

南京理工大学

2010 年硕士学位研究生入学考试试题

试题编号: 201000300

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. 硫酸铬是常见的铬化合物, 有一种固体硫酸铬呈深紫色, 另一种呈绿色, 这两种颜色不同的固体表示____。
(A) 两种固体为同分异构体 (B) 两种晶体构型不同
(C) 两种晶体中结晶水数目不同 (D) 两种晶体的纯度不同
2. 石墨燃烧反应的 $\Delta_r H_m^\ominus = -394 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 金刚石燃烧反应的 $\Delta_r H_m^\ominus = -395.897 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 下列反应: $\text{C}(\text{石墨}) \rightarrow \text{C}(\text{金刚石})$ $\Delta_r H_m^\ominus$ 值为____。
(A) $-1.897 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (B) $1.897 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (C) $0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (D) $-394 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
3. 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
4. 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_2S (B) PH_3 (C) CHCl_3 (D) 三种分子都可以
5. 25°C , 100 kPa , 在盛有 N_2 和 H_2 两种气体混合物的系统中, $p(\text{N}_2) = 20 \text{ kPa}$, $p(\text{H}_2) = 80 \text{ kPa}$, 则 $n(\text{N}_2) / [n(\text{N}_2) + n(\text{H}_2)]$; $n(\text{H}_2) / [n(\text{N}_2) + n(\text{H}_2)]$ 属于____。
(A) $1/5$; $4/5$ (B) $4/5$; $1/5$ (C) $1/4$; $1/2$ (D) $1/2$; $1/4$
6. 某金属离子形成配合物时, 在八面体弱场中, 磁矩为 4.9 B.M. , 而在八面体强场中, 磁矩为零, 该金属可能为____。
(A) Co(III) (B) Fe(III) (C) Mn(III) (D) Cr(III)
7. 合成氨的原料气中氢气和氮气的体积比为 $3:1$, 若原料气中含有其他杂质气体的体积的体积分数为 4% , 原料气总压为 15199 kPa , 则氮气的分压是____。
(A) 4863 kPa (B) 3648 kPa (C) 203 kPa (D) 152 kPa
8. 下列几种条件变化中, 能引起反应速率系数 (k) 值改变的是____。
(A) 反应压力改变 (B) 反应容器体积改变
(C) 反应温度改变 (D) 反应物浓度改变
9. 根据晶体场理论, 下列叙述中错误的是____。
(A) 通常在弱场配体作用下, 易形成高自旋配合物
(B) 中心离子的 d 轨道在配体场作用下才发生分裂
(C) 配离子的颜色与 d 电子跃迁吸收一定波长的可见光有关
(D) 强场配体造成的分裂能较小
10. 在 0.1 mol/dm^3 的 H_2S 饱和溶液中, S^{2-} 浓度为____。
(A) 0.05 mol/L (B) $K_{a2}^\ominus(\text{H}_2\text{S}) \text{ mol/L}$
(C) $K_{a1}^\ominus(\text{H}_2\text{S}) \text{ mol/L}$ (D) 0.1 mol/L
11. 1962 年, 加拿大科学家巴特利特制得的第一个稀有气体化合物

- 是_____。(A) XePtF₆ (B) XeF₄ (C) XeF₆ (D) RnF₆
12. 原电池中关于盐桥的叙述错误的是_____。
 (A) 盐桥的电解质可中和两半电池中过剩的电荷
 (B) 电子通过盐桥流动
 (C) 盐桥可维持氧化还原反应进行
 (D) 盐桥中的电解质不参与电极反应
13. 在酸性溶液中氧的元素电势图如下：
 $O_3 \underline{2.075V} O_2 \underline{0.6945V} H_2O_2 \underline{1.763V} H_2O$ 能发生歧化反应的物质是_____。
 A. O₃ B. O₂ C. H₂O₂ D. H₂O
14. 下列叙述错误的是_____。
 (A) 硼酸的酸性是由于它结合水中 OH⁻ 离子，而不是给出质子
 (B) 硼酸为一元弱酸
 (C) 硼酸与多元醇（如丙三醇）反应后能使 H₃BO₃ 溶液的酸性增强
 (D) 硼酸分子式为 H₃BO₃，所以 H₃BO₃ 为强酸；
15. 下列物质的碱性递变次序不正确的是_____。
 (A) KOH > Ca(OH)₂ > Ga(OH)₃ (B) Be(OH)₂ > Mg(OH)₂ > Al(OH)₃
 (C) TlOH > Tl(OH)₂ > Tl(OH)₃ (D) Tl(OH)₃ > In(OH)₃ > Ga(OH)₃ > Al(OH)₃
16. PbO₂(s) 与浓盐酸反应得到铅的最终化合物是_____。
 (A) [PbCl₄]²⁻ (B) PbCl₄ (C) PbCl₂ (D) Pb
17. 已知反应 $2HgO(s) \rightarrow 2Hg(l) + O_2(g)$ $\Delta_f H_m^\ominus = 181.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 则 $\Delta_f H_m^\ominus(HgO, s)$ 值为_____。
 (A) 184.1 kJ · mol⁻¹ (B) -90.7 kJ · mol⁻¹
 (C) 90.7 kJ · mol⁻¹ (D) -184.1 kJ · mol⁻¹
18. 下列氢化物中最稳定的是_____。
 (A) KH (B) NaH (C) LiH (D) RbH
19. 下列分子特性中，能用分子轨道理论解释的是_____。
 (A) 分子中存在三电子键 (B) 分子呈现磁性
 (C) 分子的键级 (D) 以上三种均可
20. 某氧化还原反应组装成原电池，下列说法正确的是 ()。
 (A) 负极发生还原反应，正极发生氧化反应
 (B) 负极是还原态物质失电子，正极是氧化态物质得电子
 (C) 氧化还原反应达到平衡时平衡常数 K^o 为零
 (D) 氧化还原反应达到平衡时标准电动势 E^o 为零

二、填空题 (20 分)

1. 有 A、B、C、D 四种元素，它们的原子序数依次为 14、8、6、和 42，它们的单质属于分子晶体的是 (1)；属于原子晶体的是 (2)；属于金属晶体的是 (3)；属于原子晶体又是层状晶体的是 (4)。
2. 硼族元素的原子都是 (5) 电子原子；最简单的硼烷是 (6)；硼砂溶解后水溶液主要有 (7) 离子。
3. Ni(CO)₄ 的磁矩为零，由此可推知 Ni 原子的杂化方式为 (8)；Ni(CO)₄ 的空间构型为 (9)。
4. 氢氟酸与其他氢卤酸相比有 (10)、(11) 等反常性。

5. 配制 SnCl_2 溶液时应加入 (12) 防止水解; 加入 Sn 粒的目的是 (13)。
6. HI 分子之间的作用力有 (14), 其中主要的作用力为 (15)。
7. 六氟合钴(III)酸钾分子式为: (16), 内界为: (17), 形成体为: (18)。
8. Bi_2S_3 的溶度积的表达式为 (19)。
9. 由于 H_2O_2 的结构里有 “—O—O—” 键, 所以 H_2O_2 有 (20) 等性质。

三、简答题(40分)

1. 已知某元素的原子序数为 29, 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? 并用四个量子数描述该元素最外层电子的运动状态。

2. 用价键理论解释为什么 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 比 $[\text{Fe}(\text{F})_6]^{3-}$ 稳定。

3. 试用价层电子对互斥理论推断 BrF_5 、 ClO_4^- 两物质的几何构型。

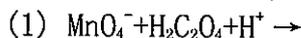
4. 什么是氢键? 氢键与共价键的异同之处有哪些?

5. 试从离子极化的观点推测 TiCl_4 与 TiCl_2 的熔、沸点的相对高低。

6. 某钠盐 A 可溶于水, (1) 其水溶液中加入稀盐酸后有刺激性气味的气体 B 和乳白色沉淀 C 生成。气体 B 能使品红试液褪色。(2) 将 Br_2 与 A 的溶液混合后有 D 生成。(3) D 与 BaCl_2 溶液生成不溶于稀酸的白色沉淀 E。试确定各字母所代表的物质。

7. 某粉红色晶体溶于水, 其水溶液 A 也呈粉红色。向 A 中加入少量的 NaOH 溶液, 生成蓝色溶液。当 NaOH 溶液过量时, 得到粉红色沉淀 B。再加入 H_2O_2 溶液, 得到棕色沉淀 C。C 与过量的浓 HCl 反应得到蓝色溶液 D 和黄绿色气体 E。将 D 用水稀释又变成溶液 A。A 中加入 KNCS 晶体和丙酮后得到天蓝色溶液 F。试确定各字母所代表的物质。

8. 完成下列反应方程式并配平



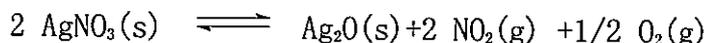
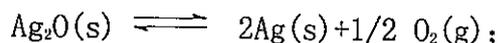
(2) 氯化亚锡与重铬酸钾反应 (在酸性溶液中)



(4) 氧化亚铜与稀盐酸反应

四、计算题(50分)

1. 在一定的温度下, $\text{Ag}_2\text{O}(\text{s})$ 和 $\text{AgNO}_3(\text{s})$ 受热均能分解, 反应为:



假定反应的 $\Delta_r H_m^\ominus$ 和 $\Delta_r S_m^\ominus$ 不随温度的变化而改变, 估算 Ag_2O 和 AgNO_3 按上述反应方程式进行分解时的最低温度, 并确定 AgNO_3 分解的最终产物。

$$\Delta_r H_m^\ominus (\text{Ag}_2\text{O}, \text{s}) = -31.05 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}; \quad \Delta_r H_m^\ominus (\text{NO}_2, \text{g}) = 33.18 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1};$$

$$\Delta_r H_m^\ominus (\text{AgNO}_3, \text{s}) = -124.39 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}; \quad S_m^\ominus (\text{Ag}, \text{s}) = 42.55 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1};$$

$$S_m^\ominus (\text{O}_2, \text{g}) = 205.138 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}; \quad S_m^\ominus (\text{Ag}_2\text{O}, \text{s}) = 121.3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1};$$

$$S_m^\ominus (\text{NO}_2, \text{g}) = 240.06 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}; \quad S_m^\ominus (\text{AgNO}_3, \text{s}) = 140.92 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}.$$

2. 今有 2.00L 的 $0.500 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HOAc}(\text{aq})$ 和 2.00L 的 $0.500 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}(\text{aq})$, 若配制 $\text{pH}=5.00$ 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 $c(\text{HOAc})$, $c(\text{OAc}^-)$ 各为多少? (已知: $K_a^\ominus(\text{HOAc}) = 1.8 \times 10^{-5}$)。

3. 已知反应: $\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{s}) + \text{OH}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons [\text{Cr}(\text{OH})_4]^- (\text{aq})$ 的标准平衡常数

$K^\ominus=0.40$ 。计算(1) Cr^{3+} 沉淀完全时溶液的 pH 值；(2)若将 0.10mol Cr(OH)_3 刚好溶解在 1.0LNaOH 溶液中，则 NaOH 溶液的初始浓度至少应为多少？(3)计算 $[\text{Cr(OH)}_4^-]$ 的标准平衡常数 K_f^\ominus 。($K_{sp}^\ominus(\text{Cr(OH)}_3)=6.3\times 10^{-31}$)

4. 已知： $E^\ominus(\text{Hg}^{2+}/\text{Hg})=0.8565\text{V}$ ， $E^\ominus(\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg})=0.793\text{V}$ ， $K_f^\ominus(\text{HgI}_4^{2-})=10^{29.83}$ 。

- (1) 计算： $E^\ominus(\text{HgI}_4^{2-}/\text{Hg}_2^{2+})$ 和反应 $\text{Hg}_2^{2+}+4\text{I}^- \rightleftharpoons \text{HgI}_4^{2-}+\text{Hg}$ 的标准平衡常数 K^\ominus ；
- (2) 若 Hg_2^{2+} 和 I^- 的初始浓度分别为 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $1.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，计算平衡时各离子的浓度。