

# 扬州大学

## 2019年硕士研究生招生考试初试试题( A 卷)

科目代码 **631** 科目名称 **分析化学**

满分 **150**

注意: ①认真阅读答题纸上的注意事项; ②所有答案必须写在答题纸上, 写在本试题纸或草稿纸上均无效; ③本试题纸须随答题纸一起装入试题袋中交回!

### 一、选择题(共 15 题, 每小题 2 分, 共 30 分)

1. 标定 EDTA 溶液时应选用的基准物是  
A.重铬酸钾      B.邻苯二甲酸氢钾      C.草酸钠      D.氧化锌
- 2.EDTA 的酸效应系数  $\alpha_{Y(H)}$  在一定酸度下等于  
A. $[Y^4]/[Y]_0$       B. $[Y]_0/[Y^4]$       C. $[H^+]/[Y]_0$       D. $[Y]_0/[H_4Y]$
- 3.下列哪种指示剂是莫尔法中所使用的?  
A.铁铵矾      B.铬黑 T      C.铬酸钾      D.淀粉
- 4.有色络合物的摩尔吸光系数, 与下面哪种因素有关系?  
A.入射光波长      B.有色络合物浓度      C.吸收池材料      D.吸收池的厚度
- 5.若已知一组测量数据的总体标准偏差  $\sigma$ , 要检验该组数据是否符合正态分布, 则应当用哪种方法检验?  
A. t 检验      B. u 检验      C. F 检验      D.Q 检验
- 6.为了消除 0.00500 kg 中的非有效数字, 应正确地表示为  
A.5g      B. 5.0g      C. 5.00g      D. 5.000g
- 7.关于总体平均值的概念不正确的理解是  
A.随机变量有向某个中心值集中的趋势  
B.无限多次测定的平均值即为总体平均值  $\mu$   
C.总体平均值就是真值  
D.标准正态分布的  $\mu=0$
- 8.在下列滴定中, 只出现一个 pH 突跃的是  
A.NaOH 滴定  $H_3PO_4$  ( $pK_{a1}=2.12$ ,  $pK_{a2}=7.20$ ,  $pK_{a3}=12.32$ );  
B.NaOH 滴定  $H_2C_2O_4$  ( $pK_{a1}=1.23$ ,  $pK_{a2}=4.19$ );  
C.NaOH 滴定 HCl 和 HAc 的混合物 ( $pK_{HAc}=4.74$ );  
D.HCl 滴定  $Na_2CO_3$  ( $H_2CO_3$ :  $pK_{a1}=6.38$ ,  $pK_{a2}=10.25$ )
- 9.下列盐中, 不能用标准酸溶液直接滴定的是  
A. $Na_2CO_3$  ( $H_2CO_3$ :  $K_{a1}=4.2\times 10^{-7}$ ,  $K_{a2}=4.2\times 10^{-11}$ )  
B. $NaAc$  ( $HAc$ :  $K_a=1.8\times 10^{-5}$ )  
C. $Na_3PO_4$  ( $H_3PO_4$ :  $K_{a1}=10^{-2.12}$ ,  $K_{a2}=10^{-7.2}$ ,  $K_{a3}=10^{-12.36}$ )  
D.苯酚钠(苯酚:  $K_a=1.1\times 10^{-10}$ )
- 10.在  $pH=12$  时, 以 0.0100 mol/L EDTA 滴定 20.00 mmol/L  $Ca^{2+}$ 。等当点时的  $pCa$  值为是多少? (已知 EDTA 与  $Ca^{2+}$ 形成的配合物的稳定常数为  $10^{10.69}$ , pH10 时 EDTA 的酸效应系数为  $10^{0.01}$ 。)  
A.5.3      B.6.9      C.8.0      D.2.0
- 11.EDTA 与  $Zn^{2+}$ 形成的配合物在  $pH=10$  时的条件稳定常数  $lg K_{ZnY}$  是多少?  
(已知 EDTA 与  $Zn^{2+}$ 形成的配合物的稳定常数为  $10^{16.50}$ , pH10 时 EDTA 的酸效应系数为

$10^{0.45}$ 。)

- A. 16.50      B. 0.45      C. 16.05      D. 16.95

12. 重量分析法测定  $0.5126 \text{ g Pb}_3\text{O}_4$  试样时, 用盐酸溶解样品, 最后获得  $0.4657 \text{ g PbSO}_4$  沉淀, 则样品中 Pb 的百分含量为是

(已知  $\text{Pb}_3\text{O}_4=685.6$ ,  $\text{PbSO}_4=303.26$ ,  $\text{Pb}=207.2$ .)

- A. 82.4%      B. 93.1%      C. 62.07%      D. 90.8%

13. 已知  $\lg K_{\text{HgY}}=21.8$ ,  $\lg \alpha_{\text{Hg}}=3.16$  和下表数据

pH	1.5	2.0	3.0	4.0
$\lg \alpha_{\text{Y(H)}}$	15.55	13.79	10.63	8.44

若用  $0.01 \text{ mol/L EDTA}$  滴定  $0.01 \text{ mol/L Hg}^{2+}$  溶液, 则滴定时最低允许 pH 是

- A. 4.0      B. 3.0      C. 2.0      D. 1.5

14.  $25.00 \text{ mL } 0.4000 \text{ mol/L H}_3\text{PO}_3$  溶液与  $30.00 \text{ mL } 0.5000 \text{ mol/L Na}_3\text{PO}_3$  溶液混合, 稀释至  $100 \text{ mL}$ , 则溶液的 pH 值是?

(已知磷酸的  $\text{pK}_{\text{a}1}=2.12$ ,  $\text{pK}_{\text{a}2}=7.21$ ,  $\text{pK}_{\text{a}3}=12.66$ .)

- A. 7.21      B. 7.69      C. 7.81      D. 9.94

15. 将  $2.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L NaF}$  溶液与  $2.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L Fe}^{3+}$  的强酸性溶液等体积混合后, 溶液的 pH=1.0。此时铁络合物的主要存在形式是

(已知 HF 的  $\text{pK}_a=3.2$ ,  $\text{Fe}^{3+}-\text{F}^-$  络合物的  $\lg \beta_1 \sim \lg \beta_3$  分别为 5.3, 9.3, 12.1)

- A.  $\text{FeF}^{2+}$       B.  $\text{FeF}_3$       C.  $\text{FeF}^{2+}$  和  $\text{FeF}_3$       D.  $\text{FeF}^{2+}$

## 二、填空 (共 10 题 20 空, 每空 1 分, 共 20 分)

1. 滴定分析是依据 (1) 和 (2) 来计算待测物质的含量。

2.  $\text{HCN} (c_1 \text{ mol/L}) + \text{Na}_2\text{CO}_3 (c_2 \text{ mol/L})$  水溶液的质子条件式为: (3)。

3. 分光光度计的主要部件有 (4)、(5)、(6)、(7)。

4. 酸碱能直接准确滴定的条件是 (8)。

5. 用 EDTA 准确滴定单一金属离子的条件是 (9)。

6. 已知在  $1 \text{ mol/L HCl}$  介质中  $E^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0.68 \text{ V}$ ;  $E^{\circ}_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}} = 0.14 \text{ V}$ , 则下列滴定反应:  $2 \text{Fe}^{3+} + \text{Sn}^{2+} = 2 \text{Fe}^{2+} + \text{Sn}^{4+}$  平衡常数为 (10); 化学计量点电位为 (11); 反应进行的完全程度  $c(\text{Fe}^{2+})/c(\text{Fe}^{3+})$  为 (12)。

7. 在  $\text{pH}=10$  含酒石酸(A)的氨性缓冲溶液中, 用 EDTA 滴定同浓度的  $\text{Pb}^{2+}$ , 已计算得此条件下  $\lg \alpha_{\text{Pb(A)}}=2.8$ ,  $\lg \alpha_{\text{Pb(OH)}}=2.7$ , 则  $\lg \alpha_{\text{Pb}}$  为 (13)。

8. 当  $\text{pH}=5.00$  时,  $0.20 \text{ mol/L}$  二元弱酸( $\text{H}_2\text{A}$ )溶液中,  $\text{H}_2\text{A}$  的浓度为 (14). (已知  $\text{H}_2\text{A}$  的  $\text{pK}_{\text{a}1}=5.00$ ,  $\text{pK}_{\text{a}2}=8.00$ )

9. 移取饱和  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  溶液  $50.00 \text{ mL}$ , 用  $0.05000 \text{ mol/L HCl}$  标准溶液滴定, 终点时, 耗去  $20.00 \text{ mL}$ , 由此得  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  沉淀的  $K_{\text{sp}}$  为 (15)。

10. 写出标定下列溶液常用的固体基准物质的分子式或单质符号

标定  $0.1 \text{ mol/L}$  的  $\text{NaOH}$  溶液用 (16),

标定  $0.1 \text{ mol/L}$  的  $\text{HCl}$  溶液用 (17),

标定  $0.02 \text{ mol/L}$  的 EDTA 溶液用 (18),

标定  $0.1 \text{ mol/L}$  的  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  溶液用 (19),

标定  $0.05 \text{ mol/L KMnO}_4$  溶液用 (20).

**三、问答题（共 2 题，每题 10 分，共 20 分）**

1. 分析过程中出现了下面的情况，试判断这些情况会造成什么性质的误差？如何改进？

- (1) 滴定管读数时，最后一位数据估计不准确；
- (2) 试剂中含有少量被测离子存在
- (3) 在重量分析中沉淀溶解损失
- (4) 称量时读错砝码
- (5) 重量分析时使用定性滤纸，灰分加大

2. 某学生准确称取了分析纯的 NaOH 固体 2.000g，溶于水中，为除去其中 CO<sub>2</sub> 加热煮沸，冷却后定容并保存于 500mL 容量瓶中备用，配制了 NaOH 标准溶液，并以甲基橙作为指示剂，用来滴定浓度均为 0.10mol/L 的 HCl 和 HAc 的混合溶液，请指出其实验过程中的错误并加以改正。HCl 和 HAc 能否分别滴定还是全部滴定？如果可以，请选择合适的指示剂并给出指示剂的颜色变化以及每步滴定的终点产物，对实验过程进行分析。已知 HAc 的酸电离常数 K<sub>a</sub> 为  $1.8 \times 10^{-5}$ 。

指示剂	百里酚蓝	甲基橙	甲基红	酚酞
pK <sub>HIn</sub>	1.7	3.4	5.0	9.1
颜色变化	红-黄	红-黄	红-黄	无色-红

**四、计算题（共 8 小题，每小题 10 分，共 80 分）**

1. 称取含有惰性杂质的混合碱试样 1.200g，溶于水中，用 0.5000mol/L HCl 滴定至酚酞褪色，耗酸 30.00ml。然后加入甲基橙指示剂，用 HCl 继续滴定至橙色出现，又耗酸 5.00ml。请根据以上数据分析试样是由何种组分组成（除惰性杂质外）？各组成成分的百分含量是多少？(Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 的分子量为 105.99；NaHCO<sub>3</sub> 的分子量为 84.01；NaOH 的分子量为 40.00)

2. 某矿石中钨的质量分数（%）测定结果为：20.39，20.41，20.43。（1）计算平均值和标准偏差；（2）计算当置信度为 95% 时的置信区间。

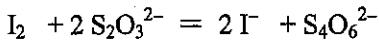
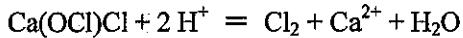
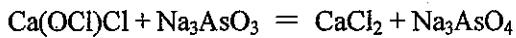
f	2	3	4	5	6
t	4.303	3.18	2.78	2.57	2.45

3. 用 CaCO<sub>3</sub> 基准物质标定 EDTA 溶液的浓度，称取 0.1005g CaCO<sub>3</sub> 基准物质溶解后定容为 100.0mL。移取 25.00mL 钙溶液，在 pH=12 时用钙指示剂指示终点，以待标定 EDTA 滴定之，用去 24.90mL。（1）计算 EDTA 的浓度；（2）计算 EDTA 对 ZnO 和 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的滴定度。

（已知 CaCO<sub>3</sub> 分子量为 100.09；ZnO 分子量为 81.38；Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 分子量为 159.69）

4. 仅含有纯 NaCl 及纯 KCl 的试样 0.1325g，用 0.1032mol·L<sup>-1</sup> AgNO<sub>3</sub> 标准溶液滴定，用去 AgNO<sub>3</sub> 溶液 21.84mL。试求试样中 NaCl 及 KCl 的质量分数。（NaCl 的分子量为 58.44；KCl 的分子量为 74.56）

5. 漂白粉中的“有效氯”( $\text{Cl}_2$ )可用亚砷酸钠法测定，现有含“有效氯”29.00%的试样 0.3000g，用 25.00mL  $\text{Na}_3\text{AsO}_3$  溶液恰能与之作用。每毫升  $\text{Na}_3\text{AsO}_3$  溶液含多少克的砷？又同样质量的试样用碘法测定，需要  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  标准溶液(1 mL 相当于 0.01250 g  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )多少毫升？已知  $\text{Cl}_2$  的分子量为 70.90；As 的原子量为 74.92； $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  的分子量为 249.69



6. 某含铁约 0.2% 的试样，用邻二氮杂菲亚铁光度法 ( $\varepsilon=1.1 \times 10^4$ ) 测定。试样溶解后稀释至 100 mL，用 1.00cm 比色皿，在 508nm 波长下测定吸光度。(1) 为使吸光度测量引起的浓度相对误差最小，应当称取试样多少克？(2) 如果说使用的光度计透光度最适宜读数范围为 0.200 至 0.650，测定溶液应控制的含铁的浓度范围为多少？(Fe 的原子量为 56)

7. 称取含  $\text{NaIO}_3$  和  $\text{NaIO}_4$  的混合试样 1.000 g，溶解后定容于 250 mL 容量瓶中。准确移取试液 50.00 mL，用硼砂将试液调至弱碱性，加入过量的 KI，此时  $\text{IO}_4^-$  被还原为  $\text{IO}_3^-$  ( $\text{IO}_3^-$  不氧化 I)，释放出的  $\text{I}_2$ 。用 0.04000 mol/L  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  溶液滴定至终点时，消耗 20.00 mL。另移取试液 25.00 mL，用 HCl 调节溶液至酸性，加入过量 KI，释放出的  $\text{I}_2$  消耗 0.04000 mol/L  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  溶液 50.00 mL。计算混合试样中， $\text{NaIO}_3$  和  $\text{NaIO}_4$  的质量分数。

已知：弱碱性溶液中  $\text{IO}_4^- + 2\text{I}^- + \text{H}_2\text{O} = \text{IO}_3^- + \text{I}_2 + 2\text{OH}^-$ ；酸性溶液中  $\text{IO}_4^- + 7\text{I}^- + 8\text{H}^+ = 4\text{I}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ ， $\text{IO}_3^- + 5\text{I}^- + 6\text{H}^+ = 3\text{I}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ ； $\text{NaIO}_3$  的分子量为 198.0， $\text{NaIO}_4$  的分子量为 214.0

8. 欲配制 100 mL 氨基乙酸缓冲溶液，其总浓度  $c=0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ， $\text{pH}=2.00$ ，需氨基乙酸多少克？还需加多少毫升 1.0  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  酸或碱？已知氨基乙酸的分子量 M 为  $75.07 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，氨基乙酸  $\text{pK}_{\text{a}1} = 2.35$ ， $\text{pK}_{\text{a}2} = 9.60$ 。