

四川大学

2002年攻读硕士学位研究生入学考试试题

考试科目：无机化学

科目代号：589#

适用专业：应用化学、工业催化

(试题共 5 页)

(答案必须写在试卷上, 写在试题上不给分)

四川大学 2002 年研究生入学考试试题

无机化学试题

一：选择填空题 (30 分)

1. 反应 $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightarrow \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$, 在高温、标准态时才能自发进行, 则该反应 ()

A. $\Delta_r H_m^\ominus > 0$, $\Delta_r S_m^\ominus > 0$ B. $\Delta_r H_m^\ominus < 0$, $\Delta_r S_m^\ominus > 0$

C. $\Delta_r H_m^\ominus > 0$, $\Delta_r S_m^\ominus < 0$ D. $\Delta_r H_m^\ominus < 0$, $\Delta_r S_m^\ominus < 0$

2. AgF 易溶而 AgBr 难溶于水, 主要原因是 F^- 比 Br^- 的 ()

A. 极化力强 B. 极化力弱 C. 变形性大 D. 变形性小

3. AB_m 型分子中, $m=6$, 中心原子采取 sp^3d^2 杂化方式, 则分子的空间几何构型为 ()

A. 平面正方形;

B. 四方锥;

C. T 形;

D. 八面体。

4. 下列配离子中具有平面正方形空间构型的是 ()

A. $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $\mu = 3.2 \text{ B. M.}$; B. $[\text{CuCl}_4]^{2-}$, $\mu = 2.0 \text{ B. M.}$;

C. $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $\mu = 0 \text{ B. M.}$; D. $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$, $\mu = 0 \text{ B. M.}$ 。

5. 今有一种含有 Cl^- , Br^- , I^- 三种离子的混合溶液, 欲使 I^- 氧化为 I_2 , 又不使 Br^- , Cl^- 氧化, 在常用氧化剂 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 和 KMnO_4 中进行选择, 正确的是 (已知: $E^\ominus(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1.36\text{V}$; $E^\ominus(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = +0.77\text{V}$; $E^\ominus(\text{Br}_2/\text{Br}^-) = 1.07\text{V}$;

$E^\ominus(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1.51\text{V}$; $E^\ominus(\text{I}_2/\text{I}^-) = 0.54\text{V}$) ()

A. $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$

B. KMnO_4

C. 两者均可

D. 两者都不行

6. 反应 $\text{NO}(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g}) = 1/2\text{N}_2(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$ 的 $\Delta_r H^\circ_m = -373.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 若欲提高 $\text{NO}(\text{g})$ 和 $\text{CO}_2(\text{g})$ 的转化率, 可采取的方法是 ()

- A. 高温高压 B. 低温低压
C. 低温高压 D. 低压高温

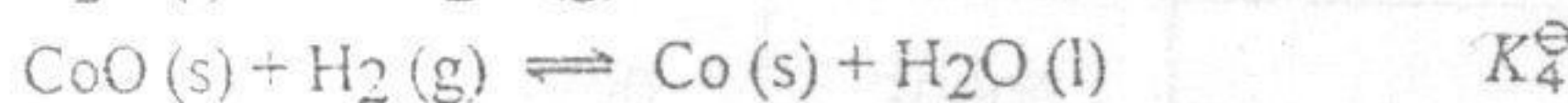
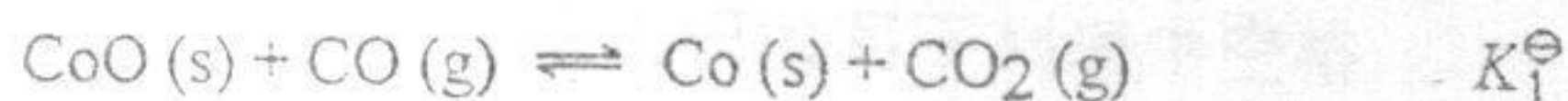
7. 多电子原子的能量 E 由 () 决定

- A. 主量子数 n B. n 和 l C. n, l, m D. l

8. 下列分子中键有极性, 分子也有极性的是 ()

- A. NH_3 B. SiF_4 C. BF_3 D. CO_2

9. 已知下列反应的标准平衡常数:



则 K_1^\ominus 、 K_2^\ominus 、 K_3^\ominus 、 K_4^\ominus 之间的关系是..... ()

- A. $K_4^\ominus = K_1^\ominus + K_2^\ominus + K_3^\ominus$ B. $K_4^\ominus = K_1^\ominus - K_2^\ominus - K_3^\ominus$;
C. $K_4^\ominus = K_1^\ominus \cdot K_2^\ominus / K_3^\ominus$; D. $K_4^\ominus = K_1^\ominus \cdot K_3^\ominus / K_2^\ominus$.

10. 按“MO”法, 键级最大的是 ()

- A. O_2 B. O^{2+} C. O^{2-} D. CO

11. 晶体熔点高低正确的顺序是 ()

- A. $\text{NaCl} > \text{SiO}_2 > \text{HCl} > \text{HF}$;
B. $\text{SiO}_2 > \text{NaCl} > \text{HCl} > \text{HF}$;
C. $\text{NaCl} > \text{SiO}_2 > \text{HF} > \text{HCl}$;
D. $\text{SiO}_2 > \text{NaCl} > \text{HF} > \text{HCl}$

12. 下列物质与水反应, 不产生 H_2O_2 的是 ()

- A. KO_2 B. BaO_2 C. Li_2O D. Na_2O_2

13. 下列分子或离子中, 含有 π_3^4 键的是 ()

- A. B_2H_6 B. NO_3^- C. SO_4^{2-} D. HNO_3

14. 下列物质中, 能被空气中的氧气氧化的是 ()

- A. $\text{Fe}(\text{OH})_3$ B. $\text{Ni}(\text{OH})_2$ C. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ D. $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$

15. 下列物质在酸性溶液中可以将 Mn^{2+} 氧化成 MnO_4^- 的是 ()

A. O_2 B. H_2O_2 C. NaBiO_3 D. HNO_3

二. 是非题 (8 分)

1. AB 型和 AB_2 型的难溶电解质相比较, 标准溶度积较大的其相应的溶解度(以 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 为单位) 也一定较大。 答 ()
2. 第四周期的金属原子失电子形成正离子时, 是先失去能量较高的 3d 电子, 而后再失去 4s 电子。 答 ()
3. 螯合物的稳定性大于一般配合物。 答 ()
4. 任何单质、化合物或水合离子, 298.15K 时的标准熵均大于零。 答 ()
5. 在电化学中, $E^\ominus = \frac{RT}{nF} \ln K^\ominus$, 因平衡常数 K^\ominus 与反应方程式的写法有关, 故电动势 E^\ominus 也应该与氧化还原反应方程式的写法有关。 答 ()
6. 水与甲醇分子间只存在诱导力、取向力和氢键。 答 ()
7. 对于放热反应, 提高温度, 该反应的 $\Delta_r G_m$ 值一定减小。 答 ()
8. 对于熵增的化学反应, 不论焓变的符号如何, 只要温度足够高, 可使反应自发进行。 答 ()

三. 填空题: (每空 1 分, 共 28 分)

1. 自然界中硬度最大的单质是_____; 熔点最高的金属元素是_____。
2. 三氯化一水五氨合钴(III)的化学式为_____; 配合物 $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 的名称是_____。
3. 在 298.15K, 将 $36\text{gH}_2\text{O}(\text{l})$ 蒸发成同温度、同压力下的水蒸气, 即 $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g})$, 其标准摩尔焓变 $\Delta_r H_m^\ominus(298.15\text{K}) =$ _____; 标准焓变 $\Delta_r H(298.15\text{K}) =$ _____; 对环境做功 $W =$ _____; 内能变化焓变 $\Delta U =$ _____。

(已知: $\Delta_r H_m^\ominus(298.15\text{K}, \text{H}_2\text{O}, \text{g}) = -242\text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\Delta_r H_m^\ominus(298.15\text{K}, \text{H}_2\text{O}, \text{l}) = -286\text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)

4. 比较下列电对电极电势的相对大小:

$E^\ominus(\text{Ag}^+/\text{Ag})$ _____ $E^\ominus(\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+/\text{Ag})$

$E^\ominus(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+)$ _____ $E^\ominus(\text{Cu}^{2+}/\text{CuI})$

5. 已知: 25℃时, H_2S 的 $K_{a1} = 9.1 \times 10^{-8}$, $K_{a2} = 1.1 \times 10^{-12}$ 。当 $C(\text{H}_2\text{S}) = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 溶液的 $\text{pH} =$ _____, $C(\text{S}^{2-}) \approx$ _____ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

{ 3 }

题

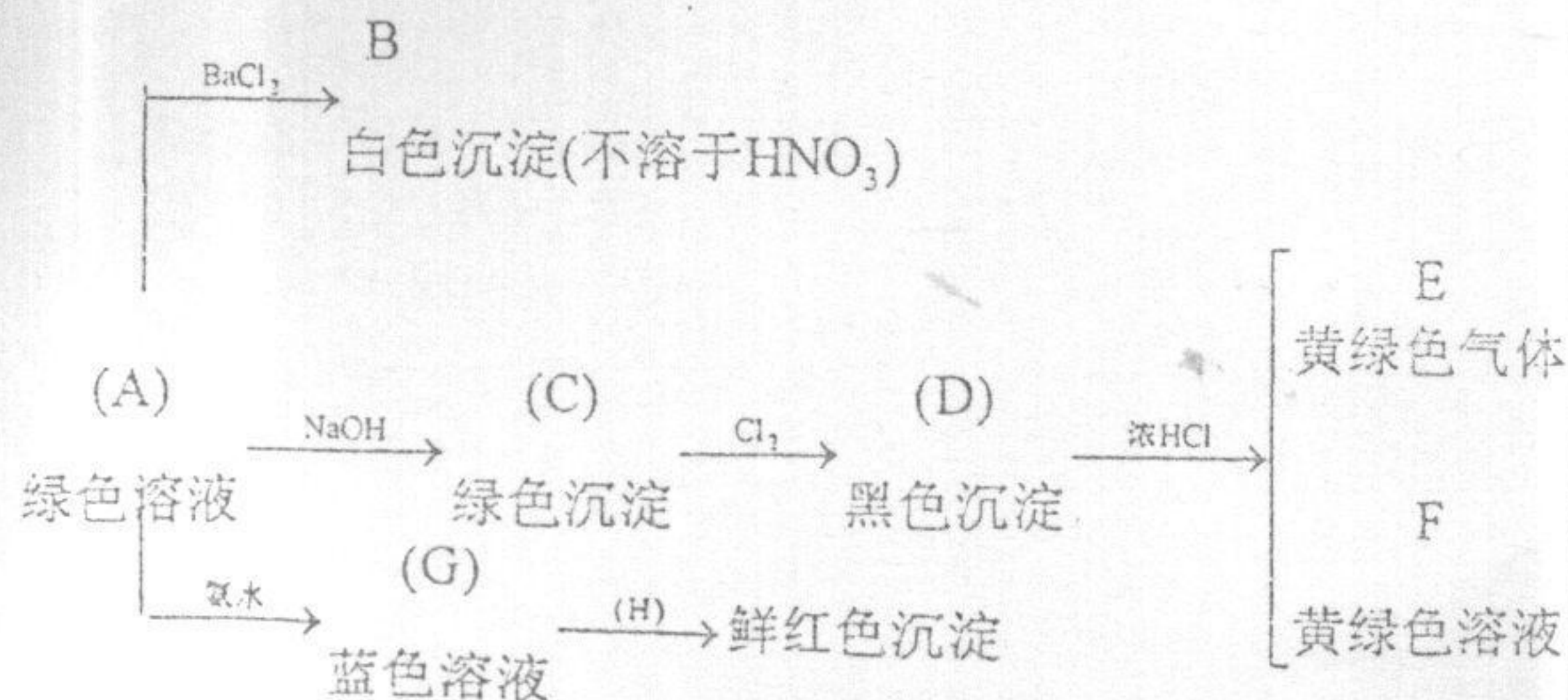
(58)

6. 用等体积 $0.05\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{HAc}$ ($K_a=1.75 \times 10^{-5}$) 和 $0.05\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{NaAc}$ 溶液配制的缓冲溶液, 其 $\text{pH}=\underline{\hspace{2cm}}$ 。
7. $0.10\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{NaCN}$ 溶液中 $[\text{OH}^-]=\underline{\hspace{2cm}}\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。(已知 $K_a \text{ HCN}=6.2 \times 10^{-10}$)。
8. KMnO_4 是常用的 剂。它与 Na_2SO_3 在酸性、中性和碱性溶液中反应后锰的相应产物分别为 、 和 。
9. 在 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液中加入 KSCN 溶液, 生成 色的 , 再加入 NH_4F 溶液, 则因生成 而使溶液颜色 。
10. 用晶体场理论知识填写下列表中空格

配离子	分裂能 Δ/cm^{-1}	电子成对能 p/cm^{-1}	d 电子分布式	高自旋或低自旋	磁 矩 $(B \cdot M)$
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$	13700	30000			
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	34250	30000			

四. 回答问题 (12 分)

1. 给出 B_2H_6 和 H_2SO_4 的分子结构示意图。指出分子中存在的化学键类型和键的数目 (6 分)
2. 根据下列实验步骤及现象确定各字母所代表的物质及有关化学反应方程式: (6 分)



写出各物质的化学式：

写出 (C) 与 Cl_2 反应的离子方程式。

五. 计算题 (22 分)

1. (12 分) 试求反应 $\text{MgCO}_3(\text{s}) = \text{MgO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$ 的下列物理量：

(1) 在 298K, 100kPa 下的 $\Delta_r H_m^\theta(298\text{K})$, $\Delta_r S_m^\theta(298\text{K})$, $\Delta_r G_m^\theta(298\text{K})$;

(2) 在 1123K, 100kPa 下的 $\Delta_r G_m^\theta(1123\text{K})$ 和 $K^\theta(1123\text{K})$;

(3) 在 100kPa 压力下 (即 $p_{\text{CO}_2} = 100\text{kPa}$) 进行分解的最低温度。

已知：

		$\text{MgCO}_3(\text{s})$	$\text{MgO}(\text{s})$	$\text{CO}_2(\text{g})$
$\Delta_r H_m^\theta(298\text{K})$	$(\text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-1111.88	-601.83	-393.5
$S_m^\theta(298\text{K})$	$(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	65.6	27	213.7
$\Delta_r G_m^\theta(298\text{K})$	$(\text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-1028.8	-569.55	-394.36

2. (10 分) 在 $0.20\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ MgCl_2 溶液中加入等体积的 $0.10\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 氨水, 问有无 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀生成? 如果该氨水中有 NH_4Cl , 其 $C(\text{NH}_4^+) = 2.0\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 问有无 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀生成? (已知: $K(\text{NH}_3) = 1.8 \times 10^{-5}$, $K_{\text{sp}}(\text{Mg}(\text{OH})_2) = 8.9 \times 10^{-12}$)