

南京理工大学

2018 年硕士学位研究生入学考试试题

科目代码: 814 科目名称: 分析化学 满分: 150 分

注意: ①认真阅读答题纸上的注意事项; ②所有答案必须写在答题纸上, 写在本题题纸或草稿纸上均无效; ③本题题纸须随答题纸一起装入试题袋中交回!

一、单项选择题 (每题 2 分, 共 20 分)

- 下列物质不能用直接法配制标准溶液的是 ()。
A. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ B. Na_2CO_3 C. 邻苯二甲酸氢钾 D. CaCO_3
- 某化合物的最大吸收波长位于 400 ~ 800 nm 之间, 对该光谱区应选用的光源为 ()。
A. 氙灯 B. 钨灯 C. 能斯特灯 D. 空心阴极灯
- 在下列色谱定量分析方法中, 受操作条件影响的是 ()。
A. 归一化法 B. 标准曲线法 C. 内标标准曲线法 D. 内标法
- 测定饮用水中 F^- 含量时, 加入总离子强度调节缓冲液, 它的作用不包括 ()。
A. 控制溶液的 pH 值 B. 消除不对称电位
C. 使活度系数恒定 D. 掩蔽干扰离子 Al^{3+} , Fe^{3+} 等
- 系统误差的性质是 ()。
A. 随机产生 B. 具有单向性 C. 呈正态分布 D. 难以测定。
- 原子吸收光谱线的多普勒变宽是由于下列哪种原因产生的? ()
A. 原子在激发态是所停留的时间 B. 原子的热运动
C. 外部电场对原子的影响 D. 原子与其他原子或分子的碰撞
- 平均偏差小, 说明分析结果的 ()。
A. 过失误差小 B. 系统误差小 C. 精密度好 D. 试剂误差小
- 在液相色谱中, 下列参数不会引起分配系数变化的是 ()。
A. 组分改变 B. 流动相改变 C. 固定相改变 D. 柱长缩短
- 用 KMnO_4 测定铁时, 若在 HCl 介质中, 其结果将 ()。
A. 准确 B. 偏低 C. 偏高 D. 难以确定
- 在原子吸收光谱仪中, 通常是 ()。
A. 先分光、后吸收 B. 先吸收、后分光
C. 分光与吸收同步 D. 发射线半宽度比吸收线半宽度大

二、填空题 (每空 1 分, 共 25 分)

- $0.130 \times 2.706 + 0.3543 \times 2.2$ 计算结果的有效数字应保留_____位。
- 对一元弱酸 HA, 当 $\text{pH} = \text{pK}_a$ 时; 分布系数 $\delta_{\text{HA}} =$ _____。
- 递减法称基准物质 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 时, 宜用玻璃仪器_____装 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 进行称量。
- 对二元弱酸 H_2A 及其相应的共轭碱, 其 $K_{a1} \times$ _____ = K_w
- 原子外层电子由基态到第一激发态的跃迁产生的吸收谱线称为_____。
- 用 EDTA 配位滴定法测定水中的钙含量时, 宜采用的滴定方式是_____。
- 在碘量法中, I_2 与 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 的反应一般在_____或弱酸性溶液中进行。
- 在液相色谱中, 通常采用改变流动相的组成和极性的方法, 即采用_____的方式来提高分离度。
- 化学分析法可分为滴定分析法和_____。
- 反映一个电对实际氧化还原能力的物理量是_____。
- 原子吸收标准加入法的优点是可以消除_____的影响。
- 从被检测的总体物样中取得有代表性的样品, 这个过程叫做_____。
- 容量分析的终点误差是由于化学计量点与_____不一致所造成的。
- 玻璃电极的电极电位等于内参比电极的电极电位与_____之和。
- 气相色谱的_____理论给出了影响柱效能的因素。
- CO_2 有 4 种简正振动, 但在其红外光谱中, 仅能观察到_____个吸收带。
- 醛、酮、羧酸和酯均含有羰基, 存在多种类型的电子跃迁, 其中近紫外光区产生的 R 吸收带是由_____电子跃迁产生。
- 用正相液相色谱分离正己烷和苯时, 先被洗脱的组分是_____。
- 在离子选择性电极中, 常用的内参比电极是_____电极。
- 红外光谱法主要研究振动中有_____变化的化合物。
- 在准确度要求较高的滴定分析中, 必须对容量器皿进行校正, 对于容量瓶和移液管之间的关系一般是采用_____进行校正。
- 化合物 $\text{CH}_2\text{I}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{I}$ 在 $^1\text{H NMR}$ 谱图上出现_____组峰。
- 相对比移值 $R_f = 1$, 说明组分几乎不溶入_____相。
- 用 $0.2015 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HCl}$ 溶液来测定 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液的滴定度是_____。
(已知: $M_{\text{Ca}(\text{OH})_2} = 74.09 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$)
- 在原子核 ^2H , ^{14}N , ^{11}B , ^{12}C , ^{35}Cl 中, 无自旋角动量的核是_____。

三、简答题 (共 35 分)

- (5 分) 用间接碘量法测定硫酸铜中铜含量时, 可采取哪些措施减少误差?
- (6 分) 写出浓度为 c 的 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 水溶液的物料平衡、电荷平衡和质子条件。
- (6 分) 配位滴定所基于的化学反应必须具备哪些条件?
- (6 分) 简述核磁共振谱 (氢谱) 中, 通常用四甲基硅烷作为化学位移基准的主要原因。
- (6 分) 用紫外可见分光光度法进行定量分析时, 吸光度测量条件的选择主要有哪几个方面?
- (6 分) 简述标定 NaOH 溶液浓度常用邻苯二甲酸氢钾作为基准物质的原因。

四、计算题 (每题 10 分, 共 50 分)

- 称取混合碱试样 (可能含有 Na_2CO_3 、 NaHCO_3 或 NaOH 中的一种或多种) 0.6524 g , 溶于适量水中。用 $0.1992 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 溶液滴定至酚酞褪色时, 消耗 HCl 21.76 mL 。然后加入甲基橙, 继续滴加 HCl 溶液至呈现橙色时, 又消耗 HCl 27.15 mL 。
 - 判断混合碱试样的组成;
 - 计算试样中各组分的质量分数。
(已知: Na_2CO_3 、 NaHCO_3 和 NaOH 的摩尔质量依次为: $106.0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ 、 $84.01 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ 和 $40.01 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$)

- 若仅考虑酸效应, 在 $\text{pH}=5.0$ 时, 用 $0.0200 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ EDTA 标准溶液滴定 $0.0200 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Cu^{2+} 溶液。
 - 判断能否直接准确滴定?
 - 计算直接准确滴定所允许的最低 pH 。
 - 计算化学计量点时游离的 Cu^{2+} 浓度为多少?
(已知: $\lg K_{\text{CuY}}=18.80$; 当 pH 为 $2.4, 2.8, 3.0, 4.0, 5.0$ 时, 对应的 $\lg \alpha_{\text{Y}(\text{H})}$ 依次为 $12.19, 11.09, 10.60, 8.44, 6.45$)

- 称 2.00 g 一元酸 HA 试样溶于 50 mL 水中, 用 $0.200 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 溶液滴定, 用标准甘汞电极作正极, 氢电极作负极, 当酸中和一半时, 在 30°C 下测得电动势 $E=0.58 \text{ V}$, 完全中和时, $E=0.82 \text{ V}$, 计算试样中 HA 的百分含量。
(已知: $\varphi_{\text{NCE}}^0=0.28 \text{ V}$, HA 的摩尔质量为 $120 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, 30°C 时, $2.303RT/F$ 为 0.060)

- 钴和镍与某显色剂形成的配合物有以下数据:

λ/nm	510	656
$\varepsilon_{\text{Co}}/\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$	3.64×10^3	1.24×10^4
$\varepsilon_{\text{Ni}}/\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$	5.52×10^3	1.75×10^3

将 0.376 g 土壤样品溶解后配成 50.00 mL 溶液, 取 25.00 mL 溶液进行处理, 以除去干扰元素, 然后加入显色剂, 定容至 50.00 mL 。此溶液在 510 nm 处吸光度为 0.4767 , 在 656 nm 处为 0.374 , 比色皿厚 1.00 cm 。计算钴和镍在土壤中的百分含量。(已知: Co 的相对原子质量为 58.93 ; Ni 的相对原子质量为 58.69 。)

- 在一根 1 m 长的填充柱上, 分离仅含有组分 A、组分 B 和组分 C 的某混合物, 若组分 A、组分 B 和组分 C 的保留时间依次为 10.0 min 、 11.0 min 和 16.0 min , 峰面积依次为 7 cm^2 、 8 cm^2 和 3 cm^2 , 峰底宽均为 1.0 min , 死时间为 1.0 min 。
 - 计算组分 A 在流动相上平均停留的时间。
 - 用组分 B 计算色谱柱的有效塔板数。
 - 计算组分 C 的容量因子。
 - 若要使组分 A 和 B 完全分离, 至少需要柱长多少米?
 - 若组分 A、组分 B 和组分 C 的峰面积相对校正因子分别为 1.0 、 2.0 和 3.0 , 计算组分 B 的百分含量。

五、结构解析 (每题 10 分, 共 20 分)

- 根据下列分子式及 NMR 的氢谱信息推测其结构。
($a \rightarrow b \rightarrow c$ 是由高场向低场, δ 表示化学位移)。
(注: 无需写推导过程, 只需写出结构简式)
 - $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$: 三组峰; a: 三重峰; b: 四重峰; c: 单峰
 - 某酯 $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$: 三组峰; a: 三重峰; b: 单峰; c: 四重峰
 - $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$: $\delta 3.25$ (6H) 单峰; $\delta 3.45$ (4H) 单峰
 - C_9H_{12} : $\delta 1.10$ (6H) 双峰; $\delta 3.11$ (1H) 七重峰; $\delta 7.20$ (5H) 单峰
 - $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}$: $\delta 2.23$ (3H) 单峰; $\delta 7.33$ (5H) 单峰

- 某未知化合物的分子式为 $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}$, 其红外光谱图如下:

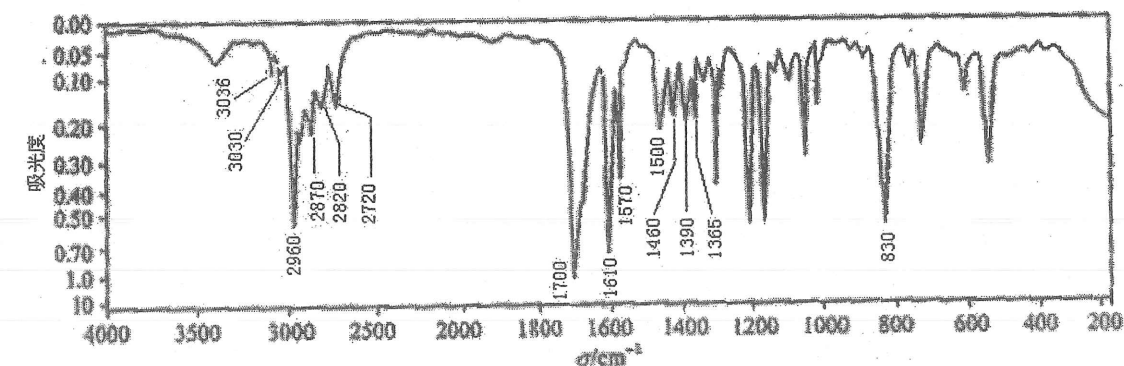


图 化合物 $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}$ 的红外光谱

- 计算其不饱和度。
- 写出其可能的结构。(注: 无需写推导过程)
- 依次说明 IR 吸收峰 3030 ; 2960 ; 2820 和 2720 ; 1700 ; 1390 和 1365 ; 830 cm^{-1} 的归属。
- 说明 IR 吸收峰 1610 , 1570 和 1500 cm^{-1} 的归属。