

南京理工大学

2006 年硕士学位研究生入学考试试题

试题编号: 200603005

考试科目: 无机化学(满分 150 分)

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

一、选择题 (30 分)

- 下列热力学函数值等于 0 的是 _____
(A) S_m° (I_2, s) (B) $\Delta_f G_m^\circ$ (红磷, s)
(C) $\Delta_f H_m^\circ$ (金刚石, s) (D) $\Delta_c H_m^\circ$ (CO_2, g)
- 原子序数为 24 的元素的基态原子, 其核外电子排布为 _____
(A) $[Ar]3d^6$ (B) $[Ar]3d^5 4s^1$ (C) $[Ar]3d^4 4s^2$ (D) $[Ar]4s^2 4p^4$
- 下列分子中, 中心原子采取 sp^2 杂化轨道成键的是 _____
(A) B_2H_6 (B) HCN (C) SO_2 (D) NCl_3
- 下列分子中, 空间构型为三角锥形的是 _____
(A) PCl_3 (B) BF_3 (C) H_2Se (D) $SnCl_2$
- 按照分子轨道理论, O_2^{2-} 中电子占有的能量最高的轨道是 _____
(A) σ_{2p} (B) σ_{2p}^* (C) π_{2p} (D) π_{2p}^*
- NO_3^- 离子中离域 π 键属于 _____
(A) π_{3^2} (B) π_{3^4} (C) π_{4^4} (D) π_{4^6}
- 下列物质中极性最弱的是 _____
(A) HF (B) HCl (C) HBr (D) HI
- 下列物质沸点顺序正确的是 _____
(A) $HF < HCl < HBr < HI$ (B) $CH_4 > SiH_4 > GeH_4$
(C) $NH_3 > AsH_3 > PH_3$ (D) $H_2O > H_2S > H_2Se$
- 下列物质中, 阳离子极化作用最强的是 _____
(A) NaCl (B) $MgCl_2$ (C) $AlCl_3$ (D) $SiCl_4$
- 下列配离子中, 具有平面正方形构型的是 _____
(A) $[Ni(NH_3)_4]^{2+}$ $\mu = 3.2 \text{ B.M.}$ (B) $[CuCl_4]^{2-}$ $\mu = 2.0 \text{ B.M.}$
(C) $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ $\mu = 0 \text{ B.M.}$ (D) $[Ni(CN)_4]^{2-}$ $\mu = 0 \text{ B.M.}$
- 下列氧化物酸性强弱次序中, 错误的是 _____
(A) $Bi_2O_3 < Sb_2O_3$ (B) $PbO > SnO$
(C) $HgO < ZnO$ (D) $MgO < Al_2O_3$
- 下列各组氢化物酸性强弱次序中, 错误的是 _____
(A) $H_2O > NH_3$ (B) $H_2S > PH_3$
(C) $H_2Se > H_2S$ (D) $H_2Se > H_2Te$
- 下列物质中, 热稳定性最差的是 _____
(A) Na_2CO_3 (B) $CaCO_3$ (C) $BaCO_3$ (D) $PbCO_3$
- 下列物质中不能与 $CuBr_2$ 溶液反应的是 _____
(A) KI (B) Cl_2 (C) $AgNO_3$ (D) $FeCl_3$
- 下列叙述正确的是 _____

- (A) 在 Na_3PO_4 溶液中, $c(\text{Na}^+) = 3c(\text{PO}_4^{3-})$ 。
 (B) 按照 Pauling 电负性标度, C 与 S 的电负性同为 2.5, 则 $\text{CS}_2(\text{g})$ 是非极性分子, C-S 键是非极性键。
 (C) 配合物形成体的配位数是指直接和中心原子(或离子)相连的配位体总数。
 (D) 热的 NaOH 溶液与过量硫粉可生成 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 。

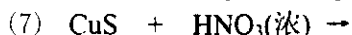
二、填空题 (30 分)

- 1 对于 (1) 反应, 其反应级数一定等于反应物计量系数 (2), 速率系数的单位由 (3) 决定。若某反应速率系数 k 的单位是 $\text{mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, 则该反应的反应级数是 (4)。
- 2 对于吸热反应, 当升高温度时, 标准平衡常数 K° 将 (5), 该反应的 $\Delta_r G_m^\circ$ 将 (6); 若反应为放热反应, 升高温度, K° 将 (7)。
- 3 向 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaAc 溶液中加入 1 滴酚酞试液时, 溶液呈 (8) 颜色; 当把溶液加热至沸腾时, 溶液呈 (9) 颜色, 这是因为 (10)。
- 4 KI 溶液在空气中放置久了, 能使淀粉试纸变蓝, 其原因涉及到电极反应 (11) 与电极反应 (12); 电池反应是 (13)。
- 5 某元素的原子在 $n=4$ 的电子层上有 2 个电子, 在次外层 $l=2$ 的轨道中的有 10 个电子, 该元素符号是 (14), 位于元素周期表第 (15) 周期, 第 (16) 族。
- 6 分子轨道由 (17) 线性组合而成, 这种组合必须遵循的三原则是 (18)、(19) 和 (20)。
- 7 固体 KClO_3 是 (21) 剂, 在酸性条件下与过量的 KI 溶液反应的主要产物是 (22), 而过量的 KClO_3 与 KI 溶液反应的主要产物是 (23)。
- 8 高碘酸是 (24) 酸。高碘酸根离子的空间构型为 (25), 其中碘原子的杂化方式是 (26), 高碘酸具有强 (27) 性。
- 9 CrCl_3 与氨水反应生成 (28) 色的沉淀, 该沉淀与 NaOH 溶液作用生成 (29) 色的 (30)。

三、简答题 (40 分)

- 1 已知 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 的电子成对能 $P=22,500 \text{ cm}^{-1}$, 晶体场分裂能 $\Delta_o=11,000 \text{ cm}^{-1}$ 。根据晶体场理论写出中心离子的 d 电子在 t_{2g} 和 e_g 轨道上的分布, 说明配合物的类型。计算该配合物的磁矩和晶体场稳定化能 CFSE。(7 分)
- 2 列表写出基态磷原子最外层电子的各组量子数, 并指出单电子的数目。(4 分)
- 3 将少量某钾盐溶液(A)加到一硝酸盐溶液(B)中, 生成黄绿色沉淀(C)。将少量(B)加到(A)中则生成无色溶液(D)和灰黑色沉淀(E)。将(D)和(E)分离后, 在(D)中加入无色硝酸盐(F), 可生成金黄色沉淀(G)。(F)与过量的(A)反应则生成(D)。(F)与(E)反应又生成(B)。试确定各字母所确定的物质。(7 分)
- 4 某溶液中含有 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Cr^{3+} , 如何将它们分离? 简述其步骤, 并写出相关方程式。(6 分)
- 5 写出并配平下列反应方程式。(16 分)
- (1) 在消防员的背包中, 超氧化钾既是空气净化剂又是供氧剂;
 - (2) 氢氧化亚锡溶解于氢氧化钠溶液中;
 - (3) 铋酸钠与浓盐酸反应;
 - (4) 三硫化二锑溶解与硫化钠中;

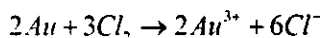
(5) 将氯气通入 KI 溶液中, 呈棕黄色, 再通入氯气至无色。



四、计算题 (50 分)

1. 已知 $E^\theta(\text{Au}^{3+}/\text{Au})=1.42\text{V}$ $E^\theta(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-)=+1.36\text{V}$ 计算

(1) 在标准状态下的水溶液中金与氯气能否按下式反应?



(2) 如果与纯金相接触的 AuCl_3 浓度为 $1.0 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, Cl_2 的分压是 $1.0 \times 10^5 \text{Pa}$, 上述反应能否发生?

(3) 若上述反应构成的电池反应达到平衡后, AuCl_3 的浓度是多少?

2. 反应 $\text{CCl}_4(\text{l}) + \text{H}_2(\text{g}) = \text{HCl}(\text{g}) + \text{CHCl}_3(\text{l})$ 问:

(1) 在 298K 时, 上述 4 种物质的标准生成吉布斯函数 $\Delta_f G_m^\ominus$ 分别为 -65.27, 0.00, -95.30 和 -73.72 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 该反应在 298K 和标准状态下是否能自发反应?

(2) 若已知 $\Delta_r H_m^\ominus(298\text{K}) = -91.34 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. 求反应在 373K 时的标准平衡常数 $K^\ominus = ?$

3. $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 溶液与 NaCl 溶液混合, 设混合液中 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 的浓度为 $0.2 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

问 (1) 当在混合溶液中 $c(\text{Cl}^-) = 5.0 \times 10^{-4} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 是否有沉淀产生?

(2) 当混合溶液中 Cl^- 的浓度多大时开始生成沉淀?

(3) 当混合溶液中 Cl^- 的浓度有 $6.0 \times 10^{-2} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 残留于溶液中 Pb^{2+} 的浓度为多少? ($K_{\text{sp}}^\ominus(\text{PbCl}_2) = 1.17 \times 10^{-7}$)

4. 现有 1.0L 的 HF 和 F⁻ 组成的缓冲溶液, 试计算: (1) 当该缓冲溶液中含有 $c(\text{HF}) = 0.1 \text{mol}$, $c(\text{NaF}) = 0.3 \text{mol}$ 时, 其 pH 值等于多少? (2) 往 (1) 缓冲溶液中加入 0.40g $\text{NaOH}(\text{s})$ 并使其完全溶解 (设溶解后溶液的体积仍为 1.0L). 问该溶液中 pH 值等于多少? (3) 当缓冲溶液的 $\text{pH} = 3.75$ 时, $c(\text{HF})$ 与 $c(\text{F}^-)$ 的比值为多少? ($K_a^\ominus(\text{HF}) = 3.53 \times 10^{-4}$)