

# 南京大学 2007 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 大学化学 852

适用专业 无机化学、分析化学、有机化学、物理化学

注意:

- 1、所有答案必须写在研究生入学考试答题纸上, 写在试卷和其他纸上无效;
- 2、本科目允许使用无字典储存和编程功能的计算器。

## 一、填空题 (40 分)

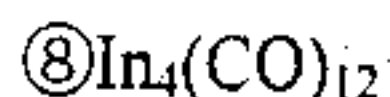
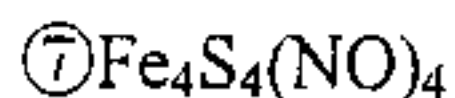
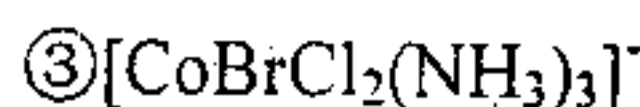
- 1、用  $0.20\text{mol/L NaOH}$  溶液滴定  $0.10\text{mol/L H}_2\text{SO}_4$  和  $0.10\text{mol/L H}_3\text{PO}_4$  的混合液时, 在滴定曲线上可以出现\_\_\_\_\_个突跃范围。
- 2、已知在  $1\text{mol/L HCl}$  介质中,  $E^\ominus(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.68\text{V}$ ,  $E^\ominus(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = 0.14\text{V}$ , 则以  $\text{Fe}^{3+}$  滴定  $\text{Sn}^{2+}$  至  $99.9\%$  时的平衡电势为\_\_\_\_\_; 计量点电势为\_\_\_\_\_; 滴定至  $100.1\%$  时的平衡电势为\_\_\_\_\_; 计量点前后电势改变不对称是由于\_\_\_\_\_。
- 3、在  $324^\circ\text{C}$  时  $\text{NH}_4\text{Cl}$  分解产生的压力为  $100\text{KPa}$ , 则  $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s}) \rightarrow \text{NH}_3(\text{g}) + \text{HCl}(\text{g})$  在此温度下的  $\Delta_r G^\ominus$  值为\_\_\_\_\_。
- 4、已知  $25^\circ\text{C}$  时,  $\Delta_f H^\ominus(\text{Br}_2, \text{g}) = 30.71\text{KJ/mol}$ ,  $\Delta_f G^\ominus(\text{Br}_2, \text{g}) = 3.14\text{KJ/mol}$ , 则  $\text{Br}_2(\text{l})$  的沸点为\_\_\_\_\_。
- 5、 $\text{NF}_3$  和  $\text{NH}_3$  中, 偶极矩较大的是\_\_\_\_\_, 理由是\_\_\_\_\_。
- 6、按照酸性最强至两性再至碱性最强的顺序排列下述氧化物:  
 $\text{Al}_2\text{O}_3, \text{B}_2\text{O}_3, \text{BaO}, \text{CO}_2, \text{Cl}_2\text{O}_7, \text{SO}_3$  \_\_\_\_\_。
- 7、电对  $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}/\text{Ni}(\text{s})$  的标准电极电势 (填大于、等于或小于) 电对  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}/\text{Ni}(\text{s})$  的标准电极电势, 原因是\_\_\_\_\_。
- 8、将过量  $\text{SiF}_4$  通入  $\text{NaOH}$  溶液中, 主要产物是\_\_\_\_\_和\_\_\_\_\_。
- 9、以  $\text{X}$  代表卤素,  
则  $\text{X}_2 + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{XO}^- + \text{X}^- + \text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{X}_2$  主要是指\_\_\_\_\_和\_\_\_\_\_。  
 $\text{KX}(\text{s}) + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{浓}) \rightarrow \text{KHSO}_4 + \text{HX}\uparrow$ ;  $\text{X}^-$  主要是指\_\_\_\_\_和\_\_\_\_\_。
- 10、周期表(主族元素)中具有对角线关系的元素是\_\_\_\_\_; \_\_\_\_\_; \_\_\_\_\_。

11、 $\text{Hg}^{2+}$ 与卤素离子( $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{I}^-$ )形成 $[\text{HgX}_4]^{2-}$ 配离子的稳定性由大到小的顺序为\_\_\_\_\_,  $\text{Au}^{3+}$ 与卤素离子形成 $[\text{AuX}_4]^-$ 稳定性由大到小的顺序为\_\_\_\_\_。

12、填写下表

	磁矩( $\mu_B$ )	杂化类型	空间构型	内轨型/外轨型	高自旋/低自旋
$[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{4-}$	1.8				
$[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{3-}$	2.8				
$[\text{Fe}(\text{en})_3]^{2+}$	5.5				
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	3.9				
$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$	0				

二、画出下列化合物(或离子)的几何构型(要求:注明配位原子;标出金属-金属键;画出所有的异构体)(20分)



三、解释和问答题(35分)

- 1、为什么溶解  $\text{CO}_2$  较多的水在大气氧存在下对铁具有强腐蚀性?
- 2、Ni 和 Cu 的常见矿是硫化物矿,而 Al 和 Ca 则分别以氧化物和碳酸盐形式存在,能否用软硬酸碱理论对此作出解释?
- 3、请写出相关反应方程式:在硫酸铬(III)溶液中滴加氢氧化钠溶液,先析出灰绿色沉淀后又溶解。
- 4、按沸点由低到高的顺序依次排列下列物质:  $\text{H}_2$ 、Ne、HF、CO; 并给出理由。
- 5、请解释:氧的第一电子亲和能为  $141\text{KJ/mol}$ ,而第二电子亲和能为  $-780\text{KJ/mol}$  (吸热过程)? 氧与 Li 形成的化合物是  $\text{Li}_2\text{O}$ ,而不是  $\text{Li}^+\text{O}^-$ ?



- 6、解释下列现象：（1） $\text{SiCl}_4$  和  $\text{CCl}_4$  水解反应都是  $\Delta G < 0$ ，为什么  $\text{SiCl}_4$  遇水很快水解，而  $\text{CCl}_4$  几乎看不出水解？（2）硼的卤化物中  $\text{BCl}_3$ 、 $\text{BBr}_3$ 、 $\text{BI}_3$  遇水即水解，而  $\text{BF}_3$  却不水解？
- 7、请结合晶体场稳定化能（CFSE）解释下列八面体氟化物晶格焓变化规律：

2780	2926	2976	3060	2985	KJ/mol
------	------	------	------	------	--------

- 8、 $\text{Cd}^{2+}$  与  $\text{Br}^-$  之间形成一系列配合物的逐级稳定常数如下：

$$K_1 = 1.56, \quad K_2 = 0.54, \quad K_3 = 0.06, \quad K_4 = 0.37$$

请解释为什么  $K_1 > K_2 > K_3$ ，而  $K_4 > K_3$ ？

#### 四、计算题（30 分）

- 1、要溶解 0.010mmol  $\text{MnS}$ ，需用 1.0ml 多大浓度的  $\text{HAc}$ ？

（已知： $K_{\text{sp}}(\text{MnS}) = 2.5 \times 10^{-13}$ ， $K_{\text{a}}(\text{HAc}) = 1.75 \times 10^{-5}$ ， $\text{H}_2\text{S}$  的  $K_{\text{a1}}$ 、 $K_{\text{a2}}$  分别是  $9.1 \times 10^{-8}$ 、 $1.1 \times 10^{-12}$ ）

- 2、某原电池中的一个半电池是由金属钴（Co）浸在 1.0 mol/L  $\text{Co}^{2+}$  溶液中组成；另一半电池则由铂（Pt）片浸入 1.0 mol/L  $\text{Cl}^-$  的溶液中，并不断通入  $\text{Cl}_2$ （ $p(\text{Cl}_2) = 101.325 \text{ KPa}$ ）组成。实验测得电池的电动势为 1.63V；钴电极为负极。已知  $E^\ominus(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1.36 \text{ V}$ ，回答下列问题：

- ①写出原电池符号和电池反应方程式；
- ② $E^\ominus(\text{Co}^{2+}/\text{Co})$  为多少？
- ③当  $p(\text{Cl}_2)$  增大时，电池的电动势将如何变化？
- ④当  $\text{Co}^{2+}$  的浓度为 0.010 mol/L 时，电池的电动势是多少？

- 3、称取工业用弱酸 HA 试样 1.00g，溶于 60ml 水中，用 0.25mol/L  $\text{NaOH}$  溶液滴定。已知中和 HA 至 50% 时，溶液的  $\text{pH} = 5.00$ ；当中和至化学计量点时， $\text{pH} = 9.00$ 。计算试样中 HA 的质量百分数。（假设  $M_r(\text{HA}) = 82$ ）

## 五、综合题 (25 分)

双配位化合物反- $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$  在弱光下较稳定, 在强光下具有光敏性, 逐渐从墨绿色变成浅褐色; 并且该化合物具有磁性。

1-1 请画出该双配位化合物的配阴离子和配阳离子的几何构型以及  $d$  电子排布方式;

1-2 请解释该化合物具有磁性的原因? 磁矩是多少?

1-3 请解释该化合物具有光敏性的原因? 该双配位化合物在水溶液中发生光解时, 反应物和产物分别是什么?

合成的该双配位化合物可以通过以下方法鉴定化合物的组成:

2-1 取一定量双配位化合物溶于水, 将溶液流过阳离子交换柱, 并用水洗涤至流出液呈无色, 收集流出液 (淡黄色), 向流出液中加入一定量的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  后在  $80\sim 90^\circ\text{C}$  的水浴中用高锰酸钾标准溶液滴定。请问: 这里高锰酸钾滴定的是什么物质? 写出滴定反应方程式。

2-2 取一定量双配位化合物溶于水, 将溶液流过阴离子交换柱, 并用水洗涤至流出液呈无色, 收集流出液并浓缩至基本干, 加少量浓硫酸, 盖表面皿, 在通风橱中加热分解样品, 并分解过剩的硫酸, 冷却至室温。再加入  $10\%\text{H}_2\text{O}_2$ , 盖表面皿小火加热至溶液呈浅红色, 分解过量的  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 冷却后加入  $20\text{ml}$  水, 再加入  $30\sim 35\text{ml}$  EDTA 标准溶液, 加热煮沸  $1$  分钟, 加六亚甲基四胺缓冲液调  $\text{pH}$  至  $5.5\sim 5.8$ , 用  $\text{Zn}^{2+}$  标准溶液滴定。请问: ①该步骤测定的是哪种物质的含量? ②样品处理的过程中加  $\text{H}_2\text{O}_2$  的目的是什么? 滴定前为什么要彻底除去? ③这里为什么要采用返滴定方法? 为什么在滴定过程中要准确控制溶液的  $\text{pH}$  在  $5.5\sim 5.8$ ? 应采用哪种指示剂来指示终点?

2-3 取一定量  $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{NaOH}$  加热熔融, 冷却后再加入一定量该双配位化合物样品, 搭蒸馏装置, 加强热至固体全部变黑, 冷却。加入一定量的甲苯并补加少许  $\text{NaOH}$ , 加热回流  $0.5\sim 1$  小时。尽可能蒸出溶液, 冷却。再补加  $10\text{ml}$  甲苯蒸馏, 如此反复直至馏出液透明。在馏出液中加入一定量的水; 以溴酚兰作指示剂, 用盐酸标准溶液滴定 (终点从蓝色变为黄绿色)。请问: ①这里处理样品时加碱的目的是什么? ②该步骤测定的是什么物质的含量? 请写出滴定反应方程式。

3 组成该双配位化合物的物质中还有哪几种没有被测定? 请提出简便、准确的测定方法。