

机密 ★ 启用前

厦门大学 2008 年招收攻读硕士学位研究生 入学 考 试 试 题

科目代码: 617

科目名称: 基础化学

招生专业: 化学系各专业、高分子化学与物理

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。

注意: 本试卷分为三部分, 报考无机化学专业学生仅做第一部分, 报考有机化学、化学生物学专业、高分子化学与物理专业学生仅做第二部分, 报考分析化学、物理化学专业学生仅做第三部分。并在答卷之上写清所做的为第几部分!

第一部分 无机化学 (报考无机化学专业的学生做!)

一、选择题 (共 20 题 40 分)

1. 2 分

用分子轨道理论来判断下列说法, 不正确的是

- (A) N_2^+ 的键能比 N_2 分子的小
(B) CO^+ 的键级是 2.5
(C) N_2 和 O_2^+ 是等电子体系
(D) 第二周期同核双原子分子中, 只有 Be_2 分子不能稳定存在

2. 2 分

下列物质的水解产物中既有酸又有碱的是

- (A) Mg_3N_2 (B) $SbCl_5$ (C) $POCl_3$ (D) NCl_3

3. 2 分

下列分子中属于非极性分子的是

- (A) PH_3 (B) AsH_3 (C) BCl_3 (D) $CHCl_3$

4. 2 分

Sr (位于第五周期第 IIA 族) 基态原子中, 符合量子数 $m=0$ 的电子数是

- (A) 12 (B) 14 (C) 16 (D) 18

5. 2 分

三氯化铝经常以 $(AlCl_3)_2$ 形式存在。在 $(AlCl_3)_2$ 分子中 Al 的原子轨道的杂化方式和 Al—Cl—Al 键的类型分别为

- (A) sp^2 , π^4 (B) sp^2 , π_3^3
(C) sp^3 , π_3^3 (D) sp^3 , π_3^4

6. 2 分

下列各组化合物中, 均难溶于水的是

- (A) $BaCrO_4$, LiF (B) $Mg(OH)_2$, $Ba(OH)_2$
(C) $MgSO_4$, $BaSO_4$ (D) $SrCl_2$, $CaCl_2$

7. 2 分

在酸性介质中加入过氧化氢(H_2O_2)时不生成过氧化物的化合物是

- (A) 钛酸盐 (B) 重铬酸盐 (C) 钒酸盐 (D) 高锰酸盐

8. 2 分

在碱性溶液中氧化能力最强的是

- (A) MnO_4^- (B) $NaBiO_3$ (C) Co_2O_3 (D) $Cr_2O_7^{2-}$

9. 2 分

在一定温度下, 密闭容器中 100 kPa 的 NO_2 发生聚合反应, $2NO_2 \rightleftharpoons N_2O_4$, 达到平衡后, 其最终压力为 85 kPa, 则 NO_2 的聚合度为

- (A) 15 % (B) 30 %
(C) 45 % (D) 60 %

10. 2 分

已知下列配离子的实测磁矩数值:

- ① $\text{Mn}(\text{CN})_6^{4-}$ 1.8 B.M. ② $\text{Mn}(\text{CN})_6^{3-}$ 3.2 B.M.
③ $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 1.7 B.M. ④ FeF_6^{3-} 5.9 B.M.
⑤ $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 逆磁的

其中属于低自旋配合物的是

- (A) ①, ②, ③, ⑤ (B) ③, ④
(C) ①, ②, ③ (D) ①, ③, ⑤

11. 2 分

已知 $\text{CO}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{C}(\text{s}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g})$ 的 $\Delta_r H_m^\ominus > 0$, $\Delta_r S_m^\ominus < 0$, 则此反应

- (A) 低温下是自发变化
(B) 高温下是自发变化
(C) 低温下是非自发变化, 高温下是自发变化
(D) 任何温度下都是非自发的

12. 2 分

下列氢氧化物溶解度最小的是

- (A) $\text{Ba}(\text{OH})_2$ (B) $\text{La}(\text{OH})_3$ (C) $\text{Lu}(\text{OH})_3$ (D) $\text{Ce}(\text{OH})_4$

13. 2 分

第二电离能最大的原子, 应该具有的电子构型是

- (A) $1s^2 2s^2 2p^5$ (B) $1s^2 2s^2 2p^6$
(C) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ (D) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$

14. 2 分

$\text{CO}(\text{g})$ 的 $\Delta_f H_m^\ominus$ 等于

- (A) $\text{CO}(\text{g})$ 的摩尔燃烧热
(B) $\text{CO}(\text{g})$ 的摩尔燃烧热的负值
(C) $\text{C}(\text{石墨}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}(\text{g})$ 的 $\Delta_f H_m^\ominus$
(D) $2\text{C}(\text{石墨}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{CO}(\text{g})$ 的 $\Delta_f H_m^\ominus$

15. 2 分

下列气体中能用氯化钯(PdCl_2)稀溶液检验的是

- (A) O_3 (B) CO_2 (C) CO (D) Cl_2

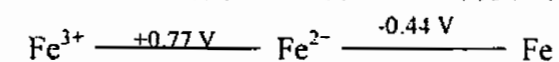
16. 2 分

HX 的电离常数 $K_a = 1 \times 10^{-4}$, 在 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ HX 和 $0.50 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 KX 溶液中, 其 $[\text{H}^+]$ 近似是

- (A) $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ (B) $2 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
(C) $10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ (D) $10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

17. 2 分

根据铁在酸性溶液中的电势图, 下列说法中错误的是



- (A) $\varphi^\ominus(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}) \approx -0.04 \text{ V}$
(B) Fe 与稀酸反应生成 Fe^{2+} 和氢气
(C) 在酸性溶液中 Fe^{2+} 能发生歧化反应
(D) Fe 与氯气反应生成 Fe^{3+} 和 Cl^-

18. 2 分

下列各组物质的性质递变顺序正确者为

- (A) $\text{FeCl}_2 < \text{FeCl}_3$ (熔点) (B) $\text{Pb(II)} > \text{Pb(IV)}$ (稳定性)
(C) $\text{Si} < \text{P}_4$ (硬度) (D) $\text{Na} > \text{Al}$ (密度)

19. 2 分

在有足够量 AgCl 固体存在的饱和 AgCl 溶液中, 欲使 AgCl 的溶解度加大, 应加入等体积的

- (A) $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ NaCl 溶液 (B) $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ AgNO₃ 溶液
(C) H₂O (D) $2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ NaNO₃ 水溶液

20. 2 分

d^7 型离子低自旋八面体配合物的 CFSE 是

- (A) $-16D_q + P$ (B) $-18D_q + P$ (C) $-20D_q + P$ (D) $-22D_q + P$

二、填空题 (共 13 题 35 分)

21. 5 分

以下各配离子的中心离子中不成对电子数为:

Ni(H₂O)₆²⁺ _____, Mn(CN)₆⁴⁻ _____, Cr(H₂O)₆³⁺ _____, Zn(CN)₆⁴⁻ _____, FeF₆³⁻ _____。

22. 2 分

根据酸碱质子理论, 硫酸在水中的酸性比它在醋酸中的酸性 _____; 氢氟酸在液态醋酸中的酸性比它在液氨中的酸性 _____; 氨在水中的碱性比它在氢氟酸中的碱性 _____; 相同浓度的高氯酸和硝酸在水中的酸性实际无法比较, 这是因为存在 _____ 效应。

23. 5 分

298 K, Br₂(g) 的标准摩尔生成焓和标准摩尔吉布斯生成自由能分别为 $\Delta_f H_m^\ominus = 30.71 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta_f G_m^\ominus = 3.142 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 因此 Br₂(l) 的摩尔蒸发焓为 _____; 正常沸点为 _____ °C, 以及它在 298K 时的饱和蒸气压为 _____ kPa。

24. 5 分

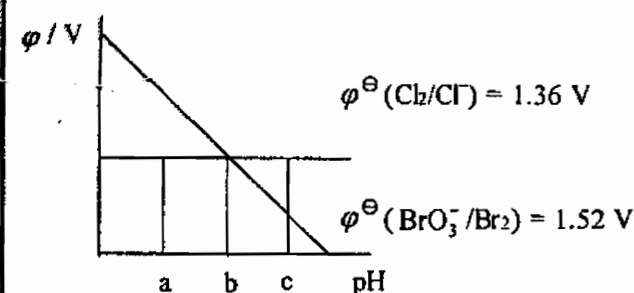
根据下列电对的 ϕ -pH 图, 回答:

(1) 由电对 BrO₃⁻/Br₂, Cl₂/Cl⁻ 组成的氧化还原方程式为 _____。

(2) 当 pH = a、b、c 时所写反应进行的方向分别为

a: _____ b: _____ c: _____。

(3) 由两电对在标态下组成的原电池的电池符号为 _____。



25. 2 分

原子序数为 24 的原子, 其价电子层结构是 _____。3d 原子轨道的符号分别为 _____。

26. 2 分

固体五氯化磷是 PCl₄⁺ 阳离子与 PCl₆⁻ 阴离子的离子化合物 (但其蒸气却是分子化合物), 则固体中两种离子的构型分别为 _____。

27. 2 分

对化学反应而言, ΔG_T 是 _____ 的判据, $\Delta G_T^\ominus$ 是 _____ 的标志, 若 $\Delta G_T = \Delta G_T^\ominus$, 则反应物和生成物都处于 _____ 状态。

28. 2 分

以水为溶剂, 下列质子碱 HS⁻、S²⁻、H₂PO₄⁻、Ac⁻, 其碱性从强到弱的顺序是 _____。

29. 2 分

[IW₆O₂₄]⁵⁻ 杂多酸根离子的结构是以一个 _____ 八面体为中心, 四周围有 _____ 个共边的 _____。

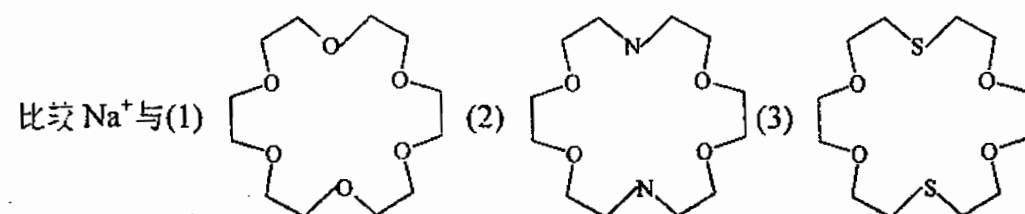
30. 2 分

波函数 ψ 是描述 _____ 数学函数式, 它和 _____ 是同义词。 $|\psi|^2$ 的物理意义是 _____, 电子云是 _____ 的形象化表示。

31. 2 分

原子晶体, 其晶格结点上的微粒之间的力是 _____, 这类晶体一般熔沸点 _____, 例如 _____ 和 _____ 两种晶体就是原子晶体。

32. 2 分



形成的配位化合物的稳定性顺序是 _____。

33. 2 分

用 “>” 和 “<” 填空:

热稳定性 CaSO_4 _____ CaSO_3 ; 在乙醇中的溶解度 FeCl_2 _____ FeCl_3 ; 化学键的离子性 CrCl_3 _____ CrCl_2 ; 配合物的稳定性 HgI_4^{2-} _____ HgCl_4^{2-} 。

三、计算题 (共 3 题 30 分)

34. 10 分

已知 298 K, 100 kPa 下, 水的饱和蒸气压为 3.12 kPa; $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ 、 $\text{CuSO}_4(\text{s})$ 、 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 的 $\Delta_f G_m^\ominus (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$ 分别为 -1880.06、-661.91、-228.50;

(1) 在此条件下, 下述反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 和 $K_p^\ominus$ 各是多少?



(2) 若空气中水蒸气相对湿度为 60.0%, 上述反应的 $\Delta_r G_m$ 是多少? $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 是否会风化? CuSO_4 是否会潮解?

35. 10 分

298K 时, 在 Ag^+/Ag 电极中加入过量 I^- , 设达到平衡时 $[\text{I}^-] = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 而另一个电极为 Cu^{2+}/Cu , $[\text{Cu}^{2+}] = 0.010 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 现将两电极组成原电池, 写出原电池的符号、电池反应式、并计算电池反应的平衡常数。

$$\varphi^\ominus(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0.80 \text{ V}, \quad \varphi^\ominus(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0.34 \text{ V}, \quad K_{\text{sp}}(\text{AgI}) = 1.0 \times 10^{-18}$$

36. 10 分

Fe^{3+} 遇 SCN^- 会生成 $[\text{Fe}(\text{SCN})_2]^+$ 配离子, 其 $\lg K_{\text{st}} = 3.36$, 现有 FeCl_3 溶液(浓度为 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) 10 cm^3 与 KSCN 溶液(浓度为 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) 20 cm^3 混合在一起, 并加入过量 Fe 粉, 求反应 $\text{Fe} + 2[\text{Fe}(\text{SCN})_2]^+ = 3\text{Fe}^{2+} + 4\text{SCN}^-$ 的平衡常数以及平衡时 $[\text{Fe}(\text{SCN})_2]^+$ 的浓度。已知: $\varphi^\ominus(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}) = -0.0360 \text{ V}$, $\varphi^\ominus(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0.4402 \text{ V}$

四、问答题 (共 6 题 45 分)

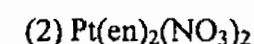
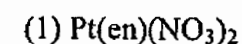
37. 10 分

已知某元素的原子序数为 51, 试推测:

(1) 该元素的电子结构; (2) 处在哪一周期的哪一族? (3) 是非金属还是金属? (4) 最高氧化态及其氧化物的酸碱性。

38. 6 分

说明以下配合物的异构体的情况:

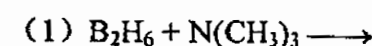


39. 5 分

Sc^{3+} 与 Mg^{2+} 的离子半径几乎相等, 在自然界中没有天然的 $\text{Sc}_2(\text{CO}_3)_3$ 却有大量的 MgCO_3 存在于矿石中, 对此现象你能进行解释吗?

40. 10 分

完成下列反应:



(2) 将次氯酸钠加入硝酸铁的碱性溶液;

(3) 向重铬酸钾和氯化钾的混合物中, 慢慢滴入浓硫酸并加热;

(4) 六氰合钴(II)酸钾溶于水有气体放出;

(5) 氯化锌浓溶液与氧化亚铁作用。

41. 8 分

在晶体场理论的有关配位体光谱化学序列中, F^- 是最弱的配体之一, 但配合离子 $[NiF_6]^{2-}$ 却是抗磁性的, 试解释原因。

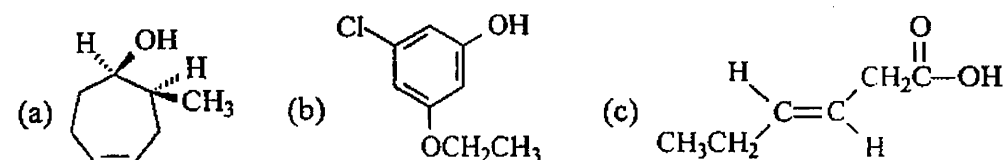
42. 6 分

试说明 $[AlF_4]^-$ 、 $[PdCl_4]^{2-}$ 及 $[MnCl_5]^{2-}$ 配离子在成键过程中可能采取的杂化方式。

第二部分 有机化学 (报考有机化学、化学生物学专业、高分子化学与物理专业的学生答本部分题)

一. 解答下列问题 (35 分)

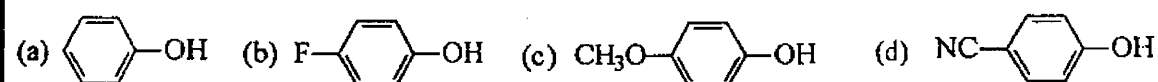
1. 分别用中、英文系统命名法命名下列化合物: (6 分)



2. 将下列化合物按碱性由大到小的顺序排列: (1 分)

(a) 2,4-二硝基苯胺 (b) 4-硝基苯胺 (c) 2-苯基乙胺 (d) 4-甲基苯胺

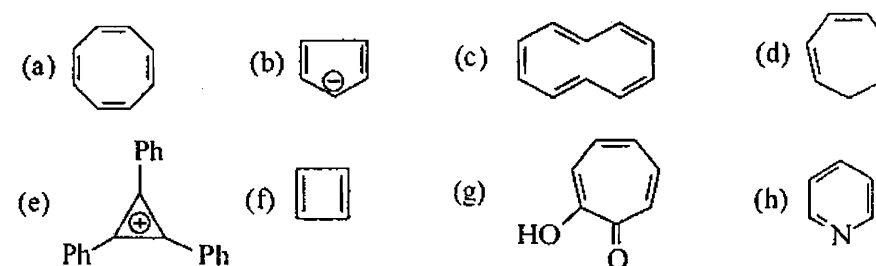
3. 将下列化合物按酸性由大到小的顺序排列: (1 分)



4. 将下列化合物按沸点由高到低的顺序排列: (1 分)

(a) $CH_3CH_2OCH_2CH_3$ (b) $CH_3CH_2CH_2CH_2OH$ (c) $CH_3CH_2CH_2CH_2Cl$ (d) $HOCH_2CH_2CH_2CH_2OH$

5. 下列化合物哪些具有芳香性? (4 分)

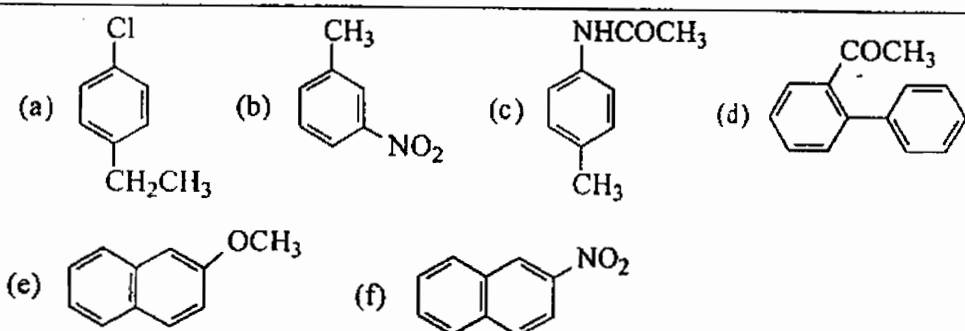


6. 化合物 4-Bromo-1-butanol 在碱作用下发生分子内的 S_N2 反应, 请写出所得产物的结构式。(1 分)

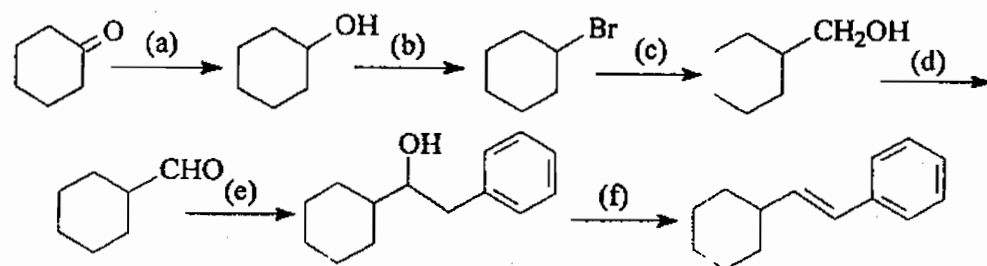
7. 下列化合物发生 Friedel-Crafts 烷基化反应, 请按反应活性由高到低排列成序。(1 分)

(a) Bromobenzene (b) toluene (methylbenzene) (c) nitrobenzene
(d) 1-bromo-4-methylbenzene

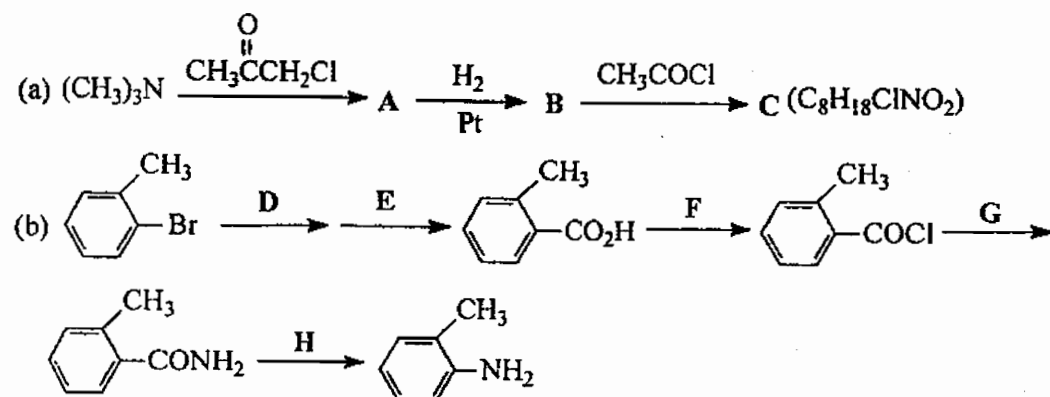
8. 写出下列化合物分别与 $Br_2 / FeBr_3$ 反应所得主要有机产物的结构式: (6 分)



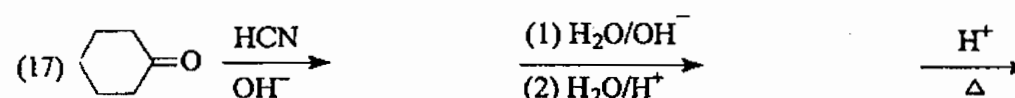
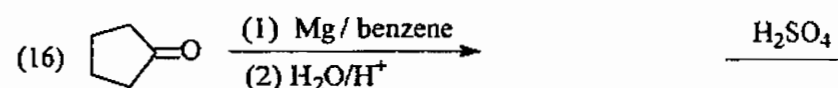
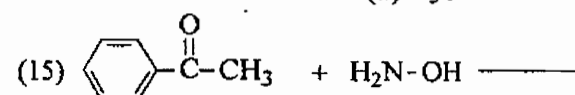
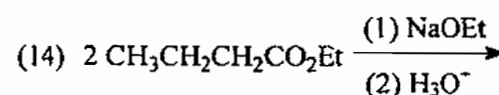
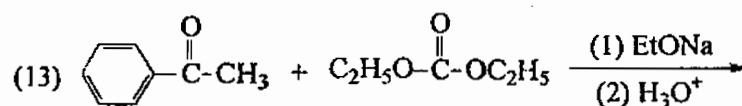
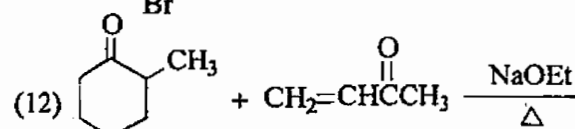
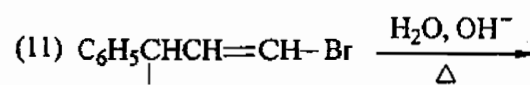
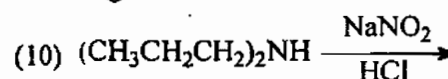
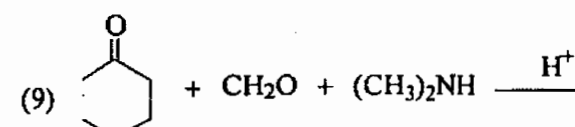
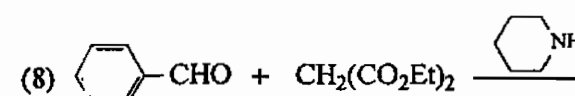
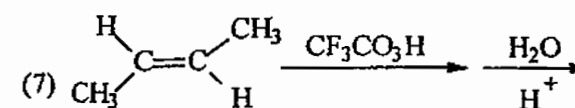
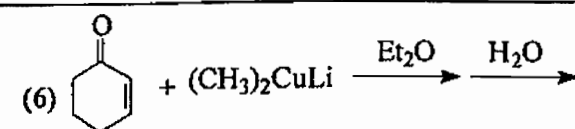
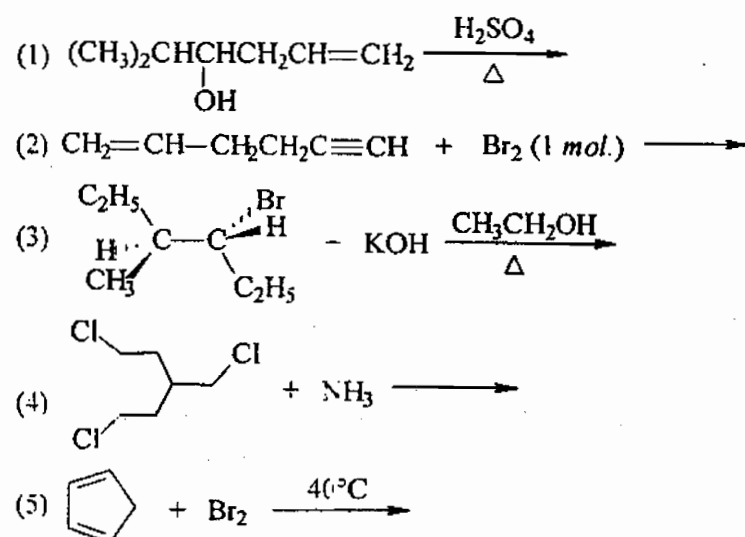
9. 写出下列合成路线中步骤(a)–(f)所需的试剂及必要的反应条件: (6分)



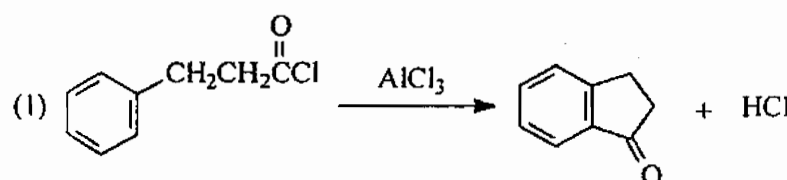
10. 写出下列合成路线中 A–H 所代表的产物、试剂及必要的反应条件 (8分)

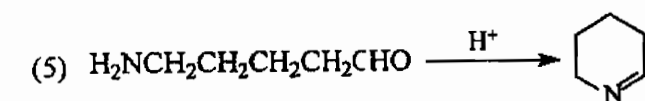
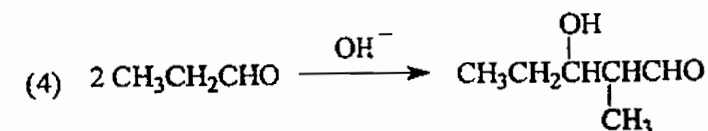
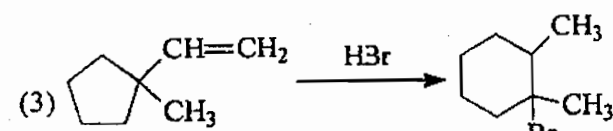
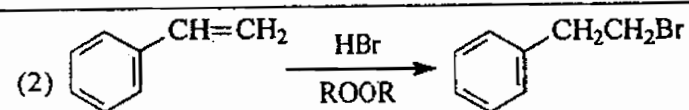


二. 写出下列反应的主要有机产物, 必要时写明产物的立体构型。(20分)



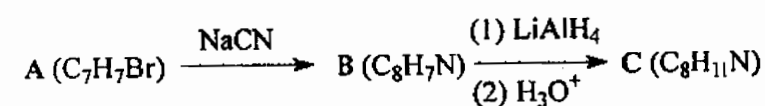
三. 写出下列反应的机理, 用弯箭头“ $\curvearrowright$ ”表示电子对的转移, 用鱼钩箭头“ $\frown$ ”表示单电子的转移, 并写出各步可能的中间体。(25分)



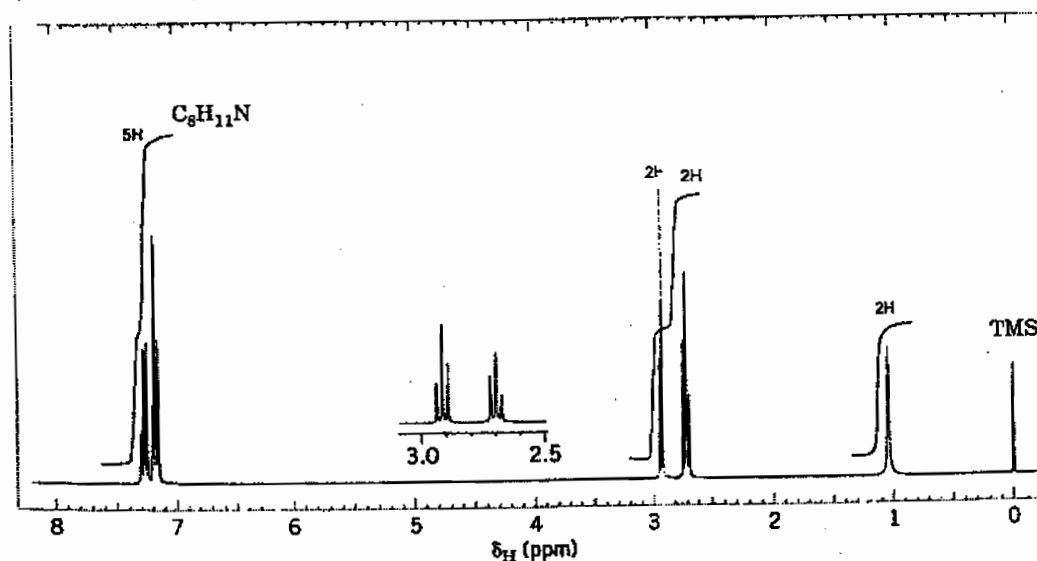


四. 根据下列光谱数据, 写出化合物 A—D 的结构式。(10 分)

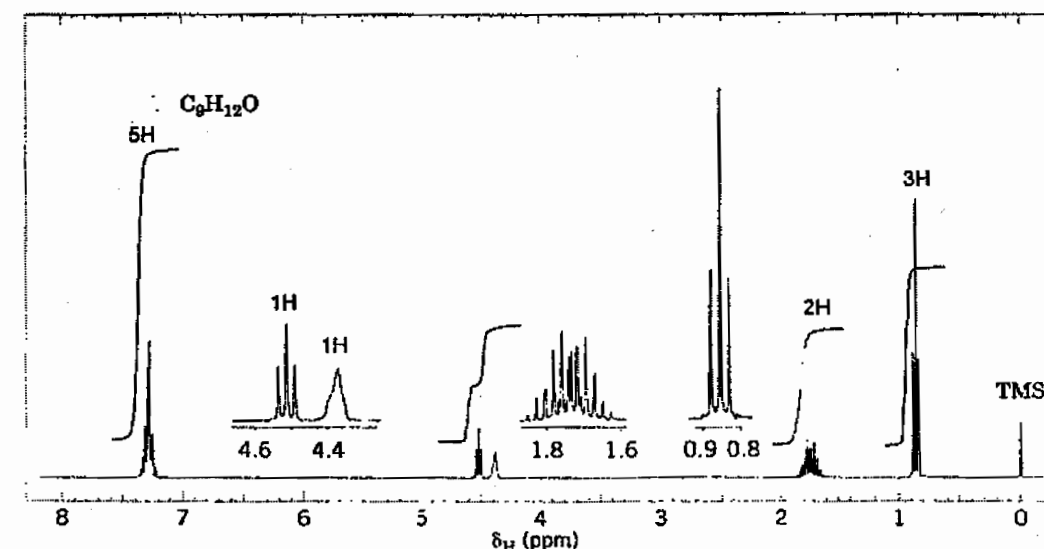
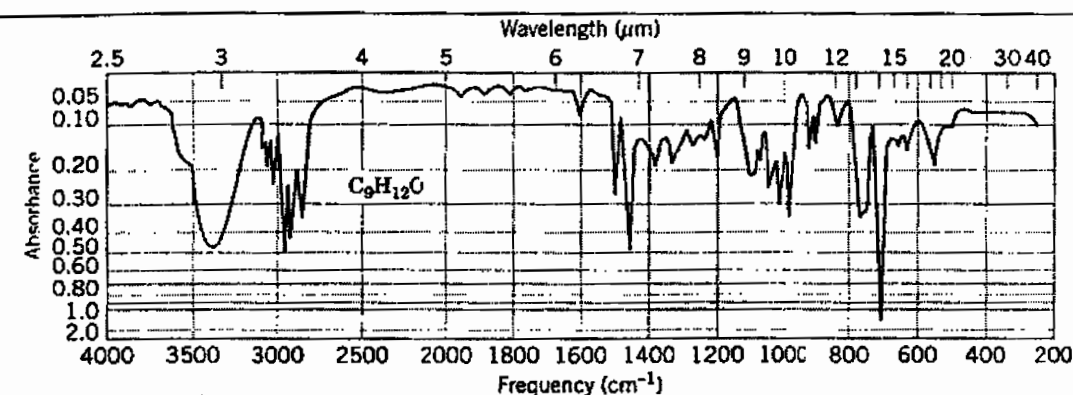
(1) 推测化合物 A, B, C 的结构:



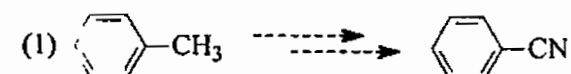
化合物 A 的 ^1H NMR 有 2 组峰: δ 7.3 (5H, 多重峰), δ 4.25 (2H, 单峰); IR 在 $680-840 \text{ cm}^{-1}$ 区间的吸收峰出现在 690 和 770 cm^{-1} 。化合物 B 的 ^1H NMR 与 A 相似, δ 7.3 (5H, 多重峰), δ 3.7 (2H, 单峰)。化合物 C 的 ^1H NMR 谱图如下:



(2) 化合物 D ($\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}$). IR 和 ^1H NMR 如下:



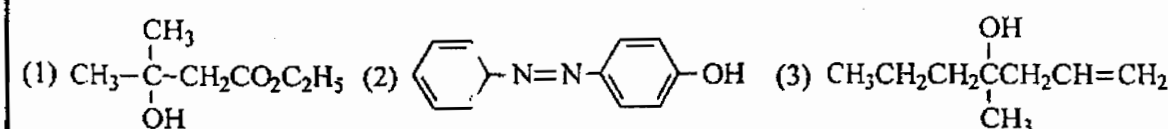
五. 完成下列转化 (可使用必要的无机及其他有机试剂): (20 分)



(3) 如何将 1-丁醇转化为下列化合物:

- (a) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$
- (b) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$
- (c) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$
- (d) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$

六. 以乙烯、丙烯、乙炔、苯和必要的无机试剂为原料合成下列化合物: (15 分)



七. 实验题: (25 分)

1. 是非题 (5 分)

- (1) 在水蒸气蒸馏操作中, 若发生堵塞情况, 应先移去火源, 再打开 T 形管螺旋夹, 使水蒸气发生器与大气相通。 (X)
- (2) 减压蒸馏时, 应在蒸馏瓶里加入沸石以防暴沸。 (X)
- (3) 萃取和洗涤的原理不同, 目的也不同。 (X)
- (4) 用蒸馏法、分馏法测定液体化合物的沸点, 馏出物的沸点恒定, 此化合物一定是纯化合物。 (X)
- (5) 升华实验中, 盖在蒸发皿上的滤纸要有足够的孔洞且毛刺口朝上, 以利蒸气升腾, 防止升华物掉入蒸发皿中。 (V)

2. 选择题 (5 分)

- (1) 被碱灼伤时, 应立即用大量的水冲洗; 接着用 (A) 冲洗, 最后再用水冲洗。

- A 1% 硼酸 B 酒精
C 2% 硫代硫酸钠 D 1% 碳酸氢钠溶液

- (2) 水蒸气蒸馏时, 被蒸馏液体的量不能超过圆底烧瓶容积的 (A)。

- A 1/3 B 2/3
C 1/2 D 1/5

- (3) 减压蒸馏结束时正确的操作方法是 (B)。

- A 移去火源, 慢慢打开安全瓶上的旋塞, 稍冷, 慢慢旋开毛细管上的螺旋夹, 关系
- B 移去火源, 慢慢旋开毛细管上的螺旋夹, 稍冷, 慢慢打开安全瓶上的旋塞, 关系
- C 慢慢旋开毛细管上的螺旋夹, 移去火源, 稍冷, 慢慢打开安全瓶上的旋塞, 关系
- D 慢慢打开安全瓶上的旋塞, 移去火源, 稍冷, 慢慢旋开毛细管上的螺旋夹, 关系

- (4) 重结晶一般只适用于杂质含量在 (A) 以下固体有机物的纯化。

- A 5% B 10%
C 15% D 20%

- (5) 下列操作行为正确的是 (D)。

- A 吹灭酒精灯 B 钠倒入水槽着火, 立即用水浇灭
C 温度计也可以用来搅拌 D 蒸馏时, 用锥形瓶作蒸馏瓶

3. 填空题 (10 分)

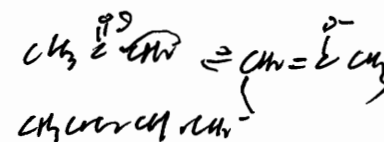
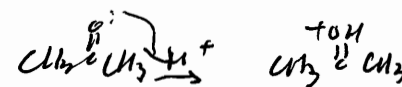
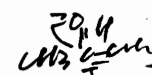
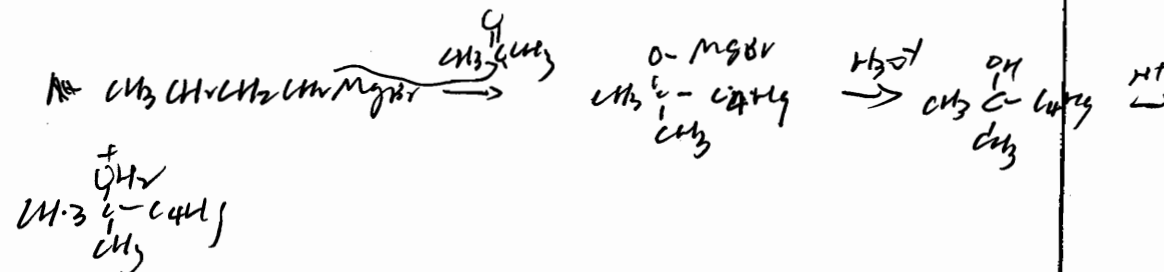
- (1) 在甲基橙的制备实验中, 用 淀粉 KI 试纸变色来检验重氮化的反应终点, 当试纸立即显深蓝色, 说明 NaNO₂ 过量, 可用加入 HNO₃ 的方法分解。

- (2) 在减压蒸馏的保护装置中, 三个吸收塔分别装有 粒状 NaOH, 粒状 CaCl₂, 粒状 P₂O₅。可分别用来吸收 酸性气体, 低沸点溶剂, 水。

- (3) 在乙酰苯胺的制备中, 应加入少量的 Zn 粉, 以防苯胺氧化。

4. 实验室制备 2-甲基-2-己醇通常是用 Grignard 试剂与丙酮反应的方法。请回答下列相关问题: (5 分)

- (1) 为使实验顺利进行, 在 Grignard 试剂加成物水解前, 该实验对反应体系有何要求? 对此, 你采取了什么措施? ① 绝对干燥
- (2) 经气相色谱分析, 发现有些同学的产品中含有大量的正辛烷, 试说明得到这一副产物的反应原理, 并分析导致这一副产物的可能的实验操作。



原 2008年

第三部分 无机与有机基础部分(报考分析化学、物理化学专业学生做!)

一、选择题 (共10题 20分)

1. 2分

已知下列配离子的实测磁矩数值:

① $\text{Mn}(\text{CN})_6^{4-}$ 1.8 B.M.

③ $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 1.7 B.M.

⑤ $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 逆磁的

其中属于低自旋配合物的是

(A) ①, ②, ③, ⑤

(C) ①, ②, ③

② $\text{Mn}(\text{CN})_6^{3-}$ 3.2 B.M.

④ FeF_6^{3-} 5.9 B.M.

⑥ $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 5.9 B.M.

⑦ $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 逆磁的

(B) ③, ④

(D) ①, ③, ⑤

2. 2分

下列氢氧化物溶解度最小的是

(A) $\text{Ba}(\text{OH})_2$

(B) $\text{La}(\text{OH})_3$

(C) $\text{Lu}(\text{OH})_3$

(D) $\text{Ce}(\text{OH})_4$

3. 2分

第二电离能最大的原子, 应该具有的电子构型是

(A) $1s^2 2s^2 2p^3$

(B) $1s^2 2s^2 2p^6$

(C) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$

(D) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$

4. 2分

下列各组化合物中, 均难溶于水的是

(A) BaCrO_4 , LiF

(B) $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Ba}(\text{OH})_2$

(C) MgSO_4 , BaSO_4

(D) SrCl_2 , CaCl_2

5. 2分

下列气体中能用氯化钯(PdCl_2)稀溶液检验的是

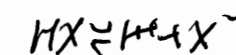
(A) O_2

(B) CO_2

(C) CO

(D) Cl_2

$$HX \rightleftharpoons H^+ + X^-$$



6. 2分

HX 的电离常数 $K_a = 1 \times 10^{-4}$, 在 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ HX 和 $0.50 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 KX 溶液中, 其 $[\text{H}^+]$ 近似是

(A) $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

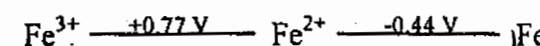
(B) $2 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

(C) $10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

(D) $10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

7. 2分

根据铁在酸性溶液中的电势图, 下列说法中错误的是



(A) $(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}) \approx -0.04 \text{ V}$

(B) Fe 与稀酸反应生成 Fe^{2+} 和氢气

(C) 在酸性溶液中 Fe^{2+} 能发生歧化反应

(D) Fe 与氯气反应生成 Fe^{3+} 和 Cl^-

8. 2分

下列各组物质的性质递变顺序正确者为

(A) $\text{FeCl}_2 < \text{FeCl}_3$ (熔点)

(B) $\text{Pb(II)} > \text{Pb(IV)}$ (稳定性)

(C) $\text{Si} < \text{P}$ (硬度)

(D) $\text{Na} > \text{Al}$ (密度)

9. 2分

在有足够量 AgCl 固体存在的饱和 AgCl 溶液中, 欲使 AgCl 的溶解度加大, 应加入等体积的

(A) $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ NaCl 溶液

(B) $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ AgNO_3 溶液

(C) H_2O

(D) $2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ NaNO_3 水溶液

10. 2分

d^7 型离子低自旋八面体配合物的 CFSE 是

(A) $-16D_q + P$

(B) $-18D_q + P$

(C) $-20D_q + P$

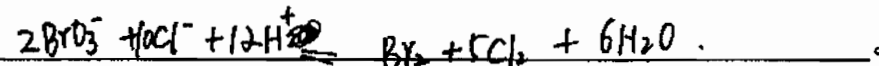
(D) $-22D_q + P$

二、填空题 (共4题 10分)

1. 4分 $6H^+ + 2BrO_3^- + 10e^- \rightarrow Br_2 + 6H_2O$

根据下列电对的 ϕ -pH图, 回答:

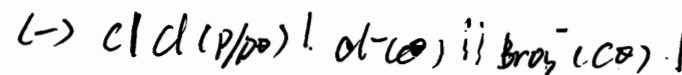
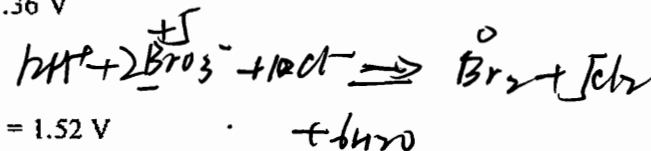
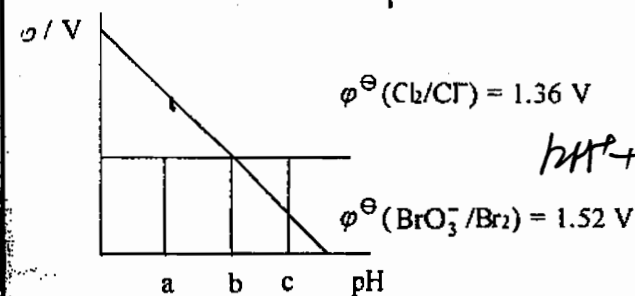
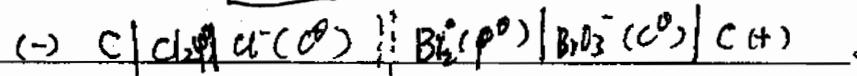
(1) 由电对 BrO_3^-/Br_2 , Cl_2/Cl^- 组成的氧化还原方程式为



(2) 当 pH = a、b、c 时所写反应进行的方向分别为

a: 正方向 b: 平衡 c: 逆反应方向

(3) 由两电对在标态下组成的原电池的电池符号为



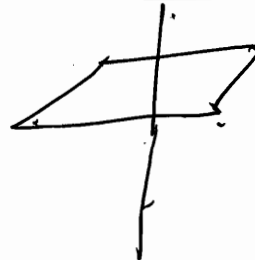
2. 2分 和和和

以水为溶剂, 下列质子碱 HS^- 、 S^{2-} 、 $H_2PO_4^-$ 、 Ac^- , 其碱性从强到弱的顺序

是 $S^{2-} > Ac^- > HS^- > H_2PO_4^-$

3. 2分

$[W_{12}O_{24}]^{4-}$ 杂多酸根离子的结构是以一个 1 八面体为中心, 四周围有 4 个共边的 $[WO_4]^{3-}$ 。



4. 2分

用 ">" 和 "<" 填空:

热稳定性 $CaSO_4 > CaSO_3$; 在乙醇中的溶解度 $FeCl_2 < FeCl_3$; 化学键的离子性

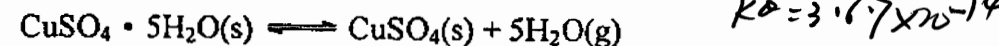
$CrCl_3 < CrCl_2$; 配合物的稳定性 $HgI_4^{2-} > HgCl_4^{2-}$ 。

三、计算题 (共2题 20分)

1. 10分 $\Delta_f G_m^\ominus = -661.91 + 5 \times (-228.5) - (-1880.06) = 75.65 kJ/mol$

已知 298 K, 100 kPa 下, 水的饱和蒸气压为 3.12 kPa, $CuSO_4 \cdot 5H_2O(s)$, $CuSO_4(s)$, $H_2O(g)$ 的 $\Delta_f G_m^\ominus (kJ \cdot mol^{-1})$ 分别为 -1880.06、-661.91、-228.50;

(1) 在此条件下, 下述反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 和 $K_p^\ominus$ 各是多少? $\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K^\ominus = 75.65 \times 10^3$



(2) 若空气中水蒸气相对湿度为 60.0%, 上述反应的 $\Delta_r G_m$ 是多少? $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 是否会风化? $CuSO_4$ 是否会潮解?

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln J = -RT \ln \left(\frac{p}{p^\ominus} \right)^5 = 54.47 kJ/mol > 0$$

2. 10分

Fe^{3+} 遇 SCN^- 会生成 $[Fe(SCN)_2]^+$ 配离子, 其 $\lg K_e = 3.36$, 现有 $FeCl_3$ 溶液 (浓度为 $0.10 mol \cdot dm^{-3}$) $10 cm^3$ 与 $KSCN$ 溶液 (浓度为 $0.10 mol \cdot dm^{-3}$) $20 cm^3$ 混合在一起, 并加入过量 Fe 粉, 求反应 $Fe + 2[Fe(SCN)_2]^+ = 3Fe^{2+} + 4SCN^-$ 的平衡常数以及平衡时 $[Fe(SCN)_2]^+$ 的浓度。已知: $\phi^\ominus(Fe^{3+}/Fe) = -0.0360 V$, $\phi^\ominus(Fe^{2+}/Fe) = -0.4402 V$

$$K_{FeCl_3} = \frac{10 \times 0.1}{30} = 0.33 mol/L$$

四、问答题 (共3题 25分)

1. 10分

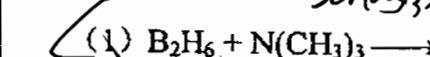
已知某元素的原子序数为 51, 试推测: (1) 该元素的电子结构; (2) 处在哪一周期的哪一族? (3) 是非金属还是金属? (4) 最高氧化态及其氧化物的酸碱性。

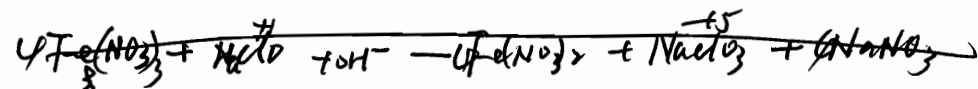
2. 5分

Sc^{3+} 与 Mg^{2+} 的离子半径几乎相等, 在自然界中没有天然的 $Sc_2(CO_3)_3$ 却有大量的 $MgCO_3$ 存在于矿石中, 对此现象你能进行解释吗?

3. 10分

完成下列反应:



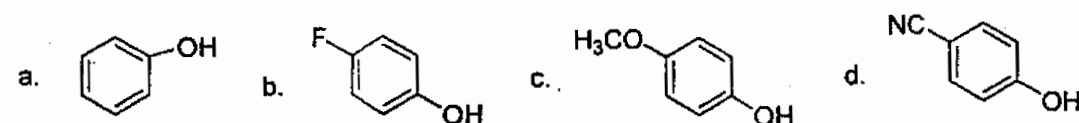


- (2) 将次氯酸钠加入硝酸铁的碱性溶液;
 (3) 向重铬酸钾和氯化钾的混合物中, 慢慢滴入浓硫酸并加热;
 (4) 六氰合钴(II)酸钾溶于水有气体放出;
 (5) 氯化锌浓溶液与氧化亚铁作用

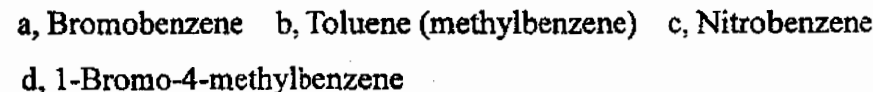


五、回答下列问题 (14 分)

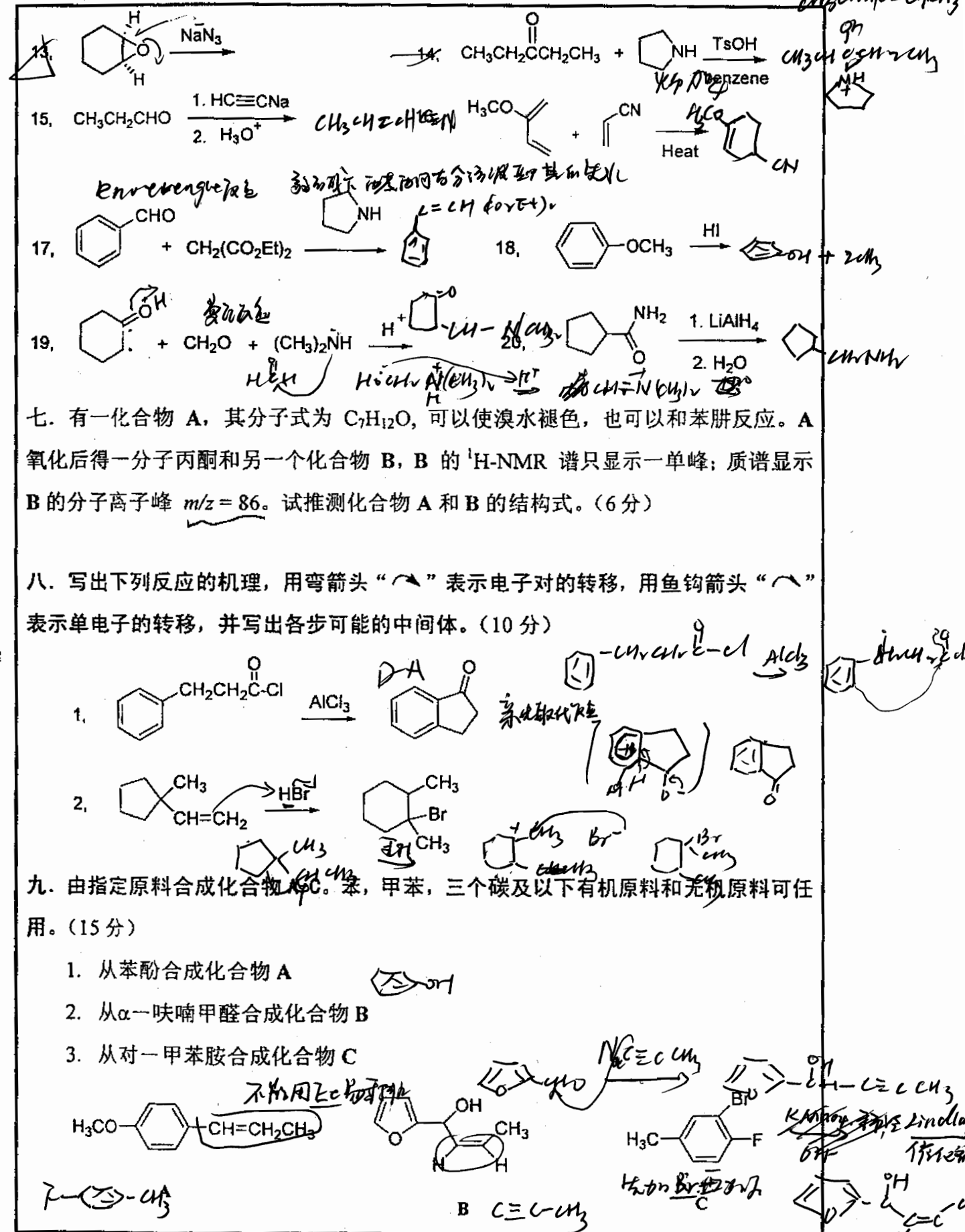
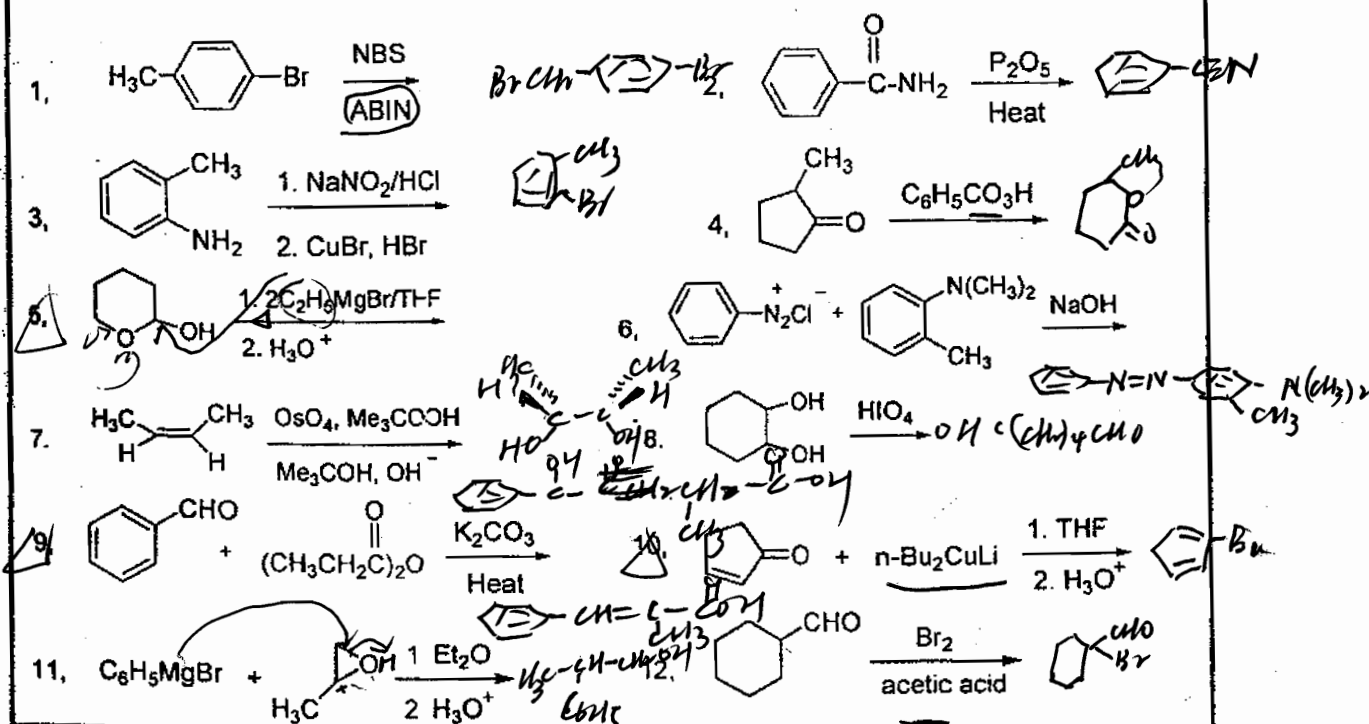
- 用反应式表示 3 种不同的合成仲醇的方法。(6 分)
- 举例说明什么是 S_N2 反应? 它们的产物在立体化学方面有什么特征?(2 分)
- 在热甲醇溶液中用甲醇钠处理 2-溴丁烷可能得到什么产物?(2 分)
- 将下列化合物按酸性由大到小的顺序排列:(2 分)



5. 下列化合物发生 Friedel-Crafts 烷基化反应, 请按反应活性由高到低排列成序:(2 分)



六、写出下列反应的主要有机产物, 必要时写明产物的立体构型。(20 分)



十. 回答下列实验问题 (10 分)

1. 用重结晶提纯固体有机化合物, 一般需经过哪些步骤? (5 分)

2. 在 2-甲基-2-己醇的制备实验中 (5 分)

(1) 体系为什么要充分干燥? 因为 $n\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{MgBr}$ 易与 H_2O 反应 $\rightarrow \text{RMgX}$

(2) 若 RMgBr 的制备引发不起来, 可采用什么措施?

(3) 反应结束后, 在冷水浴冷却和搅拌下, 自滴液漏斗分批加入 25ml 20% 硫酸溶液是起什么作用?

① 溶剂选择 $\rightarrow$ ② 加热溶解 $\rightarrow$ ③ 加溶剂不溶 $\rightarrow$ ④ 趁热过滤

⑤ 冷却 ⑥ 抽滤 ⑦ 洗涤 ⑧ 干燥

(3) 加 H_2SO_4 使剩余的 MgBr 胶体生成可溶性盐, 易于萃取分离。