

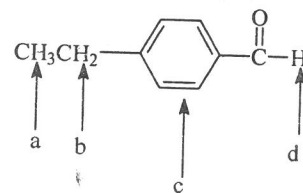
2015 年硕士学位研究生入学考试试题

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, 写在本试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!

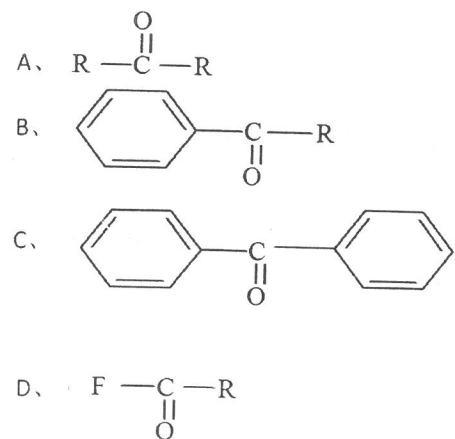
一、单项选择题 (每题 2 分, 共 20 分)

- 用 HCl 标准溶液滴定 NaOH、 Na_3AsO_4 (H_3AsO_4 的 $\text{p}K_{a1}=2, \text{p}K_{a2}=7, \text{p}K_{a3}=11$) 混合溶液, 在滴定曲线上可能出现的 pH 突跃有: ()
A、1 个 B、2 个 C、3 个 D、不能确定
- 在下列化合物中, 用字母标出的 4 种质子的化学位移值(δ) 从大到小的顺序

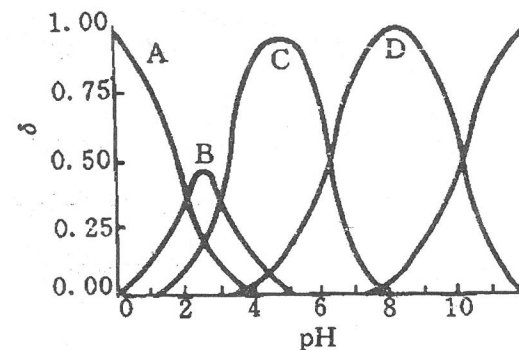


- 是 ()
A、dcba B、abcd C、dbca D、adbc

- 原子吸收线的多普勒变宽是基于 ()
A、原子的热运动 B、原子与其它种类气体粒子的碰撞
C、原子与同类气体粒子的碰撞 D、外部电场对原子的影响
- 欲配制 pH = 5.1 的缓冲溶液, 最好选择 ()
A、一氯乙酸 ($\text{p}K_a = 2.86$) B、氨水 ($\text{p}K_b = 4.74$)
C、六亚甲基四胺 ($\text{p}K_b = 8.85$) D、甲酸 ($\text{p}K_a = 3.74$)
- 关于气相色谱柱温的说法正确的是 ()
A、柱温直接影响分离效能和分析速 B、柱温与固定液的最高使用温度无关
C、采用较高柱温有利于提高分离度 D、柱温应高于混合物的平均沸点。
- 下列哪个化合物中羰基红外吸收峰的频率最高? ()



- EDTA 随 pH 变化的分布状况如下图所示。图中代表 H_2Y^{2-} 随 pH 变化的曲线是 ()



- KBrO_3 是强氧化剂, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 是强还原剂, 但在用 KBrO_3 标定 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 时, 不能采用它们之间的直接反应其原因是 ()
A、两电对的条件电极电位相差太小 B、可逆反应
C、反应不能定量进行 D、反应速率太慢
- 20.00 mL 的 $0.0500 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ EDTA 溶液相当于 Fe_2O_3 ($M=159.7 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) 的质量 (单位:mg) 为 ()
A、159.7 B、79.85 C、319.4 D、6.262
- 以 HCl 标准溶液滴定 A^{2-} ($c=0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{p}K_{b1}=4.0$, $\text{p}K_{b2}=10.0$), 选用的指示剂 $\text{p}K_{\text{HIn}}$ 为 ()
A、3.4 B、4.0 C、7.0 D、10.0

二、填空题 (每空 1 分, 共 25 分)

- 在 60MHz 和 300MHz 的核磁共振仪上测定同一化合物中同一氢原子的化学位移, 相对于 TMS, 两仪器上测得的化学位移 δ 是_____的 (填“相等”或“不相等”)。该氢原子与 TMS 的共振吸收频率差在两仪器上是_____的 (填“相等”或“不相等”)。
- 碘量法应用的指示剂是_____。直接碘量法是根据_____色的生成而间接碘量法是根据_____色的消失来判断滴定终点的。
- 常用分解试样的方法有: 溶解法、_____和_____。
- 将下列数据修约为四位有效数字: 53.6451 修约为_____, 0.67777 修约为_____; 下列数据有效数字的位数是: 1.60×10^{-5} _____位; $\text{pH}=10.85$ _____位。
- 在红外光谱中, 人们通常把 $4000\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$ 的区域叫做_____, 把 $1350\sim 650 \text{ cm}^{-1}$ 的区域叫做_____。
- 当 EDTA 和被测金属离子 M 的浓度均增大 10 倍时, pM 突跃增大_____个 pM 单位。
- 在气相色谱中, 为了改善宽沸程样品的分离, 常采用_____的方法。
- 在一定的测量温度下, 采用非极性固定液的气相色谱法分离有机化合物, _____的组分先流出色谱柱, _____的组分后流出色谱柱。

- 9、已知 $\varphi'_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0.68\text{V}$, $\varphi'_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}} = 1.44\text{V}$ 。当用 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 标准溶液滴定溶液中的 Fe^{2+} 时, 化学计量点时的电极电位为 _____ V, 电位突跃范围为 _____ V 至 _____ V。
- 10、用 EDTA 滴定金属离子 M 时只考虑酸效应, 则 pH 值越大, 配位滴定的突跃范围 _____。有时要加入掩蔽剂 (X) 掩蔽干扰离子 (N)。则掩蔽剂必须符合 $K_{\text{NX}} \gg K_{\text{NY}}$ 和 $K_{\text{MX}} \gg K_{\text{MY}}$ 以及掩蔽剂本身须无色。
- 11、测定原子吸收光谱时, 若空心阴极灯的灯电流过小会 _____, 若灯电流过大会 _____。

三、简答题 (共 35 分)

- (5 分) 液相色谱中, 提高色谱柱效率最有效的途径有哪些?
- (6 分) 傅立叶变换红外光谱仪与色散型红外光谱仪在原理上的主要区别是什么?
- (6 分) 紫外-可见分光光度测量相对误差较小的吸光度范围是多少? 为什么?
- (6 分) 写出浓度为 c 的 NaH_2PO_4 溶液的质子条件、物料平衡和电荷平衡。
- (6 分) 在滴定分析中若指示剂的变色点与化学计量点恰好相同, 能不能说明滴定误差就为零? 为什么?
- (6 分) 配位滴定所用的金属指示剂必须具备哪些条件?

四、计算题 (每题 10 分, 共 50 分)

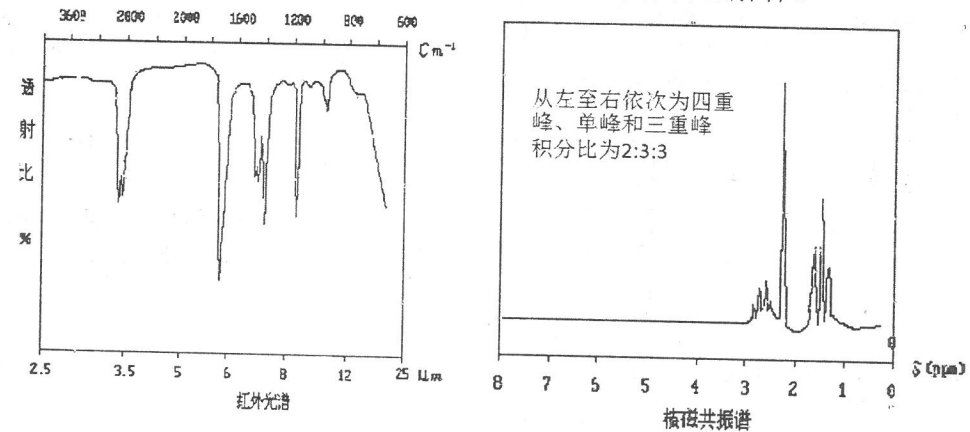
- 金属离子 M^{2+} 与配合剂 X 形成配合物 MX_3^- , 其它种类配合物的形成可以忽略。在 350nm 处 MX_3^- 强烈吸收, 溶液中其它物质的吸收可忽略不计。包含 0.000500 mol/L M^{2+} 和 0.200 mol/L X 的溶液, 在 350 nm 和 1.0 cm 比色皿中, 测得吸光度为 0.800; 另一溶液由 0.000500 mol/L M^{2+} 和 0.0250 mol/L X 组成, 在同样条件下测得吸光度为 0.640。设前一种溶液中所有 M^{2+} 均转化为配合物, 而在第二种溶液中并不如此, 试计算 MX_3^- 的稳定常数。
- 用原子吸收光谱法测定试液中的 Pb, 准确移取 50mL 试液 2 份, 用铅空心阴极灯在波长 283.3nm 处, 测得一份试液的吸光度为 0.325, 在另一份试液中加入浓度为 50.0mg/L 铅标准溶液 300 μL , 测得吸光度为 0.670。计算试液中铅的质量浓度 (g/L) 为多少?
- 用一根 2m 长的色谱柱将组分 A、B 分离, 实验结果如下:
空气保留时间 30 s A 峰保留时间 230 s
B 峰保留时间 250 s A、B 峰底宽均为 25 s
求: (1) 两峰的分度度 R; (2) 若将两峰完全分离, 柱长应该是多少?
- 25 $^\circ\text{C}$ 时, 下列电池的电动势为 0.672 V (忽略液接电位), 请计算弱酸 HA 的解离常数。饱和甘汞电极 (SCE) 的电极电位为 0.2438 V, 标准氢电极电位为 0.000 V。



- 5、称取 0.1034 g 硅酸盐试样, 用碱分解后, 使之成为可溶性硅酸, 在 HNO_3 介质中有 KCl, KF 存在下生成 K_2SiF_6 沉淀。沉淀经过滤、洗涤、中和游离酸等操作后, 再溶于热水中使之水解生成的 HF 用 0.1010 mol/L NaOH 标准溶液滴定以酚酞为指示剂, 计耗去 NaOH 16.84 mL。计算此硅酸盐试样中 SiO_2 的含量。(已知 SiO_2 的分子量为 60.08)
有关反应式如下:
 $\text{K}_2\text{SiF}_6 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SiO}_3 + 2\text{KF} + 4\text{HF}$
 $\text{HF} + \text{NaOH} = \text{NaF} + \text{H}_2\text{O}$

五、谱图解析题 (每题 10 分, 共 20 分)

- 1、某有机化合物分子式为 $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$, 它的红外光谱和氢谱如下图。试推定该化合物的结构, 并对氢谱数据以及部分红外特征峰作合理解释。



- 2、某有机化合物分子式为 $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_3$, 它的红外光谱和氢谱如下图。试推定该化合物的结构, 并对氢谱数据以及部分红外特征峰作合理解释。

