

一、选择题 (共 10 分)。

- 根据“酸碱质子理论”，都属于“两性电解质”的是
A. HAc, H₂O, HPO₄²⁻; B. HF, F⁻, HSO₄⁻; C. HCO₃⁻, CO₃²⁻, HS⁻; D. OH⁻, H₂PO₄⁻, NH₄⁺
- 在相同温度下，

$$2\text{H}_2(\text{g}) + \text{S}_2(\text{g}) = 2\text{H}_2\text{S}(\text{g}) \quad \text{KP1}$$

$$2\text{Br}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{S}(\text{g}) = 4\text{HBr}(\text{g}) + \text{S}_2(\text{g}) \quad \text{KP2}$$

$$\text{H}_2(\text{g}) + \text{Br}_2(\text{g}) = 2\text{HBr}(\text{g}) \quad \text{KP3}$$
 则 KP2 =
 A. KP1 * KP3 B. 2KP3 * KP1 C. KP1 / (KP3)² D. (KP3)² / KP1
- 下列电对中 Φ^\ominus ，最小的是
A. Ag⁺/Ag; B. AgBr/Ag; C. Ag(NH₃)₂⁺/Ag; D. Ag(CN)₂⁻/Ag
- 某反应速度常数 K 的量纲为 dm³·mol⁻¹·s⁻¹, 该反应是
A. 一级反应; B. 三级反应; C. 二级反应; D. 1/2 级反应
- 下列卤化物中，共价性最强的是
A. LiI; B. BeI₂ C. LiCl D. MgI₂
- 单键键能正确的大小顺序是
A. O-O > S-S > Se-Se
B. O-O > S-S > Se-Se
C. O-O > S-S > Se-Se
D. O-O > S-S > Se-Se
- 以 Cr₂O₃ 为原料制备铬酸盐，应选的试剂是
A. Cl₂; B. H₂O₂; C. KOH 和 KClO D. 浓 HNO₃
- 下列盐中，属于正盐的是
A. NaH₂PO₂ B. NaH₂PO₃ C. Na₂HPO₄ D. NaH₂PO₄
- 既能溶于 Na₂S 溶液，又能溶于 Na₂S₂ 溶液的硫化物是
A. ZnS B. As₂S₃ C. CuS D. HgS
- 下列含氧酸 Ka₁ 变化顺序不正确的是
A. HBrO₄ > HClO₃ > HClO
B. H₂SO₄ > H₂P₂O₇ > H₃AsO₄
C. H₂SO₄ > H₂SeO₄ > H₆TeH₆
D. HClO₃ > HIO₃ > H₅IO₆

二、填空题 (共 28 分)

- 写出下列化合物水解的主要产物：
NCl₃: (1) _____; PCl₃: (2) _____
- 硼烷分子中所含的缺电子多中心键类型包括：(3) _____
(4) _____ 和 (5) _____
- 在 298K，反应 $\text{CaCO}_3(\text{s}) = \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$ 的 $\Delta H^\ominus = 178.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ $\Delta S^\ominus = 160.4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ，
则正反应可自发进行的温度是 (6) _____。
- CH₄, NH₃, NO₂, H₂O 分子中，键角由大到小的顺序是 (7) _____
原子轨道 dx²-y² 的角度分布图是 (8) _____ 该图的物理意义是表示
(9) _____; (10)、_____ ; (11) _____;
- MO 法中，原子轨道有效组合成分子轨道必须满足的原则是：(12) _____;

(13) _____;和(14) _____;“镧系收缩”是指(15)

_____;

8. 实验测定, $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) = 2\text{HI}(\text{g})$ 的反应机理是:

(1) $\text{I}_2(\text{g}) = \text{I}(\text{g}) + \text{I}(\text{g})$ (平衡常数 K) (快步骤)

(2) $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}(\text{g}) + \text{I}(\text{g}) \rightarrow 2\text{HI}(\text{g})$ (慢步骤)

则该反应的速率方程式是(16) _____;

反应级数是(17) _____

化学反应 $2\text{Ag}(\text{s}) + 2\text{H}^+ + 2\text{I}^- = 2\text{AgI}(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$ 设计为原电池, 其表达式是(18) _____

$\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ 名称(19) _____;

10. 六硝基合钴(III)酸钠二钾的化学式是(20) _____

11. 配合物 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 、 $[\text{Os}(\text{CN})_6]^{4-}$ 、 $[\text{FeF}_6]^{4-}$ 和 $[\text{Ru}(\text{CN})_6]^{4-}$ 的晶体场稳定能由大到小的顺序

是(21) _____

12. $\text{O}_3(\text{g})$ 分子含有的化学键包括(22) _____; 它是一种(23) _____ 磁性物质。

13. 有 PCl_5 、无 NCI_5 的原因是(24) _____

14. 砷分族氢氧化物和含氧酸盐中, 还原性最强的是(25) _____, 而氧化性最强的是(26) _____.

15. $\text{Cd}(\text{s})$ 呈黄色, 原因是(27) _____,

$\text{Cu}_2^-(\text{aq})$ 呈蓝色是因为(28) _____.

三、完成以下反应方程式(16分)

1. 二氧化硫水溶液分别与适量的碘酸、过量的碘酸反应;

2. 久贮存的漂白粉失效;

3. PCl_5 分别与限量水及过量水反应;

4. 六氰合钴(II)酸钾溶于水;

5. 由 SiO_2 制备 SiCl_4 ;

6. 用二氯化钡溶液检测大气中的 CO .

四、问答题(共34分)

1. 将次磷酸加入 CuSO_4 水溶液中, 加热到 50°C , 析出一种红棕色的难溶物 A, 经鉴定, 反应后溶液是磷酸和硫酸的混合物; X 射线衍射证实 A 是一种方晶体, 结构类同于纤维锌矿 (ZnS), 组成稳定, A 具有以下性质:

① 稳定性较差, 加热到 60°C 以上时, A 分解为 Cu 及一种可燃性气体;

② A 在氯气中着火;

③ A 与盐酸反应放出气体.

(1) 写出 A 的化学式;

(2) 写出 A 的生成反应方程式;

(3) 写出 A 与氯气的反应式;

(4) 写出 A 与盐酸的反应式.

2. 下列化合物中, 中心金属原子的配位数是多少? 中心原子(或离子)以什么杂化态成键? 分子或离子的空间构型是什么? (12分)

$\text{Ni}(\text{en})_2\text{Cl}_2$ $\text{Fe}(\text{Co})_5$ $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{SO}_4$ $\text{Na}[\text{Co}(\text{EDTA})]$

3. CF_4 和 PF_3 具有相同的电子数(42个), 它们的分子量也相等(88), 但性质却不同, 例如:

CF_4 的溶沸点为 m.p. -184°C , b.p. -128°C ; PF_3 为 m.p. 151.5°C , b.p. -101.5°C ; 再如:

它们与水的作用也不同. 请给予解释, 写出有关反应式.(6分)

4. 在元素的自由能-氧化图($\Delta G^0/F-Z$)中,任意两点线段的斜率即代表对应氧化态/还原态电对的标准电极电位,因此,有 $\Delta G^0/F-Z$ 图出发,可以系统的学习元素在不同氧化态下相应物种的氧化还原性质、价态的热力学稳定性、反应介质条件和反应产物的规律性等.以下给出 Mn 的 $\Delta G^0/F-Z$ 图,请讨论 Mn 元素各氧化态物种的系列性质(包括各氧化态物种的热力学稳定性、氧化-还原性、歧化或递歧化倾向、制备条件等) (8分)

5. 计算题(12分)

AgCl(s)明显溶于 NaCN 溶液中,但向 Ag(CN)₂-溶液加入盐酸,却能生成白色 AgCl 沉淀. 这是否互相矛盾?请通过计算有关反应的平衡常数加上说明.

(已知: $K_{sp}, AgCl=1.8 \times 10^{-10}$, $K_{稳}, AgCl=1.25 \times 10^{21}$, $K_a, HCN=6.2 \times 10^{-10}$).

1999 年攻读硕士学位研究生入学考试试题 基本答案

一、1.A;2.D;3.D;4.C;5.B;6.B;7.C;8.A;9.B;10.B

二、

(1)NH₃+HOCl;(2)H₃PO₄+HCl;(3)BHB 3c-2e;(4)BBB 3c-2e;(5)BBB

3c-2e;(6)>1112K;(7)NO₂>CH₂>NH₃>H₂O;

(9)原子轨道角动量在指定方向的分量;(10)轨道形状;(11)轨道对称性;(12)对称性匹配;

(13)能量相近;(14)轨道最大重叠;(21)[Os(CN)₆]⁴⁻>[Ru(CN)₆]⁴⁻>[Fe(CN)₆]⁴⁻>[FeF₆]⁴⁻;

(22)2σ+1π₃₄;(23)逆;

(24)P 是第三周期元素,有 9 个价轨道;而 N 是第二周期元素,只有 4 个价轨道;

(25)Na₃AsO₃;(26)NaBiO₃;(27)正负离子互相转化,发生荷移跃迁;

(28)发生 d-d 跃迁;

三、1、适量碘酸: HIO₃+3SO₂+3H₂O==3H₂SO₄+HI

过量碘酸: HIO₃+5HI==3I₂+3H₂O

2、Ca(ClO)₂+H₂O+CO₂==CaCO₃+2HCl+1/2O₂↑

3、限量水: PCl₅+H₂O==POCl₃+HCl

过量水: PCl₅+4H₂O==H₃PO₄+5HCl

4、2K₄[Co(CN)₆]+2H₂O==2K₃[Co(CN)₆]+2KOH+H₂↑

5、SiO₂+2C+2Cl 电炉 SiCl₄+2CO

6、CO+PdCl₂+H₂O==CO₂+Pd↓(黑)+2HCl

四、1.

(1)CuH;

(2)3H₃PO₂+4CuSO₄+6H₂O==4CuH↓+3H₃PO₄+4H₂SO₄;

(3)2CuH+3Cl₂==2CuCl₂+2HCl

(4)CuH+HCl==CuCl+H₂↑

2.配合物 配位数 中心原子杂化态 几何构型

Ni(en)₂Cl₂ 4 dsp₂ 平面正方形

Fe(CO)₅ 5 dsp₃ 三角双锥型

[Co(NH₃)₆]²⁺SO₄²⁻ 6 sp³d₂ 八面体

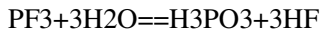
Na[Co(EDTA)] 6 d²sp³ 八面体

3.(1)CF₄ 的 C、PF₃ 的 P 均 sp³ 杂化,但 CF₄ 为正四面体,为非极性分子,而 PF₃ 为三角锥体,为极性分子。分子间,CF₄ 只有色散力,而 PF₃ 有色散力、诱导力、取向力,分子间

力 $PF_3 > CF_4$, 故 PF_3 的熔点、沸点高于 CF_4 。

(2) C 为第二周期元素, 只有一个价轨道, 在 CF_4 中的配位数已经饱和, C-F 键能也较大, 故室温下不水解; 高温下, $CF_4 + 3H_2O \rightleftharpoons CO_2 + 4HF$

P 为第三周期元素, 有 9 个价轨道, 在 PF_3 中, P 的配位数不饱和, 只有它的价轨道可接受 Lewis 碱进攻; P 上有孤对电子, 可作为 Lewis 碱与氢离子反应, 故宜水解, 且反应彻底:



4.(1) 热力学稳定性

酸性介质中: Mn^{2+} 最稳定, MnO_2 、 MnO_4^- 次之, 而 Mn^{3+} 和 MnO_4^{2-} 不稳定。

碱性介质中: $Mn(OH)_2$ 和 MnO_2 稳定, 而 $Mn(OH)_3$ 不稳定。

(2) 歧化或逆歧化倾向:

酸介质中: $Mn^{3+} \rightarrow Mn^{2+} + MnO_2$ 自发歧化

$MnO_4^{2-} \rightarrow MnO_2$ (或 Mn^{2+}) + MnO_4^-

碱介质中: $Mn(OH)_3 \rightarrow MnO_2 + Mn(OH)_2$ 自发歧化

$Mn(OH)_2 + MnO_4^- \rightarrow MnO_4^{2-}$ 自发逆歧化

(3) 酸介质中, MnO_4^- 是强氧化剂, MnO_2 氧化性也较强; 但在碱介质中氧化性减弱;

碱介质中, $Mn(OH)_2$ 还原性较强。

(4) 欲制备 MnO_4^- 或 MnO_4^{2-} 化合物, 应在碱介质中进行。

五、(1) $AgO(s) + 2CN^- \rightleftharpoons Ag(CN)_2^- + OH^-$ K

$K \rightleftharpoons K_{sp} AgCl \cdot K$ 问 $(Ag(CN)_2^-) \rightleftharpoons 2.25 \times 10^{14} \gg 10^7$

(2) $Ag(CN)_2^-$

\therefore 题示 2 和现象均是正常的, 并不互相矛盾。