

杭 州 师 范 大 学

2012 年招收攻读硕士研究生入学考试题

考试科目代码： 839

考试科目名称： 无机化学

- 说明：1、命题时请按有关说明填写清楚、完整；  
2、命题时试题不得超过周围边框；  
3、考生答题时一律写在答题纸上，否则漏批责任自负；

一、选择题（共 20 题，共 40 分）

1. 实际气体和理想气体更接近的条件是 -----( )  
(A) 高温低压 (B) 低温高压  
(C) 高温高压 (D) 低温低压
2. 将下列四种气体按给定量混合均匀，其中分压最小的是-----( )  
(A) 0.6 g H<sub>2</sub> (B) 3.2 g CH<sub>4</sub> (C) 2.8 g CO (D) 19.2 g O<sub>2</sub>
3. 下列说法中正确的是..... ( )  
(A) 稳定单质的标准生成焓、标准吉布斯生成自由能和标准熵都为零  
(B) 放热反应总是可以自发进行的  
(C) H<sub>2</sub>(g)的标准燃烧热等于 H<sub>2</sub>O(l)的标准生成焓  
(D) CO<sub>2</sub>(g)的标准生成焓也就是 CO(g)的标准燃烧热
4. 往含有 3.7g Ca(OH)<sub>2</sub> 的石灰水中滴加 150 cm<sup>3</sup> 0.5mol · dm<sup>-3</sup> 的磷酸，待反应物全部作用后，下列叙述中正确的是 ..... ( )  
(A) 只有 CaHPO<sub>4</sub> 生成 (B) 有 CaHPO<sub>4</sub> 和 Ca(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 生成  
(C) 有 CaHPO<sub>4</sub> 和 Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 生成 (D) 有 Ca(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 和 Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 生成
5. 硝酸盐热分解可以得到单质的是..... ( )  
(A) AgNO<sub>3</sub> (B) Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>  
(C) Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (D) NaNO<sub>3</sub>

6. 能共存于酸性溶液中的一组离子是..... ( )
- (A)  $K^+$ ,  $I^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $MnO_4^-$  (B)  $Na^+$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$   
(C)  $Ag^+$ ,  $AsO_4^{3-}$ ,  $S^{2-}$ ,  $SO_3^{2-}$  (D)  $K^+$ ,  $S^{2-}$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $Cr_2O_7^{2-}$
7. 反应  $X_2(g) + 2Y_2(g) = 3Z_2(g)$  在恒压和温度 1000 K 时的  $\Delta_r H_m^\ominus = 40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta_r S_m^\ominus = 40 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ , 则下列关系正确的是..... ( )
- (A)  $\Delta U = \Delta H$  (B)  $\Delta G = 0$   
(C)  $\Delta U = T \Delta S$  (D) 所有关系都正确
8. 在  $[\text{Co}(\text{en})(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$  配离子中, 中心离子的配位数为..... ( )
- (A) 3 (B) 4 (C) 5 (D) 6
9. 第二电离能最大的原子, 应该具有的电子构型是..... ( )
- (A)  $1s^2 2s^2 2p^5$  (B)  $1s^2 2s^2 2p^6$   
(C)  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$  (D)  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$
10. 某化学反应可表示为  $A(g) + 2B(s) \longrightarrow 2C(g)$ 。已知  $\Delta_r H_m^\ominus < 0$ , 下列判断正确的是..... ( )
- (A) 仅常温下反应可以自发进行  
(B) 仅高温下反应可以自发进行  
(C) 任何温度下反应均可以自发进行  
(D) 任何温度下反应均难以自发进行
11. 反应:  $\text{Ag}_2\text{CO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ag}_2\text{O}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$   
在  $110^\circ\text{C}$  时  $K^\ominus = 5.1 \times 10^{-4}$ , 今在  $110^\circ\text{C}$  的烘箱内干燥  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ , 为防止其分解, 必须使空气中  $\text{CO}_2$  的分压大于..... ( )
- (A)  $5.1 \times 10^{-2} \text{ kPa}$  (B)  $(5.1)^{1/2} \times 10^{-2} \text{ kPa}$   
(C)  $5.1 \times 10^{-4} \text{ kPa}$  (D)  $101 \text{ kPa}$
12. 苯的熔化热为  $10.67 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 其熔点为  $5.0^\circ\text{C}$ , 则苯熔化过程的  $\Delta_r S_m^\ominus$  约为..... ( )
- (A)  $2.09 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  (B)  $10.88 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$   
(C)  $38.38 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  (D)  $54.39 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
13. 某一电池由下列两个半反应组成:  $A \rightleftharpoons A^{2+} + 2e^-$  和  $B^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons B$ 。  
反应  $A + B^{2+} \rightleftharpoons A^{2+} + B$  的平衡常数是  $1.0 \times 10^4$ , 则该电池的标准电动势是... ( )
- (A)  $+1.20 \text{ V}$  (B)  $+0.12 \text{ V}$  (C)  $+0.07 \text{ V}$  (D)  $-0.50 \text{ V}$
14. 下列说法中正确的是..... ( )



可逆反应  $2A(g) + B(g) \rightleftharpoons 2C(g)$   $\Delta_r H_m^\ominus < 0$ , 反应达到平衡时, 容器体积不变, 增加 B 的分压, 则 C 的分压 \_\_\_\_\_, A 的分压 \_\_\_\_\_; 减小容器的体积, B 的分压 \_\_\_\_\_,  $K_p$  \_\_\_\_\_; 升高温度, 则  $K_p$  \_\_\_\_\_。

23. (2 分)

血液中存在  $H_2CO_3 - HCO_3^-$  缓冲溶液, 它的作用是除去乳酸(HLac), 其反应方程式为 \_\_\_\_\_, 该反应的平衡常数为 \_\_\_\_\_。

( $H_2CO_3$ :  $K_{a1} = 4.2 \times 10^{-7}$ ,  $K_{a2} = 4.8 \times 10^{-11}$ , HLac:  $K_a = 8.4 \times 10^{-4}$ )。

24. (3 分)

(1)  $Ag^+$ 、 $Pb^{2+}$ 、 $Ba^{2+}$  混合溶液中, 各离子浓度均为  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 往溶液中滴加  $K_2CrO_4$  试剂, 各离子开始沉淀的顺序为 \_\_\_\_\_。

(2) 有  $Ni^{2+}$ 、 $Cd^{2+}$  浓度相同的两溶液, 分别通入  $H_2S$  至饱和, \_\_\_\_\_ 开始沉淀所需酸度大, 而 \_\_\_\_\_ 开始沉淀所需酸度小。

25. (2 分)

已知  $25^\circ\text{C}$  时  $Cl_2(l)$  的  $\Delta_f G_m^\ominus = 4.79 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 在该温度下反应  $Cl_2(g) \rightleftharpoons Cl_2(l)$  的平衡常数  $K_p =$  \_\_\_\_\_; 液态  $Cl_2$  在该温度下饱和蒸气压为 \_\_\_\_\_ kPa。

26. (4 分)

已知: 铅蓄电池的阴极反应( $25^\circ\text{C}$ )是  $PbO_2(s) + 4H^+ + 2e^- = Pb^{2+} + 2H_2O$ ,  $\varphi^\ominus = 1.47 \text{ V}$ , 对应的能斯特方程式为 \_\_\_\_\_, 若  $[H^+]$  增加到 10 倍, 电极电势就增加 \_\_\_\_\_ 伏, 若  $[Pb^{2+}]$  增加到 100 倍, 电极电势就减小 \_\_\_\_\_ 伏, 若  $PbO_2$  的质量增加 2 倍, 电极电势 \_\_\_\_\_。

27. (4 分)

氢键一般具有 \_\_\_\_\_ 性和 \_\_\_\_\_ 性, 分子间存在氢键使物质的熔沸点 \_\_\_\_\_, 而具有内氢键的物质的熔沸点往往是 \_\_\_\_\_。

28. (6 分)

请填写下面的空格：按序号写出答案

化学反应条件的改变	对 $E$ , $k$ , $K$ 的影响		
	活化能 $E_a$	速率常数 $k$	平衡常数 $K$
升高温度	①	②	③
加正催化剂	④	⑤	⑥

29. (4 分)

现有四瓶绿色溶液，分别含有 Ni(II)、Cu(II)、Cr(III)、Mn(VI)，分别取少量溶液进行下列实验：

- 加水稀释后，溶液变为浅蓝色的是\_\_\_\_\_；
- 酸化后，溶液变为紫红色，并有棕色沉淀的是\_\_\_\_\_；
- 在碱性条件下加入  $H_2O_2$  并微热，溶液变为黄色的是\_\_\_\_\_；
- 加入 NaOH 溶液，有浅绿色沉淀产生，再加氯水，又转变为棕黑色沉淀的是\_\_\_\_\_。

30. (2 分)

在水中，盐酸、氢溴酸、氢碘酸、高氯酸都是强酸，很难区别它们的强弱，这是由于\_\_\_\_\_引起的。如果把 HCl、HBr、HI 等溶于纯的醋酸中，它们的强弱就可以明显地区别开来。这种作用叫\_\_\_\_\_。

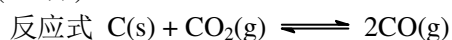
三、计算题（共 4 题，每题 10 分，共 40 分）

31. (10 分)

298K 时，在  $Ag^+/Ag$  电极中加入过量  $I^-$ ，设达到平衡时  $[I^-] = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ，而另一个电极为  $Cu^{2+}/Cu$ ， $[Cu^{2+}] = 0.010 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ，现将两电极组成原电池，写出原电池的符号、电池反应式、并计算电池反应的平衡常数。

$$\varphi^\ominus(Ag^+/Ag) = 0.80 \text{ V}, \quad \varphi^\ominus(Cu^{2+}/Cu) = 0.34 \text{ V}, \quad K_{sp}(AgI) = 1.0 \times 10^{-18}$$

32. (10 分)



$$\text{已知: } 767^\circ\text{C} \quad K_p^\ominus = 4.61, \quad 667^\circ\text{C} \quad K_p^\ominus = 0.500$$

问 (1) 这个反应是吸热反应还是放热反应？为什么？

(2)  $667^\circ\text{C}$  时  $\Delta_r G_m^\ominus$  是多少？

(3) 此反应的  $\Delta_r H_m^\ominus$  是多少？

(4) 此反应的  $\Delta_r S_m^\ominus$  是多少?

33. (10 分)

请根据下列数值讨论在热力学标准状态下,  $\text{Fe}^{3+}$  及  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 、 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  与  $\text{I}_2$ 、 $\text{I}^-$  的反应倾向, 计算反应的平衡常数。

$$\varphi^\ominus(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.770 \text{ V} \quad \varphi^\ominus(\text{I}_2/\text{I}^-) = 0.535 \text{ V}$$

$$K_{\text{稳}}(\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}) = 1 \times 10^{42} \quad K_{\text{稳}}(\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}) = 1 \times 10^{35}$$

34. (10 分)

$1.0 \text{ dm}^3 0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ CuSO}_4$  溶液中加入  $6.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$   $1.0 \text{ dm}^3$ , 求平衡时溶液中  $\text{Cu}^{2+}$  的浓度。 ( $K_{\text{稳}} = 2.09 \times 10^{13}$ )

#### 四、问答题 (共 4 题, 34 分)

35. (10 分)

回答下列问题:

(1) 写出配合物  $[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}$  的中文命名;

(2) 写出配离子空间构型;

(3) 画出可能的几何异构体;

(4) 实验测得此配合物为反磁性 ( $\mu = 0$ ), 根据价键理论, 画出配离子价层电子轨道和配位体填充轨道示意图;

(5) 写出中心钴离子成键所用杂化轨道。

36. (8 分)

已知下列电对的  $\varphi_A^\ominus$  值:

电对	$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}$	$\text{H}^+/\text{H}_2$	$\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$	$\text{I}_2/\text{I}^-$	$\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$
$\varphi^\ominus/\text{V}$	-0.44	0	0.34	0.54	0.68

电对	$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$	$\text{NO}_3^-/\text{NO}$	$\text{Br}_2/\text{Br}^-$	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$
$\varphi^\ominus/\text{V}$	0.77	0.96	1.08	1.77

回答下列问题, 并写出有关离子反应方程式。

(1) 为什么  $\text{FeCl}_3$  溶液能腐蚀铜板?

(2)  $\text{Fe}^{2+}$  离子应保存在酸性介质中, 能否给亚铁盐溶液中加一些  $\text{HNO}_3$ ?

(3) 在  $\text{Br}^-$  和  $\text{I}^-$  离子的混合溶液中, 只使  $\text{I}^-$  氧化, 应选择氧化剂  $\text{H}_2\text{O}_2$  和  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  中的哪一种?

(4) 铁分别与足量稀盐酸和稀硝酸反应, 得到的产物有何不同?

37. (10 分)

回答以下各问题:

(1) 写出原子序数为 32 的元素的核外电子排布、元素符号、元素名称以及此元素在周期表中的位置;

(2) 试用四个量子数分别表示这个元素原子最外层各价电子的核外运动状态

最外层各价电子	$n$	$l$	$m$	$m_s$

(3) 分别画出此元素原子最外层  $p_x$  电子的轨道角度分布图及电子云径向分布图。

38. (6 分)

试说明下列各分子中中心原子的杂化类型、分子的几何构型, 并指出各自分子之间可能存在哪些分子间作用力:  $\text{NF}_3$ ,  $\text{BF}_3$ 。