

南京航空航天大学

二〇〇六年硕士研究生入学考试试题

考试科目: 无机化学

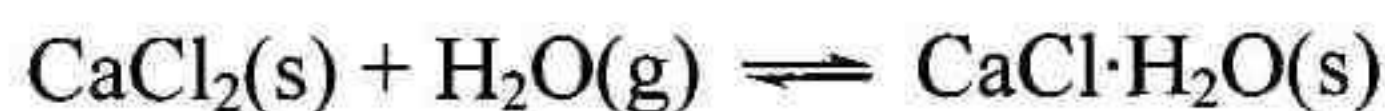
说明: 答案一律写在答题纸上, 写在试卷上无效

一、选择题 (1~8 题只有一个正确答案, 每题 1 分) (共 12 分)

1. 下列说法中, 完全正确的是 ()。

- (A) 放热反应均是自发反应
- (B) $\Delta_r S_m$ 为正值的反应均是自发反应
- (C) 摩尔数增加的反应, $\Delta_r S_m$ 为正值
- (D) 如 $\Delta_r H_m$ 与 $\Delta_r S_m$ 均为正值, 当温度上升时, $\Delta_r G_m$ 将降低

2. 氯化钙是有效的干燥剂, 它与水蒸气反应的化学平衡方程式为



在 25℃, 上述反应的平衡常数 K 为 25torr^{-1} , 则 25℃时, 这两种固体混合物上方的平衡水蒸气压为 ()。

- (A) 25torr
- (B) 0.04torr
- (C) 0.02torr
- (D) 无法计算

3. $\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ 的饱和溶液中, $\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ 的浓度为 $1.1 \times 10^{-6} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 该化合物的溶度积常数为 ()。

- (A) 1.2×10^{-12}
- (B) 1.6×10^{-30}
- (C) 1.6×10^{-34}
- (D) 1.7×10^{-28}

4. 电解 K_2SO_4 流动的水溶液, 阴阳两极产物分别是 ()。

- (A) H_2, O_2
- (B) KOH, H_2
- (C) H_2, KOH
- (D) O_2, H_2

5. 在多电子原子中, 轨道能量是由 () 决定的。

- (A) n (主量子数) (B) n 和 l
(C) n 、 l 、 m (D) n 和 m

6. 在 $[\text{Co}(\text{en})(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^-$ 配离子中, 中心离子的配位数为 ()。

- (A) 6 (B) 5 (C) 4 (D) 3

7. 有人写出如下 6 组量子数:

- ① $n=3, l=1, m=-1$; ② $n=3, l=0, m=0$;
③ $n=2, l=2, m=-1$; ④ $n=2, l=1, m=0$;
⑤ $n=2, l=0, m=-1$; ⑥ $n=2, l=3, m=2$ 。

其中正确的是 ()。

- (A) ① ③ ⑤ (B) ① ② ③
(C) ② ④ ⑥ (D) ① ② ④

8. IF_5 的空间构型是 ()。

- (A) 三角双锥 (B) 平面三角形 (C) 四方锥 (D) 变形四面体

9. 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

10. 下列化合物中属于缺电子化合物的是 ()。

- (A) BCl_3 (B) $\text{H}[\text{BF}_4]$ (C) B_2H_6 (D) $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$

二、填空题 (每空 1 分, 共 20 分)

1. 已知 $2\text{CO}(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g}) + \text{C}(\text{s})$, $T=980\text{K}$ 时, $\Delta_r G_m^\ominus = 0$ 。当系统温度低于 980K 时估计 $\Delta_r G_m^\ominus$

的正负号为_____, 所以 CO 将发生_____反应; 当温度高于 980K 时, C 则“气化”

生成_____。在冶金工业中,以 C 作为还原剂温度高于 980K 的氧化产物是以_____为主。

2. 酸碱质子理论认为,酸是_____,碱是_____;在共轭酸碱对中,若共轭酸的酸性越弱,则共轭碱_____。

3. 在确定的温度下,电极电势的大小,不仅与_____有关,而且还和各物质的_____有关,能斯特方程是浓度变化时对各电对所产生影响的具体表示式,若氧化型物质的浓度增加, φ 的代数值_____,若还原型物质的浓度增加, φ 的代数值_____。

4. 配位平衡的平衡常数,根据不同的表达方法,可写成不同的表达形式。配离子的解离(离解)常数,又称为_____,它表示配离子_____;配离子的生成常数,又称为_____,解离(离解)常数与生成常数之间的关系是_____。配离子的累积稳定常数不同于配离子的逐级稳定常数,两者主要的区别在于:累积稳定常数是指_____,逐级稳定常数是指配离子_____,两者仅在_____是相同的。

5. 微观粒子运动的共性是_____和_____。

三、回答下列问题(共 88 分)

1. 碱金属的碳酸盐往往比较稳定,碱土金属的碳酸盐的稳定性较差,试用离子极化理论解释这一现象。(11 分)
2. 解释在 B_4H_{10} 中所形成的化学键。(10 分)

3. 如何配制和保存 SnCl_2 溶液。(10 分)
4. 波函数角度分布图与电子云分布图两者有何异同? (12 分)
5. SO_2 是无色、具有强烈刺激性气味的气体, 其沸点为 -10.02°C , 熔点为 -75°C , 较易液化, 试说明 SO_2 分子构型及其成键。(11 分)
6. 金属氢氧化物的酸碱性取决于它们的离解方式, 请说明它们的离解方式和判断金属氢氧化物酸碱性的经验规律。(12 分)
7. 为什么 AgCl 、 AgBr 、 AgI 的颜色依次加深、溶解度依次减小? 为什么卤素单质从 F_2 到 I_2 物理性质递变? (12 分)
8. 根据离子半径比, 描述离子晶体类型的构型和配位数。(10 分)

四、计算题 (共 30 分)

1. 计算 320K 时反应: $\text{HI}(\text{g}, 0.0405\text{MPa}) \rightleftharpoons 1/2\text{H}_2(\text{g}, 1.01 \times 10^{-3}\text{MPa}) + 1/2\text{I}_2(\text{g}, 1.01 \times 10^{-3}\text{MPa})$ 的平衡常数, 并判断反应进行的方向。(10 分)

	$\text{H}_2(\text{g})$	$\text{I}_2(\text{g})$	$\text{HI}(\text{g})$
$\Delta_f G_m^\theta (298\text{K})(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	0	19.36	1.72
$\Delta_f H_m^\theta (298\text{K})(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	0	62.438	26.5
$S_m^\theta (298\text{K})(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	130.59	260.6	206.48

2. 298K 时, 在 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 的混合液中加入 NaOH 溶液时, 有 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 沉淀生成 (假设无其它反应发生)。当沉淀反应达到平衡时, 保持 $c(\text{OH}^-) = 1.0\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。求 $E(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$ 为多少? [已知 $K_{sp}^\theta(\text{Fe}(\text{OH})_2) = 4.86 \times 10^{-17}$, $K_{sp}^\theta(\text{Fe}(\text{OH})_3) = 2.8 \times 10^{-39}$, $E^\ominus(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.771\text{V}$]。
3. 试推导 NaHCO_3 溶液解离平衡中 H^+ 的近似计算公式 ($c(\text{H}^+) = \sqrt{K_{a1}^\theta \cdot K_{a2}^\theta}$)。