

中山大学

二〇一五年攻读硕士学位研究生入学考试试题

科目代码: 868

科目名称: 化学综合 (A)

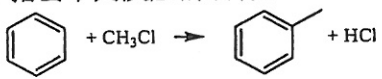
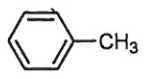
考试时间: 12月28日下午

考生须知

全部答案一律写在答题纸上, 答在试题纸上的不计分! 答题要写清题号, 不必抄题。

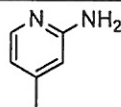
一、选择题: (每小题1分, 共32分)

1. 已知 H_3PO_4 的 $\text{p}K_{a1}=2.12$, $\text{p}K_{a2}=7.20$, $\text{p}K_{a3}=12.36$, 某磷酸盐溶液的 $\text{pH}=4.5$, 则该磷酸盐的主要存在形式是:
A. HPO_4^{2-} B. H_2PO_4^- C. $\text{HPO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{PO}_4^-$ D. $\text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}_3\text{PO}_4$
2. 用浓度为 $0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的盐酸滴定同浓度的 NaOH 溶液, pH 值突跃范围是 $9.7 \sim 4.3$ 。用浓度为 $0.010 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的盐酸滴定同浓度的 NaOH 溶液时, pH 值突跃范围是:
A. $9.7 \sim 4.3$ B. $9.7 \sim 5.3$ C. $8.7 \sim 4.3$ D. $8.7 \sim 5.3$
3. 在 $\text{pH}=5.0$ 时, 用 EDTA 溶液滴定含有 Al^{3+} 、 Zn^{2+} 、 Mg^{2+} 和大量 F^- 离子的溶液, 已知 $\lg K_{\text{AlY}}=16.3$, $\lg K_{\text{ZnY}}=16.5$, $\lg K_{\text{MgY}}=8.7$, $\lg \alpha_{\text{Y(H)}}=6.5$, 则测得的是:
A. Al 、 Zn 和 Mg 的总量 B. Al 和 Zn 的总量 C. Zn 的含量 D. Mg 的含量
4. 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
5. 下列哪个反应的滴定曲线是对称的, 且其突跃大小与反应物的初始浓度无关:
A. $\text{Ce}^{4+} + \text{Fe}^{2+} = \text{Ce}^{3+} + \text{Fe}^{3+}$ B. $2\text{Fe}^{3+} + \text{Sn}^{2+} = 2\text{Fe}^{2+} + \text{Sn}^{4+}$
C. $\text{I}_2 + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} = 2\text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ D. $\text{MnO}_4^- + 5\text{Fe}^{2+} + 8\text{H}^+ = \text{Mn}^{2+} + 5\text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$
6. BaSO_4 沉淀在下列溶液中溶解度最大的是:
A. $0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ BaCl}_2$ 溶液 B. $0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ HCl}$ 溶液
C. $0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ 溶液 D. $0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 溶液
7. 将酚酞分别加入到 1) MnS 饱和水溶液和 2) CuS 的饱和水溶液中, 所观察到的现象是 (已知: MnS 的 $K_{\text{sp}}=2 \times 10^{-10}$; CuS 的 $K_{\text{sp}}=6 \times 10^{-36}$; H_2S 的 $K_{a1}=1.3 \times 10^{-7}$, $K_{a2}=7.1 \times 10^{-15}$):
A. 1)、2) 均无色 B. 1) 无色、2) 呈红色
C. 1) 呈红色、2) 无色 D. 1)、2) 均呈红色
8. 当用质量分数约为 98% 的 Na_2CO_3 作为基准物质来标定 HCl 溶液的浓度时, 标定结果会:
A. 偏高 B. 偏低 C. 无影响 D. 无法判断
9. 用等体积萃取时, 要求进行两次萃取后的萃取率大于 95%, 则其分配系数比必须大于:
A. 10 B. 7 C. 3.5 D. 2
10. 在液相色谱中, 以硅胶为固定相, 对以下四组分进行分离最后流出色谱柱的可能是:
A. 苯酚 B. 对羟基苯胺 C. 苯胺 D. 苯
11. 不能消除或减免系统误差的方法是:
A. 对照试验 B. 空白试验 C. 增加测定次数 D. 校准仪器误差
12. 下列说法中, 不引起偏离朗伯-比尔定律的是:
A. 非单色光 B. 介质不均匀 C. 检测器的光灵敏范围 D. 溶液中的化学反应
13. 分光光度法中, 为了减少测量误差, 理想的吸光度读数范围是:
A. $0.2 \sim 1.2$ B. $0.5 \sim 2.5$ C. $0.2 \sim 0.8$ D. $0.05 \sim 0.9$
14. 下列元素分析方法中, 线性范围最窄的分析方法为:
A. 原子荧光光谱法 B. 原子吸收光谱法
C. 原子发射光谱法 D. 电感耦合等离子体质谱法
15. H 玻璃电极膜电位的产生是由于:

- A 离子透过玻璃膜 B 电子的得失
C 离子得到电子 D 溶液中 H^+ 和硅胶层中的 H^+ 发生交换
16. 判断电解池阴极和阳极的根据是：
A. 极电位 B. 电极材料
C. 电极反应 D. 离子浓度
17. 对某一组分来说，在一定的柱长下，色谱峰的宽或窄主要决定于组分在色谱柱中的：
A. 保留值 B. 扩散速度 C. 分配比 D. 理论塔板数
18. 下列方法中，能分离不带电荷的中性化合物的是：
A. 毛细管区带电泳 B. 胶束电动毛细管色谱
C. 阳离子交换离子色谱法 D. 都不可以
19. 气相反应，反应 $2NO(g) + O_2(g) \rightarrow 2NO_2(g)$ 的 $\Delta_r H_m < 0$ ，当反应达平衡后，若使平衡向右移动，可采用：
A. 降低温度，降低压力 B. 升高温度，增大压力
C. 升高温度，降低压力 D. 降低温度，增大压力
20. 下列关于 Maxwell-Boltzmann 统计，Bose-Einstein 统计和 Fermi-Dirac 统计的描述中，正确的是：
A. Maxwell-Boltzmann 统计中每一量子态能容纳的粒子数不限
B. Bose-Einstein 统计中每一量子态只能容纳一个粒子
C. Maxwell-Boltzmann 统计只适用于由偶数个基本粒子构成的粒子系统
D. Fermi-Dirac 统计只适用于由偶数个基本粒子构成的粒子系统
21. 叶绿素的中心离子是：
A. Co^{2+} B. Mg^{2+} C. Fe^{2+} D. Mn^{2+}
22. 在多电子原子中具有下列各组原子数 (n, l, m, m_s) 的电子中能量最高的是：
A. $(3, 2, +1, +1/2)$ B. $(2, 1, +1, -1/2)$
C. $(1, 1, +1, +1/2)$ D. $(1, 1, +1, -1/2)$
23. 金属钠应该保存在：
A. 水 B. 乙醇 C. 煤油 D. 盐酸
24. 指出下列反应的名称：

A. 霍夫曼重排 B. 黄鸣龙反应 C. 傅-克反应 D. 克莱森反应
25. 红外光谱谱图的横坐标单位为 cm^{-1} ，纵坐标为 %T，其代表的含义分别为：
A. 峰宽，峰强度 B. 波数，透过率
C. 分辨率，透过率 D. 波数，峰强度
26. 大气臭氧层的变化引起全球社会的关注，是因为臭氧层：
A. 有温室效应 B. 能吸收紫外线 C. 有消毒作用 D. 引起雾霾
27. 紫外-可见光谱中凡是能在某一段光波内产生吸收的基团，就称为这一段波长的生色基团，如下哪个基团不是生色基团：
A. 碳碳共轭 B. 含有杂原子的共轭结构
C. 能进行 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁的基团 D. 饱和烷烃碳碳
28. 下列关于油脂的表述不正确的是：
A. 油脂属于脂类 B. 油脂没有固定的熔点和沸点
C. 油脂是高级脂肪酸甘油酯 D. 油脂都不能使溴水褪色
29. 下列物质不能使酸性高锰酸钾溶液褪色的是：
A. $H_3C-C(CH_3)=CH_2$ B. C_2H_2 C.  D. CH_3COOH
30. 下列溶剂中，哪个溶剂为惰性无质子溶剂：
A. 二氧六环 B. 二甲亚砜 C. 甲醇 D. 吡啶
31. 苯在紫外光区有 E_1 、 E_2 和 B 三个吸收带，这些带都是下列哪种跃迁类型产生的：
A: $\pi-\pi^*$ B: $n-\pi$ C: $n-\sigma^*$ D: $n-\pi^*$
32. 以下化合物不具有手性的是：
A. 酒石酸 B. 二氯甲烷 C. 二氯乙烯 D. 一氯甲烷

二、填空题 (每空 1 分, 共 36 分)

- 某试样中约含 5% 的硫, 欲将其全部氧化为硫酸根后再沉淀为 BaSO_4 , 重量法测定硫含量。现要求在感量为 0.1 mg 的天平上称量 BaSO_4 的相对质量误差不超过 0.1%, 须称取试样质量不小于: _____。
- HCl 、 NaOH 、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 、 KMnO_4 、 EDTA 等物质, 能用于直接配制标准溶液的为 _____; 只能用间接法配制标准溶液的是 _____。
- 写出 NaH_2PO_4 溶液的质子条件式 _____。
- 非水滴定中, 滴定弱酸应选择 _____ 溶剂。
- 已知稳定常数 $K_{\text{FeY}} > K_{\text{CuY}} > K_{\text{CaY}}$, 如果配制 EDTA 溶液的蒸馏水含有少量 Cu^{2+} , EDTA 的浓度用基准 CaCO_3 标定, 用此 EDTA 测定 Fe^{3+} 的含量, 结果将 _____。(填偏高、偏低或不变)
- 用 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 法测定铁时, 加入 H_3PO_4 的目的是 _____。
- 某矿样含 Fe 、 Al 、 Mn 、 Mg 、 Cu 元素, 经 Na_2O_2 熔融, 热水浸取后, 溶液中有 _____ 离子; 沉淀中有 _____ (写出沉淀的化学式)。
- 火焰原子吸收光谱法中, 还原性较强的火焰为 _____。
- 原子吸收光谱仪中最常用的两种原子化器为: _____ 和石墨炉原子化器。
- 库仑分析法的理论依据是法拉第电解定律, 其基本要求为电极反应单纯及 _____。
- 当 pH 玻璃电极测量超出使用范围的溶液时, 测量值将发生“钠差”和“酸差”。“钠差”使得测量的 pH 值 _____, 而“酸差”使得测量的 pH 值 _____。
- 在毛细管区带电泳中, Cl^- 、 Pb^{2+} 和硫脲的出峰顺序是 _____。
- 气相色谱分析中, 待测组分分子与固定液分子之间的作用力主要有色散力、诱导力、定向力和 _____。
- 定温、定压下, A 与 B 组成的均相系统, 若 A 的偏摩尔热力学能随系统组成的改变而增加时, 则 B 的偏摩尔热力学能的变化将 _____。(填增加、减少或不变)
- 某反应半衰期与起始浓度成反比, 则反应完成 87.5% 的时间 t_1 与反应完成 50% 的时间 t_2 之间的关系是 _____。
- 某基元反应, 正反应的活化能是逆反应活化能的 2 倍, 反应时吸热 $120 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 则正反应的活化能是 _____。
- 按 Lindemann 理论, 当反应物的压力或浓度由高到低变化时, 单分子反应级数将 _____。
- 为了将不同蛋白质分子分离, 通常采用的方法是利用溶胶性质中的 _____。
- 在 $\text{pH} < 7$ 的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 溶胶中, 使用下列电解质使其聚沉: ① MgCl_2 ; ② NaCl ; ③ Na_2SO_4 ; ④ $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 。在其他条件相同的情况下, 聚沉能力的大小次序为 _____。
- 天然气的主要成份是 _____。
- sp^3d 杂化对应的几何构型是 _____。
- 具有正八面体空间构型的配位化合物的中心原子杂化轨道是 _____。
- 热力学第一定律“能量守恒定律”表达式为 $Q = \Delta U + W$, 其中 Q 是指: _____。
- 磷酸盐有: 正盐、一氢盐和二氢盐; 其钙盐的溶解度顺序为: _____。
- 用质谱检测含多羟基化合物的分子量, 但在其质谱图上没有出现相对分子量 (M) 的信息, 却出现 $[\text{M}-17]^+$ 的信号, 其可能的原因是 _____。
- 用系统命名法命名下列化合物 (1) _____ (中文)



(2) _____ (英文)。

- 核磁共振氢谱中, 当一个质子共振峰不受相邻另一个质子的自旋偶合影响, 则表现为一个 _____ 峰; 如果受其影响, 就表现为一个 _____ 峰。
- 核磁共振氢谱中, 峰的数量就是氢的化学环境的数量。而峰的相对高度对应的处于某种化学环境中的氢原子的数量。一氯苯的氢谱有 _____ 种 H; 个数比为 _____。
- 完成如下的反应:



三、问答题、设计题（每题 5 分，共 45 分）

1. 某磷酸盐试样可能含有 Na_3PO_4 、 Na_2HPO_4 和 NaH_2PO_4 或它们的混合物，同时含有惰性杂质。今取 2.000 g 试样，溶解后用甲基橙作指示剂，以 $0.5000 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HCl}$ 滴定时需要用 32.00 mL 至终点，等量试样用酚酞作指示剂，需要用同浓度的 HCl 体积为 12.00 mL，试判断试样组成（写出推导过程）。
2. 设计两种测定浓度约为 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HCl}$ 和 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NH}_4\text{Cl}$ 混合液中两种组分浓度的分析方案。
3. 简述原子荧光产生原理。
4. 重量分析法中，为什么必须加入适当过量的沉淀剂？为什么又不能过量太多？
5. 在装有部分液体的毛细管中，当在右端加热时，问润湿性和不润湿性液体分别向毛细管哪一端移动，为什么？
6. 判断相数的一般原则是什么？指出下列体系分别有几相：1) 空气；2) 冰雹；3) 金刚石与石墨混合物；4) 白色的冰和盐的共晶体；5) 酒精水溶液；6) 牛奶。
7. 什么是共轭效应？
8. 什么是缩合反应？
9. Fe^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Al^{3+} 离子有许多相似的地方，请设计一个简单方案，将它们分离。

四、计算题（共 37 分）

1. 测定某尿样中的铅含量，6 个平行样测定结果分别为 0.100、0.115、0.105、0.120、0.110、0.140 mg/L，请检验在 95% 置信度下 0.140 mg/L 这个数据是否应该舍弃？（6 分）

附：Q 值表

n	4	5	6	7	8	9
$Q_{0.90}$	0.76	0.64	0.56	0.51	0.47	0.44
$Q_{0.95}$	0.84	0.73	0.64	0.59	0.54	0.51

2. 下列三种缓冲溶液的 pH 值各为多少？如分别加入 1.0 mL $6.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 HCl 溶液，它们的 pH 值各变为多少？计算结果说明什么问题？1) 100 mL $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 HOAc 和 $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaOAc 溶液；2) 100 mL $0.050 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 HOAc 和 $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaOAc 溶液；3) 100 mL $0.070 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 HOAc 和 $0.070 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaOAc 溶液。（8 分）
3. 计算在 1) $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{HCl}$ 和 2) $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{HCl}$ 与 $0.25 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{H}_3\text{PO}_4$ 溶液中用 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 滴定 Fe^{2+} 时等当点电位。如果两种情况下都选用二苯胺磺酸钠做指示剂 ($E^\ominus = 0.84 \text{ V}$)，哪种情况下引起的误差小？假定滴定时 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 和 Fe^{2+} 初始浓度分别为 0.10/6 和 0.10 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。已知 $E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}}^\ominus = 1.00 \text{ V}$ ； $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^\ominus = 0.68 \text{ V}$ ($1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{HCl}$ 中)； $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^\ominus = 0.51 \text{ V}$ ($1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{HCl}$ 与 $0.25 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{H}_3\text{PO}_4$ 中)；（8 分）
4. 在一根 2m 长的硅胶柱上，分析混合物得到苯和甲苯的保留时间分别为 1.25min 和 2min，半峰宽分别为 6s 和 8s，死时间为 10s，计算 (1) 色谱柱对每个组分理论塔数和理论塔板高。(2) 两组分的相对保留值 $r_{\text{苯, 甲苯}}$ 。(3) 两组分的分离度。（6 分）
5. 水煤气中含有等摩尔数的 H_2 和 CO ，为了充分燃烧，以空气形式提供的氧量为反应所需量的两倍（空气成分的摩尔百分数 O_2 为 21%， N_2 为 79%），试求 298.15K 和 p^\ominus 时燃烧水煤气可能达到的火焰最高温度（推导至最终计算方程）。（9 分）

附：热容、标准生成焓数据

物质	$\Delta_f H_m^\ominus$ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	方程 $C_{p,m} = \Phi(T)$ 的系数			
		a ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)	$b \times 10^3$ ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$)	$c' \times 10^{-5}$ ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}$)	$c \times 10^6$ ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-3}$)
$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	-241.827	30.00	10.71	0.33	/
$\text{CO}_2(\text{g})$	-393.514	28.66	35.702	/	/
$\text{H}_2(\text{g})$	0	29.0658	-0.8364	/	2.0117
$\text{CO}(\text{g})$	-110.525	26.5366	7.6831	/	/
$\text{O}_2(\text{g})$	0	36.162	0.845	-4.310	/
$\text{N}_2(\text{g})$	0	27.87	4.27	/	/