

兰州大学一九九四年招收攻读硕士研究生考试试题

无机及分析化学

一. 填空

1. 氢有三种同位素, 其元素符号分别为_____.
2. 已知 M^{3+} 的 3d 轨道有 3 个电子, M 在元素周期表中是位于_____周期, _____族元素, 其原子中未成对电子为_____个.
3. AuF_3 、 $AuCl_3$ 、 $AuBr_3$ 、 AuI_3 中对热最稳定的是_____, LiI_3 、 NaI_3 、 KI_3 、 RbI_3 中对热最稳定的是_____.
4. NH_3 、 NH_2OH 、 NH_2NH_2 中碱性最强的是_____, 还原性最强的是_____.
5. $HOCl$ 、 HIO_3 、 HOI 、 $HClO_2$ 中酸性最强的是_____, 氧化性最强的是_____.
6. MnO_4^- , Ni^{2+} , Nd^{3+} 的颜色分别是_____, _____, 各是通过电子的_____, _____跃迁产生的, 相同浓度下颜色最深的应该是_____, Ni^{2+} , Nd^{3+} 中, 其颜色基本上与环境无关的是_____.
7. $[Co(NH_3)_6]^{2+}$ 的磁矩为 3.5 B.M, 由此可确定, 在晶体场理论中, 其 d 电子在 d 轨道上的排布方式为_____.
8. 已知钙钛矿含 Ca、Ti、O 为立方晶胞, 且 Ca、Ti、O 原子分别处于该晶胞的顶点, 体心和面心的位置上, 则可计算出钙钛矿的化学计量式 (化学式) 为_____.
9. 已知 $NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$ $K=1.8 \times 10^{-5}$
 $HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons CO_3^{2-} + H_3O^+$ $K=5.6 \times 10^{-11}$
按照酸碱质子理论, NH_3 、 NH_4^+ 、 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 中作为酸的是_____和_____, 其酸式电离常数分别是_____和_____, 这四种离子组成反应, 其反应方向在标准状态下是_____.
10. 已知 $K_{sp}(PbCrO_4)=1.77 \times 10^{-14}$, $K_{sp}(PbCl_2)=1.57 \times 10^{-5}$, 在标准状态下 $PbCrO_4 + 2Cl^- \rightleftharpoons PbCl_2 + CrO_4^{2-}$ 反应进行的方向是_____.

二. 画出示意图

11. 画出 $4d_{xy}$ 轨道的角度分布图、电子云角度分布图, 径向分布函数对半径变化图.
12. N_2F_2 、 N_2H_4 、 H_2O_2 、 HNO_2 中, 哪些存在顺反异构体, 画出其示意图.
13. 确定 SO_2 、 OCN^- 、 F_2ClO_3 各物种中心原子的杂化方式, 并画出各自空间结构示意图 (指出空间结构, 有 π 键的标出 π 键类型).
14. 画出在 $AgNO_3$ 溶液中滴加少量 KI 形成的 AgI 胶团的结构示意图 (注明胶团各部分的名称).

三. 回答问题

15. 比较并用杂化轨道理论解释如下分子键角大小顺序



16. 比较并用分子轨道理论解释如下分子或离子的键长键能顺序



17. 饱和硼酸水溶液相对于指示剂溴甲酚绿 (PH 3.8~5.4) 是中性, 而二氟化氢钾相对于该指示剂呈酸性, 但当过量 H_3BO_3 加入到二氟化氢钾溶液中后该溶液却呈碱性 为什么 并用方程式表示之

18. Be^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} 混合液如何将离子分离开

四写出反应方程式

19 在中性溶液中, 一摩尔高碘酸根离子与过量碘离子反应生成一摩尔碘, 酸化所得溶液进一步产生三摩尔碘, 写出这些条件下所发生的反应方程式

20 写出高锰酸钾在酸性, 中性(弱碱性), 强碱性介质中与 K_2SO_3 的反应方程式

21 写出 $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $(\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7$, $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ 的热分解反应方程式(不需配平)

22 在硝酸银溶液中, 逐次加入硫代硫酸钠溶液, 开始生成一种白色沉淀, 然后则发生沉淀的溶解, 如果将沉淀连代水一起加热, 则沉淀变黑, 上清液与酸化的氯化钡溶液作用生成一种白色沉淀, 写出相应反应方程式(沉淀变黑反应式可不写)

五计算题

23. 计算下述原电池电动势 ε , ($E^\circ_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}}=1.33\text{V}$, $E^\circ_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}=0.14\text{V}$)

-(Pt) $\text{Sn}^{2+} \cdot \text{Sn}^{4+} \cdot \text{H}^+ \parallel \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \cdot \text{Cr}^{3+} \cdot \text{H}^+$ (Pt) +

$(1\text{molL}^{-1})(0.01\text{molL}^{-1})(1\text{molL}^{-1}) (1\text{molL}^{-1})(0.01\text{molL}^{-1})(1\text{molL}^{-1})$

24, NO 是大城市中常见的空气污染物, 已知 $\Delta H^\circ_{\text{f NO(g)}}=90.25\text{KJ mol}^{-1}$,

$S_{298}^\circ_{\text{NO(g)}}=210.65\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ $S_{298}^\circ_{\text{N}_2\text{(g)}}=191.50\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ $S_{298}^\circ_{\text{O}_2\text{(g)}}=205.3\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$.

若将 ΔH° 与 ΔS° 均视为不随温度变化

A, 求 NO 生成反应为自发过程时所需最低温度是多少

B, 求 1473 K 时, NO 生成反应的平衡常数是多少

C, 1mol 空气中含有 0.78mol N_2 和 0.21mol O_2 , 求 1473 K 时, NO 生成反应达到平衡时, 1mol 空气中所生成的 NO 的含量是多少(提示 生成的 NO 的量相对 N_2 , O_2 的量可忽略不计, K_c 与 K_p 相等)

六下列各题中分别有一个或二个答案是正确的请将正确答案的编号填在题后的括号中(少选多选 均不得分)

25 用 $0.1\text{molL}^{-1}\text{NaOH}$ 溶液滴定等浓度的三元弱酸 H_3A ($K_{a1}=7.4 \times 10^{-3}$, $K_{a2}=6.0 \times 10^{-8}$, $K_{a3}=4.1 \times 10^{-13}$) 溶液 下列叙述正确的是

A, 不能分步滴定

B, 只能准确滴定至第一化学计量点

C, 不能被滴定

D, 能准确进行分步滴定

26 在定量分析中减少偶然误差的方法是

A, 校正测定结果

B, 进行对照试验

C, 增加平行测定次数

D, 进行空白试验

27 下列有关未知酸性溶液定性分析合理的是

A, Cu^{2+} , Br^- , NO_3^- , Ag^+

B, SO_4^{2-}

C, Ca^{2+}

D, Fe^{3+} , I^- , Ba^{2+} , Cl^-

28 设分析天平称量的标准偏差 $S=0.1\text{mg}$, 用差减法称量试样时的标准偏差 S_w 为

A, 小于 0.1mg

B, 大于 0.1mg

C, 等于 0.1mg

D, 以上三种情况均可出现

29 用佛尔哈德法返滴定测定 Cl^- 时, 为了保证测定结果的准确度, 应采取的措施为

A, 滤去 AgCl 沉淀或加入有机溶剂

B, 滴定过程中应剧烈摇动

C, 滴定过程中避免剧烈摇动

D, 校正指示剂空白

30 使难溶化合物溶解度减小的效应是

- A. 酸效应 B. 络合效应 C. 盐效应 D. 同离子效应

七 填空

31 浓度为 $C_M \text{ mol/L}$ 的单一金属离子溶液能用等浓度 EDTA 标准溶液滴定的条件为_____

32 在溶剂萃取中, 假定 $V_M = V_E$, 若要求萃取一次后的 $E\% > 90\%$, 则分配比 D 必须大于

33 测定 $\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 时可用 Ca^{2+} 将它沉淀为 CaC_2O_4 , 最后灼为 CaO 称重, 其换算因数 F 的表达式为_____。

34 用纸上分配层法分离比移值 R_F 分别为 0.45 和 0.63 的元素 A 和 B, 若滤纸条长度为 12cm, 则分离后斑点中心的垂直距离为_____。

35 硫化氢系统将常见的阳离子分为五组, 第 IV 组的组试剂为_____, 该组包含的离子为_____。

36 按滴定时依据的化学反应可将滴定方法分为_____。

八 计算及证明题

37 用磺胺偶氮氯腭作显色剂测定 $20.0 \mu\text{g} / 25\text{ml}$ 的 Pd(II) 溶液, 显分完全后在 $\lambda = 625\text{nm}$ 处用 1.0cm 吸收池测得吸光度 $A = 0.382$, 求摩尔吸光系数 ϵ 和桑德尔灵敏度。

(Pd 的原子量为 106.4)

38 只含 SO_3 和 H_2SO_4 的发烟硫酸 1.400 克, 用去 0.8050mol/L NaOH 标准溶液 36.10ml 恰好使之中和, SO_3 和 H_2SO_4 的百分含量各是多少? (SO_3 的式量 80.06, H_2SO_4 的式量 98.07)

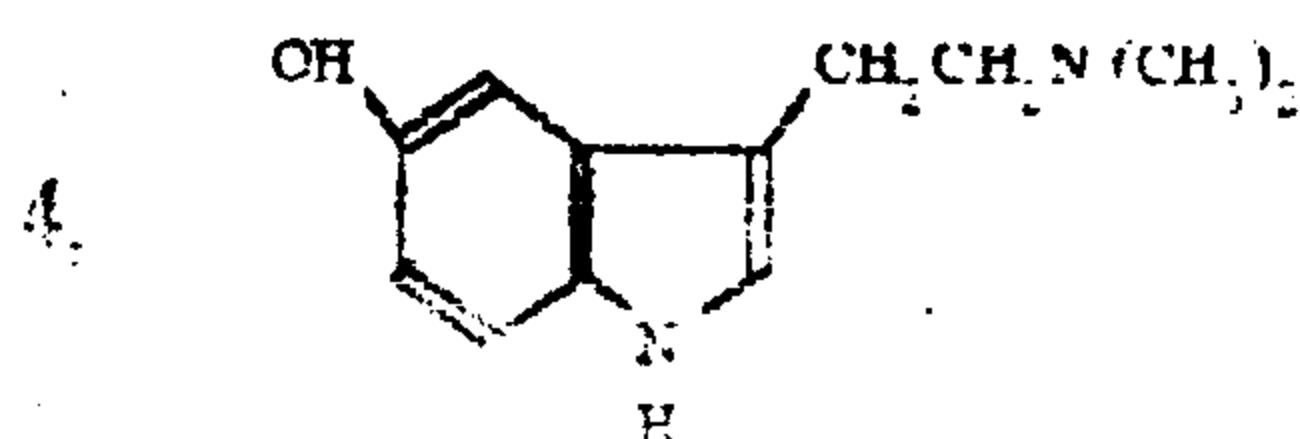
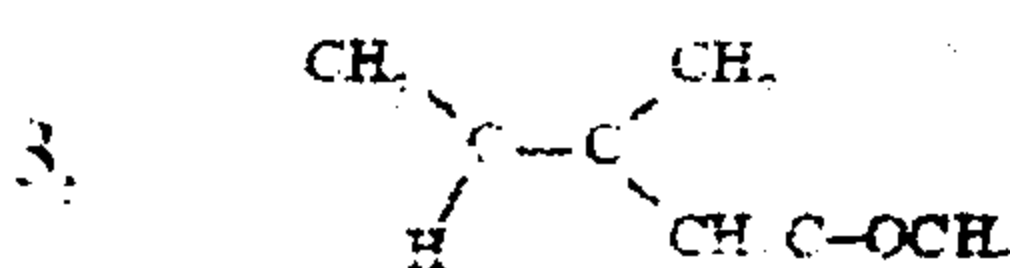
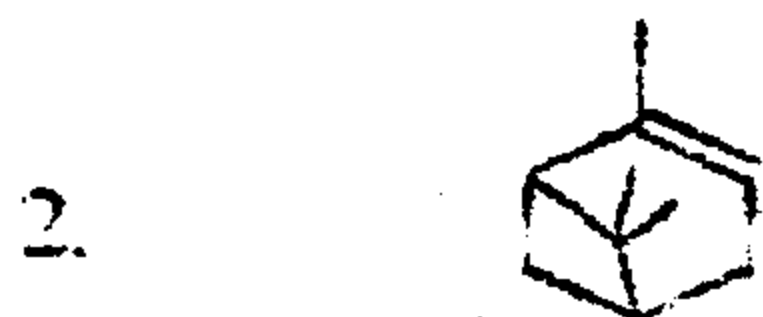
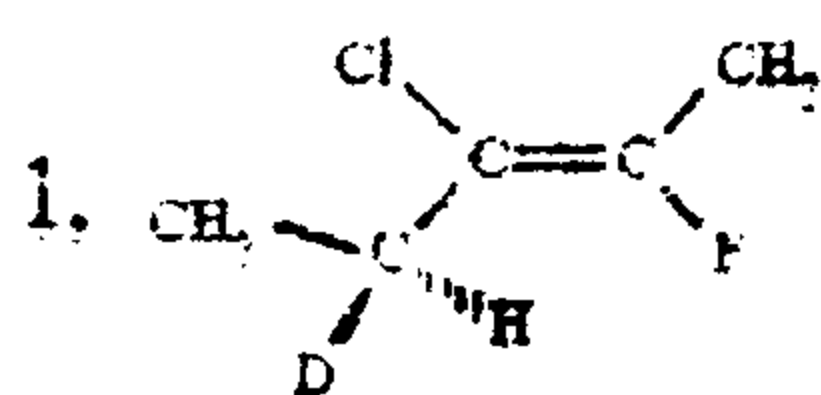
39 已知二元弱酸 H_2A 的酸度常数为 K_{a1}, K_{a2} , 并令 $\Delta \text{PH} = \text{PH}_2 - \text{PH}_1$, 试证明用 NaOH 标准溶液滴定 H_2A 至第一终点时 TE 的表达式为

$$\text{TE} = 10^{\Delta \text{PH}} = 10^{-\Delta \text{PH}} (K_{a1} + K_{a2})^{1/2}$$

有机化学

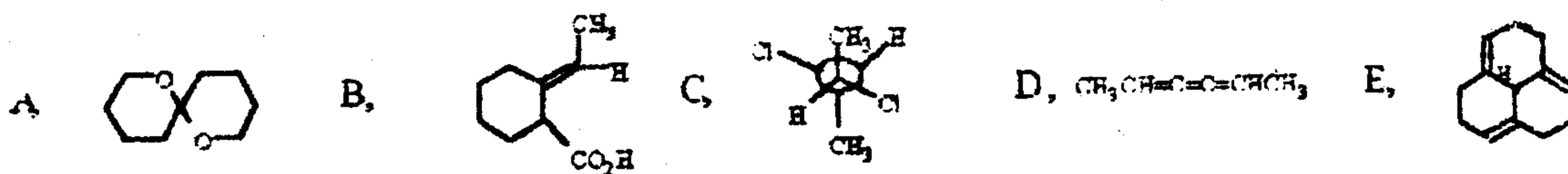
请将一二三题答案写在试题卷所留空白处, 其余题写在试卷纸上。

一 用 IUPAC 命名下列化合物或按俗名称写出结构式, 必要时用 R, S, 顺, 反或 Z, E 指明构型

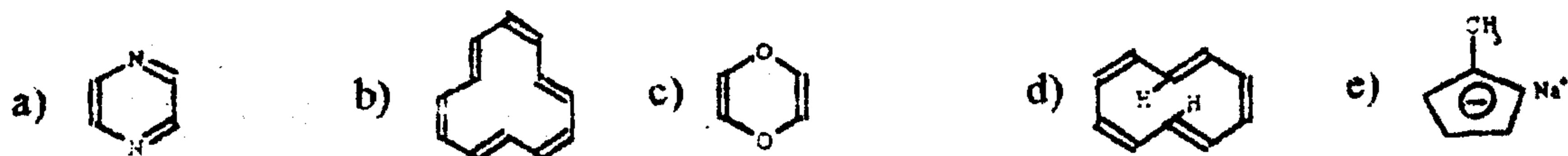


二 选择二题答案的字母代号, 填入题后的括号内

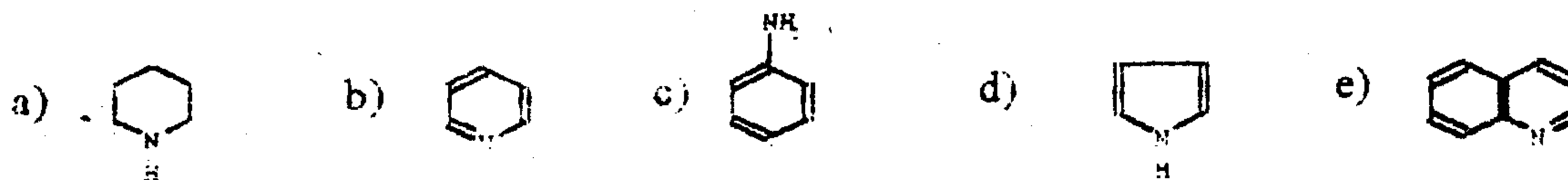
1 下列化合物中固有对称面(a)或对称中心(b)不能拆分为对映体的是



2 下列化合物中, 具有 Huckel 芳香性的是



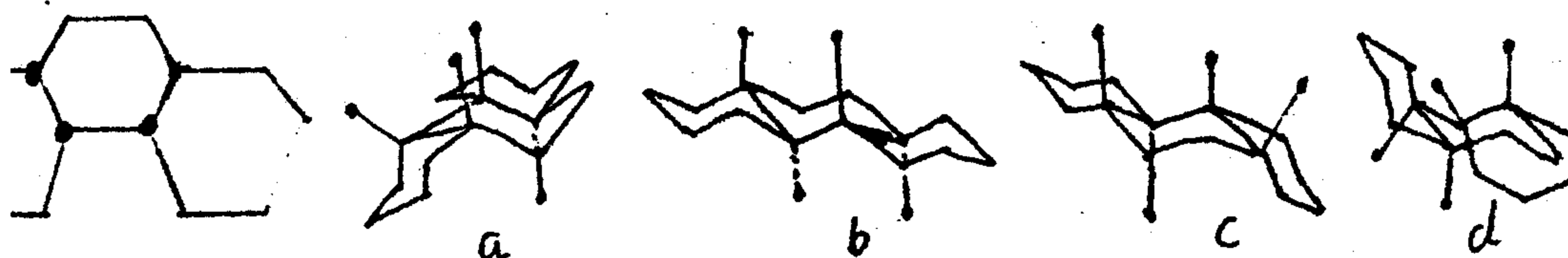
3 下列化合物中碱性自強至弱的顺序是



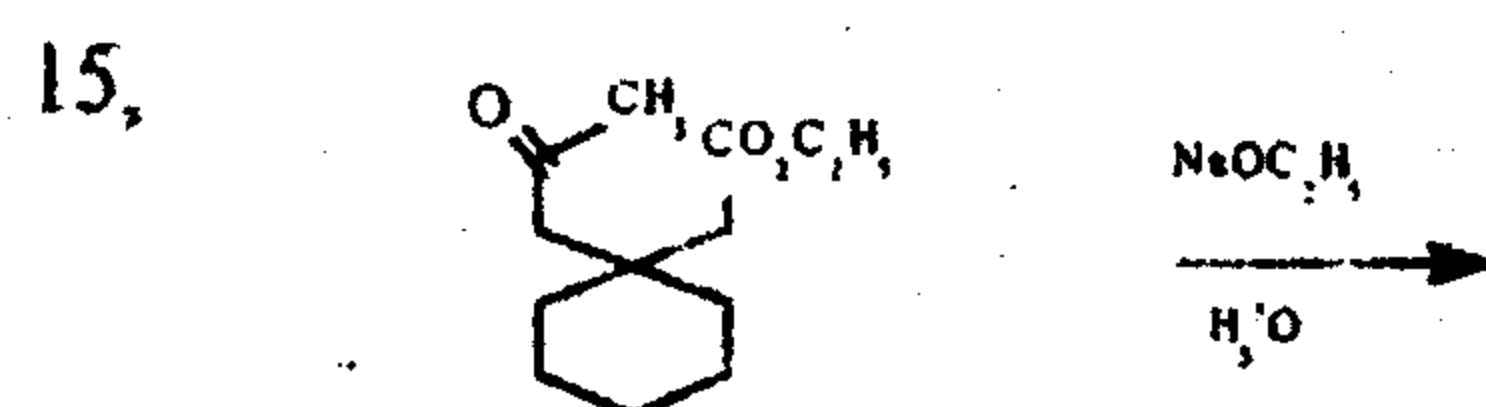
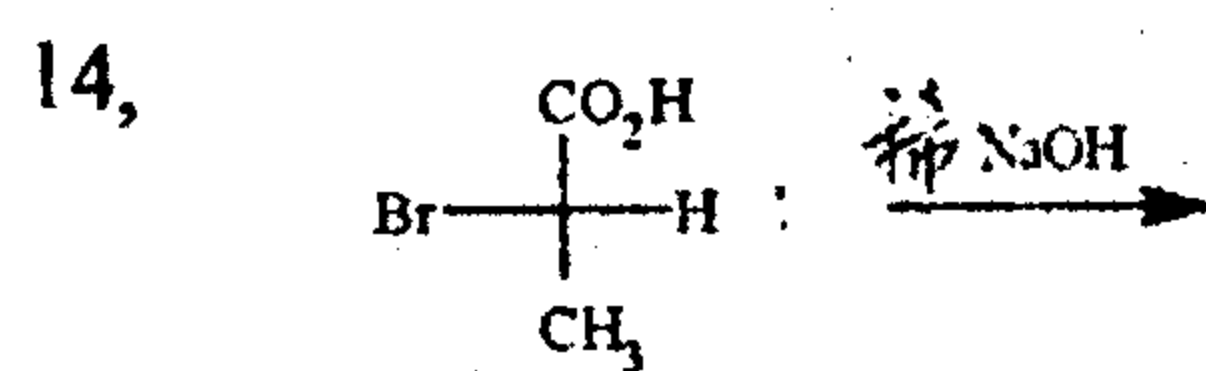
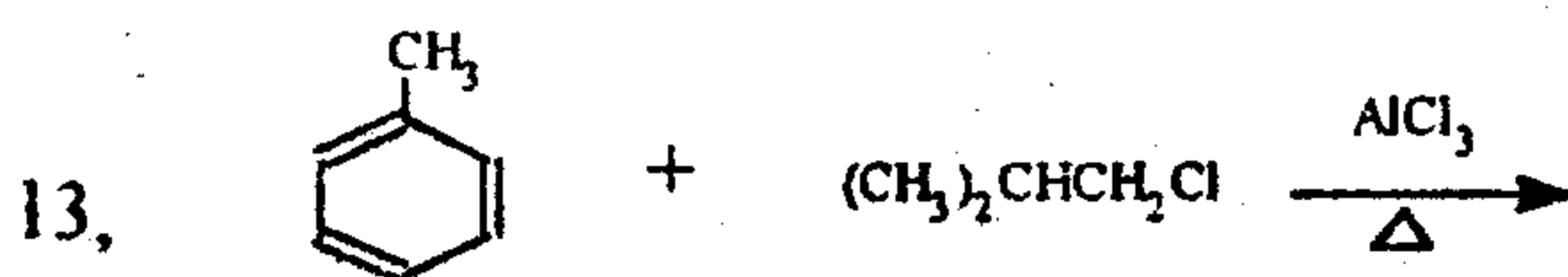
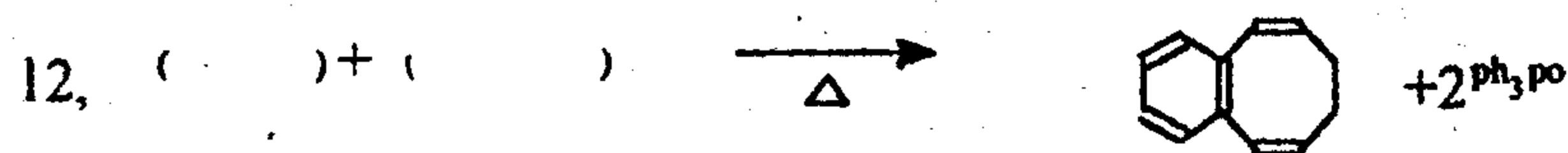
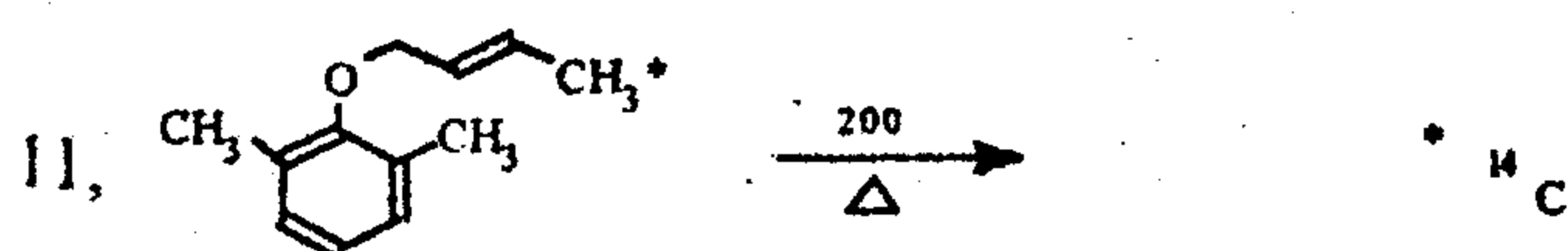
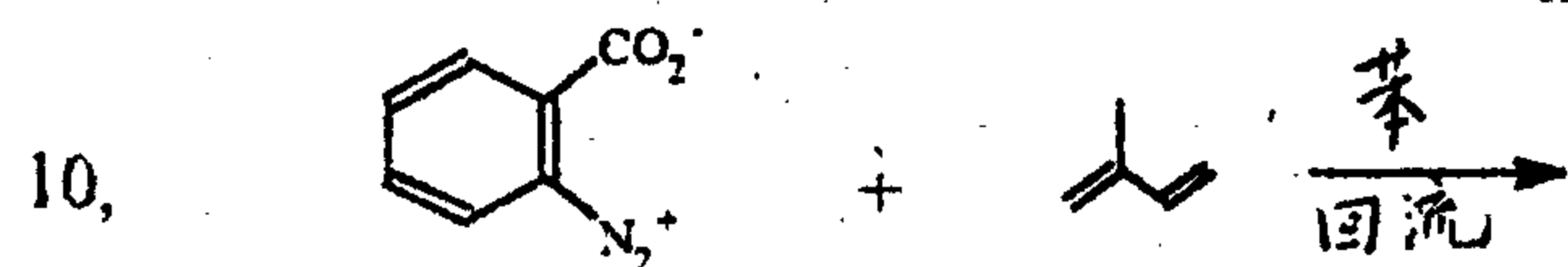
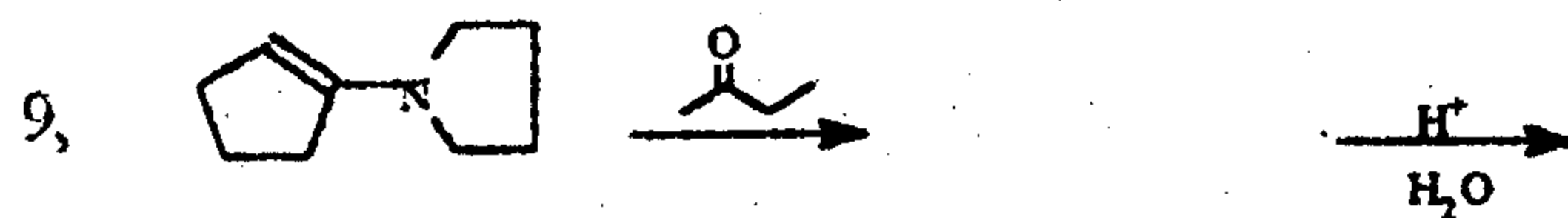
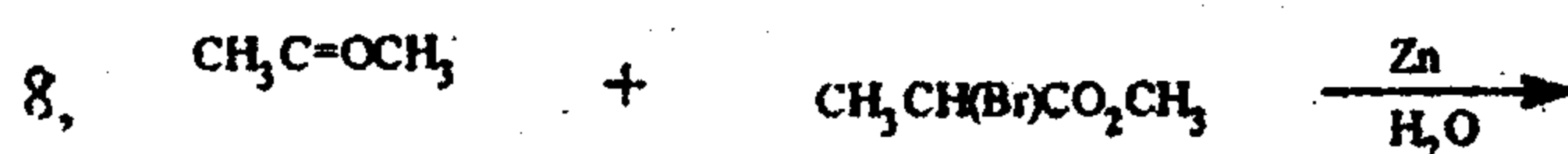
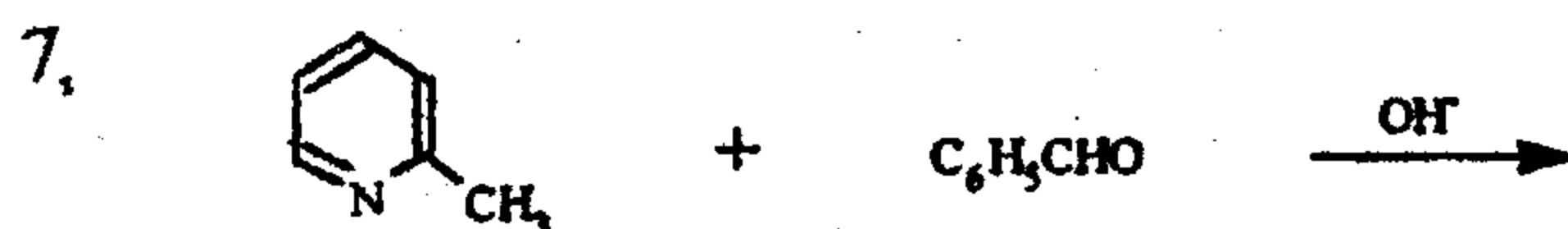
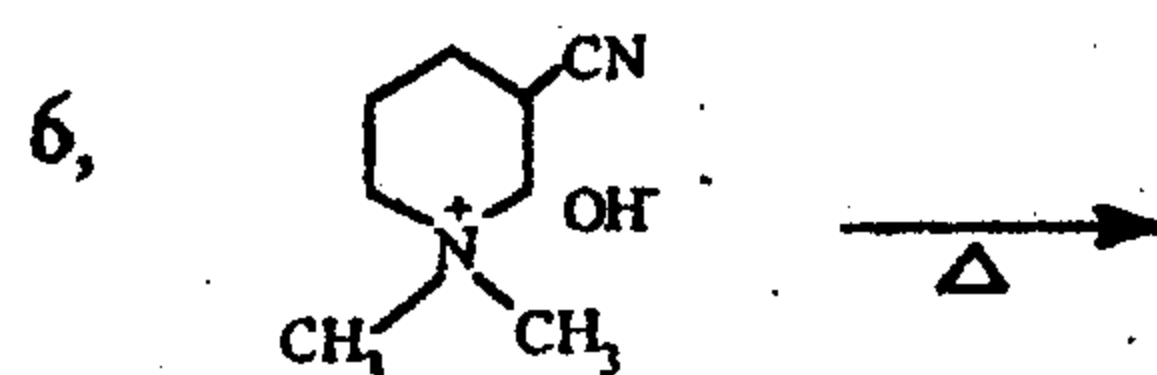
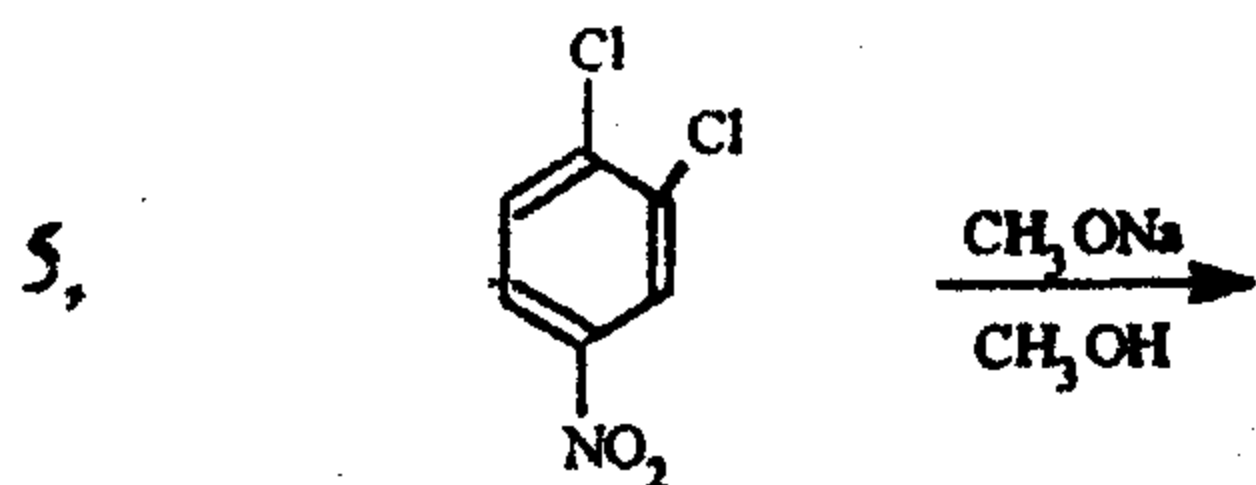
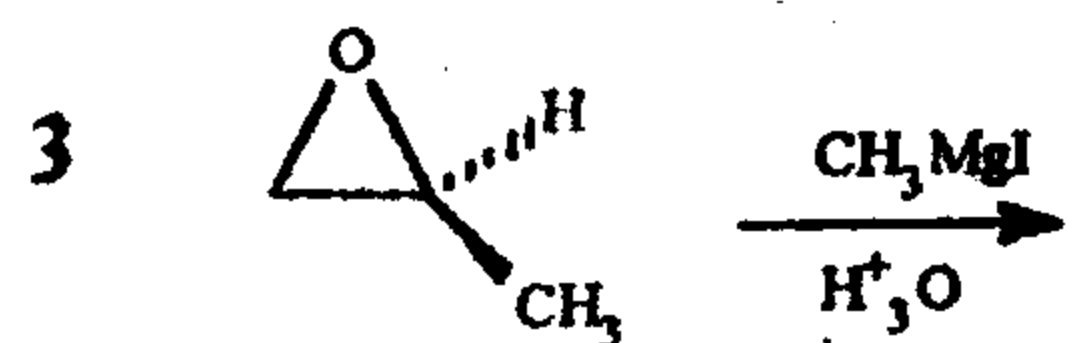
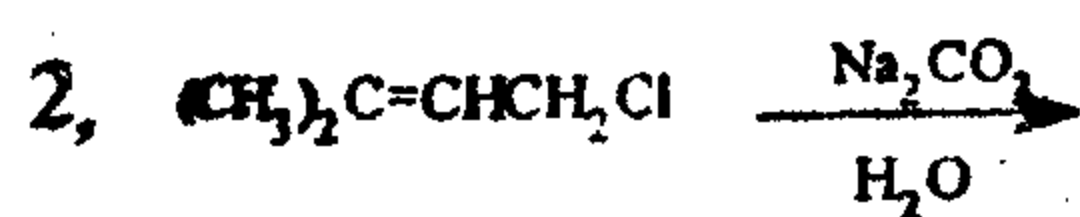
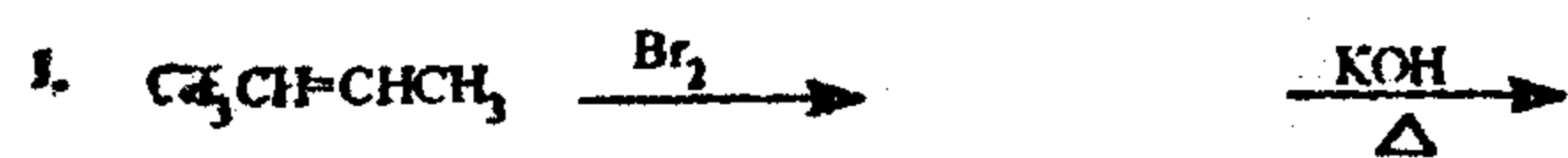
4 下列多烯烃中, 紫外光谱(UV)中, 吸收波长最长(λ_{max}) 的是



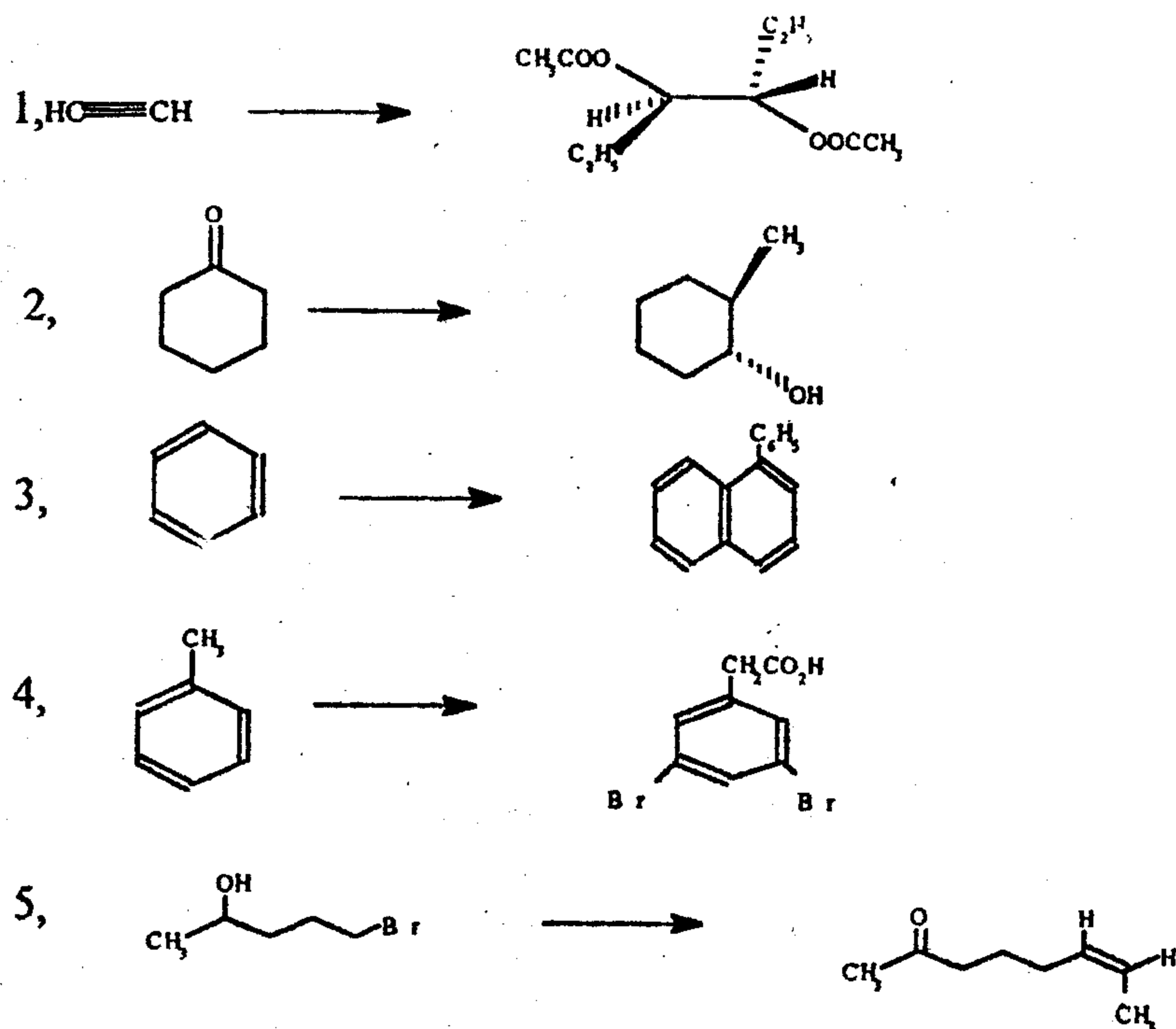
5 全萘菲的一种异构体的构型如下与其构型相符合的稳定构象是



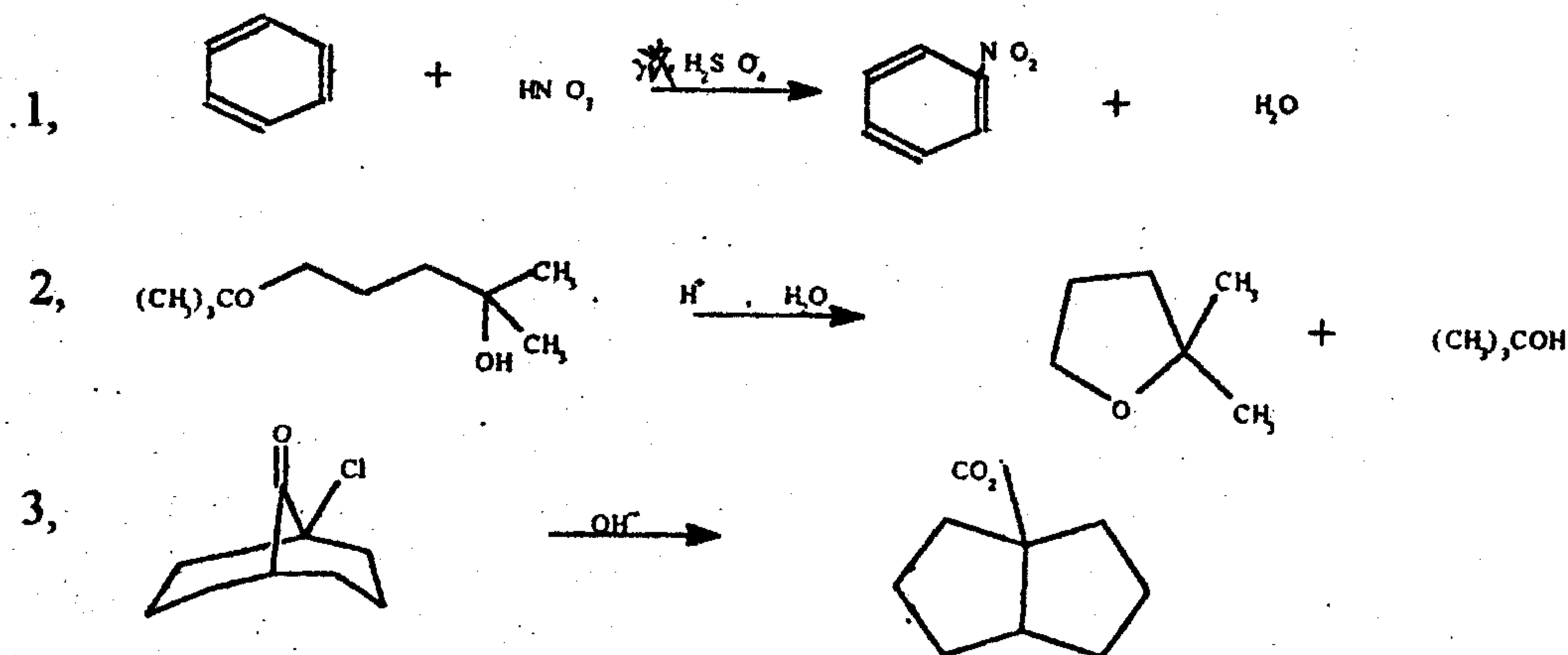
三试填上主要原料、试剂或产物(必要时表明立体构型), 完成下列反应式



四由指定原料及必要的无机和有机试剂合成下列化合物



五解释下列反应机理



六测定结构

1 有一粗心的学生将丁酸溶在乙醇中做 HVZ (赫尔-乌尔哈-泽林斯基) 反应,产物经分离后做气相色谱分析,结果表明除了其它化合物外,还生成化合物 A($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2$), A 经催化氢化,得到一个新化合物 B, B 用 LiAlH_4 还原,得到丁醇和乙醇, A 的 IR 和 ^1H NMR 数据如下

IR: $\nu(\text{cm}^{-1})$ 1750, 970, 2960, 1200, 1650, 1370, 1450

^1H NMR: δ 1.3(3H,三重峰) 1.8(3H,双重峰), 4.1(2H,四重峰)

5.7(二个四重峰), 6.7(多重峰) Ppm

试确定 A 和 B 的结构, 并对光谱数据加以解释

2, 根据 IR 和 ^1H NMR 数据确定化合物 ($\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}_2$) 的结构

IR: $\nu(\text{cm}^{-1})$ 3350 1390 1370

^1H NMR: δ 1.2(12H,单峰) 1.5(4H,单峰), 1.9(2H,单峰) Ppm

七由正丁醇制备正溴丁烷的反应如下



bp 117.3 °C

bp 101.6 °C

0.20 mol 0.24 mol

有关原子量: Na 23, S 32, Br 80

1 画出反应的装置图

2 本实验有哪些可能的付产物? 精制粗产物时, 用浓硫酸洗涤的目的何在?

3 有时粗品颜色发红, 可用饱和 NaHSO_3 溶液洗涤, 为什么?

4 用分液漏斗精制粗产物时, 正溴丁烷时而在上层, 时而在下层, 用什么简便的方法可加以判别?

5 某学生最后得到的产物是 18.2g, 试问反应的收率是多少?

6 如何用最简便的物理方法, 证明最终产物是正溴丁烷

物理化学

一 证明或推导下列各题

1 有一均匀固体物质, 如把它分成等量的两块, 并使其中一块温度为 T_1 , 另一块温度为 T_2 , $T_1 > T_2$, 现在让这两块物质接触, 证明两块物质间热量的传递为不可逆过程, (设该物质在 T_1, T_2 间的热容为常数)

2 试根据 Langmuir 单分子层吸附理论, 推导出气-固吸附等温式 $x = abP / (1 + aP)$, 并说明式子里的常数 a 和 b 的含义, 式中: x 是气体压力为 P 时固体单位表面上吸附气体的量

3 根据 Stirling 公式, $\ln N! = N \ln N - N$, 证明定位粒子体系玻尔兹曼分布的微观状态数公式为 $\ln \Omega = \ln(Q^N e^{\epsilon / kT})$, 式中: $Q = \sum g_i e^{-\epsilon_i / kT}$, $\epsilon = \sum n_i \epsilon_i$

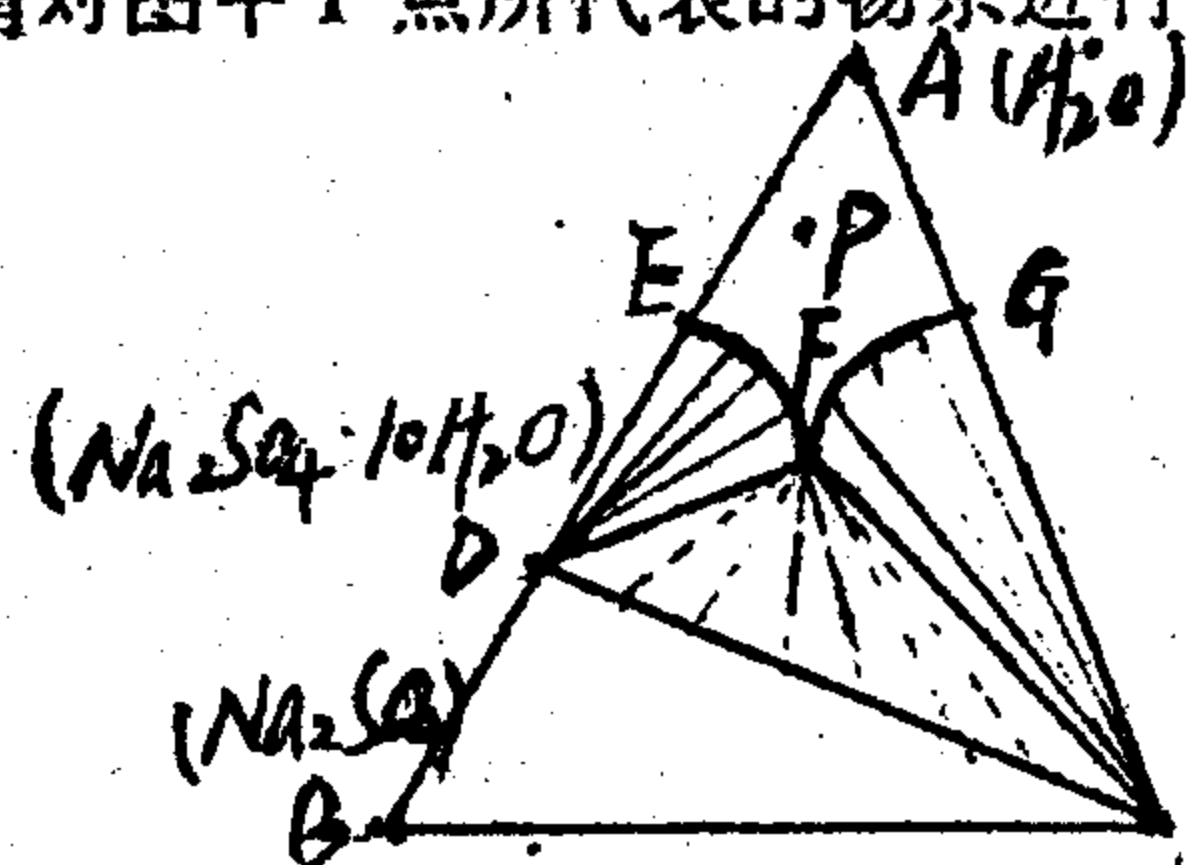
二 铅蓄电池的表达式为 $\text{Pb(s)} | \text{PbSO}_4(\text{s}) | \text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq}) | \text{PbSO}_4(\text{s}) | \text{PbO}_2(\text{s}) | \text{Pb(s)}$

两极的标准电极电势分别为 $\phi_1^0 = -0.356\text{V}$, $\phi_2^0 = 1.685\text{V}$

1 写出电池放电时的电极反应, 电池反应和电池电动势的 Nernst 公式

2 已知在 25 °C 时, H_2SO_4 浓度为 0.50mol dm^{-3} 时之溶液蒸气压为 23.2 mmHg, H_2O 的蒸气压为 23.8 mmHg, 且知 H_2SO_4 浓度为 0.50mol L^{-1} 时, $\gamma_{\pm} = 0.154$, 求此浓度下该电池的电动势

三 25 °C 时, $\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{s})$, $\text{NaCl}(\text{s})$ 和 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 的三元系相图如下, 请对图中 P 点所代表的物系进行恒温蒸以过程分析



四 在不同组成的混合物中, 测量碘生成的初始速率, 以研究下述反应的动力学:



25 °C 时的数据如下表所示

反应 序号	组成 mol dm^{-3}			初始速率 $\text{mol I}_2 / \text{dm}^3 \text{hr}$
	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	I^-	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	
1	1×10^{-3}	1×10^{-3}	1×10^{-3}	1×10^{-3}
2	2×10^{-3}	1×10^{-3}	1×10^{-3}	4×10^{-3}
3	1×10^{-3}	2×10^{-3}	2×10^{-3}	1×10^{-3}
4	2×10^{-3}	2×10^{-3}	1×10^{-3}	8×10^{-3}

各组实验溶液中最初都不含有 I_2 , 速率方程可表示为

$$d[I_2] / dt = k[Fe(CN)_6^{3-}]^\alpha [I^-]^\beta [Fe(CN)_6^{4-}]^\gamma [I_2]^\delta$$

1 请确定各物的级数 $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ 的数值, 并计算速率常数 k (提示 可采用相比法)

2 根据过渡状态理论, 由表给数据求得 25 °C 的活化自由能 $\Delta_r^\ddagger G_m^0 = 18000 \text{ cal/mol}$, 由 35 °C 的数据求得 $\Delta_r^\ddagger G_m^0 = 18200 \text{ cal/mol}$, 计算 $\Delta_r^\ddagger H_m^0$ 和 $\Delta_r^\ddagger S_m^0$.

3 假定速率方程表示式中指数 $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ 分别为 2, 2, -1, 0 推测其反应机理

五 回答下列问题

1 热力学的基本任务是什么? 它的方法和结论有何特点?

2 影响化学平衡的因素有哪些? 是否影响平衡的各种因素都必然影响平衡常数? 举例说明

3 在恒温恒压条件下光化学反应能否向吉氏自由能增加的方向进行, 为什么?

4 Langmuir - Hinshlwood 机理和 Rideal 机理适于什么为控速步骤的什么反应? 它们最本质的区别是什么

5 向一小杯沸水中滴加 $FeCl_3$ 溶液, 可制得 $Fe(OH)_3$ 溶胶, 试写出该溶胶的胶团结构, 并指出在外电场作用下胶粒向哪个电极移动

6 有人说: “由于离子迁移数与离子迁移速率(离子淌度)成正比, 所以当溶液中某种离子迁移速率一定时其迁移数也一定” 这个推论是否正确? 为什么?

六 前 1--5 小题在正确答案上打 “√” 后 6--10 小题填空

1 电子在 dz 出现的几率为

A Ψ B Ψ^2 C $\Psi^2 dz$ D $\int_0^\infty \Psi^2 dz$

2 下列哪个函数不是算符 P_x 本征函数

A, $\sin X \cos X$ B, $\sin X$ C, e^{-X} D, e^X

3 具有顺磁性的分子是

A, B_2 B, CO C, H_2 D, F_2

4 光谱项 3P 在外磁场中分裂为几个能级

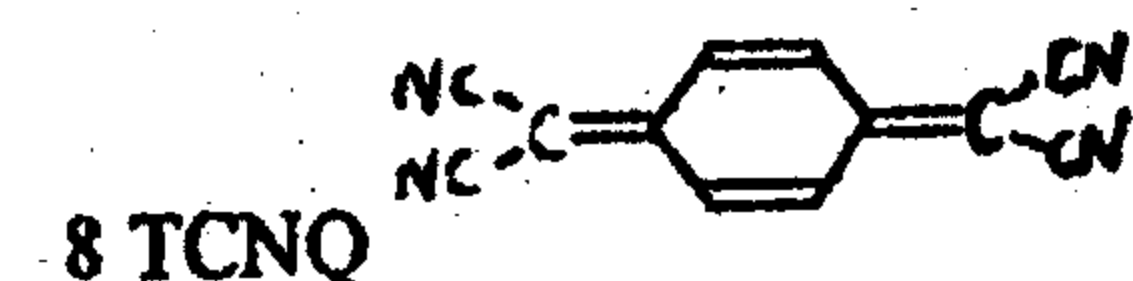
A, 3 B, 6 C, 8 D, 9

5 下列原子中哪个没有核磁共振谱

A, N_7^{14} B, C_6^{13} C, S_{16}^{32} D, B_5^{10}

6 丙二烯分子 $H_2C=C=CH_2$ 属于_____点群

7 规定射线在晶体上的衍射方向的布拉格方程为_____, 各项的含义分别为_____.



是制造有机半导体的重要原料, 原因是_____.

9 烯烃加氢反应, 从热力学上看是一个放热反应, 但在没有催化剂存在的情况下很难进行反应, 原因是_____.

10 $CsCl$ 晶体属于立方晶系, 它给出的衍射强度是, 当 $h+k+l$ 为偶数时都很强, 而当 $h+k+l$ 为奇数时都很弱, 原因是_____.

七 对已三烯分子的 π 电子, (1) 看作一维势箱中的粒子, 试写出 述电子运动的薛定谔方程和波函数, (2) 用简单分子轨道理论(HMO)处理, 写出久期行列式, 画出电能级示意图

八 已知金刚石为立方晶系, $a = 3.56 \text{ \AA}$, $Z = 8$, 求 (A) 晶体所属点阵型式, (B) 写出晶胞中原子的分数坐标, (C) 计算 $C-C$ 键键长