

厦门大学 2000 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 A

研究方向 \_\_\_\_\_

一. 选择题 (30 分, 每题 2 分)

1. 共轭酸碱对的  $K_a$  与  $K_b$  关系是 (B)。  
(A)  $K_a \cdot K_b = 1$  (B)  $K_a \cdot K_b = K_w$   
(C)  $K_a / K_b = K_w$  (D)  $K_b / K_a = K_w$

2.  $OH^-$  的共轭酸是 (B)。  
(A)  $H^+$  (B)  $H_2O$  (C)  $H_3O^+$  (D)  $O^{2-}$

3. 影响平衡常数的因素是 (C)。  
(A) 反应物和产物的浓度 (B) 溶液的酸度  
(C) 温度 (D) 催化剂

4. 已知  $H_3PO_4$  的  $K_{a1} = 7.6 \times 10^{-3}$ ,  $K_{a2} = 6.3 \times 10^{-8}$ ,  $K_{a3} = 4.4 \times 10^{-13}$ ,  
若以  $NaOH$  滴定  $H_3PO_4$ , 则第二化学计量点的 pH 值约为 (D) B  
(A) 10.7 (B) 9.7 (C) 7.7 (D) 4.9

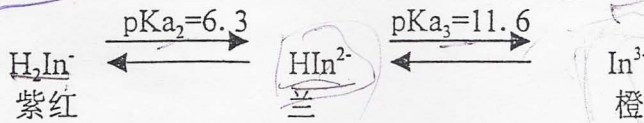
5. 已知  $Ag^+ - S_2O_3^{2-}$  络合物的  $Lg \beta_1 - Lg \beta_3$  分别是 9.0、13.0、14.0。  
以下不正确的是 (C)。  
(A)  $K_1 = 10^{9.0}$  (B)  $K_3 = 10^{14.0}$   
(C)  $K_{不(1)} = 10^{9.0}$  (D)  $K_{不(1)} = 10^{14.0}$

6. 副反应系数  $\alpha_M(L) = 1$  表示 (D)。  
(A) M 与 L 没有副反应 (B) M 与 L 的副反应相当严重  
(C) M 的副反应较小 (D)  $[M] = [L]$

7. EDTA 滴定金属离子, 准确滴定 ( $TE < 0.1\%$ ) 的条件是 (D)。  
(A)  $Lg K_{MY} \geq 6$  (B)  $Lg K'_{MY} \geq 6$   
(C)  $Lg C_{sp} K_{MY} \geq 6$  (D)  $Lg C_{sp} K'_{MY} \geq 6$

$Ca^{2+}$   $Mg^{2+}$  络合物K相近 性质相近. 但, 可利用氢氧化物法解除相差大等号  
 当  $pH > 12$  沉淀  $Ca^{2+}$  时  $Mg(OH)_2$  沉淀不干扰.

8. 铬黑 T 在溶液中存在下列平衡, 它与金属离子形成络合物显红色.



使用该指示剂的酸度范围是 (C).

- (A)  $pH < 6.3$  (B)  $pH > 11.6$   
 (C)  $pH = 6.3 \sim 11.6$  (D)  $pH = 6.3 \pm 1$

9. 在  $Fe^{3+}$ 、 $Al^{3+}$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$  的混合液中, 用 EDTA 法测定  $Fe^{3+}$ 、 $Al^{3+}$  含量时, 为了消除  $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$  的干扰, 最简便的方法是 (C) B

- (A) 沉淀分离法 (B) 控制酸度法  
 (C) 络合掩蔽法 (D) 溶剂萃取法

10. 在含有  $Fe^{3+}$  和  $Fe^{2+}$  的溶液中, 加入下述何种溶液,  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  电对的电位将升高 (不考虑离子强度的影响) (D).

- (A) 稀  $H_2SO_4$  (B)  $HCl$  (C)  $NH_4F$  (D) 邻二氮菲

11. 若  $BaCl_2$  中含有  $NaCl$ 、 $KCl$ 、 $CaCl_2$  等杂质, 用  $H_2SO_4$  测定  $Ba^{2+}$  时, 生成的  $BaSO_4$  最易吸附何种离子 (C).

- (A)  $Na^+$  (B)  $K^+$  (C)  $Ca^{2+}$  (D)  $H^+$

12. 莫尔法测定  $Cl^-$  含量时, 要求介质的 pH 在 6.5~10 范围内, 若酸度过高则 (D).

- (A)  $AgCl$  沉淀不完全 (B)  $AgCl$  吸附  $Cl^-$  增强  
 (C)  $AgCl$  沉淀易胶溶 (D)  $Ag_2CrO_4$  沉淀不易形成

13. 以某吸附指示剂 ( $pK_a=5.0$ ) 作银量法的指示剂, 测定的 pH 应控制在 (D).

- (A)  $pH < 5$  (B)  $pH > 5$  (C)  $pH > 10$  (D)  $5 < pH < 10$

14. 摩尔吸光系数 ( $\epsilon$ ) 的单位为 (B).

- (A)  $mol/L \cdot cm$  (B)  $L/mol \cdot cm$   
 (C)  $mol/g \cdot cm$  (D)  $g/mol \cdot cm$

15. 透光率与吸光度的关系是 (A).

- (A)  $Lg(1/T) = A$  (B)  $1/T = A$   
 (C)  $Lg T = A$  (D)  $T = Lg 1/A$

二. 填空题 (20分, 每空格2分)

NaOH

1. 若滴定剂与被测物溶液浓度增加十倍: NaOH 滴定 HCl 的滴定突跃 不变, NaOH 滴定  $(HA_c)$  的滴定突跃 变宽, NaOH 滴定  $H_3PO_4$  (至  $H_2PO_4^-$ ) 的滴定突跃 不变。(指 pH 增加或减少多少单位)

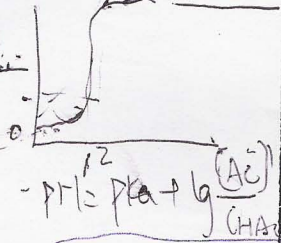
2. 在下列物质中:

- $NH_4Cl$  氨水的  $pK_b=4.74$
- 苯酚  $pK_a=9.96$
- $Na_2CO_3$  碳酸的  $pK_{a1}=6.38$   $pK_{a2}=10.25$
- $NaAc$  醋酸的  $pK_a=4.74$
- $HCOOH$   $pK_a=3.74$

对于酸  $C \cdot K_a \geq 10^{-8}$  是准确滴定必要条件

对于碱  $C \cdot K_b \geq 10^{-8}$

$HAc - NaAc$   
0.999



其中能用强碱标准溶液直接滴定的物质是  $HCOOH$ ;  
能用强酸标准溶液直接滴定的物质是  $Na_2CO_3$ 。

3. 写出浓度为  $C$  mol/L 的  $H_2SO_4$  溶液的质子条件式:  $[H^+] = [SO_4^{2-}] + [OH^-] + C$

4. 金属离子  $M$  与络合剂  $L$  生成  $n$  级络合物, 其副反应系数  $\alpha_M(L)$  的计算式是  $1 + \sum \beta_n [L]^n$ 。若溶液中有两种络合剂  $L$  和  $A$  同时对金属离子  $M$  产生副反应, 其总副反应系数  $\alpha_M$  可表示为  $\alpha_M = \alpha_M(L) + \alpha_M(A) - 1$

5. 氧化还原法测  $KBr$  纯度时, 先将  $Br^-$  氧化成  $BrO_3^-$ , 除去过量氧化剂后加入过量  $KI$ , 以  $Na_2S_2O_3$  滴定析出  $I_2$ 。此处  $Br^-$  与  $S_2O_3^{2-}$  的

$n_{Br^-} : n_{S_2O_3^{2-}}$  为 1:6。  
 $BrO_3^- + 6I^- + 6H^+ \rightarrow Br^- + 3I_2 + 3H_2O$   $I_2 + 2S_2O_3^{2-} \rightarrow 2I^- + S_4O_6^{2-}$

6. 用  $BaSO_4$  重量法测定  $Na_2SO_4$  试剂纯度时, 若沉淀吸留 (包藏) 了  $Na_2SO_4$ , 则测定结果 偏高。(填偏高、偏低或无影响)

三. 计算题 (50分, 每题10分)

1. 称取某纯一元弱酸  $HA$  0.8150g, 溶于适量水后, 以酚酞为指示剂, 以 0.1100 mol/L  $NaOH$  滴定至终点时, 消耗 24.60ml, 当加入  $NaOH$  溶液 11.00ml 时, 该溶液的  $pH=4.80$ , 计算弱酸  $HA$  的  $pK_a$  值。

2. 用 0.01000 mol/L  $EDTA$  滴定 20.00ml 同浓度的金属离子  $M$  溶液, 当  $EDTA$  加入量从 19.98ml 到 20.02ml 时,  $pM'$  改变了两个  $pM$  单位, 则  $M$  与  $EDTA$  的条件稳定常数  $K'_{MY}$  为若干?

$M Y$

$$Z_t = \frac{\Delta pM}{\sqrt{K' \cdot C_{spM}}}$$

$$a.p. = \frac{10^2 - 10^{-2}}{\sqrt{K' \cdot 0.005}}$$

$$K = 10^{10.3}$$

$$K'_{MY} = \frac{1 \times 10^{-2} \times 0.01}{5 \times 10^{-6} \times 10^{-10}}$$

4  
11  
3  
分  
析  
化  
学  
(=)

3. 称取某一种纯净铁氧化物 1.000g, 溶解后处理为  $Fe^{2+}$ , 用  $0.06667 \text{ mol/L}$   $K_2Cr_2O_7$  滴定, 计耗去 32.40ml, 请写出滴定反应式, 并求此铁氧化物的化学式 (已知  $Ar(Fe)=55.85$ ,  $Ar(O)=16.00$ )。

4. 计算  $CaF_2$  在  $pH=1.00$ ,  $C_F=0.10 \text{ mol/L}$  时的溶解度。

已知  $pK_{sp}(CaF_2)=10.57$ ;  $pK_{a(HF)}=3.18$ 。

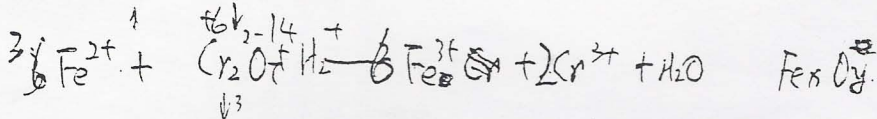
5. 用丁二酮肟比色法测定某合金钢中的镍。称取一定量的试样溶解后定容为 100ml。取出 10 ml, 显色后稀释至 50 ml。用 1.00cm 的比色皿于 470nm 处测其吸光度 (摩尔吸光系数  $\epsilon_{470}=1.3 \times 10^4$ ) 欲使镍的百分含量恰好等于吸光值, 则应称取试样多少克? ( $Ar(Ni)=58.69$ )

1.  $A_s = n_{NaOH} \times 2.6 = 0.1100 \times 22.6 \text{ ml} = 2.706 \text{ mmol}$

$n_{Ni} = n_{NaOH} = 0.1100 \times 21.00 \text{ ml} = 1.21 \text{ mmol}$

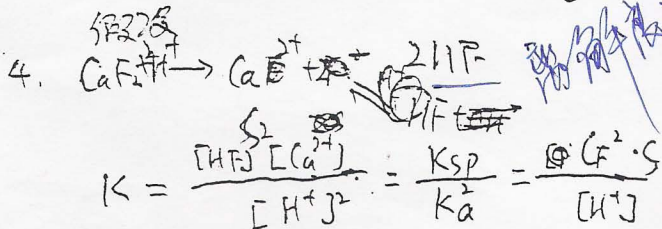
$pH = pK_a + \lg \frac{C_A}{C_{HA}}$

$4.80 = pK_a + \lg \frac{1.21}{2.706 - 1.21}$  得  $pK_a = 4.89$



$n_{Fe^{2+}} = 6 Cr_2O_7 = 6 \times 0.0667 \times 32.40 = 0.1296 \text{ (mol)}$

$\frac{1}{x} 0.1296 \times (55.85x + 16.00y) = 1 \Rightarrow \frac{x}{y} = 3.01 Fe_3O_4$



$\therefore S = 6.2 \times 10^{-5}$

5. 设取  $m \text{ g}$

$2.26 \times 10^{-3} \text{ (g)}$

*Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>*  
 $\frac{2}{3} \times 324 \times 10^{-3} \times 6$   
 $4 \times 129.6 \times 10^{-3}$   
 $\frac{10^{-2.18}}{10^{-3.18} + 10^{-1}} \times 10^{-1} Fe_3O_4$   
 $4 \times 3 \times 16$   
 $64$   
 $2$   
 $A = \epsilon \times 0.1 \times C$   
 $58.7$   
 $293.5$

$\frac{10A}{\epsilon} \times 5 \times 10^{-1} \times 58.7 = A$