

南京林业大学

2014 年硕士研究生入学考试初试试题

科目代码: 604 科目名称: 化学 满分: 150 分

注意: ①认真阅读答题纸上的注意事项; ②所有答案必须写在答题纸上, 写在本试题纸或草稿纸上均无效; ③

本试题纸须随答题纸一起装入试题袋中交回!

一. 单项选择题 1-30 小题, 每小题 2 分, 共 60 分。下列每题给出的四个选项中, 只有 1 个选项是符合题目要求的。

- 用配位(络合)滴定法测定石灰石中 CaO 的含量, 经四次平行测定, 得 $\bar{x}=27.50\%$, 若真实含量为 27.30%, 则 27.50%-27.30% \rightarrow +0.20%, 称为
 - 绝对误差
 - 绝对偏差
 - 相对偏差
 - 相对误差
- 以 EDTA 滴定法测定石灰石中 CaO(相对分子质量为 56.08)的含量, 采用 0.02 mol·L⁻¹EDTA 滴定。设试样中含 CaO 约 50%, 试样溶解后定容 250mL, 移取 25.00mL 进行滴定, 则试样称取量为
 - 0.1 g 左右
 - 0.2-0.4 g 左右
 - 0.4g-0.7g 左右
 - 1.2-2.4g 左右
- 氧分子的化学键有
 - 两个 π 键
 - 一个 σ 键, 一个 π 键
 - 两个 σ 键
 - 一个 σ 键, 两个三电子 π 键

4. 含有 Sn²⁺、Fe²⁺和 Cl⁻的混合溶液, 欲使 Sn²⁺氧化为 Sn⁴⁺而不使 Fe²⁺、Cl⁻氧化, 应选择

$$\left(\varphi_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^{\ominus} = 0.15 \text{ V}, \quad \varphi_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^{\ominus} = 1.3583 \text{ V}, \quad \varphi_{\text{Br}_2/\text{Br}^-}^{\ominus} = 1.087 \text{ V}, \quad \varphi_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}}^{\ominus} = 1.33 \text{ V}, \quad \varphi_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^{\ominus} = 1.51 \text{ V}, \quad \varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\ominus} = 0.771 \text{ V}\right)$$

- Br₂
 - FeCl₃
 - KMnO₄
 - K₂Cr₂O₇
5. 已知 Ca₃(PO₄)₂ 的 K_{sp} , 则在其饱和溶液中, $c(\text{Ca}^{2+})$ 为
- $(K_{sp})^{1/5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
 - $(\frac{9}{4}K_{sp})^{1/5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
 - $(\frac{1}{108}K_{sp})^{1/5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
 - $(\frac{2}{3}K_{sp})^{1/5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
6. 19 号元素 K 的基态原子最外层电子的四个量子数为
- 4, 0, 0, 1/2
 - 3, 0, 0, 1/2
 - 4, 1, 1, 1/2
 - 4, 1, 0, 1/2
7. 在恒温恒压下, 化学反应自发进行的必要条件是
- $\Delta_r S_m^{\ominus} > 0$
 - $\Delta_r H_m^{\ominus} < 0$
 - $\Delta_r H_m^{\ominus} > T \Delta_r S_m^{\ominus}$
 - $\Delta_r H_m^{\ominus} < T \Delta_r S_m^{\ominus}$

8. H₃PO₄ 的 pK_{a1}^{\ominus} 、 pK_{a2}^{\ominus} 和 pK_{a3}^{\ominus} 分别是 2.12, 7.21 和 12.32, 在下列不同 pH 值的溶液中, HPO₄²⁻ 分布百分数最大的溶液是

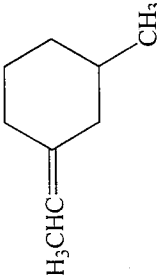
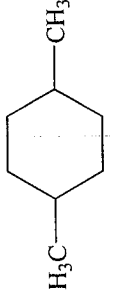
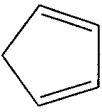
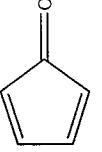
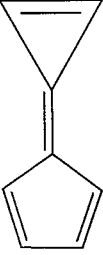

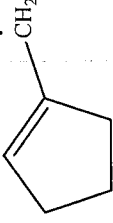
- 7.21
- 10
- 12.32
- 14

9. 在 Cr(H₂O)₄Cl₂ 的溶液中, 加入过量 AgNO₃ 溶液, 只有 1/3 的 Cl 被沉淀, 说明

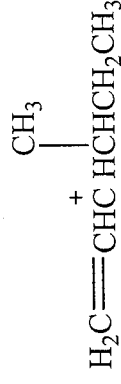
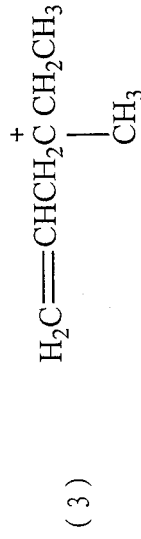
- 反应进行得不完全
- Cr(H₂O)₄Cl₂ 的量不足
- 反应速度快
- 其中的两个 Cl⁻ 与 Cr³⁺ 形成了配位键

10. 用 K₂Cr₂O₇ 溶液滴定 Fe²⁺ 溶液时, 常用 H₂SO₄ 和 H₃PO₄ 介质, 不是其目的是

- 提高 K₂Cr₂O₇ 的氧化能力
- 增加突跃范围, 使滴定反应进行更加彻底
- 使 Fe³⁺ 与 H₃PO₄ 形成配位离子, 提高 Fe³⁺ 的副反应系数
- 让 Fe³⁺ 形成 FePO₄ 沉淀

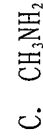
11. MnO_4^- 与 H_2O_2 反应很慢, 但一旦反应开始后, 反应会逐渐加快, 这是因为
 A. 诱导效应 B. 加和效应 C. 自动催化效应 D. 催化作用
12. 将 $0.001 mol \cdot L^{-1} NaI$ 和 $0.002 mol \cdot L^{-1} AgNO_3$ 等体积混合制成溶液, 分别用下列电解质使其聚沉, 聚沉能力最大的为
 A. Na_3PO_4 B. $NaCl$ C. $MgSO_4$ D. Na_2SO_4
13. 在 HAc 溶液中, 加入 $NaAc$ 会导致:
 A. 同离子效应 B. 同离子效应和盐效应
 C. 盐效应 D. 降低溶液中 Ac^- 浓度
14. 下列现象与氢键有关的是
 A. HI 的沸点高于 HCl B. 水的蒸发热大于其他液体
 C. 乙醇在乙醚中溶解度小 D. 碳族氢化物沸点变化有规律
15. 某金属离子 M^{2+} 的第三电子层中有 14 个电子, 则该离子的外层电子构型必为
 A. $3d^6 4s^2$ B. $3d^8 s^0$ C. $3d^8 4s^2$ D. $3d^6 4s^0$
16. 下列化合物没有顺反异构体的是:
 A.  B.  C. $CH_3CH_2CH=CHCH_2CH_3$ D. $C_2H_5CH=C(CH_3)_2$
17. 下列化合物中, 哪个具有手性?
 A. 1-氯-1-氯戊烷 B. 3-氯戊烷 C. 2-甲基-2-氯戊烷 D. 1-氯戊烷
18. 下列化合物中哪个具有芳香性?
 A.  B.  C.  D. 
19. 下列自由基的稳定性顺序从高到低是:
 (1) $(CH_3)_2\dot{C}H$ (2)  (3) $(CH_3)_3\dot{C}$ (4) $CH_3\dot{C}H_2$
20. 卤烷与 $NaOH$ 在水与乙醇混合物中进行反应, 下列哪个属于 S_N1 历程?
 A. (2) > (3) > (1) > (4) B. (4) > (1) > (3) > (2)
 C. (3) > (1) > (4) > (2) D. (2) > (4) > (1) > (3)
21. 卤烷与 $NaOH$ 在水与乙醇混合物中进行反应, 下列哪个属于 S_N1 历程?
 A. 产物的构型完全转化 B. 试剂亲核性越强反应速度越快
 C. 反应不分阶段, 一步完成 D. 增加溶剂的含水量反应速度明显加快
21. 下列化合物发生硝化反应时, 从易到难的顺序是:
 (1) 苯 (2) 硝基苯 (3) 甲苯
 A. (3) > (1) > (2) B. (2) > (3) > (1)
 C. (1) > (2) > (3) D. (2) > (1) > (3)

22. 下列碳正离子的稳定性顺序从高到低是:

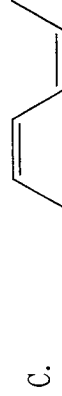
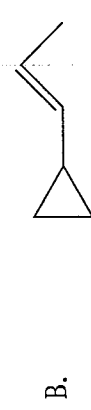
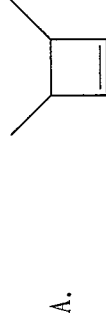


- A. (1) > (2) > (3) > (4) B. (3) > (4) > (2) > (1)
 C. (4) > (3) > (2) > (1) D. (1) > (4) > (3) > (2)

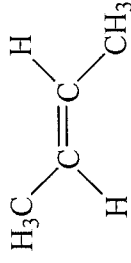
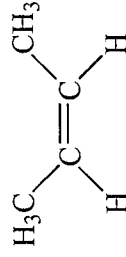
23. 下列化合物中, 哪个不能通过氢键缔合?



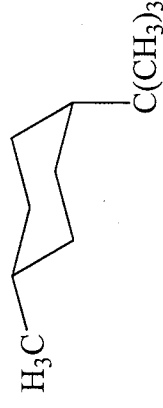
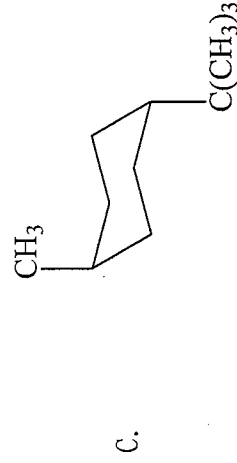
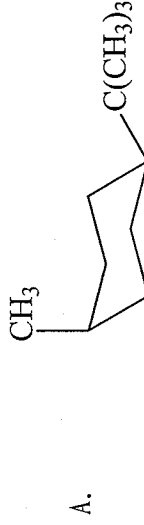
24. 下列四个 C_6H_{10} 的异构体, 燃烧热最小的是:



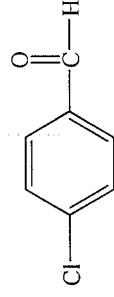
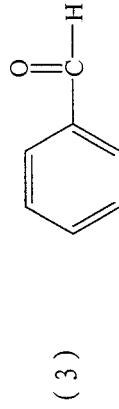
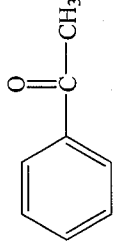
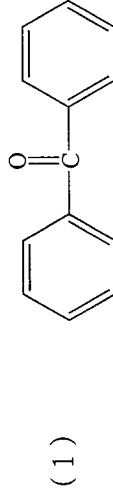
25. 下列化合物的熔点从高到低的顺序是:



26. 下列构象稳定性最好的是:



27. 下列化合物按亲核加成活性从大到小排列是:



- A. (1) > (2) > (3) > (4) B. (4) > (3) > (2) > (1)
 C. (4) > (3) > (1) > (2) D. (2) > (1) > (4) > (3)

28. 下列化合物中碱性最强的是:

- A. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$ B. NH_3
 C. $\text{H}_2\text{N}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}_2$ D. 

29. 下列化合物按碱性从强到弱的顺序是:

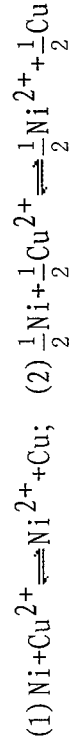
- (1) 苯胺 (2) 吡啶 (3) 氨 (4) 吡咯
 A. (3) > (2) > (1) > (4) B. (2) > (1) > (4) > (3)
 C. (4) > (1) > (2) > (3) D. (3) > (4) > (1) > (2)

30. 以下哪个属于多糖?

- A. 葡萄糖 B. 果糖 C. 乳糖 D. 淀粉

二. 填空题: 31 - 47 小题, 每空 1 分, 共 35 分

31. 式 $(17.25 + 10.25 - 27.30) / 1100.0$, 计算结果的有效位数为 (1) 位。
 32. 滴定管的读数误差为 $\pm 0.01\text{mL}$, 则在一次滴定中的绝对误差为 (2) mL, 要使滴定误差不大于 0.1%, 滴定剂的体积至少应该 (3) mL。
 33. 已知下列两反应所处状态完全相同:



则 $E^\ominus / E^\ominus =$ (4), $\lg K^\ominus / \lg K^\ominus =$ (5)。

34. 一碱液可能是 NaOH 或 Na_2CO_3 或 NaHCO_3 , 或它们的混合液。用 HCl 溶液滴至酚酞变色消耗酸 $V_1\text{mL}$; 继以甲基橙为指示剂又消耗酸 $V_2\text{mL}$ 。根据 V_1 、 V_2 的关系判断该碱液的组成: 当 $V_1 > V_2$ 时, 组成是 (6); 当 $V_1 < V_2$ 时, 组成是 (7); 当 $V_1 = V_2$ 时, 组成是 (8)。

35. 已知下列两组化合物的熔点 (K) 为

(1) NaF	NaCl	NaBr	NaI
1265	1081	1028	934
(2) SiF ₄	SiCl ₄	SiBr ₄	SiI ₄
182.8	203	278.4	393.5

钠的卤化物的熔点总是比硅的卤化物的熔点高, 原因是 (9); 两组化合物为熔点的递变规律不一致的原因是 (10)。

36. $0.30\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 H_2A ($\text{p}K_{a1}^\ominus = 2, \text{p}K_{a2}^\ominus = 4$) 溶液, 以 $0.30\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 标准溶液滴定, 将出现 (11) 个滴定突跃, 化学计量点时的产物是 (12)。

37. 卤化银对卤化物和几种吸附指示剂的吸附的次序为, $\text{I}^- > \text{SCN}^- > \text{Br}^- > \text{曙红} > \text{Cl}^- > \text{荧光黄}$ 。因此, 滴定 Cl^- 时应选 (13)。

38. 以 $0.1000\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 溶液滴定 $20.00\text{mL} 0.1000\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液, 当加入 HCl 溶液体积 (V) = 0.00mL 时, 溶液的 pH = (14); 当加入 HCl 溶液体积 (V) = 19.98mL 时, 溶液的 pH = (15); 当加入 HCl 溶液体积 (V) = 20.00mL 时, 溶液的 pH = (16); 当加入 HCl 溶液体积 (V) = 20.02mL 时, 溶液的 pH = (17); 滴定过程常用 (18) 作指示剂。

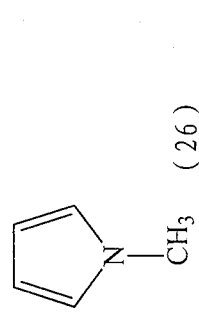
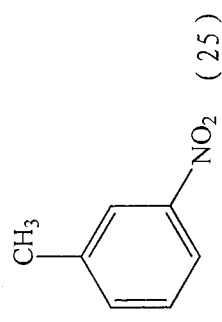
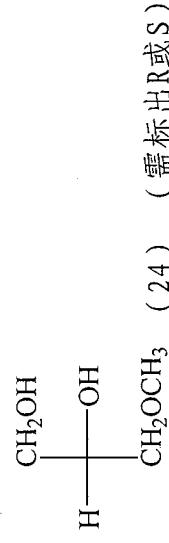
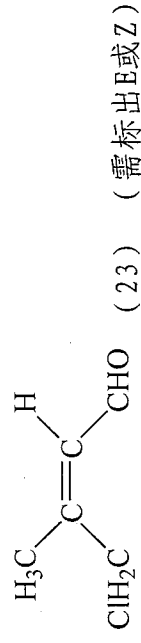
39. 按照酸碱电子理论, 即Lewis酸碱定义, 具有未共享电子对的物质是 (19)。

40. 烷烃的卤代反应属于 (20) 取代反应, 反应历程一般包括三个阶段: 链的引发、链的增长和链的终止。

41. 俄国化学家马尔科夫尼科夫根据大量实验事实归纳出一条规律: 凡是不对称烯烃与卤化氢加成, 氢主要加在含氢 (21) (填“多”或“少”) 的双键碳上。这一规律叫做马氏规则。

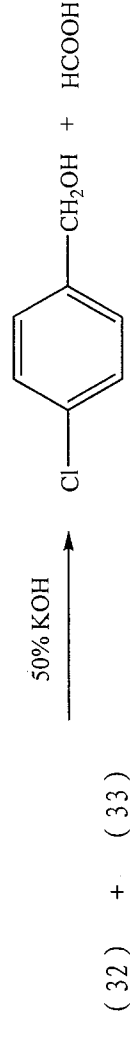
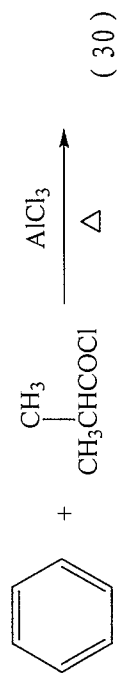
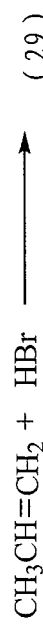
42. 平面环状闭合共轭多烯化合物中, π 电子的数目符合 (22) 通式 (n 为 0, 1, 2, ……) 时, 该体系具有芳香性, 这就是休克尔规则。

43. 命名下列化合物

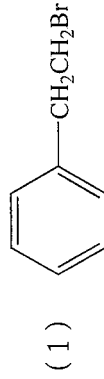


44. 四氟乙烯的结构式为 (27), 乙酰乙酸酯的结构式 (酮式) 为 (28)。

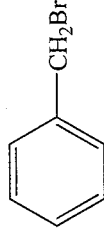
45. 完成反应式, 写出主要产物或原料。



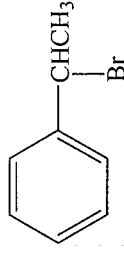
46. 下列化合物按照 S_{A1} 反应速度从大到小顺序是 (34)。



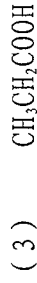
(2)



(3)

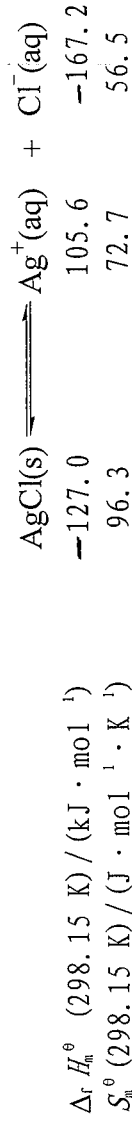


47. 下列化合物按照酸性大小, 从大到小的顺序是 (35)。



三. 计算、分析与合成题 48-55 题 共 55 分

48. (8 分) 计算 298.15 K 时 AgCl 的溶度积 K_s^\ominus (AgCl)。



(1) 分别计算 298.15 K 时 $\Delta_r H_m^\ominus$ 、 $\Delta_r S_m^\ominus$ 、 $\Delta_r G_m^\ominus$

(2) 计算 298.15 K 时 AgCl 的溶度积 K_s^\ominus (AgCl)。

49. (6 分) 分析不纯 CaCO_3 ($M=100.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, 其中不含干扰物质)。称取试样 0.3000 g, 加入浓度为 $0.2500 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 溶液 25.00 mL, 煮沸除去 CO_2 , 用浓度为 $0.2012 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液返滴定过量的酸, 消耗 5.84 mL, 试计算试样中 CaCO_3 的质量分数。

50. (8 分) 下列反应:



已知: $\varphi^\ominus(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0.7996 \text{ V}$, $\varphi^\ominus(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.771 \text{ V}$ 。如用该反应组成原电池,

(1) 写出正、负极的电极反应式;

(2) 写出电池符号;

(3) 在 298.15 K 时的平衡常数 K^\ominus ;

(4) 反应开始时, $c(\text{Ag}^+) = 1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{Fe}^{2+}) = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 求达到平衡时的 Fe^{3+} 浓度。

51. (6 分) 取 100.0 mL 某水样, 在 $\text{pH}=10$ 的缓冲溶液中以铬黑 T 为指示剂, 用 EDTA 标准溶液滴定至终点, 用去 $0.01000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ EDTA 标准溶液 28.66 mL; 另取相同水样, 用 NaOH 调节 pH 为 12, 加钙指示剂, 用 $0.01000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ EDTA 标准溶液滴定至终点, 用去 EDTA 标准溶液 16.48 mL, 计算水样中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 含量 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)。已知钙 ($M=40.08 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$), 镁 ($M=24.30 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$)。

52. (5 分) 用化学方法鉴别下列化合物。

3-溴-2-戊烯, 4-溴-2-戊烯, 5-溴-2-戊烯

53. (7 分) 某芳烃分子式为 C_8H_{10} , 用重铬酸钾硫酸溶液氧化后得一种二元酸, 将原来芳烃进行硝化所得的一元硝基化合物只有 2 种, 推测芳烃的可能结构, 写出各步反应式。

54. (8 分) 有 1 个化合物, 其分子式为 $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2$ 。经水解生成 1 个酸 (A) 和 1 个醇 (B): 用 PBr_3 处理 (B) 生成 (C); (C) 再与氰化钾作用生成 (D); (D) 在酸性溶液中水解生成 1 个酸, 它的结构式与 (A) 相同。写出该化合物和 (A)、(B)、(C)、(D) 的构造式以及各步反应式。

55. (7 分) 由甲苯合成对硝基苯甲酸。