

一、选择题 (共 15 分)

- 在一定温度下:
- 一定温度下, 已知某反应 $\Delta G^0 > 0$, 则该反应的平衡常数 K^0 _____
A、 >0 B、 <0 C、 <1 D、 >1
- 室温下, $0.20\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{HCOOH}$ 溶液电离常数为 3.2%, HCOOH 的电离常数=_____
A、 2.0×10^{-4} B、 1.3×10^{-3} C、 6.4×10^{-3} D、 6.4×10^{-4}
- 已知 $\Phi^0(\text{Au}^+/\text{Au})=1.68\text{V}$, $K^{\text{稳}}(\text{Au}(\text{CN})_2^-)=2.0 \times 10^{38}$, 则 $\Phi^0(\text{Au}(\text{CN})_2^-/\text{Au})=$ _____
A、 -0.58V B、 $+0.58\text{V}$ C、 -1.16V D、 $+1.16\text{V}$
- 对于 $3\text{H}_2(\text{g}) + \text{N}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$, 反应速率可表示为_____
- 下列哪个轨道上的电子在 XY 平面上出现的几率密度为零:_____
A、 $3p_z$ B、 $3d_{x^2-y^2}$ C、 $3s$ D、 $3d_{z^2}$
- 下列分子中, 呈逆磁性的是_____
A、 B_2 B、 NO C、 CO D、 O_2
- 据 VSEPR, BrF_3 分子的几何结构是_____
A、平面三角形 B、三角锥 C、三角双锥体 D、T 形
- 下列分子中, 偶极矩不为零的是_____
A、 BeCl_2 B、 BF_3 C、 NF_3 D、 SO_3
- 下列分子中, 键角最小的是_____
A、 NO_2 B、 OF_2 C、 Icl_2 D、 XeF_2
- 58Ce^{3+} 离子的价层电子结构为_____
A、 $4f^2$ B、 $4f^05d^1$ C、 $4f^1$ D、 $6s^1$
- 金属钾晶体为体心立方结构, 在单位晶胞中钾原子的个数是_____
A、2 B、4 C、6 D、9
- 晶体场稳定化能正确的大小顺序是_____
A、 $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} < [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} < [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} < [\text{Ru}(\text{CN})_6]^{3-}$
B、 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} < [\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} < [\text{Ru}(\text{CN})_6]^{3-} < [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$
C、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} < [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} < \text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} < [\text{Ru}(\text{CN})_6]^{3-}$
D、 $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} < [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} < [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} < [\text{Ru}(\text{CN})_6]^{3-}$
- 下列配合物中, 磁矩最小的是_____
A、 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ B、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ C、 $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ D、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$
- 下列同浓度含氧酸中, 氧化性最强的是_____
A、 HBrO_4 B、 HClO_4 C、 HBrO_3 D、 HIO_6

二、填空题 (共 25 分)

- 某温度下, $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) = 2\text{NH}_3(\text{g})$, $\Delta_r H_m^0 < 0$ 。达到平衡后, 再适当降低温度, 则逆反应速率_____, 平衡向_____移动, 平衡常数将_____。
- 在乙酸溶剂中, 同浓度的高氯酸和盐酸比较_____, 这是由于_____。
- 已知 Cl_2O 和 ClO_2 都不含双键, 键角大小比较 Cl_2O _____ ClO_2 , 键长比较 Cl_2O _____ ClO_2 , 分子中含有_____键。
- 人体对某些元素的摄入量过多或过少均会引起疾病, 注明下列病状起因于缺少或过多摄入某元素: 斑彩齿_____; 营养性贫血_____。
- Ag^+ 半径为 126pm, I^- 半径 216pm, 按“半径比规则”, AgI 应具有_____型晶格, 但实际上具有_____型晶格, 原因是_____。
- $[\text{Pt}(\text{NO}_2)(\text{NH}_3)(\text{NH}_2\text{OH})(\text{Py})]\text{Cl}$ 的学名是_____, $[(\text{NH}_3)_5\text{Cr}-\text{OH}-\text{Cr}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_5$ 的

学名是_____。

7. $[\text{PtCl}_2(\text{OH})_2(\text{NH}_3)_2]$ 共有_____种几何异构体,其中只有_____构型具有旋光异构体。
8. 最简式 GaCl_2 的化合物具逆磁性,它的化学式应写为_____,其中 Ga 的氧化态是_____。
9. 硼砂可用作一级缓冲溶液,原因是_____。
10. NaH_2PO_4 溶液与 AgNO_3 溶液反应的主要产物是_____。
11. VB-VIII 族的同一族第二,第三过渡元素中,原子半径相差最小的 1 对元素是_____,原因是_____。
12. $\text{ZnO}(\text{s})$ 室温下为_____色,而升高温度可显浅黄色,原因是_____。

三、完成以下反应式(10分)

1. 往硫酸亚锡的酸性溶液中滴加高锰酸钾溶液至反应完全。
2. 在酸性条件下,用过氧化氢检定重铬酸根的存在。
3. 硫酸铜解白磷中毒。
4. 过二硫酸根氧化 Mn^{2+} 的反应 (Ag^+ 为催化剂)。
5. BaSO_4 由制备 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 。

四、问答题(35分)

1. PCl_5 是白色固体,加热到 160°C 不经液态阶段就变成蒸气,经测定在 180°C 时、其蒸气密度(折合成标准状况)为 9.3g/L ,分子无极性,分子中键长为 204pm 和 211pm 两种,加热至 250°C 时,测得压力为计算值的两倍,在加压力于 148°C 液化,形成一种能导电的熔体,测的 P-Cl 的键长为 198pm 和 206pm 两种,(P,Cl 的相对原子质量为 $31.0,35.5$) (11分)

(1)在 180°C , PCl_5 蒸气中存在什么分子?为什么?此温度下, PCl_5 具有什么样的分子式?画出其结构,说明其中心原子杂化态。(4分)

(2)加热到 250°C 时, PCl_5 蒸气中存在什么分子?为什么?写出分子式,画出立体结构。(2分)

(3) PCl_5 在加压力下,于 148°C 液化, PCl_5 熔体为什么能导电?为什么会有两种键长?画出其结构(指出结构式中 P-Cl 键长,说明原因)。(3分)

(4) PBr_5 气态分子结构与 PCl_5 相似,它的熔体也能导电,但实验测定, P-Br 只有一种键长,试解释之。(2分)

2. 一氧化氮是美国《科学》杂志 1992 年选出的明星分子,因为在大气中, NO 是有害气体,它破坏臭氧层,造成酸雨,污染环境,但在受控制的小剂量情况下,对人体极有益的,因为它能容易地穿过生物膜,氧化外来有害物质,它作用于脑血管,免疫系统,肝脏,肺,子宫,末梢神经等,起到调节血压,抵抗微生物入侵,促进消化作用等。

NO 分子的结构特征是键长 $d(\text{N-O})=115\text{pm}$ (已知正常 N-O 单键键长为 140pm , N=O 键键长为 121pm , $\text{N}\equiv\text{O}$ 键键长为 106pm), NO 分子中电负性差 $\Delta X=0.3$ ($X_{\text{O}}=3.5, X_{\text{H}}=3$),但 NO 分子偶极距较小,仅为 0.17D ,方向是由氧指向氮。NO 分子的磁性随温度变化而变化,例如:常温下,它有顺磁性,但随温度的降低分子磁性减少,低温下,固体 NO 为逆磁性。(14分)

(1)根据 Lewis 电子式及以上有关 NO 的结构特征,人们提出以下三种形式,请讨论它们的合理性。(3分)

(2)请根据分子轨道理论写出 NO 的分子结构并说明的键参数及分子的基本性质。(4分)

(3)为什么 NO 分子的磁性会随温度而变化? (1分)

(4)NO 可以形成一系列 NO^+ 化合物,例如 $\text{NO}^+\text{HSO}_4^-$, $\text{NO}^+\text{ClO}_4^-$, NO^+BF_4^- 等,NO 可以形成 NO^- 化合物吗?试比较 NO , NO^+ , NO^- 的键级,键长及磁性。(2分)

(5)NO 常被称为三电子配体,为什么?在实验室中检验 NO_3^- 或 NO_2^- 的反应中,常常用到“棕

色环”反应，请写出棕色环生成的反应式并命名生成的棕色环化合物。(4分)

3. 写出锌白，铅白，钛白的化学式及化学名称，这三种物质中，哪种作颜料最好？为什么？(5分)

4. 铍或锌都可以形成同一结构的络合物 $\text{Be}_4\text{O}(\text{CO}_2\text{CH}_3)_6$ 或 $\text{Zn}_4\text{O}(\text{CO}_2\text{CH}_3)_6$ ，试写出其结构式并说明为什么 $\text{Be}_4\text{O}(\text{CO}_2\text{CH}_3)_6$ 不宜水解，而 $\text{Zn}_4\text{O}(\text{CO}_2\text{CH}_3)_6$ 极易水解？

五、计算题 (15分)

1. 设计检验食用碘盐中碘酸根离子含量的实验方法，请写出有关反应和计算公式。(7分)

2. 计算说明 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 不溶于氨水，但却可溶解在 $\text{NH}_3\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_4\text{Cl}$ 溶液中，并给予解释。已知 $K_{\text{sp}}[\text{Zn}(\text{OH})_2]=1.2 \times 10^{-17}$; $K_{\text{稳}}(\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+})=2.9 \times 10^9$, $K_{\text{b}}(\text{NH}_3\text{H}_2\text{O})=1.8 \times 10^{-5}$, $K_{\text{w}}=1.0 \times 10^{-14}$ (8分)

1998年攻读硕士学位研究生入学考试试题基本答案

一、选择题 (15分)

1.B;2.C;3.A;4.A;5.D;6.A;7.C;8.D;9.C;10.B;11.C;12.A;13.D;14.D;15.A.

二、填空题 (25分)

1、减小；向右；增大 2、 $\text{HClO}_4 > \text{HCl}$ 乙酸的区分效应 (或乙酸是区分试剂) 3、 $<$; $>$; $2\sigma + \pi$ 354、 氟过量；缺铁 5、 NaCl (或面心立方); 立方 ZnS ; Ag^+ 与 I^- 强烈相互极化 6、 氯化硝基·氨·羟基·吡啶合铂 (II); 五氯化 μ -羟·二[五氨合铬 (III)] 7、 5; 全顺 8、 $\text{Ga}[\text{GaCl}_4]_3$; +1 和 +3 9、 它水解为物质的量之比 1:1 的 $\text{B}(\text{OH})_3$ 和 $\text{B}(\text{OH})_4^-$; $[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]^{2-} + 5\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{B}(\text{OH})_3 + \text{B}(\text{OH})_4^-$ 10、 Ag_3PO_4 11、 Na 和 Ta; 镧系收缩

12、 白; 极化作用加强, 发生荷移跃迁

三、1. $5\text{Sn}^{2+} + 10\text{Cl}^- + 4\text{MnO}_4^- + 16\text{H}^+ \rightleftharpoons 5\text{Sn}^{4+} + 5\text{Cl}_2 \uparrow + 4\text{Mn}^{2+} + 8\text{H}_2\text{O}$

2. $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{CrO}_5 + 5\text{H}_2\text{O}$ (乙醚或戊醇中)

3. $2\text{P} + 5\text{CuSO}_4 + 8\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 5\text{Cu} \downarrow + 2\text{H}_3\text{PO}_4 + 5\text{H}_2\text{SO}_4$

$11\text{P} + 15\text{CuSO}_4 + 24\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 5\text{Cu}_3\text{P} + 6\text{H}_3\text{PO}_4 + 15\text{H}_2\text{SO}_4$

4. $2\text{Mn}^{2+} + 5\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 8\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{MnO}_4^- + 5\text{SO}_4^{2-} + 16\text{H}^+$

5. $\text{BaSO}_4(\text{s}) + 4\text{C}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{BaS}(\text{s}) + 4\text{CO}(\text{g})$

6. $\text{BaS}(\text{s}) + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{BaCO}_3 + \text{Na}_2\text{S}$

7. $\text{BaCO}_3 + \text{HNO}_3 \rightleftharpoons \text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \uparrow$

四、1、解：标况下， PCl_5 摩尔质量为： $9.3 \times 22.4 = 208$ 对分子质量： $31.0 + 35.5 \times 5 = 208.5$

\therefore 蒸气组成为： PCl_5

中心原子杂化态为： sp^3d 呈三角双锥体

分子无极性，有两种键长。

(1) 由于在 250°C 时， PCl_5 蒸气压为计算值的两倍，表明气体中物质的量为计算值的两倍，由 $pV=nRT$ ， n 应为原来的两倍，

$\therefore \text{PCl}_5 = \text{PCl}_3 + \text{Cl}_2$ PCl_3 sp^3 杂化

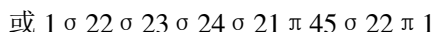
(3) $\therefore \text{PCl}_5 = \text{PCl}_4^+ + \text{PCl}_6^-$

由于熔体内存在 PCl_4^+ 及 PCl_6^- , PCl_4^+ sp^3 杂化键长为 198pm (配体排斥力小, 键长短), $\text{PCl}_6^- + \text{sp}^3\text{d}_2$ 杂化键长为 206pm (配体排斥力大, 键长长)

(4) $\text{PBr}_5 \rightleftharpoons \text{PBr}_4^+ + \text{Br}^-$, PBr_4^+ 为四面体分子构型, 只有一种键长

2、解：(1) 由结构 (a) 中可见，N-O 键应为双键，键长应为 121pm , 偶极距应为 $\text{N} \rightarrow \text{O}$, 这与实验值不符。由结构 (b) 中可见，N-O 键为双键+三电子键，键级在 2-3 之间，键长介于

叁键与双键之间也符合偶极距较小的结构，与 $N \leftarrow O$ 事实相符。由结构 (c) 中可见，N-O 键是三重键，键长数据与事实不符，偶极距也不相符，偶极距也不相符。



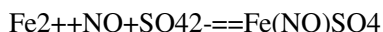
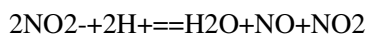
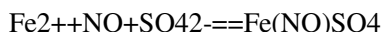
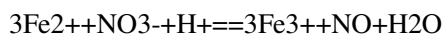
键级 2.5；键长 115pm（介于双键-叁键之间），由于有成单电子， \therefore 分子有磁性；分子可双聚



(3) 因为 NO 有成单电子，可以双聚， $2NO \rightleftharpoons N_2O_2$ $\Delta_r H_m^0 < 0, \Delta_r S_m^0 < 0$ 。低温下有利于双聚，分子磁性减少。

(4) NO 键级为 2.5，键长为 115pm，顺磁性，NO⁺ 键级为 3，键长为 106pm，逆磁性，NO⁻ 键级为 2，键长为 121pm，顺磁性

(5) 由于 NO 分子结构为在形成络合物时（与过度金属离子）除氮上孤对电子以 σ 键配出外， $2\pi 1$ 上电子也可以配出，形成 $\sigma - \pi$ 配键。 \therefore 又称为三电子配体。在实验室中，棕色环反应可以检验 NO₃⁻ 或 NO₂⁻ 存在（酸化溶液后，加入浓硫酸及硫酸亚铁溶液）



Fe(NO)SO₄ 硫酸亚硝酰铁 (I)

3. 解：锌白(ZnO)氧化锌；铅白 PbCO₃·Pb(OH)₂ 或 Pb(OH)₂CO₃ 碱式碳酸铅；钛白(TiO₂) 二氧化钛。以钛白为颜料最好，因为它具有三大优点：(1) 折射率高，着色力强；(2) 覆盖性能好（似铅白）；(3) 化学稳定性好（不与大气中二氧化硫作用）

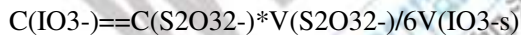
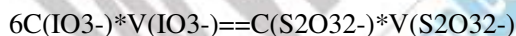
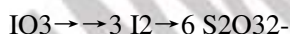
4. 解：图上，每条棱上 2 个 Zn（或 Be）均与 1 个 RCOO- 基的一个氧原子成键。为了清晰，只画出了 3 个 RCOO- 基。Be 为第二周期元素，最大配位数为 4。（只有 4 个价轨道），难于水解；Zn 为第四周期元素，最大配位数为 6。（有 d 轨道），易水解。

五、1、(7 分) 解：(1) 称取一定量的碘盐，溶于一定量的水中，用硫酸酸化；

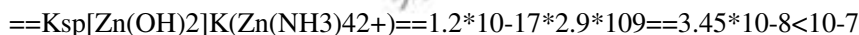
(2) 加入过量的碘化钾；(3) 用标准的硫代硫酸钠溶液滴定至兰色消失，即为终点。



计算过程：

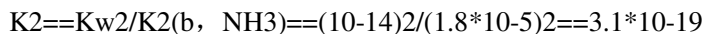


2、(8 分) 解：(1) $Zn(OH)_2(s) + 4NH_3 \cdot H_2O \rightleftharpoons Zn(NH_3)_4^{2+} + 2OH^- + 4H_2O$, K₁



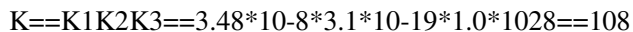
所以可认为逆反应单向进行。

(2) $2NH_4^+ + 2HO^- \rightleftharpoons 2NH_3 \cdot H_2O + 2H^+$, K₂



(3) $2H^+ + 2OH^- \rightleftharpoons 2H_2O$, K₃ $K_3 = 1/K_w^2 = 10^28$

三式相加得： $Zn(OH)_2(s) + 2NH_3 \cdot H_2O + 2NH_4^+ \rightleftharpoons Zn(NH_3)_4^{2+} + 4H_2O$, K



因 NH₄⁺ 水解呈酸性，可除去反应 (1) 产物 OH⁻，使其平衡右移，故 Zn(OH)₂(s) 溶于 NH₃·H₂O—NH₄Cl 溶液。