

厦门大学 2001 年招收攻读 硕士 学位研究生

入学 考试 试题

招生专业 分析化学

考试课程

分析化学

研究方向

*答案一律写在另附的答题纸上, 答在本试卷上无效.

一. 选择题(30 分, 每题 2 分)

1. 已知磷酸 $pK_{a1}=2.16$, $pK_{a2}=7.21$, $pK_{a3}=12.32$, 又已知细胞内液体的 pH 值由磷酸共轭酸碱对控制为 7.4 左右, 故其共轭酸碱对型体应为 (B).

(A) $H_3PO_4-H_2PO_4^-$

(B) $H_2PO_4^- - HPO_4^{2-}$

(C) $HPO_4^{2-} - PO_4^{3-}$

(D) $H_2PO_4^-$

2. 下列四种同浓度的溶液对酸度的缓冲能力最小的是 (B).

(A) HCl 溶液

(B) NaH_2PO_4

(C) 酒石酸氢钾 $pK_{a1}=3.04$

$pK_{a2}=4.37$

(D) 同浓度的 HAc-NaAc 溶液

3. 用甲醛法测定铵盐中含氮量满足式 (C).

(A) $n(N)=4n(NaOH)$

(B) $n(N)=3n(NaOH)$

(C) $n(N)=n(NaOH)$

(D) $n(N)=1/4n(NaOH)$

4. $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ 作为基准物质用来标定 HCl, 若将其置于干燥器中保存, 则所标定的 HCl 浓度 (B).

(A) 偏高

(B) 偏低

(C) 无影响

(D) 无法预测

5. 已标定的 EDTA 标液若长期储存于软玻璃容器中会溶解 Ca^{2+} , 若用它去滴定铋, 则测得铋含量将 (A).

(A) 偏高

(B) 偏低

(C) 无影响

(D) 无法预测

6. 在 pH=10 的氨性缓冲液中用 EDTA 滴定 Zn^{2+} 至 50% 处时, pZn' 值 (B).

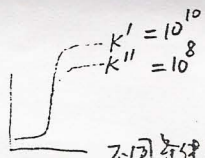
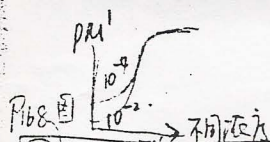
(A) 只与 lgK' 有关

(B) 只与 C_{Zn} 有关

(C) 只与 $[NH_3]$ 有关

(D) 与以上三者均有关

$$lg K' = \frac{Zn^{2+}}{Zn^{2+}}$$



$$pM = \lg \frac{[M]}{[M] + [M'] + [M''] + \dots}$$

7. 以同浓度的 EDTA 滴定某金属离子, 若保持其它条件不变, 仅将 EDTA 和金属离子浓度增大十倍, 则两种滴定中 pM 值相同时所相应的滴定百分数是 (D)。

- (A) 0% (B) 50% (C) 100% (D) 150%

8. 在金属离子 M 和 N 等浓度的混合液中, 以 HIn 为指示剂, 用 EDTA 标液直接滴定其中 M, 若 $TE \leq 0.1\%$, $\Delta pM = \pm 0.2$, 则要求 (A)。

- (A) $\lg K_{MY} - \lg K_{NY} \geq 6$ (B) $K'_{MY} < K'_{Min}$
(C) $pH = pK'_{MY}$ (D) NIn 与 HIn 的颜色应有明显的差别

9. 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 $Na_2S_2O_3$) 是 (D)。 (A) 1: 2 (B) 1: 3 (C) 1: 6 (D) 1: 12

10. 已知在 1 mol/L HCl 中, $E^\circ_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0.68V$, $E^\circ_{Sn^{4+}/Sn^{2+}} = 0.14V$, 计算 Fe^{3+} 滴定 Sn^{2+} 的化学计量点电位是 (C)。

- (A) 0.18V (B) 0.27V (C) 0.32V (D) 0.41V

11. 用 $BaSO_4$ 重量法测定 Na_2SO_4 试剂纯度时, 若沉淀吸留了 Na_2SO_4 , 则测定结果会 (C)。

- (A) 偏高 (B) 偏低 (C) 无影响 (D) 无法预测

12. $AgCl$ 在 0.5 mol/L HCl 溶液中的溶解度较在 0.01 mol/L HCl 溶液中的大, 主要是因为 (D)。

- (A) 盐效应 (B) 同离子效应 (C) 酸效应 (D) 络合效应

13. 用银量法测定 $CaCl_2$ 试样中的 Cl^- 时, 指示剂 (C)。

- (A) 只能选 K_2CrO_4 (B) 只能选 $NH_4Fe(SO_4)_2$
(C) 只能选吸附指示剂 (D) A-C 三者均可

14. 以下说法正确的是 (C)。

- (A) 摩尔吸光系数 ϵ 随波长而变
(B) 透光率 T 与浓度成直线关系
(C) 比色法测定 MnO_4^- 选红色滤光片, 是因为 MnO_4^- 呈红色
(D) 玻璃棱镜适于紫外区使用

15. 下列表述中错误的是 (C)

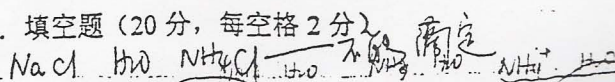
(A) 比色分析所用的参比溶液又称空白溶液

(B) 滤光片应选用使溶液吸光度最大者较适宜

(C) 一般说来, 摩尔吸光系数 ϵ 在 $10^5 \sim 10^6 \text{ L}(\text{mol} \cdot \text{cm})$ 范围内, 可认为该反应灵敏度是高的

(D) 吸光度具有加和性

二. 填空题 (20 分, 每空格 2 分)



1. 用 NaOH 准确滴定 HCl 与 NH_4Cl 混合溶液至化学计量点时体系的质子条件式 PBE 是:

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{NH}_3]$$

水溶液中酸碱滴定的最大滴定反应常数可表示为 $\frac{K_a}{K_w}$, 用 NaOH 滴定弱酸 HA 的滴定反应常数可表示为 $\frac{K_a}{K_w}$.

3. 用 NaOH 滴定 HCl 以测定 NaOH 与 HCl 的体积比。今选甲基橙为指示剂测得 $V_{\text{NaOH}}/V_{\text{HCl}} = 1.005$, 而选酚酞为指示剂测得 $V_{\text{NaOH}}/V_{\text{HCl}} = 1.012$, 其主要原因是

甲基橙变色点 $\text{pH} \approx 4.0$, 而酚酞变色点 $\text{pH} \approx 9.0$, 用甲基橙作指示剂时 NaOH 过量

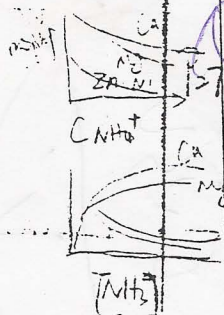
4. EDTA 是 乙二胺四乙酸 的简称, 它的 $\text{pK}_{a1} \sim \text{pK}_{a6}$ 分别是 $0.9 \quad 1.6 \quad 2.07 \quad 2.75 \quad 6.24 \quad 10.34$, $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ 溶于水后的 pH 约为 4.4 .

5. 已知高价铁和氟离子络合物的 $\lg \beta_1 \sim \lg \beta_3$ 分别是 $5.3 \quad 9.3 \quad 12.1$ 而 HF 的 $\text{pK}_a = 3.2$, 现将 $2 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ NaF 溶液与 $2 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ Fe^{3+} 溶液等体积混合, 并调节 pH 为 1.0 , 此时铁的主要存在形式是 FeF_2 .

6. 用 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 法测定铁, 试样重 1.000 g , 若使滴定管上的 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液体积读数在数值上恰好等于样品铁的百分含量, 则配制 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液的浓度为 0.005 mol/L .

7. 以氨水沉淀 Fe^{3+} 时, 当固定 NH_4^+ 浓度, 增大 NH_3 浓度时, 如果溶液中含有 Ca^{2+} 和 Zn^{2+} 时, 则它们各自的吸附量变化情况是 Ca^{2+} 增加, Zn^{2+} 减少.

8. 测定纯金属钴中微量锰时, 在酸性溶液用 KIO_4 将锰氧化为 MnO_4^- 后进行比色测定. 测试样时应选用 HClO_4 做参比溶液.



$$b \quad W \quad C = \frac{W}{55.85}$$

分析化学
H二强
(=)

计算题 (50分, 每题10分)

1. 用 0.10mol/L NaOH 滴定同浓度的 H_2SO_4 , 计算化学计量点的 pH 值及选用甲基橙为指示剂 (终点时 pH 为 4.4) 的终点误差。已知 H_2SO_4 的 $pK_{a2}=1.99$

$pOH = \sqrt{c \cdot K_b + K_w}$ $c_{sp} = \frac{0.10}{3}$ $pH = 7.31$ $\Delta pH = 4.4 - 7.31 = -2.91$ $E_t = \frac{\frac{1}{10^{-2.91}} - 10^{-2.91}}{\frac{1}{10^{-7.31}} - 10^{-7.31}} = \frac{10^{-2.91} - 10^{-2.91}}{10^{-7.31} - 10^{-7.31}} = 0\%$

2. 计算 pH=10.0 时, 以铬黑 T 作指示剂, 用 0.0200mol/L EDTA 滴定 0.0200mol/L Ca^{2+} 的终点误差。

$\lg K'_{CaY} = \lg K_{CaY} - \lg \alpha_{Y(H)} = 10.2$ $pM_{sp} = \frac{1}{2} (\lg K' + pC_{sp}) = \frac{1}{2} (10.2 + 1.3) = 5.75$
pH=10.0 时 $\lg \alpha_{Y(H)} = 0.5$ $pCat(铬黑 T) = 3.8$ $\lg K_{CaY} = 10.7$ $pM_{sp} = 3.8$
 $\Delta pM = pM_{ep} - pM_{sp} = 2.3$ $E_t = \frac{10^{2.3} - 10^{-2.3}}{10^{5.75} - 10^{-5.75}} \times 100\% = 1.58\%$

3. 0.2400g 纯 $KMnO_4$ 和 $K_2Cr_2O_7$ 混合物溶于水后, 在酸性溶液中加入过量 KI, 析出的 I_2 需用 0.2000mol/L $Na_2S_2O_3$ 30.00ml 滴定至终点。求各组分百分含量。

$M(KMnO_4) = 158.0$ $M(K_2Cr_2O_7) = 294.2$ $\frac{x \cdot 0.24}{158} \rightarrow 6 \cdot \frac{(4-x) \cdot 0.4}{294.2} = 0.2 \times 30 \times 10^{-3}$
 $x = 40.9\%$ $x(K_2Cr_2O_7) = 59.1\%$

4. 计算氢氧化铜沉淀在含有 0.10mol/L 游离 NH_3 溶液中的溶解度。已知 $Cu(OH)_2$ 的 $K_{sp} = 10^{-18.6}$ $Cu(OH)_2$ 络合物的 $\lg K = 6.0$ 铜氨络合物的 $\lg \beta_1 \sim \lg \beta_4$ 分别为 4.3 8.0 11.0 13.3

12.9 NH_3 的 $pK_b = 4.74$
 $Cu(OH)_2 \rightleftharpoons Cu^{2+} + 2OH^-$
 $Cu^{2+} + 4NH_3 \rightleftharpoons [Cu(NH_3)_4]^{2+}$

5. 用 TAR 为显色剂测定人发中微量铁。试样 0.200g 经处理成溶液后转入 25ml 容量瓶中定容, 然后吸取 10.0ml 于另一个 25ml 容量瓶中, 加入一定量显色剂后加入水至刻度, 摇匀。用 1.0cm 吸收池, 以试剂空白为参比, 于 730nm 处测得其吸光度为 0.360, 试计算该人发中 Fe%。

已知 $M(Fe) = 55.85$ $\epsilon_{730} = 3.0 \times 10^4 L/mol \cdot cm$

$C = \frac{A}{\epsilon \cdot b} = \frac{0.360}{3.0 \times 10^4 \cdot 1.0} = 1.2 \times 10^{-5} mol/L$

$A = \epsilon \cdot b \cdot C$

$x = 0.02\%$

4. 溶液 pH 主要由 NH_4^+ 决定, $\therefore Cu(OH)_2$ 溶解度由 OH^- 控制

$[OH^-] = \sqrt{c \cdot K_b} = 10^{-2.27}$ $pH = 11.73$

$[NH_3] = \frac{K_b}{[OH^-] + K_b} = 10^{-11.73}$

$\alpha_{Cu(NH_3)} = 1 + \frac{10^{-4.3}}{10^{-11.73}} + \frac{10^{-8.0}}{10^{-11.73}} + \frac{10^{-11.0}}{10^{-11.73}} + \frac{10^{-13.3}}{10^{-11.73}} = 1 + 10^{7.43} + 10^{3.73} + 10^{0.73} + 10^{-1.57} = 240.9 = 10^{2.38}$

$K_{sp} = [Cu^{2+}][OH^-]^2$
 $= \frac{C_{Cu}}{\alpha_{Cu(NH_3)}} [OH^-]^2 = \frac{S}{\alpha_{Cu(NH_3)}} [OH^-]^2$
 $K_{sp} = 10^{-18.6}$