

中国科学院研究生院
2012 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：

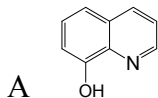
1. 本试卷满分为 150 分，全部考试时间总计 180 分钟。
2. 所有答案必须写在答题纸上，写在试题纸上或草稿纸上均无效。
3. 可以使用无字典存储和编辑功能的电子计算器。

一 选择题 (每题 2 分，共 40 分)

- 1 使用分析天平进行称量过程中，加、减砝码或取、放物体时，应把天平梁托起，这是为了
A 称量快速 B 减少玛瑙刀口的磨损
C 防止天平盘的摆动 D 防止指针的跳动
- 2 若试样的分析结果精密度很好，但准确度不好，可能原因是
A 试样不均匀 B 使用试剂含有影响测定的杂质
C 有过失操作 D 使用的容量仪器经过了校正
- 3 有一组平行测定所得的分析数据，要判断其中是否有异常值，应该用
A F 检验法加 t 检验法 B F 检验法
C t 检验法 D Q 检验法
- 4 共轭酸碱对的 K_a 和 K_b 的关系是
A $K_a=K_b$ B $K_a \times K_b=1$ C $K_a \times K_b=K_w$ D $K_a/K_b=K_w$
- 5 若测定污水中痕量三价铬与六价铬应选用下列哪种方法
A 原子发射光谱法 B 原子吸收光谱法
C 荧光光度法 D 化学发光法
- 6 金属离子 M 与 L 生成逐级配位化合物 ML 、 $ML_2 \cdots ML_n$ ，下列关系式中正确的是
A $[ML_n]=[M][L]^n$ B $[ML_n]=K_n[M][L]$
C $[ML_n]=\beta_n[M]^n[L]$ D $[ML_n]=\beta_n[M][L]^n$
- 7 指出下列叙述中错误的结论
A 酸效应使配合物的稳定性降低

- B 水解效应使配合物的稳定性降低
- C 配位效应使配合物的稳定性降低
- D 各种副反应均使配合物的稳定性降低

8 下列四种萃取剂中对金属离子萃取效率最好的是



B $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$

C $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$

D $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{OH}$

9 循环伏安法主要用于

- A 微量无机分析
- B 定量分析
- C 定性和定量分析
- D 电极过程研究

10 在制备纳米粒子时，通常要加入表面活性剂进行保护，这主要是为了防止

- A 颗粒聚集长大
- B 均相成核作用
- C 表面吸附杂质
- D 生成晶体形态

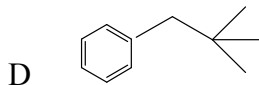
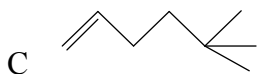
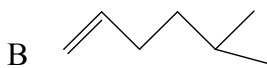
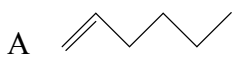
11 在 EDTA 配位滴定中，下列有关掩蔽剂的叙述错误的是

- A 配位掩蔽剂必须可溶且无色
- B 沉淀掩蔽剂生成的沉淀，其溶解度要很小
- C 氧化还原掩蔽剂必须能改变干扰离子的氧化态
- D 掩蔽剂的用量越多越好

12 气液色谱中，保留值实际上反映的是下列哪两者间的相互作用

- A 组分和载气
- B 载气和载体
- C 组分和固定液
- D 组分和载体

13 下列化合物中，不能发生麦氏重排的是



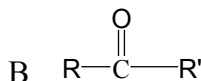
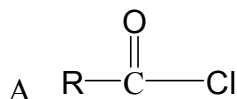
14 下列化合物中，所有质子是磁等价，在 NMR 光谱中只有一个吸收峰的结构是

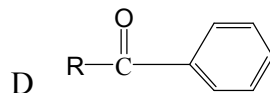
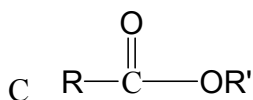
- A $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$
- B 
- C $\text{CH}_2=\text{CHCl}$
- D CH_3OH

15 下列化合物中，同时有 $n \rightarrow \pi^*$ ， $\pi \rightarrow \pi^*$ ， $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 跃迁的化合物是

- A 一氯甲烷
- B 丙酮
- C 1,3-丁二烯
- D 甲醇

16 下列化合物中， $\nu_{\text{C=O}}$ 最大的是





- 17 关于荧光效率，下面错误的叙述是
- A 具有长共轭的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁的物质具有较大的荧光效率
- B 分子的刚性和共平面性越大，荧光效率越大
- C 顺式异构体的荧光效率大于反式异构体
- D 共轭体系上的取代基不同，对荧光效率的影响也不同
- 18 原子吸收光谱由下列哪种粒子产生的？
- A 固态物质中原子的外层电子
- B 气态物质中基态原子的外层电子
- C 气态物质中激发态原子的外层电子
- D 气态物质中基态原子的内层电子
- 19 使用重铬酸钾法测铁时，滴定前先要在铁盐溶液中滴加适量的 Sn^{2+} 溶液，其目的是
- A 防止 Fe^{2+} 被氧化 B 作为指示剂
- C 还原 Fe^{3+} D 作为催化剂
- 20 预测某水泥熟料中的 SO_3 含量，由 4 人分别进行测定。试样质量皆为 2.2g，4 人获得 4 份报告如下。哪一份报告是合理的？
- A 2.0852% B 2.085% C 2.09% D 2.1%

二 填空题（每空 1 分，共 30 分）

- 空心阴极灯发射的光谱，主要是_____的光谱，光强度随着_____的增大而增大。
- 由于电解一般是在水溶液中进行，所以要控制适当的电极电位和溶液的 pH 值，以防止水的分解。当工作电极为阴极时，应避免有_____析出，当工作电极为阳极时，应避免有_____产生。
- 标定 HCl 溶液的浓度时，可用 Na_2CO_3 或 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 为基准物质。若 Na_2CO_3 吸水，则标定结果_____（偏高、偏低或无影响），若 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 结晶水部分失去，则标定结果_____（偏高、偏低或无影响）。若两者不存在上述问题，则选用_____作为基准物质更好，原因是_____。
- 测定蛋白质中含 N 量时，通常采用蒸馏法，产生的 NH_3 用_____吸收，过量_____用_____标准溶液回滴。

- 5 在萃取分离中，同量的萃取溶剂分几次萃取的效率比一次萃取的效率____，但增加萃取的次数会影响_____。
- 6 Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} 混合溶液流过高离子交换树脂柱时，最先流出交换柱的离子是_____。
- 7 在沉淀反应中，沉淀的颗粒愈小，沉淀吸附杂质愈_____。
- 8 平均活度系数依赖于存在的所有电解质的_____和它们的_____，而与它们的化学性质无关。
- 9 标准溶液是指_____的溶液；得到标准溶液的方法有_____和_____。
- 10 某人测定纯明矾后报出结果， $\mu=10.79\pm 0.04$ (%) (置信度为 95%)，你对此表达的理解是_____。已知理论值为 10.77%，而测定的平均值为 10.79%，其差别是由_____引起的。
- 11 草酸与 Al^{3+} 的逐级稳定常数 $\lg K_1=7.26$, $\lg K_2=5.74$, $\lg K_3=3.30$ 。则累积稳定常数 $\lg \beta_2$ 为_____。总稳定常数 $\lg \beta_{\text{总}}$ 为_____。
- 12 氧化还原滴定计量点附近的电位突跃的长短和_____与_____两电对有关，它们相差愈_____，电位突跃愈_____。
- 13 表面分析方法包括_____、二次离子质谱、_____、近场光学显微镜和激光共焦显微镜等技术。

三 简答题 (共 5 题, 27 分)

- 1 (6 分) 测定 Ca^{2+} 时，在重量分析法中为什么用稀 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 洗涤液洗涤 CaC_2O_4 沉淀，而在 KMnO_4 法中为什么只能用蒸馏水洗涤？
- 2 (6 分) 某同学测定食盐中氯的含量时，实验记录如下：在万分之一分析天平上称取 0.0211 g 样品，用沉淀滴定法的莫尔法滴定，用去 $0.0973 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{AgNO}_3$ 标准溶液 3.5735 mL。请指出其中错误，如何才能提高测定的准确度？
- 3 (6 分) 什么是化学位移？影响化学位移的因素有哪些？
- 4 (5 分) 在用 pH 玻璃电极测量溶液的 pH 值时，为什么要选用与试液 pH 值接近的 pH 标准溶液定位？
- 5 (4 分) 提高分析结果准确度的方法有哪些？

四 计算题 (共 5 题, 53 分)

1 (12分) 用 $0.1000 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 标准溶液滴定 20.00 mL $0.05000 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ H_2SO_4 溶液, 试计算:

(1) 滴定开始前溶液的 pH 值?

(2) 滴定至化学计量点时溶液的 pH 值? 应选用何种指示剂?

(3) 滴定至 $\text{pH}=7.0$ 时的终点误差。(H_2SO_4 $\text{pK}_a=2.0$)

指示剂	甲基橙	甲基红	溴甲酚紫	酚红	酚酞
变色范围 (pH 值)	3.1~4.4	4.4~6.2	5.2~6.8	6.4~8.0	8.0~10.0
颜色变化	红~黄	红~黄	黄~紫	黄~红	无~红

2 (12分) 在 $\text{pH}=10.00$ 的氨性缓冲溶液中, 以铬黑 T 作指示剂, 用 $0.020 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 EDTA 滴定 $0.020 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Ca^{2+} 溶液, 计算终点误差, 若滴定的是 $0.020 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Mg^{2+} 溶液, 终点误差为多少? 计算结果说明了什么? (已知 $\text{pH}=10.00$ 时, $\lg a_{\text{Y}(\text{H})}=0.45$, $\lg K_{\text{MgY}}=8.7$, $\lg K_{\text{CaY}}=10.69$, $\text{pCa}_{\text{ep}}=3.8$, $\text{pMg}_{\text{ep}}=5.4$)

3 (12分) 用 20.00 mL 的 KMnO_4 溶液恰能氧化一定质量的 $\text{KHC}_2\text{O}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$, 同样质量的 $\text{KHC}_2\text{O}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ 又恰能被 25.20 mL 的 $0.1000 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 KOH 溶液中和。计算 KMnO_4 溶液浓度为多少? 又用该溶液滴定 Fe^{2+} , 问每 1.00 mL 的 KMnO_4 溶液相当于多少克铁? ($M_{\text{Fe}}=55.85$)

4 (10分) 在 100 mL 含有 $1.0\times 10^{-3} \text{ mol}$ NaI 和 $5.0\times 10^{-3} \text{ mol}$ NaCl 溶液中加入 $4.0\times 10^{-3} \text{ mol}$ AgNO_3 溶液, 计算溶液中残留的 I 浓度。(AgCl $K_{\text{SP}}=1.8\times 10^{-10}$, AgI $K_{\text{SP}}=8.5\times 10^{-17}$)

5 (7分) 某色谱柱的理论塔板数为 3136, 吡啶和 2-甲基吡啶在该柱上的调整保留时间分别是 8.5min 和 9.3min, 空气的保留时间为 0.2min。计算吡啶和 2-甲基吡啶在该柱上的分离度。

《请将试题、卷同答题纸一起交回》