

南京理工大学

2011 年硕士学位研究生入学考试试题

科目代码: 813

考试科目: 无机化学

满分: 150 分

注意: ①认真阅读答题纸上的注意事项; ②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; ③本试题纸须随答题纸一起装入试题袋中交回!

一、选择题 (每题 2 分, 40 分)

- 在 25℃, 101.3kPa 时, 下面几种气体的混合气体中分压最大的是:
(A) 0.1g H_2 ; (B) 1.0g He ; (C) 5.0g N_2 ; (D) 10g CO_2
- 下列物质中, $\Delta_f H_m^\circ$ 不等于零的是:
(A) $Fe(s)$; (B) $C(\text{石墨})$; (C) $Cl_2(l)$; (D) $Ne(g)$
- 将固体 NH_4NO_3 溶于水中, 溶液变冷, 则该过程的 ΔG , ΔH , ΔS 的符号依次是:
(A) +, -, -; (B) -, +, +; (C) -, +, -; (D) +, +, -
- 下列分子或离子中, 构型不为直线的是:
(A) I_3^+ ; (B) I_3^- ; (C) CS_2 ; (D) $BeCl_2$
- 下列化合物中肯定不存在的是:
(A) NCl_3 ; (B) $POCl_3$; (C) BN ; (D) SiF_4
- 在 $HAc-NaAc$ 组成的缓冲溶液中, 若 $c(HAc) > c(Ac^-)$ 则该缓冲溶液抵抗酸或碱的能力为: (A) 抗酸能力 < 抗碱能力; (B) 抗酸能力 > 抗碱能力; (C) 抗酸碱能力相同; (D) 无法判断
- 不是共轭酸碱对的一组物质是:
(A) NH_3 , NH_4^+ ; (B) $NaOH$, Na^+ ; (C) HS^- , S^{2-} ; (D) H_2O , OH^-
- 下列分子靠近时, 分子间存在诱导作用的是:
(A) CO_2 和 BCl_3 ; (B) BF_3 和 SiF_4 ; (C) CH_4 和 $CHCl_3$; (D) HCl 和 H_2S
- 下列叙述中错误的是:
(A) 分子的偶极矩是键矩的矢量和。(B) 键离解能可作为衡量化学键牢固程度的物理量。(B) 键长约等于两个原子的共价半径之和。(D) 所有单质分子的偶极矩都等于 0。
- 下列过氧化物中, 最稳定的是:
(A) Li_2O_2 ; (B) Rb_2O_2 ; (C) Na_2O_2 ; (D) K_2O_2
- 下列化合物属于缺电子化合物的是:
(A) BCl_3 ; (B) $H[BF_4]$; (C) B_2O_3 ; (D) $Na[Al(OH)_4]$
- 下列分子中, 不存在 Π_3^4 离域键的是:
(A) HNO_3 ; (B) HNO_2 ; (C) N_2O ; (D) N_3^+
- 下列有关卤素的论述不正确的是:
(A) 溴可由氯做氧化剂制得; (B) 卤素单质都可由电解熔融卤化物得到;
(C) I_2 是最强的还原剂; (D) F_2 是最强的氧化剂。
- 某金属离子在八面体弱场中的磁距为 5.9 B.M., 在八面体场强场中的磁距不为零, 则该离子可能是:
(A) Fe^{2+} ; (B) Co^{2+} ; (C) Co^{3+} ; (D) Fe^{3+}
- 下列化合物中, 键的极性最弱的是:

(A) FeCl_3 ; (B) AlCl_3 ; (C) PCl_3 ; (D) SiCl_4

16. 下列化合物中存在氢键的是:

(A) HCl (B) H_2 (C) C_2H_6 (D) H_3BO_3

17. 下列各组化合物分子中, 键角大小顺序正确的是:

(A) $\text{HgCl}_2 > \text{BF}_3 = \text{PH}_3 > \text{CH}_4$ (B) $\text{CH}_4 > \text{PH}_3 = \text{BF}_3 > \text{HgCl}_2$
(C) $\text{HgCl}_2 > \text{BF}_3 > \text{CH}_4 > \text{PH}_3$ (D) $\text{PH}_3 > \text{CH}_4 > \text{HgCl}_2 > \text{BF}_3$

18. 下列因素对离子晶体晶格能产生影响最大的是:

(A) 正、负离子的半径比 (B) 正、负离子所带的电荷 (C) 晶体类型 (A) 正、负离子的配位数

19. 在硼砂珠试验中, 硼砂与氧化钴(II)产生的颜色是:

(A) 蓝色 (B) 棕色 (C) 黑色 (D) 红色

20. 已知可逆反应: $2\text{SO}_3(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$

在 298K 下 $\Delta_r H_m^\ominus = 197 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。则反应达平衡时, 下列叙述正确的是:

(A) 增大 SO_3 的分压, 平衡向右移动, 再达平衡时, K^\ominus 值增大
(B) 如使上述可逆平衡发生移动, K^\ominus 值未必变化
(C) 升高温度, 有利于逆反应进行
(D) 在反应系统中加入惰性气体, 使总压增大, 有利于平衡向左移动

二、填空题 (20 分)

1. 离子相互 (1) 使 Hg^{2+} 与 S^{2-} 结合生成的化合物的键型由离子键向共价转化, 化合物的晶型由 (2) 向 (3) 转化, 通常表现出化合物的熔沸点 (4)。

2. 配合物 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{CO})]$ 中配离子的空间构型为 (5), 配位原子为 (6), 中心离子的配位数为 (7), 中心离子所采取的轨道杂化方式为 (8), 该配合物的名称 (9)。

3. 化合物的熔点 PCl_3 (10) PCl_5 , 二者熔点相差较大的原因是 (11)。

4. H_2O_2 分子中 O—O 键级为 (12), O_2 分子中 O—O 键级为 (13), 上述两分子中 (14) 分子较稳定。

5. Mn^{2+} 在酸性条件下还原能力差, 需强氧化剂才能将其氧化为 MnO_4^- 。实验室常用的在酸性条件下将 Mn^{2+} 氧化为 MnO_4^- 的试剂有二氧化铅, (15) 和过二硫酸铵, 若用过二硫酸铵做氧化剂时, 需加入 (16) 催化剂。

6. 导致氢氟酸的酸性与其它氢卤酸明显不同的因素主要是 (17), 卤素分子中键的解离能最小的是 (18)。

7. H_3BO_3 是 (19) 元酸, H_3PO_3 是 (20) 元酸。

三、简答题 (40 分)

1. A, B 两元素, A 原子的 M 层和 N 层电子数分别比 B 原子的 M 层和 N 层的电子数少 7 个和 4 个。写出 A, B 的元素名称和电子排布式。

2. 试用价层电子对互斥理论判断下列分子或离子的空间构型。 ICl_4^- , NOCl ,

3. 某白色固体 A, 置于水中生成白色沉淀 B, 加入浓盐酸 B 溶解。A 溶于稀 HNO_3 形成无色溶液 C。将 AgNO_3 溶液加入溶液 C, 析出白色沉淀 D, D 溶于氨水得溶液 E。向 E 中加入 KI, 生成浅黄色沉淀 F, 再加入 NaCN 时沉淀 F 溶解。酸化溶液 E 又产生白色沉淀 D。将 H_2S 通入溶液 C, 产生灰褐色沉淀 G。G 溶于 Na_2S_2 , 形成溶液。酸化该溶液时得一黄色沉淀 H。少量溶液 C 加入 HgCl_2 溶液得到白色沉淀 I, 继续加入溶液 C, 沉淀 I 逐渐变灰, 最后变成黑色沉淀 J 试写出字母 A、B、C、D、E、F、G、H、I、J 所代表的物质的化学式。

4. 完成并配平下列反应的化学方程式:

- (1) 向含有 Bi^{3+} 和 Sn^{2+} 的澄清溶液中加入 NaOH 溶液会有黑色沉淀生成;
- (2) 将铋酸钠与少许酸化的硫酸锰溶液混合;
- (3) 过氧化钠分别与热水和冷水作用;
- (4) 用浓盐酸处理三氧化二钴;
- (5) 向硝酸亚汞溶液中加入过量的碘化钾溶液。

5. 简述 P 区元素性质的四个特征。

6. 试用一种试剂将钠的硫化物、多硫化物、亚硫酸盐、硫代硫酸盐和硫酸盐彼此区分开来, 并说明现象。

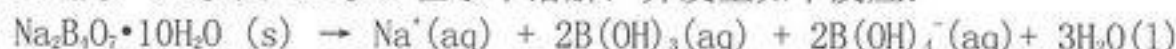
四、计算题 (50 分)

1. 已知在 427°C 时各物质的热力学函数

	$\text{N}_2(\text{g})$	$\text{H}_2(\text{g})$	$\text{NH}_3(\text{g})$
$\Delta_f H_m^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	0	0	-45.22
$S_m^\ominus / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	217.0	155.9	243.5

在该温度下反应 $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) = 2\text{NH}_3(\text{g})$ 达平衡时, $c(\text{N}_2) = 1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $c(\text{H}_2) = 3.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 求 $c(\text{NH}_3) = ? \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。

2. 硼砂 ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) 在水中溶解, 并发生如下反应:



硼砂与水反应为: $\text{B}(\text{OH})_3(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{B}(\text{OH})_4^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$

将 28.6g 硼砂溶解在水中, 配制成 1.0L 溶液, 计算①: 该溶液的 pH;

②: 在①的溶液中加入 100mL, $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$ 溶液, 其 pH 又是多少?

($M(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 381.2 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $K_a^\ominus(\text{B}(\text{OH})_3) = 5.8 \times 10^{-10}$)

3. 25°C 时, 经实验测得, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的溶解度为 $0.0058 \text{ g} / \text{dm}^3$, 试计算: ① $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的溶度积为多少? ②在 500 cm^3 , $0.10 \text{ mol} / \text{dm}^3 \text{MgCl}_2$ 溶液中加入 500 cm^3 , $0.10 \text{ mol} / \text{dm}^3$ 氨水, 用计算说明是否有沉淀生成? ③在上述混合溶液中, 加入 53.5 克固体 NH_4Cl 后, 用计算说明此时溶液中是否有沉淀析出? (设加入固体后, 溶液体积不变) (已知 $K_b^\ominus(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 1.8 \times 10^{-5}$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 摩尔质量为 $58 \text{ g} / \text{mol}$)

4. 向 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 Ag^+ 溶液中滴加过量的液态汞, 充分反应后测得溶液中的 Hg_2^{2+} 浓度为 $0.311 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 反应式为: $2\text{Ag}^+ + 2\text{Hg} = 2\text{Ag} + \text{Hg}_2^{2+}$ 。

①已知 $E^\ominus(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0.799 \text{ V}$, 求 $E^\ominus(\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}) = ? \text{ V}$ 。

②若将反应剩余的 Ag^+ 和生成的 Ag 全部除去, 再向溶液中加入 KCl 固体使 Hg_2^{2+} 生成 Hg_2Cl_2 沉淀后溶液中 Cl^- 浓度为 $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。将此溶液与标准氢电极组成原电池, 测得电动势为 0.280 V 。请给出该电池的电池符号。

③若在②的溶液中加入过量的 KCl 使 KCl 达饱和, 再与标准氢电极组成原电池, 测得电池的电动势为 0.240 V , 求饱和溶液中 Cl^- 的浓度。