

# 南京理工大学

## 2019 年硕士学位研究生入学考试试题

科目代码: 814 科目名称: 分析化学 满分: 150 分

注意: ①认真阅读答题纸上的注意事项; ②所有答案必须写在答题纸上, 写在本题纸或草稿纸上均无效; ③本试题纸须随答题纸一起装入试题袋中交回!

### 一、单项选择题 (每小题 2 分, 共 20 分)

- 一般可见光区的波长范围是 ( )  
A. 10-200 nm B. 200-400 nm C. 400-800 nm D. 800-1000 nm
- 核磁共振中, 磁各向异性效应是通过下列哪个因素起作用的 ( )。  
A. 空间感应磁场 B. 成键电子的传递 C. 自旋偶合 D. 氢键
- 用 NaOH 滴定某一元弱酸 HA, 若两者浓度相同, 当滴定至 50% 时, 溶液 pH=5.00, 当滴定至 100% 时, 溶液 pH=8.00, 当滴定至 200% 时, 溶液 pH=12.00, 则该弱酸的酸解离常数为 ( )  
A.  $10^{-4}$  B.  $10^{-5}$  C.  $10^{-6}$  D.  $10^{-7}$
- $\alpha_{M(L)}=1$  表示 ( )  
A. M 与 L 的副反应相当严重 B. M 与 L 没有副反应  
C.  $[M]=[L]$  D. M 的副反应较小
- 空白试验结果偏高, 表明 ( )  
A. 系统误差较大 B. 随机误差较大  
C. 方法的灵敏度偏低 D. 方法的灵敏度过高
- 在火焰原子吸收光谱法中, 对于氧化物熔点较高的元素, 可选用 ( )  
A. 富燃火焰 B. 贫燃火焰 C. 化学计量点火焰 D. 以上三种都可以
- 下面四种气体, 不吸收红外光的是 ( )  
A.  $H_2O$  B.  $CO_2$  C.  $CH_4$  D.  $N_2$
- 气相色谱使用热导池检测器时, 为获得较高的灵敏度, 常选用氢气作为载气, 其主要的原因是 ( )  
A. 氢气容易获得 B. 氢气不与被测物反应  
C. 氢气的热传导率 (热导分数) 大 D. 氢气的纯度高
- pH 玻璃电极膜电位的产生是由于 ( )  
A. 氢离子透过玻璃膜 B. 氢离子得到电子 C. 钠离子得到电子  
D. 溶液中氢离子和玻璃膜水合层中氢离子的交换作用
- 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. 分配比 B. 分配系数 C. 扩散速度 D. 理论塔板数

### 二、填空题 (每空 1 分, 共 25 分)

- 碘量法的主要误差来源是: \_\_\_\_\_ 和 \_\_\_\_\_。

- 对于准确度和精密度的关系, 实验首先要求 \_\_\_\_\_ 高。
- 测定次数无限多时, 随机误差的分布服从 \_\_\_\_\_ 分布。
- 跨越玻璃膜内外两个溶液之间产生的电位差称为 \_\_\_\_\_。
- 在核磁共振氢谱中, 当用 300 MHz 频率照射分子, 发现某个待测氢核共振峰与 TMS 之间的频率差为 900 Hz, 则该吸收的化学位移为 \_\_\_\_\_ ppm。若改用 600 MHz 频率照射分子, 该吸收的化学位移为 \_\_\_\_\_ ppm。
- 紫外-可见吸收中, 共轭效应常使吸收谱向 \_\_\_\_\_ 方向移动。
- 下列数据有效数字的位数分别为:  $6.20 \times 10^{-6}$  \_\_\_\_\_ 位; pH=4.40 \_\_\_\_\_ 位
- 已知醋酸的  $K_a=1.8 \times 10^{-5}$ , 若体系中, 醋酸和醋酸根离子总浓度为  $0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 当该体系 pH=5 时, 其中未解离的醋酸浓度为 \_\_\_\_\_  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。
- 在光谱分析中, 常因波长范围不同而选用不同光源, 其中钨灯常用于 \_\_\_\_\_ 光区; 氘灯常用于 \_\_\_\_\_ 光区; 能斯特灯常用于 \_\_\_\_\_ 光区。
- 气相色谱中, 涡流扩散项与 \_\_\_\_\_ 和 \_\_\_\_\_ 有关
- 火焰原子吸收中, 火焰温度越高, 激发态原子数与基态原子数之比 \_\_\_\_\_。(选填“越大”, “越小”或“不变”)
- 在气液色谱中, 在用极性固定液分离极性组分时, 组分极性越大, 其保留时间越 \_\_\_\_\_; 在用非极性固定液分离非极性组分时, 组分沸点越高, 其保留时间越 \_\_\_\_\_。
- 在色谱分析中, \_\_\_\_\_ 理论指出了影响柱效能的因素, 为色谱分离操作条件的选择提供了理论指导。
- 在配位滴定中,  $Fe^{3+}$ 、 $Al^{3+}$  对金属指示剂铬黑 T 有 \_\_\_\_\_ 作用, 所以在配制铬黑 T 时会加入一定量的 \_\_\_\_\_ 来消除  $Fe^{3+}$ 、 $Al^{3+}$  的影响。
- 请写出草酸钠在硫酸存在下标定高锰酸钾的反应的离子方程式 \_\_\_\_\_。
- 标定  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的 NaOH 溶液时, 将滴定体积控制在 25 mL 左右。若以邻苯二甲酸氢钾 ( $M=204.2 \text{ g/mol}$ ) 为基准物, 应称取 \_\_\_\_\_ g; 若改用二水合草酸 ( $M=126.1 \text{ g/mol}$ ) 为基准物, 应称取 \_\_\_\_\_ g。

### 三、简答题 (共 35 分)

- (5 分) 决定氧化还原反应速率的因素有哪些?
- (6 分) 在电位滴定中, 分别针对酸碱反应、配位反应、氧化还原反应各用什么电极作为工作电极?
- (6 分) 简述紫外-可见分光光度计和原子吸收分光光度计中单色器的位置和作用有什么异同。
- (6 分) 写出浓度为  $c \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $Na_2HPO_4$  溶液的质子条件、物料平衡和电荷平衡。
- (6 分) 在核磁共振氢谱中, 影响化学位移的因素主要有哪些?
- (6 分) 配位滴定中为何要控制恰当的溶液 pH 值?

### 四、计算题 (每题 10 分, 共 50 分)

- 已知  $\varphi_{Hg_2^{2+}/Hg}^\ominus = 0.796 \text{ V}$ ,  $Hg_2^{2+} + 2Cl^- \rightarrow Hg_2Cl_2 \downarrow$  该沉淀反应的溶度积为

$1.3 \times 10^{-18}$ 。(1) 请计算  $\phi_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}}^\theta$ ; (2) 如果溶液中  $\text{Cl}^-$  浓度为  $0.010 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}$  电对的实际电位为多少? (本题忽略离子强度的影响)

2、用 EDTA 配位滴定  $\text{Zn}^{2+}$ , 在  $\text{pH}=9.00$  的缓冲溶液中, 氨总浓度为  $0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , (1) 请计算该溶液中  $\text{Zn}^{2+}$  与  $\text{NH}_3$  的副反应系数  $\alpha_{\text{Zn}(\text{NH}_3)}$  (2) 计算在此情况下,  $\text{Zn}^{2+}$  与 EDTA 反应的条件稳定常数。(已知  $\text{Zn}^{2+}$  和 EDTA 的  $\lg K_{\text{ZnY}}=16.50$ , 锌氨络离子的各级稳定常数为:  $\lg \beta_1=2.27$ ,  $\lg \beta_2=2.34$ ,  $\lg \beta_3=2.40$ ,  $\lg \beta_4=2.05$ ,  $\text{NH}_3$  的碱解离常数为  $K_b=1.8 \times 10^{-5}$ ,  $\text{pH}=9.00$  时 EDTA 酸效应系数为  $10^{1.28}$ )

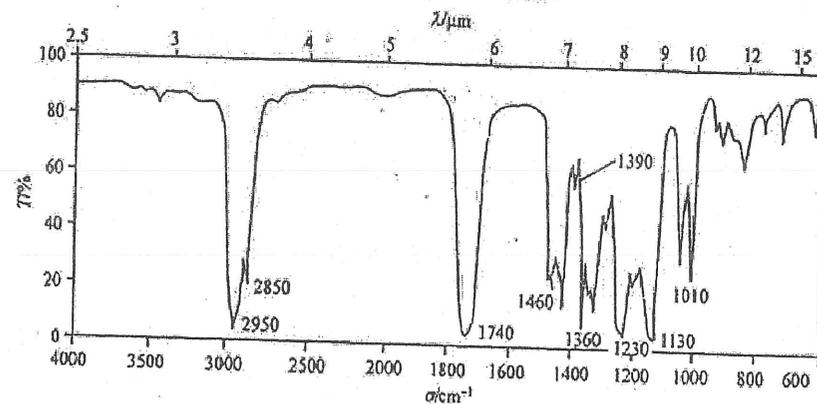
3、用一根 3m 长的色谱柱将组分 A、B 分离, 实验结果如下:  
空气保留时间 1 min      A 峰保留时间 14 min  
B 峰保留时间 17 min      A、B 峰底宽均为 1 min  
求: (1) 分别求出两组分的调整保留时间; (2) 以组分 B 计算色谱柱的理论塔板数; (3) 若只需分离度达到 1.5, 所需最短柱长应该为多少?

4、当用  $0.2000 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  NaOH 溶液滴定  $20.00 \text{ mL}$  浓度为  $0.2000 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的甲酸溶液时, 化学计量点的  $\text{pH}$  为多少? 化学计量点附近的滴定突跃为多少? 应选用甲基橙还是酚酞作为指示剂指示终点? (已知甲酸的  $K_a=1.78 \times 10^{-4}$ )

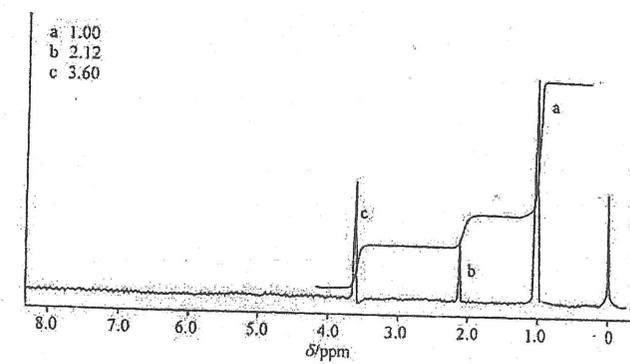
5、在相同条件下测得  $1.00 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的标准铜溶液和某含铜试液的吸光度分别为 0.699 和 1.00。如果吸光度计的透光度读数绝对误差为  $\pm 0.5\%$ , 则某含铜试液浓度测定的相对误差为多少?

### 五、谱图解析题 (每题 10 分, 共 20 分)

1、某有机化合物分子式为  $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$ , 它的红外光谱和核磁氢谱如下图。  
(1) 计算该化合物的不饱和度;  
(2) 说明红外 2950、1740  $\text{cm}^{-1}$  特征峰以及核磁氢谱各峰的归属;  
(3) 推断该化合物的结构。

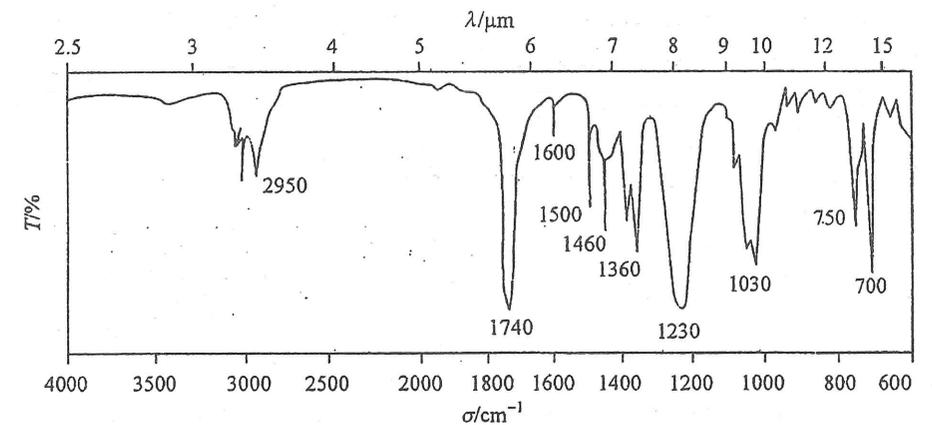


化合物  $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$  的红外光谱图

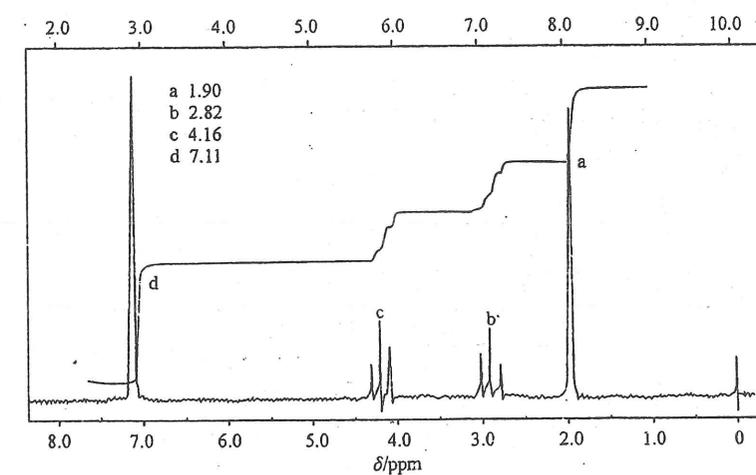


化合物  $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$  的核磁共振氢谱

2、某有机化合物分子式为  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2$ , 它的红外光谱和核磁氢谱如下图。  
(1) 计算该化合物的不饱和度;  
(2) 说明红外 2950, 1740, 750, 700  $\text{cm}^{-1}$  特征峰以及核磁各峰的归属;  
(3) 推断该化合物的结构。



化合物  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2$  的红外光谱图



化合物  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2$  的核磁共振氢谱