

华中科技大学

二〇〇二年招收硕士研究生入学考试试题

考试科目: 分析化学

适用专业: 化学类各专业

(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、选择题(本大题10小题 每小题2分, 共20分)

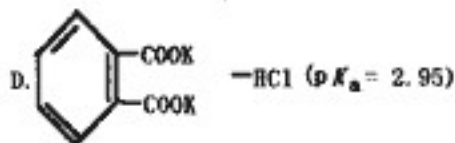
1、用一高锰酸钾溶液分别滴定体积相等的 FeSO_4 和 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液, 消耗的体积相等, 则说明两溶液的物质的量的浓度的关系是 []

- A. $c_{\text{FeSO}_4} = c_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}$ B. $c_{\text{FeSO}_4} = 2c_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}$
C. $c_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} = 2c_{\text{FeSO}_4}$ D. $c_{\text{FeSO}_4} = 4c_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}$

2、欲配制 $\text{pH} = 6$ 的缓冲溶液, 应采用 []

- A. $\text{HAc} - \text{NaAc}$ ($\text{p}K_a = 4.74$); B. $\text{NH}_3 - \text{NH}_4\text{Cl}$ ($\text{p}K_a = 9.26$)

C. 六次甲基四-胺 ($\text{p}K_a = 5.15$)



3、 NaOH 标准溶液吸收了空气中的 CO_2 后, 用来滴定弱酸, 如用酚酞作指示剂, 则测定结果 []

- A. 偏高; B. 偏低 C. 准确 D. 差别不大

4、用指示剂(In), 以 EDTA (Y)滴定金属离子M时常加入掩蔽剂(O)消除某干扰离子(N)的影响, 不符合掩蔽剂加入条件的是 []

- A. $K_{\text{NX}} < K_{\text{NY}}$; B. $K_{\text{NX}} \gg K_{\text{NY}}$; C. $K_{\text{MX}} \ll K_{\text{MY}}$; D. $K_{\text{MIn}} > K_{\text{MX}}$

5、光度测定中使用复合光时, 曲线发生偏离, 其原因是 []

- A. 光强太弱 B. 光强太强
C. 有色物质对各波长的光的 ϵ 相近

D. 有色物质对各波长的光的 ϵ 值相差较大

6. 用 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 基准物标定 KMnO_4 溶液时, 如有棕色沉淀生成并放出 O_2 是由于[]

- A. 酸度太高 B. 酸度太低
C. 酸度低且滴定速度太慢 D. 酸度低且滴定速度太快

7. 对于EDTA (Y) 配位滴定中的金属指示剂(In), 要求它与被测金属离子(M)形成的配合物的条件稳定常数 K'_{MY} []

- A. $>K'_{\text{MY}}$ B. $<K'_{\text{MY}}$; C. $\approx K'_{\text{MY}}$; D. $\geq 10^{8.0}$

8. 用 $0.10\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 溶液滴定 0.16g 纯 Na_2CO_3 ($M=106\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) 至甲基橙变色为终点, 约需HCl 溶液[]

- A. 10mL; B. 20mL; C. 30mL; D. 40mL

9. 某一弱酸型指示剂, 在 $\text{pH}=4.5$ 的溶液中呈纯酸色, 该指示剂的 K_{HIn} 约为[]

- A. 3.2×10^{-4} ; B. 3.2×10^{-5} ; C. 3.2×10^{-6} ; D. 3.2×10^{-7}

10. 在用HCl 标准溶液滴定 Na_2CO_3 时, 用酚酞为指示剂, 第一化学计量点变化不明显是由于:

- A. K_{b1} 和 K_{b2} 差别不大 ($K_{\text{b1}} / K_{\text{b2}} \approx 10^4$)
B. 生成物 HCO_3^- 有缓冲作用
C. 指示剂不合适
D. K_{b1} 不够大

二. 填空题 (本大题10小题 每小题2分, 共20分)

1. 用分光光度法测定试样中的磷。称取试样 0.1850g , 溶解并处理后, 稀释至 100mL , 吸取 10.00mL 于 50mL 容量瓶中, 经显色后, 其 $\epsilon = 5 \times 10^3 \text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$, 在 1cm 比色皿中测得 $A = 0.03$ 。这一测定的结果相对误差必然很大, 其原因是_____, 要提高测定准确度, 除增大比色皿厚度或增加试样量外, 还可以采取_____的措施。

2. 不加试样, 按照试样分析步骤和条件平行进行的分析试验, 称为_____, 通过它主要可以消除由试剂、蒸馏水及器皿引入的杂质造成的_____。

3. 滴定 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 两性物 HA^- ($\text{p}K_{\text{a}1}=3, \text{p}K_{\text{a}2}=7$) 时, 应选用的标准溶液为_____。

4. 酸碱滴定曲线是以_____变化为特征的, 滴定时酸碱的浓度愈大, 滴定突跃范围愈_____。

5. 沉淀重量法在进行沉淀反应时, 某些可溶性杂质同时沉淀下来的现象叫_____现象, 其产生原因除表面吸附、生成混晶外, 还有_____。

6. 由于一种氧化还原反应的发生, 促进另一种氧化还原反应进行的现象称为_____作用。

7. 在与固体 AgBr ($K_{\text{sp}} = 4 \times 10^{-13}$) 和 AgSCN ($K_{\text{sp}} = 7 \times 10^{-18}$) 处于平衡的溶液中, $[\text{Br}^-]$ 对 $[\text{SCN}^-]$ 的比值为_____。

8. 在写 $\text{NaOH} + \text{NaAc}$ 水溶液中的质子条件式时, 选 H_2O 和_____为零水准, 其质子条件式为_____ (假定 NaOH 在水溶液中全部离解, 其浓度为 c_0)。

9. 有一磷酸盐混合试液, 今用标准酸滴定至酚酞终点时耗去酸的体积为 V_1 ; 继以甲基橙为指示剂时又耗去酸的体积为 V_2 。当 $V_1 = V_2$ 时, 组成为_____; (2) 当 $V_1 < V_2$ 时, 组成为_____。

10. 在氨性缓冲溶液中, 用 EDTA 滴定易与 NH_3 配位的 Ni^{2+} , Zn^{2+} 等金属离子时, 其滴定曲线受_____效应的影响;

三、多项选择题 (本大题 10 小题, 每小题 2 分, 共 20 分)

1. 下列关于判断酸碱滴定能否直接进行的叙述正确的是 []

A. 当弱酸的电离常数 $K_{\text{a}} < 10^{-9}$ 时, 可以用强碱溶液直接滴定;

B. 当弱酸的浓度 c 和弱酸的电离常数 K_{a} 的乘积 $cK_{\text{a}} \geq 10^{-8}$ 时, 滴定可以直接进行;

C. 极弱碱的共轭酸是较强的弱酸, 只要能满足 $cK_{\text{a}} \geq 10^{-8}$ 的要求, 就可以用标准溶液直接滴定;

D. 对于弱碱, 只有当 $cK_{\text{b}} \leq 10^{-8}$ 时, 才能用标准酸直接进行滴定

2. 下列有关沉淀物质溶解度的叙述, 错误的是 []

A. 沉淀的溶解度一般随溶液温度的增高而增大

B. 两种不同沉淀物的 K_{sp} 相近, 它们的溶解度也相近

- C. 含氧酸盐沉淀的溶解度常随溶液的pH增大而增大;
 D. 氧化物的溶解度随溶液的酸度增大而增大(除两性氢氧化物外)
3. 用EDTA滴定含 NH_3 的 Cu^{2+} 溶液, 则下列有关 $p\text{Cu}$ 突跃范围大小的叙述 错误的是 []
- A. Cu^{2+} 的浓度愈大, $p\text{Cu}$ 突跃范围愈大;
 B. NH_3 的浓度愈大, $p\text{Cu}$ 突跃范围愈大;
 C. 适当地增大酸度, 则 $p\text{Cu}$ 突跃范围变大;
 D. 酸度愈大, $[\text{NH}_3]$ 愈小, 则 $p\text{Cu}$ 突跃范围愈大
4. 溶液中存在的配位体常与金属离子的氧化型及还原型生成稳定性不同的配合物, 从而改变电对的电极电位, 对这种变化的规律, 下列说法错误的是 []
- A. 若氧化型生成的配合物更稳定, E 升高;
 B. 若还原型生成的配合物更稳定, E 升高;
 C. 若氧化型生成的配合物更稳定, E 降低;
 D. 若还原型生成的配合物更稳定, E 降低
5. AgCl 在 HCl 溶液中的溶解度, 随 HCl 的浓度增大时, 先是减小然后又逐渐增大, 最后超过其在纯水中的饱和溶解度, 这是由于 []
- A. 开始减小是由于酸效应;
 B. 开始减小是由于同离子效应;
 C. 开始减小是由于配位效应;
 D. 最后增大是由于配位效应
6. 今有含吸收曲线不相互重叠的A和B混合溶液, 下列有关叙述正确的是 []
- A. 可不经分离, 直接以不同波长的光分别测定A和B;
 B. 可用同一波长的光分别测定A和B;
 C. 以A的最大吸收波长测得的吸光度值中也包括了B的吸收;
 D. 以B的最大吸收波长测得的吸光度值中不包括A的吸收
7. 下列叙述正确的是 []
- A. 总体平均值可以代替真值;
 B. 真值是在观测的条件下, 客观存在的确切数值;
 C. 少数 n 次测定的平均值的置信区间是 $\mu = \bar{x} \pm 3 \frac{s}{\sqrt{n}}$;
 D. 个别测定值误差与平均值的误差, 大小是一样的

8、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润洗三次是 []

- A. 移液管 B. 锥形瓶 C. 滴定管; D. 容量瓶

9、在EDTA滴定中, 下列有关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 Zn^{2+} 而测定 Al^{3+} ;
 B. 测定 Ca^{2+} , Mg^{2+} 时, 可用三乙醇胺掩蔽少量 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+} 共存时, 可用 NaOH 掩蔽 Ca^{2+}

10、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中进行, 其原因是 []

- A. 强酸性溶液中 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 会分解, 而且 I^- 也易被空气中氧所氧化;
 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 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 分解
 D. 强碱性溶液中 I_2 与 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 会发生副反应

四、计算题 (32分)

1、(本小题5分) 已知 H_2CO_3 之 $K_{a1} = 4.2 \times 10^{-7}$, $K_{a2} = 5.6 \times 10^{-11}$; NH_3 之 $K_b = 1.8 \times 10^{-5}$ 。计算浓度为 $0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NH_4HCO_3 水溶液的pH值。

2、(本小题5分) 已知含A和B的溶液, 在较大的浓度范围内服从比耳定律, 不同波长的摩尔吸光系数如下:

λ/nm	$\epsilon_A / \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	$\epsilon_B / \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$
440	966	0.00
540	574	428
600	167	1178

(1) 当在 1.00 cm 比色皿内于 $\lambda = 540 \text{ nm}$ 处测量时, 含A, B的溶液吸光度为 0.312 。如果已知 $[\text{A}] = 2.50 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则溶液中B的浓度为多少?

(2) 含A和B的溶液, 当在 1.00 cm 比色皿中于 440 nm 和 600 nm 测量时吸光度都是 0.696 。计算A和B的浓度。

3、(本题12分) 有一 H_2SO_3 和 H_3BO_3 混合液, 其浓度均为 $0.0100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。若用 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液滴定, 已知 H_2SO_3 的 $\text{p}K_{a1} = 1.90$, $\text{p}K_{a2} = 7.20$, H_3BO_3 的 $\text{p}K_a = 9.24$ 。试问:

- (1) 能否准确滴定其中的 H_2SO_3 ?若能准确滴定,请计算化学计量点时的pH值,选择何种指示剂为宜?
- (2) 能否直接用 NaOH 溶液滴定其中的 H_3BO_3 ?请设计一酸碱滴定法测定 H_3BO_3 浓度的实验方法(简要写出分析步骤,包括加入何种试剂对 H_3BO_3 进行处理,采用何种滴定剂及指示剂)。

4. (本题10分) 有一含铈和镧的混合溶液,已知其中 $c_{\text{La}^{3+}} = c_{\text{Ce}^{4+}} = 0.010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,如果用二甲酚橙作指示剂,试问:(1) 可否用EDTA连续滴定其中 Th^{4+} 及 La^{3+} ?(2) 高于什么酸度下 Th^{4+} 就不能准确滴定?(3) 滴定 Th^{4+} 后在什么酸度下可以滴定 La^{3+} ? (已知 $\lg K_{\text{ThY}} = 23.2$, $\lg K_{\text{LaY}} = 15.5$)

pH	1.0	1.4	1.8	2.0	3.8	4.0	4.4	4.8
$\lg \alpha_{\text{Y}(\text{OH})}$	18.02	16.02	14.27	13.51	8.85	8.44	7.64	6.45

五、综合题 (8分)

今欲用滴定分析法测定白云石中的钙,可选用哪几种方法?各方法在分析操作中应分别注意哪些问题?并比较各方法的优缺点。