

南京理工大学

2005 年硕士学位研究生入学考试试题

试题编号: 200503005

考试科目: 无机化学

考生注意: 所有答案(包括填空题)按试题序号写在答题纸上, 写在试卷上不评分

一、选择题 (30 分)

- 1 在 1000℃ 时, 98.7kPa 压力下, 硫蒸气的密度为 $0.5977\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 已知 S 的原子量是 32.066, 则硫的分子式是_____
- (A) S_8 (B) S_6 (C) S_4 (D) S_2
- 2 在 298K 时反应, 在标准压力下 $\text{C}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{CO}(\text{g})$ 的标准摩尔生成焓变为 $\Delta_f H_m^\circ$, 则该反应的 $\Delta_r U_m^\circ$ 等于_____
- (A) $\Delta_f H_m^\circ$ (B) $\Delta_f H_m^\circ - 2.48\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
(C) $\Delta_f H_m^\circ + 2.48\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (D) $-\Delta_f H_m^\circ$
- 3 按热力学上通常的规定, 下列物质中标准生成焓为 0 的是_____
- (A) C(金刚石) (B) P_4 (白磷) (C) $\text{O}_3(\text{g})$ (D) $\text{I}_2(\text{g})$
- 4 增大反应物浓度, 使反应速率增大的原因是_____
- (A) 单位体积的分子数增加 (B) 反应系统混乱度增加
(C) 活化分子数增加 (D) 单位体积内活化分子总数增加
- 5 下列反应 $\Delta_r S_m^\circ > 0$ 的是_____
- (A) $\text{CO}(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow \text{COCl}_2(\text{g})$
(B) $2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{SO}_3(\text{g})$
(C) $\text{NH}_4\text{HS}(\text{s}) \rightarrow \text{NH}_3(\text{g}) + \text{H}_2\text{S}(\text{g})$
(D) $2\text{HBr}(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2(\text{g}) + \text{Br}_2(\text{g})$
- 6 将 pH=5.00 的强酸与 pH=13.00 的强碱溶液等体积混合, 则混合溶液的 pH 为_____
- (A) 9.00 (B) 8.00 (C) 12.70 (D) 5.00
- 7 根据酸碱电子理论, 下列物质不可作为 Lewis 碱的是_____
- (A) Cl^- (B) NH_3 (C) Fe^{2+} (D) CO
- 8 已知 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 的饱和溶液中, $c(\text{Ca}^{2+}) = 2.0 \times 10^{-6} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{PO}_4^{3-}) = 1.58 \times 10^{-6} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则的 K_{sp}° 为_____
- (A) 2.0×10^{-29} (B) 3.2×10^{-12} (C) 6.3×10^{-18} (D) 5.1×10^{-27}
- 9 关于浓差电池 $\text{M}|\text{M}^{n+}(\text{c}_1)||\text{M}^{n+}(\text{c}_2)|\text{M}$, 下列叙述正确的是_____
- (A) $E_{\text{MF}}^\circ \neq 0$, $E_{\text{MF}} = 0$ (B) $E_{\text{MF}}^\circ = 0$, $E_{\text{MF}} \neq 0$
(C) $E_{\text{MF}}^\circ = 0$, $E_{\text{MF}} = 0$ (D) $E_{\text{MF}}^\circ \neq 0$, $E_{\text{MF}} \neq 0$
- 10 通常配置 FeSO_4 溶液时, 加入少量铁钉, 其原因与下列哪个反应无关_____
- (A) $\text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 4\text{e}^- = 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ (B) $\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{e}^- = \text{Fe}^{2+}(\text{aq})$
(C) $\text{Fe}(\text{s}) + 2\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) = 3\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ (D) $\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{e}^- = \text{Fe}(\text{s})$

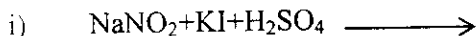
- 11 下列电子构型中, 属于原子激发态的是_____
- (A) $1s^2 2s^1 2p^1$ (B) $1s^2 2s^2 2p^6$ (C) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$ (D) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$
- 12 下列原子半径顺序正确的是_____
- (A) $\text{Be} < \text{Na} < \text{Mg}$ (B) $\text{Be} < \text{Mg} < \text{Na}$ (C) $\text{Be} > \text{Na} > \text{Mg}$ (D) $\text{Na} < \text{Be} < \text{Mg}$
- 13 根据分子轨道理论, O_2 的最高占有轨道是_____
- (A) π_{2p} (B) π_{2p}^* (C) σ_{2p} (D) σ_{2p}^*
- 14 ICl_2 中, 碘原子的杂化轨道类型是_____
- (A) sp^2 杂化 (B) $sp^3 d$ 杂化 (C) $sp^3 d^2$ 杂化 (D) dsp^2 杂化
- 15 下列分子中含有极性键的非极性分子是_____
- (A) P_4 (B) BF_3 (C) ICl (D) PCl_3
- 16 下列离子中, 极化率最大的是_____
- (A) K^+ (B) Rb^+ (C) Br^- (D) I^-
- 17 下列晶格能大小顺序正确的是_____
- (A) $\text{CaO} > \text{KCl} > \text{MgO} > \text{NaCl}$ (B) $\text{NaCl} > \text{KCl} > \text{RbCl} > \text{SrO}$
- (C) $\text{MgO} > \text{RbCl} > \text{SrO} > \text{BaO}$ (D) $\text{MgO} > \text{NaCl} > \text{KCl} > \text{RbCl}$
18. 下列各组物质沸点高低顺序中正确的是
- (A) $\text{HI} > \text{HBr} > \text{HCl} > \text{HF}$ (B) $\text{H}_2\text{Te} > \text{H}_2\text{Se} > \text{H}_2\text{S} > \text{H}_2\text{O}$
- (C) $\text{NH}_3 > \text{AsH}_3 > \text{PH}_3$ (D) $\text{CH}_4 > \text{GeH}_4 > \text{SiH}_4$
- 19 下列配合物中, 属于外轨型配合物的是_____
- (A) $[\text{Fe}(\text{CN})]^{4-}$ ($\mu = 0$) (B) $\text{NH}_4[\text{Fe}(\text{EDTA})]$ ($\mu = 5.91 \text{ B.M.}$)
- (C) $\text{K}_3[\text{Mn}(\text{CN})_6]$ ($\mu = 3.18 \text{ B.M.}$) (D) $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ ($\mu = 3.88 \text{ B.M.}$)
- 20 下列碳酸盐稳定性最高的是_____
- (A) BeCO_3 (B) MgCO_3 (C) CaCO_3 (D) BaCO_3
- 21 下列化合物中不属于缺电子化合物的是_____
- (A) BCl_3 (B) $\text{H}[\text{BF}_4]$ (C) B_2H_6 (D) H_3BO_3
- 22 下列化合物中属于一元酸的是_____
- (A) H_3PO_3 (B) H_3BO_3 (C) H_3AsO_3 (D) H_3AsO_4
- 23 下列分子或离子中不含 π_3^4 键的是_____
- (A) SO_2 (B) NO_2^- (C) O_3 (D) H_2S
- 24 下列各组硫化物中, 难溶于稀 HCl 但能溶于浓 HCl 的是_____
- (A) Bi_2S_3 和 CdS (B) ZnS 和 PbS (C) CuS 和 Sb_2S_3 (D) As_2S_3 和 HgS
- 25 下列反应不能产生 Cl_2 的是_____
- (A) MnO_2 与浓盐酸反应 (B) NaCl 与浓硫酸反应
- (C) KMnO_4 与浓盐酸反应 (D) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 与浓盐酸反应
- 26 MnO_2 可溶于下列溶液中的_____
- (A) 稀 HCl (B) HAc (C) 稀 NaOH (D) 浓硫酸
- 27 下列氢氧化物溶于浓盐酸能发生氧化还原反应的是_____
- (A) $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (B) $\text{Co}(\text{OH})_3$ (C) $\text{Cr}(\text{OH})_3$ (D) $\text{Mn}(\text{OH})_2$
- 28 下列试剂中不能与 FeCl_3 溶液反应的是_____
- (A) Fe (B) Cu (C) KI (D) SnCl_4
- 29 下列离子在水溶液中最不稳定的是_____
- (A) Cu^+ (B) Hg_2^{2+} (C) Hg^{2+} (D) Cu^{2+}
- 30 除去 ZnSO_4 溶液所含少量 CuSO_4 , 最好选用下列试剂中的_____
- (A) NH_3 水 (B) NaOH (C) Zn 粉 (D) H_2S

二、填空题 (30 分)

- 1 根据酸碱质子理论, PO_4^{3-} 是 (1), 其共轭 (2) 是 (3); $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 的共轭碱是 (4)。
- 2 $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$ 的形成体是 (5), 配位数是 (6), 名称是 (7)。
- 3 已知石墨为层状晶体, 在每一层中每个碳原子采用 (8) 杂化方式以共价键相连, 未杂化的 p 轨道之间形成 (9) 键, 在层与层之间靠 (10) 而相互连接在一起。
- 4 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。根据价键理论, 则 $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ 的空间构型是 (11), $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ 的空间构型是 (12) 构型, 其中 (13) 是内轨型化合物; Fe^{3+} 在强八面体场中的 d 电子构型是 (14), 未成对电子数是 (15)。
- 5 某过渡金属元素在 Kr 之前, 此元素失去一个电子后的离子在副量子数为 2 的轨道中电子恰为全充满, 该元素为 (16), 元素符号是 (17), 位于元素周期表中的 (18) 周期, (19) 族。
- 6 原子序数为 50 的元素其核外电子的排布式是 (24), 该元素位于元素周期表中第 (25) 周期, (26) 族。
- 7 常见的等径圆球的最紧密堆积两种方式是 (27) 和 (28); 其中形成的空隙有 (29) 空隙和 (30) 空隙。

三、简答题 (50 分)

1. 已知 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 和 $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 的磁矩分别为 0 和 5.2 B.M., 用价键理论和晶体场理论, 分别画出它们形成时中心离子的价层电子分布。这两种化合物各属于哪种类型 (指内轨和外轨、低自旋和高自旋)。
- 2 写出 O_2^+ 、 N_2^+ 等分子离子的分子轨道电子排布式, 计算其键级, 并说明其磁性。
- 3 有一种易溶于水的 CaX_2 , 试用一种试剂将它鉴别出来, 并说明现象。
4. 完成并配平下列方程式:
 - a) $\text{Al}^{3+} + \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow$
 - b) $\text{BF}_3 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow$
 - c) $\text{Pb}_3\text{O}_4 + \text{HCl} (\text{浓}) \longrightarrow$
 - d) $\text{Sb}^{3+} + \text{Sn} \longrightarrow$
 - e) $\text{Mn}^{2+} + \text{S}_2\text{O}_8^{2-} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{Ag}^+ (\text{催化})}$
 - f) $\text{KClO}_3 \xrightarrow[\text{无催化剂}]{\Delta}$
 - g) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{HCl} (\text{浓}) \xrightarrow{\Delta}$
 - h) $\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{S} \longrightarrow$



5 某黑色固体(A)不溶于水, 但可溶于硫酸得蓝色溶液(B)。在(B)中加入适量氨水形成浅蓝色沉淀(C), (C)溶于过量氨水生成深蓝色溶液(D)。在(D)中加入 H_2S 饱和溶液生成黑色沉淀(E), (E)可溶于浓硝酸。试确定各字母所代表的物质。

四、计算题 (40 分)

1. 已知反应 $2\text{NOCl}(\text{g}) \rightarrow 2\text{NO}(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$, 400K 时, $k_1 = 6.9 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, 450K 时, $k_2 = 1.9 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$, 计算该反应的活化能 E_a 以及在 450K 下的反应速率常数?

2. 已知反应:

	$\text{C}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g}) = 2\text{CO}(\text{g})$
$\Delta_f H_m^\theta / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-393.5 -110.5
$S_m^\theta / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	5.7 213.6 197.6

试分别计算或估算反应在 298.15K 和 1173K 时标准平衡常数 K^θ 。比较 K^θ (298.15K) 和 K^θ (1173K) 可得出什么结论?

3. BaCO_3 和 BaCrO_4 都是难溶电解质, 溶度积常数分别为 5.1×10^{-9} 和 1.2×10^{-10} , 在 BaCO_3 粉末 (白色) 中加入 K_2CrO_4 溶液 (黄色), 从理论上解释在搅拌过程中溶液由黄色变为无色, 而沉淀由白色变为淡黄色的现象。通过计算说明能否将上例中溶度积较小的难溶化合物 BaCrO_4 转化为溶度积较大的化合物 BaCO_3 。

4. 已知在酸性溶液中 $E^\theta (\text{MnO}_4^- / \text{MnO}_4^{2-}) = 0.5545 \text{ V}$, $E^\theta (\text{MnO}_4^- / \text{MnO}_2) = 1.70 \text{ V}$, $E^\theta (\text{Mn}^{3+} / \text{Mn}^{2+}) = 1.31 \text{ V}$, $E^\theta (\text{MnO}_2 / \text{Mn}^{2+}) = 1.2993 \text{ V}$

1) 画出锰元素在酸性溶液中的元素电位图

2) 计算 $E^\theta (\text{MnO}_4^{2-} / \text{MnO}_2)$ 和 $E^\theta (\text{MnO}_2 / \text{Mn}^{3+})$

3) MnO_4^{2-} 能否歧化? 写出相应的反应的反应方程式, 还有其它物种能歧化吗?

4) 计算 $E^\theta (\text{MnO}_2 / \text{Mn}(\text{OH})_2) = ? \text{ V}$ $K_{sp}^\theta (\text{Mn}(\text{OH})_2) = 2.1 \times 10^{-13}$