

华东理工大学二〇〇四年硕士研究生入学考试试题

(答案必须写在答题纸上, 写在试题上无效)

考试科目代码及名称: 321 综合化学

第 1 页 共 10 页

A 无机化学

一、选择题 (共 10 题 20 分)

- 已知 $\text{HCN}(\text{aq})$ 与 $\text{NaOH}(\text{aq})$ 反应, 其中和热是 $-12.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,
 $\text{H}^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq}) = \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \quad \Delta_r H_m^\ominus = -55.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 则 1 mol HCN 在溶液中电离的热效应($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)是..... ()
 (A) -67.7 (B) -43.5 (C) 43.5 (D) 99.1
- $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$, 反应达到平衡后, 把 p_{NH_3} 、 p_{H_2} 各提高到原来的 2 倍, p_{N_2} 不变, 则平衡将会..... ()
 (A) 向正反应方向移动 (B) 向逆反应方向移动
 (C) 状态不变 (D) 无法确知
- BaF_2 在 $0.40 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ NaF}$ 溶液中的溶解度为..... ()
 ($K_{\text{sp}}^\ominus(\text{BaF}_2) = 2.4 \times 10^{-5}$, 忽略 F^- 水解)
 (A) $1.5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ (B) $6.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
 (C) $3.8 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ (D) $9.6 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
- 核外量子数 $n=4, l=1$ 的电子的个数最多是..... ()
 (A) 3 (B) 4 (C) 5 (D) 6
- 下列分子和离子中, 中心原子的价层电子对几何构型为四面体, 且分子(离子)实际构型为角形(V 形)的是..... ()
 (A) NH_4^+ (B) SO_2 (C) H_3O^+ (D) OF_2
- $3d$ 电子的排布为 $d_x^3 d_y^0$ 的八面体配合物是..... ()
 (A) $[\text{MnCl}_6]^{4-}$ (B) $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$
 (C) $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ (D) $[\text{CrF}_6]^{3-}$

华东理工大学二〇〇四年硕士生入学考试试题

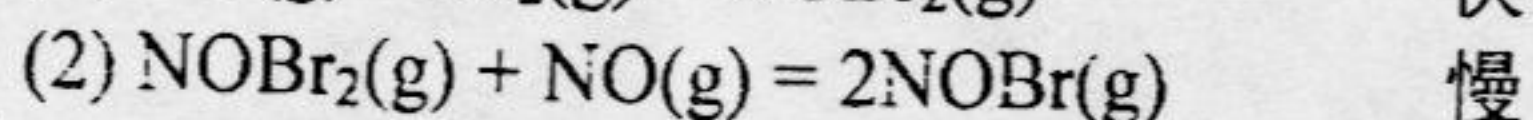
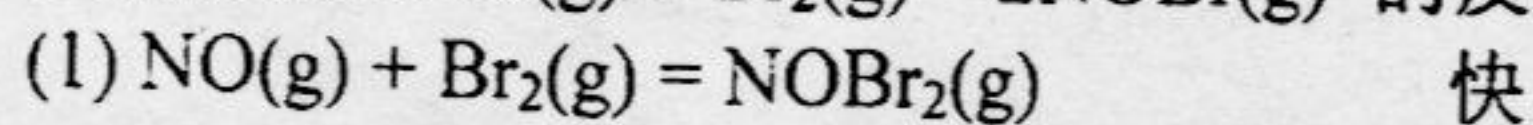
(答案必须写在答题纸上, 写在试题上无效)

考试科目代码及名称: 321 综合化学

第 2 页 共

7.

已知反应 $2\text{NO}(\text{g}) + \text{Br}_2(\text{g}) = 2\text{NOBr}(\text{g})$ 的反应历程是:



则该反应对 NO 的级数为..... (

- (A) 零级 (B) 一级 (C) 二级 (D) 三级

8.

氯仿的 $\Delta_{\text{vap}} H_m^\ominus = 29.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 沸点为 61°C , 则氯仿的 $\Delta_{\text{vap}} S_m^\ominus$ 为..... (

- (A) $88 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ (B) $0.50 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
(C) $0.088 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ (D) $-88 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

9.

下列各对分子型物质中, 沸点高低次序不正确的是..... (

- (A) $\text{HF} > \text{NH}_3$ (B) $\text{S}_2(\text{g}) > \text{O}_2$
(C) $\text{NH}_3 > \text{PH}_3$ (D) $\text{SiH}_4 > \text{PH}_3$

10.

已知 HAc 的 $K_a^\ominus = 1.76 \times 10^{-5}$, NH_3 的 $K_b^\ominus = 1.77 \times 10^{-5}$, H_3PO_4 的 $K_{a1}^\ominus = 7.6 \times 10^{-3}$, $K_{a2}^\ominus = 6.3 \times 10^{-8}$, $K_{a3}^\ominus = 4.4 \times 10^{-13}$, 为了配制 $\text{pH} = 7.5$ 的缓冲溶液, 最好选用下列试剂的..... (

- (A) KH_2PO_4 与 K_2HPO_4 (B) HAc 与 NaAc
(C) NH_4Cl 与 NH_3 (D) NaAc 与 HCl

二、填充题 (共 6 题 13 分)

11.

将 Na_2HPO_4 和 Na_3PO_4 溶解在水中, 使其初始浓度相等, 并且其总浓度约为 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 这时溶液的氢离子浓度为_____。

(H_3PO_4 的 $K_{a1}^\ominus = 7.6 \times 10^{-3}$, $K_{a2}^\ominus = 6.3 \times 10^{-8}$, $K_{a3}^\ominus = 4.4 \times 10^{-13}$)

12.

判断下列分子或离子的中心原子杂化轨道类型:

- (1) SiF_6^{2-} _____; (2) ClF_3 _____;

华东理工大学二〇〇四年硕士研究生入学考试试题

(答案必须写在答题纸上, 写在试题上无效)

考试科目代码及名称: 321 综合化学

第 3 页 共 10 页

(3) NO_2 _____; (4) NH_2^- _____。

13.

下列物质中, 能在酸性介质中将 Mn^{2+} 氧化成 MnO_4^- 离子的有 _____。

$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, Na_4XeO_6 , H_5IO_6 , KClO_3 , NaBiO_3 , PbO_2 , H_3AsO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, H_2O_2 , Cl_2 。

14.

Fe(III) 、 Co(III) 、 Ni(III) 的三价氢氧化物与盐酸反应分别得到 _____。

_____, 这说明 _____ 较稳定。

15.

在 25°C 和 100 kPa 下, 氢气温度计的体积为 300 cm^3 , 将其浸入沸腾的液氨后, 体积变为 242 cm^3 , 则液氨的沸点为 _____ K 。

16.

将 $\text{Ni} + 2\text{Ag}^+ = 2\text{Ag} + \text{Ni}^{2+}$ 氧化还原反应设计为一个原电池: 已知 $\varphi^\ominus(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) = -0.25\text{ V}$, $\varphi^\ominus(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0.80\text{ V}$, 则原电池的电动势 E^\ominus 为 _____, $\Delta_r G_m^\ominus$ 为 _____, 该氧化还原反应的平衡常数为 _____。

三、计算题 (共 2 题, 13 分)

17.

在 1.00 dm^3 HAc 溶液中, 溶解 0.100 mol 的 MnS , 问 HAc 的最初浓度至少应是多少? (完全生成 Mn^{2+} 和 H_2S)

已知: $K_{sp}^\ominus(\text{MnS}) = 2.5 \times 10^{-10}$, $K_a^\ominus(\text{HAc}) = 1.8 \times 10^{-5}$,

H_2S : $K_{a1}^\ominus = 1.32 \times 10^{-7}$; $K_{a2}^\ominus = 7.1 \times 10^{-15}$

18.

实验法求 $\text{FeF}_3(\text{H}_2\text{O})_3$ 配合物(简化写成 FeF_3)的稳定常数方法如下: 将铂丝浸在一个

华东理工大学二〇〇四年硕士生入学考试试题

(答案必须写在答题纸上, 写在试题上无效)

考试科目代码及名称: 321 综合化学

第 4 页 共 10

含有 Fe^{3+} ($0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$), Fe^{2+} ($1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) 和 F^{-} ($1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) 的半电池 (已知 Fe^{3+} 能与 F^{-} 生成稳定 FeF_3 配合物, 而 Fe^{2+} 几乎不与 F^{-} 发生配合反应) 将此电池与实验室现有的一个 $\text{pH} = 2.00$, H_2 气压力为 100 kPa 的氢气-氢离子半电池相接, 构成一个原电池, 如以氢电极为负极时, 测得电池的电动势为 0.150 V 。

求 $\text{Fe}^{3+} + 3\text{F}^{-} \rightleftharpoons \text{FeF}_3$ 的 $K_{\text{稳}}^{\ominus}$ 。

(已知 $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^{-} = \text{Fe}^{2+}$ $\varphi^{\ominus} = 0.771 \text{ V}$)

四、问答题 (1 题 4 分)

19.

现有硫酸、石灰、亚硫酸氢钠可供应用。试设计一个从含 Cr(VI) , Cr(III) 的水中除去铬的简单方案, 并写出各步有关化学反应方程式。

华东理工大学二〇〇四年硕士生入学考试试题

(答案必须写在答题纸上, 写在试题上无效)

考试科目代码及名称: 321 综合化学

第 5 页 共 10 页

B 分析化学

一、 选择题 (共 9 题 15 分)

1. 下列哪种溶剂, 能使 HAc、 H_3BO_3 、HCl 和 H_2SO_4 四种酸显示出相同的强度来----- ()
 (A) 纯水 (B) 液氨
 (C) 甲基异丁酮 (D) 乙醇
2. 有一阴离子未知液, 用稀 HNO_3 调至酸性后, 再加入 AgNO_3 试剂, 并无沉淀产生, 则可以确定----- ()
 (A) CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 、 SO_3^{2-} 不存在
 (B) NO_2^- 、 Ac^- 不存在
 (C) S^{2-} 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 不存在
 (D) PO_4^{3-} 、 AsO_4^{3-} 、 AsO_3^{3-} 不存在
3. 为清洗由于盛 AgNO_3 溶液产生的棕黑色污垢, 应选用----- ()
 (A) HCl (B) HNO_3 (C) H_2SO_4 (D) NaOH
4. 大量 Fe^{3+} 存在会对微量 Cu^{2+} 的测定有干扰, 解决此问题的最佳方案----- ()
 (A) 用沉淀法(如 $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$)分离除去 Fe^{3+}
 (B) 用沉淀法(如 KI)分离出 Cu^{2+}
 (C) 用萃取法(如乙醚)分离除去 Fe^{3+}
 (D) 用萃取法分离出 Cu^{2+}
5. 下面有关系统误差的表述中, 正确的是----- ()
 (1) 系统误差是由某种固定的原因造成的
 (2) 具有单向性
 (3) 当进行重复测定时会重复出现
 (4) 其大小、正负都不固定
 (A) 1、2、4 (B) 1、3、4 (C) 2、3、4 (D) 1、2、3

华东理工大学二〇〇四年硕士生入学考试试题

(答案必须写在答题纸上, 写在试题上无效)

考试科目代码及名称: 321 综合化学

第 6 页 共 10

6. 为配制 NaOH 标准溶液所选用 NaOH 的规格应该是-----(
(A) 工业纯 (B) 分析纯 (C) 化学纯 (D) 超纯
7. 重量法测定氯时, 过滤 AgCl 沉淀选用-----(
(A) 快速定量滤纸 (B) 中速定量滤纸
(C) 慢速定量滤纸 (D) 玻璃砂芯坩埚
8. 采用气相色谱氢火焰离子化检测器时, 与相对校正因子有关的因素是---(
(A) 固定液的极性 (B) 载气的种类
(C) 载气的流速 (D) 标准物的选用
9. 在电位滴定中, 以 $\Delta E/\Delta V - V$ (E 为电位, V 为滴定剂体积) 作图绘制滴定线, 确定终点为-----(
(A) 曲线的最大斜率 (最正值) 点
(B) 曲线的最小斜率 (最负值) 点
(C) 曲线的斜率为零时的点
(D) $\Delta E/\Delta V$ 为零时的点

二、填空题 (共 6 题 17 分)

10. 在以下各类滴定体系中, 增大反应物浓度, 突跃范围变大最显著的_____; 完全不改变的有_____. (填 A, B, C...)
(A) $\text{OH}^- - \text{H}^+$ (B) $\text{OH}^- - \text{HA}$
(C) $\text{CH}_3\text{COOH} - \text{H}_2\text{A}$ (至 HA^-) (D) $\text{EDTA} - \text{Ca}^{2+}$
(E) $\text{Fe}^{3+} - \text{Sn}^{2+}$ (F) $\text{Ag}^+ - \text{Cl}^-$
11. 在滴定分析中若指示剂的变色点与化学计量点恰好相同, _____ (能或不能) 说定误差为零。这是因为_____。
- 12.

华东理工大学二〇〇四年硕士生入学考试试题

(答案必须写在答题纸上, 写在试题上无效)

考试科目代码及名称: 321 综合化学

第 7 页 共 10 页

离子交换法制备纯水的原理是_____, 此法可除去_____型杂质, 而不能除去_____型杂质。

13.

请填写:

欲以 EDTA 法测定的离子	Mg ²⁺	Ag ⁺	Al ³⁺
宜选择的络合滴定方式			

14.

硫酸钡法测定钡的含量, 下列情况使测定结果偏高或偏低还是无影响?

- (1) 沉淀带下了沉淀剂 H₂SO₄ _____
- (2) 试液中 NO₃⁻ 被共沉淀 _____
- (3) 试液中 Fe³⁺ 被共沉淀 _____

15.

电位分析是在_____条件下测定电池的电动势, 理论上讲, 它_____极化现象, 但_____离子平衡过程, 搅拌的作用是_____。

三、计算题 (共 2 题 9 分)

16.

称取某合金钢试样 0.2000g, 酸溶后其中的钒被氧化为 VO₂⁺, 并使 VO₂⁺ 与钼试剂反应生成有色螯合物, 定容为 100mL。然后取出部分溶液, 用等体积的 CHCl₃ 萃取一次 (设分配比 D=10), 有机相在 530nm 处有最大吸收, $\epsilon_{530}=5.7 \times 10^4 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$, 若使用 1cm 的比色皿, 测得吸光度 A=0.570, 计算试样中 V 的质量分数。

[A_r(V)=50.94]

17.

称取某铵盐试样 1.000 g, 将其中的铵在催化剂存在下氧化为 NO, NO 再氧化为 NO₂, NO₂ 溶于水后形成 HNO₃。此 HNO₃ 用 0.01000 mol/L NaOH 溶液滴定, 用去 20.00 mL。求试样中 NH₃ 的质量分数。[M_r(NH₃)=17.03]

(提示: NO₂ 溶于水时, 发生歧化反应 $3\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{HNO}_3 + \text{NO} \uparrow$)

四、问答题 (共 2 题 9 分)

华东理工大学二〇〇四年硕士生入学考试试题

(答案必须写在答题纸上, 写在试题上无效)

考试科目代码及名称: 321 综合化学

第 8 页 共 10 页

18.

配制 NaOH 、 KMnO_4 和 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液均需煮沸这一步骤, 某生配制上述溶液的做法如下:

- (a) 量取饱和 NaOH 溶液于蒸馏水中然后加热煮沸
 - (b) 称取固体 KMnO_4 溶于煮沸冷却的蒸馏水中
 - (c) 称取固体 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶于蒸馏水中煮沸
- 请指出其错误并加以改正。

19.

在一根色谱柱上, 欲将含 A、B、C、D、E 五个组分的混合试样分离。查得各组分的分配系数大小如: $K_B > K_A > K_C > K_D$, $K_E = K_A$, 试定性地画出它们的色谱流出曲线图, 并说明其理由?

华东理工大学二〇〇四年硕士研究生入学考试试题

(答案必须写在答题纸上, 写在试题上无效)

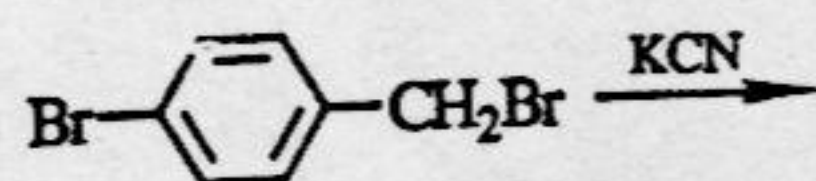
考试科目代码及名称: 321 综合化学(C 有机化学部分) 第 9 页 共 10 页

一. 给出结构式: (5 分)

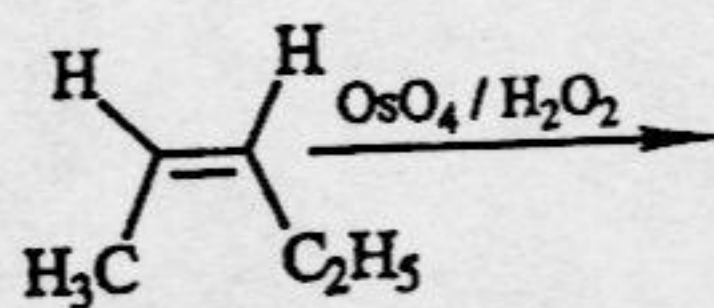
Et_2O ; $^n\text{PrOH}$; $^t\text{BuOMe}$;

二. 完成下列反应 (如有立体专一性, 需加以标注, 任选三题, 12 分)

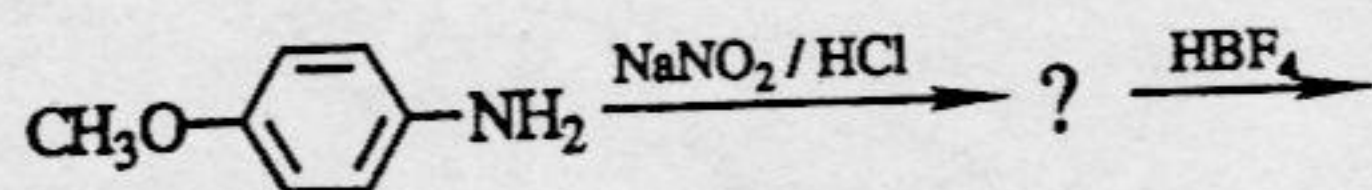
1.



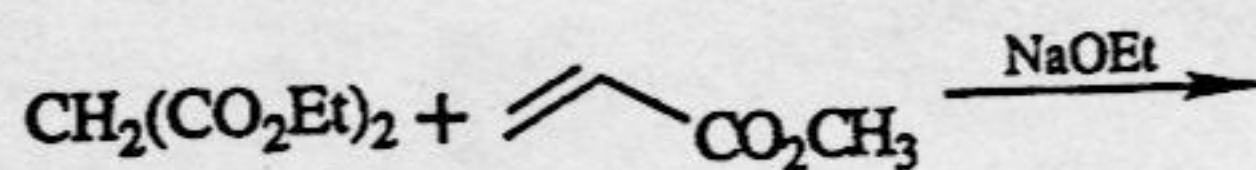
2.



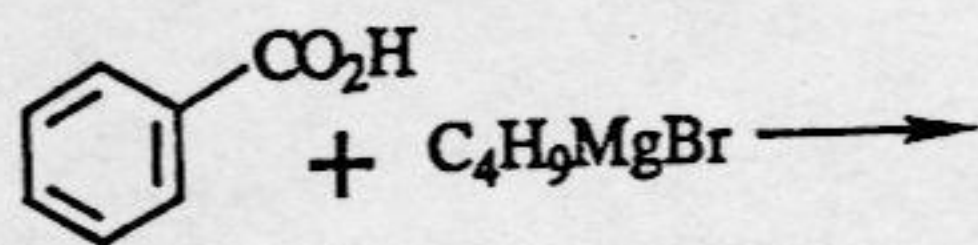
3.



4.



5.

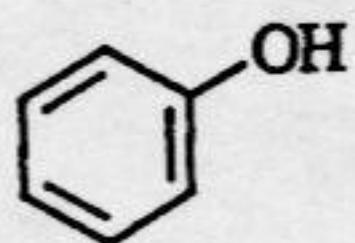


三. 比较化合物 1、2 的酸性大小的次序, 为什么? 3 和 4 呢? 为什么? (4 分)

CH_3CONH_2 CH_3NH_2

1

2



3

$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

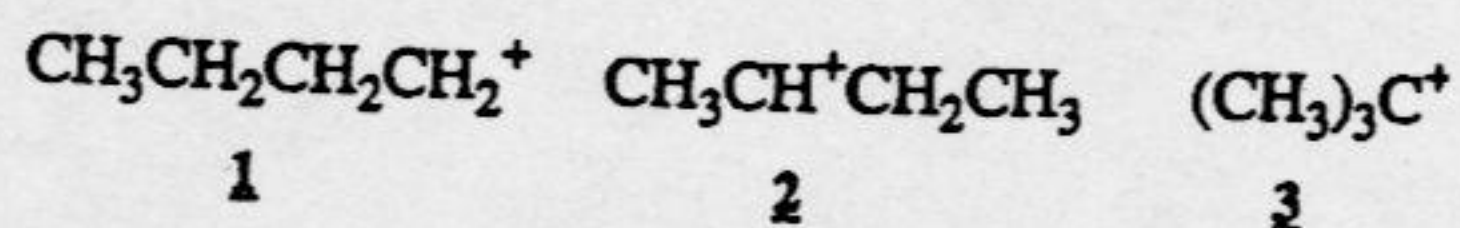
4

华东理工大学二〇〇四年硕士研究生入学考试试题

(答案必须写在答题纸上, 写在试题上无效)

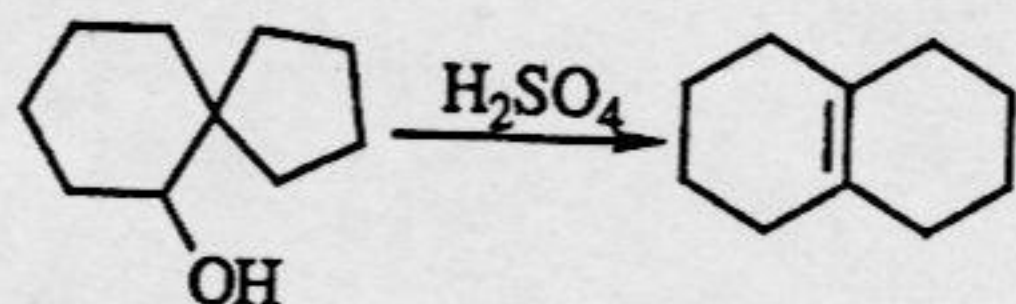
考试科目代码及名称: 321 综合化学(C 有机化学部分) 第 10 页 共 10 页

四. 下列物种中何者更稳定, 为什么? (3 分)



五. 给出化合物 A 的结构: 元素组成: C 68.13, H 13.72; IR (cm^{-1}): 3300(宽); m/z : 88 (M^+); ^1H NMR: 0.9(6H, d), 1.1(3H, d), 1.6(1H, m), 3.6(1H, m), 3.0(1H, 宽)。简述各峰的属。(6 分)

六. 给出下列反应的机理 (5 分)



七. 从指定的原料完成下列全合成 (15 分)

