

南京理工大学

2009 年硕士学位研究生入学考试试题 A

试题编号: 2009003006

考试科目: 无机化学(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, 写在试卷上不给分

一、选择题 (每题 2 分, 40 分)

- 1) 下列元素中, 电离能变化规律正确的是____。
(A) $Mg > Al > Na$ (B) $F > O > N$ (C) $Li < Na < K$ (D) $B > Be > Li$
- 2) 下列各套量子数中, 可描述元素 $Sc3d^1 4s^2$ 次外层的一个电子的是____。
(A) $(3, 2, 0, +1/2)$ (B) $(3, 1, 1, +1/2)$ (C) $(3, 0, 1, -1/2)$ (D) $(3, 0, 2, +1/2)$
- 3) 下列波函数表示原子轨道正确的是____。
(A) $\Psi_{1,2,2,1,2}$ (B) $\Psi_{4,2,2}$ (C) $\Psi_{4,2}$ (D) Ψ_4
- 4) $A \rightleftharpoons B + C$ 是一放热的可逆基元反应, 正反应的活化能为 E_{a1} , 逆反应的活化能为 E_{a2} , 则下列表述正确的是____。
(A) $E_{a1} > E_{a2}$ (B) $E_{a1} < E_{a2}$ (C) $E_{a1} = E_{a2}$ (D) 三种表示均有可能
- 5) 下列物质性质判断错误的是____。
(A) 分子间作用力: $CH_3CH_2OH(l) < H_2O(l)$
(B) 相同温度时的蒸气压: $CH_3CH_2OH(l) > H_2O(l)$
(C) 正常沸点: $CH_3CH_2OH(l) > H_2O(l)$
(D) 正常冰点: $CH_3CH_2OH(l) < H_2O(l)$
- 6) 下列关于价键理论对配合物的说法中正确的是____。
(A) 任何中心离子与任何配体都能形成外轨型配合物
(B) 中心离子用于形成配位键的原子轨道是经过杂化的等价空轨道
(C) 任何中心离子与任何配体都能形成内轨型配合物
(D) 以 sp^3d^2 和 $d^2 sp^3$ 杂化轨道成键的配合物具有不同的空间构型
- 7) 根据分子轨道理论, 下列解释正确的是 ____。
(A) N_2 分子的稳定性略低于 O^{2+} 离子的稳定性 (B) O_2 分子中有三电子 π 键
(C) F_2 分子中 $E(\pi_{2p}) < E(\sigma_{2p})$ (D) O_2^+ 离子中不存在双键, 键级为 2
- 8) 下列各组化合物分子中, 键角大小顺序正确的是 ____。
(A) $HgCl_2 > BF_3 = PH_3 > CH_4$ (B) $CH_4 > PH_3 = BF_3 > HgCl_2$
(C) $HgCl_2 > BF_3 > CH_4 > PH_3$ (D) $PH_3 > CH_4 > HgCl_2 > BF_3$
- 9) 下列说话正确的是____。
(A) 多原子分子中, 键的极性越强, 分子的极性也越强
(B) 极性键组成极性分子, 非极性键组成非极性分子。
(C) 分子中的键是非极性的, 此分子一定是非极性分子。
(D) 非极性分子中的化学键, 一定是非极性的共价键
- 10) sp^3 杂化可以用于描述下列哪一种分子中共价键的形成 ____。
(A) H_2O (B) NH_3 (C) CCl_4 (D) 三种分子都可以
- 11) 中心离子以 dsp^2 杂化轨道成键而形成的配合物的空间构型是__。

(A) 直线形 (B) 四面体形 (C) 平面正方形 (D) 八面体形

12) 在下列分子中含有大 π 键 (π_3^4) 的是_____。

(A) NH_3 (B) NO (C) HNO_3 (D) NO_2

13) 下列各组物质的酸碱性强弱比较中正确的是_____。

(A) 酸性: $\text{Sn}(\text{OH})_2 > \text{Sn}(\text{OH})_4$ (B) 酸性: $\text{Pb}(\text{OH})_2 > \text{Pb}(\text{OH})_4$

(C) 碱性: $\text{Sb}(\text{OH})_3 > \text{Sb}(\text{OH})_5$ (D) 碱性: $\text{Pb}(\text{OH})_2 > \text{Sn}(\text{OH})_2$

14) 在实验室, 欲从 KBr 水溶液中制得 Br_2 单质, 以下提供的氧化剂中合理的是_____。

(A) F_2 (B) I_2 (C) HCl (浓) (D) Cl_2

15) 在 300K 和 101kPa 压力下, 体积为 0.20m^3 的氮气, 其物质的量为_____。

(A) 0.81mol (B) 8.10mol (C) 0.41mol (D) 4.05mol

16) 指出下列反应焓变是正值的是_____。

(A) $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightarrow \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$ (B) $\text{CaO}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2(\text{s})$

(C) $2\text{Mg}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{MgO}(\text{s})$ (D) $\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l})$

17) 下列共轭酸碱对中, 能用于配对 $\text{pH}=5.0$ 的缓冲溶液的是_____。

(A) 醋酸 ($K_{\text{a}}^\ominus = 1.8 \times 10^{-5}$), 醋酸钠 (B) 磷酸 ($K_{\text{a1}}^\ominus = 7.1 \times 10^{-3}$) 磷酸二氢钠

(C) 硫酸氢钠 ($K_{\text{a}}^\ominus = 1.2 \times 10^{-2}$), 硫酸钠 (D) 碳酸 ($K_{\text{a1}}^\ominus = 4.5 \times 10^{-7}$), 碳酸钠

18) 298K 时, 查得 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 的标准熵值为 $69.91\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 则相同温度时 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 的标准熵值为_____。

(A) $69.91\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ (B) 大于 $69.91\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

(C) 小于 $69.91\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ (D) 无法确定

19) 已知反应 $2\text{AB}(\text{g}) \rightarrow \text{A}_2(\text{g}) + \text{B}_2(\text{g})$ 在 298K 时能正向进行, 而其逆反应在高温时能正向进行, 则该反应的 ΔH 和 ΔS 数据范围正确的是_____。

(A) $\Delta H > 0$, $\Delta S < 0$ (B) $\Delta H < 0$, $\Delta S < 0$ (C) $\Delta H > 0$, $\Delta S > 0$ (D) $\Delta H < 0$, $\Delta S > 0$

20) 下列关于晶格能的各种叙述正确的是_____。

(A) 离子键的键能即是晶格能

(B) 晶格能是单质化合生成 1mol 离子化合物时所释放的能量

(C) 晶格能是标准状态下破坏 1mol 离子化合物成为气态原子时所需要的能量

(D) 晶格能是标准状态下破坏 1mol 离子化合物成为气态正、负离子时所释放的能量

二、填空题 (20 分)

1 简单的硼烷是 (1), 由于 B 原子是缺 (2) 原子, 所以在其分子中形成一种特殊的共价键为 (3)。

2 在 CuCl_2 溶液中加入浓 HCl 时, 溶液的颜色由 (4) 色变为 (5) 色, 然后加入铜屑煮沸, 生成 (6) 色的溶液, 将该溶液稀释时生成 (7) 色的 (8)。

3 在配合物 $[\text{FeBrCl}(\text{en})_2]\text{Cl}$ 中, 形成体是 (9), 配位原子是 (10), 配位数是 (11), 名称为 (12)。

4 根据酸碱质子理论, HCO_3^- 是 (13), 其共轭酸是 (14), 共轭碱是 (15)。

5. H_3PO_2 , H_3PO_3 , H_3PO_4 三种化合物中为二元酸的是 (16), 它们的酸性强弱次

序为 (17) , 其中 (18) 具有还原性。

6. 高碘酸是 (19) 元 (20) 酸。

三、简答题(40 分)

1. 紫色晶体溶于水得到绿色溶液(A), (A)与过量氨水反应生成灰绿色沉淀(B)。(B)可溶于 NaOH 溶液, 得到亮绿色溶液(C), 在(C)中加入 H_2O_2 并微热, 得到黄色溶液(D)。在(D)中加入氯化钡溶液生成黄色沉淀(E), (E)可溶于盐酸得到橙红色溶液(F), 试确定各字母所代表的物质。

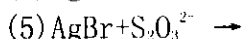
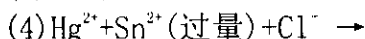
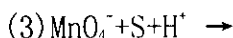
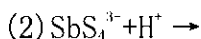
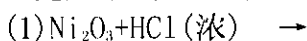
2. 已知某元素的原子序数为 82, 请写出该元素基态原子的电子排布式和价电子排布式, 并指出该元素位于第几周期? 第几族? 所在区?

3. 试用价层电子对互斥理论推断 $BrCl_3$ 、 SF_4 两分子的几何构型。

4. 试从离子极化的观点解释为什么在水中 NaCl 的溶解度比 CuCl 大。

5. 用晶体场理论解释为什么 $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ 有颜色, 而 $[Zn(H_2O)_4]^{2+}$ 无色。

6. 完成下列反应方程式并配平



四、计算题(50 分)

1. 潮湿的 $Ag_2CO_3(s)$ 在 $110^\circ C$ 下用含有 $CO_2(g)$ 的空气流进行干燥, 试求空气中 $CO_2(g)$ 的分压至少为多少 Pa 时, 才能避免 $Ag_2CO_3(s)$ 的分解? 有关热力学数据如下:

| | $Ag_2CO_3(s)$ | $Ag_2O(s)$ | $CO_2(g)$ |
|---|---------------|------------|-----------|
| $\Delta_f H_m^\ominus / kJ \cdot mol^{-1}$ | -506.14 | -30.59 | -393.51 |
| $S_m^\ominus / J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ | 167.4 | 121.71 | 213.79 |

2. 在 673K 下, 1.0L 容器内 N_2 、 H_2 、 NH_3 三种气体平衡浓度分别为: $c(N_2)=1.0 mol \cdot L^{-1}$, $c(H_2)=0.50 mol \cdot L^{-1}$, $c(NH_3)=0.50 mol \cdot L^{-1}$. 若使 N_2 的平衡浓度增加到 $1.2 mol \cdot L^{-1}$, 需从容器中取走多少摩尔的 H_2 才能使体系重新达到平衡。

3. 在 0.20L, $MgCl_2$ 的浓度为 $0.50 mol \cdot L^{-1}$ 溶液中加入等体积的 $0.10 mol \cdot L^{-1}$ 的氨水溶液, 问: (1) 试通过计算判断有无 $Mg(OH)_2$ 沉淀生成; (2) 为了不使 $Mg(OH)_2$ 沉淀析出, 加入 $NH_4Cl(s)$ 的质量最低为多少克(设加入 $NH_4Cl(s)$ 后溶液的体积不变)。

(已知: $K_{sp}^\ominus(Mg(OH)_2)=5.1 \times 10^{-12}$; $K_b^\ominus(NH_4OH)=1.8 \times 10^{-5}$; $M(NH_4Cl)=53.5$)

4. 现有原电池: $Pt, Fe(OH)_3, Fe(OH)_2 | OH^- || OH^-, H_2O | H_2, Pt$

其中 $c(OH^-)=0.100 mol \cdot L^{-1}$, $p(H_2)=100 kPa$,

(1) 计算原电池中相应电极反应的电极电势, 并确定原电池的正负极;

(2) 写出原电池的电池反应, 并计算该反应的平衡常数及 $\Delta_r G_m^\ominus(298 K) = ?$

(3) 欲改变上述电池反应的方向, 在其它条件不变的情况下, 两个半电池中 OH^- 离子浓度比值应在什么范围? (已知 $E^\ominus(Fe^{3+}/Fe^{2+})=0.7710V$, $K_{sp}^\ominus(Fe(OH)_3)=2.79 \times 10^{-39}$, $K_{sp}^\ominus(Fe(OH)_2)=4.87 \times 10^{-17}$)