

南京大学 2003 年攻读硕士学位研究生入学考试试题 (三小时)

考试科目名称及代码 334 无机化学和分析化学 (含结构化学)

适用专业: 无机、有机、分析、物化、高分子化学与物理

注意:

1. 所有答案必须写在“南京大学研究生入学考试答题纸”上, 写在试卷和其他纸上无效;

2. 本科目允许/ ~~不准~~ 使用无字典存储和编程功能的计算器。

一 (20 分) 选择题

1: 硅能溶解在下列那些酸中

- (a) 稀盐酸 (b) 氢氟酸 (c) 硝酸 (d) 氢氟酸和硝酸

2: 下列物质中属一元酸的是

- (a) H_3PO_4 (b) H_3PO_3 (c) H_3PO_2 (d) H_3BO_3

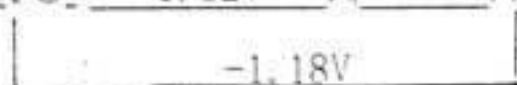
3: 下列物质中既能放出氧气又能吸收 CO_2 气体的是

- (a) KClO_3 (b) H_2O_2 (c) N_2O (d) KO_2

4: 已知 $K_{\text{sp}}(\text{AgSCN}) = 1.1 \times 10^{-12}$, $K_{\text{sp}}(\text{AgI}) = 1.5 \times 10^{-16}$, $K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 1.0 \times 10^{-11}$, 判断上述难溶盐与其金属组成的各电对的 E° 高低顺序是

- (a) $\text{Ag}_2\text{CrO}_4, \text{AgSCN}, \text{AgI}$ (b) $\text{AgI}, \text{AgSCN}, \text{Ag}_2\text{CrO}_4$
(c) $\text{AgSCN}, \text{Ag}_2\text{CrO}_4, \text{AgI}$ (d) $\text{AgSCN}, \text{AgI}, \text{Ag}_2\text{CrO}_4$

5: 根据电势图 $\text{H}_2\text{PO}_2^- \xrightarrow{-1.82\text{V}} \text{P}_4 \xrightarrow{\quad} \text{PH}_3$, $E^\circ(\text{P}_4/\text{PH}_3)$ 值是



- (a) -0.9V (b) -0.97V (c) 1.07V (d) -0.89V

6: 维生素 B_{12} 中含有哪种金属离子

- (a) Zn^{2+} (b) Mg^{2+} (c) Fe^{2+} (d) Co^{3+}

7: 根据软硬酸碱概念, 下列物质属于软酸的是

- (a) H^+ (b) Ag^+ (c) NH_3 (d) AsH_3

8: 根据酸碱的溶剂理论, 在液态 SO_2 体系中的碱是

- (a) SOCl_2 (b) Na_2SO_3 (c) Na_2SO_4 (d) PCl_5

9: 下列离子或化合物中, 具有顺磁性的是

- (a) $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ (b) CoCl_4^{2-} (c) $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ (d) $\text{Fe}(\text{CO})_5$

10: 下列配合物中, 磁矩最小的是

- (a) $\text{Fe}(\text{CN})_6^{2-}$ (b) $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ (c) $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ (d) $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$

二 (30 分) 填空题

1: (2 分) 用 HCl 标准溶液滴定 NH_3 , 分别以甲基橙和酚酞作指示剂, 耗用的 HCl 体积分别以 $V_{\text{甲}}$ 与 $V_{\text{酚}}$ 表示, 则 $V_{\text{甲}}$ 与 $V_{\text{酚}}$ 的关系是 _____; 若是用 NaOH 标准溶液滴定 HCl 时, 则是 _____。(用 “>” “<” 或 “≈” 来表示)

2: (2 分) 用 NaOH 标准溶液滴定一元弱酸时, 若弱酸和 NaOH 的浓度都比原来增大十倍, 则滴定曲线中, 化学计量点前 0.1% 的 pH 值 _____; 化学计量点后 0.1% 的 pH 值 _____。(用 “增大” “不变” 或 “减小” 表示)

3: (2 分) 根据酸碱质子理论, NH_4^+ 的共轭碱是 _____; $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ 的共轭碱是 _____。

4: (4 分) 磷酸的 $\text{p}K_{\text{a}1} \sim \text{p}K_{\text{a}3}$ 分别为 2.12、7.20、12.3, 今用磷酸和 NaOH 来配制 $\text{pH}=7.20$ 的缓冲溶液时, 磷酸和 NaOH 的物质的量之比是 _____。

5: (4 分) 酒石酸的 $\text{p}K_{\text{a}1}=3.0$, $\text{p}K_{\text{a}2}=4.4$ 。在酒石酸溶液中, 当 $[\text{HA}^-]$ 达最大值时的 $\text{pH}=\underline{\hspace{2cm}}$, 当 $[\text{H}_2\text{A}]=[\text{A}^{2-}]$ 时的 $\text{pH}=\underline{\hspace{2cm}}$ 。

6: (4 分) 某溶液含有 M 和 N 离子, 且 $K_{\text{MY}} \gg K_{\text{NY}}$ 。 $\lg K'_{\text{MY}}$ 先随溶液 pH 增加而增大, 这是由于 _____, 然后当 pH 值增加时, $\lg K'_{\text{MY}}$ 保持在某一定 (N 在此条件下不水解); 这是因为 _____。

7: (2 分) 铬黑 T (EBT) 是有机弱酸, 其 $\text{p}K_{\text{a}2}=6.3$, $\text{p}K_{\text{a}3}=11.6$, Mg^{2+} -EB 的 $\lg K_{\text{a}}=7.0$ 。在 $\text{pH}=10$ 时, $\lg K'(\text{Mg-EBT})$ 的值是 _____。

南京大学 2003 年攻读硕士学位研究生入学考试试题 (三小时)

考试科目名称及代码 334 无机化学和分析化学 (含结构化学)

适用专业: 无机、有机、分析、物理化学、高分子化学与物理

注意:

1. 所有答案必须写在“南京大学研究生入学考试答题纸”上, 写在试卷和其他纸上无效;

2. 本科目允许/ ~~不准~~ 使用无字典存储和编程功能的计算器。

8: (4 分) 重量分析法中, 一般同离子效应将使沉淀溶解度_____; 非构离子的盐效应将使沉淀溶解度_____; 沉淀阴离子的酸效应将使沉淀溶解度_____; 沉淀阳离子的配位效应将使沉淀溶解度_____。

9: (2 分) 在碘量法中, 配制 I_2 溶液时, 加入 KI 的作用是_____。

10: (4 分) 向 20.00mL 的 0.1000mol/L 的 Ce^{4+} 溶液分别加入 15.00mL 及 25.00mL 的 0.1000mol/L 的 Fe^{2+} 溶液, 平衡时, 体系的电位分别为_____和_____。

三 (15 分) 画出下列离子或分子的结构简式



四 (15 分) 用化学反应式说明下列各步骤实验现象

- (1) $FeCl_3$ 溶液中通 H_2S , 有乳白色沉淀析出;
- (2) 将上述溶液过滤, 在滤液中加入 $NaOH$ 溶液, 形成灰绿色沉淀并逐渐变成红棕色;
- (3) 将上述沉淀滤出后用酸溶解, 加入几滴 $KSCN$ 溶液, 溶液逐渐变成血红色;
- (4) 在(3)溶液中通 SO_2 血红色很快消失;
- (5) 在(4)溶液中加 H_2O_2 , 血红色又立即出现;
- (6) 在(5)溶液中加 KF , 血红色消失。

五 (10 分) 反磁性配离子 $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ (en 为乙二胺分子) 及 $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ 的溶液显橙黄色; 顺磁性配合物 $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_3\text{F}_3]$ 及 $[\text{CoF}_6]^{3-}$ 的溶液显蓝色。试定性解释上述颜色的差异。

六 (30 分) 计算题:

1: (20 分) 原电池:



已知: $E^\circ \text{Au}^{3+}/\text{Au} = 1.50 \text{ V}$

$E^\circ \text{Cu}^{2+}/\text{Cu} = 0.34 \text{ V}$

$E^\circ \text{AuCl}_4^-/\text{Au} = 1.00 \text{ V}$

(1) 写出两极反应和电池反应;

(2) 求原电池的电动势;

(3) 求电池反应的平衡常数;

(4) 求 AuCl_4^- 的 $K_{\text{稳}}$ 。

2: (10 分) 称取 1.250g 纯一元弱酸 HA, 溶于适量水后稀释至 50.00mL, 然后用 0.1000mol/L 的 NaOH 溶液进行电位滴定, 从滴定曲线查出滴定至化学计量点时, NaOH 溶液用量为 37.10mL。当滴入 7.42mL NaOH 溶液时, 测得 $\text{pH}=4.30$ 。计算(1): 一元弱酸的摩尔质量; (2): HA 的离解常数 K_a ; (3): 滴定至化学计量点时溶液的 pH 值。

大学 2003 年攻读硕士学位研究生入学考试试题 (三小时)

科目名称及代码 334 无机化学和分析化学 (含结构化学)

用 专 业: 无机、有机、分析、物理化学、高分子化学与物理

意:

1. 所有答案必须写在“南京大学研究生入学考试答题纸”上, 写在试卷和其他纸效;
2. 本科目允许/不允许使用无字典存储和编程功能的计算器。

七 (8 分) 已知类氢离子径向波函数为

$$R_{nl}(\rho) = -\sqrt{\left(\frac{2Z}{na_0}\right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3}} e^{-\rho/2} \rho^l L_{n+l}^{2l+1}(\rho),$$

其中, $\rho = \frac{2Z}{na_0} r$, $L_{n+l}^{2l+1}(\rho) = \sum_{k=0}^{n-l-1} (-1)^{k+1} \frac{\{(n+l)!\}^2}{(n-l-1-k)!(2l+1+k)!k!} \rho^k$

请推导:

- (1) R_{10} 和 R_{20} 的表达式
- (2) $\text{He}^+ 1s$ 电子距原子核的平均距离。
- (3) H 原子 $2s$ 电子径向几率密度的极大值的位置。

八 (8 分) 杂化轨道理论对于阐明分子的电子结构与几何构型的相互关系十分有效。请回答下列问题:

- (1) 苯分子、乙炔分子和甲烷分子中碳原子的杂化方式是什么? 杂化方式与键角的关系如何?
- (2) 石墨平面、纳米碳管中心的碳原子杂化方式如何?
- (3) 请分析碳球烯(Fullerene)分子中五元环对于形成球状结构的重要性。

九(8分)两个乙烯分子平行接近,请应用前线分子轨道理论分析为什么在加热的条件下不可能得到环丁烯分子。同样地,请分析 2,4-己二烯(如图)发生电环化反应的条件(加热或光照)与产物立体异构的关系。



十(6分)对于非线性分子,如果其电子态的轨道部分波函数为简并的,则该分子就会发生畸变,以消除简并,这就是 Jahn-Teller 效应。以 $[\text{TiCl}_6]^{3-}$ 为例,由于简并导致分子对称性从 O_h 畸变为 D_{4h} ,请通过简单的静电作用分析说明在从 O_h 结构畸变为 D_{4h} 结构的过程中,金属原子的五个 d 轨道的简并情况可能会如何改变?