

# 河南师范大学

## 二〇〇八年硕士研究生入学考试业务课试卷

科目代码: 604 名称: 无机化学 适用专业或方向: 化学各专业

(必须在答题纸上答题, 在试卷上答题无效, 答题纸可向监考老师索要)

### 一、选择题 (每题 2 分, 共 40 分)

1. 在各种不同的原子中  $3d$  和  $4s$  电子的能量相比时..... (C)  
 (A)  $3d$  一定大于  $4s$  (B)  $4s$  一定大于  $3d$   
 (C)  $3d$  与  $4s$  几乎相等 (D) 不同原子中情况可能不同
2. 下列元素中各基态原子的第一电离能最大的是..... (B)  
 (A) Be (B) B (C) C (D) N
3. 某元素位于周期表中 36 号元素之前, 失去 3 个电子后, 在角量子数为 2 的轨道上刚好半充满, 该元素为..... (D)  
 (A) 铬 (B) 钌 (C) 砷 (D) 铁
4. 氢原子中的原子轨道的个数是..... (A)  
 (A) 1 个 (B) 2 个 (C) 3 个 (D) 无穷多个
5. 反应的焓变可代表 NaCl 晶格能的是..... (D)  
 (A)  $\text{Na(g)} + \text{Cl(g)} = \text{NaCl(s)}$   
 (B)  $\text{Na(g)} + \frac{1}{2} \text{Cl}_2(\text{g}) = \text{NaCl(s)}$   
 (C)  $\text{Na}^+(\text{g}) + \text{Cl}^-(\text{g}) = \text{NaCl(g)}$   
 (D)  $\text{Na}^+(\text{g}) + \text{Cl}^-(\text{g}) = \text{NaCl(s)}$
6. 下列分子和离子中中心原子成键轨道不是  $sp^2$  杂化的是..... (D)  
 (A)  $\text{NO}_3^-$  (B) HCHO  
 (C)  $\text{CH}_2\text{CHCl}$  (D)  $\text{NH}_3$
7. 在气态  $\text{C}_2$  中, 最高能量的电子所处的分子轨道是..... (C)  
 (A)  $\sigma_{2p}$  (B)  $\sigma_{2p}^*$   
 (C)  $\pi_{2p}$  (D)  $\pi_{2p}^*$

8. 固体金属钾为体心立方结构, 在单位晶胞中钾原子的个数是..... (C)  
 (A) 1 (B) 9 (C) 2 (D) 6

9. 下列说法中正确的是..... (C)  
 (A) 共价键仅存在于共价型化合物中  
 (B) 由极性键形成的分子一定是极性分子  
 (C) 由非极性键形成的分子一定是非极性分子  
 (D) 离子键没有极性

10. 500 K 时, 反应  $\text{SO}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{SO}_3(\text{g})$  的  $K_p = 50$ , 在同温下, 反应  $2\text{SO}_3(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$  的  $K_p$  必等于..... (D)  
 (A) 100 (B)  $2 \times 10^{-2}$   
 (C) 2500 (D)  $4 \times 10^{-4}$

11. 在 300 K 时, 反应(1)的  $K_p$  值为 2.46, 则反应(2)的  $K_p$  值为..... (A)  
 (1)  $\text{NO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \frac{1}{2} \text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$   
 (2)  $2\text{NO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$   
 (A) 6.05 (B) 4.92 (C) 2.46 (D) 1.57

12. 某温度下, 反应  $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$  的  $K_c = 0.56$ , 若设法使  $c_{\text{N}_2}(\text{g}) = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 、 $c_{\text{H}_2}(\text{g}) = 0.2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 、 $c_{\text{NH}_3} = 0.05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 按热力学角度则反应是..... (C)  
 (A) 正向进行 (B) 达到平衡状态  
 (C) 逆向进行 (D) 方向无法判断

13. 干燥  $\text{H}_2\text{S}$  气体, 通常选用的干燥剂是..... (C)  
 (A) 浓  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (B)  $\text{NaOH}$   
 (C)  $\text{P}_2\text{O}_5$  (D)  $\text{NaNO}_3$

14. 下列水合盐中, 加热脱水时发生水解的是..... (B)  
 (A)  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (B)  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$   
 (C)  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (D)  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

15. 下列化合物中, 磷处于最高氧化态的是..... (A)  
 (A)  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$  (B)  $\text{H}_3\text{PO}_2$  (C)  $\text{H}_3\text{PO}_3$  (D)  $\text{PH}_4\text{I}$

16. 三氯化氮( $\text{NCl}_3$ )和三氯化磷( $\text{PCl}_3$ )的水解产物分别是..... (D)  
 $\text{NCl}_3$   $\text{PCl}_3$

- (A)  $\text{NH}_3$  和  $\text{HCl}$                        $\text{PH}_3$  和  $\text{HOCl}$   
 (B)  $\text{HNO}_3$  和  $\text{HCl}$                        $\text{H}_3\text{PO}_3$  和  $\text{HCl}$   
 (C)  $\text{HNO}_3$  和  $\text{HCl}$                        $\text{PH}_3$  和  $\text{HOCl}$   
 (D)  $\text{NH}_3$  和  $\text{HOCl}$                        $\text{H}_3\text{PO}_3$  和  $\text{HCl}$

17. 下列离子中磁性最大的是..... (C)

- (A)  $\text{V}^{2+}$   $3d^3$                       (B)  $\text{Cr}^{3+}$   $3d^3$                       (C)  $\text{Mn}^{2+}$   $3d^5$                       (D)  $\text{Fe}^{2+}$   $3d^6$

18. 根据晶体场理论,  $\text{FeF}_6^{3-}$  高自旋配合物的理论判据是..... (D)

- (A) 分裂能 > 成对能                      (B) 电离能 > 成对能  
 (C) 分裂能 > 成键能                      (D) 分裂能 < 成对能

19.  $\text{Al(III)}$  和  $\text{Cr(III)}$  化学性质的不同点表现在..... (A)

- (A) 形成配合物的能力                      (B) 形成复盐的能力  
 (C) 盐类的水解性                      (D) 氢氧化物的两性

20. 在酸性介质中, 下列物质与  $\text{H}_2\text{O}_2$  作用不可能形成过氧化物的是..... (D)

- (A)  $\text{Na}_2\text{TiO}_4$                       (B)  $(\text{NH}_4)_3\text{VO}_4$                       (C)  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$                       (D)  $\text{KMnO}_4$

二、填空题 ((每空 1 分, 共 20 分))

21. 原子序数为 24 的原子, 其价电子层结构是  $3d^5 4s^2$ 。3d 原子轨道的符号分别为  $\text{Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn}$ 。

22. 氢原子光谱是 线状 光谱, 谱线的波长与能级间能量差的关系是  $\lambda \propto 1/\Delta E$ 。

23. A、B 两元素的原子仅差一个电子, A 是原子量最小的活泼金属元素, B 却是很不活泼的元素, 则 A 为 Li 元素, B 为 Be 元素。

24.  $\text{C}_2$  分子的分子轨道式是  $\sigma_{1s}^2 \sigma_{1s}^{*2} \sigma_{2s}^2 \sigma_{2s}^{*2} \sigma_{2p}^2 \pi_{2p}^2$ , 其分子的键级是 2。

25. 焦硫酸的立体结构式为  $\text{HO}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{S}}}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{S}}}-\text{OH}$ 。  
 连多硫酸的立体结构式为  $\text{HO}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{S}}}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{S}}}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{S}}}-\text{OH}$ 。

26. 下述实验中可能发生的反应的方程式为:

(1)  $\text{NaI}_3$  水溶液中加入金属 Zn  $\text{NaI}_3 + \text{Zn} = \text{ZnI}_2 + \text{NaI}$ ;

(2)  $\text{HClO}_3$  水溶液中加入少量  $\text{I}_2$   $\text{HClO}_3 + \text{I}_2 = \text{H}_2\text{IO}_5 + \text{HCl}$ 。

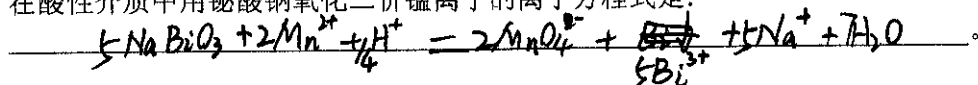
27. BN 是一种重要的无机材料, 六方 BN 与 石墨 晶体结构相似, 但它是无色的

绝缘体，在高温、高压下，六方 BN 可以转变为立方 BN，此时它与 金刚石 晶体结构相似。

28. 在酸性介质中， $\text{VO}_4^{3-}$  的最终缩聚产物为 \_\_\_\_\_，进一步酸化，则生成  $\text{V}^{5+}$  离子。

29.  $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}/\text{Ni}$  和  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}/\text{Ni}$ ，还原电势较负的电对是  $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}/\text{Ni}$ ，因为 络合能力越强， $K_{\text{稳}}$  越大，而电势就越小。

30. 在酸性介质中用铋酸钠氧化二价锰离子的离子方程式是：



31. 在淡黄色的五价钒的盐酸溶液中，加入 Zn 粉，溶液经过蓝( $\text{VO}^{2+}$ )、绿( $\text{V}^{3+}$ )，最后变为紫色，生成紫色物反应的方程式是  $2\text{VO}_4^{3-} + 16\text{H}^+ + 3\text{Zn} = 2\text{V}^{2+} + 3\text{Zn}^{2+} + 8\text{H}_2\text{O}$

三、计算题 (每题 8 分，共 32 分)

32. 已知： $\text{Cu}^{2+} + \text{Cl}^- + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{CuCl}(\text{s})$   $\varphi^\ominus = 0.54 \text{ V}$

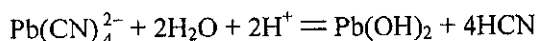
$$\varphi^\ominus(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0.34 \text{ V}$$

$$\varphi^\ominus(\text{Cu}^+/\text{Cu}) = 0.52 \text{ V}$$

求： $\text{CuCl}$  的  $K_{\text{sp}}$ 。



33. 根据已知数据判断下列反应能否发生。



$$K_{\text{sp}}(\text{Pb}(\text{CN})_4^{2-}) = 1.0 \times 10^{11}, K_{\text{sp}}(\text{Pb}(\text{OH})_2) = 2.5 \times 10^{-16}, K_{\text{a}}(\text{HCN}) = 4.93 \times 10^{-10}$$

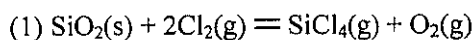
34. 在  $1.0 \text{ dm}^3$  含有  $2.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  和  $1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ NH}_4\text{Cl}$  的溶液中加入  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  溶液的浓度为多少才能生成  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  沉淀? ( $K_{\text{sp}}(\text{Mg}(\text{OH})_2) = 1.2 \times 10^{-11}$ ,  $K_{\text{b}} = 1.8 \times 10^{-5}$ )

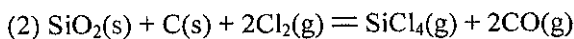
35. 已知  $\Delta_f G_m^\ominus(\text{SiO}_2, \text{s}) = -856.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,

$$\Delta_f G_m^\ominus(\text{SiCl}_4, \text{g}) = -617 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1},$$

$$\Delta_f G_m^\ominus(\text{CO}, \text{g}) = -137.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

试判断在标准状况下，下列反应进行的方向：



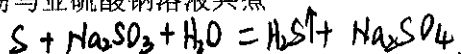


$\text{H}_2\text{SO}_4$

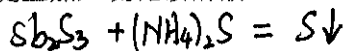
根据判断结果, 说明制备  $\text{SiCl}_4$  时需要加碳的目的。

四、完成并配平下列反应方程式 (每题 3 分, 共 18 分)

36. 将硫磺粉与亚硫酸钠溶液共煮



37. 在三硫化二锑沉淀上加入硫化铵溶液



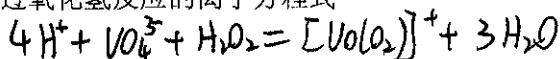
38. 将盐酸滴加在氢氧化钴 (III) 的沉淀上



39. 金属铂与王水溶液作用

40. 硫酸铈(IV)与过氧化氢作用

41. 在强酸性介质中, 钒 (V) 和过氧化氢反应的离子方程式



五、问答题 ((每题 5 分, 共 20 分)

42. 在  $\text{NH}_3$  分子中,  $\angle\text{HNH} = 107^\circ$

在  $\text{PH}_3$  分子中,  $\angle\text{HPH} = 93^\circ$

在  $\text{AsH}_3$  分子中,  $\angle\text{HAS} = 92^\circ$

在  $\text{SbH}_3$  分子中,  $\angle\text{HSb} = 91^\circ$

如何解释上述键角变化的规律?

43. 将化合物 A 溶于水后加入  $\text{NaOH}$  溶液有黄色沉淀 B 生成。B 不溶于氨水和过量的  $\text{NaOH}$  溶液, B 溶于  $\text{HCl}$  溶液得无色溶液, 向该溶液中滴加少量  $\text{SnCl}_2$  溶液有白色沉淀 C 生成。向 A 的水溶液中滴加  $\text{KI}$  溶液得红色沉淀 D, D 可溶于过量  $\text{KI}$  溶液得无色溶液。向 A 的水溶液中加入  $\text{AgNO}_3$  溶液有白色沉淀 E 生成, E 不溶于  $\text{HNO}_3$  溶液但可溶于氨水。请给出 A、B、C、D、E 的化学式。

$\text{Hg}_2\text{O}$

D:  $\text{Hg}_2\text{I}_2$

A:  $\text{HgCl}_2$

B:  $\text{HgO}$

E:  $\text{AgCl}$

44. 在温热气候条件下的浅海地区往往发现有厚层的石灰岩沉积, 而在深海地区却很少见到, 试用平衡移动原理说明  $\text{CO}_2$  浓度的变化对海洋中碳酸钙的沉积有何影响?

45. 试说明第一过渡系和第二过渡系某些元素的电子排布提前达到 d 轨道半充满、全充满, 而第三过渡系只极少元素才有此现象的理由。