

中国人民公安大学 2003 年硕士研究生入学考试化学试题 (313)

请将所有答案标明题号, 写在答题纸上, 试题纸上请勿答题。严禁在答题纸上留下姓名、考号等任何标记, 否则该卷无效。

一、名词解释: (每题 5 分, 共 30 分)

1. 同离子效应 2. 对角线规则 3. 镧系收缩 4. 手性碳原子 5. 氨基酸的等电点 6. 生物碱

二、简答题: (每题 10 分, 共 60 分)

1. 在实际科研与生产中, 化学反应一般都要在加热条件下进行, 从热力学与动力学两方面指出加热的原因 (假设  $\Delta_r H^\ominus_m$ 、 $\Delta_r S^\ominus_m$ 、 $E_a$  不随温度变化)。另外, 指出下列两个反应在高温下进行有无热力学的目的。提高反应温度对产率 (或转化率) 有何影响。

反 应	$\Delta_r H^\ominus_m / \text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta_r S^\ominus_m / \text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
(1) $\text{CaCO}_3(\text{s}) = \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$	177.85	0.16
(2) $\text{N}_2 + 3\text{H}_2(\text{g}) = 2\text{NH}_3(\text{g})$	-92.38	-0.20

2. 元素 A 在  $n=5, l=0$  的轨道上有一个电子, 它的次外层  $l=2$  的轨道上电子处于全充满状态, 而元素 B 与 A 处于同一周期中, 若 A、B 的简单离子混合则有难溶于水的黄色沉淀 AB 生成。

- (1) 写出元素 A 及 B 的电子构型、价层电子构型;
- (2) A、B 各处于第几周期第几族? 是金属还是非金属?
- (3) 写出 AB 的化学式。

3. 分别在含  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  的溶液中逐渐加入氨水至过量, 并于空气中放置片刻, 问中间产物和最终产物是什么?

4. 化合物 A、B、C 是三个分子式均为  $\text{C}_4\text{H}_6$  的同分异构体, A 用 Na 的液氨溶液处理得 D, D 能使溴水褪色并产生一内消旋化合物 E, B 与银氨溶液反应得白色固体化合物 F, F

在干燥的情况下易爆炸，C 在室温下能与顺丁烯二酸酐在苯溶液中发生反应生成 G。推测 A、B、C、D、E、F、G 的结构式及有关反应方程式。

5. 用简单的实验方法区别下列化合物：甲苯，苯甲醚，苯酚，1-苯基乙醇

6. 某化合物分子式为  $C_7H_6O_3$ ，能溶于  $NaOH$  及  $Na_2CO_3$ ；它与  $FeCl_3$  有颜色反应，与  $(CH_3CO)_2O$  作用生成  $C_9H_8O_4$ ，与甲醇作用生成香料物质  $C_8H_8O_3$ ， $C_8H_8O_3$  经硝化后可得两种一元硝基化合物，试推测原化合物的结构，并写出各步反应式。

三、计算题：（每题 10 分，共 30 分）

1. 已知： $HCOOH$   $K^{\ominus}a = 1.8 \times 10^{-4}$ ， $HAc$   $K^{\ominus}a = 1.8 \times 10^{-5}$ ， $NH_3 \cdot H_2O$   $K^{\ominus}b = 1.8 \times 10^{-5}$

(1) 欲配制  $pH=3.00$  缓冲溶液，选用哪一缓冲对最好？

(2) 缓冲对的浓度比值为多少？

(3) 若有一含有  $c(Mn^{2+}) = 0.10 mol \cdot L^{-1}$  中性溶液 10ml，在其中加 10ml 上述缓冲液，通过计算说明是否有  $Mn(OH)_2$  沉淀。（ $Mn(OH)_2$  的  $K^{\ominus}sp = 4.0 \times 10^{-14}$ ）

2. 已知： $MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- = Mn^{2+} + 4H_2O$   $E^{\ominus} = 1.51V$

$Br_2 + 2e^- = 2Br^-$   $E^{\ominus} = 1.08V$

$Cl_2 + 2e^- = 2Cl^-$   $E^{\ominus} = 1.36V$

欲使  $Cl^-$  和  $Br^-$  混合液中的  $Br^-$  被  $MnO_4^-$  氧化，而  $Cl^-$  不被氧化，溶液的  $pH$  值应控制在何范围？（假设体系中的  $MnO_4^-$ ， $Mn^{2+}$ ， $Cl^-$ ， $Br^-$ ， $Cl_2$ ， $Br_2$  都处于标准态）

3. 欲用 100ml 氨水溶解 0.717g  $AgCl$ （式量为 143.4），求氨水的原始浓度至少为多少？

$(mol \cdot L^{-1})$ ？ $[Ag(NH_3)_2]^+$   $K^{\ominus} = 1.1 \times 10^7$ ； $AgCl$   $K^{\ominus}sp = 1.8 \times 10^{-10}$

四、合成题：（每题 15 分，共 30 分）

1. 如何实现下列转变？

乙醇 $\rightarrow\rightarrow\rightarrow$ 3-甲基-3-戊醇

2. 如何实现下列转变？

环己酮 $\rightarrow\rightarrow\rightarrow$ 1, 6-己二醛