

江苏大学 2009 年硕士研究生入学考试试题

科目代码: 606

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! 请考生自带计算器。

一、选择题 (共 15 题, 30 分)

1. 下列各组化合物中, 都有颜色的一组化合物是..... ()
 (A) SiCl_4 , SnCl_4 , PbO
 (B) CCl_4 , NO_2 , HgI_2
 (C) SiC , B_2H_6 , N_2O_4
 (D) PbO_2 , PbI_2 , SnS
2. 25°C 时 NaCl 在水中的溶解度约为 $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 若在 1 L 水中加入 1 mol NaCl , 则 $\text{NaCl(s)} + \text{H}_2\text{O(l)} \longrightarrow \text{NaCl(aq)}$ 的..... ()
 (A) $\Delta S > 0$, $\Delta G > 0$ (B) $\Delta S > 0$, $\Delta G < 0$
 (C) $\Delta G > 0$, $\Delta S < 0$ (D) $\Delta G < 0$, $\Delta S < 0$
3. 在有足够量 AgCl 固体存在的饱和 AgCl 溶液中, 欲使 AgCl 的溶解度加大, 应加入等体积的..... ()
 (A) $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaCl}$ 溶液 (B) $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ AgNO}_3$ 溶液
 (C) H_2O (D) $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaNO}_3$ 水溶液
4. 下列各组化合物中, 均难溶于水的是..... ()
 (A) BaCrO_4 , LiF (B) Mg(OH)_2 , Ba(OH)_2
 (C) MgSO_4 , BaSO_4 (D) SrCl_2 , CaCl_2
5. 极化能力最强的离子应具有的特性是..... ()
 (A) 离子电荷高、离子半径大 (B) 离子电荷高、离子半径小
 (C) 离子电荷低、离子半径小 (D) 离子电荷低、离子半径大
6. 反应 $\text{H}_2(\text{g}) + \text{Br}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{HBr}(\text{g})$ 的 $K_c = 1.86$ 。若将 3 mol H_2 , 4 mol Br_2 和 5 mol HBr 放在 10 L 烧瓶中, 则..... ()
 (A) 反应将向生成更多的 HBr 方向进行
 (B) 反应向消耗 H_2 的方向进行
 (C) 反应已经达到平衡
 (D) 反应向生成更多 Br_2 的方向进行
7. 同温同浓度的下列水溶液中, 使溶液沸点升高最多的溶质是..... ()
 (A) CuSO_4 (B) K_2SO_4
 (C) $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (D) $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$

8. 正催化剂能增加反应速率是由于..... ()
 (A) 降低了反应的活化能 (B) 增大反应物之间的碰撞频率
 (C) 减小了速率常数值 (D) 增大了平衡常数值
9. 用 Nernst 方程式计算 Br_2/Br^- 电对的电极电势, 下列叙述中正确的是..... ()
 (A) Br_2 的浓度增大, φ 增大 (B) Br^- 的浓度增大, φ 减小
 (C) H^+ 浓度增大, φ 减小 (D) 温度升高对 φ 无影响
10. 对于 H_2O_2 和 N_2H_4 , 下列叙述正确的是..... ()
 (A) 都是二元弱酸 (B) 都是二元弱碱
 (C) 都具有氧化性和还原性 (D) 都可与氧气作用
11. 氢硫酸电离常数 $K_1 = 1 \times 10^{-7}$, $K_2 = 1 \times 10^{-13}$, 在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ H_2S 水溶液中溶液的 pH 值是..... ()
 (A) 10^{-2} (B) 2 (C) 3 (D) 4
12. Ca、Sr、Ba 的草酸盐在水中的溶解度与其铬酸盐比..... ()
 (A) 前者逐渐增加, 后者逐渐降低
 (B) 前者逐渐降低, 后者逐渐增加
 (C) 无一定顺序
 (D) 两者递变顺序相同
13. 核外主量子数 $n=3$ 的原子轨道共有..... ()
 (A) 3 个 (B) 5 个 (C) 7 个 (D) 9 个
14. 已知: $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- = \text{Fe}^{2+} \quad \varphi^\ominus = 0.77 \text{ V}$
 $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cu} \quad \varphi^\ominus = 0.34 \text{ V}$
 $\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Fe} \quad \varphi^\ominus = -0.44 \text{ V}$
 $\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Al} \quad \varphi^\ominus = -1.66 \text{ V}$
 则最强的还原剂是..... ()
 (A) Al^{3+} (B) Fe^{2+} (C) Fe (D) Al
15. $\text{CuCl}_2(\text{s}) + \text{Cu}(\text{s}) = 2\text{CuCl}(\text{s}) \quad \Delta_r H_m^\ominus = 170 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
 $\text{Cu}(\text{s}) + \text{Cl}_2(\text{g}) = \text{CuCl}_2(\text{s}) \quad \Delta_r H_m^\ominus = -206 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
 则 $\text{CuCl}(\text{s})$ 的 $\Delta_f H_m^\ominus$ 应为..... ()
 (A) $36 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (B) $18 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
 (C) $-18 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (D) $-36 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

二、填空题 (11 小题, 共 30 分)

1. 在(强、弱)_____场时, 由于分裂能 Δ 较小, 所以配合物通常取_____自旋构型; 反之, 在(强、弱)_____场时, 由于 Δ 较大, 配合物通常取_____自旋构型。

2. 镧系和锕系分属第_____周期和第_____周期; 同属于_____族元素; 统称_____元素。

3. pH = 9.56 的 NH_4Cl 和 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的混合溶液中 NH_4Cl 和 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的物质的量浓度比是_____。($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的 $\text{p}K_b = 4.74$)

4. 填写下列有工业价值的矿物的化学成分:

(1) 萤石 _____ (2) 生石膏 _____

(3) 重晶石 _____ (4) 天青石 _____

5. 形成氢键必须具备的两个基本条件是:

(1) _____,

(2) _____。

6. 在下表变化方向栏内用箭头指示变化方向:

序号	可逆反应	$\Delta_r H_m^\ominus$	操作	变化方向
(1)	$2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{SO}_3(\text{g})$	<0	加热	()
(2)	$\text{C}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$	>0	冷却	()
(3)	$\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{g}) + \text{HCl}(\text{g})$	>0	加压	()
(4)	$\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$	<0	减压	()

7. 用量子数 n , l 和 m 表示下列轨道:

$2p_z$ n l m

$3d_{z^2}$ _____

8. 指出下列配离子属高自旋的编号是_____, 属低自旋的编号是_____。

(1) FeF_6^{3-} ; (2) CoF_6^{3-} ; (3) $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$; (4) $\text{Mn}(\text{CN})_6^{4-}$;

(5) $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$; (6) $\text{Co}(\text{NO}_2)_6^{3-}$; (7) $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$; (8) $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$

9. $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$ $K_w = 1.0 \times 10^{-14}$

$\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq}) + \text{H}^+(\text{aq})$ $K_a = 1.8 \times 10^{-5}$

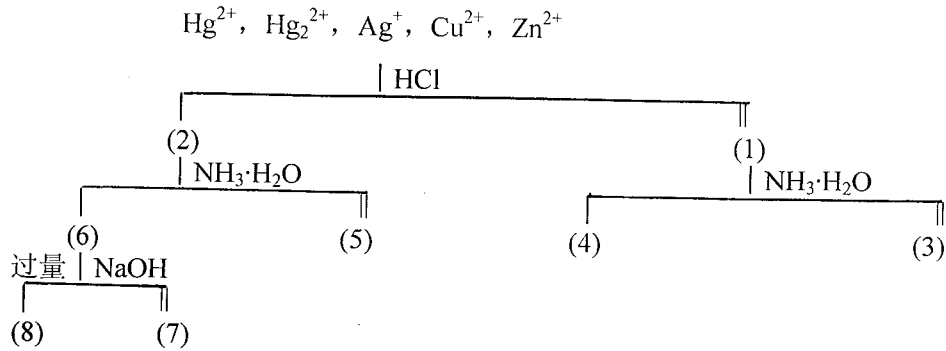
那么 $\text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$ 的平衡常数 $K =$ _____

10. 周期表(主族元素)中具有对角线关系的元素是_____;

_____;

11. OF_2 分子的中心原子是采用_____杂化轨道成键的。该分子的空间构型为_____。

三、在下列空格内填入正确的化学式(双线处为沉淀, 单线处为溶液), 并写出有关反应方程式(10分)

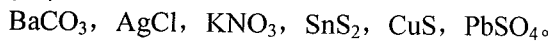


四. 推测结构 (14分)

某化合物 A 是紫色晶体, 化合物 B 是浅绿色晶体。将 A、B 混合溶于稀 H_2SO_4 中得黄棕色溶液 C; 在 C 中加 KOH 溶液得深棕色沉淀 D; 在 D 中加稀 H_2SO_4 , 沉淀部分溶解得黄棕色溶液 E; 在 E 中加过量 NH_4F 溶液得无色溶液 F。在不溶于稀 H_2SO_4 的沉淀中加 KOH、 KClO_3 固体加热得绿色物质 G; 将 G 溶于水通入 Cl_2 , 蒸发结晶又得化合物 A。问 A、B、C、D、E、F、G 各为何物质? 写出各反应的离子方程式。

五. 简答题 (4 题, 共 20 分)

1. 试用6种试剂, 将下列6种固体从混合物中逐一溶解, 每种试剂只能溶解一种物质, 并说明溶解次序。



2. 写出硼酸在水中电离的方程式, 甘油可以增强硼酸的酸性, 用方程式表示甘油使硼酸的酸性增强的反应。

3. 试用晶体场理论解释为何大多数过渡元素的配离子都是有颜色的, 而 Ag^+ 的配离子是无色的?

4. 以 KBr 为主要原料制备 HBrO_4 , 写出有关的步骤, 用化学方程式表示。

六. 计算题 (4 题, 共 46 分)

1 (12分). 某药物分解40%即失效, 由加速试验法测得313K时的速率常数为 $1.6 \times 10^{-4} \text{ h}^{-1}$, 323K时的速率常数为 $4.8 \times 10^{-4} \text{ h}^{-1}$, 试求298K时此药物分解的速率常数和有效期 (精确到月, 每月按30天计算)。

2. 计算下列溶液的pH值 (10分)

① $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl溶液与 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 等体积混合

② $0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH溶液与 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ H_3PO_4 溶液等体积混合

[已知 $K_b(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 1.78 \times 10^{-5}$, $K_{a1}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 7.52 \times 10^{-2}$, $K_{a2}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 6.23 \times 10^{-8}$, $K_{a3}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 2.20 \times 10^{-13}$]

3. (12分) 在 10 ml 、 $1.5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的硫酸锰溶液中, 加入 5.0 ml 、 $0.15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氨水溶液, 能否生成氢氧化锰沉淀? 若在原硫酸锰溶液中, 先加入 0.495 g 硫酸铵固体 (忽略体积变化), 然后再加入上述氨水 5.0 ml , 能否生成氢氧化锰沉淀?

已知 $K_b(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 1.78 \times 10^{-5}$, $K_{sp}(\text{Mn}(\text{OH})_2) = 1.9 \times 10^{-13}$

4. (12分) 298K时, 在 Ag^+/Ag 电极中加入过量 I^- , 设达到平衡时 $[\text{I}^-] = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 而另一个电极 Cu^{2+}/Cu , $[\text{Cu}^{2+}] = 0.010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 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。

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