

南京航空航天大学

2011 年硕士研究生入学考试初试试题 (A 卷)

科目代码: 813

科目名称: 无机化学

满分: 150 分

注意: 认真阅读答题纸上的注意事项; 所有答案必须写在答题纸上, 写在本试题纸或草稿纸上均无效; 本试题纸须随答题纸一起装入试题袋中交回!

一、判断题 (15 分)

1. 一个反应的 ΔG 数值越负, 其正反应自发进行的倾向越大, 反应进行得越快。()
2. 酸碱质子理论认为: 酸是任何可以接受电子对的物种, 碱是任何可以提供电子对的物种。()
3. H_3BO_3 是一种一元酸, 而不是三元酸。()
4. 原子形成共价键的数目, 等于气态原子的未成对的电子数。()
5. 相同原子间双键的键能等于其单键键能的两倍。()
6. 在 $2SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2SO_3(g)$ 的反应中, 在一定温度和浓度的条件下, 不论使用催化剂或不是有催化剂, 只要反应达到平衡时, 产物的浓度总是相同的。()
7. 配位数为 5 的配合物的空间构型是四方锥。()
8. 叠氮酸根离子 N_3^- 是直线型离子, 除形成两个 σ 键外, 还形成 2 个三中心四电子键大 π 键。()
9. 0.10 mol/L 的 HAc 溶液稀释时, 解离度增大, H^+ 离子浓度也增大。()
10. $H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$ 的反应, 实验测定的动力学方程表明是二级反应, 因此它是一个双分子反应。()
11. 磷的同素异形体常见的有白磷、红磷、黑磷, 其中最活泼的是白磷, 它在空气中易自燃, 应在煤油中保存。()
12. $CaCO_3$ 在常温下不分解, 是因为其分解反应是吸热反应; 在高温 ($T > 1173K$) 下分解, 是因为此时分解放热。()
13. 对偶极矩为零的多原子分子, 其组成分子的原子的电负性必定相等。()
14. 在 CCl_4 、 $CHCl_3$ 和 CH_2Cl_2 分子中, 碳原子都是采用 sp^3 杂化, 因此这些分子都呈正四面体。()
15. 配制 $SnCl_2$ 溶液, 常在溶液中加入少量固体 Sn 粒, 其原因是防止 Sn^{2+} 水解。()

二、填空题 (15 分)

1. 已知 $K_{sp}^\theta (Ag_2CrO_4) = 1.1 \times 10^{-12}$, 则同温下 $S(Ag_2CrO_4)$ 为 _____ mol/L。

2. 0.10 mol/L H_2S 溶液中 S^{2-} 的浓度为 _____ mol/L。 (已知 $K_{a1(\text{H}_2\text{S})}^\theta = 8.9 \times 10^{-8}$, $K_{a2(\text{HS}^-)}^\theta = 7.1 \times 10^{-19}$)
3. 命名下列配合物 $[\text{Cr}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5](\text{OH})_2$ _____。
4. 已知 $E^\theta(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0.7621\text{V}$, 则 $\Delta_f G_m^\theta(\text{Zn}^{2+}, \text{aq})$ 为 _____。
5. 已知某副族元素 A 原子, 最后一个电子填入 3d 轨道, 族号 = 3, 请写出其核外电子排布式 _____。
6. 请写出 $\text{CH}_3\text{OH}-\text{H}_2\text{O}$ 之间存在的分子间力类型为 _____。
7. 已知 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 的 $\mu = 2.0\text{B.M.}$, 则 Fe^{3+} 的杂化轨道类型为 _____。
8. Hg 与过量稀硝酸反应的方程式为 _____。
9. 金属钠与液氨反应的方程式为 _____。
10. $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 受热分解的产物为 _____。
11. 一密闭容器中含 1.0mol N_2O_4 , 反应: $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightarrow 2\text{NO}_2(\text{g})$ 在 25 、 100 kPa 下达到平衡时 N_2O_4 的 $\alpha=50\%$, 则反应的 K^θ 为 _____。
12. 已知 ^{226}Ra 的半衰期为 1590 年, 则此一级反应的速率常数为 _____。
13. 环境对系统做功时 W _____ 0 (填写“<、> 或=”)。
14. 超氧化钾常用做防毒面具的供氧剂, 其反应方程式为 _____。
15. 写出 PbO_2 和浓盐酸反应的方程式 _____。

三、计算题 (30 分)

1. (1) 在 0.1mol/L FeCl_2 溶液中, 不断通入 H_2S (g), 若不生成 FeS 沉淀, 溶液的 pH 最高不应超过多少?

(2) 在 pH 为 1.00 的某溶液中含有 FeCl_2 与 CuCl_2 , 两者的浓度均为 0.10mol/L , 不断通入 H_2S (g) 时, 能有哪些沉淀生成? 各种离子浓度分别是多少?

$$\text{已知 } K_{spa}^\theta(\text{FeS}) = 6 \times 10^2 , K_{spa}^\theta(\text{CuS}) = 6 \times 10^{-16}$$

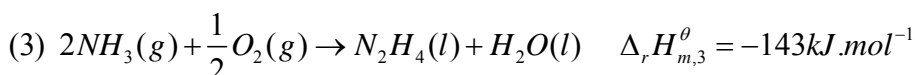
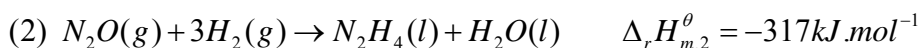
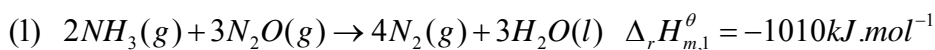
2. 今有 2.00 L 的 0.500 mol/L NH_3 (aq) 和 2.00 L 的 0.500 mol/L HCl 溶液, 若配制 pH=9.00 的缓冲溶液, 不允许再加水, 最多能配制多少升缓冲溶液? 其中 $c(\text{NH}_3)$, $c(\text{NH}_4^+)$ 各为多少?

$$\text{已知 } K_b^\theta(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 1.8 \times 10^{-5}.$$

3. 已知 KI 的晶格能(U)为 631.9KJ/mol, 钾的升华热 $S(\text{K})$ 为 90.0KJ/mol, 钾的电离能(I)为 418.9KJ/mol, 碘的升华热 $S(\text{I}_2)$ 为 62.4KJ/mol, 碘的离解能(D)为 151KJ/mol, 碘的电子亲合能(E)为 310.5KJ/mol, 求碘化钾的生成热($\Delta_f H$)

4. 反应 $\text{HgO}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Hg}(\text{g}) + 1/2\text{O}_2(\text{g})$, 于 693K 达平衡时总压为 $5.16 \times 10^4 \text{Pa}$, 于 723K 达平衡时总压为 $1.08 \times 10^5 \text{Pa}$ 。求 693K 和 723K 时的标准平衡常数; 求分解反应的 $\Delta_r H_m$ 。

5. 在 298.15K、恒压条件下, 已知下列各反应及其热效应为



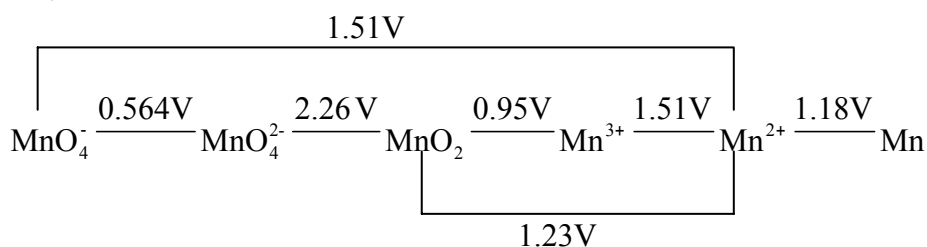
求同温下反应 (5) $\text{N}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{N}_2\text{H}_4(\text{l})$ $\Delta_r H_{m,5}^\theta$ 及该反应的 $\Delta_r U_m^\theta$

四、根据题意回答下列各题 (90 分)

1. 试用杂化轨道理论说明 PCl_3 (键角 101°), COCl_2 分子中心原子的杂化轨道类型及其成键情况。

2. Fe^{3+} 能腐蚀 Cu , 而 Cu^{2+} 又能腐蚀 Fe , 这一事实是否矛盾? 试从有关电对及电极电势的相对顺序加以说明, 并写出有关反应式。

3. 在酸性介质中当用 KMnO_4 氧化 Fe^{2+} 时, 若 KMnO_4 过量会发生什么现象? 写出有关反应方程式, 并用下面列出的锰的元素电势图加以解释。



4. 第一主族和第七主族的单质在其熔点、沸点随原子序数递增而变化的规律上有何不同? 为什么?

5. 化学平衡是动态平衡, 因而是暂时的、相对的、有条件的。试分析反应的条件发生变化时, 改变化学平衡因素。

6. 试说明四个量子数的物理意义和取值范围。

7. 无色晶体(A)可溶于水, 加入 $\text{NaCl}(\text{aq})$ 于(A)水溶液中, 得到白色沉淀(B)和无色溶液; 把无色溶液装入试管中, 加入 $\text{FeSO}_4(\text{aq})$, 再滴加浓 H_2SO_4 后, 出现棕色环(C)。白色沉淀(B)可溶于氨水, 得到溶液(D), 把 $\text{NaBr}(\text{aq})$ 加到溶液(D)中, 有浅黄色沉淀(E)析出。在(A)溶液

中滴加 $\text{NaS}_2\text{O}_3(\text{aq})$ ，先出现白色沉淀(F)，继续滴入 $\text{NaS}_2\text{O}_3(\text{aq})$ ，白色沉淀溶解，生成无色溶液(G)。(F)在空气中逐渐变成棕色，最后变成黑色物质(H)。向溶液(G)中加入 $\text{NaI}(\text{aq})$ ，有黄色沉淀(I)析出，(I)可溶于 $\text{NaCN}(\text{aq})$ 中，得到溶液(J)，往(J)中加 $\text{Na}_2\text{S}(\text{aq})$ ，也可得到(H)。(H)溶于热 HNO_3 ，得到浅黄色固体(K)，滤去(K)后又得到(A)溶液。

写出(A)~(K)的化学式(分子式或离子式)。

写出(H)与热 HNO_3 反应的方程式。

写出形成棕色环的反应方程式。

8. 金属氢氧化物的酸碱性取决于它们的解离方式。试以 ROH 表示金属氢氧化物，讨论它们的解离及判断其酸碱性的经验规律。

9. 试分析 B_4H_{10} 中所形成的化学键。

10. 试从热力学函数的基本关系推导 van't Hoff 方程，并图解说明温度对平衡常数的影响。