

南开大学 2009 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: 化学类各专业

注意: 请将所有答案写在专用答题纸上, 答在此试题上无效! (此试卷可用计算器)

无机部分 (40 分)

一、单选题 (每题 1.5 分, 共 9 分)

1. 下列硫化物中, 不是黑色的是

- A. CuS B. Bi₂S₃ C. PbS D. MnS

2. 下列分子中只含一个 Π_3^4 键的是

- A. CO₂ B. SO₂ C. NO₂ D. SiO₂

3. 下列各组物质酸性顺序正确的是

- A. HOCl < HClO₂ < HClO₃ < HClO₄ B. HF > HF > HBr > HCl
C. HIO₃ > HClO₃ > HBrO₃ D. H₃PO₄ > HClO₄ > H₂SO₄

4. 下列各对络合物中稳定性相对大小正确的是

- A. $\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-} > \text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ B. $\text{HgCl}_4^{2-} > \text{HgI}_4^{2-}$
C. $\text{AlBr}_6^{3-} > \text{AlF}_6^{3-}$ D. $\text{CoF}_6^{3-} > \text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$

5. 分别向含有下列离子的溶液中滴加 Na₂CO₃ 溶液, 以碳酸盐形式沉淀下来的是

- A. Mg²⁺ B. Ba²⁺ C. Cu²⁺ D. Al³⁺

6. 下列各对络合物中一个具有旋光异构, 另一个具有经、面异构的是

- A. $[\text{CoCl}_2(\text{en})_2]^+$, $[\text{CoCl}_2(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_3)_2]^+$ B. $[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_2(\text{en})]^+$, $[\text{Co}(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_3)_4]^{3+}$
C. $[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_2(\text{en})]^+$, $[\text{Co}(\text{NO}_2)_3(\text{NH}_3)_3]^{3+}$ D. $[\text{CoCl}_2(\text{en})_2]^+$, $[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_2(\text{en})]^+$

二、完成方程式并配平 (每题 2 分, 共 12 分)

7. $\text{SnCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 8. NH_4NO_3 受热分解9. $\text{Br}_2 + \text{NaOH}$ (常温)10. $\text{CrO}_2\text{Cl}_2 + \text{OH}^-$ 11. $\text{Hg}_2^{2+} + \text{OH}^-$ 12. $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2] + \text{Zn}$

三、回答下列问题 (11 分)

13. 经测定 $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ 和 $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ 分别为反磁性和顺磁性物质, 用价键理论推测两者空间构型, 再用晶体场理论解释两者的磁性。14. 已知 M^{3+} 离子的 3d 轨道上有 5 个电子, 试推断:

- A. M 原子核外电子排布
B. M 原子所在周期和族
C. M 原子最高能级组电子数

四、分离鉴别 (8 分)

1. 用三种方法鉴定 NaNO_2 和 NaNO_3 。2. 设计分离 Ag^+ , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Al^{3+} 离子的方案。

分析部分 (30 分)

一、选择题 (单选题, 每题 1 分, 共 10 分)

1. 现有一含 Na_3PO_4 和 Na_2HPO_4 的溶液, 用 HCl 标准溶液滴定至百里酚酞指示剂变色, 滴定体积为 a (ml)。同一试液若改用甲基橙为指示剂, 滴定体积为 b (ml), 则 a 和 b 的关系是:
A. $a > b$ B. $b > 2a$ C. $b = 2a$ D. $a = b$
2. 两位分析人员对同一试样用相同方法进行分析, 得到两组分析数据, 若欲判断两分析人员的分析结果之间是否存在显著性差异, 应该用哪种方法:
A. u 检验法 B. F 检验加 t 检验 C. F 检验法 D. Q 检验法
3. 用 NaOH 标准溶液滴定一元弱酸时, 若弱酸和 NaOH 的浓度比原来增大十倍, 则滴定曲线中:
A. 化学计量点前后 0.1% 的 pH 均增大
B. 化学计量点前后 0.1% 的 pH 均减小
C. 化学计量点前 0.1% 的 pH 不变, 后 0.1% 的 pH 增大
D. 化学计量点前 0.1% 的 pH 减小, 后 0.1% 的 pH 增大
4. 如果要求分析结果达到 $\pm 0.1\%$ 的准确度, 使用灵敏度为 0.1 mg 的天平称取试样时, 至少应称取:
A. 0.1 g B. 0.2 g C. 0.05 g D. 0.5 g
5. 移取一定体积的钙溶液, 用 0.02000 mol/L EDTA 溶液滴定时, 消耗 25.00 ml , 另取相同体积的钙溶液, 将钙定量沉淀为 CaC_2O_4 , 过滤, 洗净后溶于稀 H_2SO_4 中, 以 0.02000 mol/L KMnO_4 溶液滴定至终点, 应消耗溶液体积 (ml) 为:
A. 10.00 B. 20.00 C. 25.00 D. 30.00
6. 为使反应 $2\text{A}^{+} + 3\text{B}^{4+} = 2\text{A}^{4+} + 3\text{B}^{2+}$ 完全度达到 99.9% , 两电对的条件电位差值至少大于:
A. 0.1 V B. 0.12 V C. 0.15 V D. 0.18 V
7. 欲配制 As_2O_3 标准溶液以标定 0.02 mol/L KMnO_4 溶液, 如要使标定时两种溶液消耗的体积大致相等, 则 As_2O_3 溶液的浓度约为:
A. 0.016 mol/L B. 0.025 mol/L C. 0.032 mol/L D. 0.050 mol/L
8. 用 Fe^{3+} 滴定 Sn^{2+} , 下列有关滴定曲线的叙述中, 不正确的是:
A. 滴定百分率为 25% 处的电位为 $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$ 电对的条件电位
B. 滴定百分率为 50% 处的电位为 $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$ 电对的条件电位
C. 滴定百分率为 100% 处的电位为计量点电位
D. 滴定百分率为 200% 处的电位为 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 电对的条件电位
9. 以下银量法测定需采用返滴定方式的是:
A. 莫尔法测 Cl^{-}
B. 吸附指示剂法测 Cl^{-}
C. 佛尔哈德法测 Cl^{-}
D. AgNO_3 滴定 CN^{-} (生成 $\text{Ag}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ 指示终点)
10. 用 BaSO_4 重量法测定 Ba^{2+} 含量时, 若结果偏低, 可能是由于:
A. 沉淀中含有 Fe^{3+} 等杂质 B. 沉淀中包藏了 BaCl_2
C. 沉淀剂 H_2SO_4 在灼烧时挥发 D. 沉淀灼烧时间不足

二、填空题 (每空 1 分, 共 10 分)

1. 说明在沉淀滴定法中用下述方法进行测定, 对测定结果有何影响? (填偏低、偏高或无影

响)

- (1) 吸取 $\text{NaCl} + \text{H}_2\text{SO}_4$ 试液后, 马上以莫尔(Mohr)法测 Cl^- (1) ;
- (2) 中性溶液中用莫尔(Mohr)法测 Br^- (2) ;
- (3) 用莫尔(Mohr)法测定 $\text{pH} = 8$ 的 KI 溶液中的 I^- (3) ;
- (4) 用莫尔(Mohr)法测定 Cl^- , 但配制的 K_2CrO_4 指示剂溶液浓度过稀 (4) 。

2. 既可以标定 KMnO_4 标准溶液又可标定 NaOH 标准溶液的基准物质是 (5) 。
3. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 法测定铁, 试样重 1.000 g , 若使滴定管上的 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液体积读数在数值上恰好等于样品中铁的百分含量, 则配制 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标液的浓度应为 (6) mol/L 。
4. $50 \text{ ml } 0.10 \text{ mol/L } \text{H}_3\text{PO}_4$ 溶液和 $50 \text{ ml } 0.15 \text{ mol/L } \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶液混合, 溶液的质子条件式为 (7) 。
5. 消除系统误差常用方法: (8) , (9), (10) 。

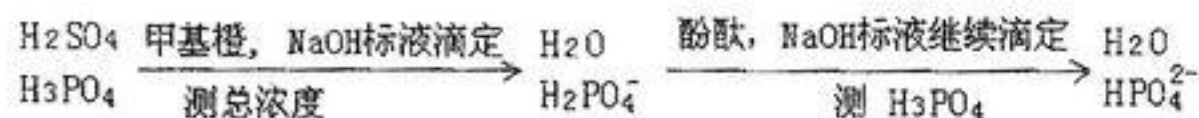
三、问答题: (4 分)

有人试图用酸碱滴定法来测定 NaAc 的含量, 先加入一定量过量 HCl 标准溶液, 然后用 NaOH 标准溶液返滴定过量的 HCl 。上述操作是否正确? 试说明理由。

四、方案设计(用指定方法写出分析下列混合液中各种离子含量的方案, 要求用流程图形式表达, 注明主要步骤、重要条件、滴定剂、指示剂等, 共 6 分)

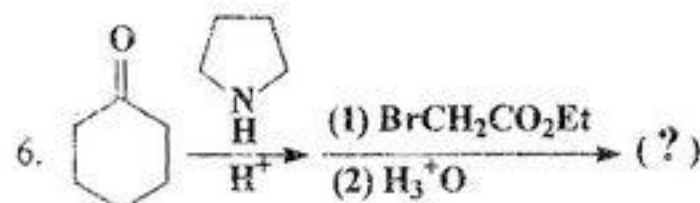
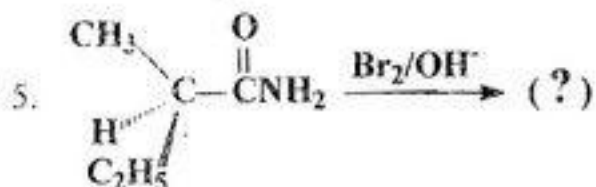
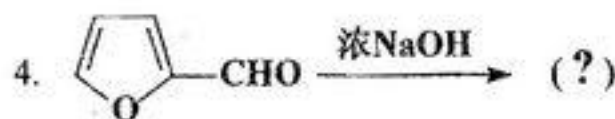
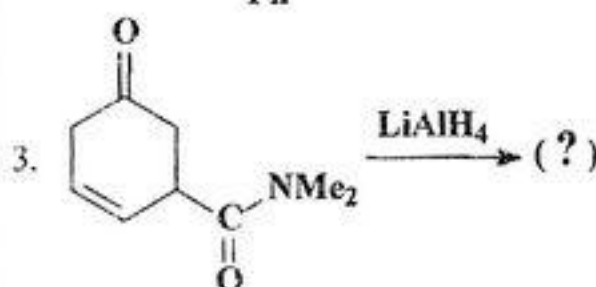
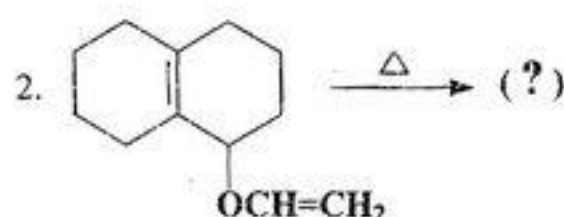
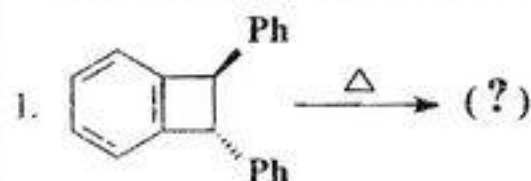
$\text{Al}^{3+} + \text{Pb}^{2+} + \text{Zn}^{2+}$ (络合滴定法)

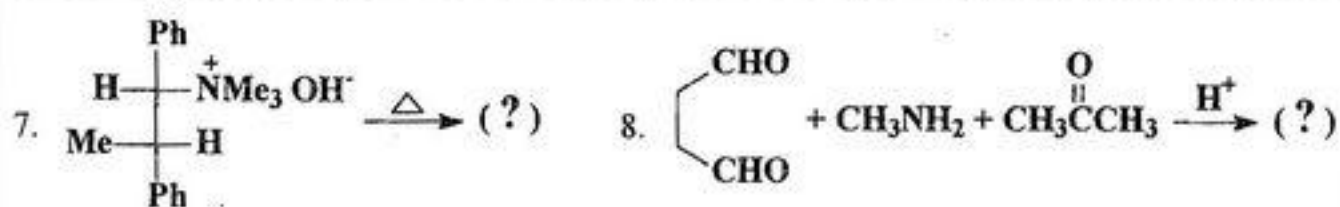
示例: $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$



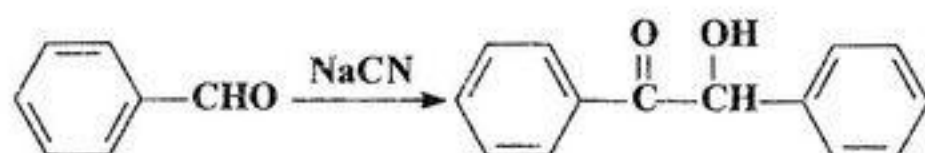
有机化学部分 (40 分)

一、完成下列反应式 (每小题 2 分, 共 16 分)





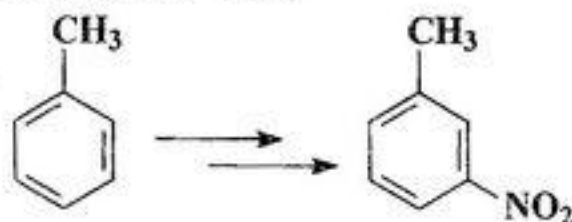
二、写出下列反应的历程 (6 分)



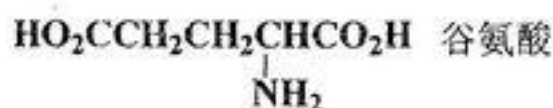
三、推结构 (6 分)

化合物 **M** ($\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{O}_2$), IR 在 840 cm^{-1} 有吸收峰。M 对氧化剂、还原剂和碱性条件稳定, 酸性条件下处理 M 得到的化合物 N 对 Tollen 试剂呈正反应, M 的 $^1\text{H NMR}$ 数据: 1.11 (t, 6H), 1.34 (s, 9H), 2.85 (d, 2H), 3.41 (q, 4H), 4.58 (t, 1H), 7.10 (dd, 4H)。写出 M 和 N 的结构。

四、完成下列转化 (6 分)



五、由丙二酸二乙酯和其它必要原料合成谷氨酸 (6 分)



物理化学部分 (40 分)

一、选择正确的答案 (共 14 分, 每小题 2 分)

- 25°C 时, $0.01\text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 糖水的渗透压为 π_1 , $0.01\text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 食盐水的渗透压为 π_2 , 则 π_1 与 π_2 的关系为
A. $\pi_1 > \pi_2$ B. $\pi_1 < \pi_2$ C. $\pi_1 = \pi_2$ D. 无确定关系
- 用重结晶法制取纯盐的饱和溶液中, 析出的 NaCl 固体的化学势与母液中 NaCl 的化学势比较, 高低如何?
A. 高 B. 低 C. 相等 D. 不可比较
- 欲求 AgCl 的活度积, 则应设计的电池为
A. $\text{Pt}|\text{Cl}_2(\text{g})|\text{HCl}(\text{a}_1)||\text{AgNO}_3(\text{a}_2)|\text{Ag}$
B. $\text{Ag}|\text{AgCl}(\text{s})|\text{HCl}(\text{a})|\text{Cl}_2(\text{g})|\text{Pt}$
C. $\text{Ag}|\text{AgCl}(\text{s})|\text{HCl}(\text{a}_1)||\text{AgNO}_3(\text{a}_2)|\text{Ag}$
D. $\text{Ag}|\text{AgNO}_3(\text{a}_1)||\text{HCl}(\text{a}_2)|\text{AgCl}(\text{s})|\text{Ag}$

4. N_2 处于 $100p^\circ$ 、 $25^\circ C$ 时的标准化学势为 μ_1° ，处于 $10p^\circ$ 、 $50^\circ C$ 时的标准化学势为 μ_2° ，则
 A. $\mu_1^\circ = \mu_2^\circ$ B. $\mu_1^\circ < \mu_2^\circ$ C. $\mu_1^\circ > \mu_2^\circ$ D. 不能确定
5. 以 KI 为稳定剂，在一定量的 AgI 溶胶中分别加入下列物质的量浓度 c 相同的电解质溶液，在一定的时间内，能使溶胶完全聚沉所需电解质的物质的量最小者为
 A. KNO_3 B. $NaNO_3$ C. $Mg(NO_3)_2$ D. $La(NO_3)_3$
6. $Ag_2O(s)$ 的分解反应及其标准平衡常数可用如下两个方程表示
 (1) $Ag_2O(s) \rightarrow 2Ag(s) + \frac{1}{2}O_2(g)$ $K_{p,1}^\circ$
 (2) $2Ag_2O(s) \rightarrow 4Ag(s) + O_2(g)$ $K_{p,2}^\circ$
 设气相为理想气体，而且已知反应是吸热的，下列结论正确的是
 A. $K_{p,1}^\circ = K_{p,2}^\circ$ B. $K_{p,1}^\circ = (K_{p,2}^\circ)^2$
 C. $O_2(g)$ 平衡压力与方程的写法无关 D. $K_{p,1}^\circ$ 随温度的降低而减小
7. 在 $298K$ 时，设液体 A 和 B 能形成理想的液态混合物，它们的蒸气形成理想的气态混合物。已知纯 A 和 B 的饱和蒸气压分别为 $p_A^* = 50kPa$ ， $p_B^* = 60kPa$ ，若液相中 $x_A = 0.4$ ，则平衡的气相中 B 的摩尔分数 y_B 的值为
 A. $y_B = 0.64$ B. $y_B = 0.25$ C. $y_B = 0.50$ D. $y_B = 0.40$

二、填空题（共 16 分，每小题 2 分）

1. 有个学生对理想气体的某个公式记得不太真切了，他只模糊记得的是 $\left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)_T = \frac{nR}{p}$ ，你认为这个公式的正确表达式中， x 应为 ①。
2. 水能完全润湿洁净的玻璃，而水银则不能。现将一根毛细管插入水中，管内液面将 ①，若在管内液面处加热，则液面将 ②；当将毛细管插入水银中时，管内液面将 ③，若在管内液面处加热，则液面将 ④。（填上升、下降或不变）
3. 已知氧分子的电子基态简并度为 3，在 $298.15K$ 可忽略电子激发态，则在 $298.15K$ 时电子运动对 $O_2(g)$ 的摩尔熵的贡献 $S_{m,e} =$ ①。
4. 有理想气体化学反应 $A(g) + B(g) = C(g)$ 达化学平衡，在等温下维持体系总压不变，向体系中加入惰性气体，平衡 ① 移动；若将气体置于钢筒中，在恒温下加入惰性气体后，平衡 ② 移动。
5. 当某一反应物的初始浓度为 $0.04mol \cdot dm^{-3}$ 时，消耗一半所需时间为 $360s$ 。初始浓度为 $0.024mol \cdot dm^{-3}$ 时，消耗一半需 $600s$ 。则反应的级数为 ①。
6. 某基元反应 $A(g) + B(g) \xrightarrow{k} C(g)$ ，已知其实验活化能 $E_a = 98.314kJ \cdot mol^{-1}$ ，则反应在 $500K$ 时的活化焓 $\Delta_r^\ddagger H_m =$ ①。
7. $NaHCO_3(s)$ 在真空容器中部分分解为 $Na_2CO_3(s)$ 、 $H_2O(g)$ 、 $CO_2(g)$ ，并达成平衡。则体系的物种数 $S =$ ①，独立组分数 $C =$ ②，相数 $\Phi =$ ③，自由度 $f =$ ④。
8. 某基元反应 $A(g) + 2B(g) \xrightarrow{k} C(g)$ ，则 $-\frac{d[B]}{dt} =$ ①。

三、问答题（共 10 分，每小题 5 分）

1. 在恒温恒压下，将 $1mol H_2O(l)$ 蒸发成 $1mol H_2O(g)$ ，为判断该过程是否能够进行，可采用哪几个判据？简要说明如何判别？请至少提出三种。
2. 有一氧化还原反应可表示为： $aA + bB = lL + mM$ 。请简要说明如何采用电化学的方法求得上述反应的 $\Delta_r H_m$ 、 $\Delta_r S_m$ 和 $\Delta_r G_m$ 并给出相应的计算公式。