

南开大学近年来无机化学考研汇编

一 选择题:

- 下列各组键角大小判断不正确的是----- ()
A $\text{NH}_3 > \text{H}_2\text{O}$; B $\text{BeF}_2 > \text{SF}_2$; C $\text{PH}_3 > \text{NH}_3$; D $\text{BF}_3 > \text{BF}_4^-$ 。
- 下列物种中键长最短的是----- ()
A CN ; B CN^- ; C CN^+ ; D CN^{2+} 。
- 下列各组化合物熔点高低判断正确的是----- ()
A $\text{CaCl}_2 > \text{ZnCl}_2$; B $\text{BeO} > \text{MgO}$; C $\text{BaO} > \text{MgO}$; D $\text{NaF} > \text{MgO}$ 。
- $\text{pH}=0$ 时, 下列氧化剂在水溶液中氧化能力最强的是----- ()
A PbO_2 ; B MnO_4^- ; C Bi_2O_5 ; D BrO_4^- 。
- 向含有 I^- 的溶液中通入 Cl_2 , 其产物可能是----- ()
A I_2 和 Cl^- ; B IO_3^- 和 Cl^- ; C ICl_2^- ; D 以上产物均有可能。
- 能使 HgS 溶解的物质是----- ()
A HNO_3 ; B $(\text{NH}_4)_2\text{S}$; C Na_2S ; D $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 。
- 下列水解产物都是碱式盐的一对氯化物是----- ()
A $\text{AlCl}_3, \text{BCl}_3$; B $\text{SnCl}_2, \text{BiCl}_3$; C $\text{BiCl}_3, \text{SnCl}_4$; D $\text{SnCl}_2, \text{FeCl}_3$ 。
- 下列反应中没有 N_2 生成的是----- ()
A $\text{Na} + \text{NH}_3 \rightarrow$; B $\text{Cl}_2 + \text{NH}_3 \rightarrow$; C $\text{Cu} + \text{NH}_3 \rightarrow$; D $\text{NH}_4\text{NO}_2 \rightarrow$ 。
- 下列各组物质沸点高低判断正确的是----- ()
A $\text{NH}_3 < \text{PH}_3$; B $\text{PH}_3 > \text{SbH}_3$; C $\text{ICl} > \text{Br}_2$; D $\text{HF} < \text{HI}$ 。
- 下列离子在水溶液中具有颜色的是----- ()
A Nd^{3+} ; B Ce^{3+} ; C Gd^{3+} ; D La^{3+} 。
- 下列分子或离子具有反磁性的是----- ()
A B_2 ; B O_2 ; C O_2^+ ; D O_3 。
- 以下元素的原子半径大小变化规律是----- ()
A $\text{N} < \text{P} < \text{S} < \text{O}$; B $\text{N} < \text{O} < \text{P} < \text{S}$; C $\text{O} < \text{N} < \text{S} < \text{P}$; D $\text{P} < \text{S} < \text{N} < \text{O}$ 。
- 已知 $0.01\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 某一元弱酸溶液的 $\text{pH}=4.55$, 则该弱酸的 K_a 为----- ()
A 5.79×10^{-2} ; B 9.75×10^{-3} ; C 7.95×10^{-8} ; D 8.59×10^{-7} 。
- 下列氧化物与浓盐酸反应有氯气放出的是----- ()
A Fe_2O_3 ; B V_2O_5 ; C TiO_2 ; D SnO_2 。
- 下列各对物质能在酸性溶液中共存的是----- ()
A $\text{FeCl}_3, \text{Br}_2$; B $\text{H}_3\text{PO}_3, \text{AgNO}_3$; C $\text{H}_3\text{AsO}_4, \text{KI}$; D $\text{aBiO}_3, \text{MnSO}_4$ 。
- 在元素周期表中, 如果有第八周期, 那么 VA 族未发现元素的原子序数应是----- ()
A 101; B 133; C 115; D 165。
- 下列反应 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 在 298K 的标准平衡常数 $K=1.68 \times 10^{-4}$, 则当 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 风化为 $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 时, 空气中的水蒸汽压为----- ()
A $1.112 \times 10^6 \text{Pa}$; B 大于 2896Pa; C 小 1055Pa; D 大于 2100Pa。

- 18 Na_2HPO_4 和 Na_3PO_4 等物质的量溶解在水中,总浓度为 $0.10\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$,这时溶液中 $[\text{H}^+]$ 近似为 $[\text{K}(\text{H}_3\text{PO}_4)=7.52 \times 10^{-3} \times 6.23 \times 10^{-8} \times 2.2 \times 10^{-13}]$ ----- ()
 A 7.11×10^{-3} ; B 6.0×10^{-8} ; C 4.3×10^{-10} ; D 2.2×10^{-13} .
- 19 有一 BaF_2 和 BaSO_4 的饱和混合溶液,已知 $[\text{F}^-]=7.5 \times 10^{-4}\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$,则 $[\text{SO}_4^{2-}]$ 的值是---- ()
 ($K_{\text{sp}}(\text{BaF}_2)=1.0 \times 10^{-6}$, $K_{\text{sp}}(\text{BaSO}_4)=1.1 \times 10^{-10}$)
 A 1.0×10^{-5} ; B 8.25×10^{-8} ; C 5.62×10^{-11} ; D 不能确定。
- 20 下列各物质键的极性最小的是----- ()
 A LiH ; B HCl ; C HBr ; D HI 。
- 21 在地球电离层中,存在着多种阳离子,如果下列四种离子均存在的话,最稳定的是---- ()
 A N_2^+ ; B NO^+ ; C O_2^+ ; D Be_2^+ 。
- 22 关于 $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$ 的空间构型及中心离子的杂化类型叙述正确的是----- ()
 A 平面正方形, d^2sp^3 杂化; B 变形四边形, sp^3d 杂化;
 C 正四面体, sp^3 杂化; D 平面正方形, sp^3d^2 杂化。
- 23 在离子晶体中,如果某离子可具有不同的配位数,则该离子半径随配位数的增加而- ()
 A 不变; B 增加; C 减小; D 没有规律。
- 24 某溶液中同时存在几种还原剂,若它们在标准态时都能与同一种氧化剂所氧化,此时影响氧化还原反应先后进行次序的因素是----- ()
 A 氧化剂和还原剂的浓度; B 氧化剂和还原剂之间的电极电势差;
 C 各可能反应的反应速率; D 既要考虑(B),又要考虑(C)。
- 25 在合成氨生产工艺中,为吸收 H_2 中的 CO 杂质,可选用的物质是----- ()
 A $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{Ac})_2$; B $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$; C $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{Ac}$; D $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 。
- 26 $\text{pH}=1.0$ 的 H_2SO_4 溶液 物质的 量的 溶液 是 $(\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3})$ ($K_2(\text{H}_2\text{SO}_4)=1.31 \times 10^{-2}$)----- ()
 A 0.2; B 0.1; C 0.09; D 0.05。
- 27 AgBr 晶体在 1dm^3 氨水中的饱和溶液浓度为 $(\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3})$ ----- ()
 (已知: $K_f(\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+)=1.7 \times 10^7$, $K_{\text{sp}}(\text{AgBr})=7.7 \times 10^{-13}$)
 A 2.34×10^{-3} ; B 3.62×10^{-3} ; C 4.36×10^{-3} ; D 3.64×10^{-3} 。
- 28 下列难溶氧化物与 KHSO_4 或 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ 共熔转化为可溶盐的是----- ()
 A SiO_2 ; B Cr_2O_3 ; C Al_2O_3 ; D B_2O_3 。
- 29 浓 HNO_3 与B、C、As、Bi反应生成的下列产物不存在的是----- ()
 A H_3BO_3 ; B CO_2 ; C Bi_2O_5 ; D H_3AsO_4 。
- 30 下列分子或离子中,键能最大的是----- ()
 A O_2 ; B O_2^+ ; C O_2^- ; D O_2^{2-} 。
- 31 下列溶液中,加入 NaHSO_4 溶液后,可使溶液中离子浓度降低的是----- ()
 A Fe^{3+} ; B NH_4^+ ; C CrO_2^- ; D S^{2-} 。
- 32 下列物质中,属于原子簇化合物的是----- ()
 A $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{N}_2]\text{Cl}_2$; B Hg_2Cl_2 ; C Au_2Cl_6 ; D Al_2Cl_6 。
- 33 欲处理 Cr(VI) 酸性废水,应选用的试剂是----- ()
 A $\text{H}_2\text{SO}_4, \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$; B $\text{FeSO}_4, \text{NaOH}$; C $\text{Al(OH)}_3, \text{NaOH}$; D $\text{FeCl}_3, \text{NaOH}$ 。
- 34 浸在水中的铁桩,受腐蚀最严重的是----- ()
 A 水上部分; B 水下部分; C 水与空气交界处; D 各处相同。
- 35 $0.2\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{NaH}_2\text{PO}_4$ 溶液与 $0.2\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{Na}_3\text{PO}_4$ 溶液等体积混合后,溶液 H^+ 浓度是-- ()
 A K_2 ; B K_3 ; C $(\text{K}_1\text{K}_2)^{1/2}$; D $(\text{K}_2\text{K}_3)^{1/2}$ 。

二 填空题:

- 1 稀土材料具有许多独特和优异的性能,如在液氮温区实现超导的含稀土元素超导材料是_____;性能最好且已商品化的稀土永磁材料_____;价格便宜且性能稳定的稀土储氢材料是_____。
- 2 氧化汞有____和____两种颜色的变体,这是由于_____不同造成的,与_____无关。
- 3 在纯水中插入氢电极与标准氢电极所组成的原电池的电动势等于_____;若在酸性介质中氧电极的标准电极电势为 1.23V,则在碱性介质中氧电极的电极电势为_____。
- 4 M^{3+} 的 3d轨道上有 3 个电子,这 3 个电子的运动状态分别是_____,
M 原子的核外电子排布是_____,其元素符号为_____。
- 5 $r(Cu^+)=96\text{pm}$, $r(Br^-)=196\text{pm}$ 按半径比规则, CuBr似应个有_____晶格,但事实上却是立方ZnS晶格, Cu^+ 和 Br^- 的配位数之比为_____,单元晶胞中 Cu^+ 和 Br^- 数目之和为_____。
- 6 锂、钠、钾在空气中燃烧时的主要产物分别是_____、_____、_____。
- 7 KNO_3 、 $Mn(NO_3)_2$ 和 $Hg_2(NO_3)_2$ 热分解的气体产物分别是_____、_____、_____。
- 8 铅字合金含_____,焊锡是含_____的低熔点合金。
- 9 填充下表:

分子或离子	空间构型	杂化类型	特殊键型
CO_3^{2-}			
H_3PO_4			
Al_2Cl_6			
B_2H_6			
$(BeCl_2)_x$			

- 10 CH_4 、 BF_3 、 NH_3 、 CO_2 、 H_2O 键角由大到小的顺序为_____;
 $H_2O(g)$ 、 $H_2S(g)$ 、 $H_2O(s)$ 、 $H_2O(l)$ 的 标 准 熵 由 大 到 小 的 顺 序 为_____。

- 11 请用“>”“=”或“<”号填写下面空格:

- (1) 共价性: CCl_4 ____ $GeCl_4$;
- (2) 酸性: H_3PO_4 ____ $H_4P_2O_7$;
- (3) 氧化性: H_2SeO_4 ____ H_2SO_4 ;
- (4) 还原性: Sn^{2+} ____ Pb^{2+} ;
- (5) 热稳定性: HNO_3 ____ $NaNO_3$;
- (6) 溶解性: $CsAuCl_4$ ____ $NaAuCl_4$;
- (7) 碱性: $Ge(OH)_2$ ____ $Pb(OH)_2$;
- (8) $K_f(Fe(CN)_6^{3-})$ ____ $K_f(Fe(SCN)_6^{3-})$ 。

- 12 154 号元素原子可能的电子结构是_____,在周期表中的位置为_____,价电子构型为_____,最高氧化态为_____。

- 13 路易斯碱性大小: $(H_3Si)_2O$ ____ $(H_3C)_2O$ 。

- 14 稀有气体作为温度最低的液体冷冻剂是_____,电离能最小且安全的放电光源是_____,最廉价的惰性气体是_____。

- 15 下列质子酸酸性大小比较是: $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ ____ $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ ____ $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ 。

- 16 电器设备起火要首先_____,用_____或_____灭火器灭火,不能使用_____。

- 17 在水溶液中,下列离子是否存在: Cu^+ _____, Au^+ _____, Ag^+ _____。这说明d轨道的稳定性应该是_____。

- 18 银锌蓄电池是一种能量大、体积小、质量轻、电压稳定的碱性蓄电池。放电时负极发生的反应是_____,正极发生的反应是_____,电池反应是_____。

- 19 钴是维生素_____的重要组分;叶绿素是_____的配合物;血红蛋白是_____的配

合物,它在人体的新陈代谢过程中起着输送_____的作用。

20 $[(\text{NH}_3)_5\text{Cr}-\text{OH}-\text{Cr}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_5$ 命名为_____。

21 许多有氧和光参加的生物氧化过程及染料光敏氧化反应过程中,都涉及到单线态氧.单线态氧是指_____。

三 完成并配平下列反应方程式:

- 1 $\text{XeF}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$
- 2 $\text{Na}_3\text{AsS}_3 + \text{HCl} \rightarrow$
- 3 $\text{CuO} + \text{HI} \rightarrow$
- 4 $\text{VO}_2^+ + \text{Fe}^{2+} + \text{H}^+ \rightarrow$
- 5 $\text{H}_2 + \text{Co}_2(\text{CO})_8 \rightarrow$
- 6 $\text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{ClO}^- + \text{OH}^- \rightarrow$
- 7 $\text{Bi}(\text{OH})_3 + \text{Sn}^{2+} + \text{OH}^- \rightarrow$
- 8 $\text{As}_2\text{O}_3 + \text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$
- 9 $\text{FeSO}_4 \rightarrow$
- 10 $\text{NH}_4^+ + \text{HgI}_4^{2-} + \text{I}^- \rightarrow$

四 制备下列物质:

- 1 分别由硫化银和氯化银制备纯银;
- 2 由卤素单质制备 I_2O_5 和 Cl_2O ;
- 3 由金砂制备纯金;
- 4 如何以硼镁矿为原料制备单质硼。

五 问答题:

- 1 写出第五周期第VIB 元素的电子结构式、名称和元素符号;
- 2 根据配合物理论,填写下表:

	MnF_6^{4-}	$\text{Mn}(\text{CN})_6^{4-}$	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	$\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$	$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$
磁矩					
中心原子杂化类型					
自旋状态					
几何构型					
内轨或外轨					

- 3 用简便方法鉴别下列各组物质:

- (1) 纯碱、烧碱、泡花碱;
- (2) 芒硝与泻盐;
- (3) 大苏打与小苏打;
- (4) 元明粉和保险粉;
- (5) 大理石和石膏。

- 4 某白以固体A,加入油状无色液体B后,得紫黑色固体C,C微溶于水。在C中加入A后C的溶解度增大成棕色溶液D。将D分成两份:一份加入无色液体E,另一份通入气体F,都褪色成无色溶液。E溶液加盐酸有淡黄色沉淀,将F通入溶液E,所得溶液中加入氯化钡溶液,生成难溶于 HNO_3 的白色沉淀。根据以上现象判断A、B、C、D、E、F各为何物,写出有关的方程式。

六 计算题:

1 根据下列表中数据, 计算 PCl_3 的沸点

	$\Delta G_f^\circ/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta H_f^\circ(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$S^\circ(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$
$\text{PCl}_3(\text{l})$	-272.4	-319.7	217.1
$\text{PCl}_3(\text{g})$	-267.8	-287.0	311.7

2 把 Ag_2CrO_4 和 $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 固体同时溶于水中,直至两者都达到饱和,求此溶液中 $[\text{Ag}^+]$ 。

已知: $K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)=9.0\times 10^{-12}$, $K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4)=6.0\times 10^{-12}$

3 计算 $0.100\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{HAsO}_2$ 和 $0.100\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{HCN}$ 混合溶液中 $[\text{H}^+]$ 。

已知: $K_a^0(\text{HAsO}_2)=6.0\times 10^{-10}$, $K_a^0(\text{HCN})=6.2\times 10^{-10}$

4 过量的汞加入到 $0.001\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{Fe}^{3+}$ 酸性溶液,在 25°C 反应达平衡时,有 $95\%\text{Fe}^{3+}$ 转化为 Fe^{2+} ,求 $\phi^0(\text{Hg}^{2+}/\text{Hg})$?已知 $\phi^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})=0.771\text{V}$

5 10cm^3 、 $0.5\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 的 FeCl_3 溶液中加入 30cm^3 、 $2\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 的 KCN 溶液,然后再加入 10cm^3 、 $1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 的 KI 溶液。计算有无碘析出。假定反应前 $[\text{Fe}^{2+}]=[\text{I}_2]=10^{-6}\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, $\phi^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})=0.77\text{V}$, $\phi^0(\text{I}_2/\text{I}^-)=0.54\text{V}$, $K_f^0(\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-})=1.0\times 10^{42}$, $K_f^0(\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-})=1.0\times 10^{35}$

考试点
kaoshidian.com

南开大学近年来无机化学考研

参考答案

一 选择题:

题号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
答案	C	B	A	D	D	C	B	A	C	A	D	C	C	B	A

题号	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35
答案	D	C	D	C	D	B	C	B	D	C	C	B	BC	C	B	CD	B	B	C	D

二 填空题:

- 1 $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($0 < \delta < 0.5$); SmCo_5 , Sm_2Co_7 ; LaNi_5 。
- 2 黄色和红色, 晶体颗粒大小, 结构。
- 3 0.414V; +0.414V。
- 4 $n=3, l=2, m=-1, m_s=1/2, n=3, l=2, m=0, m_s=1/2, n=3, l=2, m=1, m_s=1/2$; $[\text{Ar}]3d^5 4s^1$; Cr。
- 5 NaCl, 4; 4, 8。
- 6 Li_2O 、 Na_2O_2 、 KO_2 。
- 7 O_2 、 NO_2 、 NO_2, O_2 。
- 8 铅(82%)、铈(15%)、锡(3%), 锡(67%)、铅(33%)。
- 9

分子或离子	空间构型	杂化类型	特殊键型
CO_3^{2-}	平面三角形	sp^2	π_4^6
H_3PO_4	四面体	sp^3	1 全 $\text{P} \rightarrow \text{O} \sigma$ 键, 2 个 $\text{O} \rightarrow \text{Pd-p} \pi$ 键
Al_2Cl_6	共边双四面体	sp^3	2 个氯桥键
B_2H_6	共边双四面体	sp^3	2 个氢桥键
$(\text{BeCl}_2)_x$	共边四面体	sp^3	氯桥键

10 $\text{CO}_2 > \text{BF}_3 > \text{BF}_3 > \text{NH}_3 > \text{H}_2\text{O}$; $\text{H}_2\text{S}(\text{g}) > \text{H}_2\text{O}(\text{g}) > \text{H}_2\text{O}(\text{l}) > \text{H}_2\text{O}(\text{s})$

11 (1) 共价性: $\text{CCl}_4 > \text{GeCl}_4$;

(2) 酸性: $\text{H}_3\text{PO}_4 < \text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$;

(3) 氧化性: $\text{H}_2\text{SeO}_4 > \text{H}_2\text{SO}_4$;

(4) 还原性: $\text{Sn}^{2+} > \text{Pb}^{2+}$;

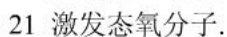
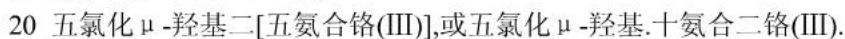
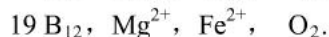
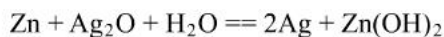
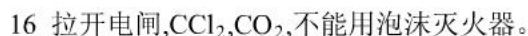
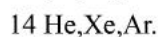
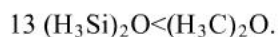
(5) 热稳定性: $\text{HNO}_3 < \text{NaNO}_3$;

(6) 溶解性: $\text{CsAuCl}_4 < \text{NaAuCl}_4$;

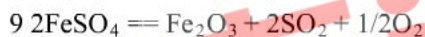
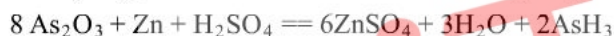
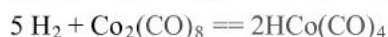
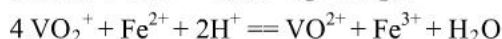
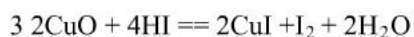
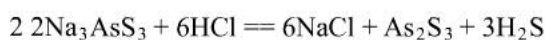
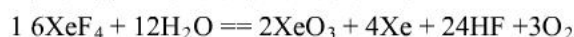
(7) 碱性: $\text{Ge}(\text{OH})_2 < \text{Pb}(\text{OH})_2$;

(8) $K_f(\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}) > K_f(\text{Fe}(\text{SCN})_6^{3-})$ 。

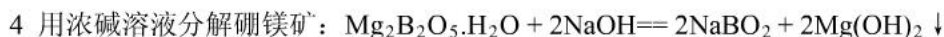
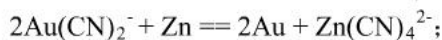
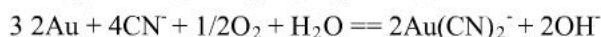
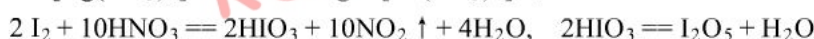
12 $[\text{Rn}]7s^2 5f^{14} 6d^{10} 7p^6 8s^2 5g^{18} 6f^{14} 7d^2$; 7d²8s²; IVB族; +4.



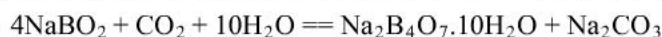
三 完成并配平下列反应方程式:



四 制备下列物质:



将偏硼酸钠从强碱性溶液中结晶分解, 再在其溶液中通入 CO_2 , 结晶出四硼酸钠:



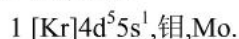
将四硼酸钠溶于水并酸化, 析出硼酸晶体:



加热使硼酸脱水: $2\text{H}_3\text{BO}_3 \rightleftharpoons \text{B}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$

用镁或铝还原制粗硼: $\text{B}_2\text{O}_3 + 3\text{Mg} \rightleftharpoons 3\text{MgO} + 2\text{B}$ 。

五 问答题:



2

	MnF_6^{4-}	$\text{Mn}(\text{CN})_6^{4-}$	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	$\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$	$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$
--	---------------------	-------------------------------	-------------------------------	--	---------------------------------

磁矩/B.M	5.9	1.7	1.7	4.9	0
中心原子杂化类型	sp^3d^2	d^2sp^3	d^2sp^3	sp^3d^2	d^2sp^3
自旋状态	高	低	低	高	低
几何构型	八面体	八面体	八面体	八面体	八面体
内轨或外轨	外轨	内轨	内轨	外轨	内轨

3 用简便方法鉴别下列各组物质:

- (1) 纯碱(Na_2CO_3)、烧碱($NaOH$)、泡花碱(Na_2SiO_3): 加酸有气体放出者为纯碱, 有白色沉淀析出者为泡花碱, 剩下的为烧碱;
- (2) 芒硝($Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$)与泻盐($MgSO_4 \cdot 7H_2O$): 加碱有白色沉淀析出者泻盐, 另一种为芒硝;
- (3) 大苏打($Na_2S_2O_3$)与小苏打($NaHCO_3$): 加酸有淡黄色沉淀析出且放出刺激性气体者为大苏打, 只有气体放出者为小苏打;
- (4) 元明粉(Na_2SO_4)和保险粉($Na_2S_2O_4$): 加酸有淡黄色沉淀析出且放出刺激气体者为保险粉, 另一种即为元明粉;
- (5) 大理石($CaCO_3$)和石膏($CaSO_4 \cdot 2H_2O$): 加酸有气体放出者为大理石, 另一种为石膏。

4 某白以固体A, 加入油状无色液体B后, 得紫黑色固体C, C微溶于水。在C中加入A后C的溶解度增大成棕色溶液D。将D分成两份: 一份加入无色液体E, 另一份通入气体F, 都褪色成无色溶液。E溶液加盐酸有淡黄色沉淀, 将F通入溶液E, 所得溶液中加入氯化钡溶液, 生成难溶于 HNO_3 的白色沉淀。根据以上现象判断A、B、C、D、E、F各为何物, 写出有关的方程式。

六 计算题:

1 解: $PCl_3(l) \rightleftharpoons PCl_3(g)$

$$\Delta H_m^0 = -287.0 - (-319.7) = 32.7 (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$$

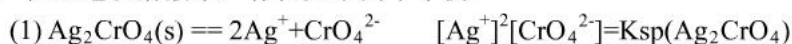
$$\Delta S_m^0 = 311.7 - 217.1 = 94.6 (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$$

$$\text{在沸点时, } \Delta G_m^0(T) = 0$$

$$\Delta G_m^0(T) = \Delta H_m^0 - T \Delta S_m^0 = 32.7 \times 10^3 - 94.6T = 0$$

$$T = 345.7 (\text{K})$$

2 解: 在此饱和溶液中, 存在如下两个平衡:



(1)-(2), 得



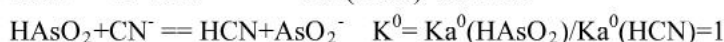
$$[\text{CrO}_4^{2-}]/[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = K_{sp}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)/K_{sp}(\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 1.5 \quad \therefore [\text{CrO}_4^{2-}] = 1.5[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$$

$$[\text{Ag}^+] = 2[\text{CrO}_4^{2-}] + 2[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 5[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] \quad [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = [\text{Ag}^+]/5$$

$$[\text{Ag}^+]^2[\text{Ag}^+]/5 = 6.0 \times 10^{-12}$$

$$[\text{Ag}^+] = 3.1 \times 10^{-4} (\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})$$

3 解: 此混合溶液中存在如下平衡:



$$[\text{H}^+] = [\text{AsO}_2^-] + [\text{CN}^-] + [\text{OH}^-] = [\text{HAsO}_2] \quad K_a^0(\text{HAsO}_2)/[\text{AsO}_2^-] + K_a^0[\text{HCN}]/[\text{CN}^-] + [\text{OH}^-]$$

$$= (K_a^0(\text{HAsO}_2)[\text{HAsO}_2] + K_a^0(\text{HCN})[\text{HCN}])/[\text{H}^+] + K_w^0/[\text{H}^+]$$

$$[\text{H}^+]^2 = 0.100 \times 6.0 \times 10^{-10} + 0.100 \times 6.2 \times 10^{-10} + 10^{-14}$$

$$[\text{H}^+] \approx 1.1 \times 10^{-4} (\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})$$



平衡浓度: $0.001 \times 5\% \quad 0.001 \times 95\% \quad 0.001 \times 95\%/2$

$$K^0 = [\text{Fe}^{2+}]^2 / ([\text{Fe}^{3+}]^2 [\text{Hg}^{2+}]) = [(0.001 \times 95\%)^2 (0.001 \times 95\%/2)] / (0.001 \times 5\%)^2 = 0.172$$

$$\ln K^0 = nE^0 / 0.059 \quad E^0 = (0.059 \lg 0.172) = -0.02255$$

$$\phi^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) - \phi^0(\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}) = 0.771 - \phi^0(\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}) = -0.2255$$

$$\phi^0(\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}) = 0.748\text{V}$$

5 解: 几种溶液混合后未反应前的浓度:

$$[\text{FeCl}_3] = 0.5/5 = 0.1 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}, \quad [\text{KCN}] = 2 \times 3/5 = 1.2 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}, \quad [\text{KI}] = 1/5 = 0.2 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

由稳定常数关系可知: $0.1 / \{[\text{Fe}^{3+}](1.2 - 0.6)^6\} = 1.0 \times 10^{42}$

$$[\text{Fe}^{3+}] = 2.14 \times 10^{-42} (\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})$$

$$[\text{Fe}^{2+}] = 10^{-6} / (0.6 \times 10^{35}) = 2.16 \times 10^{-40} (\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})$$

$$\phi(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.77 + 0.059 \lg([\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}])$$

$$= 0.77 + 0.059 \lg(2.14 \times 10^{-42} / 2.16 \times 10^{-40}) = -0.65(\text{V})$$

$$\phi(\text{I}_2/\text{I}^-) = 0.54 + 0.059/2 \lg(10^{-6}/0.2) = 0.227(\text{V})$$

∴ 有碘析出。

考试点
kaoshidian.com

考试点
kaoshidian.com