

# 中南大学 2007年硕士研究生入学考试试题

41512

考试科目代码及名称： 412 无机化学

- 注意：1、所有答案（含选择题、填空题、判断题、作图题等）一律答在专用答题纸上，写在试题纸上或其他地点一律不给分。
- 2、作图题可以在原试题图上作答，然后将“图”撕下来贴在答题纸上相应位置。
- 3、考试时限：3 小时；总分：150 分。

考生编号（考生填写）

## 一. 选择填空题(每小题 1 分，共 30 分)

- 下列说法不正确的是 ( )
  - 共价键的键长等于成键原子的共价半径之和
  - 极性分子中一定含有极性键
  - 分子的几何形状由杂化轨道的杂化方式决定
  - 乙炔分子的  $C\equiv C$  中只有一个  $\sigma$  键
- $Na_2S_2O_3$  不与下列物质起反应的是 ( )
  - KI
  - AgBr
  - $I_2$
  - HCl
  - $NaI_3$
- 在下列物质的饱和溶液中，溶解度(用  $mol\cdot L^{-1}$  表示)最大的是 ( )
  - $AgCl$  ( $K_{sp}^{\ominus}=1.8\times 10^{-10}$ )
  - $BaSO_4$  ( $K_{sp}^{\ominus}=1.1\times 10^{-10}$ )
  - $Ag_2CrO_4$  ( $K_{sp}^{\ominus}=9.0\times 10^{-15}$ )
  - $Al(OH)_3$  ( $K_{sp}^{\ominus}=1.2\times 10^{-18}$ )
- $CaCO_3$  在下列溶液中的溶解度较大的是 ( )
  - $Ca(NO_3)_2$
  - $(Na)_2CO_3$
  - $NaNO_3$
  - 无法判断
- 下列分子和离子中，呈反磁性的是 ( )
  - $O_2^+$
  - $N_2^{2-}$
  - NO
  - CO
- 下列配合物中，磁矩最小的是 ( )
  - $[Cr(H_2O)_6]^{2+}$
  - $[Mn(CN)_6]^{4-}$
  - $[Co(H_2O)_6]^{2+}$
  - $[Co(NH_3)_6]^{3+}$
- 下列有关离子变形性的说法中，不正确的是 ( )
  - 外层 8 电子构型的离子的变形性小于其他电子构型的离子
  - 同一元素不同价态的负离子中，所带电荷越多变形性越小
  - 同种原子形成的阴离子比阳离子变形性大
  - 离子半径大，则变形性大(其他条件相同)
- 将  $0.10\ mol\cdot L^{-1}$  HAc 与  $0.10\ mol\cdot L^{-1}$  NaOH 等体积混合，其 pH 值为( $K_a^{\ominus}(HAc)=1.76\times 10^{-5}$ ) ( )
  - 5.27
  - 8.73
  - 6.73
  - 10.49
- 已知某金属离子配合物的磁矩为 4.90 B.M.，而同一氧化态的该金属离子形成的另一配合物，其磁矩为零，则此金属离子可能为 ( )
  - Mn(II)
  - Cr(III)
  - Fe(II)
  - Mn(III)

10. 下列物质中存在  $\Pi_3^4$  键的是 ( )  
 A.  $\text{CO}_3^{2-}$                       B.  $\text{SO}_2$                       C.  $\text{SO}_3^{2-}$                       D.  $\text{ClO}_4^-$
11. 下列各组离子在酸性溶液中不能共存的是  $\text{H}^+$  ( )  
 A.  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}, \text{MnO}_4^-, \text{Fe}^{3+}$     B.  $\text{Co}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Sb}^{3+}$     C.  $\text{Fe}^{2+}, \text{I}^-, \text{Mn}^{2+}$     D.  $\text{Cr}^{3+}, \text{Sn}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$
12. 在 101.325 kPa, 298.15K 时符合生成焓定义的是 ( )  
 A.  $\text{CO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g})$                       B.  $\text{C}(\text{石墨}) + \text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g})$   
 C.  $2\text{CO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{CO}_2(\text{g})$                       D.  $2\text{C}(\text{石墨}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{CO}(\text{g})$
13. 某元素的原子在基态时有 6 个电子处于  $n=3, l=2$  的能级上, 其单电子数为 ( )  
 A. 4                      B. 5                      C. 3                      D. 2
14. 下列反应的最终产物没有硫化物沉淀生成的是 ( )  
 A.  $\text{Na}_3\text{AsO}_3$  的酸性溶液与  $\text{H}_2\text{S}$  反应  
 B.  $\text{SbCl}_3$  溶液与过量的  $\text{Na}_2\text{S}$  溶液反应后再与稀  $\text{HCl}$  作用  
 C.  $\text{Na}_3\text{AsO}_3$  溶液与过量的  $\text{Na}_2\text{S}$  溶液反应  
 D.  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  溶液与过量的  $\text{Na}_2\text{S}$  溶液反应
15. 下列关于卤素化合物的性质比较中, 错误的是 ( )  
 A. 酸性:  $\text{HClO} < \text{HClO}_3 < \text{HClO}_4$                       B. 酸性:  $\text{HCl} < \text{HBr} < \text{HI}$   
 C. 热稳定性:  $\text{MClO} < \text{MClO}_3 < \text{MClO}_4$                       D. 氧化性:  $\text{KClO}_3 < \text{KBrO}_3 < \text{KIO}_3$
16. 下列叙述中错误的是 ( )  
 A. 镧系元素和锕系元素都是内过渡元素                      B. Y 是稀土元素而不是镧系元素  
 C. 锕系元素都是放射性元素                      D. 镧系元素中没有放射性元素
17. 下列分子中键角从大到小的顺序正确的是 ( )  
 A.  $\text{AsH}_3 > \text{PH}_3 > \text{NH}_3$     B.  $\text{NH}_3 > \text{PH}_3 > \text{AsH}_3$     C.  $\text{AsF}_3 > \text{PF}_3 > \text{NF}_3$     D.  $\text{NF}_3 > \text{NBr}_3 > \text{NI}_3$
18. 现有(1)  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ , (2)  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ , (3)  $[\text{MnCl}_6]^{4-}$ , (4)  $[\text{CoCl}_4]^{2-}$  四种配合物, 它们的晶体场分裂能  $\Delta$  从小到大的顺序是 ( )  
 A. (3) < (2) < (1) < (4)    B. (4) < (3) < (2) < (1)    C. (2) < (1) < (4) < (3)    D. (1) < (4) < (3) < (2)
19. 下列各组元素中, 性质最相似的是 ( )  
 A. Zr, Hf                      B. Mg, Li                      C. Fe, Co                      D. Cr, Mo
20. 有一个原电池:  $\text{Pt} | \text{Fe}^{3+}(1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}), \text{Fe}^{2+}(1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}) || \text{Ce}^{4+}(1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}), \text{Ce}^{3+}(1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}) | \text{Pt}$   
 则该电池的电池反应是 ( )  
 A.  $\text{Ce}^{3+} + \text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Ce}^{4+} + \text{Fe}^{2+}$                       B.  $\text{Ce}^{4+} + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Ce}^{3+} + \text{Fe}^{3+}$   
 C.  $\text{Ce}^{3+} + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Ce}^{4+} + \text{Fe}$                       D.  $\text{Ce}^{4+} + \text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Ce}^{3+} + \text{Fe}^{2+}$
21. 某反应的速率常数  $k$  的量纲是  $\text{s}^{-1}$ , 该反应属于 ( )  
 A. 零级反应                      B. 一级反应                      C. 二级反应                      D. 三级反应
22. 根据“酸碱质子理论”, 都属于“两性电解质”的是 ( )  
 A.  $\text{HAc}, \text{H}_2\text{O}, \text{HPO}_4^{2-}$     B.  $\text{HF}, \text{F}^-, \text{HSO}_4^-$     C.  $\text{HCO}_3^-, \text{CO}_3^{2-}, \text{HS}^-$     D.  $\text{OH}^-, \text{H}_2\text{PO}_4^-, \text{NH}_4^+$
23.  $\text{BiCl}_3$  水解产物为 ( )  
 A.  $\text{BiOCl}$                       B.  $\text{Bi}(\text{OH})_3$                       C.  $\text{Bi}_2\text{O}_3$                       D.  $\text{Bi}(\text{OH})\text{Cl}$
24. 下列物质中沸点高低顺序正确的是 ( )  
 A.  $\text{H}_2\text{Te} > \text{H}_2\text{Se} > \text{H}_2\text{S} > \text{H}_2\text{O}$                       B.  $\text{H}_2\text{Se} > \text{H}_2\text{S} > \text{H}_2\text{O} > \text{H}_2\text{Te}$   
 C.  $\text{H}_2\text{O} > \text{H}_2\text{S} > \text{H}_2\text{Se} > \text{H}_2\text{Te}$                       D.  $\text{H}_2\text{O} > \text{H}_2\text{Te} > \text{H}_2\text{Se} > \text{H}_2\text{S}$

25. 下列电对中,  $E^\ominus$  值最小的是 ( )  
A.  $E^\ominus_{\text{AgI}/\text{Ag}}$       B.  $E^\ominus_{\text{AgCl}/\text{Ag}}$       C.  $E^\ominus_{\text{AgBr}/\text{Ag}}$       D.  $E^\ominus_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}$
26. 根据软硬酸碱理论, 下列金属离子中, 最软的酸是 ( )  
A.  $\text{Mn}^{2+}$       B.  $\text{Ca}^{2+}$       C.  $\text{Ni}^{2+}$       D.  $\text{Zr}^{2+}$
27. 某温度和 100.0kPa 条件下, 将 1.00 mol A 和 0.50 mol B 混合, 按下式反应:  $\text{A}(\text{g})+\text{B}(\text{g})\rightleftharpoons 2\text{C}(\text{g})$  达到平衡时, B 消耗了 20.0%, 则反应的  $K^\ominus$  为 ( )  
A. 0.44      B. 0.11      C. 0.028      D. 0.83
28. 用价层电子对互斥理论推测  $\text{ClF}_3$  的几何形状为 ( )  
A. 平面三角形      B. 三角锥形      C. “T”字形      D. “V”字形
29. 分子间不存在氢键的分子是 ( )  
A.  $\text{N}_2\text{H}_2$       B.  $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$       C.  $\text{CH}_3\text{COOH}$       D.  $\text{NH}_3$
30. 表征  $3d_z^2$  轨道的量子数是 ( )  
A.  $n=2, l=1, m=0$       B.  $n=3, l=2, m=0$       C.  $n=3, l=1, m=0$       D.  $n=4, l=2, m=1$

## 二. 填空题 (每空 1 分, 共 25 分)

1.  $\text{N}_2^+$  的分子轨道电子排布式为\_\_\_\_\_, 键级为\_\_\_\_\_。
2. 五羰一羰基合铁(II)配离子的化学式是\_\_\_\_\_, 配离子的空间构型为\_\_\_\_\_, 配位原子为\_\_\_\_\_, 中心离子的配位数为\_\_\_\_\_。d 电子在  $t_{2g}$  和  $e_g$  轨道上的排布方式为\_\_\_\_\_, 中心离子所采用的杂化轨道方式为\_\_\_\_\_, 该配合物属于\_\_\_\_\_磁性物质。
3.  $\text{KMnO}_4$  溶液滴入硫酸锰溶液中产生棕褐色沉淀, 该沉淀是\_\_\_\_\_; 若  $\text{AgBr}$  的  $K_{sp}^\ominus=a$ ,  $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$  的稳定常数为 b, 则溴化银溶于硫代硫酸钠溶液反应的平衡常数为\_\_\_\_\_。
4. 在含有  $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Hg}_2^{2+}$  的溶液中加入  $\text{NaOH}$  溶液, 搅拌并放置一段时间, 其最终产物为\_\_\_\_\_, \_\_\_\_\_、\_\_\_\_\_和\_\_\_\_\_。
5. 已知  $\text{BeO}$  的熔点比  $\text{LiF}$  的熔点高, 这是因为离子电荷  $\text{Be}^{2+}$  比  $\text{Li}^+$  高, 离子半径  $r(\text{Be}^{2+})$  比  $r(\text{Li}^+)$  \_\_\_\_\_, 使  $\text{BeO}$  的晶格能比  $\text{LiF}$  的\_\_\_\_\_, 所以  $\text{BeO}$  的熔点高于  $\text{LiF}$ 。
6. 某元素原子主量子数  $n$  为 4 的电子层上有 7 个电子, 该原子的价层电子构型\_\_\_\_\_, 未成对电子数为\_\_\_\_\_, 该元素原子序数为\_\_\_\_\_, 它位于第\_\_\_\_\_周期, 第\_\_\_\_\_族, \_\_\_\_\_区。
7. 硼酸水溶液显弱酸性, 它在水中的离解式为\_\_\_\_\_。
8. 根据溴的元素电势图:  $E^\ominus_{\text{BrO}_3^-/\text{BrO}^-} = 0.536\text{V}$ ,  $E^\ominus_{\text{BrO}^-/\text{Br}_2} = 0.456\text{V}$ ,  $E^\ominus_{\text{Br}_2/\text{Br}^-} = 1.0774\text{V}$ 。写出碱性介质中所发生的歧化反应(配平): \_\_\_\_\_。

## 三、简答题 (共 55 分)

1. (7分) 试用离子极化理论解释  $\text{AgF}$  易溶于水, 而  $\text{AgCl}$ ,  $\text{AgBr}$ ,  $\text{AgI}$  难溶于水, 且它们的溶解度依次减小。
2. (6分) 解释为什么存在  $\text{SF}_6$  而不存在  $\text{OF}_6$ ?

3. (10分) 市售的用作干燥剂的兰色硅胶, 常掺有带有兰色的  $\text{Co}^{2+}$  离子的配合物, 用久后变为粉红色则无效。

- ① 写出兰色配离子的化学式;
- ② 写出粉红色配离子的化学式;
- ③  $\text{Co(II)}$  离子的 d 电子数为多少? 如何排布?
- ④ 写出粉红色和兰色配离子与水的有关反应式, 并配平。

4. (20分) 完成并配平下列反应方程式

- ①  $\text{SnS} + (\text{NH}_4)_2\text{S}_2 \rightarrow$
- ②  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$
- ③  $\text{As}_2\text{S}_3 + \text{HNO}_3(\text{浓}) \rightarrow$
- ④  $\text{Mn}^{2+} + \text{PbO}_2 + \text{H}^+ \rightarrow$
- ⑤  $\text{SbCl}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$

5. (12分) 某氧化物 A, 溶于浓盐酸得溶液 B 和气体 C。C 通入 KI 溶液后用  $\text{CCl}_4$  萃取生成物,  $\text{CCl}_4$  层出现紫色。B 加入 KOH 溶液后析出桃红色沉淀 D。B 遇过量氨水, 得土黄色溶液 E, 放置后则变为红褐色 F。B 中加入 KSCN 及少量丙酮时生成宝石蓝溶液 G。请说明 A、B、C、D、E、F、G 各是什么物质并写出相应反应方程式。

#### 四、计算题 (共 40 分)

1. (15分) 某铜锌原电池  $(-) \text{Zn} | \text{ZnSO}_4(?) || \text{CuSO}_4(1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}) | \text{Cu} (+)$ , 若测得电动势为 1.22V, 锌半电池中  $\text{Zn}^{2+}$  的浓度是多少? 若向锌半电池中加入浓氨水至平衡浓度为  $[\text{NH}_3] = [\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}] = 1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  (设体积不变), 又测得电动势为 1.50V, 求  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}]$  的  $K_f^\ominus$ 。已知  $E^\ominus(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0.763\text{V}$ ,  $E^\ominus(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0.337\text{V}$ 。

2. (10分) 冶金过程中, 常在炉中加入生石灰 (CaO), 其作用之一是吸收高炉废气中的  $\text{SO}_3$ , 其反应式如下:

$$\text{CaO}(\text{s}) + \text{SO}_3(\text{g}) \rightarrow \text{CaSO}_4(\text{s})$$

(1) 计算在  $100^\circ\text{C}$  下, 上述反应的  $\Delta_r G_m^\ominus = ?$ , 判断反应进行的方向。

(2) 通过计算说明, 如何防止上述反应朝生成  $\text{SO}_3$  的方向进行。

已知:	$\text{CaSO}_4(\text{s})$	$\text{CaO}(\text{s})$	$\text{SO}_3(\text{g})$
$\Delta_f H_m^\ominus (\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	-1434.5	-634.9	-395.7
$S_m^\ominus (\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	106.5	38.1	256.8

3. (15分) 试计算由  $400\text{mL } 1.000\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{NaOH}$  与  $300\text{mL } 0.5000\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{H}_3\text{PO}_4$  混合所得溶液的 pH。(已知  $\text{H}_3\text{PO}_4$  的  $K_{a1}^\ominus = 7.6 \times 10^{-3}$ ,  $K_{a2}^\ominus = 6.23 \times 10^{-8}$ ,  $K_{a3}^\ominus = 4.4 \times 10^{-13}$ )