

of 硕士学位研究生入学考试试题

考试科目: 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、填空题 (第 2、7 小题每空 1 分, 其余每空 2 分, 共 46 分)

- 常用于标定 HCl 溶液浓度的基准物质有 (1) 和 (2); 常用于标定 NaOH 溶液浓度的基准物质有 (3) 和 (4)。
- 定量分析过程通常包括 (5)、(6)、(7)、(8) 等主要步骤。
- 当用强碱滴定强酸时, 若碱和酸的浓度均增大 10 倍, 则化学计量点的 pH 值 (9)。
- 为了滴定下列混合酸 (碱), 各选择一种合适的指示剂:
 - 用 $0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液滴定 $0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ H_2SO_4 和 $1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HAc 混合溶液中的 H_2SO_4 , 选用 (10) 为指示剂。
 - 用 $0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 溶液滴定 $0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 和 $100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaAc 混合溶液中的 NaOH, 选用 (11) 为指示剂。
- 在含有碘石的氨性溶液中, 用 EDTA 滴定 Pb^{2+} 时, 酒石酸在这里的作用是 (12)。
- 已标定的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液在保存中吸收了少量的 CO_2 , 若用该“标准”溶液滴定 I_2 , 则在实际滴定中, 消耗的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 的量将 (13), 测得的 I_2 浓度 (14)。
- 沉淀滴定法中莫尔法的指示剂是 (15), 莫尔法测定 Cl^- 的终点颜色变化是 (16); 佛尔哈德法的指示剂是 (17), 滴定剂是 (18)。
- 其他条件相同, 理论塔板数增加 1 倍, 则两相邻峰的分度度将增加到 (19) 倍。
- 氟离子选择电极对氟离子具有较高的选择性是由于 F^- (20)。
- 只要柱温、固定相及流动相性质不变, 即使柱子内径、柱长、填充情况以及流动相有所变化, 衡量色谱柱对被分离组分保留能力的参数可以保持不变的是 (21)。
- 在 254 nm 时, 若溶液的百分透光率为 20%, 在此波长时的吸光度为 (22)。
- $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ 在近紫外区能发生 (23) 的跃迁, 它是由 (24) 发生的跃迁。
- 化学键的力常数越大, 原子的折合质量越小, 则化学键的振动频率 (25)。
- 在红外光谱中乙烯分子中的 C-H 对称伸缩振动 (26) 红外活性, 原因是 (27)。

二、选择题（每个选择 2 分，共 42 分）

1. 从精密度好就可判定分析结果可靠的前提是（ ）。
A. 随机误差小； B. 系统误差小； C. 平均偏差小； D. 相对偏差小。
2. NaOH 标准溶液因保存不当吸收了 CO_2 ，若以此 NaOH 标准溶液滴定 H_3PO_4 至第二个计量点，则 H_3PO_4 的分析结果将（ ）。
A. 偏高； B. 偏低； C. 无影响； D. 不能确定。
3. 用 EDTA 滴定 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 时，可用下列掩蔽剂掩蔽 Fe^{3+} 的是（ ）。
A. KCN 或抗坏血酸； B. 盐酸羟胺或三乙醇胺；
C. 三乙醇胺或 KCN； D. 盐酸羟胺或抗坏血酸。
4. 在 $\text{pH}=6.0$ 的缓冲溶液中，以 $0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ EDTA 标准溶液滴定等浓度的 Al^{3+} 离子，反应的 $\lg K_{\text{MY}}=16.30$ ，当 $\text{pH}=6.0$ 时， $\lg \alpha_{\text{Y(H)}}=4.65$ ，则该反应的 $\lg K'_{\text{MY}}$ 等于（ ）。
A. 4.65； B. 16.30； C. 11.65； D. 20.95。

5. 以 $K_2Cr_2O_7$ 标准溶液滴定 Fe^{2+} ，则 $25^\circ C$ 该反应的平衡常数为 ()，已知 $E^\circ_{Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}}=1.330V$ ， $E^\circ_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}=0.771V$ 。

- A. 8.0×10^{56} ; B. 0.8×10^{56} ; C. 56.0; D. 65.0。

6. 下列现象各属什么反应 (填 A, B, C, D)

(1) 用 $KMnO_4$ 滴定 Fe^{2+} 时 Cl^- 的氧化反应速率被加速 ()。

(2) 用 $KMnO_4$ 滴定 $C_2O_4^{2-}$ 时，红色的消失由慢到快 ()。

(3) Ag^+ 存在时， Mn^{2+} 被氧化为 MnO_4^- ()。

- A. 催化反应; B. 自动催化反应; C. 副反应; D. 诱导反应

7. 某酸碱指示剂的 $K_a(HIn)=1 \times 10^{-5}$ ，从理论上推算，其 pH 值变色范围是 ()。

- A. 4~5; B. 5~6; C. 4~6; D. 5~7。

8. 当电池处于平衡状态时，电池电动势等于 ()

- (A) 两个电极电位之差 (B) 零 (C) 不确定

9. IUPAC 规定标准氢电极的电极电位为 ()

- (A) 1.000V (B) 0.0000V (C) 未规定，应由实验确定

10. 色谱柱柱长增加，其他条件不变时，会发生变化的参数有 ()

- (A) 选择性 (B) 分离度 (C) 塔板高度

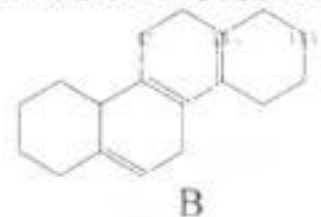
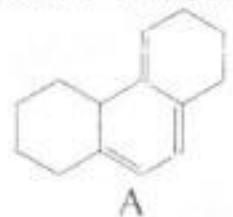
11. 如果固定相用量增加 1 倍，其他条件不变，样品的调整保留时间 ()

- (A) 不变 (B) 增大 1 倍 (C) 稍有增加

12. 为了研究成分复杂的废水中一有毒成分的含量变化规律，宜采用的色谱定量方法是 ()

- (A) 标准曲线法 (B) 归一化法 (C) 内标法

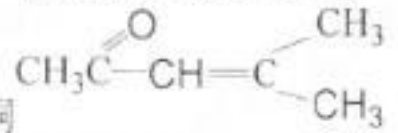
下述两个有机化合物 A 和 B 的最大吸收波长 λ_{\max} 符合该两化合物的为 ()



- (A) $\lambda_{\max}^A < \lambda_{\max}^B$ (B) $\lambda_{\max}^A = \lambda_{\max}^B$ (C) $\lambda_{\max}^A > \lambda_{\max}^B$

14. 测定纯金属钴中锰时，在酸性溶液中以 KIO_4 氧化 Mn^{2+} 成 MnO_4^- ，以分光光度法测定。若测定试样中锰时，其参比溶液为 ()

- (A) 蒸馏水 (B) 含 KIO_4 的试样溶液 (C) KIO_4 溶液 (D) 不含 KIO_4 的试样溶液



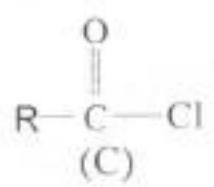
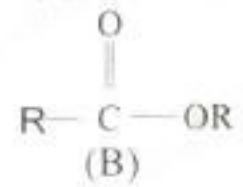
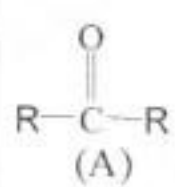
15. 在异丙叉丙酮 $\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ 中， $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁谱带，在下述哪一种溶剂中测定时，其最大吸收波长最长? ()

- (A) 水 (B) 甲醇 (C) 正己烷 (D) 氯仿

16. 在一定波长处，用 2.0cm 吸收池测得某试样的百分透光率为 61%，若改用 3.0cm 吸收池时，该试液的吸光度 A 为 ()

- (A) 0.14 (B) 0.32 (C) 0.43

17. 下列三种化合物 $\nu_{\text{C=O}}$ 振动吸收峰波数最大的是 ()，最小的是 ()。



18. 某化合物在紫外光区 204nm 处有一弱吸收带，在红外光谱的官能团区有如下吸收峰：3300 cm^{-1} —2500 cm^{-1} 宽而强的吸收，在 1710 cm^{-1} 处有强吸收，该化合物可能为 ()

(A) 醛

(B) 酮

(C) 羧酸

(D) 酯

三、简答题（每题 5 分，共 20 分）

1. 在酸碱滴定法中，常用的滴定剂是强酸或强碱还是弱酸或弱碱？为什么？

2. 配合物的稳定常数和条件稳定常数有何不同，为什么引用条件稳定常数？

3. 用气相色谱法分析苯中微量水，可选的固定相为哪一个？简述理由

(A) 分子筛 (B) 氧化铝 (C) 高分子多孔微球

4. 何为参比电极？它应具备什么特性？

四、计算（共 34 分）

1. 0.10 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 溶液和 0.20 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaAC 溶液直接混合，配制 pH=5.04 的缓冲溶液 500 ml，问需上述 HCl 和 NaAC 溶液各多少毫升？（HAC 的 $\text{Pka}=4.74$ ）（7 分）

2. 计算在 pH=5.00 的 0.10 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ AlY 溶液中，当游离 F 的浓度为 0.010 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时，络合物 AlY 的条件稳定常数是多少？结果说明了什么？已知 $\lg K_{\text{AlY}}=16.30$ ；pH=5.00 时，EDTA 的 $\lg \alpha_{\text{Y}(\text{H})}=6.45$ ； $\lg \alpha_{\text{Al}(\text{OH})}=9.95$ 。（6 分）

3. 称取苯酚试样 0.5005g, 用 NaOH 溶解后, 以水定容至 250.0mL, 移取 25.00mL 试液于碘量瓶中, 加入 $\text{KBrO}_3\text{-KBr}$ 标准溶液 25.00mL 及 HCl, 使苯酚溴化为三溴苯酚。加入 KI 溶液, 使过量的未起反应的 Br_2 还原并析出定量的碘, 用 $0.1008 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液滴定, 用去 15.05mL, 另取 25.00mL $\text{KBrO}_3\text{-KBr}$ 标准溶液, 加入 HCl 及 KI 溶液, 析出的碘用 $0.1008 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液滴定, 用去 40.20mL, 计算试样中含苯酚的质量分数。 $(M_{\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}}=94.11)$ (8 分)

4. 用内标法测定二甲苯氧化母液中的乙苯和二甲苯异构体, 该母液中含有杂质甲苯和甲酸等, 称取样品 0.2728g, 加入内标物正壬烷 0.0228g, 测得结果如下: (8 分)

组分	正壬烷	乙苯	对-二甲苯	间-二甲苯	邻-二甲苯
相对校正因子 f_i	1.02	0.970	1.00	0.960	0.980
峰面积/ cm^{-1}	0.890	0.741	0.906	1.42	0.880

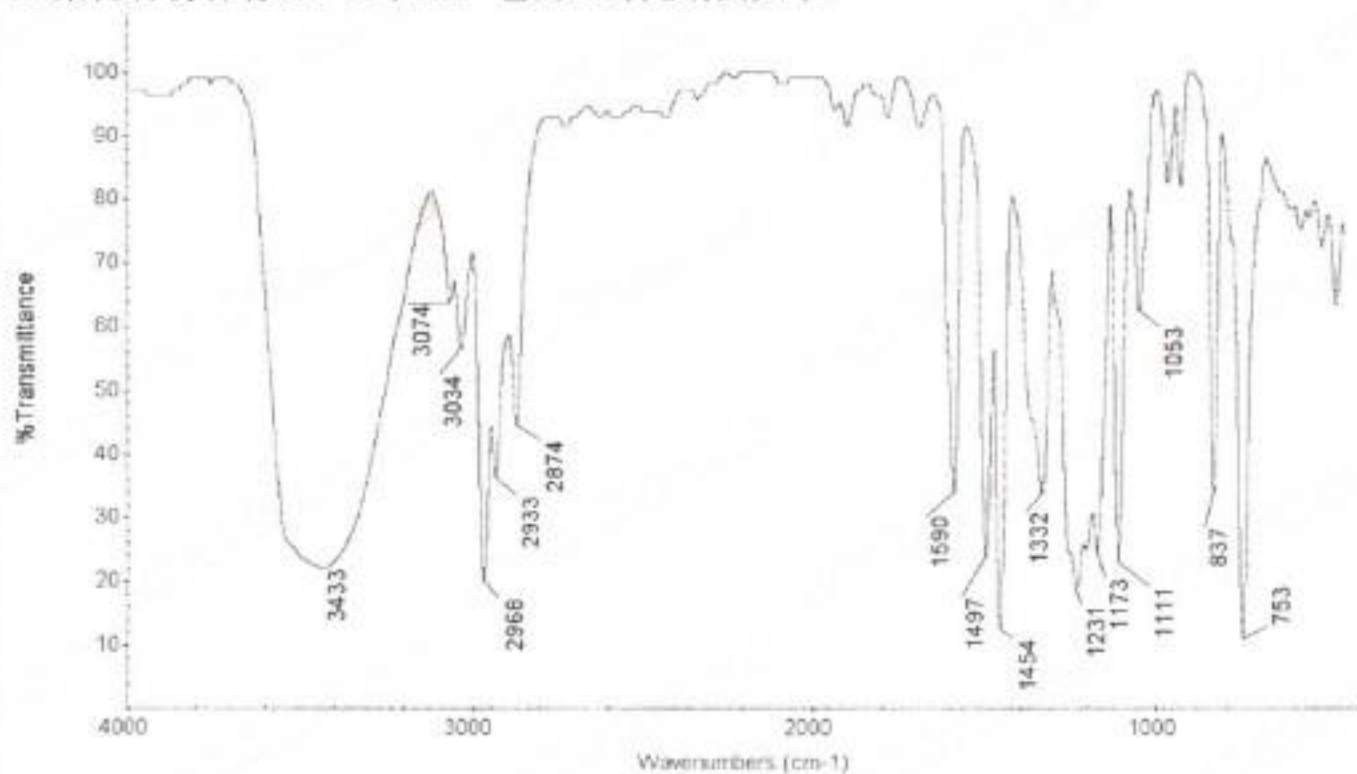
5. pH 玻璃电极与饱和甘汞电极组成如下测量电池

pH 玻璃电极 | H^+ (标准缓冲溶液或未知溶液) || SCE

298K 时测得 $\text{pH}=5.00$ 标准缓冲溶液的电池电动势为 0.218V。若用未知溶液代替标准缓冲溶液, 测得两未知 pH 溶液的电池电动势分别为 0.162V 和 0.252V, 试计算这两个未知溶液的 pH 值。(5 分)

五. 谱图解析 (8分)

1. 某化合物含有 C、H 和 O，它的红外光谱图如下，



回答下列问题并简要说明理由。

- (1) 它是芳香族还是脂肪族化合物?
- (2) 该化合物中是否存在累积双键或三键?
- (3) 它是否为醛或酸或酮类化合物? 若不是, 你推测是什么类型的化合物?