

南京理工大学

2008 年硕士学位研究生入学考试试题

考试科目: 无机化学 (150 分)

考生注意: 所有答案(包括填空题)按试题序号写在答题纸上, 写在试卷上不给分

一、选择题 (40 分)

1. 某容器内含 2.016g 的 H_2 和 16.00g 的 O_2 , 则 H_2 的分压是总压的_____
(A) 2/3 (B) 1/16 (C) 1/4 (D) 1/8
2. 下列用来表示核外某电子运动状态的各组量子数 (n, l, m, m_s) 中, 合理的一组是_____
(A) 0, 0, 0, 0 (B) 2, 1, -1, -1/2
(C) 3, 1, 2, +1/2 (D) 2, 1, 0, 0
3. 下列分子或离子中含 π 键的是_____
(A) H_2O_2 (B) H_3PO_3 (C) NO_2^- (D) ClO_3^-
4. H_2O 与 $(CH_3CH_2)_2O$ 分子间存在的作用力类型有_____
(A) 只有诱导力、色散力 (B) 只有诱导力、色散力、氢键
(C) 只有取向力、诱导力、色散力 (D) 取向力、诱导力、色散力、氢键
5. 下列化合物熔点高低的顺序, 正确的一组是_____
(A) $BN > MgO > BaO > CdCl_2 > ZnCl_2$ (B) $MgO > BaO > BN > ZnCl_2 > CdCl_2$
(C) $BN > MgO > BaO > ZnCl_2 > CdCl_2$ (D) $BN > BaO > MgO > ZnCl_2 > CdCl_2$
6. 下列叙述中不正确的是_____
(A) H_2O_2 是弱酸 (B) H_2O_2 分子构型为直线形
(C) H_2O_2 既有氧化性又有还原性 (D) H_2O_2 和 $K_2Cr_2O_7$ 的酸性溶液反应生成 CrO_5
7. 下列说法中正确的是_____
(A) N 的第一电离能比 O 的第一电离能小 (B) 对于双原子分子来说, 键能等于键离解能
(C) 键矩越大, 分子的偶极矩也一定越大 (D) 电子亲和能最大负值出现在 F 原子
8. 决定多电子原子的能量 E 的是_____
(A) 主量子数 n (B) 量子数 l (C) 主量子数 n 和量子数 l
(D) 主量子数 n、量子数 l 和量子数 m
9. 下列分子中, 空间构型是三角形的是_____
(A) ClF_3 (B) P_4 (C) NH_3 (D) BF_3
10. 下列叙述正确的是_____
(A) 某化学反应的 $\Delta G > 0$, 说明无法使其正向进行
(B) 恒温下, 反应 $2SO_3(g) \rightleftharpoons 2SO_2(g) + O_2(g)$ 的熵变大于零
(C) $\Delta_f G_m^\ominus(Hg, s) = 0$
(D) 标准状态下的气相反应是指恒温时各反应物、生成物的浓度均为 c^\ominus
11. $A \rightleftharpoons B + C$ 是一放热的可逆基元反应, 正反应的活化能为 E_{a1} , 逆反应的活化能为 E_{a2} , 则下列表述正确的是_____
(A) $E_{a1} = E_{a2}$ (B) $E_{a1} > E_{a2}$

(C) $E_{a1} < E_{a2}$ (D) 三种表示均有可能。

12. 已知反应 $\text{FeO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{FeO}_2^{2-} + 4\text{OH}^-$, $E^\ominus = 0.90\text{V}$, 当其它条件不变, pH 值降低时该电极反应的 E^\ominus 值将_____

(A) 减小 (B) 不变 (C) 增大 (D) 可能减小, 也可能增大

13. 关于 NH_4^+ 和 NH_3 在水溶液中酸碱性强弱的叙述中正确的是_____

(A) 因为 NH_3 是弱碱, 所以 NH_3 的共轭酸 NH_4^+ 是强酸

(B) 因为 NH_4^+ 是弱酸, 所以 NH_4^+ 的共轭碱 NH_3 是强碱

(C) 上面两种叙述都错 (D) 上面两种叙述都对

14. 测得 AgCl 在 $0.10\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KSCN 溶液中的溶解度为 $s\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 现欲计算 $[\text{Ag}(\text{SCN})_2]$ 的稳定常数, 还需的数据是_____

(A) 平衡时溶液中的 $c(\text{Cl}^-)$ (B) 平衡时溶液中的 $c(\text{SCN}^-)$

(C) $K_{sp}^\ominus(\text{AgCl})$ (D) 不需要其它数据

15. 已知下列沉淀转化反应 $\text{BaSO}_4(\text{s}) + \text{CO}_3^{2-}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{BaCO}_3(\text{s}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$ 的平

衡常数 $K^\ominus = 0.04$, 对此各项叙述正确的是_____

(A) 因为 $K^\ominus < 1$, 所以该转化反应不能正向进行;

(B) 平衡常数 $K^\ominus = K_{sp}^\ominus(\text{BaCO}_3) / K_{sp}^\ominus(\text{BaSO}_4)$

(C) 当 $c(\text{SO}_4^{2-}) > 0.04 c(\text{CO}_3^{2-})$ 时, 该转化反应能正向进行

(D) 当 $c(\text{SO}_4^{2-}) < 0.04 c(\text{CO}_3^{2-})$ 时, 该转化反应能逆向进行

16. 下列配离子中, 无色的是_____

(A) $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ (B) $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ (C) CuCl_4^{2-} (D) $\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$

17. 实验室中制取少量 HBr 所采用的方法是_____

(A) 红磷与 Br_2 混合后滴加 H_2O (B) 红磷与 H_2O 混合后滴加 Br_2

(C) KBr 固体与浓 H_2SO_4 作用 (D) Br_2 在水中歧化反应。

18. 下列说法中正确的是_____

(A) 极性分子中的化学键都有极性 (B) 相对分子质量越大, 分子间力越大

(C) 双键和叁键都是重键 (D) HI 分子间力比 HBr 的大, 故 HI 比 HBr 稳定

19. 中心离子的 3d 电子排布为 $t_{2g}^3 e_g^0$ 的八面体配合物是_____

(A) $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ (B) FeF_6^{3-} (C) $\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$ (D) $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$

20. 下列离子的溶液与 Na_2S 溶液反应, 生成黄色沉淀的一组是_____

(A) Fe^{3+} , Bi^{3+} (B) Cd^{2+} , Fe^{3+} (C) Pb^{2+} , As^{3+} (D) Sn^{4+} , Cd^{2+}

二、填空题 (20 分)

1. XeOF_4 的价层电子对数为 (1), 价层电子对的空间排布为 (2), 分子的空间构型是 (3), 中心原子的杂化轨道类型为 (4)。

2. 用于鉴定 Ni^{2+} 的试剂是 (5), 鉴定反应需在弱 (6) 性溶液中进行, 反应现象为生成 (7) 色沉淀。

3. 在 O_2 分子键键级是 (8), N_2 分子键级是 (9), 在这两个分子中 (10) 分子比较稳定, (11) 分子有顺磁性。

4. 在配合物 $[\text{CoCl}_2(\text{en})_2]\text{SO}_4$ 中, 形成体是 (12), 配位原子是 (13), 配位数是 (14), 名称为 (15)。

5. 在 p 区元素中, 第一排元素具有反常性, 这是由于 (16), 中间排元素表现出异常性, 这是因为 (17)。

6. 乙硼烷是缺(18)化合物, 其结构中 B 采取(19)杂化, 含有(20)特殊键。

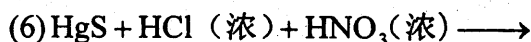
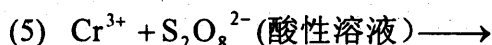
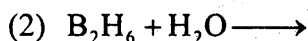
三、简答题 (40 分)

1. 已知某元素的原子序数为 47, 请写出该元素基态原子的电子排布式和价电子排布式, 并指出该元素位于第几周期? 第几族? 所在区?

2. 已知 Fe^{2+} 的电子成对能 $P=17600 \text{ cm}^{-1}$, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 的 $\Delta_o=10400 \text{ cm}^{-1}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 的 $\Delta_o=26000 \text{ cm}^{-1}$, 试根据晶体场理论判断两种配离子的 d 电子排布方式, 推测两者的磁性, 并计算它们的 CFSE。

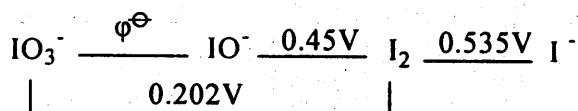
3. 试用价层电子对互斥理论推断 BCl_3 、 OF_2 两分子的几何构型, 并用杂化轨道理论加以说明。

4. 完成下列反应方程式并配平



5. 某黑色粉末(A), 受强热时变为暗红色固体(B)。(A)、(B)都不溶于水。(A)溶于热盐酸, 可生成绿色溶液(C), (C)与铜丝一起煮沸逐渐变成泥黄色溶液(D), 若用大量水稀释, 则生成白色沉淀(E), (E)溶于氨水后得无色溶液(F), (F)在空气中可生成蓝色溶液(G)。(B)溶于稀 H_2SO_4 中生成紫红色的沉淀(H)和蓝色溶液(I), (I)与 $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 反应生成红棕色沉淀(J)。试根据上述实验现象确定各字母所代表的物质化学式。

6. 已知碱性溶液中碘元素的电势图:



计算 $\varphi^\ominus(\text{IO}_3^-/\text{IO}^-)$; 问 I_2 在碱性溶液中能否稳定存在? 若不能, 最终产物是什么?

四、计算题 (50 分)

1. 对于反应 $\text{N}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{NO}(\text{g})$, 已知: $\Delta_f H_m^\ominus(\text{NO}, \text{g}, 298.15\text{K}) = 90.25 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $K^\ominus(298.15\text{K}) = 1.47 \times 10^{15}$ 。回答:

①. 在标准状态下, 反应的 $K^\ominus(500\text{K}) = ?$

②. 通过计算说明, 若在 500K 时, $p(\text{N}_2) = 8.0 \text{ kPa}$, $p(\text{O}_2) = 2.0 \text{ kPa}$, $p(\text{NO}) = 1.0 \text{ kPa}$, 反应自发进行的方向?

③. 在汽车内燃机内由于汽油的燃烧, 温度可达 1575K, 该温度是否有利于 $\text{NO}(\text{g})$ 的生成? 为什么?

2. 在下列溶液中不断通入 H_2S 至饱和, 分别计算下列两种溶液中残留的 $c(\text{Cu}^{2+}) = ? \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

①. $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{CuSO}_4$ 溶液;

②. $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{CuSO}_4$ 与 $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{HCl}$ 的混合溶液

(已知 $K_{\text{sp}}^\ominus(\text{CuS}) = 1.2 \times 10^{-36}$, 饱和 $c(\text{H}_2\text{S}) = 0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $K_1^\ominus(\text{H}_2\text{S}) = 1.0 \times 10^{-7}$, $K_2^\ominus(\text{HS}^-) = 7.1 \times 10^{-19}$)

3. 298K 时, 将电对 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ 和 Cu^{2+}/Cu 组装成原电池。已知 $\text{pH}=2$, $c(\text{Cu}^{2+}) = 0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $c(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = c(\text{Cr}^{3+}) = 1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

①. 计算原电池的电动势;

②. 写出原电池符号;

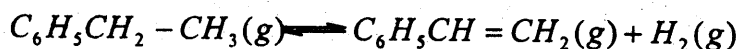
③. 分别计算 298K 时的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 和 $\Delta_r G_m$ (298K);

④. 写出标准平衡常数表达式, 并计算 K^\ominus (298K) = ?;

⑤. 若往 Cu^{2+} 离子溶液中加入 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{S}$, 计算此时电池的电动势。

已知: $E^\ominus(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0.3394 \text{ V}$, $E^\ominus(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) = 1.33 \text{ V}$, $K_{\text{sp}}^\ominus(\text{CuS}) = 1.2 \times 10^{-36}$, $F = 96485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$

4. 工业上采用乙苯脱氢的方法制备苯乙烯



在 627°C 、总压力为 p^\ominus 时的转化率为 77.4%,

(1) 计算该反应的平衡常数和 $\Delta_r G_m^\ominus$ (298K) = ?

(2) 当总压和温度不变, 原料气用水蒸汽和乙苯蒸气的物质量比为 10:1 的混合气体时, 计算乙苯的转化率。

5. 某溶液中含有 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 离子, 它们的浓度都是 $0.050 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。如果只要求 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀, 需控制 pH 值在什么范围?

$$K_{\text{sp}}^\ominus, \text{Fe}(\text{OH})_2 = 8.0 \times 10^{-16} \quad K_{\text{sp}}^\ominus, \text{Fe}(\text{OH})_3 = 4 \times 10^{-38}$$