

北京师范大学

2003 年招收攻读硕士研究生入学考试试题

专业: 化学各专业

科目代码: 329

研究方向: 化学专业各方向

考试科目: 综合化学

注: (1) 综合化学所有答案均写在答题纸上, 并写清题号。

(2) 答选择题, 请写出正确选项的英文字母代号。

一、无机化学 (共 40 分)

(一) 选择题 (有多选题, 10 分)

1.1 在以下四种单质中, 标准生成热等于零的物质是

- (A) 金刚石 (B) 红磷(S) (C) 臭氧(g) (D) 铁(s)

1.2 在以下五种化合物中, 不存在分子间氢键的化合物是

- (A)
- H_3BO_3
- (B)
- C_6H_6
- (C)
- $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$
- (D) HF
-
- (E)
- $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$

1.3 指出下列分子或离子中既存在 Π_3^4 大 π 键, 而且中心原子还采取 sp 杂化的分子或离子有

- (A)
- CO_3^{2-}
- (B)
- O_3
- (C)
- CNS^-
- (D)
- PO_4^{3-}

1.4 下列分子或离子中, 其中属于平面正方形空间构型的是

- (A)
- ClO_4^-
- (B)
- IF_5
- (C)
- ICl_4^-
- (D)
- I_3^-

1.5 25 °C 电对 $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e} = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$ 的 $\varphi^\ominus = 1.51 \text{ V}$, 若 $[\text{H}^+]$ 由 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 减少到 $10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 该电对的电极电势的变化值是

- (A) 下降 0.38 V (B) 升高 0.38 V (C) 下降 0.047 V (D) 升高 0.047 V

(二) 问答和计算题 (30 分)

1.6 同一种物质的熵值随温度的升高而增大, 但又说温度对化学反应的 ΔS 影响又很小, 这是为什么?1.7 如何由金属镁和 $\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 制备无水 MgCl_2 ?

1.8 写出硫酸, 原碲酸, 高氯酸, 高碘酸的酸性由高到低的顺序。简述理由。

1.9 (a) 指出配离子 $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{C}_2\text{O}_4)]^+$ 中, 中心原子的配位数是多少? (b) 画图表示配合物 $[\text{PtCl}_3(\text{OH})(\text{NH}_3)_2]$ 的几何异构体数目。1.10 CO_2 分子既不助燃也不可燃, 用它可以扑灭一般的火焰, 但不能扑灭 Na 和 Mg 活泼金属的燃烧, 写出反应的化学方程式。1.11 含汞废水处理是环保工作的重要任务之一, 通常采用化学沉淀法消除汞的毒害, 即在含汞废水中加入一定量的 Na_2S , 然后再加入 FeSO_4 , 说明理由并写出有关的化学反应方程式。1.12 写出 BCl_3 和 NCl_3 水解方程式。1.13 已知 $\varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\ominus = 0.799\text{V}$, $\varphi_{\text{AgCl}/\text{Ag}}^\ominus = 0.222\text{V}$, 设计一个原电池求算 AgCl 的 K_{sp} 。1.14 油腐败后分解产物之一为有毒的带有恶臭的丁酸 $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$, 今有一含 0.20 mol 的丁酸 0.40L 的溶液, $\text{pH}=2.5$, 计算丁酸的 K_{a} 。

二、有机化学 (共 40 分)

- 2.1 指出 2-甲基丁烷的核磁共振氢谱中应出现几组峰; 它的一元氯代^化产物有几种, 写出其结构式并命名。(10 分)
- 2.2 举例说明下列试剂的用途。(10 分)
- | | |
|----------|-------------------|
| (1) 钠/液氨 | (2) 硫酸二甲(或二乙)酯 |
| (3) 乙硼烷 | (4) 维悌希(Wittig)试剂 |
- 2.3 由指定起始原料合成。(10 分)
- 由环己醇合成 1, 2, 3-三溴环己烷
 - 由 1-溴丁烷合成 2-甲基-2-己醇
- 2.4 化合物 A 和 B 为同分异构体, 分子式均为 C_9H_8O 。这两个化合物的红外光谱图在 $1690-1720\text{cm}^{-1}$ 处均有强的吸收峰。它们用热的高锰酸钾处理都得到邻苯二甲酸。A 的 $^1\text{H NMR}$ 数据为 $\delta 7.3$ (多重峰); 3.4 (单峰)。B 的 $^1\text{H NMR}$ 数据为 $\delta 7.5$ (多重峰); 3.1 (三重峰); 2.5 (三重峰)。试给出 A 和 B 的结构式, 指出光谱数据的归属。(10 分)

三、分析化学 (共 35 分)

(一) 单选题 (14 分)

- 3.1. 下列论述中, 正确的是:
- | | |
|-------------------|-----------------------|
| (A) 精密度高, 准确度一定高 | (B) 准确度高, 一定要求精密度高 |
| (C) 精密度高, 表明系统误差小 | (D) 分析工作中, 系统误差是不可避免的 |
- 3.2. 滴定分析的相对误差一般要求达到 0.1%, 使用 50 mL 滴定管滴定时, 耗用标准溶液的体积应控制在:
- | | | | |
|--------------|--------------|--------------|--------------|
| (A) 10 mL 以下 | (B) 10-15 mL | (C) 20-50 mL | (D) 15-20 mL |
|--------------|--------------|--------------|--------------|
- 3.3. 0.10 mol/L 某二元酸 H_2A 的酸式盐 NaHA 溶液的 pH 值为: (H_2A 的 $\text{pK}_{a1} = 2.0 \times 10^{-5}$, $\text{pK}_{a2} = 2.0 \times 10^{-7}$)
- | | | | |
|----------|----------|----------|----------|
| (A) 6.10 | (B) 5.50 | (C) 6.50 | (D) 5.70 |
|----------|----------|----------|----------|
- 3.4. HPO_4^{2-} 的 pK_b 值为: (H_3PO_3 的 $\text{pK}_{a1}-\text{pK}_{a3}$: 2.12, 7.20, 12.36)
- | | | | |
|----------|----------|----------|-----------|
| (A) 6.80 | (B) 7.20 | (C) 1.64 | (D) 11.88 |
|----------|----------|----------|-----------|
- 3.5. 某金属指示剂 H_3In 的 $\text{pK}_{a1}-\text{pK}_{a3}$ 为 6.0, 10.0, 12.0, 其各型体的颜色为: H_3In (紫红), H_2In^- (蓝), HIn^{2-} (橙红), In^{3-} (红)。该金属指示剂和金属离子形成的络合物为红色。问此金属指示剂用于络合滴定的适用 pH 范围是多少?
- | | | | |
|---------------------|----------------------|-----------------------|----------------------|
| (A) $\text{pH} < 6$ | (B) $\text{pH} > 12$ | (C) $\text{pH} 10-12$ | (D) $\text{pH} 6-10$ |
|---------------------|----------------------|-----------------------|----------------------|
- 3.6. 于 pH 5.0, 以 0.0200 mol/L EDTA 溶液滴定 50.0 mL 0.0200 mol/L 的 Cu^{2+} 溶液。当加入 100.0 mL EDTA 溶液时, 下述等式哪一个是正确的?
- | | |
|--|--|
| (A) $-\lg[\text{Cu}^{2+}] = \text{pK}'_{\text{CuY}}$ | (B) $\text{pCu} = \lg K'_{\text{CuY}}$ |
| (C) $\lg[\text{Cu}^{2+}] = \lg K'_{\text{CuY}}$ | (D) 上述等式都不正确 |
- 3.7. 在沉淀滴定的各种银量法中, 佛尔哈德法使用的指示剂是:
- | | |
|--|--------------------------------|
| (A) K_2CrO_4 溶液 | (B) 荧光黄 |
| (C) $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ 溶液 | (D) NH_4SCN 溶液 |

(二) 计算和问答题 (21 分)

- 3.8. 对某试样中氯的百分含量进行测定, 得到 4 次测定结果: 47.64, 47.69, 47.55, 47.52。计算在置信度为 0.95 时平均值的置信区间为多少? ($t_{0.95, 3} = 3.18$)
- 3.9. 欲配制 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液用以标定 $0.04 \text{ mol/L KMnO}_4$ 溶液。如要使计量点时两种溶液所消耗的体积相等, 所配制的 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液的浓度应为多少?
- 3.10. 已知 KMnO_4 的摩尔吸光系数 $\epsilon_{545 \text{ nm}} = 2.2 \times 10^3 \text{ L}/(\text{mol cm})$ 。在 545 nm 波长下, 用浓度为 $1.27 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 的 KMnO_4 溶液, 3 cm 比色皿测得的透光率 T 为多少?
- 3.11. 请写出下列体系的质子条件 (PBE):
 (1) 缓冲溶液体系: $c_a \text{ mol/L HAc} + c_b \text{ mol/L NaAc}$
 (2) $c \text{ mol/L NaH}_2\text{PO}_4$
- 3.12. 计算微溶化合物 CaF_2 在 $\text{pH } 3.00$ 的水溶液中的溶解度。(CaF_2 的 $K_{\text{sp}} = 2.7 \times 10^{-11}$, HF 的 $K_a = 6.6 \times 10^{-4}$)

四、物理化学 (共 35 分)**(一) 选择题 (10 分)**

- 4.1 焦耳-汤姆逊系数 μ_{J-T} 的定义式是
 (A) $(\partial H/\partial p)_T$ (B) $(\partial p/\partial T)_H$ (C) $(\partial T/\partial p)_H$ (D) $(\partial T/\partial p)_V$
- 4.2 一定量理想气体由同一初态分别等温压缩和绝热压缩到具有相同压力的终点, $H(1)$ 和 $H(2)$ 分别表示终点的焓值, 则两者的关系是
 (A) $H(1) > H(2)$ (B) $H(1) = H(2)$ (C) $H(1) < H(2)$ (D) 无法确定
- 4.3 下列热力学性质中, 具有强度性质的是
 (A) U_m (B) H (C) $-(\partial U/\partial V)_S$ (D) C_p
- 4.4 已知均相反应 $1/2A + 2D \rightarrow G$, 在某时刻 A 的消耗速率为 $0.025 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$, 则该反应速率为
 (A) $0.0125 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ (B) $0.0100 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$
 (C) $0.0500 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ (D) $0.0250 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$
- 4.5 原电池 $M | M(a_1) || M(a_2) | M$ 在某温度下, 当 a_1 为 a_2 二倍时电动势为 E 。若 a_2 维持不变, 使 a_1 增加一倍, 则原电池的电动势为
 (A) $0.5E$ (B) E (C) $2E$ (D) 0

(二) 判断正误 (每小题 2 分, 共 10 分, 正确画“√”, 错误画“×”, 4.8 题标出正确题号)

- 4.6 能量守恒原理作为对化学反应的应用, 是包括在卡诺科学家所发现的原理阐述中。
- 4.7 克拉佩龙-克劳修斯方程式可用于计算两晶面间的夹角
- 4.8 下列何式可用于求难溶盐 Hg_2Cl_2 之溶度积 K_{sp}
 (1) $\varphi_{\text{Hg}}^\ominus = \varphi_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2(s)}^\ominus + RT/2F \ln K_{\text{sp}}$
 (2) $\varphi_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2(s)}^\ominus = \varphi_{\text{Hg}}^\ominus + RT/2F \ln K_{\text{sp}}$
- 4.9 等温条件下, 可逆地扩大体系的表面热时, 体系从环境吸收的热为 $(\partial S/\partial A)_{T, p, n}$
- 4.10 设一电偶极子, 两端距离为 R , 则两端间的力反比于 R^2

(三) 简答题 (每题 5 分, 共 15 分)

- 4.11 定义化学反应热为何强调等温条件?
- 4.12 对理想气体反应, 试证其反应速率常数 K_p 与 K_c 间的关系。
- 4.13 试解释江、河入海处, 为何易形成三角洲?