

2004 年攻读硕士学位研究生入学考试试卷

(试卷上做答无效, 请在答题纸上做答, 试后本卷必须与答题纸一同交回)

科目名称: 无机化学

适用专业: 无机化学、物理化学、应用化学

共 6 页

一、选择题 (每题 2 分, 共 34 分)

- 对于常温下, 标准焓变 $\Delta_r H^\theta_m > 0$, 标准熵变 $\Delta_r S^\theta_m > 0$ 的不能自发进行的反应, 有可能通过下列哪种办法使其发生()
 - 增大反应物的浓度
 - 升高温度
 - 采用催化剂
 - 以上都不行
- 反应 $A(g) + B(g) \rightarrow D(g)$ 的反应速率常数 k 的单位为 ()
 - s^{-1}
 - $L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$
 - $L^2 \cdot mol^{-2} \cdot s^{-2}$
 - 不能确定
- 在 $400^\circ C$ 时, 把 $1 \text{ mol } N_2$, $3 \text{ mol } H_2$ 和 $2 \text{ mol } NH_3$ 通入 $1L$ 烧瓶里, 如果反应 $N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$ 的平衡常数 K^θ 在 $400^\circ C$ 时等于 0.5 , 这时若有反应的话, 预期是什么反应 ()
 - 从左向右的反应
 - 从右向左的反应
 - 体系处于平衡状态
 - 无法判断
- 等浓度, 等体积的 $NaOH$ 溶液和 HAc 溶液混合后, 混合液中有关离子的浓度间存在的确定关系是 ()
 - $c(Na^+) > c(Ac^-) > c(OH^-) > c(H^+)$
 - $c(Na^+) > c(Ac^-) > c(H^+) > c(OH^-)$
 - $c(Na^+) + c(H^+) > c(Ac^-) + c(OH^-)$
 - $c(Na^+) > c(OH^-) > c(Ac^-) > c(H^+)$
- 下列说法正确的是 ()
 - 含有多种离子的溶液中, 能形成溶度积小的沉淀者一定先沉淀
 - 凡是溶度积大的沉淀一定会转化成溶度积小的沉淀
 - 某些离子沉淀完全是指其完全转变成了沉淀

- D. 当溶液中难溶电解质的离子积小于其溶度积时, 该难溶电解质就会溶解
6. 下列哪个分子中既有极性键又有非极性键 ()
- A. NH_4OH
B. HCN
C. H_2O_2
D. CCl_4
7. 关于原子轨道的描述, 下列各点中正确的是 ()
- A. 原子轨道是电子的运动轨迹
B. 某一原子轨道是电子的一种空间运动状态, 即波函数
C. 原子轨道表示电子在空间各点出现的几率
D. 原子轨道表示电子在空间各点出现的几率密度
8. NaF 、 MgO 和 CaO 晶格能大小的次序正确的一组是 ()
- A. $\text{MgO} > \text{CaO} > \text{NaF}$
B. $\text{CaO} > \text{MgO} > \text{NaF}$
C. $\text{NaF} > \text{MgO} > \text{CaO}$
D. $\text{NaF} > \text{CaO} > \text{MgO}$
9. 碱金属碳酸盐的热稳定性顺序是 ()
- A. 随着原子序数的增加而降低
B. 随着原子序数的增加而增加
C. MgCO_3 的热稳定性最高, 其它的均低
D. SrCO_3 的热稳定性最高, 其它的均低
10. 下列酸中属于一元酸的是 ()
- A. H_3BO_3
B. H_3PO_3
C. H_3AsO_3
D. H_3SbO_3
11. 有三种氧化物 GeO_2 、 SnO_2 和 PbO_2 , 其中能与浓盐酸反应放出可以使淀粉碘化钾试纸变蓝的黄绿色气体, 在硫酸介质中与 MnSO_4 溶液反应, 使溶液变成紫红色, 则该氧化物是 ()
- A. GeO_2 、 SnO_2 和 PbO_2
B. GeO_2 、 SnO_2
C. SnO_2 和 PbO_2
D. PbO_2
12. 已知标准电极电势 $E^\theta(\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+})=1.23\text{V}$, $E^\theta(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-)=1.36\text{V}$, 从标准电极电势看, MnO_2 不能氧化 Cl^- , 但用 MnO_2 加浓盐酸可以生成 $\text{Cl}_2(\text{g})$ 这是因为 ()

- A. 两个 E^\ominus 相差不太大
- B. 酸性增加, 电极电势 $E(\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+})$ 也增加
- C. Cl^- 浓度增加, 电极电势 $E(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-)$ 减少
- D. 以上三个因素都有

13. 有关 PH_3 , 下列除了哪一项外, 其它说法都是正确的 ()

- A. 它是一个平面分子
- B. 它能够通过 Ca_3P_2 水解制取
- C. 在室温下, 它是一种气体
- D. 它是极性分子

14. 向含有 Mn^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Ag^+ , Hg^{2+} 离子的混合溶液中通入 H_2S , 可以沉淀的离子是 ()

- A. Cu^{2+} , Ag^+ , Hg^{2+}
- B. Mn^{2+} , Zn^{2+}
- C. Zn^{2+} , Cu^{2+}
- D. Ag^+ , Mn^{2+}

15. 下列各对物质在酸性溶液中能共存的是 ()

- A. FeCl_3 和 Br_2
- B. FeCl_3 和 KI
- C. KI 和 KIO_3
- D. KBr 和 KBrO_3

16. 对于 $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 离子, 下列说法正确的是 ()

- A. Cr^{3+} 以 d^2sp^3 杂化轨道成键, 配合物呈反磁性
- B. Cr^{3+} 以 sp^3d^2 杂化轨道成键, 配合物呈反磁性
- C. Cr^{3+} 以 sp^3d^2 杂化轨道成键, 配合物呈顺磁性
- D. Cr^{3+} 以 d^2sp^3 杂化轨道成键, 配合物呈顺磁性

17. t_{2g} 轨道中有三个 d 电子的八面体配合物是 ()

- A. $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$
- B. $[\text{Cr}(\text{F})_6]^{3-}$
- C. $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$
- D. $[\text{Cu}(\text{Cl})_6]^{4-}$

二、填空题 (每空 2 分, 共 46 分)

18. 向 Hg^{2+} 离子溶液中加入氨水生成白色沉淀_____, 加入稀的 NaOH 溶液生成黄色沉淀_____, 加入适量 KI 溶液生成桔红色沉淀_____, KI 溶液过量时, 生成无色溶液_____。

19.配合物 $[\text{Cr}(\text{OH})(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{en})(\text{H}_2\text{O})]$ 的学名为_____，四氯合铂

(II) 酸四氨合铂(II)的化学式为_____。

20. 硅原子基态的外围电子构型是_____, 四个价电子的量子数分别为_____, _____,

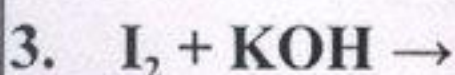
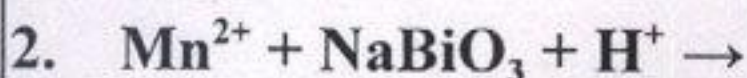
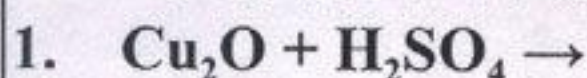
_____, _____。

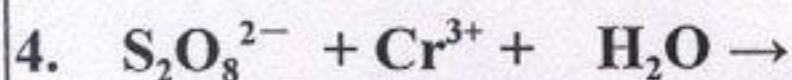
21.已知锌电极的标准电极电势 $E^\theta = -0.762\text{V}$, 饱和甘汞电极的标准电极电势 $E^\theta = 0.242\text{V}$ 。将这两个电极组成原电池, 其标准状态原电池符号是_____, 正极反应_____, 负极反应_____, 电池反应_____, 电池反应的标准平衡常数是_____。

22.往 $1\text{L}0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NH_3 水溶液中加入一些 NH_4Cl 晶体, 会使溶液的 pH 值_____, 而加入一些 NaCl 晶体会使 NH_3 水的电离度_____。

23.根据质子理论, NH_4^+ , PO_4^{3-} , HCO_3^- , S^{2-} , H_3PO_4 , Ac^- 离子中是质子酸的有_____, 其共轭碱是_____, 是质子碱的有_____, 其共轭酸是_____, 其中既是酸又是碱的有_____。

三、写出并配平下列反应方程式(每题 2 分, 共 10 分)





5. 白磷与 NaOH 共热

四、简答题（每题 2 分，共 15 分）

1. 根据结构解释下列现象：a. 同属于碳单质的石墨比金刚石软得多； b. BaI_2 易溶于水，而 HgI_2 难溶于水。
2. 测得 $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ 的磁矩为零，按价键理论和晶体场理论分别画出中心离子中 d 电子分布，并指出 Δ_0 和 E_p 的相对大小。
3. 用分子轨道理论描述下列每种物质的分子轨道表示式，键级和磁性： NO^+ ， NO ， NO^- 。

五、推断题（10 分）

有一黑色固体化合物 A，它不溶于水和氢氧化钠溶液，但易溶于热的盐酸中并生成绿色溶液 B。B 与铜粉一起煮沸，逐渐变为土黄色溶液 C。C 用大量水稀释时出现白色沉淀 D。白色沉淀 D 溶于氨水中生成无色溶液 E。E 在空气中转变成蓝色溶液 F。向 F 加入 KCN，蓝色消失，生成溶液 G。向 G 中撒入锌粉，生成红色沉淀 H。H 溶于热硝酸中生成蓝色溶液 I。用碱处理 I，生成浅蓝色沉淀 J。将 J 滤出后强热，又变成 A。写出 A、B、C、D、E、F、G、H、I、J 的化学式（离子式或分子式）。

六、计算题（35 分）

1. 把一个铜电极浸入含有 $1.00\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氨水和 $1.00\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 配离子的溶液中，作为负极，用标准氢电极作为正极，测得电池的电动

势为 0.030V 。试计算 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 配离子的不稳定常数（已知标准电极电势 $E^\theta(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})=0.345\text{V}$ ，并设只生成一种配离子）。

2. 当 0.1L $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 MgCl_2 溶液和 0.3L $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氨水混合时，需要加入多少克固体 NH_4Cl (忽略体积变化) 才不至于生成 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀 (已知 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的溶度积常数 $K_{sp}^\theta = 1.8 \times 10^{-11}$ ，氨水的电离常数 $K_b^\theta = 1.79 \times 10^{-5}$ ；N, H, Cl 的原子量分别是：14.01, 1.008, 35.45)？

3. 某反应 $2\text{A}(\text{g}) + \text{B}(\text{g}) \rightarrow \text{A}_2\text{B}(\text{g})$ 的标准熵变 $\Delta_r S^\theta_{\text{m}} = 5.0\text{J/K}$ ， 25°C 时反应的标准平衡常数 $K_1^\theta = 1.0 \times 10^{-10}$ ，求反应在 500°C 时的标准平衡常数 $K_2^\theta = ?$

4. 已知标准电极电势 $E^\theta(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+)=0.159\text{V}$ ， $E^\theta(\text{Cu}^{2+}/\text{CuI})=0.86\text{V}$ ，求 CuI 的溶度积常数 $K_{sp}^\theta(\text{CuI})$ 。