

南开大学 2008 年硕士研究生入学考试试题

学 院：051 化学学院
 考试科目：708 综合化学
 专 业：化学门类各专业

注意：请将答案写在专用答题纸上，答在此试题上无效！本试卷可使用计算器
 无机化学部分（40分）

一、选择题（每题 1.5 分，共 9 分）

- 下列化合物中显白色的是
 - Na_2O
 - K_2O
 - Rb_2O
 - Cs_2O
- 下列分子或离子中，最稳定的是
 - NO
 - NO^-
 - NO^+
 - NO^{2+}
- 下列氟化物中，属于非离子型的化合物是
 - InF_3
 - GaF_3
 - AlF_3
 - BF_3
- 下列元素原子半径变化规律是
 - $\text{N} < \text{P} < \text{S} < \text{O}$
 - $\text{N} < \text{O} < \text{P} < \text{S}$
 - $\text{O} < \text{N} < \text{S} < \text{P}$
 - $\text{P} < \text{S} < \text{N} < \text{O}$
- $\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3\text{Br}$ 和 $\text{Co}(\text{en})\text{Cl}_2\text{Br}_2$ 可能存在的异构体数目分别为
 - 3, 3
 - 3, 4
 - 2, 4
 - 2, 3
- 已知 $K_{\text{sp}}^\theta(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 1.1 \times 10^{-12}$ ，在 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Ag^+ 溶液中，要保持不产生沉淀， CrO_4^{2-} 浓度应控制小于
 - $1.1 \times 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
 - $6.5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
 - $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
 - $1.1 \times 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

二、完成并配平下列反应方程式 (每题 2 分, 共 12 分)

1. $\text{Ni}(\text{OH})_3 + \text{HCl} \longrightarrow$
2. $\text{Ba}^{2+} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \longrightarrow$
3. $\text{ClO}_2 + \text{Na}_2\text{O}_2 \longrightarrow$
4. $\text{H}_3\text{AsO}_4 + \text{HI} \longrightarrow$
5. $\text{VO}_4^{3-} + \text{H}^+ \xrightarrow{\text{pH} < 1}$
6. $\text{Cu}_2\text{S} + \text{HNO}_3 \longrightarrow$

三、回答下列问题 (每题 6 分, 共 12 分)

1. 指出下列类型的轨道 (1) 相同能级的轨道数 (2) 每个轨道中的电子数 (3) 相同能级轨道容纳的最大电子数
A. p B. sp^3 C. σ D. π^*
2. 指出下列化合物中心原子轨道杂化类型, 电子对几何分布, 分子空间构型并画出图。
A. Br_3^- B. BO_3^{3-} C. XeF_4

四、分离与鉴别 (7 分)

1. 请用三种方法区别 NaCl 、 NaBr 和 NaI 三种固体 (每种方法只能用一种试剂), 写出必要的反应方程式。(3 分)
2. 用 $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ 、 H_2S 、 NaOH 和 HCl 为试剂, 设计三种分离 Cu^{2+} 和 Fe^{3+} 的方案。(4 分)

分析化学部分 (30 分)

一、选择题: (单选) (每题 1 分, 共 13 分)

1. 以下情况产生的误差属于系统误差的是
A. 指示剂变色点与计量点不一致 B. 称样时砝码数值记错
C. 滴定管读数最后一位估计不准 D. 称量完成后发现砝码破损
2. 使用 EDTA 滴定法测定水的硬度时, 标定 EDTA 应使用的基准物质是
A. 邻苯二甲酸氢钾 B. 无水碳酸钠
C. 碳酸钙 D. 草酸钠
3. 若用 EDTA 测定 Zn^{2+} 时, Cr^{3+} 干扰, 为消除 Cr^{3+} 的影响, 应采用的方法是
A. 控制酸度 B. 络合掩蔽
C. 沉淀掩蔽 D. 氧化还原掩蔽
4. 某一分析方法由于试剂带入的杂质量大而引起很大的误差, 此时应采用下列哪种方法来消除
A. 对照试验 B. 空白试验
C. 分析结果校正 D. 提纯试剂
5. 在 $\text{pH}=5.0$ 的六次甲基四胺缓冲液中, 以 EDTA 滴定 Pb^{2+} , 在化学计量点后的 pPb 值
A. 只与 $\lg K'(\text{PbY})$ 有关 B. 只与 $\lg c(\text{Pb})$ 有关
C. 与 $\lg K'(\text{PbY})$ 和 $c(\text{Pb})$ 均有关 D. 上述说法均不对
6. 用铈量法测定铁时, 滴定至 50% 时的电位是
($\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+} \quad \phi' = 1.44\text{V}$ $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} \quad \phi' = 0.68\text{V}$)
A. 1.44V B. 1.06V
C. 0.68V D. 0.86V

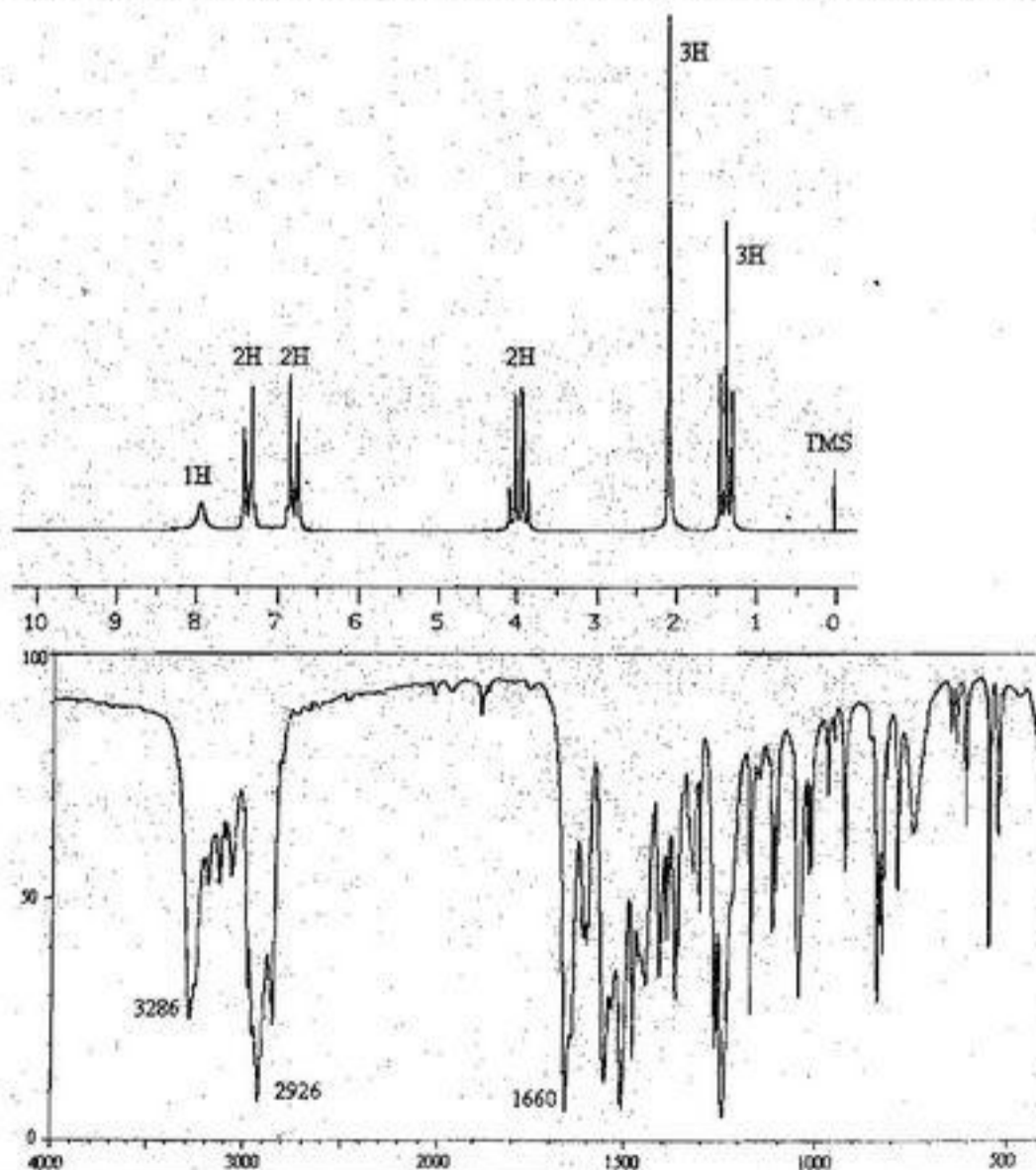
三、问答题：(8分)(答在答题纸上)

1. 滴定分析的滴定反应必须符合哪些条件?(4分)
2. 测定某酸性溶液中的 Mg^{2+} 含量, 其中含有少量 Fe^{3+} 、 Zn^{2+} 离子, 指出下列操作中的错误并加以改正(简要说明理由)(4分)

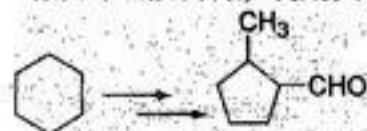
“吸取一定量试液于锥形瓶中, 加入 10% KCN 2ml, 用 NH_3-NH_4Cl 调节试液 pH 值约为 10, 加入 1:3 三乙醇胺 10ml, 再加入少量钙指示剂, 以 EDTA 标准溶液滴定至溶液由蓝色变为红色为终点。”

有机化学部分(40分)

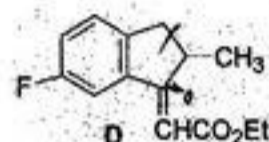
- 一、请画出(4S,5S)-4,5-二甲基环己烯的结构, 并标明手性碳的构型; 写出其臭氧氧化然后在锌粉作用下水解产物的 Fischer 投影式, 判断其是否具有旋光性。(9分)
- 二、化合物 A, 分子式为 $C_8H_6O_2$, 当用浓 NaOH 水溶液处理后酸化得到化合物 B, 其分子式为 $C_8H_8O_3$. 化合物 B 用 $K_2Cr_2O_7/H^+$ 处理后得到苯甲酸. 试写出化合物 A 和 B 的结构, 并给出由 A 到 B 的反应机理。(8分)
- 三、化合物 C, 分子式为 $C_{10}H_{13}NO_2$, 1H NMR 及 IR 光谱如下, 试写出其结构。(6分)



四、请从环己烷开始, 利用其他必要的有机和无机试剂完成如下的转化. (8分)



五、化合物D是合成消炎镇痛药舒林酸的重要中间体, 请从对氟苯甲醛开始, 利用其他易得的原料合成之. (9分)



物理化学部分 (40分)

一、选择正确答案题 (本题共16分, 每小题2分)

- 对于理想气体的分子平动配分函数 q_t , 下列论述中正确的是
 - q_t 适用于任何组成的理想气体
 - q_t 与压力无关
 - q_t 是单位不等于1的物理量
 - q_t 与温度无关
- 在一定温度和压力下, 设纯物质 A(l) 的化学势为 μ^* , 其标准态化学势为 μ^\ominus . 若在 A 中加入另一液相 B(l), 形成理想液体混合物, 这时 A(l) 的化学势为 μ_A , 标准态化学势为 μ_A^\ominus , 则两种化学势之间的关系为
 - $\mu^* = \mu_A$ $\mu^\ominus = \mu_A^\ominus$
 - $\mu^* > \mu_A$ $\mu^\ominus = \mu_A^\ominus$
 - $\mu^* = \mu_A$ $\mu^\ominus > \mu_A^\ominus$
 - $\mu^* > \mu_A$ $\mu^\ominus < \mu_A^\ominus$
- 已知下列反应的平衡常数

$$(1) H_2(g) + S(s) = H_2S(g) \quad K_1^\ominus$$

$$(2) S(s) + O_2(g) = SO_2(g) \quad K_2^\ominus$$
 则反应 $H_2(g) + SO_2(g) = H_2S(g) + O_2(g)$ 的标准平衡常数为
 - $K_1^\ominus + K_2^\ominus$
 - $K_1^\ominus - K_2^\ominus$
 - $K_1^\ominus \cdot K_2^\ominus$
 - $K_1^\ominus / K_2^\ominus$
- 298K 时, 蔗糖稀水溶液与纯水达到渗透平衡, 体系的组分数、相数和自由度分别为
 - $C=2, \Phi=2, f'=1$
 - $C=2, \Phi=2, f'=2$
 - $C=2, \Phi=1, f'=2$
 - $C=2, \Phi=1, f'=3$
- 当某一反应物的初始浓度为 $0.04 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 时, 消耗一半所需时间为 360 秒。初始浓度为 $0.024 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 时, 消耗一半需 600 秒。则反应的级数为
 - 零级
 - 1.5 级
 - 二级
 - 一级
- 有如下两个电池:
 - $\text{Cu}(s) | \text{Cu}^{2+}(a_2) || \text{Cu}^{2+}(a_1) | \text{Cu}(s) \quad E_1$
 - $\text{Pt}(s) | \text{Cu}^{2+}(a_2), \text{Cu}^+(a') || \text{Cu}^{2+}(a_1), \text{Cu}^+(a') | \text{Pt}(s) \quad E_2$
 两个电池的电池反应均可表示为: $\text{Cu}^{2+}(a_1) \rightarrow \text{Cu}^{2+}(a_2)$, 已知 $a_1 > a_2$, 则两个电池的电动势 E_1 与 E_2 之间的关系为

