

北京航空航天大学 2006 年

硕士研究生入学考试试题 科目代码: 412

无机化学 (共 6 页)

考生注意: 所有答案必须书写在考场提供的答题纸上, 写在试题单上的答案一律无效 (本试题单不参加阅卷)。

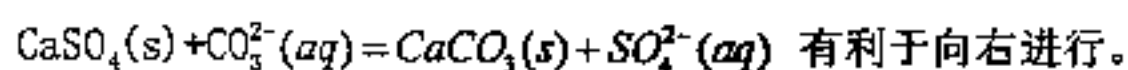
一、是非题 (本题 30 分, 每题 2 分)

1. 恒温定压条件下进行的化学反应, $\Delta H = \Delta U + p\Delta V$, 所以 ΔH 一定大于 ΔU 。
2. 由于 $E^\theta(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) > 0$, 所以电解 CuCl_2 水溶液时, 在阴电极上得到的总是 Cu 而不是 H_2 ; 同理, 由于 $E^\theta(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) < 0$, 所以电解 ZnCl_2 水溶液时, 在阴极上得到的总是 H_2 而不会是 Zn 。
3. 钼原子的电子排布为 $[\text{Kr}]4d^55s^1$, 由此得出结论: 洪特规则与能量最低原理矛盾时, 首先应服从洪特规则。
4. 金属表面因氧气分布不均匀而被腐蚀时, 金属溶解处是在氧气浓度较大的部位。
5. 25°C 时往 HF 和 NaF 等摩尔混合溶液中加入少量盐酸或烧碱后, 该溶液的 PH 均基本上维持不变。
6. 外层电子数为 9~17 之间的离子都是过渡元素 (副族元素) 的离子。
7. $[\text{AgCl}_2]^-$ 和 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 的 $K_{\text{稳}}$ 值十分相近, 所以只要溶液中中心离子 Ag^+ 和 Co^{2+} 的浓度相同, 则配体 Cl^- 和 NH_3 的浓度也相同, 溶液中的两配离子的浓度也一定相近。
8. 25°C 时, 一定浓度的 H_2S 水溶液中, $c(\text{H}^+): c(\text{S}^{2-}) = 2: 1$ 。
9. O_2 是常用的氧化剂, 其氧化能力随所在的溶液中 OH^- 离子浓度的增大而增强。
10. 在所有配合物中, 强场情况下总是分裂能大于电子成对能, 中心原子取低自旋状态; 弱场情况下分裂能小于电子成对能, 而取高自旋状态。
11. 二元碱 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 的碱性弱于三元碱 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 。
12. 水溶液中, Fe^{3+} 氧化 I^- 的反应, 因加入 F^- 会使反应的趋势变小。

~~12. 水溶液中, Fe^{3+} 氧化 I^- 的反应, 因加入 F^- 会使反应的趋势变小。~~

13. 对于 (自发的) 浓差电池: $(-)\text{Ag}|\text{AgNO}_3(c_1)|\text{AgNO}_3(c_2)|\text{Ag}(+)$ 可由能斯特公式推得, 其 25°C 时的电动势 $E = 0.059V \lg\{c_2/c_1\}$, 且 $c_2 > c_1$

14. 已知 $K_s^\theta(\text{CaSO}_4) > K_s^\theta(\text{CaCO}_3)$, 则对于用纯碱处理锅垢的反应:



15. $\text{XeF}_4, \text{XeF}_6$ 与水反应的最终产物都是 XeOF_4 。

二. 选择题 (每题只有一个正确答案, 本题 40 分, 每题 2 分)

1. 某温度时, 亚硝酸的 $K_a^\theta = 4.5 \times 10^{-4}$, 已知溶液中含有 $2.0 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的 HNO_2 , 则溶液的氢离子浓度为:

- (A) $0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ (B) $2.2 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$
(C) $2.2 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ (D) $3.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$

2. 已知 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的 $K_b^\theta = 1.8 \times 10^{-5}$, 若将 0.09 mol 的 NH_4Cl 溶于 0.5 kg 水中, 此时:

- (a) 溶液的 PH 值为 9 (b) 溶液的 PH 值为 6
(c) NH_4Cl 的水解常数为 5.6×10^{-10} (d) NH_4Cl 的水解常数为 5.6×10^{-8}

3. 对于原电池 $(-)\text{Zn}|\text{Zn}^{2+}(C_1)||\text{Zn}^{2+}(C_2)|\text{Zn}(+)$ 下列说法正确的是:

- (A) 这种电池的电动势必然为零 (B) 当 $C_1 > C_2$ 时构成自发电池
(C) 当 $C_1 < C_2$ 时构成自发电池 (D) 不能构成自发电池

4. 下列有关电子构型的陈述中, 正确的是:

- (A) s 区元素最外层电子构型为 ns^{1-2}
(B) p 区元素最外层电子构型为 $ns^{1-2}np^{1-6}$
(C) d 区元素最高能级组的电子构型为 $(n-1)d^{1-10}ns^2$
(D) ds 区元素最高能级组的电子构型为 $(n-1)d^{10}ns^{1-2}$

5. 原子序数为 114 的元素应属于

- (A) IVB 族 (B) VB 族 (C) IVA 族 (D) VA 族

6. 推测下列分子或离子的空间构型, 指出键角最小的是:

- (A) NO_2^+ (B) NO_2 (C) NO_2^- (D) NO

7. 用杂化轨道理论推测下列分子的空间构型, 其中为三角锥形的是:

- (A) BF_3 (B) PCl_3 (C) BI_3 (D) CHCl_3

8. 下列哪一种“物质”的标准摩尔生成吉布斯函数变等于零。

- (A) $\text{Br}_2(\text{g})$ (B) $\text{Br}^-(\text{aq})$ (C) $\text{Br}_2(\text{l})$ (D) $\text{Br}_2(\text{aq})$

9. HAc 的电离常数为 K_a^θ , NaAc 的水解常数:

- (A) $\sqrt{K_a^\theta / K_w^\theta}$ (B) K_a^θ / K_w^θ

- (C) K_w^θ / K_a^θ (D) $\sqrt{K_w^\theta K_a^\theta}$

10. 配平反应式: $\text{PbO}_2 + \text{C}_2\text{O}_4^{2-} + \text{H}^+ \rightarrow \text{Pb}^{2+} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$, 在配平以后的方程式中

PbO_2 和 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 系数之和是:

- (A) 2 (B) 3 (C) 5 (D) 7

11. 应用离子极化理论比较下列物质化学键共价性最强的是:

- (A) AlF_3 (B) AlCl_3 (C) AlBr_3 (D) AlI_3

12. 根据下列配合物的磁矩, 指出属于外轨型配合物的是:

- (A) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ (0B.M.) (B) $[\text{Fe}(\text{edta})]\text{Cl}$ (1.8B.M.)

- (C) $\text{K}_2[\text{MnBr}_4]$ (5.9B.M.) (D) $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}$ (3.9B.M.)

13. 以 sp^3 杂化成键的配离子 $[\text{MX}_2\text{Y}_2]$ 中, 可能具有的几何异构体数目是:

- (A) 2 个 (B) 3 个 (C) 4 个 (D) 0 个

14. VA 族元素的氢化物热稳定性最弱的是:

- (A) AsH_3 (B) BiH_3 (C) SbH_3 (D) PH_3

15. 下列分子中, 有关原子的价轨道形成化学键的方式正确的是:

- (A) CH_2F_2 (C 为 sp^3 杂化) (B) HCN (C 不杂化)

- (C) H_2S_2 (S 为 sp 杂化) (D) NF_3 (N 为 sp^2 杂化)

16. 可以判断, 下列各对原子的第一电离能的相对大小只有哪一个是正确的:

- (A) $\text{Al} > \text{Mg}$ (B) $\text{K} > \text{Na}$ (C) $\text{P} > \text{S}$ (D) $\text{Cu} > \text{Zn}$

17. 下列卤素单质与碱作用, 不能发生歧化反应的是

- (A) I_2 (B) Br_2 (C) Cl_2 (D) F_2

18. 1 mol CH_4 气体的燃烧热等于 -890 kJ , 其相应的热化学方程式是

- (A) $\text{C}(\text{石墨}) + 2\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CH}_4(\text{g})$
 (B) $\text{C}(\text{g}) + 4\text{H}(\text{g}) \rightarrow \text{CH}_4(\text{g})$
 (C) $\text{CH}_4(\text{g}) + 2\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$
 (D) $\text{CH}_4(\text{g}) + 2\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$

19. 下列物质中可作为配合物的配位体的有

- (A) NH_4^+ (B) SO_4^{2-} (C) H^+ (D) H_2O

20. 扩散速度三倍于水蒸气的气体是

- (A) He (B) H_2 (C) CO_2 (D) CCl_4

三. 简答题: (本题 30 分 每题 10 分)

1. 某元素的原子序数为 29, 试回答下列问题

- 写出该元素原子的核外电子排布式, 核外围电子构型。
- 推断该元素在元素周期表中的位置, 写出它的元素名称和元素符号
- 用 Slater 方法计算该元素原子的 3d 和 4s 轨道的能量 (单位 eV)。
- 写出该元素的两种常见氧化态的电子构型。
- 写出上述两种氧化态的相应氧化物与浓氨水反应所生成的配离子的化学式及特征颜色。

2. 第四周期的过渡元素 X, 在含有 $X(OH)_2$ 沉淀的溶液中, 通入某种气体 A, 粉红色的 $X(OH)_2$ 沉淀转变为棕黑色沉淀。将沉淀分离出来, 使其与浓盐酸作用, 沉淀溶解, 并放出气体 A。指出 X 为何元素, $X(OH)_2$ 、 $X(OH)_3$ 、A 各为何物, 写出有关反应式。

3. 为什么 PF_3 可以和过渡金属形成许多配合物, 而 NF_3 几乎不具有这样的性质? PH_3 和过渡金属形成配合物的能力为什么比 NH_3 强?

四. 论述题 (本题 20 分)

以 FeF_6^{3-} 、 $Fe(CN)_6^{3-}$ 为例说明配位场理论用于解释配离子的成键、配离子的空间构型和颜色等方面优于价键理论。

五. 计算题: (本题 30 分)

1. 实验测得反应 (15 分)

$CO(g) + NO_2(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + NO(g)$ 在 650K 时的动力学数据为

实验编号	$C_{CO}/mol \cdot l^{-1}$	$C_{NO_2}/mol \cdot l^{-1}$	$d_{CNO}/dt \text{ mol} \cdot l^{-1} \cdot s^{-1}$
1	0.025	0.04	2.2×10^{-4}
2	0.05	0.04	4.4×10^{-4}
3	0.025	0.12	6.6×10^{-4}

(1) 计算并写出反应的实验速率定律;

(2) 求 650K 时的速率常数;

(3) 当 $c_{CO} = 0.1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$, $c_{NO_2} = 0.16 \text{ mol} \cdot L^{-1}$, 求 650K 时的反应速率 d_{CNO}/dt , $-d_{CNO_2}/dt$ 各为多少?

(4) 若 800K 时的速率常数为 $230\text{mol}^{-1}\cdot\text{L}\cdot\text{s}^{-1}$, 求反应的活化能。

2. 已知 $E^\ominus(\text{Br}_2/\text{Br}^-)=1.07\text{V}$, $E^\ominus(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})=0.77\text{V}$, 在 25°C 利用下列反应组成

原电池: $2\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + \text{Br}_2(\text{l}) = 2\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + 2\text{Br}^-(\text{aq})$ (15 分)

(1) 计算该原电池的 E^\ominus

(2) 计算反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$ ($F=96485\text{C}\cdot\text{mol}^{-1}$)

(3) 写出原电池图示

(4) 计算当 $c(\text{Br}^-)=0.1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, $c(\text{Fe}^{3+})=c(\text{Fe}^{2+})/10$ 时, 原电池的 E 。