

专业名称 物理化学、应用化学、分析化学、化学教育

考试科目 无机化学 (417) (带计算器)

(注意: 答案必须写在统一印制的答题纸上, 否则不给分)

一、是非题 (判断下列叙述是否正确, 正确的在括号内画√, 错误的画×) (本大题共 10 小题, 每小题 2 分, 共 20 分)

1. H 在水溶液中不能存在。 ()
2. 第二周期中 N 的第一电离能比它前后相邻的 C 和 O 的都要大。 ()
3. 能形成共价分子的主族元素, 其原子的内层 d 轨道均能被电子占满, 所以不可能用内层 d ~~轨~~道参与形成杂化~~轨~~道。 ()
4. SnCl_2 分子和 H_2O 分子的空间构型均为 V 型, 表明它们的中心原子采取相同方式的杂化轨道成键。 ()
5. 碱土金属氯化物的熔点高低次序为: $\text{BeCl}_2 < \text{MgCl}_2 < \text{CaCl}_2 < \text{SrCl}_2 < \text{BaCl}_2$ 。 ()
6. $\text{H}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ 是难溶于水的弱酸。 ()
7. 由分子轨道理论~~论~~可推知 O_2^- , O_2^{2-} 都比 O_2 稳定。 ()
8. 碱金属氧化物的稳定性次序为 $\text{Li}_2\text{O} > \text{Na}_2\text{O} > \text{K}_2\text{O} > \text{Rb}_2\text{O} > \text{Cs}_2\text{O}$ 。 ()
9. 在 Na_2HPO_4 溶液中加入 AgNO_3 生成 Ag_2HPO_4 沉淀。 ()
10. MnO_4^{2-} 在酸性溶液中歧化的主要产物是 MnO_4^- 和 MnO_2 。 ()

二 选择题 (每题 1 分, 共 20 分)

1. 下列物质与水反应, 不产生 H_2O_2 的是 ()。
A) KO_2 B) Li_2O C) BaO_2 D) Na_2O_2
2. 将 $\text{pH}=5.00$ 的强酸与 $\text{pH}=13.00$ 的强碱溶液等体积混合, 则混合溶液的 pH 值为 ()。
A) 9.00 B) 8.00 C) 12.70 D) 5.00

3. 下列叙述中错误的是 ()。
- A) 单原子分子的偶极矩等于零
- ~~B)~~ 键矩愈大, 分子的偶极矩也一定愈大
- C) 有对称中心的分子, 其偶极矩等于零
- D) 分子的偶极矩是键矩的矢量和
4. 周期表中第五、六周期的 IVB, VB, VII 族元素的性质非常相似, 这是由于 () 导致的。
- A) s 区元素的影响 B) p 区元素的影响
- C) d 区元素的影响 D) 镧系元素的影响
5. 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) 活化分子分数增加 D) 单位体积内活化分子总数增加
6. 在下列反应中 CO 不做还原剂的是 ()。
- A) CO 与金属氧化物反应制备金属单质
- B) CO 在空气中燃烧
- C) CO 与 Fe 形成配合物 $\text{Fe}(\text{CO})_5$
- D) $\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{H}_2(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$
7. 欲使 CaCO_3 在水溶液中溶解度增大, 可以采用的方法是 ()
- A) 加入 $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{CO}_3$ B) 加入 $2.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{NaOH}$
- C) 加入 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{EDTA}$ D) 降低溶液的 PH 值
8. H_2S 分子的空间构型、中心原子的杂化方式分别为 ()。
- A) 直线形、sp 杂化 B) v 形、 sp^2 杂化
- C) 直线形、 sp^3d 杂化 D) v 形、 sp^3 杂化
9. 下列溶液的浓度均为 $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 其中 $c(\text{OH}^-)$ 最大的是 ()
- A) NaAc B) Na_2CO_3 C) Na_2S D) Na_3PO_4

10. 描述 ψ_{3dx^2} 的一组量子数是 ()。

- A) $n=2, l=1, m=0$ B) $n=3, l=2, m=0$
 C) $n=3, l=1, m=0$ D) $n=3, l=1, m=0$

11. 在某一温度与体积下, 反应 $\text{Sn(s)} + 2\text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{SnCl}_4(\text{g})$ 达到平衡, 且该反应自左向右进行是放热的, 则下列措施中, () 有利于增加 SnCl_4 的量。

- A) 升高温度 B) 减小体积
 C) 减少 Sn 的量 D) 通入氮气

12. 下列各组物质可能共存的是 ()。

- A) $\text{Cu}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Sn}^{2+}, \text{Ag}^+$ B) $\text{Cu}^{2+}, \text{Ag}^+, \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}$
 C) $\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}, \text{Cu}^{2+}, \text{Ag}$ D) $\text{Fe}^{3+}, \text{I}^-, \text{Sn}^{4+}, \text{Fe}^{2+}$

13. 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) CCl_4

14. 向饱和 AgCl 溶液中加水, 下列叙述中正确的是 ()。

- A) AgCl 的溶解度增大 B) AgCl 的溶解度、 K_{sp}^\ominus 均不变
 C) AgCl 的 K_{sp}^\ominus 增大 D) AgCl 的溶解度、 K_{sp}^\ominus 增大

15. 向 $1.0\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HAc}$ 溶液中加入 $1.0\text{mL } 0.01\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HCl}$ 溶液, 下列叙述正确的是 ()。

- A) HAc 解离度减小 B) 溶液的 pH 值仍为 2.88
 C) $K_{\text{a}}^\ominus(\text{HAc})$ 减小 D) 溶液的 pH 值为 2.63

16. 下列各组量子数中错误的是 ()。

- A) $n=3, l=2, m=0, m_s=+1/2$ B) $n=2, l=2, m=-1, m_s=-1/2$
 C) $n=4, l=1, m=0, m_s=-1/2$ D) $n=3, l=1, m=-1, m_s=+1/2$

17. 某反应在温度为 372°C 时, 反应速率系数 k_1 为 $3 \times 10^{-3}\text{mol}^{-1}\cdot\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$; 温度为 745K 时 k_2 为 $6 \times 10^{-2}\text{mol}^{-1}\cdot\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$; 则该反应的反应级数和活化能分别为 ()。

- A) 1 和 $-119.7\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ B) 1 和 $119.7\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
 C) 2 和 $119.7\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ D) 2 和 $-119.7\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

18. 下列键能大小顺序中正确的是 ()。

- A) $O_2^+ < O_2 < O_2^-$; B) $NO < NO^+$
 C) $N_2 > O_2 > O_2^+$; D) $CO < NO < O_2$;

19. 通常配制 $FeSO_4$ 溶液时加入少量铁钉, 其原因与下列反应中的 () 无关。

- A) $O_2(g) + 4H^+(aq) + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O(l)$
 B) $Fe^{3+}(aq) + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}(aq)$
 C) $Fe(s) + 2Fe^{3+}(aq) \rightleftharpoons 3Fe^{2+}(aq)$
 D) $Fe^{3+}(aq) + 3e^- \rightleftharpoons Fe(s)$

20. 反应 $CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s) + CO_2(g)$ 在高温时正反应自发进行, 其逆反应在 298K 时为自发的, 则逆反应的 $\Delta_r H_m^\ominus$ 与 $\Delta_r S_m^\ominus$ 是 ()。

- A) $\Delta_r H_m^\ominus > 0$ 和 $\Delta_r S_m^\ominus > 0$ B) $\Delta_r H_m^\ominus < 0$ 和 $\Delta_r S_m^\ominus > 0$
 C) $\Delta_r H_m^\ominus > 0$ 和 $\Delta_r S_m^\ominus < 0$ D) $\Delta_r H_m^\ominus < 0$ 和 $\Delta_r S_m^\ominus < 0$

三、填空题(每空 1 分, 共 40 分)

- 有两种元素的原子在 $n=4$ 的电子层上都只有两个电子. 在次外层 $l=2$ 的轨道中电子数分别为 0 和 10. 前一种原子是-----, 位于周期表中第-----周期, 第---族, 其核外电子排布式为-----, 原子序数大的原子是-----, 位于周期表中第-----周期, 第-----族. 其核外电子排布式为-----, 该原子的能级最高的原子轨道的量子数为-----。
- 反应 $C(s) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO(g) + H_2(g)$ 的 $\Delta_r H_m^\ominus = 134 \text{ kJ mol}^{-1}$, 当升高温度时. 该反应的标准平衡常数 K^\ominus 将-----、系统中 $CO(g)$ 的含量有可能-----。增大系统压力会使平衡-----移动; 保持温度和体积不变, 加入 $N_2(g)$, 平衡-----移动。
- CO_3^{2-} , NF_3 , $POCl_3$, BF_3 中. 中心原子的杂化方式依次为-----, -----, 其中杂化轨道中有孤对电子的物种有-----, 有 d 轨道参与杂化的物种有-----。
- 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-----; 属于原子晶体的是-----; 属于金属晶体的是-----; 既有原子晶体又有层状晶体的是-----。
5. 反应 $A(g) + 2B(g) \rightarrow C(g)$ 的速率方程为 $V = kc(A)c^2(B)$ 。该反应为-----反应, 反应级数为-----。当 B 的浓度增加 2 倍时, 反应速率将增大-----倍; 当反应容器的体积增大到原体积的 3 倍时, 反应速率将增大-----倍。
6. NH_3, PH_3, AsH_3, SbH_3 四种氢化物的沸点高低顺序为-----, NH_3 分子间除存在-----三种力外, 还有-----。
7. 在原电池中, E^\ominus 值大的电对为-----极, E^\ominus 值小的电对为-----极; 电对的 E^\ominus 值越大, 其氧化型-----越强; 电对的 E^\ominus 值越小, 其还原型-----越强。
8. 若将 HAc 溶液与等体积的 NaAc 溶液相混合. 欲使混合溶液的 pH 值为 4.05, 混合后酸和盐的浓度比近似为-----。当将该溶液稀释两倍后, 其 pH 值-----。将该缓冲溶液中 $c(HAc)$ 和 $c(NaAc)$ 同时增大相同倍数时, 其缓冲能力-----。
9. 已知 $Sn(OH)_2, Al(OH)_3, Ce(OH)_4$ 的 K_{sp}^\ominus 分别为 $1.4 \times 10^{-28}, 1.3 \times 10^{-33}, 2.0 \times 10^{-28}$, 则它们饱和溶液的 pH 值由小到大的顺序为-----。
10. 反应 $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$ 是一个熵-----的反应。在恒温恒压下达达到平衡, 若增大 $n(N_2O_4):n(NO_2)$, 平衡将-----移动, $n(NO_2)$ 将-----; 若向该系统中加入 $Ar(g)$, $n(NO_2)$ 将-----, $\alpha(N_2O_4)$ 将-----。

四、问答题 (25 分)

- (5 分) 在酒精的水溶液中, 分子间存在哪些作用力?
- (5 分) PCl_3 的空间构型是三角锥形, 键角略小于 $109^\circ 28'$, $SiCl_4$ 是四面体形。键角为 $109^\circ 28'$, 试用杂化轨道理论加以说明。
- (5 分) 凡是中心原子采取 sp^3 杂化轨道成键的分子, 其几何构型~~都~~^都是正四面体。此话对吗?
- (5 分) 试用价层电子对互斥理论推断下列各分子的几何构型, 并用杂化轨道理论~~论~~^论加以说明。 CH_4, CS_2, BF_3, NF_3

5. (5分) 氢原子的1S电子在核外出现的几率最大的地方在离核52.9081的球壳上, 所以1S电子云的界面团的半径也是52.9pm。这句话对吗? 为什么?

五、配平下列反应方程式 (每小题2分, 共10分)

- $\text{PbO}_2 + \text{MnBr}_2 + \text{HNO}_3 \longrightarrow \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{Br}_2 + \text{HMnO}_4$
- $\text{Ag}_2\text{S} + \text{CN}^- + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Ag}(\text{CN})_2^- + \text{S} + \text{OH}^-$
- $\text{As}_2\text{S}_3 + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_3\text{AsO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NO}$
- $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4$
- $\text{CrI}_3 + \text{Cl}_2 + \text{KOH} \longrightarrow \text{KIO}_4 + \text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{KCl}$

六、计算题 (35分)

1. (15分) 氧化银遇热分解: $2\text{Ag}_2\text{O}(\text{s}) \rightleftharpoons 4\text{Ag}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g})$, 已知298K时, Ag_2O 的 $\Delta_f H_m^\ominus = -31.1 \text{ kJ/mol}$, $\Delta_f G_m^\ominus = -11.2 \text{ kJ/mol}$, 求: (1) 298K时 $\text{Ag}_2\text{O}(\text{s}) - \text{Ag}(\text{s})$ 体系的氧气压强; (2) $\text{Ag}_2\text{O}(\text{s})$ 热分解时, $p_{\text{O}_2} = 100 \text{ kPa}$, 求其热分解温度。

2. (10分)

将Cu片插于盛有 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 CuSO_4 溶液的烧杯中, Ag片插于盛有 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 AgNO_3 溶液的烧杯中:

- 写出该原电池的符号;
- 写出电极反应式和原电池的电池反应;
- 求该电池的电动势;
- 若加氨水于 CuSO_4 溶液中, 电池电动势如何变化? 若加氨水于 AgNO_3 溶液中, 情况又如何? (定性回答)

3. (10分)

蔗糖催化水解是一级反应, 在25℃时, 若其速率常数为 $5.7 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, 问:

- 浓度为 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的蔗糖溶液分解10%需要多少时间?
- 若反应活化能为 $110 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 那么在什么温度时反应速率是25℃时的1/10。