

## 江苏大学 2007 年硕士研究生入学考试试题

科目代码： 618

科目名称： 无机化学

考生注意： 答案必须写在答题纸上，写在试卷、草稿纸上无效！可使用计算器

### 一、选择题（共 15 题 30 分）

1. 2 分 (0932)

下列离子的电子构型可以用 $[Ar]3d^5$  表示的是..... ( )

- (A)  $Mn^{2+}$  (B)  $Fe^{2+}$  (C)  $Co^{3+}$  (D)  $Ni^{2+}$

2. 2 分 (0857)

当反应  $A_2 + B_2 \longrightarrow 2AB$  的速率方程为  $v = k(A_2)(B_2)$  时，可以得出结论：此反应..... ( )

- (A) 一定是基元反应 (B) 一定是非基元反应  
(C) 无法肯定是否为基元反应 (D) 对 A 来说是零级反应

3. 2 分 (1125)

根据晶体场理论，在八面体场中，由于场强的不同，有可能产生高自旋和低自旋的电子构型是..... ( )

- (A)  $d^2$  (B)  $d^3$  (C)  $d^4$  (D)  $d^8$

4. 2 分 (4617)

下列离子中氧化性最强的是..... ( )

- (A)  $CoF_6^{3-}$  (B)  $Co(NH_3)_3^{3+}$   
(C)  $Co(CN)_6^{3-}$  (D)  $Co^{3+}$

5. 2 分 (3778)

对于一个氧化还原反应，下列各组中所表示的  $\Delta_r G_m^\ominus$ ， $E^\ominus$  和  $K^\ominus$  的关系应是..... ( )

- (A)  $\Delta_r G_m^\ominus > 0$ ;  $E^\ominus < 0$ ;  $K^\ominus < 1$   
(B)  $\Delta_r G_m^\ominus > 0$ ;  $E^\ominus > 0$ ;  $K^\ominus > 1$   
(C)  $\Delta_r G_m^\ominus < 0$ ;  $E^\ominus < 0$ ;  $K^\ominus > 1$   
(D)  $\Delta_r G_m^\ominus < 0$ ;  $E^\ominus > 0$ ;  $K^\ominus < 1$

6. 2 分 (4361)

二氧化氮溶解在 NaOH 溶液中可得到：

- (A)  $NaNO_2$  和  $H_2O$  (B)  $NaNO_2$ ,  $O_2$  和  $H_2O$   
(C)  $NaNO_3$ ,  $N_2O_5$  和  $H_2O$  (D)  $NaNO_3$ ,  $NaNO_2$  和  $H_2O$

7. 2 分 (7694)  
 下列各组物质中, 不能稳定存在的一组是..... ( )  
 (A)  $\text{Co}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{CrO}_3$       (B)  $\text{GeCl}_4$ ,  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{VOCl}_2$   
 (C)  $\text{CuI}$ ,  $\text{TlI}$ ,  $\text{AuI}$       (D)  $\text{BiCl}_5$ ,  $\text{TlI}_3$ ,  $\text{CeCl}_4$
8. 2 分 (0719)  
 已知,  $\varphi^\ominus(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = 0.14 \text{ V}$ ,  $\varphi^\ominus(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.77 \text{ V}$ , 则不能共存于同一溶液中的一对离子是..... ( )  
 (A)  $\text{Sn}^{4+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$       (B)  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$   
 (C)  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$       (D)  $\text{Sn}^{4+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$
9. 2 分 (0713)  
 A、B、C、D 四种金属, 将 A、B 用导线连接, 浸在稀硫酸中, 在 A 表面上有氢气放出, B 逐渐溶解; 将含有 A、C 两种金属的阳离子溶液进行电解时, 阴极上先析出 C; 把 D 置于 B 的盐溶液中有 B 析出。这四种金属还原性由强到弱的顺序是..... ( )  
 (A) A > B > C > D      (B) D > B > A > C  
 (C) C > D > A > B      (D) B > C > D > A
10. 2 分 (3698)  
 已知  $0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的弱酸 HA 溶液有 1 % 的电离, 它的电离常数约为..... ( )  
 (A)  $10^{-2}$       (B)  $10^{-6}$       (C)  $10^{-4}$       (D)  $10^{-5}$
11. 2 分 (3675)  
 $20 \text{ cm}^3 0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ HCl}$  和  $20 \text{ cm}^3 0.20 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  混合, 其 pH 为 ( $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}: K_b = 1.76 \times 10^{-5}$ ) ..... ( )  
 (A) 11.25      (B) 4.75      (C) 9.25      (D) 4.25
12. 2 分 (1659)  
 下列各组元素中, 性质最相似的两种元素是..... ( )  
 (A) Mg 和 Al      (B) Zr 和 Hf      (C) Ag 和 Au      (D) Fe 和 Co
13. 2 分 (1202)  
 电解食盐水, 在阴、阳电极上产生的是..... ( )  
 (A) 金属钠, 氯气      (B) 氢气, 氯气  
 (C) 氢氧化钠, 氯气      (D) 氢氧化钠, 氧气
14. 2 分 (0956)  
 下列元素中各基态原子的第一电离能最大的是..... ( )  
 (A) Be      (B) B      (C) C      (D) N
15. 2 分 (6503)  
 某温度时, 下列反应已达平衡:  $\text{CO(g)} + \text{H}_2\text{O(g)} \rightleftharpoons \text{CO}_2\text{(g)} + \text{H}_2\text{(g)}$   
 $\Delta_f H_m^\ominus = -41.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 为提高 CO 转化率可采用..... ( )  
 (A) 压缩容器体积, 增加总压力      (B) 扩大容器体积, 减少总压力  
 (C) 升高温度      (D) 降低温度

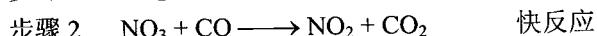
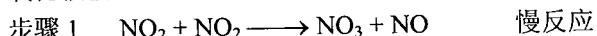
二、填空题 (共 15 题 30 分)

16. 2 分 (1130)

已知 Co 的原子序数为 27,  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$  和  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$  离子的磁矩分别为 0 和 3.88 B.M.。由此可知中心离子的 d 电子在  $t_{2g}$  和  $e_g$  轨道中的分布(电子组态)分别是 \_\_\_\_\_ 和 \_\_\_\_\_。

17. 2 分 (3826)

一氧化碳被二氧化氮氧化反应的推荐机理是:



则(1)此反应的总的方程式为 \_\_\_\_\_;

(2)反应的速率方程式为 \_\_\_\_\_。

18. 2 分 (7464)

$\text{BaCl}_2$ 、 $\text{CuSO}_4$ 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  溶液分别与  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液作用, 其主要产物分别为 \_\_\_\_\_、\_\_\_\_\_、\_\_\_\_\_。

19. 2 分 (3996)

气态时,  $\text{Ti}^{2+}$ 、 $\text{Ti}^{3+}$ 、 $\text{Ti}$  中半径最大的是 \_\_\_\_\_, 电离出第一个电子所需能量最大的是 \_\_\_\_\_。气态时,  $\text{F}^-$ 、 $\text{O}^{2-}$ 、 $\text{Na}^+$  中半径最大的是 \_\_\_\_\_, 电离出第一个电子所需能量最大的是 \_\_\_\_\_。

20. 2 分 (3686)

$\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{HAc}$  两种溶剂, 其中 \_\_\_\_\_ 溶剂对强酸具有较大的拉平效应。

21. 2 分 (1424)

$\text{Na}_2\text{HPO}_4$  的水溶液显 \_\_\_\_\_ 性, 加入  $\text{AgNO}_3$  溶液生成 \_\_\_\_\_ 沉淀(化学式表示), 溶液的 pH 值变 \_\_\_\_\_。

22. 2 分 (1248)

由  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  制备无水  $\text{MgCl}_2$  的方法是 \_\_\_\_\_, 化学方程式是 \_\_\_\_\_。

23. 2 分 (4662)

$\text{MnO}_2$  分别作为氧化剂和还原剂时的反应方程式是:

和

\_\_\_\_\_。

24. 2 分 (0613)

酸碱质子理论规定：凡 \_\_\_\_\_ 称为酸，凡 \_\_\_\_\_ 称为碱。故  $\text{NH}_4^+$  的共轭碱是 \_\_\_\_\_； $\text{NH}_2^-$  的共轭酸是 \_\_\_\_\_。

25. 2 分 (1281)

周期表(主族元素)中具有对角线关系的元素是 \_\_\_\_\_；\_\_\_\_\_；\_\_\_\_\_；\_\_\_\_\_。

26. 2 分 (4444)

在实验室中制取少量  $\text{HBr}$  和  $\text{HI}$ ，可采用下面的方法：

(1) 红磷与  $\text{H}_2\text{O}$  混合，滴加  $\text{Br}_2$ ；(2) 红磷和碘混合，滴加  $\text{H}_2\text{O}$

化学反应方程式分别为 \_\_\_\_\_；\_\_\_\_\_。

27. 2 分 (0779)

电镀时，被镀的物件作为 \_\_\_\_\_ 极；作为金属镀层的金属为 \_\_\_\_\_ 极，并发生 \_\_\_\_\_ 反应；电镀液中必须含有 \_\_\_\_\_。

28. 2 分 (3135)

在  $25^\circ\text{C}$  和  $101 \text{ kPa}$  时， $\text{NO}_2$  和  $\text{N}_2\text{O}_4$  气体混合物的密度为  $3.18 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$ ，则混合气体的平均相对分子质量为 \_\_\_\_\_。

29. 2 分 (1026)

原子轨道线性组合分子轨道的三条原则是：

(1) \_\_\_\_\_，(2) \_\_\_\_\_，(3) \_\_\_\_\_。

30. 2 分 (1013)

用 VSEPR 指出下列分子或离子的空间几何构型：

$\text{AsF}_5$  \_\_\_\_\_， $\text{PO}_4^{3-}$  \_\_\_\_\_，

$\text{PCl}_3$  \_\_\_\_\_， $\text{SF}_6$  \_\_\_\_\_。

### 三、计算题 (共 5 题 45 分)

31. 10 分 (7620)

称取  $0.3500 \text{ g}$  不纯的  $\text{KI}$  试样，在硫酸溶液中加入  $0.1942 \text{ g} \text{ K}_2\text{CrO}_4$  处理，煮沸并除去生成的  $\text{I}_2$ ，然后加过量的  $\text{KI}$ ，使之与剩余的  $\text{Cr(VI)}$  作用，反应析出的  $\text{I}_2$  可与  $10.00 \text{ cm}^3 0.1000 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  完全作用。试计算原试样中  $\text{KI}$  的含量。  
( $\text{KI}$  摩尔质量  $166.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ， $\text{K}_2\text{CrO}_4$  摩尔质量  $194.2 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

32. 10 分 (3569)

已知气相反应  $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$ , 在 45°C 时向 1.00 dm<sup>3</sup> 真空容器中引入 6.00 mmol N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, 当平衡建立后, 压力为 25.9 kPa。

- (1) 计算 45°C 时 N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的解离度  $\alpha$  和平衡常数  $K^\ominus$ ;
- (2) 已知该反应  $\Delta_r H_m^\ominus = 72.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 求该反应的  $\Delta_r S_m^\ominus$ ;
- (3) 计算 100°C 时的  $K^\ominus$  和  $\Delta_r G_m^\ominus$ 。

33. 10 分 (0742)

原电池 Pt | Fe<sup>2+</sup>(1.00 mol · dm<sup>-3</sup>), Fe<sup>3+</sup>(1.00 × 10<sup>-4</sup> mol · dm<sup>-3</sup>) || I<sup>-</sup>(1.0 × 10<sup>-4</sup> mol · dm<sup>-3</sup>) | I<sub>2</sub>, Pt

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

- (1) 求  $\varphi(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$ 、 $\varphi(\text{I}_2/\text{I}^-)$  和电动势  $E$ ;
- (2) 写出电极反应和电池反应;
- (3) 计算  $\Delta_r G_m^\ominus$ 。

34. 10 分 (3611)

向含有 0.20 mol · L<sup>-1</sup> NH<sub>3</sub> 和 0.20 mol · L<sup>-1</sup> NH<sub>4</sub>Cl 的缓冲溶液中加入等体积的 0.020 mol · L<sup>-1</sup> [Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]SO<sub>4</sub> 溶液, 问混合后溶液中能否产生 Cu(OH)<sub>2</sub> 沉淀? (已知  $K_{sp}[\text{Cu}(\text{OH})_2] = 2.2 \times 10^{-20}$ ,  $pK_b(\text{NH}_3) = 4.75$ ,  $K_{sp}([\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}) = 2.1 \times 10^{13}$ .)

35. 5 分 (3595)

一定温度下  $2\text{CO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO}_2 \quad K_C = 5.0 \times 10^3$

计算 1.0 mol CO 和 1.0 mol O<sub>2</sub> 放在 2.0 dm<sup>3</sup> 容器中, 达到平衡 CO 浓度是多少?

(不必解高次方程, 可忽略方程中  $x$  项)

四、问答题 (共 3 题 30 分)

36. 10 分 (1542)

在一种含有配离子 A 的溶液中, 加入稀盐酸, 有刺激性气体 B、黄色沉淀 C 和白色沉淀 J 产生。气体 B 能使 KMnO<sub>4</sub> 溶液褪色。若通氯气于溶液 A 中, 得到白色沉淀 J 和含有 D 的溶液。D 与 BaCl<sub>2</sub> 作用, 有不溶于酸的白色沉淀 E 产生。若在溶液 A 中加入 KI 溶液, 产生黄色沉淀 F, 再加入 NaCN 溶液, 黄色沉淀 F 溶解, 形成无色溶液 G, 向 G 中通入 H<sub>2</sub>S 气体, 得到黑色沉淀 H。根据上述实验结果, 写出各步反应的方程式, 并确定 A、B、C、D、E、F、G、H 及 J 各为何物。

37. 10 分 (1134)

回答下列问题:

- (1) 写出配合物 [CoCl<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]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。

38. 10 分 (7030)

对 N<sub>2</sub>、O<sub>2</sub> 分子回答下列问题：

- (1) 写出它们的分子轨道式；
- (2) 计算它们的键级，说明它们的成键情况和磁性；
- (3) N<sub>2</sub><sup>+</sup>、O<sub>2</sub><sup>+</sup> 分别与 N<sub>2</sub>、O<sub>2</sub> 相比，键强度的变化。

五. 完成并配平下列反应方程式 (共 5 题, 共 15 分)

39. 15 分

- (1) P<sub>4</sub> + NaOH + H<sub>2</sub>O →
- (2) I<sup>-</sup> + Cu<sup>2+</sup> →
- (3) Mn<sup>2+</sup> + BiO<sub>3</sub><sup>-</sup> + H<sup>+</sup> →
- (4) 氯化亚汞与氨水反应 →
- (5) 过二硫酸铵氧化 Cr<sup>3+</sup> 的反应 (Ag<sup>+</sup> 为催化剂, 加热) →