

南京航空航天大学

二〇〇八年硕士研究生入学考试试题

考试科目: 无机化学

说 明: 答案一律写在答题纸上, 写在试卷上无效

一、填空题 (每空 0.5 分, 共 10 分)

1. 元素的电负性数值越大, 则在分子中此元素____越强。元素的电离能越小, 则此元素的金属性____。
2. NH_3 的沸点比 PH_3 的沸点高, 其原因是_____。
3. 同离子效应会使弱电解质的离解度____; 使难溶电解质的溶解度_____。
4. 当正反应的活化能____于逆反应活化能时, 则反应的热效应 $\Delta_r H_m^\theta < 0$; 温度升高时, 平衡常数____, 平衡向____方向移动。
5. 当 $\frac{r_+}{r_-} = 0.50$ 时, 离子晶体的配位数为____, 它的构型属于_____。
6. 根据组成晶体的粒子的种类及粒子间的作用力的不同, 将晶体分成的基本类型是____, _____, _____, _____。
7. 根据 $\sqrt{\phi}$ 值判断金属氢氧化物酸碱性的经验规律, 当 $\sqrt{\phi}$ _____时, 金属氢氧化物呈酸性; 当 $\sqrt{\phi}$ _____时, 金属氢氧化物呈碱性。
8. 对于____反应, 其反应级数一定等于反应物计量系数_____。
9. 分子轨道是由____线性组合而成的, 这种组合必须遵守的三个原则是_____。

二、选择题 (每题 1 分, 共 10 分)

1. 下列函数均为状态函数的是_____

(A) H, G, W ; (B) U, S, Q ; (C) T, P, U ; (D) G, S, W
2. 已知某化学反应是吸热反应, 欲使此化学反应的速率常数 k 和标准平衡常数 K^θ 都增加, 则反应的条件是_____

(A) 升高温度; (B) 恒温下, 增加反应物浓度;

(C) 恒温下, 加催化剂; (D) 恒温下, 改变总压力
3. 已知 $K_{sp}^\theta(\text{Ag}_3\text{PO}_4) = 1.4 \times 10^{-16}$, 其溶解度为_____

(A) $1.1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; (B) $4.8 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; (C) $1.2 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; (D) $8.3 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
4. 对于一个化学反应, 下列说法正确的是_____

(A) $\Delta_r S_m^\theta$ 越小, 反应速率越快; (B) $\Delta_r H_m^\theta$ 越小, 反应速率越快;

(C) 活化能越大, 反应速率越快; (D) 活化能越小, 反应速率越快
5. 下列物质中沸点高低顺序正确的是_____

(A) $\text{H}_2\text{Te} > \text{H}_2\text{Se} > \text{H}_2\text{S} > \text{H}_2\text{O}$; (B) $\text{H}_2\text{Se} > \text{H}_2\text{S} > \text{H}_2\text{O} > \text{H}_2\text{Te}$;

(C) $\text{H}_2\text{O} > \text{H}_2\text{S} > \text{H}_2\text{Se} > \text{H}_2\text{Te}$; (D) $\text{H}_2\text{O} > \text{H}_2\text{Te} > \text{H}_2\text{Se} > \text{H}_2\text{S}$

6. 已知下列反应的平衡常数: $\text{H}_2(\text{g}) + \text{S}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S}(\text{g})$: K_1^θ ; $\text{O}_2(\text{g}) + \text{S}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{SO}_2(\text{g})$: K_2^θ ; 则反应:

$\text{H}_2(\text{g}) + \text{SO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{O}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{S}(\text{g})$ 的平衡常数为_____

(A) K_1^θ / K_2^θ ; (B) $K_1^\theta \cdot K_2^\theta$; (C) K_2^θ / K_1^θ ; (D) $K_1^\theta - K_2^\theta$

7. 在下列各种酸中氧化性最强的是_____

(A) HClO_3 ; (B) HClO ; (C) HClO_4 ; (D) HCl

8. NaNO_3 受热分解的产物是_____

(A) Na_2O , NO_2 , O_2 ; (B) NaNO_2 , NO_2 , O_2 ;

(C) NaNO_2 , O_2 ; (D) Na_2O , NO , O_2

9. 在一溶液中加入淀粉溶液和少量 NaClO 溶液, 得到蓝色溶液(a), 继续加入 NaClO 后得一无色溶液, 然后加入适量 Na_2SO_3 溶液, 又复原为(a), Na_2SO_3 溶液逐渐过量时, 蓝色褪去, 成为一无色溶液(b)。由此可推断, (a)和(b)溶液含有_____

(A) (a) I_2 , (b) SO_4^{2-} 、 IO_3^- ; (B) (a) I^- , (b) H_2S 、 IO_3^- ;

(C) (a) I_2 , (b) SO_4^{2-} 、 I^- ; (D) (a) I^- , (b) H_2S 、 I^-

10. 下列离子中, 顺磁性最强的是_____

(A) Ni^{2+} ; (B) V^{2+} ; (C) Ti^{3+} ; (D) Mn^{2+}

三、是非题 (判断下列叙述是否正确, 正确的在括号中画√, 错误的画×) (每题 1 分, 共 10 分)

1. 波函数 ψ 表明微观粒子运动的波动性, 其数值可大于零, 也可小于零, $|\psi|^2$ 表示电子在原子核外空间出现的几率密度..... ()

2. 在 298K 时, 最稳定纯态单质的 $\Delta_f H_m^\theta$, $\Delta_f G_m^\theta$, S_m^θ 均为零..... ()

3. 溶度积规则适用于任何难溶电解质, 质量作用定律只适用于基元反应..... ()

4. 偶极矩可衡量分子极性大小, 极化率可衡量分子变形性大小, 晶格能可衡量离子晶体的稳定性..... ()

5. 在周期表中, 处于对角线位置的元素性质相似, 这称为对角线规则..... ()

6. 硼是缺电子原子, 在乙硼烷中含有配位键..... ()

7. $\text{Pb}(\text{OAc})_2$ 是一种常见的铅盐, 是强电解质..... ()

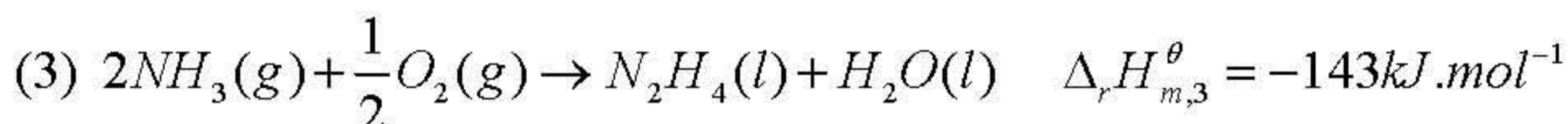
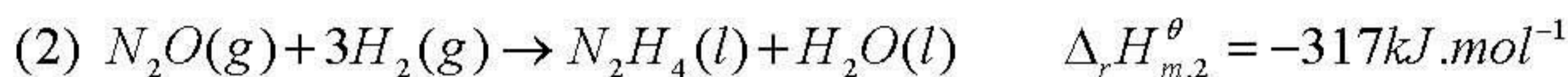
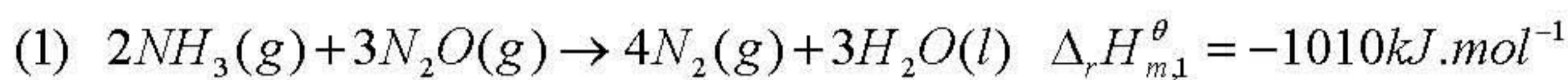
8. $\Delta_r G_m^\theta$ 代数值越小, K^θ 就越大, 反应进行得越完全..... ()

9. SnS 溶于 Na_2S_2 溶液中, 生成硫代亚锡酸钠..... ()

10. 配合物 $\text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$ 应命名为二硫代硫酸根合银(I)酸钠..... ()

四、计算题 (共 30 分)

1、在298.15K、恒压条件下, 已知下列各反应及其热效应为



求同温下反应 (5) $N_2(g) + 2H_2(g) \rightarrow N_2H_4(l)$ $\Delta_r H_{m,5}^\theta$ 及该反应的 $\Delta_r U_m^\theta$

2. 450°C 时 HgO 的分解反应为: $2HgO(s) \rightleftharpoons 2Hg(g) + O_2(g)$, 若将 0.05mol HgO 固体放在 1L 密闭容器中加热到 450°C, 平衡时测得总压力为 108.0 kPa, 求该反应在 450°C 时的平衡常数 K^θ , $\Delta_r G_m^\theta$ 及 HgO 的转化率。

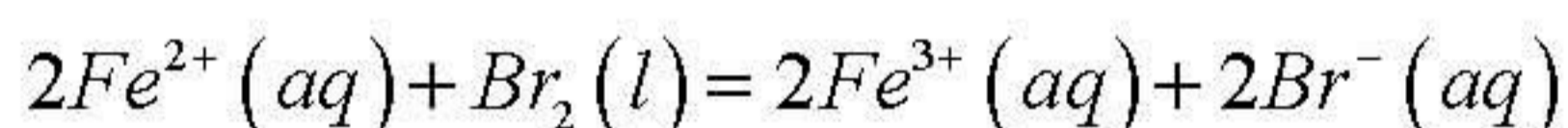
3、缓冲溶液的组成为 $1.00 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 $NH_3 \cdot H_2O$ 和 $1.00 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 NH_4Cl , 试计算: (已知: $K_b^\theta(NH_3 \cdot H_2O) = 1.77 \times 10^{-5}$)

① 该缓冲溶液的 pH 值;

② 将 1.0 dm^3 浓度为 $1.00 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 NaOH 溶液加入到 50 dm^3 该溶液后的 pH 值;

③ 将同量的 NaOH 加入到 50 dm^3 纯水后的 pH 值。

4. 已知 $E^\theta(Br_2/Br^-) = 1.07V$, $E^\theta(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0.77V$, 在 25°C 利用下列反应组成原电池:



(1) 计算该原电池的 E^θ ;

(2) 计算反应的 $\Delta_r G_m^\theta(298.15K)$ ($F = 96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$);

(3) 写出该电池的图式;

(4) 计算当 $c(Br^-) = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $c(Fe^{3+}) = c(Fe^{2+})/10$ 时, 原电池的 E

五、简答题 (共 90 分)

1. 试用价层电子对互斥理论推断下列分子的空间构型, 并用杂化理论加以说明。

(1) CS_2 (2) BBr_3 (3) PF_3 (4) SO_2 (5) OF_2

2. 什么叫离子极化? 试以离子极化的观点解释卤化银性质的递变规律性。

3. 为什么石墨的化学性质比金刚石活泼。

4. 叙述酸碱质子理论和电子理论, 并比较讨论其优点和局限性。

5. KCl, SiO_2 , 干冰 (固体 CO_2), 金属铜都是固体, 它们的熔沸点是否一样? 为什么?

6. 列出 BaO, SrO, CaO, MgO 熔点由高到低的次序, 为什么?

7. 经测定, $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ 为反磁性物质, $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ 为顺磁性物质。用价键理论说明其空间构型, 并指出是内轨型还是外轨型。用晶体场理论说明这两种配合物哪一种属于高自旋, 哪一种属于低自旋。
8. 叙述温度变化对化学平衡影响的原因。
9. 一棕黑色固体 (A) 不溶于水, 但可溶于浓盐酸, 生成近乎无色溶液 (B) 和黄绿色气体 (C)。在少量 (B) 中加入硝酸和少量 $\text{NaBiO}_3(\text{s})$, 生成紫红色溶液 (D)。在 (D) 中加入一淡绿色溶液 (E), 紫红色褪去, 在得到的溶液 (F) 中加入 KNCS 溶液又生成血红色溶液 (G)。再加入足量的 NaF 则溶液的颜色又褪去。在 (E) 中加入 BaCl_2 溶液则生成不溶于硝酸的白色沉淀 (H)。试确定各字母所代表的物质, 并写出有关反应的离子方程式。

南京航空航天大学

二〇〇八年硕士研究生入学考试试题参考答案

考试科目: 无机化学

一、填空题 (每空 0.5 分, 共 10 分)

1. 吸引成键电子能力 强
2. NH_3 中存在着分子间氢键
3. 下降 降低
4. 低于 减小 逆
5. 6 NaCl型
6. 离子晶体 分子晶体 金属晶体 原子晶体
7. >0.32 <0.22
8. (基)元 之和
9. 原子轨道 能量相近、最大重叠、对称性匹配

二、选择题 (每题 1 分, 共 10 分)

CABDD ABCCD

三、是非题 (每题 1 分, 共 10 分)

√×√× ××××√

四、计算题 (共 30 分)

1. 解: 反应方程式之间存在如下关系:
$$\frac{3 \times (2) - (1) + (3) - (4)}{4} = (5)$$

由Hess定律得:

$$\Delta_r H_{m,5}^\theta = \frac{3 \times (-317) - (-1010) + (-143) - (-286)}{4} = 50.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r U_m^\theta = \Delta_r H_{m,5}^\theta - \sum_B \nu(Bg) \cdot RT = 50.5 - (-1 - 2) \times 8.314 \times 298.15 / 1000 = 57.94 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

2. 解: Hg 蒸汽的分压为: $2/3 \times 108.0 \text{ kPa} = 72.0 \text{ kPa}$

O_2 的分压为: $1/3 \times 108.0 \text{ kPa} = 36.0 \text{ kPa}$

所以: $K^\theta = (p(\text{Hg})/p^\theta)^2 \cdot (p(\text{O}_2)/p^\theta) = 0.72^2 \times 0.36 = 0.187$

$$\begin{aligned}\Delta_r G_m^\theta &= -2.303RT \lg K^\theta \\ &= -2.303 \times 8.314 \times (450 + 273.15) \lg 0.187 = 10.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$pV = nRT$$

$$72 \times 1 = n \times 8.314 \times (450 + 273.15)$$

$$\text{求得: } n = 0.012 \text{ mol}$$

$$\text{所以转化率为: } 0.012/0.05 \times 100\% = 24.0\%$$

3. 解: (1) 缓冲溶液的 $\text{pH} = \text{pK}_a - \lg(c \text{ 共轭酸} / c \text{ 共轭碱})$

$$\begin{aligned}\text{pOH} &= \text{pK}_w - \text{pH} = \text{pK}_b + \lg(c \text{ 共轭酸} / c \text{ 共轭碱}) \\ &= -\lg 1.77 \times 10^{-5} + \lg 1/1 = 4.75\end{aligned}$$

$$\text{pH} = 9.25$$

(2) 在 50 mL 缓冲溶液中含 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 NH_4^+ 各为 0.05 mol, 加入 NaOH 的量为 0.001 mol OH^- , 它将消耗 0.001 mol NH_4^+ 并生成 0.001 mol $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 故:



平衡时 $(0.05+0.001)/0.051$ $(0.05-0.001)/0.051$

$$\begin{aligned}\text{pOH} &= \text{pK}_b + \lg(c \text{ 共轭酸} / c \text{ 共轭碱}) \\ &= 4.75 + \lg((0.05-0.001)/0.051) / ((0.05+0.001)/0.051) = 4.73\end{aligned}$$

$$\text{pH} = 9.27$$

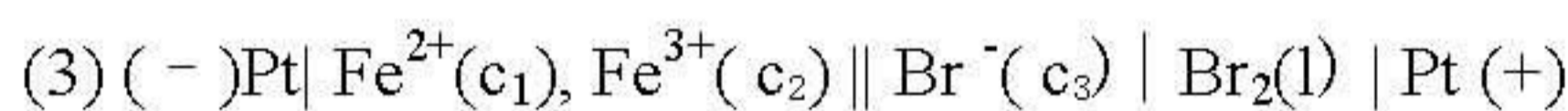
(3) 1 mL 1.0 mol/L 的 NaOH 加入纯水中后

$$[\text{OH}^-] = 0.001/0.051 = 0.0196 \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} = 12.3$$

4. 解: (1) $E_{MF} = E^\theta(\text{Br}_2 / \text{Br}^-) - E^\theta(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) = 0.30 \text{ V}$

$$(2) \Delta_r G_m^\theta = -nFE^\theta = -57.89 \text{ kJ/mol}$$



$$(4) E = E^\theta - \frac{0.05917}{2} \lg \frac{\{c(\text{Fe}^{3+})/c^\theta\}^2 \{c(\text{Br}^-)/c^\theta\}^2}{\{c(\text{Fe}^{2+})/c^\theta\}^2} = 0.42 \text{ V}$$

五、简答题 (共 90 分)

1. 答: 用价层电子对互斥理论推断分子空间构型的思路是: 首先计算中心原子的价层电子对数, 然后确定

电子对的空间排布，再根据是否有孤对电子推测分子的空间构型。如果价层电子对数等于配位原子数，则分子的空间构型与电子对的空间排布一致；否则，价层电子对数大于配位原子数，必然有孤对电子，分子的空间构型与电子对的空间排布不一致。中心原子的杂化轨道类型与中心原子的价层电子对数有关，中心原子的价层电子对数等于其参与杂化的原子轨道数。

本题中 5 种分子的空间构型推测结果如下：

| 分子 | 中心原子的 价层电子对数 | 电子对的 空间分布 | 分子的 空间构型 | 中心原子的 杂化轨道类型 |
|------------------|-----------------|--------------|-------------|-----------------|
| CS ₂ | 2 | 直线形 | 正四面体 | sp |
| BBr ₃ | 3 | 平面三角 | 平面三角形 | sp ² |
| PF ₃ | 4 | 四面体 | 三角锥形 | sp ³ |
| SO ₂ | 3 | 平面三角 | V 形 | sp ² |
| OF ₂ | 4 | 四面体 | V 形 | sp ³ |

2. 答：离子在外电场的作用下（例如在异性离子的电场作用下），离子中的核和电子（正负电荷中心）发生相对位移，产生诱导偶极，这种过程叫做离子极化。

卤化银性质的递变为：

从 AgF 到 AgI 溶解度越来越小；

从 AgF 到 AgI 热稳定性越来越差；

从 AgF 到 AgI 的颜色依次加深；

从 AgF 到 AgI 的晶格类型从 NaCl 型过渡到 ZnS 型。

之所以出现这些递变规律是因为卤素离子的变形性从 F⁻ 到 I⁻ 是随着离子半径的增加而依次增大，因而 AgF 中的极化作用最小，AgI 中的极化作用最大的缘故。

3. 答：这是因为在石墨晶体中，碳原子以 sp² 杂化轨道和邻近的三个碳原子以 σ 键构成六角平面的网状结构，这些网状结构又联成互相平行的平面，构成片层结构，这样每个碳原子用去三个电子成 σ 键，第四个电子则成大 π 键，大 π 键的电子比较自由，相当于金属晶体中的自由电子。而金刚石晶体中碳原子以 sp³ 杂化轨道和邻近的四个碳原子以 σ 键构成正四面体结构，四面体又通过共顶点连接方式形成空间骨架。由于碳原子的四个电子都参加了 σ 键形成，所以没有 π 键电子，故石墨的化学性质比金刚石活泼。

4. 答：酸碱的质子理论认为：凡能给出质子的分子或离子都是酸，凡能与质子结合的分子或离子都是碱。

酸碱的电子理论认为：凡是能给出电子对的分子、离子或原子团都叫做碱，凡是能接受电子对的分子、离子或原子团都叫做酸。

酸碱的质子理论不但扩充了碱的数目，而且增加了离子酸和离子碱，并排除了“盐”的概念，它不仅适用于水溶液系统，而且适用于非水系统。另外，还能把许多离子平衡都归结为酸碱反应而使它们系统化，

这些是其优点，其缺点为酸碱质子理论不能包括那些不交换质子而又具有酸性的物质。

酸碱的电子理论扩大了酸的范围，可以有不含氢的酸，并把酸碱概念用于无溶剂系统，此外它还把反应分成了酸碱反应（酸碱加合反应，酸取代反应，碱取代反应，双取代反应）和氧化—还原反应两大类。这些是其优点，其缺点为没有统一的酸碱强度的定量标度（到目前为止）。

5. 答：它们的熔点和沸点相差悬殊。因为它们所形成的晶形不同。干冰是分子晶体，分子间的作用力是范德华力，比较弱，所以熔点、沸点最低。KCl 是离子晶体，质点之间的作用力是离子键，铜是金属晶体，结点间的作用力是金属键，作用力都较强，所以熔点、沸点都比较高。SiO₂ 是原子晶体，质点之间的作用力是以共价键联成网格结构，故熔点和沸点都很高。

6. 答：熔点由高到低的次序是 MgO>CaO>SrO>BaO。该组物质均为 NaCl 型，离子电荷相同，负离子均为 O²⁻，正离子由 Mg²⁺到 Be²⁺离子半径依次增大，晶格能依次减小，所以熔点依次降低。此外，离子极化作用较强时，也可使离子化合物具有较多的共价成分，而使晶格能有所减小，熔点有所降低，如 MgO 与 BeO 相比，Be²⁺的离子半径小于 Mg²⁺的离子半径，但 BeO 的晶格能小于 MgO 的晶格能，这是由于半径很小的 Be²⁺极化作用较强，因而使 BeO 具有较多的共价成分，所以晶格能有所减小，熔点有所降低（BeO 为 ZnS 型）。

7. 解 已知[Ni(CN)₄]²⁻的配位数为 4，其空间构型可能为 sp³杂化的四面体或由 dsp²杂化的平面正方形。又知[Ni(CN)₄]²⁻为反磁性，μ = 0，无未成对电子，则形成配离子时中心离子的价层电子分布应如下图 1 所示。可以确定[Ni(CN)₄]²⁻为 dsp²杂化的平面正方形、内轨型配合物。中心离子 d 轨道的能量高低如下图 2 所示。

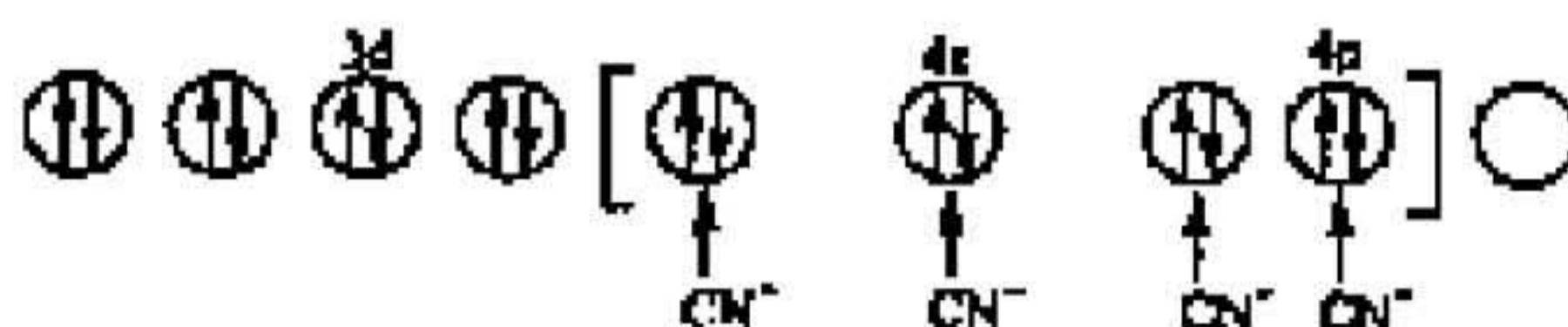


图 1

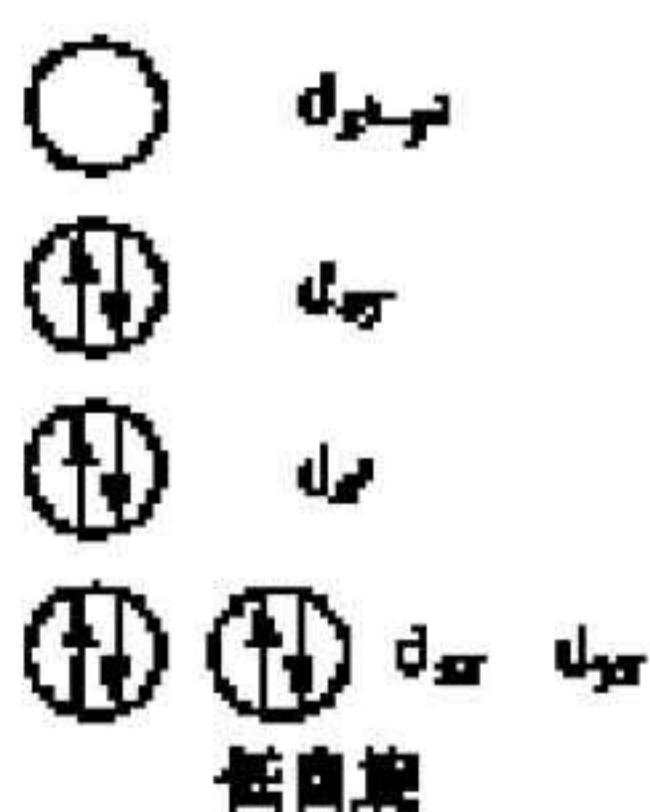


图 2

Ni²⁺的 8 个 d 电子应填充在 d_{xz}，d_{yz}，d_{z²}和 d_{xy}，轨道中，而 d_{x²-y²}轨道中无电子，为低自旋配合物。

已知[NiCl₄]²⁻为顺磁性物质，μ ≠ 0，有未成对电子，则形成配离子时中心离子价层电子分布应如下图 3 所示。

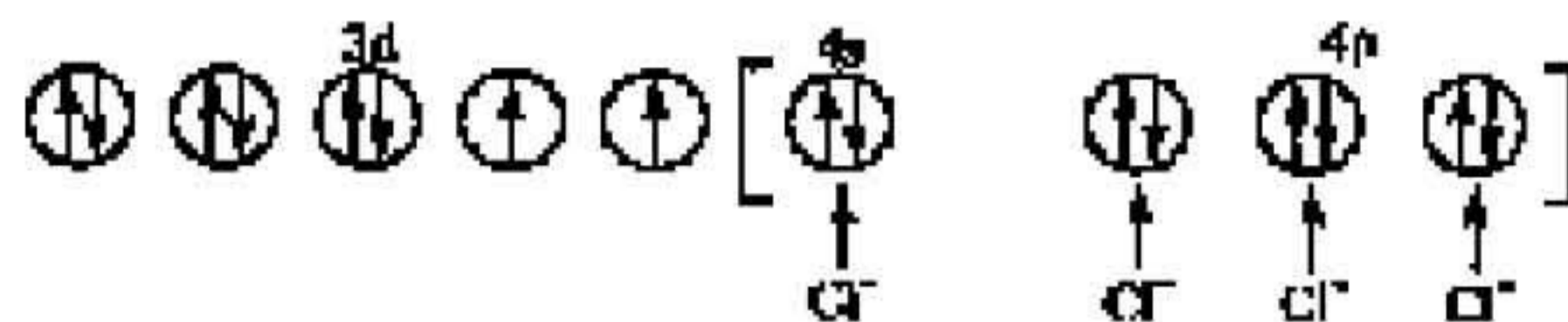


图 3

所以进一步确定 $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ 为 sp^3 杂化的四面体, 外轨型。 Ni^{2+} 的 8 个 d 电子填充在 5 个 d 轨道中, 无空的 d 轨道, 为高自旋配合物。

8. 答: 温度改变可将使得化学平衡产生移动。其原因是温度变化引起标准平衡常数的改变, 从而使化学平衡发生移动。

当 $\Delta_r H_m^\ominus < 0$ (放热反应), 平衡时, $J = K_1^\ominus$, 温度升高 ($T_2 > T_1$), $K_2^\ominus < K_1^\ominus$, $J > K_2^\ominus$, 平衡向逆方向移动, 即反应向吸热方向进行。

当 $\Delta_r H_m^\ominus > 0$ (吸热反应), 温度升高 ($T_2 > T_1$), $K_2^\ominus > K_1^\ominus$, $J < K_2^\ominus$ 平衡向正方向移动, 即反应向吸热方向进行。

总之, 在平衡系统中, 温度升高, 平衡总是向吸热方向移动; 反之, 降低温度, 平衡则向放热方向移动。

9. 答: (A) MnO_2 (B) MnCl_2 (C) Cl_2 (D) MnO_4^- (E) FeSO_4 (F) Fe^{3+}
(G) $[\text{Fe}(\text{NCS})_n]^{3-n}$ (H) BaSO_4

有关反应的离子方程式为:

