

中山大学

二〇一〇年攻读硕士学位研究生入学考试试题

科目代码: 864

科目名称: 化学 (C)

考试时间: 1 月 10 日 下午

考生须知

全部答案一律写在答题纸上, 答在试题纸上的不得分! 请用蓝、黑色墨水笔或圆珠笔作答。答题要写清题号, 不必抄题。

一、选择题 (每小题 1 分, 共 30 分)

1. 试样质量在哪个范围属于半微量分析?
A. 0.1-1mg B. 1-10mg C. 10-100mg D. 0.1-1g
2. 以 KMnO_4 滴定法测定矿石中 Fe_2O_3 的含量时, 1.00mL 0.0200mol/L KMnO_4 溶液相当于 Fe_2O_3 多少毫克? ($M_{\text{Fe}_2\text{O}_3}=159.69\text{g/mol}$)
A. 7.98mg B. 15.96mg C. 23.94mg D. 31.92mg
3. 有磷酸盐试液, 可能是 Na_3PO_4 、 Na_2HPO_4 、 NaH_2PO_4 或二者共存的混合物, 当用 HCl 标准溶液滴定至酚酞终点时, 消耗 HCl 为 $V_1(\text{mL})$, 继续加入甲基橙作指示剂, 又消耗 HCl 为 $V_2(\text{mL})$, 如果 $V_1 < V_2$, 判断试液的组成:
A. Na_3PO_4 B. $\text{Na}_3\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{HPO}_4$
C. $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{NaH}_2\text{PO}_4$ D. NaH_2PO_4
4. 当有机相和水相两体积相等时, 若要求一次萃取率大于 90%, 则萃取分配比 D 最小必须大于:
A. $D > 10$ B. $D > 9$ C. $D > 8$ D. $D > 7$
5. 在符合朗伯-比尔定律的范围内, 有色物的浓度、最大吸收波长、吸光度三者之间的关系是:
A. 增加、增加、增加 B. 减少、减小、减小
C. 减少、不变、减小 D. 增加、不变、减小
6. 用 NaOH 标准溶液滴定 $\text{HCl} + \text{NH}_4\text{Cl}$ 溶液中的 HCl 时, 若采用酚酞作指示剂, 当酚酞变色时 (设此时 $\text{pH}=8.5$), 溶液中生成 NH_3 的百分含量为: ($\text{NH}_3: K_b=1.8 \times 10^{-5}$)
A. 1.5% B. 7.5% C. 10% D. 15%
7. 以 EDTA 为滴定剂, 下列叙述中哪一种是错误的。
A. 在酸度较高的溶液中, 可以形成 MHY 络合物;
B. 在碱性较高溶液中, 可形成 MOHY 络合物;
C. 不论形成 MHY 或 MOHY , 均有利于滴定反应;
D. 不论溶液 pH 值的大小, 只形成 MY 一种形式络合物。

考试完毕, 试题和草稿纸随答题纸一起交回。

第 1 页 共 5 页

8. 如果在测定 SO_4^{2-} 时, BaSO_4 沉淀中有少量的 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 共沉淀, 则测定结果将:
A. 偏高 B. 偏低 C. 基本无影响 D. 说不清
9. 在微溶化合物 A_2B_3 的水溶液中, 测得 A 的浓度为 $2.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, 则该微溶化合物的溶度积 K_{sp} 值为:
A. 4.0×10^{-15} B. 6.0×10^{-15} C. 1.1×10^{-13} D. 2.2×10^{-14}
10. 根据离子的水化规律, 判断当 Fe^{3+} 、 Li^+ 、 Mg^{2+} 、 Sr^{2+} 、 K^+ 混合离子溶液流过高离子交换树脂时, 树脂对离子的亲和力大小顺序为:
A. $\text{Fe}^{3+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Li}^+$ B. $\text{Li}^+ > \text{K}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Fe}^{3+}$
C. $\text{Fe}^{3+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Li}^+ > \text{K}^+$ D. $\text{Fe}^{3+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Li}^+$
11. 有色络合物的吸光度与下述哪个因素无关。
A. 入射光的波长 B. 络合物的 $\lg \alpha_{\text{M}}$ 的大小
C. 有色络合物的浓度 D. 比色皿的厚度
12. 测得某新合成的有机酸 pK_a 值为 12.35, 其 K_a 值应表示为:
A. 4×10^{-13} B. 4.467×10^{-13} C. 4.47×10^{-13} D. 4.5×10^{-13} ;
13. 佛尔哈德法测定 Cl^- 时所用指示剂为:
A. K_2CrO_4 B. 铁铵矾 C. 荧光黄 D. 二甲酚橙
14. 属于阳离子交换树脂的是:
A. RNH_3OH B. $\text{RNH}_2\text{CH}_3\text{OH}$ C. ROH D. $\text{RN}(\text{CH}_3)_3\text{OH}$
15. 定量分析中精密度和准确度的关系是:
A. 准确度是保证精密度的前提;
B. 精密度是保证准确度的前提;
C. 分析中, 首先要求准确度, 其次才是精密度;
D. 分析结果的准确度以偏差来表征, 而精密度好坏以误差来表征。
16. 某绝热封闭体系在接受了环境所做的功之后, 其温度:
A. 一定升高 B. 一定降低 C. 一定不变 D. 不一定改变
17. 吉布斯自由能判据可以写作:
A. $(dG)_{T, p, W=0} \leq 0$ B. $(dG)_{T, p, W_f=0} \leq 0$ C. $(dG)_{T, p, W=0} \geq 0$ D. $(dG)_{T, p, W_f=0} \geq 0$
18. 在分子运动的各配分函数中与压力有关的是:
A. 电子运动的配分函数 B. 平动配分函数
C. 转动配分函数 D. 振动配分函数

19. 恒温下, 单一组分的过冷液体的化学势比其固体的化学势:
- A. 高 B. 低 C. 相等 D. 不可比较
20. 非理想气体进行绝热自由膨胀时, 下述答案中哪一个错误?
- A. $Q=0$ B. $W=0$ C. $\Delta U=0$ D. $\Delta H=0$
21. 影响任一化学反应的热力学平衡常数数值的因素是:
- A. 催化剂 B. 温度 C. 压力 D. 浓度
22. 若 298 K 时, 反应 $2\text{NO}_2(\text{g}) = \text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ 的 $K_p^\theta = 8.834$, 则当 $p(\text{NO}_2)=1 \text{ kPa}$, $p(\text{N}_2\text{O}_4)=10 \text{ kPa}$ 时, 反应将:
- A. 向生成 N_2O_4 方向进行 B. 向生成 NO_2 方向进行
- C. 反应恰好达到平衡 D. 不能判断其进行的方向
23. 对亚铁氰化铜负溶胶而言, 电解质 KCl , CaCl_2 , K_2SO_4 , CaSO_4 的聚沉能力顺序为:
- A. $\text{KCl} > \text{CaCl}_2 > \text{K}_2\text{SO}_4 > \text{CaSO}_4$ B. $\text{CaSO}_4 > \text{CaCl}_2 > \text{K}_2\text{SO}_4 > \text{KCl}$
- C. $\text{CaCl}_2 > \text{CaSO}_4 > \text{KCl} > \text{K}_2\text{SO}_4$ D. $\text{K}_2\text{SO}_4 > \text{CaSO}_4 > \text{CaCl}_2 > \text{KCl}$
24. 往液体 (1) 的表面滴加一滴与其不互溶的液体 (2), 两种液体对空气的表面张力分别为 $\gamma_{1,3}$ 和 $\gamma_{2,3}$, 两种液体间的界面张力为 $\gamma_{1,2}$ 。则液体(2)能在液体(1) 上铺展的条件为:
- A. $\gamma_{1,2} > \gamma_{1,3} + \gamma_{2,3}$ B. $\gamma_{1,3} > \gamma_{2,3} + \gamma_{1,2}$ C. $\gamma_{1,3} < \gamma_{2,3} + \gamma_{1,2}$ D. $\gamma_{1,2} < \gamma_{1,3} + \gamma_{2,3}$
25. 测定溶液的 pH 值的最常用的指示电极是玻璃电极, 它是:
- A. 第一类电极 B. 第二类电极 C. 氧化还原电极 D. 氢离子选择性电极
26. 已知 298 K 时, $\phi^\ominus(\text{Ag}^+, \text{Ag})=0.799 \text{ V}$, 下列电池的 E^\ominus 为 0.627 V .
- $\text{Pt}, \text{H}_2 | \text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq}) | \text{Ag}_2\text{SO}_4(\text{s}) | \text{Ag}(\text{s})$
- 则 Ag_2SO_4 的活度积为:
- A. 3.8×10^{-17} B. 1.2×10^{-3} C. 2.98×10^{-3} D. 1.52×10^{-6}
27. 超显微镜在胶体研究中起过重要作用, 它的研制是利用的原理是:
- A. 光的反射 B. 光的折射
- C. 光的透射 D. 光的散射
28. 某放射性同位素的半衰期为 50 天, 经 75 天后, 其放射性为初始时的:
- A. 1/4 B. 3/4 C. 3/8 D. 都不对
29. 某一光化学反应, 吸收一个光子导致 3 分子发生反应, 则量子效率为:
- A. 1 B. 2 C. 3 D. 1.5
30. 催化剂的作用是:
- A. 改变反应途径 B. 改变反应热 C. 改变平衡状态 D. 改变反应的始末态

二、判断题（每小题 1 分，共 15 分）

1. 定量分析中试样的采取一定要具有代表性。
2. 利用空白试验，对照试验和仪器校正可消除偶然误差。
3. 标定条件和测定条件不一致会造成系统误差。
4. $\text{pH} = 1.00$ 的 HCl 溶液和 $\text{pH} = 13.00$ 的 NaOH 溶液等体积混合，所得溶液的 $\text{pH} = 7.00$ 。
5. 蒸馏法测 NH_4^+ 时，用 HCl 吸收 NH_3 ，以 NaOH 返滴至 $\text{pH} = 7.0$ ，终点误差是正值。
6. 含有 Zn^{2+} 和 Al^{3+} 的酸性混合溶液，欲在 $\text{pH} = 5 \sim 5.5$ 的条件下，用 EDTA 标准溶液滴定其中的 Zn^{2+} 。加入一定量六亚甲基四胺的作用是作缓冲剂；加入 NH_4F 的作用是掩蔽剂。
7. 配制 I_2 标准溶液时，必须加入 KI ，其目的是防止 I^- 的氧化。
8. 称取 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 基准物质时，有少量 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 撒在天平盘上而未发现，用此溶液标定 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液，则所得浓度将偏高。
9. 在用 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 法测定 $\text{Fe}\%$ 时，加入 H_3PO_4 的主要目的是：可与滴定过程中生成的 Fe^{3+} 形成无色络离子，有利于终点颜色的观察；降低 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 电对的电位，使二苯胺磺酸钠在突跃范围内变色。
10. 重量分析中，同离子效应、酸效应和络合效应均使沉淀的溶解度降低。
11. 包藏共沉淀杂质可用洗涤方法除去。
12. 在光度分析中，选择参比溶液的原则是根据加入试剂和被测试液的颜色性质选择。
13. 影响有色络合物的摩尔吸光系数的因素是浓度和吸收池厚度。
14. 某分析天平的称量误差（两次称量）为 $\pm 0.0002\text{g}$ ，要求测量的相对误差不大于 $\pm 0.1\%$ ，则称取的试样不少于 0.2000g 。
15. 在硫酸铵含氮量的测定（甲醛法）中，以 NaOH 溶液中和甲醛溶液中的游离酸用酚酞作指示剂，中和试样中的游离酸以甲基橙作指示剂。

三、填空题（每空 1 分，共 15 分）请把答案按顺序写在答题纸上，并标明题号。

1. 热力学平衡包括四个平衡，它们是_____、_____、_____、_____。
2. 若气体的 Joule-Thomson 系数 $\mu_{\text{T-J}} > 0$ ，则气体经节流膨胀后温度将_____。
3. 相律的表示式为_____。
4. 液滴越小，饱和蒸气压越_____；而液体中的气泡越小，气泡内液体的饱和蒸气压越_____。
5. 电池 $\text{Pt} | \text{H}_2(p_1) | \text{HCl}(\text{aq}, m) | \text{H}_2(p_2) | \text{Pt}$ ，当 $p_2 > p_1$ 时，正极应为_____，负极为_____。
6. 对离子导体，当温度升高时，导电能力_____（增加、不变或减少）。
7. $0.001 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ KCl}$ 与 $0.001 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 混合水溶液的离子强度 $I =$ _____。

8. 在 293 K 时丙酮的表面张力为 $\gamma=0.0233 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$, 密度 $\rho=790 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, 将半径为 0.01 cm 的毛细管插入其中, 液面将上升_____m。
9. 表面活性剂的结构特征是_____。
10. 界面现象的本质是_____。

四、简答题 (每题 10 分, 共 40 分)

1. 什么叫基准物质? 作为基准物质应具备哪些条件?
2. 在用高锰酸钾法或重铬酸钾法测定 Fe^{2+} 时, 滴定前均需加入 H_3PO_4 , 这两种方法加入 H_3PO_4 的目的是否完全一样? 请说明原因。
3. 简述一下热力学三大定律。
4. 简述一下一级反应的几个特点。

五、计算题 (共 50 分)

1. (10 分) 在 300 K 时, 1 mol 理想气体由 $10p^0$ 等温膨胀至 p^0 , 试计算此过程的 $\Delta U, \Delta H, \Delta S, \Delta F, \Delta G$ 。
2. (20 分) 某药物在人体血液中的分解是一级反应, 反应速率常数 $k=0.096\text{h}^{-1}$, 早上 8 点注射一针后, 中午 12 点测得血液中的质量浓度为 $0.48\text{mg}/(100\text{cm}^3)$ 。试计算:
 - (1) 该反应的半衰期;
 - (2) 若该药物中人体中的浓度不能低于 $0.07\text{mg}/(100\text{cm}^3)$, 求注射第二针的时间。
3. (10 分) 用 $0.01060 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ EDTA 标准溶液滴定水中钙和镁的含量, 取 100.0 mL 水样, 以铬黑 T 为指示剂, 在 $\text{pH}=10$ 时滴定, 消耗 EDTA 31.30mL。另取一份 100.0mL 水样, 加 NaOH 使呈强碱性, 使 Mg^{2+} 成 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀, 用钙指示剂指示终点, 继续用 EDTA 滴定, 消耗 19.20mL。计算:
 - (1) 水的总硬度 (以 $\text{CaCO}_3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 表示)
 - (2) 水中钙和镁的含量 (以 $\text{CaCO}_3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $\text{MgCO}_3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 表示)已知: CaCO_3 和 MgCO_3 的摩尔质量分别为: $M(\text{CaCO}_3)=100.1, M(\text{MgCO}_3)=84.32$
4. (10 分) 求 CaF_2 的溶解度。(已知: $K_{\text{sp}}(\text{CaF}_2)=3.4\times 10^{-11}, K_{\text{a}}(\text{HF})=3.5\times 10^{-4}$)
 - (1) 在纯水中 (忽略水解);
 - (2) 在 $0.01 \text{ mol/L CaCl}_2$ 溶液中;
 - (3) 在 0.01mol/L HCl 溶液中。