

中国科学院大学
2013 年招收攻读硕士学位研究生入学统一考试试题
科目名称：分析化学

考生须知：

1. 本试卷满分为 150 分，全部考试时间总计 180 分钟。
 2. 所有答案必须写在答题纸上，写在试题纸上或草稿纸上一律无效。
 3. 可以使用无字典存储和编辑功能的电子计算器。
-

一、单项选择题（每题 2 分，共 40 分）

- 1 下列各组酸碱对中，不属于共轭酸碱对的是
A $\text{H}_2\text{Ac}^+ - \text{HAc}$ B $\text{NH}_3 - \text{NH}_2^-$
C $\text{HNO}_3 - \text{NO}_3^-$ D $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{SO}_4^{2-}$
- 2 用邻苯二甲酸氢钾 ($M_r = 204.2$) 为基准物标定 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 溶液。每份基准物的称取量宜为
A 0.2 g 左右 B 0.2 ~ 0.4 g
C 0.4 ~ 0.8 g D 0.8 ~ 1.6 g
- 3 物质的紫外-可见吸收光谱的产生是由于
A 分子的振动 B 原子核外层电子的跃迁
C 分子的转动 D 原子核内层电子的跃迁
- 4 若用 EDTA 测定 Zn^{2+} 时， Cr^{3+} 干扰，为消除 Cr^{3+} 的影响，应采用的方法是
A 控制酸度 B 络合掩蔽
C 氧化还原掩蔽 D 沉淀掩蔽
- 5 已知 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 与 CN^- 络合反应的稳定常数分别是 42 和 35，在铁盐溶液中加入氰化钠溶液，将使 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 电对电势
A 升高 B 不变
C 降低 D 电势变化与 CN^- 无关
- 6 BaSO_4 沉淀在 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KNO_3 溶液中的溶解度较其在纯水中的溶解度大，其合理的解释是

- A 酸效应 B 盐效应
C 配位效应 D 形成过饱和溶液
- 7 在重量分析中，待测物质中含有的杂质与待测物的离子半径相近，在沉淀析出中往往形成
- A 混晶 B 吸留
C 包夹 D 继沉淀
- 8 某化合物 $\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Cl}$ 的 ^1H NMR 谱图上为
- A 1 个单峰 B 2 组峰：1 个为单峰，1 个为二重峰
C 3 个单峰 D 2 组峰：1 个为三峰，1 个为五重峰
- 9 以草酸作基准物质，用来标定 NaOH 溶液浓度，但因保存不当，草酸失去部分结晶水，请问此草酸标定 NaOH 溶液浓度的结果是
- A 偏低 B 偏高
C 无影响 D 不确定
- 10 电极电位对判断氧化还原反应的性质很有用，但它不能判别
- A 氧化还原反应速率 B 氧化还原反应方向
C 氧化还原能力大小 D 氧化还原的完全程度
- 11 酸碱滴定中选择指示剂的原则是
- A $K_a = K_{\text{HIn}}$
B 指示剂的变色范围与化学计量点完全符合
C 指示剂的变色范围全部或部分落入滴定的 pH 突跃范围之内
D 指示剂的变色范围应完全在滴定的 pH 突跃范围之内
- 12 使用 Fe^{3+} 标准溶液滴定 Sn^{2+} 时，可以使用 KSCN 作指示剂，是因为
- A Fe^{3+} 与 KSCN 生成有色物质 B Fe^{3+} 将 KSCN 氧化成有色物质
C Sn^{4+} 与 KSCN 生成有色物质 D Fe^{2+} 使 KSCN 有色物质褪色
- 13 下列化合物中，分子离子峰最强的是
- A 芳香环 B 羰基化合物
C 醚 D 胺
- 14 拉曼光谱所检测的波长范围是
- A 紫外光 B 可见光 C 红外光 D X 光

15 用剩余法测定软锰矿中的 MnO_2 的含量，其测定结果按下式计算

$$w(\text{MnO}_2) = \frac{(\frac{0.7500}{126.07} - 30.08 \times 0.02500 \times \frac{1}{1000} \times \frac{5}{2}) \times 86.94}{1.000} \times 100\%$$

, 分析结果应以几位有效

数字报出

A 五位 B 两位 C 四位 D 三位

16 分子荧光与化学发光均为第一激发态的最低振动能级跃迁至基态中各振动能级产生的光辐射，它们的主要区别在于

A 分子的电子层不同 B 跃迁至基态中的振动能级不同
C 产生光辐射的能源不同 D 无辐射弛豫的途径不同

17 下列论述中，表明测定结果准确度高的是

A 精密度高 B 相对标准偏差小
C 平均偏差小 D 与标准试样多次分析结果的平均值一致

18 在溶液中金属盐的还原和高分子聚合同时进行可以得到各种纳米复合材料。对于金属颗粒而言，未在溶液中长成大晶体颗粒的原因是

A 溶液 pH 值太大 B 由于异相成核作用
C 颗粒表面被封闭 D 还原条件选择不当

19 以下说法错误的是

A 摩尔吸光系数 ϵ 随浓度增大而增大
B 吸光度 A 随浓度增大而增大
C 透光率 T 随浓度增大而减小
D 透光率 T 随比色皿加厚而减小

20 在有过量 I^- 时，碘在水溶液中的存在形式主要是 I_3^- ，亦有少量 I_2 ，而被有机溶剂萃取的是 I_2 ，则分配比 D 可表示成

A	$D = \frac{[\text{I}_2]_o}{[\text{I}_2]_w}$	B	$D = \frac{[\text{I}_3^-]_w + [\text{I}_2]_w}{[\text{I}_2]_o}$
C	$D = \frac{[\text{I}_2]_w}{[\text{I}_2]_o}$	D	$D = \frac{[\text{I}_2]_o}{[\text{I}_2]_w + [\text{I}_3^-]_w}$

二、填空题（每空 1 分，共 30 分）

- 1 示差分光光度法是以_____作参比, 该方法主要用于测定_____的组成。
- 2 除同位素离子峰外, 分子离子峰位于质谱图的_____区, 它是分子失去_____生成的, 故其质荷比是该化合物的_____, 它的相对强度与_____及离子源的轰击能量有关。
- 3 缓冲溶液的缓冲容量的大小与缓冲溶液的_____及_____有关。
- 4 定性分析的任务是确定被测组分所包含的_____, _____、_____, _____等。
- 5 配制 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液时, 需采用新鲜煮沸冷却的蒸馏水。煮沸蒸馏水的目的是_____。
- 6 在经典极谱分析中, 一般不搅拌溶液, 这是为了_____。
- 7 标定硫代硫酸钠一般可选择_____作基准物, 标定高锰酸钾溶液一般选用_____作基准物。
- 8 离子交换树脂对离子的亲和力与离子的_____和_____有关, Al^{3+} , Pb^{2+} , Na^+ , Ca^{2+} , K^+ 与阳离子交换树脂的亲和力从大到小的顺序为_____。
- 9 酸碱滴定曲线是以_____为横坐标, 以_____为纵坐标绘制的, 表示_____, 影响弱酸(碱)滴定突跃范围大小的因素与_____和弱酸(碱)的 K_a (K_b) 大小有关。
- 10 EDTA 络合物的条件稳定常数 K'_{MY} 随溶液的酸度而改变, 酸度愈_____, K'_{MY} _____; 络合物愈_____, 滴定的突跃愈_____。
- 11 核磁共振谱中, 化合物 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 质子峰面积的比为_____; 随着质子酸性的增加, 其化学位移值将_____。
- 12 某化合物的分子式为 $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}$, 该化合物的不饱和度为_____。

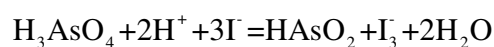
三、简答题(共 5 题, 34 分)

- 1 (7 分) 将乙酰丙酮($\text{CH}_3\text{CO})_2\text{CH}_2$ 分别溶于极性和非极性的溶剂中, 测定紫外光谱。试预测从极性转到非极性溶剂时, 其 λ_{max} 是否会有移动? ϵ_{max} 是否会发生变化? 为什么?
- 2 (6 分) 滴定分析的滴定反应必须符合哪些条件?
- 3 (6 分) 写出下列酸碱组分的质子条件。
 - a. $c_1 (\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}) \text{NH}_3 + c_2 (\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}) \text{NaOH}$
 - b. $c_1 (\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}) \text{HAc} + c_2 (\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}) \text{H}_3\text{BO}_3$
 - c. $c_1 (\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}) \text{H}_3\text{PO}_4 + c_2 (\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}) \text{HCOOH}$

- 4 (7分) 气相色谱法有哪些常用的定性分析方法和定量分析方法? 当下列参数改变时:
 (1) 柱长缩短; (2) 固定相改变; (3) 流动相流速增加; (4) 相比减少; 是否会引起分配系数的改变? 为什么?
- 5 (8分) 二硫化碳是一个线性分子, (1)请画出二硫化碳的不同振动模式; (2)请指出其中何者是具有红外活性的。

四、计算题 (共 5 题, 46 分)

- 1 (10分) 计算 $\text{pH} = 8.0$ 时, $\text{As(V)}/\text{As(III)}$ 电对的条件电位 (忽略离子强度的影响), 并从计算结果判断以下反应的方向



(已知 $\varphi_{\text{H}_3\text{AsO}_4/\text{HAsO}_2}^\theta = 0.559\text{V}$, $\varphi_{\text{I}_3^-/\text{I}^-}^\theta = 0.545\text{V}$, H_3AsO_4 的 $K_{a1} \sim K_{a3}$ 分别为 $10^{-2.2}$ 、 $10^{-7.0}$ 、 $10^{-11.5}$, HAsO_2 的 $K_a = 10^{-9.22}$)

- 2 (7分) 将 $1.5 \times 10^{-2} \text{ mol}$ 氯化银沉淀置于 500 mL 氨水中, 已知氨水平衡时的浓度为 $0.50 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 计算溶液中游离的 Ag^+ 离子浓度。 (Ag^+ 与 NH_3 络合物的 $\beta_1 = 10^{3.24}$ 、 $\beta_2 = 10^{7.05}$, $K_{sp}(\text{AgCl}) = 1.8 \times 10^{-10}$)
- 3 (7分) 用丁二酮肟比色法测定某合金钢中的镍, 称取一定量的试样溶解后定容为 100 mL , 取出 10 mL , 显色后稀释至 50 mL , 用 1.00 cm 的比色皿于 470 nm 处测其吸光度 (摩尔吸光系数 $\epsilon_{470} = 1.3 \times 10^4$)。欲使镍的百分含量恰好等于吸光值, 则应称取试样多少克? $M(\text{Ni}) = 58.69$
- 4 (10分) 在 $\text{pH} = 5.5$ 时, 以二甲酚橙作指示剂, 用 $0.020 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ EDTA 滴定 $0.020 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Zn^{2+} 和 $0.020 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Ca^{2+} , 计算化学计量点时的 pZn_{sp} 和 pCaY , 并由计算说明能否准确滴定 Zn^{2+} 。如果不能准确滴定, 应采用何种措施, 简述理由。 (已知 $\lg K_{\text{ZnY}} = 16.5$, $\lg K_{\text{CaY}} = 10.7$; $\text{pH} = 5.5$, $\lg K'_{\text{ZnIn}} = 5.7$, $\lg \alpha_{\text{Y(H)}} = 5.51$)
- 5 (12分) 用 $0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 滴定 $0.0500 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NH_3 和 $0.0500 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ CH_3NH_2 的混合溶液, 问: (1) 化学计量点的 pH 为多少? (2) 若终点时的 pH 比化学计量点的 pH 低 0.5 pH 单位, 终点误差为多少? (已知 CH_3NH_3^+ 的 $K_a = 2.4 \times 10^{-11}$, NH_4^+ 的 $K_a = 5.6 \times 10^{-10}$)

《请将试题、卷同答题纸一起交回》