

中国科学院水生生物研究所 2005年 博 士研究生入学考试试题

考试科目： 分析化学

(答案必须写在答题纸上，写在试题上不给分，需用计算器)

一、填空题 (共 27 分)

1. 用 NaOH 标准溶液滴定 0.10mol/L 的 HCl-H₃PO₄ 混合液，可出现二个滴定突跃。第一个突跃为_____；第二个突跃为_____。(2分)
2. 蒸馏法测定铵盐中氮时，通常用饱和的硼酸溶液吸收，而不用 HAc 溶液吸收，理由是_____。若以硼酸为吸收液，吸收反应为_____，然后用_____作标准溶液进行滴定，滴定反应为_____，应使用的指示剂是_____。(4分)
3. 已标定出准确浓度的 NaOH 溶液，由于保存不当，吸收了空气中的少量 CO₂，如果用此 NaOH 标准溶液滴定 HAc 溶液，应使用的指示剂是_____。由于 CO₂ 的影响，HAc 的测定结果将_____ (偏大、偏小、不变)。若用它测定 HCl 和 NH₄Cl 的混合溶液中的 HCl 含量，应该用_____作指示剂，测定结果将_____。(3分)
4. 在 BaSO₄ 多相离子平衡系统中，如果加入 BaCl₂ 溶液，主要是_____效应，溶解度_____；如果加入 NaCl 溶液，主要是_____溶解度_____。(2分)
5. 测定自来水的总硬度是指水中_____总量。pH=10.0，以_____为缓冲溶液，用 EDTA 标准溶液滴定，以_____为指示剂，溶液颜色由_____色变为_____色为终点，滴完后，将三角瓶中废液倒入水池中，废液颜色有什么变化_____。(4分)
6. 某溶液在稀释前后，其透光率从 18%变化到 60%，则原溶液被稀释了_____倍。(3分)

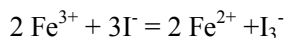
7. 用 EDTA 滴定 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} ，若溶液中存在少量 Al^{3+} 和 Fe^{3+} 对测定有干扰，消除干扰的方法是（ ）。（3分）
- (A) 加入 NaOH 沉淀 Al^{3+} 和 Fe^{3+}
 (B) 加入 NaF 掩蔽 Al^{3+} ，加 KCN 掩蔽 Fe^{3+}
 (C) 在酸性条件下，加入三乙醇胺，再调到碱性掩蔽 Al^{3+} 和 Fe^{3+}
 (D) 加抗坏血酸将 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} ，加 NaF 掩蔽 Al^{3+}
8. 浓度均为 1.0 mol/L 的 HCl 滴定 NaOH 溶液的突跃范围是 pH 为 3.3~10.7。当 HCl 和 NaOH 的浓度均改为 0.010 mol/L 时，其滴定突跃范围将_____。（3分）
9. 用纸色谱法分离 A、B 两物质时，得到 $R_{f(A)} = 0.32$ ， $R_{f(B)} = 0.70$ ，欲使 A、B 两物质分开后，两斑点中心距离为 4.0cm，那么滤纸条应截取_____cm。（3分）

三、简答题(每题 4 分，共 12 分)

1. 用银量法测定物质时，各应选哪种方法确定终点较为合适？
 (1) BaCl_2 ；(2) KCl ；(3) NH_4Cl ；(4) KSCN ；(5) $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaCl}$ ；(6) NaBr
2. 有人试图用酸碱滴定法来测定 NaAc 的含量，先加入一定量的标准盐酸溶液，然后用 NaOH 标准溶液返滴定过量的 HCl，这样操作是否正确？试述其理。已知 $K_{\text{aHAc}} = 10^{-4.74}$ 。
3. 简述凯氏 (Kjeldahl) 定氮法的基本测定过程。

四、计算题(1~5 题每题 8 分，6~8 题每题 7 分，共 61 分)

1. 某一元弱酸 (HA) 试样 1.250 g，加水 50.0 ml 使其溶解，然后用 0.09000 mol/L NaOH 标准溶液滴至化学计量点，用去 NaOH 溶液 41.20 ml。在滴定过程中发现，当加入 8.24 ml NaOH 溶液时，溶液的 pH 值为 4.30，求 (1) HA 的分子量；(2) HA 的 K_{a} ；(3) 计算化学计量点时的 pH 值；(4) 应选用何种指示剂？
2. 以 0.020 mol/L EDTA 滴定同浓度的 Zn^{2+} ，可采用以下两种方法。一是在 pH = 10.0 的氨性缓冲溶液中（其中游离氨的浓度为 0.20 mol/L），以 EBT 为指示剂；二是在 pH = 5.5 的六次甲基四胺缓冲溶液中，以二甲酚橙为指示剂。试通过计算终点误差进行比较和证明两种方法的可行性。已知 $\lg K_{\text{ZnY}} = 16.5$ ，pH = 10.0 时， $\lg \alpha_{\text{Y(H)}} = 0.45$ ， $\lg \alpha_{\text{Zn(OH)}} = 2.4$ ， $\text{pZn}_{\text{ep(EBT)}} = 12.2$ ， $\text{Zn}-\text{NH}_3$ 络合物的 $\lg \beta_1 \sim \lg \beta_4$ 分别为 2.37, 4.81, 7.31, 9.46；pH = 5.5 时， $\lg \alpha_{\text{Y(H)}} = 5.5$ ， $\text{pZn}_{\text{ep(XO)}} = 5.7$ 。
3. 计算在 1.0 mol/L HCl 溶液中，下述反应的条件平衡常数



您所下载的资料来源于 kaoyan.com 考研资料下载中心
 获取更多考研资料，请访问 <http://download.kaoyan.com>

当 20 ml 0.10 mol/L Fe^{3+} 与 20 ml 0.30 mol/L I^- 混合后，溶液中残留的 Fe^{3+} 还有百分之几？如何才能做到定量地测定 Fe^{3+} ？已知 $\varphi^{\ominus} \text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} = 0.68\text{V}$, $\varphi^{\ominus} \text{I}_3/\text{I}^- = 0.545\text{V}$ 。

- 4、在 30.00 ml AgNO_3 溶液中，加入 0.1100 g 纯 NaCl ，过量的 AgNO_3 需用 3.50 ml 0.07100 mol/L 的 KSCN 滴定至终点，计算 AgNO_3 溶液的浓度。假设在滴定过程中未采取措施以防止 AgCl 转化为 AgSCN ，则 AgNO_3 溶液的浓度又为多少，相对误差有多大。（滴定至终点时溶液的总体积为 50.00 ml, $K_{\text{sp}}(\text{AgCl}) = 1.8 \times 10^{-10}$, $K_{\text{sp}}(\text{AgSCN}) = 1.0 \times 10^{-12}$, NaCl 分子量为 58.44, $[\text{Fe}^{3+}] = 0.015 \text{ mol/L}$, 观察到明显的终点时 $[[\text{FeSCN}]^{2+}] = 6.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$, $K_{[\text{FeSCN}]^{2+}} = 138$ ）。
- 5、用普通光度法测得 $4.00 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ KMnO_4 溶液的透光率为 0.132。以此标准溶液作参比溶液，测得未知浓度的 KMnO_4 溶液的透光率为 0.50。计算未知溶液中 KMnO_4 的浓度。（假设二种方法测定所用比色皿的厚度相同）
- 6、在 $\text{CNH}_3 = 0.20 \text{ mol/L}$, $\text{CNH}_4^+ = 1.0 \text{ mol/L}$ 的氨性缓冲溶液中，若 Al^{3+} 和 Mg^{2+} 的起始浓度均为 $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ ，问此时能否将两离子定量分离？已知 $K_{\text{sp}}\text{Al}(\text{OH})_3 = 1.3 \times 10^{-33}$, $K_{\text{sp}}\text{Mg}(\text{OH})_2 = 1.8 \times 10^{-11}$, $K_{\text{b},\text{NH}_3} = 1.8 \times 10^{-5}$
- 7、某试剂的水溶液 40.0 ml，若希望将 99% 的有效成份萃取到 CHCl_3 中，（1）用等体积 CHCl_3 萃取一次时，分配比 D 为多大才能满足要求？（2）若用 40.0 ml CHCl_3 分二次萃取，每次 20.0 ml，则需 D 多大才能满足要求？
- 8、用邻苯二甲酸氢钾和二水合草酸标定 NaOH 溶液，所得结果如下（单位 mol/L）：
 - (1) 用邻苯二甲酸氢钾标定：0.09896, 0.09891, 0.09901, 0.09896;
 - (2) 用二水合草酸标定：0.09911, 0.09896, 0.09886, 0.09901, 0.09906
 当置信度为 95% 时，二种方法标定结果是否存在显著性差异？已知 $F_{0.05}(4,3) = 9.12$, $t_{0.05,7} = 2.36$