

厦门大学2004年招收攻读硕士学位研究生

入学考试题

化学生物学、无机化学、分析化学

招生专业 有机化学、物理化学 考试课程 333 无机化学

研究方向 _____

注意：答案必须标明题号，按序写在专用答题纸上，写在本试卷上或草稿纸上者一律不给分。

一、选择题 (28分)

1. 根据晶体场理论，在八面体场中，由于场强的不同，有可能产生高自旋和低自旋的电子构型是
(A) d^1 (B) d^2 (C) d^4 (D) d^8
2. $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ 是平面四方构型，中心离子的杂化轨道类型和 d 电子数分别是
(A) sp^2 , d^7 (B) sp^3 , d^8 (C) d^2sp^3 , d^6 (D) dsp^2 , d^8
3. 不具有空间异构体的是
(A) $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ (B) $[\text{PtCl}_3(\text{NH}_3)_3]^-$
(C) $[\text{PtCl}(\text{NO}_2)(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ (D) $[\text{PtCl}(\text{NH}_3)_5]^{3+}$
4. 下列各物质的摩尔质量近乎相等，其中沸点最高的可能是
(A) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$ (B) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$
(C) $(\text{CH}_3)_2\text{NC}_2\text{H}_5$ (D) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
5. $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 的 Q_p 与 Q_v 之差 ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) 是
(A) -3.7 (B) 3.7 (C) 1.2 (D) -1.2
6. 第二电离能最大的原子，应该具有的电子构型是
(A) $1s^2 2s^2 2p^5$ (B) $1s^2 2s^2 2p^6$
(C) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ (D) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$
7. 常压下 -10°C 过冷水变成 -10°C 的冰，在此过程中， ΔG 和 ΔH 的变化是
(A) $\Delta G < 0$, $\Delta H > 0$ (B) $\Delta G > 0$, $\Delta H > 0$
(C) $\Delta G = 0$, $\Delta H = 0$ (D) $\Delta G < 0$, $\Delta H < 0$

8. 下列元素原子半径的排列顺序正确的是

- (A) $\text{Mg} > \text{B} > \text{Si} > \text{Ar}$ (B) $\text{Ar} > \text{Mg} > \text{Si} > \text{B}$
(C) $\text{Si} > \text{Mg} > \text{B} > \text{Ar}$ (D) $\text{B} > \text{Mg} > \text{Ar} > \text{Si}$

9. 已知 化学键

	H—H	Cl—Cl	H—Cl
键焓 / $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	436	239	431

则可估算出反应 $\text{H}_2(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) = 2\text{HCl}(\text{g})$ 的 $\Delta_r H_m^\ominus$ 为

- (A) $-224 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (B) $-187 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
(C) $+187 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (D) $+224 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

10. 下列分子中不形成 π_3^4 键的是

- (A) SO_3 (B) $\text{SnCl}_2(\text{g})$ (C) O_3 (D) SO_2

11. 下列各组离子中, 离子的极化力最强的是

- (A) K^+, Li^+ (B) $\text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$ (C) $\text{Fe}^{3+}, \text{Ti}^{4+}$ (D) $\text{Sc}^{3+}, \text{Y}^{3+}$

12. 下列反应中 $\Delta_r H_m^\ominus$ 为负值的是

- (A) $\text{F}(\text{g}) + \text{e}^- = \text{F}^-(\text{g})$ (B) $\text{NaF}(\text{s}) = \text{Na}(\text{g}) + \text{F}^-(\text{g})$
(C) $\text{F}_2(\text{g}) = 2\text{F}(\text{g})$ (D) $\text{Na}(\text{g}) = \text{Na}^+(\text{g}) + \text{e}^-$

13. 已知: $\varphi^\ominus(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1.51 \text{ V}$, $\varphi^\ominus(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1.36 \text{ V}$, 则反应

$2\text{MnO}_4^- + 10\text{Cl}^- + 16\text{H}^+ = 2\text{Mn}^{2+} + 5\text{Cl}_2(\text{g}) + 8\text{H}_2\text{O}$ 的 E^\ominus 、 K^\ominus 分别是

- (A) 0.15 V , 5×10^{12} (B) 0.75 V , 2×10^{63}
(C) 0.15 V , 2×10^{25} (D) 0.75 V , 5×10^{12}

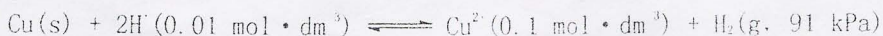
14. 在 298 K 时, 其 pOH 值小于 7 的溶液是

- (A) $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ NH}_4\text{Cl}$
(B) $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ HAc}$ 和 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ NaAc}$
(C) $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ AgNO}_3$
(D) $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ NaHCO}_3$

二、填空题 (30 分)

1. 至今没有得到 FeI_3 这种化合物的原因是_____。

2. 电池反应



的电池符号为_____。

3. 利用分子轨道能级图确定 O_2^- 、 O_2^+ 的未成对电子数目分别为_____。

4. 配合物 $[Mn(NCS)_6]^{4-}$ 的磁矩为 6.00 B.M., 其电子组态为_____。

5. OF_2 分子的中心原子是采用_____杂化轨道成键的。该分子的空间构型为_____。

6. N_2O_3 很容易分解为_____和_____。将棕黄色的 NO_2 冷却到 $0^\circ C$ 左右, 它几乎全部转变为_____色的_____。经 X 射线衍射研究, 证明固体 N_2O_3 含有两种离子_____。

7. d 区金属元素中, 密度最大的是_____, 熔点最高的是_____, 硬度最大的是_____。

8. 在碱金属的氢氧化物中, 溶解度最小的是_____。

9. 向六水合铬(III)离子水溶液中逐滴加入氢氧化钠水溶液, 生成四羟基·二水合铬(III)酸离子的逐级反应方程式分别为:

(1) _____; (2) _____; (3) _____; (4) _____。

10. 写出下列配合物的化学式: 四硫钨、二氨合钴(3)酸铵_____。

11. 下列物质 HCO_3^- , NH_4^+ , Ac^- 中, 属于质子酸的是_____, 其共轭碱是_____。

_____。属于质子碱的是_____, 其共轭酸是_____。

三、计算题 (30 分)

1. 试根据电极电势, 通过计算说明:

(1) MnO_2 为什么不能和稀 HCl ($1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) 反应?

(2) 若使反应进行, 盐酸的最低浓度必须是多少?

(3) 若用浓盐酸 ($12 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$), 反应进行的程度又如何?

(已知: $\varphi^\ominus(MnO_2/Mn^{2+}) = 1.23 \text{ V}$, $\varphi^\ominus(Cl_2/Cl^-) = 1.36 \text{ V}$)

2. $1.0 \text{ dm}^3 0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ CuSO}_4$ 溶液中加入 $6.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 $NH_3 \cdot H_2O 1.0 \text{ dm}^3$, 求平衡时溶液中 Cu^{2+} 的浓度。($K_{sp} = 2.09 \times 10^{-16}$)

3. 反应 $Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag$ 和 $AgCl + e^- \rightleftharpoons Ag + Cl^-$ 的标准电极电势分别是 0.799 V 和 0.2221 V , 从这些数据计算 $AgCl$ 的溶度积。

四、问答题 (30 分)

1. 判断以下论断是否正确, 说明理由。

(1) 过量铁粉与稀硝酸反应生成 Fe^{3+} ;

(2) $\text{Cu}^+ + \text{e}^- = \text{Cu}$ $\varphi^\ominus = 0.53 \text{ V}$,

则 $2\text{Cu}^+ + 2\text{e}^- = 2\text{Cu}$ 的 $\varphi^\ominus = 1.06 \text{ V}$ 。

2. 已知下述配合物磁矩:

(1) $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$: $\mu = 3.2 \text{ B.M.}$; (2) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$: $\mu = 1.73 \text{ B.M.}$

命名、并根据价键理论说明中心离子轨道杂化类型、配离子价层电子排布、配离子空间构型及属何种类型(内轨或外轨型)配合物。

3. 用化学方程式表示化学法从矿石中提取金的过程和从闪锌矿制备锌的过程。

五、综合题 (32 分)

1. 确定下列各原子电子构型代表的元素名称及符号。

$[\text{Kr}]4\text{d}^{10}5\text{s}^25\text{p}^5$

$[\text{Xe}]4\text{f}^{14}5\text{d}^{10}6\text{s}^2$

2. 试用价层电子对互斥理论推断下列分子或离子的空间构型(要求画图表示, 有孤对电子、有大键的应标出), 并用杂化轨道理论加以说明。

a. BBr_3 b. PF_3 c. OF_2 d. ICl_2^-

3. 预测四氧化三钴和三氟化氯反应的产物, 用有关的反应方程式表示。要求配平。此反应有何实际应用价值?

4. 对 I_3^- 阴离子作如下预测:

a. 画出其结构图

b. 该阴离子中碘原子间的化学键是否都相等? 为什么?

c. 该阴离子是怎样生成的, 指出它的前驱物? 它的稳定性如何?

5. 用有关结构知识分析下列各对物质熔点的变化规律:

a. SnCl_2 SnCl_4 b. PbCl_2 PbCl_4