

# 南京理工大学

## 2007 年硕士学位研究生入学考试试题

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，写在试卷上不加分

### 一、单项选择题（每小题 2 分，共 20 分）

1. 用 25 mL 移液管移取的溶液体积(单位: mL)应记录为 ( )。  
A. 25;            B. 25.0;            C. 25.00;            D. 25.0000.
2. 下列各种色谱定量分析方法, 受操作条件影响的是 ( )。  
A. 归一化法;    B. 标准曲线法;    C. 内标法;            D. 内标标准曲线法.
3. 玻璃电极内、外溶液的 pH 相等时, 电极的电位 ( )。  
A. 等于零;    B. 等于对称电位;    C. 小于零;            D. 等于不对称电位.
4. 摩尔吸光系数的大小与下列哪项有关? ( )。  
A. 试样浓度;    B. 比色皿厚度;    C. 入射光波长;    D. 不变的常数.
5. 下列化合物中质子化学位移最小者是 ( )。  
A.  $\text{CH}_3\text{Br}$ ;    B.  $\text{CH}_4$ ;            C.  $\text{CH}_3\text{I}$ ;            D.  $\text{CH}_3\text{F}$ .
6. 下列物质不吸收红外光的是 ( )。  
A.  $\text{H}_2\text{O}$ ;            B.  $\text{CH}_4$ ;            C.  $\text{H}_2$ ;                D.  $\text{CuO}$ .
7. 原子吸收分光光度法是谁在哪一年建立的? ( )。  
A. 马丁, 1956 年;            B. 沃尔森, 1955 年;  
C. 多普勒, 1955 年;            D. 劳伦兹, 1921 年.
8. 原子吸收分析中的化学干扰可采取在溶液中加入 ( ) 来抑制。  
A. 缓冲溶液;            B. 光谱化学缓冲剂;  
C. 沉淀剂;                D. 光谱化学消除剂.
9. 下列哪种指示剂不是氧化还原指示剂 ( )。  
A. 氧化还原指示剂;            B. 金属指示剂;  
C. 自身指示剂;                D. 淀粉指示剂.
10. 下列说法错误的是 ( )。  
A. 根据色谱峰的面积可进行定量测定;  
B. 根据色谱峰的保留值可进行定性鉴定;  
C. 根据色谱峰的个数可确定试样中的组分数;  
D. 根据色谱峰的宽度可了解组分在柱中的运动情况.

## 二、填空题(每空 1 分, 共 25 分)

1. 用氧化还原滴定法测定某试样中  $\text{Ca}^{2+}$  含量时, 宜采用的滴定方式是\_\_\_\_\_。
2. 用气相色谱分析酒中水的含量时, 宜选用的检测器是\_\_\_\_\_。
3. 在原子核  $^2\text{H}$ ,  $^{14}\text{N}$ ,  $^{11}\text{B}$ ,  $^{12}\text{C}$ ,  $^{35}\text{Cl}$  中, 无自旋角动量的核是\_\_\_\_\_。
4. 在气相色谱分析中, 对沸点范围较宽的试样宜采用\_\_\_\_\_技术。
5. 显著性检验是依据\_\_\_\_\_原理。
6. 某可疑数据, 根据 Q 检法的结果, 若舍弃, 说明该可疑数据是由\_\_\_\_\_误差造成。
7. EDTA 在水溶液中有\_\_\_\_\_种形式存在。
8. 碘量法是氧化还原滴定法中常用的方法之一。其中  $\text{I}_2$  与  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  的反应一般在中性或\_\_\_\_\_性溶液中进行。
9. 核自旋总的弛豫过程取决于横向弛豫和纵向弛豫中的时间较小者, 谱线宽度与弛豫时间成\_\_\_\_\_比。
10. Giddings 方程适用于\_\_\_\_\_色谱。
11. 点估计的置信度为\_\_\_\_\_。
12. 若流动相的极性大于固定液的极性, 则称为\_\_\_\_\_。
13. 化合物  $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$  的 NMR 谱(氢谱)中, 有\_\_\_\_\_组峰。
14. 消除系统误差后, 在同样条件下进行多次测定, 则可发现偶然误差的分布服从\_\_\_\_\_。
15. 容量分析的终点误差是由于\_\_\_\_\_与滴定终点不一致所造成的。
16.  $\text{H}_2\text{O}$  的振动自由度为\_\_\_\_\_。
17. 在 EDTA 配位滴定过程中, 影响滴定曲线突跃范围的主要因素是  $C_M$  和\_\_\_\_\_。
18. 用正相液相色谱分离正己烷和正己醇时, 先被洗脱的组分是\_\_\_\_\_。
19. 原子吸收谱线的变宽主要是由\_\_\_\_\_变宽引起的。
20. 用分光光度法进行定量分析时, 通常选择\_\_\_\_\_为测定波长。
21. 依据“四舍六入五留双”的数字修约规则, 将 21.0253 修约为 4 位有效数字时, 应为\_\_\_\_\_。
22. 反映一个电对实际氧化还原能力的物理量是\_\_\_\_\_。
23. 物质产生红外吸收时, 若倍频峰或组频峰位于某强的基频峰附近, 则弱的倍频峰或组频峰的吸收峰强度常被大大加强, 这种偶合称为\_\_\_\_\_。
24. 原子吸收分光光度计的分光系统位于原子化系统之\_\_\_\_\_。
25. 化学分析法可分为滴定分析法和\_\_\_\_\_。

## 三、简答题(共 35 分)

1. (6 分) 简述精密度的主要表示方法。
2. (6 分)  $\text{CO}_2$  分子的基本振动方式有哪些? 其红外活性和拉曼活性如何?
3. (5 分) 简述分析化学的主要任务。
4. (6 分) 为何原子吸收光谱常采用峰值吸收而不应用积分吸收进行定量分析?
5. (6 分) 写出  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaHCO}_3$  水溶液的质子条件式和物料平衡式。
6. (6 分) 苯甲醛的紫外可见光谱有哪三种吸收带? 这些吸收带分别由何种电子跃迁产生?

#### 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  $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  顺丁烯二酸 ( $\text{H}_2\text{A}$ )，判断两个化学计量点附近有无突跃？第一和第二化学计量点的 pH 值分别为多少？可选用何种指示剂指示终点？

(已知：顺丁烯二酸的  $K_{a1} = 1.8 \times 10^{-2}$ ， $K_{a2} = 1.5 \times 10^{-6}$ )

2. (8 分) 在  $25^\circ\text{C}$  时，用标准甘汞电极 (NCE) 作正极， $\text{Ca}^{2+}$  选择性电极作负极，放入  $0.001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{Ca}^{2+}$  溶液中，测得电动势为  $-0.159 \text{ V}$ 。换用含  $\text{Ca}^{2+}$  的未知溶液后，测得电动势为  $-0.212 \text{ V}$ 。问未知溶液的  $\text{Ca}^{2+}$  浓度为多少？

(已知：  $25^\circ\text{C}$  时， $E^\circ_{\text{NCE}} = 0.28 \text{ V}$ ， $2.303RT/F$  为  $0.059$ )

3. (10 分) 向  $\text{pH}=5.0$  的  $20.00 \text{ mL } 0.0100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Zn}^{2+}$  溶液中加入  $19.98 \text{ mL } 0.0100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{EDTA}$  溶液后，游离的  $[\text{Y}]$  和  $[\text{Zn}^{2+}]$  各为多少？

(已知：  $\lg K_{\text{ZnY}} = 16.50$ ；  $\text{pH}=5.0$  时， $\alpha_{\text{Y(H)}} = 10^{6.45}$ )

4. (15 分) 在一根  $1 \text{ m}$  长的气液色谱柱上分离一混合物，色谱柱中固定液的体积  $V_L = 2.0 \text{ mL}$ ，载气体积流速  $F_c = 50 \text{ mL/min}$ ，得到如下色谱数据：

	组分 1	组分 2
保留时间	16 min	18 min
峰底宽	1.0 min	1.0 min

死时间为  $1 \text{ min}$ 。

- (1) 组分 2 相对于组分 1 的相对保留值是多少？
- (2) 组分 2 在固定相和流动相上平均停留的时间分别是多少？
- (3) 计算色谱柱对组分 2 的有效塔板数。
- (4) 计算分离度。
- (5) 对于组分 2，容量因子和分配系数分别是多少？

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

(注意：需列出各项的名称和数值)

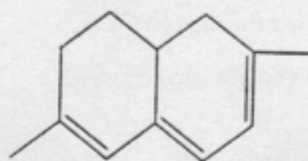


表 Woodward 规则

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) 某化合物的分子式为  $C_9H_{12}$ , NMR 如下:

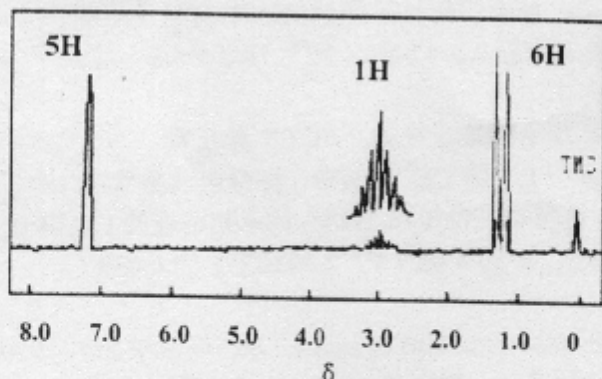


图 化合物  $C_9H_{12}$  的 NMR 谱

- (1) 计算该化合物的不饱和度。
- (2) 写出其可能的结构。(注: 无需写推导过程)
- (3) 说明各峰的归属。

2. (10 分) 某化合物的分子式为  $C_4H_8O$ , IR 图如下。

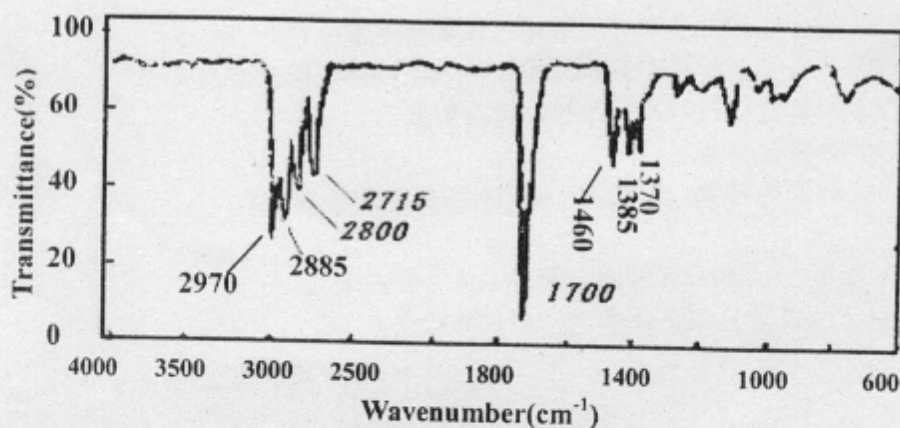


图 化合物  $C_4H_8O$  的红外光谱

- (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 2970, 2800, 2715, 1700  $cm^{-1}$  的归属。
- (3) 说明 IR 吸收峰 1385 和 1370  $cm^{-1}$  的归属。