

河北大学 2005 年博士研究生入学考试试题 B

学科、专业	研究方向	考试科目及科目代码	考试时间
分析化学		综合化学	

第一部分：必答题（60 分）

一、根据下列酸碱的解离常数，选取适当的酸及其共轭碱来配制 $\text{pH}=4.50$ 和 $\text{pH}=10.50$ 的缓冲溶液。若共轭酸碱的总浓度为 0.10mol/L ，计算配制缓冲溶液中共轭酸碱的浓度。（10 分）

- (1) $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ($K_{a1}=5.6 \times 10^{-2}$, $K_{a2}=5.1 \times 10^{-5}$)
- (2) H_3PO_4 ($K_{a1}=6.9 \times 10^{-3}$, $K_{a2}=6.2 \times 10^{-8}$, $K_{a3}=4.8 \times 10^{-13}$)
- (3) H_2CO_3 ($K_{a1}=4.2 \times 10^{-7}$, $K_{a2}=5.6 \times 10^{-11}$) ✓
- (4) $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($K_b=1.8 \times 10^{-5}$) ✓
- (5) $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ ($K_b=1.35 \times 10^{-9}$)

二、已知 Cu^{2+} 与 KI 的反应为： $2\text{Cu}^{2+} + 4\text{I}^- = 2\text{CuI} + \text{I}_2$ ， $\phi^-(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) = 0.17(\text{V})$ ， $K_{sp}(\text{CuI}) = 2 \times 10^{-12}$ 。计算 $\phi^-(\text{Cu}^{2+}/\text{CuI}) = ?$ （10 分）

三、化合物 A ($\text{C}_4\text{H}_7\text{ClO}_2$)，其核磁共振有 a、b、c 三组峰，a 在 $\delta 1.25$ 处有一个三重峰，b 在 $\delta 3.95$ 处有一个单峰，c 在 $\delta 4.21$ 处有一个四重峰，红外光谱在 1730cm^{-1} 区域有一个强的吸收峰。化合物 B ($\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$)，其核磁共振有 a'、b' 二组峰，a' 在 $\delta 1.05$ 处有一个三重峰，b' 在 $\delta 2.47$ 处有一个四重峰，红外光谱在 1700cm^{-1} 附近有特征吸收峰。A 与 B 在 Zn 作用下于苯溶剂中反应，然后再水解得化合物 C ($\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_3$)，C 在 H^+ 催化下加热得 D ($\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_2$)，C 先用 NaOH 水溶液处理，然后再酸化得化合物 E ($\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_3$)。请依据上述事实推测化合物 A、B、C、D、E 的结构，并简述理由(15 分)。

四、化合物 A，分子式为 $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$ ，具有光学活性，当用 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 氧化时得到没有旋光的 B，分子式为 $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$ ，B 与 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{MgBr}$ 作用后水解生成化合物 C，C 能被拆分为对映体，试推测 A、B、C 的结构(5 分)。

五、298.2K 的 5mol 理想气体，气压从 20 倍于标准压力 P° （即 $P=20P^\circ$ ）等温可逆膨胀到标准压力 P° ，求 Q 、 W 、 H_m 、 U_m 、 G_m 、 F_m 和 S_m 。若气体向真空容器中膨胀到 P° ，上述热力学函数又如何？（10 分）

六、反应物质的浓度减小到初始浓度的一半时所需的时间，称为半衰期。（1）求一级反应的半衰期；（2）求一级反应里，反应物质的浓度减小到初始浓度的 $1/5$ 所需的时间；（3）求二级反应的半衰期。（10 分）

本试题共 3 页，此页是第 1 页。

第二部分：方向选答题（40 分）

（按报考方向答题，或选某一方向答题）

七、痕量分析与生态环境方向，表面微区分析方向，分离科学与药物分析鉴定方向（40 分）

1. 何为芳香性？在结构和能量上有何特征？芳香性的判据是什么？（10 分）
2. 试以芳烃为例，讨论芳香族化合物一般的化学行为和光谱行为。（10 分）
3. 写出溶度积为 K_{sp} 的难溶化合物 A_mB_n 的溶解度公式。试述影响沉淀溶解度的因素。（10 分）

4. 试述离子交换树脂的类型及其在分析化学中的应用。（10 分）

七、色谱与分离科学方向（40 分）

1. 毛细管电泳的原理是什么？它的主要优点和缺点是什么？（10 分）
2. 试以芳烃为例，讨论芳香族化合物一般的化学行为和光谱行为。（10 分）
3. 色谱分离蛋白质类化合物时，主要影响的因素是什么？（10 分）

4. 试述分离科学今后的发展。（10 分）

七、高分子材料结构与性能表征方向（40 分）

1. 自由基聚合反应的实施方法有哪几种？反应分哪几步完成？缩聚反应一般选用哪几种方法？简单举例说明。（10 分）
2. 粘合剂的粘接机理主要有那几种，举例说明几种常用的粘合剂，并简述合成方法。如何把 PP/PE、PVC/PVC、木材/木材、铜/铜 粘接在一起？（10 分）
3. 解释理想溶液、无热溶液、正规溶液，并从超额函数予一证明。高分子稀溶液为什么不是真正的理想溶液？（10 分）
4. 什么是 一级相变，什么二级相变？并用公式表示之。试举例说明二级相变。什么是玻璃化转变温度，它是相变吗？（10 分）

七、有机波谱分析方向（40 分）

1. 化合物 A ($C_4H_7ClO_2$)，其核磁共振有 a、b、c 三组峰，a 在 δ 1.25 处有一个三重峰，b 在 δ 3.95 处有一单峰，c 在 δ 4.21 处有一个四重峰，红外光谱在 1730cm^{-1} 区域有一强的吸收峰。化合物 B ($C_5H_{10}O$)，其核磁共振有 a'、b' 二组峰，a' 在 δ 1.05

本试题共 3 页，此页是第 2 页。

处有一三重峰, b' 在 δ 2.47 处有一个四重峰, 红外光谱在 1700cm^{-1} 附近有特征吸收峰。A 与 B 在 Zn 作用下于苯溶剂中反应, 然后再水解得化合物 C ($\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_3$), C 在 H^+ 催化下加热得 D ($\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_2$), C 先用 NaOH 水溶液处理, 然后再酸化得化合物 E ($\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_3$)。请依据上述事实推测化合物 A、B、C、D、E 的结构, 并简述理由(15 分)。

2. 化合物 A, 分子式为 $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$, 具有光学活性, 当用 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 氧化时得到没有旋光的 B, 分子式为 $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$, B 与 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{MgBr}$ 作用后水解生成化合物 C, C 能被拆分为对映体, 试推测 A、B、C 的结构(5 分)。

七、分子发光与生化分析方向 (40 分)

1. 适合滴定分析的化学反应必须符合哪些条件? 各举一例说明什么是返滴定法, 间接滴定法及置换滴定法。(10 分)
2. 容量分析中作为基准物质必须符合哪些条件? 分别写出各容量分析法中常用的基准物质及所标定的溶液。(10 分)
3. (10 分)
 - (1) 写出络合滴定分析中, EDTA 与金属离子络合反应中可能发生的各种副反应, 分析这些副反应对络合平衡的影响。
 - (2) EDTA 各级酸离解常数 $\text{Ka}_1 \sim \text{Ka}_6$ 分别为 $10^{-0.9}$, $10^{-1.6}$, $10^{-2.07}$, $10^{-2.75}$, $10^{-6.24}$, $10^{-10.34}$, 计算 $\text{pH}=5$ 时, EDTA 的酸效应系数 $\alpha_{\text{Y}(\text{H})}$ 。
4. 简述分析化学中常用的分离方法。(10 分)