

兰州大学 2005 年招收攻读硕士学位研究生考试试题

注意：答案请一律写在答题纸上，写在试题上无效。

招生专业：

考试科目：无机及分析化学（无机化学部分）

一、填空题（共 45 分）

1. 用 $>$ 或 $<$ 符号，比较下列各组物质的性质：酸性： BF_3 _____ BBr_3 ； H_3PO_4 _____ H_3AsO_4 ；碱性： NH_2^- _____ PH_2^- ；氧化性： SeO_2 _____ SO_2 2. 298K 下，反应 $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$ 在敞口容器中进行时放出 $92.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 的热量，298K 下该反应的 $\Delta U^\ominus =$ _____ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ；标准态下，反应正向进行所需的最低温度为 _____ K。 ($S^\ominus(\text{NH}_3, \text{g}) = 192.34 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, $S^\ominus(\text{N}_2, \text{g}) = 191.50 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, $S^\ominus(\text{H}_2, \text{g}) = 130.5 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)。3. $\text{Cu} | \text{CuSO}_4(\text{aq})$ 和 $\text{Ag} | \text{AgNO}_3(\text{aq})$ 用盐桥连接构成原电池。电池的正极是 _____，负极是 _____。在 CuSO_4 溶液中加入过量氨水，溶液颜色变为 _____，这时电池的电动势 _____（增大、减小或保持不变）；在 AgNO_3 溶液中加入过量氨水，这时电池的电动势 _____（增大、减小或保持不变）。（已知 $\varphi^\ominus(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0.34\text{V}$ ； $\varphi^\ominus(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0.799\text{V}$ ）。4. 在 25°C 和 100 kPa 时， NO_2 和 N_2O_4 气体混合物的密度为 $3.18 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ，则混合气体的平均相对分子质量为 _____。

5. 镧系元素中能表现出 +4 价的元素包括 _____。

6. 根据酸碱电子理论判断：在反应 $\text{SbF}_5 + \text{BF}_3 \rightleftharpoons \text{SbF}_6^- + \text{BF}_2^+$ 及反应 $\text{KF} + \text{BF}_3 \rightleftharpoons \text{K}^+ + \text{BF}_4^-$ 中 BF_3 所起的作用 _____（相同或不同），在前一反应中它是 _____（酸或碱）；在后一反应中它是 _____（酸或碱）。7. 将 PbCO_3 , Na_2CO_3 , NiCO_3 , CaCO_3 , NaHCO_3 和 ZnCO_3 的热稳定性按从大到小的顺序排列 _____。8. $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 的磁矩为 5.2 B.M. ，这个配离子中 Fe^{2+} 所采用的杂化方式是 _____，配离子的几何构型是 _____，配合物是 _____（内轨型或外轨型）配合物，配合物的晶体场稳定化能 $\text{CFSE} =$ _____ Dq ($\Delta_0 = 10\text{Dq}$)。9. 写出下列化合物的水解产物： PCl_3 为 _____， NCl_3 为 _____。

共 6 页

第 1 页

, BrF_3 为 SiF_4 为

10. 30°C 时纯水的蒸气压为 4.0 kPa 。含有 3.00 mol 葡萄糖和 1000 g 水的溶液, 在 30°C 时的蒸气压为 _____ kPa 。

11. N_2O_3 、 NO_2 、 NO_3^- 和 HNO_3 分子中, 分别有 _____、_____、_____ 和 _____

大 Π 键 (Π_n^m)。

12. N_2^+ 的分子轨道电子排布式是 _____, 键级

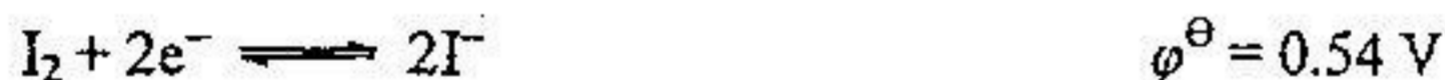
是 _____, 磁性是 _____ (顺磁性或反磁性)。

二、问答题 (共 25 分)

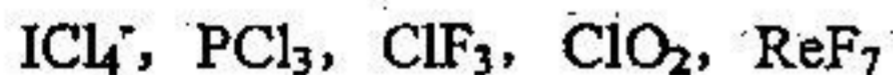
1. 某元素原子的最外层只有 1 个电子, 其量子数为 $n=4$, $l=0$, $m=0$, $m_s=+1/2$ (或 $-1/2$), 符合上述条件的元素有几种? 分别是什么元素? 写出相应元素的电子组态。它们分别位于元素周期表中的第几周期? 第几族? 哪一分区?

2. 为什么 $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 溶液颜色很浅, 而 $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{4-}$ 溶液颜色却要深很多? (已知 $P(\text{Mn}^{2+})=20000\text{ cm}^{-1}$, $\Delta_o(\text{H}_2\text{O})=7800\text{ cm}^{-1}$, $\Delta_o(\text{CN}^-)=23400\text{ cm}^{-1}$)。

3. 配制三氯化铋的溶液要加酸, 砷酸钠和碘化钾起反应时也要加酸, 上述两个反应加酸的目的各是什么? 请说明理由。



4. 写出下列分子或离子的几何构型、中心原子的杂化方式及所含孤对电子数。



5. 为什么不存在 NF_5 和 BiCl_5 ?

三、完成并配平下列化学反应方程式 (共 10 分)

1. 过氧化钠和高锰酸根在酸性介质中反应;

2. 在氧气作用下, 将 Cu 片加入 NaCN 溶液中;

3. 硫代硫酸根合银配离子水溶液中通入硫化氢气体;

4. 铬酸钡的悬浮液酸化后通入二氧化硫气体;

5. 铅丹与过量的氢碘酸反应。

四、计算题 (共 20 分)

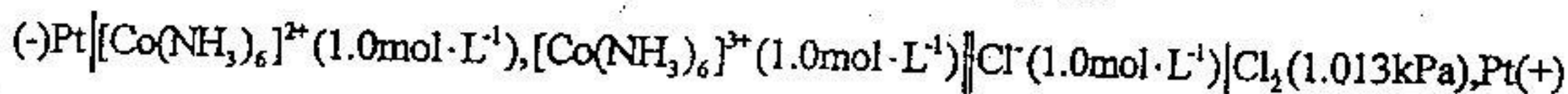
1. 已知下列数据:

$$\varphi^{\ominus}(\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}) = 1.808 \text{ V}; \quad \varphi^{\ominus}(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1.36 \text{ V};$$

$$K_{\text{b}}(\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}) = 1.0 \times 10^5; \quad K_{\text{b}}(\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}) = 1.0 \times 10^{35};$$

(1) 计算 $\varphi^{\ominus}(\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}/\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+})$;

(2) 计算下列电池的 E^{\ominus} , 并判断该电池反应的方向:



(3) 计算下列反应在 298K 下的标准平衡常数 K^{\ominus} :



(4) 若溶液中 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 的浓度为 $0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 所通 Cl_2 的压力始终保持 101.3 kPa , 计算平衡时各种离子浓度。

2. $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 的溶解度为 $3.62 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 在 $10.0 \text{ mL } 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ MnCl}_2$ 溶液中加入 $10.0 \text{ mL } 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 如果不希望生成 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 沉淀, 需要加入固体 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 的量不应少于多少克? (已知 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 的分子量为 132, $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的 $K_{\text{b}} = 1.8 \times 10^{-5}$)。

2005 年硕士研究生入学考试试题 (无机化学部分) 答案

一、填空题 (共 12 题, 45 分)

- (1) <, (2) >, (3) >, (4) > (4 分)
- 87.2; 464.9 (4 分)
- Ag | AgNO₃, Cu | CuSO₄, 深蓝色, 增大, 减小。 (5 分)
- 78.8 (2 分)
- Ce, Pr, Tb, Dy; (2 分)
- 不同; 碱; 酸 (3 分)
- Na₂CO₃ > CaCO₃ > NiCO₃ > PbCO₃ > ZnCO₃ > NaHCO₃ (3 分)
- sp³d², 正八面体, 外轨型, -4Dq (4 分)
- H₃PO₃+HCl (1 分); NH₄OCl+HOCl (1 分); HBrO₃+Br₂+O₂+HF (2 分);
H₄SiO₄+H₂SiF₆ (1 分)
- 3.8 kPa (2 分)
- Π₅⁶, Π₃⁴, Π₄⁶, Π₃⁴ (6 分)
- (σ_{1s})² (σ_{1s}^{*})² (σ_{2s})² (σ_{2s}^{*})² (π_{2py})² (π_{2pz})² (σ_{2px})¹ (2 分), 键级为 2.5 (2 分), 顺磁性 (1 分)。

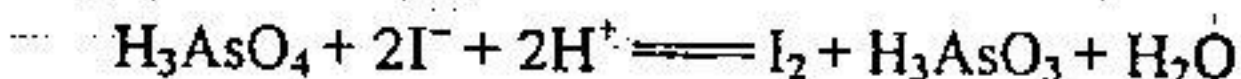
二、问答题 (共 5 题, 25 分, 每题 5 分)

- 符合上述条件的元素有三种, 分别是 K、Cr、Cu;
 K 1s²2s²2p⁶3s²3p⁶4s¹ 第四周期、IA 族、s 区元素
 Cr 1s²2s²2p⁶3s²3p⁶3d⁵4s¹ 第四周期、VIB 族、d 区元素
 Cu 1s²2s²2p⁶3s²3p⁶3d¹⁰4s¹ 第四周期、IB 族、ds 区元素
- 在配合物[Mn(H₂O)₆]²⁺中, 中心 Mn²⁺价电子排布为 t_{2g}³e_g²(弱场, 高自旋), 5 个 d 电子分占在 5 个 d 轨道中; 在配合物[Mn(CN)₆]⁴⁻中, 中心 Mn²⁺价电子排布为 t_{2g}⁵e_g⁰(强场, 低自旋)。根据晶体场理论, 配合物的颜色是由中心离子的 d 电子发生 d-d 跃迁产生的。根据跃迁选律(Δn、Δl=1, Δs=0), d-d 跃迁本身就是禁阻跃迁, 跃迁几率比较小, 而对于[Mn(H₂O)₆]²⁺, 因其本身是高自旋态, d 电子在跃迁的过程中自旋态势必要发生变化, 其结果是 Δs ≠ 0, 因此是禁阻加禁阻, 跃迁几率很小, 颜色非常浅; 而[Mn(CN)₆]⁴⁻为低自旋态, 自旋禁阻可以克服, 所以颜色较深。

- (1) 配制 BiCl₃ 溶液酸化的目的是抑制 Bi³⁺ 的水解, 防止 BiOCl 产生。



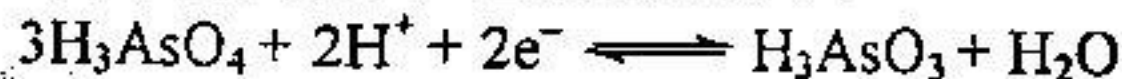
(2) 砷酸钠与碘化钾反应酸化的目的是提高 As(V) 的氧化性



该反应在标准状况下: $\varphi^\ominus(\text{H}_3\text{AsO}_4/\text{H}_3\text{AsO}_3) = 0.56 \text{ V}$

$$\varphi^\ominus(\text{I}_2/\text{I}^-) = 0.54 \text{ V}$$

自发趋势较小。在酸性条件下:



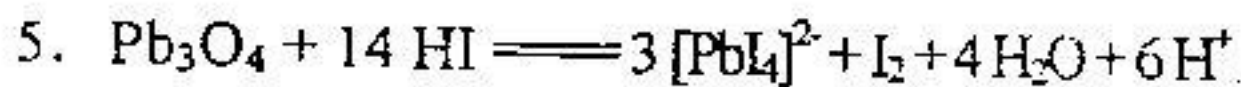
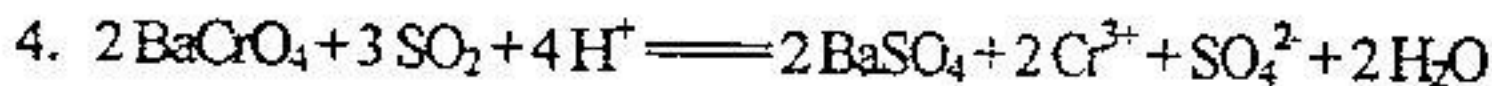
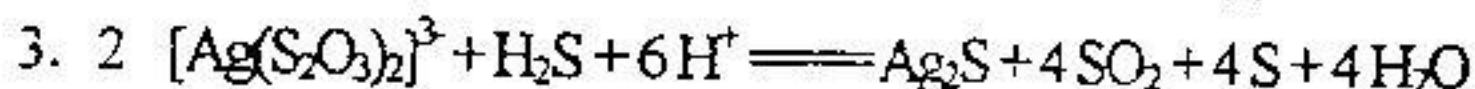
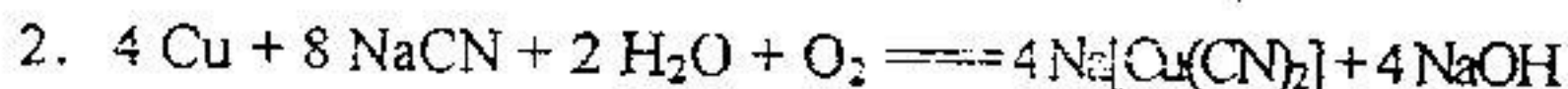
平衡向右移动, 促使砷酸钠与碘化钾反应更易进行。

4.

	几何构型	中心原子的杂化方式	孤对电子数
ICl_4^-	平面正方形	不等性 sp^3d^2 杂化	2
PCl_3	三角锥	不等性 sp^3 杂化	1
ClF_3	T 形	不等性 sp^3d 杂化	2
ClO_2	角形	不等性 sp^2 杂化	1
ReF_7	五角双锥	等性 sp^3d^3 杂化	0

5. N 元素为第二周期元素, 只有 2s 和 2p 共 4 条价轨道, 所以无法形成配位数为 5 的 NF_5 ; Bi 元素为第六周期、第 VA 元素, 由于惰性电子对效应使得 Bi 的 +5 价很不稳定, Cl 的还原性又比较强, 所以 BiCl_5 不存在。

三、完成下列化学反应方程式并配平 (共 5 题, 10 分, 每题 2 分)



四、计算题 (共 2 题, 20 分, 每题 10 分)

1. (1) $\varphi^\ominus(\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}/\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}) = \varphi^\ominus(\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}) - 0.0591 \lg \frac{1.0 \times 10^{35}}{1.0 \times 10^5} = 0.035 \text{ V}$

(2) $E^\ominus = 1.36 - (0.035) = 1.325 \text{ V}$

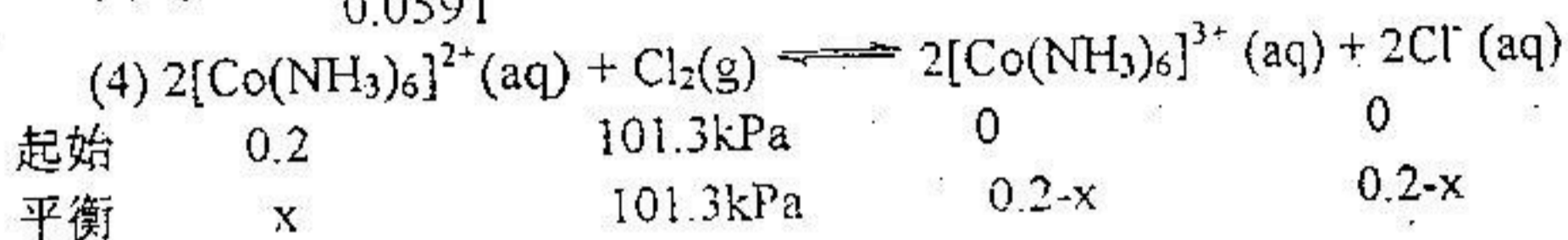
$$\varphi_+ = \varphi(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = \varphi^\ominus(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) - \frac{0.0591}{2} \lg \frac{1.0^2}{1.013/101.3} = 1.36 - 0.0591 = 1.30 \text{ V}$$

$$\varphi_- = \varphi^\ominus(\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}/\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}) = 0.035 \text{ V}$$

$$E = 1.30 - 0.035 = 1.265 \text{ V}$$

该电池反应可以正向进行。

$$(3) \lg K^\ominus = \frac{2}{0.0591} \times E^\ominus = 44.84 \quad K^\ominus = 6.91 \times 10^{44}$$



$$K^\ominus = \frac{\{[\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}]/c^\ominus\}^2 \times \{[\text{Cl}^-]/c^\ominus\}^2}{\{[\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}]/c^\ominus\}^2 \times \{p_{\text{Cl}_2}/p^\ominus\}} = \frac{(0.2-x)^4}{x^2} = 6.91 \times 10^{44}$$

$$x = 1.52 \times 10^{-24} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}] = 1.52 \times 10^{-24} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}] = [\text{Cl}^-] = 0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$2. \text{Mn}(\text{OH})_2 \text{ 的 } K_{sp} = (3.62 \times 10^{-5}) \times (2 \times 3.62 \times 10^{-5})^2 = 1.90 \times 10^{-13}$$

$$c(\text{Mn}^{2+}) = \frac{0.10 \times 10.0}{10.0 + 10.0} = 0.050 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = \frac{0.10 \times 10.0}{10.0 + 10.0} = 0.050 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$



$$0.050 - x \approx 0.050 \quad x + y \approx y \quad x \quad K_b = \frac{x \times y}{0.050} = 1.8 \times 10^{-5} \quad x \times y = 9.0 \times 10^{-7}$$

$$[\text{Mn}^{2+}] \times [\text{OH}^-]^2 \leq K_{sp} \quad \text{不生成沉淀}$$

$$0.050 \times x^2 \leq K_{sp}$$

$$x \leq \sqrt{\frac{1.90 \times 10^{-13}}{0.050}} = 1.95 \times 10^{-6}$$

$$y \geq \frac{9.0 \times 10^{-7}}{1.95 \times 10^{-6}} = 0.462 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$m_{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4} = \frac{0.462 \times 20}{1000} \times \frac{1}{2} \times 132 = 0.61 \text{ g}$$

加入固体 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 的量不应少于 0.61g

兰州大学 2005 年招收攻读硕士学位研究生考试试题(答案)

招生专业: 无机、分析等

考试科目: 无机及分析化学(分析化学部分)

一. 选择题(每题 0.5 分, 共 5 分)

1. 分析结果的好坏可以用精密度和准确度来衡量, 下列说法正确的是(A)
- A. 精密度是保证准确度的先决条件; B. 准确度是保证精密度的先决条件;
C. 精密度高准确度也一定高; D. 准确度不高精密度也一定不高。
2. 有一组测量值, 其总体标准偏差 σ 未知, 要检验得到这组数据的分析方法是否可靠, 应用(C)
- A. $4\bar{d}$ 法; B. Q 检验法; C. t 检验; D. F 检验。
3. 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 、 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液, 用 HCl 或 NaOH 溶液调至相同的 pH 值, 且定容为相同的体积, 则三瓶中 $[\text{HC}_2\text{O}_4^-]$ 为 (D)
- A. 甲瓶最小; B. 乙瓶最大; C. 丙瓶最小; D. 三瓶相等。
4. 用同一 NaOH 溶液分别滴定容积相等的 H_2SO_4 和 HAc 溶液, 消耗的容积相等。说明 H_2SO_4 和 HAc 两溶液的(C)相等。
- A. 氢离子浓度($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)相等; B. $c(\text{H}_2\text{SO}_4)$ 和 $c(\text{HAc})$ 相等;
C. $c(\text{H}_2\text{SO}_4)$ 为 $c(\text{HAc})$ 的 1/2; D. H_2SO_4 和 HAc 的电离度相等;
E. 两个滴定的 pH 突跃范围相等。
5. 设溶液中 M 离子的总浓度为 $C_M \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 配位体 L 的总浓度为 $c_L \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, M 与 L 发生逐级络合反应且 M 与 L 的各级络合物的累积稳定常数分别为 β_1 、 β_2 、 β_3 、……、 β_n 则 M 的分布系数 δ_M 的表示式为(A)。

$$\text{A. } \frac{1}{1 + \sum_{i=1}^n \beta_i [\text{L}]^i}$$

$$\text{B. } \frac{1}{1 + \sum_{i=1}^n \beta_i [\text{L}]^n}$$

$$\text{C. } \frac{\beta_i [\text{L}]^i}{1 + \sum_{i=1}^n \beta_i [\text{L}]^i}$$

$$\text{D. } \frac{\beta_n [\text{L}]^n}{1 + \sum_{i=1}^n \beta_i [\text{L}]^i}$$

6. 下列滴定曲线对称且其突跃大小与反应物的初始浓度无关的反应是(B)
- A. $2\text{Fe}^{3+} + \text{Sn}^{2+} \rightleftharpoons 2\text{Fe}^{2+} + \text{Sn}^{4+}$; B. $\text{Ce}^{4+} + \text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Ce}^{3+} + \text{Fe}^{3+}$;
C. $\text{I}_2 + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightleftharpoons 2\text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$; D. $\text{MnO}_4^- + 6\text{Fe}^{2+} + 8\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 5\text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$;
E. $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6\text{Fe}^{2+} + 14\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+} + 6\text{Fe}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$ 。
7. 从溶液中沉淀 Al_2O_3 时, 正确的叙述是 (B)。
- A. 在较稀的溶液中进行沉淀; B. 加入大量电解质;
C. 沉淀完成后陈化一定时间; D. 沉淀时不能搅拌。
8. 在 Mohr 法中不适用使用 NaCl 标准溶液直接滴定 Ag^+ 时, 原因是(C)。
- A. AgCl 的溶解度太大; B. AgCl 强烈吸附 Ag^+ 离子;
C. Ag_2CrO_4 转化为 AgCl 的速度太慢; D. Ag^+ 离子容易水解。
9. 在螯合萃取体系中, 当水相的 H^+ 浓度越大时, 其萃取效率(D)。
- A. 取决于萃取常数; B. 越高; C. 取决于萃取剂的浓度; D. 越低。
10. 分离度的表达式为(A)。

$$A. R_s = \frac{2(t_{R_2} - t_{R_1})}{Y_1 + Y_2};$$

$$B. R_s = \frac{2(t_{R_1} - t_{R_2})}{Y_1 + Y_2};$$

$$C. R_s = \frac{t_{R_2} - t_{R_1}}{2(Y_1 + Y_2)};$$

$$D. R_s = \frac{2(t_{R_2} + t_{R_1})}{Y_1 - Y_2}.$$

二、填空题(每空 0.5 分, 共 10 分)

1. 要完成一项定量分析工作, 通常包括 取样、试样的分解、测定、计算分析结果 四个步骤。
2. 系统误差包括 方法误差、仪器和试剂误差、操作误差 和 主观误差 等。系统误差的特点是 具有单向性。
3. 在络合滴定中, 为了定量地处理络合平衡, 引入了 α_Y 、 α_M 、 α_{MY} 三个副反应系数, 它们分别表示由 H^+ 或酸效应、辅助络合剂 和 络合物形成酸式或碱式络合物 对主反应的影响程度。
4. 用碘量法测定铜合金中的铜时, I^- 既是 还原剂(Cu^{2+}) 剂, 又是 沉淀剂(CuI) 剂, 还是 络合剂($I_2 \rightarrow I_3^-$) 剂。
5. 光度分析中, 酸度不仅影响显色剂的 平衡浓度 和 颜色, 且影响 络合物 的组成, 所以应作 A—pH 曲线, 找出合适的 pH 范围。
6. 在一定的置信度下, 以平均值 \bar{x} 为中心, 包括总体平均值 μ 的范围表达式为 $\mu = \bar{x} \pm \frac{t_{\alpha, f} \cdot s}{\sqrt{n}}$ 。

三、计算题(共 30 分)

1. (8 分) 已知 Na_2CO_3 、 $NaHCO_3$ 混合溶液的 pH=10.55, 取其 25.00 mL, 用 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 滴定。当 pH=5.50 时, 消耗 HCl 23.00 mL, 求 Na_2CO_3 和 $NaHCO_3$ 的浓度。已知 $pK_{a1}=6.38$, $pK_{a2}=10.25$ 。
解: 设 Na_2CO_3 的浓度为 c_1 , $NaHCO_3$ 为 c_2 , $c_1 + c_2 = c_3$, Na_2CO_3 与 $NaHCO_3$ 组成了缓冲溶液

$$\text{pH} = pK_{a2} + \lg \frac{c_1}{c_2} = 10.25 + \lg \frac{c_1}{c_2} \quad (1)$$

$$10.55 = 10.25 + \lg \frac{c_1}{c_2}, c_1 = 2c_2$$

滴至 pH=5.50 时, CO_3^{2-} 全部转变为 HCO_3^- , 还有部分转变为 H_2CO_3 , 转变为 H_2CO_3 的量可用分布分数来计算:

$$c_{\text{HCl}} \times V_{\text{HCl}} = c_1 \times V_{\text{混}} + (c_1 + c_2) \times \delta_{\text{H}_2\text{CO}_3} \times V_{\text{混}}$$

$$0.1000 \times 23.00 = c_1 \times 25.00 + (c_1 + c_2) \times \delta_{\text{H}_2\text{CO}_3} \times 25.00 \quad (2)$$

$$\delta_{\text{H}_2\text{CO}_3} = \frac{10^{-5.50 \times 2}}{10^{-5.50 \times 2} + 10^{-5.50} \times 10^{-6.38} + 10^{-6.38} \times 10^{-10.25}} = 0.88$$

$$2.3 = 2 \times 25.00 c_2 + (c_1 + 2c_2) \times 0.88 \times 25.00$$

由(1)和(2)解得: $c_1 = 0.03966 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$$c_2 = 0.01983 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

2. (7 分) 忽略水解效应, 在 pH 10.0 时用 $0.02000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ EDTA 滴定等浓度的 M^{n+} , 设终点 pM_{ep}

与化学计量点 pM_{sp} 之差 $\Delta pM = \pm 0.2$, 欲要求滴定误差 $TE \leq 0.1\%$, 那么 M^{n+} 离子能够被准确滴定的 K_{MY} 应为多少? (pH 10.0, $\lg \alpha_{Y(H)} = 0.45$)

解: 根据林邦(Ringbom)公式

$$TE = \frac{10^{\Delta pM} - 10^{-\Delta pM}}{\sqrt{K'_{MY} \times c_M^{sp}}} \times 100\%$$

$$TE = \frac{10^{0.2} - 10^{-0.2}}{\sqrt{K'_{MY} \times 0.02000/2}} \times 100\% \leq 0.1\%$$

$$\frac{(10^{0.2} - 10^{-0.2})^2}{K'_{MY} \times 0.02000/2} \times 100\% \leq (0.001)^2$$

$$K'_{MY} \geq 9.1 \times 10^7, \quad pK'_{MY} = 7.96$$

当 $\Delta pM = \pm 0.2$, $TE \leq 0.1\%$ 时, $\lg K'_{MY} c_M^{sp} \geq 6$

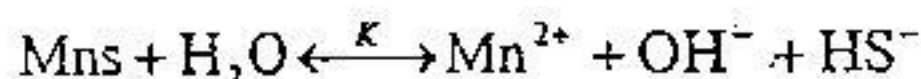
所以 $\lg K'_{MY} = \lg K_{MY} - \lg \alpha_{Y(H)}$, $\lg K_{MY} = \lg K'_{MY} - \lg \alpha_{Y(H)} = 7.96 - 0.45 = 7.51$

$$K_{MY} \geq 3.23 \times 10^7$$

3. (8分) 若将酚酞加入到 MnS 的纯水溶液中, 此时会观察到什么现象? 试通过计算予以解释。

(已知: MnS $K_{sp} = 2 \times 10^{-10}$; H_2S $K_{a1} = 1.3 \times 10^{-7}$, $K_{a2} = 7.1 \times 10^{-15}$)

解: MnS 溶解时的总反应为



由沉淀平衡可知

$$[Mn^{2+}] = s, \quad [OH^-] = s, \quad [HS^-] = s$$

设沉淀平衡常数为 K , 则

$$\begin{aligned} K &= [Mn^{2+}][OH^-][HS^-] \\ &= \frac{K_{sp}}{[S^{2-}]} \times [OH^-] \times \frac{[H^+][S^{2-}]}{K_{a2}} \\ &= \frac{K_{sp} \cdot K_w}{K_{a2}} = \frac{2.0 \times 10^{-10} \times 1 \times 10^{-14}}{7.1 \times 10^{-15}} \\ &= 2.8 \times 10^{-10} \end{aligned}$$

根据平衡关系可知

$$K = [Mn^{2+}][OH^-][HS^-] = s^3$$

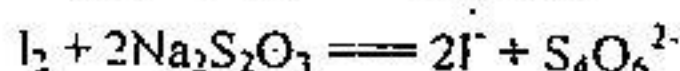
故

$$s = \sqrt[3]{2.8 \times 10^{-10}} = 6.5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

因为 $[OH^-] = 6.5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 所以 $pOH = 3.19$, $pH = 10.81$, 溶液应呈红色。

4. (7分) 试剂厂生产 $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 试剂, 国家规定二级品含量不低于 99.0%, 三级品含量不少于 98.0%。为了检验质量, 称取 0.5000g 样品, 溶于水, 加 3mL HCl 和 2g KI, 最后用 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} Na_2S_2O_3$ 标准溶液滴定, 用去 18.17 mL, 问该试剂属于哪一级?

解: 有关反应和滴定反应如下:



由上述反应可知, 1mol $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 1mol Fe^{3+} 1mol $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

亦即: $n_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = n_{\text{Fe}^{3+}} = n_{\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}$

故

$$\begin{aligned} \text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \% &= \frac{0.1000 \times 18.17 \times \frac{1}{1000} \times M_{\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}}{0.5000} \times 100\% \\ &= \frac{0.1000 \times 18.17 \times \frac{1}{1000} \times 270.30}{0.5000} \times 100\% \\ &= 98.23\% \end{aligned}$$

由于含量 < 99.0%, 属于三极品。

四、推导题(5分)

试设计一使用分光光度法测定酸碱指示剂甲基橙(HMO)离解常数 K_a 的方法, 并推导出相关公式。

解: 甲基橙是有机弱酸, 它的酸型和碱型具有不同的颜色, $c = [\text{HMO}] + [\text{MO}^-]$, 根据朗伯-比尔定律, 设 $b = 1\text{cm}$,

$$\begin{aligned} A &= A'_{\text{HMO}} + A'_{\text{MO}^-} = \epsilon_{\text{HMO}} b [\text{HMO}] + \epsilon_{\text{MO}^-} b [\text{MO}^-] \\ &= \frac{\epsilon_{\text{HMO}} [\text{H}^+]}{K_a + [\text{H}^+]} \cdot c + \frac{\epsilon_{\text{MO}^-} \cdot K_a}{K_a + [\text{H}^+]} \cdot c \end{aligned}$$

令 $A_{\text{HMO}} = \epsilon_{\text{HMO}} \times c_{\text{HMO}}$, $A_{\text{MO}^-} = \epsilon_{\text{MO}^-} \times c_{\text{MO}^-}$, 代入上式并整理, 得

$$A = \frac{A_{\text{HMO}} [\text{H}^+] + A_{\text{MO}^-} K_a}{K_a + [\text{H}^+]}, \text{p}K_a = \lg \frac{A - A_{\text{MO}^-}}{A_{\text{HMO}} - A} + \text{pH}$$

式中 c 为甲基橙的分析浓度, A 为甲基橙溶液的吸光度, A_{HMO} 为甲基橙全部以酸型(HMO)存在时的吸光度, A_{MO^-} 为甲基橙全部以碱型(MO⁻)存在时的吸光度, 此时, $c = c_{\text{MO}^-} = c_{\text{HMO}}$, 维持溶液中甲基橙的分析浓度 c 和离子强度不变, 改变溶液的 pH 值, 绘制吸收曲线。在最大吸收波长 λ_{max} 处, 最高曲线为纯酸型(HMO)的吸收曲线, 最低曲线为纯碱型(MO⁻)的吸收曲线。其它曲线为酸型、碱型共存时溶液的吸收曲线, 它们的形状与溶液的 pH 值有关。

用代数法

$$\text{p}K_a = \lg \frac{A - A_{\text{MO}^-}}{A_{\text{HMO}} - A} + \text{pH}$$

或作图法

$$\lg \frac{A - A_{\text{MO}^-}}{A_{\text{HMO}} - A} = -\text{pH} + \text{p}K_a$$

以 $\lg \frac{A - A_{\text{MO}^-}}{A_{\text{HMO}} - A}$ 对 pH 作图, 当 $\lg \frac{A - A_{\text{MO}^-}}{A_{\text{HMO}} - A} = 0$ 时, 直线与 pH 轴的交点 pH 值即为 $\text{p}K_a$ 值。