

南开大学 2011 年硕士研究生入学考试试题

学 院: 051 化学学院

考试科目: 709 综合化学

专 业: 化学类各专业

注意: 请将所有答案写在专用答题纸上, 答在此试题上无效! 本试卷可使用计算器。

无机化学部分 (40 分)

一、单选题 (每题 1.5 分, 共 9 分)

1. 下列配离子中无色的是

- A.
- $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$
- B.
- $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$
- C.
- $\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$
- D.
- CuCl_4^{2-}

2. 下列元素中, 电子排布不正确的是

- A. Cd
- $4d^{10}5s^2$
- B. Pb
- $6s^26p^2$
-
- C. Mo
- $4d^45s^2$
- D. Te
- $5s^25p^4$

3. 下列各对化合物中, 键角大小判断不正确的是

- A.
- $\text{CH}_4 > \text{NH}_3$
- B.
- $\text{NH}_3 < \text{NF}_3$
- C.
- $\text{Cl}_2\text{O} > \text{OF}_2$
- D.
- $\text{NH}_3 > \text{PH}_3$

4. 下列分解反应中, 有 NH_3 放出的是

- A.
- NH_4ClO_4
- B.
- $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
- C.
- NH_4NO_2
- D.
- $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

5. 下列沉淀都可以溶于稀 HCl 的一组是

- A.
- ZnS
- ,
- SnS
- B.
- ZnS
- ,
- MnS
- C.
- MnS
- ,
- SnS
- D.
- CuS
- ,
- ZnS

6. 下列氢氧化物碱性最强的是

- A.
- $\text{Be}(\text{OH})_2$
- B.
- LiOH
- C.
- $\text{Mg}(\text{OH})_2$
- D.
- $\text{Ca}(\text{OH})_2$

二、完成方程式 (各 2 分, 共 12 分)

1. $\text{HgCl}_4^{2-} + \text{SnCl}_4^{2-}$ 2. $\text{VO}_2^+ + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ 3. $\text{Co}(\text{OH})_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ 4. $\text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{SO}_3$ 5. $\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{CO}_2$ 6. $\text{SiO}_2 + \text{HF}$

三、问答题 (10 分)

1. 写出 OF , OF^+ , OF^- 三者的分子轨道式, 比较它们的键长、键能大小, 并说明其顺反磁性

2. 试比较下列各对配合物的稳定性大小

- A.
- $[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$
- 和
- $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$
- B.
- $[\text{AlF}_6]^{3-}$
- 和
- $[\text{AlCl}_6]^{3-}$
-
- C.
- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$
- 和
- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$
- D.
- $[\text{HgI}_4]^{2-}$
- 和
- $[\text{HgCl}_4]^{2-}$

四、分离提纯 (9 分)

1. 请用一种化学试剂鉴别 KClO , KClO_3 , KClO_4 三种白色固体。2. 设计将混合离子 Ag^+ , Ba^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} 分离开的方案。

分析化学部分 (30 分)

一、选择题 (每题 1 分, 共 10 分)

2. 以下论述正确的是:

- A. 单次测定偏差的代数和为零
- B. 总体平均值就是真值
- C. 偏差用 s 表示
- D. 随机误差有单向性

3. 做对照试验的目的是:

- A. 提高实验的精密度
- B. 使标准偏差变小
- C. 检查系统误差是否存在
- D. 消除随机误差

4. 今欲用 Na_3PO_4 与 HCl 来配制 $\text{pH}=7.20$ 的缓冲溶液, Na_3PO_4 与 HCl 的物质的量之比 $n(\text{Na}_3\text{PO}_4) : n(\text{HCl})$ 应当是:

- A. 1: 1
- B. 1: 2
- C. 2: 3
- D. 3: 2

5. 已知某试样可能含有 Na_3PO_4 、 Na_2HPO_4 和 NaH_2PO_4 。今用一 HCl 标准溶液滴定, 用甲基橙作指示剂, 需 HCl 32.00 mL, 若用百里酚酞作指示剂, 需 HCl 12.00 mL, 则试样的组成是:

- A. $\text{Na}_3\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{HPO}_4$
- B. Na_3PO_4
- C. $\text{Na}_3\text{PO}_4 + \text{NaH}_2\text{PO}_4$
- D. $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{NaH}_2\text{PO}_4$

6. 用指示剂(In), 以 $\text{EDTA}(\text{Y})$ 滴定金属离子 M 时常加入掩蔽剂(X)消除某干扰离子(N)的影响, 不符合掩蔽剂加入条件的是:

- A. $K_{\text{NX}} < K_{\text{NY}}$
- B. $K_{\text{NX}} \gg K_{\text{NY}}$
- C. $K_{\text{MX}} \ll K_{\text{MY}}$
- D. $K_{\text{Min}} > K_{\text{MX}}$

7. 在络合滴定中用返滴定法测定 Al^{3+} 时, 如在 $\text{pH}=5\sim6$ 时以某金属离子标准溶液回滴过量的 EDTA , 金属离子标准溶液应为:

- A. Ag^+
- B. Zn^{2+}
- C. Al^{3+}
- D. Ca^{2+}

8. 在 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中, $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ 的条件电位为 1.44 V; $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 的条件电位为 0.68 V; 以 Ce^{4+} 滴定 Fe^{2+} 时, 最适宜的指示剂是:

- A. 二苯胺磺酸钠 (条件电位 0.84 V)

- B. 邻苯氨基苯甲酸 (条件电位 0.89 V)
 C. 邻二氮菲-亚铁 (条件电位 1.06 V)
 D. 硝基邻二氮菲-亚铁 (条件电位 1.25 V)
9. 用 $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KMnO}_4$ 溶液滴定 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Fe}^{2+}$ 溶液和 $0.002 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KMnO}_4$ 溶液滴定 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Fe}^{2+}$ 溶液, 两种情况下滴定突跃大小将:
 A. 相同
 B. 浓度大突跃就大
 C. 浓度小的突跃大
 D. 无法比较
10. 微量稀土可以用 CaC_2O_4 来进行富集, 它是利用了下列何种性质:
 A. 生成混晶
 B. 表面吸附
 C. 胶体凝聚
 D. 生成固溶体
11. 用同一 KMnO_4 标准溶液滴定体积相等的 FeSO_4 和 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液, 耗用的标准溶液体积相等, 则 FeSO_4 与 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 两种溶液的浓度之间的关系为:
 A. $2c(\text{FeSO}_4) = c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$
 B. $c(\text{FeSO}_4) = 2c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$
 C. $c(\text{FeSO}_4) = c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$
 D. $5c(\text{FeSO}_4) = c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$

二、填空题 (每空 1 分, 共 10 分)

12. 已知 H_3PO_4 的三级 $\text{p}K_a$ 分别为 2.12, 7.20, 12.3。今有一磷酸盐溶液的 $\text{pH}=4.66$, 则其主要存在形式是_____。
13. 按照有效数字的原则计算 $[0.1000 \times (25.00 - 1.52) \times 246.47] / (1.000 \times 2)$ 的结果是_____位有效数字。
14. Ca^{2+} 与 PAN 不显色, 但加入 CuY 后即可指示滴定终点。今于含 Ca^{2+} 的碱性试液中加入 CuY 和 PAN 后发生的反应为_____, 溶液显_____色。
15. $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ (六次甲基四胺) 的 $\text{p}K_b=8.85$, 欲配制总浓度为 $0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 六次甲基四胺缓冲溶液, 最大缓冲容量是_____, 出现在 $\text{pH}=\text{_____}$ 时。
16. 用间接碘量法测定铜合金中的铜时, 若有 Fe^{3+} 存在, 会使结果_____, 可用_____掩蔽, 从而降低_____电对的电极电位, 又可避免 Fe^{3+} 氧化 I^- 。
17. 用 BaSO_4 重量法测 Ba^{2+} 的含量时, 若有浓度相近的 Fe^{3+} 、 Mg^{2+} 、 Cl^- 、 NO_3^- 共存于溶液中, 则_____离子对沉淀纯度的影响最严重。

三、问答题 (每小题 1 分, 共 4 分)

在下列情况下的分析测定结果, 是偏高、偏低还是无影响:

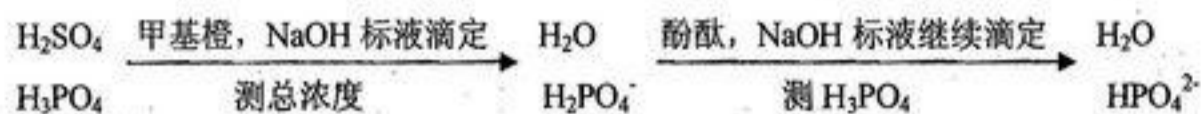
18. 用佛尔哈德法测定 Cl^- 时, 未加硝基苯保护沉淀
 19. 标定 NaOH 溶液时, 邻苯二甲酸氢钾混有邻苯二甲酸
 20. 采用 BaSO_4 重量法测定 Ba^{2+} 时, 若沉淀带下 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$
 21. 若在 EDTA 中混有微量 Zn^{2+} 和 Ca^{2+} , 用 Bi^{3+} 标准溶液标定此溶液, 然后用标定过的 EDTA 溶液测定水的总硬度

四、方案设计 (用指定方法写出分析下列混合液中各种离子含量的方案, 用简单流程图形式表

达, 注明主要步骤、滴定剂、指示剂、其他主要试剂)。(6分)

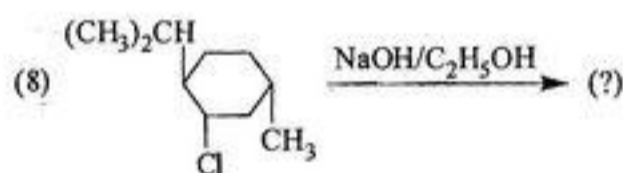
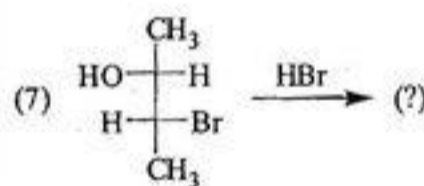
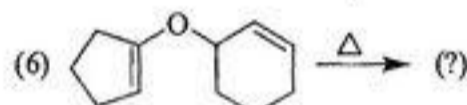
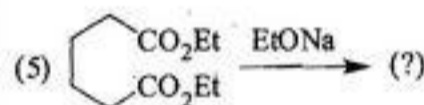
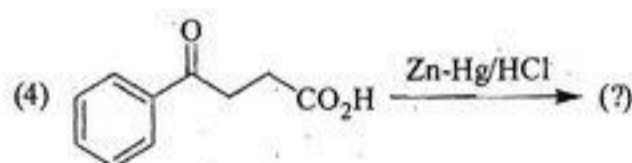
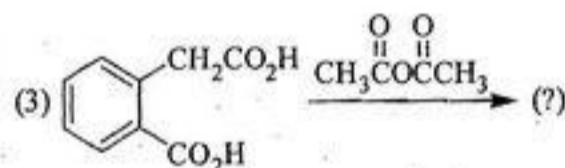
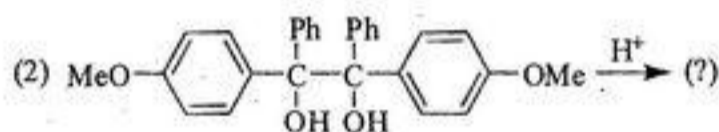
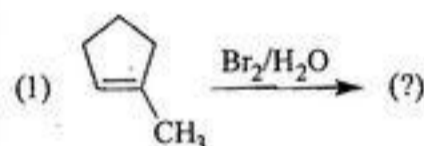
$\text{Al}^{3+} + \text{Pb}^{2+} + \text{Zn}^{2+}$ (络合滴定法)

示例: $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$

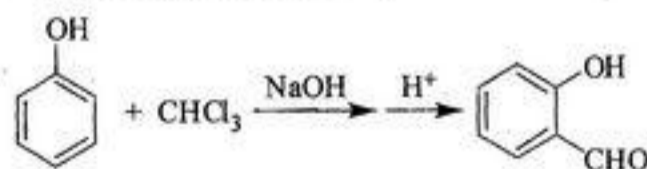


有机化学部分 (40 分)

一、完成下列反应式 (每小题 2 分, 共 16 分)

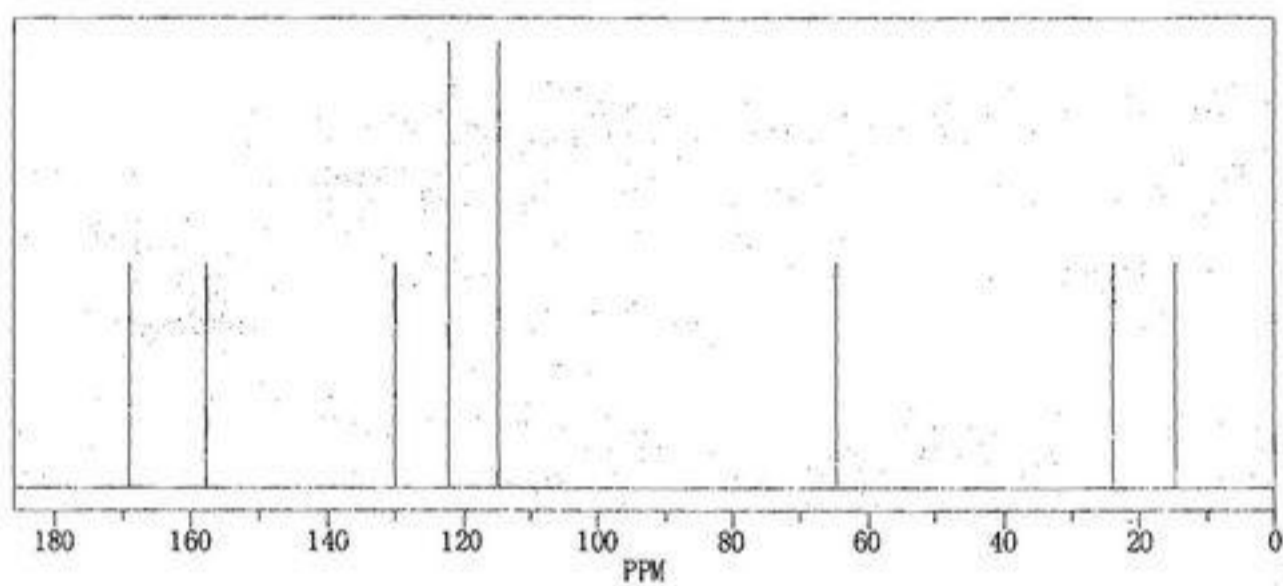
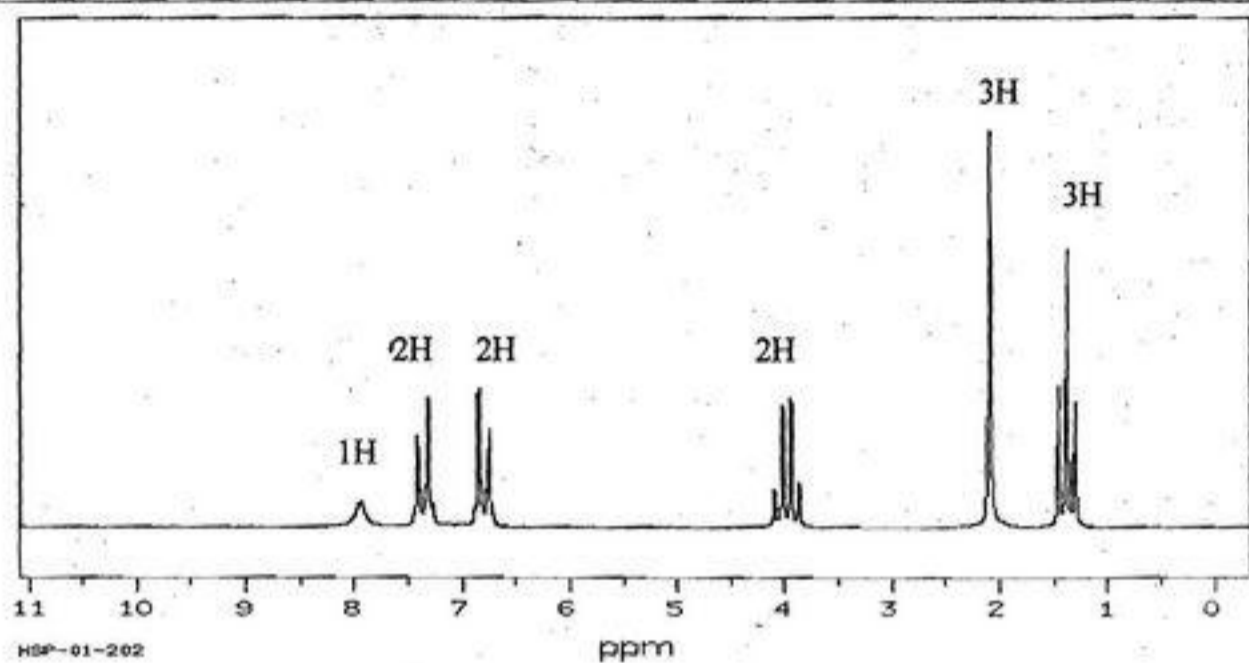


二、写出下列反应的历程 (6 分)

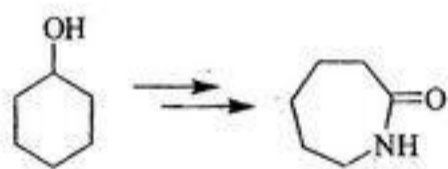


三、推结构 (6 分)

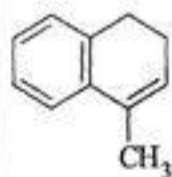
化合物 A ($\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{NO}_2$) 的 IR 谱图在 3230 cm^{-1} 和 1660 cm^{-1} 处有吸收, 它的 ^1H NMR 和 ^{13}C NMR 谱图如下, 请写出化合物 A 的结构。



四、完成下列转化 (6 分)



五、由丙二酸二乙酯和其它必要原料合成如下化合物 (6 分)



物理化学部分 (40 分)

一、选择正确的答案 (共 16 分, 每小题 2 分)

- 在恒温恒压不做非体积功的情况下, 下列哪个过程肯定可以进行
 A. $\Delta H > 0$ 且 $\Delta S > 0$ B. $\Delta H > 0$ 且 $\Delta S < 0$
 C. $\Delta H < 0$ 且 $\Delta S > 0$ D. $\Delta H < 0$ 且 $\Delta S < 0$
- $K_3[Fe(CN)_6]$ 水溶液, 其质量摩尔浓度为 m , 离子平均活度系数为 γ_{\pm} , 则此溶液的离子平均活度 a_{\pm} 等于
 A. $\sqrt[3]{27\gamma_{\pm}} \left(\frac{m}{m^0}\right)$ B. $\sqrt[3]{27\gamma_{\pm}^3} \left(\frac{m}{m^0}\right)^3$ C. $\gamma_{\pm}^3 \left(\frac{m}{m^0}\right)^3$ D. $\gamma_{\pm}^2 \left(\frac{m}{m^0}\right)^2$
- 天然气的主要成分是 CH_4 , CH_4 分子的平动、转动和振动自由度分别为
 A. $f_t = 3, f_r = 2, f_v = 10$ B. $f_t = 3, f_r = 3, f_v = 9$
 C. $f_t = 3, f_r = 3, f_v = 6$ D. $f_t = 3, f_r = 3, f_v = 3$
- 在某饱和溶液中有大和小两个晶粒, 长时间密封放置后, 体系会如何变化?
 A. 大晶粒变小, 小晶粒变大 B. 大晶粒变大, 小晶粒变小
 C. 大晶粒与小晶粒都变大 D. 大晶粒与小晶粒都不变
- 能量零点的不同选择对热力学量均不产生影响的一组是
 A. U, H, G B. U, H, S, C_V C. S, C_V D. S, A, G
- 若反应 $2A \rightleftharpoons C$ 的速率方程为: $r = -\frac{1}{2} \frac{dc_A}{dt} = kc_A^2$, 则下列说法正确的是
 A. 该反应的反应分子数必为 2 B. 该反应必为基元反应
 C. 该反应必然不为基元反应 D. 不能确定是否为基元反应
- 已知 A 液体的表面张力为 B 液体的一半, A 液体的密度是 B 液体的两倍, 如果 A 液体在毛细管中上升高度为 h , 则 B 液体在相同毛细管中上升高度为
 A. $\frac{1}{4}h$ B. $\frac{1}{2}h$ C. $2h$ D. $4h$
- 可用来测量 $AgCl(s)$ 的标准摩尔生成 Gibbs 自由能的电池为
 A. $Ag(s) | AgCl(s) | HCl(aq) | Cl_2(p) | Pt$
 B. $Ag(s) | AgNO_3(aq) || HCl(aq) | AgCl(s) | Ag(s)$
 C. $Ag(s) | AgNO_3(aq) || HCl(aq) | Cl_2(p) | Pt$
 D. $Ag(s) | AgCl(s) | HCl(aq) | AgCl(s) | Ag(s)$

二、填空题 (共 14 分, 每小题 2 分)

- 封闭体系, $W' = 0$ 条件下, $(\partial \mu_i / \partial p)_{T, n} = \underline{\text{①}}$
- 含有某非挥发性溶质的稀水溶液, 在 271.0K 时凝固, 水的 K_f 为 $1.86 \text{ kg} \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$, K_b 为 $0.512 \text{ kg} \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$, 则该溶液的正常沸点为 ①, 298.15K 时的渗透压为 ②。
- 标准压力下, H_2SO_4 水溶液与 $H_2SO_4 \cdot H_2O(s)$ 达成平衡, 则体系的独立组分数 $C = \underline{\text{①}}$, 自由度 $f^* = \underline{\text{②}}$ 。
- A 物质可以通过两个平行反应分别生成 B 和 C, 相应的反应速率常数和活化能分别为 $k_B, E_a(B)$ 和 $k_C, E_a(C)$, 则在某一反应时刻, 两种产物浓度之比 $c_B : c_C = \underline{\text{①}}$, 如果有 $E_a(B) > E_a(C)$, 升高温度将使产物 B 的产率 ②。(填“上升”、“下降”、或“不变”)
- 某反应在一定条件下, 其平衡转化率为 20%; 当有催化剂存在时, 该反应的速率常数增大一倍, 平衡转化率为 ①。
- 已知 KCl 、 HCl 、乙酸钠的极限摩尔电导率分别为 Λ_m^∞ 、 Λ_m^∞ 和 Λ_m^∞ , 则用这三个数据计算

乙酸的极限摩尔电导率为：①。

7. 在 $\text{pH} < 7$ 的水溶液中，用 AlCl_3 制备 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 溶胶，胶团的结构式为①。

三、简答题（共 10 分）

1. (4 分) 简述如何将化学势判据用于判别相变化和化学变化过程的方向和限度？要求给出具体的判别式和简要说明。

2. (6 分) 为确定反应的速率方程，首先需根据实验数据确定反应级数。若某反应的计量方程

为： $aA + bB + \dots \rightarrow pP$ ，速率方程的形式为： $r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k_A C_A^n$ ，请提出两种确定反应级数 n

的方法，并指出每种方法所需的实验数据。