

考试科目代码及名称： 816 无机化学

卷别： A

考生注意：全部答案（包括填空、选择、判断对错等）必须写在答题纸上，否则无效。

2009.10.23

一、 填空（25分）

1. 某原子最后填充的是6个 $n=3, l=2$ 的电子，该原子核外电子构型为_____，元素符号为_____，处于周期表中_____周期，_____族，_____区。
2. 根据价键理论， N_2 分子中存在_____个共价键，其中_____个 σ 键，_____个 π 键。
3. CO_2 属于_____晶体，熔点_____；但 SiO_2 属于_____晶体，熔点_____，晶格间作用力为_____； $CsCl$ 是_____晶体，晶格节点上的微粒是_____，晶格构型为_____，晶格中阴阳离子配位比为_____。
4. 已知反应 $HOAc(aq)$ (醋酸) $\rightleftharpoons H^+(aq) + OAc^-(aq)$ 在标准状态下的 $\Delta_r H_m^\ominus$ 为 $-5.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，此反应为熵_____反应，降低温度时，正反应速率_____，逆反应速率_____，平衡常数_____，在 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $HOAc$ 溶液中加入 $NaOAc$ 固体后， $HOAc$ 浓度_____，电离度_____，pH 值_____，电离常数_____。
5. 采用等性 sp^3 杂化轨道成键的分子，其几何构型为_____，如_____分子；采用不等性 sp^3 杂化轨道成键的分子，其几何构型为_____或_____。
6. 配合物 $K[Fe(NCS)_4(H_2O)_2]$ 的命名为_____，中心离子（形成体）是_____，配位体是_____和_____，中心离子的配位数是_____，配位原子是_____和_____，配离子的空间构型为_____，如果此配合物的磁矩 $= 4.8 \text{ B.M}$ ，则此配合物为_____轨构型。 K_f 表达式为_____。
7. 根据元素电势图 $Au^{3+} \underline{1.41} Au^+ \underline{1.68} Au$ ，写出能够自发进行的离子反应方程式_____。
8. 在 0.01 mol/L 的 Pb^{2+} 和 Ag^+ 混合溶液中，逐滴加入 0.1 mol/L K_2CrO_4 的溶液，则先生成_____色的_____沉淀，后生成_____色的_____沉淀。 ($K_{sp}Ag_2CrO_4=1.12 \times 10^{-12}$, $K_{sp}PbCrO_4=2.8 \times 10^{-13}$)
9. 根据 ROH 规则，含氧酸 HNO_2 、 H_3AsO_3 、 HIO_3 、 $HBrO_4$ 酸性的强弱顺序从大到小排列为_____、_____、_____、_____。
10. NH_3 分子中存在的分子间作用力为_____。

二、选择（单项选择，每题2分，共30分）

- 反应 $\text{CaO(s)} + \text{H}_2\text{O(l)} \rightarrow \text{Ca(OH)}_2\text{(s)}$ 为放热反应, 并且此反应的 $S < 0$, 由此可判断该反应

A. 任何温度下均可自发地进行 B. 任何温度下都不能自发进行
C. 高温下可自发进行 D. 低温下可自发进行
- 当反应 $\text{A}_2 + \text{B}_2 \rightarrow 2\text{AB}$ 的速率方程为 $v = k[\text{A}_2][\text{B}_2]$ 时, 则此反应

A. 一定是基元反应 B. 一定是非基元反应
C. 不能肯定是否是基元反应 D. 反应为一级反应
- 在一定温度时, 2mol COCl_2 在 1L 的密闭容器里分解, 达到平衡时, 测得已有 50% 的 COCl_2 分解, $\text{COCl}_2\text{(g)} \rightleftharpoons \text{CO(g)} + \text{Cl}_2\text{(g)}$, 则在此温度时, 这一反应的平衡常数 K_c 是

A. 1 B. 1.5 C. 2 D. 0
- 催化剂是通过改变反应历程来加速反应速率, 原因是

A 减小碰撞频率 B 降低活化能 C 减小速率常数 D 增大平衡常数值
- 下列物质中存在 π_4^6 键的是

A. CO_3^{2-} B. O_3 C. NO_3^- D. ClO_4^-
- 下列物质的颜色不是红色的是

A. Mn^{3+} B. Cr^{3+} C. $[\text{Fe}(\text{NCS})_6]^{3-}$ D. HgI_2
- 下列几种碳酸盐中, 热稳定性最高的是

A. NH_4HCO_3 B. Ag_2CO_3 C. Na_2CO_3 D. CaCO_3
- 下列说法正确的是

A. 离子键的键长等于阴阳离子半径之和 B. 非极性分子中不含有极性键
C. 杂化中分子几何形状由杂化轨道的杂化方式决定 D. 乙炔分子的 $\text{C}\equiv\text{C}$ 中有一个 π 键
- 在下列原子中第一电离能最小的是

A. Be B. Al C. Mg D. B
- 下列哪种硫化物中在水中最不稳定

A. Al_2S_3 B. CuS C. NiS D. Na_2S
- 在含有 S^{2-} 、 SO_3^{2-} 、 S_x^{2-} 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 溶液中加入酸, 未见浑浊却有臭鸡蛋气味存在, 此溶液必存在

A. S^{2-} B. $\text{S}^{2-} + \text{SO}_3^{2-}$ 混合液 C. S_x^{2-} D. SO_3^{2-} 和 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 混合液
- 醋酸 (HOAc) 的解离常数为 1.75×10^{-5} , 以什么样的比例混合同浓度的 HOAc 和 NaOAc 可以得到 $\text{pH} = 5.2$ 的缓冲溶液

2009.10.23

的淀粉碘化钾试纸变蓝，在 C 中加入 PbO_2 并稍加热时会出现紫红色物质 D，并有白色沉淀 E 产生，若再加入 H_2O_2 时，紫色可以褪去，问 A、B、C、D、E 为何物？

4. 向 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ 溶液中加入少量 NaOH 无沉淀产生，但加入少量 Na_2S 溶液，则立即产生黑色沉淀，试用相关理论进行对此现象进行解释。

5. 画出乙硼烷的分子结构并说明其成键情况，该结构对乙硼烷的化学性质有何影响？

五、 计算题（每题 20 分，共 60 分）

1. 已知下列数据（298.15K 时）：

	$\text{SbCl}_5(\text{g})$	$\text{SbCl}_3(\text{g})$
$\Delta_f H_m^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-394.3	-313.8
$\Delta_f S_m^\circ / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	-334.3	-301.2

求反应 $\text{SbCl}_5(\text{g}) = \text{SbCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$

(1) 在 298.15K，标准态时能否正向自发进行？

(2) 在 500°C 时能否自发进行？此时的平衡常数 K 是多少？

2. 将 20ml 0.1 mol/L 的 NaOH 溶液和 50ml 0.1mol/L HOAC 溶液混合，计算

(1) 混合溶液的 pH 值

(2) 在混合溶液中加入 128mg CuSO_4 固体，能否产生 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 沉淀？

（不考虑由于加入固体引起的体积变化，已知 $K_{sp} \text{Cu}(\text{OH})_2 = 2.2 \times 10^{-20}$ ， $K_a \text{HOAC} = 1.75 \times 10^{-5}$ ，原子量：Cu 64 S 32 O 16）

3. 一支氢电极浸入 $0.10 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 醋酸溶液中，另一支铜电极浸在 $1.0 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_3$ 和 $1.0 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} [\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ 配离子溶液中，两支电极组成原电池。已知 $K_a(\text{HOAC}) = 1.8 \times 10^{-5}$ ；

$E^\ominus (\text{H}^+/\text{H}_2) = 0.00\text{v}$ ； $E^\ominus (\text{Cu}^+/\text{Cu}) = 0.52\text{v}$ ； $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ 的稳定常数 $K_f = 6.6 \times 10^{10}$ 。

(1) 判断电池正负极，写出正负极反应式及原电池符号

(2) 求此电池的电动势。（假设 $p_{\text{H}_2} = 101325\text{pa}$ ）