

华中科技大学

二〇〇五招收硕士研究生入学考试试题

考试科目: 分析化学(环境)

适用专业: 环境科学

(除画图题外,所有答案都必须写在答题纸上,写在试题上及草稿纸上无效,考完后试题随答题纸交回)

一、单项选择题(每题2分,共30分)

1. 以下物质必须采用间接法配制标准溶液的是

- (A) $K_2Cr_2O_7$ (B) $Na_2S_2O_3$ (C) Zn (D) $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$

2. 以下表述正确的是

- (A) 二甲酚橙指示剂只适于 $pH > 6$ 时使用
(B) 二甲酚橙既可适用于酸性也适用于弱碱性溶液
(C) 铬黑 T 指示剂只适用于酸性溶液
(D) 铬黑 T 指示剂适用于弱碱性溶液

3. 用间接碘量法测定 $BaCl_2$ 的纯度时,先将 Ba^{2+} 沉淀为 $Ba(IO_3)_2$, 洗涤后溶解并酸化,加入过量的 KI, 然后用 $Na_2S_2O_3$ 标准溶液滴定,此处 $BaCl_2$ 与 $Na_2S_2O_3$ 的计量关系 $[n(BaCl_2):n(Na_2S_2O_3)]$ 为

- (A) 1:2 (B) 1:3 (C) 1:6 (D) 1:12

4. 为标定 $KMnO_4$ 溶液的浓度宜选择的基准物是

- (A) $Na_2S_2O_3$ (B) Na_2SO_3 (C) $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (D) $Na_2C_2O_4$

5. 在下列关于活度系数的表述中正确的是

在离子强度 $0 \sim 0.1 mol/L$ 范围内: (1) 随离子强度增加而减少; (2) 随离子电荷增加而减少; (3) 随水合离子半径降低而减小。

- (A) (1) (B) (1) 和 (2)
(C) (2) 和 (3) (D) (1)、(2) 和 (3)

6. 今欲用 H_3PO_4 与 Na_2HPO_4 来配制 $\text{pH} = 7.2$ 的缓冲溶液,则 H_3PO_4 与 Na_2HPO_4 物质的量之比 $n(\text{H}_3\text{PO}_4) : n(\text{Na}_2\text{HPO}_4)$ 应当是
(H_3PO_4 的 $\text{p}K_{a1} \sim \text{p}K_{a3}$ 分别是 2.12, 7.20, 12.36)
(A) 1:1 (B) 1:2 (C) 1:3 (D) 3:1
7. 有甲、乙、丙三瓶同体积同浓度的 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、 NaHC_2O_4 和 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液,若用 HCl 或 NaOH 调节至同样 pH ,最后补加水至同样体积,此时三瓶中 $[\text{HC}_2\text{O}_4^-]$ 的关系是
(A) 甲瓶最小 (B) 乙瓶最大
(C) 丙瓶最小 (D) 三瓶相等
8. 某金属离子 M 与试剂 R 形成一有色络合物 MR ,若溶液中 M 的浓度为 $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$,用 1 cm 比色皿于波长 525 nm 处测得吸光度 A 为 0.400 ,此络合物在 525 nm 处的摩尔吸光系数为
(A) 4.0×10^{-3} (B) 4.0×10^3
(C) 4.0×10^{-4} (D) 4.0×10^5
9. 用 NaOH 溶液滴定某弱酸 HA ,若两者浓度相同,当滴定至 50% 时溶液 $\text{pH} = 5.00$;当滴定至 100% 时溶液 $\text{pH} = 8.00$;当滴定至 200% 时溶液 $\text{pH} = 12.00$,则该酸 $\text{p}K_a$ 值是
(A) 5.00 (B) 8.00
(C) 12.00 (D) 7.00
10. $c(\text{NaCl}) = 0.1 \text{ mol/L}$ 的 NaCl 水溶液的电荷平衡式是
(A) $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$ (B) $[\text{Na}^+] = [\text{Cl}^-] = 0.1 \text{ mol/L}$
(C) $[\text{Na}^+] + [\text{Cl}^-] = 0.1 \text{ mol/L}$ (D) $[\text{H}^+] + [\text{Na}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{Cl}^-]$
11. 某碱液 25.00 mL ,以 0.1000 mol/L HCl 标准溶液滴定至酚酞褪色,用去 15.28 mL ,再加甲基橙继续滴定,又消耗 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
12. $\text{pH} = 1.00$ 的 HCl 溶液和 $\text{pH} = 13.00$ 的 NaOH 溶液等体积混合,所得溶液的 pH 是
(A) 14 (B) 12 (C) 7 (D) 6
13. 某 MA_2 型(M^{2+} 、 A^-)电解质溶液,其浓度 $c(\text{MA}_2) = 0.10 \text{ mol/L}$,则该溶液的离子强度为
(A) 0.10 mol/L (B) 0.30 mol/L
(C) 0.40 mol/L (D) 0.60 mol/L

14. 用 50mL 滴定管滴定时下列记录正确的应该为

- (A) 21mL (B) 21.0mL (C) 21.00mL (D) 21.002mL

15. 在重量分析中,待测物质中含的杂质与待测物的离子半径相近,在沉淀过程中往往形成

- (A) 混晶 (B) 吸留
(C) 包藏 (D) 后沉淀

二、 填空题 (每题 2 分, 共 30 分)

1. 根据有效数字的运算规则,下面算式的结果应为_____。

$$0.1000 \times (25.00 - 21.25) \times 0.1020$$

1.5021

2. 符合朗伯-比尔定律的一有色溶液,在不同波长测定的摩尔吸光系数 _____ (指相同与否),在 _____ 波长条件下,摩尔吸光系数的数值最大。

3. 若以金属锌为基准物,以铬黑 T 为指示剂标定 EDTA,而配制此 EDTA 的水中含有少量 Ca^{2+} ,用此标定后的 EDTA 测定 CaCO_3 试剂的纯度,其结果将 _____。(指偏高,低或无影响)

4. 用佛尔哈德法测定 Cl^- 时,若不采用加硝基苯等方法,分析结果 _____; 法扬司法滴定 Cl^- 时,用曙红作指示剂,分析结果 _____。(指偏高还是偏低)

5. EDTA 二钠盐的水溶液的 pH 近似计算式是 _____ (EDTA 相当于六元酸)

6. 光度分析法中,引起偏离比尔定律的原因主要有 _____ 和 _____ 二方面。

7. 以五次平行测定的统计量 \bar{x} 和 S 来估计总体平均值 μ 时 (95% 置信度), 应表示为 _____。

8. 比较以下各对溶液的 pH 的大小(用 >、=、< 符号表示)

(1) 浓度相同的 NaAc 和 NH_4Ac 溶液 _____

(2) 浓度相同的 HAc-NaAc 和 HAc- NH_4Ac 缓冲溶液 _____

$$[\text{p}K_a(\text{HAc}) = 4.74, \text{p}K_b(\text{NH}_3) = 4.74]$$

9. 已知 Ag^+ , Ni^{2+} 与 EDTA 络合物的稳定常数分别为 $\lg K(\text{AgY})=7.8$, $\lg K(\text{NiY})=18.6$, Ag^+ - CN^- 络合物的 $\lg \beta_2=21.1$, Ni^{2+} - CN^- 络合物的 $\lg \beta_4=31.3$ 。于含 Ag^+ 的试液中加入过量 $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ 络合物,然后在 $\text{pH}=10$ 的缓冲溶液中以 EDTA 溶液滴定置换出的 Ni^{2+} 量。在上述置换反应中, Ag^+ 与 Ni^{2+} 的物质的量之比 $n(\text{Ag}):n(\text{Ni})$ 为_____。

10. 某工厂经常测定铜矿中铜的质量分数,固定称取矿样 1.000 g,为使滴定管读数恰好为 $w(\text{Cu})$,则 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液的浓度应配制成_____mol/L。
[$A_r(\text{Cu})=63.55$]

11. 测定明矾中的钾含量,可先将钾沉淀为 $\text{KB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$,再将沉淀溶解于 EDTA- $\text{Hg}(\text{II})$ 溶液中,最后以标准 Zn^{2+} 液滴定析出的 EDTA,反应如下:
$$\text{KB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4 + 4\text{HgY}^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} = 4\text{Hg}(\text{C}_6\text{H}_5)^+ + 4\text{Y}^{4-} + \text{H}_3\text{BO}_3 + \text{K}^+ + 3\text{H}^+$$

此处 K^+ 与 Zn^{2+} 的物质的量之比为_____。

12. 在弱碱性溶液中用 EDTA 滴定 Zn^{2+} 常使用 $\text{NH}_3\text{-NH}_4^+$ 溶液,其作用是_____。

13. 金属离子 M 与络合剂 L 形成逐级络合物,溶液中各种存在型体的分布系数 x 与络合剂的平衡浓度_____;与金属离子的总浓度_____。(答有关或无关)

14. 将 0.1mol/L HAc + 0.1mol/L NaAc 溶液稀释 10 倍后,则 pH 为_____。
[$\text{p}K_a(\text{HAc})=4.74$]

15. 应用 EDTA 溶液滴定 M^{n+} 、 N^{m+} 混合离子溶液中 M^{n+} ,在 N^{m+} 与 OH^- 无副反应的情况下,当 $\alpha_{\text{Y}(\text{H})} \gg \alpha_{\text{Y}(\text{N})}$ 时, $K'(\text{MY})$ 与溶液 pH 的关系是_____;当 $\alpha_{\text{Y}(\text{N})} \gg \alpha_{\text{Y}(\text{H})}$ 时, $K'(\text{MY})$ 值与 pH 的关系是_____。

三、 问答题 (共 20 分)

1. 设计测定含有中性杂质的 Na_2CO_3 与 Na_3PO_4 混合物中二组分质量分数的分析方案。用简单流程表明主要步骤、滴定剂、指示剂、结果计算公式。(10 分)

2. 在 $\text{pH}=10$ 氨性溶液中以铬黑 T 为指示剂,用 EDTA 滴定 Ca^{2+} 时需加入 MgY 。请回答下述问题:(10 分)

- (1) MgY 加入量是否需要准确?
- (2) Mg 和 Y 的量是否必须保持准确的 1:1 关系?为什么?
- (3) 如何检查 MgY 溶液是否合格,若不合格如何补救?

四、 计算题 (共 70 分)

1. 称取 1.250 g 纯一元弱酸 HA, 溶于适量水后稀至 50.00 mL, 然后用 0.1000 mol/L NaOH 溶液进行电位滴定, 从滴定曲线查出滴定至化学计量点时, NaOH 溶液用量为 37.10 mL。当滴入 7.42 mL NaOH 溶液时, 测得 $\text{pH} = 4.30$ 。计算: (1) 一元弱酸 HA 的摩尔质量; (2) HA 的解离常数 K_a ; (3) 滴定至化学计量点时溶液的 pH。 (20 分)

2. 将等体积 0.40 mol/L 的 Fe^{2+} 溶液和 0.10 mol/L Ce^{4+} 溶液相混合, 若溶液中 H_2SO_4 浓度为 0.5 mol/L。问反应达到平衡后, Ce^{4+} 的浓度是多少? (15 分)

[在 0.5 mol/L H_2SO_4 介质中 $\varphi^{\ominus'}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.67 \text{ V}$, $\varphi^{\ominus'}(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) = 1.45 \text{ V}$]

3. 用 0.0200 mol/L EDTA 滴定 $\text{pH} = 10.0$ 每升含有 0.020 mol 游离氨的溶液中的 Cu^{2+} [$c(\text{Cu}^{2+}) = 0.0200 \text{ mol/L}$], 计算滴定至化学计量点和化学计量点前后 0.1% 时的 pCu' 和 pCu 值。 (20 分)

[$\lg K(\text{CuY}) = 18.8$; $\text{pH} = 10.0$ 时 $\lg \alpha_{\text{Y}(\text{H})} = 0.5$, $\lg \alpha_{\text{Cu}(\text{OH})} = 0.8$; Cu- NH_3 络合物的各级累积常数 $\lg \beta_1 \sim \lg \beta_4$: 4.13、7.61、10.48、12.59]

4. 有一石灰石试样含 CaCO_3 约 60%, 称取试样 0.25 g, 溶解并调节溶液的 pH 后, 加入 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, 使沉淀为 CaC_2O_4 后进行重量法测定。为了使洗涤时造成溶解损失的误差 $\leq 0.01\%$, 应该用 100 mL 多大浓度的 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 作洗涤液? (15 分)

[CaC_2O_4 的 $K_{\text{sp}} = 2.3 \times 10^{-9}$, $M_r(\text{CaCO}_3) = 100$, $M_r[(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4] = 124$]