

兰州大学 2010 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。

初试科目代码：604 初试科目名称：无机化学和有机化学（无机化学部分）

一、填空题（共 30 分）：

- 将氨气和氯化氢气体分别从一根长 1.20 m 的玻璃管两端向管内自由扩散，请问两气体在玻璃管的距氨气一端 _____ m 处相遇生成氯化铵白烟。（已知 H、N、Cl 的原子量分别为 1.008、14.01、35.45）（2 分）
- 某水溶液中含有非挥发溶质，在 271.70 K 时凝固，则该水溶液在 101.325 kPa 下的沸点为 _____，在 298.15 K 时的蒸气压为 _____，渗透压为 _____。（已知水的凝固点降低常数为 $1.86 \text{ K}\cdot\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，水的沸点升高常数为 $0.52 \text{ K}\cdot\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，在 298.15 K 时水的饱和蒸气压为 3.17 kPa）（3 分）
- 下列分子或离子 O_2^+ 、 O_2^- 、 Ne_2 、 NO 、 CO 、 CN^- 中，键能最大的是 _____，该分子或离子的分子轨道电子排布式是 _____，键级是 _____。（3 分）
- 已知在 100°C ，101.325 kPa 下，水的蒸发热为 $46.67 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，则 2 mol 液态水变为气体时，系统的 $\Delta H =$ _____， $W =$ _____， $\Delta S =$ _____。（3 分）
- $0.100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HF 水溶液的凝固点是 -0.198°C ，则 HF 的 $K_a =$ _____。（已知水的凝固点降低常数为 $1.86 \text{ K}\cdot\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ）（1 分）
- M^{3+} 离子 3d 轨道上有 3 个电子，则表示该离子 3d 电子运动状态的量子数 $n =$ _____， $l =$ _____；M 原子的核外电子排布式为 _____，M 属于第 _____ 周期、_____ 族的元素。（4 分）
- 按照酸碱质子理论， $\text{H}_2\text{S} + \text{OH}^- \longrightarrow \text{HS}^- + \text{H}_2\text{O}$ ，则该反应中强酸是 _____，弱酸是 _____，强碱是 _____，弱碱是 _____。（2 分）
- 红色不溶于水的固体 _____ 与稀硫酸反应，微热，得到蓝色 _____ 溶液和暗红色的沉淀物 _____，取上层蓝色溶液加入过量 KCN 溶液则生成无色 _____ 溶液。（2 分）
- 硫化物 As_2S_3 ， Sb_2S_5 ， Bi_2S_3 ， SnS 中可溶于 Na_2S 水溶液的是 _____，可溶于 Na_2S_2 水溶液的是 _____，可溶于 NaOH 水溶液的是 _____。（3 分）

兰州大学 2010 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。

初试科目代码：604 初试科目名称：无机化学和有机化学（无机化学部分）

- 比较下列化合物的性质，用“<”或“>”符号表示：（7 分）
 热稳定性： LiH _____ NaH ； Tl_2O_3 _____ In_2O_3 ； MgCO_3 _____ ZnCO_3
 配合物稳定性： $[\text{AlF}_6]^{3-}$ _____ $[\text{AlCl}_6]^{3-}$ ； $[\text{AuCl}_4]^-$ _____ $[\text{AuBr}_4]^-$
 氧化性： H_2CrO_4 _____ H_2MoO_4 ； H_2SO_4 _____ H_2SeO_4 ；
 HClO_3 _____ HClO_4
 溶解度： CuCl _____ CuI ； BaCl_2 _____ BaF_2 ； ZnCl_2 _____ HgCl_2
 吸收光波长： MnO_4^- _____ VO_3^- ； $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ _____ $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ ；
 F_2 _____ Cl_2

二、完成并配平下列化学反应方程式（共 10 分，每题 2 分）：

- 过氧化钠和高锰酸根在酸性介质中反应；
- 氰化钠水溶液提取金的反应；
- 硫代硫酸根合银配离子水溶液中通入硫化氢气体；
- 亚锡酸钠与氢氧化铋反应；
- 铅丹与过量的氢碘酸反应。

三、问答题（共 20 分）：

- 试解释下列现象：（8 分）
 (1) Mo 和 W 在自然界中共生；
 (2) 不活泼的金属铜，能从浓盐酸中置换出 H_2 ；
 (3) 天然铜矿多为硫化物而不是氧化物；
 (4) 正四面体配合物绝大多数是高自旋型的。
- 比较 NH_3 ， PCl_4^+ ， BF_3 ， H_2O ， BeCl_2 的键角大小顺序，并用杂化轨道理论解释之。（4 分）
- 某化合物 A 能溶于水，在溶液中加入 K_2SO_4 时有难溶于酸的白色沉淀 B 生成并得到溶液 C。在溶液 C 中加入 AgNO_3 不发生反应，但酸化后它可与 I_2 反应，产生有刺激性气味的黄绿色气体 D 和溶液 E。将气体 D 通入过量的 KI 溶液中，有棕色溶液 F 生成。当加入 CCl_4 于溶液 F 中，在

注意：答案请一律写在答题纸上，写在试题上无效。

初试科目代码：604' 初试科目名称：无机化学和有机化学（无机化学部分）

CCl_4 层中显紫红色，而水溶液的颜色变浅。若在该水溶液中加入 AgNO_3 ，则有黄色沉淀 G 生成。试确定从 A—G 所代表物质的化学式。（4分）

4. 已知两个配离子的分裂能和成对能：（4分）

	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$
Δ/cm^{-1}	33000	10400
P/cm^{-1}	17600	17000

计算各配合物的晶体场稳定化能 CFSE 和磁矩 μ 的大小 (B.M.)。

四、计算题 (共 15 分)：

1. 已知酸性溶液中 $\varphi^\circ(\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}) = 1.2293\text{V}$ ， $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 的 $K_{\text{sp}} = 2.0 \times 10^{-13}$ ，计算 298K 下的 $\varphi^\circ(\text{MnO}_2/\text{Mn}(\text{OH})_2)$ 。（4分）

2. Ag 受 H_2S 腐蚀，发生如下反应： $2\text{Ag}(\text{s}) + \text{H}_2\text{S}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{Ag}_2\text{S}(\text{s}) + \text{H}_2(\text{g})$ ，今在 298K 和 101.325kPa 下，把 $\text{Ag}(\text{s})$ 放在等体积的 H_2 和 H_2S 的混合气体中，问：（5分）

(1) 能否发生腐蚀反应？

(2) 混合气体中， $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$ 的物质的量分数低于多少才不至于发生反应？

已知 $\Delta G_f^\circ[\text{Ag}_2\text{S}(\text{s})] = -40.26 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ， $\Delta G_f^\circ[\text{H}_2\text{S}(\text{g})] = -33.02 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

3. 已知 $K_{\text{a}}(\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+) = 1.6 \times 10^7$ ， $K_{\text{sp}}(\text{AgCl}) = 1.0 \times 10^{-10}$ ， $K_{\text{sp}}(\text{AgBr}) = 5.0 \times 10^{-13}$ 。将 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ AgNO}_3$ 与 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ KCl}$ 溶液以等体积混合，加入浓氨水（忽略体积变化），使 AgCl 沉淀恰好溶解。试问：(1) 混合溶液中游离的氨浓度是多少？(2) 混合溶液中加入固体 KBr （忽略体积变化），并使 KBr 浓度为 $0.20 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ，有无 AgBr 沉淀产生？（6分）

初试科目代码：604

初试科目名称：无机化学和有机化学

一、按指定要求回答下列问题 (2×8=16分) (无机化学部分)

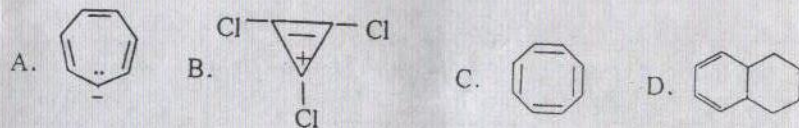
1. 在 $^1\text{H NMR}$ 谱中， CH_3 上氢的 δ 值最大的是 ()。

- A. CH_3Cl ; B. CH_3SH ; C. CH_3OH ; D. CH_3NO_2 ;

2. 下列化合物与 NaOH-EtOH 反应，速度最快的是 ()。

- A. 2-甲基-2-溴丁烷; B. 1-溴戊烷; C. 2-溴戊烷;

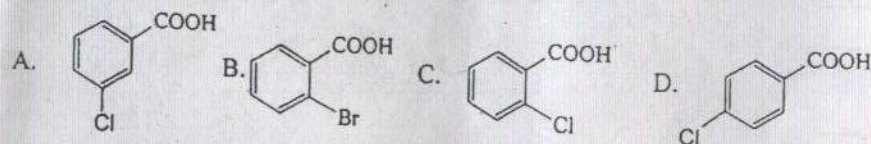
3. 下列化合物中具有 Hückel 芳香性的是 ()。



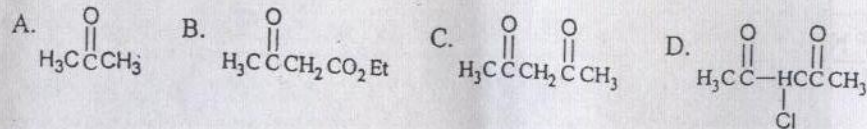
4. 吡啶、吡咯、苯和呋喃进行亲电取代反应的活性次序为 ()。

- A. 吡啶 < 吡咯 < 苯 < 呋喃 B. 吡啶 < 苯 < 吡咯 < 呋喃
 C. 苯 < 吡啶 < 吡咯 < 呋喃 D. 吡啶 < 苯 < 呋喃 < 吡咯

5. 下列化合物酸性最强的是 (C)。



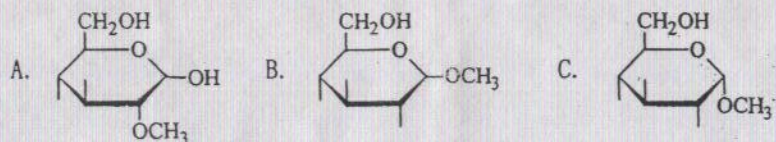
6. 下列化合物烯醇式含量最高的是 ()。



初试科目代码：604

初试科目名称：无机化学和有机化学

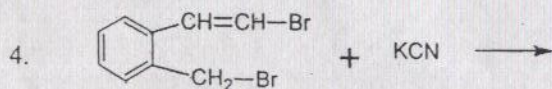
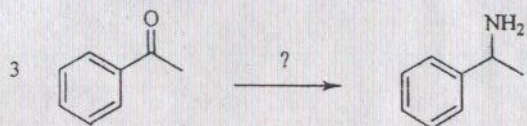
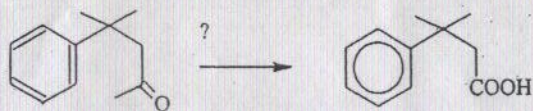
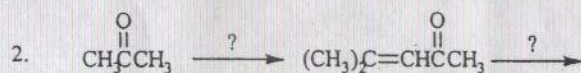
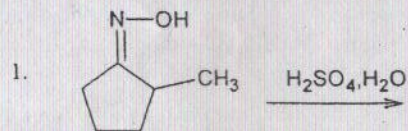
7. 下列结构中具有变旋现象的是 ()。



8. 利用迈克尔 (Michael) 反应, 一般可以合成 ()。

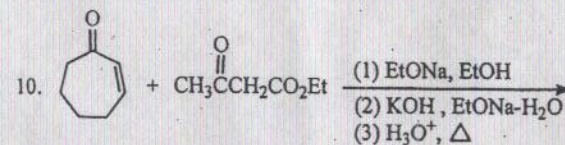
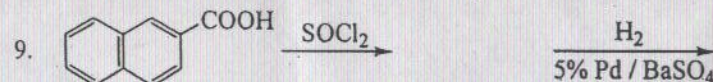
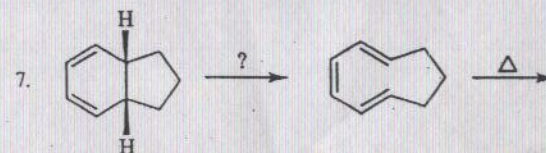
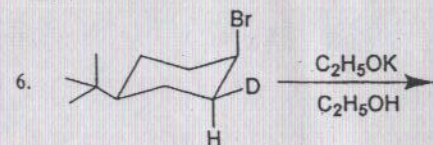
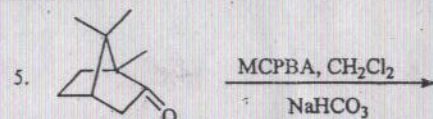
- A. 1, 3-二官能团化合物; B. 1, 5-二官能团化合物;
C. α, β -不饱和化合物; D. 甲基酮类化合物;

二、完成下列反应, 如产物有立体异构, 需表明产物的构型 (3×10=30 分)

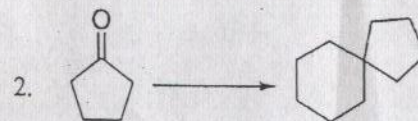
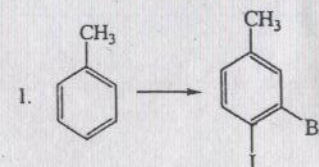


初试科目代码：604

初试科目名称：无机化学和有机化学



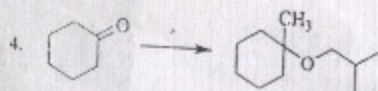
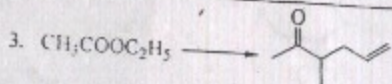
三、由指定原料及必要的无机、有机试剂合成下列化合物 (4×5=20 分)



兰州大学 2010 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。

考试科目代码：604

初试科目名称：无机化学和有机化学



4、为下述实验事实提出合理的反应机理(用箭头表示电子的转移)(3×3=9分)

