

浙江师范大学 2008 年硕士研究生入学考试试题

科目代码: 671

科目名称: 普通化学

提示:

- 1、本科目适用专业: 070302 分析化学, 070303 有机化学, 070304 物理化学 ;
- 2、请将所有答案写于答题纸上, 写在试题上的不给分;
- 3、请填写准考证号后 6 位: _____。
- 4、分析化学专业考生做第一部分试题 (1-5 页), 有机化学和物理化学专业考生做第二部分试题 (6-11 页)。

第一部分试题 (分析化学专业考生做)

一、填空题 (15 分, 每空格 0.5 分)

1. 根据酸碱质子理论, HCl 水溶液中酸的存在形式为 (1), 碱的存在形式为 (2)。
2. HgS 在 Na₂S 溶液中, 以 (3) 形式存在。
3. 标定 HCl 标准溶液常用的基准物有 (4) 和 (5), 标定 NaOH 标准溶液常用的基准物有 (6) 和 (7)。
4. 多元酸的主要存在型体有 (8) 种, 其原因为 (9)。多合络合物在络合剂浓度适当条件下, 各型体可 (10), 其原因为 (11)。
5. 原子发射光谱定性分析的基本依据是 (12)。定量分析的基本公式 $I=ac^b$, 式中 I 是 (13), a 是 (14), b 是 (15), c 是 (16)。实际分析中常采用内标法, 其基本关系式为 (17)。
6. 带光谱是由 (18) 产生的, 线光谱是由 (19) 产生的。
7. 滴汞电极的汞滴周期一般控制在 3s 左右, 不能太快, 其原因是 (20), 电流不再受 (21) 控制。
8. 极谱分析底液由 (22)、(23) 和 (24) 及其它一些试剂组成, 其作用分别为 (25)、(26) 和 (27)。
9. 晶核的形成过程有 (28) 与 (29) 两种。当溶液的相对过饱和度较低时, 主要是 (30) 成核, 将得到大颗粒沉淀。

二. 单项选择题 (40 分, 每题 2 分)

1. 某 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶液的 $\delta_{\text{NH}_3} = \delta_{\text{NH}_4^+} = 0.50$, 其溶液的 pOH 值为 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的 ()。
- A. $\text{p}K_b - 1$ B. $\text{p}K_b + 1$ C. $\text{p}K_b$ D. $\frac{1}{\text{p}K_b}$
2. 缓冲溶液作用的有效范围为 ()。
- A. $\text{pH} = [\text{OH}^-]$ B. $\text{pH} = \text{p}K_a \pm 1$ C. $\text{pH} = [\text{H}^+]$ D. $\text{pH} = \text{p}K_b \pm 1$
3. 在氧化还原滴定中, 用氧化还原指示剂指示终点, 两电对的条件电位差应 \geq ()。
- A. 0.3V B. 0.4V C. 0.2V D. 0.1V
4. 某混合碱溶液, 用 HCl 滴定至酚酞变色消耗 HCl $V_1\text{mL}$, 再用 HCl 滴定至甲基橙变色消耗 HCl $V_2\text{mL}$, 并且 $V_1 < V_2 > 0$, 该混合碱的组成是 ()。
- A. $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{NaHCO}_3$ B. $\text{NaOH} - \text{Na}_2\text{CO}_3$ C. NaOH D. Na_2CO_3
5. 用 50mL 滴定管滴定时下列记录正确的应该为 ()
- (A) 21mL (B) 21.0mL (C) 21.00mL (D) 21.002mL
6. 准确移取 1.0 mg/mL 铜的标准溶液 2.50 mL, 于容量瓶中稀释至 500 mL, 则稀释后的溶液含铜 ($\mu\text{g/mL}$) 为 ()
- (A) 0.5 (B) 2.5 (C) 5.0 (D) 25
7. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 法滴定 Fe^{2+} 时, 其计量点电位位于滴定突跃的 ()。
- A. 中间 B. 中间偏上 C. 中间偏下 D. 无法判断
8. 向含有 Ba^{2+} 、 Cl^- 、 Fe^{3+} 、 NO_3^- 的溶液中加入过量的稀 H_2SO_4 溶液, 其沉淀表面第二层吸附的是 ()。
- A. SO_4^{2-} B. Fe^{3+} C. Ba^{2+} D. NO_3^-
9. 属误差特性的有 ()。
- A. 测定值与平均值之差 B. 不会趋于 0
C. 可多次测定取平均值减小 D. 不计正负

10. 有数种不同情况引起的误差，其中表述正确的是()。
- A. 滴定管读数时，最后一位数字估计不准为随机误差
 - B. 称量时试样吸收了空气中水分为随机误差
 - C. 试剂中含有微量待测组分为系统误差
 - D. 砝码腐蚀为随机误差
11. 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 H^+ 浓度不同
 - C. 内外溶液的 H^+ 活度系数不同
 - D. 内外参比电极不一样
12. 恒电流库伦分析法中所用的辅助电解质的作用是 ()
- A、产生电生试剂，提高电流效率；
 - B、降低溶液电阻
 - C、使电流恒定不变
 - D、便于确定终点
13. 分析线和内标线符合均称线对的元素应该是 ()
- A. 波长接近
 - B. 挥发率相近
 - C. 激发温度相同
 - D. 激发电位和电离电位相近
14. 在原子吸收分析法中，被测定元素的灵敏度、准确度在很大程度上取决于 ()
- A. 空心阴极灯
 - B. 火焰
 - C. 原子化系统
 - D 分光系统
15. 应用 GC 方法来测定痕量硝基化合物，宜选用的检测器为()
- A. 热导池检测器
 - B. 氢火焰离子化检测器
 - C. 电子捕获检测器
 - D. 火焰光度检测器
16. 气-液色谱法，其分离原理是 ()
- A. 吸附平衡
 - B. 分配平衡
 - C. 离子交换平衡
 - D. 渗透平衡
17. 为了消除火焰原子化器中待测元素的发射光谱干扰应采用下列哪种措施？()
- A. 直流放大
 - B. 交流放大
 - C. 扣除背景
 - D. 减小灯电流
18. 若在一个 1m 长的色谱柱上测得两组分的分离度为 0.68, 若要使它们完全分离，则柱长 (m) 至少应为()
- A. 0.5
 - B. 2
 - C. 5
 - D. 9

19. 双光束分光光度计与单光束分光光度计相比, 其突出优点是 ()
- A. 可以扩大波长的应用范围 B. 可以采用快速响应的检测系统
C. 可以抵消吸收池所带来的误差 D. 可以抵消因光源的变化而产生的误差
20. 在法庭上, 涉及到审定一种非法的药品, 起诉表明该非法药品经气相色谱分析测得的保留时间在相同条件下, 刚好与已知非法药品的保留时间相一致, 而辩护证明有几个无毒的化合物与该非法药品具有相同的保留值, 最宜采用的定性方法为 ()
- A. 用加入已知物增加峰高的方法 B. 利用相对保留值定性
C. 用保留值双柱法定性 D. 利用保留值定性

三. 简答题 (25 分, 每题 5 分)

1. $K_2Cr_2O_7$ 法测定铁矿石中铁含量时, 加 H_3PO_4 的目的是什么?
2. 为什么莫尔法应在中性或微碱性介质中进行?
3. 有人说酚酞指示剂在酸性溶液中无色, 在碱性溶液中呈红色, 这句话有错吗? 请说明理由。
4. 原子吸收的背景有哪几种方法可以校正。
5. 库仑分析, 极谱分析都是在进行物质的电解, 请问它们有什么不同, 在实验操作上各自采用了什么措施?

四. 分析方案设计题 (12 分)

1. 试设计 EDTA 滴定法测定溶液中 Pb^{2+} 、 Bi^{3+} 浓度的分析方案(方法、步骤、条件、试剂、浓度计算式等。EDTA 标准溶液已准确标定)。(6 分)
2. 根据已学的分析方法, 设计植株中锌含量的测定的方法。(6 分)

五. 计算题 (58 分)

1. 准确称取含钡试样 0.2567g, 加入过量的 KIO_3 将 Ba 转化为 $Ba(IO_3)_2$ 沉淀并分离。向沉淀中加入过量的 KI, 生成的 I_2 用 $0.1056\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液滴定, 消耗 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 8.56mL, 计算该试样中 Ba 的质量分数。($M_{\text{Ba}}=137.33\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)。
(6 分)

2. 某铁矿中铁的质量分数为 39.19%，若甲的测定结果(%)是：39.12, 39.15, 39.18；乙的测定结果为(%)：39.19, 39.24, 39.28。试比较甲乙两人测定结果的准确度和精密度。(8分)

3. 6次测定某铁矿中 TiO_2 的质量分数，平均值为 58.06%， $s = 0.70\%$ ，计算：
(1) μ 的置信区间；(2)若上述数据均为 3 次测定的结果， μ 的置信区间又为多少？
比较两次计算结果可得出什么结论？ $P = 0.95, n = 6$ 时， $t_{P, f} = 2.57$ 。 $P = 0.95, n = 3$ 时， $t_{P, f} = 4.30$ 。(8分)

4. 在 $0.010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Al}^{3+}$ 溶液中，加氟化铵至溶液中游离 F 的浓度为 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，问溶液中铝的主要型体是哪一种？浓度为多少？铝氟络合物的 $\lg \beta_1 \sim \lg \beta_6$ 分别为 6.13, 11.15, 15.00, 17.75, 19.37 和 19.84。(8分)

5. 用 pH 玻璃电极测定 $\text{pH} = 5.0$ 的溶液，其电极电位为 $+0.0435\text{V}$ ；测定另一未知试液时电极电位则为 $+0.0145\text{V}$ ，电极的响应斜率每 pH 改变为 58.0mV ，求此未知液的 pH 值。(6分)

6. 有一每毫米 1200 条刻线的光栅，其宽度为 5cm ，在一级光谱中，该光栅的分辨率为多少？要将一级光谱中 742.2 nm 和 742.4 nm 两条光谱线分开，则需多少刻线的光栅？(8分)

7. 某显色络合物 MR_2 ，M 的总浓度为 $5.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ ，R 的总浓度为 $2.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ ，在一定波长下用 1cm 比色皿测得透射比为 63%，已知 $\epsilon = 4 \times 10^4 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$ 。试计算该络合物的稳定常数。(6分)

8. 用一根柱长为 1m 的色谱柱分离含有 A, B 二个组分的混合物，它们的保留时间分别为 14.4min , 15.4min ，其峰底宽 Y 分别为 1.07min , 1.16min ，试计算：(8分)

(1) 分离度 R

(2) 选择性系数 α

(3) 达到分离度 1.5 时所需柱长

(4) 使两组分的分离度达到 1.5 时所需的时间。

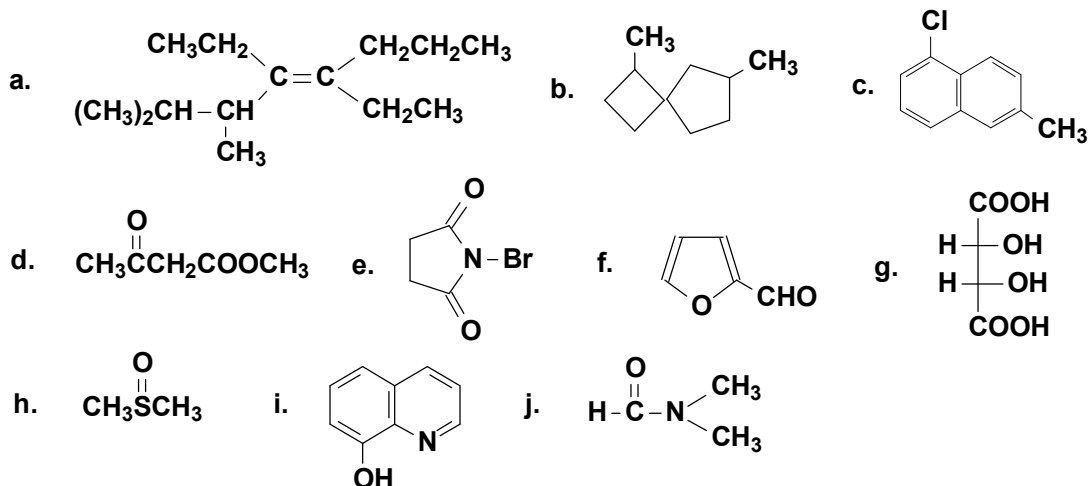
浙江师范大学 2008 年硕士研究生入学考试试题

科目代码: 671

科目名称: 普通化学

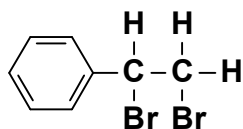
第二部分试题 (有机化学和物理化学专业考生做)

一、命名题: (15 分)

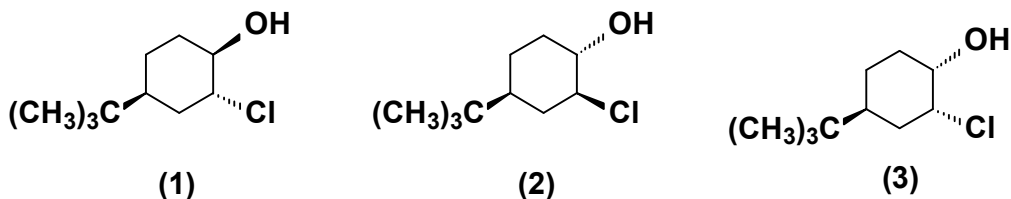


二、回答问题: (48 分)

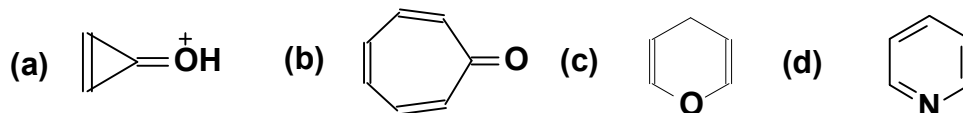
- 1、介子气 $(\text{ClCH}_2\text{CH}_2)_2\text{S}$ 水解成 $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 的速度比预期的伯卤代烷水解要快得多, 解释其原因。(4 分):
- 2、下列化合物中有几组 NMR 化学不等性质子? 请用 a,b,c... 等字母标出相应的各组质子(4 分):



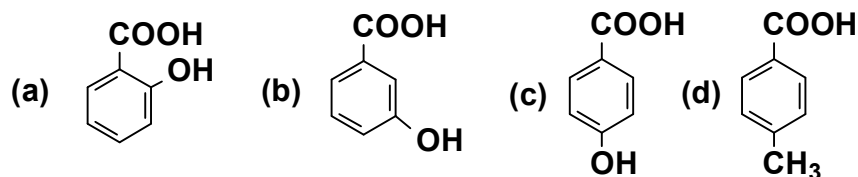
- 3、化合物 A、B、C 为同分异构体, 可能为下列构型中的一种。当 A、B、C 分别用 KOH-EtOH 处理时, A 不能得到环氧化合物, B 和 C 都能得到环氧化合物, 但反应时 C 要比 B 慢。据此你认为 A、B、C 分别属于哪一种构型。(4 分)



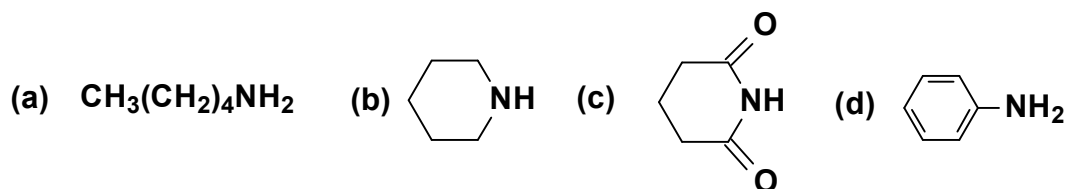
4、判断下列化合物有无芳香性(4分):



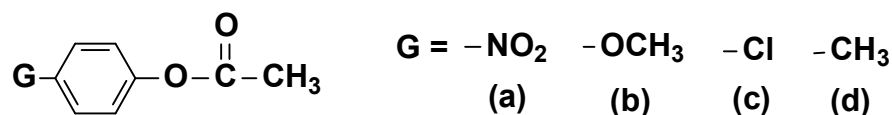
5、将下列化合物中,按酸性大小排列(4分):



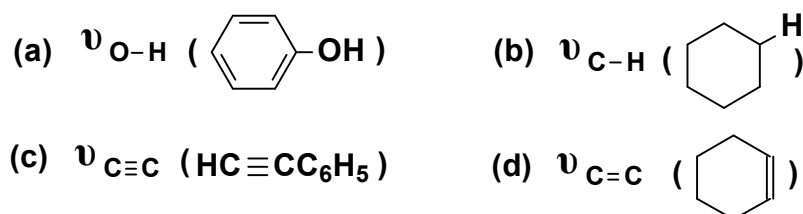
6、将下列化合物中,按碱性大小排列(4分):



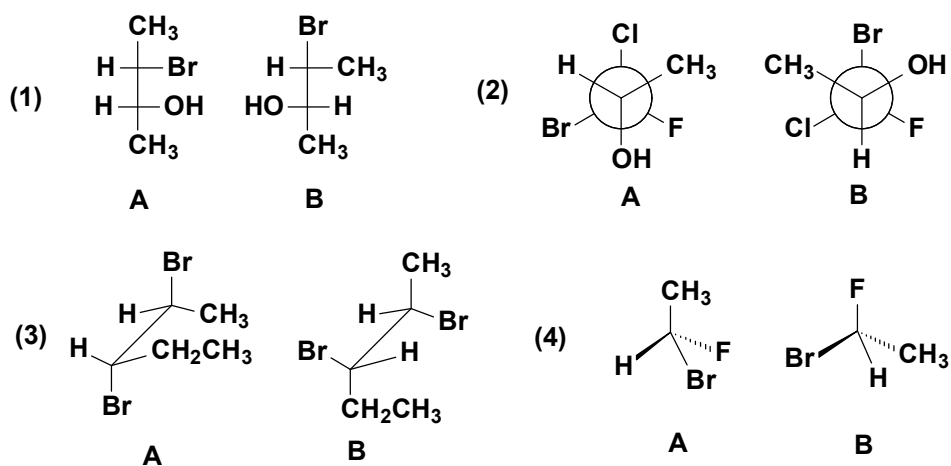
7、将下列化合物中,按碱性水解速度大小排列(4分):



8、将下列化合物中,按红外吸收频率(cm^{-1})由大到小排列(4分):



9、分别指出下列每对化合物中彼此的相互关系(对映体,非对映体,相同化合物)(8分):



10、各举一例说明下列试剂在有机合成中的应用 (8分):

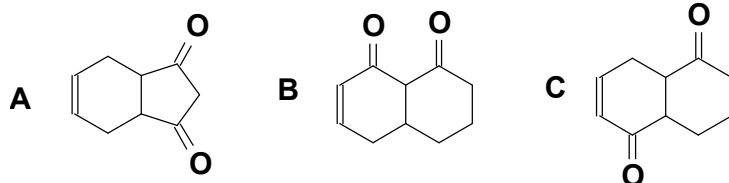
(1) $\text{NH}_2\text{NH}_2/\text{KOH}$ /二缩三乙二醇 (2) $\text{Na}/\text{液NH}_3$

(3) $\text{Zn-Hg}/\text{HCl}$

(4) $\text{CrO}_3/\text{吡啶}$

三、选择题 (10分)

1、下列化合物最容易形成烯醇式的是 ()。



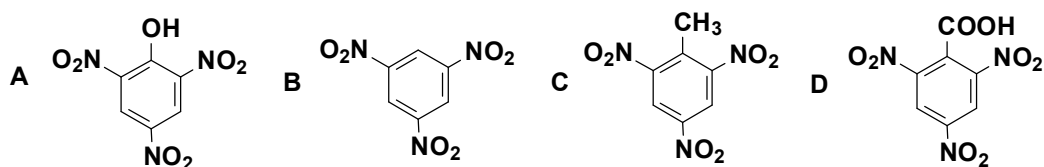
2、下列试剂中,与溴乙烷起亲核取代反应速度最慢的是 ()

A HS^- B H_2O C HO^- D I^-

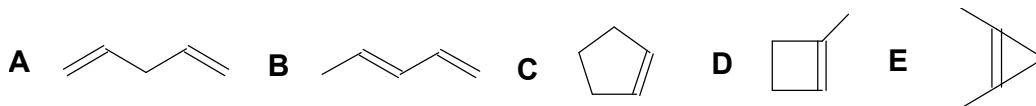
3、除去甲苯中含有的少量吡啶可以加入 ()

A NaOH 溶液 B 稀 HCl C 乙醚 D DMF

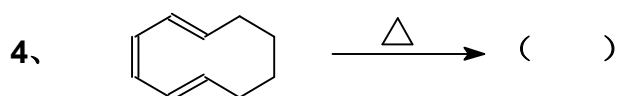
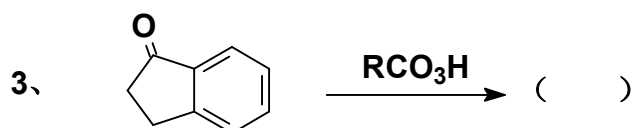
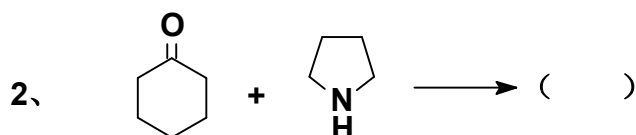
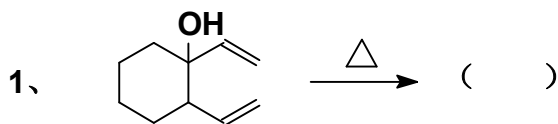
4、芳香硝基化合物最主要的用途之一是做炸药, TNT 炸药是 ()

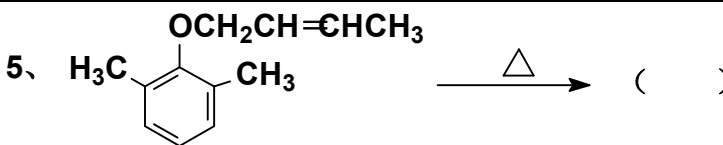
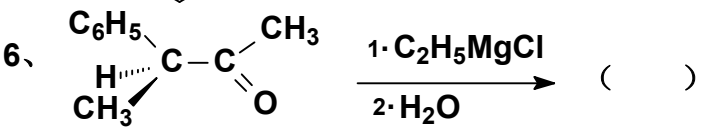
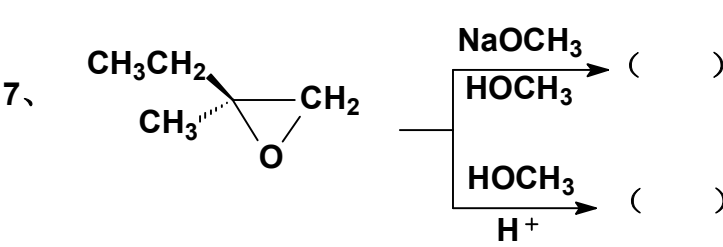
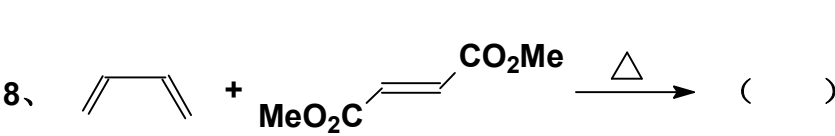
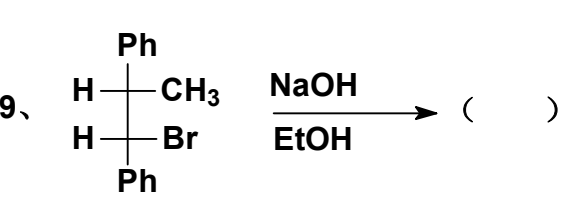
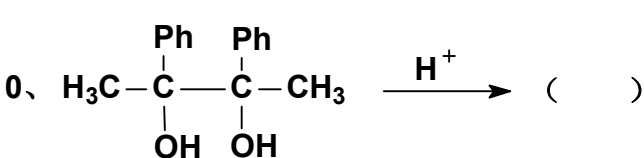
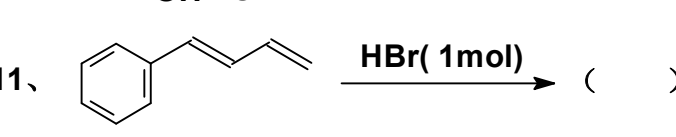
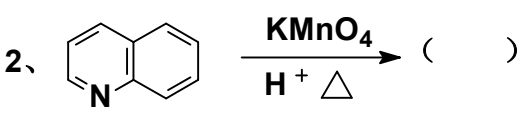
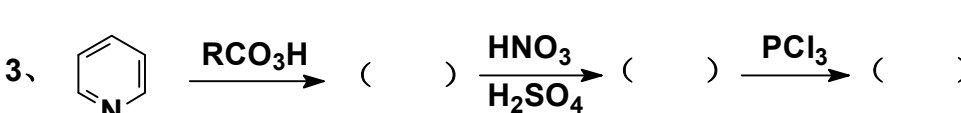
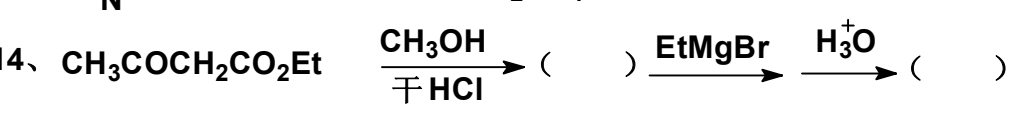
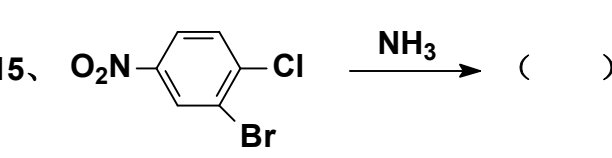
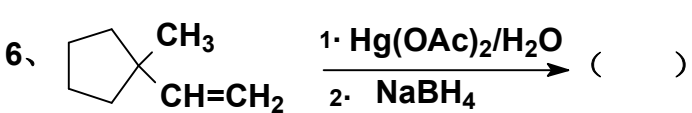


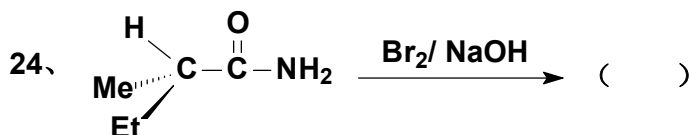
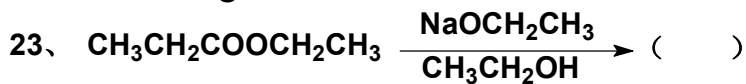
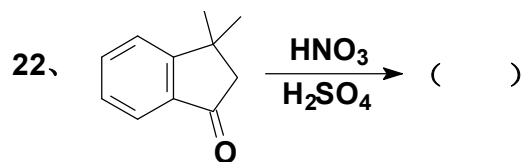
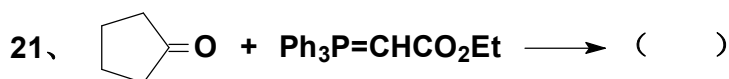
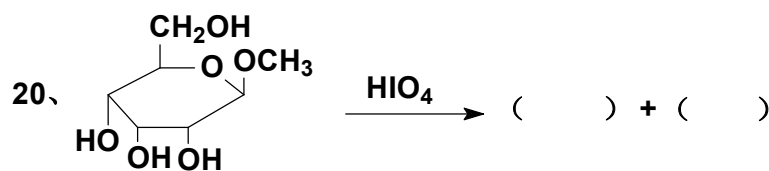
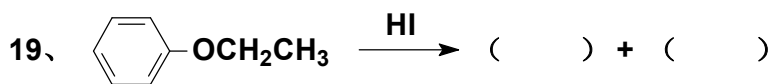
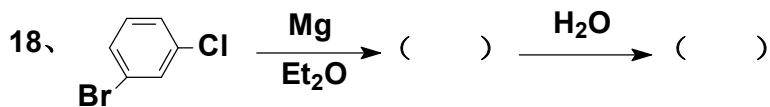
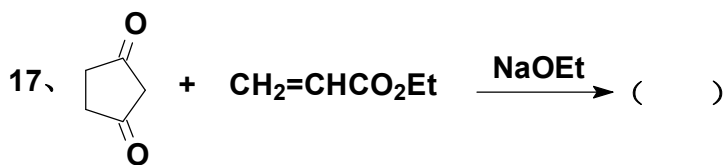
5、下列 C_5H_8 的同分异构体中,燃烧放热最多的是 ()



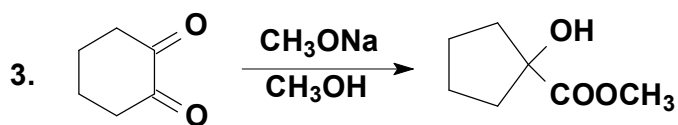
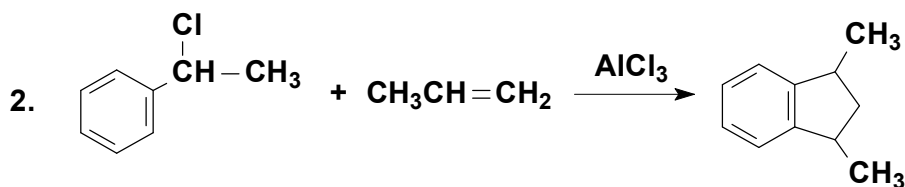
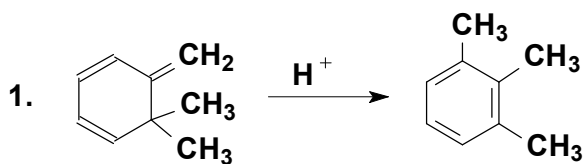
四、完成下列反应式 (注意产物的立体化学) (31分)

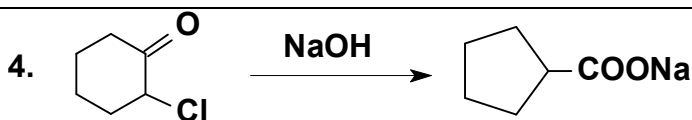


- 5、  $\xrightarrow{\Delta}$ ()
- 6、  $\xrightarrow[2. \text{H}_2\text{O}]{1. \text{C}_2\text{H}_5\text{MgCl}}$ ()
- 7、  $\xrightarrow[\text{H}^+]{\begin{matrix} \text{NaOCH}_3 \\ \text{HOCH}_3 \\ \text{HOCH}_3 \end{matrix}}$ ()
- 8、  $\xrightarrow{\Delta}$ ()
- 9、  $\xrightarrow[\text{EtOH}]{\text{NaOH}}$ ()
- 10、  $\xrightarrow{\text{H}^+}$ ()
- 11、  $\xrightarrow{\text{HBr (1 mol)}}$ ()
- 12、  $\xrightarrow[\Delta]{\text{KMnO}_4, \text{H}^+}$ ()
- 13、  $\xrightarrow{\text{RCO}_3\text{H}}$ () $\xrightarrow[\text{H}_2\text{SO}_4]{\text{HNO}_3}$ () $\xrightarrow{\text{PCl}_3}$ ()
- 14、  $\xrightarrow[\text{干 HCl}]{\text{CH}_3\text{OH}}$ () $\xrightarrow{\text{EtMgBr}}$ $\xrightarrow{\text{H}_3\text{O}^+}$ ()
- 15、  $\xrightarrow{\text{NH}_3}$ ()
- 16、  $\xrightarrow[2. \text{NaBH}_4]{1. \text{Hg}(\text{OAc})_2/\text{H}_2\text{O}}$ ()

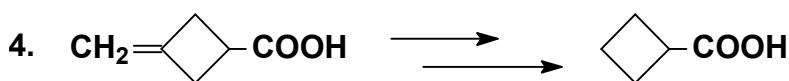
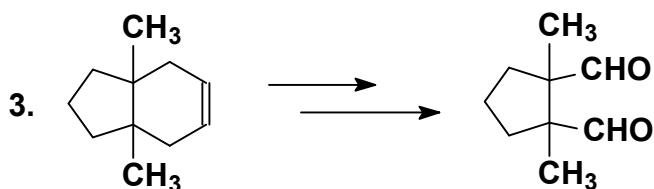
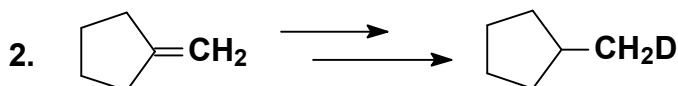
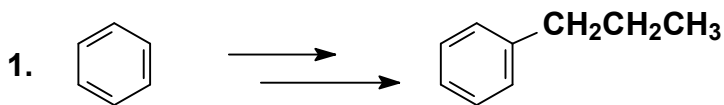


五、推测反应机理：(16分)





六、完成下列转化: (16分) (除非指定, 其它试剂任选)



七、推测结构: (14分)

- 一油状化合物 P 分子式为 ($C_6H_{13}NO_2$), IR 在 1730cm^{-1} 有强的吸收峰, 它的 $^1\text{HNMR}$ 的数据如下, 试推测 P 的结构。
P $^1\text{HNMR}$: $\delta 1.2(\text{t}, 3\text{H}), 2.9(\text{s}, 6\text{H}), 3.6(\text{s}, 2\text{H}), 4.3(\text{q}, 2\text{H})\text{ppm}$ 。
- 化合物 A ($C_{10}H_{13}NO_2$) 不溶于稀酸和稀碱, 但可与 $\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}$ 加热反应生成 B ($C_8H_{11}\text{NO}$) 和乙酸钠。B 在低温下与 NaNO_2/HCl 反应后加 β -萘酚出现红色。A 的 IR 在 3300cm^{-1} , $1600\sim 1400\text{cm}^{-1}$ (多个峰), 840cm^{-1} 有特征吸收。A 的 $^1\text{HNMR}$ 的数据: $\delta 1.1(\text{t}, 3\text{H}), 2.0(\text{s}, 3\text{H}), 4.1(\text{q}, 2\text{H}), 7.1(\text{dd}, 4\text{H}), 7.9(\text{s}, 1\text{H})\text{ppm}$ 写出 A、B 的结构。
- 化合物 A ($C_8H_{14}\text{O}$), 与 NH_2OH 作用, 并可很快使溴褪色。A 被热 KMnO_4 氧化后可生成丙酮及另一化合物 B。B 具有酸性, 和 NaOH/I_2 反应可生成碘仿及丁二酸, 试写出 A、B 的结构并写出反应式。