

一、选择题（请将正确的选择填在括号内）：（共 10 分）

- 任意温度下都是“非自发过程”的是
A. $\Delta H < 0, \Delta S < 0$; B. $\Delta H > 0, \Delta S < 0$; C. $\Delta H > 0, \Delta S > 0$; D. $\Delta H < 0, \Delta S > 0$;
- 元素的第一电子亲和能大小正确的顺序是
A. $C < N < O < F$; B. $C > N > O > F$; C. $C > N < O < F$; D. $C > N < O > F$;
- 偶极矩不为零的分子是
A. $PCl_5(g)$; B. NF_3 ; C. SF_6 ; D. $BeCl_2(g)$;
- 按“MO”法，键级最大的是
A. O_2 ; B. O_2^+ ; C. O_2^- ; D. CO
- 不存在分子间或分子内氢键的分子是
A. NH_3 ; B. 对羟基苯甲酸; C. CF_3H ; D. HNO_3
- 路易斯酸性强弱正确的顺序是
A. $BF_3 < BCl_3 < BBr_3$; B. $BF_3 > BCl_3 > BBr_3$; C. $BF_3 < BCl_3 > BBr_3$; D. $BF_3 > BCl_3 < BBr_3$;
- 晶体熔点高低正确的顺序是
A. $NaCl > SiO_2 > HCl > HF$; B. $SiO_2 > NaCl > HCl > HF$; C. $NaCl > SiO_2 > HF > HCl$; D. $SiO_2 > NaCl > HF > HCl$
- 路易斯碱性强弱正确的顺序是
A. $NH_3 < N_2H_4 < NH_2OH$; B. $NH_3 > N_2H_4 < NH_2OH$; C. $NH_3 < N_2H_4 > NH_2OH$; D. $NH_3 > N_2H_4 > NH_2OH$;
- 不属于二元质子酸的是
A. H_3PO_3 ; B. H_2SO_4 ; C. H_3PO_2 ; D. NaH_2PO_4
- 氧化性强弱正确的顺序是
A. $HClO_4 < HBrO_4 < H_5IO_6$; B. $H_2SO_4 < H_2SeO_4 > H_2TeO_4$; C. $HClO_4 < H_2SO_4 < H_3PO_4$; D. $HNO_3 < H_3PO_4 < H_3AsO_4$

二、填空题：（每空 1 分，共 16 分）

- $H_2(g) + I_2(g) = 2HI(g), K^\theta = 50.3(713k)$. 某状态下, $P_{氢气} = P_{碘} = 5.379 \times 10^5 Pa, P_{碘化氢} = 62.59 \times 10^5 Pa$. 则自发进行的方向是_____, 原因是_____.
- $2NH_3(g) = N_2(g) + 3H_2(g), 298k, \Delta_r H_m^\theta = +92.22 kJ \cdot mol^{-1}, \Delta_r S_m^\theta = +198.53 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$, 则标准状态下, $NH_3(g)$ 自发分解的温度是_____.
- 根据反应速率的“过度状态理论”, “反应的活化能”是指_____, 反应的恒压热效应与正、逆反应活化能的关系是_____.
- $0.10 mol \cdot dm^{-3}$ 醋酸溶液 100mL 与 $0.10 mol \cdot dm^{-3}$ 氢氧化钠溶液 50ml 混合后, 溶液的 $pH =$ _____。($K_3 = 1.8 \times 10^{-5}$)
- 第四周期某元素 M 的气态自由离子 M^{2+} 的自旋磁矩约为 $5.9 B.M.$, 该元素位于元素周期表的_____族, 描述基态 $M^{2+}(g)$ 最高占有轨道上电子运动状态的一组合理的量子数的值可以是_____.
- 键角大小比较: NH_3 _____ NF_3 , 原因是_____.
- 金属镍晶胞是面心立方晶胞, 每个晶胞含镍原子数目计算如下: _____.
- $[CoCl(NH_3)_5]Cl_2$ 称为_____; 四异硫氰酸根·二氨合铬(III)的化学式_____.
- 以 cm^{-1} 为能量单位, $[Fe(CN)_6]^{4-}, [Os(CN)_6]^{4-}, [Ru(CN)_6]^{4-}$ 和 $[Co(CN)_4]^{-}$ 的大小顺序为_____.

10. 比较一氧化氮的红外伸缩振动频率大小: $\text{NO}(\text{ClO}_4)$ _____ 自由 $\text{NO}(\text{g})$, 这是因为 _____。

三、完成下列反应的化学方程式: (每小题 2 分, 共 30 分)

1. $\text{Co}_2\text{O}_3(\text{s})$ 溶于盐酸中;
2. 由金红石制取 四氯化钛;
3. 工业上自海水制备溴;
4. 用重铬酸钾溶液鉴别过氧化氢;
5. 碱性介质中 $\text{Bi}(\text{III})$ 与氯气反应;
6. 硝酸亚汞溶液与过量 KI 溶液反应;
7. 以硫化硫酸钠溶液滴定碘;
8. 高锰酸钾在碱性介质(KOH)中与 NaNO_2 反应;
9. 室温下, 碘与 NaOH 溶液反应;
10. 碱性介质中, 用氯水处理含氰(CN^-)废水;
11. NCl_3 水解;
12. 酸性介质中, $\text{NaBiO}_3(\text{s})$ 与 Mn^{2+} 反应;
13. 泡沫灭火剂由 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)$ 和 NaHCO_3 浓溶液组成, 二者混合后反应;
14. Na_2O_2 在潜水舱中与水的反应;
15. $\text{Cu}_2\text{SO}_4(\text{s})$ 溶于水中;

四、问答题 (每小题 6 分, 共 30 分)

1. 某棕色固体 A, 受热时放出无色无臭气体 B 及残余物 C, C 是黄色固体。A 与浓盐酸作用, 产生一种气体 D, D 可使湿润石蕊试纸褪色; A 与浓盐酸作用的另一产物 E 的溶液与 KI 溶液反应, 生成黄色沉淀 F, 问 A、B、C、D、E、F 各是什么物质, 并写出有关反应式。
2. 请画出下列物种的结构式, 并指出中心原子的杂化轨道类型: XeO_3 , $(\text{HBO}_3)_3$, $(\text{BN})_3$, $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$, 四硼酸钠的阴离子, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ 的配阳离子。

3. 蛋白质由多肽链组成, 多肽链的基本单元如图所示。已知其中的 C-N 键长为 132pm, C-O 而键长为 124pm。

通常键长: C—N 148pm,

C=N 127pm,

C—N 143pm,

C=O 120pm

根据“杂化轨道理论”, 讨论多肽链基本单元中中心的 C 和 N 原子的杂化成键过程, 解释肽键 6 个原子基本共平面以及室温下蛋白质可以维持稳定构象的原因。

4. 为什么 PF_3 可以与过渡金属形成许多配合物, 而 NF_3 几乎不具有这样的性质?

5. 实验测出反应 $2\text{NO} + \text{O} \rightarrow 2\text{NO}$ 的速率方程为 $V = k[\text{NO}]^2[\text{O}_2]$, 有人提出以下反应机理:

机理一: $2\text{NO} \xrightleftharpoons{k_1} \text{N}_2\text{O}_2$ (快步骤)

$\text{N}_2\text{O}_2 + \text{O} \xrightarrow{k_2} 2\text{NO}_2$ (慢步骤)

机理二: $\text{NO} + \text{O}_2 \xrightleftharpoons{k_1} \text{NO}_3$ (快步骤)

$\text{NO}_3 + \text{NO} \xrightarrow{k_2} 2\text{NO}_2$ (慢步骤)

试分析、评价。

五、计算题: (每小题 7 分, 共 14 分)

1. 通过计算, 说明 Ag 可否从饱和 H_2S 溶液中置换出氢。实际上把 Ag 片投入到饱和 H_2S 溶液中, 可观察到什么现象? (已知: $\text{H}_2\text{S}(\text{aq})$ 的 $K_{a1} = 1.3 \times 10^{-7}$, $K_{a2} = 7.1 \times 10^{-15}$, Ag_2S 的 $K_{sp} = 2.0 \times 10^{-49}$, $\Phi^\theta_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = 0.7996\text{V}$)

2. 在酸性介质中, $\text{Co}^{3+}(\text{aq})$ 氧化性很强; 而在过量氨水中, 土黄色的 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 却被空气中的氧气逐步氧化为淡红棕色的 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, 使 Co^{3+} 稳定化:

$4[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+} + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 4[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} + 4\text{OH}^-$ 试求该反应在 298K 的平衡常数。

(已知: $\Phi^\theta_{\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}} = 1.82\text{V}$, $\Phi^\theta_{\text{O}_2/\text{OH}^-} = 0.401\text{V}$, $K^\theta_{\text{稳}}[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+} = 1.28 \times 10^5$, $K^\theta_{\text{稳}}[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} = 1.60 \times 10^{35}$)

1996 年攻读硕士学位研究生入学考试试题答案

一、选择题:

1-B, 2-C, 3-B, 4-D, 5-C, 6-A, 7-D, 8-C, 9-A, 10-D

二、填空题:

1、逆反应; $Q_r((135.4) > K^\theta(50.3)$ 或 $\Delta_r G_m > 0$

2、 $> 464.5\text{K}$ (由 $\Delta_r G_m^\theta = \Delta_r H_m^\theta - T\Delta_r S_m^\theta < 0$ 算出)

3、活化配合物分子的平均能量-反应物分子的平均能量; $\Delta H = E_a(\text{正}) - E_a(\text{逆})$

4、4.74 (由 $[\text{H}^+] = K_a \text{CHAc}/\text{CNaAc}$ 算出)

5、V II 2222B; $n=3, l=2, m=0, m_s=+1/2$ (或 $-1/2$)

6、 $>$ (键角 $\text{NH}_3 107^\circ$, $\text{NF}_3 102^\circ$); 电负性 $\text{N} > \text{H}$, 而 $\text{N} < \text{F}$ 故氮核附近的电子密度及电子互斥作用, $\text{NH}_3 > \text{NF}_3$

7、 $8 \times 1/8 + 6 \times 1/2 = 4$

8、二氯化一氯·五氨合钴(III); $\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{NH}_3)_2]$

9、 $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-} < [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} < [\text{Ru}(\text{CN})_6]^{4-} < [\text{Os}(\text{CN})_6]^{4-}$

10、 $>$; $\text{NO}(\text{ClO}_4)$ 中, NO^+ 的键级为 3, 而自由 NO 键级为 2.5, 根据虎克定律 $V = 1/2 \pi \times (k/\mu)$ 可得。

三、1、 $\text{Co}_2\text{O}_3 + 6\text{HCl} = 2\text{CoCl}_2 + \text{Cl}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$

2、 $\text{TiO}_2(\text{s}) + 2\text{C}(\text{s}) + 2\text{Cl}_2(\text{g}) = \text{TiCl}_4 + 2\text{CO}(\text{g})$

3、 $2\text{Br}_2 + \text{Cl}_2 = \text{Br}_2 + 2\text{Cl}_2$

$3\text{Br}_2 + 3\text{Na}_2\text{CO}_3 = 5\text{NaBr} + \text{NaBrO}_3 + 3\text{CO}_2 \uparrow$

$5\text{NaBr} + \text{NaBrO}_3 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = 3\text{Br}_2 + 3\text{Na}_2\text{SO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$

4、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + \text{乙醚} = 2\text{CrO}_5(\text{蓝色}) + 5\text{H}_2\text{O}$

$4\text{CrO}_5 + 12\text{H}^+ = 4\text{Cr}^{3+} + 7\text{O}_2 \uparrow + 6\text{H}_2\text{O}$

5、 $\text{Bi}(\text{OH})_3 + 3\text{NaOH} + \text{Cl}_2 = \text{NaBiO}_3 \downarrow + 2\text{NaCl} + 3\text{H}_2\text{O}$

6、 $\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{I}^- = \text{Hg}_2\text{I}_2 \downarrow$

$\text{Hg}_2\text{I}_2 + 2\text{I}^- = [\text{HgI}_4]^{2-} + \text{Hg}(\text{l})$

7、 $2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{I}_2 = 2\text{NaI} + \text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$ (连四硫酸钠)

8、 $2\text{KMnO}_4 + \text{NaNO}_2 + 2\text{KOH} = 2\text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$

9、 $3\text{I}_2 + 6\text{NaOH} = 5\text{NaI} + \text{NaIO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$

10、 $\text{Cl}_2 + \text{CN}^- + 2\text{OH}^- = \text{CNO}^- + 2\text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$

11、 $\text{NCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = 3\text{HOCl} + \text{NH}_3$ (亲电水解, 单向)

12、 $5\text{NaBiO}_3(\text{s}) + 2\text{Mn}^{2+} + 14\text{H}^+ = 5\text{Bi}^{3+} + 2\text{MnO}_4^- + 5\text{Na}^+ + 7\text{H}_2\text{O}$

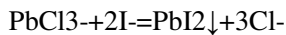
13、 $\text{Al}^{3+} + 3\text{HCO}_3^- = \text{Al}(\text{OH})_3 \downarrow + 3\text{CO}_2 \uparrow$

14、 $2\text{Na}_2\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{NaOH} + \text{O}_2 \uparrow$

15、 $2\text{Cu} + (\text{aq}) = \text{Cu}_2 + (\text{aq}) + \text{Cu} \downarrow$

四、1、A. PbO_2 , B. O_2 , C. PbO , D. Cl_2 , E. PbCl_3^- , F. PbI_2

$\text{PbO}_2 \triangleq \text{PbO} + \text{O}_2$



3、肽键中心 C 作 sp^2 杂化，中心 N 作 sp^2 杂化，O-C-N 组成 π 键，故 C-N 具有部分双键性质，不可自由旋转，且六个原子基本上共平面。

4、(1) 电负性 $\text{P} < \text{N}$ ，原子半径 $\text{P} > \text{N}$ 。两因素均使 PF_3 的 P 的孤对电子比 NF_3 中 N 的孤对电子更易配出；

(2) 更重要的是，P 为第三周期的元素，其空的 3d 轨道可接受过渡金属 M 反馈的电子，形成 d-d 反馈 π 键，且 σ 成键与反馈 π 成键协同；

5、由机理一： $v = k_3[\text{N}_2\text{O}_2][\text{O}_2]$, $K = [\text{N}_2\text{O}_2]/[\text{NO}]^2 \rightarrow$

$$[\text{N}_2\text{O}_2] = K[\text{NO}]^2 \rightarrow$$

$$v = k_3 K [\text{NO}]^2 [\text{O}_2] = k [\text{NO}]^2 [\text{O}_2]$$

$$\text{式中，} k = k_3 K$$

由机理二： $v = k_3[\text{NO}_3][\text{NO}]$, $K = [\text{NO}_3]/[\text{NO}][\text{O}_2] \rightarrow$

$$[\text{NO}_3] = K[\text{NO}][\text{O}_2] \rightarrow$$

$$v = k_3 K [\text{NO}]^2 [\text{O}_2] = k [\text{NO}]^2 [\text{O}_2]$$

$$\text{式中，} k = k_3 K$$

两机理均可推出同一速率方程。但机理二中， $\text{NO} + \text{O}_2 = \text{NO}_3$ 为“快步骤”，显然不合理，因为 (1) 氮的最高氧化态为 +5，而 +6 氧化态是不可能存在的；(2) NO_3 结构不合理。所以，机理一正确，机理二不正确。

五、

1、解：(1) $2\text{Ag}(\text{s}) + 2\text{H}^+ = 2\text{Ag}^+ + \text{H}_2(\text{g})$, K_1

$$\varepsilon_{\theta} = \Phi_{\theta} \text{H}^+/\text{H}_2 - \Phi_{\theta} \text{Ag}^+/\text{Ag} = -0.7996\text{V}$$

$$\log K_1 = n \varepsilon_{\theta} / 0.059 = 2 \times (-0.7996) / 0.059 = -27.11$$

$$K_1 = 7.8 \times 10^{-28}$$

(2) $2\text{Ag}^+ + \text{S}^{2-} = \text{Ag}_2\text{S}(\text{s})$, $K_2 = 1/K_{\text{sp}} = 5.0 \times 10^{48}$

(3) $\text{H}_2\text{S}(\text{aq}) = \text{HS}^-(\text{aq}) + \text{H}^+(\text{aq})$, $K_{\text{a1}} = 1.3 \times 10^{-7}$

(4) $\text{HS}^-(\text{aq}) = \text{H}^+(\text{aq}) + \text{S}^{2-}(\text{aq})$, $K_{\text{a2}} = 7.1 \times 10^{-15}$

方程 (1) + (2) + (3) + (4)，得总反应：



$K = K_1 K_2 K_{\text{a1}} K_{\text{a2}} = 3.6$ 属典型可逆反应范畴。理论上可见少量气泡，实际上 $\text{Ag}_2\text{S}\downarrow$ 覆盖于银片得表面，反应很快停止。

2、解： $\Phi_{\theta} \text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}/\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+} = \Phi_{\theta} \text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+} + 0.059 \log [\text{Co}^{3+}]/[\text{Co}^{2+}]$

$$= \Phi_{\theta} \text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+} + 0.059 \log K_{\text{稳}} \text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+} / K_{\text{稳}} \text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+} = 1.82 + (-1.78) = +0.04\text{V}$$

$$\varepsilon_{\theta} = \Phi_{\theta} \text{O}_2/\text{OH}^- - \Phi_{\theta} \text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}/\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+} = 0.401 - 0.04 = 0.361\text{V}$$

$$\log K = n \varepsilon_{\theta} / 0.059 = 4 \times 0.361 / 0.059 = 24.47$$

$$K = 3.0 \times 10^{24}$$