

# 河北大学 2011 年博士研究生入学考试试题

(套别: A)

学科、专业	研究方向	考试科目及科目代码	考试时间
分析化学		综合化学	

敬告: 务必将所答内容另写在答卷纸上!

## 第一部分 必答题 (60 分)

### 一、无机与分析化学 (20 分)

1. (10 分) 已知:  $E^\ominus (\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) = -0.23 \text{ V}$ ,  $E^\ominus (\text{Ag}^+/\text{Ag}) = +0.80 \text{ V}$

$E^\ominus (\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0.13 \text{ V}$ ,  $E^\ominus (\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = +0.34 \text{ V}$

写出下列电池的电池反应, 并求电动势, 判断该电池反应能否自发进行, 计算反应的平衡常数。

(+) (1)  $\text{Ag} \mid \text{Ag}^+ (0.050 \text{ mol/L}) \parallel \text{Ni}^{2+} (0.20 \text{ mol/L}) \mid \text{Ni} (-)$

(-) (2)  $\text{Pb} \mid \text{Pb}^{2+} (0.50 \text{ mol/L}) \parallel \text{Cu}^{2+} (0.30 \text{ mol/L}) \mid \text{Cu} (+)$

2. (10 分) 称取 0.2500 g 食品样品, 采用克氏 (kjeldahl) 定氮法测定食品中的蛋白质含量。蛋白质首先在  $\text{CuSO}_4$  催化下用浓  $\text{H}_2\text{SO}_4$  消化分解转化为  $\text{NH}_4^+$ , 然后加浓碱使  $\text{NH}_4^+$  转化为  $\text{NH}_3$ , 加热蒸馏, 用 20.00 mL 0.2 mol/L 的  $\text{H}_3\text{BO}_3$  溶液吸收, 以 0.1000 mol/L 的  $\text{HCl}$  溶液滴定至终点, 消耗 20.00 mL。

① 写出等量点时溶液的质子条件式;

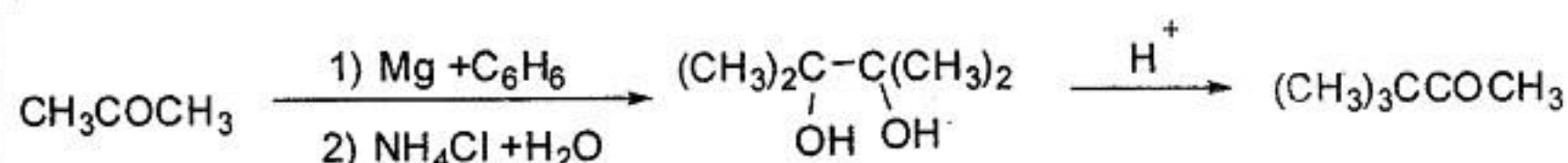
② 计算滴定至等量点时的 pH 值, 选择合适的指示剂;

③ 计算食品中蛋白质的含量。

(已知  $\text{NH}_3\text{H}_2\text{O}$  的  $\text{pK}_b = 4.75$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$  的  $\text{pK}_{a1} = 9.25$ , 蛋白质中将氮的质量换算为蛋白质的换算因数为 6.250, N 的原子量为 14.04)

### 二、解释下列实验结果 (15 分)

1. 由丙酮经过下列反应生成 1, 2-二醇和 3, 3-二甲基丁酮-2, 写出可能的历程。



2. Pinacol 重排中关键一步是碳原子上的一個基团向相邻正碳离子中心的迁移:



R 基团迁移能力的大小有下列顺序:  $p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4- > \text{C}_6\text{H}_5- > p\text{-Cl C}_6\text{H}_4- > \text{CH}_3$ ,



为什么?

3. 1,2-二苯基-1,2-二甲基-1,2-二醇的酸酐重排是由于苯基迁移引起的,而1,1-二苯基-2,2-二甲基-1,2-二醇的重排中发生迁移的是甲基而不是苯基,为什么?

### 三、物理化学(11分)

1. (6分) 一个变化是否自发,通常有三个判据,写出三个判据及适用条件。
2. (5分) 已知一个反应的各组分在给定温度范围内的摩尔等压热容和 298K 时的标准摩尔生成焓,如何求该在 350K 时该反应的标准摩尔焓变? 并写出相关公式。

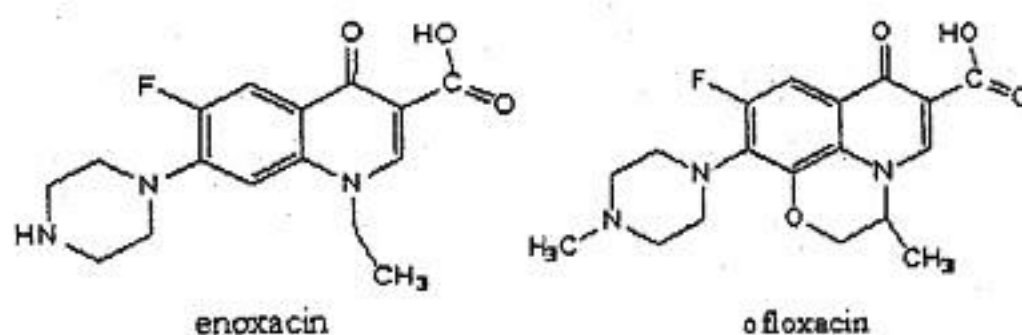
### 四、分离富集技术(14分)

1. (7分) 简述微波萃取的原理及其优势。
2. (7分) 简述加速溶剂萃取的原理及其突出优点。

## 第二部分 方向题(40分)(按报考方向答题)

### 五、分离科学与有机分析(40分)

1. (10分) 给出化学发光测定仪的结构图,说明化学发光法的分析原理和优缺点。
2. (10分) 试述离子交换树脂和表面活性剂的类型及其在分析化学中的应用
3. (10分) 氢键有哪几种类型? 分子烙印聚合物制备中氧氟沙星和依诺沙星在非极性溶剂中均可通过氢键吸附到丙烯酰胺单体上,可在哪些部位通过何种氢键结合?



4. (10分) 试述分子烙印技术的原理及应用。

### 五、分子发光与生化分析(40分)

1. (15分) 简述系统误差和随机误差的特性;在实验过程中如何减小随机误差和消除系统误差的影响。
2. (15分) 丙酮分子在紫外光照射时,其电子跃迁会有跃迁方式;阐明在非极



性溶剂和水溶剂中各种跃迁的吸收波长的变化趋势。

3. (10 分) 强心药托巴丁胺 ( $M_r=270$ ) 在 260nm 有最大吸收波长,  $\varepsilon=7.0\times 10^2\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。取一片该药溶于水定容为 2.0L, 用 1.0cm 吸收池于 260nm 测得吸光度为 0.687, 计算药片中含托巴丁胺的量 (g/片)。

### 五、色谱与分离科学 (40 分)

1. (10 分) 简述色谱分析中保留值定性的依据是什么? 如何提高保留值定性方法的可靠性?
2. (10 分) 试述色谱法在分析化学中的地位和作用。
3. (10 分) 比较高效液相色谱法与经典液相柱色谱法的异同点?
4. (10 分) 试述色谱分析前样品处理的必要性和重要性?

### 五、化学生物学与动力学分析 (40 分)

1. (10 分) 根据下列力常数  $k$  数据, 计算各化学键的振动频率 ( $\text{cm}^{-1}$ )。
 

(1) 乙烷 C-H 键,  $k=5.1\text{N}\cdot\text{cm}^{-1}$ ; (2) 乙炔 C-H 键,  $k=5.9\text{N}\cdot\text{cm}^{-1}$ ;  
 (3) 乙烷 C-C 键,  $k=4.5\text{N}\cdot\text{cm}^{-1}$ ; (4)  $\text{CH}_3\text{CN}$  中的  $\text{C}\equiv\text{N}$  键,  $k=17.5\text{N}\cdot\text{cm}^{-1}$

由所得计算值, 你认为可以说明一些什么问题?
2. (10 分) 影响化学反应速率的外因有那些? 他们是如何影响的?
3. (10 分) 电子跃迁有哪几种类型? 这些类型的跃迁各处于什么补偿范围?
4. (10 分) 用超声法研究异构化反应, 测定化合物转动异构化反应的弛豫时间为  $10^{-6}$  秒, 假如平衡时占优势的异构体的比例为 80%, 试测定占优势异构化反应的速率常数。

### 五、化学生物学与生化分析 (40 分)

1. (10 分) 简述高通量药物筛选和高内涵药物筛选的概念。
2. (10 分) 简述纳米技术在生物医学领域应用的研究现状
3. (10 分) 简述分子印迹技术用于中药分离的现状及其存在的问题
4. (10 分) 简述你如何认识纳米材料的生物安全性问题并设计一个方案进行研究。

本试题共 3 页。