

兰州大学 2010 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。

初试科目代码：813 初试科目名称：分析化学和物理化学(分析化学)

选择题 (每题 1 分, 共 5 分)

- pH=10.80 的碱性溶液中 $[H^+]$ 的有效数字的位数为 (C)。
 A 四位, B 三位, C 二位, D 由酸度计的精度确定。
 下列关于 EDTA 与 M 形成的络合物性质叙述错误的是 (D)。

- A 它们的络合比为 $[M]:[EDTA]=1:1$,
 B 它们一般易溶于水,
 C 它们的稳定性很高,
 D 它们的分子中一般含有若干个五元环或六元环。

下列关于条件电位 E°' 叙述正确的是 (D)。

- A 当 T、I 一定时, E°' 是一个定值,
 B 当 I、 α 一定时, E°' 是一个定值,
 C 当 T、 α 一定时, E°' 是一个定值,
 D 用 E°' 代替 E° 更符合实际情况。

下列关于“陈化”叙述错误的是 (D)。

- A 晶型沉淀经过“陈化”可提高其纯度,
 B 硫酸钡沉淀经过“陈化”可使其晶体颗粒粗大完整,
 C 加热和搅拌可以缩短“陈化”时间,
 D “陈化”可使“沉淀形式”方便地转化为“称量形式”。

下列电对为对称电对的是 (B)。

- A $H_2O_2 + 2e = 2OH^-$, B $Fe^{3+} + e = Fe^{2+}$,
 C $Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e = 2Cr^{3+} + 7H_2O$, D $I_3^- + 2e = 3I^-$ 。

填空题 (每空 1 分, 共 10 分)

- 在分析化学中, 根据滴定的所依据的化学反应类型可将滴定分析法为 酸碱滴定法、氧化还原滴定法、络合滴定法 和 沉淀滴定法 四类。
- 用指示剂确定终点时, 浓度为 c mol/L、酸度常数为 K_b 的一元弱酸被强碱准确滴定的条件为 $c \cdot K_b \geq 10^{-8}$ 。
- 氧化还原滴定预处理的目的是 将待测物转化为一定的价态和形式以便准确滴定。
- 用 K_2CrO_4 作指示剂的银量法称为 莫尔法, 当有铵盐存在, 为保证滴定结果的准确度应将 pH 控制在 6.5 ~ 8.5。
- 在液-液萃取分离法中, 分配定律的表达式为 $\frac{C_o}{C_w}$, 该定律适用于 有机相和水相。

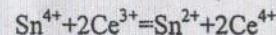
答案在试题上无效。

三 计算题 (共 40 分)

1. (10 分) 用 0.1000 mol/L NaOH 滴定一元弱酸 HB 溶液, 当加入 NaOH 溶液 12.00 mL 时, 溶液的 pH=4.20; 滴定至化学计量点时, 共消耗此 NaOH 溶液 24.30 mL。求弱酸 HB 的 K_a 。

2. (10 分) pH=5.0 时, 以浓度为 0.02000 mol/L 的 EDTA 滴定等浓度的 Cu^{2+} 溶液, 试计算用 PAN 作指示剂时的终点误差。已知 $lgK_{CuY}=18.8$, pH=5.0 时 $lg\alpha_{Y(OH)}=6.6$, $lgK_{Cu-PAN}=8.8$ 。

3. (10 分) 计算下述反应的平衡常数和化学计量点时反应进行的完全程度:



$$(E_{Sn^{4+}/Sn^{2+}}^\circ = 0.15V, E_{Ce^{4+}/Ce^{3+}}^\circ = 1.61V)$$

4. (10 分) 用对硝基偶氮氯磷作显色剂测定 20.0 $\mu g/25mL$ 的 Pt^{2+} 溶液, 在 $\lambda=635 nm$ 处用 1.0 cm 吸收池测得吸光度为 0.150, 求摩尔吸光系数和桑德尔灵敏度。(Pt 的原子量 195.08)

四 证明题 (5 分)

不考虑水解效应的影响, 试证明 CaF_2 在 HCl 溶液中溶解度 s 的计算公式为:

$$s = 3 \sqrt{\frac{K_{sp}}{4\delta_F^2}}$$

兰州大学 2010 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

初试科目代码：813 初试科目名称：分析化学和物理化学（物化部分）

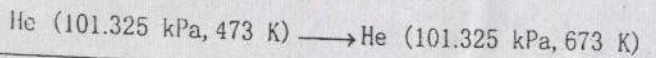
有关常数与注意事项

- 带计算器；
- 有关常数
 P^\ominus 为标准压力，为 101325 Pa
 玻耳兹曼常数 $k=1.38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$

一. 填空（共 30 分，每空 2 分，请将答案答在规定的答题纸上）

- 室温下， $5p^\ominus$ 理想气体绝热节流膨胀至 p^\ominus 的过程，则 $\Delta H (=) 0$
- 1mol 单原子理想气体经绝热可逆压缩温度升高 10K，该过程 $\Delta S = (0)$
- 某一化学反应的热效应 $\Delta_r H_m^\ominus(298\text{K})$ 与 $\Delta_r H_m^\ominus(398\text{K})$ 相等，比较两个温度下反应的熵变，则 $\Delta_r S_m^\ominus(298\text{K}) (>) \Delta_r S_m^\ominus(398\text{K})$
- 0°C ， $1.5p^\ominus$ 下，水和冰的化学势的大小关系为 $u(\text{l}) (<) u(\text{s})$
- 25°C ， P^\ominus 下 1mol 的乙醇溶于 10mol 的水形成体积为 V 的溶液，其中乙醇的偏摩尔体积为 a ，则水的偏摩尔体积为 $(\frac{V-a}{10})$
- 乙烯蒸气压与温度的关系为：
 $\ln(p/\text{Pa}) = -1912\text{K}/T + 1.751\ln(T/\text{K}) - 1.929 \times 10^{-2}(T/\text{K}) + 12.26$ 则乙烯的汽化焓 $\Delta_{\text{vap}} H_m^\ominus$ 为 $(1.75T + 1.92 \times 10^2 T^{-2} + 1912)$
- 含有 Na^+ 、 K^+ 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 四种离子的水溶液，体系的组分数为 (5)
- 将 A、B 两种气体以 1:2 的比例封入一真空容器，反应 $\text{A}(\text{g}) + 2\text{B}(\text{g}) = \text{C}(\text{g})$ 在 500°C 的热力学平衡常数大于 300°C 的平衡常数，该反应为 (吸) 热反应。温度不变增加体系的总压，平衡向 (右) 移动
- 电池 $\text{Cu} | \text{Cu}^{2+}(a_2) || \text{Cu}^{2+}(a_1) | \text{Cu}$ 的标准电动势 $E^\ominus (\neq) 0$
- 当 P_1 为电极电解 NaCl，NaOH 稀溶液时，在阴极放出 (H_2)
- 对 $\text{A} + \text{B} = \text{C}$ 已知反应的速率常数为 1.2s^{-1} ，则该反应为 (零) 级反应
- 某一二级平行反应速率常数分别为 k_1 、 k_2 ，该反应表现速率常数为 $(k_1 + k_2)$
- $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶胶带负电，在电泳实验中向 (正) 极移动，此实验可测量胶体的 (ζ) 电势

二. (12 分) 计算 1mol He(理想气体) 在下列状态变化过程中的 $Q, W, \Delta U, \Delta H, \Delta S$ 和 ΔG

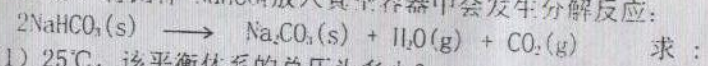


已知： $C_{v,m}[\text{He}(\text{g})] = (5/2)R$ ， 473K 时 $S_m^\ominus[\text{He}(\text{g})] = 135.1 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

三. (12 分) 在 300 K 时，液态 A 的蒸气压为 37.338 Pa ，液态 B 的蒸气压为 22.656 Pa ，当 2 mol A 和 2 mol B 混合后，液面上蒸气(压为 50.663 Pa ，在蒸气中 A 的摩尔分数为 0.60 ，假定蒸气为理想气体。

- 求溶液中 A 和 B 的活度及活度系数
- 混合 Gibbs 自由能 $\Delta_{\text{mix}} G$

四. (12 分) 将固体 NaHCO_3 放入真空容器中会发生分解反应：



- 25°C ，该平衡体系的总压为多少？
- 若平衡总压力为 101.325 kPa ，该体系的温度为多少？

已知下列数据 ($\Delta_r H_m^\ominus, S_m^\ominus$ 均为 298 K 时的数据)：

	$\text{NaHCO}_3(\text{s})$	$\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s})$	$\text{CO}_2(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$
$\Delta_r H_m^\ominus / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-947.7	-1130.9	-393.5	-241.8
$S_m^\ominus / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	102.1	136.6	213.6	188.7
$C_{v,m} / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	87.6	109.6	37.1	33.6

五. (12 分) 25°C ，反应 $\text{H}_2(\text{g}) + \text{Ag}_2\text{O}(\text{s}) = 2\text{Ag}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 的恒容热效应 $Q_V = -252.79 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，在 101.325 kPa ， 298 K 下，将上述反应体系构成一可逆原电池，则其电动势的温度系数为 $-5.044 \times 10^{-4} \text{ V} \cdot \text{K}^{-1}$ 求 $\text{Ag} | \text{Ag}_2\text{O} | \text{OH}^-$ 电极的 ϕ^\ominus (已知 25°C 时水的离子积 $K_w = 1 \times 10^{-14}$)

六. (12 分) 实验测得某二级反应的动力学数据如下：

温度 $t / ^\circ\text{C}$	694	757
起始压力 p / Pa	294	360
半衰期 / s	1520	212

求该反应的表现活化能 E_a 及 Arrhenius 公式中的指前因子 A