

兰州大学 2002 年招收攻读硕士学位研究生考试试题

注意：答案请一律写在答题纸上，写在试题上无效。

招生专业：分析专业

考试科目：分析化学（含无机化学）

可能用到的数据：Ag 的原子量 107.9，Cr 的原子量 52.0，Cl 的原子量 35.5。

一、下列各题每小题有一个或多个选项符合题意，请将正确选项的编号填在题后的括号中（17 分）

- 分析化学中误差的正确定义为（ ）
 - 测量值与其算术平均值之差
 - 真值与算术平均值之差
 - 测量值与其真值之差
 - 可疑值与其真值之差
- 将 0.0980 g Fe_2O_3 换算为 Fe，其换算因数的有效数字位数最好应为（ ）
 - 二位
 - 三位
 - 四位
 - 与 Fe 的原子量的有效数字位数一致
- 下列各组酸碱物质属于共轭酸碱对的是（ ）
 - $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{SO}_4^{2-}$
 - $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 - \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$
 - $\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{COOH} - \text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$
 - $\text{HA} - \text{H}_2\text{A}^+$
- 下列有关 n 次平行测定结果的平均值的标准偏差 $S_{\bar{x}}$ 与单次测定结果的标准偏差 S_x 间关系表达式正确的是（ ）
 - $S_{\bar{x}} = \frac{S_x}{\sqrt{n}}$
 - $S_{\bar{x}} = \frac{S_x}{\sqrt{n-1}}$
 - $S_{\bar{x}} = \frac{S_x}{\sqrt{n}}$
 - $S_{\bar{x}} > S_x$
- 下列电对为对称电对的是（ ）
 - $\text{Se} + 2e^- = \text{Se}^{2-}$
 - $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- = 2\text{H}_2\text{O}$
 - $\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) + 2e^- = 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$
 - $\text{AgBr}(\text{s}) + e^- = \text{Ag} + \text{Br}^-$
- 下列关于重量分析对称量形式的要求叙述错误的是（ ）
 - 称量形式的 K_{sp} 要尽可能的小
 - 称量形式应该有确定的化学组成
 - 称量形式应十分稳定
 - 称量形式的摩尔质量应尽可能大

兰州大学 2002 年招收攻读硕士学位研究生考试试题

注意：答案请一律写在答题纸上，写在试题上无效。

招生专业：分析专业

考试科目：分析化学（含无机化学）

7. 欲使 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 电对的电位升高，应采取的方法为（ ）

A. 在溶液中加入盐酸羟胺

B. 在溶液中加入 PO_4^{3-}

C. 在溶液中加入 1,10-邻二氮菲

D. 在溶液中加入 F^-

二. (8 分) 填空

1. 误差可用_____和相对误差两种方法表示，使用相对误差能很好地反映误差_____。

2. 按照滴定所依据的化学反应的类型，滴定分析法可分为_____、_____和_____四种。

3. 若酸碱指示剂的离解常数为 K_a ，则在其理论变色点的 $\text{pH} = \underline{\hspace{2cm}}$ ，为了将滴定终点限制在很窄的 pH 范围内可采用_____。

4. 络合滴定的终点误差不仅与 $K'_{MY} C_M^0$ 有关，而且与_____有关。单一金属离子能被准确滴定的判别式为_____。

5. 当 $n_1=1$ 、 $n_2=2$ 时，欲使反应 $n_2\text{O}_1 + n_1\text{R}_2 = n_1\text{O}_2 + n_2\text{R}_1$ 完全程度达 99.9% 以上， $E_1^0 - E_2^0$ 至少应为_____。

6. 要利用色谱使 A、B 两组分完全分离，必须满足_____、_____和_____三点要求。

7. _____称为保留时间 t_R ，它与死时间 t_M 、调整保留时间 t'_R 的关系为_____。

三. (15 分)

1. 用 0.100 mol/L NaOH 滴定 0.100 mol/L HA 和 0.100 mol/L HB 混合溶液。试计算：

(1) 化学计量点时溶液的 pH 值，

(2) 若要求化学计量点时 HB 仅有 1.0% 被滴定，HB 的离解常数应为多少？

$$(\text{K}_{a,\text{HA}}=1.1 \times 10^{-6}, \text{K}_{a,\text{HB}}=5.5 \times 10^{-10})$$

2. 用分光光度法测定铜的 $\epsilon = 4.0 \times 10^4 \text{ L/mol} \cdot \text{cm}$ ，称取一定量的试样完全溶解后准确稀释至 100 mL，取此溶液 5.0 mL 显色并稀释至 25.0 mL 以 1.0 cm 比色皿测定其吸光度。若欲使测定时的吸光度与试样中铜的百分含量一致，应称取试样多少克？（Cu 的原子量为 63.55）

兰州大学 2002 年招收攻读硕士学位研究生考试试题

注意：答案请一律写在答题纸上，写在试题上无效。

招生专业：分析专业

考试科目：分析化学（含无机化学）

四. (15 分)

1. 混合液中 Zn^{2+} 、 Al^{3+} 的浓度均为 $2.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ ，欲用等浓度的 EDTA 选择滴定其中的 Zn^{2+} ，加入 NaF 掩蔽 Al^{3+} 。试通过计算回答：

(1) 能否通过控制酸度实现分别滴定？

(2) 如果在化学计量点时 $[\text{F}^-] = 0.10 \text{ mol/L}$ ，问是否可以消除 Al^{3+} 干扰？

($\lg K_{\text{ZnY}} = 16.50$, $\lg K_{\text{AlY}} = 16.13$, F 与 Al^{3+} 形成的络合物的累积稳定常数的对数为：6.16, 11.2, 15.1, 17.8, 19.2, 19.24)

2. 取含有 Ga^{3+} 、 In^{3+} 的试样溶液 25.00 mL，用 0.01000 mol/L EDTA 标准溶液滴定，用去 30.00 mL。另取 25.00 mL 该试样溶液，用 0.01000 mol/L TTGA 标准溶液滴定，用去 19.00 mL。计算溶液中 Ga^{3+} 、 In^{3+} 的浓度。（ Ga^{3+} 、 In^{3+} 分别与 TTGA 形成 2:1 和 1:1 型络合物）

五. (15 分)

1. 计算 $\text{pH} = 2.0$ 、 $[\text{Y}^{4-}] = 0.10 \text{ mol/L}$ 的溶液中 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 电对的条件电位并判断此时 Fe^{3+} 还能否氧化 I^- ？（ $\text{pH} = 2.0$ 时， $\lg \alpha_{\text{Y(H)}} = 13.51$ ， $E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0.77 \text{ V}$ 、 $E^0_{\text{I}_2/\text{I}^-} = 0.545 \text{ V}$ 、 $\lg K_{\text{FeI}^{2-}} = 25.1$ 、 $\lg K_{\text{FeI}^{3-}} = 14.32$ ）

2. 不考虑盐效应，计算 BaCrO_4 在 $5.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L Na}_2\text{CrO}_4$ 和 $5.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L HCl}$ 溶液中的溶解度。（ $K_{a_1 \text{H}_2\text{CrO}_4} = 1.8 \times 10^{-1}$ ， $K_{a_2 \text{H}_2\text{CrO}_4} = 3.2 \times 10^{-7}$ ， $K_{\text{sp, BaCrO}_4} = 1.2 \times 10^{-10}$ ）

六. (10 分)

已知酸度常数为 K_a 的弱酸 HA 在有机溶剂和水中的分配系数为 K_D ，试证明其分配比 D 的计算公式为：

$$\lg D = \lg K_D - \lg([H^+] + K_a) - \text{pH}$$

三州大学 2002 年招收攻读硕士学位研究生考试试题

注意：答案请一律写在答题纸上，写在试题上无效。

招生专业：分析专业

考试科目：分析化学（含无机化学）

七. 填空 (21 分)

- 1 按晶体场理论，在八面体强场中， Mn^{3+} 和 Ni^{2+} 的未成对电子数目分别是_____和_____；在八面体弱场中， Fe^{3+} 和 V^{2+} 的晶体场稳定化能分别是_____和_____。
- 2 $Cr_2O_7^{2-}$ 、 Co^{2+} 、 Nd^{3+} 的颜色分别为_____、_____、_____，各是通过电子的_____、_____、_____跃迁产生的，同浓度下颜色最深的是_____。
- 3 溶剂会影响物质酸碱性及其强度。作为溶剂， H_2O 和 HAc 对酸的拉平效应较大的是_____；在 HAc 、 H_2O 、 NH_3 中作为碱的示差溶剂应该是_____。
- 4 稀土离子 Re^{3+} 同EDTA二钠盐生成组成比为_____的螯合物用于稀土离子的分析和分离，螯合离子的稳定性随酸度增大而_____，随稀土离子原子序数的增大而_____。
- 5 三氟化溴是一种常见非质子溶剂，其自电离式为 $2BrF_3 \rightleftharpoons BrF_2^+ + BrF_4^-$ ，当 $BrSbF_6$ 与 $AgBrF_4$ 在该溶剂中反应，其反应方程式为_____。
- 6 不同条件下，卤酸盐其热分解方式不同，可分为三种类型，用 MXO_3 表示卤酸盐，三种类型分解方式分别是_____、_____、_____。
- 7 CrO_4^{2-} 与 H_2O_2 反应除生成 CrO_5 外，还有一种 K_2CrO_8 生成，它不能被乙醚萃取，在水溶液中较 CrO_5 稳定，但也缓慢分解，其在酸性和碱性介质中的分解反应方程式分别为_____和_____。
- 8 已知 $K_b(NH_3)=1.8 \times 10^{-5}$ ， $K_a(HCO_3^-)=5.6 \times 10^{-11}$ ，由其组成的两对共轭酸碱进行反应，其反应方程式为_____。
- 9 经分析某化合物组成为：Cr 21.37%， NH_3 34.93%，Cl 43.70%。称取该化合物0.2434g，以适量水溶解，然后加入适量 $AgNO_3$ 溶液，得白色沉淀，经干燥称重获得0.2866g沉淀，则该化合物正确的化学式为_____。
- 10 用 $0.100mol/dm^3 K_2Cr_2O_7$ 溶液与某还原剂反应，达到平衡时，测该 $K_2Cr_2O_7$ 所组成的电对的电极电势为1.17v(已知其标准电极电势为1.33v)，且 $pH=1$ ， $Cr_2O_7^{2-}$ 的转化率为_____。

八. 简答题 (9 分)

- 1 一种检验 Hg_2Cl_2 的方法是将样品用 HNO_3+HCl 的混合液处理，然后在溶解液中加入 KI ， $CuSO_4$ ， Na_2SO_3 ，若有橙红色沉淀生成，说明样品是（或含） Hg_2Cl_2 ，写出有关反应方程式。
- 2 试设计出一原电池求算水的离子积常数，写出原电池符号，电极反应式，原电池反应式及其计算公式。

2002 年硕士研究生入学考试试题

分析参考答案

一、1. C 2. C 3. C、D 4. A 5. A、D 6. A 7. C

二、1. 绝对误差 在真实结果中所占的比例

2. 酸碱(中和)滴定法 络合滴定法 氧化还原滴定法 沉淀滴定法

3. PK_a 混合指示剂

4. $\Delta \text{PM}'$ (或 ΔPM) $\lg K'_{\text{MY}} C_{\text{M}}^{\text{SP}} \geq 6$ 5. 0.118V

6. 两组份的分配系数必须有差异 区域扩宽的速率小于区域分离的速度 在保证快速分离的前提下提供足够长的色谱柱

7. 试样从进样开始到柱后出现峰极大点所经历的时间 $t_R = t_R - t_M$

三、1. 解: ①至第一化学计量点时, 溶液为 A^- 与 HB 组成的两性溶液

$$C_{\text{A}^-}^{\text{SP}} \approx \frac{0.1000}{2} = 0.05000 \text{ mol/L} \quad C_{\text{HB}}^{\text{SP}} \approx \frac{0.1000}{2} = 0.05000 \text{ mol/L}$$

$$[\text{H}^+]_{\text{SP}} = \sqrt{K_{\text{aHA}} \cdot K_{\text{aHB}}} = \sqrt{1.1 \times 10^{-6} \times 5.5 \times 10^{-10}}$$

$$= 2.4 \times 10^{-8} \text{ mol/L} \quad \text{PH} = 7.62$$

(2) 欲使化学计量点时仅有 1.0% 的 HB 被滴定, 即 $\delta_{\text{B}^-} = 1.0\%$

$$\delta_{\text{B}^-} = \frac{K_{\text{aHB}}}{[\text{H}^+]_{\text{SP}} + K_{\text{aHB}}} = 1.0\% = 0.01$$

$$\text{解得: } K_{\text{aHB}} = 2.7 \times 10^{-9}$$

答: (略)

2. 解: 设应称取试样 m 克, 试样中铜的百分含量为 $x\%$ (即 $0.01x$),

由题意可得:

$$C = \frac{m \times 0.01x \times 1000 \times 5.0}{63.55 \times 100 \times 25.0}$$

$$\text{则: } A = \epsilon bc = 4.0 \times 10^4 \times 1.0 \times \frac{m \times 0.01x \times 1000 \times 5.0}{63.55 \times 100 \times 25.0}$$

$$\therefore A = x$$

$$\therefore 1 = 4.0 \times 10^4 \times 1.0 \times \frac{m \times 0.01 \times 1000 \times 5.0}{63.55 \times 100 \times 25.0}$$

$$\text{解得: } m = 0.079 \text{ 克}$$

答: (略)

四、1. 解:

$$(1). \Delta \lg KC = \lg K_{\text{ZnY}} C_{\text{Zn}}^{\text{SP}} - \lg K_{\text{AlY}} C_{\text{Al}}^{\text{SP}} = 16.50 - 16.13 = 0.375 < 5$$

\therefore 不能通过控制酸度实现分别滴定

$$(2) \alpha_{\text{Al(F)}} = 1 + \sum_{i=1}^n \beta_i [\text{F}^-]^i$$

$$= 1 + 10^{6.16} \times 10^{-1.0} + 10^{11.2} \times 10^{-2.0} + 10^{15.1} \times 10^{-3.0} + 10^{17.8} \times 10^{-4.0} + 10^{19.2} \times 10^{-5.0}$$

$$+ 10^{19.24} \times 10^{-6.0}$$

$$= 2.4 \times 10^{14} = 10^{14.38}$$

$$C_{\text{Al}}^{\text{sp}} = 1/2 \times 2.0 \times 10^{-2} = 1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$[\text{Al}^{3+}]_{\text{sp}} = C_{\text{Al}}^{\text{sp}} / a_{\text{Al}(\text{F})} = \frac{1.0 \times 10^{-2}}{10^{14.38}} = 10^{-16.38}$$

此时,

$$\lg K_{\text{ZnY}} C_{\text{Zn}}^{\text{sp}} - \lg K_{\text{AlY}} [\text{Al}^{3+}]_{\text{sp}} = (16.50 - 2) - (16.13 - 16.38) = 14.75 > 5$$

故可消除 Al^{3+} 的干扰

$$(\text{或}): \alpha_{\text{Y}(\text{Al})} = 1 + K_{\text{AlY}} [\text{Al}^{3+}]_{\text{sp}} = 1 + 10^{16.13} \times 10^{-16.38} \approx 1$$

故可消除 Al^{3+} 的干扰

答(略)

2. 解:

依题意可得:

$$\begin{cases} C_{\text{Ga}}^{3+} \times 25.00 + C_{\text{In}}^{3+} \times 25.00 = 0.01000 \times 30.00 \\ 1/2 C_{\text{Ga}}^{3+} \times 25.00 + C_{\text{In}}^{3+} \times 25.00 = 0.1000 \times 19.00 \end{cases}$$

$$\text{解得: } C_{\text{Ga}}^{3+} = 0.008800 \text{ mol/L}$$

$$C_{\text{In}}^{3+} = 0.003200 \text{ mol/L}$$

答:(略)

五、1. 解 $\text{PH} = 2.0$ 时, $\lg K'_{\text{FeY}^-} = \lg K_{\text{FeY}^-} - \lg \alpha_{\text{Y}(\text{H})} = 25.1 - 13.51 = 11.59$

$$K'_{\text{FeY}^-} = 10^{11.59}$$

$$\lg K'_{\text{FeY}^{2-}} = \lg K_{\text{FeY}^{2-}} - \lg \alpha_{\text{Y}(\text{H})} = 14.32 - 13.51 = 0.81$$

$$K'_{\text{FeY}^{2-}} = 10^{0.81}$$

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\ominus} + 0.059 \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

$$= E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\ominus} + 0.059 \lg \frac{\frac{[\text{FeY}^-]}{K'_{\text{FeY}^-} \times 0.10}}{\frac{[\text{FeY}^{2-}]}{K'_{\text{FeY}^{2-}} \times 0.01}}$$

$$= E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\ominus} + 0.059 \lg \frac{[\text{FeY}^-]}{[\text{FeY}^{2-}]} + 0.059 \lg \frac{K'_{\text{FeY}^{2-}}}{K'_{\text{FeY}^-}}$$

$$\text{当 } \frac{[\text{FeY}^-]}{[\text{FeY}^{2-}]} = 1$$

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\ominus} + 0.059 \lg \frac{K'_{\text{FeY}^{2-}}}{K'_{\text{FeY}^-}}$$

$$= 0.77 + 0.59 \lg \frac{10^{0.81}}{10^{11.59}}$$

$$< 0.314 \text{ V}$$

$$0.314 < 0.545 \quad \therefore \text{Fe}^{3+} \text{ 不能氧化 } \text{I}^-$$

答:(略)

答:(略)

2. 解:

设 BaCrO_4 的溶解度为 S , 则

$$[\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = S \times 5.0 \times 10^{-2} \delta_{\text{CrO}_4^{2-}} = K_{\text{sp. BaCrO}_4}$$

$$\delta_{\text{CrO}_4^{2-}} = \frac{1.8 \times 10^{-1} \times 3.2 \times 10^{-7}}{(5.0 \times 10^{-2})^2 + 1.8 \times 10^{-1} \times 5.0 \times 10^{-2} + 1.8 \times 10^{-1} \times 3.2 \times 10^{-7}} \\ = 5.0 \times 10^{-6}$$

$$\text{即: } S \times 5.0 \times 10^{-2} \times 5.0 \times 10^{-6} = 1.2 \times 10^{-10}$$

$$S = \frac{1.2 \times 10^{-10}}{5.0 \times 10^{-2} \times 5.0 \times 10^{-6}} = 4.8 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

答:(略)

六、证明

$$D = \frac{C_{\text{有}}}{C_{\text{水}}} = \frac{[\text{HA}]_{\text{有}}}{[\text{HA}]_{\text{水}} + [\text{A}^-]_{\text{水}}} = \frac{\frac{[\text{HA}]_{\text{有}}}{[\text{HA}^-]_{\text{水}}}}{1 + \frac{[\text{A}^-]_{\text{水}}}{[\text{HA}]_{\text{水}}}}$$

$$= \frac{K_D}{1 + \frac{K_a}{[\text{H}^+]}} = \frac{K_D [\text{H}^+]}{[\text{H}^+] + K_a}$$

两边取对数并整理得:

$$\lg D = \lg K_D - \lg([\text{H}^+] + K_a) - \text{PH} \quad (\text{证平})$$

兰州大学2002年攻读硕士学位研究生考试试题

招生专业：化学

考试科目：物理化学

注意：

1. 答案请一律写在答题纸上，写在试题上无效。
2. 考生带函数计算器及直尺等绘图用具。
3. 已知常数： $h=6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ ；佛伽德罗常数 $N_0=6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ 。

一. 填空（本题共30分，每小题2分）

1. 5mol理想气体（单原子分子）的 $(\partial H / \partial T)_V = (\quad)$ 。
2. 1mol双原子分子理想气体从202.650kPa和273K的状态变化到101.325 kPa和298K的状态，该过程之 $\Delta H = (\quad)$
3. 若以 μ_1 表示100℃与101.325Kpa时液态水的化学位， μ_2 表示101℃与101.325Kpa时气态水的化学位， μ_3 表示98℃与101.325Kpa时液态水的化学位，则水在三个状态下化学位的大小顺序为(\quad)。
4. 一定温度时，稀溶液体系中，溶液上方溶剂的饱和蒸气压随溶液中溶质浓度的增加而(\quad)。
5. 某液体物质的饱和蒸气压与温度的函数关系为 $\ln P = A + BT^{-1}$ (A, B均为常数)，则该物质的摩尔汽化热为(\quad)。
6. A物质与水可分别形成含一分子，三分子和七分子的固体含水盐，该体系的组分数为(\quad)；一定压力下，固体A与含A的水溶液体系中最多允许有(\quad)种含水盐与其平衡共存。
7. 1mol某物质经绝热可逆过程，使体系的温度由298K变到了398K，体系的焓变为a，已知该物质在298K时的摩尔熵为b，则该过程的Gibbs自由能改变量为(\quad)。
8. 反应 $\text{Zn}(\text{s}) + \text{Cu}^{2+}(\text{a}_1) = \text{Zn}^{2+}(\text{a}_2) + \text{Cu}(\text{s})$ 设计成电池的表示式为(\quad)。
9. 以银为电极通于氰化银钾(KCN+AgCN)溶液时，银(Ag)在阴极上析出。每通过1mol电子的电量，阴极部失去1.40mol的 Ag^+ 和0.80mol的 CN^- ，得到0.6mol的 K^+ ，则负离子迁移数为(\quad)。
10. 在一定温度和大气压下，水平液面的附加压力 ΔP (\quad) 0；凹液面的附加压力 ΔP (\quad) 0；凸液面的附加压力 ΔP (\quad) 0。
11. 对带负电荷的溶胶体系进行聚沉时，有机物、NaCl和 MgSO_4 三种物质的聚沉能力

从大到小的依次顺序为 ()。

12. 一定T、V下, 反应 $2A(g) = A_2(g)$, A(g) 反应掉四分之三所需的时间是反应一半所需时间的2.0倍, 则此反应的反应级数 $n = ()$ 。

13. 在一定温度下, 液相反应 $A + 2B \rightarrow D$ 的速率常数 $k_A = 42.5 \text{ min}^{-1}$, 则 C_A 从 $2.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 变到 $0.50 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 所需的时间为 t_1 , 从 $0.4 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 变化到 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 所需的时间为 t_2 , 两者之比 $t_2 / t_1 = ()$ 。

14. 双原子分子理想气体的平动对恒容摩尔热容的贡献为 ()。

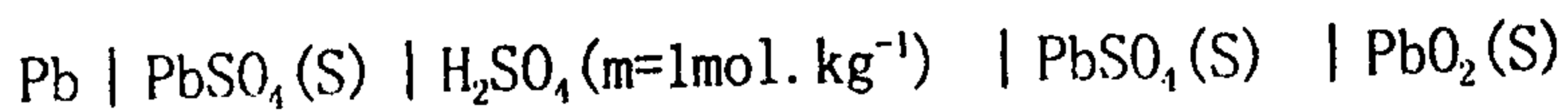
15. 理想气体分子的平动配分函数为 $q = (2 \pi m k T / h^2)^{3/2} \cdot V$, 则 1 mol 该分子所产生的平动熵为 ()。

二、(6分) 101.325 Kpa 及 298 K 下, 将 0.5 mol A 与 0.5 mol B 所形成的理想溶液与 1.0 mol 的纯A混合形成新的理想溶液, 求混合过程的 ΔS 与 ΔG 。

三、(6分) 处于 101.325 Kpa 和 298 K 状态的 1.0 mol 单原子理想气体经 $PV^K = C$ (K 为 1.5 , C 为常数) 的多方可逆过程后, 温度变到了 273 K , 求该过程的 W 、 Q 、 ΔU 及 ΔH 。

四、(6分) 101.325 Kpa 压力下, 反应 $A(l) + B(l) = C(l) + D(l)$, 四个物质的混合物为理想溶液, 298 K 时的热力学平衡常数为 1.8×10^{-4} ; 308 K 时该反应的热力学平衡常数为 3.5×10^{-2} , 设该反应的 $\Delta C_p = 0$, 求反应的 ΔH 与 ΔS 。

五、(8分) 铅酸蓄电池可表示为

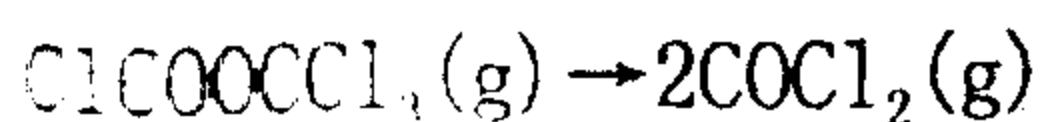


在 $0-60^\circ\text{C}$ 的温度范围内, 此电池的电动势与温度 $t(^{\circ}\text{C})$ 的关系为

$$E = 1.917 + 5.61 \times 10^{-5} t + 1.08 \times 10^{-8} t^2, \quad 25^\circ\text{C} \text{ 时电池的标准电动势 } E^\theta = 2.041 \text{ V};$$

1. 写出放电2法拉第时的电极反应及电池反应。
2. 计算电动势的温度系数及 25°C 时电池反应的 $\Delta_r S_m$ 及 $\Delta_r H_m$ 。
3. 计算 H_2SO_4 的平均活度系数 γ_{\pm} 。

六、(8分) 在密闭容器中放入双光气进行双光气的分解反应

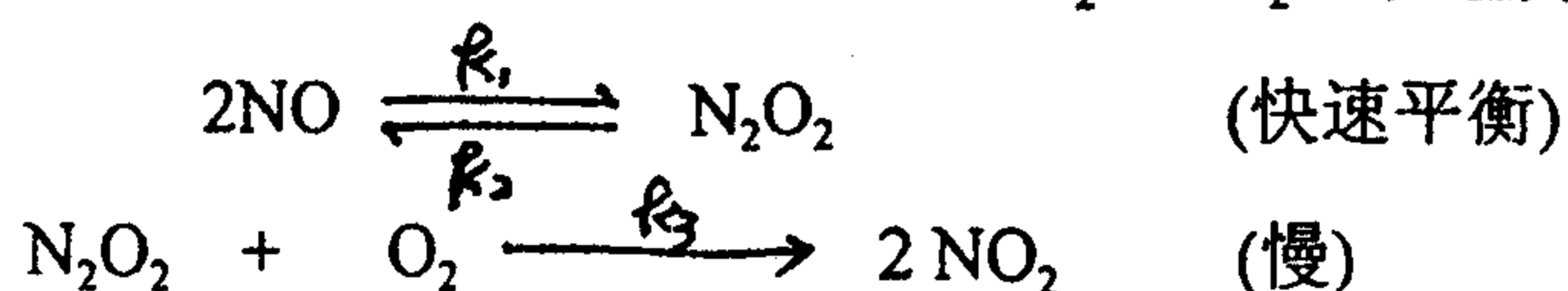


230°C 时测得不同反应时刻体系的总压如下:

t(秒)	0	500	800	1300	1800	∞
P_g (Pa)	2000	2520	2760	3066	3306	4000

求反应级数及分解反应的速率常数。

七、(6分) 恒温、恒容气相反应 $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$ 的机理为:



以上三基元反应的活化能分别为 80、200、80 KJ/mol,

1. 求反应的动力学微分方程 $-d[\text{O}_2]/dt = ?$
2. 当反应体系的温度升高时, 反应速率将如何变化?

八、选择与填空 (10 分)

1. H^{79}Br 的在远红外区给出一系列距离间隔为 16.94cm^{-1} 的谱线, 其转动常数 $B(\text{cm}^{-1})$ 为 ()
(A) 8.47 (B) 16.94 (C) 33.88 (D) 67.76
2. 下列分子中磁矩最大的是 ()
(A) Li_2 (B) C_2 (C) B_2 (D) NO
3. 对于双原子分子 CO , 如果分子轨道中的一个电子有 80% 的时间在 C 的原子轨道上, 20% 的时间在 O 原子的原子轨道上, 描述该分子轨道归一化的形式为 ()
(A) $\psi = 0.8\phi_c + 0.2\phi_o$ (B) $\psi = 0.2\phi_c + 0.8\phi_o$
(C) $\psi = 0.894\phi_c + 0.447\phi_o$ (D) $\psi = 0.64\phi_c + 0.04\phi_o$
4. 交叉式二茂铁属于的点群是 ()
(A) C_{5v} (B) C_{5h} (C) D_{5h} (D) D_{5d}
5. 环丙烯正离子、环丙烯基、环丙烯负离子三者的稳定性次序是 ()
(A) 正离子 < 环丙烯基 < 负离子 (B) 正离子 > 环丙烯基 > 负离子
(C) 正离子 = 环丙烯基 < 负离子 (D) 正离子 = 环丙烯基 > 负离子
6. 品优波函数的必备条件是 _____, _____, _____。
7. CO_2 有 _____ 个简正振动方式, 其中 _____ 个为红外活性, _____ 个为拉曼活性。

九、计算题 (10 分)

FeS_2 (黄铁矿)晶体具有与 NaCl 相似的晶体结构, Fe 和 S_2 分别处在与 Na^+ 和 Cl^- 相当位置上, 实验测得 FeS_2 密度为 5.01 g cm^{-3} , Fe 和 S 的原子量分别为 55.85 和 32.07,

- 1、指出 100, 110, 111, 200, 210, 211, 220, 222 衍射中哪些是允许的?
- 2、计算晶胞参数 a ——
- 3、计算以 $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda=154.2 \text{ pm}$) 射线照射该晶体时的最小 Bragg 角

十、计算题 (10 分)

- 1、计算 He 原子基态的总能量
- 2、计算 He 原子激发态($1s^1 2p^1$)的轨道角动量
- 3、写出基态 He ($1s^2$) 和激发态 He ($1s^1 2p^1$) 的光谱项和光谱支项, 并指出从基态到激发态哪些谱项之间电子跃迁是允许的

物理化学参考答案

一、1. $(\frac{\partial H}{\partial T})_V = [\frac{\partial(U+PV)}{\partial T}]_V = (\frac{\partial U}{\partial T})_V + (\frac{\partial(PV)}{\partial T})_V = C_V + nR$
 $= 5 \times \frac{3}{2}R + 5R = 12.5R = 12 \frac{1}{2}R$

2. $\Delta H = \int_{273}^{298} C_p dT = (\frac{5}{2}R + R)(298 - 273) = 727.5J$

3. $\mu_3 > \mu_2 > \mu_1$, 4. 降低,

5. $\frac{\partial \ln P}{\partial T} = B(-1)T^{-2} = -\frac{B}{T^2}$ 与 $\frac{\partial \ln P}{\partial T} = \frac{\Delta H}{RT^2}$ 相比较

$-\frac{B}{T^2} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad \therefore \Delta H = -BR$

6. $f^* = c - \Phi + 1 = 3 - \Phi$, $\Phi_{\text{极大}} = 3$, (填 2, 1)

7. $\Delta G = \Delta H - \Delta(TS) = \Delta H - S\Delta T = a - b(398 - 298) = a - 100b$

8. $Zn | Zn^{2+}(a_2) || Cu^{2+}(a_1) | Cu$

9. $t = 0.4$ 10. $=, <, >$; 11. 有机物 $> MgSO_4 > NaCl$;

12. 设为一级反应, 则 $\ln \frac{C_{AO}}{C} = kt$; $\therefore t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$, $t_{3/4} = \frac{1}{k} \ln \frac{C_{AO}}{\frac{1}{4}C_{AO}} = \frac{\ln 4}{k}$

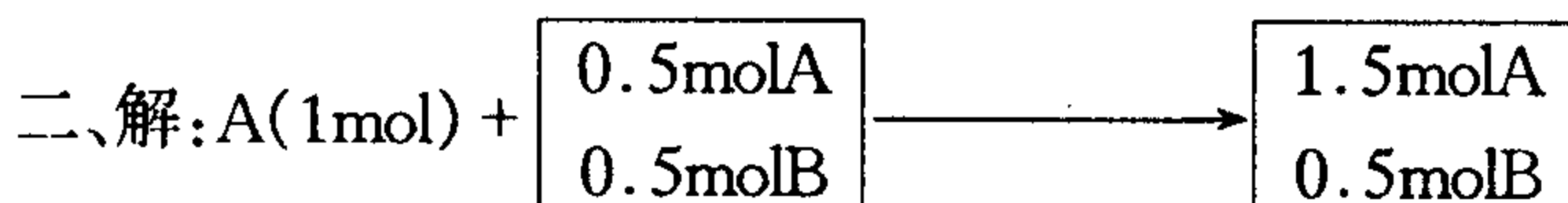
两边相除得: $t_{3/4}/t_{1/2} = \frac{\ln 4}{k} \cdot \frac{k}{\ln 2} = 2$ (填 $n=1$)

13. 由题给 k 的单位为一级反应 $kt = \ln \frac{C_0}{C}$

$t_2/t_1 = \ln \frac{0.4}{0.1} / \ln \frac{2.0}{0.5} = \frac{\ln 4}{\ln 4} = 1$

14. $\frac{3}{2}R$

15. $F = -kT \ln \frac{q^N}{N!} S = -(\frac{\partial F}{\partial T})_{V,N} = k \ln \frac{q^N}{N!} + NkT(\frac{\partial \ln q}{\partial T})_{V,N}$
 $= Nk[\ln \frac{q}{N} + \frac{5}{2}] = Nk \ln [\ln \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{Nh^3} \cdot V] + \frac{5}{2}Nk$
 $= R \ln [\frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{Nh^3} \cdot V] + \frac{5}{2}R$



$\Delta G = \sum G_i - \sum G_i$

混合后 混合前

理想溶液: $\mu_i = \mu_i^*(T, P) + RT \ln X_i$

$\Delta G = 1.5\mu_A^*(T, P) + 1.5RT \ln 0.75 + 0.5\mu_B(T, P) + 0.5RT \ln 0.25 - \mu_A^*(T, P) - 0.5\mu_A^*(T, P) - 0.5RT \ln 0.5 - 0.5\mu_B^*(T, P) - 0.5RT \ln 0.5$
 $= 1.5RT \ln 0.75 + 0.5RT \ln 0.25 - 0.5RT \ln 0.5 - 0.5RT \ln 0.5$
 $= 1.5 \times 8.314 \times 298 \ln 0.75 + 0.5RT \ln 0.25 - 18.14 \times 298 - 8.314 \times 298 \ln 0.5$

$$= -1069.1 - 1717.3 + 1717.3 = -1069.1 \text{ J}$$

$$\mu = \mu_i(T, P) + RT \ln X_i, \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial \mu_i(T, P)}{\partial T} \right)_p + R \ln X_i - S_{i,m} = -S_{m(i)} + R \ln X_i$$

$$S_{i,m} = S_{m(i)} - k \ln X_i$$

$$\begin{aligned} \therefore \Delta S &= 1.5 \times S_m(A) - 1.5 R \ln 0.75 + 0.5 S_m(B) - 0.5 R \ln 0.25 - S_m(A) - 0.5 S_m(A) \\ &\quad - 0.5 R \ln 0.5 - 0.5 S_m(B) + 0.5 R \ln 0.5 \\ &= -1.5 R \ln 0.75 - 0.5 R \ln 0.25 + R \ln 0.5 \\ &= -1.5 R \ln 0.75 = 3.588 \text{ J/K} \end{aligned}$$

三、解：

$$\begin{aligned} W &= \int P \, dv \stackrel{\text{可逆}}{=} \int P \, dv = \int \frac{v_2 C}{v_1 V_k} dV = \frac{C}{(1-k)V^{k-1}} \Big|_{v_1}^{v_2} = \frac{C}{(1-k)V_2^{k-1}} - \frac{C}{(1-k)V_1^{k-1}} \\ &= \frac{P_2 V_2^k}{(1-k)V_2^{k-1}} - \frac{P_1 V_1^k}{(1-k)V_1^{k-1}} \\ &= \frac{1}{1-k} (P_2 V_2) - \frac{1}{1-k} (P_1 V_1) = \frac{1}{1-k} (nRT_2 - nRT_1) \\ &= \frac{nR}{1-k} (T_2 - T_1) = \frac{8.314}{1-1.5} (273 - 298) = 415.75 \text{ J} \\ \Delta U &= \int C_v dT = \frac{3}{2} R (273 - 298) = -311.8 \text{ J} \\ Q &= \Delta U + W = -311.8 + 415.7 = 103.9 \text{ J} \\ \Delta H &= \Delta U + \Delta(PV) = -311.8 + R(T_2 - T_1) = -311.8 + 8.314 \times (-25) = -519.7 \text{ J} \end{aligned}$$

四、 $\Delta_r G_m^\ominus = -RK^\ominus \quad 289 \text{ K}$

$$\Delta G_{m(1)}^\ominus = -8.314 \times 298 \ln 1.8 \times 10^{-4} = +21363 \text{ J}$$

$$308 \text{ K 时} \quad \Delta G_{m(2)}^\ominus = -8.314 \times 308 \ln 3.5 \times 10^{-2} = 8585 \text{ J}$$

$$\because \Delta C_p = 0 \quad \therefore \Delta_r S_m(298) = \Delta_r S_m(308) \quad \Delta_r H_m(298) = \Delta_r H_m(308)$$

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \text{ 代入}$$

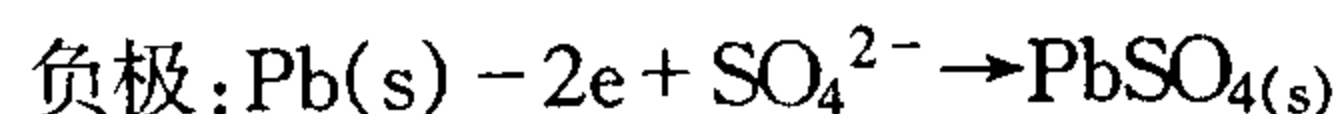
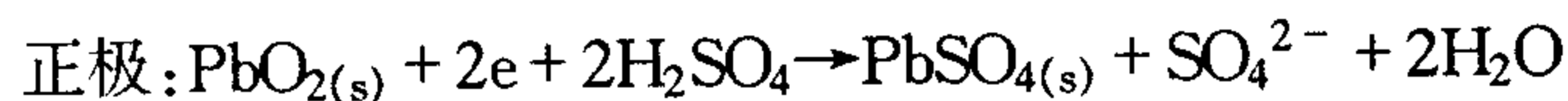
$$+21363 = \Delta H - 298 \Delta S, \text{ ①}$$

$$+8585 = \Delta H - 308 \Delta S, \text{ ②} \quad \text{①} - \text{②}$$

$$12778 = \Delta S(308 - 298) \therefore \Delta S = 1277.8 \text{ J/K}$$

$$\Delta H = 21363 - 298 \Delta S = 402147 \text{ J} = 402.147 \text{ KJ}$$

五、解：1. 放电 2 法拉第时, $t = 2$



$$2. \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial E}{\partial t} \right)_p = 5.61 \times 10^{-5} + 2 \times 1.08 \times 10^{-8} t$$

$$t = 25 \text{ 时 } \left(\frac{\partial E}{\partial t} \right)_p = 5.61 \times 10^{-5} + 2.16 \times 10^{-8} \times 25 = 5.664 \times 10^{-5} \text{ V/K}$$

$$\Delta_r S_m = zF \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p = 2 \times 96500 \times 5.664 \times 10^{-5}$$

$$= 10.93 \text{ J/K}$$

$$\Delta_r H_m = \Delta_r G_m + T \Delta_r S_m = -zFE + 298 \times 1093$$

$$E = 1.917 + 5.61 \times 10^{-5} \times 25 + 1.08 \times 10^{-8} \times 25^2 = 1.9188 \text{ V}$$

$$\therefore \Delta_r H_m = -367.0 \text{ KJ/mol}$$

$$3. \text{ 根据电池反应: } E = E^\ominus - \frac{RT}{zF} \ln \frac{1}{a_{\text{H}_2\text{SO}_4}^2}$$

$$\therefore 1.19188 = 2.041 - \frac{2RT}{2F} \ln \frac{1}{a_{\text{H}_2\text{SO}_4}}$$

$$\therefore a_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 8.586 \times 10^{-3}$$

$$\text{又知 } \text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$$

$$a = a_{\pm}^{\nu}, a_{\pm} = n\sqrt[n]{a} = \sqrt[3]{856 \times 10^{-3}} = 0.2046$$

$$\text{而 } a_{\pm} = r_{\pm} m_{\pm} \quad \text{而 } m_{\pm} = \sqrt[3]{m_+^2 m_-} = \sqrt[3]{2^2 \times 1} = 1.587$$

$$\therefore r_{\pm} = \frac{a_{\pm}}{m_{\pm}} = \frac{0.2046}{1.587} = 0.1289$$

六、解:

	双光气 \longrightarrow 2 光气	
	A	2B
t=0	P ₀	0
t= t	P	2(P ₀ - P)
t= ∞	0	P _∞ = 2P ₀
t _时	P _总 = P + 2P ₀ - 2P = 2P ₀ - P ∴ P = 2P ₀ - P _总	
∴ t	0	500
	800	1300
	1800	∞
P	2000	1480
	1240	934
	694	0

$$\text{设为一级反应: } \ln \frac{P_0}{P} = kt$$

将: 500 800 1300 1800 的数据代入得:

$$k_1 = \frac{1}{500} \ln \frac{2000}{1480} = 6.022 \times 10^{-4}$$

$$k_2 = \frac{1}{800} \ln \frac{2000}{1240} = 5.975 \times 10^{-4}$$

$$k_3 = \frac{1}{1300} \ln \frac{2000}{934} = 5.857 \times 10^{-4}$$

$$k_4 = 5.880 \times 10^{-4}$$

基本一致: \therefore 为一级反应 $\bar{k} = 5.933 \times 10^{-4} / \text{秒}^{-1}$

$$\text{七、解: } 1. -\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = k_3 [\text{N}_2\text{O}_2] [\text{O}_2]$$

$$\frac{[\text{N}_2\text{O}_2]}{[\text{NO}_2]} = \frac{k_1}{k_2} \quad \therefore [\text{N}_2\text{O}_2] = \frac{k_1}{k_2} [\text{NO}]^2$$

$$-\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = \frac{k_3 k_1}{k_2} [\text{NO}]^2 [\text{O}_2] \text{ 即为三级反应}$$

2. 从方程式看, 表观速率常数 $k = \frac{k_1 k_3}{k_2}$

$$\therefore E = E_1 + E_3 - E_2 = 80 + 80 - 200 = -40 \text{ KJ/mol}$$

根据 $\frac{\partial \ln k}{\partial T} = \frac{E}{RT^2}$

知: $E < 0 \quad \therefore \frac{\partial \ln k}{\partial T} < 0 \quad \text{即 } T \uparrow, k \downarrow$

兰州大学 2002 年招收攻读硕士学位研究生考试试题

注意：答案请一律写在答题纸上，写在试题上无效。

招生专业：化学各专业（不含分析）

考试科目：无机化学（含分析化学）

可能用到的数据：

Ag 的原子量 107.9, Cr 原子量 52.0, Cl 原子量 35.5, Br 原子量 79.9

$K_{a_{HAc}} 1.8 \times 10^{-5}$, $K_{sp_{AgBr}} 5.35 \times 10^{-13}$, $K_{稳} Ag(S_2O_3)_2^{3-} 2.89 \times 10^{13}$

一. 填空（共 22 分）

- 1 钋是最轻的一个放射性元素，与 Mn 同族，其元素符号为_____，价层电子层电子排布式为_____，原子序数是_____。
- 2 Pr、Ho、Tm、Pm 中为放射性元素的是_____。
- 3 NH_3 、 SO_2 、 O_3 、 XeF_4 、 CS_2 、 CH_3OCH_3 中分子偶极矩为 0 的是_____。
- 4 按晶体场理论，在八面体强场中， Mn^{3+} 和 Ni^{2+} 的未成对电子数目分别是_____和_____；在八面体弱场中， Fe^{3+} 和 V^{2+} 的晶体场稳定化能分别是_____和_____。
- 5 SCN^- 与 Ag^+ ， $SeCN^-$ 与 Pt^{4+} 配位时，配位原子分别是_____和_____。
- 6 $Cr_2O_7^{2-}$ 、 Co^{2+}_{aq} 、 Nd^{3+}_{aq} 的颜色分别为_____、_____、_____，各是通过电子的_____、_____、_____跃迁产生的，同浓度下颜色最深的是_____。
- 7 溶剂会影响物质酸碱性及其强度。作为溶剂， H_2O 和 HAc 对酸的拉平效应较大的是_____；在 HAc 、 H_2O 、 NH_3 中作为碱的示差溶剂应该是_____。
- 8 已知 $K_b(NH_3) = 1.8 \times 10^{-5}$ ， $K_a(HCO_3^-) = 5.6 \times 10^{-11}$ ，由其组成的两对共轭酸碱进行反应，其反应方程式为_____。
- 9 稀土离子 Re^{3+} 同 EDTA 二钠盐生成组成比为_____的螯合物用于稀土离子的分析和分离，螯合离子的稳定性随酸度增大而_____，随稀土离子原子序数的增大而_____。
- 10 三氟化溴是一种常见非质子溶剂，其自电离式为 $2BrF_3 \rightleftharpoons BrF_2^+ + BrF_4^-$ ，当 $BrSbF_6$ 与 $AgBrF_4$ 在该溶剂中反应，其反应方程式为_____。
- 11 不同条件下，卤酸盐其热分解方式不同，可分为三种类型，用 MXO_3 表示卤酸盐，三种类型分解方式分别是_____、_____、_____。
- 12 CrO_4^{2-} 与 H_2O_2 反应除生成 CrO_5 外，还有一种 K_2CrO_5 生成，它不能被乙醚萃取，在水溶液中较 CrO_5 稳定，但也缓慢分解，其在酸性和碱性介质中的分解反应方程式分别为_____和_____。
- 13 经分析某化合物组成为：Cr 21.37%， NH_3 34.93%，Cl 43.70%。称取该化合物 0.2434g，以适量水溶解，然后加入适量 $AgNO_3$ 溶液，得白色沉淀，经干燥称重获得 0.2866g 沉淀，则该化合物正确的化学式为_____。

兰州大学 2002 年招收攻读硕士学位研究生考试试题

注意：答案请一律写在答题纸上，写在试题上无效。

招生专业：化学各专业（不含分析）

考试科目：无机化学（含分析化学）

二. 按序成对比较下列物质指定性质的高低、大小、强弱（用>、<号表示）（共 20 分）

1 原子半径	Y	La	Eu
2 离子半径	Th ⁴⁺	Ce ⁴⁺	Ti ⁴⁺
3 第一电离势	N	O	S
4 第一电子亲合势	Au	Cu	Mg
5 电负性	Al	Ga	Ge
6 键级	NO ₃ ⁻	NO ₂	NO
7 键能	CO	F ₂	Cl ₂
8 键长	NO ⁺	NO	O ₂
9 键角	H ₂ S	SCl ₂	SO ₂
10 孤电子对数目	O ₂ ⁻	F ₂	CO
11 熔点	CaO	MgO	ZnO
12 沸点	PCl ₃	PF ₃	PH ₃
13 水中溶解度	H ₃ BO ₃	PH ₃	NH ₃
14 热稳定性	ZnCO ₃	FeCO ₃	CaCO ₃
15 酸性	H ₃ PO ₄	HPO ₃	H ₃ AsO ₄
16 氧化性	H ₂ SO ₃	H ₂ SeO ₃	H ₃ PO ₃
17 水解程度	YCl ₃	LaCl ₃	EuCl ₃
18 配合物稳定性	TiF ₆ ²⁻	PtF ₆ ²⁻	PtBr ₆ ²⁻
19 电对电极电势	φ° FeF ₆ ³⁻ /FeF ₆ ⁴⁻	φ° Fe ³⁺ /Fe ²⁺	φ° Fe(phen) ₃ ³⁺ /Fe(phen) ₃ ²⁺
20 吸收光波长	PtF ₆ ²⁻	PtCl ₆ ²⁻	PdCl ₆ ²⁻

三. 回答问题（共 16 分）

- 双核金属原子簇[Re₂Cl₈]²⁻由两个 ReCl₄单元构成，其空间结构是 ReCl₄中的 4 个 Cl 原子大致处于正方形平面，上下两个 ReCl₄处于重叠构型（覆盖式），而非错位构型（交错式）；且[Re₂Cl₈]²⁻离子为抗磁性，试用价键理论解释之。
- 某些电极反应在水和液氨中的电极电势如下：

	水	液氨
Li ⁺ + e → Li	-3.06v	-2.34v
Na ⁺ + e → Na	-2.71v	-1.89v
Cu ⁺ + e → Cu	0.52v	0.36v
Ag ⁺ + e → Ag	0.80v	0.76v

和水中相比，在液氨中，有的升高了，有的降低了，试定性解释之。

- 试设计出一原电池求算水的离子积常数，写出原电池符号，电极反应式，原电

兰州大学 2002 年招收攻读硕士学位研究生考试试题

注意：答案请一律写在答题纸上，写在试题上无效。

招生专业：化学各专业（不含分析）

考试科目：无机化学（含分析化学）

池反应式及其计算公式。

- 4 一种检验 Hg_2Cl_2 的方法是将样品用 $\text{HNO}_3 + \text{HCl}$ 的混合液处理，然后在溶解液中加入 KI , CuSO_4 , Na_2SO_3 ，若有橙红色沉淀生成，说明样品是（或含） Hg_2Cl_2 ，写出有关反应方程式。

四. 计算题（共 12 分）

- 1 求 0.1mol/dm^3 HAc 溶液当 $\text{pH}=5.00$ 时， HAc 与 Ac^- 的平衡浓度是多少？当 pH 为多少时，溶液中 HAc 与 Ac^- 的平衡浓度相等。
- 2 求溶解 18.8gAgBr 于 $1\text{dm}^3\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液中，需 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 最低浓度是多少？
- 3 用 $0.100\text{mol/dm}^3\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液与某还原剂反应，达到平衡时，测该 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 所组成的电对的电极电势为 1.17V （已知其标准电极电势为 1.33V ），且 $\text{pH}=1$ ，求 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 的转化率。

五. 下列各题每小题有一个或多个选项符合题意，请将正确选项的编号填在题后的括号中（共 7 分）

1. 分析化学中误差的正确定义为（ ）
A. 测量值与其算术平均值之差 B. 真值与算术平均值之差
C. 测量值与其真值之差 D. 可疑值与其真值之差
2. 将 $0.0980\text{ g Fe}_2\text{O}_3$ 换算为 Fe ，其换算因数的有效数字位数最好应为（ ）
A. 二位 B. 三位
C. 四位 D. 与 Fe 的原子量的有效数字位数一致
3. 下列各组酸碱物质属于共轭酸碱对的是（ ）
A. $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{SO}_4^{2-}$ B. $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 - \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$
C. $\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{COOH} - \text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ D. $\text{HA} - \text{H}_2\text{A}^+$
4. 下列有关 n 次平行测定结果的平均值的标准偏差 $S_{\bar{x}}$ 与单次测定结果的标准偏差 S_x 间关系表达式正确的是（ ）

A. $S_{\bar{x}} = \frac{S_x}{\sqrt{n}}$

B. $S_{\bar{x}} = \frac{S_x}{\sqrt{n-1}}$

兰州大学 2002 年招收攻读硕士学位研究生考试试题

注意：答案请一律写在答题纸上，写在试题上无效。

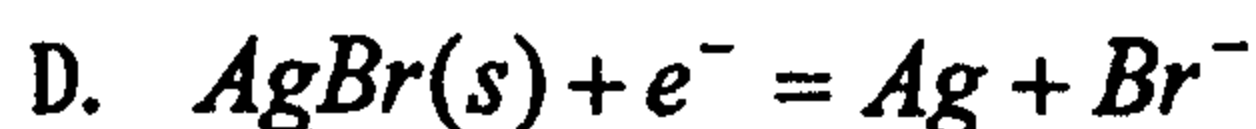
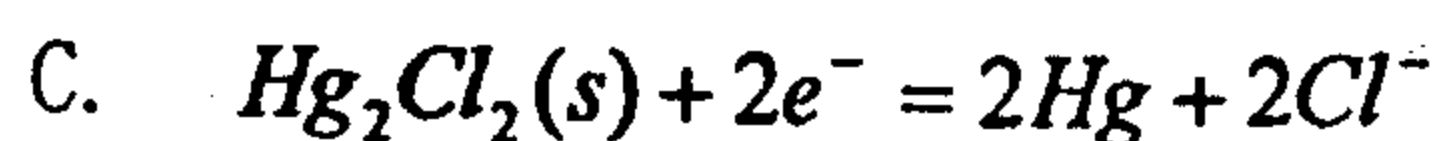
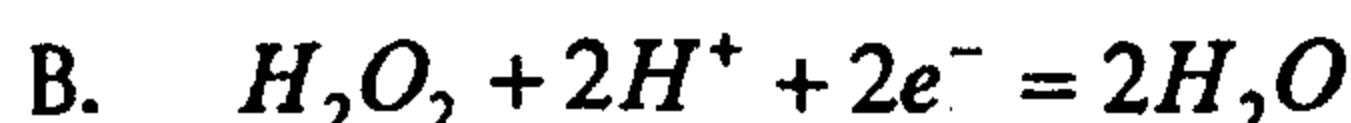
招生专业：无机化学（含分析化学）

考试科目：无机化学（含分析化学）

$$C. S_x = \frac{S}{\sqrt{n}}$$

$$D. S_x > S$$

5. 下列电对为对称电对的是（ ）



6. 下列关于重量分析对称量形式的要求叙述错误的是（ ）

A. 称量形式的 K_{sp} 要尽可能的小

B. 称量形式应该有确定的化学组成

C. 称量形式应十分稳定

D. 称量形式的摩尔质量应尽可能大

7. 欲使 Fe^{3+}/Fe^{2+} 电对的电位升高，应采取的方法为（ ）

A. 在溶液中加入盐酸羟胺

B. 在溶液中加入 PO_4^{3-}

C. 在溶液中加入 1,10-邻二氮菲

D. 在溶液中加入 F^-

六. 填空(共 8 分)

1. 误差可用_____和相对误差两种方法表示，使用相对误差能很好地反映误差_____。

2. 按照滴定所依据的化学反应的类型，滴定分析法可分为_____、_____和_____四种。

3. 若酸碱指示剂的离解常数为 K_a ，则在其理论变色点的 $pH = \underline{\hspace{2cm}}$ ，为了将滴定终点限制在很窄的 pH 范围内可采用_____。

4. 络合滴定的终点误差不仅与 $K'_{MY}C_M^{sp}$ 有关，而且与_____有关。单一金属离子能被准确滴定的判别式为_____。

5. 当 $n_1=1$ 、 $n_2=2$ 时，欲使反应 $n_2O_1 + n_1R_2 = n_1O_2 + n_2R_1$ 完全程度达 99.9% 以上， $E_1^0 - E_2^0$ 至少应为_____。

6. 若要利用色谱使 A、B 两组分完全分离，必须满足_____、_____和_____三点要求。

兰州大学 2002 年招收攻读硕士学位研究生考试试题

注意：答案请一律写在答题纸上，写在试题上无效。

招生专业： 化学各专业（不含分析）

考试科目： 无机化学（含分析化学）

7. _____ 称为保留时间 t_R ，它与死时间 t_M 、调整保留时间 t'_R 的关系为 _____。

七. (共 15 分)

1. 用 0.100 mol/L NaOH 滴定 0.100 mol/L HA 和 0.100 mol/L HB 混合溶液。试计算：

(1) 化学计量点时溶液的 pH 值，

(2) 若要求化学计量点时 HB 仅有 1.0% 被滴定，HB 的离解常数应为多少？

$$(K_{a,HA}=1.1 \times 10^{-6}, K_{a,HB}=5.5 \times 10^{-10})$$

2. 用分光光度法测定铜的 $\epsilon = 4.0 \times 10^4 \text{ L/mol} \cdot \text{cm}$ ，称取一定量的试样完全溶解后准确稀释至 100 mL，取此溶液 5.0 mL 显色并稀释至 25.0 mL，以 1.0 cm 比色皿测定其吸光度。若欲使测定时的吸光度与试样中铜的百分含量一致，应称取试样多少克？（Cu 的原子量为 63.55）

无机化学参考答案

一、1. Tc $4d^5 5s^2$ 43

2. Pm

3. XeF₄ CS₄

4. 2, 2; 0, -12Dq

5. S Se

6. 橙、粉红、紫红、荷移、d-d、f-f、Cr₂O₇²⁻

7. H₂O NH₃

8. NH₄⁺ + CO₃²⁻ → NH₃ + HCO₃⁻

9. 1:1 减少 增大

10. BrSbF₈ + AgBrF₄ → AgSbF₆ + 2BrF₃

11. 4MXO₃ = 3MXO₄ + MX

2MXO₃ = 2MX + 3O₂

4MXO₃ = 2X₂ + 5O₂ + 2M₂O

12. CrO₈³⁻ + 6H⁺ = Cr³⁺ + 3H₂O + 5/2O₂

4CrO₈³⁻ + 2H₂O = 4CrO₄²⁻ + 7O₂ + 4OH⁻

13. [Cr(NH₃)₅Cl]Cl₂

二、1. Y < La < Eu; 2. Th⁴⁺ > Ce⁴⁺ > Ti⁴⁺; 3. N > O > S;

4. Au > Cu > Mg 5. Al < Ga < Ge; 6. NO₃⁻ < NO₂ < NO;

7. CO > F₂ < Cl₂; 8. NO⁺ < NO < O₂; 9. H₂S > SCl₂ < SO₂;

10. O₂⁻ < F₂ > CO; 11. CaO < MgO > ZnO; 12. PCl₃ > PF₃ > PH₃

13. H₃BO₃ > PH₃ < NH₃; 14. ZnCO₃ < FeCO₃ < CaCO₃;

15. H₃PO₄ < HPO₃ > H₃AsO₃; 16. H₂SO₃ < H₂SeO₃ > H₃PO₃;

17. YCl₃ > LaCl₃ < EuCl₃; 18. TiF₆²⁻ > PtF₆²⁻ < PtBr₆²⁻;

19. $\varphi_{\text{FeF}_6^{3-}/\text{FeF}_6^{4-}} < \varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}} < \varphi_{\text{Fe(phen)}_3^{3+}/\text{Fe(phen)}_3^{2+}}$; 20. PtF₆²⁻ > PtCl₆²⁻ < PdCl₆²⁻。

三、1. [Re₂Cl₈]²⁻ 中 Re 的氧化态为 +3, 价电子构型为 d⁴, 当两个 Re 原子互相沿 Z 轴靠近时, 两个 Re 原子的 5d_{z²} 轨道相互重叠成 δ 键, 两个原子的 5d_{xy} 和 5d_{yz} 轨道分别在 xz 和 yz 平面内重叠形成两个 d-dπ 键, 而两个 Re 原子的 5d_{xy} 轨道以面对面的方式重叠形成 δ 键, 这就必然要求 ReCl₄ 单元采取重叠构型, 只有这样 5d_{xy} 轨道才会重叠。电子全部配对为抗磁性。

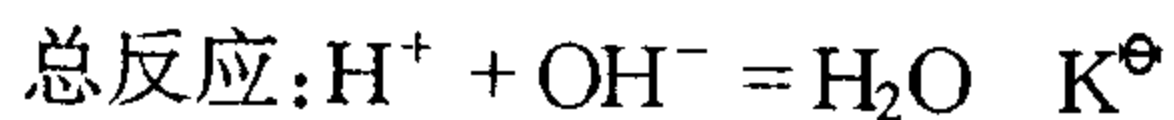
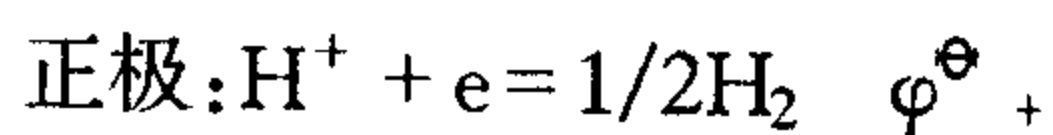
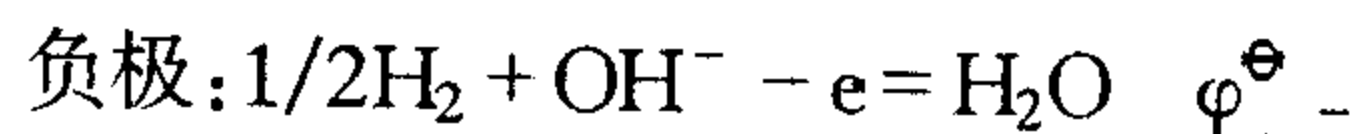
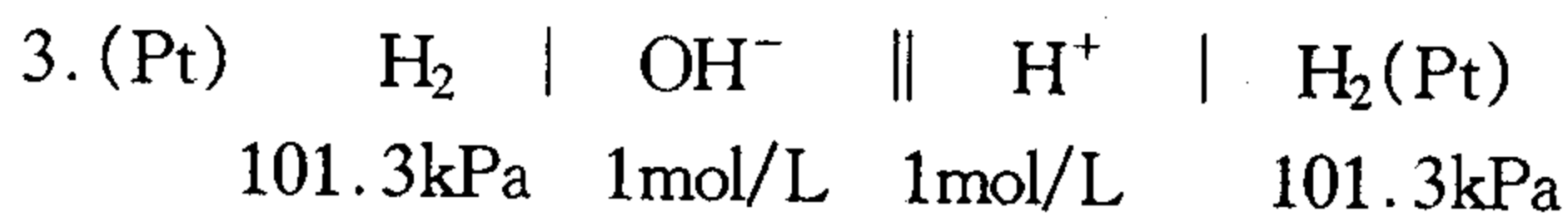
2. 电对的电极电势由下述三个过程组合:

M_(s) → M_(g) (1);

M_(g) → M_(g)ⁿ⁺ + ne (2);

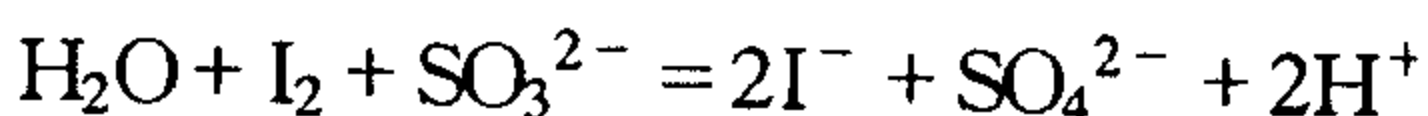
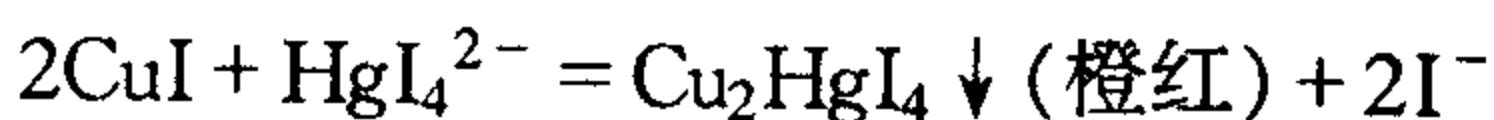
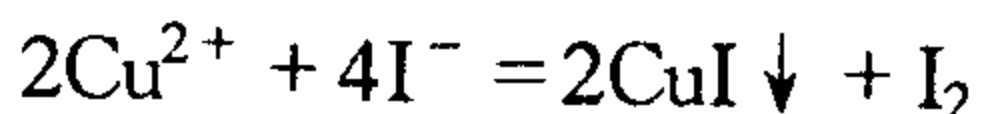
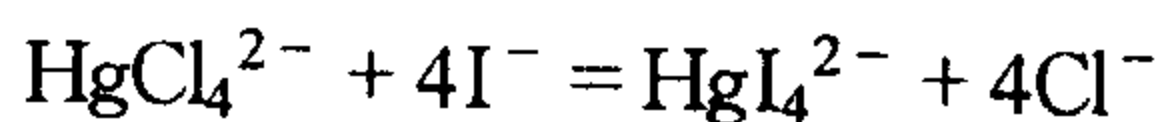
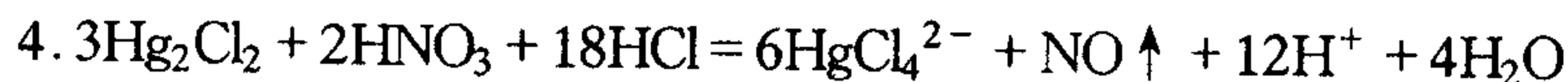
M_(g)ⁿ⁺ + 诱剂 → M_{诱剂}ⁿ⁺ (3)

和水相比在 NH₃ 中 Cu、Ag 第三步作用增强, 而 Li、Na 减弱。



$$\lg K^\ominus = \frac{1 \times (\varphi_+^\ominus - \varphi_-^\ominus)}{0.0591}$$

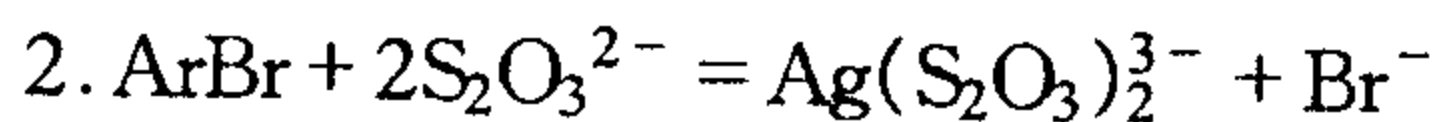
$$K_w = 1/K^\ominus$$



$$\begin{cases} C_{\text{HAc}} + C_{\text{Ac}^-} = 0.1 \\ \frac{C_{\text{H}^+} C_{\text{Ac}^-}}{C_{\text{HAc}}} = K_a = 1.8 \times 10^{-5} \text{ 代: } C_{\text{H}^+} = 10^{-5} \end{cases}$$

$$\text{解得: } C_{\text{HAc}} = 0.036 \quad C_{\text{Ac}^-} = 0.064$$

$$\text{当 } \text{PH} = \text{PK}_a \text{ 即: } \text{PH} = 4.75 \text{ 时 } C_{\text{HAc}}^{\text{eq}} = C_{\text{Ac}^-}^{\text{eq}}$$



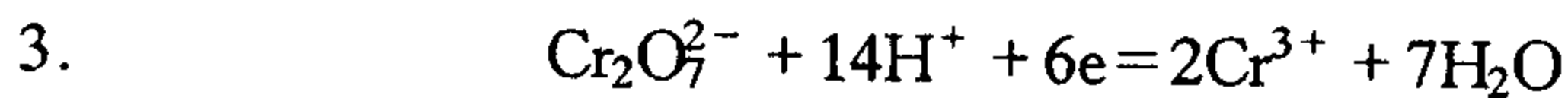
$$\text{平衡浓度} \quad x \quad 0.1 \quad 0.1$$

$$C_{\text{AgBr}} = \frac{18.8}{188 \times 1} = 0.1 \text{ mol/L}$$

$$\frac{(0.1)^2}{x^2} = K_{\text{sp}} \cdot K_{\text{稳}} = 5.35 \times 10^{-13} \times 2.89 \times 10^{13} = 15.46$$

$$x = 2.54 \times 10^{-2}$$

$$\text{需 } \text{NaS}_2\text{O}_3 \text{ 最低浓度 } 0.1 \times 2 + 2.54 \times 10^{-2} = 0.23$$



$$\text{设平衡时的浓度} \quad x \quad 0.1 \quad 0.2 - 2x$$

$$\text{得: } 1.17 = 1.33 + \frac{0.0591}{6} \lg \frac{x(0.1)^{14}}{(0.2 - 2x)^2}$$

$$\text{解: } x = 2.28 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$\text{转化率: } \frac{0.100 - 2.28 \times 10^{-4}}{0.100} \times 100\% = 99.8\%$$

无机化学(含分析)分析部分

参考答案

五、1. C 2. C 3. C、D 4. A 5. A、D 6. A 7. C

六、1. 绝对误差 在真实结果中所占的比例。

2. 酸碱(中和)滴定法、络合滴定法、氧化还原滴定法、沉淀滴定法;

3. PK_a 混合指示剂;

4. $\Delta \text{PM}'$ (或 ΔPM) $\lg K'_{\text{MY}} C_{\text{M}}^{\text{sp}} \geq 6$;

5. 0.118V;

6. 两组分的分配系数必须有差异 区域扩宽的速率小于区域分离的速度
在保证快速分离的前提下提供足够长的色谱柱;

7. 试样从进样开始到柱后出现峰极大点时所经历的时间; $t'_R = t_R - t_M$

七、1. 解:

(1) 至第一化学计量点时, 溶液为 A^- 与 HB 组成的两性溶液

$$[\text{H}^+]_{\text{sp}} = \sqrt{K_{\text{a,HA}} \cdot K_{\text{a,HB}}} = \sqrt{1.1 \times 10^{-6} \times 5.5 \times 10^{-10}} = 2.4 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$$

$$\text{PH} = 7.62$$

(2) 欲使化学计量点时仅有 1.0% HB 被滴定, 即

$$\delta_{\text{B}^-} = 1.0\% \quad \text{则} \quad \delta_{\text{B}^-} = \frac{K_{\text{a,HB}}}{[\text{H}^+]_{\text{sp}} + K_{\text{a,HB}}} = 1.0\% = 0.01$$

$$\text{解得: } K_{\text{a,HB}} = 2.7 \times 10^{-9}$$

答:(略)

2. 解:

设应称取试样 m 克, 试样中铜的百分量为 $X\%$ (即 $0.01X$), 由题意可得:

$$C = \frac{m \times 0.01X \times 1000 \times 5.0}{63.55 \times 100 \times 25.0}$$

$$\text{则: } A = \epsilon bc = 4.0 \times 10^4 \times 1.0 \times \frac{m \times 0.01X \times 1000 \times 5.0}{63.55 \times 100 \times 25.0}$$

$$\therefore A = X$$

$$\therefore 1 = 4.0 \times 10^4 \times 1.0 \times \frac{m \times 0.01 \times 1000 \times 5.0}{63.55 \times 100 \times 25.0}$$

$$\text{解得: } m = 0.079 \text{ 克}$$

答:(略)

兰州大学 2002 年招收攻读硕士学位研究生考试试题

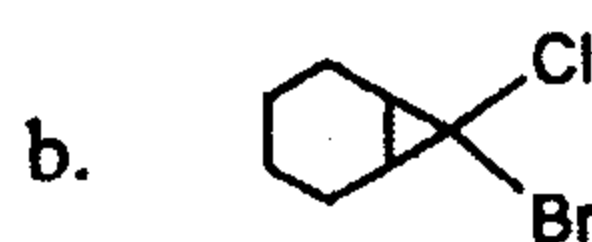
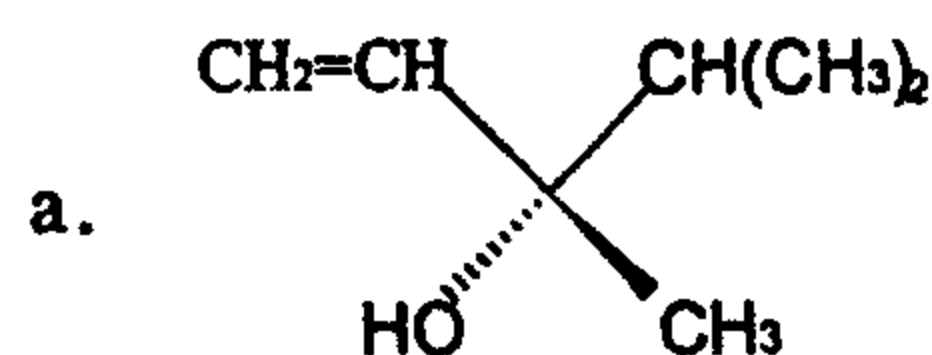
注意：答案请一律写在答题纸上，写在试题上无效。

招生专业：化学各专业 (070301-5)

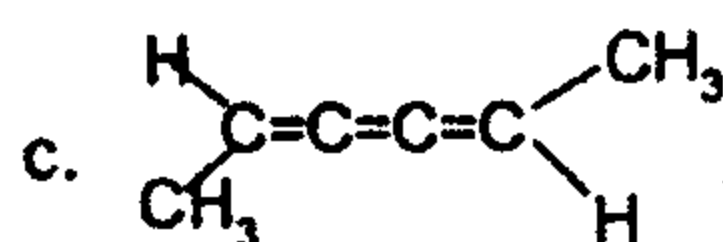
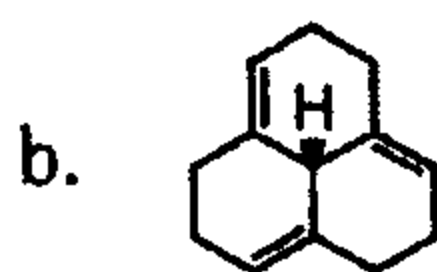
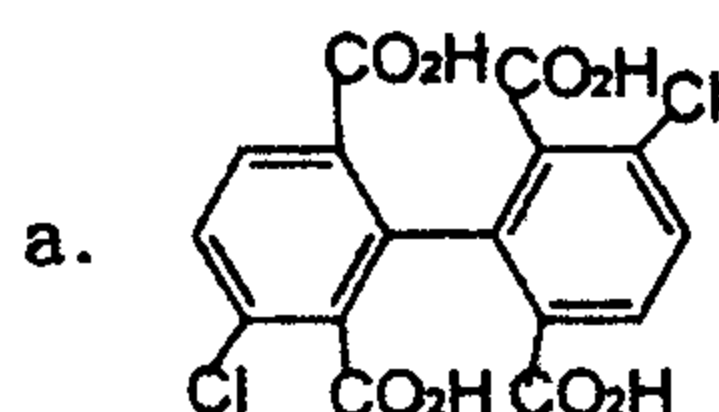
考试科目：490 有机化学

一. 按指定要求回答下列问题。(10 分)

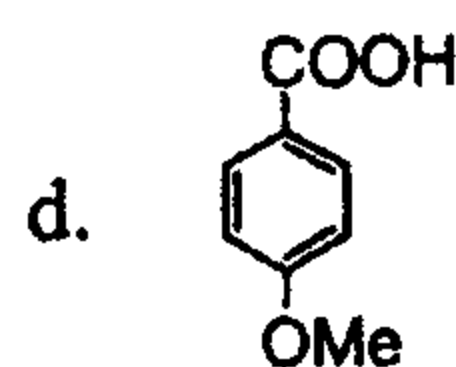
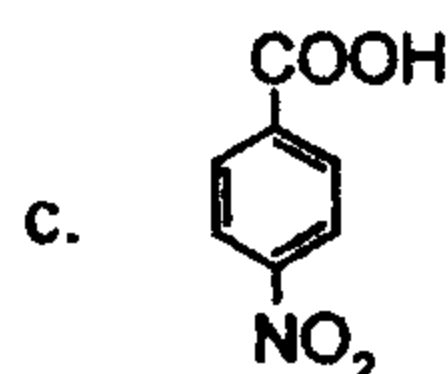
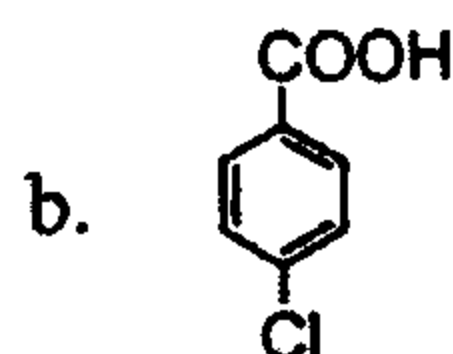
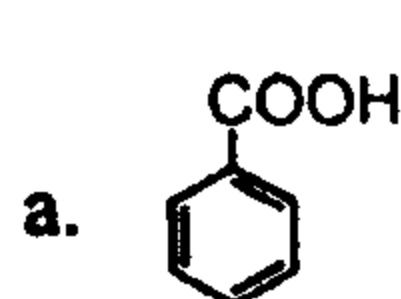
1. 命名下列化合物。



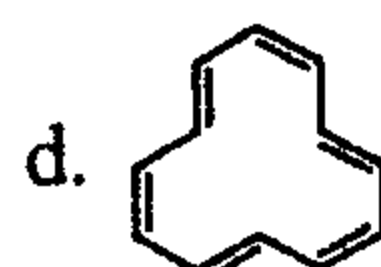
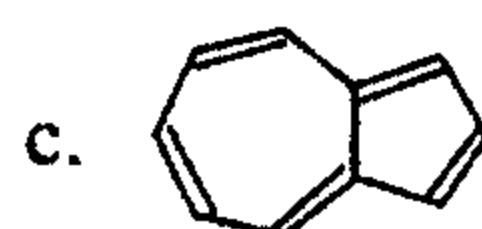
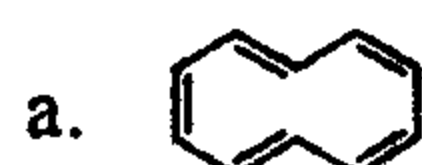
2. 下列化合物中, 不可以拆分为对映体的是 ()。



3. 将下列化合物, 按酸性自强至弱的顺序排列()。

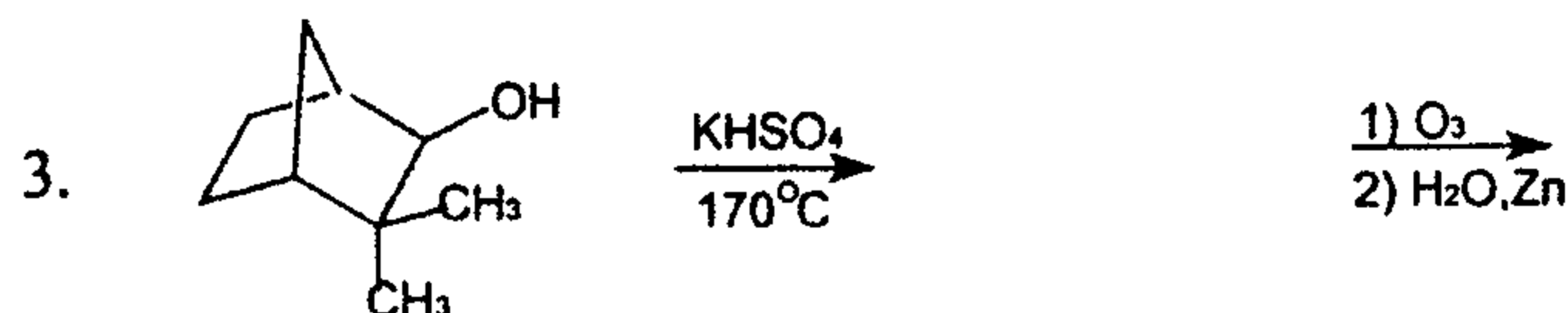
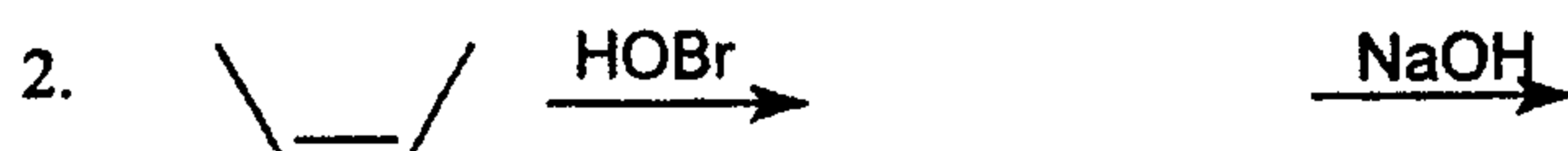
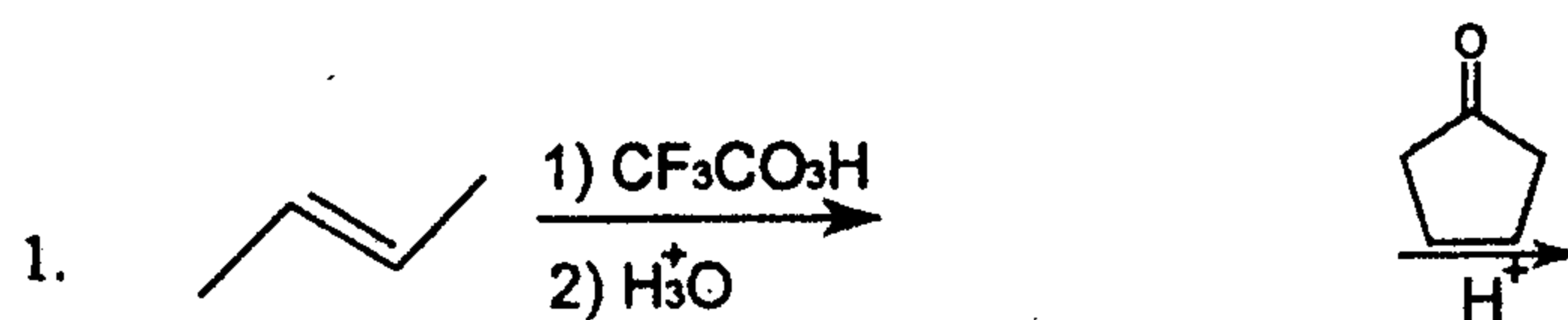


4. 下列化合物中, 按休克尔 (Hückel) 规则具有芳香性的是 ()。



5. 写出 α -D-甲基吡喃葡萄糖苷的稳定构象式。

二. 写出下列反应的主要产物, 有立体异构体者需标明产物的构型。(28 分)

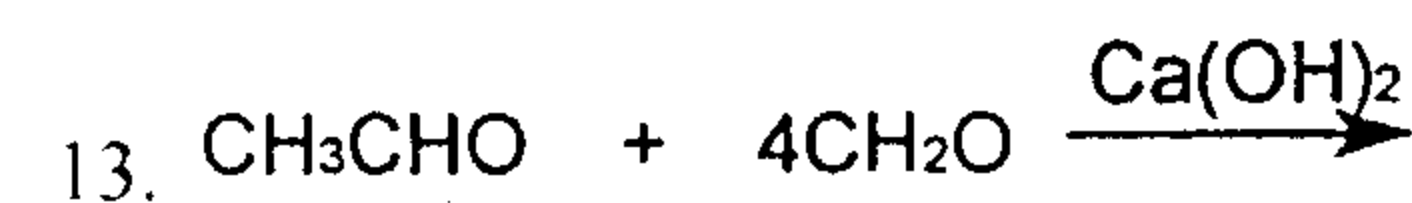
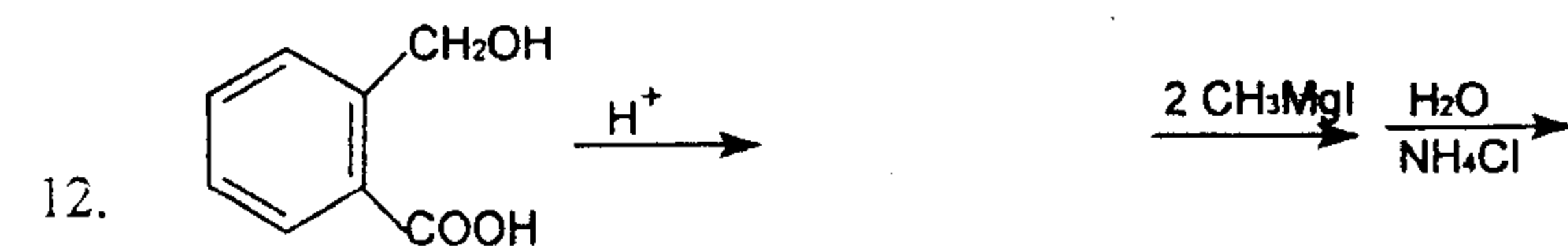
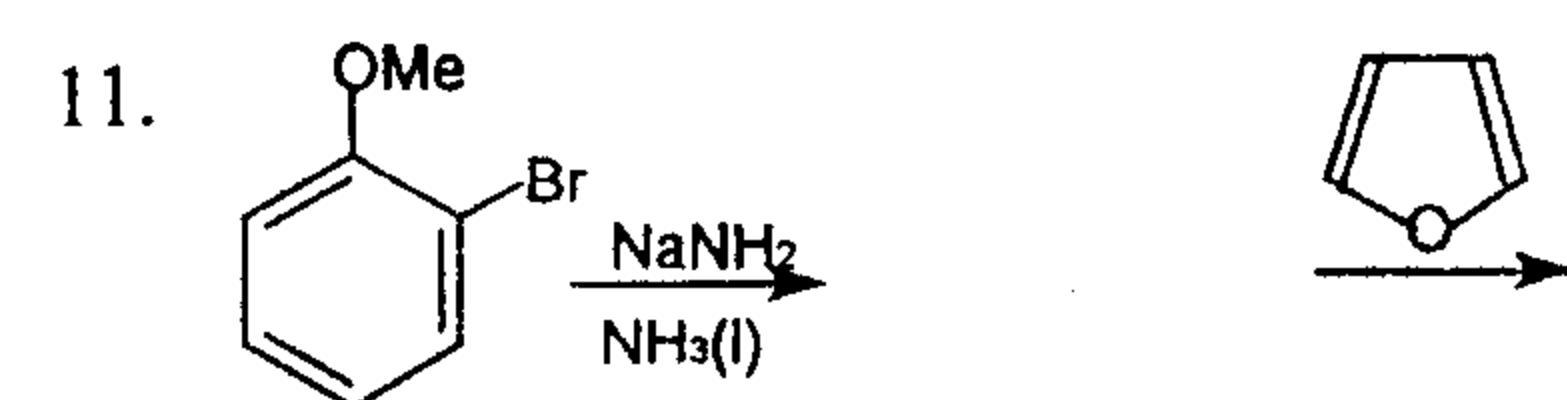
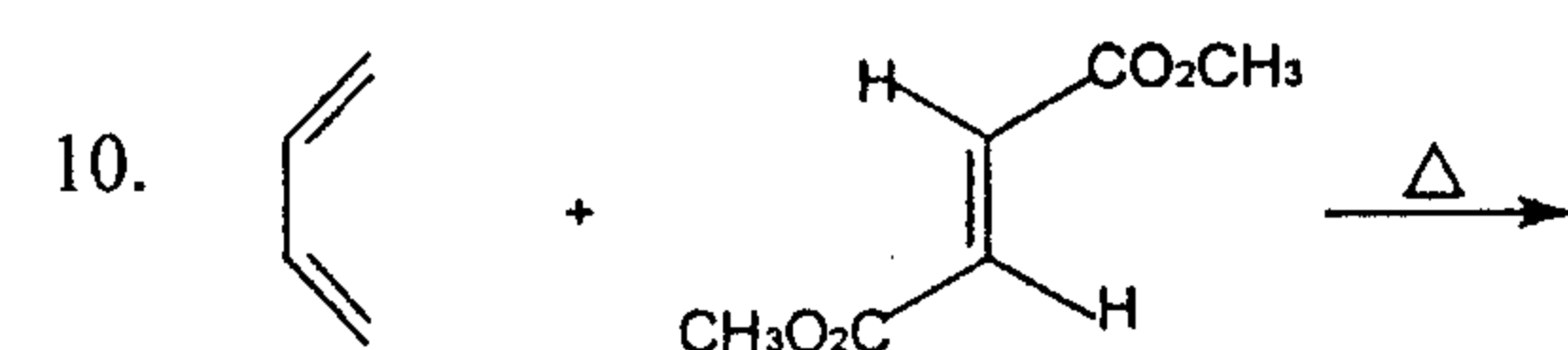
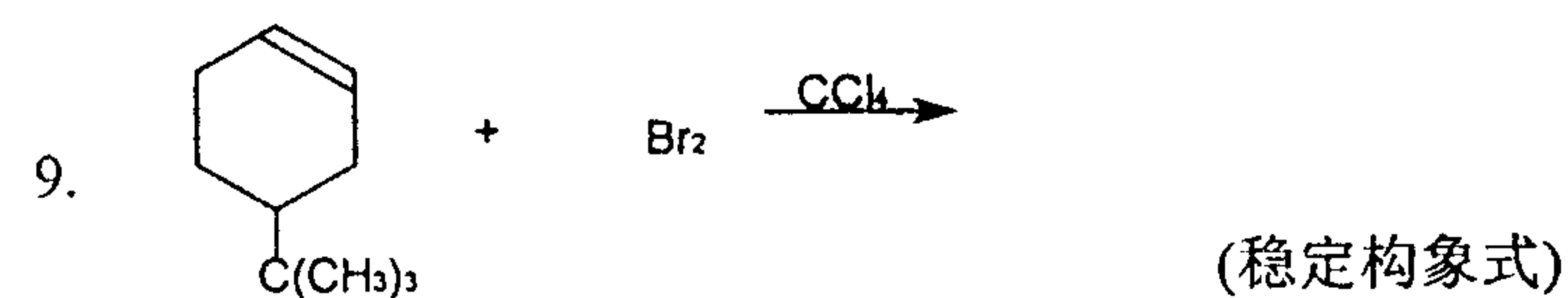
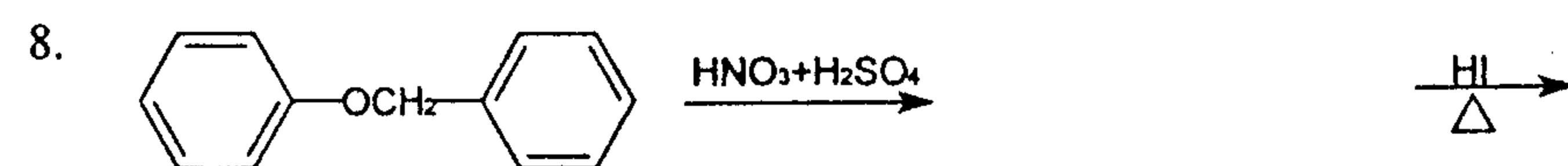
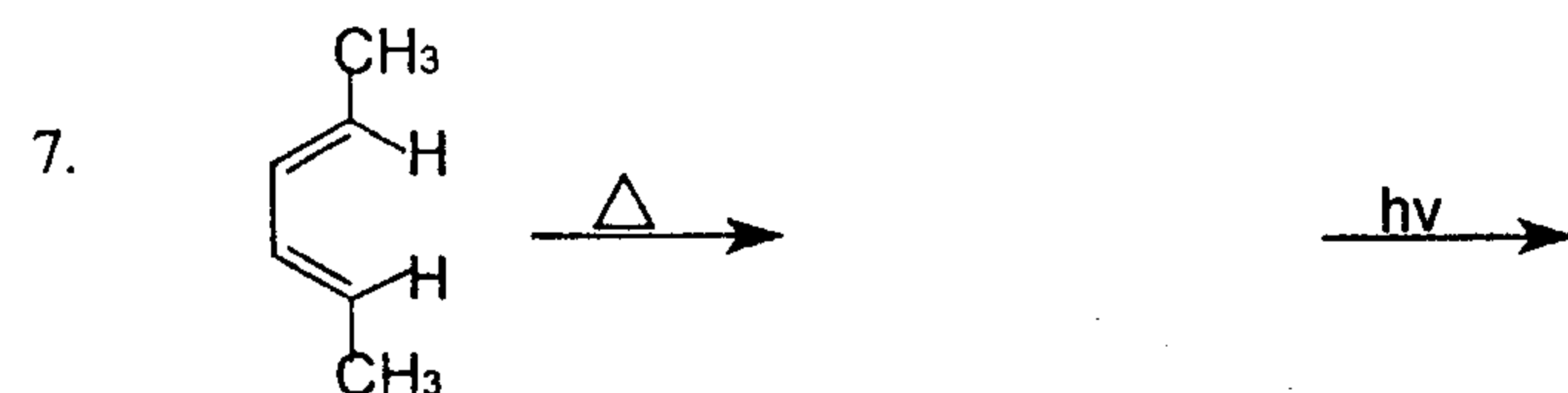
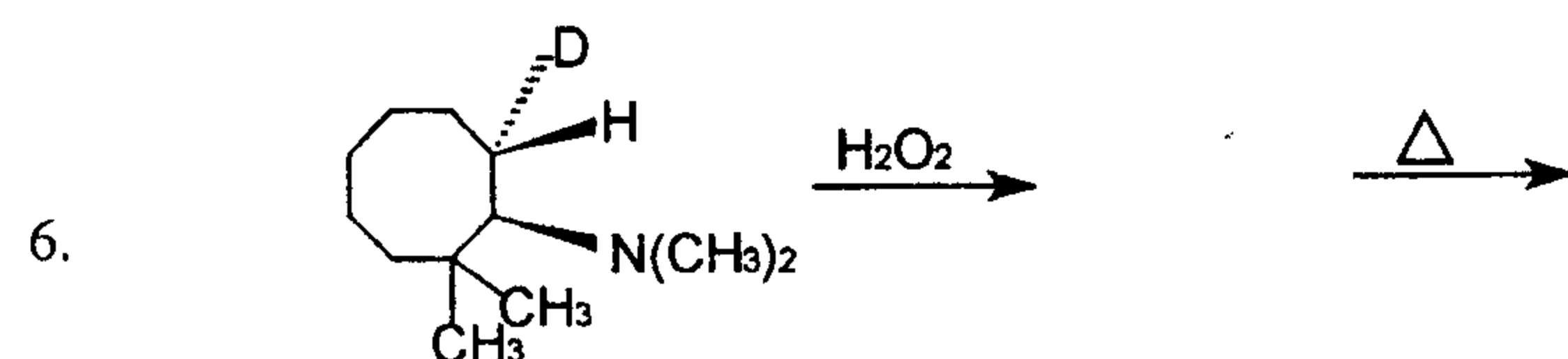
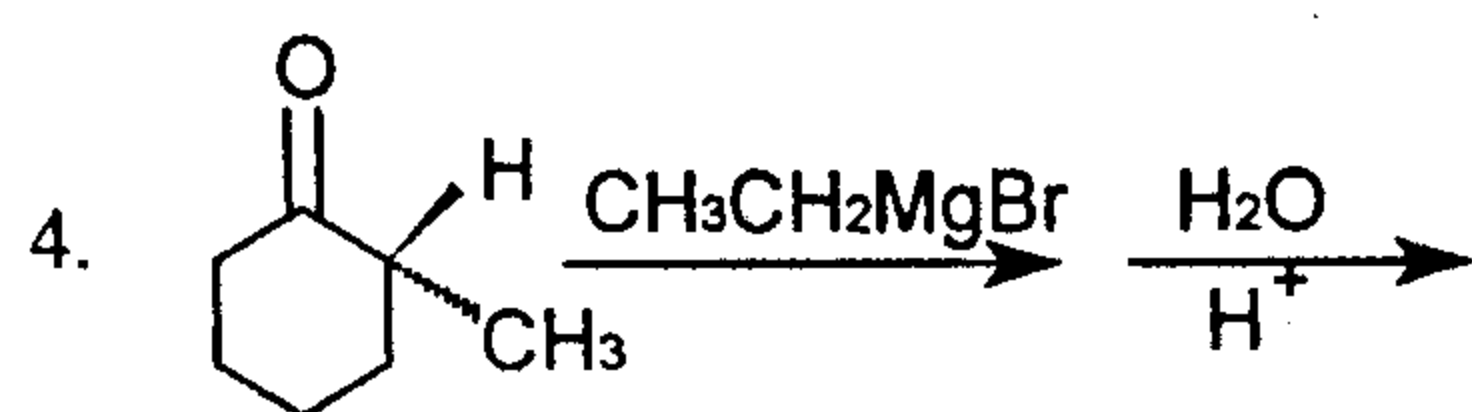


兰州大学 2002 年招收攻读硕士学位研究生考试试题

注意：答案请一律写在答题纸上，写在试题上无效。

招生专业：化学各专业 (070301-5)

考试科目：490 有机化学

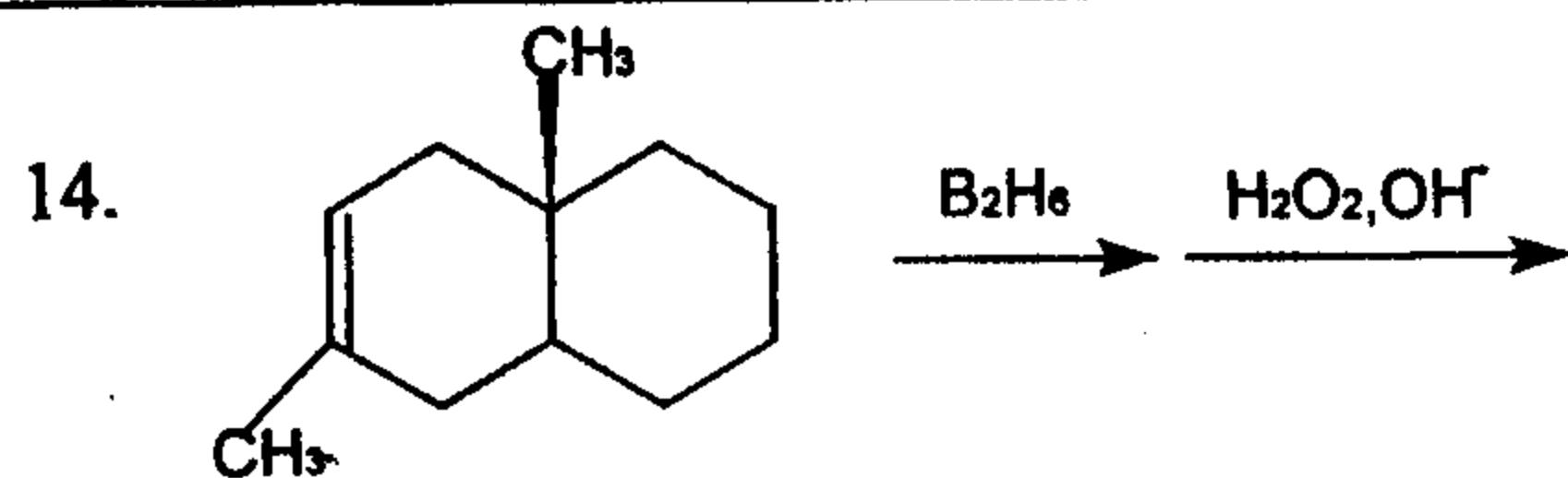


兰州大学 2002 年招收攻读硕士学位研究生考试试题

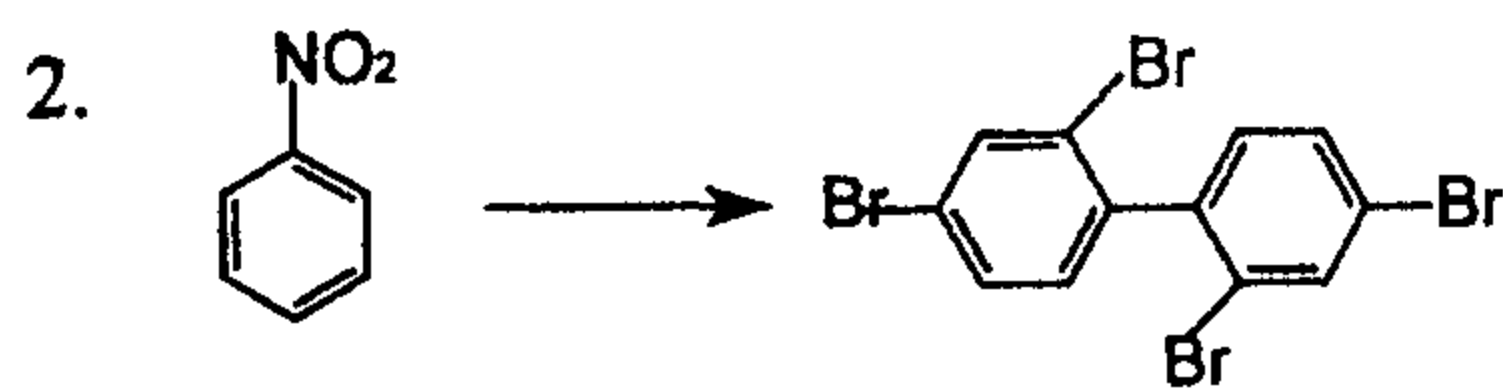
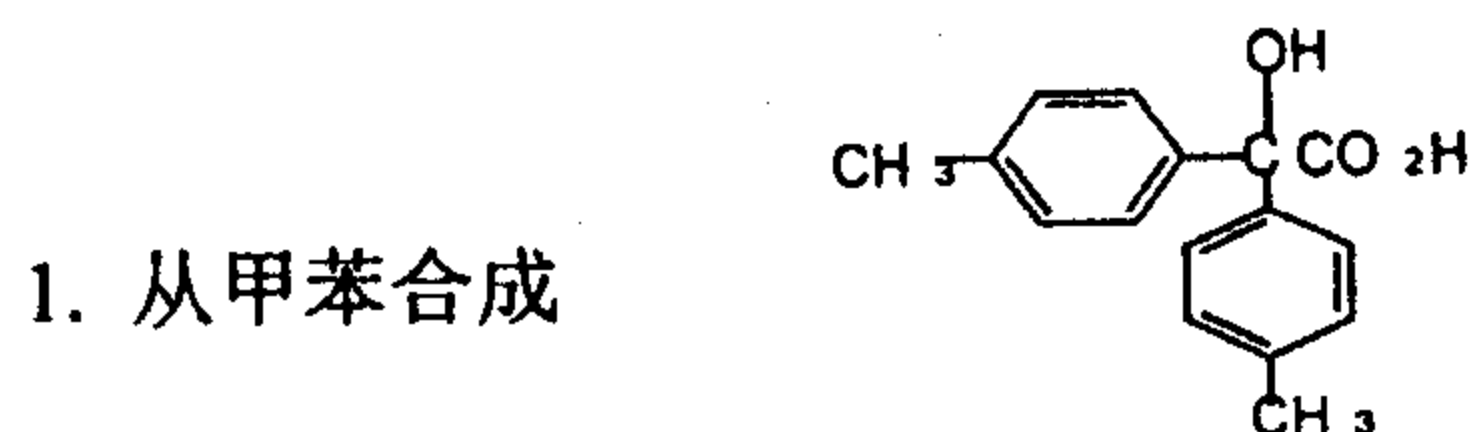
注意：答案请一律写在答题纸上，写在试题上无效。

招生专业：化学各专业 (070301-5)

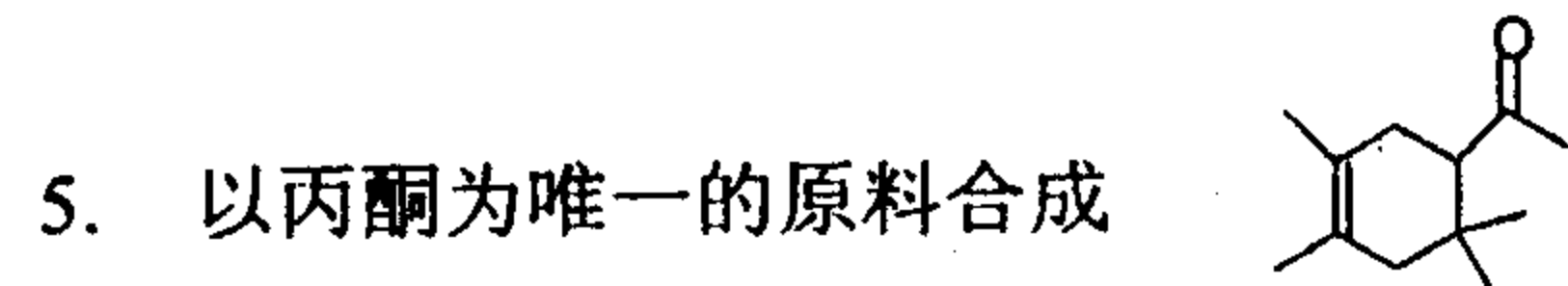
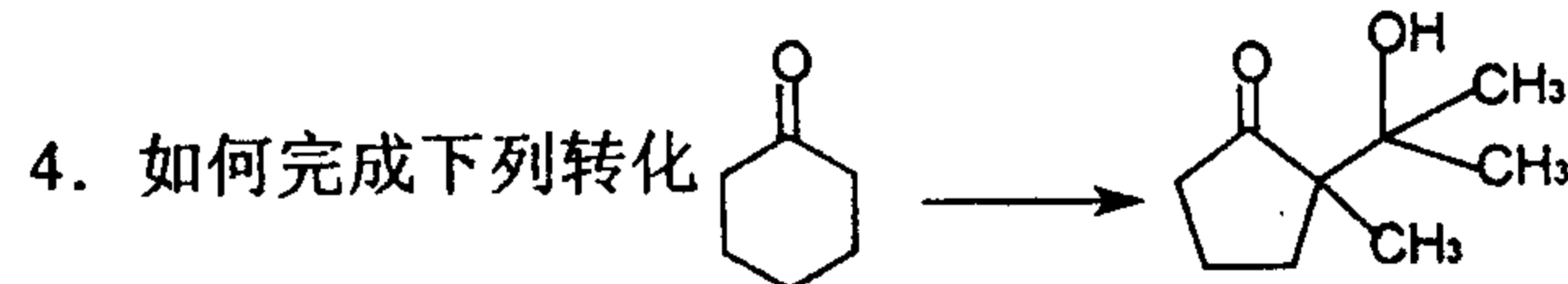
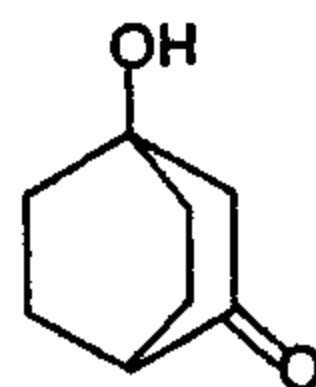
考试科目：490 有机化学



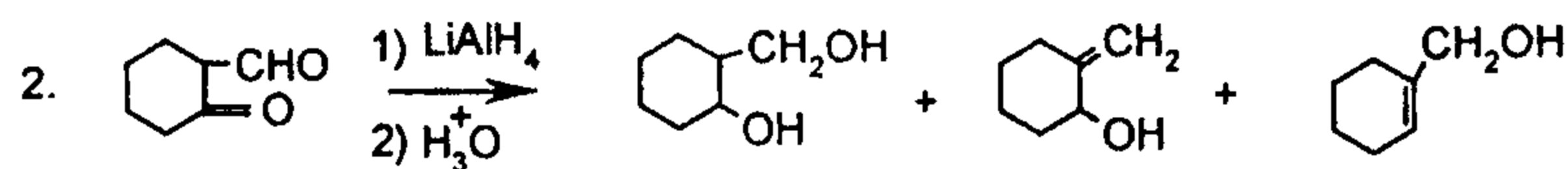
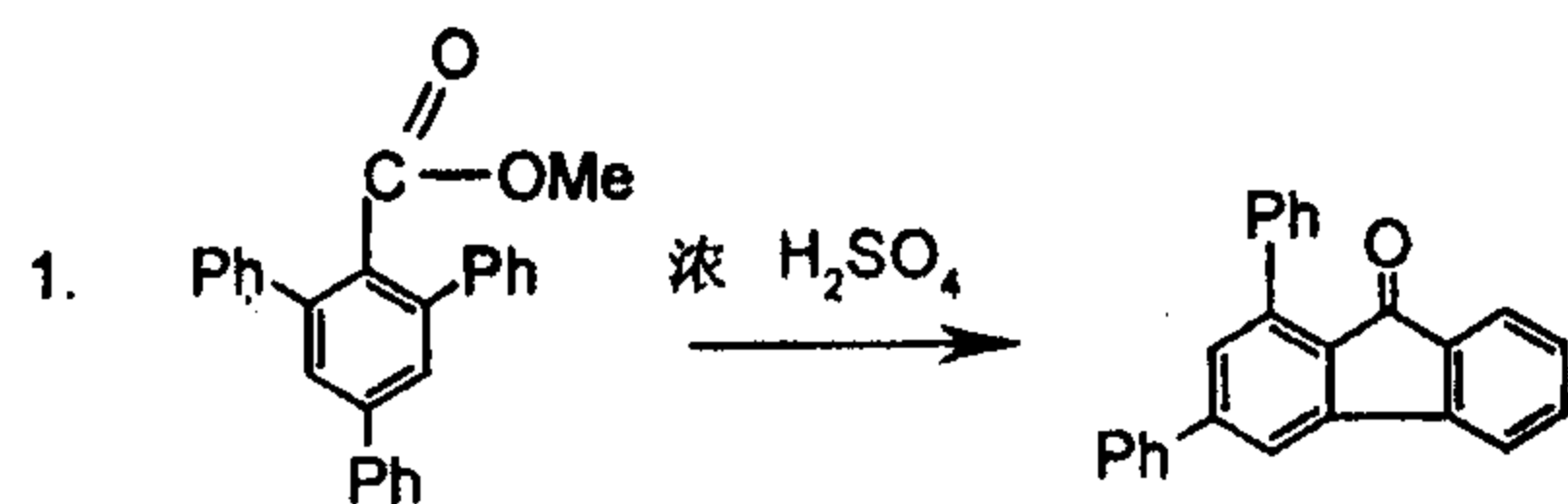
三. 按要求合成指定化合物。(25 分)



3. 以乙酰乙酸乙酯及三个以下碳的有机原料合成



四. 解释下列反应机理。(16 分)

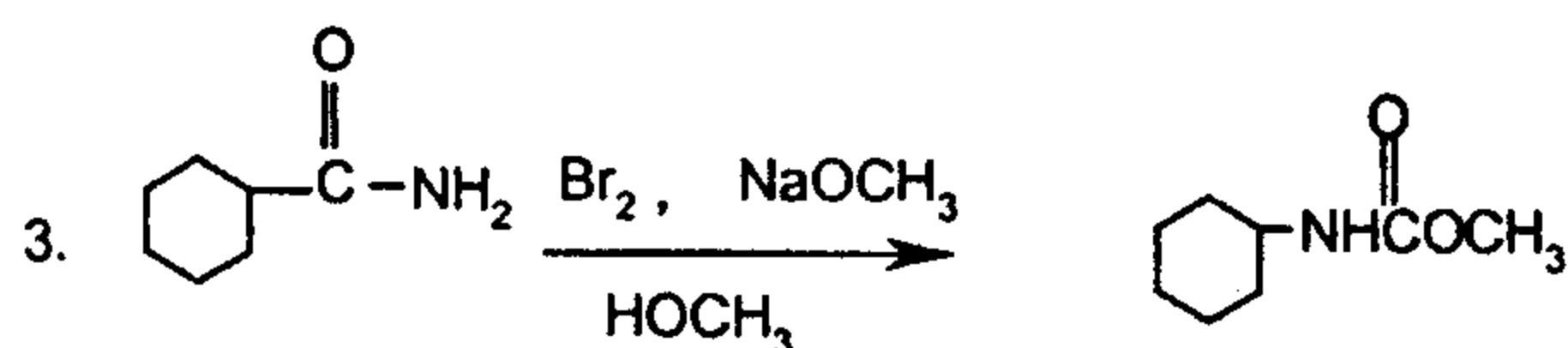


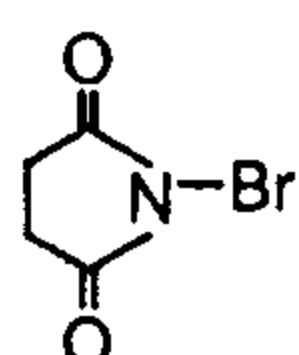
兰州大学 2002 年招收攻读硕士学位研究生考试试题

注意：答案请一律写在答题纸上，写在试题上无效。

招生专业：化学各专业 (070301-5)

考试科目：490 有机化学



4. 1-辛烯用 NBS()在过氧化物引发下于 CCl_4 中反应后得产物: 17% 3-溴-1-辛烯, 44% 反-1-溴-2-辛烯和 39% 顺-1-溴-2-辛烯。解释得到这三种产物的原因。

五. 推测结构。(12 分, 第一小题 4 分, 第二小题 8 分)

1. 化合物 A($\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}_2$), 可与乙酰氯反应, 但与 HIO_4 无反应, A 的光谱数据如下:

IR: $\lambda_{\text{max}}(\text{cm}^{-1})$ 3350(b), 1470, 1380, 1050

^1H NMR: δ (ppm), 1.2(s, 12H), 1.5(s, 4H), 1.9(s, 2H)

推测 A 的结构并对光谱数据加以解释。

2. 化合物 (A) $\text{C}_{22}\text{H}_{27}\text{NO}$ 不溶于酸和碱, 但能与浓盐酸加热得到一清亮溶液, 冷却后有苯甲酸析出, 过滤苯甲酸后, 清液用碱处理, 使成碱性, 有液体 (B) 分出。如将 (B) 在吡啶中与苯甲酰氯反应, 又得回 (A)。(B) 用 $\text{NaNO}_2\text{—HCl}$ 水溶液处理, 无气体溢出; (B) 用过量 CH_3I 处理后, 用 Ag_2O 处理, 再加热得化合物 (C) $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{N}$ 和苯乙烯。(C) 与过量 CH_3I 处理后, 用 Ag_2O 处理, 再加热得烯烃 (D)。如用环己酮与磷叶里德 (Phosphorus ylides $\text{CH}_2=\text{P}^+(\text{C}_6\text{H}_5)_3$) 反应也得 (D)。请推出 (A—D) 所有可能的结构。

六. 实验题。(9 分)

- 分离提纯有机化合物的基本操作有哪些? 在重结晶的基本操作中用水作为溶剂与用有机溶剂作为溶剂操作上有哪些主要区别?
- 在薄板层析操作中, 影响 R_f 值大小的主要因素是?
- 格氏反应操作中应注意哪些关键问题?

兰州大学 2002 年招收攻读硕士学位研究生试题答案

招生专业：化学各专业 (070301-5)

考试科目：490 有机化学

一. 按指定要求回答下列问题。

1. 命名下列化合物。

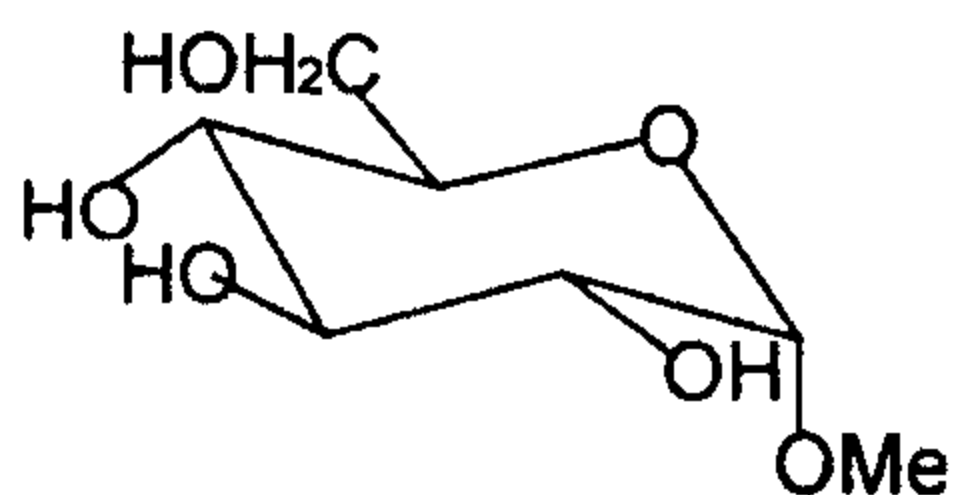
a. *S*-3,4-二甲基-1-戊烯-3-醇 b. 7-氯-7-溴二环[4,1,0]庚烷

2. 下列化合物中, 不可以拆分为对映体的是 (c)。

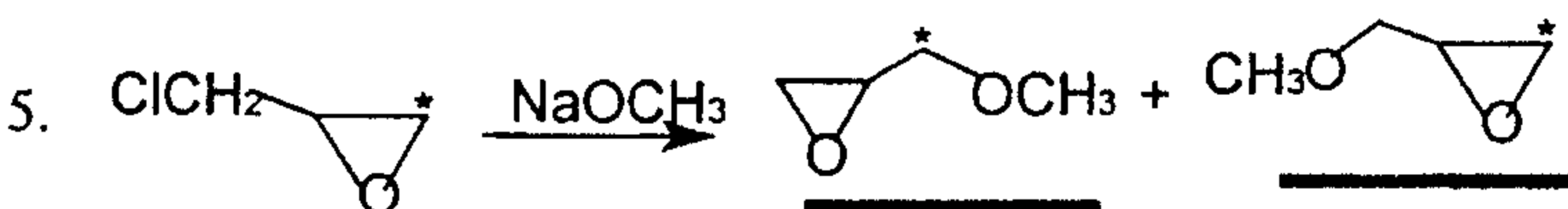
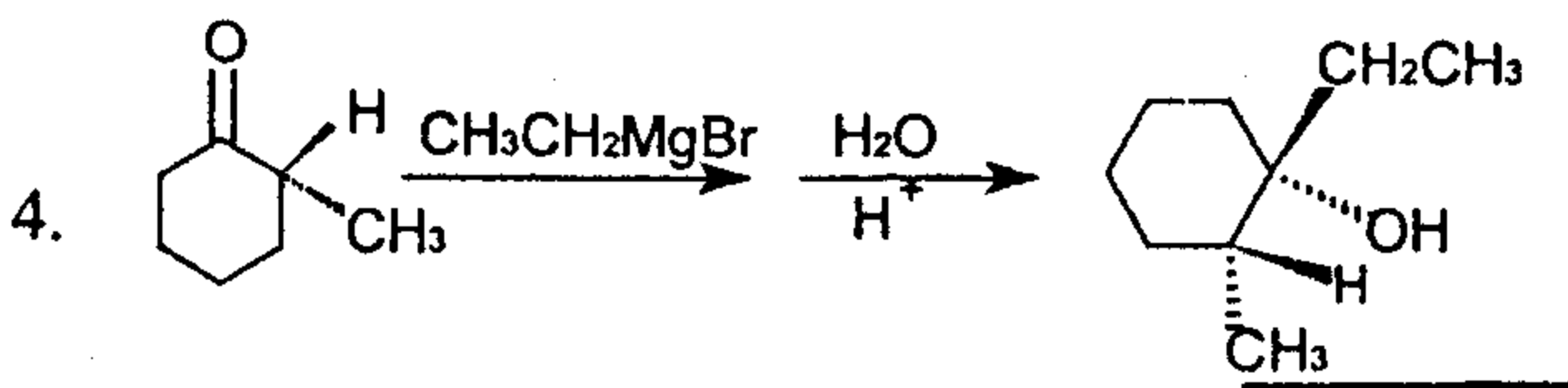
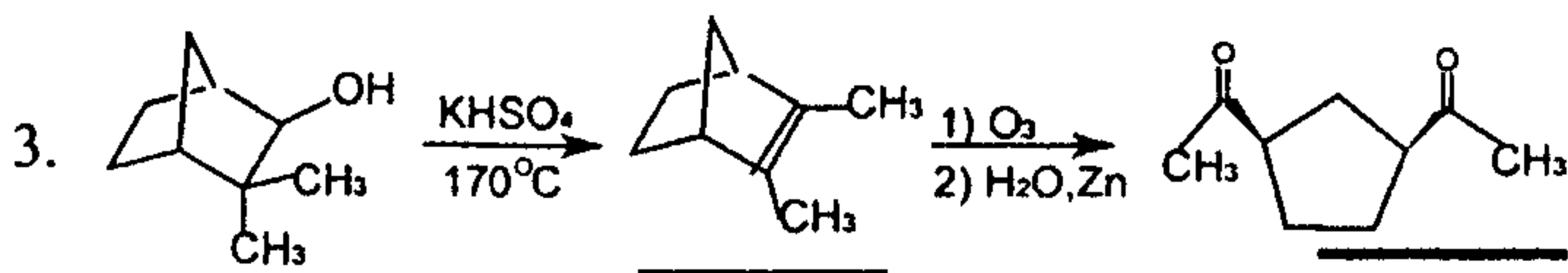
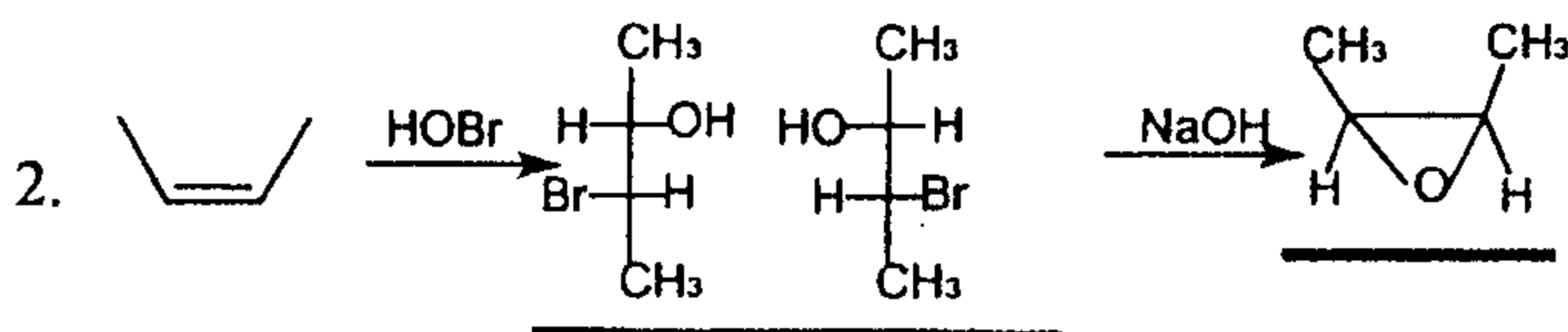
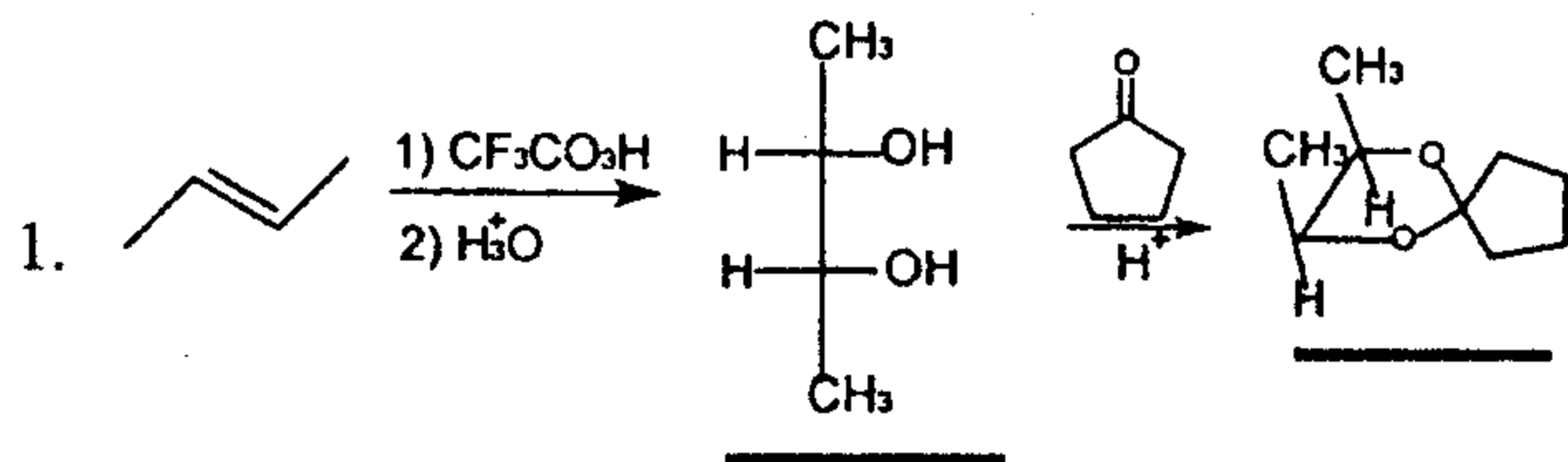
3. 将下列化合物, 按酸性自强至弱的顺序排列(c>b>a>d)。

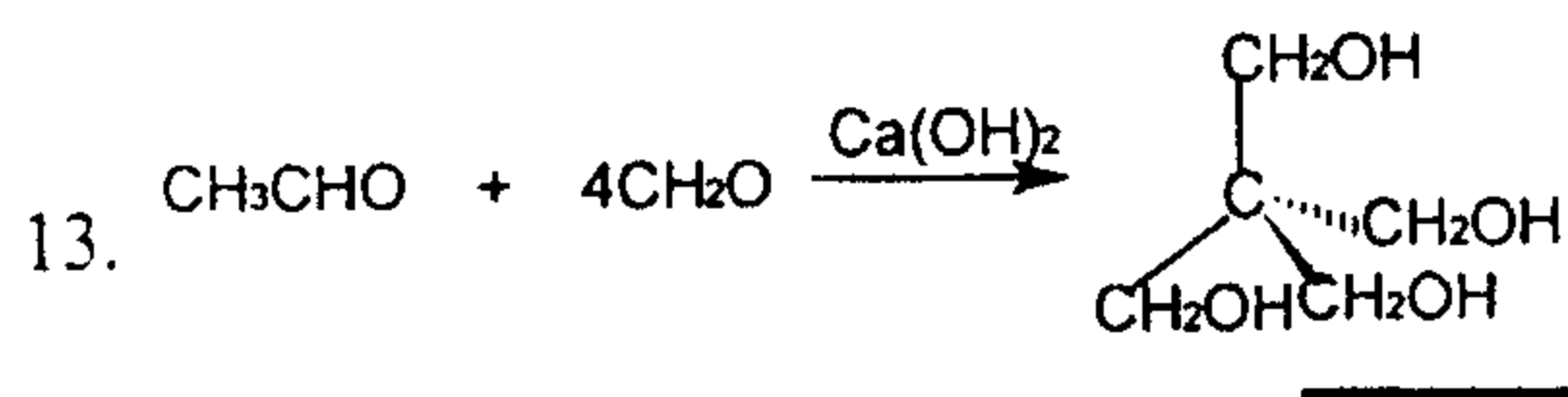
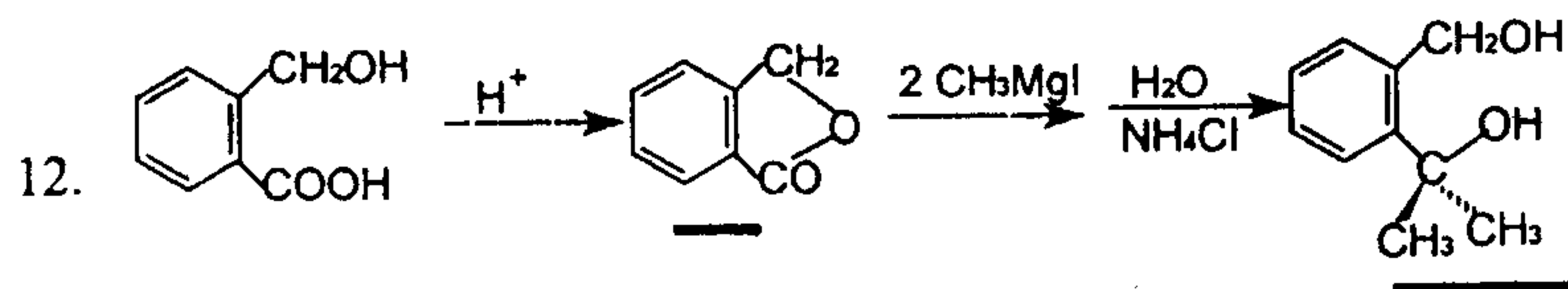
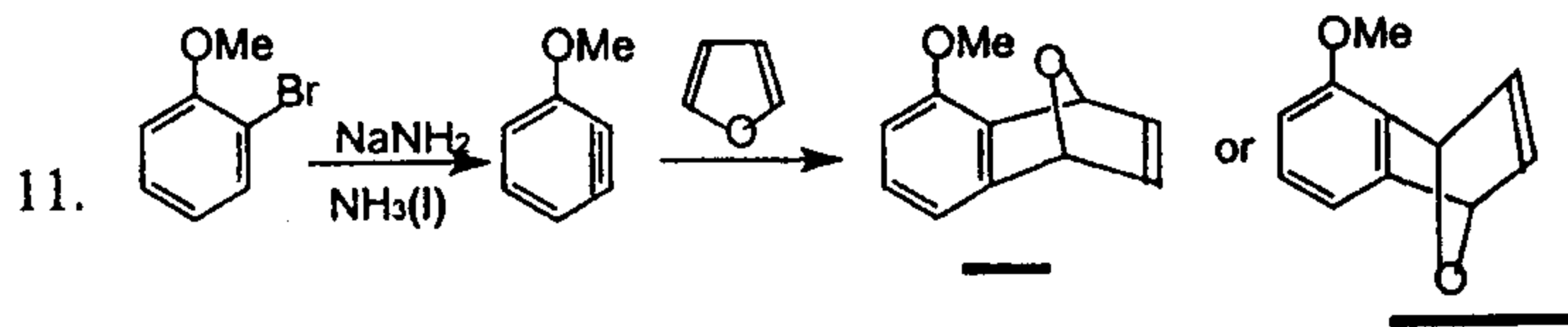
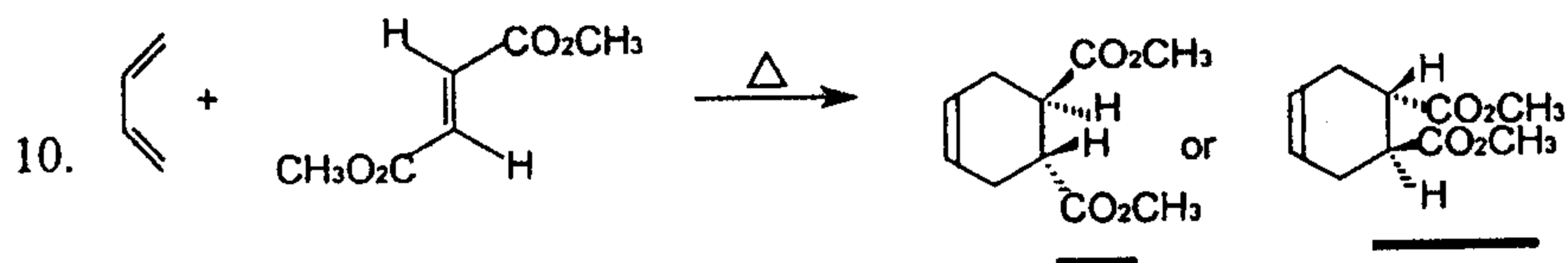
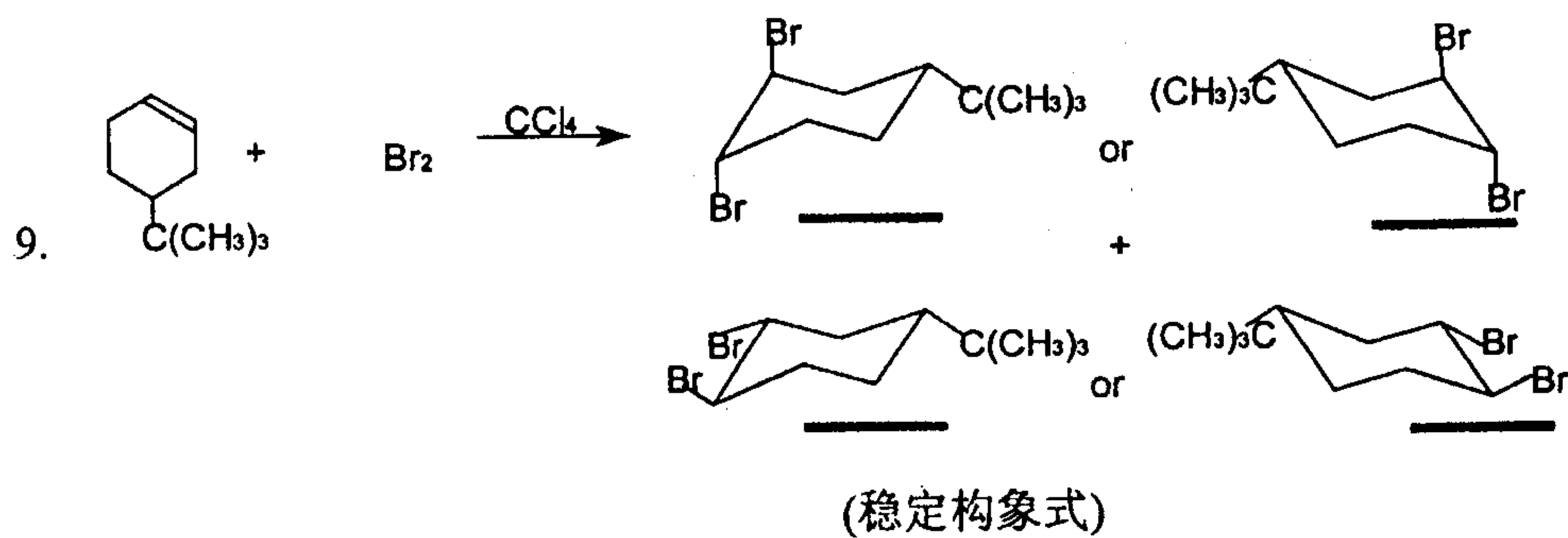
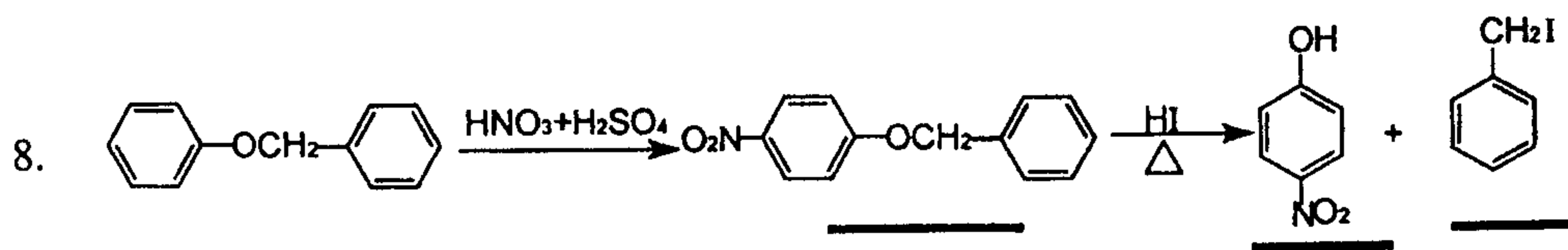
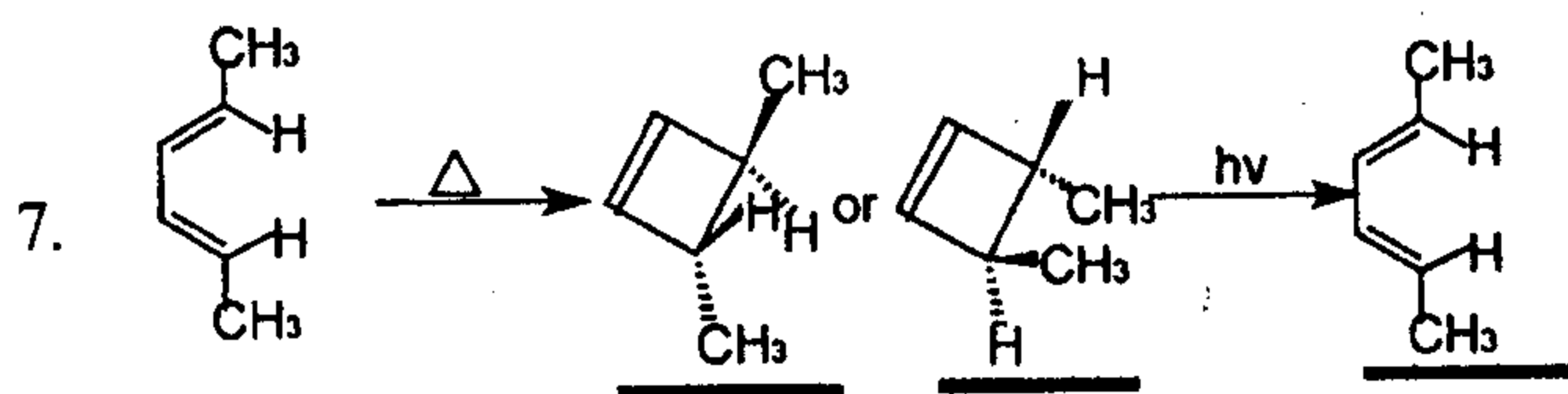
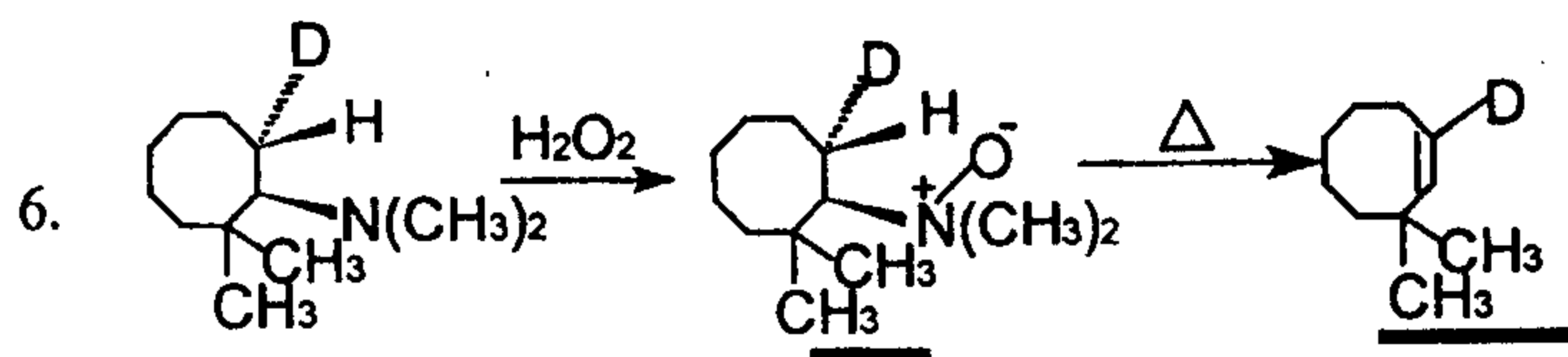
4. 下列化合物中, 按休克尔(Hückel)规则具有芳香性的是 (c)。

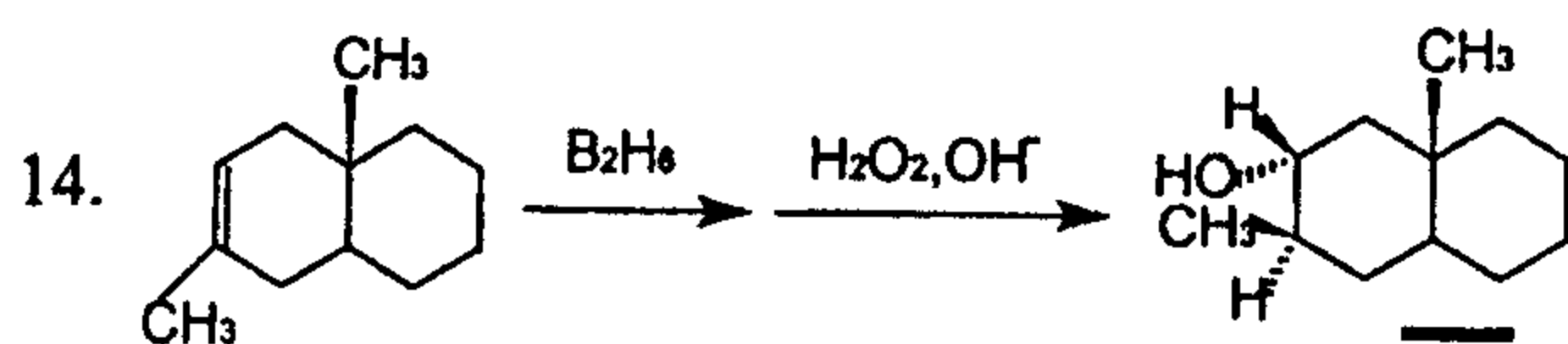
5. 写出 α -D-甲基吡喃葡萄糖苷的稳定构象式。



二. 写出下列反应的主要产物, 有立体异构体者需标明产物的构型。

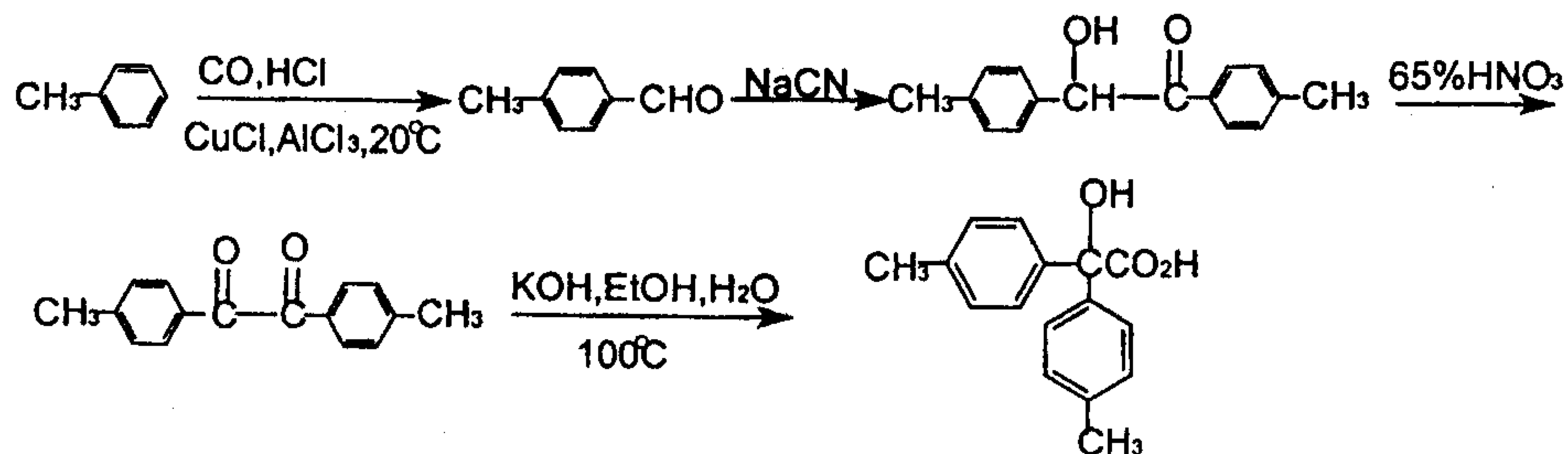




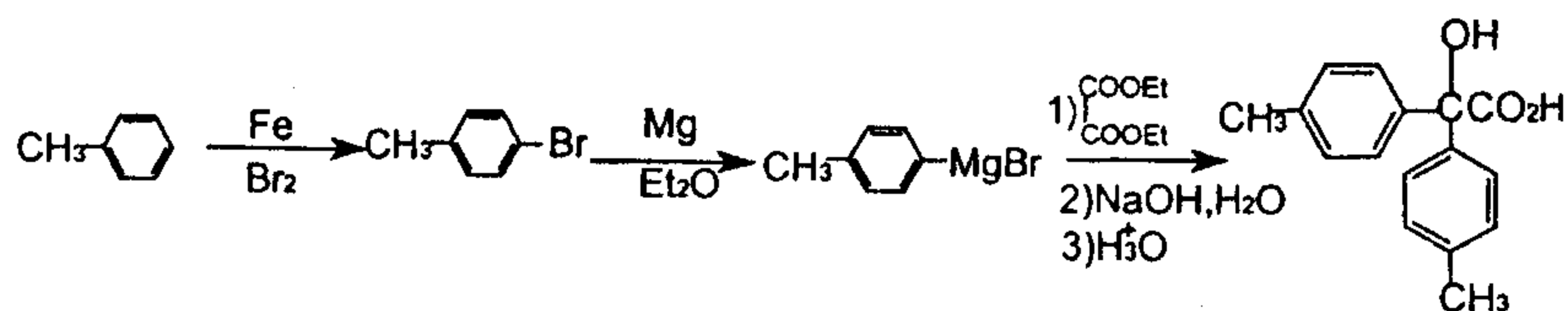


三. 按要求合成指定化合物。

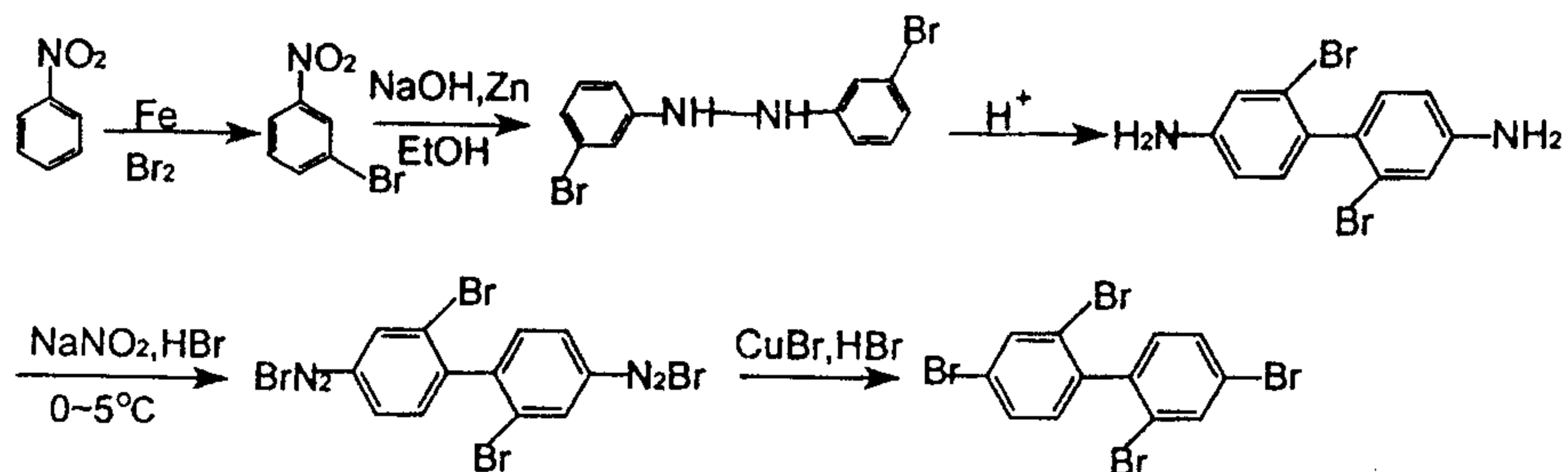
1. 合成路线一:



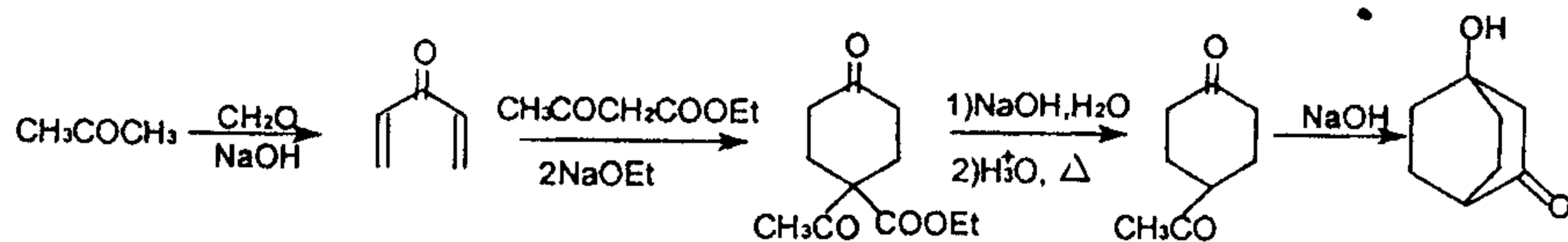
合成路线二:



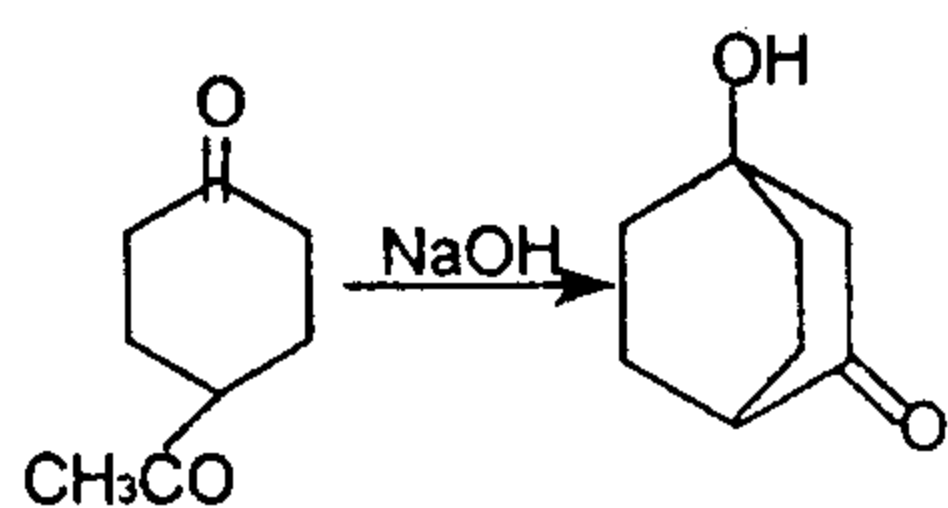
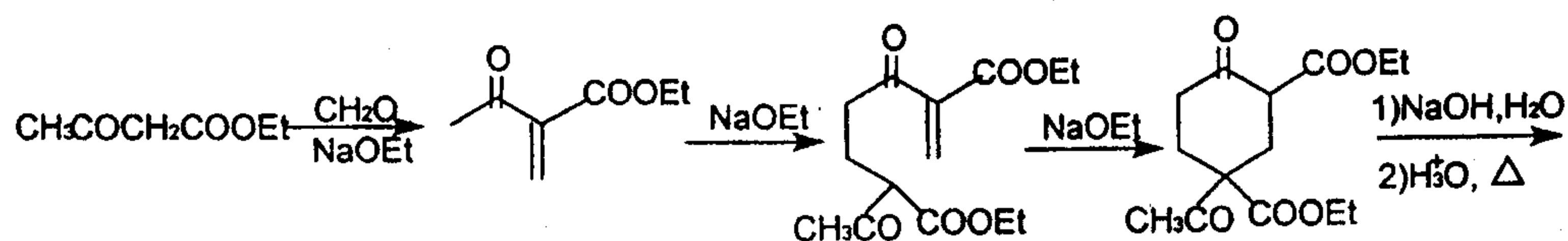
2.



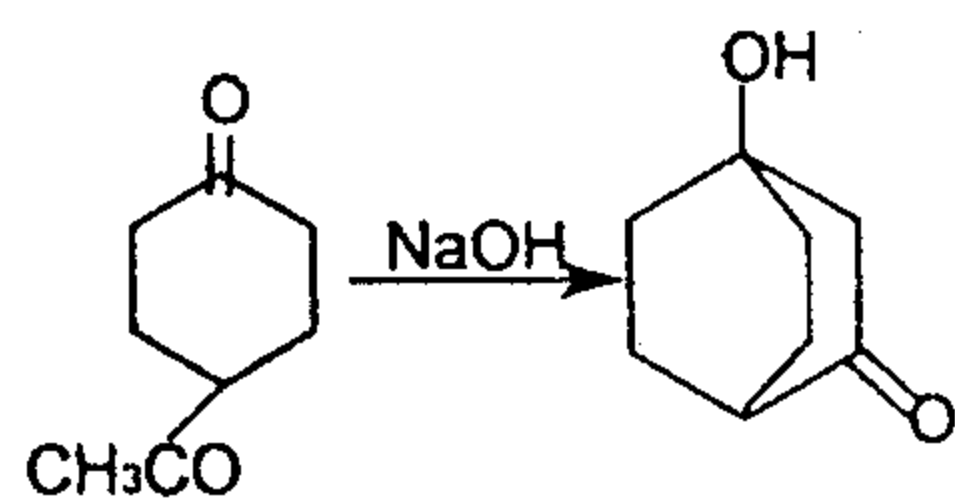
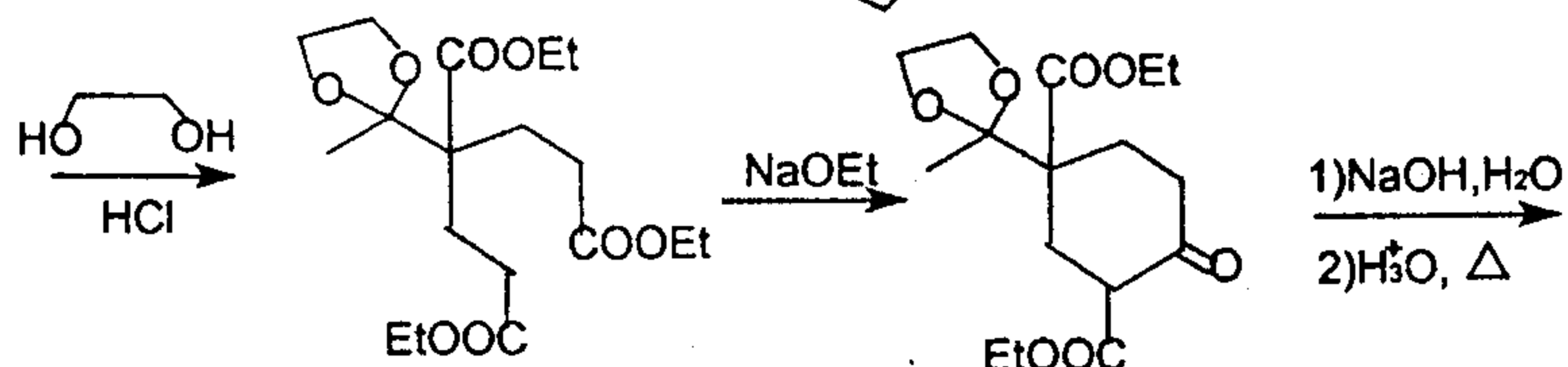
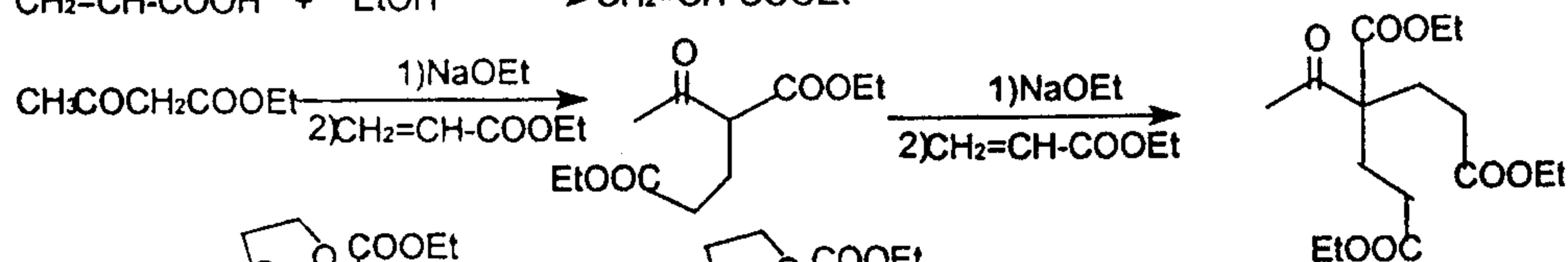
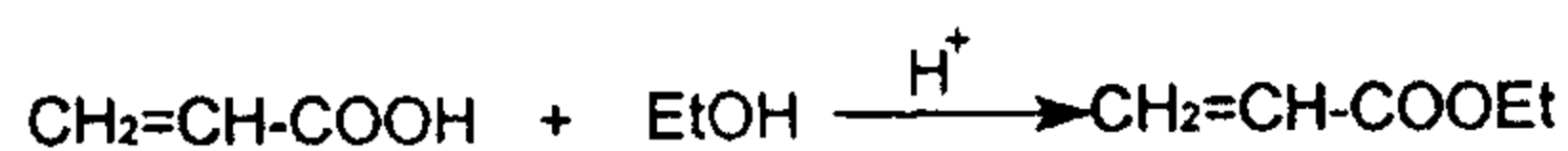
3. 合成路线一:



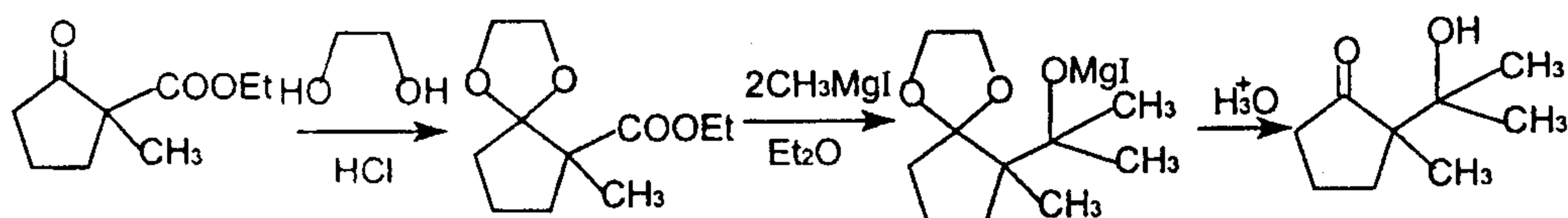
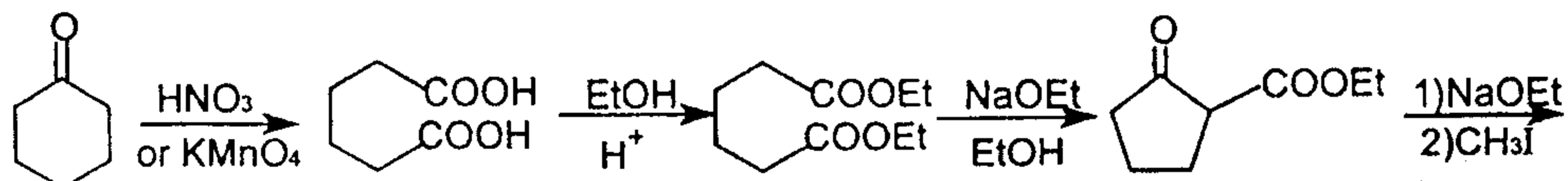
合成路线 :



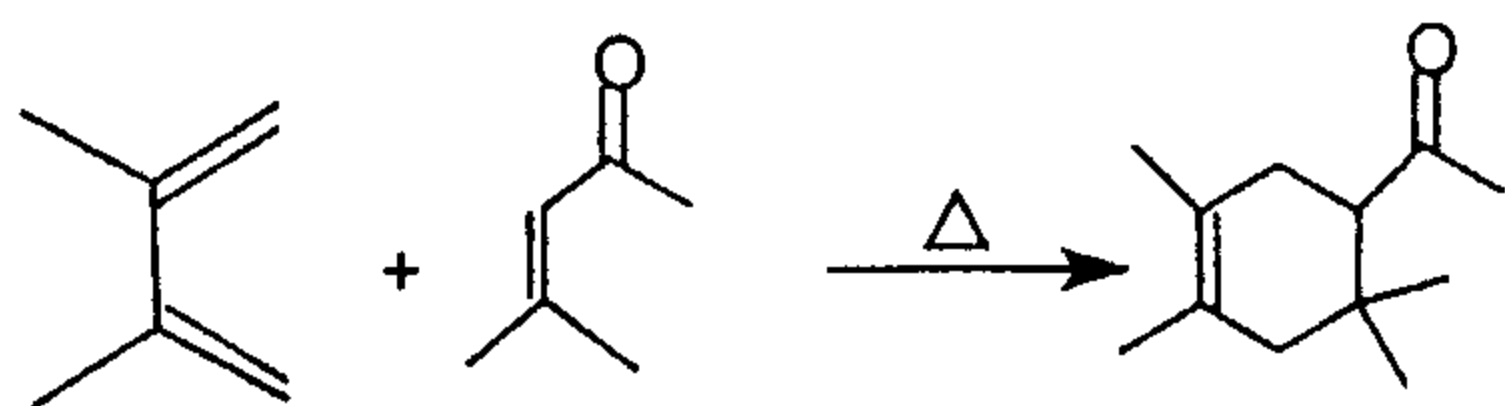
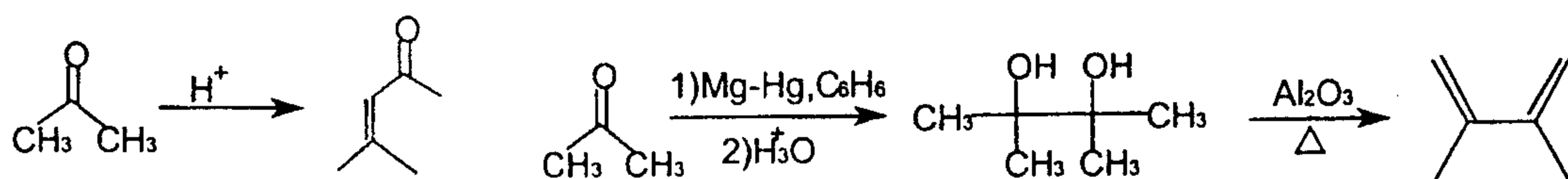
合成路线三:



4.

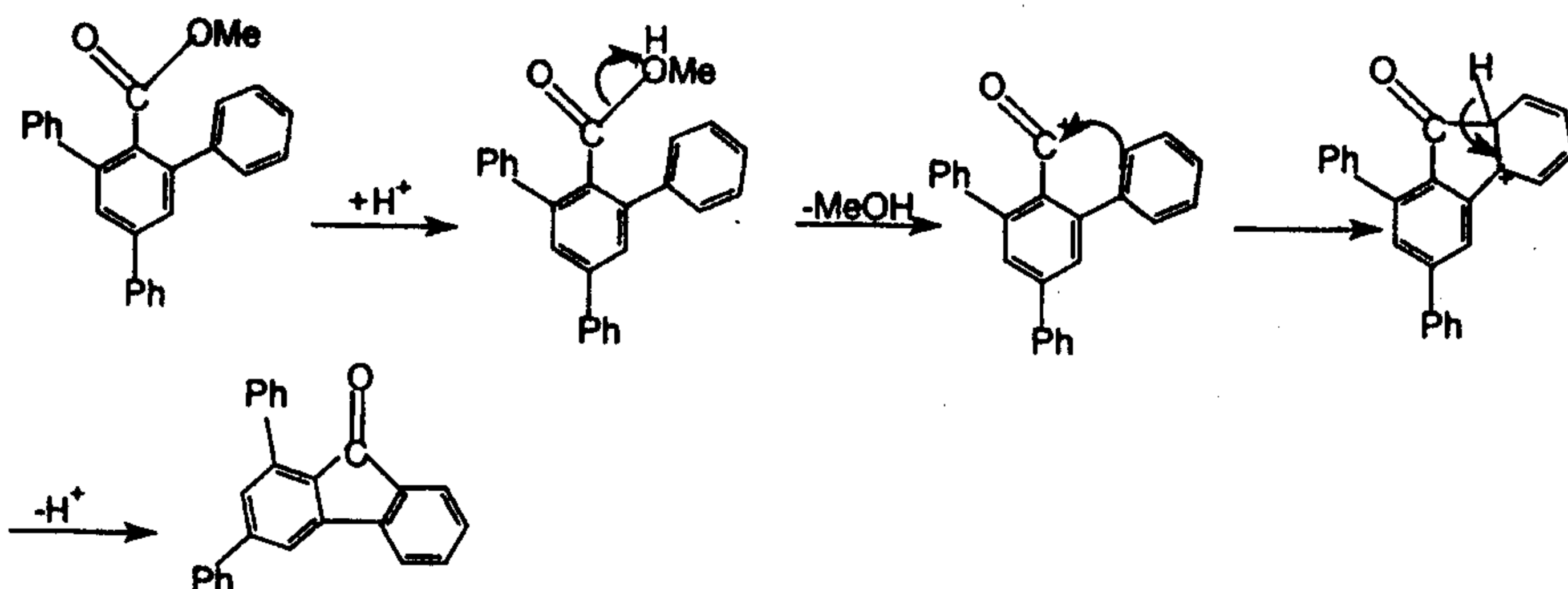


5.

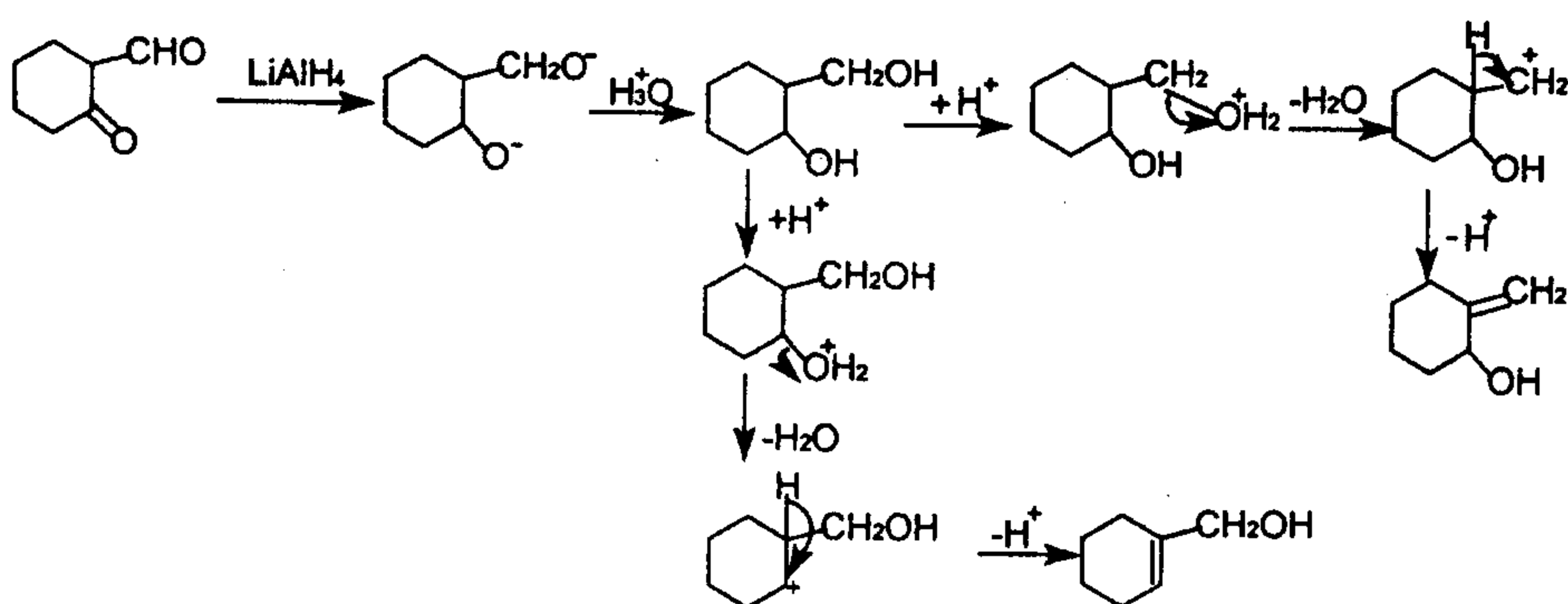


四. 解释下列反应机理。

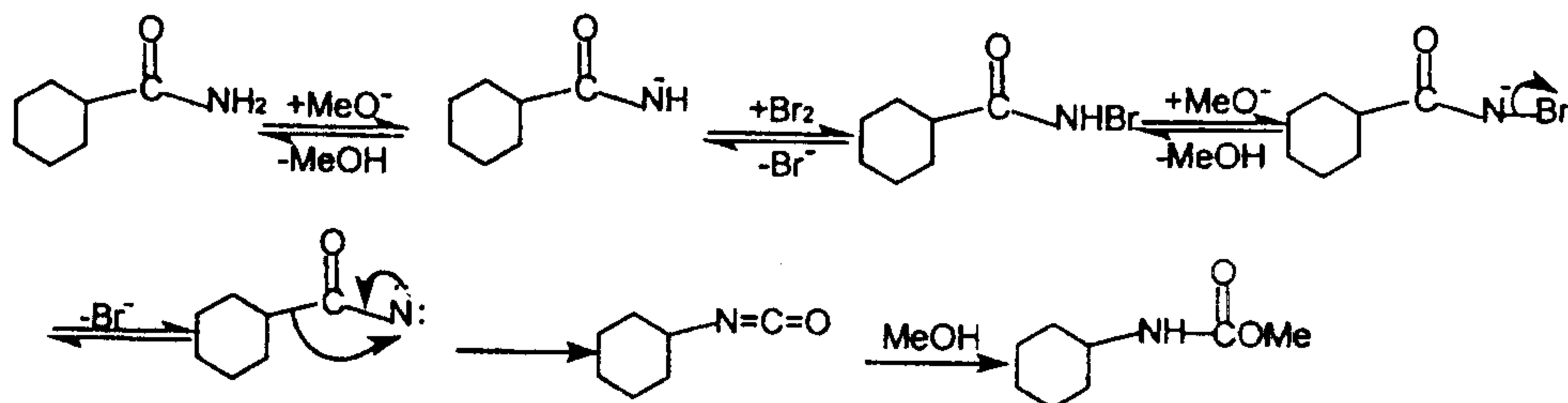
1.



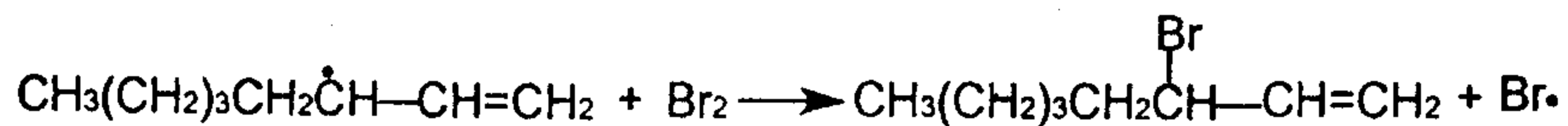
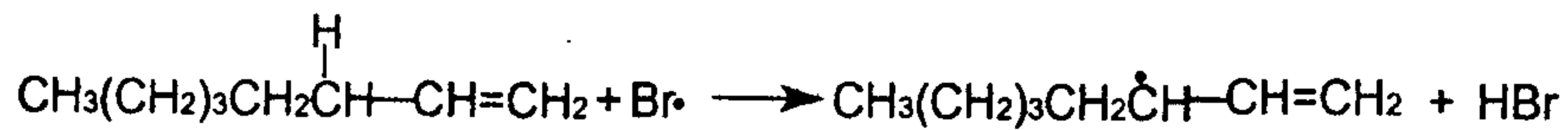
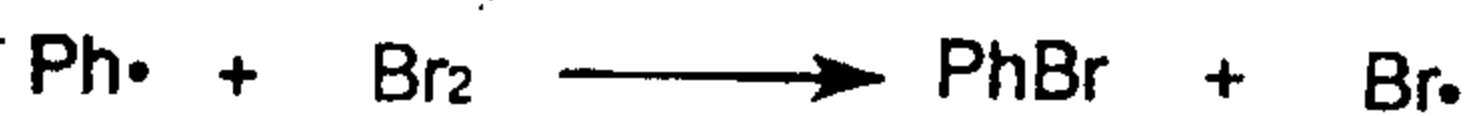
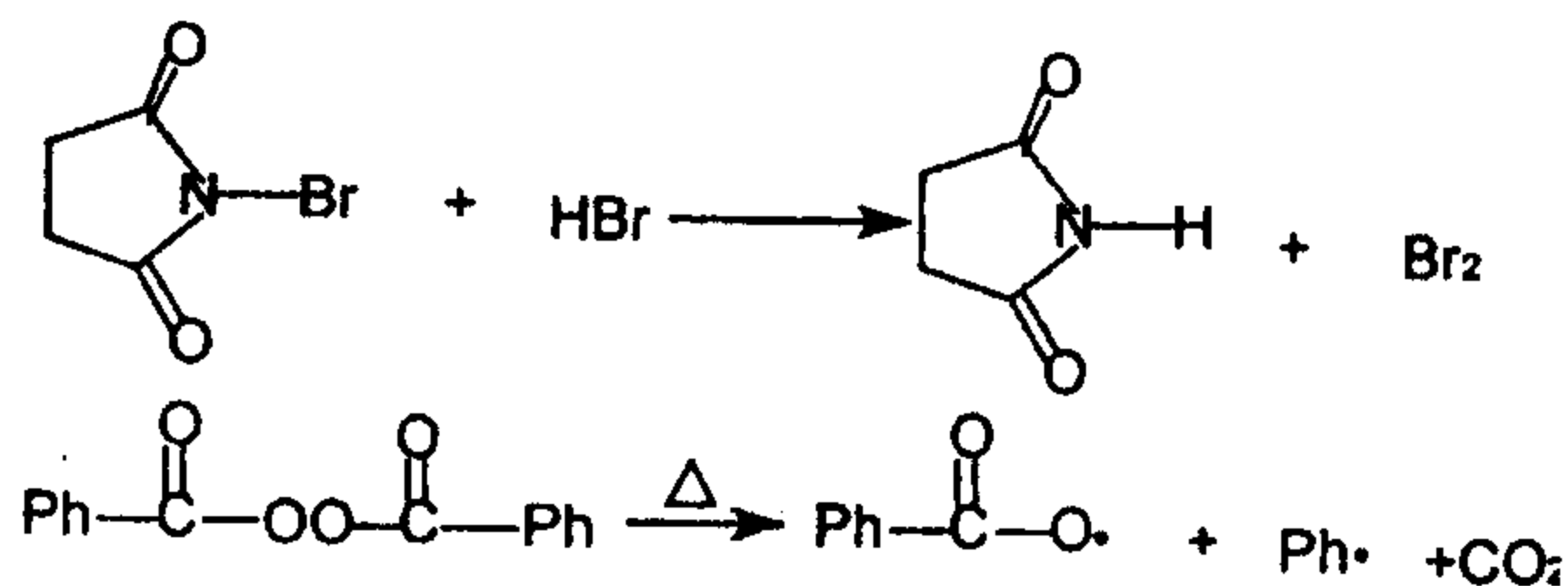
2.

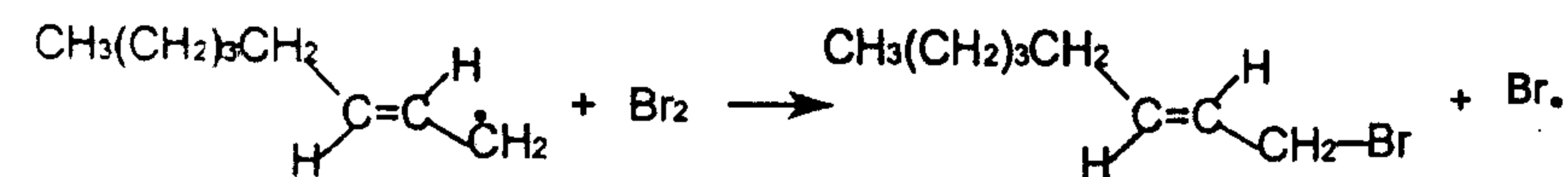


3.



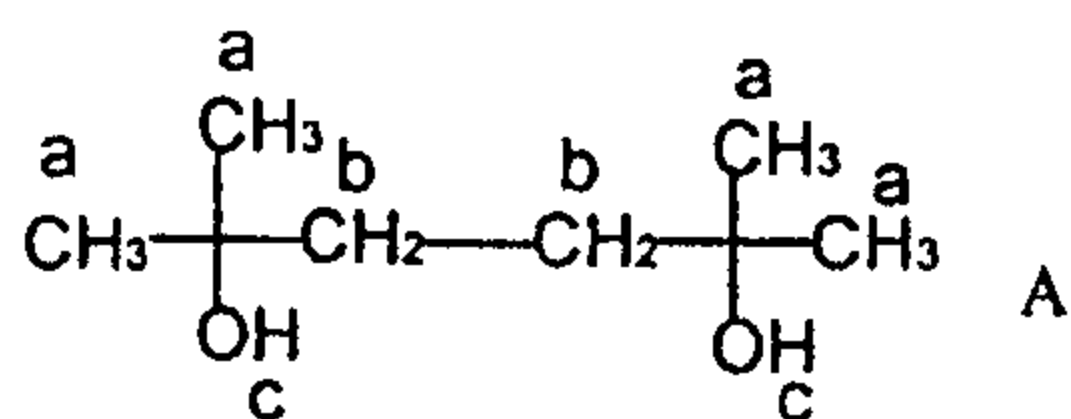
4.



$$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \longrightarrow \text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2\text{C}(\text{H})=\text{CH}_2 + \text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2\text{C}(\text{H})=\text{CH}_2$$

$$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2\text{C}(\text{H})=\text{CH}_2 + \text{Br}_2 \longrightarrow \text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2\text{C}(\text{H})=\text{CHCH}_2\text{Br} + \text{Br}\cdot$$

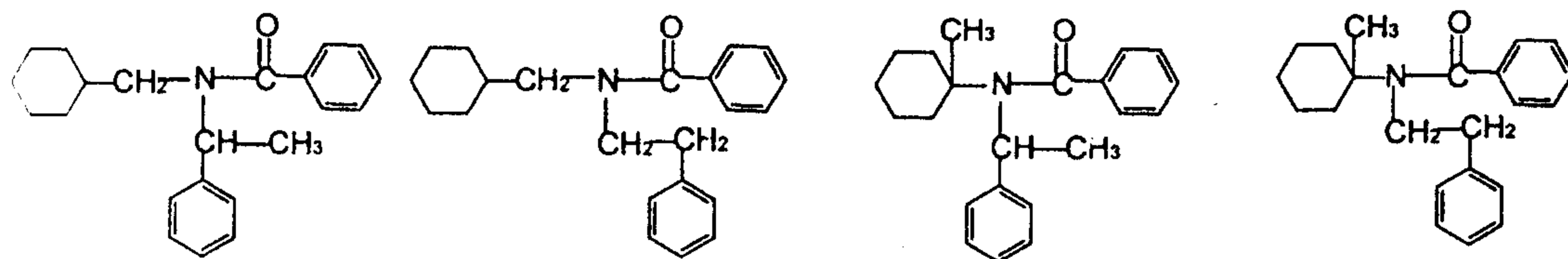
自由基的稳定性是 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2\text{C}(\text{H})=\text{C}(\text{H})\text{CH}_2\cdot > \text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2\text{C}(\text{H})=\text{C}(\text{H})\text{CH}_2\text{CH}_2\cdot > \text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}=\text{CH}_2$

1. 不饱和度为零，无不饱和官能团或环的结构。A 的结构为：

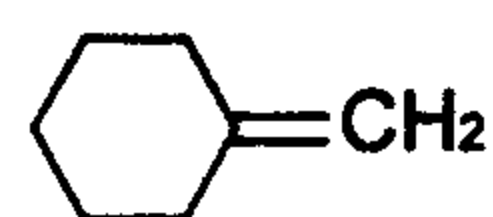
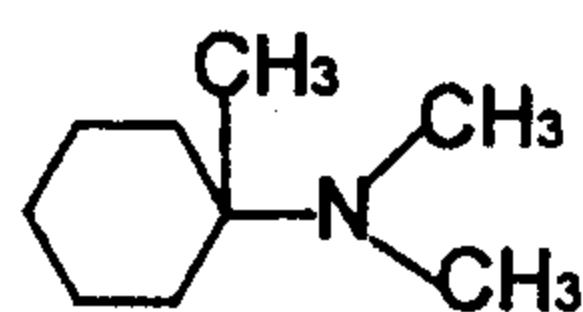


吸收带, 1050 为 ν_{C-O} 吸收带。

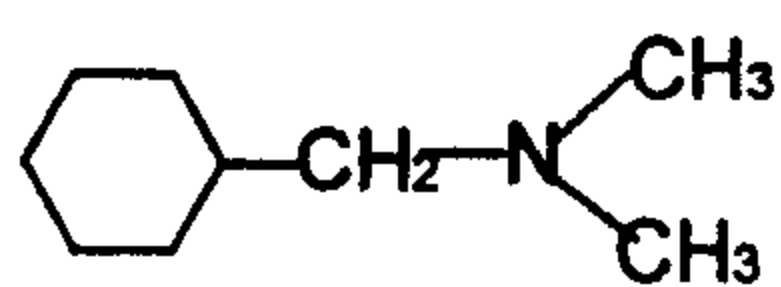
2. A 的不饱和度是 10，含有不饱和官能团或环的结构。可能结构为：



B 的可能结构



C 的可能结构



D 的结构

六. 实验题。(略)