

南京航空航天大学

2013 年硕士研究生入学考试初试试题 (A 卷)

科目代码: 813

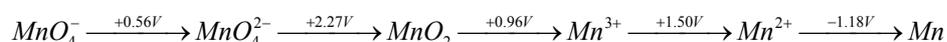
满分: 150 分

科目名称: 无机化学

注意: 认真阅读答题纸上的注意事项; 所有答案必须写在答题纸上, 写在本试题纸或草稿纸上均无效; 本试题纸须随答题纸一起装入试题袋中交回!

一、填空题 (共 20 分, 每空 0.5 分)

- 已知反应 $2\text{N}_2\text{O}_5(\text{g}) \rightleftharpoons 4\text{NO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$ 的 $\Delta_r H_m < 0$, 则增加总压反应速率_____, 平衡移动方向_____, 升高温度反应速率_____。
- 对于电极反应 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e} = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$, 其他条件不变, 随着氢离子浓度的降低, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 的氧化性将_____ (增强, 减弱, 不变)。
- 在配合物 $[\text{CoCl}_2(\text{en})_2]\text{Cl}$ 中, 形成体是_____, 其配位原子是_____, 配位数是_____, 配位化合物应该读作_____。
- 实验测得 $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 配离子的磁矩为 $3.9 B.M.$, 则该配合的空间构型为_____, 属于_____型配合物 (填内轨或外轨), 中心离子的杂化类型为_____。
- 最难溶的硫化物是_____, 它可溶于_____和_____。
- 已知 Mn 的元素电势图如下图所示:



从该电势图判断在水中可以稳定存在的离子是_____和_____。

- 用 H_2O_2 溶液漂白已变黑的古画, 其原理是 (化学方程式) _____。
- 三氯化铁蒸汽中含有的分子化学式为_____, 其结构与金属_____的氯化物相似。
- 在 AgNO_3 溶液中, 加入 K_2CrO_4 溶液, 生成_____色的_____沉淀, 将该沉淀加入氨水生成_____, 再加入 KBr 溶液, 生成_____色的_____沉淀, 将沉淀加入 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液, 有_____配离子生成。
- 写出下列物质的化学组成式: 海波_____, 原硅酸_____, 硼砂_____, 立德粉_____, 碳酸羟铜_____。
- 已知 $\text{A}(\text{g}) \rightarrow \text{B}(\text{g}) + \text{D}(\text{g})$ 为一级反应, 在 400°C 时, 经过三小时有 20% 分解, 在 900°C 时反应的 $t_{1/2}$ 为 9 秒, 这个反应的活化能_____ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。
- 如果 25°C 时反应: $\text{NH}_4\text{HS}(\text{s}) = \text{NH}_3(\text{g}) + \text{H}_2\text{S}(\text{g})$, 计算 2.00mol $\text{NH}_4\text{HS}(\text{s})$ 分解时 ΔU 和 ΔH 的差值为_____。
- 已知平衡时 HAc 溶液中 HAc 的解离度为 0.050, 则该溶液的 HAc 浓度为_____ $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 。 [已知 $K_a^\theta(\text{HAc}) = 1.76 \times 10^{-5}$]
- 已知 $K_{sp}^\theta(\text{Mg}(\text{OH})_2) = 5.1 \times 10^{-12}$, 则 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 在 $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 溶液中的溶解度为_____ $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

15. 某一电池由下列两个半反应组成： $A=A^{2+} + 2e^{-}$ 和 $B^{2+} + 2e^{-} = B$ ，反应 $A+B^{2+} \rightleftharpoons A^{2+}+B$ 的平衡常数是 1.0×10^4 ，则该电池的标准电动势是_____V。
16. 已知 S^{2-} 的 $\Delta_f G_m^\ominus$ 为 $85.80 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ， HS^{-} 的 $\Delta_f G_m^\ominus$ 为 $12.05 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，则 H_2S 的第二级电离常数为_____。
17. 已知反应 $2O_3=3O_2$ 的活化能为 $117 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ， O_3 的 $\Delta_f H_m^\ominus$ 为 $142 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，则逆反应的活化能为_____。
18. 已知 $E^\ominus(Ag^+/Ag) = 0.7991V$ ， $E^\ominus(Ni^{2+}/Ni) = -0.2363V$ ，如果设计一个银-镍原电池，则该电池反应的标准平衡常数为_____。
19. 对于合成氨反应： $N_2(g)+3H_2(g)=2NH_3(g)$ ，反应前 N_2 和 H_2 的物质的量分别为 10mol 和 30mol ，反应某时刻物质的量分别为 8mol 和 24mol ，则在某时刻该反应的反应进度 ξ 为_____。
20. 已知下列反应的焓变为：
- | | |
|---------------------------------------|--|
| $H_2(g) + \frac{1}{2} I_2(s) = HI(g)$ | $\Delta_r H_m^\ominus = 25.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ |
| $\frac{1}{2} H_2(g) = H(g)$ | $\Delta_r H_m^\ominus = 218 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ |
| $\frac{1}{2} I_2(g) = I(g)$ | $\Delta_r H_m^\ominus = 75.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ |
| $I_2(s) = I_2(g)$ | $\Delta_r H_m^\ominus = 62.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ |
- 则反应 $H(g) + I(g) = HI(g)$ 的 $\Delta_r H_m^\ominus$ 为_____ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

二、判断题（共 20 分，每题 1 分）

1. 根据酸碱质子理论，在 H_3O^+ 、 H_3AsO_3 、 $HC_2O_4^-$ 、 HPO_4^{2-} 、 $[Zn(H_2O)_6]^{2+}$ 中属于两性物质的是 $HC_2O_4^-$ 、 $[Zn(H_2O)_6]^{2+}$ 。
2. 瞬间偶极之间的异极相吸形成的分子间作用力是色散力，由固有偶极取向而产生了取向力。
3. 根据p区元素共价型氢化物性质变化规律，推断A族氢化物的酸性由弱到强的顺序为 $H_2O < H_2S < H_2Se < H_2Te$ 。
4. $BiCl_5$ 不能稳定存在是因为其容易水解。
5. Li和Mg元素的性质表现出相似性，如在过量的氧中燃料均只形成正常氧化物，氯化物均能溶于有机溶剂，表现出共价性。
6. 配制 $SnCl_2$ 溶液，为防止其氧化和水解，常在溶液中加入稀 H_2SO_4 和Sn粒。
7. As、Sb、Bi的+3价化合物稳定性依次降低，而+5价化合物的稳定性依次升高。
8. 在所有过渡元素中，耐海水腐蚀的是Ti，熔点最高的是W，硬度最大的是Cr，密度最大的是Os，导电性最好的是Ag。
9. CaO 、 $AlCl_3$ 、 CO_2 、 SiC 四种晶体中，熔点从高到低的顺序是 $SiC > CaO > AlCl_3 > HCl$ 。
10. 元素K原子核最外层电子的四个量子数n, l, m依次为4, 0, 0, $\pm \frac{1}{2}$ 。
11. 在 Hg^{2+} ， Hg_2^{2+} 的溶液中加入强碱时，分别生成黑色的 HgO 和棕褐色的 Hg_2O 。

12. $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 受热分解的产物是 Cr_2O_3 , N_2 , H_2O 。
13. NaBr 和 H_3PO_4 反应的产物是 HBr 和 Na_2HPO_4 。
14. O_3 分子中, 中心氧原子采取 sp^3 杂化, 分子中除了生成两个 σ 键外, 还有一个垂直于分子平面的 π_3^4 键。
15. H_3PO_4 溶液中, $c(\text{PO}_4^{3-}) = K_{a3}^\theta(\text{H}_3\text{PO}_4)$ 。
16. 在 $\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + e^- \leftrightarrow \text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ 电极反应中, 没有 H^+ 或 OH^- 参与反应, 因此, 当 pH 增加时, Fe () 的氧化性不发生改变。
17. 为了使某种离子沉淀得很完全, 所加沉淀剂量越多, 沉淀越完全。
18. 若温度升高, 则化学反应的速率系数 k 都会增大。
19. $\text{H}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ 是难溶于水的弱酸。
20. Sb_2S_5 、 Sb_2S_3 都是橙色的、能稳定存在的硫化物。

三、计算题 (共 20 分, 每题 4 分)

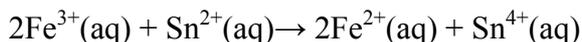
1. 一种混合液中含有 $0.03 \text{ mol/L Pb}^{2+}$ 和 $0.02 \text{ mol/L Cr}^{3+}$, 若向其中逐滴加入浓 NaOH 溶液 (忽略加入前后溶液体积变化), Pb^{2+} 与 Cr^{3+} 均有可能形成氢氧化物沉淀。

(已知 $K_{sp}^\theta(\text{Pb}(\text{OH})_2) = 1.43 \times 10^{-15}$; $K_{sp}^\theta(\text{Cr}(\text{OH})_3) = 6.3 \times 10^{-31}$)

问: (1) 哪种离子先沉淀?

(2) 若要分离这两种离子, 溶液的 pH 值应控制在什么范围?

2. 将下列反应组成原电池 (温度为 298.15K)



已知两电极的标准电极电势: $E^\theta(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = 0.151\text{V}$, $E^\theta(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.771\text{V}$, 1F (法拉第) = $96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。试回答:

(1) 用图式表示该原电池;

(2) 计算该原电池的标准电动势;

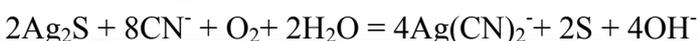
(3) 计算电池反应的 $\Delta_r G_m^\theta(298.15\text{K})$ 和 $K^\ominus(298.15\text{K})$;

(4) 求当 $c(\text{Fe}^{2+}) = c(\text{Fe}^{3+}) = 1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $c(\text{Sn}^{2+}) = c(\text{Sn}^{4+}) = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 时, 该电池的电动势。

3. 为配制 $\text{pH}=7.4$ 的缓冲溶液, 将 0.8 mol/L 的 NaOH 溶液加入到 250 mL 含有 3.48 mL 浓磷酸的水溶液中, 计算需加入的 NaOH 溶液的体积 (体积可以加和)。已知浓磷酸的浓度为 $85\% \text{ wt/wt}$, 密度为 1.69 g/mL , 分子量为 98 , $\text{pK}_{a1}=2.1$, $\text{pK}_{a2}=7.2$, $\text{pK}_{a3}=12.7$ 。

4. 已知 $K_f^\theta(\text{Ag}(\text{CN})_2^-) = 1.0 \times 10^{21}$, $K_{sp}^\theta(\text{Ag}_2\text{S}) = 6.0 \times 10^{-51}$, $E^\theta(\text{O}_2/\text{OH}^-) = 0.4\text{V}$, $E^\theta(\text{S}/\text{S}^{2-}) = -0.48\text{V}$,

计算下列反应的平衡常数



5. 已知反应： $\text{FeO}(\text{s}) + \text{CO}(\text{g}) = \text{Fe}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$ 的 $K^\theta = 0.5$ (1273K)。若起始浓度 $c(\text{CO}) = 0.05 \text{ mol/L}$ ， $c(\text{CO}_2) = 0.01 \text{ mol/L}$ ，试计算：

- (1) 平衡时 CO 的浓度是多少？
- (2) 增加 FeO 的量，对平衡有何影响？

四、简答题 (共 90 分，每题 10 分)

1. 试解释硼的第一电离能 ($800.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) 小于铍的第一电离能 ($899.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)，而硼的第二电离能 ($2427 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) 大于铍的第二电离能 ($1757 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)

2. 根据酸碱质子理论，如何理解酸碱的对立和统一关系，酸碱的本质是什么，如何判断反应的方向？

3. 试用离子极化的理论解释 Li^+ 与 Mg^{2+} ； Be^{2+} 与 Al^{3+} 在许多化学性质方面很相似。

4. 试举例分析配合物的异构现象

5. 有一化合物 A，将其灼烧有气体 B 和 C 产生。气体 B 是棕色，气体 C 能使留有火星的火柴复燃。将气体 B 冷却到 0 以下则转变为无色气体，测定其分子量为 92。灼烧后的残留物 D 不溶于水而微溶于稀盐酸中，在所得到的溶液 E 中，加入 K_2CrO_4 溶液得到黄色沉淀 F。问 A、B、C、D、E 和 F 各为何物？并写出有关反应式。

6. 何为氢化物？它们是如何分类的？有哪些性质和用途？

7. 何为阿仑尼乌斯方程？有何意义？能否求得活化能？

8. 请解释化学平衡现象？它有哪些特点？

9. 讨论原子结构时所描述的量子数有几个？它们各有什么含义？