

9. pH=10.0的A、B两份氨性缓冲溶液中含有相同浓度 $\text{Cu}^{2+}$ 离子。A溶液中含有 $0.3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 游离 $\text{NH}_3$ ；B溶液中含有 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 游离 $\text{NH}_3$ 。下列叙述中正确的是

- (A) A、B两溶液中的 $\text{pCu}$ 相等 (B) A、B两溶液中的 $\text{pCu}'$ 相等  
(C) A、B两溶液中的 $\alpha_{\text{Cu}(\text{OH})}$ 不相等 (D) A、B两溶液中的 $\alpha_{\text{Cu}(\text{NH}_3)}$ 相等

10. 下列操作中正确的是

- (A) 用HCl滴定NaOH，以酚酞为指示剂，溶液呈粉红色为终点  
(B) 用NaOH滴定HCl，以酚酞为指示剂，溶液呈粉红色为终点  
(C) 用HCl滴定NaOH，以甲基红为指示剂，溶液呈红色为终点  
(D) 用NaOH滴定HCl，以甲基红为指示剂，溶液呈橙色为终点

11. STM(扫描隧道显微镜)作为原子尺度分析和操纵的有力工具，其原理是基于

- (A) 扫描效应 (B) Auger 效应  
(C) 测不准原理 (D) 隧道效应

12. 欲取50.00mL溶液进行滴定，要求测定结果的相对误差 $\leq 0.1\%$ ，在下列量器中最宜选用

- (A) 50 mL 量筒 (B) 50 mL 移液管  
(C) 50 mL 滴定管 (D) 50 mL 容量瓶

13. 用 $0.1000 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  NaOH 滴定 25.00 mL  $0.1000 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  HCl，若以甲基橙为指示剂滴定至pH=4.0为终点，其终点误差 $E_t$

- (A) -0.2% (B) +0.2% (C) -0.1% (D) +0.1%

14. 分析未知组分样品时，如欲检验分析方法是否存在系统误差，应采用

- (A) 加入回收法 (B) 标准试样对照 (C) 空白试验 (D) 合成样品对照

15. 下列与误差有关的叙述，正确的组合是

- ① 随机误差是定量分析中主要的误差来源  
② 随机误差正负误差出现的几率相同  
③ 测量次数够多时，平均值即可视为真值  
④  $t$  分布曲线的面积与  $t$  值和测量次数均有关

- (A) ①和② (B) ①和③ (C) ②和③ (D) ②和④

16. 移取饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液50.00mL，用 $0.05000 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  HCl 标准溶液滴定，终点时，耗去20.00mL。由此得 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 沉淀的 $K_{\text{sp}}$ 为

- (A)  $1.6 \times 10^{-5}$  (B)  $8.0 \times 10^{-6}$  (C)  $2.0 \times 10^{-6}$  (D)  $4.0 \times 10^{-6}$

17. 可以用Mohr法直接测定的离子是

- (A)  $\text{Cl}^-$ 和 $\text{Br}^-$  (B)  $\text{Br}^-$ 和 $\text{I}^-$  (C)  $\text{I}^-$ 和 $\text{SCN}^-$  (D)  $\text{Br}^-$ 和 $\text{Ag}^+$

18. 某石灰石试样含CaO约30%，用重量法测定其含量时， $\text{Fe}^{3+}$ 将共沉淀。设 $\text{Fe}^{3+}$ 共沉淀的量为溶液中 $\text{Fe}^{3+}$ 含量的1%，则试样中 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 的质量分数应不超过下列何数值时，所产生的误差才能 $\leq 0.1\%$

- (A) 3% (B) 1% (C) 0.1% (D) 0.03%

# 2008 年硕士学位研究生入学考试试题

## 分析化学

所有试题答案写在答题纸上, 答案写在试卷上无效

### 一、选择题(每小题 2 分, 共 46 分)

1. 标定  $\text{KMnO}_4$  溶液的浓度, 宜选择的基准物是

- (A)  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$       (B)  $\text{Na}_2\text{SO}_3$       (C)  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$       (D)  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$

2. 欲分析出土的越王勾践剑的整体元素大约组成, 应采用

- (A) 滴定分析法      (B) 原子吸收光谱法  
(C) X 射线荧光分析法      (D) 高效液相色谱法

3. 标定  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  溶液浓度时所用的  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  中含有少量  $\text{SiO}_2$ , 将使标出的  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  浓度较实际浓度

- (A) 偏低      (B) 偏高      (C) 无影响      (D) 不能确定

4. 用 EDTA 滴定法测定  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$  含量时, 若溶液中含有少量  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$  离子, 欲消除其干扰, 最简便的方法是

- (A) 控制酸度法      (B) 沉淀隐蔽法      (C) 配位隐蔽法      (D) 离子交换法

5. 对于均相沉淀法, 下列说法的正确组合是

- ①使沉淀均匀、缓慢地析出      ②增大沉淀的定向速度, 减少沉淀聚集  
③生成颗粒粗大的沉淀      ④防止生成混晶共沉淀

- (A) ①和②      (B) ①和③      (C) ①、②和③      (D) ①、③和④

6. 下列实验操作中作法错误的是

- ①  $\text{AgNO}_3$  标准溶液装入棕色磨口瓶中保存  
②  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  标定  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  时, 反应溶液置于明亮滴定台上放置 5min. 使生成  $\text{I}_2$  反应完全  
③测定水的硬度时用自来水将锥形瓶冲洗干净, 准确移入水样备用  
④  $\text{NaOH}$  标准溶液保存在具有橡皮塞的瓶中

- (A) ①和②      (B) ②和③      (C) ①和④      (D) ②、③和④

7. 除去烧杯煮水后产生的水垢应选用

- (A)  $\text{NaOH}$       (B)  $\text{NH}_3$  水      (C)  $\text{H}_2\text{SO}_4$       (D)  $\text{HCl}$

8. 在氧化还原滴定中, 配制  $\text{Fe}^{2+}$  标准溶液时, 为防止  $\text{Fe}^{2+}$  被氧化, 应加入

- (A)  $\text{HCl}$       (B)  $\text{H}_3\text{PO}_4$       (C)  $\text{HF}$       (D) 金属铁

19. 在 pH=5.0 的六次甲基四胺缓冲溶液中,用 EDTA 滴定  $\text{Pb}^{2+}$ ,化学计量点后  $\text{pPb}$  的叙述中,正确的是

- (A) 与  $\lg K'(\text{PbY})$  和  $c(\text{Pb}^{2+})$  有关 (B) 只与  $\lg K'(\text{PbY})$  有关  
(C) 只与  $c(\text{Y})$  有关 (D) 只与  $c(\text{Pb}^{2+})$  有关

20. 今欲测定 pH $\approx$ 9 的溶液 pH 值, 下列溶液中适宜校正 pH 计的是

- (A)  $0.050 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  邻苯二甲酸氢钾溶液  
(B)  $0.025 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{KH}_2\text{PO}_4$ - $0.025 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{HPO}_4$  溶液  
(C)  $0.010 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  硼砂溶液  
(D)  $0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{NH}_3$ - $0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{NH}_4\text{Cl}$  溶液

21. 若以甲基橙为指示剂, 用 NaOH 标准溶液滴定  $\text{FeCl}_3$  溶液中的 HCl 时,  $\text{Fe}^{3+}$  将产生干扰。为消除  $\text{Fe}^{3+}$  的干扰, 直接测定 HCl, 应加入的试剂是

- (A) KCN (B) 三乙醇胺  
(C) EDTA 二钠盐(预先调节 pH=4.0) (D)  $\text{Zn}^{2+}$ -EDTA(预先调节 pH=4.0)

22. 用  $\text{KMnO}_4$  法测定某样品中  $\text{MnO}_2$  的含量时, 一般采用的滴定方式是

- (A) 直接滴定 (B) 返滴定 (C) 置换滴定 (D) 间接滴定

23. 测定水的硬度时, 配制 EDTA 溶液的蒸馏水中含有少量  $\text{Ca}^{2+}$  离子。在 pH=5.0 时, 用  $\text{Pb}^{2+}$  标准溶液标定 EDTA 溶液。在 pH=10.0 时, 用此 EDTA 标准溶液测定水的硬度。问对测定结果的影响是

- (A) 偏高 (B) 偏低 (C) 基本无影响 (D) 不能确定

## 二、填空题(共 18 分)

1. (本题 2 分) 分析硅酸盐中  $\text{MgO}$  含量时, 为使称量形式  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$  的质量乘以 100 即为试样中  $\text{MgO}$  的质量分数, 则应称取试样\_\_\_\_\_ g。

$[M_r(\text{MgO})=40.30, M_r(\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7)=222.6]$

2. (本题 2 分)  $0.050 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{SnCl}_2$  溶液 10 mL 与  $0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{FeCl}_3$  溶液 20 mL 相混合, 平衡时体系的电位是\_\_\_\_\_ V。[已知  $E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})=0.68 \text{ V}$ ,  $E^0(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+})=0.14 \text{ V}$ ]

3. (本题 2 分) 配位滴定中有时会使用 KCN 作掩蔽剂, 在将含 KCN 的废液倒入水槽前应加入\_\_\_\_\_, 使其生成稳定的配合物\_\_\_\_\_以防止污染环境。

4. (本题 2 分) 根据下表所给数据推断  $\text{pAg}$  (浓度均为  $0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )。

体系	$\text{pAg}$		
	化学计量点前 0.1%	化学计量点	化学计量点后 0.1%
$\text{AgNO}_3$ 滴定 $\text{NaCl}$	5.20	4.75	4.30
$\text{AgNO}_3$ 滴定 $\text{NaI}$		7.92	

5. (本题 2 分) 有一含  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{K}^+$  和  $\text{Li}^+$  均为  $0.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的  $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{HNO}_3$  溶液, 使其通过强酸型阳离子交换树脂, 然后以  $0.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{HNO}_3$  淋洗。推断洗脱液中出峰由前到



后的顺序是\_\_\_\_\_。(忽略  $\text{NO}_3^-$  对金属离子的络合作用)

6. (本题 3 分)用过量  $\text{BaCl}_2$  沉淀  $\text{SO}_4^{2-}$  时,溶液中含有少量  $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{Ac}^-$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$  等杂质,当沉淀完全后,扩散层中优先吸附的离子是\_\_\_\_\_,这是因为\_\_\_\_\_。

7. (本题 2 分) PAN 是常用的金属离子指示剂,可用于 EDTA 滴定  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$  等离子。PAN 使用时常常在滴定溶液中加入适量的有机溶剂,其作用是\_\_\_\_\_。

8. (本题 3 分)用 EDTA 置换法测定  $\text{Al}^{3+}$ ,测定过程中所涉及的几个反应式是:

- (1) \_\_\_\_\_  
 (2) \_\_\_\_\_  
 (3) \_\_\_\_\_

### 三、计算题(共 66 分)

1. (本题 12 分)已知某试样可能含有磷酸盐或它们的混合物,样品存在惰性杂质但不含能相互反应的成分。称取该试样 0.4150 克,用适量水溶解。以酚酞作指示剂,用  $0.1010 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  HCl 标准溶液滴定至无色时,滴定管读数为 16.50mL。再加入甲基橙指示剂,用此 HCl 继续滴定至终点时,滴定管读数为 42.10mL。问试样由何种成分组成? 计算所含成分的质量百分数。

(已知:  $M_r(\text{NaH}_2\text{PO}_4)=119.98$ ,  $M_r(\text{Na}_2\text{HPO}_4)=141.96$ ,  $M_r(\text{Na}_3\text{PO}_4)=163.94$ )

2. (本题 14 分)在 pH5.5 的缓冲溶液中,用  $0.020 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  EDTA 标准溶液滴定含有  $0.020 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的  $\text{Cd}^{2+}$  和  $\text{Mn}^{2+}$  混合溶液中的  $\text{Cd}^{2+}$ , 采用二甲酚橙为指示剂, 问

(1) 不加入掩蔽剂时, 能否准确滴定  $\text{Cd}^{2+}$ ?

(2) 在溶液中加入足量的固体  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  (假定保持 pH 值不变)掩蔽  $\text{Mn}^{2+}$ , 至平衡时溶液中草酸根游离浓度为  $10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , 能否准确滴定  $\text{Cd}^{2+}$ ? 计算滴定的终点误差。

( $\lg K_{\text{CdY}}=16.46$ ;  $\lg K_{\text{MnY}}=13.87$ ; pH=5.5 时,  $\lg \alpha_{\text{Y(H)}}=5.51$ , 二甲酚橙  $\text{pCd}_t=5.0$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}-\text{Mn}$   $\lg \beta_1=9.98$ ,  $\lg \beta_2=16.57$ ,  $\lg \beta_3=19.42$ ;  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}-\text{Cd}$   $\lg \beta_1=2.9$ ,  $\lg \beta_2=4.7$ )

3. (本题 10 分)两实验室 A 和 B 分析同一矿样中的 Si 含量。A 实验室得到 6 个数据如下 (%): 7.42, 7.63, 7.26, 7.35, 7.40, 7.45; B 实验室得到 5 个数据为 (%): 7.35, 7.48, 7.55, 7.50, 7.42。问两实验室间测定是否存在显著性差异? (置信度为 95%)

附表 F 值表(单侧,  $\alpha=0.05$ )

$f_{\downarrow} \backslash f_{\uparrow}$	3	4	5	6	7	8
3	9.28	9.12	9.01	8.94	8.89	8.85
4	6.59	6.39	6.26	6.16	6.09	6.04
5	5.41	5.19	5.05	4.95	4.88	4.82
6	4.76	4.53	4.39	4.28	4.21	4.15
7	4.35	4.12	3.97	3.87	3.79	3.73
8	4.07	3.84	3.69	3.58	3.50	3.44

$t_{\alpha, f} (\alpha=0.05)$

$f$	$t_{\alpha, f}$
6	2.45
7	2.36
8	2.31
9	2.26
10	2.23
11	2.20

4. (本题 10 分) 已知在  $\text{Ag}^+$ -乙二胺(用 L 表示)络合物的溶液中, 当  $[\text{AgL}] = [\text{AgL}_2]$  时,  $c(\text{L}) = 1.6 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。(1)试问  $[\text{Ag}^+]$  和  $c(\text{Ag}^+)$  分别是多少? (2)如果把银丝插入此溶液中, 试问此时条件电位  $[E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag})]$  和电极电位  $[E(\text{Ag}^+/\text{Ag})]$  分别是多少?  
[已知  $E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0.799 \text{ V}$ ;  $\text{Ag}^+$ -乙二胺络合物的  $\lg \beta_1, \lg \beta_2$  分别为 4.7, 7.7]
5. (本题 10 分) 有一含有 NaCl 和 NaBr 的试样, 称取 0.3550g, 溶解后用  $\text{AgNO}_3$  沉淀, 测得 NaCl 质量分数为 4.08%, NaBr 为 46.25%。若称取同样质量的试样, 用  $\text{AgNO}_3$  标准溶液滴定  $\text{Cl}^-$  和  $\text{Br}^-$  总量, 假定滴定体积在 25mL 左右, 此  $\text{AgNO}_3$  溶液浓度应为多少? [ $M_r(\text{NaCl}) = 58.44$ ,  $M_r(\text{NaBr}) = 102.9$ ]
6. (本题 10 分) 试导出螯合物萃取反应:  $\text{M}_{(\text{w})} + n\text{HL}_{(\text{o})} = \text{ML}_{n(\text{o})} + n\text{H}^+_{(\text{w})}$  的萃取平衡常数  $K_{\text{ex}}$  [用  $K_{\text{D}}(\text{ML}_n)$ ,  $K_{\text{D}}(\text{HL})$ ,  $\beta_n(\text{ML}_n)$ ,  $K_{\text{HL}}^{\text{H}}$  或  $K_{\text{a}}(\text{HL})$  表示]。

#### 四、设计和简答题(共 20 分)

1. (本题 5 分) 简述在沉淀滴定的 Fajans 法中, 指示剂的变色原理, 可举例说明之。
2. (本题 15 分) 用化学分析方法分析某镍合金钢中的 Ni 含量(含 Ni 10%左右, Fe 为主成分, 其它金属如 Cu、Cr、Al 等含量较低), 请设计分析方案并给出主要反应条件(包括重要试剂、实验步骤、实验条件和和结果计算)。

## 一、选择题(每小题 2 分, 共 50 分)

1D、2C、3B、4C、5C、6B、7D、8A、9B、10B、11D、12B、13A、14A、15D、  
16D、17A、18A、19C、20C、21D、22B、23A

## 二、填充题(共 18 分)

1.(2 分) 0.3621

2.(2 分) 0.68

3.(2 分)  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$

4.(2 分) 11.54, 4.30

5.(2 分)  $\text{Li}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$

6.(3 分)  $\text{NO}_3^-$ ; 因为吸附层优先吸附  $\text{Ba}^{2+}$ , 而  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  的溶解度最小, 所以吸附  $\text{NO}_3^-$

7.(2 分) 增大 PAN-M 溶解度, 使终点变色更敏锐

8.(3 分)  $1. \text{Al}^{3+} + \text{H}_2\text{Y}^{2-} = \text{AlY}^- + 2\text{H}^+$   $2. \text{AlY}^- + 6\text{F}^- + 2\text{H}^+ = \text{AlF}_6^{3-} + \text{H}_2\text{Y}^{2-}$   $3. \text{Zn}^{2+} + \text{H}_2\text{Y}^{2-} = \text{ZnY}^{2-} + 2\text{H}^+$

## 三、计算题(共 50 分)

1.(12 分)

解: (1) 因  $V_1 \neq V_2$ , 所以不可能是单一的物质。又因  $V_1 = 42.10 - 16.50 > V_2 = 16.50 > 0$ , 所以组成应为:  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  和  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ 。 2 分

$$(2) \text{Na}_3\text{PO}_4 \% = \frac{cV_2 M_{\text{Na}_3\text{PO}_4}}{10m_s} = \frac{0.1010 \times 16.50 \times 163.94}{1000 \times 0.4150} \times 100 = 65.83 \quad 5 \text{ 分}$$

$$(3) \text{Na}_2\text{HPO}_4 \% = \frac{c(V_1 - 2V_2) M_{\text{Na}_2\text{HPO}_4}}{10m_s} = \frac{0.1010 \times (42.10 - 2 \times 16.50) \times 141.96}{1000 \times 0.4150} \times 100$$

$$= 31.44 \quad 5 \text{ 分}$$

2.(14 分)

解: (1)  $\Delta \lg c K' = 16.46 - 13.87 < 6$  不能准确滴定 2 分

$$(2) \alpha_{\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})} = 1 + 10^{-4.0+9.98} + 10^{-8.0+16.57} + 10^{-12.0+19.42} = 10^{8.60}$$

$$\alpha_{\text{Y}(\text{Mn})} = 1 + K_{\text{MnY}}[\text{Mn}^{2+}] = 1 + 10^{13.87} \times 0.01 / 10^{8.60} = 10^{3.27} \quad 3 \text{ 分}$$

$$\alpha_{\text{Cd}(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})} = 1 + 10^{-4.0+2.9} + 10^{-8.0+4.7} = 10^{0.03} \quad 2 \text{ 分}$$

考试科目: 分析化学

第 1 页 共 3 页

$$\alpha_Y = \alpha_{Y(Mn)} + \alpha_{Y(H)} - 1 = 10^{5.51}$$

$$\lg K' = 16.46 - 5.51 - 0.03 - 2 = 8.92 > 6 \quad \text{能准确(选择)滴定} \quad 2 \text{ 分}$$

$$\log K_{CdY} = 16.46 - 5.51 - 0.03 = 10.92, \quad pCd_{sp}' = (10.92 + 2)/2 = 6.46 \quad 2 \text{ 分}$$

$$pCd_{ep}' = 5.0 - 0.03 = 4.97, \quad \Delta pM' = -1.49 \quad 1 \text{ 分}$$

$$E_t = -0.11\% \quad 2 \text{ 分}$$

3. (10 分)

$$(1) A \text{ 实验室: } n=6, \bar{x}=7.42, s=0.123 \quad 2 \text{ 分}$$

$$B \quad n=5, \bar{x}=7.46, s=0.077 \quad 2 \text{ 分}$$

$$(2) F = s_{大}^2 / s_{小}^2 = 0.123^2 / 0.077^2 = 2.55 < 4.95 \quad \text{精密度不存在显著性差异} \quad 2 \text{ 分}$$

$$s_{total} = 0.11 \quad 2 \text{ 分}$$

$$t_{0.05,9} = 0.60 < 2.26 \quad \text{不存在显著性差异} \quad 2 \text{ 分}$$

4. (10 分)

$$(1) [Ag^+] \beta_1 [L] = [Ag^+] \beta_2 [L]^2 \quad [L] = 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L} \quad \alpha_{Ag(L)} = 101 \quad 2 \text{ 分}$$

$$\bar{n} = 1.5$$

$$c(Ag^+) = \frac{c_L - [L]}{n} = 1.0 \times 10^{-2} \text{ (mol/L)} \quad 3 \text{ 分}$$

$$[Ag^+] = \frac{c(Ag^+)}{\alpha_{Ag(L)}} = 1.0 \times 10^{-4} \text{ (mol/L)}$$

$$(2) E^0(Ag^+/Ag) = E^0(Ag^+/Ag) - 0.059 \lg \alpha_{Ag(L)} = 0.68 \text{ V} \quad 3 \text{ 分}$$

$$E(Ag^+/Ag) = E^0(Ag^+/Ag) + 0.059 \lg c(Ag^+) = 0.56 \text{ V} \quad 2 \text{ 分}$$

5(10 分)

$$\frac{0.3650 \times 10.08\%}{58.44} + \frac{0.3650 \times 46.25\%}{102.9} = \frac{c \cdot 25}{1000} \quad 8 \text{ 分}$$

$$c = 0.091 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$6. (10 \text{ 分}) \quad K_{ex} = \frac{[ML_n]_{有} \cdot [H^+]_{水}^n}{[M]_{水} \cdot [HL]_{有}^n} \quad 3 \text{ 分}$$

分子分母同乘  $[ML_n]_{水}$ ,  $[HL]_{水}^n$ , 并将分子上  $[ML_n]$  用  $\beta_n(ML_n) \cdot [M]_{水} \cdot [L]_{水}^n$  表示, 分母中

$[HL]_{有}^n$  用  $(K^H(HL) \cdot [H^+] \cdot [L])^n$  表示, 分子分母同消去相同项后得到

$$K_{ex} = \frac{K_D(ML_n) \cdot \beta_n(ML_n)}{[K_D(HL) \cdot K^H(HL)]^n} \quad \text{或} \quad K_{ex} = \frac{K_D(ML_n) \cdot \beta_n(ML_n) \cdot K_a^n(HL)}{K_D^n(HL)} \quad 7 \text{ 分}$$



#### 四、设计和简答题(共 20 分)

1. (5 分)卤化银选择性地吸附构晶离子使沉淀表面带有电荷, 在化学计量点前后, 沉淀表面带不同电性的电荷。吸附指示剂在沉淀表面特定电荷时被吸附, 结构发生变化, 因而产生颜色的变化。
2. (15 分)采用重量法。样品用  $\text{HNO}_3$  溶解后, 在氨性溶液中加入酒石酸等掩蔽剂, 在热溶液条件下, 搅拌加入过量丁二酮肟作为沉淀剂, 得到红色沉淀物。沉淀经洗涤干净后, 烘干置于保干器中。称重, 得到质量。

$$\text{Ni}\% = m(\text{丁二酮肟-Ni}) \times \frac{Mr(\text{Ni})}{Mr(\text{丁二酮肟-Ni})} \times 100/m_s$$

其它合理的方法可酌情给分。