

中国科学技术大学
2011 年硕士学位研究生入学考试试题
(无机化学)

所有试题答案写在答题纸上, 答案写在试卷上无效

☒ 需使用计算器

☐ 不使用计算器

一、选择题 (每小题 2 分, 共 40 分, 只有一个最佳或正确的答案)

1. 催化剂
(A) 改变反应物和生成物之间的能量差
(B) 使化学平衡向生成物方向移动
(C) 减少化学反应活化能
(D) 增加化学反应中释放的热能
2. 相同温度的 10.0cm^3 盐酸 ($c = 0.50\text{mol/dm}^3$) 和 10.0cm^3 的氢氧化钠溶液 ($c = 0.50\text{mol/dm}^3$) 在量热计中混合, 温度升高了 ΔT , 若仅用 5.0cm^3 浓度相同的 NaOH 溶液代替的 10cm^3 的 NaOH 溶液, 试估算此情况下温度的增量为 (假设热量的损失忽略不计, 两种溶液的热容量相同)
(A) ΔT (B) $(1/2) \cdot \Delta T$ (C) $(2/3) \cdot \Delta T$ (D) $(3/4) \cdot \Delta T$
3. 下列配体中, 能形成键连异构体的是
(A) en (B) $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ (C) N_3^- (D) OCN^-
4. 下面叙述中错误的是
(A) 所有稀有气体的共价化合物一定是富电子化合物
(B) 共价键都有方向性
(C) 硫酸钡是强电解质
(D) 氟化铯离子晶体也存在共价性
5. 按照晶体场理论, 3d 原子轨道在平面四方场中分裂成的能级数为
(A) 2 (B) 3 (C) 4 (D) 5
6. 某氢氧化物 $\text{M}(\text{OH})_3(\text{s})$ 的 $K_{\text{sp}} = 2.7 \times 10^{-39}$, 则其在纯水中的溶解度为
(A) 1×10^{-10} (B) 2.28×10^{-10} (C) 2.7×10^{-18} (D) 5.2×10^{-20}
7. 下列物种中, 可以发生双聚反应的是
(A) ClO_2 (B) NO_2 (C) NOCl (D) N_2H_4
8. 纯 $\text{IF}_5(\text{l})$ 是电的良导体, 其体系中阳离子的几何构型为
(A) 三角双锥 (B) 四方锥 (C) 变形四面体 (D) 正八面体
9. 对于最外层电子构型为 $3s^2 3p^4$ 的元素而言, 其形成最大的共价键数目为
(A) 3 (B) 4 (C) 5 (D) 6
10. 下列阳离子中, 作为四苯基硼酸根阴离子的最好的沉淀剂是
(A) Mg^{2+} (B) ph_4P^+ (C) NH_4^+ (D) Cs^+

11. 下列物种中, 金属中心体一定是手性的是
 (A) $[\text{Fe}(\text{en})_3]^{2+}$ (B) $[\text{Co}(\text{en})_2\text{BrCl}]^+$
 (C) $[\text{Co}(\text{en})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_3]$ (D) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_2)\text{Cl}]$
12. 按照酸碱质子论, 下列物种中① N_2H_4 ② $\text{N}_2\text{H}_6^{2+}$ ③ NH_3 ④ NH_4^+ ⑤ N_2H_5^+ 有可能为两性物质的数目有
 (A) 1 (B) 2 (C) 3 (D) 4
13. 下列物种中, 金属 Fe 的平均氧化数为-1 的是 (NO 以直线型与 Fe 连接)
 (A) $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (B) $\text{Fe}(\text{NO})_2(\text{CO})_2$
 (C) $[\text{Fe}_4(\text{NO})_7\text{S}_3]^-$ (D) $\text{Fe}_2(\text{SCH}_3)_2(\text{NO})_4$
14. 下列每组混合酸中, 属于超酸的是
 (A) HCl 和 HNO_3 (B) HSO_3F 和 SbF_5
 (C) H_2SO_4 和 HNO_3 (D) HF 和 HNO_3
15. 下面氢原子核外电子的跃迁中, 释放出最大能量的跃迁为
 (A) $n = 3 \rightarrow n = 2$ (B) $n = 5 \rightarrow n = 3$
 (C) $n = 6 \rightarrow n = 5$ (D) $n = 3 \rightarrow n = 6$
16. 下面的元素的电子排布中, 属于激发态原子的电子排布是
 (A) $1s^2 2s^2 2p^1$ (B) $1s^2 2s^2 2p^2$
 (C) $1s^2 2s^2 2p^2 3s^1$ (D) $1s^2 2s^2 2p^5$
17. 下列分子中, 偶极矩最大的分子是
 (A) BF_3 (B) NH_3 (C) PH_3 (D) SO_3
18. 下列气态原子中, 第二电离能最小的是
 (A) Be (B) K (C) Cs (D) Ba
19. 下面各酸中, $\text{p}K_a$ 最小的是
 (A) $\text{Cl}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$ (B) $\text{Cl}_2\text{CH}_2\text{COOH}$
 (C) ClCH_2COOH (D) CH_3COOH
20. 在电子碰撞条件下, 氢气与氦气混合生成 HeH^+ 分子离子。下列过程中离解能最小的是
 (A) $\text{HeH}^+ \rightarrow \text{He} + \text{H}^+$ (B) $\text{HeH}^+ \rightarrow \text{He}^+ + \text{H}$
 (C) $\text{HeH}^+ \rightarrow \text{He}^{2+} + \text{H}^-$ (D) (A)与(B)

二、填空题 (每空 1 分, 共 40 分)

1. (17 分) 金属铬在一定条件下, 可以与 CO 反应, 生成化学式为 ① 的物质 (A), 中心铬原子采取 ② 杂化方式, 该分子呈 ③ 几何构型; (A)与过量 NO 完全反应, 生成化学式为 ④ 的物质(B), (B)中仅含有三种元素, 中心铬原子采取 ⑤ 杂化方式, 该分子呈 ⑥ 几何构型。金属铬在氮气中与盐酸反应, 生成蓝色的 ⑦ 离子溶液(C); 该溶液暴露在空气中, 转变成 ⑧ 色的 ⑨ 离子溶液(D); (D)中加入过量的碱, 再加入溴水, 得到 ⑩ 色的离子化学式为 ⑪ 溶液(E); (E)酸化, 得到 ⑫ 色的离子化学式为 ⑬ 溶液(F)。在(F)中加入乙醚与过氧化氢, 得到 ⑭ 色的化学式为 ⑮ 的化合物(G), 生成(G)的反应的离子方程式为 ⑯, (G)的结构式为 ⑰。

2. (7分) 卤化硼 BX_3 ($\text{X} = \text{F}, \text{C}, \text{Br}$) 的共振结构式数目为 ①。其分子中有 ② 和 ③ 共价键, 所以每种分子中所有 $\text{B}-\text{X}$ 键的键长都 ④。在酸碱反应中, BX_3 可以作为 ⑤, 其强度顺序为 ⑥, 这是因为 ⑦。
3. (8分) 配合物 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{CO}_3)]\text{Cl}$ 命名为 ①, 中心体钴的氧化数为 ②, 配位数为 ③, 内界的几何构型为 ④, 在晶体场理论中, 中心体的电子构型为 ⑤, 晶体场稳定化能为 ⑥ (不考虑电子成对能)。该化合物在低温下存在, 在室温下加入盐酸, 生成化学式为 ⑦ 配合物, 该配合物内界的立体异构体数目为 ⑧。
4. (8分) 金属晶体中的最紧密堆积方式有 ① 种, 这种堆积方式的空间利用率为 ②, 金属原子围成 ③ 空隙, 它们之间的比例关系为 ④。在 NaCl 离子晶体中, Cl^- 离子以 ⑤ 方式堆积, Na^+ 离子占有 Cl^- 离子围成的 ⑥ 空隙中, 空隙占有率为 ⑦。 Na^+ 离子周围最邻近的 Na^+ 离子数目为 ⑧。

三、正确书写反应方程式 (每小题 2 分, 共 10 分)

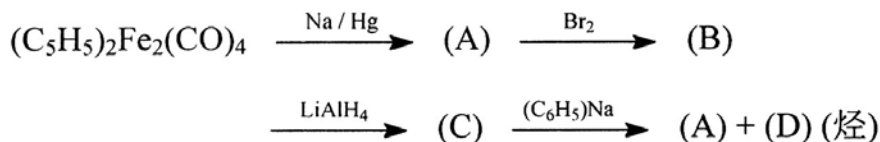
- FNO_3 与苛性碱溶液反应
- S_2F_2 与苛性碱溶液反应
- 在苛性碱溶液中, MoS_2 与高压氧气反应
- 在苛性碱溶液中, 金被氰化氧化
- 在苛性碱溶液中, AgCl 与 Se 长时间共煮反应

四、正确画出下列物种的结构式 (每小题 2 分, 共 10 分)

- 由 $[\text{PtCl}_3(\text{CH}_2=\text{CH}_2)]^-$ 双聚成的中性分子 $[\text{PtCl}_2(\text{CH}_2=\text{CH}_2)]_2$ 的结构式
- 由 BiCl_5^{2-} 双聚成 $[\text{Bi}_2\text{Cl}_8^{2-}]$ 的结构式
- 由 SbF_6^- 双聚成 $[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]$ 的结构式
- 由 BH_3 双聚成的 B_2H_6
- $\text{Cr}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 双聚成 $[\text{Cr}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]_2$ (反磁性物质)
(注: 1~5 中只要求写出后者的结构式)

五、回答下列问题 (共 20 分)

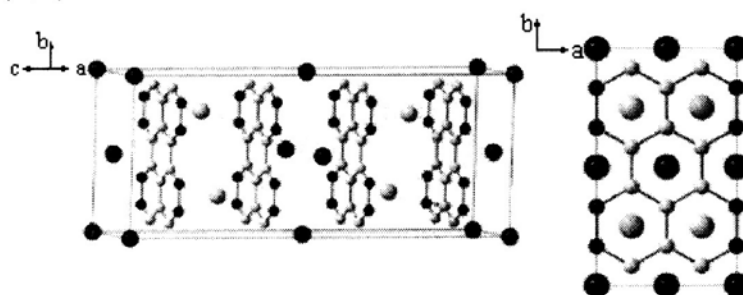
1. (10分) 以 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Fe}_2(\text{CO})_4$ 为原料, 经历下面一系列化学反应:



原料化合物中 $\nu_{\text{CO}} = 1961, 1942, 1790\text{cm}^{-1}$, (A) 中的 $\nu_{\text{CO}} = 1880, 1830\text{cm}^{-1}$, (C) 中的 $^1\text{H-NMR}$ 谱有两个相对强度为 1:5 的单峰。

- 试画出原料与(A)~(D)的结构式。
- 试解释(A)中的 ν_{CO} 为 1880 和 1830 cm^{-1} 的理由。
- 原料化合物是顺磁性物质还是反磁性物质, 试解释之。

2. (5分) 2010年11月17日欧洲核子研究中心的科学家们通过大型强子对撞机制造出数以千计的反氢原子, 在特殊的磁场下, 成功地使其中的38个反氢原子存在了大约0.17秒。
- (1) 反氢原子的组成是什么?
 - (2) 试谈谈研究反物质的意义。
3. (5分) 图示是C/K形成的一种插层(嵌入)化合物的晶胞立体图和垂直于石墨层方向的投影图, 金属钾分布在石墨层之间, 钾原子层平行于石墨层, K分布于六边形中心, 但并不是每层所有的钾都存在。
- (1) 请写出此插层化合物的化学式。(写出推算过程)
 - (2) 同层最邻近两个K原子之间的距离为石墨键长 d_{c-c} 的多少倍?
 - (3) 若最近两个K原子之间的距离为石墨键长的 $4\sqrt{3}$ 倍, 请计算说明此插层化合物的化学式。



六、计算题 (共30分)

在空气中银与氰化钠水溶发生反应, 为了遏止易挥发、有毒的氢氰酸生成, 上述溶液的pH应超过10。

- (1) pH = 10.7的氰化钠溶液的浓度是多少 mol/L? $pK_{a,HCN} = 9.31$
- (2) 含有银(I)和0.020 mol/L的氰化钠溶液中, 氰化钠是大大过量的。pH = 10.7的该溶液中存在下面的平衡:



试确定该溶液中 $c_{Ag(CN)_4^{3-}} / c_{Ag^+}$ 之比。

- (3) 加入氢氧化钠或高氯酸, 哪一种可以增加自由的, 非配位的银离子浓度。试说明你选择的理由。
- (4) 向(2)中加入酸/碱, 增加 Ag^+ 离子浓度10倍, 试计算新溶液中 CN^- 离子的浓度? 假设加入酸/碱对溶液体积的增加可忽略。
- (5) 粗银可以用氰化氧化法使银进入溶液, 然后用锌粉还原, 制备纯金属银。设配制的 $NaCN(aq)$ 浓度为 $1.00 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$, 生成的 $[Ag(CN)_2]^-$ 配离子浓度为 $1.00 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, 空气中 O_2 的体积分数为0.210, 计算298K时氰化氧化法溶银反应的自由能变。

已知: $\phi_{O_2/H_2O}^\ominus = +1.229V$,

$\phi_{Ag^+/Ag}^\ominus = +0.7996V$,

$\beta_2[Ag(CN)_2^-] = 1.30 \times 10^{21}$

$K_{a,HCN} = 4.93 \times 10^{-10}$

注: 第(2)、(5)题按各自给出的数据计算