

2004年攻读硕士学位研究生入学试题

普通化学原理

考试科目：基础化学（总分150分，限3小时完成，可使用计算器）

招生专业：无机化学、有机化学、分析化学、物理化学、高分子化学与物理、
课程与教学论（化学）

考生注意：

无论以下试题中是否有答题位置，均应将答案做在考场另发的答题纸上（写明题号）。

一、单项选择题（每小题2分，共24分）

- 通过水蒸汽蒸馏可把邻硝基苯酚和对硝基苯酚分开，能用来解释这一现象的是：
A. 超共轭 B. 邻位效应 C. 对称性 D. 氢键
- 下列双原子分子中，具有顺磁性的是：
A. B_2 B. C_2 C. N_2 D. F_2
- 由 ${}_1H^1$ 、 ${}_1H^2$ 、 ${}_1H^3$ 和 ${}_8O^{16}$ 、 ${}_8O^{17}$ 、 ${}_8O^{18}$ 制备水，总共制备出水的种类为：
A. 6 B. 9 C. 18 D. 27
- 现在，根据有关规定，热力学第一定律的数学式应为 $\Delta U=Q+W$ ，这与过去惯用的表达式 $\Delta U=Q-W$ 不同。出现这种差别的原因是：
A. 两式中热的正、负符号规定不同
B. 两式中功的正、负符号规定相反
C. 两式中热和功的正、负符号规定都相反
D. 在 $\Delta U=Q-W$ 中，热和功总是取正值
- 某一级反应 $A \rightarrow D$ ，A 的浓度消耗 $1/5$ 时，经历的时间为 4 秒，A 反应掉 $1/2$ 所需时间为：
A. 12.42s B. 6.21s C. 4.14s D. 3.11s
- 0.5126g 萘 ($M_r=128.2$) 溶于 50g $CCl_4(l)$ 中，溶液沸点比纯 $CCl_4(l)$ 高 0.402K，其沸点升高常数应为：
A. $5.025 K \cdot kg \cdot mol^{-1}$ B. $0.0392 K \cdot kg \cdot mol^{-1}$
C. $5.025 K \cdot kg^{-1} \cdot mol^{-1}$ D. $0.0392 K \cdot kg^{-1} \cdot mol^{-1}$
- 配合物 $[Cr(SCN)(H_2O)_5]^{2+}$ 和 $[Cr(NCS)(H_2O)_5]^{2+}$ 互为：
A. 键合异构 B. 配位异构 C. 电离异构 D. 水合异构
- $[Pt(en)_2(NH_3)CO_3]$ 的空间构型是：
A. 八面体 B. 四方锥 C. 平面正方形 D. 变形四面体

9. 反应 $\text{HSO}_4^- + \text{H}_2\text{O} = \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+$ 中, 最强的质子碱是:

- A. HSO_4^- B. H_2O C. SO_4^{2-} D. H_3O^+

10. ^{210}Po 属于哪个放射系?

- A. $4n$ 系 B. $4n+1$ 系 C. $4n+2$ 系 D. $4n+3$ 系

11. 已知某晶胞 $a=b \neq c$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$, 则该晶胞属于:

- A. 立方晶系 B. 正交晶系 C. 六方晶系 D. 单斜晶系

12. A、B、C、D 四种金属, 将 A、B 用导线连结, 浸在稀硫酸中, 在 A 表面上有氢气放出, B 逐渐溶解, 将含有 A、C 两种金属阳离子溶液进行电解时, 阴极上先析出 C; 把 D 置于 B 的盐溶液中时有 B 析出。则这四种金属还原性由强到弱的次序为:

- A. $A > B > C > D$ B. $D > B > A > C$ C. $C > D > A > B$ D. $B > C > D > A$

二、填空题 (1~10 每小题 3 分, 11~15 每小题 5 分, 共 55 分)

1. 上世纪 60 年代, 中国科学家率先合成出 (), 这是世界上第一种人工合成的蛋白质, 标志着人类在探索 () 的征途中向前跨进了重要一步。以当时国际上该领域的科技水平, 此项成果无疑达到了诺贝尔奖水平。2003 年诺贝尔化学奖授予美国科学家彼得·阿格雷和罗德里克·麦金农, 以表彰他们在 () 方面做出的开创性贡献。

2. 在液体与晶体之间存在一个过渡态叫 (), 该类物质的 () 性质像液体, 可以自由流动, 而 () 性质像晶体, 呈各向异性。

3. 符号 $4d$ 表示电子的主量子数 n 等于 (), 角量子数等于 (), 该电子亚层最多可能有 () 种空间取向, 该电子亚层最多有 () 个电子。

4. 离子极化使化学键键型从 () 向 () 过渡, 通常表现出化合物熔、沸点 ()。

5. 催化剂作用的本质是 (), 在各种催化剂中, 酸催化剂用量占有绝对优势, 而其中又以 H_2SO_4 、 HF 等腐蚀性酸居多, 因此开发 () 替代这些酸催化剂成为当今全世界化学研究热点。

6. 在距地球表面 $25\text{km} \sim 40\text{km}$ 的平流层中, 存在一层平均厚度 0.3cm 的 (), 它能挡住 99% 来自太阳的 (), 该物质遭到破坏而导致形成空洞的原因是由于 () 类引起的。

7. 核反应是由入射粒子轰击原子核靶产生的, 其反应方程式可简写为 $^A_1\text{X}(a,b)^{A_3}\text{Y}$, 称为 (a,b) 反应, 其中 X 为 (), a 为 (), b 为 (), Y 为 ()。

8. 在配合物 $[\text{Zn}(\text{en})_2]\text{SO}_4$ 中, 配位数为 (), 配位原子是 (), 中心离子杂化轨道为 (), 配合物名称为 ()。
9. 分别用三种不同的电解质 MgSO_4 、 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 、 AlCl_3 聚沉 100ml 0.005mol/L AgNO_3 溶液和 100ml 0.01mol/L KI 溶液混合制成的 AgI 溶胶, 三种电解质的聚沉能力大小为 ()。
10. 晶胞的大小可用六面体的边长 () 和由这些边所形成的夹角 () 进行描述, 这些数值总称为 ()。
11. 在青藏高原某山地, 测得水的沸点为 93°C , 估计该地大气压是 ()。(已知水的汽化热为 $43\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)
12. 四氢呋喃 ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$, 45 元/千克)、丙三醇 ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$, 30 元/千克)、乙二醇 ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$, 42 元/千克) 和甲醇 (CH_4O , 7.2 元/千克) 4 种化合物均可用作防冻剂, 参考他们的价格, 经济效益最好的是 ()。
13. 已知 $\text{Zn}^{2+} + 2\text{e} = \text{Zn}$ $E^\circ = 0.763\text{V}$, $\text{Zn} + 4\text{CN}^- = [\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$ $\beta = 5.75 \times 10^{16}$, 则 $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-} + 2\text{e} = \text{Zn} + 4\text{CN}^-$ 的 $E^\circ =$ ()。
14. 奶油腐败后的分解反应产物之一为丁酸 ($\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$), 有恶臭。今有一含 0.20mol 丁酸的 0.40L 溶液, pH 为 2.50, 则丁酸的 K_a 为 ()。
15. 将含有 0.39g $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的溶液通过阳离子交换树脂, 交换出的酸用 $0.125\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液滴定, 用去 28.50mL, 该化合物的化学式为 ()。
(相对原子质量 $\text{Cr}—51.996$, $\text{Cl}—35.453$, $\text{O}—15.999$, $\text{H}—1.0079$)

三、简答题 (共 35 分, 每小题 5 分)

1. 试用价层电子对互斥理论, 判断下列分子或离子的空间几何构型:
 BO_3^{3-} NF_3 ClO_4^- CS_2
2. 比较下列各组物质熔点高低, 简要说明理由。
 (1) ICl 和 Br_2
 (2) NH_3 和 PH_3
 (3) FeCl_2 和 FeCl_3
3. 原子经济性是化学反应中的新概念, 可表示为:
 原子经济性或原子利用率 (%) = (被利用原子的质量 / 反应中所使用全部反应物分子的质量) $\times 100$
 化工生产上常用的产率或收率则用下式表示:
 产率或收率 (%) = (目的产品的质量 / 理论上原料变为目的产品所应得产品的质量) $\times 100$
 请从绿色化学角度对上述两概念进行简要评价, 并说出在最常见的几类有机反应中, 那些类型的反应原子经济性比较理想。

4. 试分析说明 H_2O_2 的分解反应是否自发, 为什么加入少量 MnO_2 能加速其反应?
 ($E_A^\circ(\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+})=1.208\text{V}$, $E_A^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2)=0.68\text{V}$, $E_A^\circ(\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})=1.77\text{V}$)
5. 确定下列核反应中的未知粒子 X
- (1) ${}_{13}^{27}\text{Al}(\alpha, n)X$ (2) $X(p, \alpha){}_{39}^{87}\text{Y}$ (3) ${}_{52}^{123}\text{Te}(X, d){}_{51}^{124}\text{I}$
6. 氨基酸是重要的生物化学物质, 最简单的为甘氨酸: $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH}$, 试写出甘氨酸在强酸性溶液中, 强碱性溶液中及中性溶液中的化学式。
7. 为什么 Ag 不能置换 $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HCl}$ 中的氢, 但可置换 $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HI}$ 中的氢。

四、计算题 (36 分, 每小题 9 分)

1. 当 1.50g 火箭燃料二甲基肼 $(\text{CH}_3)_2\text{N}_2\text{H}_2$ 在盛有 5.00kg 水的弹式量热计中完全燃烧, 水温升高 2.08°C 。已知该量热计的热容为 $1840\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$ (不包括水的热容), 试求二甲基肼的标准燃烧焓。
2. 气态混合物环丁烷异构化为丁二烯是一级反应, 在 153°C 时, 速率常数为 $3.3\times 10^{-4}\text{s}^{-1}$, 试问在该温度下: (1) 反应的半衰期; (2) 环丁烷消耗 40%, 需要多少时间? (以“分”计)
3. 某溶液中含有 FeCl_2 和 CuCl_2 , 两者浓度均为 $0.10\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 通入 H_2S 是否会生成 FeS 沉淀? 已知在 100kPa 时, 室温下 H_2S 饱和溶液浓度为 $0.10\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $K_{\text{sp}}(\text{FeS})=3.7\times 10^{-19}$, $K_{\text{sp}}(\text{CuS})=8.5\times 10^{-45}$
4. 已知某原电池的正极是氢电极, $P_{\text{H}_2}=100\text{kPa}$, 负极的电极电势是恒定的。当氢电极中 $\text{pH}=4.008$ 时, 该电池的电动势为 0.412V 。如果氢电极中所用的溶液改为一未知 C_{H^+} 的缓冲溶液, 又重新测得原电池的电动势 0.427V 。计算该缓冲溶液的 H^+ 的浓度和 pH 值。如果该缓冲溶液中 $\text{C}_{\text{HA}}=\text{C}_{\text{A}^-}=1.0\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 求该弱酸 HA 的解离常数。