

中国科学院大学

2020 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程功能的电子计算器。

一、单项选择题（每题 2 分，共 40 分）

- 1 衡量样本平均值的离散程度应采用
A 变异系数 B 标准偏差 C 全距 D 平均值的标准偏差
- 2 下列关于有效数字说法错误的是
A 分析化学计算中，倍数、分数关系的有效数字位数可认为没有限制
B 有效数字的位数，直接影响测定的相对误差
C 有效数字位数越多，表明测量越准确
D 在分析工作中实际上能测量到的数字为有效数字
- 3 甲基橙的变色范围为 $\text{pH} = 3.1 \sim 4.4$ ($\text{p}K_{\text{a}} = 3.4$)，若用 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 滴定 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 HCl，则看到混合色时， $[\text{In}^-] / [\text{HIn}]$ 的比值为
A 1.0 B 2.0 C 0.5 D 10.0
- 4 配置 $\text{pH} = 9.0$ 的缓冲溶液，缓冲体系最好选择
A 一氯乙酸 ($\text{p}K_{\text{a}} = 2.86$) ~ 一氯乙酸盐 B 氨水 ($\text{p}K_{\text{b}} = 4.74$) ~ 氯化铵
C 六亚甲基四胺 ($\text{p}K_{\text{b}} = 8.85$) ~ 盐酸 D 醋酸 ($\text{p}K_{\text{a}} = 4.74$) ~ 醋酸盐
- 5 某碱样溶液，以酚酞为指示剂，用盐酸标准溶液滴定至终点时，耗去的体积为 V_1 ，继续以甲基橙为指示剂滴定，又耗去盐酸的体积为 V_2 ，若 V_2 小于 V_1 ，则此碱样溶液是
A Na_2CO_3 B $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3$ C $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$ D NaHCO_3
- 6 对于不可逆电对而言，实测电势与理论计算值存在一定差异的原因是
A 不可逆电对一般为含氧酸，实际电势较难测准
B 不可逆电对一般不对称，因此存在差异
C 不可逆电对反应速度较慢，无法达到平衡状态
D 不可逆电对的氧化态和还原态无法达成动态相互转化
- 7 对于下列氧化还原反应的滴定曲线，化学计量点处于滴定突跃中点的是
A $2\text{Fe}^{3+} + \text{Sn}^{2+} = 2\text{Fe}^{2+} + \text{Sn}^{4+}$

- B $\text{Ce}^{4+} + \text{Fe}^{2+} = \text{Ce}^{3+} + \text{Fe}^{3+}$
- C $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6\text{Fe}^{2+} + 14\text{H}^+ = 2\text{Cr}^{3+} + 6\text{Fe}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$
- D $\text{I}_2 + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} = 2\text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$
- 8 如不知所测样品的组分，若要想检验方法有无系统误差，应采取的方法是
- A 加入回收实验 B 人工合成试样
- C 多次测量 D 标准试样
- 9 有一瓶看不到明显颜色的溶液，其与分光光度测定有关的正确说法是
- A 不能进行光度分析 B 显色后可进行光度分析
- C 光度分析灵敏度低 D 无法判别是否能进行光度分析
- 10 微量稀土离子可以通过生成 CaC_2O_4 来进行共沉淀分离，它属于
- A 利用生成混晶进行共沉淀分离
- B 利用形成离子缔合物进行共沉淀分离
- C 利用生成螯合物进行共沉淀分离
- D 利用表面吸附作用进行共沉淀分离
- 11 在萃取分离过程中，判断分离难易程度的参数是
- A 分配系数 B 回收率 C 分离因子 D 回收因子
- 12 用含少量 Cu^{2+} 离子的蒸馏水配制 EDTA 溶液，于 $\text{pH} = 5.0$ 时，用锌标准溶液标定 EDTA 溶液的浓度。然后用上述 EDTA 溶液，于 $\text{pH} = 10.0$ 时，滴定试样中的 Ca^{2+} ，问对测定结果是否有影响？
- A 基本上无影响 B 偏高 C 偏低 D 不能确定
- 13 红外光谱解析分子结构的主要参数是
- A 质荷比 B 波数 C 耦合常数 D 保留值
- 14 下列化合物在紫外可见区产生两个吸收带的是
- A 丙烯 B 丙烯醛 C 1,3-丁二烯 D 丁烯
- 15 玻璃电极的膜电位
- A 随溶液中氢离子活度的增高向负方向移动
- B 随溶液中氢离子活度的增高向正方向移动
- C 随溶液中氢氧根离子活度的增高向正方向移动
- D 随溶液中 pH 的增高向正方向移动
- 16 原子发射光谱中，与谱线强度无关的因素是
- A 跃迁能级间的能量差 B 高能级上的原子数
- C 跃迁概率 D 激发温度
- 17 在色谱分析中，调整保留时间反映了什么之间的相互作用
- A 组分与流动相 B 组分与固定相
- C 组分与组分 D 流动相与固定相
- 18 以下信息不能从核磁共振氢谱图中直接获得的是

- A 不同质子种类数 B 同类质子个数
C 化合物中双键的个数与位置 D 相邻碳上质子个数

19 仪器检测限指恰能鉴别的响应信号至少应等于检测器噪声信号的多少倍

- A 1 B 2 C 3 D 4

20 下列化合物中，分子离子峰最强的是

- A 芳香环 B 共轭烯烃 C 直链烷烃 D 醇

二、填空题（每空 1 分，共 30 分）

- 1 今有浓度为 $0.20 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的某二元弱酸溶液(H_2A)，当 $\text{pH} = 2.00$ 时， $a_{\text{H}_2\text{A}} = a_{\text{HA}^-}$ ，当 $\text{pH} = 7.00$ 时， $a_{\text{HA}^-} = a_{\text{A}^{2-}}$ ，则 H_2A 的 $\text{pK}_{\text{a}1} = \underline{\hspace{2cm}}$ ， $\text{pK}_{\text{a}2} = \underline{\hspace{2cm}}$ ；用等浓度的 NaOH 滴定时，（可否） $\underline{\hspace{2cm}}$ 分步滴定，产生 $\underline{\hspace{2cm}}$ 个滴定突跃。
- 2 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 法测 Fe^{2+} 含量时，以二苯胺磺酸钠为指示剂，必须加入 $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_3\text{PO}_4$ 混合酸，加 H_2SO_4 的目的是 $\underline{\hspace{2cm}}$ ；加 H_3PO_4 的目的是 $\underline{\hspace{2cm}}$ 和 $\underline{\hspace{2cm}}$ 。
- 3 某人误将参比溶液的透射率调至 95%，而不是 100%，在此条件下测得有色溶液的透射率为 50%，则该有色溶液的正确透射率应为 $\underline{\hspace{2cm}}$ 。
- 4 酸效应是指溶液的酸度升高使 $\underline{\hspace{2cm}}$ 降低，引起 EDTA $\underline{\hspace{2cm}}$ 下降的作用。
- 5 沉淀测定法可分为 $\underline{\hspace{2cm}}$ 法和 $\underline{\hspace{2cm}}$ 法，它们均以 $\underline{\hspace{2cm}}$ 反应为基础，其区别在于一种方法是利用 $\underline{\hspace{2cm}}$ 指示 $\underline{\hspace{2cm}}$ 的完成，另一方法是通过 $\underline{\hspace{2cm}}$ 对沉淀物进行 $\underline{\hspace{2cm}}$ 实现测定。定量分析对分离的要求是待测组分在分离过程中 $\underline{\hspace{2cm}}$ ，而干扰组分的 $\underline{\hspace{2cm}}$ 。
- 6 液-液萃取是利用液体混合物中各组分在所选定的溶剂中 $\underline{\hspace{2cm}}$ 的差异来达到各组分分离的目的。
- 7 在气相色谱中，固定液的选择一般根据 $\underline{\hspace{2cm}}$ 原则。被分离组分分子与固定液分子的性质越相近，则该组分在柱中保留的时间越 $\underline{\hspace{2cm}}$ ，流出的越 $\underline{\hspace{2cm}}$ 。
- 8 质谱分析中，质量分析器的作用是将离子源产生的离子按质荷比顺序分离。分子质谱仪的质量分析器有 $\underline{\hspace{2cm}}$ 、 $\underline{\hspace{2cm}}$ 、 $\underline{\hspace{2cm}}$ 、回旋共振分析器、磁分析器等。
- 9 分子荧光光谱分析中，分子共轭 π 键大，则荧光发射强，荧光峰向 $\underline{\hspace{2cm}}$ 波方向移动；一般情况下，给电子取代基将使荧光强度 $\underline{\hspace{2cm}}$ ；吸电子取代基将使荧光强度 $\underline{\hspace{2cm}}$ 。
- 10 无论是原电池还是电解电池，发生氧化反应的电极都称为 $\underline{\hspace{2cm}}$ ，发生还原反应的电极都称为 $\underline{\hspace{2cm}}$ 。

三、简答题（共 35 分）

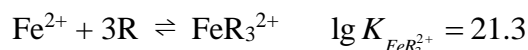
- 1 （6 分）何为空白实验和空白校正？目的是什么？
- 2 （7 分）简述滴定分析中指示剂的工作原理。并指出酸碱、配位（金属指示剂）、氧化

还原及沉淀滴定中指示剂的具体工作原理。

- 3 (8分) 简要回答红外光谱和拉曼光谱的异同。
- 4 (8分) 在分子荧光分析中, 为提高灵敏度, 荧光物质浓度是否越高越好, 为什么?
- 5 (6分) 试画出 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 的核磁共振氢谱示意图, 并给出各峰的归属。

四、计算题 (共 45 分)

- 1 (11分) 用 $0.1000 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 标准溶液滴定 $0.1000 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 和 $0.2000 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 某酸 (HA) 的混合液, 请问: (1) 滴定 HCl 应选用何种指示剂? (2) 滴定 HCl 至化学计量点时, HA 反应的百分数? (3) 滴定至 $\text{pH} = 5.00$ 时的终点误差 (HA $\text{p}K_a = 7.52$)。
- 2 (12分) 今有 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液 ($T_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = 0.005040 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$), 问 (1) 此溶液的浓度为多少? (2) 用上述 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液测定铜矿石中的铜。欲使滴定管上读到的体积 (mL) 恰好等于矿样中铜的质量分数, 问应称取多少克铜矿样品? (3) 将 1.050 g 软锰矿试样溶于 HCl 中, 产生的 Cl_2 通入浓 KI 溶液后, 将其稀释至 250.00 mL 。从中移取试液 20.00 mL , 用上述标准溶液滴定, 需要 16.02 mL 。计算软锰矿 MnO_2 的含量。(已知 $M_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = 294.18$, $M_{\text{Cu}} = 63.55$, $M_{\text{MnO}_2} = 86.94$)
- 3 (12分) 设溶液的 $\text{pH} = 10.00$, 游离氨浓度为 $0.2000 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 以 $0.02000 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ EDTA 滴定 $0.02000 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Cu^{2+} , 计算化学计量点 pCu' 。若有 $0.02000 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Mg^{2+} 共存, 能否准确滴定 Cu^{2+} ? (已知 $\text{pH} = 10.00$ 时, $\alpha_{Y(\text{H})} = 10^{0.45}$; $\lg K_{\text{CuY}} = 18.80$; $\lg K_{\text{MgY}} = 8.70$; $\alpha_{\text{Cu}(\text{OH})} = 10^{1.7}$; Cu^{2+} - NH_3 络合物的 $\lg\beta_1 \sim \lg\beta_5$ 分别为 $4.31, 7.98, 11.02, 13.32, 12.85$)
- 4 (10分) 以邻二氮菲 (以 R 表示) 做显色剂, 用光度法测定 Fe^{2+} , 显色反应为:



- (1) 若过量显色剂的总浓度为 $[\text{R}'] = 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 问在 $\text{pH} = 3.00$ 时能否使 99.9% 的 Fe^{2+} 络合为 FeR_3^{2+} ? ($\text{pH} = 3.00$ 时, $\lg\alpha_{\text{R}(\text{H})} = 1.90$); (2) 称取 0.5000 g 试样, 制成 100.00 mL 试液, 从中移取 10.00 mL 后稀释为 50.00 mL , 用 1.0 cm 比色皿, 在 510 nm 处测得透射比 $T = 60.0\%$ 。求试样中 Fe 的质量分数。(已知 $\epsilon_{510} = 1.1 \times 10^4 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$, $M_{\text{Fe}} = 55.85$)