

2013 年硕士学位研究生入学考试试题

科目代码: 814

科目名称: 分析化学

满分: 150 分

注意: ①认真阅读答题纸上的注意事项; ②所有答案必须写在答题纸上, 写在本题纸或草稿纸上均无效; ③本试题纸须随答题纸一起装入试题袋中交回!

一、单项选择题 (本大题共 10 小题, 每小题 2 分, 共 20 分)

- 下列各数中有效数字位数为四位的是 ()。
 - A. $\omega_{\text{CaO}}=25.30\%$;
 - B. $[\text{H}^+]=0.0235\text{mol/L}$;
 - C. $\text{pH}=10.46$;
 - D. 420kg 。
- 下列多元酸或混合酸中, 用 NaOH 滴定出现两个突跃的是 ()。
 - A. $\text{H}_2\text{S}(\text{K}_{a_1}=1.3\times 10^{-7}, \text{K}_{a_2}=7.1\times 10^{-15})$
 - B. $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4(\text{K}_{a_1}=5.9\times 10^{-2}, \text{K}_{a_2}=5.4\times 10^{-5})$
 - C. $\text{H}_3\text{PO}_4(\text{K}_{a_1}=7.6\times 10^{-3}, \text{K}_{a_2}=6.3\times 10^{-8}, \text{K}_{a_3}=4.4\times 10^{-13})$
 - D. HCl+一氯乙酸 (一氯乙酸的 $\text{K}_a=1.4\times 10^{-3}$)
- 标定 NaOH 溶液常用的基准物有 ()。
 - A. 无水 Na_2CO_3
 - B. 邻苯二甲酸氢钾
 - C. 硼砂
 - D. CaCO_3
- Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 共存时, 在 () 条件下, 不加掩蔽剂可用 EDTA 滴定 Ca^{2+} 。
 - A. $\text{pH}=5$
 - B. $\text{pH}=10$
 - C. $\text{pH}=12$
 - D. $\text{pH}=2$
- 测定 KBrO_3 含量的合适方法是 ()。
 - A. 酸碱滴定法
 - B. KMnO_4 法
 - C. EDTA 法
 - D. 碘量法
- 某有色溶液, 当用 1cm 吸收池时, 其透光率为 T, 若改用 2cm 吸收池时, 则透光率为 ()。
 - A. 2T
 - B. $2\lg T$
 - C. \sqrt{T}
 - D. T^2
- 用 NaOH 滴定草酸的滴定体系中应选用 () 为指示电极。
 - A. 玻璃电极
 - B. 甘汞电极
 - C. 银电极
 - D. 铂电极
- 在 1mol/L H_2SO_4 溶液中, 以 0.05mol/L Ce^{4+} 溶液滴定 0.05mol/L Fe^{2+} 溶液, 其化学计量点的电位为 1.06V, 则对此滴定最适宜的指示剂是 ()。
 - A. 硝基邻二氮菲-Fe(II) ($\varphi^0=1.25\text{V}$)
 - B. 邻二氮菲-Fe(II) ($\varphi^0=1.06\text{V}$)
 - C. 二苯胺磺酸钠 ($\varphi^0=0.84\text{V}$)
 - D. 二苯胺 ($\varphi^0=0.76\text{V}$)
- 氟化镧晶体膜离子选择性电极膜电位的产生是由于 ()。

- A. 氟离子进入晶体膜表面的晶格缺陷形成双电层结构
 - B. 氟离子在晶体膜表面氧化而传递电子
 - C. 氟离子穿透晶体膜使膜内外氟离子产生浓度差形成双电层结构
 - D. 氟离子在晶体膜表面进行离子交换和扩散形成双电层结构
10. 在氧化还原滴定中, 如果 $n_1=n_2=1$, 要使化学计量点时反应的完全程度达到 99.9%, 则两电对的条件电位至少应相差 ()
- A. 0.354V
 - B. 0.266V
 - C. 0.177V
 - D. 0.148V

二、填空题 (每空 1 分, 共 25 分)

- 在 1mol/L 硫酸溶液中以 $\text{Ce}^{4+}(\varphi^0=1.44\text{V})$ 标准溶液滴定 Fe^{2+} 溶液 ($\varphi^0=0.68\text{V}$), 化学计量点的电位 $\varphi_{\text{SP}}=$ _____ V, 滴定突跃的电位范围是 _____ V。
 - 在气相色谱中为改善宽沸程样品的分离常采用 _____ 的方法, 而在高效液相色谱中为改善组分性质差异较大样品的分离常采用 _____ 的方法。
 - 红外光谱属于 _____ 光谱。
 - 在 NMR 中, 影响化学位移 (δ) 的主要因素有 _____、_____、_____、_____。
 - 当用 60MHz 频率照射时, 发现某个待测氢核共振峰与 TMS 峰间的频率差为 430Hz, 则该吸收峰的化学位移为 _____。
 - 薄层色谱中常用的方法是 _____ 色谱法, 在分离极性强的物质时, 由于吸附剂对其吸附较 _____, 而在薄层板上移动速率较 _____, R_f 值 _____。
 - 在配位滴定法中, 单一离子测定的最高酸度和最低酸度限制主要是考虑 _____ 和 _____。
 - 原子吸收光谱中的共振跃迁是指 _____。
 - 标准溶液的配制包括 _____ 法和标定法。
 - 正己烷、正己醇、苯在反相液相色谱中洗脱的先后顺序为 _____、_____、_____。
 - 原子吸收分光光度法的定量分析方法主要包括 _____、_____。
 - 根据误差产生的原因及其性质的不同常分为 _____、_____。
- 三、简要回答下列问题 (第 1 小题 5 分, 其它各小题 6 分, 共 6 小题 35 分)
- 简述 pH 玻璃电极的作用原理。
 - 为什么原子吸收光谱法常采用峰值吸收而不应用积分吸收?
 - 何谓化学键合固定相? 它的突出优点是什么?
 - 何谓核磁共振中的自旋偶合和自旋裂分?
 - CO_2 有几种振动形式? 在红外光谱中能看到几个吸收峰? 为什么?
 - 紫外光谱中电子跃迁的类型有哪些?
- 四、计算题 (每小题 10 分, 共 5 小题 50 分)
- (10 分) 准确量取 30.00mL 弱酸 HA, 加水稀释至 100.0mL。在电池 (-) SHE | HA || SCE(+) 中, 以 0.1000mol/L NaOH 溶液滴定弱酸 HA 溶液。当酸 HA 被中和一半时, 电池电动势为 0.524V; 化学计量点时, 电池电动势为 0.749V。求: (1) 弱酸 HA 的电离常数 K_a ? (2) 原弱酸 HA 的浓度? (已知饱和甘汞电极的电位为 0.244V)
 - (10 分) 假设 Mg^{2+} 和 EDTA 的浓度皆为 10^{-2}mol/L , 在 $\text{pH}=6$ 时, 镁与 EDTA 配合物的条件稳定常数是多少 (不考虑羟基配位等副反应)? 并说明在此 pH 下能否用 EDTA 标准溶液滴定 Mg^{2+} 。如不能滴定, 求允许的最小 pH。(pH=6 时, $\lg \alpha_{\text{Y(H)}}=4.65, \lg \text{K}_{\text{MgY}}=8.69$; pH=9.5 时 $\lg \alpha_{\text{Y(H)}}=0.8$; pH=10.0 时 $\lg \alpha_{\text{Y(H)}}=0.45$)

3. (10分) 一含有 PbO 和 PbO₂ 的混合物, 用 KMnO₄ 法测定其含量。称取该样品 0.7340g, 加入 20.00mL 0.2500mol/L 草酸溶液, 将 PbO₂ 还原为 Pb²⁺, 然后用氨水中和溶液使全部 Pb²⁺ 成为 PbC₂O₄ 沉淀, 过滤后将溶液酸化, 用 KMnO₄ 标准溶液滴定, 用去 0.04000mol/L KMnO₄ 溶液 10.02 mL, 沉淀溶解于酸中后再用同一 KMnO₄ 标准溶液滴定, 用去 30.25 mL, 计算试样中 PbO 和 PbO₂ 的质量分数 ($M_{\text{PbO}} = 223.2, M_{\text{PbO}_2} = 239.6$)。

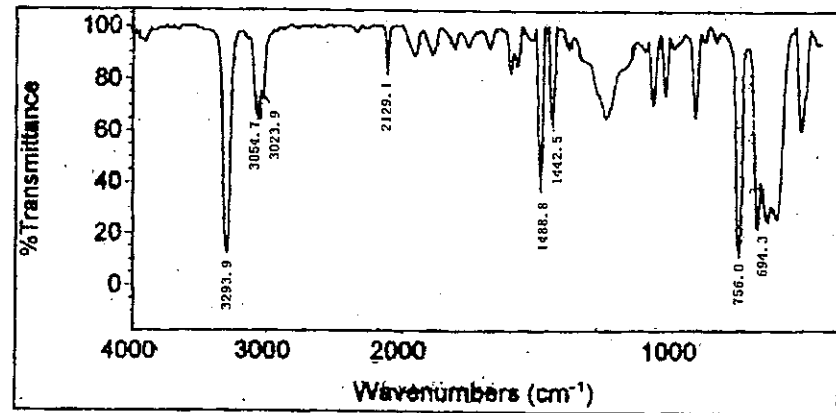
4. (10分) 某含铁约 0.2% 的试样, 用邻二氮菲亚铁光度法 ($\epsilon = 1.00 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) 测定。试样溶解后稀释至 100mL, 用 1cm 比色皿在 508nm 波长下测定吸光度。(1) 为使吸光度测量引起的浓度相对误差最小, 应称取试样多少克?

(2) 如果所使用的光度计透光度最适宜读数范围为 0.200 至 0.650, 测定溶液应控制的含铁的浓度范围为多少? (Fe 的原子量为 55.845)

5. (10分) 用 15cm 长 ODS 柱分离两个组分, 已知在实验条件下柱效 $n = 2.84 \times 10^4 \text{ m}^{-1}$, 用苯磺酸溶液测得死时间 $t_0 = 1.31 \text{ min}$, 测得 $t_{R_1} = 4.10$ 及 $t_{R_2} = 4.38$ 。求: (1) k_1, k_2, α, R ; (2) 若增加柱长至 30cm, 分离度可否达到 1.5?

五、谱图解析 (每小题 10 分, 共 2 小题 20 分)

1. 某未知化合物的分子式为 C₈H₆, 其红外光谱图如下,



(1) 化合物的不饱和度; (2) 对标出的红外吸收峰进行归属; (3) 写出该化合物可能的结构。

2. 化合物吗啉的结构式和核磁共振谱如下图, 试说明各峰的归属并加以解释。

