

# 南京航空航天大学

## 2016 年硕士研究生招生考试初试试题 ( A 卷 )

科目代码: 813

满分: 150 分

科目名称: 无机化学

注意: ①认真阅读答题纸上的注意事项; ②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; ③本试题纸须随答题纸一起装入试题袋中交回!

### 一、填空题 (20 分)

- 第 81 号元素是\_\_\_\_\_, 其核外价层电子排布为\_\_\_\_\_, 它位于第\_\_\_\_\_周期第\_\_\_\_\_族, 该元素的离子在水中较稳定的氧化态是\_\_\_\_\_, 原因是\_\_\_\_\_。
- 随着溶液的 pH 值增加, 下列电对  $\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_4^{2-}$ 、 $\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$  的  $E$  值将分别\_\_\_\_\_, \_\_\_\_\_、\_\_\_\_\_。(填写增大、减小或不变)。
- 下列配合物的 d 电子排布分别为\_\_\_\_\_, \_\_\_\_\_  $\mu/\text{B.M}$  分别为\_\_\_\_\_, \_\_\_\_\_。

	$\Delta_o/\text{cm}^{-1}$	$P/\text{cm}^{-1}$
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	22900	21000
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	11000	22500
- 根据能带理论, Mg 可以导电是因为\_\_\_\_\_。当禁带宽度大于\_\_\_\_\_eV 时为绝缘体, 本征半导体中掺杂 P 和 B 后分别为\_\_\_\_\_和\_\_\_\_\_半导体。
- 硅酸钠的水溶液呈\_\_\_\_\_性, 与盐酸或氯化铵反应可制得\_\_\_\_\_, 产物经加热脱水后得到\_\_\_\_\_, 该物质具有\_\_\_\_\_作用, 可用作\_\_\_\_\_。
- 金在王水中溶解的反应方程式为\_\_\_\_\_。
- 向  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  溶液中加入稀  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 溶液由\_\_\_\_\_色变为\_\_\_\_\_色, 这是因为在 Cr(IV) 的溶液中存在平衡\_\_\_\_\_。
- 分别中和 pH 值相同的 NaOH 和  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , 所需 HCl 的量\_\_\_\_\_。(填写“相同”或“不同”)
- 在配离子  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  中, 中心离子以  $d^2sp^3$  杂化与配体形成配位键, 那么配离子的空间构型为\_\_\_\_\_, 磁性(有或无)\_\_\_\_\_, 为\_\_\_\_\_配离子(内轨型或外轨型)
- 离子晶体中, 当  $r^+/r^-$  在 0.414 到 0.732 间时, 其配位数为\_\_\_\_\_构型为\_\_\_\_\_。
- 导致氢氟酸酸性与其他氢卤酸明显不同的因素主要是\_\_\_\_\_能大, 而\_\_\_\_\_能特别大。
- 在 IIIA--VA 各族中, 第四到第六周期元素最高氧化态氧化物的水合物, 酸性最强的是\_\_\_\_\_, 碱性最强的是\_\_\_\_\_。
- 鉴定  $\text{Zn}^{2+}$  的方法是在溶液中加入\_\_\_\_\_, 反应现象是溶液中生成\_\_\_\_\_色的\_\_\_\_\_。
- 镧系与锕系元素水合离子的颜色是由\_\_\_\_\_引起的。

### 二、判断题 (20 分, 答题纸上填写“√”或“×”)

- 一般可燃性气体的钢瓶颜色是红色。

2. 化学试剂中, GR 表示优纯化学试剂, AR 表示分析纯试剂, CP 表示化学纯试剂。
3. 在用吸光光度法进行分析时, 根据郎伯-比耳定律, 当有色溶液的浓度改变时, 其最大吸收峰将向短波移动。
4.  $ZrO_2$  和  $ZnO$  均可作为高温耐火材料。
5. 亚磷酸呈弱酸性。
6. 硫化铵溶液放置久了会变成黄棕甚至红棕色, 主要是生成 S 和  $Fe(OH)^{2+}$  的缘故。
7. 处理含汞离子的废水时, 可加入  $Na_2SO_4$  使其沉淀、过滤从而净化水质。
8. 把碘溶液加入到  $FeSO_4$  中, 可生成 I 和  $Fe^{3+}$ 。
9. 金属 Sn 和浓  $HNO_3$  的反应产物中包括  $SnO_2 \cdot xH_2O$ 。
10. 冰晶石的化学式是  $NaAlF_6$ 。
11. 硼酸的酸性是由于它在水中加合氢氧根离子, 而不是给出质子。
12. 地壳中丰度最高的元素是硅。
13. 黄铜是 Cu-Zn 合金。
14. 向  $CoCl_2 \cdot 6H_2O$  晶体加入少量水后加热得紫色溶液, 说明有  $CoCl_4^{2-}$  配离子生成, 冷却后溶液变为蓝紫色。
15.  $PbCrO_4$  既溶于氢氧化钠溶液又能溶于硝酸溶液, 而  $BaCrO_4$  只溶于硝酸却不溶于氢氧化钠溶液。
16. 采用酸度计测定一系列同一种电解质溶液的 pH 值时, 测定的顺序按浓度由稀到浓或由浓到稀所得到的结果完全相同。
17. 滴定管中留有气泡时会使滴定结果偏大。
18. 工业用的盐酸浓度约为 30% 左右, 由于含有  $[FeCl_4]$  而呈现黄色。
19.  $H_2O_2$  在酸性介质中的分解速率远比碱性介质中大, 少量  $Fe^{2+}$ 、 $Mn^{2+}$ 、 $Cu^{2+}$ 、 $Cr^{3+}$  等离子也能大大加速其分解。
20.  $BCl_3$  和  $AlCl_3$  都是缺电子化合物, 在气态中以双聚分子形式存在。

### 三、计算题 (20 分)

1. 将 0.10 mol 的  $AgNO_3$  溶于 1.0 L 1.0 mol/L 的氨水中, 问 (1) 若再溶于 0.001 mol 的 NaCl 固体 (溶液体积不变), 有无  $AgCl$  沉淀生成? (2) 若用 KI 代替 NaCl 固体, 则最少加入多少 KI, 才有  $AgI$  沉淀析出?

已知:  $K_f^\theta (Ag(NH_3)_2^+) = 1.67 \times 10^7$ ,  $K_{sp}^\theta (AgCl) = 1.8 \times 10^{-10}$ ,  $K_{sp}^\theta (AgI) = 8.3 \times 10^{-17}$ ,  $M_r (KI) = 166$

2. 已知: pH=0.00 时,  $E^\theta (H_2O_2 / H_2O) = 1.776V$ , pH=14.00 时,  $E^\theta (HO_2 / OH^-) = 0.878V$ 。求:
  - (1) 298 K 时,  $K_a^\theta (H_2O_2)$  和  $K_b^\theta (HO_2^-)$ ;
  - (2) 当  $H_2O_2$  浓度为  $1 \text{ mol dm}^{-3}$  时, 溶液中  $H^+$  的离子浓度是多少?

3. 为配制 pH=7.40 的缓冲溶液, 将 0.80 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% wt/wt，密度为 1.69 g/mL，分子量为 98， $pK_{a1}=2.1$ ， $pK_{a2}=7.2$ ， $pK_{a3}=12.7$ 。

4. 已知固体氨的摩尔熔化焓变  $\Delta_{fus}H_m^\theta = 5.65\text{kJ/mol}$ ，摩尔熔化熵变  $\Delta_{fus}S_m^\theta = 28.9\text{J/(mol}\cdot\text{K)}$ ，

- (1) 计算在 170 K 下氨熔化的标准摩尔 Gibbs 函数；
- (2) 在 170 K 标准状态下，氨熔化是自发的反应？
- (3) 在标准压力下，固体氨与液体氨达到平衡的温度是多少？

#### 四、问答题（90 分）

1. 氯化亚铜和氯化亚汞都是反磁体，问应该用  $\text{CuCl}$  或  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  和  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  或  $\text{HgCl}$  分别表示它们的组成？为什么？
2. 有人说：“氢原子的 3s 轨道和 3p 轨道能量相同，但氯原子的 3s 轨道能量低于 3p 轨道的能量”。你认为这种说法正确吗？为什么？
3. 已知  $\text{BF}_3$  和  $\text{SiF}_4$  与 HF 作用分别生成  $\text{H}[\text{BF}_4]$  和  $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$ ，而  $\text{CF}_4$  则不能与 HF 反应，试从硼、碳、硅的原子结构加以说明。
4. 根据下列分子或离子的几何构型，试用杂化轨道理论加以说明。  
(1)  $\text{NF}_3$ （三角锥形， $102^\circ$ ）；      (2)  $\text{NO}_2^-$ （V 形， $115.40^\circ$ ）。
5. 对下列各物质的沸点的差异给出合理的解释。  
(1) HF ( $20^\circ\text{C}$ ) 与 HCl ( $-85^\circ\text{C}$ )  
(2)  $\text{TiCl}_4$  ( $136^\circ\text{C}$ ) 与  $\text{LiCl}$  ( $1360^\circ\text{C}$ )  
(3)  $\text{CH}_3\text{OCH}_3$  ( $-25^\circ\text{C}$ ) 与  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  ( $79^\circ\text{C}$ )
6. 有人认为：“因为平衡常数和反应的转化率都能表示化学反应进行的程度，所以平衡常数既是反应的转化率”。你认同这种说法吗？请说明理由。
7. 试分析  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  的热稳定性比  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  差的原因
8. 试设计用实验方法来断定水溶性配合物  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$  的结构
9. 一金属 M 与干燥的  $\text{Cl}_2$  共热得一无色液体 A，A 与过量金属 M 作用，则转变为固体 B。A 的 HCl 水溶液中通入  $\text{H}_2\text{S}$  则得到黄色沉淀 C，C 可溶于硫化铵溶于生成化合物 D。B 的 HCl 水溶液加 NaOH 则生成沉淀，当 NaOH 过量时，则沉淀溶解得到溶液 E，在 E 中加入铋(III)盐，则有黑色固体 F 析出，试写出上述 M 和  $\text{A} \rightarrow \text{F}$  各是什么物质。