

477

中山大学

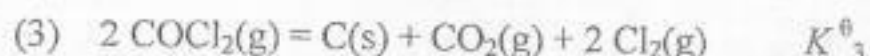
2006 年攻读硕士学位研究生入学考试试题

考试科目: 无机化学专 业: 无机化学、化学生物学、材料物理与化学研究方向: 以上专业选考无机化学 (477) 的考生

(考生注意: 全部答案必须写在答卷纸(封)上, 写在试题上无效。答案前面要注明题号, 例如: “一、(一) 1.”, 不用抄题。)

一、无机化学理论部分: (共 100 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. 已知下列反应 (1) 和 (2) 在 1123 K 的标准平衡常数 K_1^θ 和 K_2^θ ,

则反应 (3) 的标准平衡常数表达式是

A. $K_3^\theta = K_1^\theta K_2^\theta$;

B. $K_3^\theta = K_1^\theta / K_2^\theta$;

C. $K_3^\theta = K_1^\theta (K_2^\theta)^2$;

D. $K_3^\theta = 1 / [K_1^\theta (K_2^\theta)^2]$

2. 合成氨反应 $\text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) = 2 \text{NH}_3(\text{g})$ 在某温度下, 经 2.0 min 后 $\text{NH}_3(\text{g})$ 浓度增加了 $0.60 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 用 $\text{H}_2(\text{g})$ 浓度变化来表达该反应在此时间内的平均速率是:

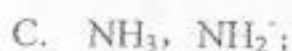
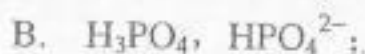
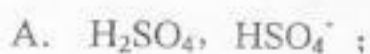
A. $0.15 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{min}^{-1}$;

B. $0.30 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{min}^{-1}$;

C. $0.60 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{min}^{-1}$;

D. $0.90 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{min}^{-1}$

3. 按照“酸碱质子理论”, 下列分子、离子中, 不属于“共轭酸碱对”的是:



4. 在多电子原子中, 各电子运动状态用下列量子数 n, l, m, m_s 描述, 其中能量最高的电子是

- A. $3, 2, 0, -1/2$; B. $3, 1, -1, 1/2$;
C. $2, 1, -1, 1/2$; D. $3, 0, 0, -1/2$

5. 以下元素原子半径变化规律是:

- A. $B < Be < Mg < Na$; B. $Be < B < Mg < Na$;
C. $Be < B < Na < Mg$; D. $B < Be < Na < Mg$

6. PCl_3 分子中, 键角 $\angle ClPCl$

- A. $=120^\circ$; B. $=109^\circ28'$; C. $=180^\circ$; D. $<109^\circ28'$

7. 下列分子、离子中, 键角最小的是

- A. PCl_4^+ ; B. BF_3 ; C. NH_3 ; D. $HgCl_2$

8. 下列各组分子均具有顺磁性的是

- A. NO, CO ; B. NO_2, CO ; C. NO_2, SO_2 ; D. NO, NO_2

9. 下列分子中, 偶极矩不为 0 的是

- A. $BeCl_2$; B. NF_3 ; C. BCl_3 ; D. C_6H_6

10. 石英和金刚石相似之处在于:

- A. 都具有非极性共价键; B. 中心原子均作 sp^2 杂化;
C. 都是以共价键结合的原子晶体; D. 都具有 SiO_4 四面体

11. 对于 $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$, 适当的描述是

- A. sp^3d^2 杂化, 顺磁性; B. d^2sp^3 杂化, 顺磁性;
C. d^2sp^3 杂化, 逆磁性; D. sp^3d^2 杂化, 逆磁性

12. 具有下列原子基态电子构型的元素中, 第一电离能最小的是

- A. ns^2np^4 ; B. ns^2np^3 ; C. ns^2np^5 ; D. ns^2np^6

13. 下列元素中, 按电负性排列, 顺序正确的是

- A. $F > N > O$; B. $Cl > S > P$; C. $F > Cl > O$; D. $Cl > N > O$;

14. 下列元素的电子亲和能按大小排列, 顺序正确的是

- A. $F > Cl > O$; B. $F > Cl > Br$; C. $F < Cl > Br$; D. $F < Cl < Br$;

15. 在 $\text{ClCH}=\text{CHCl}$ 分子中, C-Cl 采用的成键轨道是

A. sp^2-s ; B. sp^2-p ; C. sp^3-s ; D. $sp-s$

16. 按照“酸碱质子理论”, 下列分子、离子中, 既是质子酸、又是质子碱的是:

A. NH_4^+ ; B. PO_4^{3-} ; C. NH_2^- ; D. NH_3

17. 已知 $K_b(\text{NH}_3) = 1.8 \times 10^{-5}$. 则其共轭酸的 K_a 值为

A. 1.8×10^{-9} ; B. 1.8×10^{-10} ; C. 5.6×10^{-10} ; D. 5.6×10^{-5}

18. 下列配离子中, 无色的是

A. $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$; B. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$;

C. $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$; D. $[\text{CuCl}_4]^{2-}$

19. 下列配离子中, 晶体场分裂能最大的是

A. $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$; B. $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$;

C. $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$; D. $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$

20. 下列配合物中, 除了几何异构体外, 还存在旋光异构体的是

A. $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$; B. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$;

C. $[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{ClBrPy}]$; D. $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$

(二) 填空题: 带下划线的编号表示需要回答问题的位置, 例如: (1)、(15) 等。请标明题次, 例如: 一、(二) (1), (2)……(20), 并把答案写在答卷纸上。不用抄题。

(共 20 分)

1. 下列物质标准摩尔熵 S_m^θ 由大到小正确的顺序是 (1)。

(a) $\text{K}(\text{s})$; (b) $\text{Na}(\text{s})$; (c) $\text{Br}_2(\text{l})$; (d) $\text{Br}_2(\text{g})$; (e) $\text{KCl}(\text{s})$

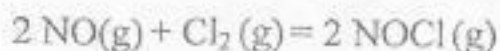
2. $\text{CH}_4(\text{g}) + 4 \text{CuO}(\text{s}) = \text{CO}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + 4 \text{Cu}(\text{s})$

298 K 该反应的 $\Delta H^\theta = -173.09 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta S^\theta = 366.89 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, 则在 500 K, 该反应的 $\Delta G^\theta =$ (2), 反应自发向 (3) 方向进行。

3. $\text{NH}_3(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) = \text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$

该反应 298.15 K 的 $\Delta G^\theta = 27.04 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 则反应的 $K^\theta =$ (4)。

4. 在一定温度范围内, 下列反应符合质量作用定律:



该反应的速率方程是 (5), 反应级数为 (6), 如把反应容器的体积增加 1 倍, 则反应速率减小到原来的 (7)。

5. 反应 $2\text{NOCl}(\text{g}) = 2\text{NO}(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$ 的活化能为 $101\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 在 300 K 的速率常数 $k = 2.80 \times 10^{-5}\text{ dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$, 则该反应在 400 K 的速率常数 $k =$ (8)。

6. 向 20.00 cm^3 、 $0.100\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 的 NH_3 水溶液中加入 $0.100\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 的 HCl 溶液 10.00 cm^3 后, 溶液的 $\text{pH} =$ (9)。

7. 已知 298 K , Ag_2CrO_4 的 $K_{\text{sp}} = 1.1 \times 10^{-12}$, 则它的溶解度 $s =$ (10)。

8. 一原电池符号为: $(-)\text{Pt}, \text{Cl}_2(\text{p}^0) | \text{Cl}^-(1.0\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}) || \text{MnO}_4^-(1.0\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}), \text{Mn}^{2+}(1.0\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}), \text{H}^+(1.0\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}) | \text{Pt}(+)$, 该电池的放电总反应式为 (11), 标准电动势 $E^\theta =$ (12), 放电总反应平衡常数 $K^\theta =$ (13)。

9. 已知 298 K , $\phi^\theta(\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}) = 1.84\text{ V}$, $K_{\text{a}}[\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}] = 3.2 \times 10^{34}$, $K_{\text{a}}[\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}] = 1.3 \times 10^5$, 则 $\phi^\theta[\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}/\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}] =$ (14)。

10. 已知 298 K , $K_{\text{a}}[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}] = 2.89 \times 10^{13}$, $K_{\text{sp}}(\text{AgBr}) = 5.0 \times 10^{-13}$, 则 $\text{AgBr}(\text{s})$ 在 $2.0\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{ Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ 溶液中的溶解度 $s =$ (15)。

11. 按 Slater 规则, ^{26}Fe 原子基态下, 电子在 $3d$ 轨道的能量 $E_{3d} =$ (16), 而在 $4s$ 轨道的能量 $E_{4s} =$ (17)。

12. $\text{O}_2(\text{g})$ 的分子轨道电子排布式为 (18)。

13. IBrCl_3 中, I 采用 (19) 杂化轨道成键, 分子几何构型为 (20)。

(三) 完成下列化学反应的离子方程式: (共 10 分)

1. BaCl_2 溶液中含少量的 Fe^{3+} , 通过加 BaCO_3 固体除去;

2. 漂白粉在潮湿空气中失效所发生的化学反应;

3. 单质磷在热碱液中发生的化学反应;

4. 碱性条件下, 尿素和次氯酸钠在一定条件下反应制备联氨;

5. 气态废弃物中的硫化氢可用下法转化为可利用的硫: 配制一份电解质溶液, 主要成分为: $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ($200\text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$) 和 KHCO_3 ($60\text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$); 通电电解, 控制电解池的电流密度和槽电压, 通入 H_2S 气体。写出相应的化学反应方程式。

(四) 综合题 (共 30 分)

1. (共 4 分)

试根据原子结构理论预测:

- (1) 第八周期将包括多少种元素?
- (2) 核外出现第一个 $5g$ 电子的元素, 其原子序数是多少?
- (3) 第 114 号元素属于第几周期? 第几族?

2. (共 6 分)

对于配合物 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 和 $\text{HCo}(\text{CO})_4$, 回答下列问题:

- (1) 写出 Fe 、 Co 的氧化数;
- (2) 分别指出配合物的空间构型;
- (3) 说明配合物的成键情况;
- (4) 指出并解释该类配合物红外吸收光谱中 CO 的伸缩振动频率比自由 CO 的振动频率有什么不同。

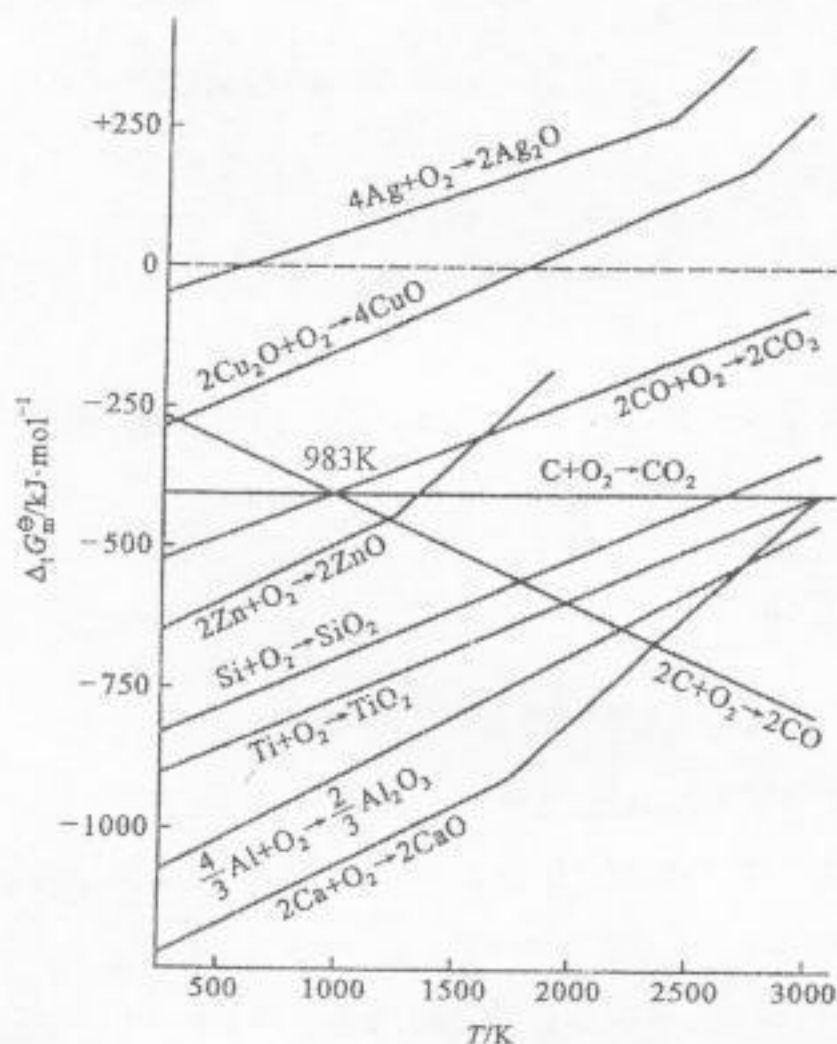
3. (10 分)

尖晶石是一种氧化物 M_3O_4 , 它的氧原子接近于按密堆积排列, 三个金属离子占据一个四面体和两个八面体空隙的位置, 分子式可以写成 $\text{A}[\text{BC}]\text{O}_4$, 式中把处于八面体空隙位置那些离子放在括号内, 另外八面体的空隙位置被 +3 价离子占据的尖晶石称为常式尖晶石, 八面体的空隙中有一个被 +2 价离子占据的, 称为反式尖晶石。对 Mn_2FeO_4 , 只考虑金属离子的 +2、+3 价态的所有置换方式, 回答下列问题:

- (1) 考虑金属离子的 +2、+3 价态, 写出常式尖晶石的所有分子式 (标明各个原子的价态)。
- (2) 分别计算不同结构常式尖晶石的晶体场稳定化能。
- (3) 考虑金属离子的 +2、+3 价态, 写出反式尖晶石的所有分子式 (标明各个原子的价态)。
- (4) 分别计算不同结构反式尖晶石的晶体场稳定化能。
- (5) 通过晶体场稳定化能判断 Mn_2FeO_4 属于哪一种结构。

4. (10 分)

在无机化学中, 通常认为在一定的温度范围、无相变条件下, 反应的 ΔH^\ominus 和 ΔS^\ominus 可看为一个常数, 于是 $\Delta G^\ominus = \Delta H^\ominus - T\Delta S^\ominus$, 就是一个直线方程。1944 年 Ellingham 首先将氧化物的标准生成自由能对温度 ($\Delta G^\ominus/T$) 作图, 这种图称为自由能-温度图(见附图)。请参考附图回答以下问题:

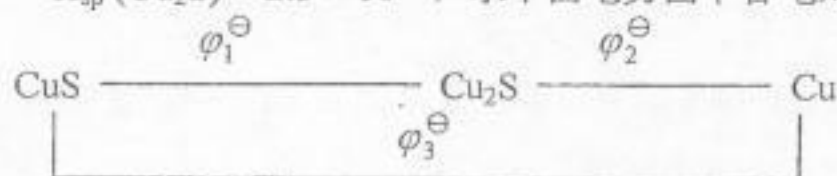


- (1) 附图中的线称为某某的氧化线, 以 Al_2O_3 为例说明氧化线表示的含义。
- (2) 图中有些线出现了拐点, 这是为什么?
- (3) 由图可见 CO 线有负的斜率且斜率负值较大, 说明为什么 CO 线的斜率为负? 负斜率有何意义?
- (4) 写出上图中出现的常见氧化物在 1000 K 时的稳定性次序;
- (5) 估计用 C 还原 Al_2O_3 和 SiO_2 以制取相应单质的反应温度;
- (6) 评价 C 和 CO 的还原能力的相对强弱。

(五) 计算题 (20 分)

1. 已知: $\varphi^{\ominus}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0.159 \text{ V}$, $\varphi^{\ominus}(\text{Cu}^{+}/\text{Cu}) = 0.52 \text{ V}$, $K_{\text{sp}}(\text{CuS}) = 6.3 \times 10^{-36}$

$K_{\text{sp}}(\text{Cu}_2\text{S}) = 2.5 \times 10^{-48}$, 求下面电势图中各电对的标准电极电势。(10 分)



2. (10 分)

已知: $\varphi^{\ominus}(\text{Ag}^{+}/\text{Ag}) = 0.7991 \text{ V}$, $\varphi^{\ominus}(\text{AgBr}/\text{Ag}) = 0.071 \text{ V}$, $\varphi^{\ominus}(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0.763 \text{ V}$,

$\varphi^{\ominus}(\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}/\text{Ag}) = 0.010 \text{ V}$

求: (1) 将 $50 \text{ cm}^3 0.15 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ AgNO}_3$ 与 $100 \text{ cm}^3 0.30 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 混合, 混合液中 Ag^{+} 浓度;

(2) 确定 0.0010 mol AgBr 能否溶于 $100 \text{ cm}^3 0.025 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液中(生成 Br^{-} 和 $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$);

二、无机化学实验部分: (共 50 分)

(一) 选择与填空题 (1~4 每空 1 分, 5~7 每空 2 分, 共 10 分)

- 淀粉-碘化钾试纸可以用来定性检验 (1) 气体, 其原理是 (2)。
- 进行试管反应实验时, “滴加”操作与“加入”操作不同。“滴加”操作是指 (3); “加入”操作是指 (4)。
- 从溶液中析出晶体的大小除与物质本性有关外, 还与结晶条件有关。以下哪些条件有利于析出较小的晶体? (5)
A 快速冷却; B 溶质的溶解度较大;
C 溶液的过饱和度较大; D 搅拌溶液; E 摩擦容器内壁。
- 用 TiCl_4 液体配制 TiOSO_4 溶液的方法是 (6); 用 $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ 晶体制备 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 沉淀的方法是 (7)。

(二) 基本操作题 (10 分)

请详细说明用 2 mol/L NaOH 溶液将 $15 \text{ mL } 0.1 \text{ mol/L Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液沉淀完全的操作过程。

(三) 实验数据处理题 (10 分)

在“磺基水杨酸铜配合物组成与稳定常数的测定”实验中, 某同学测得的数据如下表(磺基水杨酸 H_3L 和硝酸铜的浓度均为 0.05 mol/L)。

编号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
H_3L 体积 $/\text{cm}^3$	0.00	2.0	4.0	6.0	8.0	10	12	14	16	18	20	22	24
硝酸铜体积 $/\text{cm}^3$	24	22	20	18	16	14	12	10	8.0	6.0	4.0	2.0	0.00
混合液吸光度 平均值	0.002	0.101	0.215	0.317	0.375	0.421	0.438	0.412	0.361	0.296	0.219	0.105	0.001

请用给出的表格纸作出吸光度-组成图, 并求出配合物 CuL_n 的组成和表观稳定常数。

(四) 实验设计题 (20 分)

已知 298K 下: $K_{sp}\text{Zn}(\text{OH})_2=6.86\times 10^{-17}$; $K_{sp}\text{Fe}(\text{OH})_2=4.87\times 10^{-17}$;

$$K_{sp}\text{Fe}(\text{OH})_3=2.64\times 10^{-39}.$$

锌焙砂是由锌精矿焙烧而成的, 其中除含约 $65\%(m)$ 的 ZnO 外还含有铁、铜、镉、砷、锑和镍等杂质。现要求以 10.0 g 锌焙砂为主要原料制备 $\text{ZnSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 并定性检验产品的质量。其余可供选择的试剂有: $3 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$, 0.1 mol/L KMnO_4 , $2 \text{ mol/L NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$, 2 mol/L HCl , 饱和 H_2S 溶液, $20\%(m) \text{ KSCN}$, $3\%(m) \text{ H}_2\text{O}_2$, $1\%(m)$ 丁二酮肟, 锌粉, ZnO , $\text{NaBiO}_3(s)$ 。(提示: 在微酸性条件下, 用 KMnO_4 将 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} , 其中 As^{3+} 和 Sb^{3+} 随 Fe^{3+} 的水解而被除去。)

请回答下列问题:

- (1) 请计算用 $3 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ 浸取 10 g 锌焙砂时 H_2SO_4 的用量。(2 分)
- (2) 用上述硫酸浸取锌焙砂后, 如果溶液中含 $\text{Zn}^{2+} 140 \text{ g/L}$, 请计算 Zn^{2+} 开始沉淀时的 pH ? 并拟定本实验除 Fe^{3+} 时最合适的 pH 值?(2 分)
- (3) 用 KMnO_4 将 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} 时, 在酸性和微酸性条件下, 反应产物是否一样? 请写出相应的反应式。(2 分)
- (4) 写出实验步骤。(10 分)
- (5) 纯化后的产品要进行 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cd^{2+} 等离子鉴定, 请分别指出其鉴定方法。(4 分)