

兰州大学一九九八年招收攻读硕士学位研究生考试试题

(无机部分)

一、填空。(共 22 分)

1、某元素与氦同周期，其原子失去三个电子后，其角量子数为 2 的轨道上电子恰好半充满，此元素是——。其原子的电子排布为——，位于——周期——族——区。最外层电子的有效核电荷为——。

2、键长测定结果表明：在 $[\text{ReCl}_8]^{2-}$ 中，Re-Re 之间存在一种特殊键——超键，这种超键是通过——方式形成的。

3、硅胶作为干燥剂时，常在其中加入 CoCl_2 作为判断硅胶是否具有干燥能力的指示剂（称为变色硅胶）。其作用原理是——。

4、已知反应 $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) = 2\text{NO}(\text{g})$, $\Delta H^\circ > 0$, 由此可知该反应正反应活化能 $E_a(+)$ 较逆反应活化能 $E_a(-)$ ——，升高系统温度，平衡向——移动；减小系统体积，平衡向——移动；保持系统体积不变，充入 Ar 气，平衡向——移动；保持系统总压力不变，充入 Ar 气，平衡向——移动。

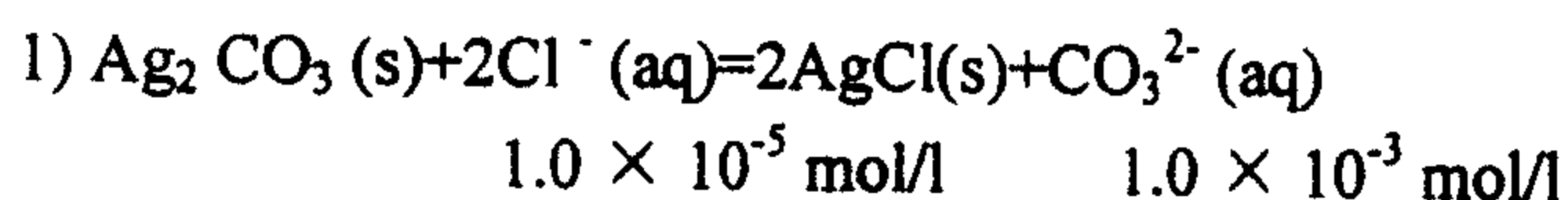
5、Al 的卤化物中最易水解的是——，B 的卤化物中路易斯酸性最强的是——。

6、 $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$ 与 KClO_4 的热分解产物分别是——，——。

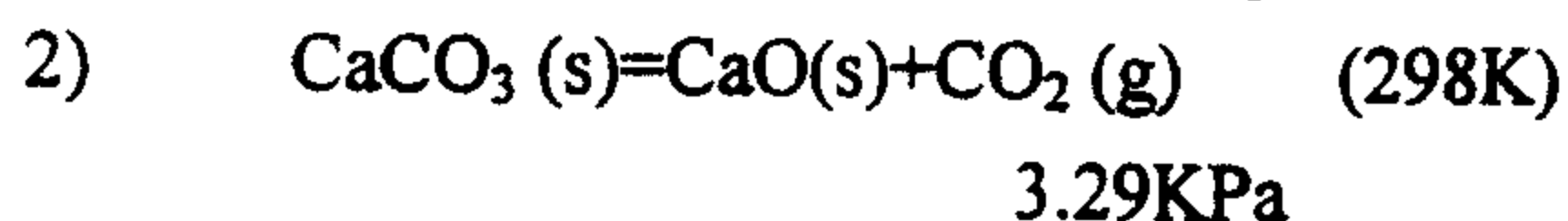
7、S, Se, Te 生成的含氧酸中，氧化性最强的酸是——，还原性最强的酸是——。

8、 Fe^{3+} 在八面体场中处于高自旋和低自旋状态下的晶体场稳定化能分别是——，——。

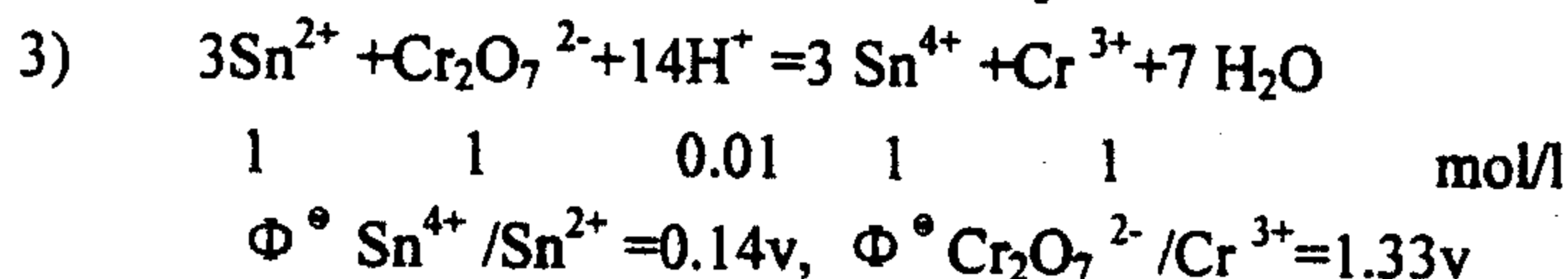
9、下列反应：



$$K_{\text{sp}} \text{Ag}_2\text{CO}_3 = 8.1 \times 10^{-12} \quad K_{\text{sp}} \text{AgCl} = 1.6 \times 10^{-10}$$



$$\Delta G_f^\circ: -1128.8 \quad -604.2 \quad -394.4 \text{KJ/mol}$$



其平衡常数分别为——，——，——，反应方向分别为——，——，——。

二、(共 13 分)

与 H_2O 和 H_2O_2 的关系相似，存在有 NH_3 和 N_2H_4 。 N_2H_4 称为胍或联氨。

1、比较 NH_3 和 N_2H_4 的碱性，还原性及热稳定性。

2、指出 N_2H_4 中 N 原子的杂化方式，画出其结构式，并指出 N_2H_4 是几元碱。

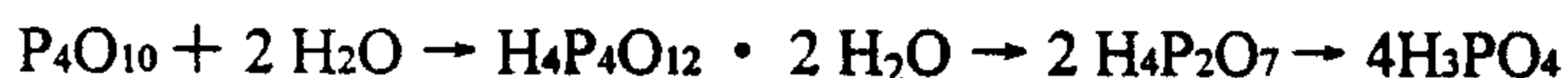
3、25℃时，水溶液中胍与强酸反应结合一个质子的平衡常数为 3.0×10^8 ，求 N_2H_4 的碱性电离常数 K_b 及其共扼酸的酸式电离常数 K_a 。

- 4、写出碱性 H_2SO_4 介质中 N_2H_4 与 KMnO_4 反应的化学方程式。
- 5、写出碱性介质中， N_2H_4 在原电池正极上所发生的电极反应方程式。
- 6、肼属于高能燃料，与液氧（或过氧化氢）共用可作火箭推进剂，试根据 N_2H_4 (l) 的标准生成焓为 50.63KJ/mol 和 $\text{O}=\text{O}$ ， $\text{C}-\text{H}$ ， $\text{H}-\text{H}$ 键的键能分别为 493.5 ， 458.8 ， 432KJ/mol 估算 10.0g N_2H_4 (l) 在空气或氧气中完全燃烧时所放出的热量。

三、(共 12 分)

单质磷有多种同素异形体，其中白磷的结构为一笼状四面体，在空气中充分燃烧也会生成一种笼状化合物，试回答下列问题：

- 1、画出白磷及其空气中充分燃烧产物的结构式。
- 2、白磷在空气中不充分燃烧时，生成 P 的另一价态的氧化物，该化合物是何物，画出其相应结构图。
- 3、已知 P_4O_{10} 逐步结合水最后变为磷酸。



根据 P_4O_{10} 的结构图，画出上述过程的示意图。

- 4、通常同一元素的含氧酸，随价态升高酸性增加得很快，如 H_2SO_4 的酸性较 H_2SO_3 要强的多，但 H_3PO_4 的酸性与 H_3PO_3 的酸性却相差不大，试解释之。

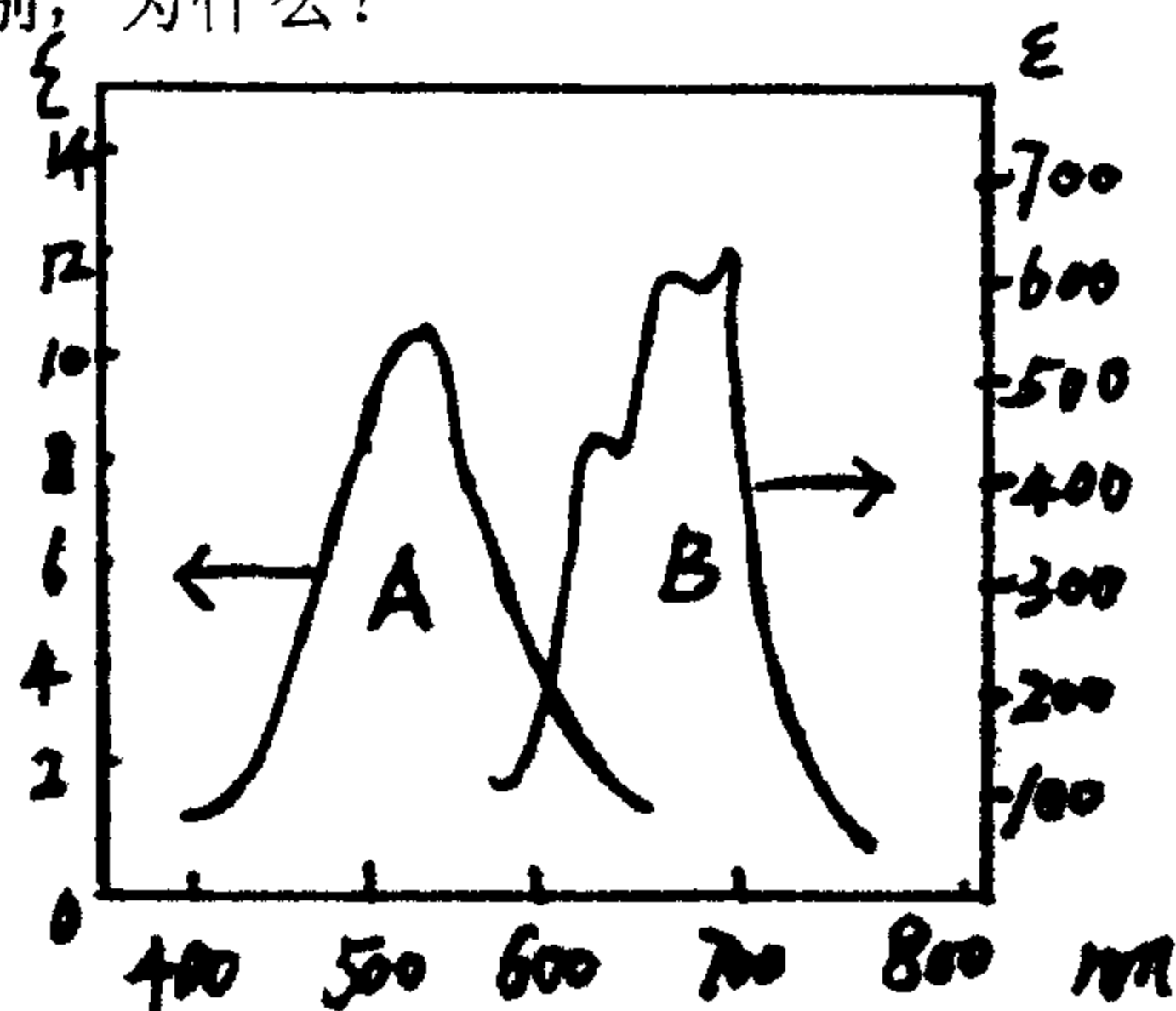
5、与 N 生成 NH_3 相对应，P 生成 PH_3 (磷)，根据元素周期性规律，比较 NH_3 和 PH_3 哪个更稳定。在 PH_3 与卤化氢生成的卤化物中，对热最稳定的是哪个。写出 PH_3 在空气中燃烧的反应方程式，比较与 NH_3 的燃烧反应有何不同。

四、(共 10 分)

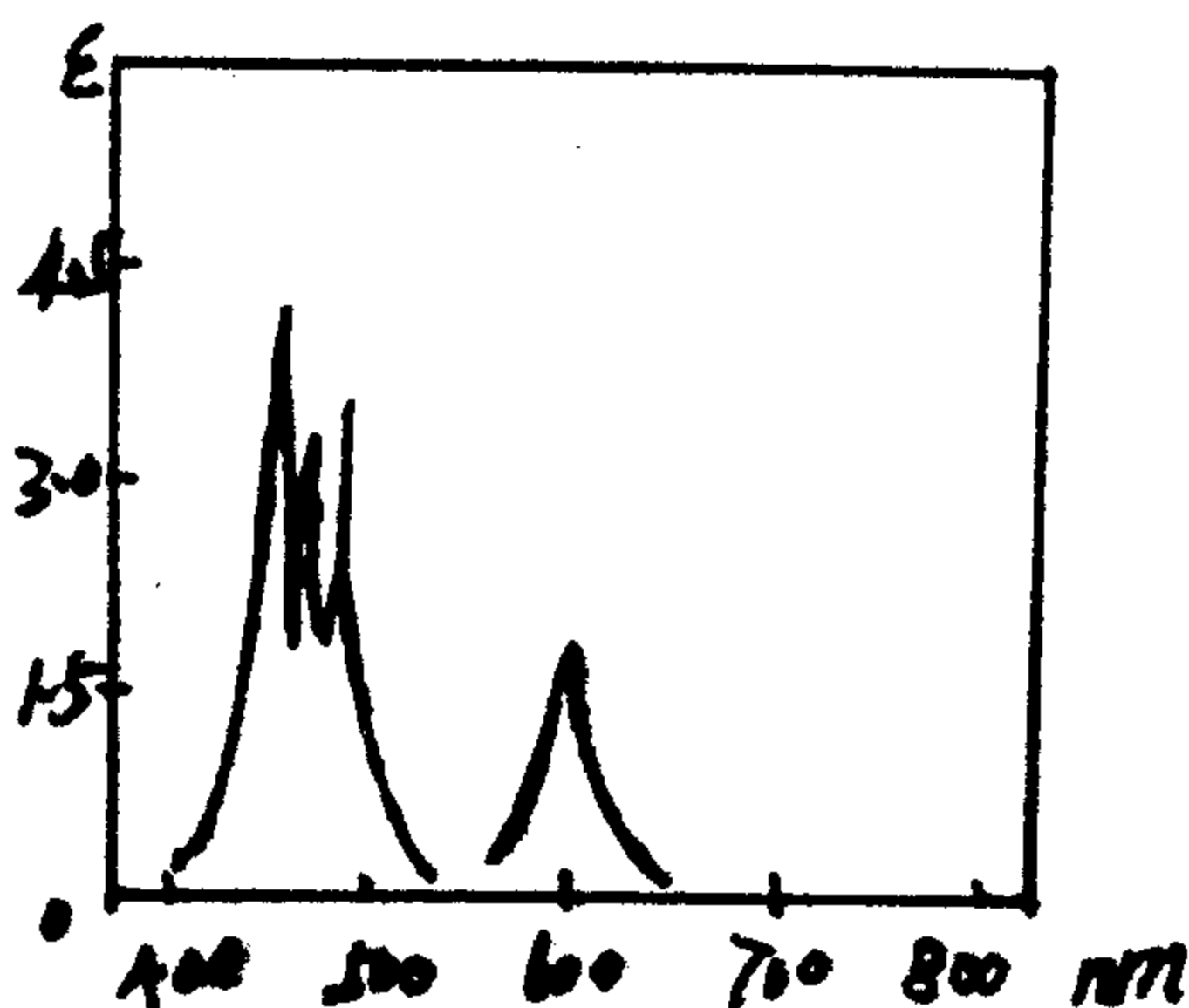
物质呈不同颜色均归因于吸收光子进行电子跃迁所致。在分子离子水平上，这种电子跃迁所产生的光谱(电子光谱)，根据其发生电子跃迁的能级特征，一般分为 d-d 光谱，f-f 光谱，荷移光谱和分子光谱。

- 1、 $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 与 $[\text{CoCl}]^{2-}$ 所呈现的光谱属于何种光谱，其光谱如图 1，试判断各自对应的是 A 还是 B 谱图，解释之。

- 2、 Pr^{3+}aq 的电子光谱属于何种光谱，其谱图如图 2。与图 1 相比，二者在哪一点上有明显区别，为什么？



(图 1)

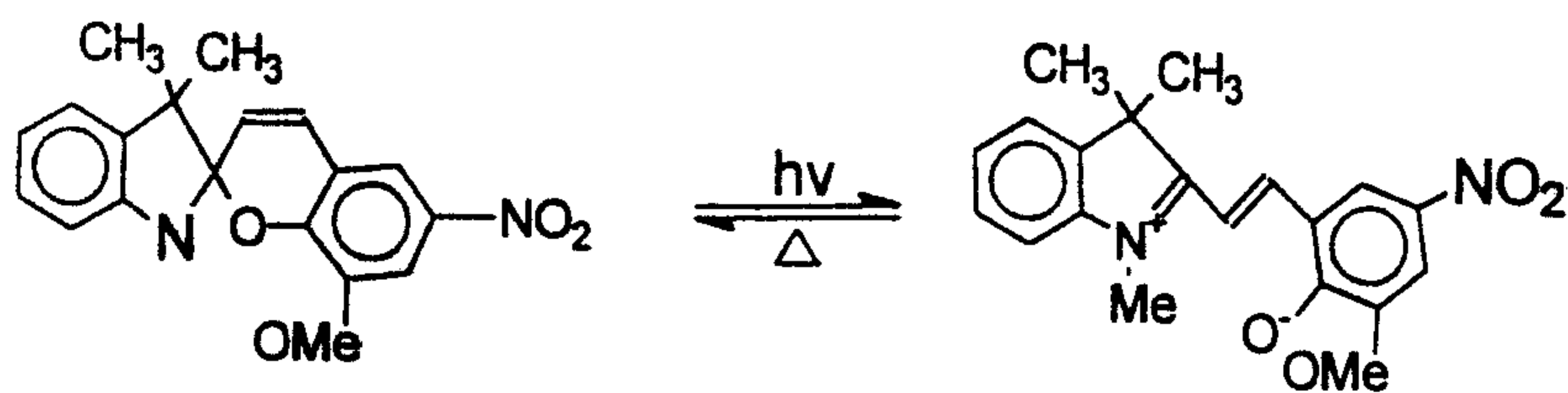


(图 2)

- 3、光度分析中，许多有机显色剂均是通过与金属离子生成配合物而显色的。这种显色而产生的光谱属于何种光谱，与其它有金属离子参与而产生的光谱相比，有何特点？

- 4、吡啶螺吡喃经紫外光照射后，可发生固环反应，由无色变为有色；停止光照后，

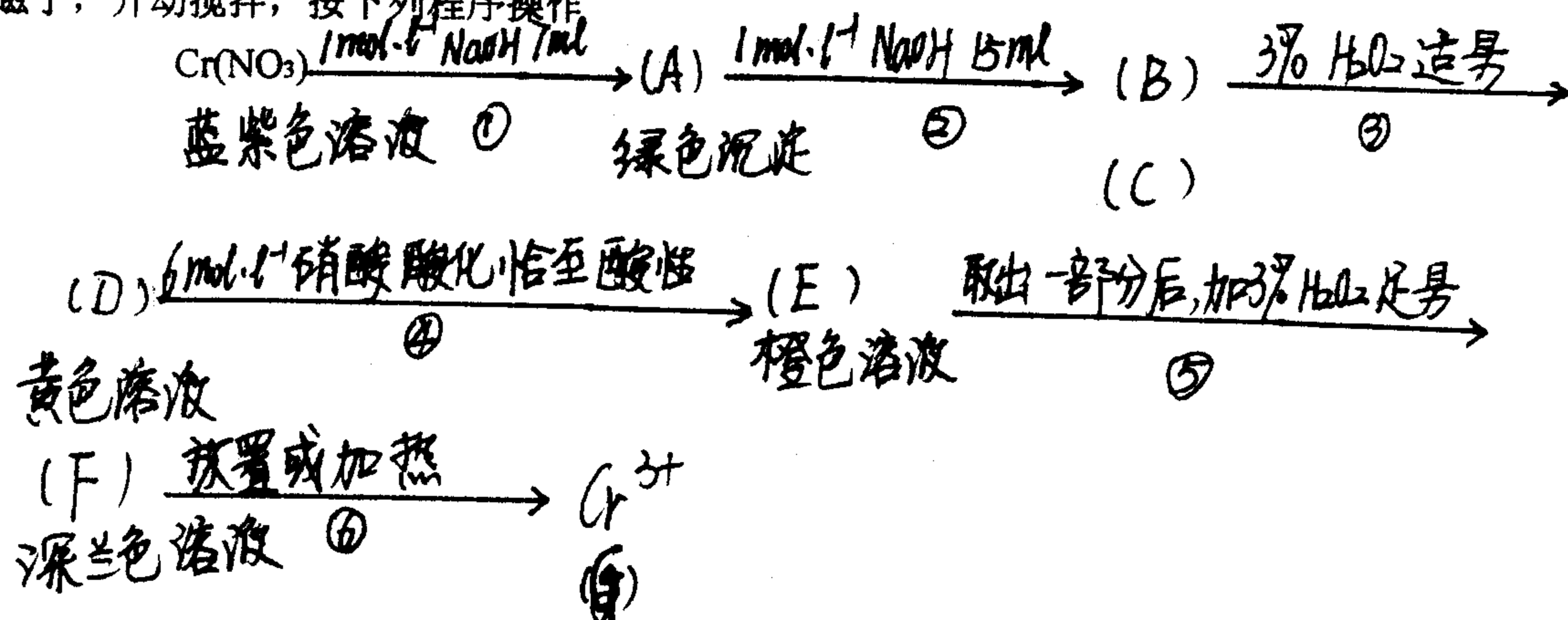
有色体又慢慢变为无色，因而可用作光致变色材料。



解释为何产品呈现颜色而反应物无色。

五、(共 13 分)

在 250ml 烧杯中放入 10ml 0.2mol/l $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ 溶液及 40ml 水，置于磁搅拌器上放入磁子，开动搅拌，按下列程序操作



将另取出的一部分 E 放入另一烧杯中，搅拌下按下列顺序操作：

回答下列问题：

- 1、A、B、D、E、F、H、I 代表何物。
- 2、C、G、J 表示何种性状。
- 3、写出 (1) \rightarrow (8) 的离子反应方程式。

六、填空 (10 分)

- 1、0.01mol/l Na_2HPO_4 溶液的质子参考水准为—，质子条件为—。
- 2、准确进行络合滴定的判别式是—。
- 3、有不对称电子参加的氧化-还原反应， $n_2\text{O}_1 + n_1\text{R}_2 = n_1\text{O}_2 + n_2\text{R}_1$ ，当采用 条件电位计算时，化学计量点时的电位为—。
- 4、重量分析法中，无定形沉淀的条件为：①—，②—，③—，④—。
- 5、吸光光度法中，有机显色剂分子中的—能吸收波长大于 200nm 的光。这种基团称为广义的生色团，例如：①—，②—，③—，④—。

七、(10 分)

有 $1.0 \times 10^{-6} \text{ mol/l Cu}^{2+}$ 的 0.010 mol/l EDTA 溶液, 缓冲到 $\text{PH} 6.0$, 取此混合物 100 ml 同 $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ 双硫脲— CCl_4 溶液混摇, 试计算 Cu^{2+} 的萃取百分率。

已知: $\lg K_{\text{CuY}} = 18.8$, $\text{PH} 6.0$ 时, $\lg \alpha_{\text{Y}(\text{H})} = 4.65$, $K_{\text{CuS}} = 2.6 \times 10^{10}$

八、(10分)

用光度法测定合金钢中 Mn 含量, 吸光度与 Mn 含量有下列关系:

Mn 的质量/ μg	0	0.04	0.08	0.12
吸光度 A	0.032	0.187	0.359	0.511

试列出标准曲线的回归方程及其相关系数。

(有机部分)

一、按指定要求回答下列问题 12%

1、三氯代环丙烷可能的异构体的数目为 ()

a) 8 b) 6 c) 4 d) 3 e) 2

2、下列一组化合物中, 与碘化钠—丙酮溶液反应速度最快的是 (), 最慢的是 ()


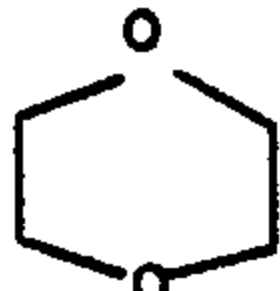
a) $\text{CH}_3\text{CH}=\underset{\text{Cl}}{\text{C}}\text{CH}_3$ b) $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{Cl}$ c) $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$

d) $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{Br}$ e) $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$

3、下列羰基化合物中, 亲核加成反应活性最高的是 () 最低的是 ()

a) $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ b) $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ c) CH_3CONH_2 d) CH_3COCl e) $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_3$

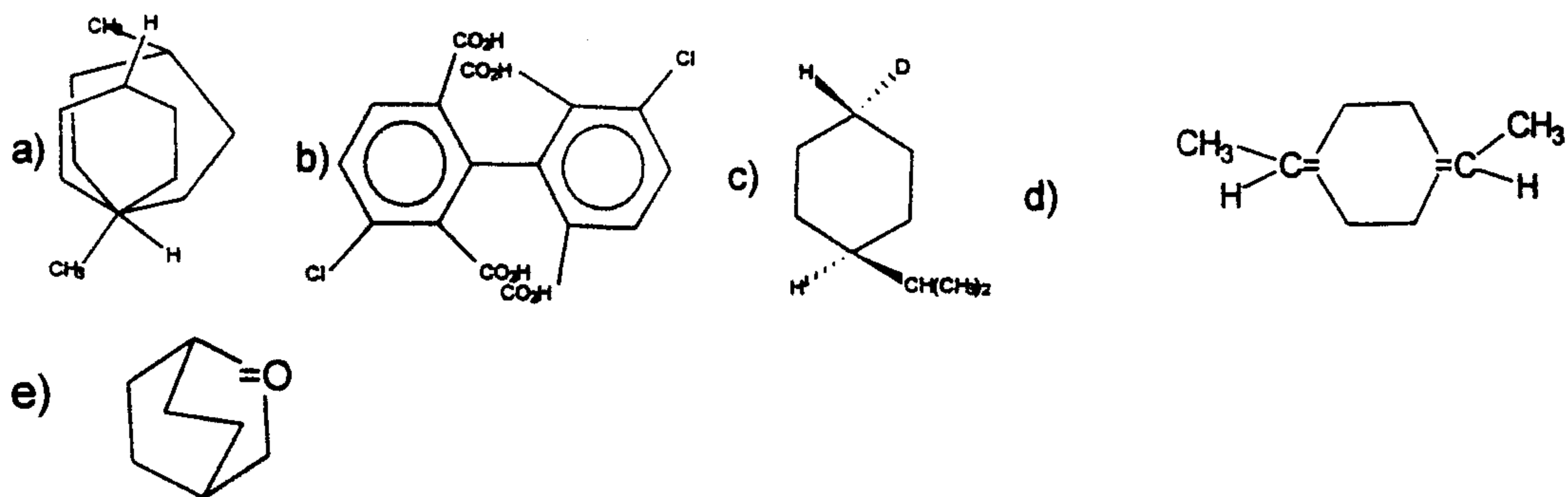
4、下列一组溶剂中, 属于极性非质子性的溶剂是 ()

a)  b) TMF c)  d) DMF e) DMSO

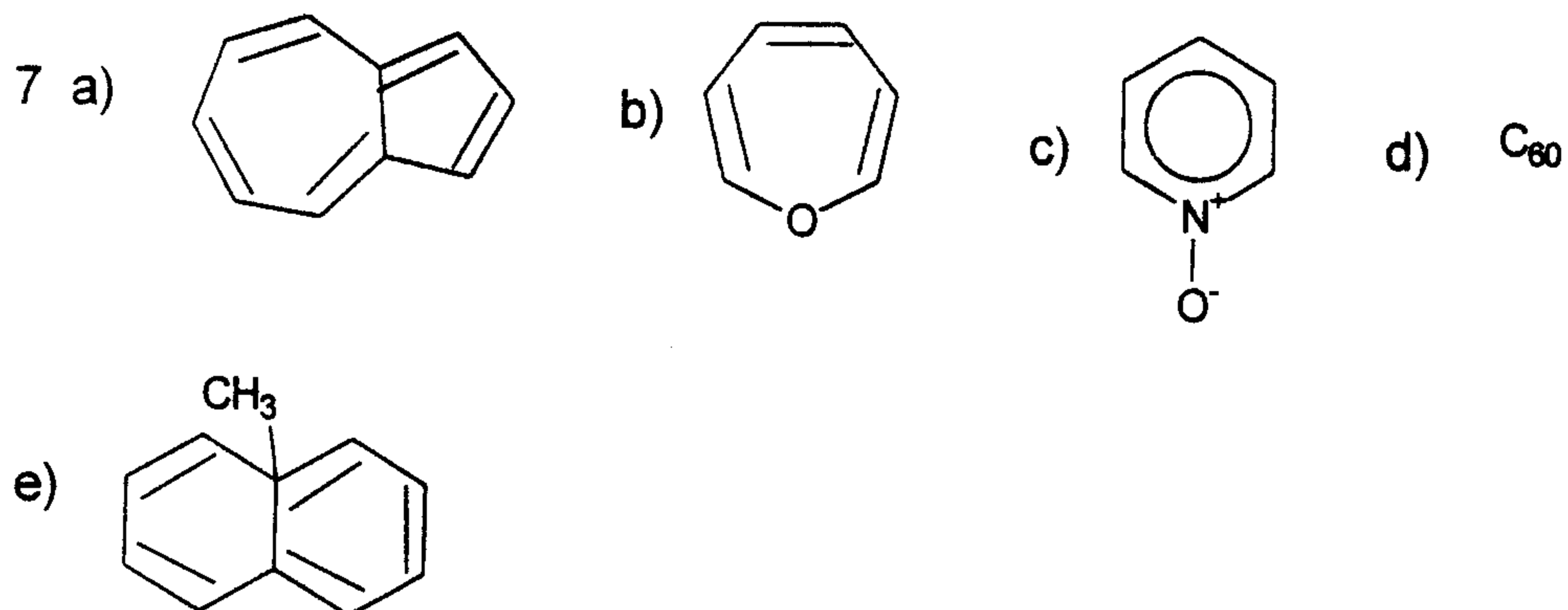
5、下列一组化合物中, 碱性最强的是 () 最弱的是 ()

a) $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{OH}^-$ b) $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ c) $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ d) NaNH_2 e) $[(\text{CH}_3)_2\text{CH}]_2\text{N}^-\text{Li}^+$

6、下列一组化合物中, 能被拆分为对映体的是 ()

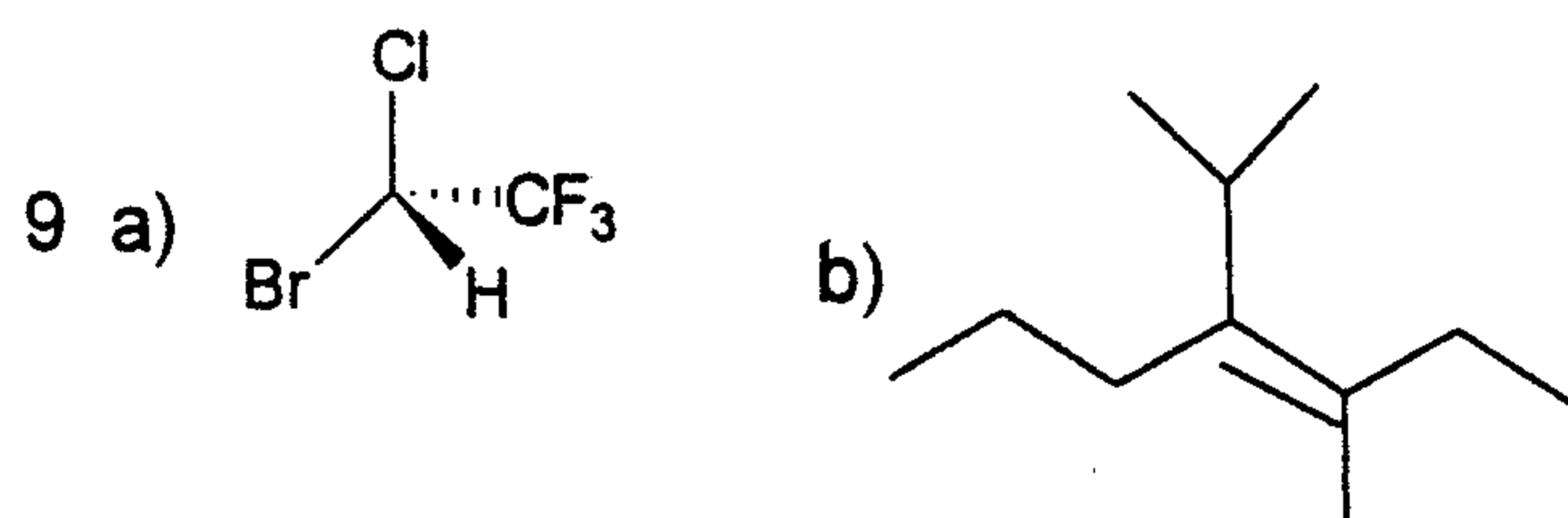


7、下列一组化合物中，无 HUCBEL 芳香性的是 ()

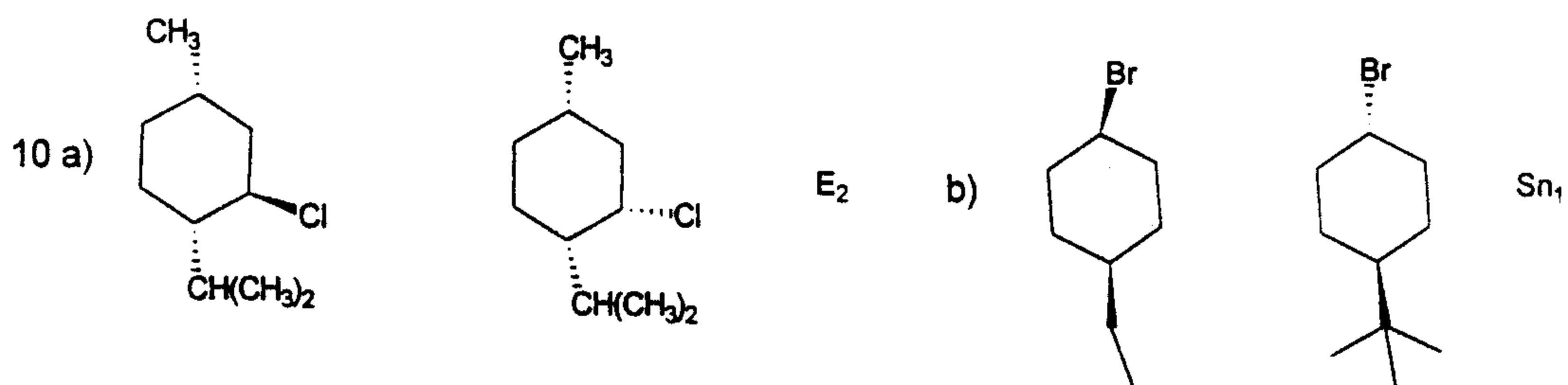


8、写出 d-D-G 吡喃葡萄糖的哈武斯 () 式和稳定构象式

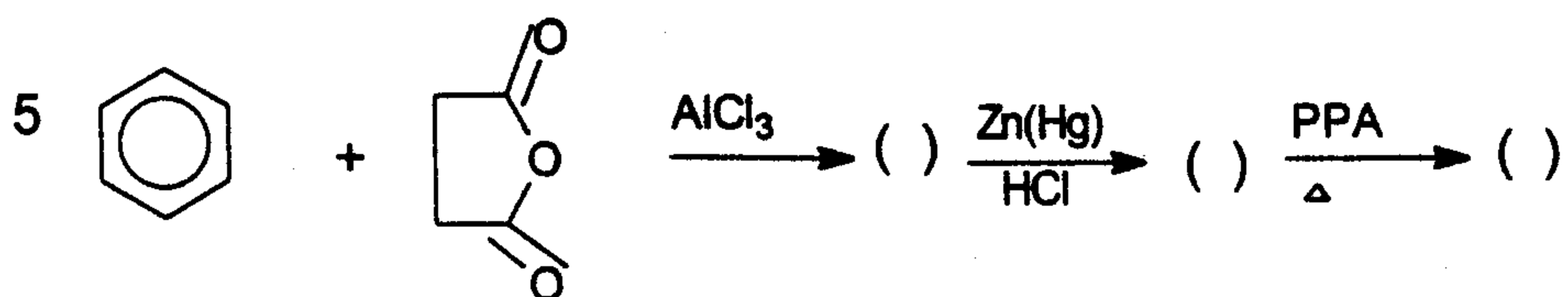
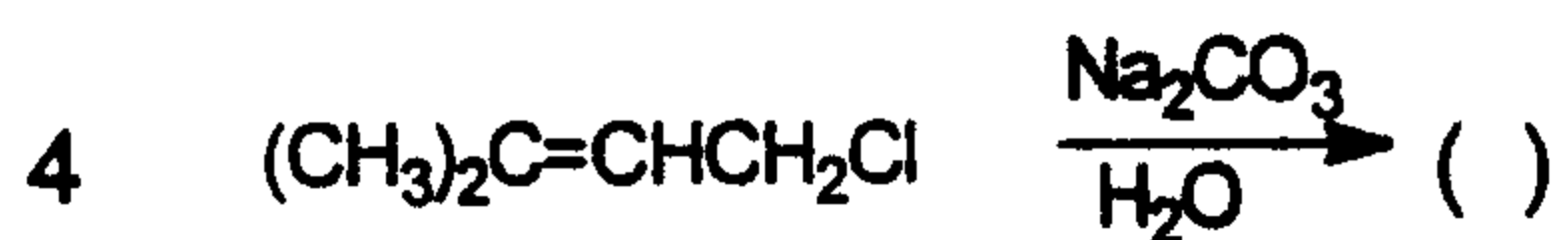
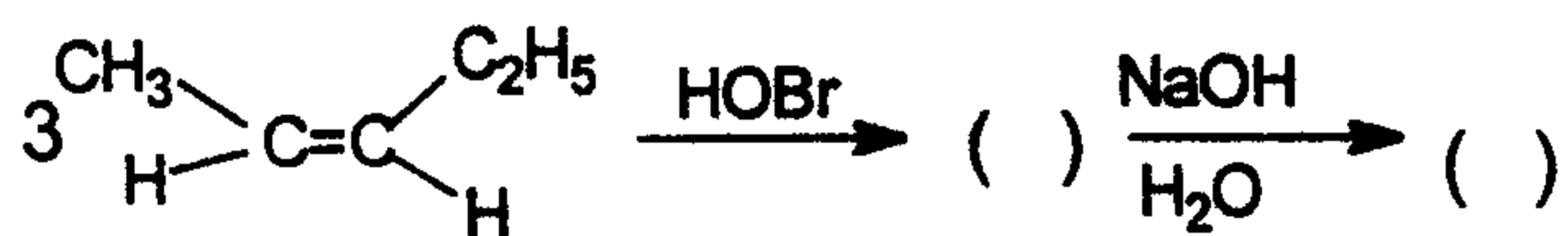
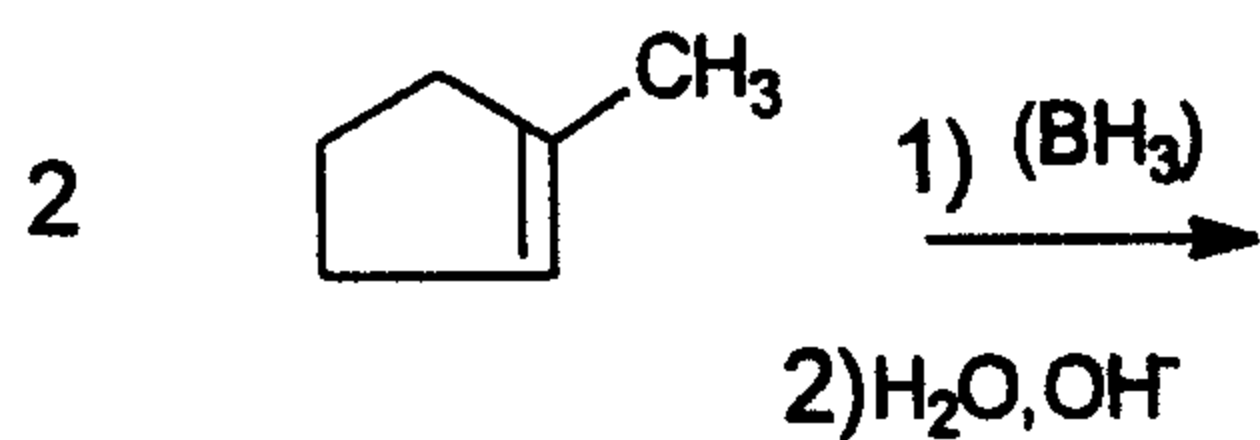
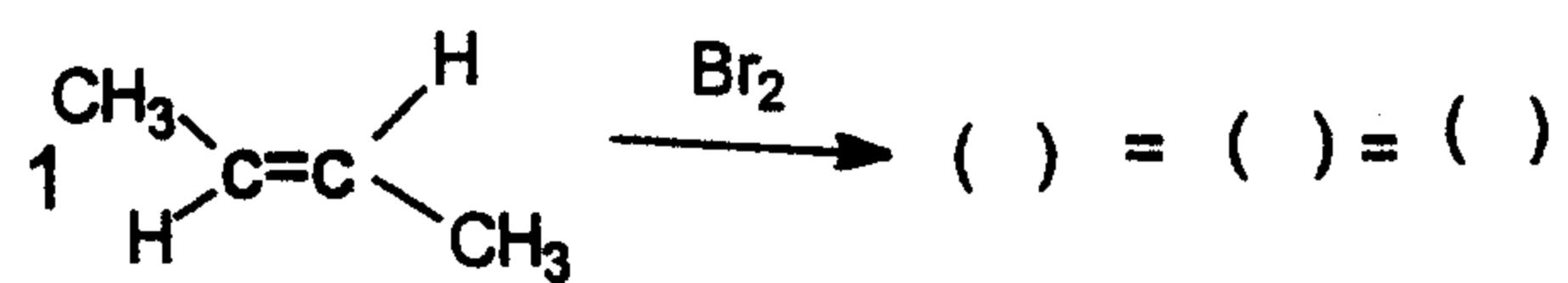
9、用 IUPAC 系统命名下列两个化合物

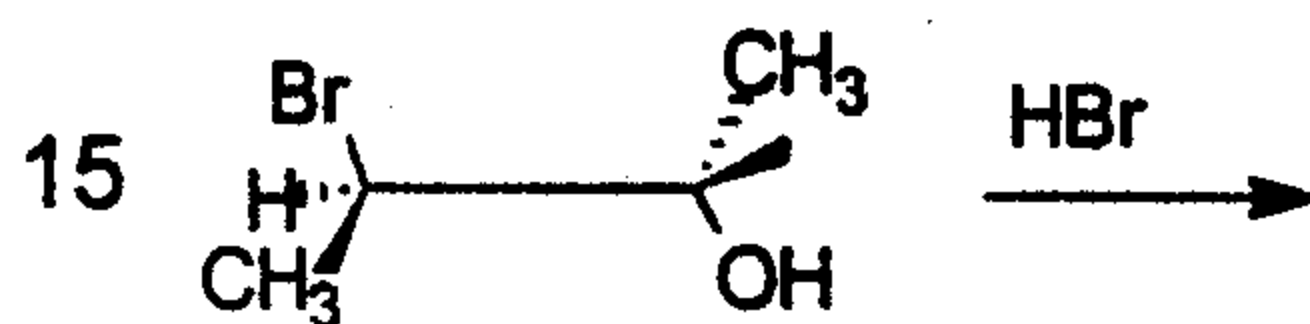
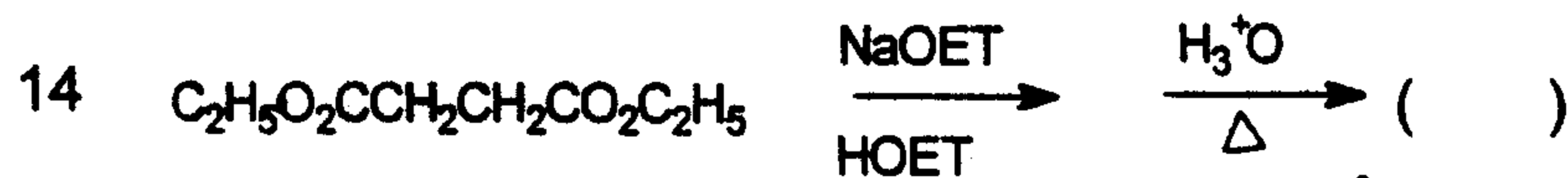
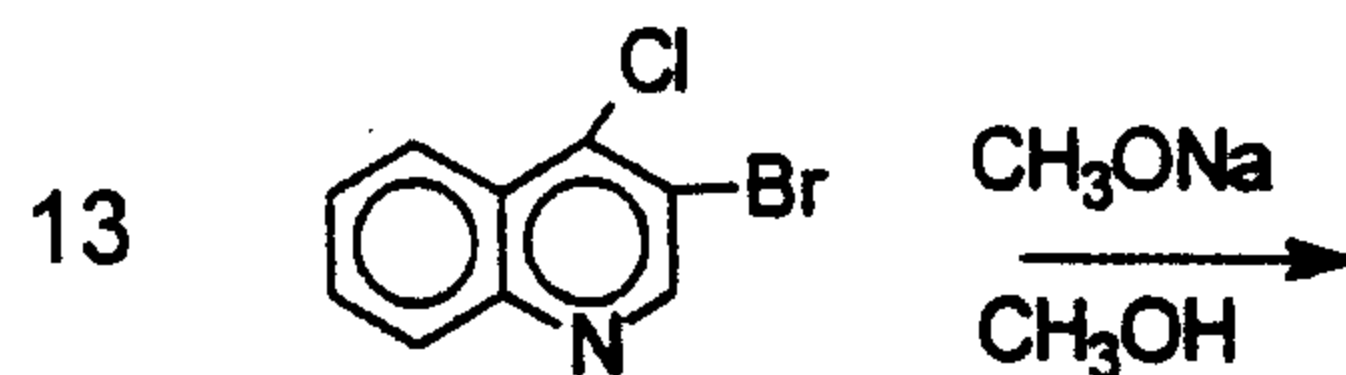
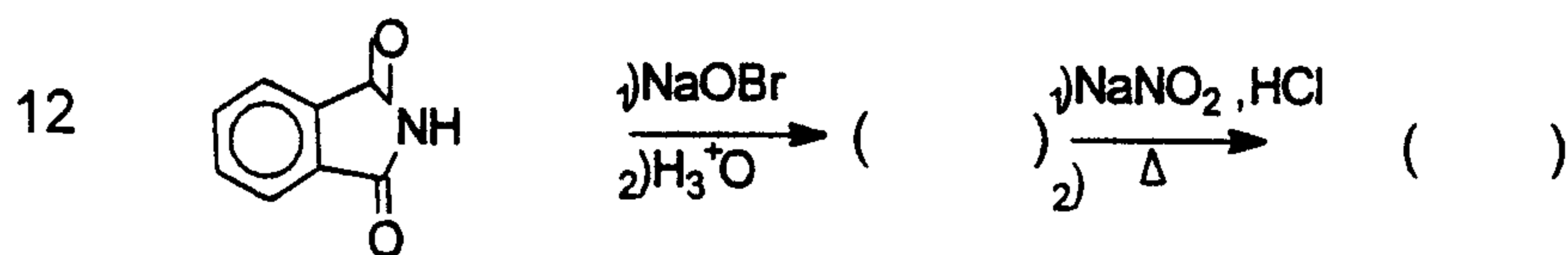
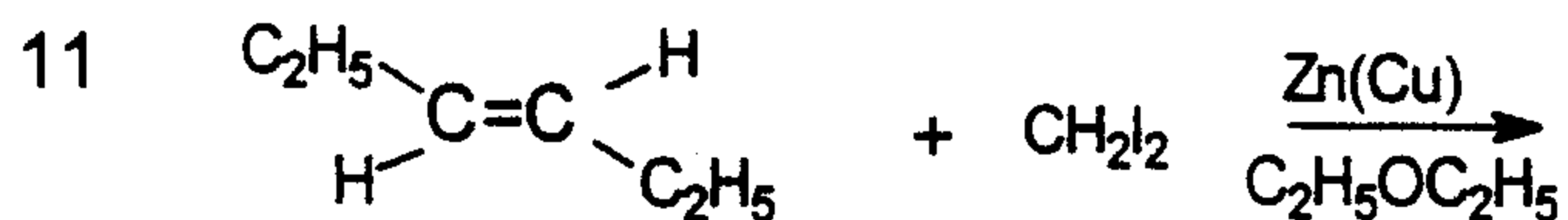
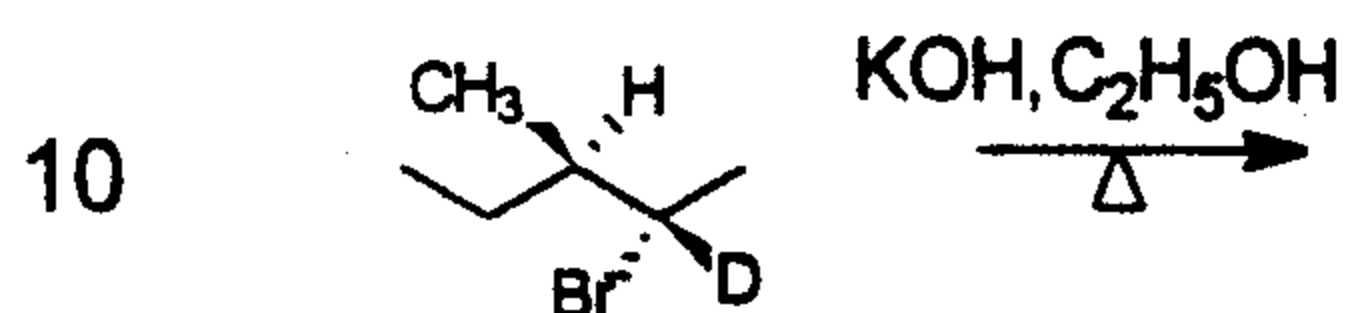
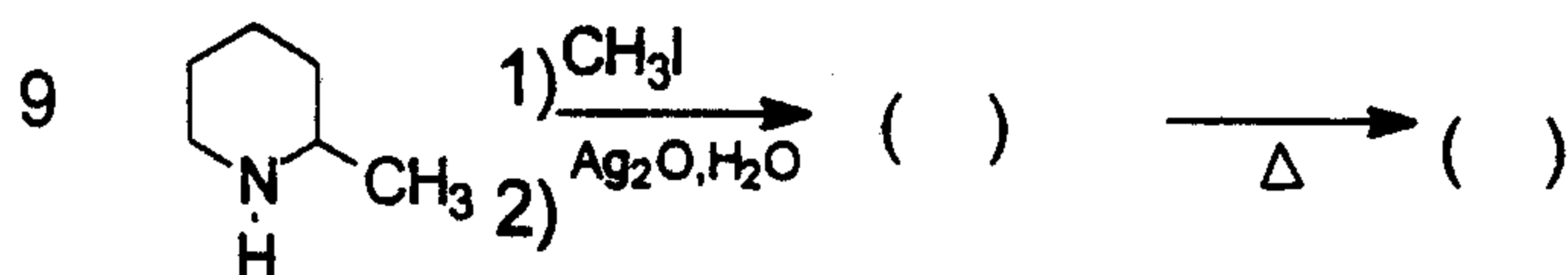
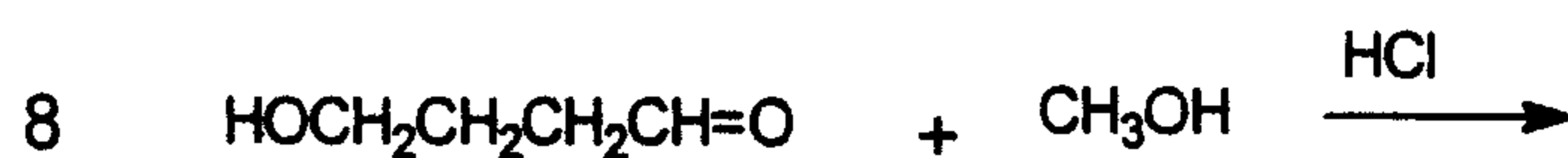
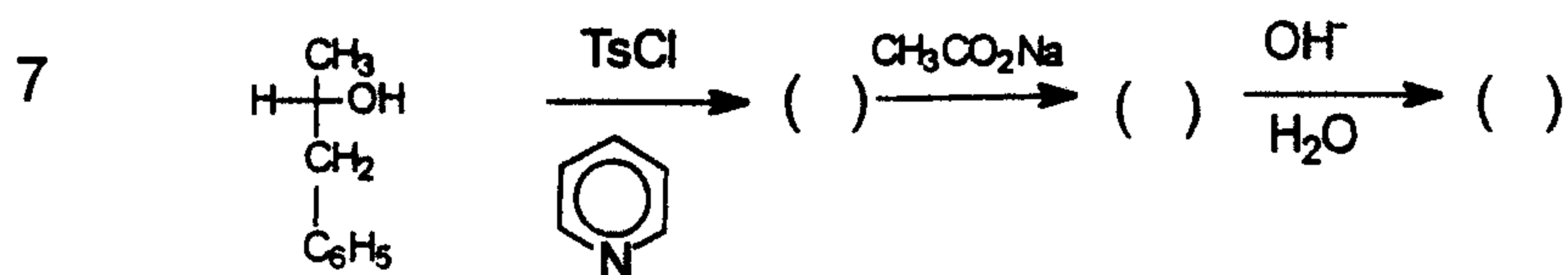
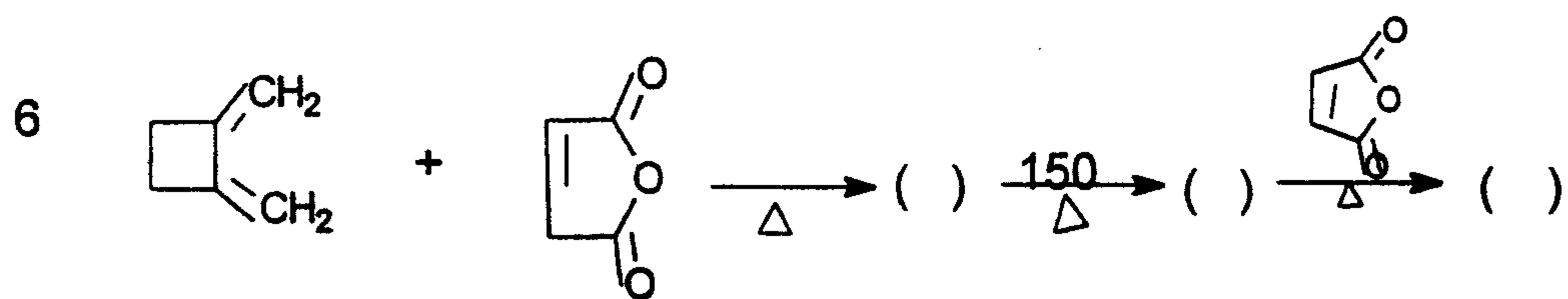


10、比较下列两组化合物对指定反应的难易

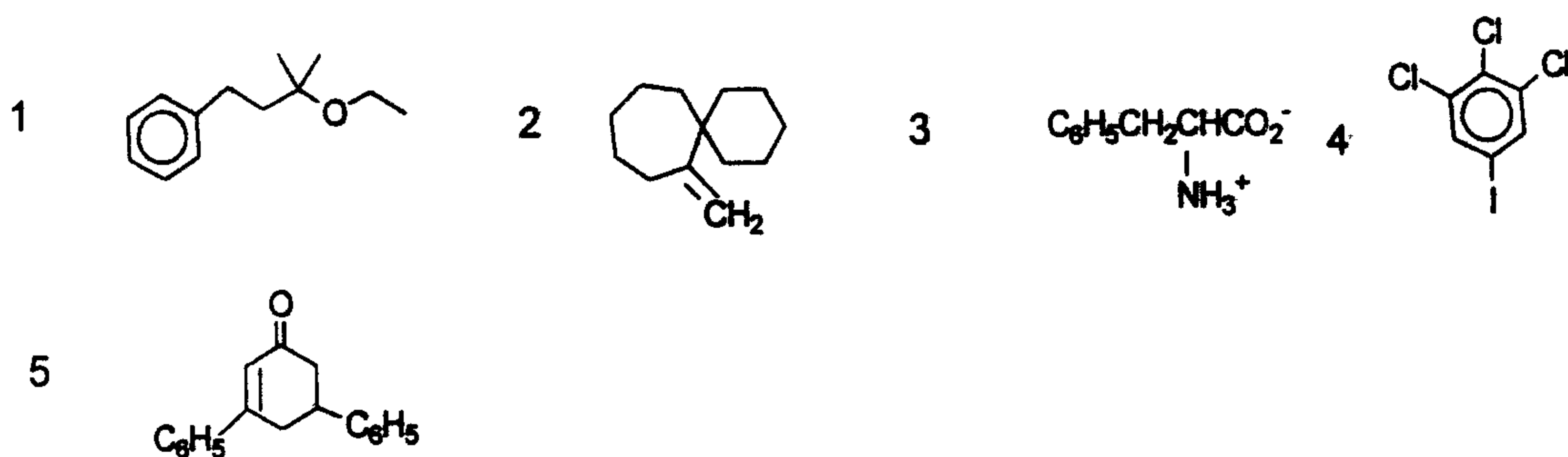


二、完成下列反应 (注意产物构型) 30%



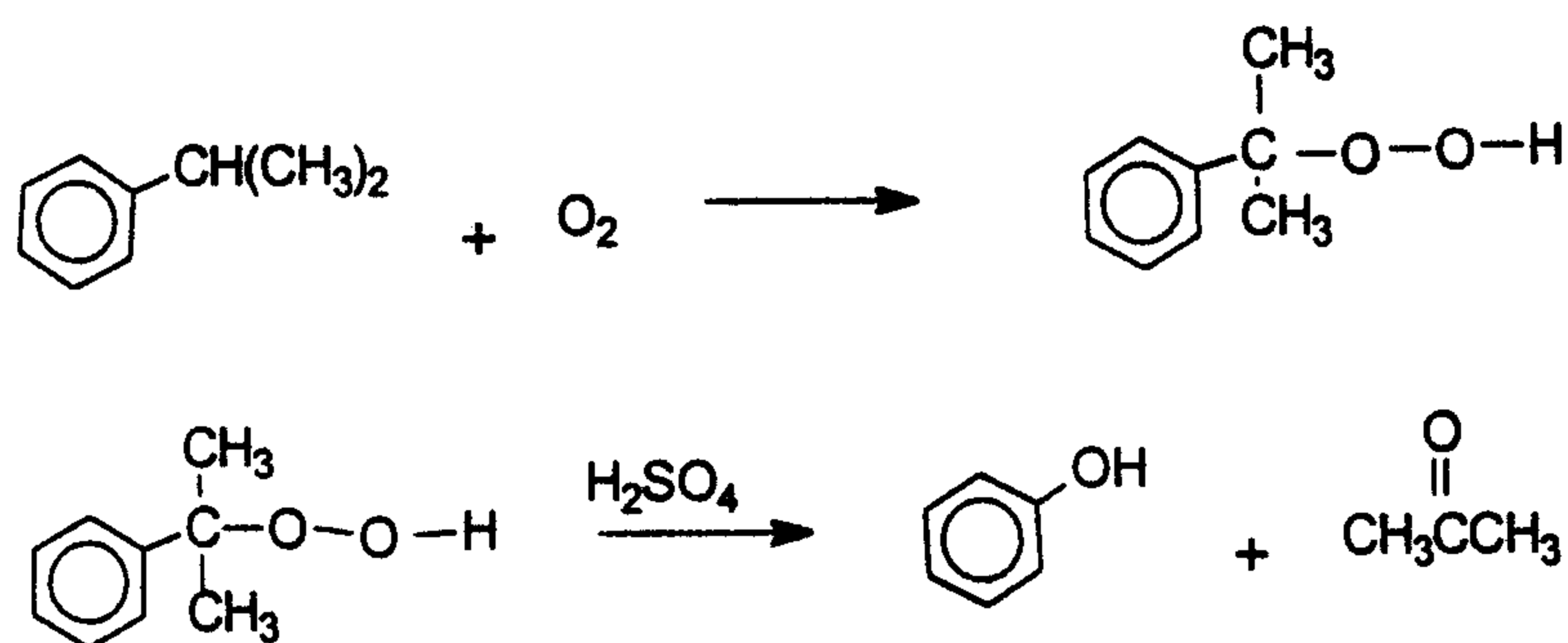


三、由苯、甲苯、丙二酸二乙酯、乙酰乙酸乙酯、环己酮及 $\leq C_4$ 的有机物和必要的无机物试剂合成下列化合物(任选四题) 24%

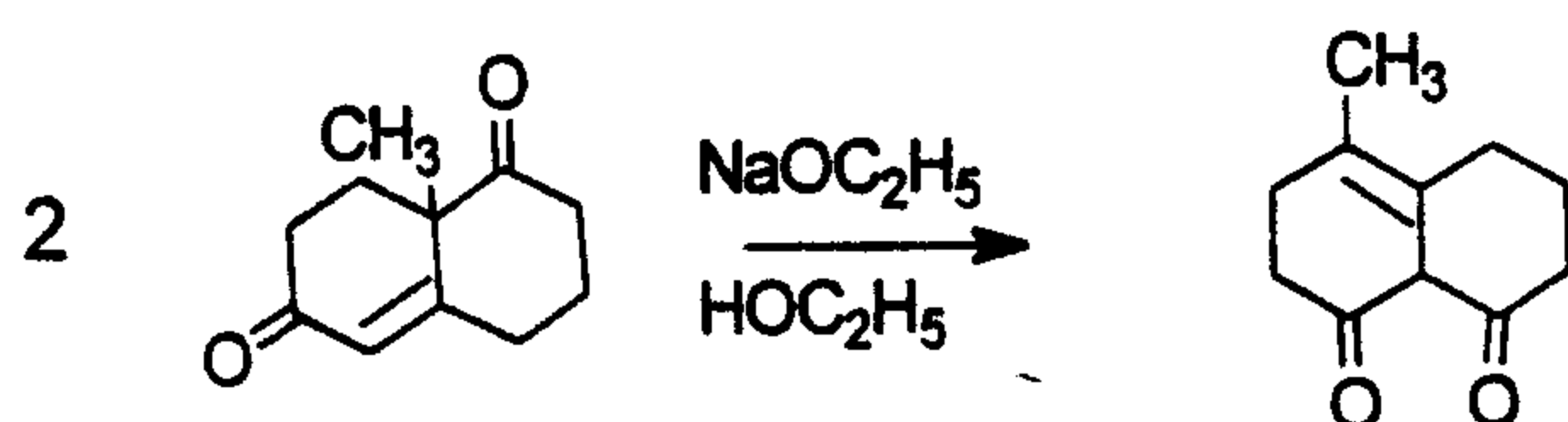


四、解释下列反应机理 11%

1、工业上制备苯酚和丙酮采取下述反应:



分别写出上述两步反应的机理



五、测定结构 15%

某化合物 ($C_9H_{10}O_3$), 光谱数据如下:

IR: (cm^{-1}) 3400—2500 (宽), 1700, 1600, 860

1H NMR (ppm) δ 1.6 (3H, 三重峰), 4.3 (2H, 四重峰) 7.1 (2H), 8.2 (2H) 10.0 (1H, 宽)

试确定该化合物的结构

2、化合物 A (C_9H_{12}), UV 光谱于 298nm ($\epsilon = 1.2 \times 10^4$) 有最大吸收。A 催化氢化后生成戊化合物 B (C_9H_{18}), 与顺丁烯二酸酐加热后生成化合物 C ($C_{13}H_{14}O_3$)。A 经臭氧化还原水解后生成化合物 D ($C_6H_8O_3$) 此外也被检出有甲醛和乙二醛。D 经铬酸氧化生成化合物 E, E 可溶于 $NaHCO_3$ 水溶液, E 于 150℃ 加热生成化合物 F, F 的 1H NMR 在 δ 1.22 (6H, 二重峰, $J=8Hz$) 和 2.7 (1H, 七重峰, $J=8Hz$) 有吸收, 此外还有其它吸收峰。化合物 A 与稀 H_2SO_4 共热时, 变为异构体 G, G 不易被催化还原。

写出 A → G 的结构式及 A 酸催化生成 G 的反应机理。

六、实验室可由环己醇酸催化脱水制备环己烯



请简要回答下列问题：

- 1、粗产物环己烯中为什么要加入氯化钠使水层饱和？
- 2、作干燥剂用的 CaCl_2 加多或加少有什么影响？
- 3、在反应进行时为什么要控制加热速度，温度过高过低有什么不好？
- 4、本实验中为什么要采取边反应边蒸出产物的方法？等反应完全后再将产物分离是否可行？

(物理化学)

1、常用常数： $R=8.314\text{J/kmol}$, $k=1.38 \times 10^{-23}\text{J/k}$.

电子质量 $m_e=0.911 \times 10^{-30}\text{kg}$ 电子电荷 $e=-1.602 \times 10^{-23}$ 库仑， $h=6.626 \times 10^{-34}\text{J}\cdot\text{s}$

2、原子量：He:4.0;H:1.0;I:126.9

一、判断下列说法是否正确，正确者在()内打“√”，错误者在()内打“×”(本题共 15 分)

- 1、气体的内能和焓仅仅是温度的函数。()
- 2、对 $\Delta C_p > 0$ 的反应， $[] > 0$ ()
- 3、二元溶液中，若一个组分在某个浓度范围内服从拉乌尔定律，则另一个组分在该浓度范围内必然服从亨利定律。()
- 4、CO 与 N_2 具有相同的分子量，若近似认为两者转动惯量相同，则两个分子具有相同的转动配分函数值(相同条件下) ()
- 5、根据熵判断据 $\Delta S=0$ 的过程为可逆过程，绝热体系中，由于 $Q=0$ 所以 $\Delta S=0$ ，故而任何绝热过程均为可逆过程。()
- 6、稀溶液的沸点一定高于纯溶剂。()
- 7、单组分体系，当气-液两相达平衡时，P-T 曲线的斜率 > 0 。()
- 8、 $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s})$ 和水可形成下列水合物： $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{s})$ $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ 和 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ ，据此，当将水与 $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s})$ 混合时，体系为 5 相体系，组分数为 5。()
- 9、无限稀释时，HCl, KCl 和 NaCl 三种溶液在相同温度、相同浓度、相同电位梯度下，三种溶液中 Cl^- 的迁移速度相同，所以，三种溶液中 Cl^- 的迁移数也相同。()
- 10、对反应 $\text{A} \rightarrow \text{P}$ ，反应物反应掉 75%所需的时间是反应掉 50%所需时间的三倍，则该反应为二级反应。()

二、选择与填空 (本题共 33 分)

1、25℃, P 下, 将 0.5mol 的 N_2 与 0.5mol 的 O_2 (均为理想气体) 混合, 此过程的 $\Delta_{mix}V$ 与 $\Delta_{mix}G$

- a) $\Delta_{mix}V=0$ $\Delta_{mix}G < 0$ b) $\Delta_{mix}V > 0$ $\Delta_{mix}G=0$
c) $\Delta_{mix}V=0$ $\Delta_{mix}G=0$ d) $\Delta_{mix}V < 0$ $\Delta_{mix}G < 0$

2、50℃时, 液体 A 的饱和蒸汽压为 $0.8P^\circ$, 液体 B 的饱和蒸汽压为 $1.6P^\circ$ 在 P° 压力下, 混合 A、B 后的理想溶液的沸点为 50℃, 则该溶液组成为 ()

- a) $x_A=0.35$, b) $x_A=0.75$, c) $x_A=0.50$, d) $x_A=0.10$

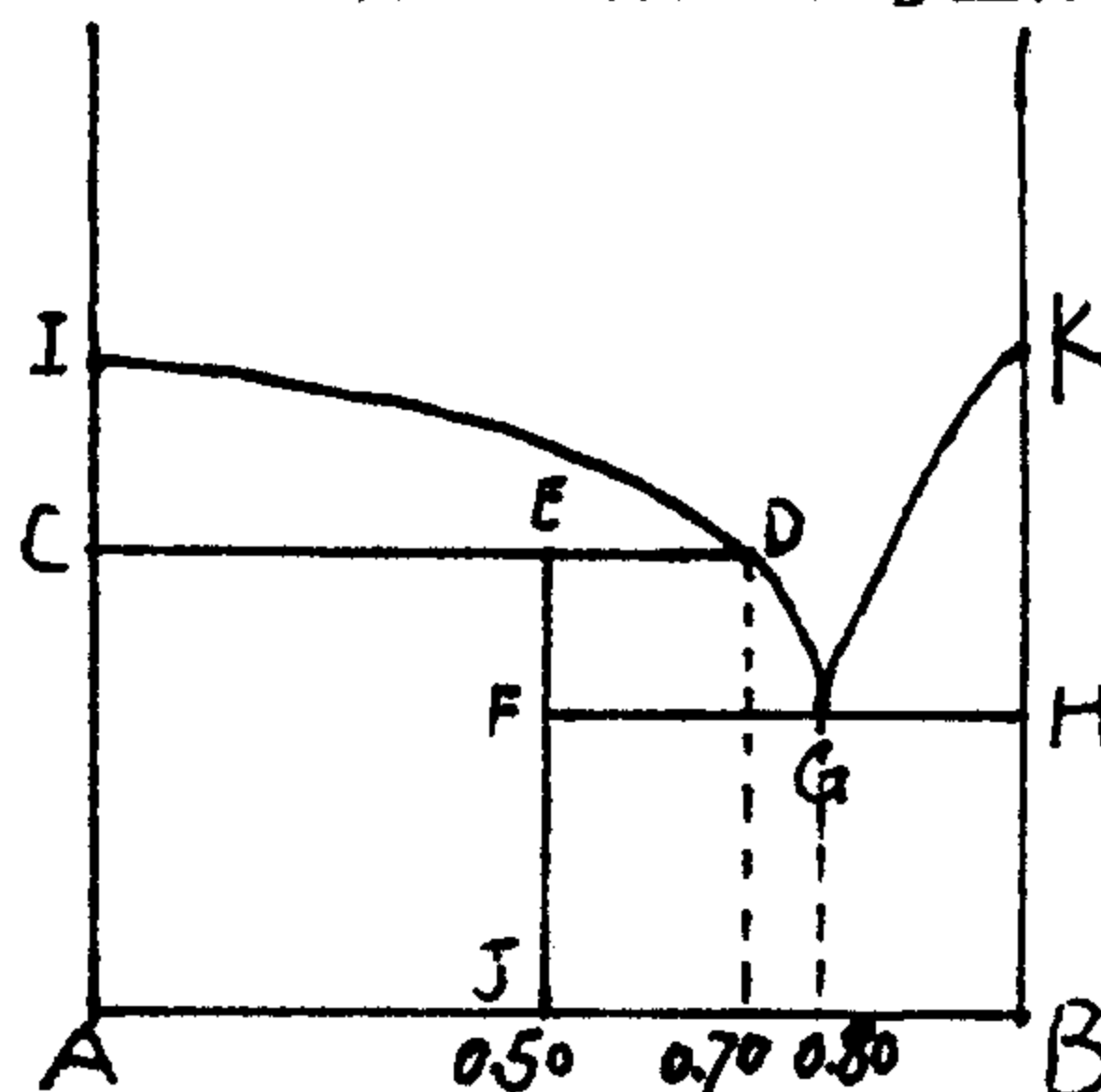
3、298K 时, 处于 1.0 立方米的容器中的 He 为理想气体, 若不考虑核自旋和电子运动, 则配分函数 q 为

- a) 7.72×10^{30} b) 3.86×10^{30} c) 1.98×10^{10} d) 3.91×10^{20}

4、某顺磁性物质, 固态晶相除受温度和压力的影响外, 还与磁场强度有关, 在一定温度和压力下的磁场中, 该物质最多可出现的相数为 ()

- a) 1 b) 2 c) 3 d) 4

5、某体系相图如右图所示, 其中 I 与 K 分别为 A 与 B 的熔点, 各点的 x_B 值标于图上, 则 CED 线为 () 相平衡共存, 各相分别为 ()



6、上题中, 当 $x_B=0.5$ 的溶液冷却到 CED 线以下的温度的过程中, 当冷却到 IDG 曲线时, 体系析出 (), 当冷却到 CED 线所表示的温度时, 体系发生 () 变化, 析出 ()

7、 $PCl_5(g)$ 分解反应, 在 473K 平衡时, 有 48.5% 分解, 在 573K 平衡时有 97% 分解, 此反应的 $\Delta_r H_m$

- a) 等于零 b) 小于零 c) 大于零 d) 无法判断

8、稀油酸钠水溶液的表面张力 γ 与溶质活度 a 呈线性关系, $\gamma = \gamma_0 - ba$, γ_0 为纯水的表面张力, 298K 时, $\gamma_0 = 0.072 \text{ N/m}$, b 为常数, 实验测得 298K 时, 活度为 a 的油酸钠水溶液的表面吸附量为 $4.33 \times 10^{-6} \text{ mol/m}^2$, 则该溶液的表面张力为: ()

- a) 0.072 N/m b) 0.102 N/m c) 0.025 N/m d) 0.061 N/m

9、 $A \rightarrow P$ 为一级反应, 速率常数为 k, 则反应物反应掉 $1/n$ 所需的时间为 ()

10、分别用 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 $NaCl$, $0.005 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 Na_2SO_4 和 $0.0033 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 Na_3PO_4 聚沉 20.0ml $Fe(OH)_3$ 溶胶, 使该溶胶聚沉至少需加的电解质的数量为: $NaCl$: 21.0ml; Na_2SO_4 : 125ml; Na_3PO_4 : 7.4 ml, 则各电解质对 $Fe(OH)_3$ 溶胶的聚沉值为: $NaCl$ () Na_2SO_4 () Na_3PO_4 () $Fe(OH)_3$ 溶胶中胶粒带 () 电荷。

11、动能为 300 电子伏的电子，其德布罗意波长为多少 Pm($1\text{Pm}=10^{-12}\text{m}$, $1\text{ev}=1.602 \times 10^{-12}\text{erg}=1.602 \times 10^{-19}\text{J}$) ()

a)36Pm b)71Pm c)25Pm d)300Pm

12、下列算符中为线性算符的是 ()

a) $x, d/dx, d^2/dx^2$ b) \log c)二次方根 d) \sin, \cos

13、Cl 原子的基态光谱支项为 ()

a) $^2P_{1/2}$ b) 3D_3 c) $^2P_{3/2}$ d) $^2S_{1/2}$

14、键型分别为 $\Pi_1 + \Pi_1$ 、 $\Pi + \Pi$ 的分子可能是

a)O₂ 和 N₂, b) B₂ 和 C₂ c)B₂ 和 N₂ d)O₂ 和 F₂

15、某分子的基频振动为 2330cm^{-1} , 紫外光电子能谱上 1873cm^{-1} 处的一组多重峰对应于哪一种电子的电离 ()

a) 强反键电子 b) 强成键电子, c) 价层非键电子 d) 内层电子

16、对称操作矩阵

$$\begin{bmatrix} 1/2 & -3^{0.5}/2 & 0 \\ 3^{0.5}/2 & 1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

代表

a) δ_{xy} 反映 b) 反演 c) C_6 旋转 d) 恒等操作

17、已知分子 A 既有旋光性又有偶极矩，其分子对称性属于下列点群之一，则它可能是 ()

a)D_{nd} b)C_n c)C_s d) T_d

18、NO₂⁺、NO₂、NO₂⁻ 的键角最可能的数值是 ()

a) 180°、132°、115° b) 115°、132°、180°

c) 152°、132°、110° d) 120°、135°、148°

19、若点阵中任何两个点阵点之间的波程差为整数倍波长，则平移群中的向量 $\underline{a}, \underline{b}, \underline{c}$ 应是 ()

a) 素格子的向量 b) 复格子中的素向量 c) 复格子中的复向量 d) 任意两个点阵点之间的向量

20、金属单质 Au 为立方晶系，每个晶胞中含 4 个原子，其空间占有率为 ()

a)68.02% b) 74.05% c) 34.01% d) 100%

21、立方 ZnS 与 NaCl 晶体的相同之处是 ()

a) 晶胞常数 b) 结构基元 c) 点阵型式 d) 结构型式

22、晶体中的离子极化通常导致 ()

a) 比起离子半径和，键长增加， b) 配位数降低

c) 化学键中共价成份减少 d) 晶格能减少

三、(本题共 12 分) 用 HMO 法求解烯丙基的 Π 型分子轨道及能量。根据这一理论，烯丙基及其正负离子的 Π 键键能顺序如何？哪些具有顺磁性？有人说，即使不求解，也可知烯丙基没有 $\Psi=0.5 (\Phi_1 + 2^{0.5} \Phi_2 - \Phi_3)$ 形式的 Π 型分子轨道，这是真的吗？为什么？

四、(本题 8 分)气相反应 $2\text{HI}(\text{g}) = \text{I}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$, $\Delta_r U^\circ(\text{o}) = 12300 \text{ J/mol}$, $\text{HI}(\text{g})$, $\text{H}_2(\text{g})$ 和 $\text{I}_2(\text{g})$ 的转动惯量分别为 0.431×10^{-40} 、 0.460×10^{-40} 和 $741.6 \times 10^{-40} \text{ Kg.m}^2$ 不考虑核自旋效应、电子效应和激发态的振动能, (1) 计算 717K 时上述反应的平衡常数; (2) 717K 时将 HI 充到一定体积的容器中, 计算达平衡时三者分压之比 $P_{\text{HI}} : P_{\text{I}_2} : P_{\text{H}_2}$

五、(本题共 10 分)溶液中的反应 $\text{A} \rightarrow \text{B}$, A、B 在溶液中的活度系数均为 1.0, 已知 $\Delta_f G^\circ_{\text{m}}(\text{A}, \text{S}) = a$, $\Delta_f G^\circ_{\text{m}}(\text{B}, \text{S}) = b$, A、B 在该溶剂中的饱和浓度分别为 m_1' 和 m_2' 。求反应 $\text{A}(m_1) = \text{B}(m_2)$ 的 ΔG 。

六、(本题共 10 分)某固体卤化物 MX 在水溶液中按下式电离



18 °C 和 25 °C 时 MX 的活度积分分别为 1.0×10^{-5} 和 1.5×10^{-5} ,

(1) 求 18 °C 和 25 °C 时下列电池的电动势



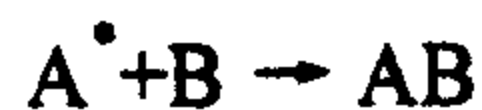
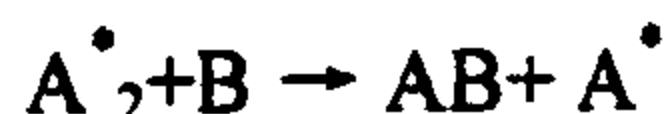
(2)、假设上述反应的 $\Delta C_p = 0$, 求电池反应的 ΔH 、 ΔS 。

七、(本题 12 分)气相反应 $\text{A}(\text{g}) + \text{B}(\text{g}) = \text{P}(\text{g})$, 25 °C 时实验测得 (1) 当 A 与 B 的初始分压 P_A^0 与 P_B^0 分别为 $0.50 P^0$ 和 $0.005 P^0$ 时, 反应的半衰期与 B 的初始分压无关; (2) 当 $P_A^0 = P_B^0 = 0.5 P^0$ 时, 半衰期与 $(P_A^0)^{-1}$ 或 $(P_B^0)^{-1}$ 成正比; (3) 35 °C, $P_A^0 = P_B^0 = 0.5 P^0$ 时, 半衰期减少到 25 °C 相同实验条件下的一半。

(1)、求反应级数

(2)、反应活化能

(3)、有人认为该反应机理为



请验证该机理是否正确?