

南京理工大学

2010 年硕士学位研究生入学考试试题

试题编号: 2010003008

考试科目: 分析化学 (满分 150 分)

考生注意: 所有答案 (包括填空题) 按试题序号写在答题纸上, 写在试卷上不给分

一、单项选择题 (每小题 2 分, 共 20 分)

1. 用下列哪种器皿取一定量的溶液时, 应读至 0.01mL ? ()
A. 烧杯 B. 量筒 C. 滴定管 D. 量杯
2. 滴定分析中, 一般利用指示剂颜色的突变来判断化学计量点的到达, 在指示剂变色时停止滴定。这一点称为 ()。
A. 滴定 B. 滴定分析 C. 滴定终点 D. 化学计量点
3. 某物质摩尔吸光系数很大, 则表明 ()。
A. 该物质对某波长的吸光能力很强 B. 该物质浓度很大
C. 光通过该物质溶液的光程长 D. 测定该物质的精密度高
4. 在液相色谱中, 下列参数不会引起分配系数变化的是 ()。
A. 柱长缩短 B. 固定相改变 C. 组分改变 D. 流动相改变。
5. 一价离子选择性电极的研究特别受到重视, 这主要是因为 ()。
A. 灵敏度高 B. 选择性好 C. 受 pH 影响小 D. 测量误差小
6. 气相色谱法测定甲醇中的水, 宜选用的检测器是 ()。
A. 热导池检测器 B. 氢火焰离子化检测器
C. 火焰光度检测器 D. 电子俘获检测器
7. 原子吸收光谱法对光源发射线半宽度的要求是 ()。
A. 大于吸收线的半宽度 B. 等于吸收线的半宽度
C. 远小于吸收线的半宽度 D. 没有要求
8. 使用复合光进行光度测定时, 工作曲线常会发生偏离, 其原因是 ()。
A. 光强太弱 B. 有色物质对各光波的摩尔吸光系数值相近
C. 光强太强 D. 有色物质对各光波的摩尔吸光系数值相差较大
9. 对某一组分来说, 柱长一定时, 色谱峰宽主要决定于组分在色谱柱中的 ()。
A. 保留值 B. 分配系数 C. 运动情况 D. 理论塔板数
10. 氟离子选择性电极属于 ()。
A. 单晶膜电极 B. 非晶体膜电极 C. 敏化电极 D. 多晶膜电极

二、填空题(每空 1 分, 共 25 分)

1. 化合物 $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{Cl}$ 在 ^1H NMR 谱图上出现_____组峰。
2. 色谱法中的速率理论给出了影响_____的因素。
3. 用色谱法分离苯和环己烷(沸点依次为 80.1°C , 80.8°C) 时, 常采用_____固定液。
4. 原子吸收分析中, 光源的作用是发射待测元素的_____。
5. 在原子核 ^{14}N 和 ^{12}C 中, 有自旋角动量的核是_____。
6. 准确度高的分析结果, 精密度_____。
7. 原子吸收光谱法中的干扰主要有_____、物理干扰、光谱干扰及基效应和散射影响。
8. 用正相液相色谱分离乙酸乙酯和乙醚时, 先被洗脱的组分是_____。
9. 容量分析的终点误差是由于_____与滴定终点不一致所造成的。
10. KMnO_4 标准溶液应采用_____配制法。
11. 在红外光谱中, 若振动形式不同, 但振动频率相同, 则称之为_____。
12. 可以采用_____检验法检验一组数据中是否存在过失误差。
13. 相对比移值 $R_f=0$, 说明组分几乎不溶入_____相。
14. 万分之一的分析天平一般可称准至_____mg。
15. 对于大多数定量分析, 应选用_____等级的试剂。
16. 置信区间是指在一定的置信度下, 以平均值为中心, _____出现的范围。
17. 对于 1, 5-己二烯和 1, 3-己二烯的紫外-可见光谱, λ_{max} 值较大的是_____。
18. 既反映了分离效果, 又反映柱效率的总分离效能指标是_____。
19. $0.1113 \times (113-0.3113)$ 计算结果的有效数字应保留_____位。
20. 原子吸收光谱线的多普勒变宽是由于_____原因产生的。
21. pH 玻璃电极膜电位的产生是由于_____。
22. 气相色谱分析样品时, 热导检测器的池体温度不能低于_____温度。
23. 用 EDTA 配位滴定测定铝含量时, 宜采用_____滴定法。
24. 依据酸碱质子理论, Na_2HPO_4 是_____物质。
25. 用 25.00mL KMnO_4 溶液恰能氧化一定量的 $\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 而同量 $\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 又恰能被 $25.00\text{mL } 0.2000\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KOH}$ 溶液中和, 则 KMnO_4 溶液的浓度_____ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

三、简答题(共 35 分)

1. (5 分) 简述定量分析中偶然误差的特点及减免方法。
2. (6 分) 简述原子吸收分光光度计与紫外-可见分光光度计主要部件的异同点。
3. (6 分) 配位滴定所用的金属指示剂必须具备哪些条件?
4. (6 分) 用间接碘量法测定硫酸铜中铜含量时, 为何要加入过量的 KI 溶液?
5. (6 分) 高效液相色谱分析法, 根据分离机理的不同, 主要分为哪些类型?
6. (6 分) 简述定量分析的一般步骤。

四、计算题(共 50 分)

1. (10 分) 如以 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 标准溶液滴定 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 醋酸(HAc), 判断能否准确滴定? 化学计量点的 pH 值为多少? 计算化学计量点附近的突跃范围? 可选用何种指示剂指示终点? (已知: 醋酸的 $K_a = 1.8 \times 10^{-5}$)
2. (10 分) 某溶液含有 $0.02000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Zn}^{2+}$ 和 $0.02000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Al}^{3+}$, 问在含有 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HAc}$ 和 $0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaAc}$ 的溶液中, 加入 NH_4F 至过量 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 用二甲酚橙作指示剂, 能否用 $0.02000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{EDTA}$ 标准溶液准确滴定 Zn^{2+} ? (已知: HAc 的 $\text{p}K_a = 4.74$; AlF_6^{3-} 的 $\lg\beta_1 \sim \lg\beta_6$ 分别为 6.1, 11.15, 15.0, 17.7, 19.4, 19.7; $\lg K_{\text{AlY}} = 16.1$, $\lg K_{\text{ZnY}} = 16.5$; 当 pH 为 3.0, 4.0, 5.0, 6.0 时, 对应的 $\lg\alpha_{\text{Y(H)}}$ 依次为 10.60, 8.44, 6.60, 4.65)。
3. (10 分) 下列电池的电动势为 0.981V (25°C):
$$\text{Zn} \mid \text{Zn}^{2+} (5.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}), \text{NH}_3 (0.120 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}) \parallel \text{SHE}$$

试计算下列反应的平衡常数:
$$\text{Zn}^{2+} + 4\text{NH}_3 = \text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$$

(已知: 25°C 时, $2.303RT/F$ 为 0.059, $\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^\theta = -0.763\text{V}$; $\varphi_{\text{SHE}} = 0\text{V}$)
4. (10 分) 某一含 Fe^{2+} 的溶液在 $\lambda = 510\text{nm}$ 处, 使用 1cm 比色皿, 用邻二氮菲分光光度法测定, 以试剂空白作参比, 得透光率 $T = 0.080$ 。若用示差法测定上述溶液, 需多大浓度的铁溶液作参比溶液, 才能使吸光度测量引起的浓度相对误差最小? (已知: 摩尔吸光系数 $\kappa = 1.1 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)

5. (10 分) 在一根 2 m 长的气液色谱柱上分离一混合物, 得到如下色谱数据:

	组分 1	组分 2
保留时间	17.0 min	18.0 min
峰底宽	1.0 min	1.0 min
峰面积	8.0 cm ²	5.0 cm ²

死时间为 1.0 min。计算:

- (1) 组分 2 在流动相上平均停留的时间是多少?
- (2) 计算色谱柱对组分 2 的有效塔板数。
- (3) 对于组分 2, 容量因子是多少?
- (4) 若要使两组分完全分离, 至少需要柱长多少?
- (5) 若组分 1 为内标物, 组分 1 和组分 2 的峰面积相对校正因子分别为 2.0 和 3.0, 称取试样 1.000 克, 加入内标物 0.120 克, 计算组分 2 的百分含量。

五、结构解析(共 20 分)

1. (10 分) 根据下列分子式及 NMR 的氢谱信息推测其结构。

(注: $a \rightarrow b \rightarrow c$ 是由高场向低场; δ 表示化学位移; 无需写推导过程。)

- (1) $C_3H_6Br_2$: 两组峰; a : 2H 五重峰; b : 4H 三重峰
- (2) C_2H_6O : 三组峰; a : 三重峰; b : 四重峰; c : 单峰
- (3) $C_4H_{10}O$: δ 1.28 (9H) 单峰; δ 1.35 (1H) 单峰
- (4) C_4H_8O : δ 1.05 (3H) 三峰; δ 2.13 (3H) 单峰; δ 2.47 (2H) 四峰
- (5) $C_4H_{10}O_2$: δ 3.25 (6H) 单峰; δ 3.45 (4H) 单峰

2. (10 分) 芳香族化合物 C_7H_8O 的红外图在 3380, 3040, 2940, 1460, 1010, 690 和 740 cm^{-1} 处有吸收。写出其可能的结构。

- (1) 依次说明 IR 吸收峰的归属。
- (2) 写出其可能的结构。(注: 无需写推导过程)