

## 南开大学 2010 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: 化学学院化学类各专业

注意: 请将所有答案写在专用答题纸上, 答在此试题上无效! (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)

1. 下列元素第一电离能大小顺序正确的是

A.  $\text{Na} < \text{Mg} < \text{Al}$     B.  $\text{Si} < \text{P} < \text{As}$     C.  $\text{He} < \text{Ne} < \text{Ar}$     D.  $\text{B} < \text{C} < \text{N}$ 

2. 下列物种中, 具有反磁性的是

A.  $\text{O}_2$     B.  $\text{O}_2^{2-}$     C.  $\text{O}_2^-$     D.  $\text{O}_2^+$ 

3. 下列化合物中, 酸性最强的是

A.  $\text{HClO}_4$     B.  $\text{HCl}$     C.  $\text{H}_2\text{SO}_4$     D.  $\text{H}_3\text{PO}_4$ 

4. 不能用浓硫酸干燥的气体是

A.  $\text{SO}_2$     B.  $\text{HCl}$     C.  $\text{H}_2\text{S}$     D.  $\text{CO}$ 

5. 下列离子磁矩为 2.83 B.M. 的是

A.  $\text{Cu}^{2+}$     B.  $\text{V}^{3+}$     C.  $\text{Co}^{3+}$     D.  $\text{Fe}^{3+}$ 6. 向铝盐的溶液中, 加入  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液, 产生的沉淀是:A.  $\text{Al}_2\text{O}_3$     B.  $\text{Al}_2(\text{CO}_3)_3$     C.  $\text{Al}(\text{OH})_3$     D.  $\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot \text{Al}_2(\text{CO}_3)_3$ 

## 二、完成方程式并配平 (每小题 2 分, 共 12 分)

1.  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{I}_2 \rightarrow$ 2.  $\text{SiO}_2 + \text{HF}$ 3.  $\text{AgNO}_3 + \text{NaH}_2\text{PO}_4$ 4.  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} + \text{H}_3\text{O}^+$ 5.  $\text{Hg}_2^{2+} + \text{I}^-$ 6.  $\text{VO}_2^+ + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 

## 三、回答问题 (11 分)

1. 写出原子序数为 24 的元素的名称、元素符号、电子排布式, 并用四个量子数分别表示价电子中每个 d 电子的运动状态。

2. 用晶体场理论判断配离子  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  和  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  是高自旋还是低自旋, 并计算它们的磁矩  $\mu$  及晶体场稳定化能

## 四、制备分离鉴别 (8 分)

1. 由钛铁矿制备  $\text{TiCl}_4$ , 写出每步化学反应的方程式。

2. 用最简单的方法把下列化合物一一鉴别出来: 写出反应现象及方程式。

 $\text{NaNO}_3$      $\text{Na}_2\text{S}$      $\text{NaCl}$      $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$      $\text{NaH}_2\text{PO}_4$

## 分析化学部分 (30 分)

### 五、选择题 (每题 1 分, 共 10 分)

1. 用 Grubbs 法检验一组数据中是否存在可疑值的判据是:
  - A.  $|\text{可疑值}-\text{平均值}| \geq 4\bar{d}$
  - B.  $T_{\text{计算}} \geq T_{\text{表值}}$
  - C.  $Q_{\text{计算}} \geq Q_{\text{表值}}$
  - D.  $t_{\text{计算}} \geq t_{\text{表值}}$
2. 将浓度相同的下列溶液等体积混合后, 能使酚酞指示剂显红色的溶液是:
  - A. 氨水 + 醋酸
  - B. NaOH + 醋酸
  - C. NaOH + HCl
  - D. 六次甲基四胺 + HCl
3. 下列叙述中不正确的是:
  - A. 置信度愈高, 测定的可靠性愈高
  - B. 置信度愈高, 置信区间愈宽
  - C. 置信区间的大小与测定次数的平方根成反比
  - D. 置信区间的位置取决于测定的平均值
4. 今欲用  $\text{H}_3\text{PO}_4$  与 NaOH 来配制 pH 为 7.20 的缓冲溶液, 则  $\text{H}_3\text{PO}_4$  与 NaOH 物质的量之比应是: ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ :  $\text{p}K_{a1}=2.12$ ,  $\text{p}K_{a2}=7.20$ ,  $\text{p}K_{a3}=12.36$ )
  - A. 1:1
  - B. 1:2
  - C. 2:1
  - D. 2:3
5. 现测定  $\text{Bi}^{3+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$  混合液中的  $\text{Bi}^{3+}$ , 为消除  $\text{Pb}^{2+}$  的干扰, 下列哪种方法最简便:
  - A. 控制酸度
  - B. 络合掩蔽
  - C. 沉淀掩蔽
  - D. 氧化还原掩蔽
6. 磷以  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  形式沉淀, 经过滤, 洗涤后用适量 HCl 标准溶液溶解, 然后以 NaOH 标准溶液返滴定, 选甲基橙为指示剂, 这时 P 与 HCl 的物质的量之比为:
  - A. 1:3
  - B. 3:1
  - C. 1:1
  - D. 1:2
7. 某分析方法由于试剂杂质含量大而引起很大的误差, 应采用下列哪种方法消除:
  - A. 对照试验
  - B. 空白试验
  - C. 分析结果校正
  - D. 提纯试剂

8. 某一元弱酸和其共轭碱形成的缓冲溶液（总浓度为 0.40 mol/L）的最大缓冲容量为：  
 A. 0.575 mol/L  
 B. 2.30 mol/L  
 C. 0.10 mol/L  
 D. 0.23 mol/L
9. 用铈量法测定铁时，滴定至 50% 时的电位是：( $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$   $E^{\ominus}=1.44\text{ V}$ ； $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$   $E^{\ominus}=0.68\text{ V}$ )  
 A. 1.44 V  
 B. 1.06 V  
 C. 0.68 V  
 D. 0.86 V
10. 在 pH=5.0 的醋酸缓冲溶液中，用 0.002000 mol/L 的 EDTA 滴定同浓度的  $\text{Pb}^{2+}$ 。已知：  
 $\lg K_{\text{PbY}}=18.0$ ， $\lg \alpha_{\text{Y(H)}}=6.6$ ， $\lg \alpha_{\text{Pb(Ac)}}=2.0$ 。化学计量点时溶液中  $\text{pPb}'$  应为：  
 A. 8.2  
 B. 6.2  
 C. 5.2  
 D. 3.2

#### 六、填空题（每空 1 分，共 10 分）

- 某混合碱试样，今用 HCl 标准溶液滴定，先以酚酞为指示剂，消耗  $V_1$  ml HCl，继续以甲基橙为指示剂滴定，又消耗 HCl  $V_2$  ml，若  $V_2 > V_1$ ，则混合碱的组成为 (1)。
- 若在 EDTA 中混有微量  $\text{Zn}^{2+}$  和  $\text{Ca}^{2+}$ ，用  $\text{Bi}^{3+}$  标准溶液标定此溶液，然后用标定过的 EDTA 溶液测定水的总硬度，则滴定结果 (2)。（填偏高、偏低或无影响）
- 用邻苯二甲酸氢钾标定 NaOH 浓度时，下列情况将使 NaOH 浓度偏高、偏低还是无影响？  
 ◆ 滴定速度较快，而滴定管读数过早：(3)  
 ◆ NaOH 溶液起始读数实际为 0.10 ml，但错读为 0.00 ml：(4)  
 ◆ 邻苯二甲酸氢钾质量实际为 0.6324g，但错记为 0.6234g：(5)  
 ◆ 操作中写明要加 50 ml 水溶解，但实际上用了 100 ml 水溶解：(6)
- 晶型沉淀的沉淀条件是：(7)。
- 将优级纯的  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  加热至适当温度，使之转变为  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  标定 HCl，今准确称取一定量分析纯  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ，但加热温度过高，有部分变为  $\text{Na}_2\text{O}$ ，这样标定的 HCl 浓度将 (8)（填偏高、偏低或无影响），其原因是 (9)。
- 40.00 mL  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  溶液，需 20.00 mL 0.020 mol/L NaOH 溶液才能完全中和，而同体积的  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  溶液在酸性介质中要加 20.00 mL  $\text{KMnO}_4$  溶液才能完全反应，此  $\text{KMnO}_4$  溶液的浓度为 (10)。

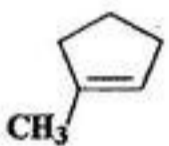

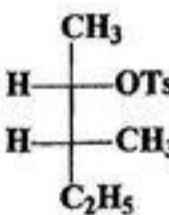
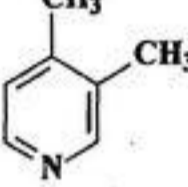
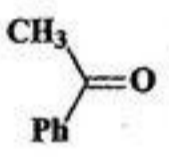
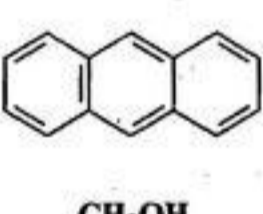
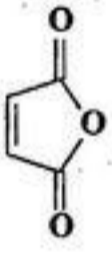
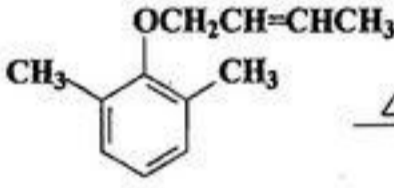
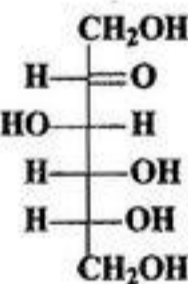
#### 七、问答题（共 10 分）

- 有一含  $\text{Zn}^{2+}$  试液中，共存有少量杂质  $\text{Fe}^{3+}$ ，某同学按下述两种条件测定  $\text{Zn}^{2+}$ ，均未能看到指示剂的转变点，试分析原因。（1）取一定的  $\text{Zn}^{2+}$  试液，加入适量三乙醇胺，用  $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$  缓冲溶液调至 pH=10，选用二甲酚橙为指示剂，用 EDTA 标准溶液滴定；（2）取一定量的  $\text{Zn}^{2+}$  试液，用六次甲基四胺-HCl 缓冲溶液调至 pH=5，选用二甲酚橙为指示剂，用 EDTA 标准溶液滴定。（3 分）

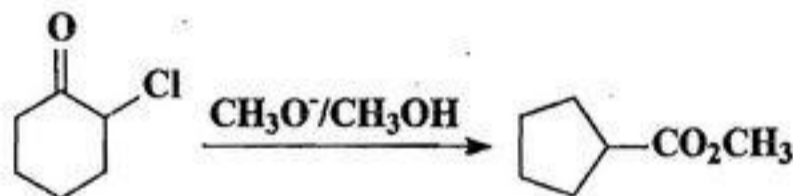
2. 用一 HCl 标准溶液标定 NaOH 溶液的浓度, 以 MO 为指示剂时消耗 HCl 溶液 24.32 mL, 又以 PP 为指示剂消耗 HCl 溶液 24.05 mL, 操作过程没有问题, 如何解释此结果? (3 分)
3. 用  $K_2Cr_2O_7$  标定  $Na_2S_2O_3$ , 不能用直接滴定法, 而需采用间接碘量法, 其原因是什么? 写出标定过程所用反应方程式 (4 分)

### 有机化学部分 (40 分)

八、完成下列反应式 (每小题 2 分, 共 16 分)

- 
 $\xrightarrow[(2) H_2O_2/OH^-]{(1) B_2H_6}$  (?)
- 
 $+ CHCl_3 + KOH \longrightarrow$  (?)
- 
 $\xrightarrow[C_2H_5OH]{OH^-}$  (?)
- 
 $+ PhCHO \longrightarrow$  (?)
- 
 $\xrightarrow[(2) H_2SO_4]{(1) H_2NOH}$  (?)
- 
 $+$ 

 $\longrightarrow$  (?)
- 
 $\xrightarrow{\Delta}$  (?)
- 
 $+ 3 PhNHNH_2 \longrightarrow$  (?)

九、写出下列反应的历程 (6 分)



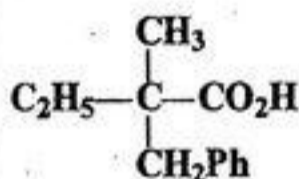
十、推结构 (6 分)

化合物 M ( $C_6H_{12}O_3$ ), IR 在  $1710\text{ cm}^{-1}$  有强吸收峰。M 与  $I_2/NaOH$  溶液反应生成黄色沉淀。M 与吐伦试剂不反应, 但 M 用稀硫酸处理后生成的化合物 N 与吐伦试剂作用有银镜生成。M 的  $^1H\text{ NMR}$  数据:  $\delta$  2.1 (s, 3H), 2.6 (d, 2H), 3.2 (s, 6H), 4.7 (t, 1H)。写出 M 和 N 的结构式。

十一、完成下列转化 (6 分)



十二、由丙二酸二乙酯和其它必要原料合成如下化合物 (6 分)



### 物理化学部分 (40 分)

十三、选择正确的答案 (共 14 分, 每小题 2 分)

1. 液态苯在一绝热刚性的氧弹中燃烧, 其化学反应为



则下面表示准确的是

- A.  $\Delta U=0, \Delta H<0, Q=0$       B.  $\Delta U=0, \Delta H>0, W=0$   
 C.  $\Delta U=0, \Delta H=0, Q=0$       D.  $\Delta U\neq 0, \Delta H\neq 0, Q=0$
2. 在 CO 分子组成的晶体中, 每个 CO 有两种可能的排列方式, 即 CO 和 OC。则在 0K 时, 由 N 个 CO 分子组成的体系的熵为  
 A.  $S_0=0$       B.  $S_0=k\ln 2$       C.  $S_0=Nk\ln 2$       D.  $S_0=R\ln 2$
3. 在一定温度和压力下, 当化学反应达到平衡时, 下列不一定正确的关系式是  
 A.  $\sum_B \nu_B \mu_B = 0$       B.  $\Delta_r G_m = 0$       C.  $\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K^\ominus$       D.  $\Delta_r H_m^\ominus < 0$
4.  $\text{NaCO}_3(\text{s})$  与  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  可形成三种水合盐, 即  $\text{NaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{s})$ 、 $\text{NaCO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}(\text{s})$  和  $\text{NaCO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ 。在常压下, 将一定量的  $\text{NaCO}_3(\text{s})$  投入冰与水的混合物中, 达三相平衡。若一相是冰, 一相是一定浓度的  $\text{NaCO}_3$  水溶液, 则另一相是  
 A.  $\text{NaCO}_3(\text{s})$       B.  $\text{NaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{s})$       C.  $\text{NaCO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}(\text{s})$       D.  $\text{NaCO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}(\text{s})$
5. 某电池的电池反应为  $2\text{Hg}(\text{l}) + \text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) = 2\text{Hg}^{2+} + 4\text{OH}^- (\text{a}_{\text{OH}})$ , 当电池反应达平衡时, 电池的电动势 E 的值必定有  
 A.  $E>0$       B.  $E=E^\ominus$       C.  $E<0$       D.  $E=0$
6. 在真空容器中放置三根半径不等的洁净玻璃毛细管, 标号分别为 1、2、3, 半径大小次序为  $r_3>r_2>r_1$ , 逐步向容器内通入水气, 则在毛细管内发现有水凝聚出来的顺序为  
 A. 1,2,3      B. 2,1,3      C. 3,1,2      D. 3,2,1
7. 单组分的过冷液体的化学势比其固体的化学势如何?  
 A. 高      B. 低      C. 相等      D. 不可比较

十四、 填空题 (共 14 分, 每空 2 分)

1. 1mol 理想气体在  $T, p_1$  时的化学势为  $\mu_1$ , 标准态化学势为  $\mu_1^\ominus$ ; 在  $T, p_2$  时的化学势为  $\mu_2$ , 标准态化学势为  $\mu_2^\ominus$ 。若  $p_2 > p_1$ , 则  $\mu_2$  ①  $\mu_1$ ,  $\mu_2^\ominus$  ②  $\mu_1^\ominus$  (填“>”、“<”或“=”)。
2. 一定温度压力下, 向乙苯分解系统  $C_6H_5C_2H_5(g) = C_6H_5C_2H_3(g) + H_2(g)$  通入  $N_2(g)$ , 乙苯的转化率将会 ① (填“上升”、“下降”或“不变”)。
3. 有一平行反应  $B \xleftarrow{k_1, E_1} A \xrightarrow{k_2, E_2} C$ , 若  $k, E_a$  分别表示总包反应的速率常数和活化能, 则  $k =$  ①,  $E_a =$  ②。
4. 已知复杂反应有如下反应机理:  

$$2A \xrightleftharpoons[k_1]{k_1} 2B + D, B + A \xrightleftharpoons[k_2]{k_2} 2D, \text{ 则 } \frac{dC_A}{dt} = \text{①}。$$
5. 由  $FeCl_3$  水解制备  $Fe(OH)_3$  溶胶, 若该溶胶的稳定剂是  $FeCl_3$ , 则所形成胶团的结构式为 ①。

十五、 简答题 (共 12 分, 每小题 4 分)

1. 将在室温  $T_{r,i}$  下的  $H_2O(l)$  在  $p^\ominus$  压力下蒸发为同温、同压的  $H_2O(g)$  的不可逆过程设计成可逆过程完成 (请设计两种形式)。
2. 请为计算  $Ag_2S$  的溶度积常数  $K_{sp}^\ominus$  设计一合适的电池, 给出相应的电池图式和计算公式。
3. 请分别给出简单级数反应的零级反应、一级反应和二级反应的典型特征 (每个反应给出 3 个即可)。