

浙 江 大 学

2001 年攻读硕士学位研究生入学考试试题

考试科目 化学 编号 371

注意: 答案必须写在答题纸上, 写在试题纸或草稿上均无效。
无机化学部分 (总计 50 分):

一、填空题 (总计 15 分)

1. (本小题 1 分) 室温下, 在同浓度的 PO_4^{3-} 、 HPO_4^{2-} 、 H_2PO_4^- 等碱中 离解度最大。

2. (本小题 1 分) 反应 $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + 2\text{en} = [\text{Ni}(\text{en})_2]^{2+} + 4\text{NH}_3$ 的平衡常数

$K^\circ \gg 1$, 推动反应进行的主要热力学因素是 熵变。

3. (本小题 1 分) 已知: $K_f\{\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}\} = 1.3 \times 10^7$, $K_f\{\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}\} = 7.1 \times 10^{18}$,

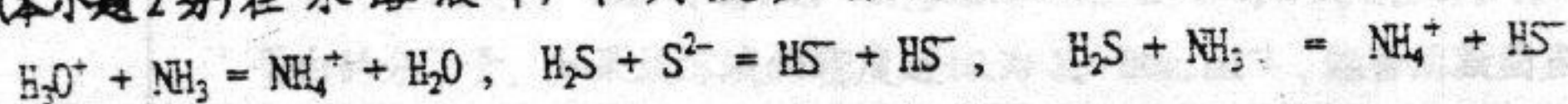
在 $\varphi^\circ\{\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}/\text{Cd}\}$ 、 $\varphi^\circ\{\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}/\text{Cd}\}$ 、 $\varphi^\circ\{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}\}$ 三者中, 最大的为 $\varphi^\circ\{\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}/\text{Cd}\}$, 最小的为 $\varphi^\circ\{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}\}$ 。

4. (本小题 2 分) 已知 $\varphi^\circ\{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-\} = 1.36\text{V}$, $\varphi^\circ\{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}\} = 0.34\text{V}$, 若将上述两标准电极组成原电池, 则电池中进行的化学反应方程式为 $\text{Cu} + \text{Cl}_2 = \text{Cu}^{2+} + 2\text{Cl}^-$ 。

电池的标准电动势 $E^\circ =$ 1.02V 。

5. (本小题 3 分) 某溶液中含有 $\text{CaF}_2(\text{s})$ ($K_{\text{sp}} = 1.5 \times 10^{-10}$) 和 $\text{CaCO}_3(\text{s})$ ($K_{\text{sp}} = 5.0 \times 10^{-9}$), 若 $[\text{F}^-] = 2.0 \times 10^{-4}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 则 $[\text{CO}_3^{2-}]$ 为 $1.5 \times 10^{-5}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

6. (本小题 2 分) 在水溶液中, 下列反应自发进行:



上述各物质中, 酸的强度减小的顺序为 $\text{H}_3\text{O}^+ > \text{H}_2\text{S} > \text{NH}_4^+$ 。

碱的强度减小的顺序为 $\text{S}^{2-} > \text{HS}^- > \text{NH}_3$ 。

7. (本小题 3 分) 298 K 时, $\text{NaCl}(\text{s}) = \text{Na}(\text{s}) + \frac{1}{2}\text{Cl}_2(\text{g})$, $\Delta G^\circ = 384\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 则可知

$\Delta_f G^\circ\{\text{NaCl}(\text{s})\} =$ $-384\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; 若对 $\text{NaCl}(\text{s})$ 提供电能 200 kJ, 最多能得到 $\text{Na}(\text{s})$ 4.3 g。 ($M(\text{Na}) = 23\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)

8. (本小题 1 分) 已知 $K_1(\text{H}_2\text{CO}_3) = 4.2 \times 10^{-7}$, $K_2(\text{H}_2\text{CO}_3) = 5.6 \times 10^{-11}$, $K_b(\text{NH}_3) = 1.8 \times 10^{-5}$, $K_a(\text{HAc}) = 1.8 \times 10^{-5}$ 。现需配制 pH = 9.0 的缓冲液, 应选用最好的缓冲对是 $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ 。

二、选择题 (多选题, 共 9 分)

1. 下列分子中, 含有极性键的非极性分子是 ()

A. P_4 B. BF_3 C. ICl D. CCl_4

2. 下列化合物中既存在离子键和共价键, 又存在配位键的是 ()

142 117

- A. NH_4F B. NaOH C. H_2S D. BaCl_2
3. 下列原子半径大小顺序中正确的是 ()
 A. $\text{Be} < \text{Na} < \text{Mg}$ B. $\text{Be} < \text{Mg} < \text{Na}$ C. $\text{Be} > \text{Na} > \text{Mg}$ D. $\text{Na} < \text{Be} < \text{Mg}$
4. 已知 $\varphi^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.771 \text{ V}$, $\varphi^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0.44 \text{ V}$, $\varphi^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2) = 0.68 \text{ V}$, $\varphi^\circ(\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1.77 \text{ V}$, 在标准态时, 在 H_2O_2 酸性溶液中加入适量的 Fe^{2+} , 可以生成的产物是 ()
 A. Fe, O_2 B. $\text{Fe}^{3+}, \text{O}_2$ C. $\text{Fe}, \text{H}_2\text{O}$ D. $\text{Fe}^{3+}, \text{H}_2\text{O}$
5. 已知 $\varphi^\circ(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0.126 \text{ V}$, $K_{\text{sp}}(\text{PbCl}_2) = 1.6 \times 10^{-5}$, 则 $\varphi^\circ(\text{PbCl}_2/\text{Pb})$ 为 ()
 A. 0.268 V B. -0.41 V C. -0.268 V D. -0.016 V
6. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 是内轨型配合物, 则中心离子未成对电子数和杂化轨道类型是 ()
 A. 4, sp^3d^2 B. 0, sp^3d^2 C. 4, d^2sp^3 D. 0, d^2sp^3
7. 已知 $K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 1.1 \times 10^{-12}$, 在 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Ag}^+$ 溶液中, 要产生 Ag_2CrO_4 沉淀, CrO_4^{2-} 的浓度至少应大于 ()
 A. $1.1 \times 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ B. $6.5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ C. $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ D. $1.1 \times 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
8. 欲使 CaCO_3 在水溶液中溶解度增大, 可以采用的方法是 ()
 A. 加入 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{CO}_3$ B. 加入 $2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaOH}$
 C. 加入 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ edta}$ D. 降低溶液的 pH 值
9. 下列溶液的浓度均为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 其中 $c(\text{OH}^-)$ 最大的是 ()
 A. NaAc B. Na_2CO_3 C. Na_2S D. Na_3PO_4

三 计算题: (共 20 分)

1. (6分) 在 28°C , 鲜牛奶大约 4 小时变酸, 但在 5°C 的冰箱中可以保持 48 小时. 假定反应速率与时间成正比, 求牛奶变酸反应的活化能.
2. (8分) 1946 年, George Scatchard 用溶液的渗透压测定了牛血清蛋白的分子量. 他将 9.0 克蛋白质配成 1.00 ml 水溶液, 测得该溶液在 25°C 时的渗透压为 0.353 kPa , 请你计算牛血清蛋白的分子量. 如果该溶液的密度近似为 $1.00 \text{ g} \cdot \text{ml}^{-1}$, 能否用凝固点下降法测定蛋白质的分子量? 为什么? ($K_f = 1.86 \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, $R = 8.31 \text{ kPa} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)
3. (6分) 某一元弱酸与 36.12 ml 的 $0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaOH}$ 恰好中和. 然后再加入 18.06 ml $0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HCl}$ 溶液, 测得溶液的 pH 值为 4.92. 计算该弱酸的标准电离常数.

四、简答题: 请按要求回答下列问题 (本大题 6 分)

已知 298 K 时有关热力学数据:

	$\text{PCl}_3 (\text{g})$	$\text{P} (\text{红})$	$\text{Cl}_2 (\text{g})$
$\Delta_f H_m^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-287.0	-17.6	0
$S_m^\circ / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	311.7	22.8	223

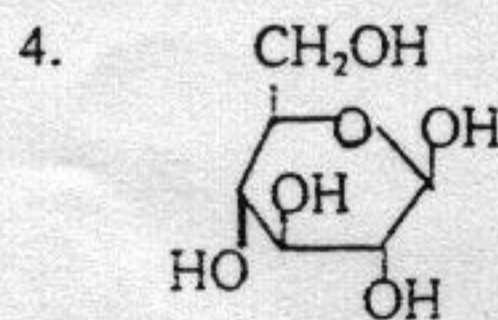
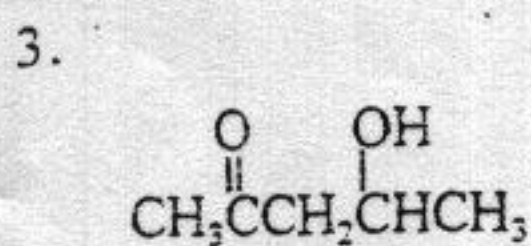
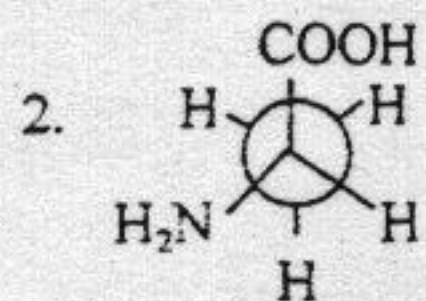
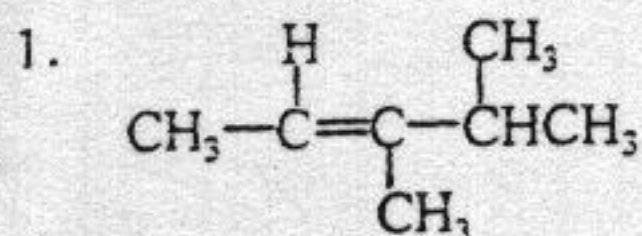
判断反应: $2P(\text{红}) + 3Cl_2(\text{g}) = 2PCl_3(\text{g})$

(1): 温度升高时, ΔG^\ominus 如何变化? 为什么?

(2): 温度升高时, K^\ominus 如何变化? 为什么?

有机化学部分 (共 50 分)

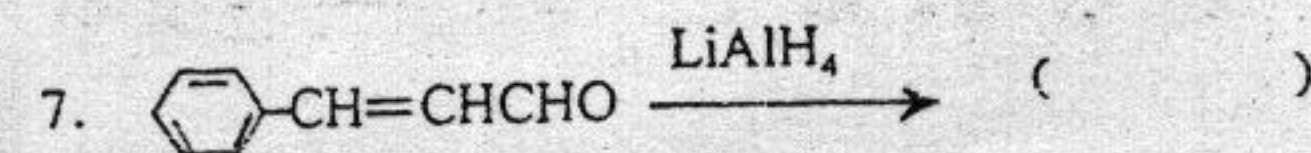
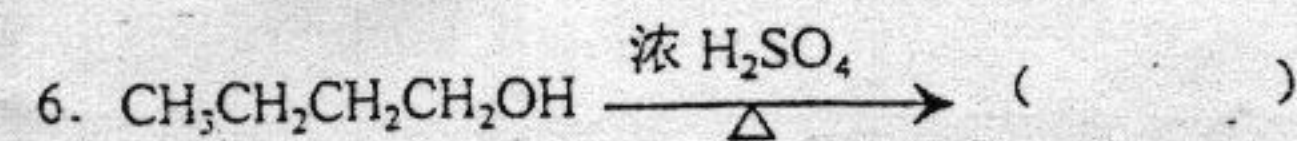
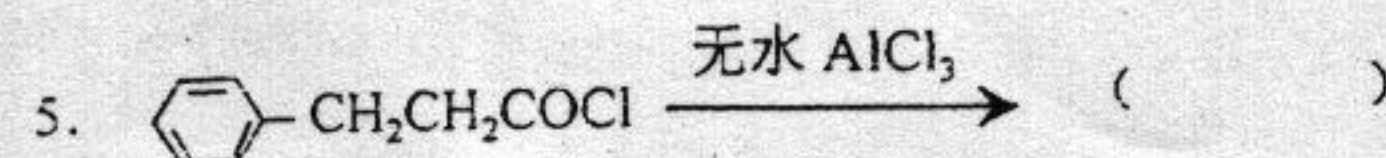
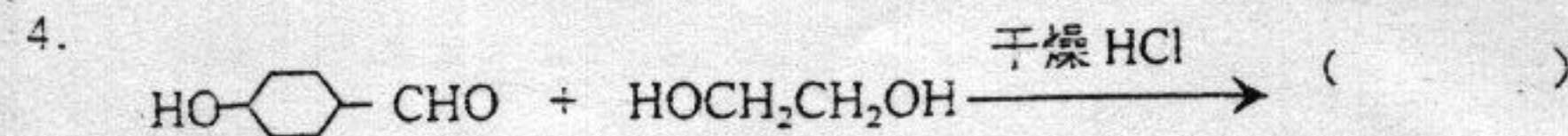
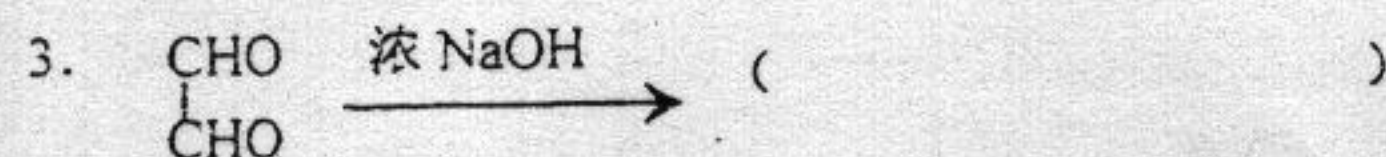
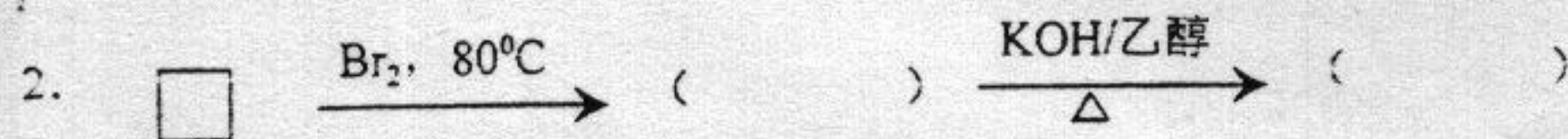
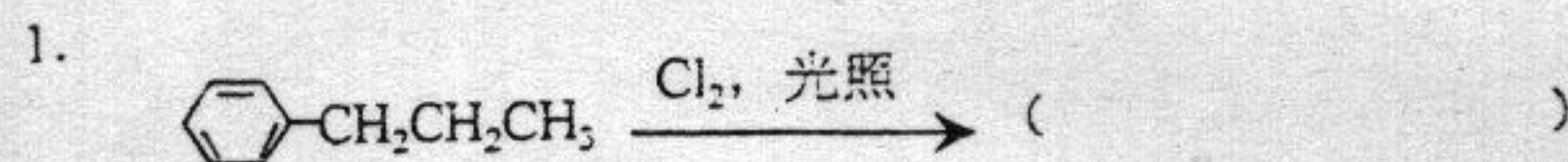
一、命名和写结构 (有立体异构者要注明构型) 9 分



5. 反-1, 4-二甲基环己烷的优势构象

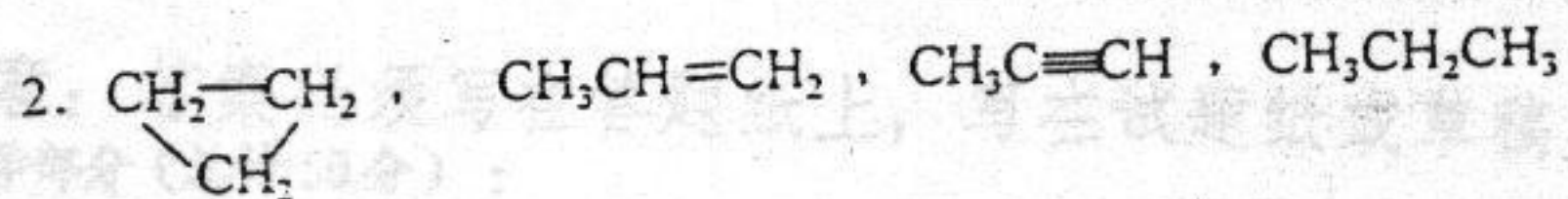
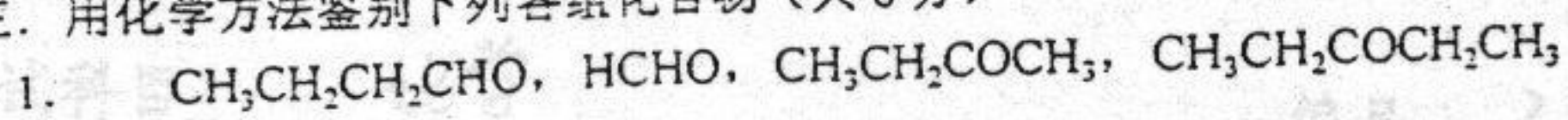
6. N, N-二甲基甲酰胺

二、完成下列反应式 (共 17 分)

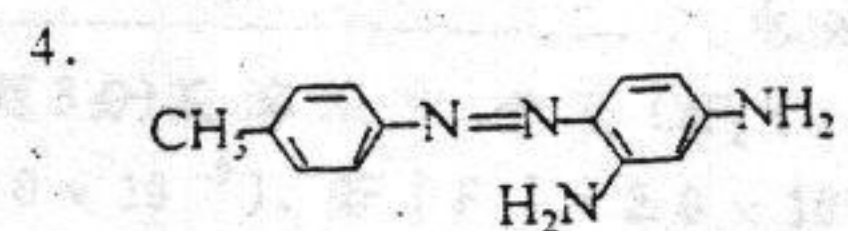
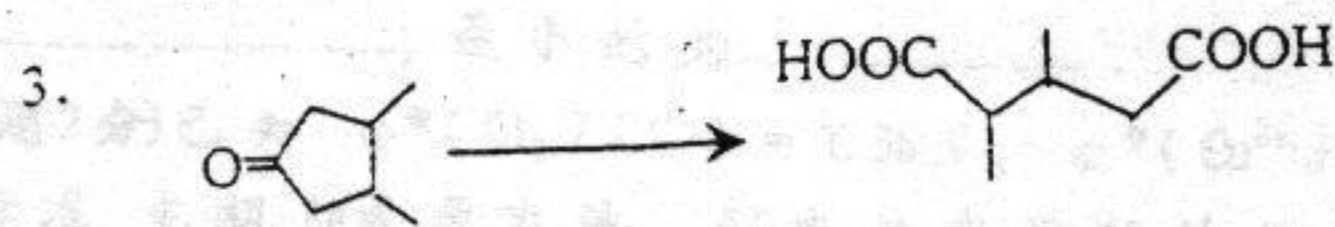




三、用化学方法鉴别下列各组化合物 (共 6 分)



四、以苯及不多于四个碳的有机物合成下列化合物 (无机物任选) 12 分



五、推导结构 (6 分)

化合物 A ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$) 能与 2, 4-二硝基苯肼作用, 不能与费林试剂作用。与 CH_3MgBr 作用并经水解后得 B ($\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}$), B 不能被 KMnO_4 氧化。若在浓 H_2SO_4 作用下则得 C (C_7H_{12}), C 可使溴水褪色。请写出 A、B、C 的结构式。

745120