

南京理工大学

2007 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, 写在试卷上不评分

一、 选择题 (每题 2 分, 40 分)

1. 某容器中加入相同物质量的 NO 和 Cl_2 , 在一定温度下发生反应: $\text{NO}(\text{g}) + 1/2\text{Cl}_2(\text{g}) = \text{NOCl}(\text{g})$, 平衡时, 有关各种分压的结论正确的是_____
(A) $p(\text{NO}) = p(\text{Cl}_2)$ (B) $p(\text{NO}) = p(\text{NOCl})$
(C) $p(\text{NO}) < p(\text{Cl}_2)$ (D) $p(\text{NO}) > p(\text{Cl}_2)$
2. 下列热力学函数等于 0 的是_____
(A) $S_m^\circ(\text{O}_2, \text{g})$ (B) $\Delta_f H_m^\circ(\text{I}_2, \text{g})$
(C) $\Delta_f G_m^\circ(\text{P}_4, \text{s})$ (D) $\Delta_f G_m^\circ(\text{金刚石})$
3. 下列反应中 $\Delta_r S_m^\circ > 0$ 的是_____
(A) $\text{CO}(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow \text{COCl}_2(\text{g})$ (B) $2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{SO}_3(\text{g})$
(C) $\text{NH}_4\text{HS}(\text{s}) \rightarrow \text{NH}_3(\text{g}) + \text{H}_2\text{S}(\text{g})$ (D) $2\text{HBr}(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2(\text{g}) + \text{Br}_2(\text{g})$
4. 下列有关电子排布的叙述正确的是_____
(A) 价电子层有 ns 电子的元素是碱金属元素
(B) VIIIB 元素的价电子层排布均为 $(n-1)d^6 ns^2$
(C) VIB 元素的价电子层排布均为 $(n-1)d^4 ns^2$
(D) 63 元素 Eu 和 95 号元素的价电子排布为 $(n-2)f^7 ns^2$
5. 关于配合物的下列叙述中错误的是_____
(A) 高自旋配合物的晶体场分裂能小于电子成对能
(B) 内轨型配合物比外轨型配合物稳定
(C) 中心离子的未成对电子数目愈多, 配合物的磁矩愈大
(D) 凡配位数为 4 的配合物, 中心离子的杂化轨道方式都是 sp^3
6. 根据分子轨道理论, N_2 的最高占有轨道是_____
(A) π_{2p} (B) π_{2p}^* (C) σ_{2p} (D) σ_{2p}^*
7. 下列含氧酸中酸性最弱的是_____
(A) HClO (B) HBrO (C) HIO (D) HIO_3
8. 下列关于氯、溴、碘的含氧酸及其盐的递变规律中错误的是_____
(A) 酸性: $\text{HClO}_3 > \text{HBrO}_3 > \text{HIO}_3$ (B) 热稳定性: $\text{MClO} > \text{MBrO} > \text{MIO}$
(C) 氧化性: $\text{HClO}_4 < \text{H}_5\text{IO}_6 < \text{HBrO}_4$ (D) 氧化性: $\text{ClO}_3^- > \text{BrO}_3^- > \text{IO}_3^-$
9. 下列硫化物中, 难溶于稀盐酸但能溶于浓盐酸的是_____
(A) Bi_2S_3 和 SnS (B) MnS 和 PbS (C) Sb_2S_3 和 CuS (D) As_2S_3 和 HgS
10. 用一种试剂鉴别某种溶于水的钙的卤化物, 下列物质不适合的是_____
(A) 浓 H_2SO_4 (B) AgNO_3 溶液 (C) Cl_2 水 (D) CuSO_4 溶液
11. 下列各组物质可以共存于同一溶液中的是_____
(A) Na^+ , H^+ , Cl^- , $[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]^{2-}$ (B) Pb^{2+} , NO_3^- , Na^+ , SO_4^{2-}
(C) $\text{Al}(\text{OH})_3$, Cl^- , NH_4^+ , $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (D) Sn^{2+} , H^+ , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, K^+ , Cl^-
12. 下列物质中含有 π_3^4 键的是_____

(A)SO₂ (B)NO₃⁻ (C)NO₂ (D)NO₂⁺

13. 下列碳酸盐中热稳定性最高的是_____

(A)BeCO₃ (B)MgCO₃ (C)CaCO₃ (D)BaCO₃

14. 仅用一种试剂既可将 Ag⁺、Hg²⁺、Zn²⁺、Fe³⁺、Ni²⁺ 五种离子区分开，这种试剂可选用_____

(A)NH₃·H₂O (B)NaOH (C)H₂S (D)Na₂S

15. 下列分子或离子中键角最小的是_____

(A)NH₃ (B)PH₄⁺ (C)BF₃ (D)H₂O

16. 下列离子半径大小顺序中错误的是_____

(A)Mg²⁺<Ca²⁺ (B)Fe²⁺>Fe³⁺ (C)Cs⁺>Ba²⁺ (D)F⁻>O²⁻

17. 下列化合物不属于缺电子化合物的是_____

(A)BCl₃ (B)H[BF₄] (C)B₂H₆ (D)H₃BO₃

18. ICl₂⁻ 中，碘原子的杂化轨道类型是_____

(A)sp² 杂化 (B)sp³d 杂化 (C)sp³d² 杂化 (D)dsp² 杂化

19. 关于硼和铝的卤化物的下列叙述中错误的是_____

(A)硼和铝的卤化物都是共价型化合物

(B)三卤化硼熔、沸点的高低顺序 BF₃<BCl₃<BBR₃<BI₃

(C)BCl₃、BBR₃、BI₃ 的水解产物都是 H₃BO₃ 相应的 HX

(D)制备无水 AlCl₃ 只能采用干法

20. 下列叙述错误的是_____

(A)单原子分子的偶极矩等于 0 (B)键矩愈大，分子的偶极矩也一定愈大

(C)有对称中心的分子，其偶极矩等于 0 (D)分子的偶极矩是键矩的矢量和

二、 填空题 (每空 1 分, 20 分)

1. 原子序数为 53 的元素，其价层电子排布是 (1) _____，位于元素周期表的第 (2) _____ 期，第 (3) _____ 族，其元素符号是 (4) _____。

2. 在 Hg₂(NO₃)₂ 溶液中滴加 KI 溶液，开始有 (5) _____ 色 (6) _____ 生成，继续滴加 KI 溶液有 (7) _____ 和 (8) _____ 生成。

3. 鉴定 Mn²⁺ 所用的试剂按规定应是 (9) _____ 和 (10) _____，如果有 Cl⁻ 存在，将会观察到 (11) _____，这是因为 (12) _____。

4. SbCl₃ 的水解产物是 (13) _____ 和 (14) _____，PBr₃ 的水解产物是 (15) _____ 和 (16) _____。

5. 硫酸铜溶液与碘化钾溶液反应的主要产物是 (17) _____ 和 (18) _____，过量氯酸钾溶液与碘化钾溶液在酸性条件下反应的主要产物是 (19) _____ 和 (20) _____。

三、 简答题 (40 分)

1. (6 分) 根据价层电子对互斥理论，写出 CO₂、H₅IO₆、XeF₄、NO₂⁻ 的空间构型。根据杂化轨道理论写出中心原子的杂化轨道类型，指出哪些含有大 π 键？

2. (6 分) 根据分子轨道理论，写出 C₂、O₂⁻ 的分子轨道的电子排布式，确定其键级并判断它们是否具有顺磁性。

3. (14 分) 写出并配平下列化学反应方程式。

(1) B₂H₆ + H₂O →

(2) PbS + HNO₃ →

(3) Na₂S₂O₃ + Cl₂ + H₂O →

(4) FeCl₃ + H₂S →

- (5) $\text{MnO}_2 + \text{HBr} \rightarrow$
 (6) $\text{Ag}^+ + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$
 (7) $\text{AgBr} + \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow$

4. (9 分) 某金属(A)与水反应激烈, 生成的产物(B)呈碱性, (B)与溶液(C)反应得到溶液(D), (D)在无色火焰中燃烧呈黄色焰色。在(D)中加入 AgNO_3 溶液有白色沉淀(E)生成, (E)可溶于氨水溶液。一黄色粉末(F)与(A)反应生成(G), (G)溶于水生成(B)。 (F)溶于水则得到(B)和(H)的混合溶液, (H)的酸性溶液使高锰酸钾溶液褪色, 并放出气体(I)。试确定各字母所代表的物质。

5. (5 分) 以 $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ 为主要原料, 设计制备 CuCl 的过程, 并写出相关化学方程式。

四、 计算题 (50 分)

1 已知反应 $\text{SrCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{SrO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$ 的 $\Delta_r H_m^\ominus = 234.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,

$\Delta_r S_m^\ominus = 171.1 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。回答下列问题:

- ① 该反应在什么温度下能自发反应?
- ② 当 $T = 1400 \text{ K}$ 时, 求 $p(\text{CO}_2)$ 的分压及反应的 K^\ominus ?

2 在 333 K 时, 反应 $\text{H}_2\text{S}(\text{g}) + \text{I}_2(\text{s}) \rightleftharpoons 2\text{HI}(\text{g}) + \text{S}(\text{s})$ 的 $K^\ominus = 1.33 \times 10^{-5}$, 计算:

- ① 当总压力达 100 kPa 且达到平衡时, 气相混合物中 HI 的物质的量分数;
- ② 若有 $2 \text{ mol H}_2\text{S}(\text{g})$ 与过量 $\text{I}_2(\text{s})$ 反应, 在 333 K 和压力为 100 kPa 时, 反应能得到多少克单质硫? (S 的摩尔质量为 32)

3 制取无水 CaCl_2 通常用 HCl 与 CaCO_3 反应, 由于 CaCO_3 中含有少量 MgCO_3 , Fe_2O_3 等杂质, 可用调节 pH 值的方法将 Mg^{2+} , Fe^{3+} 等杂质除去, 然后蒸发制取无水 CaCl_2 。若溶液中 Ca^{2+} 的浓度为 $5.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, pH 值最高能调至多少? 这时溶液中 Mg^{2+} , Fe^{3+} 的浓度各为多少? (已知: $K_{sp}^\ominus [\text{Ca}(\text{OH})_2] = 4.8 \times 10^{-6}$,

$K_{sp}^\ominus [\text{Mg}(\text{OH})_2] = 5.6 \times 10^{-12}$, $K_{sp}^\ominus [\text{Fe}(\text{OH})_3] = 2.6 \times 10^{-39}$)

4 将氢电极插入含有 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HA}$ 和 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaA}$ 的缓冲溶液中, 作为原电池的负极。将银电极插入含有 AgCl 沉淀和 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Cl}^{-1}$ 的 AgNO_3 溶液中, 将其作为原电池的正极。 $p(\text{H}_2) = 100 \text{ kPa}$, 测得原电池的电动势为 0.450 V 。回答下列问题:

- ① 写出电池符号和电池反应方程式;
- ② 计算正、负极的电极电势;
- ③ 计算负极溶液中 $c(\text{H}^+)$ 和 HA 的解离常数 K_a^\ominus 。

(已知 $E^\ominus (\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0.7991 \text{ V}$, $K_{sp}^\ominus (\text{AgCl}) = 1.8 \times 10^{-10}$)