

中山大学

2005 年攻读硕士学位研究生入学考试试题

科目代码: 472

科目名称: 无机化学

考试时间: 1 月 23 日 下午

考生须知

全部答案一律写在答题纸上, 答
在试题纸上的不得分! 请用蓝、黑
色墨水笔或圆珠笔作答。答题要写
清题号, 不必抄原题。

(考生注意: 全部答案必须写在答卷纸(卷)上, 写在试题上无效。答案
要注明题号, 不用抄题。)

一、无机化学理论部分: (共 110 分)

(一) 选择题: 请标明题次, 并把所选答案的字母填在答卷纸上。 (共 20 分)

1. 关于“物质的量”, 不正确的表达是

A. 1.5 mol CO_2 ;

B. 1 mol 氯化钠;

C. 5.63 mol $\text{Fe}_{0.91}\text{S}$;

D. 4.2×10^{-3} mol Hg_2Cl_2

2. 对于任意循环过程, 不正确的表述是

A. $\Delta G = 0, \Delta H = 0, \Delta S = 0$;

B. $\Delta U = 0, \Delta G = 0, \Delta S = 0$;

C. $\Delta S = 0, \Delta H = 0, W = -Q$;

D. $\Delta G > 0, \Delta S = 0, \Delta H = 0$

3. (1) $2\text{H}_{2(g)} + \text{O}_{2(g)} = 2\text{H}_2\text{O}_{(g)}$, K_1 (2) $\text{H}_{2(g)} + 1/2\text{O}_{2(g)} = \text{H}_2\text{O}_{(g)}$, K_2

(3) $2\text{H}_2\text{O}_{(g)} = 2\text{H}_{2(g)} + \text{O}_{2(g)}$, K_3

同一温度, 上述各反应平衡常数之间的关系是

A. $K_1 = K_2 = K_3$;

B. $K_1^2 = K_2 = 1/K_3$;

C. $K_1 = K_2^2 = 1/K_3$;

D. $K_1 = 1/K_2 = K_3$

4. 任何温度下均非自发的过程是

A. $\Delta H > 0, \Delta S < 0$;

B. $\Delta H > 0, \Delta S > 0$;

C. $\Delta H < 0, \Delta S < 0$;

D. $\Delta H < 0, \Delta S > 0$

5. 根据“酸碱质子理论”，不属于“共轭酸碱对”的是
- A. H_3O^+ , OH^- ; B. HAc , H_2Ac^+ ;
C. NH_3 , NH_4^+ ; D. H_2PO_4^- , HPO_4^{2-}
6. 298K, 某一元弱酸 HA $0.10 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 溶液的电离度 $\alpha=1.33\%$, 则该酸的电离常数等于
- A. 1.52×10^{-3} ; B. 1.52×10^{-4} ; C. 1.77×10^{-5} ; D. 1.77×10^{-6}
7. 欲配制 $\text{pH} = 3.47$ 的缓冲溶液, 应选取下列哪一种酸及其钠盐(共轭碱)
- A. H_2PO_4^- , $K_{a1} = 7.5\times 10^{-3}$; B. $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, $K_{a1} = 5.9\times 10^{-2}$;
C. HAc , $K_a = 1.8\times 10^{-5}$; D. HF , $K_a = 3.53\times 10^{-4}$
8. $\text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})}$ 在 298K 的 $K_{a1} = 5.7\times 10^{-8}$, $K_{a2} = 1.2\times 10^{-15}$. 该温度下饱和 $\text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})}$ 中 $[\text{S}^{2-}]^*$ 约等于
- A. 0.20; B. 0.050; C. 5.7×10^{-8} ; D. 1.2×10^{-15}
9. 根据“酸碱质子理论”，都属于“两性电解质”的是
- A. HAc , H_2PO_4^- , H_2O ; B. OH^- , HS^- , CO_3^{2-} ;
C. H_2O , H_3O^+ , HCO_3^- ; D. F^- , HF , HPO_4^{2-}
10. 某反应的速率常数 k 的量纲是 s^{-1} , 该反应属于
- A. 零级反应; B. 一级反应; C. 二级反应; D. 三级反应
11. 已知: $\text{C}_{(\text{石墨})} + \text{O}_{2(\text{g})} = \text{CO}_{2(\text{g})}$, $\Delta H^\ominus = -393.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,
 $\text{CO}_{(\text{g})} + 1/2 \text{O}_{2(\text{g})} = \text{CO}_{2(\text{g})}$, $\Delta H^\ominus = -283.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$;
则反应 $\text{C}_{(\text{石墨})} + 1/2 \text{O}_{2(\text{g})} = \text{CO}_{(\text{g})}$ 的 $\Delta H^\ominus =$
- A. $-676.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; B. $+676.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$;
C. $-110.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; D. $+110.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
12. 已知键焓 $B.E. (\text{H-H}) = 436 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $B.E. (\text{Cl-Cl}) = 243 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,
 $B.E. (\text{H-Cl}) = 431 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. 则反应 $\text{H}_{2(\text{g})} + \text{Cl}_{2(\text{g})} = 2\text{HCl}_{(\text{g})}$ 的 $\Delta H =$
- A. $+248 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; B. $+183 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$;
C. $-248 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; D. $-183 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

13. $\text{CaCO}_3(\text{s}) = \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$, $\Delta H_{298}^\ominus = 178.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta S_{298}^\ominus = 160.4 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. 该反应在标准态下可自发进行的温度 T
- A. $= 1112 \text{ K}$; B. $< 1112 \text{ K}$; C. $= 298 \text{ K}$; D. $> 1112 \text{ K}$
14. $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) = 2\text{NH}_3(\text{g})$. 在同一温度下, 提高体系总压力, 平衡将
- A. 向正反应方向移动, 且 K^\ominus 不变;
 B. 向逆反应方向移动, 且 K^\ominus 不变;
 C. 向正反应方向移动, 且 K^\ominus 变大;
 D. 不移动, 但 N_2 转化率升高.
15. 298K, HAc 的 $K_\text{a} = 1.8 \times 10^{-5}$. 则 Ac^- 的 $K_\text{b} =$
- A. 1.8×10^{-19} ; B. 5.6×10^{-10} ;
 C. 1.8×10^{-14} ; D. 1.0×10^{-14}
16. 键长顺序正确的是
- A. $\text{O}_2^+ < \text{O}_2 < \text{O}_2^- < \text{O}_2^{2-}$; B. $\text{O}_2^{2-} < \text{O}_2^- < \text{O}_2^+ < \text{O}_2$;
 C. $\text{O}_2 < \text{O}_2^+ < \text{O}_2^- < \text{O}_2^{2-}$; D. $\text{O}_2^+ < \text{O}_2^- < \text{O}_2^{2-} < \text{O}_2$
17. 下列化合物分子中, 键角最小的是
- A. OF_2 ; B. Cl_2O ; C. ClO_2 ; D. XeF_2
18. 下列配离子中, 分裂能 Δ_o 最大的是
- A. $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$; B. $[\text{FeF}_6]^{4-}$; C. $[\text{Os}(\text{CN})_6]^{4-}$; D. $[\text{Ru}(\text{CN})_6]^{4-}$
19. $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 的磁矩约为
- A. 3.9 B.M.; B. 4.9 B.M.; C. 0 B.M.; D. 5.9 B.M.
20. 标准电极电位 a. $\phi^\ominus(\text{Ag}^+/\text{Ag})$; b. $\phi^\ominus(\text{AgCl}/\text{Ag})$; c. $\phi^\ominus[\text{Ag}(\text{CN})_2^-/\text{Ag}]$;
 标准电极电位值大小正确关系是
- A. $a < b < c$; B. $a < b > c$;
 C. $a > b < c$; D. $a > b > c$

(二) 填空题: 请标明 (二) () 题次, 并把答案写在答卷纸上。 (共 20 分)

1. 298 K, $\text{H}_2\text{O(g)} = \text{H}_2\text{O(l)}$, ΔS^\ominus (1) 0, ΔH^\ominus (2) 0, ΔG^\ominus (3) 0。
标态下, 反应自发向 (4) 方向进行。
2. 713 K, $\text{H}_2\text{(g)} + \text{I}_2\text{(g)} = 2\text{HI(g)}$, $K^\ominus = 50.3$ 。当 $\text{H}_2\text{(g)}$ 、 $\text{I}_2\text{(g)}$ 、 HI(g) 的浓度各为 $1.0 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 时, 反应自发向 (5) 方向进行。
3. 373 K, $\text{N}_2\text{O}_4\text{(g)} = 2\text{NO}_2\text{(g)}$, $K_c = 0.36 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, 则 $K_p =$ (6) kPa,
而 $K^\ominus =$ (7), $\Delta_r G^\ominus =$ (8)。
4. $\text{Cu}^{2+} + 4\text{NH}_3 = [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 。按 Lewis 酸碱电子理论, Cu^{2+} 被称为 (9), NH_3 被称为 (10), 而 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 属于 (11)。
5. 298 K, $K_{sp}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 9.0 \times 10^{-12}$, 其溶解度 $S =$ (12) $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 。
6. $\text{N}_2\text{(g)} + 3\text{H}_2\text{(g)} = 2\text{NH}_3\text{(g)}$ 。根据 IUPAC 建议的定义, 以 $\text{N}_2\text{(g)}$ 、 $\text{H}_2\text{(g)}$ 、 $\text{NH}_3\text{(g)}$ 浓度变化分别表示反应的瞬时速率为 $v_{\text{N}_2} =$ (13), $v_{\text{H}_2} =$ (14) 和 $v_{\text{NH}_3} =$ (15), 它们的相互关系为 (16)。
7. 第 6 题反应, $T_1 = 298 \text{ K}$, $T_2 = 598 \text{ K}$, 且 $K_1 > K_2$ 。则该反应的 $\Delta_r H^\ominus$ (17)。
8. 根据基元反应速率的碰撞理论, 反应速率由 (18)、(19) 和 (20) 3 个因素决定。

(三) 完成下列反应的化学方程式或离子方程式:

(共 20 分)

1. 碘量法以标准硫代硫酸钠溶液测定 I_2 。
2. 以 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 鉴定 H_2O_2 的反应 (以戊醇萃取)。
3. (1) 在 NaOH 介质中, 以 Cl_2 和 Bi(III) 制备 NaBiO_3 的反应;
(2) 以足量 H_2SO_4 酸化上述溶液并加热发生的反应。
4. 以过二硫酸钾溶液鉴定 Mn^{2+} 的反应 (Ag^+ 催化、加热)。
5. 以足量 H_2O_2 除去含氰废水中 CN^- 的反应。

6. $\text{HgCl}_2(\text{aq})$ 与 $\text{SnCl}_2(\text{aq})$ 反应:

(1) $\text{SnCl}_2(\text{aq})$ 适量;

(2) $\text{SnCl}_2(\text{aq})$ 过量。

7. 以 KI 溶液测定含铜样品中 Cu^{2+} 含量。

(四) 问答题

(共 30 分)

1. 已知 OCl_2 分子中, $\angle \text{ClOCl} = 111^\circ$, $\text{Cl}-\text{O}$ 键长为 170 pm; 而在 ClO_2 分子中, $\angle \text{OClO} = 116.5^\circ$, $\text{Cl}-\text{O}$ 键长为 149 pm。已知单键 $\text{Cl}-\text{O}$ 键长为 169 pm。试用有关的分子结构理论解释 OCl_2 分子和 ClO_2 分子的键角、键长。(20 分)

2. 根据 VSEPR 模型, 判断下列分子的几何构型及其中中心原子的价电子构型: XeF_2 , XeF_4 , XeF_6 , XeO_4 , XeOF_4 。(10 分)

(五) 计算题

(20 分)

在水溶液中, Co^{3+} 是强氧化剂, $\phi^\ominus(\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}) = 1.84 \text{ V}$, Co^{3+} 能氧化水; 但在氨水溶液中, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 极易被空气氧化为 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 。

(1) 计算 $\phi^\ominus[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}/[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, 解释以上事实 (已知: $K_{\text{稳}}[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} = 1.4 \times 10^{35}$, $K_{\text{稳}}[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+} = 2.4 \times 10^4$);

(2) 计算 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 和 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 的 CFSE, 根据有关配合物的晶体场理论说明以上事实。

(参考数据: $\phi^\ominus(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1.23 \text{ V}$, $\phi^\ominus(\text{O}_2/\text{OH}^-) = 0.401 \text{ V}$)

二. 无机化学实验部分:

(共 40 分)

(一) 选择与填空题

(共 5 分)

- 活泼金属如 Na、K、Mg、Al 等引起的着火, 正确的灭火方法是 (1)
A. 用水浇灭 B. 用泡沫灭火器 C. 用砂土灭火 D. 用二氧化碳灭火器
- 下列仪器中, 能直接用火加热的是 (2)
A. 烧杯 B. 锥形瓶 C. 研钵 D. 蒸发皿
- 使用煤气灯时, 产生“临空火焰”的条件是 (3)。有时, 由于某种原因煤气量突然减少, 会产生侵入火焰, 这种现象称为 (4)。
- 在我国, 根据化学试剂中杂质含量的多少, 通常把试剂分成 4 种规格。化学纯试剂常用 (5) 色标签。

(二) 溶液的配制

(10 分)

欲配制浓度为 0.2000 mol/L 的 NaCl (摩尔质量为 58.5 g/mol) 溶液 100 mL。请详细说明其配制过程, 并指出所用仪器。

(三) 基本操作题

(5 分)

要求: 将预先已称好的 10.0 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 晶体重结晶。请详细说明操作过程。

(四) 实验设计题

(20 分)

已知溶解度数据 (克/100 克水):

温度 / $^{\circ}\text{C}$	0	10	20	30	40	60	80	90	100
硫酸钠					48.2	45.2	43.3	42.7	42.5
十水硫酸钠*	4.7	9.1	20.4	41.0 (32.4 $^{\circ}\text{C}$)					

(*注: 溶解度数据以 100 g 水中溶解 Na_2SO_4 的克数计)

以 25 g 铬盐废渣[废渣的质量百分组成为: Na_2SO_4 98.4%, $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (摩尔质量为 262 g/mol) 1%, CaCl_2 、 MgCl_2 和 FeCl_3 分别为 0.2%]和七水硫酸亚铁 (FeSO_4 的摩尔质量为 152 g/mol) 为主要原料, 制备无水硫酸钠。请设计出提取无水硫酸钠的最佳方案。要求如下:

(1) 通过计算说明水与七水硫酸亚铁的用量。 (4 分)

(2) 说明实验原理, 并写出主要反应。 (4 分)

(3) 写出实验步骤。 (9 分)

(4) 纯化后的产品要进行 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 、 Cr^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Cl^- 等离子鉴定, 请分别指出其鉴定方法。 (3 分)