

南京理工大学

2014 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, 写在本试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 (本大题共 10 小题, 每小题 2 分, 共 20 分)

- 指出下列原子核中, 自旋量子数不为零的是 ()。
(A) ${}^7_3\text{Li}$ (B) ${}^4_2\text{He}$ (C) ${}^{12}_6\text{C}$ (D) ${}^{16}_8\text{O}$
- 某化合物的 $\lambda_{\max}(\text{己烷})=305\text{nm}$, $\lambda_{\max}(\text{乙醇})=307\text{nm}$, 该吸收是由 () 跃迁引起的。
(A) $n \rightarrow \pi^*$ (B) $n \rightarrow \sigma^*$ (C) $\pi \rightarrow \pi^*$ (D) $\sigma \rightarrow \sigma^*$
- 按照质子理论, 下列物质中属于两性物质的有 ()
(A) H_2CO_3 (B) 氨基乙酸盐
(C) 氨基乙酸 (D) 氨基乙酸钠
- 对于原子来讲, 其外层电子能级和电子跃迁相对简单, 只存在不同的电子能级, 因此其外层电子的跃迁仅仅在不同电子能级之间进行, 光谱为 ()。
(A) 线光谱 (B) 带光谱 (C) 连续光谱 (D) 发射光谱
- 红外光谱中, C-C 键、C-N 键和 C-O 键的振动频率关系正确的是: ()。
(A) $\nu_{\text{C-C}} < \nu_{\text{C-N}} < \nu_{\text{C-O}}$ (B) $\nu_{\text{C-O}} < \nu_{\text{C-N}} < \nu_{\text{C-C}}$
(C) $\nu_{\text{C-N}} < \nu_{\text{C-C}} < \nu_{\text{C-O}}$ (D) $\nu_{\text{C-N}} < \nu_{\text{C-O}} < \nu_{\text{C-C}}$
- 用 EDTA 直接滴定法测定某有色金属离子的含量, 滴定至终点时, 溶液所呈现的颜色是 ()。
(A) 指示剂-金属离子络合物的颜色
(B) 游离指示剂的颜色
(C) EDTA-金属离子络合物的颜色
(D) 上述 (B) 和 (C) 的混合颜色
- 在 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 混合液中, 用 EDTA 法测定 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 含量时, 为了消除 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的干扰, 最简便的方法是 ()
(A) 沉淀分离法 (B) 络合掩蔽法
(C) 控制酸度法 (D) 溶剂萃取法
- 在 EDTA 络合滴定中, 下列有关酸效应的叙述, 哪一个是正确的: ()
(A) 酸效应系数愈大, 络合物的稳定性愈大;
(B) 酸效应系数愈小, 络合物的稳定性愈大;

(C) pH 值愈大, 酸效应系数愈大;

(D) 酸效应系数愈大, 络合滴定曲线的 pM 突跃范围愈大。

9、使用重铬酸钾法测铁时, 滴定前先要在铁盐溶液中滴加适量的 Sn^{2+} 溶液, 其目的是 ()

(A) 防止 Fe^{2+} 被氧化

(B) 作为指示剂

(C) 还原 Fe^{3+}

(D) 作为催化剂

10. 以下物质必须采用间接法配置的是 ()

(A) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

(B) KMnO_4

(C) CaCO_3

(D) $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

二. 填空题 (每空 1 分, 共 25 分)

1. 准确度常用_____大小来表示, 精密度常用_____大小来表示。

2. 用 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液标定 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液, 不能用直接滴定法的原因是_____。

3. 乙醇的 O-H 伸缩振动频率随溶液浓度的增加, 向_____方向位移, 原因是_____。

4. 当弱的倍频 (或组频) 峰位于某强的基频峰附近时, 它的吸收峰强度常常随之_____, 或发生谱峰_____, 这种倍频 (或组频) 与基频之间的振动耦合称为_____。

5. 核磁共振波谱法是研究_____的光谱法。

6. 物质的量浓度相同的 CO_3^{2-} , S^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 三种水溶液, 其碱性由强至弱的顺序是_____。

7. 在紫外-可见光谱中, 苯甲酸的主要吸收带有_____带、_____带和_____带。

8. 使用 KMnO_4 法时, 在酸性条件下的产物为_____, 在中性或弱碱性条件下的产物为_____, 在碱性条件下的产物为_____。

9. 共轭效应使苯甲酸的羰基伸缩振动频率向_____波数方向移动。

10. 在气相色谱分析中, 测定废水中的有机磷农药乐果, 最适合的检测器是_____。

11. 色谱中分离非极性和极性的混合物, 一般选用_____固定液, 此时, _____组分先出峰, _____组分后出峰。

12. 在 $\text{pH}=10$ 的氨性缓冲溶液中, 以铬黑 T 为指示剂, 用 EDTA 溶液滴定 Ca^{2+} 时, 终点变色不敏锐, 此时可加入少量_____作为间接金属指示剂, 终点时溶液呈现_____。

13. 草酸与 Al^{3+} 的逐级稳定常数 $\lg K_1=7.26$, $\lg K_2=5.74$, $\lg K_3=3.30$ 。则总稳定常数 $\lg \beta_3$ 为_____。

14. 核磁共振波谱法中, 将卤代甲烷: CH_3F , CH_3Cl , CH_3Br , CH_3I 质子的 δ 值按逐渐减小的顺序排列如下_____。

三、简要回答下列问题（第1小题5分，其它各小题6分，共6题35分）

1. (5分) 在用如何估量离子选择性电极的选择性？
2. (6分) 重铬酸钾法测定铁时，为何要趁热滴加 SnCl_2 ，而且不能过量太多？而加 HgCl_2 时须待溶液冷至室温时一次加入？
3. (6分) 分别在 95% 乙醇溶液和正己烷中测定 2-戊酮的红外吸收光谱，预计在哪种溶剂中 $\text{C}=\text{O}$ 的吸收峰出现在高频区？为什么？
4. (6分) 晶形沉淀的沉淀条件是什么？
5. (6分) 高效液相色谱中，什么叫梯度洗脱？它与 GC 的程序升温有何异同？
6. (6分) 试举出两种方法。鉴别某化合物的 UV 吸收带是由 n 到 π^* 跃迁产生还是由 π 到 π^* 跃迁产生。

四、计算题（每小题10分，共5小题50分）

1. (10分) 1. 电分析法测定某患者血糖含量 10 次结果为 7.5, 7.4, 7.7, 7.6, 7.5, 7.6, 7.6, 7.5, 7.6, 7.6 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，用 Q 检法检验置信度为 95% 时，7.7 是否舍弃？并求置信度为 95% 时平均值的置信区间，此结果与正常人血糖含量 6.7 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，是否有显著性差异？
(已知： $n=10$ 时， $Q_{0.95}=0.48$ ，概率系数 $t_{0.95}=2.262$ ， $n=9$ 时， $Q_{0.95}=0.51$ ，概率系数 $t_{0.95}=2.306$)
2. (10分) 称取混合碱试样 0.9476g，加酚酞指示剂，用 0.2785 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 溶液滴定至终点，计耗去酸溶液 34.12mL，再加甲基橙指示剂，滴定至终点，又耗去酸 23.66mL。求试样中各组分的质量分数。
3. (10分) 称取含 Bi, Pb, Cd 的合金试样 2.420g，用 HNO_3 溶解并定容至 250ml。移取 50.00ml 试液于 250ml 锥形瓶中，调节 $\text{pH}=1$ ，以二甲酚橙为指示剂，用 0.02478 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ EDTA 溶液滴定，消耗 25.67mL；然后用六亚甲基四胺缓冲溶液将 pH 值调至 5，再以上述 EDTA 溶液滴定，消耗 EDT 溶液 24.76mL；加入邻二氮菲，置换出 EDTA 络合物中的 Cd^{2+} ，用 0.02174 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 标准溶液滴定游离的 EDTA，消耗 6.76mL。计算此合金试样中 Bi, Pb, Cd 的质量分数。
($\lg K_{\text{BiY}}=27.94$ ； $\lg K_{\text{PbY}}=18.04$ ； $\lg K_{\text{CdY}}=16.46$ ； $\text{pH}=1.0$ 时， $\lg \alpha_{\text{Y}(\text{H})}=18.01$ ， $\text{pH}=5.0$ 时， $\lg \alpha_{\text{Y}(\text{H})}=6.45$)
4. (10分) 计算 $\text{pH}=10.0$ ， $c_{\text{NH}_3}=0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的溶液中 Zn^{2+}/Zn 电对的条件电极电位（忽略离子强度的影响）。（已知锌氨配离子的各级累积稳定常数为： $\lg \beta_1=2.27$ ， $\lg \beta_2=4.61$ ， $\lg \beta_3=7.01$ ， $\lg \beta_4=9.06$ ， NH_4^+ 的离解常数为 $K_a=10^{-9.25}$ 。）
5. (10分) 对只含有乙醇、正庚烷、苯和乙酸乙酯的某化合物进行色谱分析，其测定峰面积和校正因子数据如下：

化合物	乙醇	正庚烷	苯	乙酸乙酯
A_i/cm^2	5.0	9.0	4.0	7.0
f_i'	0.64	0.70	0.78	0.79

计算各组分的质质量分数。

五、谱图解析（每小题 10 分，共 2 小题 20 分）

1. (10 分) 化合物 $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}$ ，其红外光谱主要吸收峰位置为 3080, 3040, 2980, 2920, 1690(vs), 1580, 1500, 1370, 750, 690 cm^{-1} ，试推断其可能结构式。

2. 某液体化合物，分子式为 $\text{C}_5\text{H}_7\text{NO}_2$ ，IR 特征吸收峰位置在 2240 cm^{-1} (s)和 1730 cm^{-1} (vs)， $^1\text{H-NMR}$ 谱 $\delta=2.7$ (单峰, 4H)和 3.8(单峰, 3H)，试推测此化合物的结构并解释 $\delta=2.7$ 处 4H 单峰是什么基团形成的。