

武汉科技大学

2004 年硕士研究生入学考试试题

课程名称:无机化学

总页数:4 第 1 页

说明:1. 适用专业:

2. 可使用的工具: 计算器

3. 答题内容写在答题纸上, 写在试卷或草稿纸上一律无效。

一 填空题 (共 60 分)

1 当反应 $2\text{NO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ 达到平衡时, 降低温度混合气体的颜色会变浅, 说明此反应的 $\Delta_r H_m^\theta$ _____ 0 .

2 将 $100\text{cm}^3 0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HAc}$ 溶液稀释至 400cm^3 , 则溶液的 $c(\text{H}^+)$ 为原来的 _____ 倍。

3 反应 $\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{s}) = \text{CaO}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 在常温下不能自发进行, 而在高温下能自发进行, 这意味着该反应的 $\Delta_r H_m^\theta$ _____ 0, $\Delta_r S_m^\theta$ _____ 0。

4 BF_3 、 PCl_3 、 ClF_3 的中心原子采用的轨道杂化类型分别为 _____, _____, _____; 分子的空间构型分别为 _____, _____, _____。

5 $_{42}\text{Mo}$ 的核外电子排布式为 _____, 该元素在第 _____ 周期, 第 _____ 族, 基态时未成对电子数为 _____。

6 欲配制 $5000\text{cm}^3 0.10\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 H_2SO_4 溶液, 需密度 $1.84\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 含 H_2SO_4 98% 的浓硫酸 _____ cm^3 。 $M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98$

7 根据分子轨道理论, 判断 N_2^+ 、 B_2 的键级分别是 _____, _____。

8 甲醇和水之间存在的分子间力为 _____。

9 写出 CaCO_3 在下列溶液: H_2O 、 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaHCO}_3$ 、 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{Na}_2\text{CO}_3$ 中溶解度从大到小的顺序 _____。

10 反应 $2\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons 4\text{HCl}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$ $\Delta_r H_m^\theta > 0$, 达到平衡时, 升高温度, 则 K^θ _____; 加入氮气, 总体积不变, 平衡向 _____ 方向移动。

11 O_2 的价键结构式为 _____, 其分子中未成对电子数为 _____, 所以为 _____ 磁性。

12 下列物质 H_2O 、 SiO_2 、 CO_2 、 KCl 、 CCl_4 的熔点从高到底的顺序为_____。

13 写出下列物质与适量 I^- 反应的主要产物:

Cu^{2+} _____, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ _____。

14 在 HNO_3 、 SO_3 、 O_3 分子中存在的大 π 键分别为_____, _____, _____。

15 反应 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 3\text{I}^- \rightarrow 2\text{SO}_4^{2-} + \text{I}_3^-$, 当 $v(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}) = 2.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 时, 则 $v(\text{SO}_4^{2-}) =$ _____ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, $v(\text{I}^-) =$ _____ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

16 下列配离子 $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 、 $\text{Ni}(\text{en})_3^{2+}$ 、 $\text{Mg}(\text{EDTA})^{2-}$ 溶液中, 有颜色的是_____。

17 测定红色晶体 $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的磁矩得知它是反磁性的, 它的红外光谱证明有 NO^+ 存在, 则其中心离子电荷数为_____, 配位数为_____, 命名为_____。

18 比较下列各对物质的性质(用 > 或 < 表示)

(1) 还原性: Cu _____ $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$; (2) 酸性: H_3AsO_3 _____ H_3AsO_4 ;

(3) 电子亲和能: Cl _____ F ; (4) 第一电离能: Mg _____ Al ;

(5) 熔点: MgO _____ CaO ; (6) 原子半径: Y _____ La ;

(7) 在 CCl_4 中的溶解度: LiI _____ LiF ; (8) 极化率: H_2S _____ H_2O ;

(9) 偶极矩: NH_3 _____ PH_3 ; (10) 键能: F_2 _____ Cl_2 ;

(11) 电极电势: PbCl_2/Pb _____ PbI_2/Pb ; $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+/\text{Ag}$ _____ $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-/\text{Ag}$;

(12) AgI 的理论离子半径之和 _____ 实测键长;

(13) 晶格能: NaF _____ LiF ; (14) 碱性: $\text{Zn}(\text{OH})_2$ _____ $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$;

(15) 氧化性: In^{3+} _____ Tl^{3+} ; (16) 酸性: SnS_2 _____ SnS 。

19 写出下列物质在各溶液中的主要存在形式: 钛(IV)在浓硫酸中_____; 锰(VI)在浓的强碱中_____; 三氧化二镍在浓盐酸中_____; 三氯化铋在水中_____。

20 中和相同体积、相同 pH 值的 HAc 和 HCl 溶液所需 NaOH 的物质的量较多的是_____。

二 问答题(共 30 分)

1 写出在下列实验中观察到的现象,并用有关反应式解释之。

(1)在用 HNO_3 酸化的 MnSO_4 溶液中,加入少量 NaBiO_3 ,溶液出现紫红色后又消失,且变混浊。

(2)在 Cr^{3+} 溶液中逐滴加入 NaOH 至过量,然后加入适量 H_2O_2 溶液。

2 已知 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 和 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 分别为低自旋和高自旋配离子,试用晶体场理论判定其分裂能和电子成对能的大小关系,并写出其中心离子 d 电子排布。(Fe=26)

3 已知 $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ 和 $[\text{CoF}_6]^{3-}$ 的磁矩分别为 0B.M, 5.26B.M, 试用杂化轨道理论解释之,并说明其空间构型和磁性。(Co=27, Ni=28)

4 分别写出下列物质: SnCl_2 、 H_3BO_3 、 PCl_3 与水反应的方程式。

5 已知 Na^+ 、 Cu^+ 离子半径分别为 95pm 和 96pm,但 CuCl 比 NaCl 难溶于水,试用离子极化理论解释之。

三 完成并配平下列反应式(共 10 分)

1 $\text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{稀}) \text{—}$

2 $\text{Co}(\text{OH})_3 + \text{HCl}(\text{浓}) \text{—}$

3 $\text{I}_2 + \text{NaOH} \text{—}$

4 $\text{Ag} + \text{CN}^- + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \text{—}$

四 计算题(共 50 分)

1 已知反应 $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$

在 298K 时的 $\Delta_r G_m^\theta = 130 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta_r S_m^\theta = 160 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 求

(1) $\text{CaCO}_3(\text{s})$ 在标准状态下自发分解的最低温度。

(2) 在 298K, 101.3kPa 下,在密闭容器中 CaCO_3 分解所产生的 CO_2 的平衡分压是多少。

2 将 $25 \text{ cm}^3 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{AgNO}_3$ 与 $25 \text{ cm}^3 0.40 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KCN}$ 混合,求

(1) 混合溶液中 Ag^+ 的浓度是多少。

(2) 若在上述混合溶液中再加入 0.0010mol 固体 KI, 判断是否有沉淀生成。

$$K_{sp}^{\theta}(\text{AgI})=8.3 \times 10^{-17}, K^{\theta}(\text{稳}, [\text{Ag}(\text{CN})_2]^{-})=1.3 \times 10^{21}$$

3 298K, PbSO_4 的溶解度是 $1.3 \times 10^{-4} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 计算铅片和 PbSO_4 饱和溶液组成的半电池的电极电势。 $\varphi^{\theta}(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb})=-0.126\text{V}$

4 写出 $\text{CaF}_2(\text{s})$ 与稀 HNO_3 反应的离子方程式, 并求其标准平衡常数。

$$K_{sp}^{\theta}(\text{CaF}_2)=5.3 \times 10^{-9}, K^{\theta}(\text{HF})=6.6 \times 10^{-4}$$

5 已知下列平衡: $\text{NH}_4\text{HS}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{g}) + \text{H}_2\text{S}(\text{g})$ 在 298K 时 $K^{\theta}=0.11$, 若向真空容器中通入 NH_3 , 使其压力为 $50.6 \times 10^3 \text{Pa}$, 然后投入 NH_4HS 固体, 求平衡时 NH_3 、 H_2S 的分压各是多少。

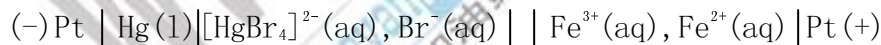
6 已知反应 $\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{s}) + \text{OH}^{-} \rightleftharpoons [\text{Cr}(\text{OH})_4]^{-}$ 的标准平衡常数 $K^{\theta}=10^{-0.40}$, $K_{sp}^{\theta}(\text{Cr}(\text{OH})_3)=6.3 \times 10^{-31}$ 。要是 0.010mol $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 刚好在 1.0L NaOH 溶液中完全溶解并生成 $[\text{Cr}(\text{OH})_4]^{-}$, 问溶液的 pH 值是多少。并求 $[\text{Cr}(\text{OH})_4]^{-}$ 的标准稳定平衡常数。

7 求 0.20mol·L⁻¹ HCl 和 0.20mol·L⁻¹ $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 以 1:2 的体积混合后溶液的 pH 值。 $K^{\theta}(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})=1.8 \times 10^{-5}$

8 计算 0.010mol·L⁻¹ H_2CO_3 溶液中, 第一步解离出的 H^{+} 离子浓度, 第二步解离出的 H^{+} 离子浓度, 水解离出的 H^{+} 离子浓度各为多少。

$$K_{a1}^{\theta}=4.2 \times 10^{-7}, K_{a2}^{\theta}=4.7 \times 10^{-11}$$

9 已知电池的标准电动势 $E^{\theta}=0.56\text{V}$,



$$\varphi^{\theta}(\text{Hg}^{2+}/\text{Hg})=0.86\text{V}, \varphi^{\theta}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})=0.77\text{V}$$

计算 $[\text{HgBr}_4]^{2-}$ 的标准不稳定常数。