

南京航空航天大学

2015 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 (20 分)

- 按试剂所含杂质的多少, 我国通用试剂纯度的等级标准分为四级, 分别为优质纯、_____、_____、实验试剂。
- 若实验操作时不小心把汞泼撒在地板上, 处理残留汞的方法和原理分别是_____、_____。
- 在含有 CO_2 的潮湿空气中, 铜的表面会逐渐生成绿色的铜锈, 其分子式为_____。
- MnO_4^- 溶液是常用的氧化剂之一, 在浓碱溶液中, 它会被 OH^- 还原为绿色的_____, 并放出 O_2 。
- 在工业中, 可以用来制造超音速飞机、海军舰艇以及人造关节的金属是_____。
- 工业用盐酸浓度约 30%, 由于含有杂质 $[\text{FeCl}_4]^-$ 而带 _____ 色 (填写颜色)。
- _____ 是重要的硫代硫酸盐, 俗称海波或大苏打。(填写化学式)
- 硝酸中由于溶有分解出来的_____而带有黄色或红棕色, 因此应置于阴凉不见光处存放。
- N_2 和 CO 都含有 14 个电子, 它们是_____, 具有相似的结构和性质。
- 在硅中掺入少量的磷时, 可以得到_____型半导体。
- 硼族元素原子的价电子数小于价键轨道数, 这种原子称为_____原子。
- 钙盐中以_____的溶解度为最小, 因此常用生成白色沉淀反应来鉴定 Ca^{2+} 。
- 金属晶体中粒子的排列方式主要有三种: 六方密堆积、_____、体心立方堆积。
- 在分子轨道理论中, 原子轨道线性组合要遵循_____、对称性匹配、轨道最大重叠原理。
- p 区元素中, 除稀有气体外, 电子亲和能为正值的是_____原子。
- 按离子极化大小排列 $\text{FeCl}_3, \text{FeCl}_2, \text{KCl}, \text{CaCl}_2$ _____。
- $\text{BN}(\text{立方}), \text{FeCo}, \text{LiH}, \text{BBr}_3$ 四种晶体中, 熔点最低的是_____。
- 对于 $\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ 等非金属性较强的元素的不同氧化值的含氧酸来说, 通常不稳定的酸的氧化性_____。(填强或弱)

二、判断题（20分）

1. 用紫外分光光度计可以测定原子吸收光谱。
2. 实验室中融化苛性钠，可以选用石英坩锅。
3. 进行过滤操作时，欲使滤纸紧贴于布氏漏斗内，滤纸的大小应大于漏斗内径。
4. 减压蒸馏结束时，需要移走热源，关闭冷却水，毛细管通大气和打开缓冲瓶，关闭真空泵。
5. 若我们在进行简单蒸馏操作时发现忘加了沸石，关闭冷却水后，加入沸石即可。
6. 若我们需要反应体系温度控制在 $-10 \sim -15$ ，则应采用冰/水浴。
7. 使用碱式滴定管滴定时，左手需捏于稍高于玻璃球的近旁。
8. 实验室中常用的干燥剂变色硅胶失效后呈现红色。
9. 当实验室中电器设备起火时，应首先切断电源，然后用 CO_2 或 CCl_4 灭火器灭火，不能使用泡沫灭火器。
10. 使用装有 KMnO_4 和浓 HCl 的氯气发生装置时，要将长颈漏斗插入到液体的表面之下，其原因是为了增大液体压力。
11. 在实验操作中，蒸发皿和启普发生器都可以用来加热液体。
12. 用 NaOH 标准溶液滴定 HCl 溶液至终点时，酚酞变红，放置一会后红色消失，原因是溶液吸收了空气中的 CO_2 ，碱性减弱。
13. 实验操作中，不慎把苯酚溅到手上，应立即用 70 以上的热水冲洗。
14. 酸度计长期不用时，复合电极应如何保存 3mol/l KCl 溶液中。
15. 在符合朗伯-比尔定律的范围内，有色物质的浓度，最大吸收波长，吸光度三者的关系是减小，不变，减小。
16. 在粗盐提纯的实验中，我们用 BaCl_2 溶液沉淀 SO_4^{2-} ，待沉淀析出后，并不是立即过滤，而是再加热片刻再过滤，目的是破坏 BaSO_4 絮状的沉淀使之成为较大的颗粒，有利于过滤。
17. 用 pH 试纸检测溶液的 pH 值时的正确操作是：将试纸用少量蒸馏水润湿，沾在玻棒的一端，在溶液里浸一下，与标准比色卡比色。
18. 实验操作中，带有刻度的计量仪器如移液管、容量瓶可以用烘箱高温快速烘干。
19. 倾析法、过滤法和离心分离法是无机实验中使用的固、液分离方法。
20. 减压过滤操作过程中，抽滤完毕，应先关闭水泵，再拔下抽滤瓶上的橡皮管。

三、计算题 (20 分)

1、求 300 mL $0.50\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ H_3PO_4 和 500 mL $0.50\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 的混合溶液的 pH 值。已知 H_3PO_4 的 $K_{a1}^\theta = 6.7 \times 10^{-3}$ $K_{a2}^\theta = 6.2 \times 10^{-8}$ $K_{a3}^\theta = 4.5 \times 10^{-13}$

2. 某溶液中含 Cl^- 和 CrO_4^{2-} ，它们的浓度分别是 $0.10\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $0.0010\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，通过计算证明，逐滴加入 AgNO_3 试剂，哪一种沉淀先析出。当第二种沉淀析出时，第一种离子是否被沉淀完全(忽略由于加入 AgNO_3 所引起的体积变化)。

已知 $K_{sp}^\theta(\text{AgCl}) = 1.8 \times 10^{-10}$ $K_{sp}^\theta(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 1.1 \times 10^{-12}$

3. 工业生产中，粗镍经过 Mond 过程可转化为高纯镍，反应方程式为： $\text{Ni}(\text{s}) + 4\text{CO}(\text{g}) = \text{Ni}(\text{CO})_4(\text{g})$ ：

(1) 第一步是粗镍与 CO ， $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 在 50°C 达到平衡，使镍充分变成气相化合物。计算此温度下的 K^θ

(2) 第二将气体混合物从反应器中除去，并加热至 230°C ，反应在相反方向上发生，沉积出镍，计算此温度下的 K^θ

(3) Mond 过程依赖 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 的挥发性，在室温条件下， $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 是液体， 42.2°C 沸腾，气化焓为 30.09kJ/mol ，计算该化合物的气化熵

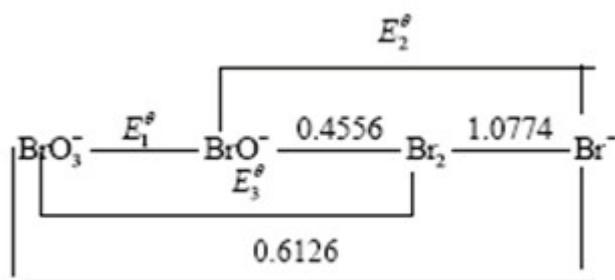
	$\text{Ni}(\text{s})$	$\text{CO}(\text{g})$	$\text{Ni}(\text{CO})_4(\text{g})$
$\Delta_f H_m^\theta(298.15\text{K}) / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	0	-110.525	-602.91
$S_m^\theta(298.15\text{K}) / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	29.87	197.674	410.6

4. 已知 Br 的元素电势图如下，试计算：

(1) 求 E_1^θ 、 E_2^θ 和 E_3^θ 。

(2) 判断哪些物种可以歧化？

(3) $\text{Br}_2(\text{l})$ 和 $\text{NaOH}(\text{aq})$ 混合最稳定的产物是什么？写出反应方程式并求其 K^θ 。



四、问答题 (90 分)

1. 试用价层电子对互斥理论和杂化理论分析并说明 HCl、SCl₂、PCl₃、SiCl₄ 的分子构型。
2. BF₃、NF₃、BF₄⁻各是什么几何构型？试用路易斯酸碱理论分别分析它们作为酸碱的可能性。
3. 比较 C 和 N, P 和 S, F 和 Cl 各对元素的第一电子亲和能的相对大小, 并说明理由。
4. 试从结构说明 NaCl 和 NaH 在性质上的异同。
5. 试用图解说明温度变化对化学平衡常数的影响。
6. 各举一例说明 NH₃ 的加合反应、还原反应和取代反应, 并写出有关反应方程式。从 NH₃ 的分子结构或氮和氢的氧化态说明氨的这三种性质。
7. 金属和硝酸接触后, 金属有哪几种类型的变化? 请各举一例。哪些金属不发生变化 (请举二例)?
8. 试分析次磷酸、亚磷酸、正磷酸、焦磷酸各为几元酸? 画出它们的结构式。
9. 金属 M 与过量 Cl₂ 一起加热, 生成液态化合物 A, 反之若金属 M 过量则生成固态化合物 B。B 的盐酸水溶液可以将 Hg²⁺ 还原为 Hg₂²⁺ 或进一步还以 Hg, 也可以将 Fe³⁺ 还原为 Fe²⁺。并且当往 B 的酸性溶液中通入 H₂S 时, 生成暗棕色沉淀 C。C 不溶于 NaS₂ 或 (NH₄)₂S 溶液, 若往 A 的盐酸溶液中通入 H₂S, 生成黄色沉淀 D、D 溶于 (NH₄)₂S 溶液中并生成化合物 E。
根据上述现象, 判断金属 M 以及它生成的化合物 A、B、C、D、E 各是什么? 并写出有关反应式 (配平)。