

东南大学

1999 年研究生入学考试分析化学试题

一、名词解释(9 分)

- | | |
|--------------------|---------------------|
| 1. 滴定度 | 5. symmetry factor |
| 2. 缓冲容量 | 6. absorbance |
| 3. titration error | 7. RSD |
| 4. dead volume | 8. 光电二极管阵列检测器(HPLC) |

二、选择题(9 分)

1. 测定 $\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($M=254.2$) 时,可用 Ca^{2+} 将它沉淀为 CaC_2O_4 ($M=128.1$),最后灼烧为 CaO ($M=56.1$),其换算因数是()。

- A. 1.133 B. 4.531 C. 1.510 D. 2.266 E. 0.755

2. 在 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的混合液中,用 EDTA 法测定 Fe^{3+} 、 Al^{3+} ,要消除 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的干扰,最简便的方法是()。

- A. 沉淀分离法 B. 控制酸度法
C. 配位掩蔽法 D. 离子交换法 E. 溶剂萃取法

若用 EDTA 法测定 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} ,要消除 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 的干扰,在上述方法中,最有效可靠的是()。

3. 配位滴定的直接法,其滴定终点所呈现的颜色是()。

- A. 金属指示剂与被测金属离子形成的配位物的颜色
B. 游离金属指示剂的颜色
C. EDTA 与被测金属离子形成的配位物的颜色
D. 上述 A 与 B 的混合色 E. 上述 B 与 C 的混合色

4. 某化合物由 C、H、O 组成,相对分子质量为 150,并知化合物分子中含有 2 个氧原子,根据质谱图中, $M:(M+1):(M+2)$ 为 100:10.2:0.88,可知分子中氢原子的个数为()。

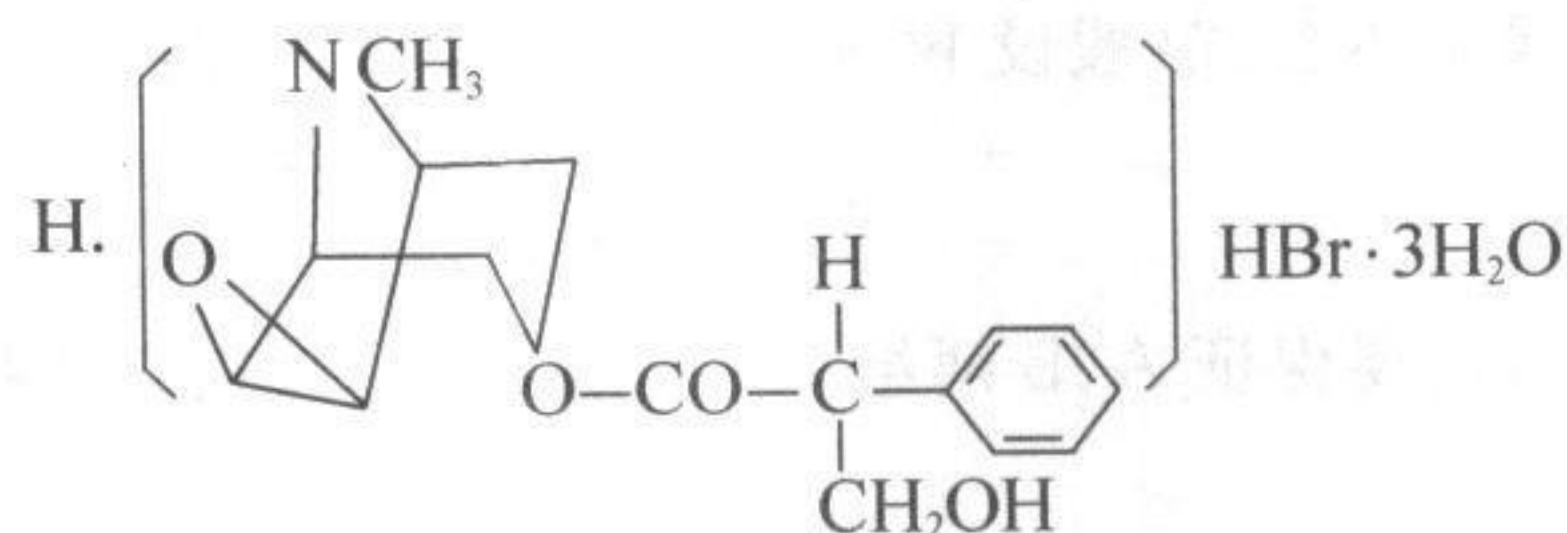
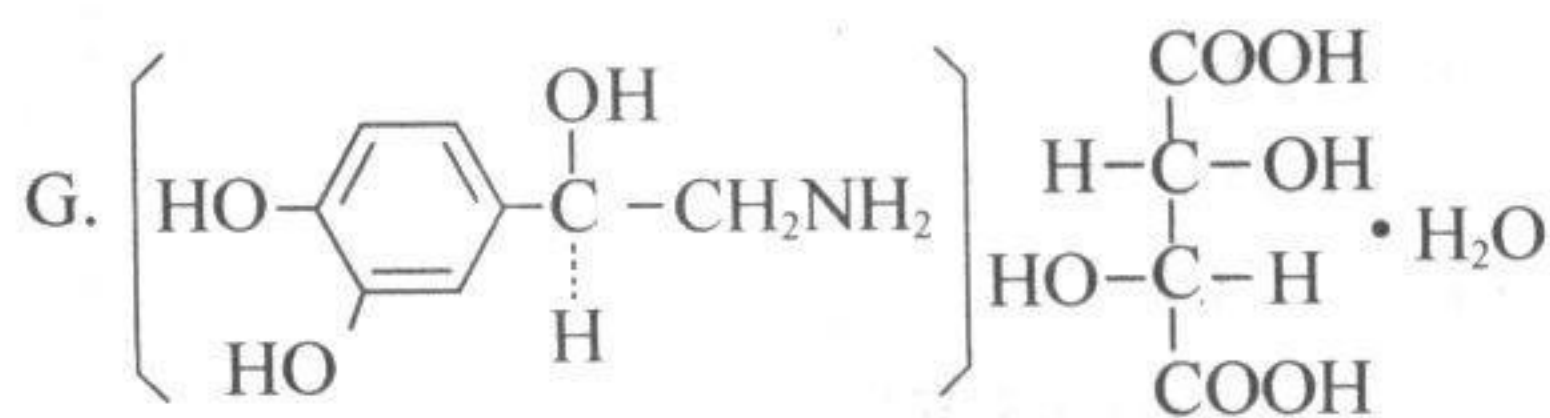
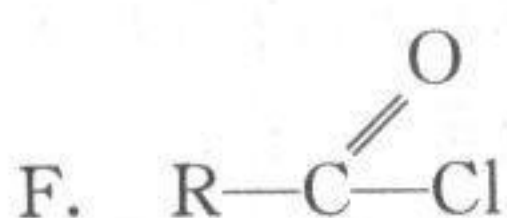
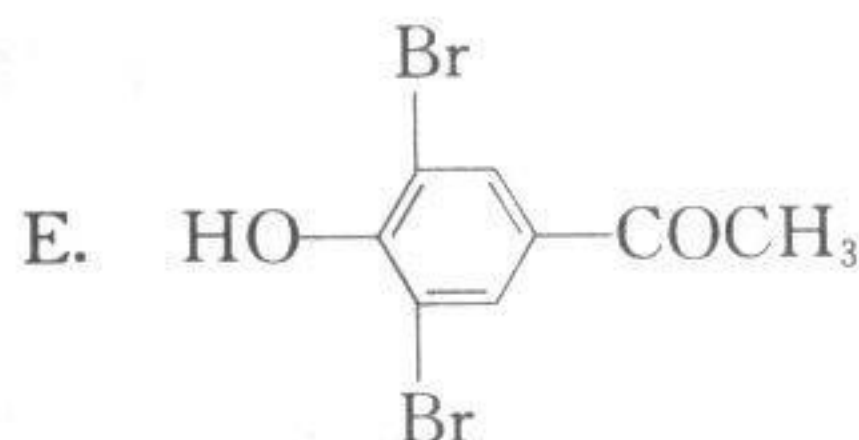
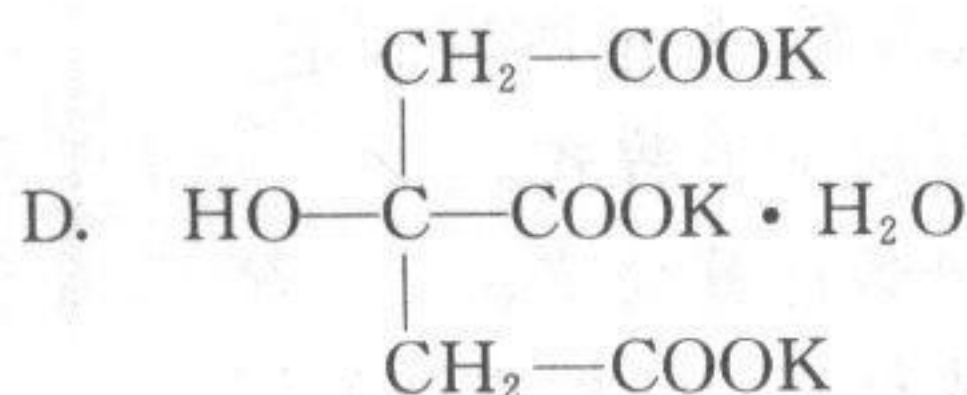
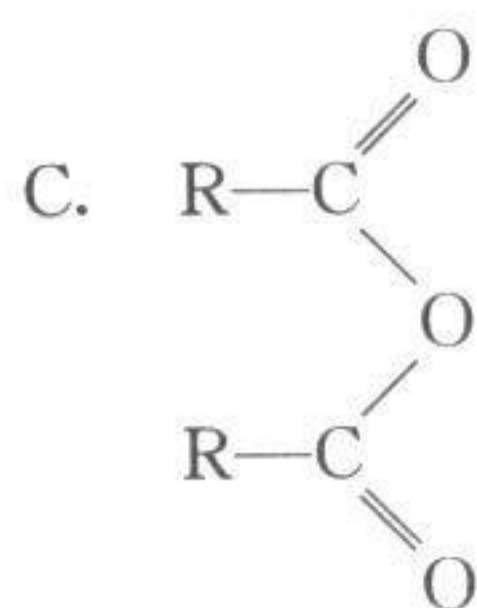
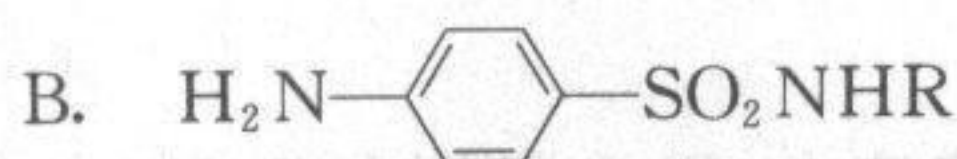
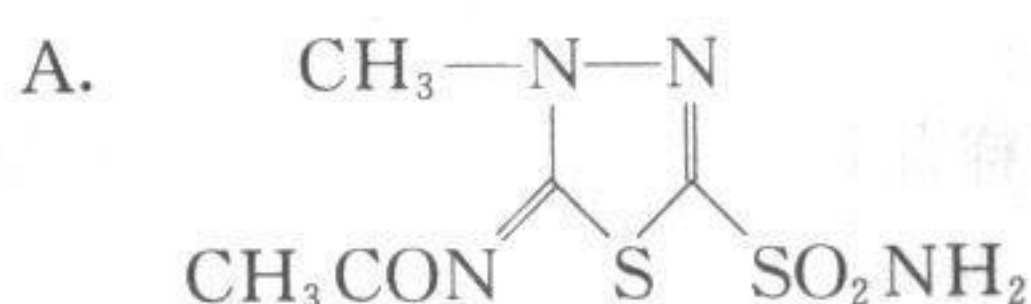
- A. 8 B. 9 C. 10 D. 12 E. 16

5. 某分子中两个氢核受相邻三个磁等价氘核所偶合(已知氘的自旋量子数等于 1),则氢核对应的核磁共振峰为()。

- A. 单峰 B. 三重峰 C. 四重峰 D. 五重峰 E. 六重峰
F. 七重峰 G. 九重峰

三、问答题(40 分)

1. 下列物质,哪些能在非水酸性溶液中进行滴定? 哪些能在非水碱性溶液中滴定?



2. 说明用下述方法进行测定时,是否引入误差?为什么?若引入误差,是负误差还是正误差?

(1) pH=2 的溶液中 Mohr 法测定 Cl^- 。

(2) 铁铵矾指示剂法测定 Cl^- ,没有加硝基苯。

3. (1) 从原理上分类,TLC 一般属于什么色谱?分别写出一种常用的固定相和流动相。

(2) 极性大的组分 R_f 值也较大,此话对吗?说明理由。

(3) 在 TLC 中的流速是否是恒定的?试说明影响 TLC 流速的因素主要有哪些?

4. 在 GC 中,改变下列一个色谱条件,其余色谱条件均不变,问:色谱峰形会发生怎样变化?并说明理由

(1) 柱长增加 1 倍。

(2) 载气流速增加。

(3) 载气摩尔质量减小,并在低流速区工作。

(4) 采用粘度较小的固定液。

5. 试排列下列官能团 C-H , C-C , C=C , $\text{C}\equiv\text{C}$ 的红外伸缩振动吸收峰位置顺序,并给予解释。

6. 荧光分析中的测定波长有哪几种,它们又是如何确定的?

7. Na 原子的电子结构为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$,如何用光谱项表示 Na 原子的基态和第一电子

激发态。

8. 在 pH9 的溶液中,用 8-羟基喹啉($\text{HOC}_9\text{H}_6\text{N}$)沉淀样品溶液中的 Al^{3+} ,经过滤、洗涤,将沉淀溶于 2 mol/L HCl 溶液中,再加入一定体积的 Br_2 标准液,反应完全后,加入过量的 KI,析出之 I_2 用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液滴定。

- (1) 写出各步反应的方程式。
- (2) 写出质量分数计算公式。
- (3) 可以不事先标定 Br_2 标准液就用吗?

四、计算题(22 分)

1. 某药物的含量测定方法如下:精密称取本品 20.0 mg 置 250 mL 量瓶中,加冰醋酸 50 mL,加水至刻度,摇匀,精密吸取 10 mL,置 100 mL 量瓶中,加水至刻度,摇匀,在 367 nm 波长处测得透光率为 25.64%,求该药物的质量分数($M=225.2$, $E_{1\text{cm}}^{1\%}=746.0$)。

2. 精确称取铁矿石 0.500 0 g,用酸溶解后加 SnCl_2 ,将 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} ,然后用 24.50 mL 的 KMnO_4 标准液滴定。已知 1 mL $\text{KMnO}_4 \rightleftharpoons 0.01280 \text{ g H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。问矿样中含 Fe 的质量分数为多少($M_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}=126.07$; $M_{\text{Fe}}=55.85$)?

3. 已知电池 $(-)\text{Hg}|\text{Hg}(\text{CN})_4^{2-}(1 \text{ mol/L}), [\text{CN}^-](1 \text{ mol/L})||\text{Cu}^{2+}(1 \text{ mol/L})|\text{Cu}(+)$,测得 $\text{EMF}=0.71 \text{ V}$ ($\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\ominus=0.34 \text{ V}$, $\varphi_{\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}}^\ominus=0.85 \text{ V}$),求 $\text{Hg}(\text{CN})_4^{2-}$ 的 $K_{\text{稳}}$ 。

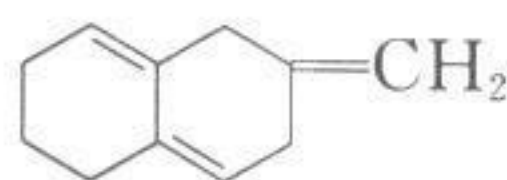
4. (1) 根据分离度及有效理论塔板数等基本公式(假设 $W_1=W_2$),试推导下式:

$$n_{\text{有效}} = 16R^2 \left(\frac{\alpha}{\alpha-1} \right)^2$$

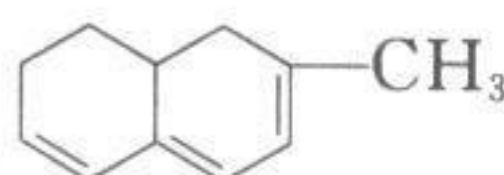
(2) A、B 二组分的分配系数之比为 0.912,要保证 A、B 两组分的分离完全,柱长应选择至少多少米? 设有效塔板高度为 0.95 mm。

五、解谱题(20 分)

1. 化合物 I 和 II 为同分异构体,可用 Wood—Ward 经验规则估测紫外吸收光谱中的 λ_{max} 。



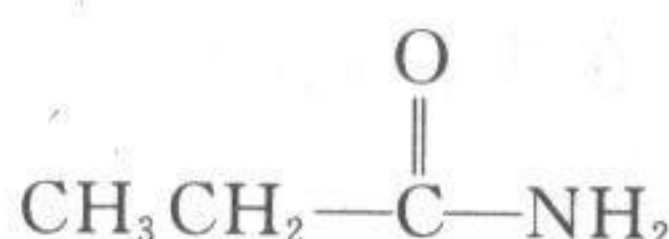
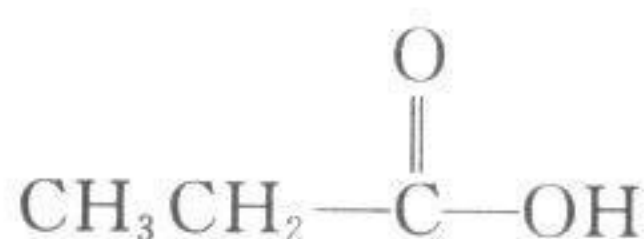
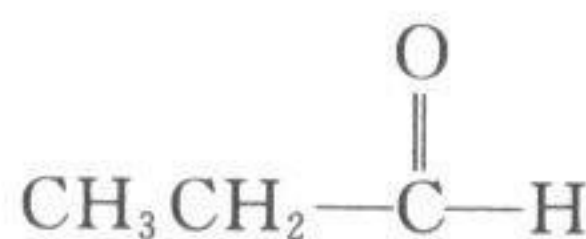
I



II

试分别确定, I 和 II 结构中烷基(含环残基)取代,环外双键和同环二烯数,并预测哪一化合物有更长的 λ_{max} 。

2. 下列羰基化合物,如何根据 IR 光谱和 $^1\text{H-NMR}$ 谱进行区分?



3. 由化合物 $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$ 的质谱推测其结构,质谱图如下:另有 $m^*43.2$ 峰,写出裂解过程。

