

兰州大学一九九五年招收攻读硕士学位研究生考试试题

无机化学

一. 填空

1. 氢原子光谱在可见光和紫外光区的谱线分别称为_____和_____线系, 其中可见光区线系中波长最长的那条线称为_____, 按照波尔学说, 它是电子由 $n=$ _____跃迁至 $n=$ _____而产生的; 硫原子最后填加的那个电子的四个量子数分别是_____.
2. 碳、氮、氧、硅原子中第一电离能最大的是_____, 最小的是_____; 氧、硫、硒、碲、钼原子中第一电子亲和能最大的是_____, 最小的是_____.
3. 铁系、铂系、镧系金属中, 各系最活泼的金属分别是_____, _____和_____. 三者的外围电子组态又分别依次为_____, _____, _____.
4. 金属 K 为立方体心晶体, 其单位晶胞中所含的粒子数为_____, NaCl 晶体为立方面心, 其单元晶胞中总粒子数为_____, NaCl 晶体中, Na^+ 和 Cl^- 和离子最外层电子所感受的有效核电荷分别等于 $Z^*_{\text{Na}^+}=$ _____和 $Z^*_{\text{Cl}^-}=$ _____.
5. 温度升高同样度数, 活化能(E_a)较大的反应其速度增加的倍数比 E_a 值小的要_____; 通常条件下, 同一温度时, E_a 小的反应比 E_a 大的反应速度要_____.
6. $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ 、 $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$ 、 $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_2$ 各 10 克, CaCl_2 5 克分别溶于 1000 克水中, 其凝固点最高的是_____, 溶液蒸汽压最大的是_____. (原子量 $\text{Ca}=40$, $\text{Cl}=35.5$, $\text{C}=12$)
7. 50ml $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaHCO_3 溶液 H_2CO_3 的 $K_{a1}=4.2 \times 10^{-7}$, $K_{a2}=5.6 \times 10^{-11}$ 的 $[\text{H}^+]=$ _____; 水解常数(K_h)= $_____$, $\text{pH}=$ _____, 溶液中 $[\text{CO}_3^{2-}]=$ _____.
8. 下列分子或离子: XeF_2 , PtCl_4^{2-} 它们中心原子采用的杂化轨道类型依次为_____, _____, _____, 其分子或离子空间构型依次为_____, _____, _____.
9. 下列双原子分子或离子: Li_2 , Be_2 , B_2 , NO^+ , HF , F_2 , CO^+ 最稳定的是_____, 最不稳定的的是_____. 具有顺磁性的是_____, 和_____.
10. B_3H_9 , $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Cl}_2]$ 的价电子总数(NVE)依次等于_____, _____, _____, 它们的平面结构图分别示意为_____, _____, _____.

二. 选择题(10 分) (各组若不只有一个正确答案请将其全部选出否则不计分)

1. 下列哪种物质的沸点最低

- A. AsH_3 B. PH_3 C. NH_3 D. SbH_3

2. 下列各酸中哪一个属于二元酸

- A. H_3PO_3 B. H_3PO_2 C. H_3BO_3 D. $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$

3. 下列哪些卤化物不能作为路易斯酸

- A. SnCl_4 B. SbCl_5 C. CCl_4 D. BF_3

4. 测得人体血液的冰点降低值 ΔT_f 是 0.56 则在体温 37°C 时渗透压为

- A. 1775097 B. 387.98 C. 775.97 D. 193.99

5. 某金属离子在八面体强场时晶体场稳定化能(CFSE)为 $-16Dq + P$ (成对能); 而在八面体弱场时的晶体场稳定化能为 $-16Dq$, 该中心金属离子的 d 电子数是

- A. 4 B. 6 C. 5 D. 8

6. 某金属离子在八面体强场时的磁矩为 1.73 尔磁子而在八面体弱场时为 3.87 波尔磁子该金属离子是

- A. Co(III) B. Co(II) C. Mn(II) D. Fe(II)

下列化学式的配合物中没有旋光异构体的是

- A, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Br}_2]$ B, $[\text{Co}(\text{Cl})_2(\text{en})_2]$ C, $[\text{Co}(\text{NH}_3)(\text{Br})(\text{en})_2]^+$ D, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}]^+$

8 系收缩的后果之一是

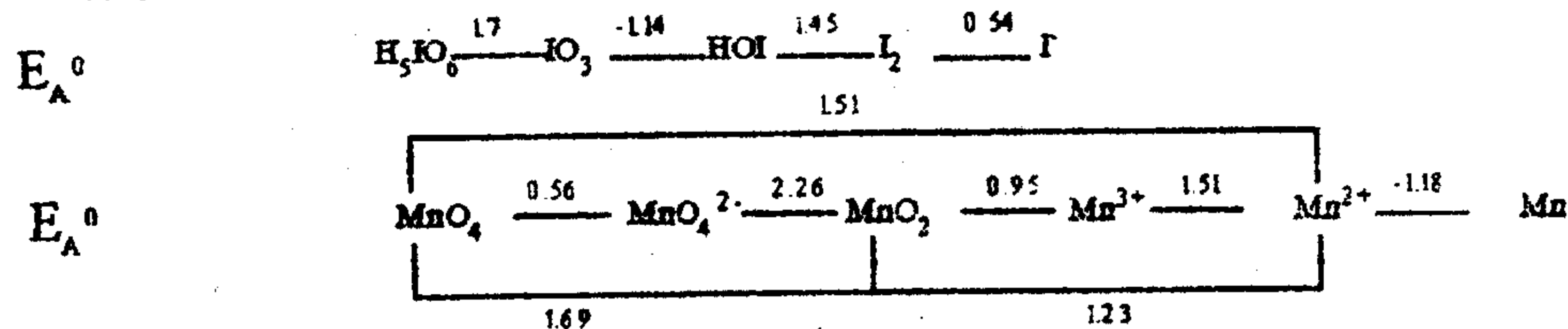
A, Ti, Zr, Hf 三者半径相近, 性质相似 B, Zr 与 Hf, Nb 与 Ta 半径相近, 性质相似

C, La 系元素彼此半径相差很小, 性质相似 D, 稀土元素的半径彼此相近, 性质相似

9 在 300K 和 1atm 下, 下列反应达到平衡: $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$, 若此反应的 $\Delta G^\circ = 4.47(\text{KJmol}^{-1})$ 则 N_2O_4 的离解度为

- A, 25% B, 20% C, 30% D, 45%

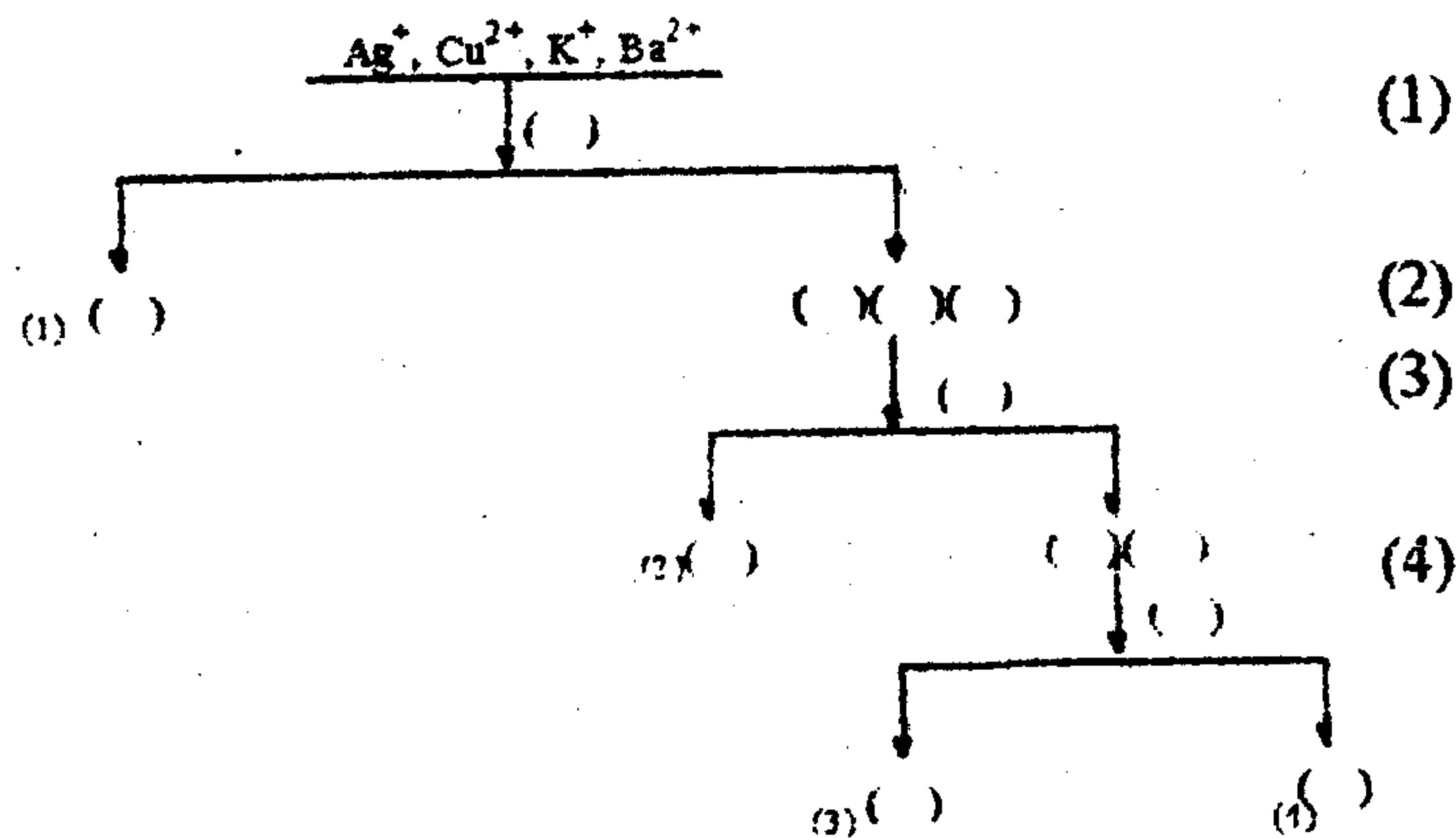
10 有下面两个电势图



可推断出 KMnO_4 与过量的 HI 溶液反应时 HI 的氧化产物是

- A, HIOI B, I_2 或 I_3^- C, IO_3^- D, H_5IO_6

三 分离下列离子并分条写出分离物种的鉴定方法



四完成并配平下列实验的反应方程式按要求注明实验现象

1 SO_2 通入酸化的铬酸钡悬浮液中

2 请用金矿砂氰化钠锌条作基本原料写出土法炼金的反应方程式

3 有一瓶白色固体它可能含有 $\text{SnCl}_2, \text{SnCl}_4$ (结晶水合物), $\text{PbCl}_2, \text{PbSO}_4$ 等化合物. 从下列实验现象判断哪几种物质确实存在哪种物质肯定不存在 并用反应方程式表示所发生的各种实验现象

(1) 加水生成悬浊液 A 和不溶固体 B

(2) 在悬浊液 A 中加入少量浓盐酸则澄清滴加碘淀粉溶液可以褪色

(3) 固体 B 易溶于浓盐酸通 H_2S 得黑色沉淀沉淀与过氧化氢作用转变为白色

故确实存在的有 肯定不存在的是

4 二氯化钴溶液中加入氢氧化钠先生成兰色沉淀后转变为粉代色沉淀又逐渐变为棕色沉淀加入浓盐酸 沉淀溶解写出有关的反应方程式

五计算 算题(12分)请从中任选两小题

1 制备 100 毫升 PH=4.63 的 NH_4Cl 溶液需 NH_4Cl 多少克

($M_{\text{NH}_4\text{Cl}}=53.49, K_{\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}}=1.8 \times 10^{-5}$)

2 已知 $\text{Cu}^{2+} + \text{Cl}^- + e \rightleftharpoons \text{CuCl(s)} \quad E_{\text{Cu}^{2+}/\text{CuCl}}^0 = +0.54(\text{V}) \quad E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = +0.34(\text{V}) \quad E_{\text{Cu}^+/\text{Cu}}^0 = +0.52(\text{V})$

计算 $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^0 \quad K_{\text{sp,CuCl}}$

3 设 1 升溶液中含有 0.05 摩尔 AgCl 沉淀, 试计算要溶解此全部 AgCl , 所需 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 的浓度为多少(6分)($K_{\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+}=1.6 \times 10^7 \quad K_{\text{sp,AgCl}}=1.7 \times 10^{-10}$)

六下列各题中分别有一个或两个答案是正确的请将正确答案的编号填在题后的括号中(每题 1.5 分共 9 分)

1 在硫化氢系统分组中, Mg^{2+} 属于

A, 易溶组 B, 硫化铵组 C, 碳酸铵组 D, 与 NH_4^+ 同组

2 称取结晶状态纯一元弱酸 HA 0.4892 克溶于适量水中, 以 $0.1000\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 溶液滴定滴定过程中得到如下数据

NaOH(ml):	0.00	21.42	42.84(化学计量点)
PH :	2.65	4.70	8.43

由上述数据可知与该一元弱酸 K_a 最接近的数值为

A, 4.0×10^{-5} B, 2.0×10^{-5} C, 1.0×10^{-6} D, 1.5×10^{-5}

3 在滴定分析中滴定管的读数误差通常为 $\pm 0.02\text{ml}$, 分析天平称量一次的绝对误差通常为 $\pm 0.1\text{mg}$, 为了使分析结果的相对误差小于 0.1% 则消耗滴定剂的最小体积 (ml) 和所需称量样品的最小质量(g) 应为

A, 20, 0.10 B, 10, 0.10 C, 20, 0.20 D, 10, 0.20

4 下列关于显色反应叙述正确的是

A, 显色反应一定是络合反应 B, 有色络合物的稳定常数应足够大
C, $\Delta\lambda = |\lambda_{\text{max}}^{\text{MR}} - \lambda_{\text{max}}^{\text{R}}|$ 应大于 60nm; D, ϵ 越大越有利于微量组分的测定

5 定性分析中为了检查所用试剂与蒸馏水中是否含有待鉴定的离子应采用

A, 空白试验 B, 对照试验 C, 空白试验和对照试验 D, 空白试验事对照试验

6 用沉淀重量法测铬, 所得到的称量形式为 BaCrO_4 , 若以 Cr_2O_3 的百分含量表示测定结果, 则换算因数 F 的表达式为

A, $\text{Cr}_2\text{O}_3 / \text{BaCrO}_4$ B, $4\text{Cr}_2\text{O}_3 / 3\text{BaCrO}_4$ C, $\text{Cr}_2\text{O}_3 / 2\text{BaCrO}_4$ D, $2\text{Cr}_2\text{O}_3 / \text{BaCrO}_4$

七 填空(每空 0.5 分共 9 分)

1 定量化学分析中除沉淀分离法外常用的分离法还有_____和_____ (任填二种)

2 判断可疑值取舍的方法通常有_____和_____.

3 分析化学中选择缓冲溶液的原则是 a_____ b_____ c_____.

4 金属离子指示剂除了具备显络合物(MI_n)与指示剂(I_n)的颜色应显著不同这一条件外还必须具备_____三个条件

5 常用的氧化还原滴定方法分别为_____.

6 比色和分光光度法除了灵敏度高这一特点外还具有_____等特点

八 计算和证明题

1 欲用间接碘量法测定铜矿石中的铜, 若用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液的浓度为 $0.1000\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 欲

从滴定管上直接读得 % Cu, 问应称铜矿石样品多少克? (Cu 原子量为 63.55)(7 分)

2 设在某一特定波长(nm)和光程下(cm), 浓度为 $C \text{ mol L}^{-1}$ 的一元弱酸 HB 全部以 HB 型体存在时的吸光度为 A_{HB} , 全部以 B^- 型体存在时的吸光度为 A_{B^-} , 在 $PH=PKa \pm 1$ 范围内某一 PH 时的吸光度为 A, 试证明 HA 的酸度常数 Ka 与 PH 之间的关系为

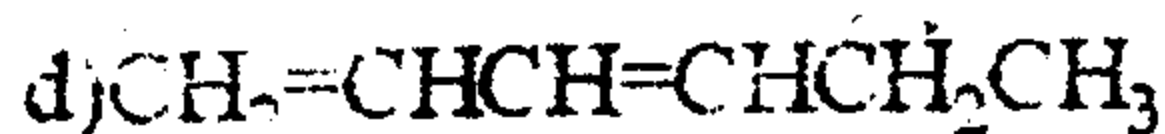
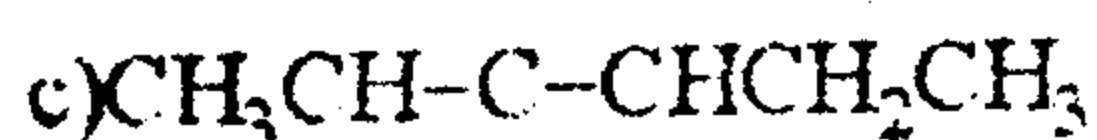
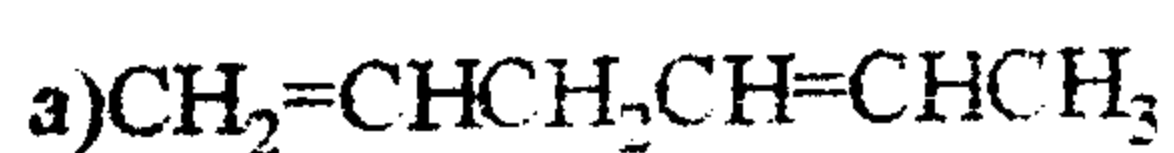
$$PKa = PH + \lg(A_{B^-} - A) / (A - A_{HB})$$

3 一样品仅含 NaOH 和 $NaCO_3$, 一份重 0.3720 克试样, 需 40.00ml $0.1500 \text{ mol L}^{-1}$ HCl 溶液滴定达到酚酞变色点, 那么以甲基橙为指示剂时还需加入多少毫升 $0.1500 \text{ mol L}^{-1}$ 溶液, 才可达甲基橙的变色点? 并计算样品中 NaOH 与 $NaCO_3$ 百分量 (NaOH 和 $NaCO_3$ 的式量分别为 40.40 和 106.0)(8 分)

有机化学

一选择正确答案的字母代号或代号顺序 填入题后的括号内有些题目解答不止一种

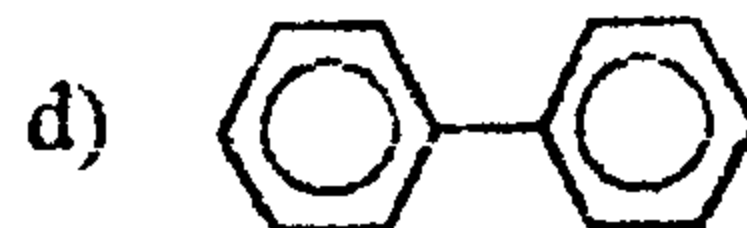
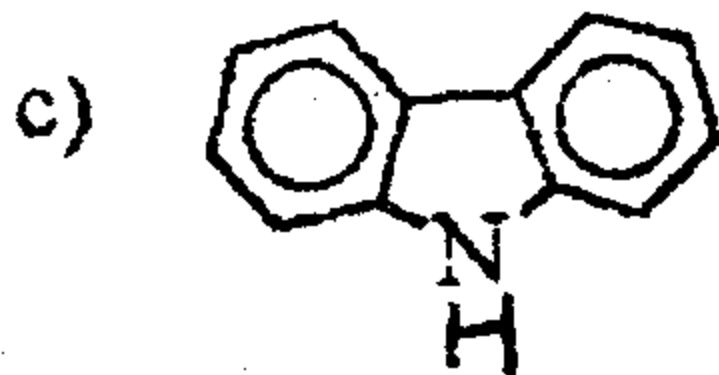
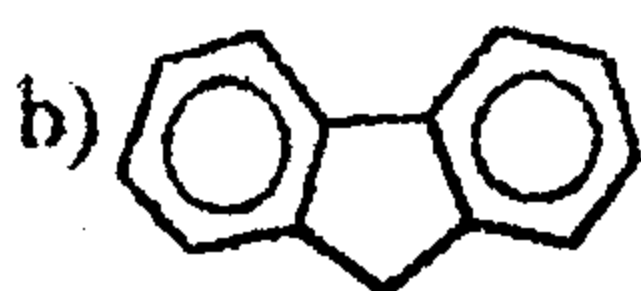
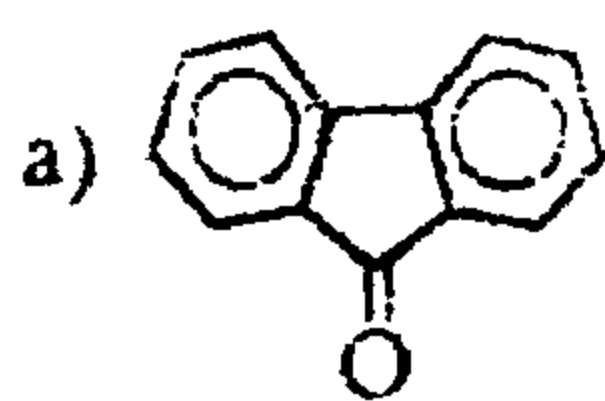
1 下列一组化合物氢化热 自高至低的顺序是



2 分子式为 C_6H_8 的分子内含有三元环 其可能的异构体(包括构造和构型异构)的数目为

- a) 3 b) 4 c) 5 d) 6

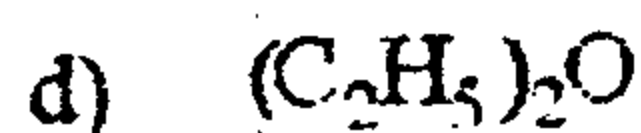
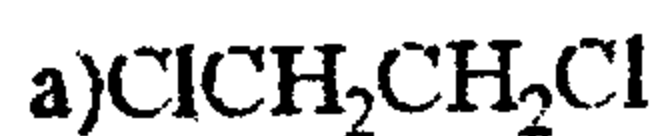
3 下列一组化合物硝化反应速率自大至小的顺序是



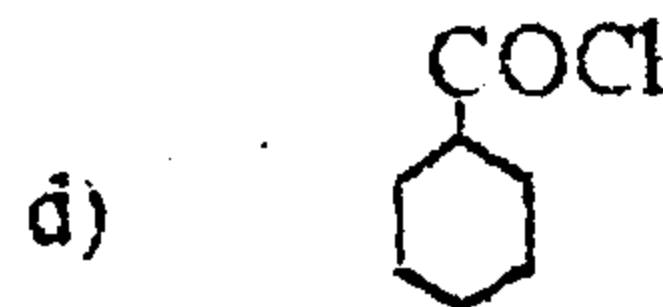
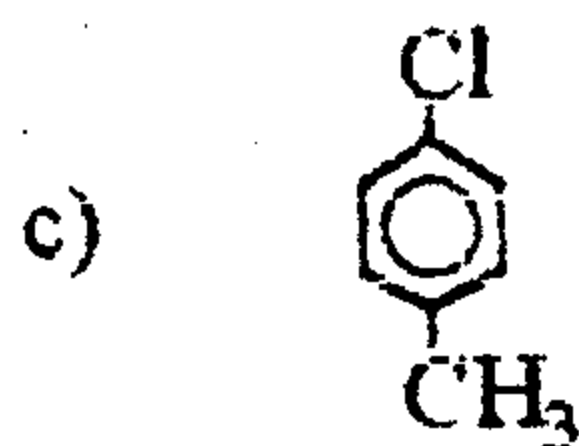
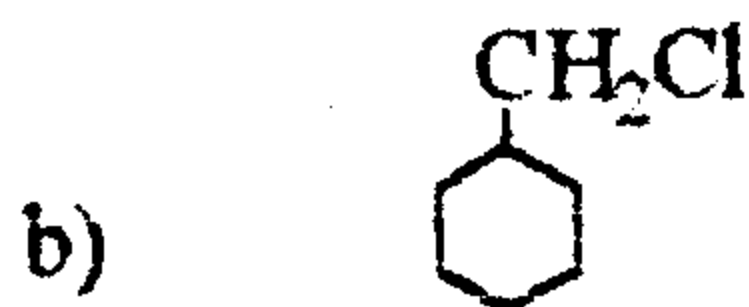
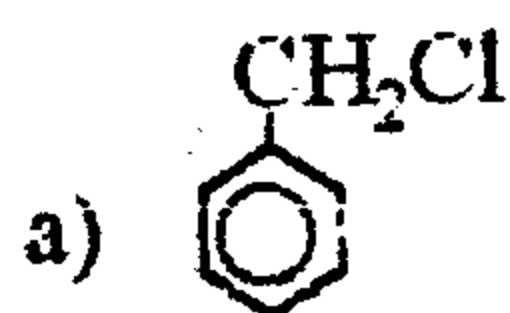
4 下列一组化合物 按亲核性自大至小的顺序是



5 下列一组化合物偶极矩 为零的是



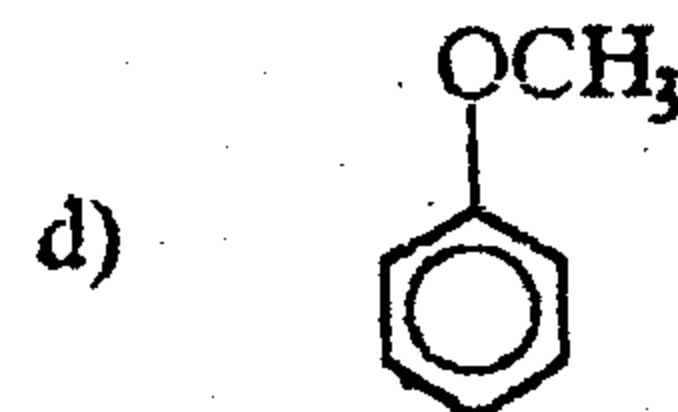
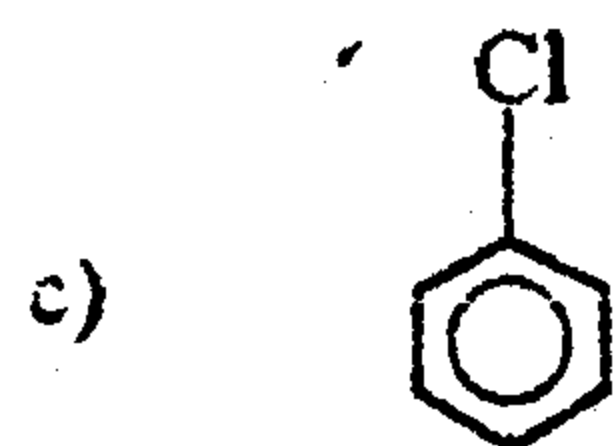
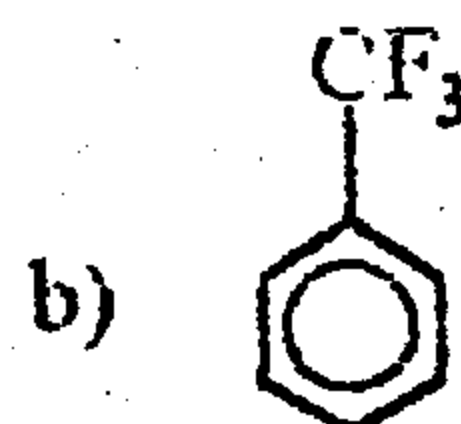
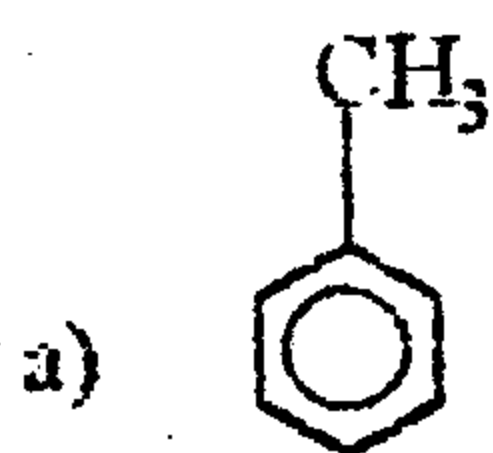
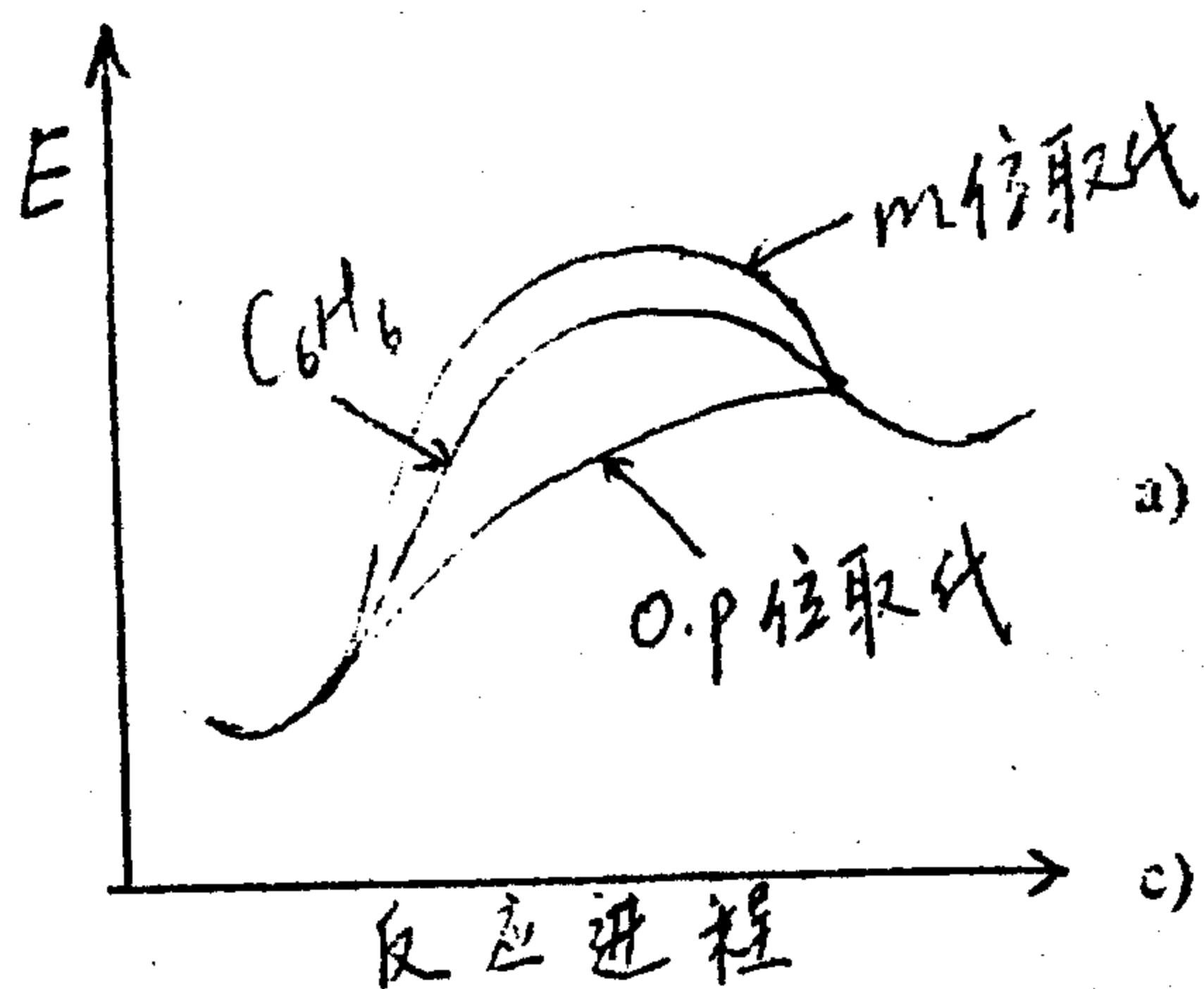
6 下列一组化合物 水解反应速率自大至小的顺序是



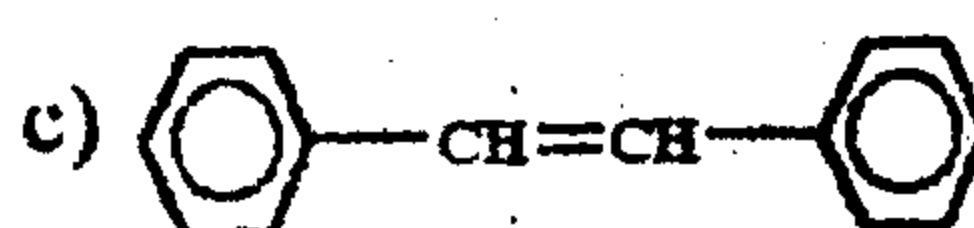
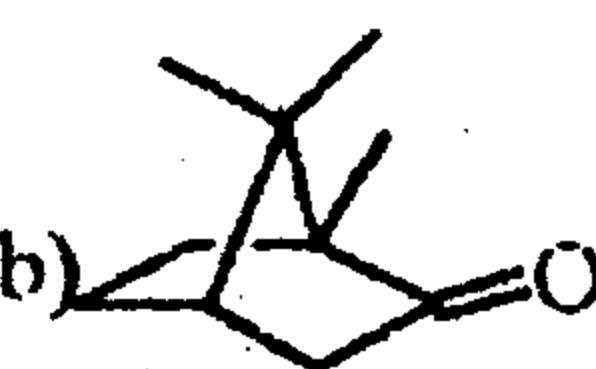
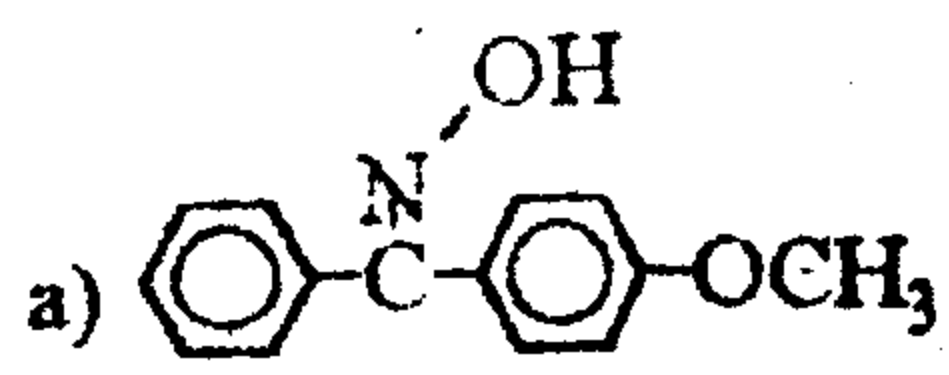
7 下列一组化合物烯醇化倾向自大至小的顺序是



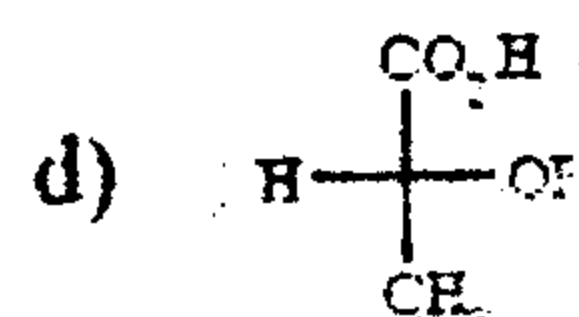
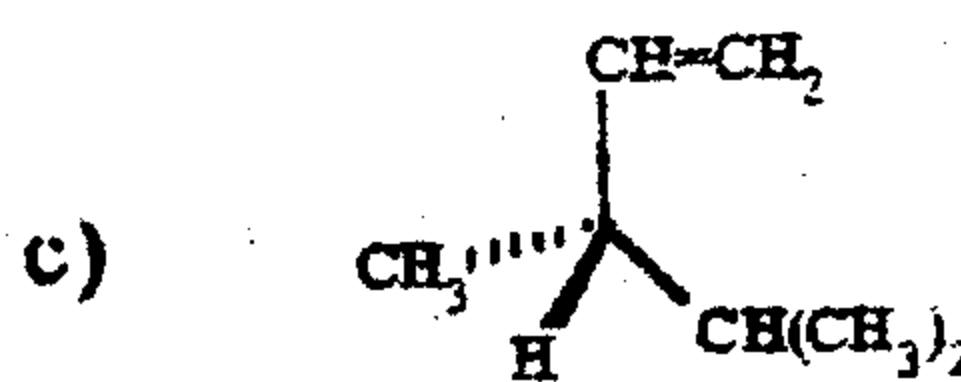
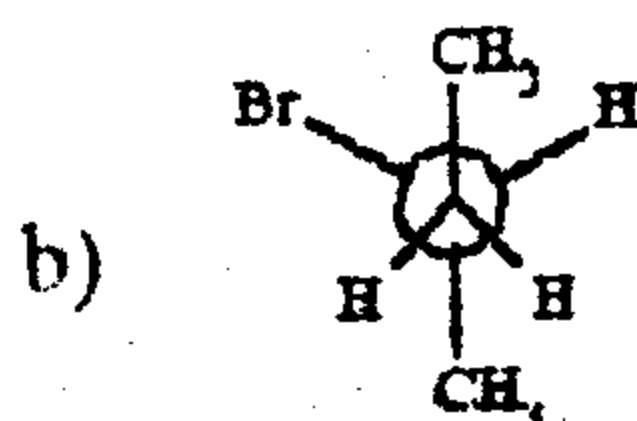
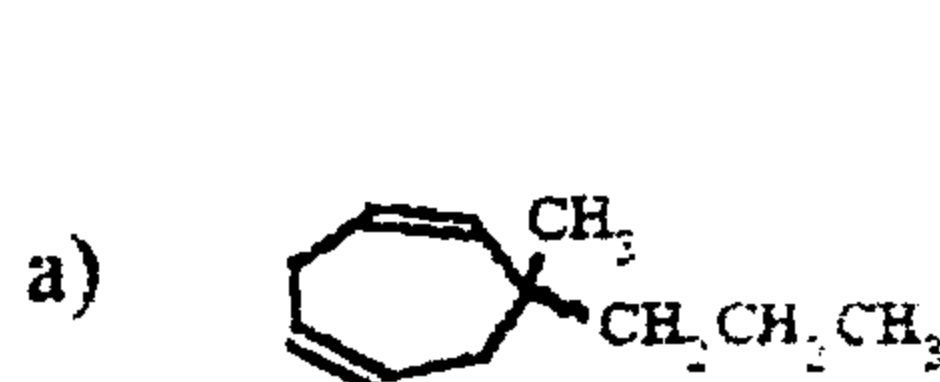
8 下列一组化合物 硝化反应能线图与下图相符合的是



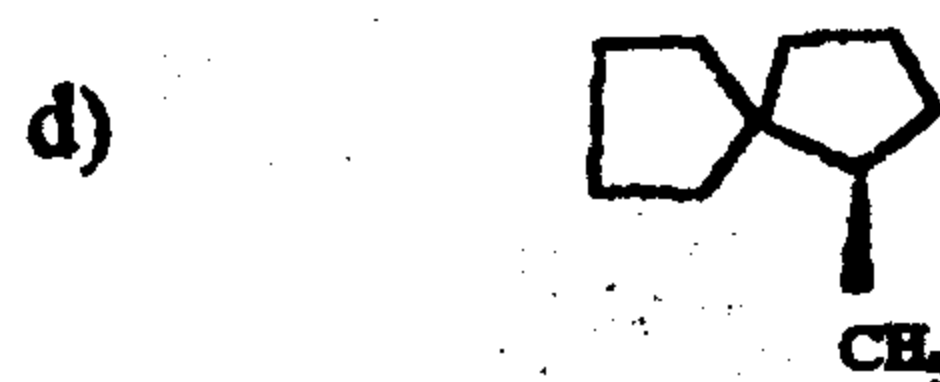
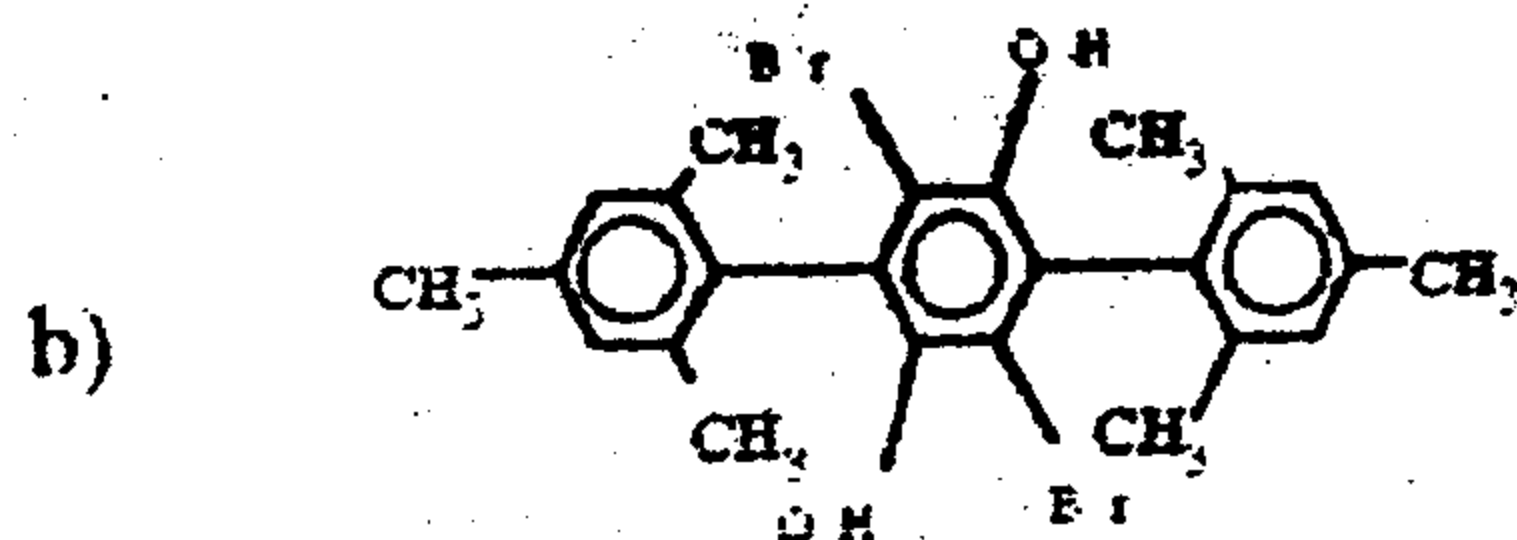
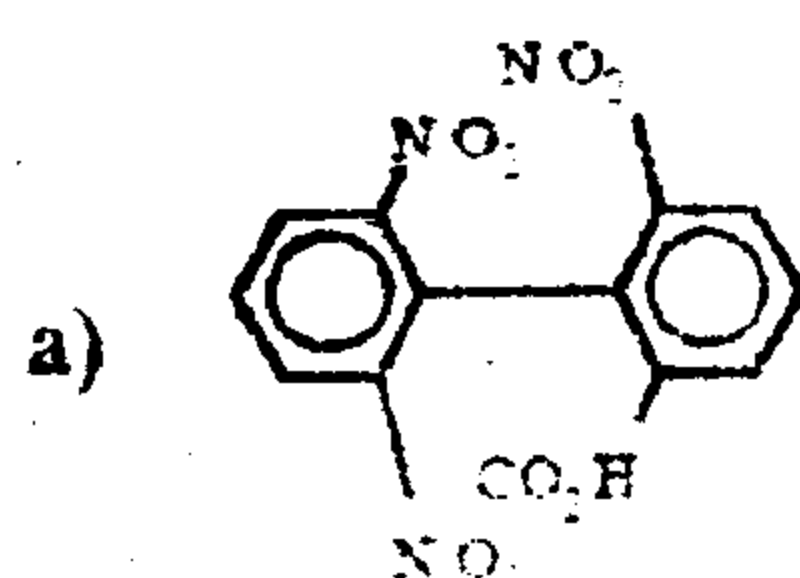
9 下列一组化合物中无顺反异构体的是



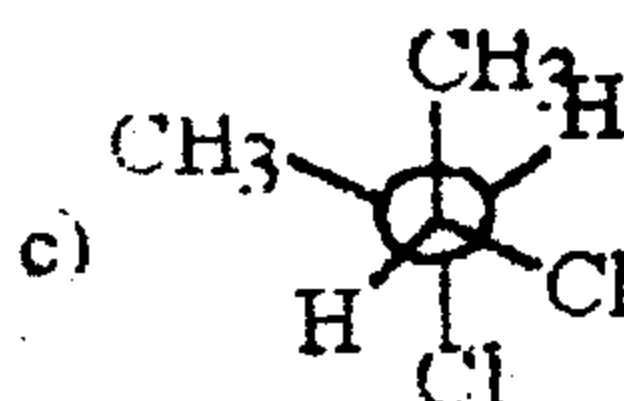
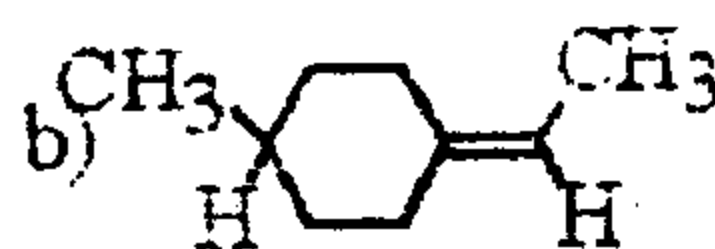
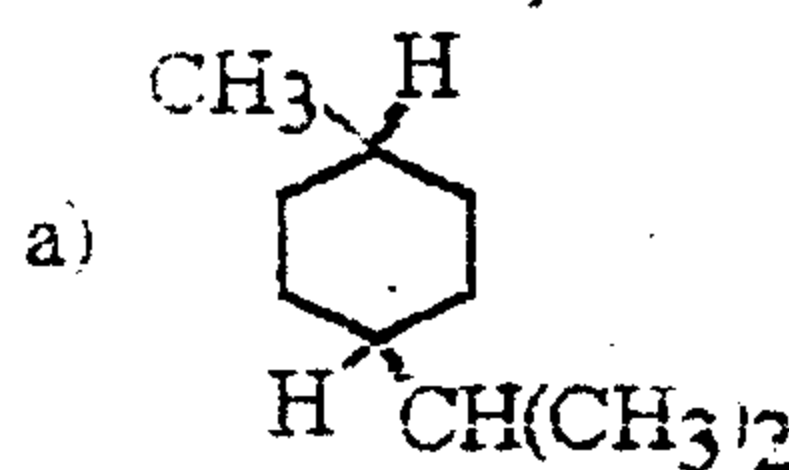
10 下列一组化合物不对称碳原子构型为 的是



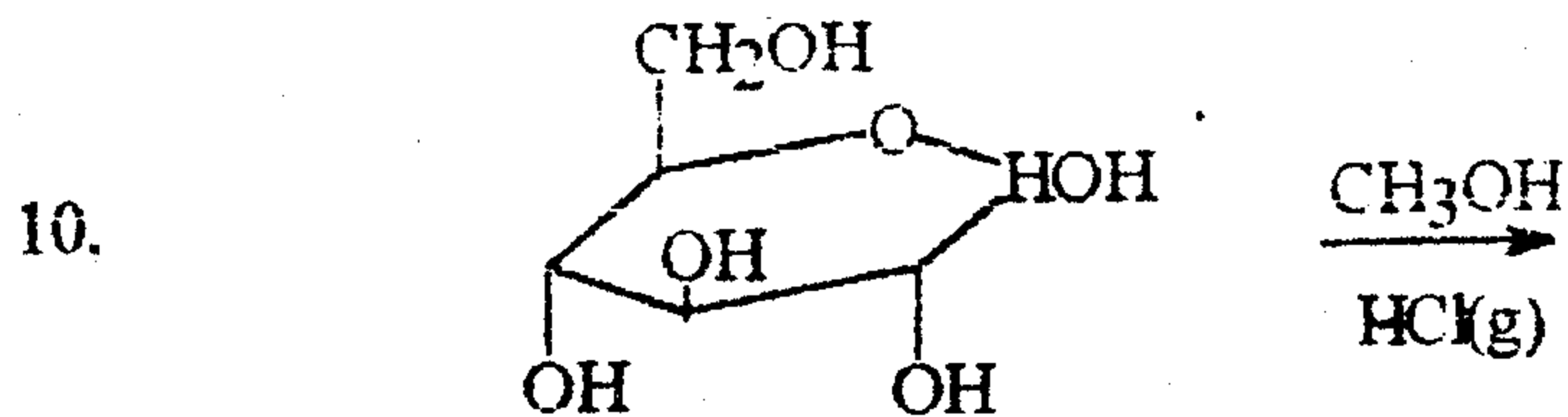
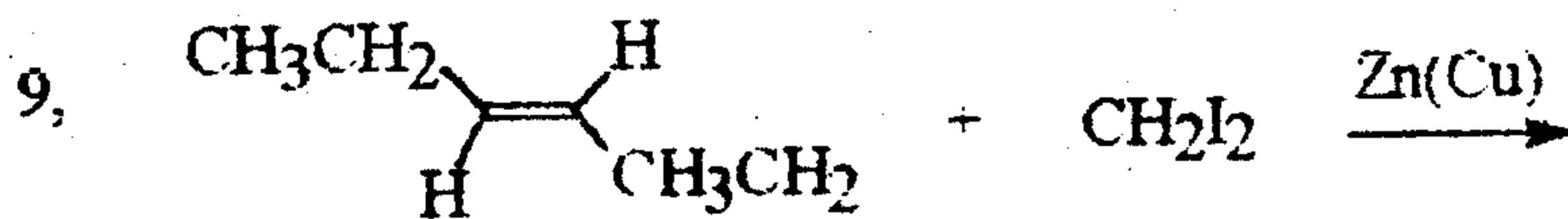
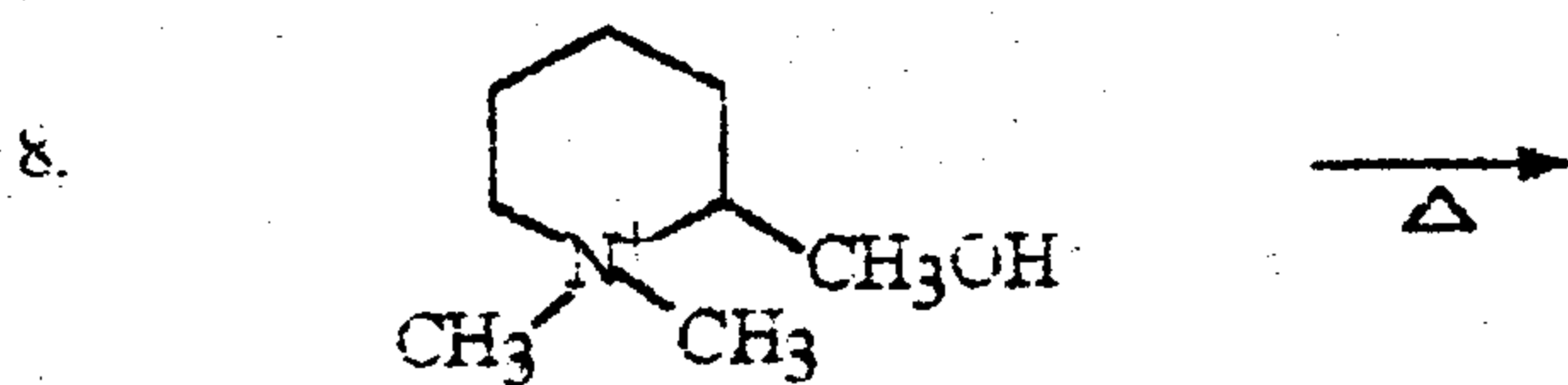
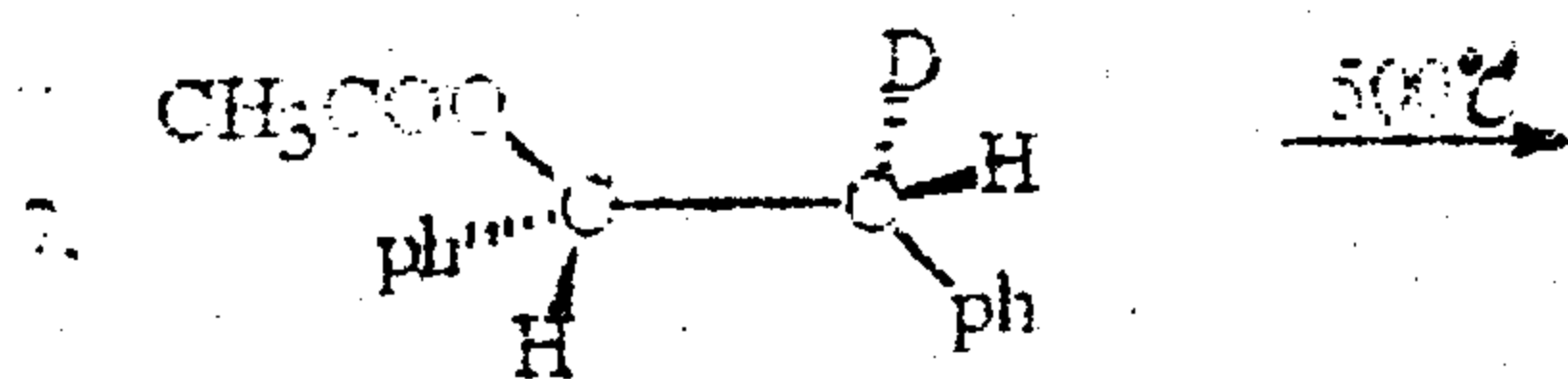
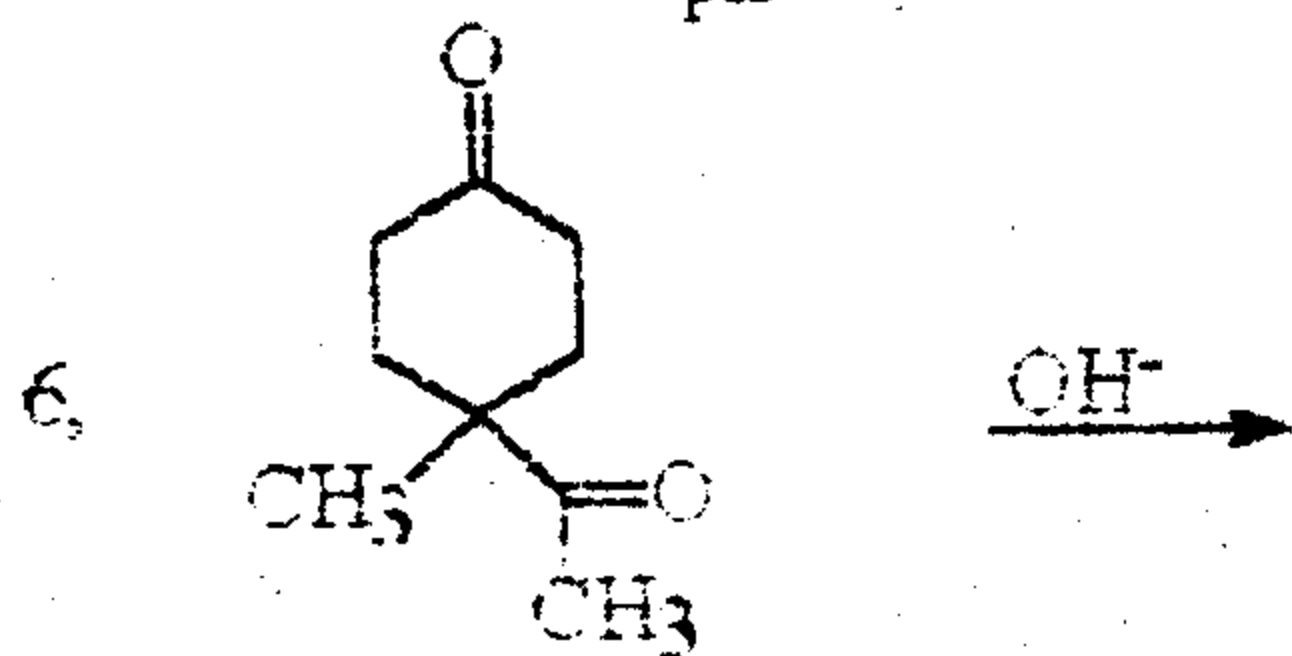
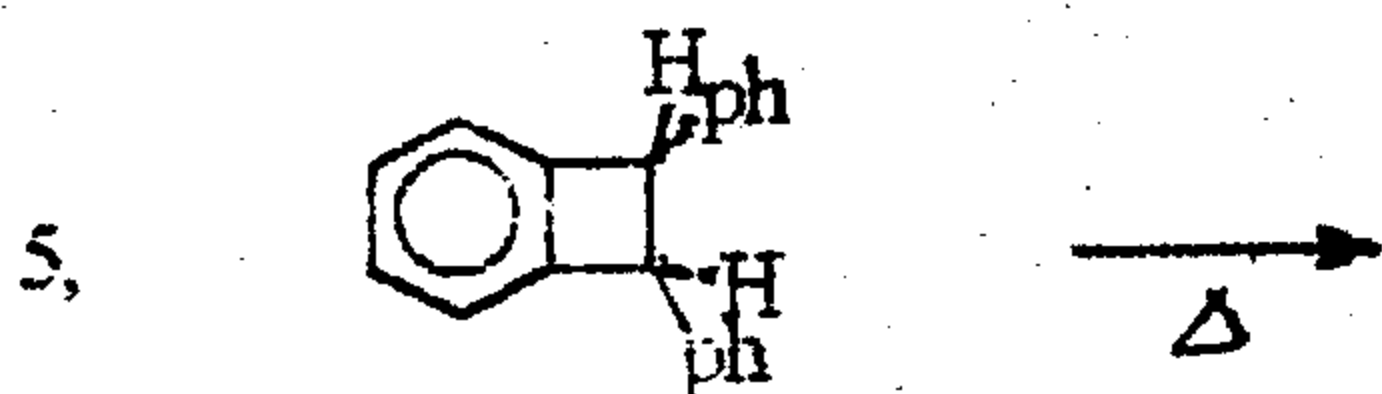
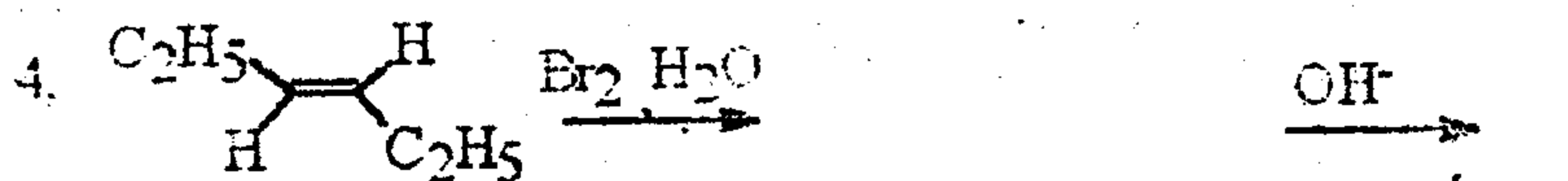
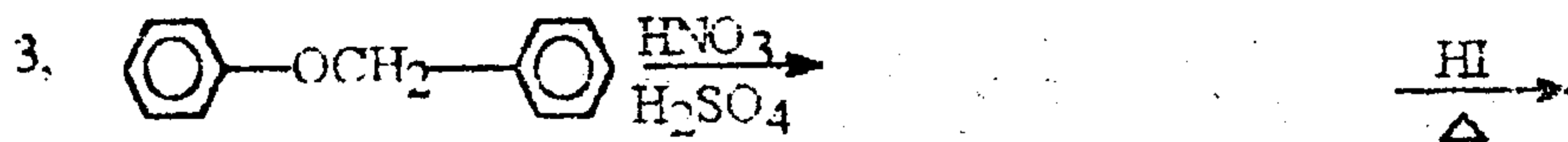
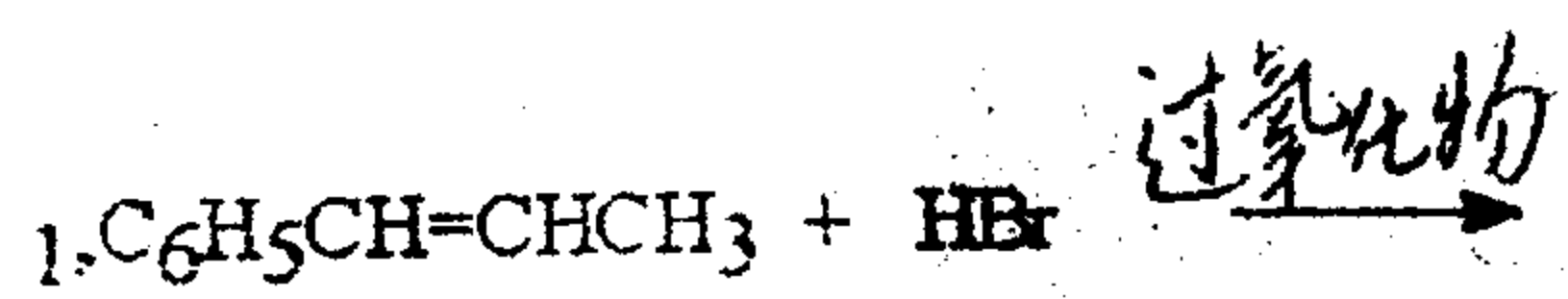
11 下列一组化合物能解拆为对映体(具有手性)的分子是



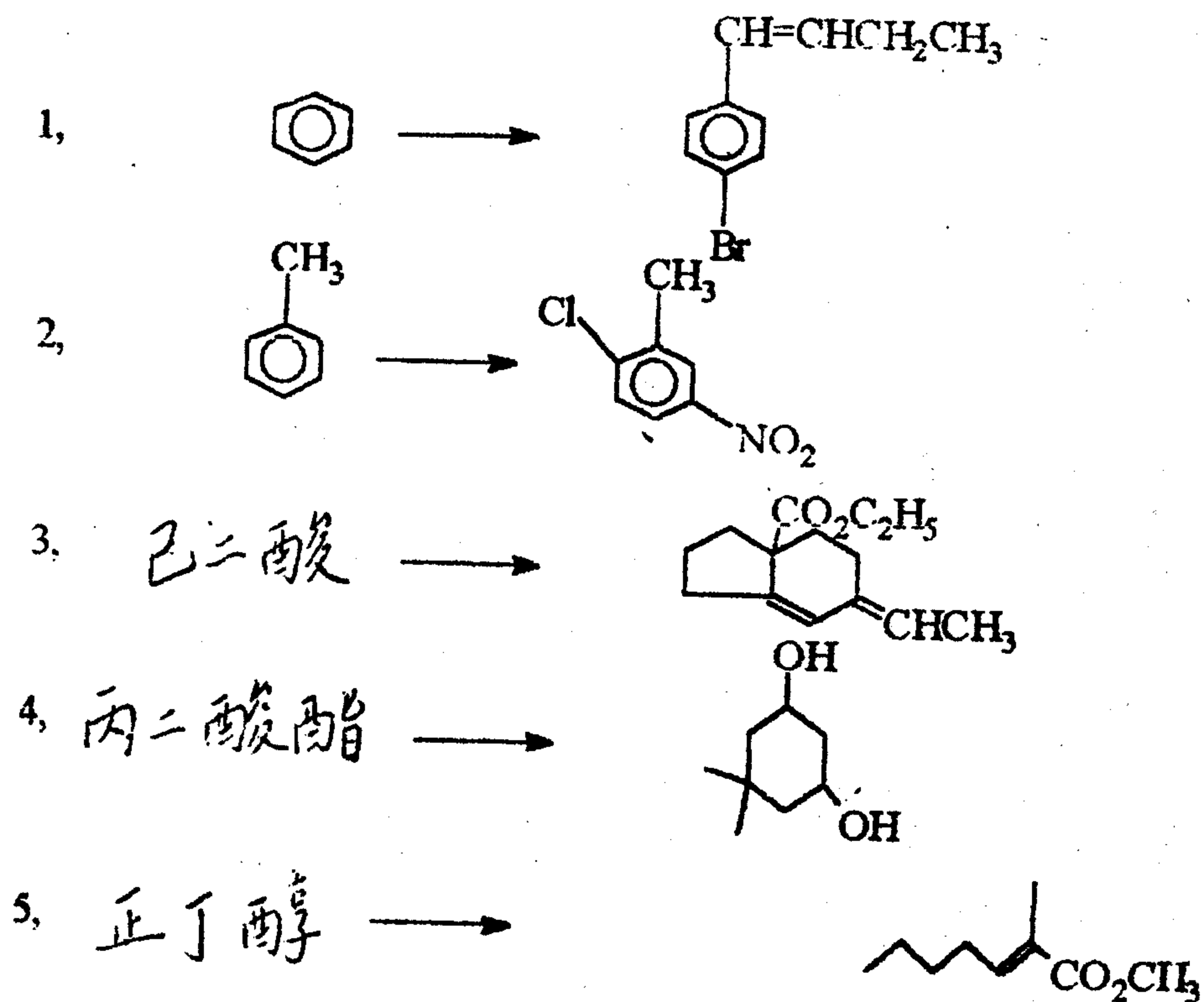
12 下列一组化合物中因具有对称面 或对称中心 不能解拆为对映体的是



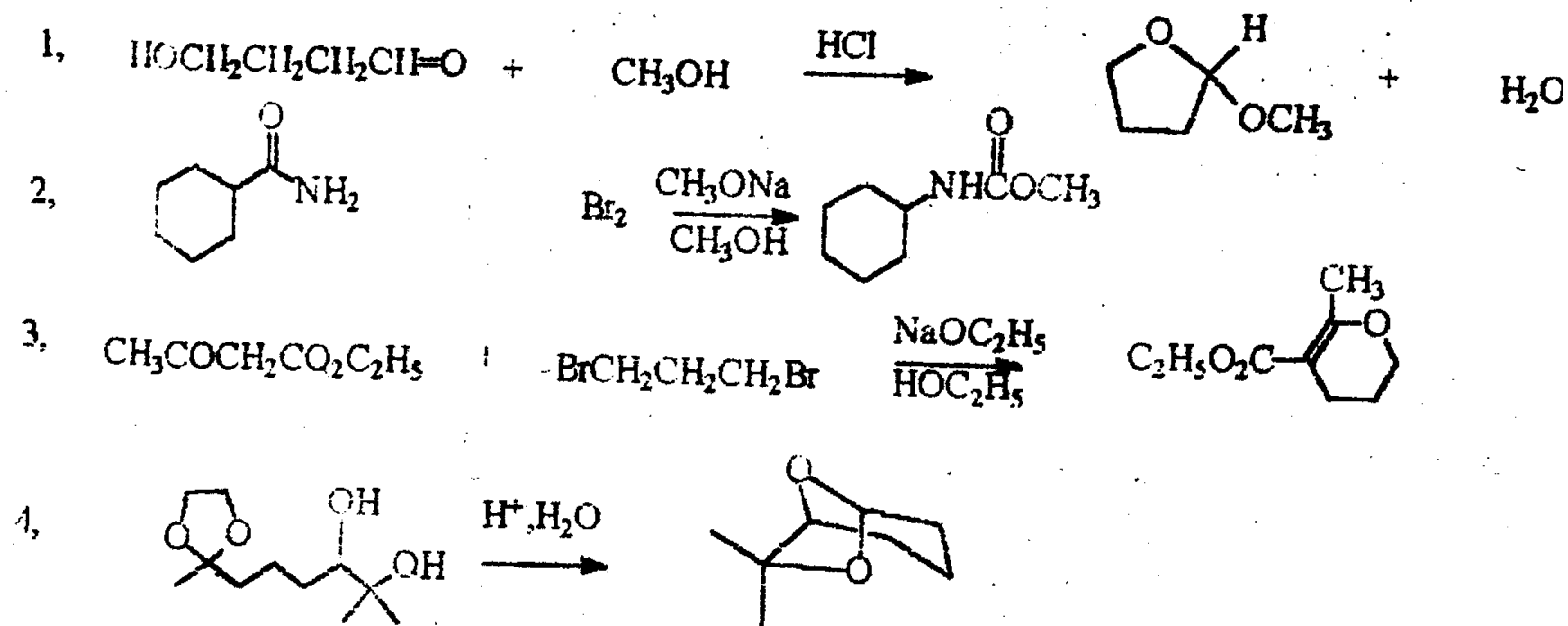
二完成下列反应式如有立体异构体须表明产物的构型



三从指定的化合物出发由不超过 5 个碳的有机原料及必要的无机试剂合成下列化合物

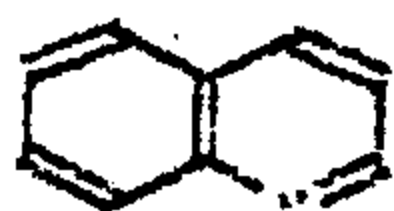


四解释下列反应机理



五测定结构

1 一光学活性体 A, 分子式为 C_8H_{12} , A 用钯催化氢化, 生成化合物 B (C_8H_{18}), B 无光学活性.



A 用 Lindlar 催化剂 (Pd/BaSO_4) 小心氢化, 生成化合物 C (C_8H_{14}), 为光学活性体. 在液氨中与钠反应, 生成非光学活性体 D (C_8H_{14}). 试推测 A, B, C, D 的结构

2 化合物 A ($\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_2$), 经酸水解生成 B ($\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$) 和 C ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$). B 与硝酸银氨溶液反应后,

再酸化得到 D, D 经碘仿反应然后酸化生成 E, 将 E 加热得到化合物 F(C₆H₈O₃). F 的 IR 光谱主要特征吸收峰为 1755 和 1820 cm⁻¹ 的 ¹H NMR 谱数据为: δ (ppm) -1(3H, 二重峰), 2.1(1H, 多重峰), 2.8(4H, 二重峰), 试推测 A \rightarrow F 的结构

六实验问题

1 由普通乙醚制备格氏 Grignard 反应所用的无水乙醚

(1) 回答一种实验室制备无水乙醚的方法并简述操作步骤

(2) 蒸馏乙醚时应注意哪些事项

2 用薄层色谱检验偶氮苯的光化异构化

(1) 用硅胶 G 制备薄层板时主要注意些什么

(2) 如何计算 R_f 移值

3 用溴苯和苯甲酸乙酯为原料合成三苯甲醇

(1) 写出反应式

(2) 画出反应装置简图并说明反应结束的未反应的原料用什么方法除去

(3) 指出反应的注意事项

物理化学

一(30 分)按题意在各题虚线处填空

1 能量可分解为一强度性质和一容量性质的乘积, 热能的强度性质是_____, 其对应的容量性质是_____.

2 石墨(C) 和金刚石(C) 在 25 °C 1.01325 $\times 10^5$ Pa 下的标准燃烧焓为 -393.4 kJ mol⁻¹ 和 -395.3 kJ mol⁻¹, 则金刚石的标准生成焓 $\Delta_f H_m^0$ = _____.

3 将 5 mol H₂ 气与 4 mol Cl₂ 气混合后, 当生成 4 mol HCl 气时, 则 H₂ + Cl₂ \rightarrow 2HCl 的反应进度 ξ = _____.

4 1 mol 理想气体由初态 V₁ 等温膨胀至终态 V₂, 且 V₁ = 2V₂, 则该过程的熵变为_____, 膨胀前后体系热力学几率的比值 Ω_2/Ω_1 = _____.

5 已知 298 K 时, NH₄Cl, NaOH 和 NaCl 的无限稀摩尔电导率分别为 1.499 $\times 10^{-2}$ 2.484 $\times 10^{-2}$ 和 1.265 $\times 10^{-2}$ S m² mol⁻¹, 则 NH₄OH 的无限稀摩尔电导率 Λ_m^∞ = _____.

6 某一反应在一定条件下的平衡转化率为 25.3%, 当有催化剂存在时, 反应速率增加了 20 倍, 若保持其他条件不变, 则其转化率为_____.

7 有一光化学初级反应 A + h ν \rightarrow P, 设单位时间单位体积吸光的强度为 I_a, 则该初级反应的速率方程式为_____.

8 Langmuir 吸附等温式的通常形式为 $\theta = V/V_m = aP / (1 + aP)$, 该式的直线方程式为_____.

9 表面活性物质是具有_____分子结构特点的物质, 按照 Gibbs 吸附等温式, $dr/da^2 > 0$ 的物质是_____物质, $dr/da^2 < 0$ 的物质是_____.

10 用盐酸和稍过量的 NH₄VO₃ 作用可制得棕色 V₂O₅ 溶胶, 其胶团结构为_____, 在外电场作用下该溶胶的胶粒向_____移动.

11 许多酶催化反应的机理为 E + S $\xrightleftharpoons[k_2]{k_1}$ ES $\xrightarrow{k_3}$ P, 采用稳态法处理, 得到

米氏常数 $K_M =$ _____.

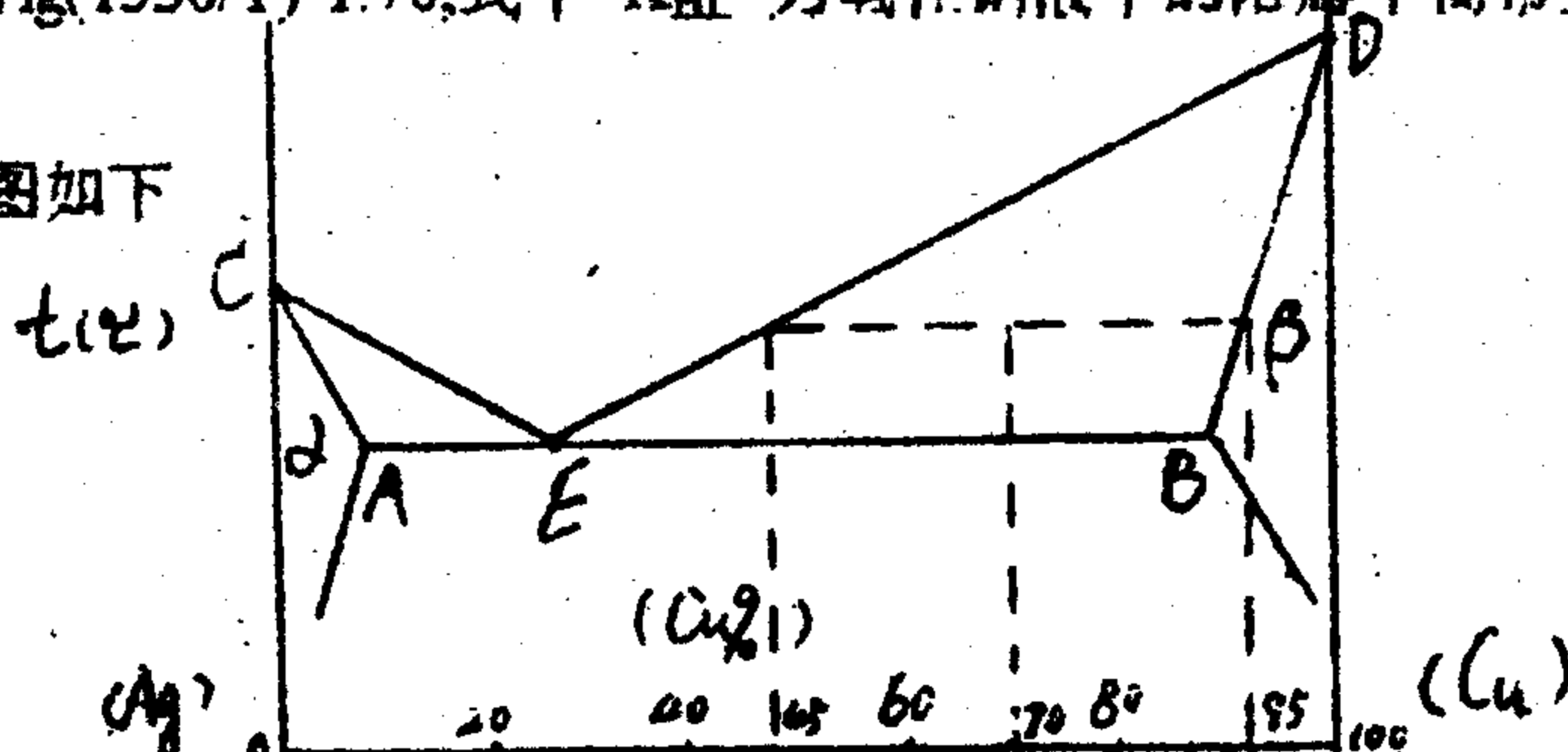
12 双原子分子的振动频率为 γ , 则振动第二能级和第四能级粒子数之比为 _____.

二判断在 10 °C, 1atm, 白锡和灰锡哪一种晶形稳定, 已知在 298K, 1atm 两种晶形锡的热力学数据如下:

	$\Delta_f H_m^0$ (J mol ⁻¹)	S_m^0 (J K ⁻¹ mol ⁻¹)	$C_{m,P}$ (J K ⁻¹ mol ⁻¹)
白锡	0	52.30	26.15
灰锡	-2197	44.76	25.73

三 某特种钢的含 H 量不得超过 1.5PPm, 为此在 1600 °C 对钢液进行真空处理, 试问真空度最少需为多少方可达到要求? 已知 $\lg(1530/T) - 1.70$, 式中 K_{Hl} 为氧在钢液中的溶解平衡常数其单位为 TOrr^{-1} .

四已知 Ag—Cu 二元凝聚体系相图如下



(1) 指出 \overline{AB} , \overline{BD} , \overline{CE} 三条线的完整名称及三条线上各有哪上平衡共存? 各线的自由度为几?

(2) 冷却 100g 含 Cu 70 % 的溶液到 850 °C 时有多少固体物质析出? 此时, 原物系中的 Cu 分配于溶液和固体的分配率各为多少?

五 25 °C 时有电池 $\text{Pt}, \text{H}_2(1\text{atm}) | \text{HI}(m) | \text{AuI}, \text{Au}$

(1) 写出电极反应和电池反应

(2) 若 $m=10^{-4}$ 时, 电动势 $E=0.97\text{V}$, 若 $m=3.0$ 时, 电动势 $E=0.41\text{V}$, 试求 $M=3.0$ 时, HI 的平均活度系数

(3) 若知 $\text{Au}^+ + e \rightarrow \text{Au}$ 的 $\phi^0 = 1.68\text{V}$, 试求 AuI 的溶度积

六 反应 $\text{OCl}^- + \text{I}^- \rightarrow \text{OI}^- + \text{Cl}^-$ 在水溶液中进行, 采用起始浓度法研究其动力学, 25 °C 时的四组实验数据如下

	1	2	3	4
$10^3 [\text{OCl}]_0 / \text{mol dm}^{-3}$	1.70	3.40	1.70	1.70
$10^3 [\text{I}]_0 / \text{mol dm}^{-3}$	1.70	1.70	3.40	1.70
$10^3 [\text{OH}]_0 / \text{mol dm}^{-3}$	1000	1000	1000	500
$10^3 d[\text{OCl}]_0 / dt / \text{mol dm}^{-3} \text{s}^{-1}$	0.175	0.350	0.350	0.350

(1) 根据实验数据求出反应速率方程式和 25 °C 时的反应速率常数

(2) 推测该反应的反应机理 并导出机理速率方程 与与实验速率方程相一致

七 填空或选择

1 第二周期的双原子分子中具有顺磁性的分子有 _____.

2 组态 P^2 与 Pd 的谱项之间允许的电子跃迁有 _____.

3 线性 AB_2 分子有_____个简正振动方式, 其中_____个为红外活性的, 表现为_____个峰.

4 金刚石晶胞中含有_____个碳原子, 可抽出_____个点阵点组成_____空间点阵型式

5 既有旋光性, 又有偶极矩的分子点群是 :

A, C_2 B, Ch_3 C, D_3 D, Oh

八 某金属为立方体心点阵, $a = 3.08 \text{ \AA}$, 试求

a) 金属原子半径

b) (110) 及 (111) 晶面间距

c) 用 $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ 的 x 射线照射晶体, 求对 (110) 晶面的二级衍射角 θ

d) 若以 $\lambda = 2.29 \text{ \AA}$ 的 x 射线照射晶体, 向 (100) 晶面的衍射是否存在? 为什么?

九 下面有二题 选作其中一题

1 试分别用 a) 一维势箱模型, b) 休克尔分子轨道理论 讨论, 己三烯的离域能,

2 试用前线分子轨道理论, 讨论 1 mol 丁二烯-1,3 与 1 mol H_2 在 Pd 催化剂存在下定量反应的机理及结果.