

华中农业大学二〇〇七年硕士研究生入学考试
试 题 纸

课程名称: 410 物理化学及分析化学之分析化学 第 1 页 共 3 页

注意: 所有答案必须写在答题本上, 不得写在试题纸上, 否则无效。

一、单项选择题 (每小题仅有一个正确答案, 每小题2分, 共20分。)

1. 用 H_3PO_4 和 Na_2HPO_4 配制 pH 值等于 7.2 的缓冲溶液, 则 H_3PO_4 和 Na_2HPO_4 物质的量之比为 【 】

A. 1:1 B. 1:2 C. 1:3 D. 3:1

2. 下列标准溶液可用直接法配制的有 【 】

A. H_2SO_4 B. KOH C. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ D. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

3. 某碱液 25.00 mL, 以 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HCl}$ 标准溶液滴定至酚酞褪色, 用去 15.28 mL, 加甲基橙继续滴定又耗去 HCl 6.50 mL, 此碱液的组成是 【 】

A. $\text{NaOH}+\text{NaHCO}_3$ B. $\text{NaOH}+\text{Na}_2\text{CO}_3$
C. NaHCO_3 D. Na_2CO_3

4. EDTA 法滴定 Al^{3+} 时, 最好采用的滴定方式是 【 】

A. 直接滴定 B. 间接滴定法 C. 返滴定法 D. 置换滴定法

5. 用失去部分结晶水的草酸标定 NaOH 标准溶液的浓度, 对标定结果的影响是 【 】

A. 偏高 B. 偏低 C. 无影响 D. 不确定

6. KMnO_4 溶液的浓度为 $0.02000\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 则 $T_{\text{Fe}}^{\text{KMnO}_4}$ ($M_{\text{Fe}}=55.85\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) 的值 ($\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$) 等于 【 】

A. 0.001117 B. 0.006936 C. 0.005585 D. 0.1000

7. 在 EDTA 滴定中, 下列关于掩蔽剂的应用叙述错误的是 【 】

A. 当 Al^{3+} 、 Zn^{2+} 共存时, 可用 NH_4F 掩蔽 Al^{3+} 而测定 Zn^{2+}
B. 测定 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 离子时, 可用三乙醇胺掩蔽少量的 Fe^{3+} 、 Al^{3+}
C. 使用掩蔽剂时, 要控制一定的酸度条件
D. Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 离子共存时, 可用 NaOH 掩蔽 Ca^{2+}

8. 碘量法中 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 与 I_2 反应必须在中性或弱酸性条件下进行, 其原因是 【 】

A. 强酸性溶液中 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 会分解, 且 I^- 也易被空气中的氧所氧化
B. 强碱性溶液中 I_2 易挥发
C. 强碱性溶液中会吸收 CO_2 引起 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 的分解
D. 强碱性溶液中 I^- 会发生副反应

9. 在下列洗净的玻璃仪器中, 使用时必须用待装的标准溶液或试液

华中农业大学二〇〇七年硕士研究生入学考试
试 题 纸

课程名称: 410 物理化学及分析化学之分析化学 第 2 页 共 3 页

注意: 所有答案必须写在答题本上, 不得写在试题纸上, 否则无效。

润洗三次的是 【 】

- A. 吸量管 B. 锥形瓶 C. 容量瓶 D. 比色管

10. 浓度为 $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 滴定 $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 溶液, pH 突跃范围是 10.7~3.3, 当酸碱浓度改为 $0.010 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 其突跃范围是 【 】

- A. 11.7~2.3 B. 9.7~4.3 C. 8.7~5.3 D. 7.7~6.3

二、填空题 (每空 1 分, 共 10 分)

1. 测得某溶液的 $\text{pH}=2.008$, 则 $c(\text{H}^+)=$ _____ $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

2. pH 值对 EDTA 滴定金属离子的突跃大小有很大影响, 溶液 pH 值越小, 则突跃越 _____ (填“大”或“小”)。

3. 误差是反映测定的 _____ 度, 偏差是反映测定的 _____ 度。

4. 下列各混合物溶液 ① $0.02 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{NH}_3\text{-}0.18 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{NH}_4\text{Cl}$, ② $0.02 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{NH}_3\text{-}0.02 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{NH}_4\text{Cl}$, ③ $0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{NH}_3\text{-}0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{NH}_4\text{Cl}$, ④ $0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{NH}_3\text{-}0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{NH}_4\text{Cl}$ 中, 缓冲容量最大是 _____。

5. NH_4CN 的质子条件式为 _____。

6. 酸碱滴定选择指示剂的原则是 _____。

7. 分光光度分析中, 在某浓度下, 以 1cm 比色皿测得透光率为 T , 若浓度增加一倍, 透光率为 _____。

8. 在分析过程中, 下列情况各造成何种误差 (系统、偶然), ① 称量过程中天平零点略有变动 _____; ② 分析用试剂中含有微量待测组分 _____。

三、判断正误题 (判断下列命题的正误, 正确的打“√”, 错误的打“×”, 每小题 1 分, 共 10 分。)

1. 滴定时速度过快, 并在达到终点后立即读取滴定管读数会使分析结果产生负误差。 【 】

2. 直接碘量法可以在滴定开始时滴加淀粉指示剂, 而间接碘量法必须在临近终点时滴加淀粉指示剂。 【 】

3. $0.01000 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{NH}_4\text{Cl}$ 溶液 ($K_b^\theta(\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O})=1.8\times 10^{-5}$) 可以用 NaOH 溶液直接滴定。 【 】

4. 强碱滴定弱酸 pH 突跃在酸性区, 强酸滴定弱碱 pH 突跃在碱性区。 【 】

华中农业大学二〇〇七年硕士研究生入学考试
试 题 纸

课程名称: 410 物理化学及分析化学之分析化学 第 3 页 共 3 页

注意: 所有答案必须写在答题本上, 不得写在试题纸上, 否则无效。

5. 用 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 标定 KMnO_4 溶液时, 滴定开始前不慎将被滴定溶液加热至沸, 如果继续滴定, 则最后标定的结果偏高。 【 】
6. 氧化还原指示剂必须是氧化剂或还原剂。 【 】
7. 用 HCl 滴定 NaOH 时, 用甲基橙作指示剂, 可不考虑 CO_2 对滴定的影响。 【 】
8. 从精密度就可以判断分析结果可靠的前提是相对平均偏差小。 【 】
9. 以 EBT 做指示剂, 用 EDTA 滴定 Zn^{2+} 时, pH 值可以控制在 10 左右。 【 】
10. EDTA 可以看作是六元酸, 在配位滴定时只能在碱性条件下才能进行。 【 】

四、简答题 (简要回答下列各题, 要求依据明确、条理清楚。本大题共 2 小题, 每小题 6 分, 共 12 分)

1. 已知浓度的 NaOH 标准溶液因保存不当吸收了 CO_2 , 用此 NaOH 溶液滴定 H_3PO_4 至第一计量点对测定结果有何影响? 滴定至第二计量点, 情况又怎样? 简要说明原因。已知 H_3PO_4 的 $pK_{a_1}^{\ominus}=2.12$, $pK_{a_2}^{\ominus}=7.20$, $pK_{a_3}^{\ominus}=12.36$ 。

2. 为什么用 EDTA 滴定 Mg^{2+} 时, 必须在 $\text{pH}=10.0$ 而不能在 $\text{pH}=5.0$ 的溶液中进行 (仅考虑酸效应的影响)? 已知 $\text{pH}=5.0$ 时, $\lg\alpha_{Y(\text{H})}=6.45$; $\text{pH}=10.0$ 时, $\lg\alpha_{Y(\text{H})}=0.45$; $\lg K_{\text{MgY}}^{\ominus}=8.69$ 。

五、计算题 (写出主要计算步骤及结果。本大题共 2 小题, 共 23 分)

1. (13 分) 有一 H_2SO_3 和 H_3BO_3 的混合液, 其浓度均为 $0.1000 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 若用 $0.1000 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液滴定, 已知 H_2SO_3 的 $K_{a_1}^{\ominus}=1.54\times 10^{-2}$, $K_{a_2}^{\ominus}=1.02\times 10^{-7}$, H_3BO_3 的 $K_a^{\ominus}=7.3\times 10^{-10}$, 试问: ①能否准确分别滴定该混合酸; ②若能滴定, 则产生几个突跃, 计算计量点的 pH 值, 指出选用什么指示剂。

2. (10 分) 称取两份质量相同的 $\text{KHC}_2\text{O}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$, 一份用于标定 KMnO_4 , 消耗 KMnO_4 溶液 25.00 mL , 另一份与 20.00 mL $0.2000 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液刚好中和, 问 KMnO_4 溶液的浓度为多少 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$?

华中农业大学二〇〇七年硕士研究生入学考试
试 题 纸

课程名称：410 物理化学及分析化学之物理化学部分 第 1 页共 3 页

注意：所有答案必须写在答题本上，不得写在试题纸上，否则无效。

一、 选择题（共 20 分，每题 2 分）

1. 公式 $\Delta H = Q_p$ 适用与下列哪一过程

- A. 273K、101.325kPa 下冰融化成水；
B. 298K、101.325kPa 电解 CuSO_4 水溶液；
C. 理想气体从状态 1 等温可逆变化到状态 2
D. 理想气体从 1013.25kPa 反抗恒定的外压 101.325kPa 膨胀；

2. 对于不做非体积功的隔离体系，熵判据为

- A. $(dS)_{T,U} \geq 0$ ； B. $(dS)_{p,U} \geq 0$ ； C. $(dS)_{T,p} \geq 0$ ； D. $(dS)_{U,p} \geq 0$

3. 在定温定压下，溶剂 A 和溶质 B 形成一定浓度的稀溶液，采用不同浓度表示，则：

- A. 溶液中 A 和 B 的活度不变； B. 溶液中 A 和 B 的标准化学势不变；
C. 溶液中 A 和 B 的活度系数不变； D. 溶液中 A 和 B 的化学势值不变。

4. CuSO_4 与水可生成 $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 三种水合物，则在一定温度下与水蒸气平衡的含水盐最多为：

- A. 3 种 B. 2 种 C. 1 种 D. 不可能有共存的含水盐

5. 理想气体反应 $\text{CO}(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g}) = \text{CH}_3\text{OH}(\text{g})$ 的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 与温度的关系为 $\Delta_r G_m^\ominus / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} = -21600 + 52.92T / \text{K}$ ，若使在标准状态下的反应向右进行，则控制反应的温度为

- A. 必须高于 409.3K； B. 必须低于 409.3K；
C. 必须等于 409.3K； D. 必须低于 409.3℃。

6. 下列电解质水溶液中摩尔电导率最大的是：

- A. $0.001 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ HAc B. $0.001 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ KCl

华中农业大学二〇〇七年硕士研究生入学考试
试 题 纸

课程名称：410 物理化学及分析化学之物理化学部分 第 2 页共 3 页

注意：所有答案必须写在答题本上，不得写在试题纸上，否则无效。

C. $0.001 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ KOH D. $0.001 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ HCl

7. 测定电池电动势时，标准电池的作用是：

- A. 提供标准电极电势 B. 提供标准电流
C. 提供标准电位差 D. 提供稳定的电压

8. 某反应的速率常数 $k = 7.7 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ，又初始浓度为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ，则该反应的半衰期为：

A. 86 580 s B. 900 s C. 1 800 s D. 13 000 s

9. 水在某毛细管内上升高度为 h ，若将此管垂直地向水深处插下，露在水面上的高度为 $h/2$ ，则：

- A. 水不断冒出
B. 水不流出，管内液面凸起
C. 水不流出，管内凹液面的曲率半径增至原先的 2 倍
D. 水不流出，管内凹液面的曲率半径减至原先的一半

10. 对 As_2S_3 水溶胶，当以 H_2S 为稳定剂时，下列电解质中聚沉能力最强的是：

A. HCl B. NaCl C. CaCl_2 D. AlCl_3

二、填空题（共 20 分，每空 2 分）

1. 等温等压下由纯物质构成理想溶液时，其热力学函数改变值

$\Delta H_{\text{mix}} \underline{\hspace{1cm}} 0; \Delta S_{\text{mix}} \underline{\hspace{1cm}} 0; \Delta G_{\text{mix}} \underline{\hspace{1cm}} 0$ (填 $>$, $<$, $=$)。

2. 分解反应 $\text{CaCO}_3(\text{s}) = \text{CaO}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g})$ 已达到平衡，则体系的自由度 f 为 $\underline{\hspace{1cm}}$ 。

3. 某气相化学反应在指定条件下达到平衡时的标准平衡常数为 K_f^θ ，若反应在一开始能正向进行， Q_f 为逸度商，则势必 $Q_f \underline{\hspace{1cm}} K_f^\theta$ (填 $>$, $<$, $=$)。

4. 将反应 $\text{Ag}_2\text{O}(\text{s}) = 2\text{Ag}(\text{s}) + 1/2\text{O}_2(\text{g})$ 设计成电池的表示式为： $\underline{\hspace{2cm}}$ 。

华中农业大学二〇〇七年硕士研究生入学考试
试 题 纸

课程名称：410 物理化学及分析化学之物理化学部分 第3页共3页

注意：所有答案必须写在答题本上，不得写在试题纸上，否则无效。

5. 对于基元反应 $A + B \rightarrow P$ ，当 A 的浓度远远大于 B 的浓度时，该反应为_____级，速度方程式为_____。

6. 等体积 $0.030 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ KI 和 $0.060 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 AgNO_3 溶液混合制得溶胶，该溶胶的胶团结构是_____，加入电解质 CaCl_2 、 MgSO_4 、 Na_2SO_4 ，他们的聚沉能力从大到小的顺序为_____。

三、简答题 (10分)

电导法测定乙酸乙酯皂化反应速度常数的基本原理及主要实验步骤。

四、计算题 (25分)

1. (15分) 在 $448 \sim 688 \text{ K}$ 的温度区间内，用分光光度法研究了下面的气相反应：



得到 K_f^θ 与温度的关系为：

$$\ln K_f^\theta = 17.39 - (51\,034/4.575) \times (1/T)$$

计算在 573 K 时，反应的 $\Delta_r G_m^\theta$ 、 $\Delta_r H_m^\theta$ 、 $\Delta_r S_m^\theta$ ：

2. (10分) 由于放射性同位素 ^{14}C 结合到植物体中，使它在生存的树木中自然分布量为总碳量的 $1.10 \times 10^{-13}\%$ ，可以假定这个分布基本不变。在某山洞中发现一些古代燃烧木头的灰烬，放射化学的分析表明，灰烬总碳量中含有 $9.87 \times 10^{-14}\%$ 的 ^{14}C ，已知 ^{14}C 的半衰期是 5700 a (即年)，计算这些灰的年龄。