

河北大学 2006 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	

特别声明: 答案一律答在答题纸上, 答在本试卷纸上无效。

第一部分 必答题 (60 分)

一、(10 分)

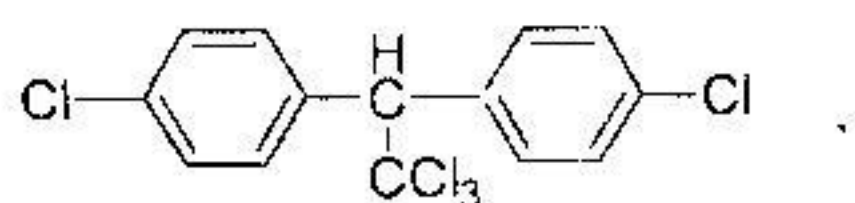
(1) 说明缓冲溶液的组成及其缓冲机制。列出常用的缓冲溶液体系及其应用的大约 pH 值范围。

(2) 配制 pH 为 2.00 的氨基乙酸 ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$) 缓冲溶液 100mL, 其缓冲物质总浓度为 $0.10\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 问需要称取氨基乙酸多少克? 加 $1.0\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{HCl}$ 多少毫升? ($M(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})=75.07$, $\text{p}K_a(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})=2.35$)。

二、(10 分) 在 $1.0\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$ 介质中, 以 $0.10\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{Ce}^{4+}$ 溶液滴定 $0.10\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{Fe}^{2+}$, 若选用二苯胺磺酸钠作指示剂 ($\varphi^{\ominus}_{\text{In}}=0.84\text{V}$), 计算终点时 Ce^{4+} 和 Fe^{2+} 的浓度及终点误差。(条件电极电位 $\varphi^{\ominus}(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+})=1.44\text{V}$, $\varphi^{\ominus}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})=0.68\text{V}$)。

三、(10 分) 计算 $\text{pH}=7.0$ 时的 EDTA 的酸效应系数 $\alpha_{\text{Y}(\text{H})}$ 。如果将 BaSO_4 沉淀放入 EDTA 溶液中, 沉淀与溶液达到平衡时溶液的 $\text{pH}=7.0$, EDTA 的总浓度为 $0.01\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 计算 BaSO_4 的溶解度。(已知 EDTA 的各级酸的离解常数 $K_{a1} \sim K_{a6}$ 分别为 $10^{-0.9}$, $10^{-1.5}$, $10^{-2.07}$, $10^{-2.75}$, $10^{-6.24}$, $10^{-10.34}$; $K_{\text{sp}}(\text{BaSO}_4) = 10^{-9.2}$; EDTA 与 Ba^{2+} 络合物的稳定常数 $K(\text{BaY}) = 10^{7.8}$)

四、(15 分) DDT 是一种杀虫剂, 是由 Paul Miller 于 1935 年合成的新农药。由于 DDT 在第二次世界大战期间防治消除斑症伤寒和疟疾疾病所起的作用, Miller 于 1948 年获得诺贝尔医学奖。DDT 通过食物链而富集, 在环境中不易分解, 1972 年以后世界各国相继禁用。依据 DDT 的结构(如下所示)回答下述问题。



1) DDT 是由二氯乙醛和氯苯在浓硫酸或发烟硫酸作用下合成, 写出反

本试题共 5 页, 此页是第 1 页。

河北大学 2006 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	

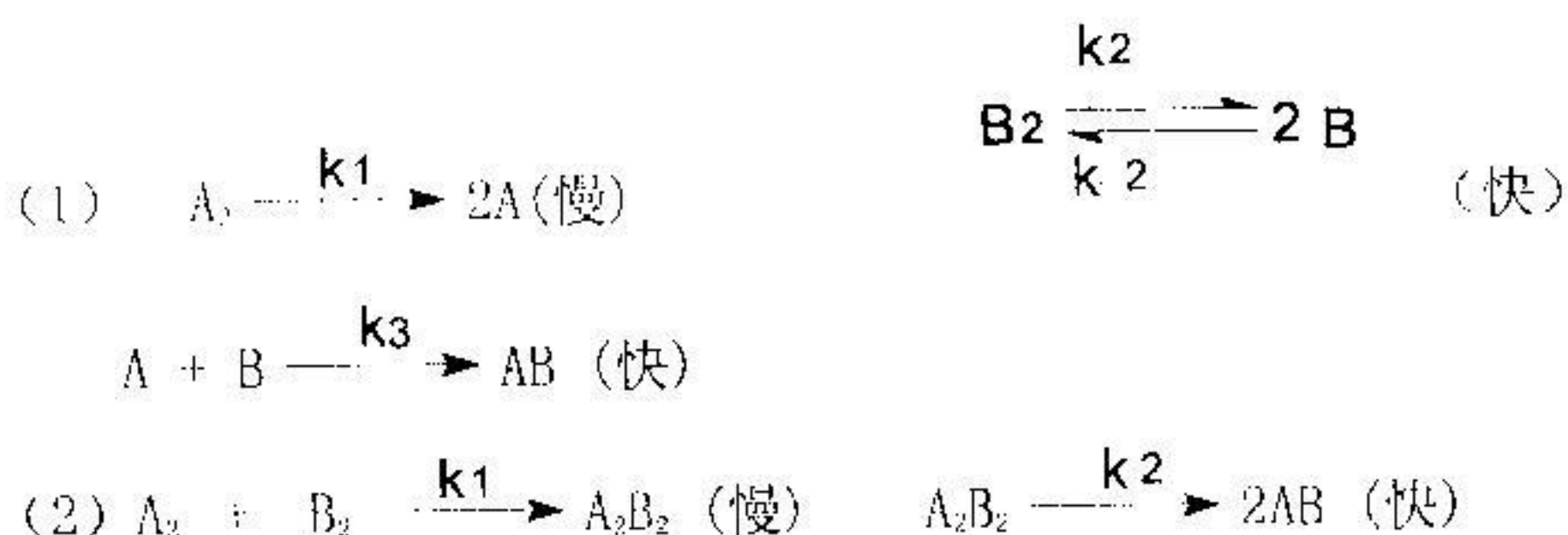
应的历程.

2) 由底物和中间体结构的对比, 说明可用于检测活性中间体的分子光谱及其理由.

3) DDT 遇碱易分解而失效, 写出 DDT 在 NaOEt-乙醇溶液中反应的产物和历程.

五、(10 分) 将 10mol 的甲苯在其沸点 383.2K 时蒸发为气体, 求该过程的 $\Delta_{\text{vap}}H$ 、 Q 、 W 、 $\Delta_{\text{vap}}U$ 、 $\Delta_{\text{vap}}G$ 、 $\Delta_{\text{vap}}S$ 和 $\Delta_{\text{vap}}F$, 已知该温度下甲苯的汽化热为 $362\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$. 已知甲苯的摩尔质量 $M=0.09214\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$.

六、(5 分) 反应 $A_2 + B_2 \rightarrow 2AB$ 可能有一下几种机理, 试分别写出其动力学方程的表示式:



第二部分 方向题 (40 分) (按报考方向答题)

★01 痕量分析与生态环境研究方向, 02 表面微区分析方向, 07 分离科学与药物分析鉴定方向

七、(10 分) 试述离子交换树脂的类型及其在分析化学中的应用。

八、(10 分) 你用过何种分离富集技术? 其原理是什么? 现有哪些分析样品分离富集新技术?

九、(10 分) 试述影响沉淀溶解度的因素。写出溶度积为 K_{sp} 的难溶化合物 A_2B_3 的溶解度公式。

十、(10 分) 简述金属元素化学形态分析的重要性。

本试题共 5 页, 此页是第 2 页。

河北大学 2006 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	

♣03 色谱与分离科学方向

七、(10 分) 对一植物的成分进行分析鉴定, 一般应做哪些工作? 每一步的目的是什么?

八、(10 分) 在对一未知样品分析时, 应考虑哪些因素?

九、(10 分) 如何确定一个化合物的结构? 各种光谱的波长顺序是怎样的?

十、(10 分) 手性化合物在结构上的主要特点是什么? 为什么对应体在药效上会有不同的表现? 这又说明了什么?

♣04 高分子材料结构与性能表征方向

七、(10 分) 什么是配位聚合? Ziegler-Natta 催化剂的基本组成是什么, 其聚合的基本原理是什么? 用这种聚合方法得到的聚合物有什么特点? 以聚丙烯聚合为例简要说明。

八、(10 分) 自由基聚合反应的实施方法有哪几种? 引发过程分哪几步完成? 以苯乙烯聚合为例简要说明。

九、(10 分) 非结晶高聚物有哪三种力学状态, 它所对应的特征温度是什么? 力学特性和分子运动特点又如何?

十、(10 分) 什么是化学势, 它在相平衡中有何应用, 与温度和压力的关系如何?

♣05 有机波谱分析方向

七、简述当前有机化学的主要研究领域、现状及发展趋势。(25 分)

八、结构分析 (15 分)

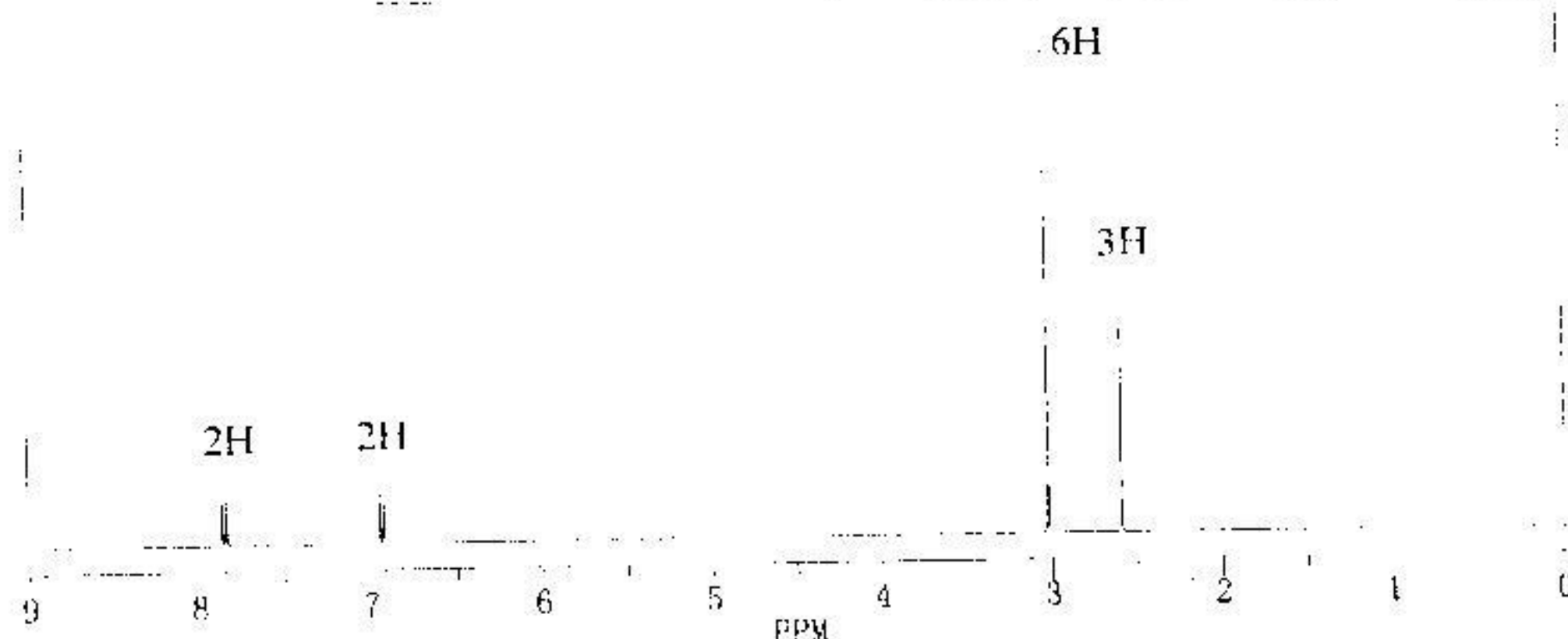
a) 化合物 A ($C_{10}H_9NO$) 可溶于稀盐酸中, 其红外光谱在 $3300 \sim 3500 \text{ cm}^{-1}$ 区域内无吸收带; 在 1685 cm^{-1} 附近有强吸收带, 可与 2,4-二硝基苯肼发生反应, 可发生碘仿反应, 但不与 Tollens 试液反应。化合物 A 的示意 1H NMR 谱如下图所示, 试给出其结构。(5 分)

本试题共 5 页, 此页是第 3 页。

河北大学 2006 年博士研究生入学考试试题

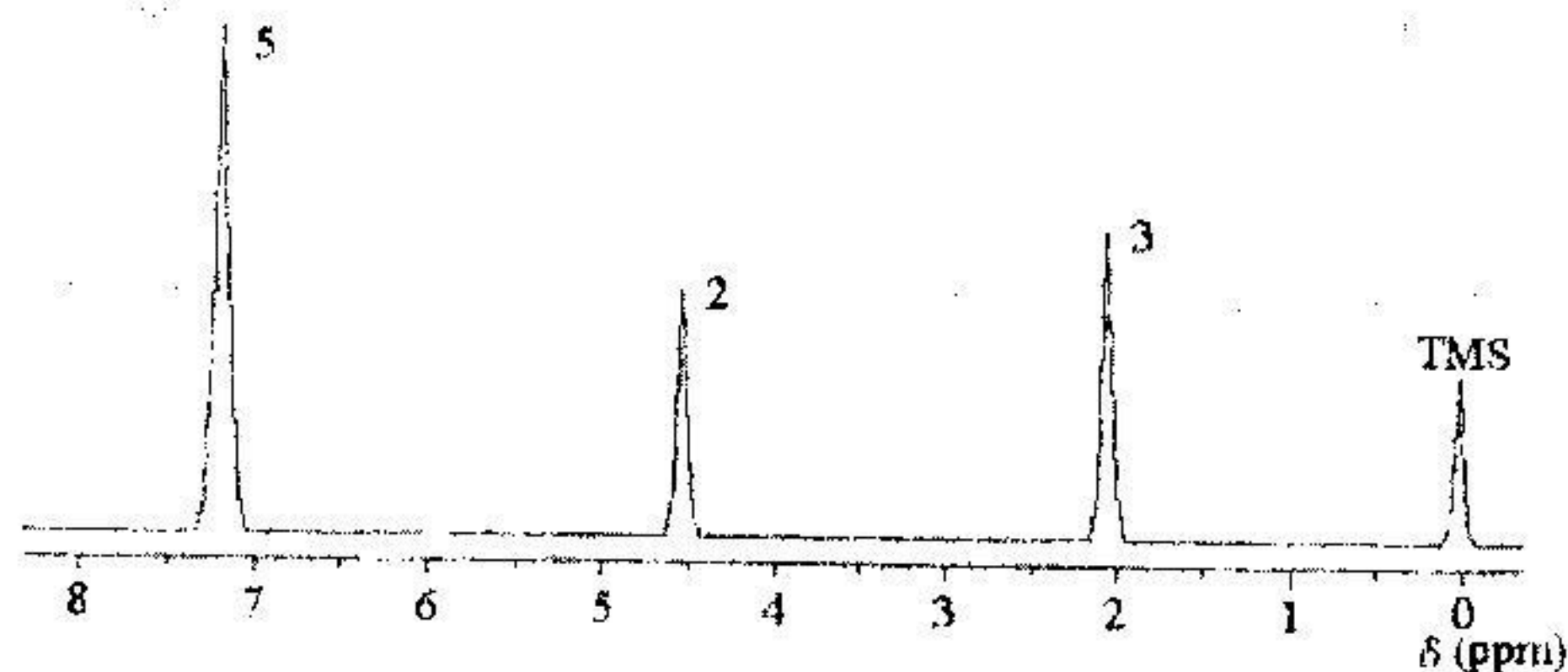
(套别: A)

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	



b) 溴化氢与丙二烯加成产物是由几种化合物组成的混合物, 其中 B 和 C 被分离和鉴定。经 MS 和 ^1H NMR 分析, 其 m/z 和 值分别如下: B: m/z 120 (M, 100%), 121 (M+1, 32%), 122 (M+2, 98.1%), 2.3 (s, 3H); 5.3 (m, 2H) C: 200 (M, 100%), 201 (M+1, 31%), 202 (M+2, 196%); 2.2 处有一单峰, 试推测 B 和 C 的结构。(5 分)

c) 化合物 D ($\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2$) 不与 2,4-二硝基苯肼反应, 红外光谱在 1730、1600-1400 (多峰)、1230、750、700 cm^{-1} 有特征吸收, 其 ^1H NMR 谱如下图所示, 试给出其结构。(5 分)



本试题共 5 页, 此页是第 4 页。

河北大学 2006 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	

◆06 分子发光与生化分析方向

七、(10 分)

(1) 用重量法测定铁矿石中铁的含量, 五次平行测定的结果是: 10.48%, 10.37%, 10.47%, 10.43%, 10.40%, 分别计算测定结果的平均偏差、相对平均偏差, 标准偏差、相对标准偏差。

(2) 对含有 $0.1 \mu\text{g/mL}$ 某荧光物质的溶液进行 11 次测定的荧光强度平均值为 35.6, 对空白溶液 11 次测定的荧光强度平均值为 17.5, 标准偏差 $s=2.8$, 计算该荧光物质的检出限。

八、(10 分) 已知 KMnO_4 的 $\varepsilon_{545}=2.2 \times 10^3 \text{ L/mol} \cdot \text{cm}$, 计算此波长下浓度为 0.002% (m/v) KMnO_4 溶液在 3.0cm 吸收池中的吸光度和透射比。

九、(10 分) 论述在分光光度法中, 引起对朗伯-比尔定律偏离的因素, 如何克服这些因素对测量的影响?

十、(10 分) 光学光谱区的电磁波都有哪些? 指出它们的波长范围及其在仪器分析中的应用。

本试题共 5 页, 此页是第 5 页。