

北京航空航天大学 2007 年

硕士研究生入学考试试题 科目代码: 611

无机化学 (一) (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. 在低温下自发而高温下非自发的反应, 必定是 $\Delta_r H_m < 0$, $\Delta_r S_m > 0$ 。
2. $[\text{AgCl}_2]^-$ 和 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 的 $K_{\text{稳}}^\theta$ 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, 配体 Cl^- 和 NH_3 的浓度也相同, 则溶液中的两配离子的浓度也一定相近。
3. 所谓恒温恒压反应, 指的是反应的整个过程 (起始、中间、终结) 中, 温度和压力一直保持不变的反应。
4. 电子在原子核外运动的能级越高, 它与原子核的距离就越远。任何时候 $1s$ 电子总比 $2s$ 电子靠近原子核, 因为 $E_{1s} > E_{2s}$ 。
5. 钼原子的电子排布为 $[\text{Kr}]4d^5 5s^1$, 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。
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. 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。
8. 同一副族元素, 氧化态相同的含氧酸, 自上而下其酸性大小变化规律与同一主族元素, 氧化态相同的含氧酸变化规律是相同的。
9. SiO_2 既可以与氢氟酸反应, 又能与强碱反应, 说明它是两性氧化物。
10. 对于原电池 (一) $\text{Zn} | \text{Zn}^{2+}(\text{C}_1) || \text{Zn}^{2+}(\text{C}_2) | \text{Zn}(+)$, 当 $\text{C}_1 < \text{C}_2$ 时构成自发电池。
11. 对于氨在钨丝上催化分解的零级反应, 反应速率与反应物的浓度或压力无

关,这是因为浓度超出了活性中心所允许的浓度。

12. 同一反应的活化能愈大,其反应速率愈小。
13. 碱金属或碱土金属元素的电离能都是自上而下递减,它们生成水合离子(M^+ 或 M^{2+})的标准电极电势 $E^\theta(M^+/M)$ 或 $E^\theta(M^{2+}/M)$ 也是自上而下依次减小。
14. 配合物中心离子的配位数的大小,完全取决于中心离子和配位体的性质(它们的电荷、半径、核外电子排布等)。
15. 金属铁比铜活泼,Fe 可以置换 Cu^{2+} , 因而三氯化铁不能腐蚀金属铜。[已知: $E^\theta(Fe^{2+}/Fe) = -0.44V$, $E^\theta(Cu^{2+}/Cu) = 0.34V$, $E^\theta(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0.77V$]

二. 选择题 (每题只有一个正确答案, 本题 40 分, 每题 2 分)

1. 在某个多电子原子中, 分别可用下列各组量子数表示相关电子的运动状态, 其中能量最高的电子是 ()

① 2, 0, 0, -1/2	② 2, 1, 0, -1/2
③ 3, 2, 0, -1/2	④ 3, 1, 0, +1/2
2. 373.15K 和 101.325kPa 下, 液态水的气化热为 $40.69 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 则 $H_2O(l) \rightarrow H_2O(g)$ 相变过程(用下角标 vap 表示气化过程)的 $\Delta_{\text{vap}}S_m$ 为 ()

① $406.9 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	② $-109.0 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
③ $-406.9 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	④ $109.0 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
3. 下列各种含氢化合物中不含氢键的是 ()

① CH_4	② H_2O	③ H_3BO_3	④ HF
----------	----------	-------------	--------
4. 在配合物 $[Co(NH_3)_4(H_2O)_2](SO_4)_3$ 中, 中心离子的配位数为 ()

① 4	② 6	③ 9	④ 12
-----	-----	-----	------
5. 在立方面心的铜金属晶体中, 每个单位晶胞中所含的粒子数为 ()

① 2	② 3	③ 4	④ 6
-----	-----	-----	-----

6. 各物质浓度均为 $0.10\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的下列水溶液中, 其 PH 最小的是()
 [已知 $K_b^\theta(\text{NH}_3) = 1.77 \times 10^{-5}$, $K_a^\theta(\text{HAc}) = 1.76 \times 10^{-5}$, $K_{a,1}^\theta(\text{H}_2\text{S}) = 9.1 \times 10^{-8}$,
 $K_{a,2}^\theta(\text{H}_2\text{S}) = 1.1 \times 10^{-12}$]
 ① NH_4Cl ② NH_3 ③ CH_3COOH ④ Na_2S
7. 应用离子极化理论比较下列物质, 化学键共价性最强的是: ()
 ① AlF_3 ② AlCl_3 ③ AlBr_3 ④ AlI_3
8. 比较下列四种溶液 (浓度都为 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 的沸点, 溶液沸点最高的是 ()
 ① $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ② CaCl_2 ③ MgSO_4 ④ $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$
9. AgCl 在 (a) 水中, (b) $0.01\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CaCl}_2$ 溶液中, (c) $0.01\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaCl}$ 溶液中, (d) $0.05\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{AgNO}_3$ 溶液中的溶解度从大到小的顺序是 ()
 ① $a > c > b > d$ ② $c > b > d > a$ ③ $b > d > a > c$ ④ $d > a > c > b$
10. 在下列气体分子中, 具有顺磁性的是 ()
 ① NO ② N_2O ③ N_2O_3 ④ N_2O_4
11. 配合物 $[\text{Pt}(\text{py})(\text{NH}_3)\text{BrCl}]$ 的几何异构体数目为 ()
 ① 2 ② 3 ③ 4 ④ 5
12. AgBr 晶体在 1L 氨水中的饱和溶液浓度为 ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) ()
 (已知 $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ 的 $K_{\text{稳}} = 1.7 \times 10^7$, AgBr 的 $K_{\text{sp}} = 7.7 \times 10^{-13}$)
 ① 2.34×10^{-3} ② 3.62×10^{-3}
 ③ 4.36×10^{-3} ④ 3.64×10^{-3}
13. 在合成氨生产工艺中, 为吸收 H_2 中 CO 杂质, 可选用的试剂是 ()
 ① $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{Ac})_2$ ② $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$
 ③ $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{Ac}$ ④ $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$
14. 已知反应 $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$ 的 $\Delta_r H_m^\theta > 0$, 在一定温度和压强下, 体系达平衡后, 如果条件发生如下变化, 将使 N_2O_4 解离度增大的是 ()
 ① 体积减少一半; ② 保持体积不变, 加入氩气, 使压强增大一倍
 ③ 保持压强不变, 加入氩气, 使体积增大一倍; ④ 降低体系的温度

15. 下列分子中, 键角最大的是 ()

- ① NH_3 ② BF_3 ③ XeF_2 ④ H_2O

16. 下列关于 $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$ 的空间构型及中心离子的杂化方式的叙述中正确的是 ()

- ① 平面正方形, d^2sp^3 杂化 ② 变形四边形, sp^3d 杂化
③ 正四面体, sp^3 杂化 ④ 平面正方形, sp^3d^2 杂化

17. 下列酸根都可以作为配体生成配合物, 但最难配到中心原子或离子上的酸根是 ()

- ① CO_3^{2-} ② NO_3^- ③ SO_4^{2-} ④ ClO_4^-

18. 下列第一电离势大小关系正确的是 ()

- ① $\text{Na} > \text{Mg} > \text{Al} > \text{P} > \text{S}$ ② $\text{Na} < \text{Mg} > \text{Al} > \text{P} > \text{S}$
③ $\text{Na} < \text{Mg} > \text{Al} < \text{P} > \text{S}$ ④ $\text{Na} < \text{Mg} > \text{Al} > \text{P} < \text{S}$

19. 在 1 L $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 饱和溶液中, 加入 MgCl_2 固体, 溶液的 pH 值变化趋势是 ()

- ① 减小 ② 增大 ③ 不变 ④ 不确定

20. 将 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氨水 30ml 与 $0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸 20ml 相互混合, 溶液的 pH 值为 ()

- ① 4.01 ② 4.75 ③ 5.08 ④ 8.64

三. 简答题: (本题 20 分, 每题 10 分)

1. 今有一白色晶体 A 与浓硫酸共热, 产生一种无色有刺激性气味的气体 B, 此气体通入 KMnO_4 溶液中, 紫色的溶液褪色, 产生另外一种有刺激性气味的气体 C, 此气体可使湿润的淀粉碘化钾试纸变蓝。此白色晶体易溶于水, 水溶液呈中性, 向其水溶液中加入酒石酸氢钠溶液, 有白色晶体 D 生成。推断 A、B、C、D 各为何物, 并写出有关反应方程式。

2. 若 Cr^{3+} 和 Al^{3+} 离子共存时如何分离它们? Zn^{2+} 离子也共存如何分离?

四. 论述题 (本题 30 分, 每题 15 分)

1. 为何 CuSO_4 粉末是白色的, 而 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 晶体是蓝色的, $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 是深蓝色的?
2. 讨论反应 $\text{A}_2(\text{g}) + 2\text{B}(\text{s}) = 2\text{AB}(\text{g})$, 在恒温下改变体系的总压力 (加入惰气或反应气体), 对化学平衡和反应速率的影响。

五. 计算题: (本题 30 分)

1. 当 NO_2 被冷却到室温时, 发生聚合反应 $2\text{NO}_2(\text{g}) \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$, 若在高温下将 15.2g NO_2 充入 10.0 L 的容器中, 然后使其冷却到 25°C 。测得总压为 0.500atm。试计算 $\text{NO}_2(\text{g})$ 和 $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ 的摩尔分数和分压。(8 分)

2. 蔗糖催化水解反应 $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{催化剂}} 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ 是一级反应。在 25°C 时反应过程中, 偏光计的度数 α_t 如下,
求:

$t(\text{min})$	0	30	90	150	330	630	∞
α_t	46.57	41.00	30.75	22.00	2.75	-10.00	-18.75

- (1) 该反应的速率常数。
- (2) 浓度为 $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 蔗糖溶液分解 10% 需要多少时间?
- (3) 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°C 时的十分之一。(8 分)

3. 已知: $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$, $K_{\text{稳}} = 3.5 \times 10^5$; $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$, $K_{\text{稳}} = 1.6 \times 10^{35}$;
 $\text{Co}^{3+} + \text{e}^- = \text{Co}^{2+}$, $\varphi^\ominus = 1.80\text{V}$; $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- = 4\text{OH}^-$ $\varphi^\ominus = 0.40\text{V}$;
 $K_b(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 1.8 \times 10^{-5}$ 。求:

- (1) $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+} + \text{e}^- = \text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$, $\varphi^\theta = ?$
- (2) 空气和含 ~~$0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$~~ , $2.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{NH}_4^+$, $2.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的混合液相接触, 若空气中 O_2 的分压为 20.3 kPa , 则溶液中可能的反应是什么? (14 分)