

# 中国科学院水生生物研究所 2006 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. 系统误差包括如下几方面误差\_\_\_\_、\_\_\_\_、\_\_\_\_、\_\_\_\_。系统误差的特点是\_\_\_\_，偶然误差的特点是\_\_\_\_。(3分)
2. 检验分析结果的平均值与标准值之间是否存在显著性差异，应当用\_\_\_\_；判断同一试样的两组测定结果的平均值之间是否存在显著性差异，应先用判断两组数据的\_\_\_\_有无显著性差异，再进一步用\_\_\_\_判断平均值间有无显著性差异。(4分)
3. 往试管中加入 2 mL 0.1 mol/L  $\text{MgCl}_2$  溶液，滴入数滴浓氨水，观察到有\_\_\_\_生成，再向试管中加入少量  $\text{NH}_4\text{Cl}$  固体摇动，则发生\_\_\_\_，最后一步离子方程式为\_\_\_\_。(3分)
4. 实验中常用  $\text{SCN}^-$  来鉴定  $\text{Co}^{2+}$ ，但若有  $\text{Fe}^{3+}$  存在，会生成\_\_\_\_色的\_\_\_\_，因而会干扰  $\text{Co}^{2+}$  的检出，可加入\_\_\_\_使  $\text{Fe}^{3+}$  生成\_\_\_\_，即将  $\text{Fe}^{3+}$ \_\_\_\_。(3分)
5. 若两电对在反应中的电子转移分别为 1 和 2，为使反应完全程度达到 99.9%，则两电对的条件电极电位差值应为\_\_\_\_。(3分)  
(A) 0.12 V (B) 0.18 V (C) 0.36 V (D) 0.72 V
6. 利用 0.1000 mol/L NaOH 标准溶液滴定等体积 0.1000 mol/L  $\text{NH}_4\text{Cl}$  和 0.1000 mol/L HCl 混合溶液中的 HCl 时，应选用的指示剂为\_\_\_\_。(2分)  
(A) 酚酞 (B) 甲基橙 (C) 百里酚酞 (D) 甲基红
7. 已知  $\text{H}_3\text{PO}_4$  的  $\text{PK}_{\text{a}1}$ 、 $\text{PK}_{\text{a}2}$ 、 $\text{PK}_{\text{a}3}$  分别为 2.12、7.20、12.36，当  $\text{H}_3\text{PO}_4$  溶液的  $\text{pH} = 3.0$  时，溶液中的主要存在型体为( )。(3分)  
(A)  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (B)  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  (C)  $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{PO}_4^-$  (D)  $\text{HPO}_4^{2-}$
8. 碘量法分析中所用的标准溶液为  $\text{I}_2$  和  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 。配制  $\text{I}_2$  溶液时，为了防止  $\text{I}_2$  的挥发，通常需加入\_\_\_\_使其生成\_\_\_\_。而配制  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  时需加入少量  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ，其作用是\_\_\_\_。(3分)
9. 某溶液的透光率为 26%，稀释一倍后其透光率为\_\_\_\_。(3分) (A) 13%

(B) 52%      (C) 42%      (D) 51%

## 二、简答题(每题 4 分, 共 12 分)

1. 常用于标定 HCl 的基准物质有  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  和  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 。如果保存不当, 会使标定结果产生什么影响? 在正常保存的情况下, 选择哪个更好?
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. 采用蒸馏法测定铵盐中氮的含量时, 通常用饱和的  $\text{H}_3\text{BO}_3$  溶液吸收, 而不用 HAc 溶液, 为什么?

## 三、计算题(1~5 题每题 8 分, 6~8 题每题 7 分, 共 61 分)

1. 用 0.2000 mol/L NaOH 溶液滴定 0.2000 mol/L HCl 与 0.0200 mol/L HAc 的混合溶液中的 HCl, 问 (1) 化学计量点的 pH 值及化学计量点前 0.1% 时的 pH 值。(2) 若以甲基橙为指示剂, 滴定至 pH=4.0 时, 终点误差是多少? (已知 HAc 的  $K_{\text{a}}=1.8 \times 10^{-5}$ )
2. 控制 pH=5.5, 以 0.020 mol/L EDTA 滴定 0.20 mol/L  $\text{Mg}^{2+}$  和 0.020 mol/L  $\text{Zn}^{2+}$  混合溶液中的  $\text{Zn}^{2+}$ 。(1) 能否准确滴定  $\text{Zn}^{2+}$ ? (2) 计算化学计量点时的  $\text{Zn}^{2+}$  和  $\text{MgY}$  的浓度。(3) 若以二甲酚橙(XO)为指示剂, 终点误差是多少? 已知  $\lg K_{\text{ZnY}} = 16.5$ ,  $\lg K_{\text{MgY}} = 8.7$ , pH=5.5 时,  $\lg \alpha_{\text{Y(H)}} = 5.5$ ,  $\text{pZn}_{\text{ep(XO)}} = 5.7$ 。
3. 已知  $\varphi^{\ominus}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0.71\text{V}$ ,  $\varphi^{\ominus}_{\text{S/H}_2\text{S}} = 0.142\text{V}$ 。若向 0.100 mol/L  $\text{Fe}^{3+}$  和 0.250 mol/L HCl 混合溶液中通入  $\text{H}_2\text{S}$  气体使之达到平衡, 求此时溶液中  $\text{Fe}^{3+}$  的浓度 (饱和  $\text{H}_2\text{S}$  溶液浓度为 0.100 mol/L)。
4. 计算  $\text{BaSO}_4$  在 pH=10.0,  $C_{\text{EDTA}} = 0.010$  mol/L 的溶液中的溶解度。(  $K_{\text{sp}}(\text{BaSO}_4) = 1.1 \times 10^{-10}$ ,  $\lg \alpha_{\text{Y(H)}} = 0.45$ ,  $\lg K_{\text{BaY}} = 7.86$  )
5. 以试剂空白调节光度计透光率为 100%, 测得某试液的吸光度为 1.301, 假定光度计透光率读数误差  $\Delta T = 0.003$ , 光度测量的相对误差为多少? 若以 T=10% 的标准溶液作参比溶液, 该试液的透光率为多少? 此时测量的相对误差又是多少?
6. 向含有 0.250 mol/L NaCl 和 0.005 mol/L KBr 的混合溶液中缓慢滴加  $\text{AgNO}_3$  溶液。试问, (1) 先生成何种沉淀? (2)  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$  能否用分步沉淀的方法得到分离? (忽略加入  $\text{AgNO}_3$  溶液引起的体积变化)。已知  $K_{\text{spAgCl}} = 1.77 \times 10^{-10}$ ,  $K_{\text{spAgBr}} = 5.35 \times 10^{-13}$
7. 已知分配比  $D = 99$ , 萃取 10 mg  $\text{Fe}^{3+}$  时, 用等体积溶剂萃取一次, 二次后, 分离出有机相, 再用等体积水洗一次, 将损失多少  $\text{Fe}^{3+}$ ?
8. 用新老两种方法测定某果汁中果汁的质量分数, 结果如下:  
 (1) 新方法:  $\bar{x}_1 = 42.34\%$ 、 $S = 0.10\%$ 、 $n_1 = 5$ ;  
 (2) 老方法:  $\bar{x}_2 = 42.22\%$ 、 $S = 0.12\%$ 、 $n_2 = 4$ ;  
 试判断当置信度为 95% 时, 两种方法有无显著性差异? 已知  $F_{0.05}(4,3) = 6.59$ ,  $t_{0.05,7} = 2.37$

