

浙江师范大学 2009 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 (1-7 页), 有机化学和物理化学专业考生做第二部分试题 (8-14 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, H_2SO_4 水溶液中酸的存在形式为 (1), 碱的存在形式为 (2)。
2. Sb_2S_3 在 Na_2S 溶液中, 以 (3) 形式存在。
3. 标定 EDTA 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. 火焰原子吸收光谱分析中, 根据助燃气和燃气流量的不同, 可分为 (12)、(13) 和 (14) 三种类型, 分析易生成稳定氧化物的 Mo、Cr 等元素时, 宜使用 (15) 而对于易电离易离解的元素宜用 (16)。
6. 带光谱是由 (17) 产生的, 线光谱是由 (18) 产生的。
7. 在气相色谱中塔板高度载气流速 u 和种类的影响, 柱效最高时的流速为 (19), 等于 (20), 相应的塔板高度为 (21), 当 u 较小时, (22) 是影响板高的主要因素, 此时, 宜选择相对分子质量较大的载气 (N_2 , Ar)。当 u 较大时, (23) 起

主导作用, 宜选择相对分子质量小的载气(H_2, He)。

8. 库仑分析的理论依据是 _____ (24) _____, 其先决条件是 _____ (25) _____, 常采用 _____ (26) _____ 和 _____ (27) _____ 来实现。

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高时, 主要是 _____ (30) _____ 成核, 将得到无定形沉淀。

二. 单项选择题 (40 分, 每题 2 分)

1. 共轭酸碱对的 K_a 与 K_b 的关系是()

- A. $K_a K_b = 1$ B. $K_a K_b = K_w$ C. $K_a / K_b = K_w$ D. $K_b / K_a = K_w$

2. EDTA 络合滴定用铬黑 T 作指示剂测定水中镁含量时, 控制酸度用()

- A. $NH_3 - NH_4Cl$ B. $HAc - NaAc$ C. HNO_3 D. HCl

3. EDTA 的解离常数分别为 $10^{-0.9}$ 、 $10^{-1.6}$ 、 $10^{-2.0}$ 、 $10^{-2.67}$ 、 $10^{-6.16}$ 和 $10^{-10.26}$, 在 $pH=2.67 \sim 6.16$ 的水溶液中, EDTA 最主要的存在形式是()

- A. $H_3Y_2^-$ B. $H_2Y_2^{2-}$ C. HY_2^{3-} D. Y^{4-}

4. 用 $NaOH$ 标准溶液分别滴定体积相等的 H_2SO_4 和 HAc 溶液, 消耗的体积相等, 说明 H_2SO_4 和 HAc 两溶液中的()

- A. 氢离子浓度相等 B. H_2SO_4 和 HAc 的浓度相等
C. H_2SO_4 浓度为 HAc 的 $1/2$ D. 两个滴定的 pH 突跃范围相等

5. 对置信区间的正确理解是()

- A. 一定置信度下以真值为中心包括测定平均值的区间

- B. 一定置信度下以测定平均值为中心包括真值的范围
- C. 真值落在某一可靠区间有概率
- D. 一定置信度下以真值为中心的可靠范围
6. 下列有效数字位数为四位数的是()
- A. $\omega_{\text{CaO}} = 20.30\%$ B. $[\text{H}^+] = 0.0202 \text{ mol/L}$ C. $\text{pH} = 10.23$ D. 230kg
7. KMnO_4 法滴定 Fe^{2+} 时, 其计量点电位位于滴定突跃的()。
- A. 中间 B. 中间偏下 C. 中间偏上 D. 无法判断
8. BaCl_2 中含有 NaCl 、 KCl 和 CaCl_2 等杂质, 用 H_2SO_4 沉淀 Ba^{2+} 时, BaSO_4 沉淀表面最易吸附的是()
- A. Na^+ B. K^+ C. Ca^{2+} D. H^+
9. 有甲、乙两组有实验数据, 甲组分别为 x_1 、 x_1 、 x_2 、 x_3 、 x_4 和 x_5 , 乙组分别为 $2x_1$ 、 $2x_1$ 、 $2x_2$ 、 $2x_3$ 、 $2x_4$ 和 $2x_5$ (乙组是甲组的 2 倍)。分别处理甲、乙组数据, 结果相同的是()。
- A. 平均值 \bar{x} B. 平均偏差 \bar{d} C. 相对平均偏差 \bar{d}_r D. 标准偏差 s
10. 在定量分析中, 精密度与准确度之间的关系是()
- A. 精密度高, 准确度必然高 B. 精密度是保证准确度的前题
- C. 准确度高, 精密度也就高 D. 准确度是保证精密度的前题
11. 用分光光度计测量有色络合物的浓度, 相对误差最小时的吸光度为()

A. 0.434 B. 0.343 C. 0.334 D. 0.443

第 3 页，共 14 页

12. 自吸收作用的大小与浓度有关，当试样浓度很低时，自吸系数 b 为 ()
- A. $b < 1$ B. $b = 1$ C. $b > 1$ D. $b = 0$
13. 发射光谱半定量分析法可采用 ()
- A. 谱线呈现法 B. 内标法
 C. 标准加入法 D. 铁光谱比较法
14. 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
15. 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
16. 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
17. 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

18. 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

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. 原子吸收光度法中的物理干扰可用下述哪种方法消除? ()

- A. 释放剂; B. 保护剂; C. 扣除背景; D. 标准加入法。

三. 简答题 (23 分)

1. KMnO_4 法测定铁矿石中铁含量时, 加 H_3PO_4 的目的是什么? (5 分)

2. 试述碘量法的测定条件, 并说明理由。(5 分)

3. 写出 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 水溶液的质子条件式。(5 分)

4. 画出光学分析法中原子发射光谱仪, 原子吸收光谱仪, 紫外-可见分光光度计, 分子荧光光谱仪仪器的基本组成。(8 分)

四. 分析方案设计题 (12 分)

1. 试设计 EDTA 滴定法测定 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 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, 设计测定奶粉中 K, Na, Ca, Mg, Cu, Zn, Fe 等元素含量的最佳方法。(6)

第 5 页, 共 14 页

五. 计算题 (60 分)

1. 用基准 KIO_3 标定 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液。称取 KIO_3 0.8856g, 溶解后转移至 250mL 容量瓶中, 稀释至刻度。用移液管移取 25mL, 在酸性溶液中与过量 KI 反应, 析出的碘用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液滴定, 用去 24.32mL $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液, 求 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液的物质量浓度。(6 分)

2. 某实验室对某样品进行 9 次平行测定, 经检验不含可疑值, 其平均值为 85.40%, 标准偏差 $s=0.062$, 试计算在 95% 的置信度下 ($t_{0.95, 9}=2.26$, $t_{0.95, 8}=2.31$) 其平均值的置信区间。(8 分)

3. 计算 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 标准溶液滴定 Fe^{2+} 的计量点电位。

($E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^\ominus = 1.44\text{V}$, $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^\ominus = 0.68\text{V}$) (8 分)

4. 某一元弱酸的摩尔质量为 $122.1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, 称取该一元弱酸 1.040g, 配成 100mL 水溶液, 其 pH 值为 2.64, 求该一元弱酸的 pK_a 。(8 分)

5. 以分光光度法测定某电镀废水中的铬(VI)。取 500mL 水样, 经浓缩和预处理后转入 100mL 容量瓶中定容, 取出 20mL 试液, 调整酸度, 加入二苯碳酰二肼溶液显色, 定容为 25mL。以 5.0 cm 吸收池于 540nm 波长下测得吸光度为 0.540。已知 $\epsilon_{540}=4.2 \times 10^4 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$, 求铬(VI)的质量浓度 ρ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)。 [$A_r(\text{Cr})=51.996$] (8 分)

6. 气相色谱测定样品中二甲苯, 以苯作为内标, 称取二甲苯 0.1056 和 0.0880 苯混合均匀, 进行色谱分析, 峰面积 (mm^2) 见下表 A, 称取二甲苯样品 0.2648, 加入苯 0.0555 混合均匀, 进行色谱分析, 峰面积见下表 B,

组分	二甲苯	苯
A	18.1	13.6
B	8.9	11.5

第 6 页, 共 14 页

计算 (1) 二甲苯对苯的相对校正因子; (4 分)

(2) 样品中二甲苯含量。(4 分)

7. 在火焰原子吸收法中, 常用特征浓度来表征元素的灵敏度。现测定镁时, $0.5 \mu\text{g/ml}$ 镁的标准溶液产生吸光度为 0.24, 灵敏度为多少? (6 分)

8. 用氟离子选择电极测定水样中的氟。取水样 25.00 mL, 加离子强度调节缓冲液 25 mL, 测得其电位值为 +0.1372V (对 SCE); 再加入 $1.00 \times 10^{-3} \text{mol L}^{-1}$ 标准氟溶液 1.00 mL, 测得其电位值为 +0.1170V (对 SCE), 氟电极的响应斜率为 58.0 mV/pF。考虑稀释效应的影响, 精确计算水样中 F 的浓度。(8 分)

第 7 页，共 14 页

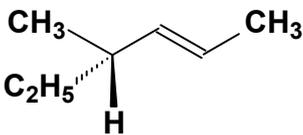
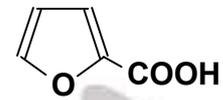
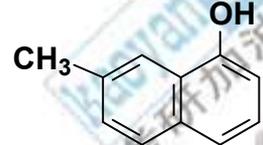
浙江师范大学 2009 年硕士研究生入学考试试题

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、写出下列化合物的名称或结构：（15分）

- a. 
- b. $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{OH}$
- c. 
- d. $\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCHO}$
- e. 
- f. NBS
- g. TsCl h. 2,5-环己二烯基甲酰氯 i. DMF j. TMS

二、选择题：每题2分（20分）

1、分子式为 $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$ 的二醇有多少个化合物是具有手性的？

- A. 2 B. 3 C. 4 D. 5

2、制备 $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{COCH}_3$ 的方法是：

- A. $\text{CH}_3\text{Br} + (\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{COK}$ B. $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{COH} + \text{CH}_3\text{MgBr}$
 C. $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{CMgBr} + \text{CH}_3\text{OH}$ D. $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{CBr} + \text{CH}_3\text{OK}$

3、在下列各反应中，反-3-己烯与顺-3-己烯表现不同的是：

- A. 催化氢化产物 B. 臭氧化产物 C. 与溴的 CCl_4 溶液反应产物
 D. 硼氢化氧化反应产物 E. 燃烧的产物

- A. 对映体 B. 非对映体
 C. 构象异构体 D. 同一化合物的两个不同表达式

10、下列哪个化合物硝化时，主要得到间位产物：

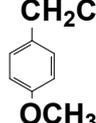
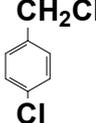
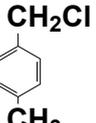
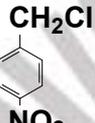
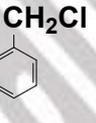
- A. $\text{PhN}^+(\text{CH}_3)_3$ B. $\text{PhCH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$
 C. $\text{PhCH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$ D. $\text{PhCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$

三、回答问题：每题4分（20分）

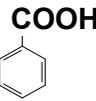
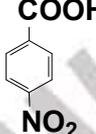
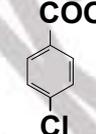
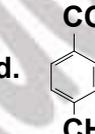
1、将下列化合物，按其碱性强弱排序

- a.  b.  c.  d. $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}^{\oplus}\ominus$

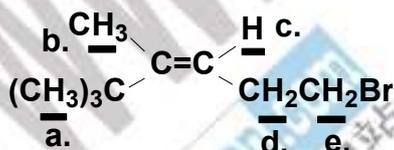
2、将下列化合物，按其SN1活性大小排序

- a.  b.  c.  d.  e. 

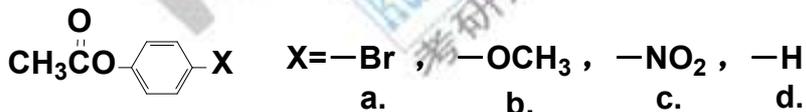
3、将下列化合物，按其酸性强弱排序

- a.  b.  c.  d. 

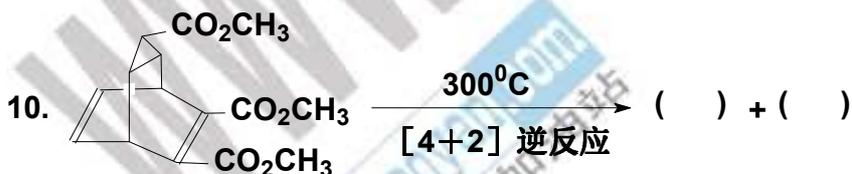
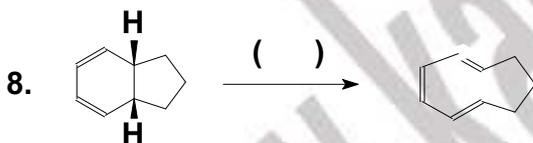
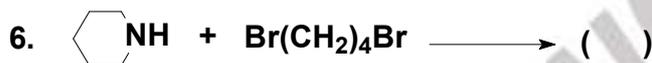
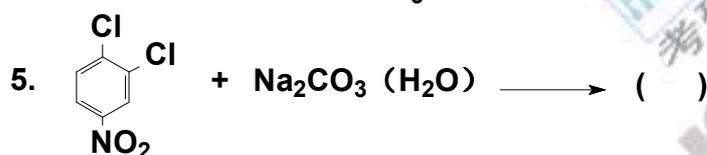
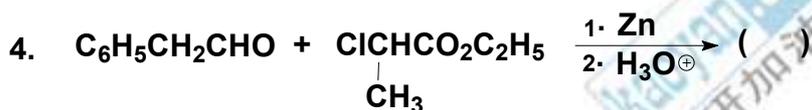
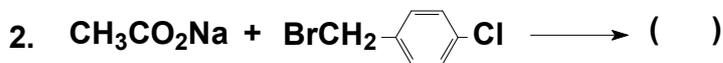
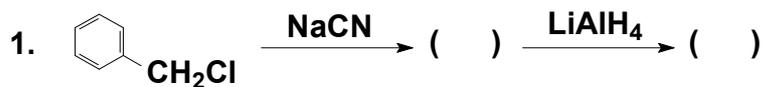
4、将下列化合物，按其质子的化学位移值(δ)大小排序

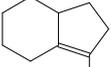
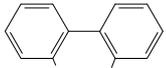
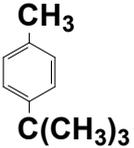
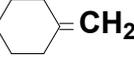
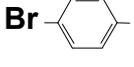
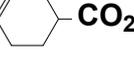
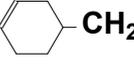
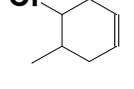
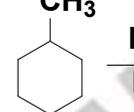
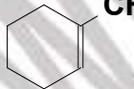


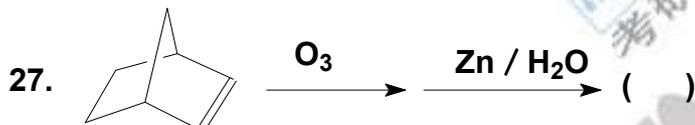
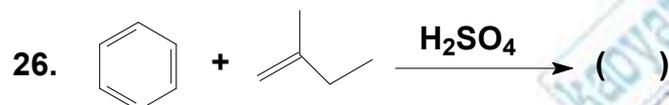
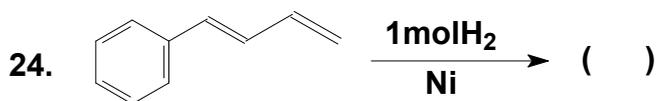
5、将下列酯类化合物，按其碱性水解速度大小排序



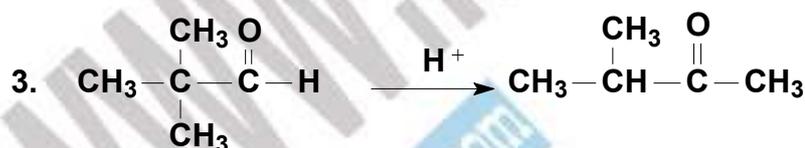
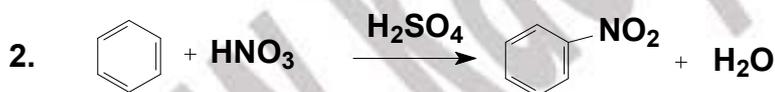
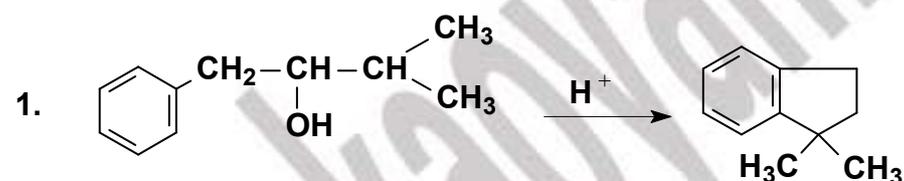
四、完成下列反应式 (注意产物的立体化学) (31 分)



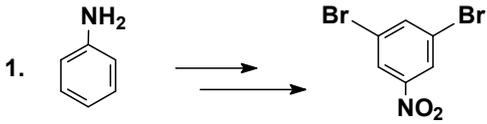
11.  $\xrightarrow{\Delta}$ ()
 $\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$
12.  $\xrightarrow{\Delta}$ ()
 $\text{HO}_2\text{C} \quad \text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$
13.  $\xrightarrow[\Delta]{\text{KMnO}_4/\text{H}^+}$ ()
 $\text{C}(\text{CH}_3)_3$
14.  $\xrightarrow[2. \text{H}_2\text{O}_2/\text{OH}^-]{1. \text{B}_2\text{H}_6}$ () $\xrightarrow{\text{PBr}_3}$ () $\xrightarrow[2. \text{CO}_2]{1. \text{Mg}}$ ()
15.  + Mg $\xrightarrow{\text{乙醚}}$ ()
16.  $\xrightarrow{(\quad)}$  CH_2OH
17.  $\xrightarrow{\text{H}^+}$ ()
18.  $\xrightarrow[\text{乙醇}]{\text{NaOH}}$ ()
19.  $\xrightarrow[\text{hv}]{\text{Br}_2}$ ()
20. $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}=\text{CH}_2 \xrightarrow[\text{CCl}_4]{1\text{mol Br}_2}$ ()
21.  $\xrightarrow{\text{PhCO}_3\text{H}}$ ()
22.  $\xrightarrow[60^\circ\text{C}]{\text{Br}_2}$ ()

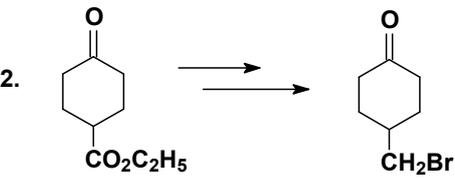


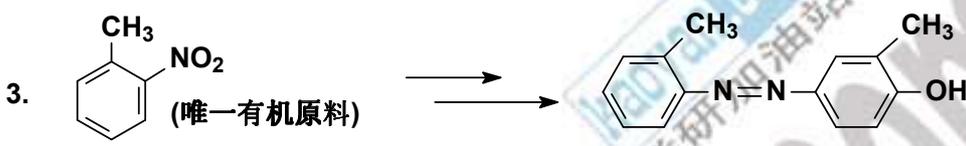
五、推测反应机理：(20分)

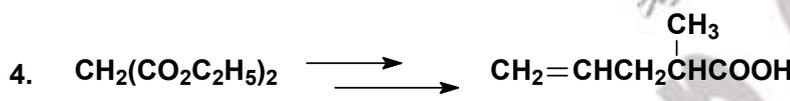


六、完成下列转化：(20分)(除非指定原料，其它试剂任选)

1.  1. Nc1ccc(cc1) >> Brc1cc(Br)ccc1[N+](=O)[O-]

2.  2. CCOC(=O)C1CCCCC1 >> CCOC(=O)C1CCCCC1Br

3.  3. Cc1ccccc1[N+](=O)[O-] >> Cc1ccc(cc1)/N=N/c2ccc(O)c(C)c2 (唯一有机原料)

4.  4. CCOC(=O)CC(=O)OCC >> CC(=O)OCC=C

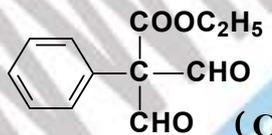
七、推测结构: (24分)

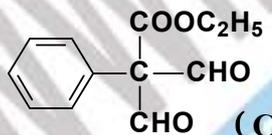
1、化合物 A 分子式为 (C₉H₁₀O), 具有如下光谱信号, 该化合物 A 的结构式是什么? (7分)

A ¹HNMR: δ2.0(s, 3H), 3.75(s, 2H), 7.2(m, 5H) ppm.

IR: 3100, 3000, 1720, 740, 700cm⁻¹

2、化合物 B (C₁₅H₂₁NO₂), 经两次季铵碱热消除得 C₁₄H₁₆O₂, 后者经臭氧化还原水解得到 2 mol HCHO 和 1 mol 如下结构的产物, 试推测 B 的结构。(7分)



3、化合物 C  (C₁₃H₂₀O₂), 用稀盐酸处理得化合物 D (C₉H₁₀O) 和一种含两个碳原子的化合物。D 用 Br₂/NaOH 处理后再酸化, 得到一种酸 E (C₈H₈O₂), 用 Wolff-Kishner-黄鸣龙还原 D 得化合物 F (C₉H₁₂), D 在稀碱溶液中与苯甲醛作用得 G (C₁₆H₁₄O)。C、D、E、F、G 在强烈氧化下都生成苯甲酸, 试推测 C、D、E、F、G 的结构。(10分)