

# 南京理工大学

## 2008 年硕士学位研究生入学考试试题

试题编号: 2008003007

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. 标定 NaOH 通常使用的基准物是 ( )。  
A. HCl; B. 邻苯二甲酸氢钾; C. 硼砂; D. 硝酸银。
2. 玻璃电极内参比溶液为一定浓度的 ( ) 溶液。  
A. NaOH; B. 氯离子和氟离子; C. NaCl; D. 盐酸。
3. 以下是有关系统误差的叙述, 正确的是 ( )。  
A. 对分析结果影响恒定, 可以测定其大小;  
B. 具有正态分布规律;  
C. 在平行测定中, 正负误差出现的机率相等;  
D. 可用 Q 检验法判断其是否存在。
4.  $p[\text{Na}^+] = 7.10$  的有效数字位数是 ( )。  
A. 2; B. 4; C. 3; D. 难以确定。
5. 火焰原子化法和石墨炉原子化法的主要优点分别是 ( )。  
A. 前者效率高, 后者重复性好; B. 前者操作费用低, 后者装置简单;  
C. 前者重复性好, 后者效率高; D. 前者装置简单, 后者操作费用低。
6. 某弱酸型酸碱指示剂的离解常数  $K_{(\text{HIn})} = 1.0 \times 10^{-8}$ , 该指示剂的理论变色点是 pH 值等于 ( )。  
A. 6; B. 7; C. 8; D. 9。
7. 红外吸收光谱属于 ( )。  
A. 原子光谱; B. 分子光谱; C. 电子光谱; D. 发射光谱。
8. 在  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$  的 NMR 谱上,  $-\text{CH}_2-$  质子受  $-\text{CH}_3$  影响裂分为 ( )。  
A. 三重峰; B. 七重峰; C. 二重峰; D. 六重峰。
9. 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. 甲醇; D. 1, 3-丁二烯。
10. 用  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  标定  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  溶液时, KI 与  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  反应较慢, 为了使反应能进行完全, 下列措施不正确的是 ( )。  
A. 增加 KI 的量; B. 溶液在暗处放置 5 min;  
C. 使反应在较浓溶液中进行; D. 加热。

### 二、填空题 (每空 1 分, 共 25 分)

1. 理论上原子光谱产生的是\_\_\_\_\_状光谱。
2. 对一元弱酸 HA, 当  $\text{pH} = \text{p}K_a$  时, 分布系数  $\delta_{\text{HA}} =$ \_\_\_\_\_。
3. 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\_\_\_\_\_。

4. 对于二元弱酸  $H_2A$ , 其  $K_{a1} \times \underline{\hspace{2cm}} = K_w$ 。
5. 火焰原子吸收光谱的灵敏度通常用特征        表示。
6. 根据误差的传递规律, 在一系列分析步骤中,        误差环节对分析结果准确度的影响有举足轻重的作用。
7. 用电位滴定法测定样品时,  $E-V$  曲线法的        为滴定的终点。
8. EDTA 在水溶液中有七种存在形式。其中        能与金属离子形成配合物。
9.  $CO_2$  分子中具有拉曼活性的基本振动方式为       。
10. 数据处理的任务是由样本推断       。
11. 配制  $KMnO_4$  标准溶液时须把  $KMnO_4$  水溶液煮沸一定时间(或放置数天), 目的是       。
12. 在实际测定溶液 pH 值时, 需用标准溶液来校正电极, 其目的是为了消除        电位和液接电位的影响。
13. 使用 300 MHz 的频率照射时, 发现某氢核吸收峰与 TMS 峰间的频率差为 2184 Hz, 该吸收峰的化学位移为       。
14. 用 EDTA 配位滴定法测定珍珠粉中的钙含量时, 宜采用的滴定方式是       。
15. 用反相液相色谱分离乙醇和苯时, 先被洗脱的组分是       。
16. 若用  $0.2008 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的 HCl 溶液测定 KOH 溶液, 其滴定度是       。  
( $M_{KOH}=56.11 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ )
17. 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       。
18.  $CO_2$  分子的振动自由度为       。
19. 氢键效应使  $-OH$  伸缩振动谱带向        波数方向移动。
20. 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。
21. 滴定管的读数常有  $\pm 0.01 \text{ mL}$  的误差, 若要求相对误差不大于 0.1%, 为此滴定时消耗标准溶液的体积须不小于       。
22. 用色谱进行定量分析时, 若样品中含有检测器不响应的组分, 则不能用        方法定量。
23. 分光光度法可用于多组分分析, 这是利用吸光度的        性。
24. 在极性溶剂中, 苯环在紫外光区 B 吸收带的精细结构       。
25. 化学分析法通常适用于测定        含量的组分。

### 三、简答题(共 35 分)

1. (6 分) 在原子吸收分光光度计中, 为何要采用锐线光源?
2. (6 分) 写出  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} (NH_4)_2CO_3$  水溶液的质子条件式和电荷等衡式。
3. (5 分) 简述精密度和准确度的关系。
4. (6 分) 用紫外可见分光光度法进行定量分析时, 需选择的吸光度的测量条件主要有哪三个方面?
5. (6 分) 根据 EDTA 的酸效应曲线即 Ringbom 曲线, 可获得哪些主要信息?
6. (6 分) 简述核磁共振谱(氢谱)中, 通常用 TMS (四甲基硅烷) 作为化学位移基准的主要原因。

#### 四、计算题(共 50 分)

1. (8 分) 在  $0.1000 \text{ mol/L Fe}^{2+}$  溶液中, 插入 Pt 电极 (作正极) 和 SCE (作负极), 在  $25^\circ\text{C}$  时测得电池电动势为  $0.395 \text{ V}$ , 问有多少  $\text{Fe}^{2+}$  被氧化成  $\text{Fe}^{3+}$ ?

(已知:  $25^\circ\text{C}$  时,  $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^\theta = 0.77 \text{ V}$ ,  $E_{\text{SCE}} = 0.24 \text{ V}$ ,  $2.303RT/F$  为  $0.059$ )

2. (10 分) 测定某一热交换器水垢中的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  百分含量, 进行了 7 次平行测定, 经校正系统误差后, 其百分含量为  $79.58, 79.45, 79.47, 79.50, 79.62, 79.38$  和  $79.80$ 。用 Q 检法检验置信度为 99% 时,  $79.80$  是否舍弃? 并求平均值、标准偏差和置信度为 99% 时的置信区间。

(已知:  $n=7$  时,  $Q_{0.99}=0.68$ , 概率系数  $t_{0.99}=3.71$ ;

$n=6$  时,  $Q_{0.99}=0.74$ , 概率系数  $t_{0.99}=4.03$ 。)

3. (10 分) 以  $0.1000 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{HCl}$  标准溶液滴定  $20.00 \text{ mL}$  浓度为  $0.1000 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的苯酚钠溶液, 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: 苯酚的  $\text{p}K_a = 9.95$ )

4. (15 分) 在一根  $1 \text{ m}$  长的填充柱上, 化合物 A 和化合物 B 的保留时间分别为  $13.0 \text{ min}$  和  $16.0 \text{ min}$ , 峰底宽均为  $1.0 \text{ min}$ , 死时间为  $1.0 \text{ min}$ 。计算:

(1) 化合物 B 在流动相上平均停留的时间。

(2) 化合物 B 的容量因子。

(3) 化合物 B 相对于化合物 A 的相对保留值。

(4) 色谱柱对化合物 B 的理论塔板数。

(5) 若化合物 A 为正丁烷, 化合物 B 为正戊烷, 求位于正丁烷和正戊烷两峰之间而且能与正丁烷达到完全分离的某组分的保留指数?

5. (7 分) 依据 Woodward 规则计算下图化合物的  $\lambda_{\text{max}}$ 。

(列出各项的名称和数值)

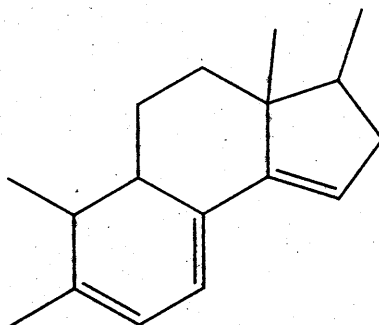


表 Woodward 规则

共轭二烯 $\lambda_{\text{max}}$ 基值	1 个取代基引起的增加值/nm				
	同环二烯	烷基或环基	环外双键	增 1 共轭双键	酰氧基
217 nm	36	5	5	30	0

# 五、结构解析(共 20 分)

1. (10 分) 某酯类化合物有两种同分异构体, 其分子式为  $C_4H_8O_2$ , NMR 氢谱如下图:

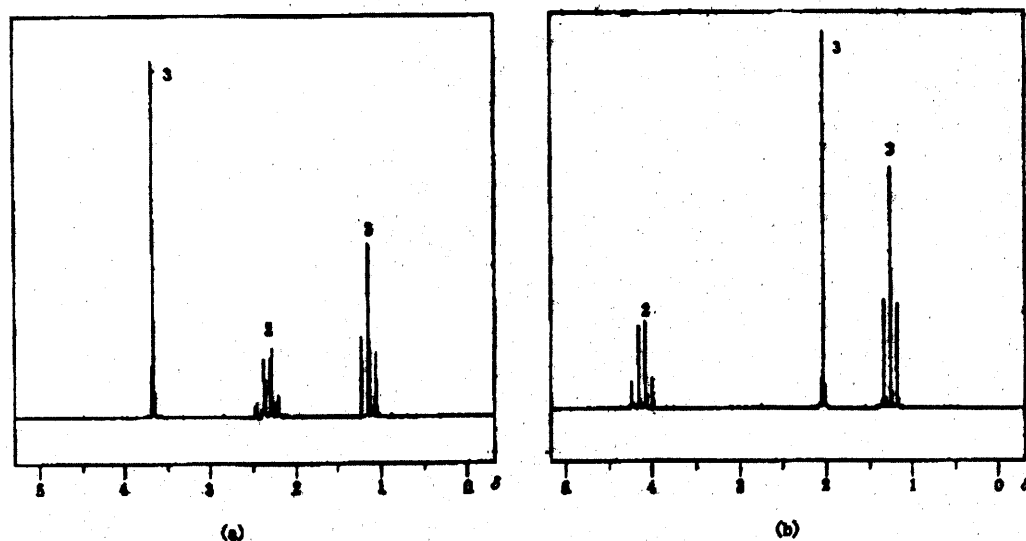


图 化合物  $C_4H_8O_2$  的 NMR 氢谱

- (1) 计算该化合物的不饱和度。
- (2) 说明各组峰的归属。
- (3) 写出图(a)和(b)所对应的该化合物可能的结构。

2. (10 分) 某未知化合物的分子式为  $C_{10}H_{12}O$ , 其红外光谱图如下:

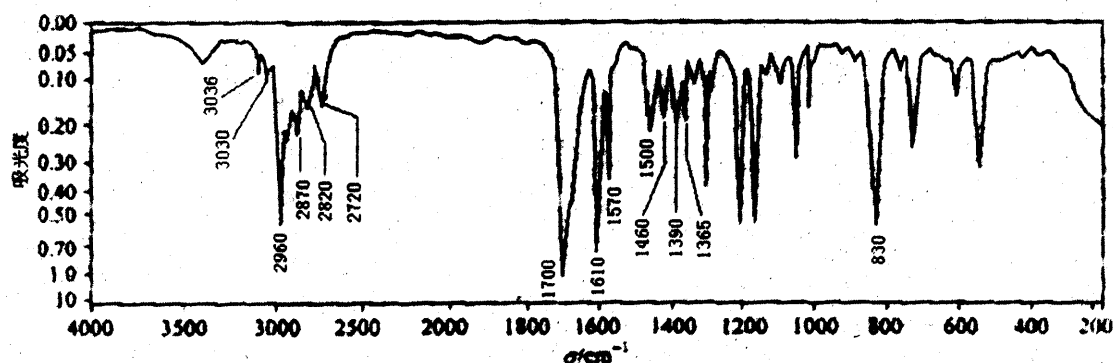


图 化合物  $C_{10}H_{12}O$  的红外光谱

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