

南京航空航天大学

2014 年硕士研究生入学考试初试试题 (A 卷)

科目代码: 813

科目名称: 无机化学

满分: 150 分

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)

1. 某反应的速率常数为 0.462 min^{-1} , 其初始浓度为 $1.00 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 反应的半衰期为_____。

2. 如题例反应 $\text{H}_2(\text{g}) + 1/2\text{O}_2(\text{g}) = \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 在 298.15 K 温度下, Q_p 和 Q_v 的数值差为_____ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

3. 已知氯仿 (三氯甲烷) 的 $\Delta_{\text{vap}} H_m^\ominus = 29.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 沸点为 61°C , 则氯仿的 $\Delta_{\text{vap}} S_m^\ominus$ 为_____ $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

4. 有下列几种物种: I^- 、 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 CN^- 和 S^{2-} ;

(1) 当_____存在时, Ag^+ 的氧化能力最强;

(2) 当_____存在时, Ag 的还原能力最强。

($K_{\text{sp}}^\ominus(\text{AgI}) = 8.51 \times 10^{-17}$, $K_{\text{sp}}^\ominus(\text{Ag}_2\text{S}) = 6.69 \times 10^{-50}$, $K_{\text{稳}}^\ominus(\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+) = 1.1 \times 10^7$, $K_{\text{稳}}^\ominus(\text{Ag}(\text{CN})_2^-) = 1.3 \times 10^{21}$)

5. 根据酸碱质子理论, 硫酸在水中的酸性比它在醋酸中的酸性_____; 氢氟酸在液态醋酸中的酸性比它在液氨中的酸性_____; 氨在水中的碱性比它在氢氟酸中的碱性_____; 相同浓度的高氯酸和硝酸在水中的酸性实际无法比较, 这是因为存在_____效应。

6. 反应 $2\text{A} + \text{B} \rightleftharpoons 2\text{D}$ 的 $K_p = p_D^2 / p_B$, 升高温度和增大压力都使平衡逆向移动, 则正反应是_____热反应, K_c 的表达式是_____。

7. 对于八面体构型的配离子, 若中心离子具有 d^7 电子组态, 则在弱场中, t_{2g} 轨道上有_____个电子, e_g 轨道上有_____个电子; 在强场中, t_{2g} 轨道上有_____个电子, e_g 轨道上有_____个电子。

8. 已知铁的原子序数为 26 则 Fe^{2+} 在八面体场中的晶体场稳定化能 (以 $0 = 10 D_q$ 表示) 在弱场中是_____ D_q , 在强场中是_____ D_q 。

9. 硼酸晶体是层状分子晶体, 在晶体同层之内, 硼酸分子是通过_____连结成巨大的平面网状结构, 而层与层之间则是通过_____结合。

10. 固体五氯化磷是 PCl_4^+ 阳离子与 PCl_6^- 阴离子的离子化合物 (但其蒸气却是分子化合物), 则固体中两种离子的构型分别为_____、_____。

11. 由 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 制备无水 MgCl_2 的方法是_____，化学方程式是_____。

12. I_2 和 Cl_2 在碱性介质中的反应方程式是_____。

I_2 和 HNO_3 的反应方程式是_____。

13. 某含铜的配合物，测其磁矩为零，则铜的氧化态为_____；黄铜矿 (CuFeS_2) 中铜的氧化态为_____。

14. 金属晶体中的最紧密堆积方式有_____种，这种堆积方式的空间利用率为_____，金属原子围成_____空隙，在 NaCl 离子晶体中， Cl^- 堆积形成的晶格为_____， Na^+ 占据晶格中所有的_____空隙，每个晶胞中含有_____个 Na^+ 。

15. Pauling 能级图中第六能级组中含有的原子轨道是_____，能级交错可用_____来解释。

16. 碳酸、碳酸盐和碳酸氢盐的热稳定性由高到低顺序为_____，这一现象可用_____理论来解释。

17. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 在 H_2O 中和 Cl_2 反应的产物是_____。

18. 写出铬铁矿和碳酸钠在空气中煅烧的反应方程式_____。

19. 写出孔雀石 ($\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$) 和盐酸反应的方程式_____。

二、判断题 (共 20 分，每题 1 分)

1. f 区元素的离子具有不同的颜色，从结构上看是由 d-d 跃迁而引起的。

2. 在 Hg_2^{2+} 溶液中加入 I^- 时，会首先析出白色的 Hg_2I_2 沉淀，后沉淀歧化为金红色的 HgI_2 和 Hg 。

3. 在含有 CO_2 的潮湿空气中，铜的表面会逐渐生成绿色的碳酸羟铜。

4. $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ 是反铁磁性的，以 dsp^2 杂化轨道成键，空间构型为四面体。

5. 工业上常用 FeCl_3 的溶液在铁制品上刻蚀字体，是利用了 Fe^{3+} 的氧化性和腐蚀性。

6. 在 $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液中加入 NaHCO_3 ，可以得到 Na_2CrO_4 。

7. 四氯化钛是以共价键占优势的化合物，它极易吸水，部分水解生成 TiO_2 。

8. 在过渡元素中，单质密度最大的是 Ir ，其次 Os 、 Pt 、 Re 。

9. p 区元素中，同一周期元素能溶于水的氢化物的酸性从右到左逐渐减弱，同一族元素氢化物的酸性自上而下逐渐增强。

10. 在高卤酸中， HBrO_4 的氧化性最强，而高氯酸是最强的无机含氧酸。

11. CaF_2 难溶，而其它卤化钙易溶； AgF 易溶，而其它卤化银难溶，这主要取决于它们的离子半径和晶体结构。

12. 气态 SO_3 为平面三角形，硫原子以 sp^2 方式杂化，分子中共包括两个 σ 键和一个四中心六电子大 π 键。

13. As 、 Sb 、 Bi 的硫化物可溶于浓盐酸形成配合物。

14. 焦磷酸为四元酸，其酸性高于磷酸，与 AgNO_3 反应会生成白色沉淀。
15. 氨在纯氧中燃烧可生成水和氮气，在催化剂下完全氧化可生成 NO_2 。
16. PbSO_4 不溶于浓硫酸，但可溶于醋酸铵生成 $\text{Pb}(\text{Ac})_2$ 。
17. 硅中掺入少量磷时可得到 n 型半导体，掺入少量硼时，可得到 p 型半导体。
18. 在 B_2O_3 晶体中，绝对不可能存在单个的 B_2O_3 分子，而是含有 -B-O-B-O- 键的大分子。
19. 发生焰色反应的原因是它们的原子或离子受热时，电子容易被激发，当电子从较高能级跃迁到较低能级时，相应的能量以光的形式释放出来，产生连续光谱。
20. 氟是最活泼的非金属元素，其电子亲和能具有最大负值。

三、计算题（共 20 分，每题 4 分）

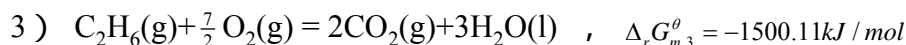
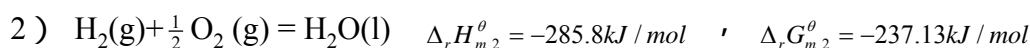
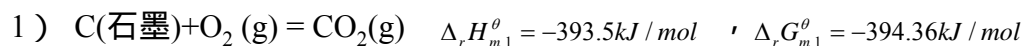
1. 欲用等体积的 NaH_2PO_4 溶液和 Na_2HPO_4 溶液配制 1.00 L pH=7.20 的缓冲溶液，当将 50.00 mL 的该缓冲溶液与 5.00 mL $0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 混合后，其 pH 值变为 6.80，问缓冲溶液中 NaH_2PO_4 和 Na_2HPO_4 的浓度是多大？如果该缓冲溶液是由 $0.500 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ H_3PO_4 和 $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 配制，应分别取多少毫升？（已知浓磷酸的浓度为 85% (wt/wt)，密度为 1.69 g/mL ，分子量为 98， $\text{pK}_{\text{a}1}=2.1$ ， $\text{pK}_{\text{a}2}=7.2$ ， $\text{pK}_{\text{a}3}=12.7$ 。）

2. 已知 $E^\circ(\text{HCN}/\text{H}_2) = -0.545\text{V}$ ，计算 $K_{\text{a}}^\circ(\text{HCN})$

3. 一纯铂配合物，相对分子量为 301，配合物含铂 64.8%，含氯 23.6%，含氮 5.6%，含水 6.0%。已知：铂、氯、水、氮的原子量分别为 195.05、35.45、18.01、17.03。试确定该配合物的组成，命名并指出该配合物的形成体、配体、配位原子、配位数。

4. 将 $0.3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ CuSO_4 ， $1.8 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 氨水和 $0.6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NH_4Cl 三种溶液等体积混合，计算溶液中相关离子的平衡浓度，并判断有无 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 沉淀生成。已知 $K_f^\circ(\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}) = 2.30 \times 10^{12}$ ， $K_{\text{sp}}^\circ(\text{Cu}(\text{OH})_2) = 2.2 \times 10^{-20}$ ， $K_b^\circ(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 1.8 \times 10^{-5}$

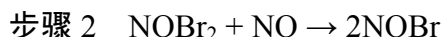
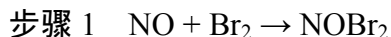
5. 在 298.15K、恒压条件下，由下列各热化学方程式：



求 4) $2\text{C}(\text{石墨}) + 3\text{H}_2(\text{g}) = \text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$ 的 $\Delta_r H_{m,4}^\circ$ 、 $\Delta_r U_{m,4}^\circ$ 、 $\Delta_r G_{m,4}^\circ$ 以及反应的平衡常数 K°

四、简答题（共 90 分，每题 10 分）

1. 反应 $2\text{NO} + \text{Br}_2 \rightarrow 2\text{NOBr}$ 的机理如下：



- (1) 假若步骤 1 是慢反应，步骤 2 是快反应，则速率方程式为何？
- (2) 假若步骤 1 是快反应，步骤 2 是慢反应，则速率方程式又为何？
- (3) 由实验测得该反应的速率方程式是

$$v = kC_{\text{NO}}^2 C_{\text{Br}_2}$$

那么，对于步骤 1 和步骤 2 能得出什么结论？

- (4) 根据实验测得的速率方程式能否判断该反应一定是元反应，并且反应式为



2. 晶体是由原子、离子或分子在空间按一定规律周期性地重复排列构成的固体，试分析组成晶体的粒子的种类及粒子之间作用力可将晶体分成几类？它们各有何特征？

3. 简要叙述酸碱的质子理论和电子理论，并比较讨论其优点和局限性，举例(每种两例)说明软硬酸碱原则，并讨论其应用范围。

4. 周期表 s 区、p 区、d 区、ds 区、f 区元素的电子结构各有何特点？反映在价态变化上有何特点？

5. 用价层电子对互斥理论推测 ICl_2^- 离子的几何构型并解释之。

6. 为什么碱金属硫化物是可溶的，而其它多数金属硫化物是难溶性的？为什么许多难溶金属硫化物都有特殊的颜色？

7. 解释下列现象：

- (1) Na 的第一电离能小于 Mg，而 Na 的第二电离能却大大超过 Mg；
- (2) Na^+ 和 Ne 是等电子体，为什么它们的第一电离能 I_1 的数值差别较大；

8. 无水 CrCl_3 和氨作用，能形成两种配合物，组成相当于 $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ 及 $\text{CrCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$ ，加入 AgNO_3 溶液能从第一种配合物水溶液中将几乎所有的氯沉淀为 AgCl ，而从第二种配合物水溶液中仅能沉淀出相当于组成含氯量 $2/3$ 的 AgCl ，加入 NaOH 并加热时，两种溶液都无 NH_3 味，试从配合物的形成推判出它们的内界和外界，并指出配离子的电荷数，中心离子的氧化数和配合物的名称。

9. 现有一白色固体 A，溶于水便产生白色沉淀 B，B 可溶于浓 HCl 。物质 A 可溶于稀 HNO_3 ，得一无色溶液 C。将 AgNO_3 溶液加入 C 中可析出白色沉淀 D。D 溶于氨水得溶液 E。E 经酸化又能产生白色沉淀 D。

将 H_2S 通入溶液 C，产生棕色沉淀 F，F 溶于 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ 则形成溶液 G，G 经酸化得一黄色沉淀 H。

少量溶液 C 加入 HgCl_2 溶液得白色沉淀 I，继续加入溶液 C，沉淀 I 逐渐变灰，最后变成黑色沉淀 J。

请确定各字母所代表的物质。