

# 电子科技大学

## 2011 年攻读硕士学位研究生入学试题

### 考试科目：833 无机化学

注：所有的答案必须写在答题纸上，做在试卷或草稿纸上无效。

通用物理化学常数：摩尔气体  $R=8.31\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ ；法拉第常数  $F=96485\text{C}\cdot\text{mol}^{-1}$ ；

#### 一. 选择最佳答案填空（共 20 分，每小题 1 分。所有考生必做）

- 根据金属键的能带理论模型，半导体是指（ ）  
 (a) 禁带中部分充满电子的物质； (b) 禁带宽度在  $3\text{eV}\sim 5\text{eV}$  之间的物质；  
 (c) 导带宽度在  $2\text{eV}\sim 8\text{eV}$  之间的物质； (d) 空带与满带具有重叠部分的物质；  
 (e) 无正确答案可选；
- 已知  $\text{Na}^+$  半径为  $95\text{pm}$ ， $\text{Cl}^-$  离子半径为  $181\text{pm}$ ，则  $\text{NaCl}$  晶体的配位数为（ ）  
 (a) 2； (b) 4； (c) 6； (d) 8； (e) 12；
- 在植物的叶绿素中， $\text{Mg}$  元素是以（ ）  
 (a) 自由离子存在； (b) 沉淀形式存在； (c) 配离子形式存在；  
 (d) 以单质形式存在； (e) 以上答案皆不对；
- 已知氢气的分子量为 2，氧气的分子量为 32，根据气体扩散定律，在同等实验条件下氢气与氧气分子的扩散速率之比为（ ）。  
 (a)  $U_{\text{氢气}}:U_{\text{氧气}}=1:16$ ； (b)  $U_{\text{氢气}}:U_{\text{氧气}}=1:4$ ；  
 (c)  $U_{\text{氢气}}:U_{\text{氧气}}=16:1$ ； (d)  $U_{\text{氢气}}:U_{\text{氧气}}=4:1$ ； (e) 无正确答案可选；
- 钠原子的最外层的一个电子的运动状态，用四个量子数可以表示为（ ）  
 (a)  $(3,0,0,+1/2)$ ； (b)  $(3,0,1,1/2)$ ； (c)  $(3,2,1,1/2)$ ；  
 (d)  $(3,0,0,\pm 1/2)$ ； (e) 以上答案皆不是；
- 已知下列反应的标准反应  $\Delta_r H_m^0$ ：  
 (1)  $\text{H}_2(\text{g}) + 1/2\text{O}_2(\text{g}) = \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ ；  $\Delta_r H_m^0(1) = -285.8\text{KJ/mol}$   
 (2)  $\text{C}_3\text{H}_4(\text{g}) + 4\text{O}_2(\text{g}) = 3\text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ ；  $\Delta_r H_m^0(2) = -1937\text{KJ/mol}$   
 (3)  $\text{C}_3\text{H}_8(\text{g}) + 5\text{O}_2(\text{g}) = 3\text{CO}_2(\text{g}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ ；  $\Delta_r H_m^0(3) = -2219.1\text{KJ/mol}$   
 则反应  $\text{C}_3\text{H}_4(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g}) = \text{C}_3\text{H}_8(\text{g})$  的焓变  $\Delta_r H_m^0$  为（ ）  
 (a)  $186.6\text{kJ/mol}$ ； (b)  $469.6\text{kJ/mol}$ ； (c)  $-289.6\text{kJ/mol}$ ；  
 (d)  $-89.6\text{kJ/mol}$ ； (e) 无正确答案可选；
- 根据化学热力学规定，在标准状态下列函数不为零的是（ ）  
 (a) 稳定单质的生成焓； (b) 稳定单质的生成自由能；  
 (c) 标准氢电极的电极电势； (d) 完美晶体在  $0\text{K}$  时的熵。  
 (e) 以上皆不对；
- 石墨、金刚石、碳纳米管皆为碳单质，其中在碳纳米管中碳原子的杂化类型



- ( )
- (a) 与石墨相同; (b) 与金刚石相同; (d) 与石墨金刚石皆不相同;  
(c) 部分与石墨相同部分与金刚石相同; (e) 无正确答案可选;
- 9.酸碱电子理论是由科学家( )提出。  
(a) L.Pauling; (b) 美国科学家 Person; (c) 美国科学家 Lewis;  
(d) 加拿大科学家 N.Bartlett; (e) 无正确答案可选;
- 10.一般说来, 原子的第一电离能在周期表中从左向右不断增加, 但 VA 原子的第一电离能要高于 VIA 原子的电离能, 该现象是由于( )  
(a) VA 原子为半满稳定结构; (b) VA 原子的 2s 轨道与 2p 能量很接近;  
(c) VA 原子分子中存在三键; (d) VIA 原子中存在  $\pi$  键;  
(e) 由于屏蔽效应与钻穿效应的影响, 降低了 VIA 原子的最外层电子能量。
- 11.根据价层电子对互斥理论, 下列哪组分子与离子皆是平面三角形结构( )  
(a)  $\text{NH}_3$  与  $\text{PH}_3$ ; (b)  $\text{BCl}_3$  与  $\text{CO}_3^{2-}$ ; (c)  $\text{BF}_3$  与  $\text{ClF}_3$  ;  
(d)  $\text{H}_3\text{PO}_4$  与  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; (e) 以上答案都不对;
- 12.将  $0.1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  的醋酸水溶液稀释至原体积的 10 倍, 则稀释后醋酸的解离度为稀释前解离度的( )。(已知醋酸的解离常数  $K_a=1.8\times 10^{-5}$ )。  
(a) 大约 3 倍; (b) 大约 5 倍; (c) 大约 10 倍;  
(d) 大约 0.1 倍; (e) 条件不够, 无法计算;
- 13.在热的 KOH 溶液中通入  $\text{Cl}_2$  气体, 获得的主要产物为( )  
(a)  $\text{KCl}$  和  $\text{KOC}\text{Cl}$ ; (b)  $\text{KCl}$  和  $\text{KClO}_3$ ; (c)  $\text{KCl}$  和  $\text{O}_2$  气体;  
(d)  $\text{KCl}$  和  $\text{KClO}_4$ ; (e) 只有  $\text{KCl}$ ;
- 14.对于一个放热反应, 如果温度从 200K 升到 400K, 如果反应焓变与熵变不随温度变化, 则平衡常数  $\ln \frac{K_{400}^0}{K_{200}^0}$  为( )。  
(a)  $1.25\times 10^{-3}$ ; (b) 2.5; (c) 0.5; (d) 0.25; (e) 无答案可选。
- 15.元素的电负性是用来表述( )  
(a) 原子中核对外层电子吸引力大小; (b) 离子中核对外层电子的吸引力大小;  
(c) 原子在分子中吸引电子的能力; (d) 分子中不同基团之间的作用力;  
(e) 无正确答案可选;
- 16.某 M 原子形成+3 离子时的电子组态为  $[\text{Ar}]3d^1$ , 如果向  $\text{MCl}_4$  的水溶液中加入 Al 片, 实验现象为( )  
(a) 生成白色沉淀; (b) 生成黑色沉淀; (c) 溶液转化为无色;  
(d) 生成天蓝色溶液; (e) 溶液转变为紫红色;
- 17.从理论上解释  $\text{PbO}_2$  和  $\text{NaBiO}_3$  等的强氧化性, 可以用( )解释。  
(a) 同离子效应; (b) 平衡移动原理; (c) 酸碱理论;  
(d) 惰性电对效应; (e) 镧系收缩效应;
- 18.有一种白色硝酸盐固体, 溶于水后, 用下列几种试剂分别处理, (1) 加  $\text{HCl}$  生成白色沉淀; (2) 加稀  $\text{H}_2\text{SO}_4$  析出白色沉淀; (3) 加氨水亦析出白色沉淀, 但不溶于过量的氨水, 这种硝酸盐的阳离子是( )  
(a)  $\text{Hg}_2^{2+}$ ; (b)  $\text{Ba}^{2+}$ ; (c)  $\text{Ag}^+$ ; (d)  $\text{Pb}^{2+}$ ; (e) 以上无合适的答案;



19. 已知反应  $\text{NH}_3 + \text{BF}_3 = [\text{NH}_3\text{BF}_3]$ , 则反应中 Lewis 酸为 ( )  
 (a)  $\text{NH}_3$  ; (b)  $\text{BF}_3$ ; (c)  $\text{NH}_3$  和  $\text{BF}_3$ ; (d) 条件不够, 无法判断;  
 20. 实际工作中发现 W 与 Mo 很难分离, 该性质与 ( ) 有关。  
 (a) 同离子效应; (b) 盐效应; (c) 镧系收缩效应;  
 (d) 平衡移动原理; (e) 无正确答案。

## 二. 判断下列叙述是否正确。[正确打√; 不正确打×]

(所有考生必做。共 15 分, 每小题 1.0 分)

- ( ) 1. 在离子键理论中, 晶格能是指一个离子键的键能。  
 ( ) 2. 根据酸碱理论, 在标准状态下溶液显中性, 则溶液的 pH 值一定为 7。  
 ( ) 3. 就目前世界上探明的稀有元素矿储藏量而言, 我国是稀有元素矿储藏量最多的国家。  
 ( ) 4. 电极电势的产生原因可以用双电层模型解释。  
 ( ) 5. 电解  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  水溶液只能获得  $\text{H}_2$  和  $\text{O}_2$  气体。  
 ( ) 6. 砷替代磷形成的“砷基生命”, 是由美国 NASA 科学家于 2010 年 12 月公布的重要研究成果。  
 ( ) 7. 配位化合物的配位数是指与中心原子相连的配体个数。  
 ( ) 8. 如果将氢气与氧气的反应设计为燃料电池, 则正极活性物质为氧气。  
 ( ) 9. 根据杂化轨道理论, 如果分子的中心原子采用  $\text{sp}^3$  杂化, 则分子几何构型一定为正四面体。  
 ( ) 10. 根据价层电子对互斥理论, 分子的几何构形为价层电子对的几何构形;  
 ( ) 11. 化学成分为  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  粉体可能是红色颜料, 也可能是黄色颜料。  
 ( ) 12. 在稀有气体这种单原子分子之间不存在分子间作用力。  
 ( ) 13. 由于醋酸的解离常数与氨水的解离常数相同, 故醋酸铵溶液的酸碱性与其浓度无关。  
 ( ) 14.  $\text{HNO}_3$  具有强挥发性, 是由于形成了分子内氢键。  
 ( ) 15. 最早发现稀有气体元素的是法国科学家拉瓦锡。

## 三. 用化学反应方程式表达下列反应, 并写出实验现象。

(共 30 分, 每小题 6 分, 所有考生必做)

1. 将  $\text{SiCl}_4$ 、 $\text{SnCl}_4$  分别加入水中进行水解反应。
2. 固体  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  混合后一起熔烧, 然后将打碎的熔块放在水中。
3. 在实验室中用单质硅和单质铝制备氢气的反应。
4. 实际中使用氢氟酸腐蚀玻璃的反应。
5. 在实验室验证 Cr 不同氧化态的氧化还原性实验过程如下: (1) 在  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$  溶液中加入  $\text{NaOH}$  溶液; (2) 继续加入  $\text{NaOH}$  至过量; (3) 然后向该溶液中滴加  $\text{H}_2\text{O}_2$  并用水浴加热; (4) 用稀硫酸酸化反应后的溶液; (5) 再向酸化后的溶液加入乙醚和  $\text{H}_2\text{O}_2$ ; (6) 混合溶液放置有气体产生。



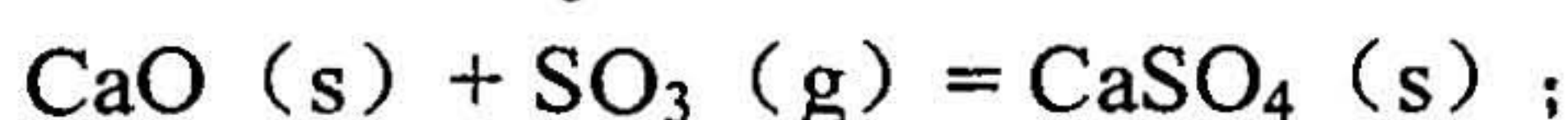
#### 四. 回答下列问题 (共 40 分, 每小题 10 分。所有考生必做)

1. 试用杂化轨道理论解释为什么  $\text{BF}_3$  是平面三角形分子, 而  $\text{NF}_3$  却是三角锥形分子。
2. 用晶体场理论说明  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  是高自旋, 而  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  是低自旋, 计算它们的磁矩大小; 并判断  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  与  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  配离子的稳定性。
3. 根据分子轨道理论, 画出  $\text{O}_2^+$ 、 $\text{O}_2$ 、 $\text{O}_2^-$  分子与离子的分子轨道能级图, 计算分子的键级。并指出它们的磁性、稳定性顺序。
4. 为什么  $\text{NaNO}_2$  能加快浓  $\text{HNO}_3$  与  $\text{Cu}$  的反应 (要求写出相关反应方程式)。

#### 五. 计算题 (共 45 分, 每小题 15 分。)

(所有考生任选三小题完成, 即只需完成三个小题, 多做不加分。)

1. 用  $\text{CaO}(\text{s})$  吸收高炉废气中  $\text{SO}_3$  的反应式如下:



请根据下列热力学数据, 完成下列问题。

- (1) 计算在 373K 时  $\Delta_r G_m^0$ , 计算此温度下的标准平衡常数;
- (2) 计算此反应逆向进行的温度;
- (3) 根据计算结果说明用  $\text{CaO}$  防治  $\text{SO}_3$  污染的合理性。

	$\Delta_f H_m^0 (\text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$S_m^0 (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$
$\text{CaSO}_4(\text{s})$	-1434.5	106.5
$\text{CaO}(\text{s})$	-635.0	38.1
$\text{SO}_3(\text{g})$	-395.7	256.8

2. 某同学想将  $1 \times 10^{-5} \text{mol}$  的  $\text{AgI}$  完全溶解在  $1 \text{cm}^3$  的氨水中。请你从理论上推算他所需氨水的最低浓度, 以此说明他的愿望能否实现。(已知:  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  的稳定常数为  $1.7 \times 10^7$ ;  $K_{\text{sp}, \text{AgI}} = 1.56 \times 10^{-16}$ )

3. 在印制电路制作中, 常用  $\text{FeCl}_3$  腐蚀覆铜板。(1) 请根据提供的数据, 通过计算说明方法的可行性; (2) 如果将该反应构成电池, 写出相应的电池符号。

已知电极电势:  $\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = +0.153\text{V}$ ;  $\varphi_{\text{Cu}^+/\text{Cu}}^0 = 0.521\text{V}$ ;  $\varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = 0.771\text{V}$ ;

4. 将  $0.2 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的盐酸与  $0.2 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  等体积混合, 试计算溶液中  $\text{HC}_2\text{O}_4^-$ 、 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 、 $\text{H}^+$ 、 $\text{OH}^-$  等离子的浓度。如果向  $1.0 \text{dm}^3$  的该混合酸溶液中加入一滴  $0.1 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的  $\text{CaCl}_2$  溶液 (一滴体积按  $0.02 \text{ml}$  计算), 刚滴入时能否产生沉淀? 滴入后搅拌均匀, 体系中能否有沉淀存在?

[已知:  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  的电离平衡常数为:  $K_{a_1} = 6.0 \times 10^{-2}$ ;  $K_{a_2} = 6.0 \times 10^{-5}$ ;  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  的  $K_{\text{sp}}^0 = 1.0 \times 10^{-9}$ 。]

5. 已知电极电势  $E^\theta(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1.23\text{V}$ 。水离子积常数  $K_w^0 = 1.0 \times 10^{-14}$ 。

- (1) 分别计算在 298K 时  $E^\theta(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})$  在  $\text{pH} = 2, 7$  时的电极电势 (设  $P_{\text{O}_2} = 100 \text{kPa}$ )。
- (2) 设计相应电池计算电极电势  $E^\theta(\text{O}_2/\text{OH}^-)$ , 并写出相应的电池符号。