

2003年攻读硕士学位研究生入学考试试题

考试科目:基础化学

(参考答案及评分标准)

科目代码:312#

适用专业:无机化学、分析化学、有机化学、物理化学、高分子化学与物理

(试题共4页)

- 本试题满分150分,考试时间3小时。
- 答案必须写在答卷纸上,需要填空的在答卷纸上以题号标明,在试题纸上答题无效。
- 允许使用非编程计算器、直尺等文具。

一、(16分)填空题(每小题2分)

1. 定量分析过程通常包括 取样、试样分解、测定、计算分析结果 等主要步骤。
2. 在分析过程中,下列情况各造成何种(系统、随机)误差? ①称量过程中天平零点略有变动 随机; ②分析用试剂中含有微量待测组分 系统。
3. 能用于直接配制或标定标准溶液的物质称为 基准物质, 试样的分解方法有 溶解法和熔融法。
4. 滴定分析方法包括 酸碱、络合、氧化还原、沉淀滴定 四种滴定分析方法。
5. 滴定分析中把滴入的标准溶液与被测物质定量反应完全时的那一点称为 化学计量点; 而把滴定中指示剂改变颜色而停止滴定的那一点称为 滴定终点。
6. 铑原子的电子组态为 $4d^8 5s^1$, 其稳定氧化物的分子式为 Rh_2O_3 、 RhO_2 。
7. 石墨(C)和金刚石(C)在298.15K的 $\Delta_c H_m^\circ$ 分别为-393.4、-395.3 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 则金刚石(C)的 $\Delta_f H_m^\circ$ 为 1.9 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。
8. 25°C, $0.001\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的 CaCl_2 和 $0.002\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的 ZnSO_4 混合溶液的离子平均活度系数 $\gamma_\pm(\text{ZnSO}_4)$ 约为 0.612。

二、(22分)选择题(每小题2分)

1. 二氧化氮与氢氧化钠溶液反应,产物是 (C)。

(A) $\text{NaNO}_3 + \text{NaNO}_2$	(B) $\text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
(C) $\text{NaNO}_3 + \text{NaNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	(D) $\text{NaNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
2. 能溶解金矿的试液是 (D)。

(A) NaOH	(B) HNO_3	(C) $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$	(D) NaCN
-------------------	--------------------	--	-------------------
3. 下列哪一组物质可以分离 Ba^{2+} 和 Sr^{2+} 离子 (A)。

(A) K_2CrO_4 和 HAc	(B) Na_2CO_3 和 HCl
(C) H_2S 和 HCl	(D) $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 和 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$

4. 有一种白色硝酸盐固体,溶于水后用下列几种试剂分别处理:①加入 HCl 溶液生成白色沉淀;②加稀 H_2SO_4 析出白色沉淀;③加入氨水亦生成白色沉淀,但不溶于过量氨水,这种硝酸盐的阳离子是 (D)。

- (A) Ag^+ (B) Ba^{2+} (C) Hg_2^{2+} (D) Pb^{2+}

5. 常用滴定管可估计到 $\pm 0.01ml$,若要求滴定的准确度为 0.1%,在滴定时耗用滴定剂的体积应控制在多少毫升以内 (C)。

- (A) 10ml (B) 15ml (C) 20ml (D) 18ml

6. 下列有关随机误差的论述中,不正确的是 (C)。

- (A) 随机误差在分析中不可避免 (B) 随机误差出现正误差和负误差机会相等
(C) 随机误差具有单向性 (D) 随机误差由一些不确定的偶然因素造成

7. 用高碘酸钾光度法测定低含量锰的方法误差约为 2.0%,使用称量误差为 $\pm 0.002g$ 的天平称取 $MnSO_4$,若要配制成每毫升含 0.2mg 硫酸锰的标准溶液至少要配制 (D)。

- (A) 50ml (B) 250ml (C) 100ml (D) 500ml

8. 质量相同的 A、B 两物质,其摩尔质量 $M(A) > M(B)$,经相同方式显色测量后所得吸光度相等,则它们摩尔吸收系数 ϵ 的关系是 (A)。

- (A) $\epsilon^A > \epsilon^B$ (B) $\epsilon^A < \epsilon^B$ (C) $\epsilon^A = \epsilon^B$ (D) $\epsilon^A = \frac{1}{2}\epsilon^B$

9. 苯酚在水溶液中摩尔吸收系数 ϵ 为 $6.17 \times 10^3 L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$,若要求使用 1cm 吸收池时的透光率在 0.15 ~ 0.65 之间,则苯酚的浓度应控制在 (B) $mol \cdot L^{-1}$ 。

- (A) $1.3 \times 10^{-4} \sim 3.2 \times 10^{-5}$ (B) $3.2 \times 10^{-5} \sim 1.3 \times 10^{-4}$
(C) $3.2 \times 10^{-4} \sim 1.3 \times 10^{-5}$ (D) $3.2 \times 10^{-4} \sim 1.3 \times 10^{-3}$

10. 298.15K 反应 $C_6H_6(l) + 7 \frac{1}{2} O_2(g) \longrightarrow 3H_2O(l) + 6CO_2(g)$ $Q_p - Q_v =$

(A) $kJ \cdot mol^{-1}$

- (A) -3.718 (B) 1.212 (C) -1.212 (D) 3.718

11. 1mol 25°C 101.325kPa 的单原子理想气体,恒温下压力增加一倍则 ΔG 为 (A) J。

- (A) 1718 (B) -1718 (C) 3436 (D) -3436

三、(26分)回答下列问题

1. 有二种钴配合物,它们有相同的化学式: $Co(NH_3)_5BrSO_4$,它们的区别在于向第一种配合物溶液中加入 $BaCl_2$ 溶液时,有 $BaSO_4$ 沉淀生成,加入 $AgNO_3$ 溶液时不产生 $AgBr$ 沉淀。第二种配合物溶液所产生的现象,恰好与第一种相反。试写出这两种配合物的结构式,并说明其理由。

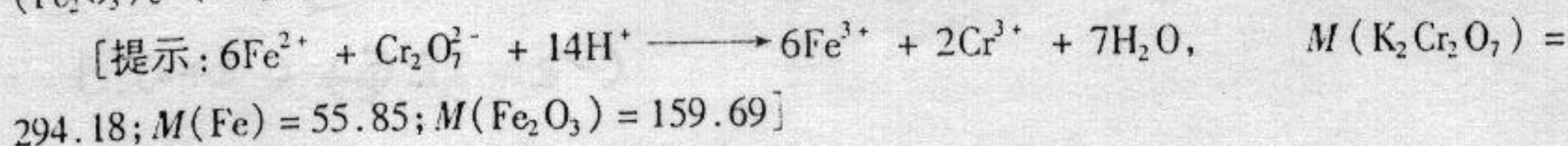
2. 钙在空气中燃烧所得产物与水反应时,放出大量的热,并能嗅到氨的气味。试以化学反应方程式表示这些反应。

3. 为什么 PF_3 可以和许多过渡金属形成配合物,而 NF_3 几乎不具有这种性质?

4. 试以 Na_2CO_3 、硫和空气为原料制备 $Na_2S_2O_3$,要求写出制备过程的反应式和有关反应条件。

四、(18分)

1. 称取纯 $K_2Cr_2O_7$ 5.8836g, 配制成 1000ml 溶液, ①求此溶液的浓度 $c(K_2Cr_2O_7) = ?$
 ②表示成 $c(\frac{1}{6}K_2Cr_2O_7) = ?$ ③将溶液的浓度 $c(K_2Cr_2O_7)$ 换算为滴定度 $T_{K_2Cr_2O_7/Fe_2O_3} = ?$
 ④称取铁矿石样品 0.5000g, 将其溶解, 使全部铁还原成亚铁离子, 用上述 $K_2Cr_2O_7$ 标准溶液滴定至化学计量点时消耗 $K_2Cr_2O_7$ 溶液 25.09ml, 求试样中 Fe_2O_3 的质量分数 $\omega(Fe_2O_3)$ 。(10分)

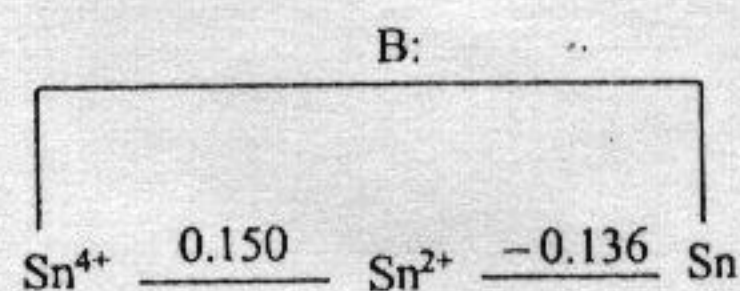
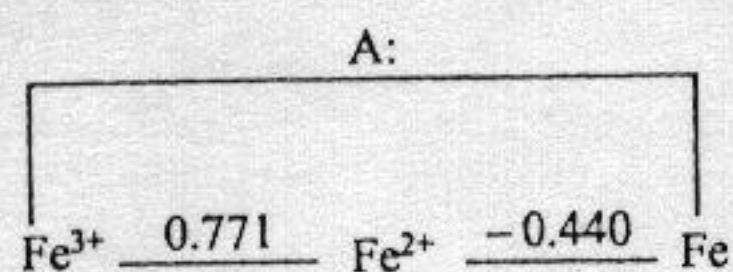


2. 移取 20.0ml $KHC_2O_4 \cdot H_2C_2O_4$ 试液两份, 其中一份酸化后用 $0.0400mol \cdot L^{-1} KMnO_4$ 溶液滴定至终点时消耗溶液 20.0ml; 另一份试液若以 $0.100mol \cdot L^{-1} NaOH$ 溶液滴定至酚酞变色点时消耗 $NaOH$ 溶液的体积是多少? (8分)



五(28分)

1. 下图中的数据为 298.15K、101.325kPa 下相应电极的标准电极电势, 如 $\varphi_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^{\ominus} = 0.771V$, $\varphi_{Sn^{2+}/Sn}^{\ominus} = -0.136V$, 在图中 A、B 处填上适当数据。(6分)



2. 现将足量的铁粉和锡粉丢入含 Fe^{2+} ($0.10mol \cdot kg^{-1}$) 和 Sn^{2+} ($0.0010mol \cdot kg^{-1}$) 的溶液中是否会溶解? 为什么? (6分)
 3. 求 25°C 达平衡后溶液中 Sn^{2+} 与 Fe^{2+} 浓度之比 ($[Fe^{2+}]/[Sn^{2+}]$)。(8分)
 4. 锡有两种晶型: 白锡和灰锡, 它们的热力学数据如下:

	$\Delta_f H_m^{\ominus}(298.15K)/kJ \cdot mol^{-1}$	$S_m^{\ominus}(298.15K)/J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$	$C_{p,m}/J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$
白锡	0	52.3	26.15
灰锡	-2.197	44.7	25.73

判断在 298.15K, 白锡和灰锡何者稳定?, 求白锡与灰锡相互平衡转化的温度。(8分)

六、(16分) 按要求完成下列事项

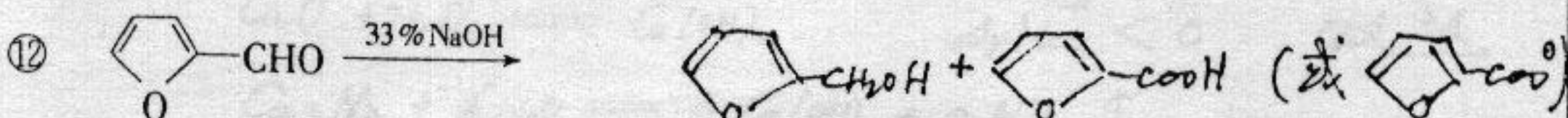
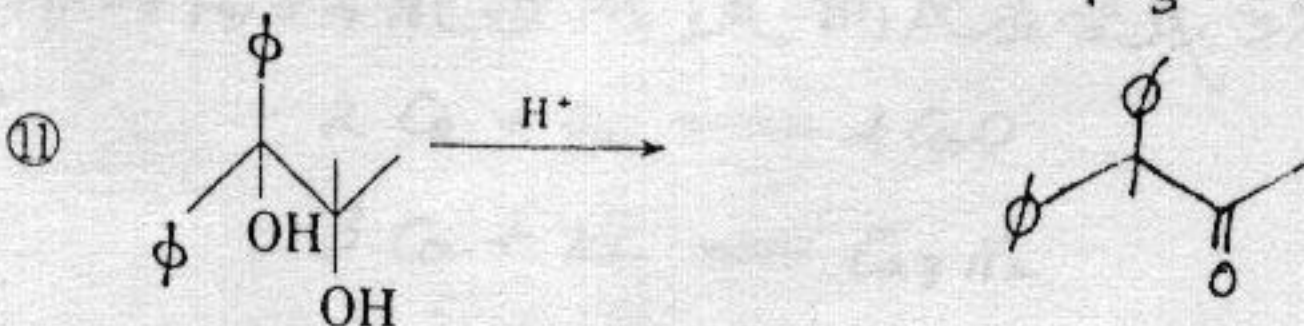
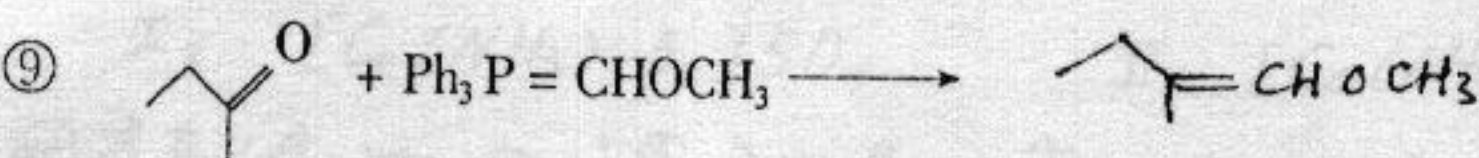
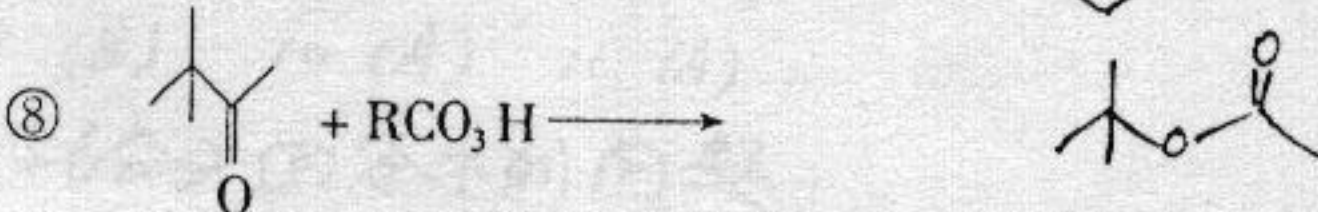
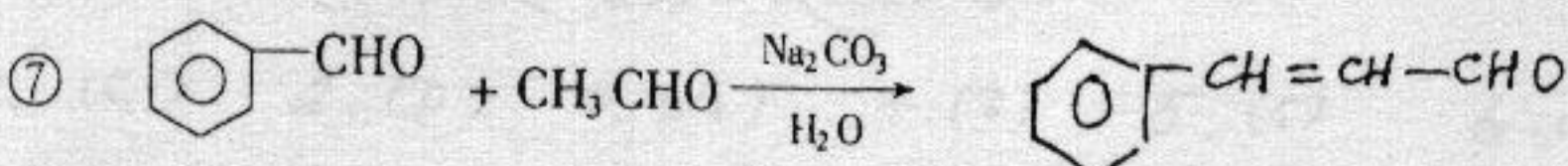
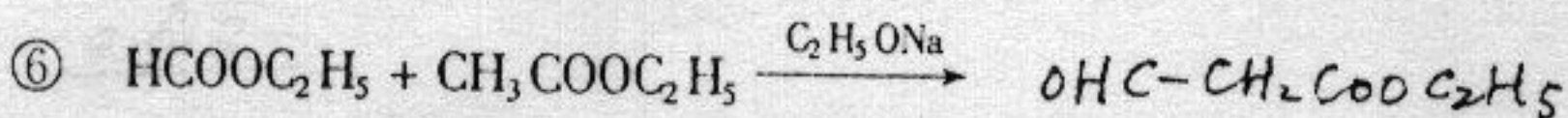
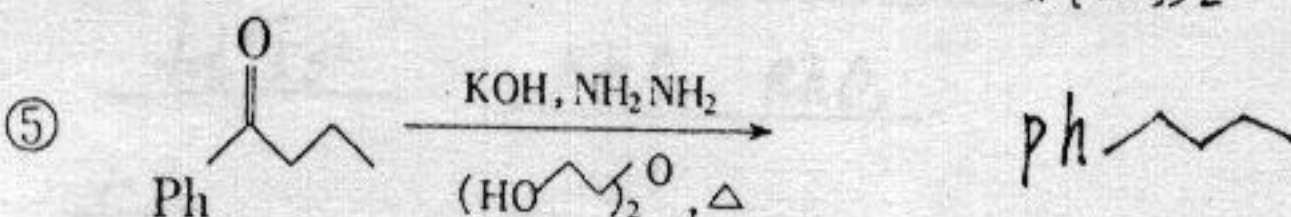
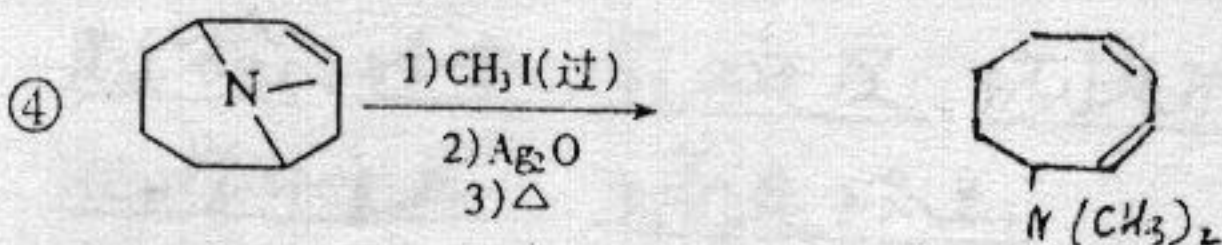
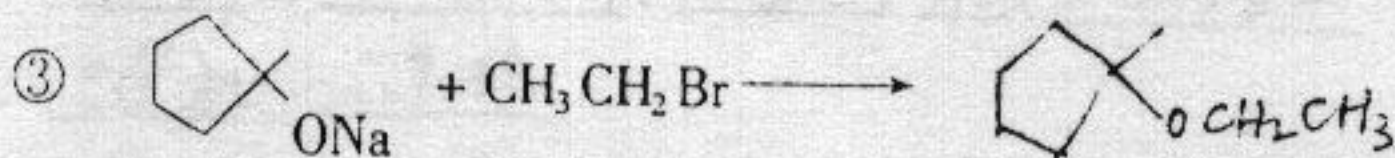
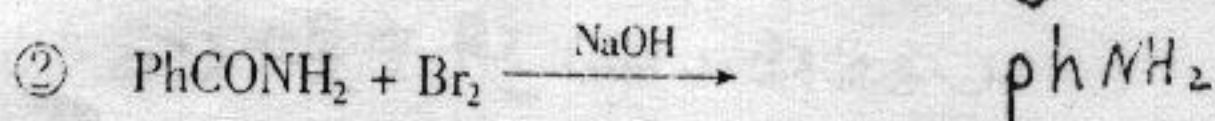
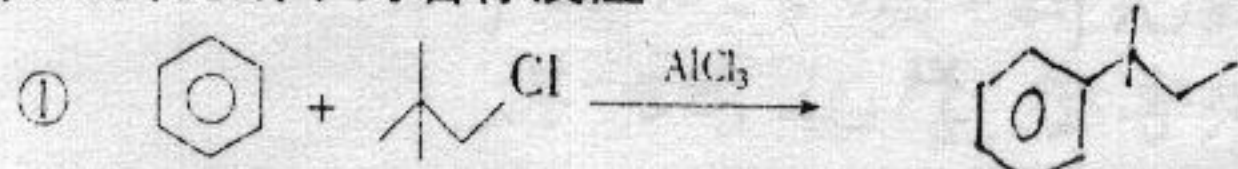
1. 关于 2-丁烯
 ①顺式和反式 2-丁烯哪个的氢化热大?
 ②哪个与 Br_2/CCl_4 作用生成 meso-2,3-二溴丁烷
 ③用系统命名法命名 meso-2,3-二溴丁烷
 ④R-2-氯丁烷用 C_2H_5ONa/C_2H_5OH 处理得到主要的烯是 E 式还是 Z 式。
 2. 关于环戊二烯、吡啶和环辛四烯
 ①哪一个具有芳香性? 为什么?

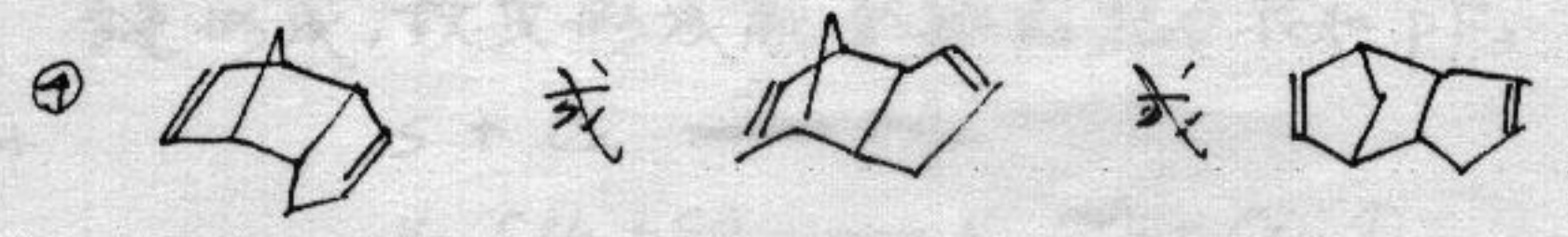
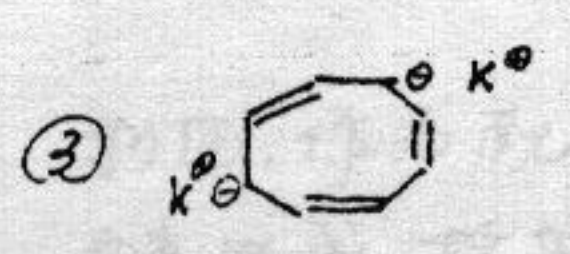
②为什么环戊二烯具有异乎寻常的酸性(pKa = 15)?

③环辛四烯与K反应生成什么化合物?(写出结构)

④常温下环戊二烯二聚,写出产物的结构。

七、(24分)完成下列名称反应





七.(24分) (每題2分)