

中国人民解放军后勤工程学院

2011 年攻读硕士学位研究生入学考试

试 题

考试科目（代码）：无机化学（805）

答案必须写在考点发放的答题纸上，否则不记分

一、是非题（每小题 1 分，共 15 分）：

1. $\text{H}_3\text{PO}_4\text{-Na}_3\text{PO}_4$ 混合溶液可作为缓冲溶液。
2. 反应： $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$ ，在 600°C 时 $K^\ominus = 1.78 \times 10^4$ ， 1000°C 时 $K^\ominus = 2.82 \times 10^4$ 。由此可知 $\Delta_r H_m^\ominus > 0$ 。
3. 反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 值越负，其自发的倾向就越大，反应速率亦越快。
4. 298K 时， $E^\ominus(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) < E^\ominus(\text{Cl}_2/\text{AgCl})$ 。
5. $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 的酸性比 H_2CrO_4 的酸性强。
6. NaCl 晶体中配位数比是 6:6，因此每个晶胞中含有 6 个 Na^+ 和 6 个 Cl^- 。
7. 已知 $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ 与 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 均呈反磁性，所以这两种配合物的空间构型均为平面正方形。
8. 氢氧化铁与浓盐酸反应生成氯化亚铁和氯气。
9. 在 HAc 溶液中加入 HCl ，由于同离子效应，使溶液的 pH 值增加。
10. 碱金属的氢氧化物皆具有强碱性。
11. 电池反应不一定是氧化还原反应。
12. 固态时， $\text{Cu}(\text{I})$ 的化合物一般比 $\text{Cu}(\text{II})$ 的化合物稳定。
13. 电离平衡： $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$ 破坏后，若新平衡时氨水的浓度较旧平衡时大，则平衡一定是向左移动了。
14. 焓变 ΔH 是状态函数，热量 Q 不是状态函数。
15. 温度升高，反应速率通常增大，而且活化能 E_a 越大的反应，速率增加得越显著。

二、选择题（每小题 1 分，共 20 分）：

1. 下列配合物在水溶液中能被空气中的 O_2 氧化的是（ ）。
(A) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ； (B) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ ；
(C) $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ ； (D) $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 。
2. 下列碳酸盐中，热稳定性最强的（ ）。
(A) Ag_2CO_3 ； (B) Na_2CO_3 ； (C) CaCO_3 ； (D) $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 。
3. BCl_3 是一种（ ）。
(A) 离子型化合物； (B) 高熔点化合物；
(C) 缺电子化合物； (D) 路易斯碱。
4. 对于四个量子数，下列叙述中正确的是（ ）。
(A) 磁量子数 $m = 0$ 的轨道都是球形的；

- (B) 角量子数 l 可以取从 0 到 n 的正整数;
 (C) 决定多电子原子中电子的能量的是主量子数;
 (D) 自旋量子数 m_s 与原子轨道无关。
5. 常温下将 $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 SOCl_2 两种物质混合后, 发生下列反应:
 $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}(\text{s}) + 7\text{SOCl}_2(\text{l}) \rightarrow \text{CoSO}_4(\text{s}) + 7\text{SO}_2(\text{g}) + 14\text{HCl}(\text{g})$ 。在反应的同时, 系统温度下降, 由此可确定该反应的 ()。
- (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) $\Delta_r H_m^\ominus > 0, \Delta_r G_m^\ominus > 0$; (D) $\Delta_r H_m^\ominus < 0, \Delta_r G_m^\ominus < 0$ 。
6. 已知 298K 时, 反应 $\text{A}(\text{s}) + 3\text{B}(\text{l}) \rightarrow \text{C}(\text{g})$ 的 $\Delta_r H_m^\ominus = 305 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}, \Delta_r S_m^\ominus = 254 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 则下列判断中正确的是 ()。
- (A) 此反应在标准态、任何温度下均能自发进行;
 (B) 此反应在标准态、任何温度下均不能自发进行;
 (C) 此反应在标准态、高温时能自发进行;
 (D) 此反应在标准态、低温时能自发进行。
7. $\Delta_f G_m^\ominus(\text{AgCl}, \text{s}) = -109.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 则反应: $2\text{AgCl}(\text{s}) \rightarrow 2\text{Ag}(\text{s}) + \text{Cl}_2(\text{g})$ 的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 为 ()。
- (A) $-219.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; (B) $-109.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; (C) $219.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; (D) $109.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。
8. 对任何已达到平衡的反应, 欲使其产物增加, 在下列可以采取的措施中一定有效的是 ()。
- (A) 升温; (B) 加压; (C) 加催化剂; (D) 增加反应物的浓度。
9. 下列物质中为顺磁性的是 ()。
- (A) Na_2O_2 ; (B) SrO ; (C) K_2O_2 ; (D) BaO_2 。
10. 下列氧化还原电对的标准电极电势最大的是 ()。
- (A) $E^\ominus(\text{ClO}_3^- / \text{Cl}_2)$; (B) $E^\ominus(\text{BrO}_3^- / \text{Br}_2)$;
 (C) $E^\ominus(\text{IO}_3^- / \text{I}_2)$; (D) $E^\ominus(\text{H}^+ / \text{H}_2)$ 。
11. 有下列四组试剂, 其中不用加任何试剂也不互相反应就可以鉴别的一组是 ()。
- (A) $\text{AgNO}_3, \text{ZnCl}_2, \text{CuSO}_4, \text{NiCl}_2$; (B) $\text{ZnSO}_4, \text{CoCl}_2, \text{NiSO}_4, \text{CuSO}_4$;
 (C) $\text{AlCl}_3, \text{AgNO}_3, \text{CoSO}_4, \text{MnSO}_4$; (D) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2, \text{AlCl}_3, \text{MnSO}_4, \text{FeCl}_3$ 。
12. 下列各组离子, 可以用过量 NaOH 溶液分离的是 ()。
- (A) Pb^{2+} 和 Cr^{3+} ; (B) Sn^{2+} 和 Zn^{2+} ;
 (C) Hg^{2+} 和 Cd^{2+} ; (D) Sb^{3+} 和 Ni^{2+} 。
13. 下列各对物质在溶液中能发生氧化还原反应的是 ()。
- (A) Al^{3+} 和 S^{2-} ; (B) Ag 和 HI ; (C) Hg^{2+} 和 I^- ; (D) Pb^{2+} 和 H_2S 。
14. 某金属离子在弱八面体场中的磁矩为 4.9 B.M. , 而在强八面体场中的磁矩为零, 该金属离子可能 ()。
- (A) Cr^{3+} ; (B) Mn^{2+} ; (C) Mn^{3+} ; (D) Fe^{2+} 。

15. 钠原子的 1s 电子能量与氢原子的 1s 电子能量相比较, 应是()。
(A) 前者高; (B) 相等; (C) 前者低; (D) 无法比较。
16. 在下列分子的有关性质中, 不能用分子轨道理论解释的是()。
(A) 分子中存在三电子键或单电子键; (B) 分子呈现的磁性;
(C) 分子的键级; (D) 键的方向性。
17. 下列物质中熔点最低的是()。
(A) NaCl; (B) KBr; (C) KCl; (D) MgO。
18. 下列四种电子构型的原子, 其中电离能最低的是()。
(A) ns²np³; (B) ns²np⁴; (C) ns²np⁵; (D) ns²np⁶。
19. 对某原子中的各电子来说, 其主量子数 $n \leq 3$, 则原子处于基态时()。
(A) 只有 s 电子; (B) 只有 s 电子和 p 电子;
(C) 只有 p 电子; (D) 有 s、p 和 d 电子。
20. 下列分子或离子不能存在的是()。
(A) H₂; (B) H₂⁺; (C) H₂²⁺; (D) H⁻。

三、填空题 (每空 2 分, 共 50 分)

1. H₃PO₃ 是_____元酸, 其结构式为_____。
2. 可逆反应: $2A(g) + 2B(g) \rightleftharpoons C(g) + 2D(g)$ 的 $\Delta_r H_m^\ominus < 0$, 在理论上为使 A 的转化率增大则应采用_____压_____温。
3. 元素周期表中第六周期元素的原子核外电子填充的能级组中包括_____亚层, 因而第六周期共有_____种元素, 其第一种元素为_____, 最后一种元素为_____。
4. XeF₃⁺ 的中心原子的价层电子对数为_____, Xe 可采用的杂化方式为_____, 孤对电子数为_____, 分子的几何形状是_____形。
5. 下列配合物: [CrCl₆]³⁻、[Cr(H₂O)₆]³⁺、[Cr(CN)₆]³⁻ 的分裂能(Δ_o)由大到小的顺序是_____。
6. 配制 Bi(NO₃)₃ 溶液时需加入_____, 其目的是_____。
7. 已知 0.10 mol · L⁻¹ 某二元弱酸 H₂A 溶液中的 $c(A^{2-}) = 4.0 \times 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{HA}^-) = 1.3 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则该酸的 $K_{a1}^\ominus =$ _____, $K_{a2}^\ominus =$ _____。
8. CaSO₄ 在纯水中的溶解度比在稀 Ca(NO₃)₂ 溶液中的溶解度_____, 这是由于_____效应的结果, 但在 KNO₃ 溶液中的溶解度比在纯水中的_____, 这是由于_____效应的结果。
9. 某元反应 $2A(g) + B(g) \rightarrow C(g)$, 将 2 mol A(g) 和 1 mol B(g) 放在 1 L 容器中混合, 则开始的反应速率与 A、B 都消耗一半时反应速率的比为_____。
10. 将 PbCl₂ 固体溶于水得到饱和溶液, $c(\text{Cl}^-) = 3.2 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则 PbCl₂ 的 K_{sp}^\ominus 为_____。
11. 导致 $E^\ominus(\text{Li}^+ / \text{Li})$ 反常的原因是_____。
12. ²⁹Cu 原子在基态时, 符合量子数 $m = 0$ 的电子数有_____个。

四、简答题 (共 25 分):

1. (10 分) 已知反应: $\text{C}(s) + \text{H}_2\text{O}(g) \rightleftharpoons \text{CO}(g) + \text{H}_2(g)$ 的 $\Delta_r H_m^\ominus > 0$ 。试分析增大 H₂O(g)

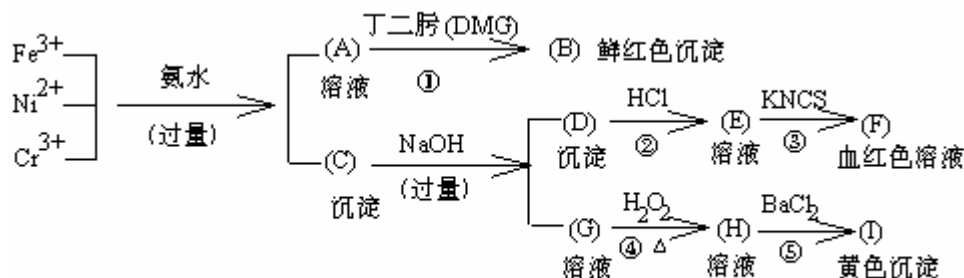
的浓度、压缩体积及提高温度对该反应的反应速率、反应速率系数、标准平衡常数及平衡移动的影响。

2. 试解释：(每小题 5 分，共 15 分)

- (1) NH_3 易溶于水， N_2 和 H_2 均难溶于水；
- (2) HBr 的沸点比 HCl 高，但又比 HF 低；
- (3) 亚硫酸是良好的还原剂，浓硫酸是相当强的氧化剂，但两者相遇并不发生反应。

五、分析判断题 (共 20 分)：

1. (10 分) 某溶液中含有 Fe^{3+} 、 Cr^{3+} 和 Ni^{2+} ，欲将它们分离、鉴定，拟定下列实验步骤：



写出各字母 (除 C 外) 所代表的物质。写出步骤①~⑤的反应方程式。

2. (10 分) 有一黑色粉末 (A)，受强热时变为暗红色固体 (B) 并生成无色气体 (C)。 (A) 和 (B) 都不溶于水。 (A) 溶于热的浓盐酸生成黄绿色溶液 (D)， (D) 与铜丝一起煮沸逐渐变成土黄色溶液 (E)，再加水稀释则生成白色沉淀 (F)。 (F) 在空气存在下溶于氨水得到蓝色溶液 (G)。 (B) 溶于稀 H_2SO_4 生成紫红色沉淀 (H) 和蓝色溶液 (I)， (I) 与黄血盐反应生成红棕色沉淀 (J)。写出各字母所代表的物质。

六、计算题 (共 20 分)：

1. (8 分) 已知反应： $\text{SbCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{SbCl}_5(\text{g})$ ，在 298 K 时， $\Delta_f G_m^\ominus(\text{SbCl}_5, \text{g}) = -334.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ， $\Delta_f G_m^\ominus(\text{SbCl}_3, \text{g}) = -301.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

- (1) 计算 298 K 时该反应的 K^\ominus ；
- (2) 同温下，在 1.0 L 容器中， $n(\text{SbCl}_3) = n(\text{Cl}_2) = 0.10 \text{ mol}$ ， $n(\text{SbCl}_5) = 2.00 \text{ mol}$ 时，判断反应进行的方向。

2. (12 分) 已知铜的元素电势图为： $\text{Cu}^{2+} \xrightarrow{0.159\text{V}} \text{Cu}^+ \xrightarrow{0.515\text{V}} \text{Cu}$ ， $K_f^\ominus([\text{CuCl}_2]^-) = 105.5$ 。

- (1) 计算 $E^\ominus(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})$ ；
- (2) 计算 $E^\ominus(\text{Cu}^{2+}/[\text{CuCl}_2]^-)$ 、 $E^\ominus([\text{CuCl}_2]^-/\text{Cu})$ 和反应 $\text{Cu}^{2+} + \text{Cu} + 4\text{Cl}^- \rightleftharpoons 2[\text{CuCl}_2]^-$ 的标准平衡常数。
- (3) 说明 $[\text{CuCl}_2]^-$ 在水溶液中能否发生歧化反应。