

兰州大学 2000 年招收攻读硕士学位研究生考试试题

无机及分析化学

一、填空(24 分)

1. 通常状态下,单质以气体状态形式存在的元素是_____,
以液体状态形式存在的元素是_____。
2. 按原子核外电子排布规则,第五周期元素原子核外电子填充的最高能级组是_____,该周期共含元素_____个,其中 s 区元素_____个, p 区元素_____个, d 区元素_____个, ds 区元素_____个, f 区元素_____个。该周期第六副族元素价层电子排布式是_____,最外层电子感受的有效核电荷是_____。
3. O_2^+ 、 O_2^- 、 Ne_2 、 NO 、 CO 、 CN^- 中键能最大的分子或离子是_____,该分子或离子的分子轨道电子排布式是_____,键级是_____,互为等电子体的是_____和_____。

4. 某正离子 M(半径为 74pm)与某负离子 A(半径为 184pm)形成 1 : 1 离子型晶体,

该晶体属于_____型(NaCl, CsCl, ZnS 中哪一种), 其晶胞中所含正负离子的数目分别为_____和_____。

5. 已知在水溶液中, HAc, HF 的 K_a 分别为 1.76×10^{-5} , 3.5×10^{-4} 。如果 HAc 的自身离解常数(自偶常数)为 3.5×10^{-15} , 则在 HAc 中 HF 的 K_a 及相应共轭碱的 K_b 分别为_____和_____。

6. 在二元卤化物中, 目前只制得两个七卤化物, 其中一个为金属卤化物, 另一个为非金属卤化物。则根据元素化学知识可判断这两个卤化物的分子式分别是_____和_____。

7. 在 298K 的标准状态下, $2O_3(g) \longrightarrow 3O_2(g)$ 的活化能 E_a 为 $117 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 已知 $O_3(g)$ 的标准生成焓 ΔH_f° 为 $142 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 则该反应的逆反应的活化能为_____, 该反应的平衡常数比 1 _____(大或小), 升高温度 K 值将_____(增大, 减小或不变)。

8. ClF_3 , ICl_4^- 的分子构型分别是_____和_____, 前者含_____对孤对电子, 后者含_____对孤对电子。

二、回答问题(25 分)

1. 已知 $\text{C}(\text{CN})_3^-$ 的空间构型为平面型, 试用杂化轨道理论判断 $\text{C}(\text{CN})_3^-$ 中各原子的杂化方式, σ 及 π 键成键情况; $\text{C}(\text{CN})_3^-$ 是否可作为配体, 若可则配位原子是哪些?

2. N_2H_4 , HONH_2 , H_2O_2 具有很多类似性质。如易分解, 既具有氧化性又具有还原性, 都能作为电子给予体参与配位作用等。

(1)分别写出它们的分解反应方程式。

(2)按氧化为零价单质还原能力增大的顺序排列这三种化合物。

(3)按酸性降低的顺序排列这三种化合物。

3. Mn 和 Fe 是两个常见元素,试回答下列问题:

(1)这两个元素在周期表中分别位于第几周期、第几族、原子序数是多少?

(2)它们能呈现的最高价态分别是多少?试各写出一个通常由二价离子转变为最高价态物种的配平反应方程式,以及最高价态盐分解反应方程式。

(3)它们二价硫酸盐的热稳定性哪一个高?并用离子极化理论简要解释之。

(4) Mn^{2+} 的八面体配合物在通常状态下为高自旋,且颜色较浅,试用晶体场理论解释之。当 Mn^{2+} 与 CN^- 生成配合物时,则其自旋状态和颜色的深浅将如何变化,为什么?

4. BeF_2 和 AlF_3 是熔沸点较高的固体,而 BF_3 和 SiF_4 却是气体,目前一般解释为前者是离子型化合物,后者是共价型化合物。另一种观点认为:之所以呈现上述结果,是在形成固体网状结构过程中,中心原子配位数所决定,试说明这一点,并推论 ZrF_4 是熔沸点很高的固体还是气体?为什么?

5. 选用一种合适的试剂, 区别下列 5 种溶液, 并指出反应现象, 写出有关反应方程式。 Na_2S , NaNO_3 , NaCl , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, Na_2HPO_4 。

三、计算题(16 分)

1. 将 0.1000 摩尔 AgNO_3 固体溶于 500ml $1.0\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的氨水中:

(1) 向此溶液中加入 0.0010 摩尔 NaCl 固体, 有无沉淀生成?

(2) 用 KI 固体代替 NaCl 固体, 需加多少克 KI 才有沉淀生成?

$$K_{\text{稳Ag}(\text{NH}_3)_2^+} = 1.08 \times 10^7, K_{\text{sp}}(\text{AgCl}) = 1.56 \times 10^{-10}, K_{\text{sp}}(\text{AgI}) = 1.5 \times 10^{-16}, M(\text{KI}) =$$

166

2. 已知: $K_{\text{稳Ag}(\text{NH}_3)_2^+} = 1.08 \times 10^7$, $K_{\text{稳Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}} = 2.5 \times 10^9$, $\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^\ominus = -0.76\text{V}$,

$\varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\ominus = 0.80\text{V}$, 计算下列电池的电动势。

(一) $\text{Zn} | \text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+} (0.10\text{mol/L}), \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} (1.0\text{mol/L}) || \text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ (0.10\text{mol/L}), \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} (1.0\text{mol/L}) | \text{Ag} (+)$

3. 欲将 0.5mol BaCO_3 转化为 BaCrO_4 , 问需 $500\text{ml K}_2\text{CrO}_4$ 溶液其浓度至少是多少?

$$K_{\text{sp}}(\text{BaCO}_3) = 8.1 \times 10^{-9}, K_{\text{sp}}(\text{BaCrO}_4) = 1.6 \times 10^{-10}.$$

四、下面各题有一个答案是正确的, 请将正确的答案编号填入括号中(8分)

1. 当测定次数趋于很多时, 下面关于标准偏差 σ 与平均偏差 δ 之间的关系式中, 正确的是()

(A) $\delta \simeq 0.8\sigma$, (B) $\sigma \simeq 0.8\delta$, (C) $\sigma < \delta$

2. 用失去部分结晶水的 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 基准物质标定 NaOH 溶液的浓度时, 所得 NaOH 溶液的浓度与真实浓度相比()

(A) 偏高, (B) 偏低

3. 欲配制 $\text{pH}=9.0$ 的缓冲溶液, 应选用的物质为()

(A) $\text{HAc}-\text{NaAc}$ ($K_{\text{aHAc}}=1.8 \times 10^{-5}$), (B) $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{NH}_3$ ($K_{\text{bNH}_3}=1.8 \times 10^{-5}$),

(C) 六次甲基四胺 ($K_{\text{b}}(\text{CH}_2)_6\text{N}_4=1.4 \times 10^{-9}$)

4. 多元酸能够分步滴定的条件是()

(A) $C_{\text{sp}_1} K_{\text{a}_1} \geq 10^{-8}$, $C_{\text{sp}_2} K_{\text{a}_2} \geq 10^{-8}$, 且 $K_{\text{a}_1}/K_{\text{a}_2} \geq 10^5$

(B) $C_{\text{sp}_1} K_{\text{a}_1} > 10^{-8}$, $C_{\text{sp}_2} K_{\text{a}_2} < 10^{-8}$, 且 $K_{\text{a}_1}/K_{\text{a}_2} > 10^4$

(C) $C_{\text{sp}_1} K_{\text{a}_1} \geq 10^{-6}$, $C_{\text{sp}_2} K_{\text{a}_2} < 10^{-6}$, 且 $K_{\text{a}_1}/K_{\text{a}_2} \geq 10^5$

五、填充题(6分)

1. 在滴定分析中选择指示剂的一般原则为_____。
2. 分析天平的称量误差为 $\pm 0.0002\text{g}$,若要求滴定分析中的相对误差 $\leq 0.1\%$,则试样的质量至少应为_____ g。
3. 用 $[\text{H}^+] = \sqrt{K_a C}$ 计算一元弱酸溶液中 H^+ 浓度应满足的条件为_____。

六、计算题(16分)

1. 移取 25.00ml pH为 1.00 的 Bi^{3+} 、 Pb^{2+} 试样,用 0.015mol/L EDTA滴定 Bi^{3+} 至终点时耗去 23.25ml EDTA,现欲在此溶液中继续滴定 Pb^{2+} ,需加入多少克六次甲基四胺才能将滴定 Bi^{3+} 后的试液的pH值调至 5.00 ($K_b = 1.4 \times 10^{-9}$,相对摩尔质量:140.2)。

2. 浓度均为 0.0100mol/L 的 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 混合溶液,加入过量KI,使终点时液离 I^- 浓度为 0.5000mol/L ,在 $\text{pH}=5.0$ 时,以二甲酚橙作指示剂,用等浓度的EDTA滴定其中的 Zn^{2+} ,计算终点误差。(Cd-I⁻的 $\lg\beta_1=2.10$, $\lg\beta_2=3.43$, $\lg\beta_3=4.49$, $\lg\beta_4=5.41$, $\lg K_{\text{ZnY}}=16.50$, $\lg K_{\text{CdY}}=16.46$, $\text{pH}=5.0$ 时, $\lg\alpha_{\text{Y(H)}}=6.45$, $\text{pZn}^{\text{ep}}=4.8$)

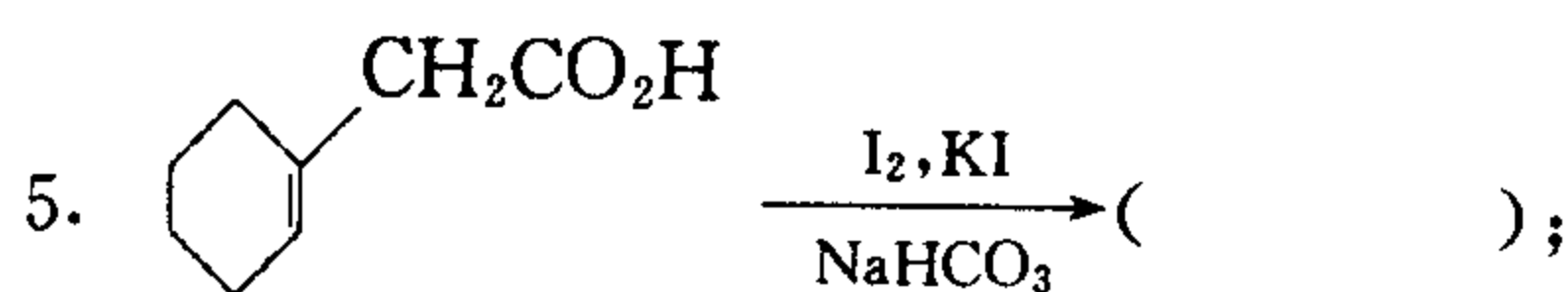
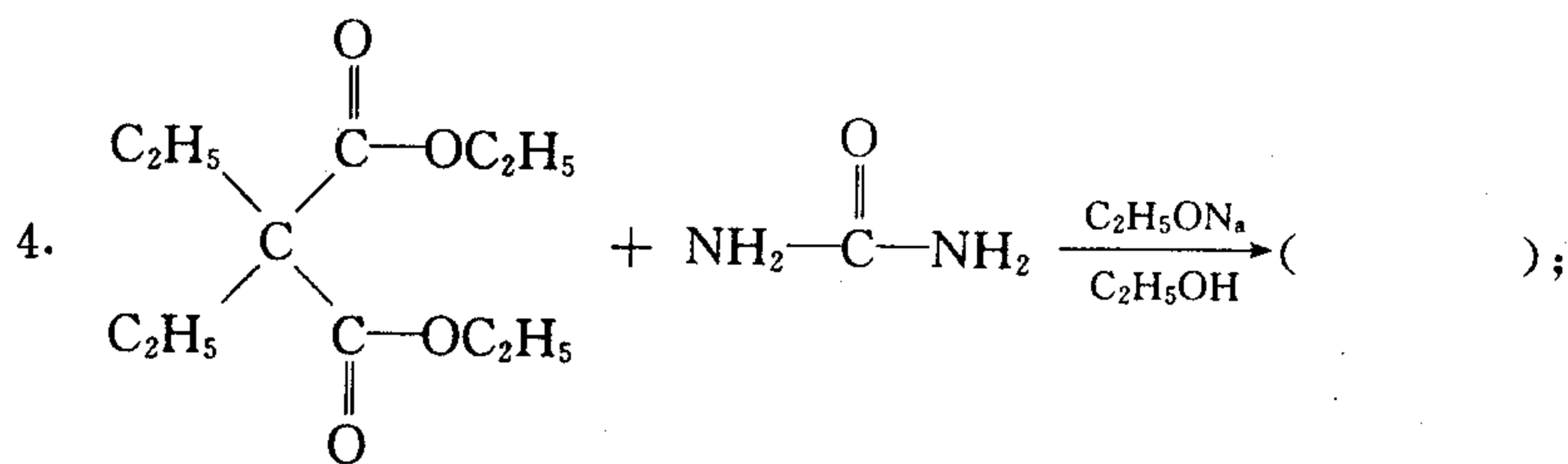
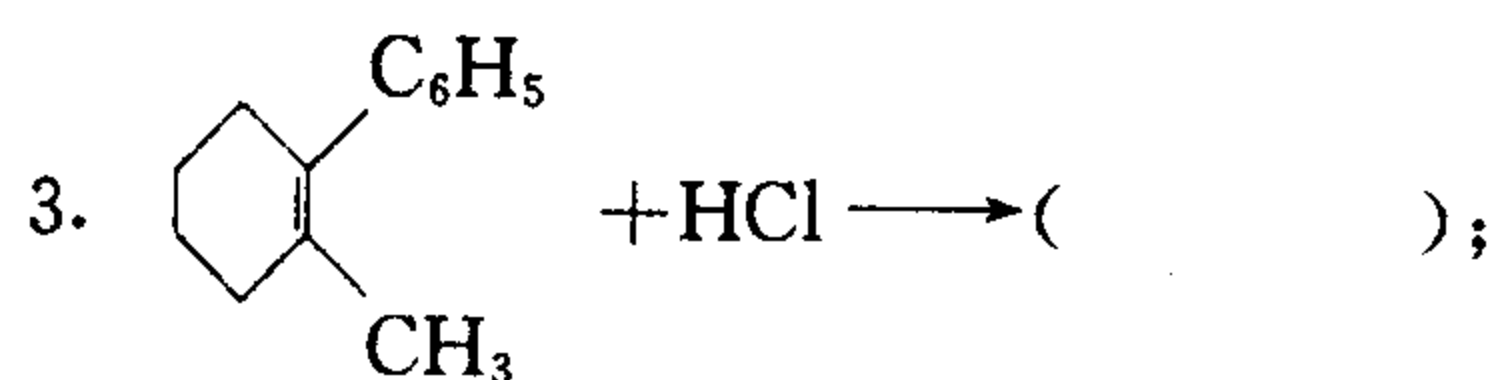
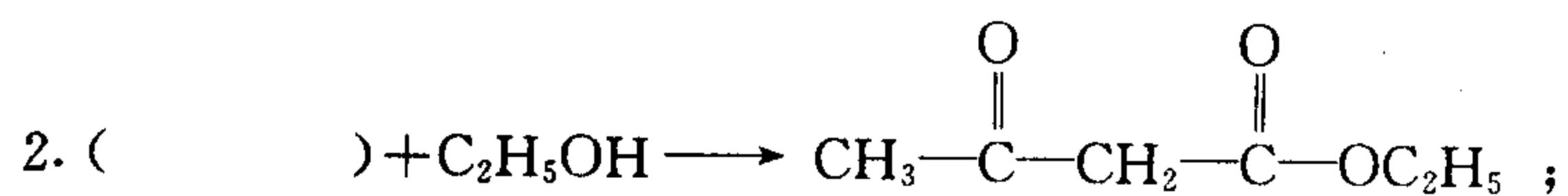
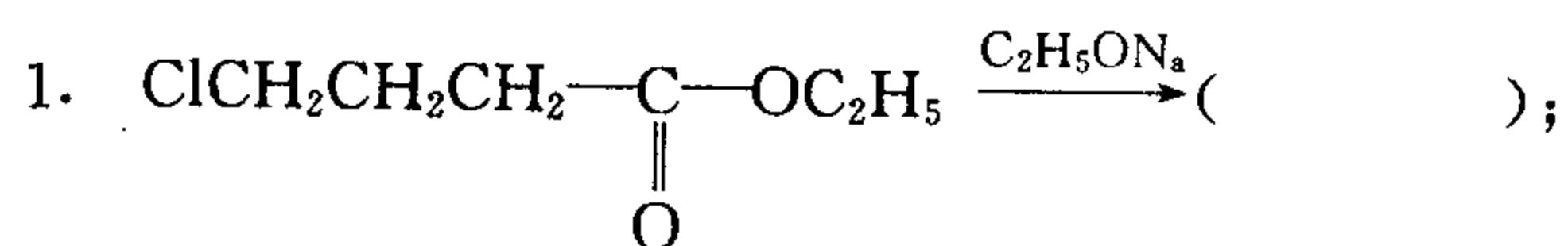
七、回答题(5分)

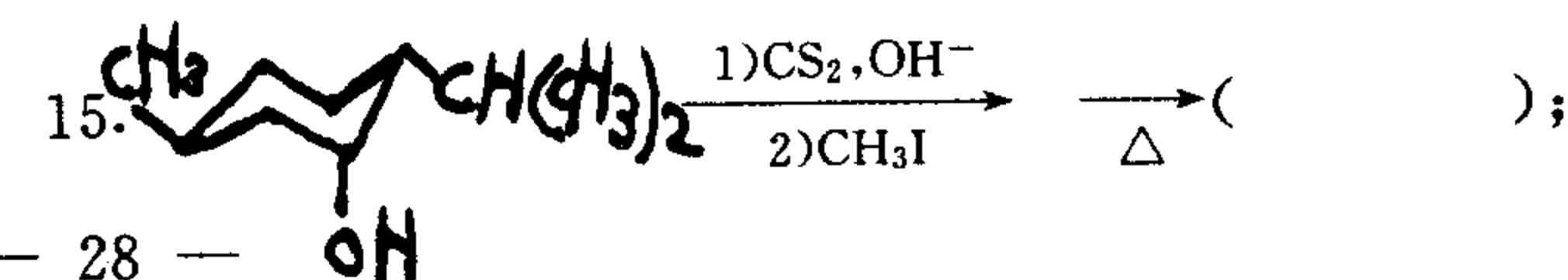
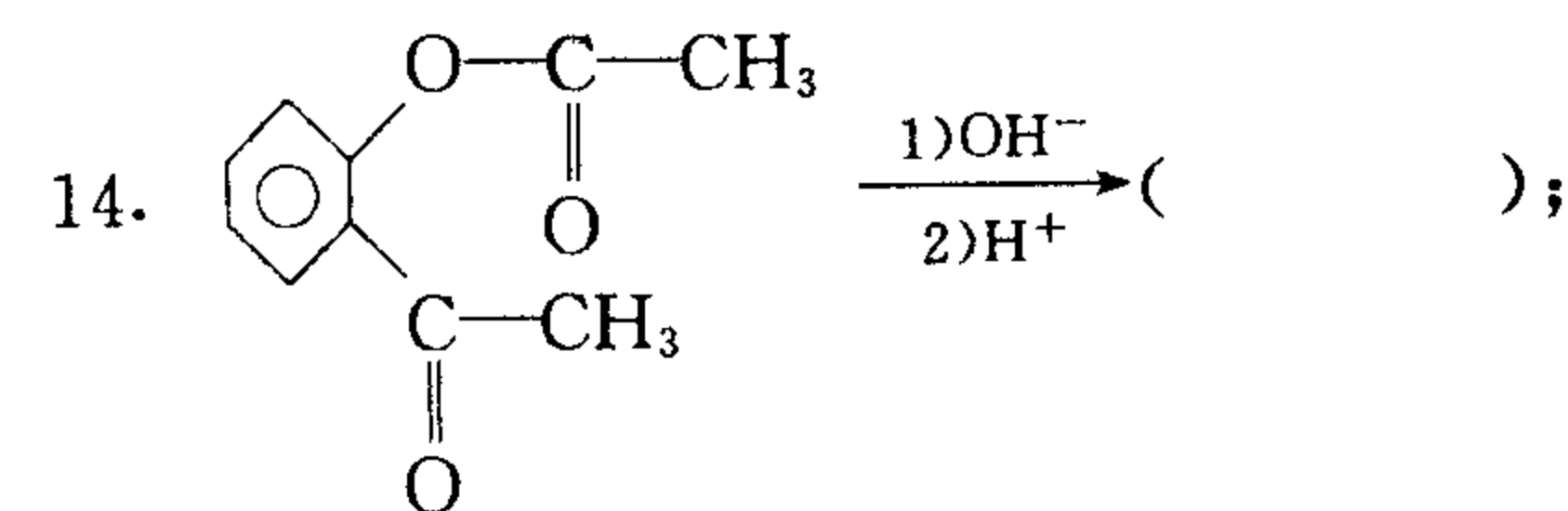
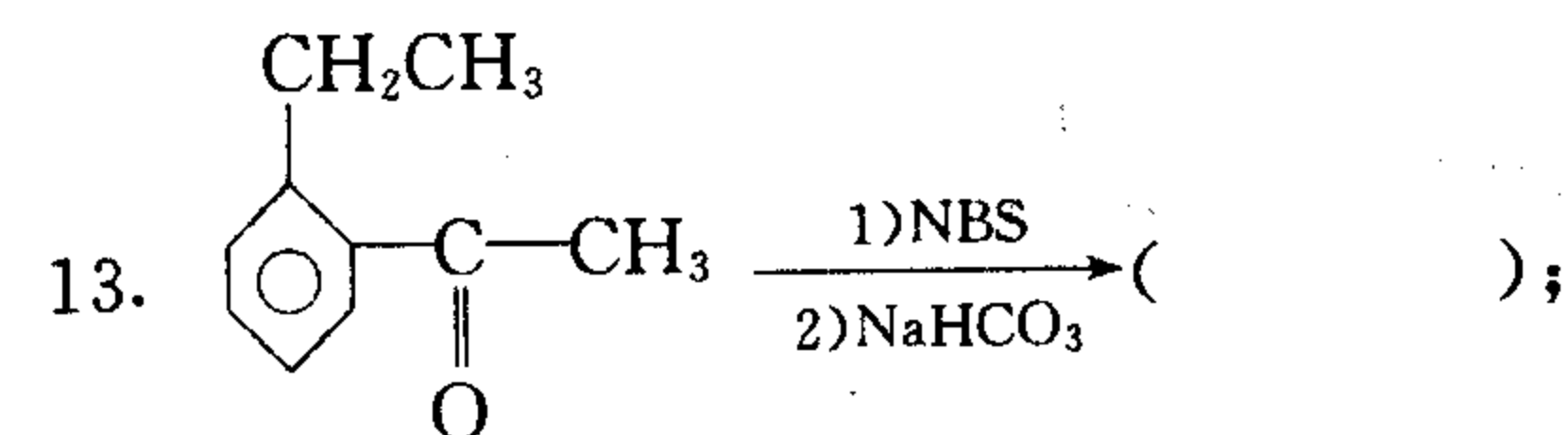
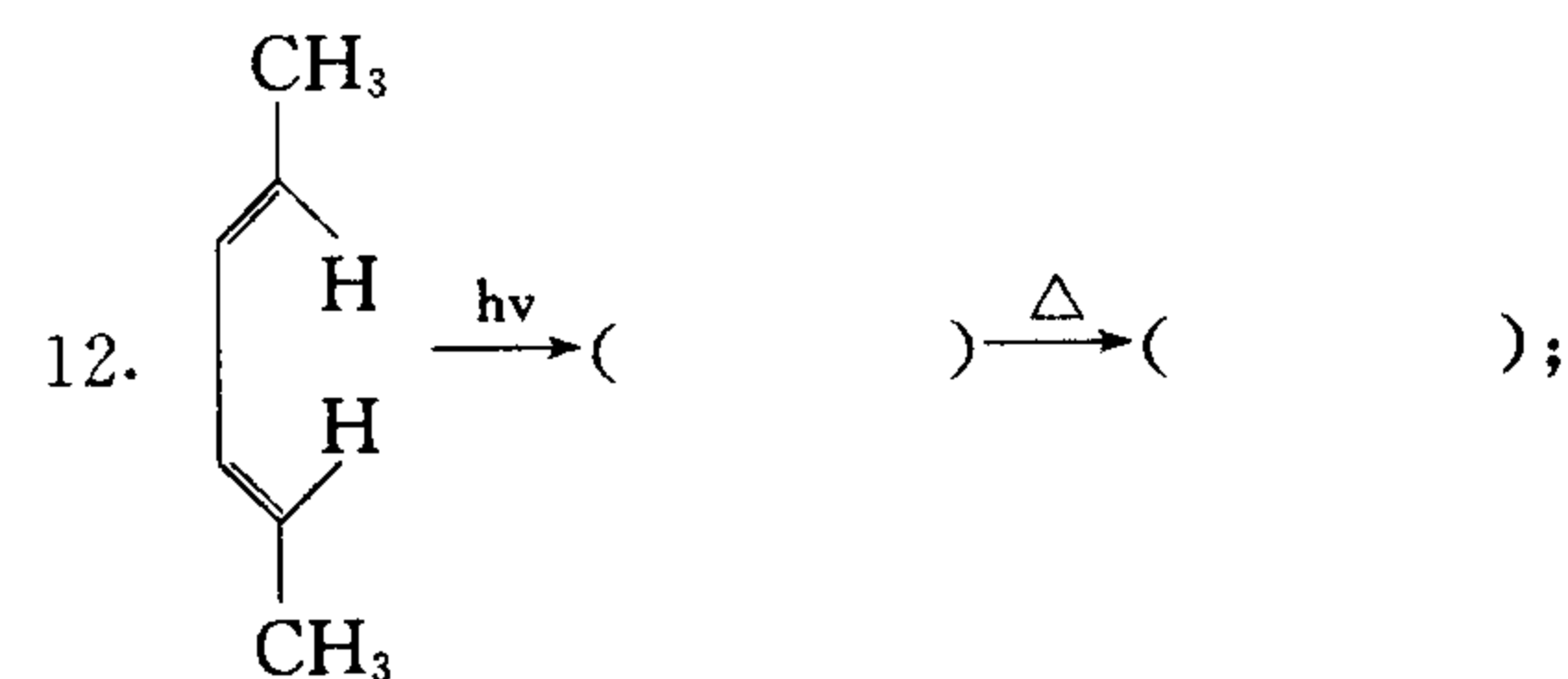
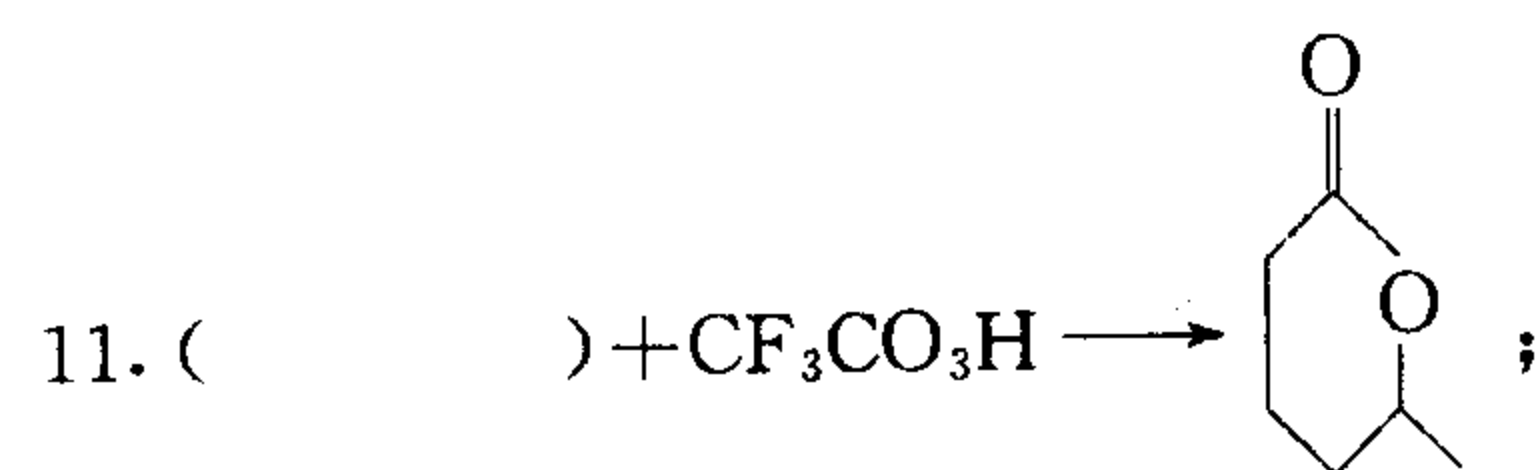
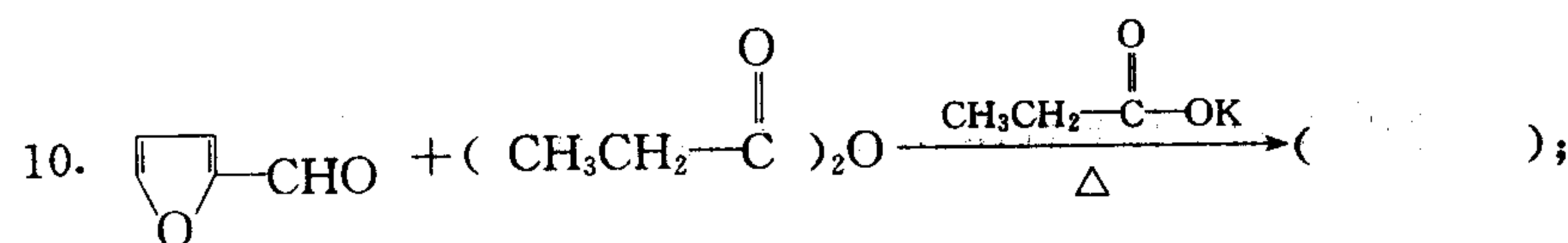
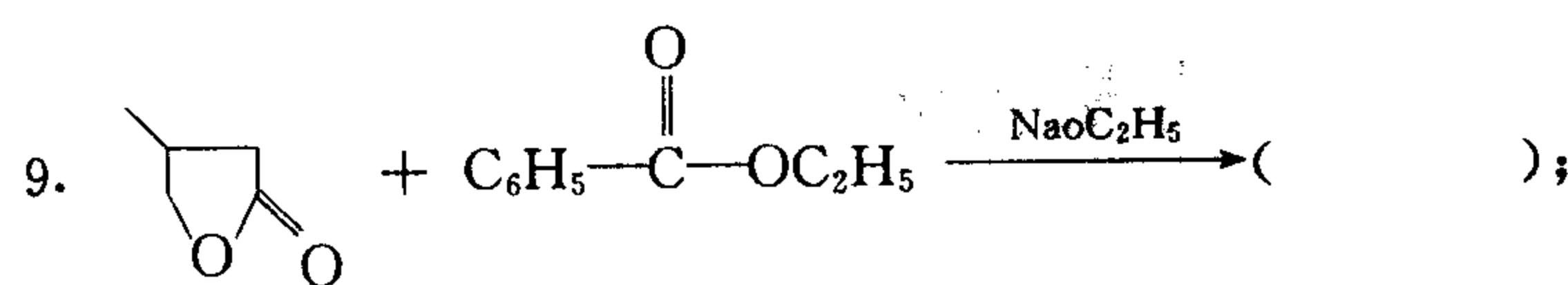
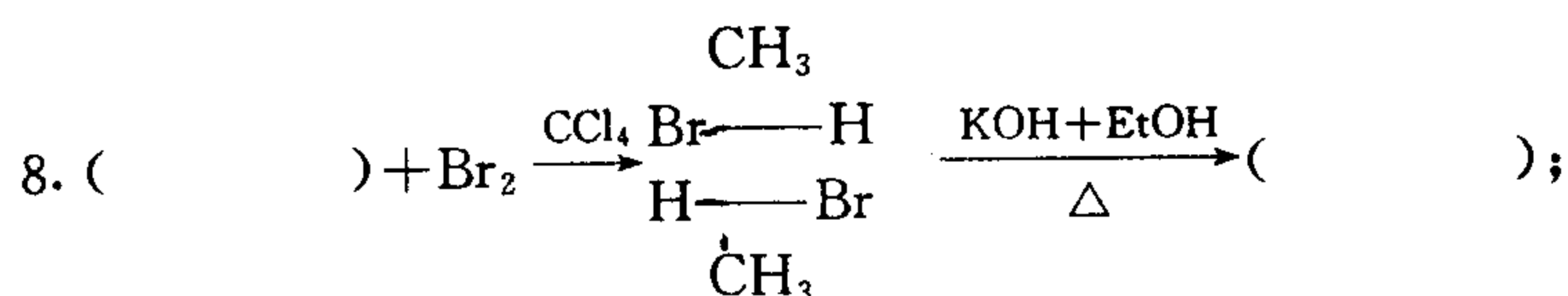
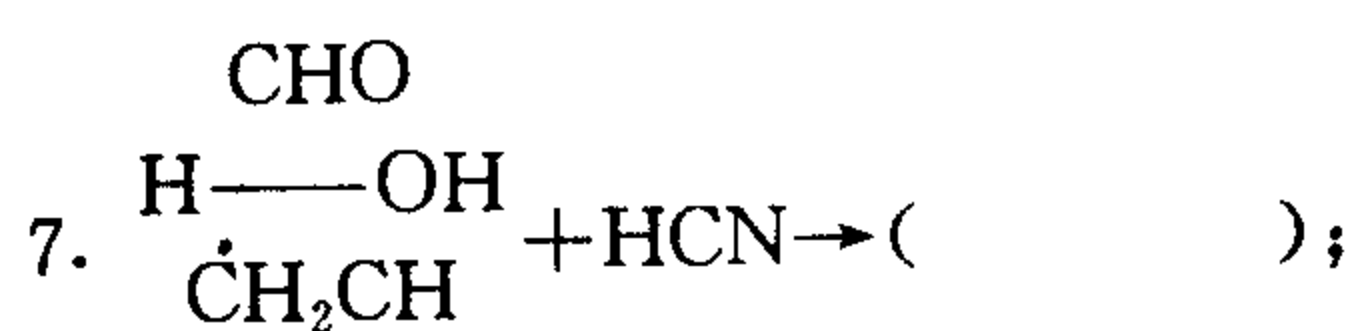
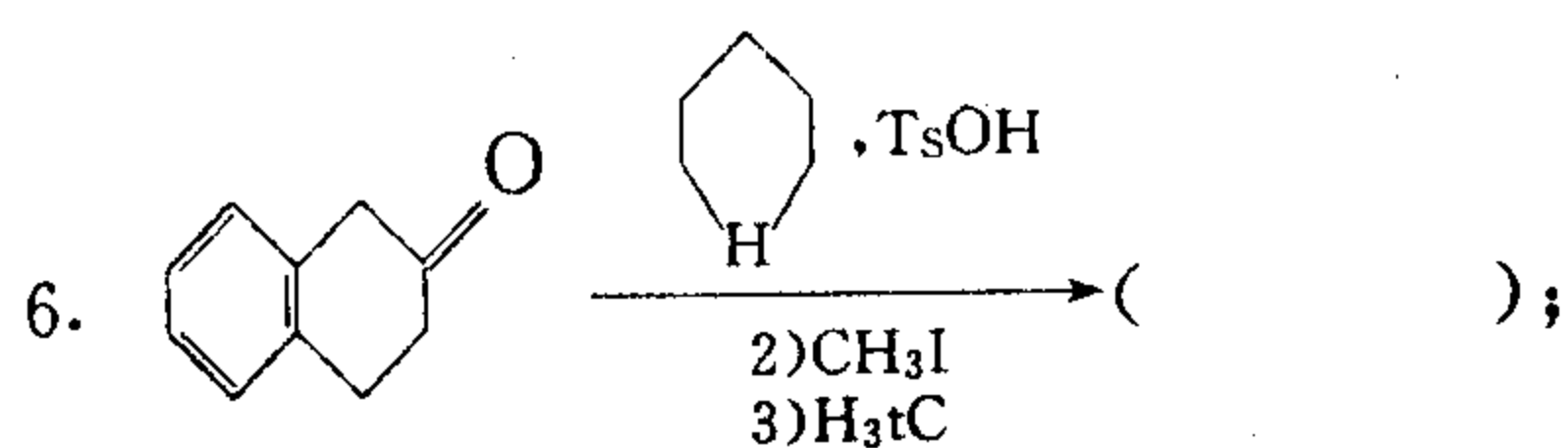
在分析化学实验中,用重铬酸钾法测定铁时,为什么 SnCl_2 溶液须趁热用?

加入 HgCl_2 溶液时须冷却且一次加入?

有机化学

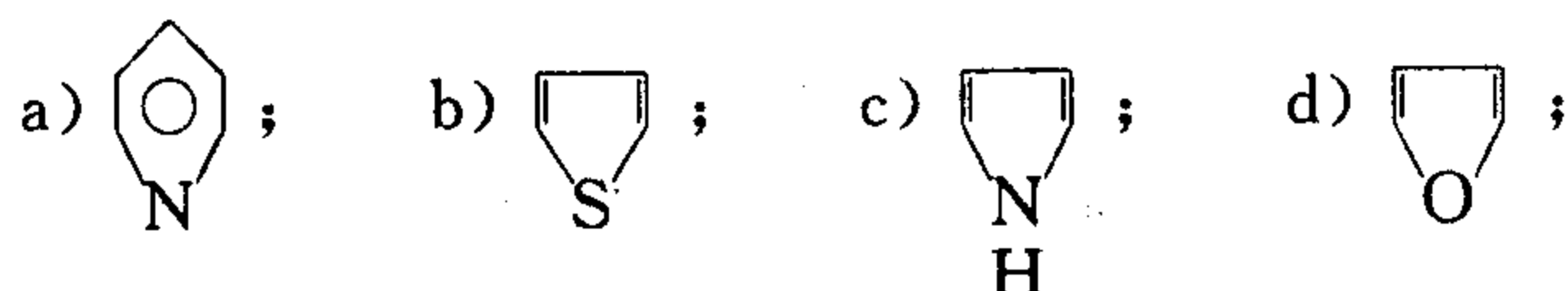
一、完成下列反应式,如有立体异构体,须表明产物构型(30%,每题 2 分)



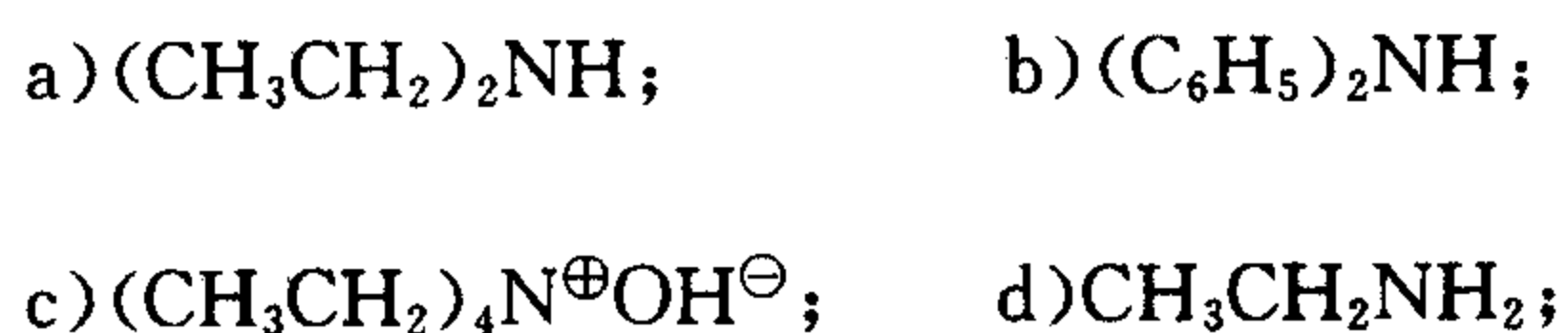


二、按指定要求回答问题, (14%, 1—5, 每题 2 分, 4 分)

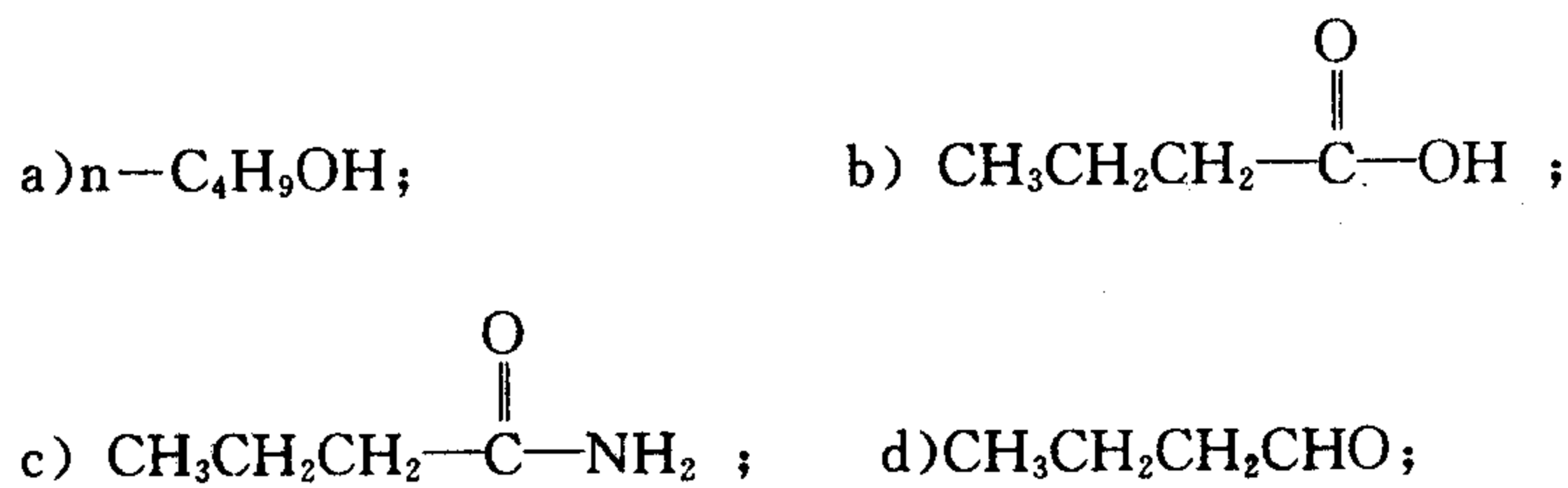
1. 按亲电取代反应活性从大到小排序



2. 把下列化合物按碱性从大到小排序



3. 把下列化合物按沸点从高到低排序



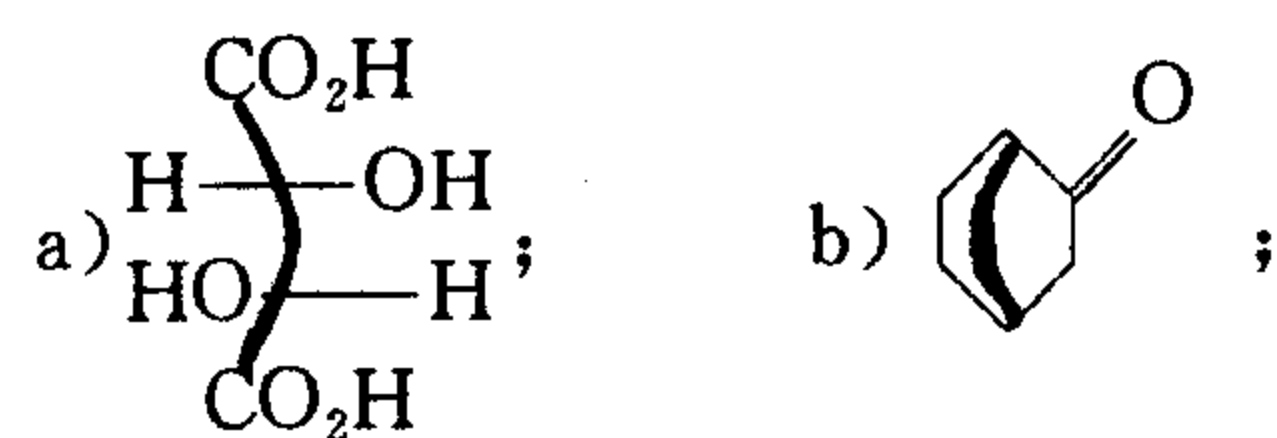
4. 麻黄碱和假麻黄碱存在如下平衡

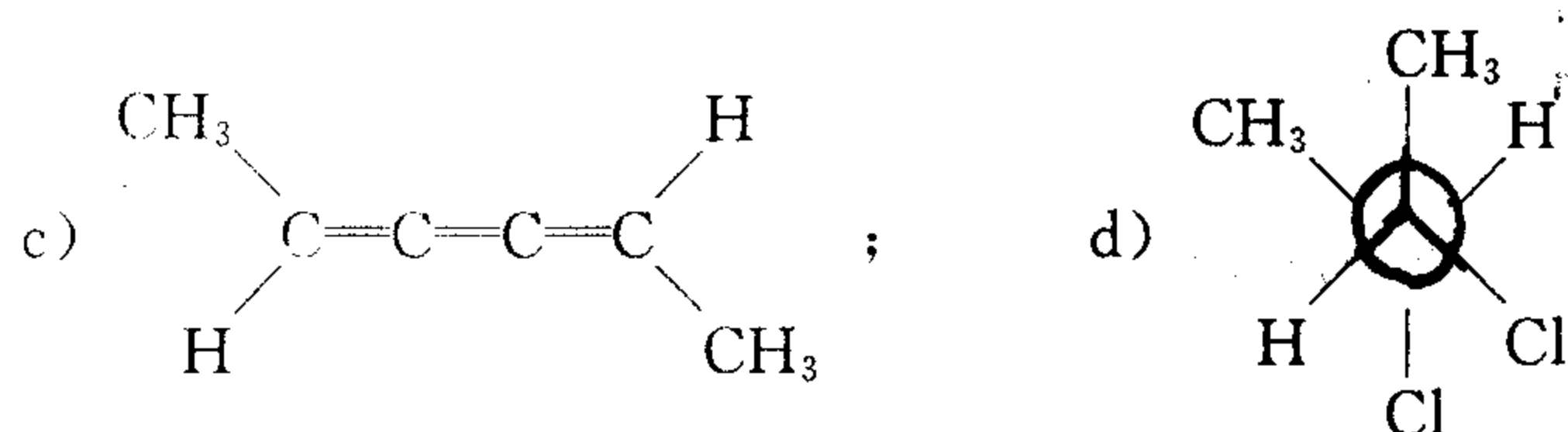


此反应属于()

a) 外消旋化; b) 差向异构化; c) 互变异物; d) 酸性重排;

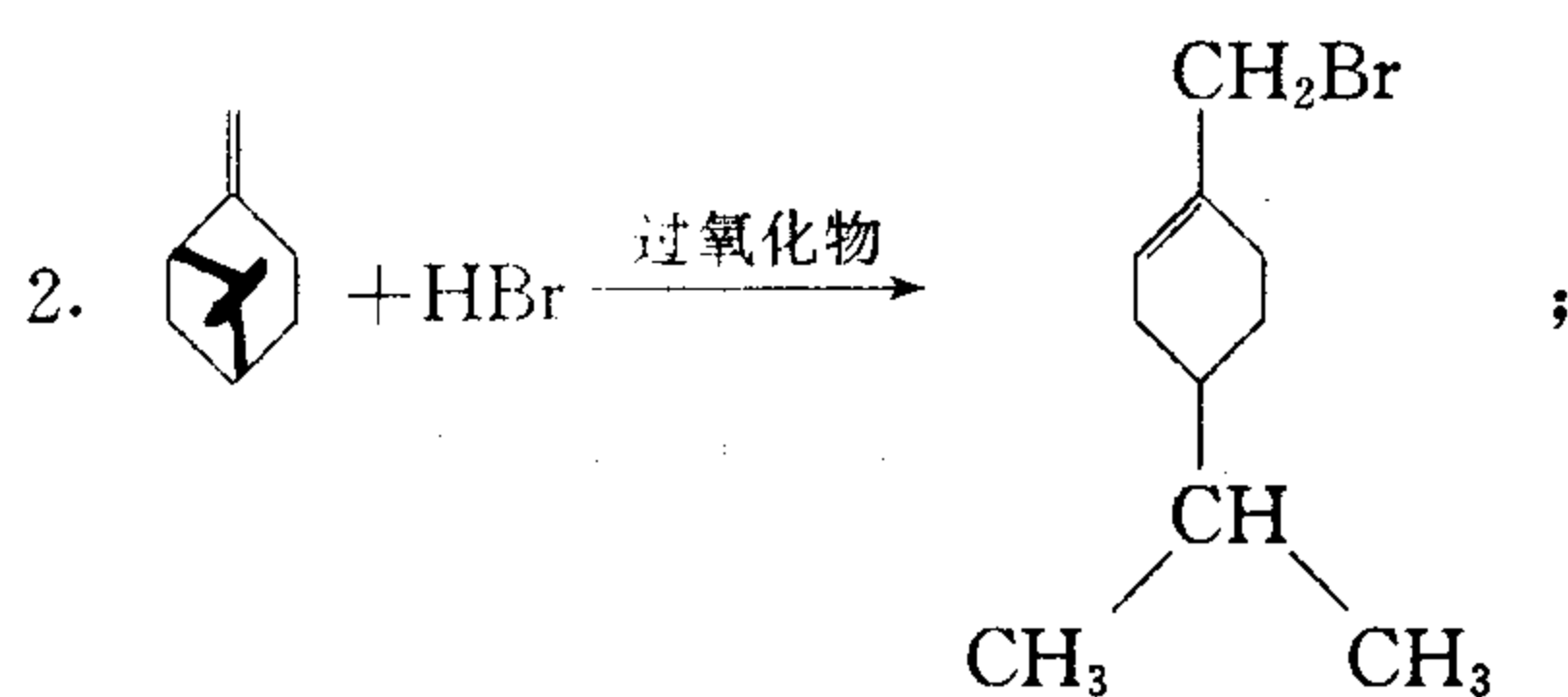
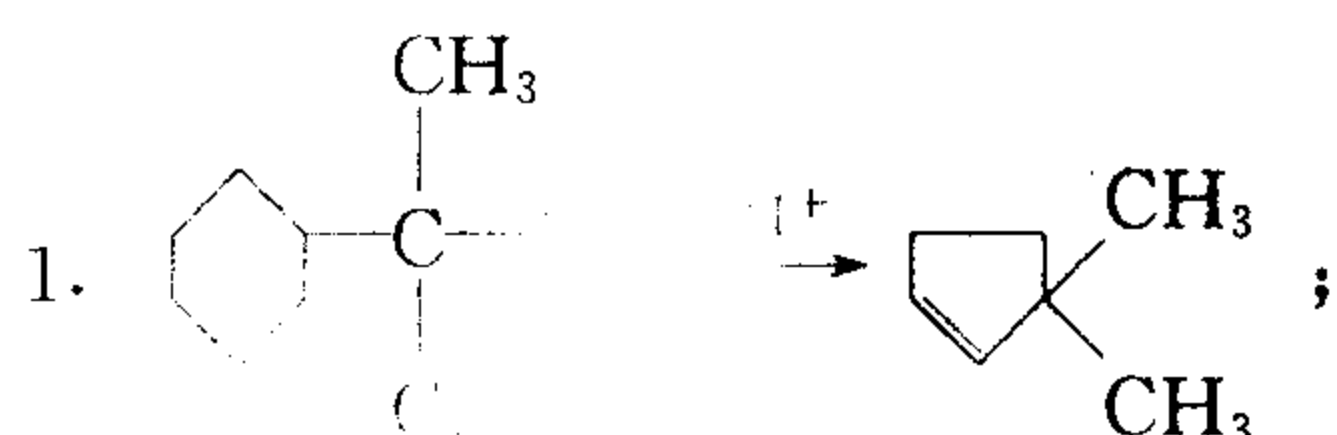
5. 下列化合物中, 有光学活性的是()

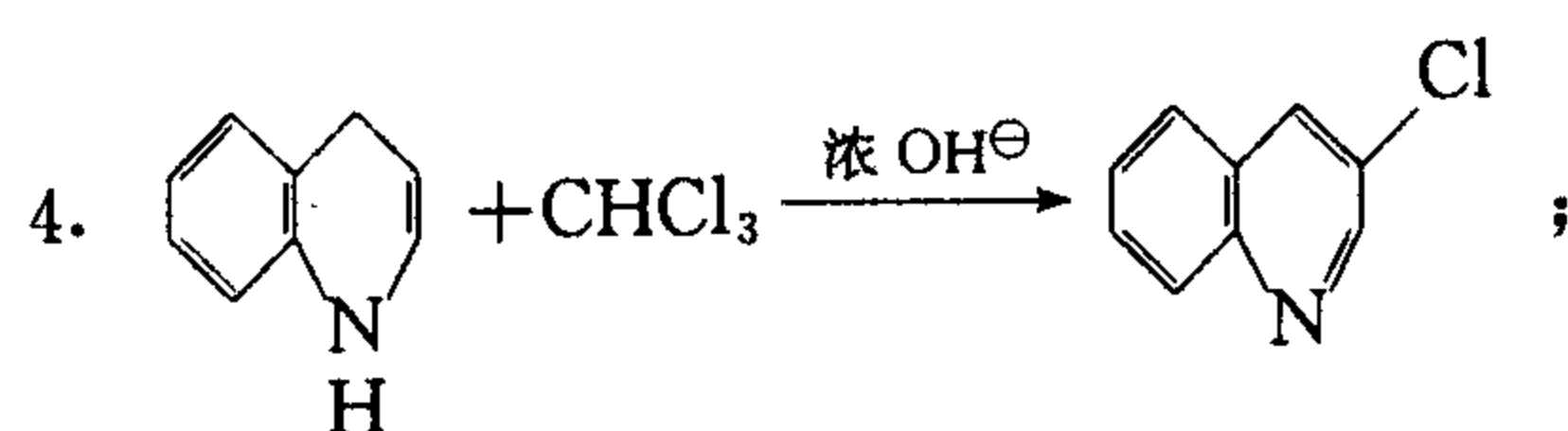
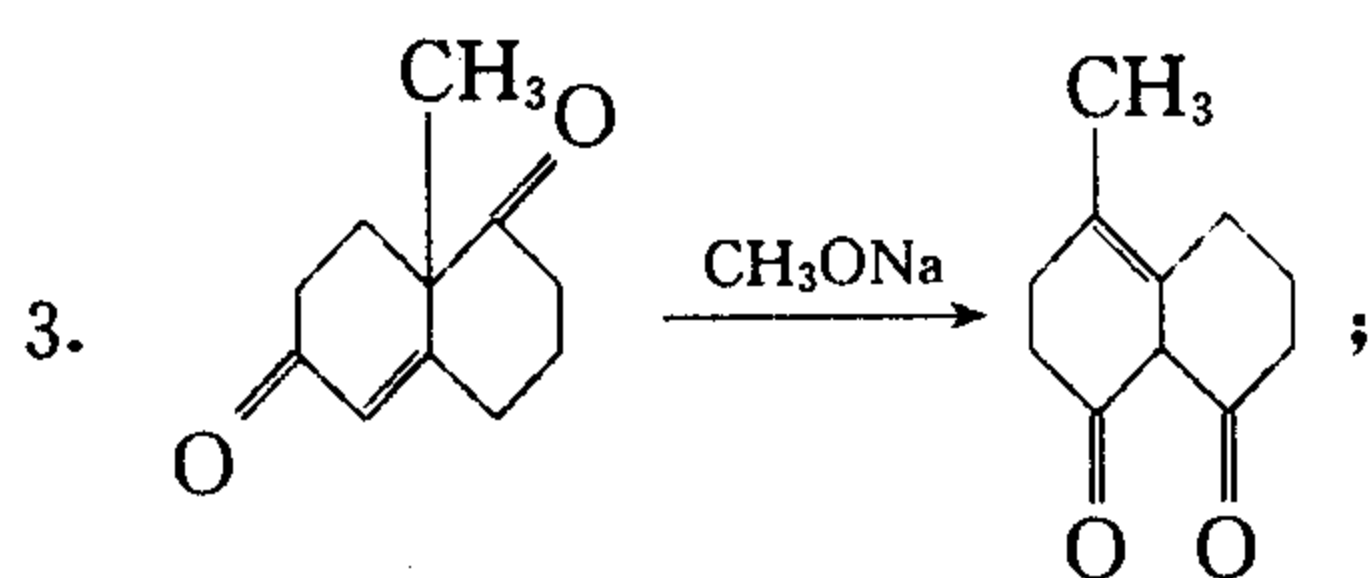




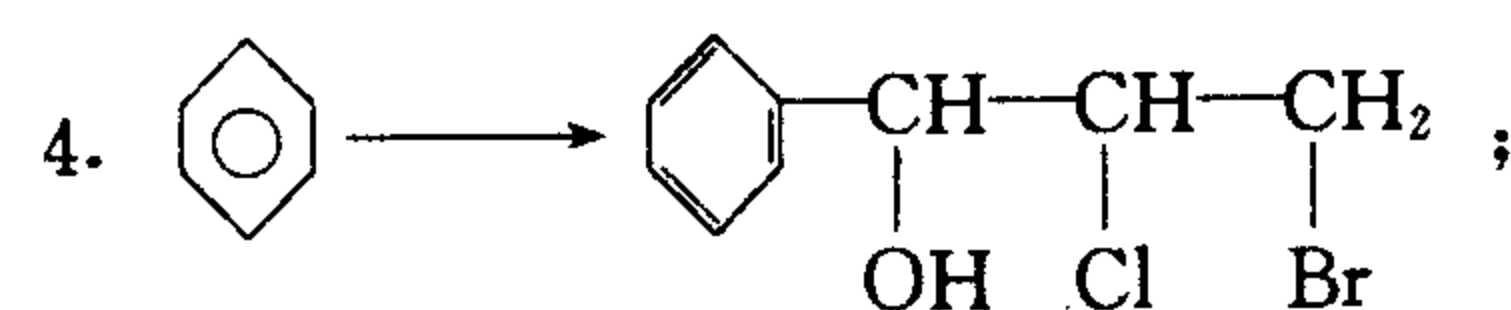
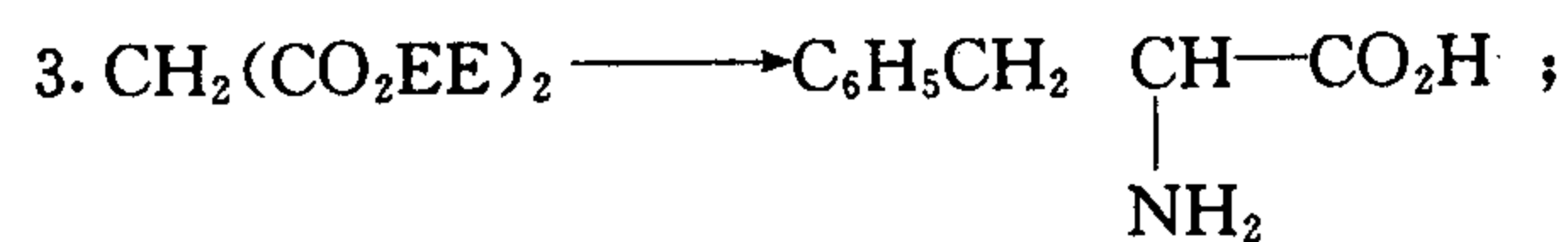
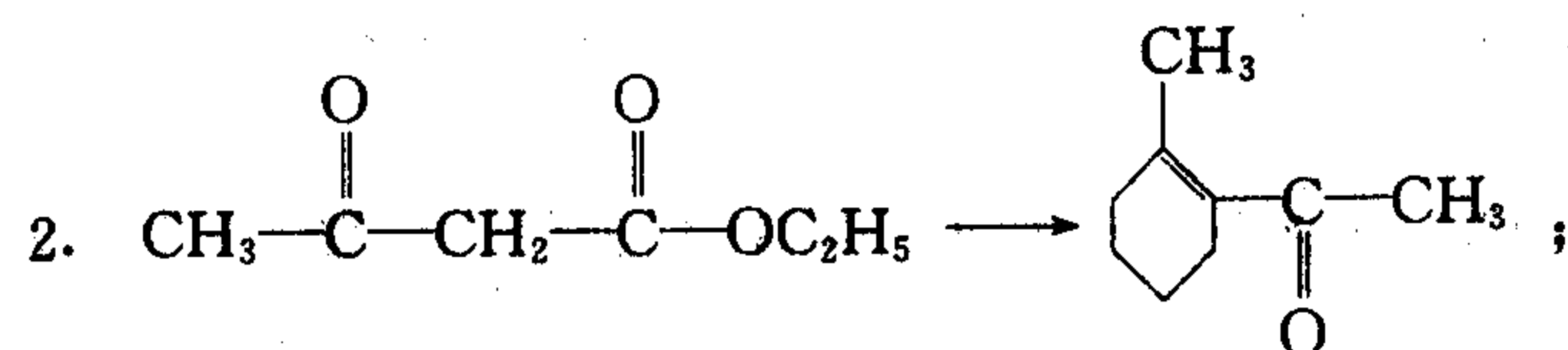
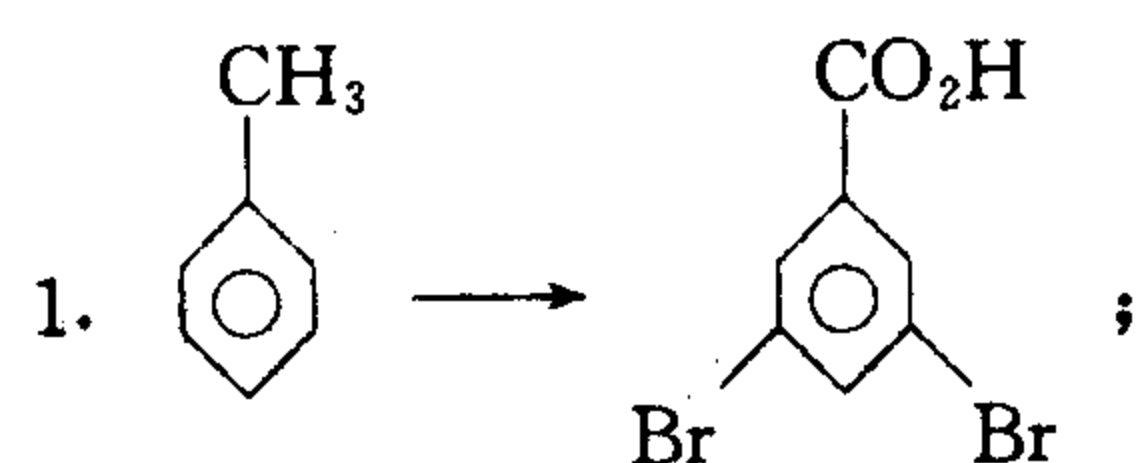
6. 通过 Claisen 酯缩合制备乙酰乙酸乙酯的实验,最好连续进行,间隔时间过长,由于去水乙酸($C_8H_8O_4$)的生成而降低产量,请写出此合成实验的反应方程式和去水乙酸的结构。

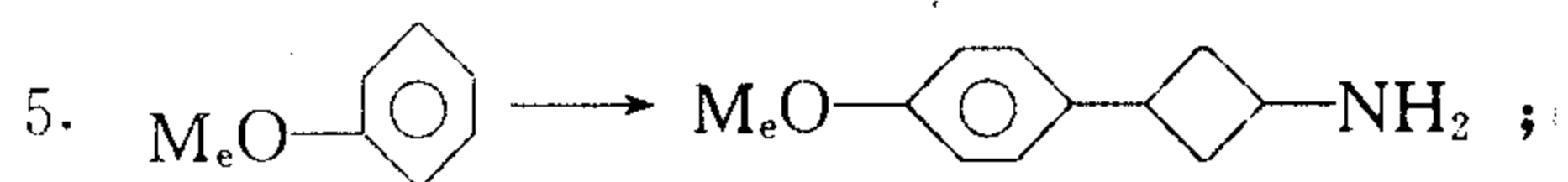
三、解释下列化学反应机理(16%,每题 4 分)





四、用指定的原料和必要的有机无机试剂合成下列化合物(25%, 每题 5 分)





五、推测结构(15%, ①题 6 分, ②题 9 分)

1. 某烃 A(C_8H_{14}), 催化加氢得化合物 B(C_8H_{18})把 A 进行臭氧分解后得到乙醛和甲基丙二醛, 请写出 A、B 的结构式和 A 可能存在的立体异构体。

2. 化合物 A($C_7H_{12}O$)具有旋光性, A 加 H₂ 后得 B($C_7H_{14}O$), B 无旋光性, 将 A 用铬酸氧化后生成 C($C_7H_{10}O$), IR 谱在 1700cm^{-1} 处有强吸收峰将 C 臭氧化, 接着用铬酸氧化生成 D($C_7H_{10}O_5$)加热 D, 产生气体, 同时生成 E($C_6H_{10}O_3$), E 的 NMR 谱测定在 $\delta=2.07\text{ppm}$ 处呈单峰且能溶于 NaHCO_3 水溶液, E 与 Cl_2/NaOH 反应生成戊二酸, 试推测 A~E 的结构并写出有关反应式。

物理化学

一、填空(每小题 2 分,共 32 分)

1. 理想气体等温($T=300\text{K}$)膨胀过程中从热源吸热 600J ,所做的功仅是变到相同状态最大功的十分之一,则体系的熵变 $\Delta S=(\quad)\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$ 。
2. 水在 100°C 及 101325Pa 压力下,由液体变为气体,改变量为零的热力学函数为 (\quad) 。
3. 液体 A 与 B 形成的二元溶液为非理想溶液,在特定组成, A 组分对拉乌尔定律发生负偏差,则 B 组分对拉乌尔定律发生 (\quad) 偏差。
4. 将 2mol 的 A 与 1mol 的 B 和 1mol 的 C 及 1mol 的 D 等液体物质混合,已知在此混合组成时, A、B、C、D 四个物质的偏摩尔 Gibbs 自由能分别为 $20.5, 38, 41$ 和 52KJ/mol ,则等温等压及初始组成时,反应 $2\text{A}+\text{B}=\text{C}+\text{D}$ 向生成 (\quad) 的方向进行。
5. A、B 两物质之间可形成两个稳定化合物 AB 和 AB_2 , A 与 B 的相图为形成低共熔点混合物相图,第一个低共熔点的组成为 $X_B=0.3$,现有 0.6mol 的 A 与 0.4mol 的 B 构成的熔融混合物,冷却过程中首先析出的是 (\quad) 。
6. 将反应 $\text{Zn(s)}+\text{CuSO}_4(\text{L})=\text{Cu(s)}+\text{ZnSO}_4(\text{L})$ 设计成电池,放 1F 的电量时,发生反应的 Zn 的量为 $(\quad)\text{mol}$ 。
7. 25°C 时,体积为 1m^3 的容器中, O_2 的平动配分函数值为 (\quad) 。
8. 反应 $\text{A}=\text{P}$,当反应物反应掉四分之三所需时间是反应掉二分之一所需时间的三倍,则该反应级数为 (\quad) 。
9. 一定温度和压力下,气体在固体表面的吸附为自发过程,在此过程中 $\Delta S(\quad)0$ 。

10. 以过量的 Na_2SO_4 水溶液和 BaSO_4 水溶液制备溶胶, 胶团结构为(), 该溶胶带()电荷。

11. 碳原子基态到第一激发态(PS)之间允许的光谱跃迁是()。

12. H_2 分子的 Schrödinger 方程是()。

13. 气态分子 NH_3 和 BF_3 的分子点群分别是()和()。

14. 己三烯分子的离域能是()。

15. 水分子中 $\angle\text{HOH}=104.5^\circ$, 则氧原子的成键杂化轨道是 SP^X , $X=()$ 。

16. 红外光谱的选律是()。

二、选择题(每题 2 分, 共 8 分)

1. 电子云是()。

a) R^2 b) Y^2 c) $r^2 R^2$ d) $R^2 r^2$

2. 下列算符哪个是线性厄米算符()。

a) \sin b) \cos c) $\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial}{\partial x}$ d) \log

3. 氢原子波函数 $\Psi_{3,2,-1}$ 中, 电子的轨道角动量是()。

a) $\sqrt{6}h$ b) $\frac{\sqrt{3}}{2}h$ c) $\frac{\sqrt{2}}{2}h$ d) $\sqrt{2}h$

4. 具有顺磁性的分子是()。

a) N_2 b) CO c) NO d) CO_2

三、(本题 5 分) 已知 O_2 的转动惯量为 $I=1.935 \times 10^{-46} \text{Kg} \cdot \text{m}^2$, 若视氧气为理想气

体, 求转动所产生的 C_{vm} 值。

四、(本题 5 分)证明:

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_T$$

五、(本题 8 分) 5mol 某理想气体 ($C_{p,m} = 2.5R$) 由始态 400K, 202.65kPa 先反抗恒定外压 101.325kPa 绝热膨胀至压力与外压相同, 而后恒压降温到 300K, 最后绝热可逆压到 202.65kPa。求整个过程的 Q 、 W 、 ΔU 、 ΔH 和 ΔG 。假设该气体在 25℃ 的标准熵为 $S_m^\circ = 119.76\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

六、(本题 8 分) 已知甲苯(A)、苯(B)在 90℃ 下纯液体的饱和蒸汽压分别为 54.22kPa 和 136.12kPa, 两者可以形成理想溶液, 取 200 克甲苯和 200 克苯置于带活塞的导热器中, 始态为一定压力下 90℃ 的液态混合物, 在恒温 90℃ 下逐渐降低压力, 问:

1. 压力降到多少时开始产生气相? 此气体的组成如何?
2. 压力降到多少时液相开始消失? 最后一滴液相的组成如何?

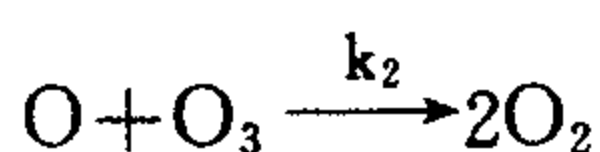
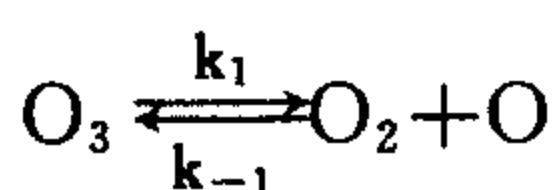
七、(本题 8 分)已知 25℃ 时, AgBr 的溶度积 $K_{sp}=4.88 \times 10^{-13}$; Ag/Ag⁺ 的标准电极电势为 0.7994V, Br(l)/Br⁻ 的标准电极电势为 1.065V, 计算 25℃ 时

1. Ag|AgBr(s)|Br⁻ 的标准电极电势;

2. AgBr(s) 的标准生成自由能;

3. 实验测得 25℃ 时电池 Ag|AgBr(s)|Br⁻(a=1.0)||Ag⁺(m₊=1.0)|Ag 的电动势为 0.7342V, 计算该 Ag⁺ 溶液中 Ag⁺ 的活度系数 γ_+ 。

八、(本题 6 分)反应 $2O_3 \rightarrow 3O_2$ 的机理为



试推导反应速率 $r = \frac{1}{3} \frac{d[O_2]}{dt}$ 的具体表达式。

九、(本题 10 分)反应 $2A(g) + B(g) \rightarrow C(g) + D(s)$ 的速率方程为

$$-\frac{dp_B}{dt} = kP_A^{1.5}P_B^{0.5}$$

今将摩尔比为 2:1 的 A、B 混合气体通入 400K 的恒温密闭容器, 系统的初始压力为

3kp_a, 50 秒钟时容器内压力为 2kp_a; 问 150 秒钟时容器中 P_B 为多少?

十、(本题 10 分)某金属晶体 M_1 , 为立方面心结构, 密度为 $2.7\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。

1. 计算其晶胞参数和原子半径。($M_1=27$)

2. 写出 X 射线粉末衍射图($\text{CuK}\alpha, \lambda=1.542\text{\AA}$)的前三条衍射线对应的衍射角。

3. 若用 M_2 取代八个顶点组成合金。

a) 合金的组成是什么? b) 晶体的空间点阵形式变为什么?

c) 分别写出 M_1 和 M_2 的分数坐标。 d) 画出合金胞中(111)晶面的原子排布。