

南京理工大学

2009 年硕士学位研究生入学考试试题

试题编号：2009003007

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. 下列哪种方法不能消除或减少原子吸收中的光谱干扰（ ）。
A. 调小狭缝 B. 光谱化学缓冲剂 C. 用较小通带 D. 换高纯度灯
2. 依据酸碱质子理论， Na_2HPO_4 是（ ）。
A. 中性物质 B. 酸性物质 C. 碱性物质 D. 两性物质
3. 在色谱流出曲线上，两峰间距离决定于相应两组分在两相间的（ ）。
A. 分配系数 B. 理论塔板高度 C. 理论塔板数 D. 扩散速度
4. 下列哪种指示剂常用于测定水的硬度（ ）。
A. 酚酞指示剂 B. 甲基红指示剂 C. 钙红指示剂 D. 淀粉指示剂
5. 下列化合物中，仅有 $\pi \rightarrow \pi^*$, $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 跃迁的化合物是（ ）。
A. 一氯甲烷 B. 1, 3—丁二烯 C. 丙酮 D. 甲醇
6. 下述原子核中，自旋量子数不为零的是（ ）。
A. ^{19}F B. ^{12}C C. ^{16}O D. ^4He
7. 下面四个化合物在 NMR 氢谱中不出现裂分峰的是（ ）。
A. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ B. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ C. $\text{CHCl}_2\text{CHCl}_2$ D. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$
8. pH 玻璃电极产生的不对称电位来源于（ ）。
A. 内、外玻璃膜表面特性不同 B. 内、外溶液中的 H^+ 浓度不同
C. 内、外溶液中的 H^+ 活度系数不同 D. 内、外参比电极不一样
9. 条件电极电位是（ ）。
A. 任意温度下的电极电位
B. 任意浓度下的电极电位
C. 电对氧化型和还原型的浓度均为 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时的电极电位
D. 在特定条件下，电对氧化型和还原型的总浓度均为 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时的实际电极电位
10. 以下是有关过失误差的叙述，正确的是（ ）。
A. 可用 Grubbs 检验法判断其是否存在
B. 具有正态分布规律
C. 在同一条件下重复测定中，正负误差出现的机会相等
D. 它对分析结果影响比较恒定，可以估计其大小

二、填空题(每空 1 分, 共 25 分)

1. 在 3~10 次的分析测定中, 离群数据的取舍常用_____检验法。
2. 离子选择性电极的关键部件称为_____。
3. 在原子吸收光谱中, 当吸收为 1% 时, 其吸光度为_____。
4. 适用于气液色谱的 van Deemter 方程是_____。
5. 正态分布规律反映出_____误差的分布特点。
6. 红外光谱法主要研究振动中有_____变化的化合物。
7. EDTA 配位滴定中, 金属指示剂的必要条件之一是要求 MIn 与_____有显著的颜色差异。
8. 在气相色谱分析中, 若采用热导检测器, 从热导系数的角度考虑, 宜选用_____气作为气相色谱分析的载气。
9. 核磁共振分析中, 若质子周围的电子云密度越大, 则屏蔽效应越_____。
10. NaOH 标准溶液不能采用直接法配制的主要原因是_____。
11. 列举一种典型的液态膜电极: _____。
12. 毛细管色谱柱的负载量较小, 其仪器在设计时采用了_____装置。
13. 测定值与真实值符合的程度称为准确度。准确度的高低主要是由_____误差所决定。
14. 直接电位法测定离子的活度通常采用标准曲线法和_____。
15. $0.260 \times 2.306 + 0.3543 \times 0.012$ 计算结果的有效数字应保留_____位。
16. 共轭效应使苯甲酸的羧基伸缩振动频率向_____波数方向移动。
17. 置信度一定时, 测定次数越多, 则置信区间越_____。
18. 用正相液相色谱分离正己烷和苯时, 先被洗脱的组分是_____。
19. EDTA 与金属离子形成的配合物, 配位比通常是_____。
20. 用紫外-可见分光光度法测定高浓度组分的含量时, 常采用_____法。
21. 已知 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的 $K_b = 1.8 \times 10^{-5}$, 若 NH_3 的总浓度为 $0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则 $\text{pH}=10$ 时, $[\text{NH}_3]=$ _____ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。
22. 相同条件下多次测定结果的相互吻合程度称为_____。
23. 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。
24. 原子吸收分光光度计包括光源、_____、分光系统和检测系统。
25. 用 $0.2015 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 溶液来测定 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液的滴定度是_____。
 $(M_{\text{Ca}(\text{OH})_2} = 74.09 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1})$

三、简答题(共 35 分)

1. (5 分) 基准物质必须具备哪些条件?
2. (6 分) 简述原子吸收谱线变宽的主要原因。
3. (6 分) 写出 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 水溶液的质子条件式和物料平衡式。
4. (6 分) 用分光光度法进行定量分析时, 为什么通常选择最大吸收波长作为测定波长?
5. (6 分) 简述液相色谱中的梯度洗脱与气相色谱中的程序升温有何异同?
6. (6 分) 列举几种分析化学中常用的分离方法?

四、计算题(共 50 分)

1. (10 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) 1.200g, 溶于适量水中。用 $0.5000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 溶液滴定至酚酞褪色时, 消耗 HCl 30.00 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 5.00 mL。判断混合碱试样的组成, 并计算试样中各组分的含量。
(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 $40.01 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$)
2. (10 分) 若在 $\text{pH}=5.0$ 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。
(1) 判断能否直接准确滴定?
(2) 计算直接准确滴定所允许的最低 pH。
(3) 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 $\lg \alpha_{Y(\text{H})}$ 依次为 12.19, 11.09, 10.60, 8.44, 6.45)
3. (15 分) 在一根 1 m 长的气液色谱柱上分离一混合物, 得到如下色谱数据:

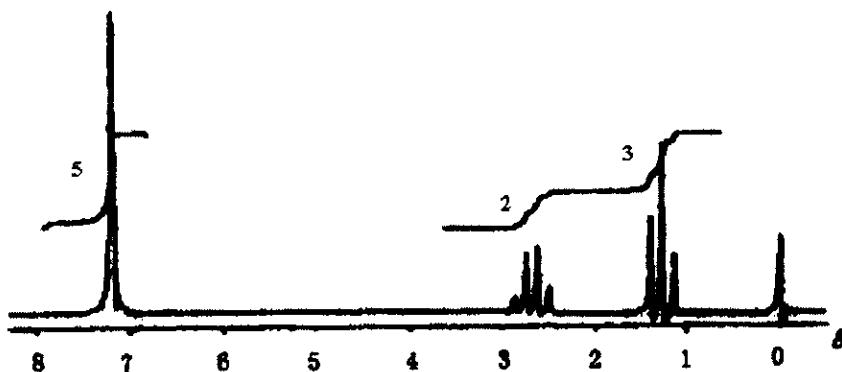
	组分 1	组分 2
保留时间	16.0 min	17.0 min
峰底宽	0.5 cm	0.5 cm
峰面积	6.0 cm^2	3.0 cm^2

死时间为 1 min, 纸速为 $0.5 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$ 。计算:
(1) 组分 2 在固定相上平均停留的时间是多少?
(2) 计算色谱柱对组分 2 的理论塔板数。
(3) 两组分的分离度。
(4) 若要使两组分完全分离, 至少需要柱长多少?。
(5) 若此混合物仅含有组分 1 和组分 2, 计算组分 1 的百分含量。
(已知: 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)
4. (8 分) 在 25°C 时, 下列电池电动势为 -0.159V 。
 F^- 选择性电极 | $\text{F}^- (c_{\text{F}^-} = 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}) \parallel \text{SCE}$
用未知浓度的 F^- 溶液代替已知浓度的 F^- 溶液, 测得其电动势为 -0.212V ,
计算未知溶液中 F^- 浓度为多少?
(已知: 25°C 时, 2.303RT/F 为 0.059)
5. (7 分) 某试样含铁约 0.2 %, 用邻二氮杂菲亚铁光度法 (摩尔吸光系数 ϵ 为 $1.1 \times 10^4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) 测定。试样溶解后稀释至 100 mL, 用 1.00 cm 比色皿, 在 508 nm 波长下测定吸光度。

- (1) 为使吸光度测量引起的浓度相对误差最小，应当称取试样多少克？
- (2) 如果用 1.00 cm 比色皿测得某含铁样品的透光度为 0.200 ，则该样品含铁浓度为多少？若改用 0.50cm 比色皿进行测量，其摩尔吸光系数 ϵ 和吸光度分别为多少？(已知: $M_{Fe} = 55.85 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$)。

五、结构解析(共 20 分)

1. (10 分) 下图是化合物 C_8H_{10} 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) 写出该化合物可能的结构。

2. (10 分) 化合物 C_4H_5N 的红外谱图在 $3080, 2960, 2260, 1647, 1418, 990$ 和 935 cm^{-1} 处有吸收，此外， 1865 cm^{-1} 有弱带。

- (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)