

华东理工大学二〇〇五年硕士研究生入学考试试题
(答案必须写在答题纸上, 写在试题上无效)

考试科目代码及名称： 321 综合化学

第 1 页 共 9 页

A 无机化学部分

一、选择题（共 10 题 20 分）

1. 某一反应的 $\Delta_r H_m^\ominus = 10.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta_r S_m^\ominus = 0.0418 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 平衡时若各物质的分压均为 p^\ominus , 则反应的温度约为..... ()

(A) 0.25°C (B) 25°C
 (C) -22°C (D) 无法确定

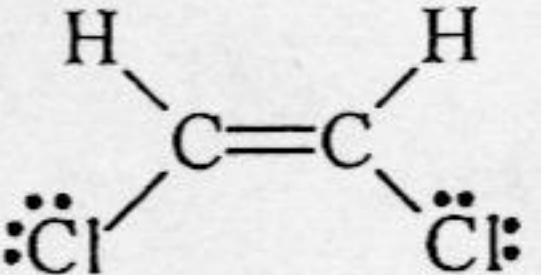
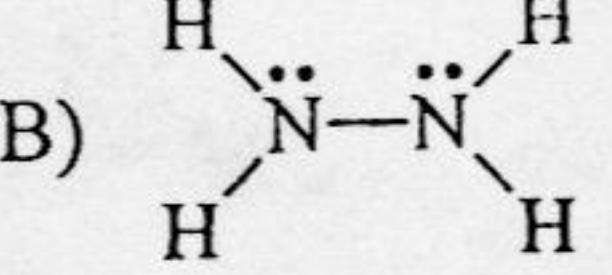
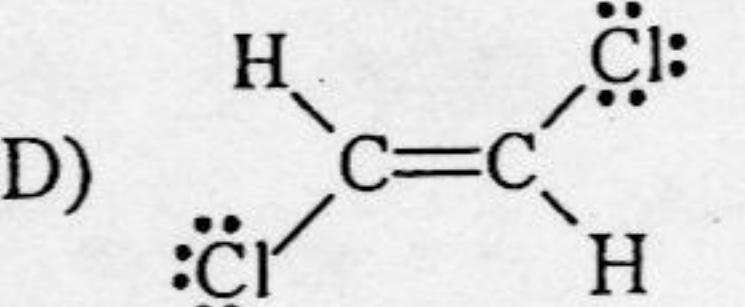
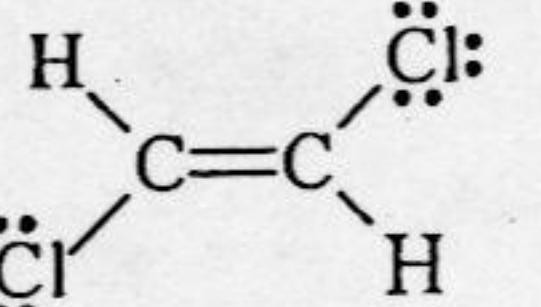
2. 在一定温度下, Zn(OH)_2 饱和溶液的 pH 为 8.3, 则该温度时 Zn(OH)_2 的 K_{sp}^\ominus 为... ()

(A) 8.0×10^{-18} (B) 4.0×10^{-18}
 (C) 3.2×10^{-17} (D) 4.0×10^{-12}

3. 向 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ HCl 溶液中通 H_2S 气体至饱和($0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$), 溶液中 S^{2-} 浓度为(H_2S : $K_{a1}^\ominus = 9.1 \times 10^{-8}$, $K_{a2}^\ominus = 1.1 \times 10^{-12}$)..... ()

(A) $1.0 \times 10^{-18} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ (B) $1.1 \times 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
 (C) $1.0 \times 10^{-19} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ (D) $9.5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

4. 如下分子偶极矩为零的是..... ()

(A) 
 (B) 
 (C) 
 (D) 

5. 比较下列各对配合物的稳定性, 错误的是..... ()

(A) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} > [\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ (B) $\text{HgCl}_4^{2-} > \text{HgI}_4^{2-}$
 (C) $[\text{Al F}_6]^{3-} > [\text{Al Br}_6]^{3-}$ (D) $[\text{Al}(\text{OH})_4]^- > [\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$

6. 与 Na_2CO_3 溶液作用全部都生成碱式盐沉淀的一组离子是..... ()

(A) Mg^{2+} , Al^{3+} , Co^{2+} , Zn^{2+} (B) Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+}
 (C) Mg^{2+} , Mn^{2+} , Ba^{2+} , Zn^{2+} (D) Mg^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}

华东理工大学二〇〇五年硕士研究生入学考试试题

(答案必须写在答题纸上, 写在试题上无效)

考试科目代码及名称： 321 综合化学

第 2 页 共 9 页

二、填充题（共5题 10分）

1. 液体沸腾时，下列几种物理量中，不变的是_____；增加的是_____；减少的是_____。
(1) 蒸气压 (2) 摩尔气化热 (3) 摩尔熵 (4) 液体质量

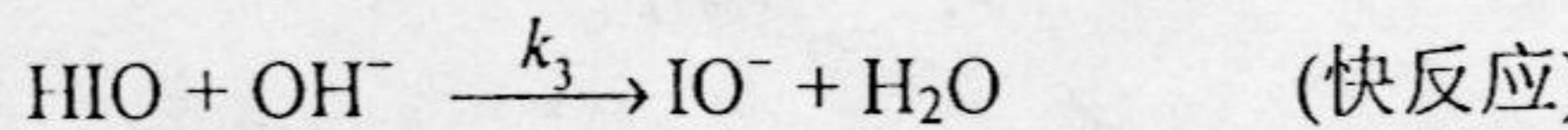
2. 前六周期中电负性最大的元素是_____，电负性最小的元素是_____。非金属元素的电负性大致在_____以上。

3. 碱性介质中 ClO^- 氧化 I^- 的反应为： $\text{ClO}^- + \text{I}^- \xrightarrow{\text{OH}^-} \text{IO}^- + \text{Cl}^-$ ，该反应的反应机理为：
$$\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HClO} + \text{OH}^- \quad (\text{快平衡})$$
$$\text{I}^- + \text{HClO} \xrightarrow{k_2} \text{HIO} + \text{Cl}^- \quad (\text{慢反应})$$

华东理工大学二〇〇五年硕士研究生入学考试试题
(答案必须写在答题纸上, 写在试题上无效)

考试科目代码及名称: 321 综合化学

第 3 页 共 9 页



则该反应的速率方程为_____。

4. 根据配位场理论, 应用下列配位离子的性质填写出电子的构型和自旋磁矩 $\mu_s / \text{B.M.}$

配位离子	成对能 P / cm^{-1}	分裂能 $\Delta_0 / \text{cm}^{-1}$	电子构型	$\mu_s / \text{B.M.}$
$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$	22000	23000		
$\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$	30000	13700		

5. $\text{A(g)} + \text{B(g)} \rightleftharpoons \text{C(g)}$ 为放热反应, 达平衡后,

(1) 能使 A 的转化率增大, B 的转化率减小的措施是_____;

(2) 能使 A 和 B 的转化率均增大的措施是_____。

三、计算题 (共 3 题, 20 分)

1. 用陆续通 H_2S 至饱和 (H_2S 浓度为 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) 的办法, 使溶液中 $0.50 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 Ni^{2+} 沉淀 99 %, 问应控制 pH 等于多少? 为了控制所需的 pH, 在沉淀过程中, 应向溶液中外加酸还是外加碱来加以调节? 为什么?

$$(K_{sp}^\ominus(\text{NiS}) = 3.0 \times 10^{-21}, \text{ H}_2\text{S}: K_{a1}^\ominus = 5.7 \times 10^{-8}, K_{a2}^\ominus = 1.2 \times 10^{-15})$$

2. 已知电池 $\text{Pt} \mid \text{H}_2(p^\ominus) \mid \text{H}^+(1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}) \mid \text{O}_2(p^\ominus) \mid \text{Pt}$ 电动势在 298.15 K 时是 1.229 V, 计算该温度下水的 $\Delta_f G_m^\ominus$ 是多少?

3. 反应 $\text{Fe(s)} + \text{H}_2\text{O(g)} \rightleftharpoons \text{FeO(s)} + \text{H}_2\text{(g)}$, 700°C 时, K^\ominus 为 2.35, 700°C 时将总压为 101 kPa 的等物质的量的 $\text{H}_2\text{O(g)}$ 、 $\text{H}_2\text{(g)}$ 混合气体处理 FeO , FeO 是否被还原为 Fe ? 若 $\text{H}_2\text{O(g)}$ 、 $\text{H}_2\text{(g)}$ 混合气体的总压仍为 101 kPa, 要使 FeO 不被还原, $p_{\text{H}_2\text{O(g)}}$ 最小应为多少?

华东理工大学二〇〇五年硕士研究生入学考试试题

(答案必须写在答题纸上，写在试题上无效)

考试科目代码及名称： 321 综合化学

第 4 页 共 9 页

B 分析化学部分

一. 选择题 (共 17 分)

1. 以 EDTA 滴定法测定石灰石中 $\text{CaO}(\text{Mr}_{\text{CaO}}=56.08)$ 的含量, 采用 $0.02 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ EDTA 滴定。设试样中含 CaO 约 50%, 试样溶解后定容 250 cm^3 , 移取 25 cm^3 进行滴定, 则试样称取量宜为.....()
- (A) 0.1g 左右 (B) 0.2—0.4g
 (C) 0.4—0.8g (D) 1.2—2.4g
2. 下列做法错误的是.....()
- (A) AgNO_3 标准溶液装入棕色磨口瓶中保存
 (B) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标准溶液装入酸式滴定管中
 (C) 测定水的硬度时, 用自来水冲洗锥形瓶
 (D) NaOH 标准溶液保存在具有橡皮塞的瓶中
3. 欲用酸碱滴定法在水溶液中测定 NaAc 试剂的纯度, 采用指示剂确定终点, 达到 0.2% 准确度, 以下何种方法可行.....()
 $(pK_a^\ominus (\text{HAc})=4.74)$
- (A) 提高反应物浓度直接滴定
 (B) 采用反滴定法测定
 (C) 选好指示剂, 使变色点恰与化学计量点一致
 (D) 以上方法均达不到要求
4. 气相色谱分析中, 影响组分之间分离程度的最大因素是.....()
- (A) 进样量 (B) 柱温
 (C) 载体粒度 (D) 气化室温度
5. 助色团对谱带的影响是使谱带.....()
- (A) 波长变长 (B) 波长变短
 (C) 谱带不移动 (D) 谱带蓝移
6. 一般气相色谱法适用于.....()
- (A) 任何气体的测定
 (B) 任何有机和无机化合物的分离、测定

华东理工大学二〇〇五年硕士研究生入学考试试题
(答案必须写在答题纸上, 写在试题上无效)

考试科目代码及名称： 321 综合化学

第 5 页 共 9 页

二. 填充题 (共 18 分)

1. 现称取等量的 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 两份, 溶解后, 一份用 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ NaOH 溶液滴定, 另一份用 KMnO_4 溶液滴定, KMnO_4 用量与 NaOH 相等, 则 KMnO_4 的浓度为 _____ $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。

2. 用分度值为 0.1g 的台秤称取约 20g 的物品, 最多可记录 _____ 位有效数字。如用来测定土壤中水分, 要求称量相对误差不大于 2% , 至少应称取土壤试样 _____ g 。

物质	能否滴定	滴定剂	指示剂
$C_6H_5NH_3^+Cl^-$			
NH_4Ac			

($pK_a^\Theta(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)=9.38$, $pK_a^\Theta(\text{NH}_4^+)=9.26$, $pK_a^\Theta(\text{HAc})=4.74$)

4. 标定 HCl 溶液浓度，可选 Na_2CO_3 或硼砂($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)为基准物。若 Na_2CO_3 中含有水，标定结果_____。若硼砂部分失去结晶水，标定结果_____。若两者均处理妥当没有以上问题，则选_____（以上之一）作为基准物更好，其原因是_____。

华东理工大学二〇〇五年硕士研究生入学考试试题
 (答案必须写在答题纸上, 写在试题上无效)

考试科目代码及名称: 321 综合化学

第 6 页 共 9 页

5. 质谱在有机物结构分析中最重要的作用是_____。

6. 在液相色谱中, 提高色谱柱柱效最有效的途径是_____。

三. 计算题: (共 15 分)

1. 称取某矿石 0.8000g, 用重量法测知 Fe_2O_3 和 Al_2O_3 共 0.5500g。将此沉淀溶于酸后, 将 Fe(III) 还原为 Fe(II), 然后用 $0.03750 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标准溶液滴定, 用去 24.85mL。计算试样中 Fe_2O_3 和 Al_2O_3 的百分含量。

$$[\text{Mr}(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 159.7, \text{Mr}(\text{Al}_2\text{O}_3) = 101.9]$$

2. 现以 TAR 为显色剂测定人发中的微量铁。称取试样 0.200g, 经处理后转移至 25 cm^3 容量瓶中定容, 移取 10 cm^3 于另一容量瓶中, 加显色剂 2 cm^3 , 加水至刻度。用 1cm 比色皿以试剂空白为参比, 于波长 730nm 处测得其吸光度为 0.360。试计算试样中的铁含量。

$$(\text{已知 } \epsilon_{730\text{nm}} = 1.3 \times 10^4 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}, \text{Ar}(\text{Fe}) = 55.85)$$

3. 用 pH 玻璃电极测定 $\text{pH}=5.0$ 的溶液, 其电极电位为 $+0.0435\text{V}$; 测定另一未知试液时电极电位为 $+0.0145\text{V}$, 电极的响应斜率每 pH 改变为 58.0mV , 求此未知液的 pH 值。

华东理工大学二〇〇五年硕士研究生入学考试试题
 (答案必须写在答题纸上, 写在试题上无效)

考试科目代码及名称: 321 综合化学

第 7 页 共 9 页

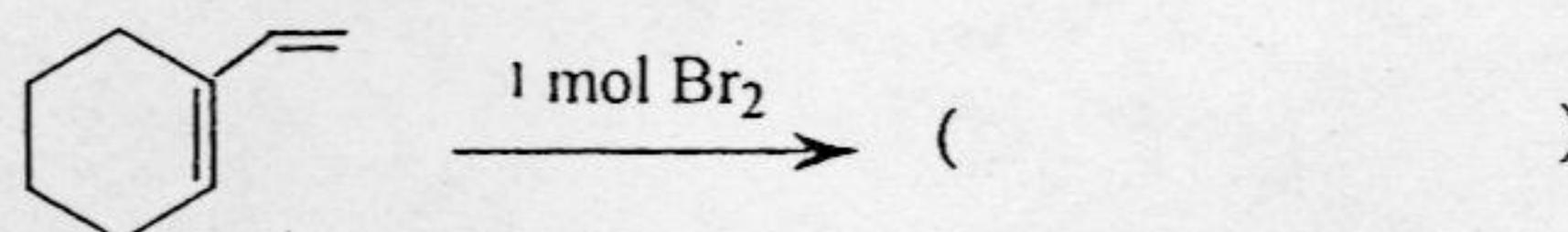
C 有机化学部分

一、写出下列英文缩写所代表的含义(或化合物的名称)。(任意选 5 题, 5 分)

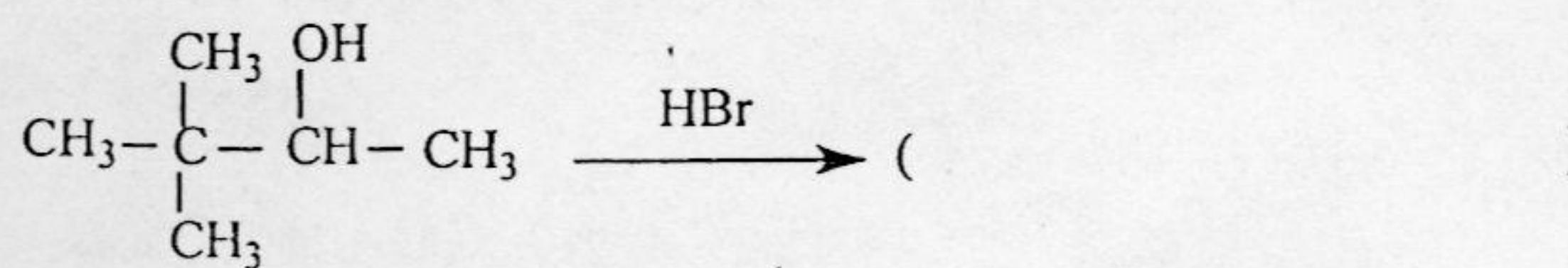
- | | | | |
|---------|---------------------|--------|----------|
| 1. DMSO | 2. DMF | 3. EI | 4. IUPAC |
| 5. m/e | 6. S _N 2 | 7. NBS | 8. [α] |

二、完成下列各反应: (12 分)

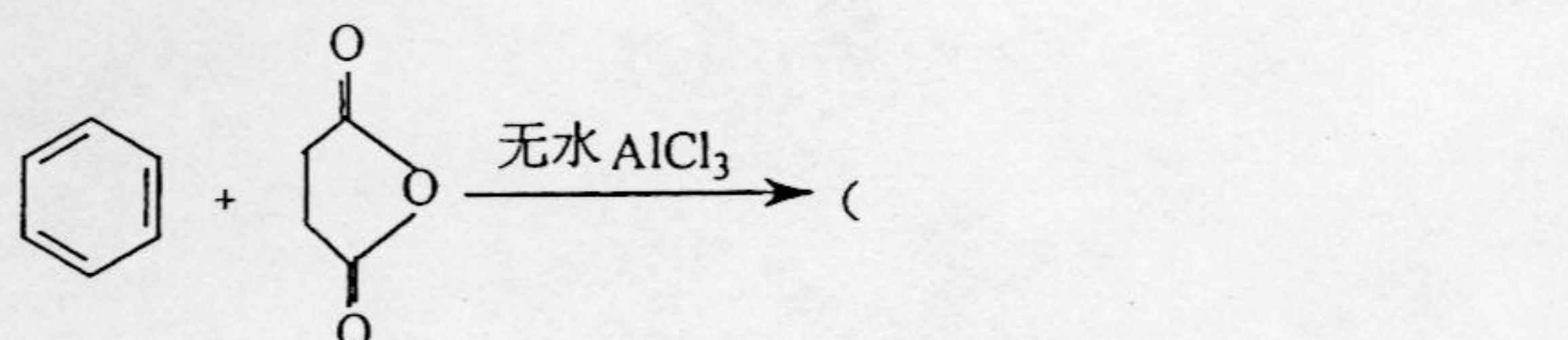
1.



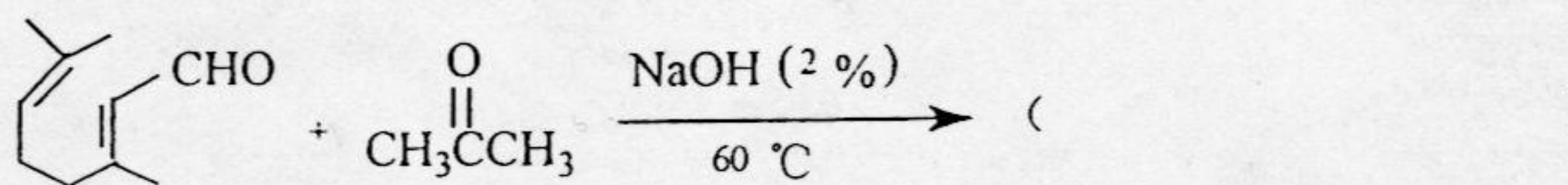
2.



3.



4.



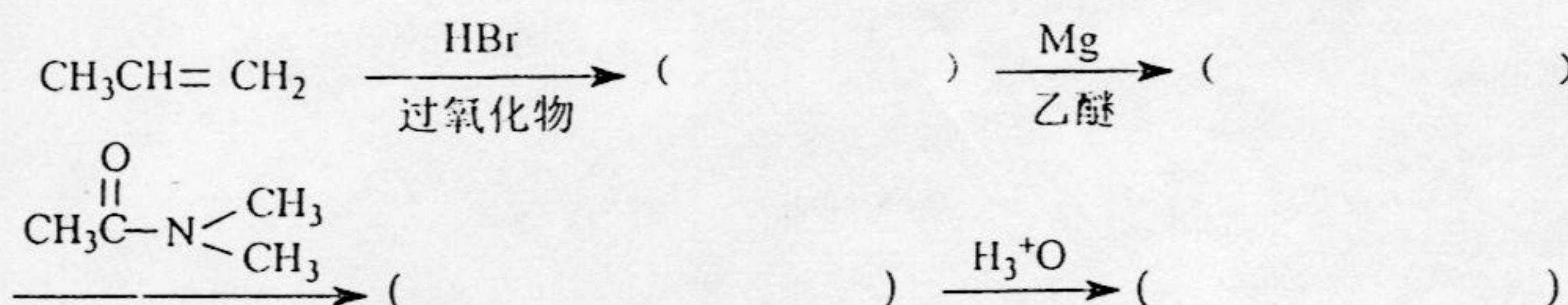
华东理工大学二〇〇五年硕士研究生入学考试试题

(答案必须写在答题纸上，写在试题上无效)

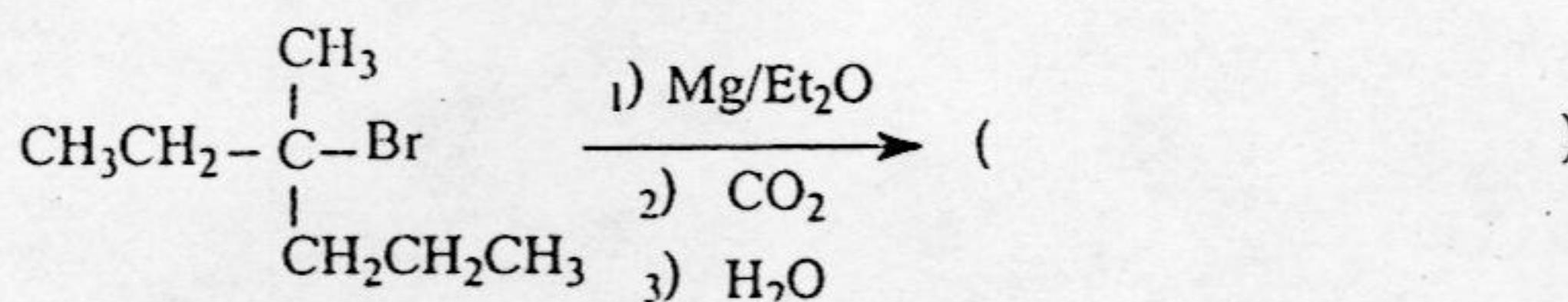
考试科目代码及名称： 321 综合化学

第 8 页 共 9 页

5.

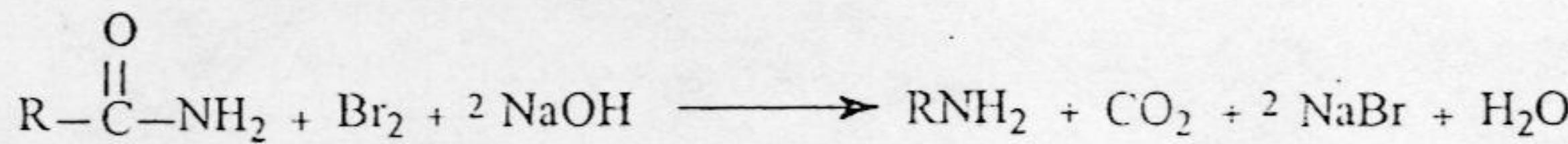


6.

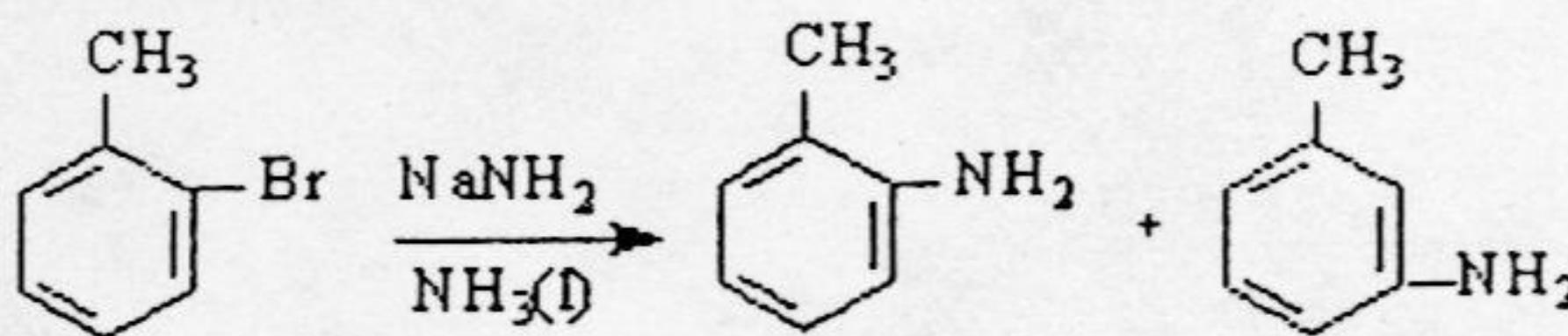


三、反应机理部分：(8 分)

1. 写出 Hofmann 降解反应的反应机理。



2. 请解释下列反应现象：



四、填空题：(6 分)

- $\text{RHC}\equiv\text{CHR}'$ 的加氢和还原产物：在 Lindlar 催化剂下氢化，主要得到（ ）烯烃，相反在钠的液氨溶液下还原，主要得到（ ）烯烃。
- 共轭二烯烃与 1 mol Br_2 进行亲电加成反应，有（ ）加成产物或（ ）加成产物产生。
- Wolff-Kishner-黄鸣龙反应的试剂是：（ ）。
- 托伦试剂是：（ ）。

华东理工大学二〇〇五年硕士研究生入学考试试题
(答案必须写在答题纸上, 写在试题上无效)

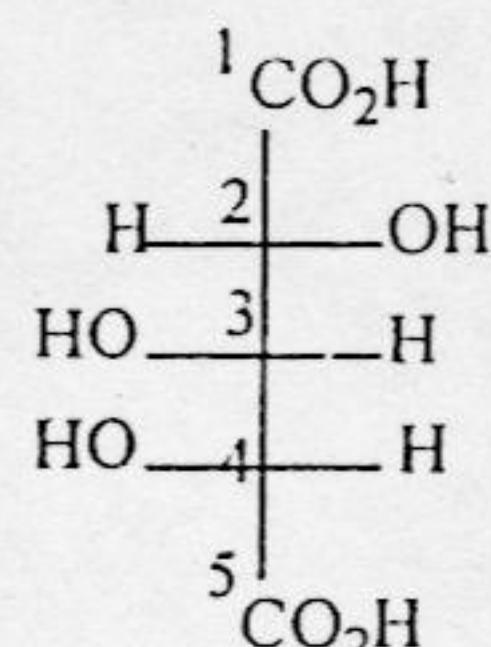
考试科目代码及名称: 321 综合化学

第 9 页 共 9 页

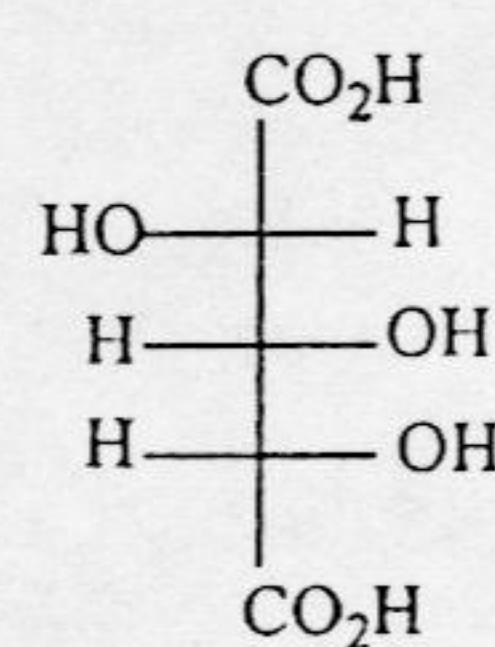
五、回答下列问题: (6 分)

1. 如何用 ^1H NMR 来区分 $\text{CH}_3\text{CH}_2\overset{\text{O}}{\underset{\text{OCH}_3}{\text{C}}} \text{--- OCH}_3$ 和 $\text{CH}_3\overset{\text{O}}{\underset{\text{OCH}_2\text{CH}_3}{\text{C}}} \text{--- OCH}_2\text{CH}_3$ 。

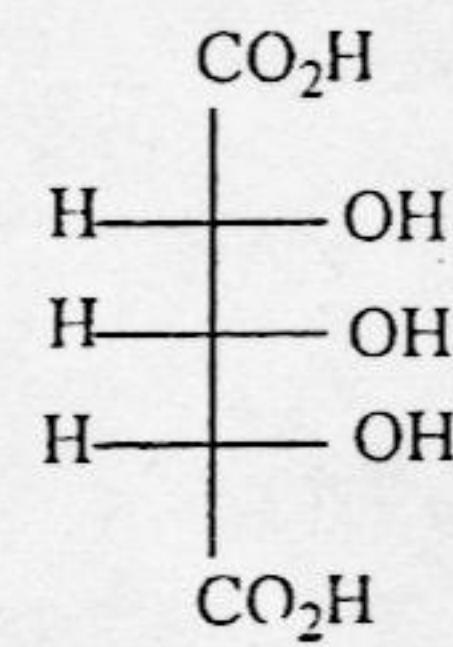
2. 三羟基戊二酸有 4 种异构体, 它们的投影式分别为:



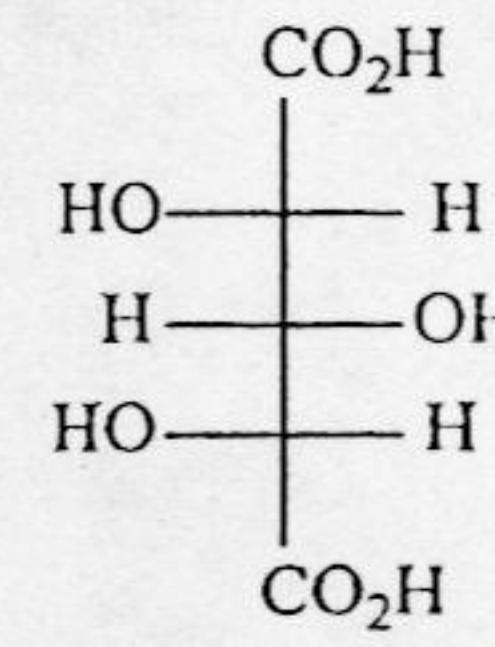
A



B



C

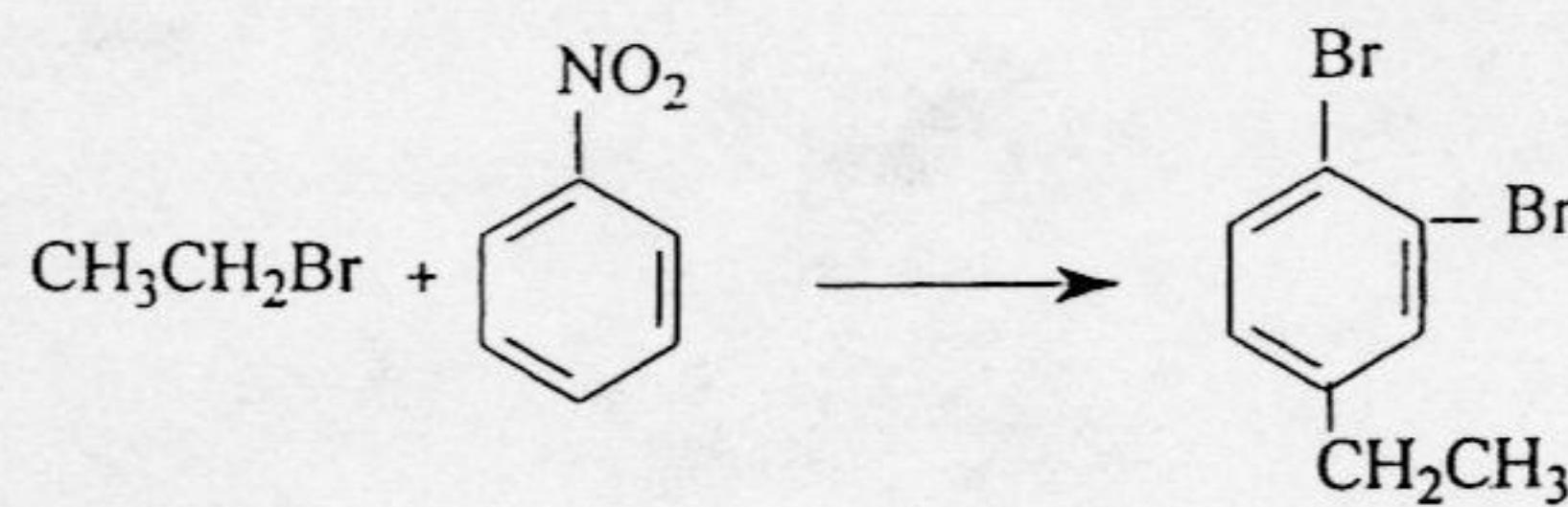


D

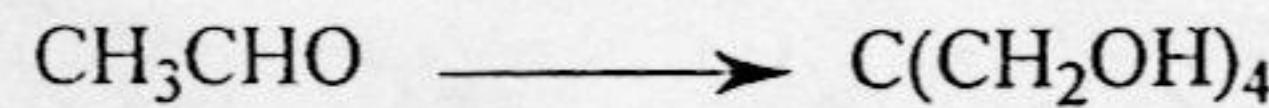
请用 R/S 命名法来命名上述四种化合物, 并说出哪几个化合物是手性分子, 哪些是非手性分子, 哪些是对映异构体?

六、合成题: (无机试剂任用, 8 分)

1.



2.



七、推测结构: (5 分)

某烃 A, 分子式为 C_6H_{10} , 催化加氢得 B(C_6H_{12})。A 经臭氧化分解得到 C($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2$)。C 与 Ag_2O 作用得到 D($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_3$)。D 与次碘酸钠反应生成碘仿和 E($\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4$)。D 与 Zn/Hg 反应得到正己酸。试推测 A、B、C、D、E 的结构。