

中山大学

2003 年攻读硕士学位研究生入学考试试题

考试科目：无机化学 科目代码：472

专 业：无机化学、材料物理与化学

研究方向：以上专业所有方向

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

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 40 分)

1. 下列哪一种溶液可以做缓冲溶液？

- (a) HAc + 少量HCl (b) HAc + 少量NaOH
(c) HAc + 少量NaCl (d) HAc + 少量H₂O

2. 已知CuS, CuCO₃和Cu(OH)₂的溶度积常数分别为 6×10^{-36} , 3.2×10^{-11} 和 2.0×10^{-20} , 下列各电对中, 标准电极电位 ϕ^\ominus 的代数值最小的是

- (a) CuS/Cu (b) CuCO₃/Cu (c) Cu(OH)₂/Cu (d) Cu²⁺/Cu

3. 下列反应中哪一个反应能在任何温度下自发进行？

- (a) $2\text{HgO}(\text{s}) = 2\text{Hg}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g})$ (b) $2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$
(c) $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{NO}(\text{g}) = \text{CO}(\text{g}) + \text{NO}_2(\text{g})$
(d) $\text{Cu}(\text{s}) + \text{HNO}_3(\text{aq}) = \text{Cu}(\text{NO}_3)_2(\text{aq}) + 2\text{NO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$

4. 哪一种试剂能使Br⁻和BrO⁻起反应生成Br₂？

- (a) C₆H₆ (b) H₂O (c) 稀HCl (d) 稀NaOH

5. H₃O⁺的共轭碱是

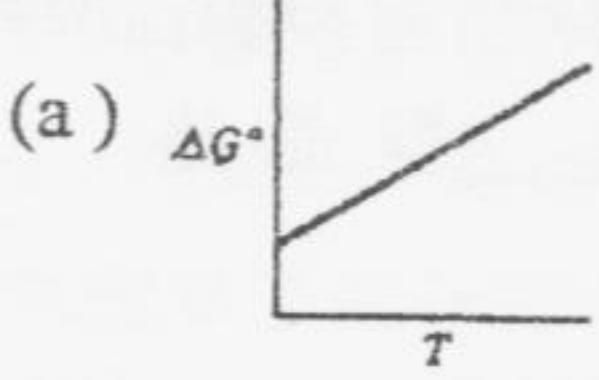
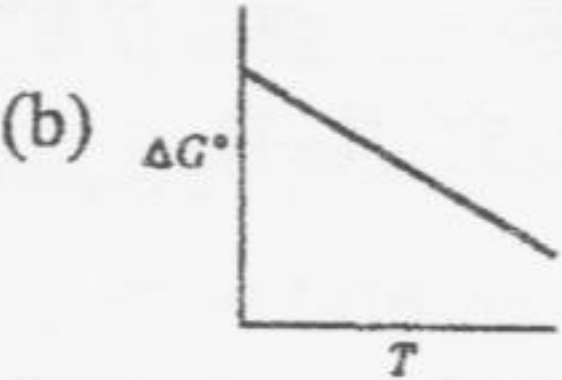
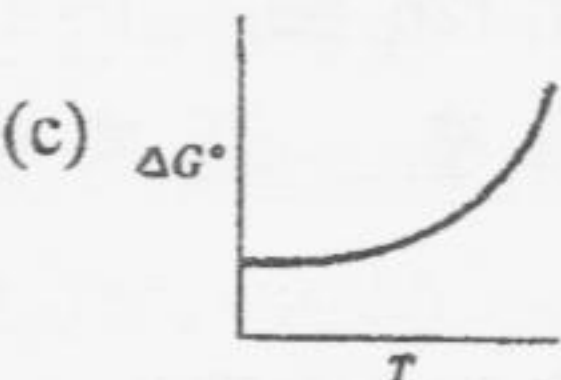
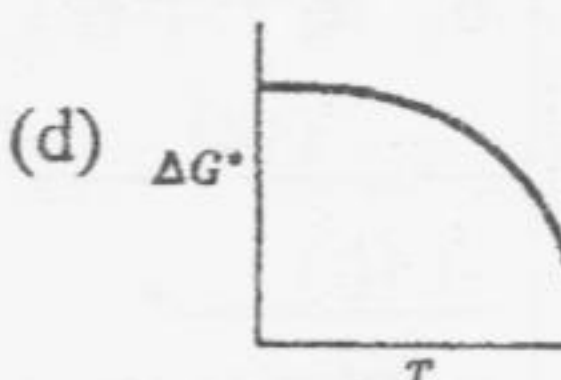
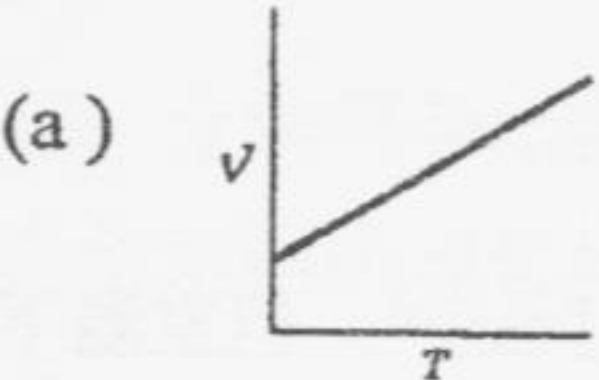
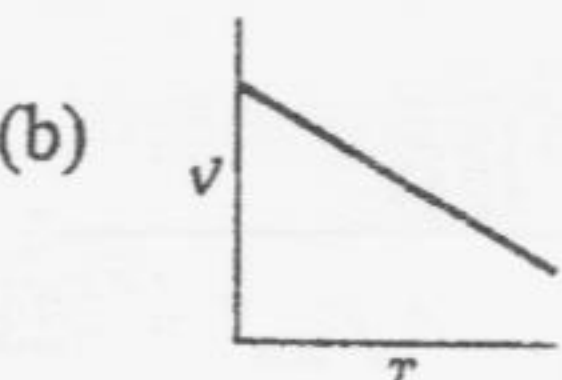
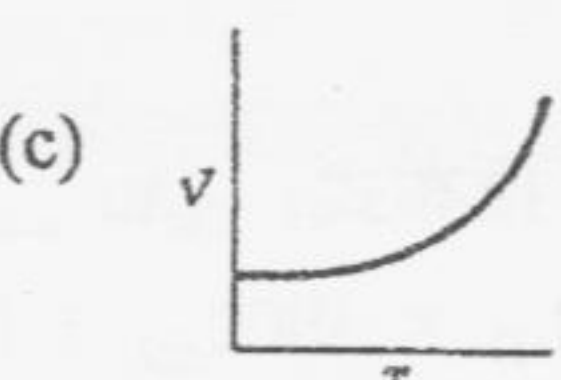
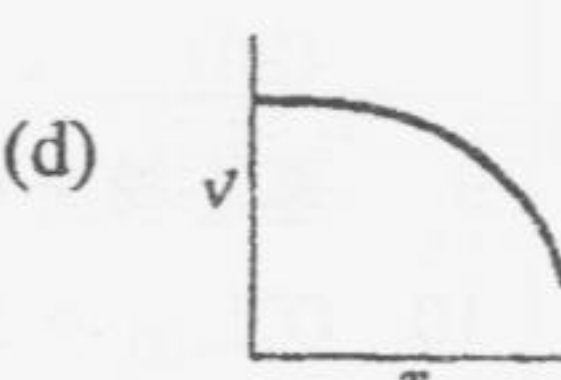
- (a) H⁺ (b) H₂O (c) H₂O₂ (d) OH⁻

6. 下列电池中哪一个电池的电动势与氯离子浓度无关？

- (a) $\text{Zn} | \text{ZnCl}_2(\text{aq}) | \text{Cl}_2(\text{Pt})$ (b) $\text{Zn} | \text{ZnCl}_2(\text{aq}) || \text{KCl}(\text{aq}), \text{AgCl}(\text{s}) | \text{Ag}$
(c) $\text{Ag} | \text{AgCl}(\text{s}), \text{KCl}(\text{aq}) | \text{Cl}_2(\text{Pt})$ (d) $(\text{Pt}) \text{H}_2 | \text{HCl}(\text{aq}) | \text{Cl}_2(\text{Pt})$

7. 高层大气中的臭氧能够保护地球上的生命, 是因为它能够

- (a) 反射可见光 (b) 吸收紫外线
(c) 有消毒杀菌作用 (d) 吸收 X-射线

8. 下列哪种分子的偶极矩不等于零
 (a) CCl_4 (b) PCl_5 (c) PCl_3 (d) SF_6
9. BF_3 与 NH_3 结合是它们之间能形成
 (a) 氢键 (b) 配位键 (c) 大 π 键 (d) 范德华力
10. 已知某多电子原子中各电子的量子数如下, 其中能量最高的电子为
 (a) $(2, 1, 1, -1/2)$ (b) $(2, 1, 0, -1/2)$
 (c) $(3, 1, 1, -1/2)$ (d) $(3, 2, -2, -1/2)$
11. 下列哪一个离子的磁性最强?
 (a) Ni^{2+} (b) V^{2+} (c) Cu^{2+} (d) Mn^{2+}
12. 钠和钾的 $1s$ 能级相对高低是
 (a) 两者一样高 (b) 钠的 $1s$ 能级高
 (c) 钾的 $1s$ 能级高 (d) 不能确定
13. 不能用浓硫酸干燥的气体是
 (a) SO_2 (b) HCl (c) H_2S (d) CO
14. sp^3d 杂化(d 为 d_{z^2}) 所对应的轨道形状为
 (a) 平面三角 (b) 平面五角
 (c) 三角双锥 (d) 四方锥
15. 对于反应 $2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$, 下列哪一幅图形更好地表达了吉布斯自由能(ΔG°)与温度(T)的关系?
 (a)  (b)  (c)  (d) 
16. 下列哪一幅图形更好地描述了化学反应速率(v)与温度(T)的关系?
 (a)  (b)  (c)  (d) 
17. 已知下列反应的平衡常数:
 $\text{H}_2(\text{g}) + \text{S}(\text{s}) = \text{H}_2\text{S}(\text{g}) \quad K_1$, $\text{S}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) = \text{SO}_2(\text{g}) \quad K_2$,
 则反应 $\text{H}_2(\text{g}) + \text{SO}_2(\text{g}) = \text{O}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{S}(\text{g})$ 的平衡常数为
 (a) $K_1 + K_2$ (b) $K_1 - K_2$ (c) $K_1 \cdot K_2$ (d) K_1 / K_2
18. 下列哪一种固态物质是独立小分子构成的。
 (a) 金刚石 (b) 铜 (c) 干冰 (d) 食盐

19. 通过测定 AB_2 型分子的偶极矩, 总能判断

- (a) 分子的几何形状 (b) 元素的电负性差
(c) A-B 键的极性 (d) 三种都可以

20. 互为等电子体的是

- (a) NO 和 CO (b) N_2 和 CO (c) O_2 和 O_3 (d) BF_3 和 SO_2

二、填空题: 请标明“二、()”题次, 并把答案写在答卷纸上。(共 34 分)

1. $CuSO_4$ 水溶液呈蓝色, 其原因是 (1), MnO_4^- (aq) 显紫红色, 是因为 (2)
2. $[CoCl(NH_3)_5]Cl_2$ 称为 (3), 四异硫氰酸根·二氨合铬(III)酸铵的化学式是 (4)。
3. 第四周期某元素 M 的气态自由离子 M^{2+} 的自旋磁矩约为 5.9 B.M., 该元素位于元素周期表的 (5) 族, 描述基态 M^{2+} (g) 最高占有轨道上电子运动状态的一组合理量子数的值可以是 (6)。
4. “镧系收缩”是指 (7), 其影响包括: (8)、(9) 和 (10)。
5. SO_2 (g) 的结构式可表述为 (11), 其中 S-O 键级为 (12), 其电偶极矩方向是 (13)。
6. 离子半径: Ag^+ 126 pm, I^- 216 pm。按“半径比规则”, AgI (s) 应具有 (14) 型晶格, 而实际上它具有 (15) 型晶格, 原因是 (16)。
7. 原子轨道 d_{xy} 的角度分布图为 (17), 该图的意义是 (18); 在符合“能量相近”的前提下, 可以与该轨道形成 π 键的原子轨道包括 (19) 和 (20)。
9. 基态核外电子排布式: $_{79}Au$ (21)。
10. $CCl_4(l) + 2H_2O(l) = 4HCl(g) + CO_2(g)$, $\Delta_r G_{298}^\ominus = -232 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 但室温下 $CCl_4(l)$ 实际不水解, 这是由于 (22) 以及 (23)。
11. 配制 $SnCl_2$ 水溶液的方法是 (24), 这样做是由于 (25) 和 (26)。
12. 硼砂水溶液可作为“一级标准缓冲溶液”, 因为 (27)。
13. 一化合物最简式是 InI_2 , 逆磁, 它的真实组成是 (28)。
14. Lipscomb 指出, 硼烷中存在多中心缺电子键, 类型包括 (29)、(30) 和 (31) 键。
15. $Ni(CO)_4$ 中, Ni-CO 所形成的化学键包括: (32) 键和 (33) 键; 该配合物

红外吸收光谱中 CO 的伸缩振动频率比自由 CO 的振动频率 (34) 。

三、写出下列反应的化学方程式或离子方程式：请标明题次，并把答案写在答卷纸上。
(共 27 分)

- (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。
- 氰化法向含氰化钠的矿粉 (含 Au) 混合液鼓入空气，把 Au 转入溶液中，再用 Zn 粉还原提取金的 2 个主要反应。
- 铅蓄电池放电和充电的 2 个反应。
- $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液与 AgNO_3 溶液反应。
- 在空气中向 CoCl_2 溶液滴入足量氨水，并放置所发生的反应。

四、问答题 (共 29 分)

1. 实验测得 NO_2 、 NO_2^+ 和 NO_2^- 的键长、键角如下：

	NO_2	NO_2^+	NO_2^-
键长/pm	119	110	124
键角	132°	180°	115°

把杂化轨道法和分子轨道法结合，简要解释上述分子、离子的键长和键角。

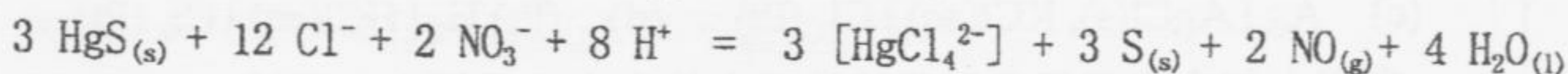
(参考键长：正常 N-O 单键 140 pm；正常 N=O 双键 115 pm) (12 分)

2. 已知 Fe^{3+} 的 d 电子成对能 $P = 29930 \text{ cm}^{-1}$ 。实验测得 Fe^{3+} 分别与 F^- 或 CN^- 组成八面体配离子的分裂能为 $\Delta_o(\text{F}^-) = 13916 \text{ cm}^{-1}$ ， $\Delta_o(\text{CN}^-) = 34850 \text{ cm}^{-1}$ 。

- 写出 FeF_6^{3-} 和 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 的中心离子的杂化成键过程；
- 计算 FeF_6^{3-} 和 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 的 CFSE；
- 分别用杂化轨道法和晶体场理论讨论这两种配合物的稳定性、磁性和几何构型，并把这两种理论加以比较。
(17 分)

五、计算题 (20 分)

求室温下下列反应 (王水溶解 $\text{HgS}_{(s)}$) 的平衡常数：



(已知： $K_{\text{稳}, [\text{HgCl}_4]^{2-}} = 1.2 \times 10^{15}$ ， $K_{\text{sp}}(\text{HgS}) = 4.0 \times 10^{-53}$ ，

$K_{\text{a1}}(\text{H}_2\text{S}) = 1.3 \times 10^{-7}$ ， $K_{\text{a2}}(\text{H}_2\text{S}) = 7.1 \times 10^{-15}$ ， $\phi^\ominus(\text{S}/\text{H}_2\text{S}) = -0.14 \text{ V}$ ，

$\phi^\ominus(\text{NO}_3^-/\text{NO}) = 0.96 \text{ V}$)