

辽宁大学 2008 年 攻读硕士学位研究生入学考试试题

招生专业: 无机、有机、分析、物化、高分子

考试科目: 无机化学

试题种类: A 卷 考试时间: 1 月 20 日 上午

(请将答案写在答题纸上, 写在试题上无效)

一、选择题 (在下列各题中, 选出一个符合题意的答案, 将其代号写在答题纸上, 并标明题号)

(本大题共 15 小题, 每小题 2 分, 共 30 分)

1. 在氨水中, 溶入氯化铵后, 则 ()
 A. 氨水的解离(电离)常数减小 B. 氨水的解离常数增大
☒ C. 氨水的解离度减小 D. 氨水的解离度增大
2. 下列分子或离子中, 偶极矩为零的是 ()
☒ A. PCl_3 B. CO_2 C. SO_2 D. NO_2
3. 某电子在原子核外的运动状态是主量子 3, 角量子数 2, 则其原子轨道是 ()
☒ A. 3p B. 3s C. 3d D. 2p
4. 反应 $\text{CaO(s)} + \text{H}_2\text{O(l)} \rightarrow \text{Ca(OH)}_2\text{(s)}$ 为一放热反应, 并且此反应的 $\Delta S < 0$, 由此可判断该反应 ()
 A. 任何温度下均可自发地进行 B. 任何温度下都不能自发进行
 C. 高温下可自发进行 ☒ D. 低温下可自发进行
5. 化合物 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Br}$ 的名称是 ()
☒ A. 溴化二氯·四氨钴酸盐 (II) B. 溴化二氯·四氨钴酸盐 (III)
☒ C. 溴化二氯·四氨合钴 (II) D. 溴化二氯·四氨合钴 (III)
6. 镧系收缩的后果之一, 是使下列哪些元素的性质相似 ()
 A. Sc 和 La B. Nb 和 Ta C. Fe、Co 和 Ni ☒ D. Cr 和 Mo
7. 欲使 CaCO_3 在水溶液中溶解度增大, 可以采用的方法是 ()
 A. 加入 $1.0\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3} \text{Na}_2\text{CO}_3$ B. 加入 $2.0\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3} \text{NaOH}$
☒ C. 加入 $0.10\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3} \text{CaCl}_2$ D. 降低溶液的 pH 值
8. 在下列离子的基态电子构型中, 未成对电子数为 5 的离子是 ()
 A. Cr^{3+} B. Fe^{3+} C. Ni^{2+} ☒ D. Mn^{3+}
9. 下列含氧酸中属于一元酸的是 ()
 A. H_3AsO_3 B. H_3BO_3 C. H_3PO_3 ☒ D. H_3CO_3

10. 下列电极反应中, 有关离子浓度减小时, 电极电势增大的是()
 A. $\text{Sn}^{4+} + 2\text{e}^- = \text{Sn}^{2+}$ ☒ B. $\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{Cl}^-$
 C. $\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Fe}$ D. $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2$
11. 一个离子使另一个离子变形能力增大的特性是()
 A. 电荷高, 半径大 ☒ B. 电荷高, 半径小
 C. 电荷低, 半径大 D. 电荷低, 半径小
12. 在 21.8°C 时, 反应 $\text{NH}_4\text{HS}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{g}) + \text{H}_2\text{S}(\text{g})$ 的标准平衡常数 $K^\ominus = 0.070$, 平衡时混合气体的总压是()
 A. 7.0 kPa ☒ B. 26 kPa C. 53 kPa D. 0.26 kPa
13. 在酸性介质中, 欲使 Mn^{2+} 氧化为 MnO_4^- , 采用的氧化剂应为()
 A. H_2O_2 B. 王水 ☒ C. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$ D. NaBiO_3
14. 用价层电子对互斥理论判断, 下列分子或离子中, 空间构型为平面正方形的是()
☒ A. CCl_4 B. SiF_4 C. NH_4^+ D. ICl_4^-
15. 关于原子轨道的描述, 下列各点中正确的是()
 A. 原子轨道是电子的运动轨迹
☒ B. 某一原子轨道是电子的一种空间运动状态, 即波函数
 C. 原子轨道表示电子在空间各点出现的几率
 D. 原子轨道表示电子在空间各点出现的几率密度

二、填空题(根据题意, 在下列各题的横线处填上正确的文字、符号或数值, 写在答题纸上, 标明题号)

(本大题共 10 小题, 每空 1 分, 共 24 分)

1. 冬天公路上撒盐可使冰融化, 此时的 ΔG 值符号为 < 0 , ΔS 值的符号为 > 0 。
2. 已知某元素的四个价电子的四个量子数分别为 $(4, 0, 0, +1/2)$, $(4, 0, 0, -1/2)$, $(3, 2, 0, +1/2)$, $(3, 2, 1, +1/2)$, 则该元素原子的价电子排布为 $4s$, 此元素是 Ca 。
3. 熔融的硼砂与 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 反应生成 红色 色的 硼钴玻璃, 这类反应称为 硼钴玻璃。
4. 已知: $K^\ominus(\text{HNO}_2) = 7.2 \times 10^{-4}$, 当 HNO_2 溶液的解离度为 20% 时, 其浓度为 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $c(\text{H}^+) =$ $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。
5. 根据杂化轨道理论, PCl_3 分子中 P 采取 sp^3 杂化, 分子的空间构型为 四面体。
6. 根据 $E^\ominus(\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4) > E^\ominus(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) > E^\ominus(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+})$, 可以判断在组成电对的六种物质中, 氧化性最强的是 PbO_2 , 还原性最强的是 Sn^{2+} 。
7. 碱金属元素在空气中燃烧, Li 的主要产物是 Li_2O , Na 的主要产物是 Na_2O , K 的主要产物是 K_2O 。

8. 某温度下反应 $2\text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{NO}_2(\text{g})$ 的速度常数 $k = 8.8 \times 10^{-2} \text{dm}^6 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$, 已知反应对 O_2 来说是一级反应, 则对 NO 为_____级, 速率方程为_____ ; 当反应物浓度都是 $0.05 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 时, 反应的速率是_____。
9. 向 Hg^{2+} 离子溶液中加入氨水生成白色沉淀_____, 加入稀的 NaOH 溶液生成黄色沉淀_____, 加入适量 KI 溶液生成桔红色沉淀_____, KI 溶液过量时, 生成无色溶液_____。(填化学式)
10. 决定原子等价轨道数目的量子数是_____。

三、完成并配平下列反应方程式(写在答题纸上, 标明题号)

(本大题共 8 小题, 每小题 2 分, 共 16 分)

- PbO_2 在酸性条件下氧化 Mn^{2+}
- 将氮化镁投入水中
- 金属铜溶于氰化钠的水溶液
- 三硫化二砷溶于硫化钠
- 将少量 SnCl_2 溶液滴入 HgCl_2 溶液
- 向硫代硫酸钠溶液中滴加少量硝酸银溶液
- 几滴水滴加在 Na_2O_2 固体上
- 将氯化铵和亚硝酸钠溶液混合后加热

四、简答题(写在答题纸上, 标明题号, 可以用方程式来回答)

(本大题共 5 小题, 共 28 分)

1. (本小题 6 分)

某元素在 Kr 之前, 当它的原子失去 3 个电子后, 其角量子数为 2 的轨道上的电子恰好是半充满, 试推断该元素的名称, 元素符号, 价电子排布, 在周期表中的位置, 说明推断过程。

2. (本小题 6 分)

写出 NO 、 NO^+ 、 NO^- 的分子轨道电子排布式, 计算其键级, 比较其稳定性并说明其磁性。

3. (本小题 4 分)

解释以下实验现象: 向 FeCl_3 溶液加入 KSCN 溶液, 溶液立即变红, 加入适量 SnCl_2 后溶液变成无色。

4. (本小题 6 分)

根据下列化合物的磁矩, 画出中心金属离子的 d 电子排布; 指出其属于内轨型的配合物还是属于外轨型的配合物, 并说明原因。 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} \mu = 1.73 \text{B.M}$

5. (本小题 6 分)

试用离子极化理论解释 AgF 易溶于水, 而 AgCl 、 AgBr 、 AgI 难溶于水, 且溶解度依次减小。

五、推断题(本题共 12 分)

有一种可溶性的白色晶体 A (钠盐), 加入无色油状液体 B 的浓溶液后, 可得一种紫黑色固体 C, C 在水中溶解度较小, 但可溶于 A 溶液成棕黄色溶液 D, D 中加入另一种无色钠盐溶液 E, 则变成无色透明溶液。如在溶液 E 中加入盐酸, 则出现乳白色混浊, 并有刺激性气体 F 逸出。根据上述实验现象:

(1) 指出 A, B, C, D, E, F 各为何物质?

(2) 写出并配平反应式: $A + B \longrightarrow$

$A + C \longrightarrow$

$E + HCl \longrightarrow$

六、计算题(本大题共 4 小题, 共 40 分)

1. (12 分)

某学生为测定 CuS 的溶度积常数, 设计如下原电池: 正极为铜片, 在 $0.1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{Cu}^{2+}$ 的溶液中, 再通入 H_2S 气体使之达到饱和; 负极为标准锌电极, 测得电池电动势为 0.670V。

已知 $E^\ominus_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0.342\text{V}$, $E^\ominus_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0.763\text{V}$, H_2S 的 $K^\ominus_{\text{a}1} = 1.1 \times 10^{-7}$, $K^\ominus_{\text{a}2} = 1.3 \times 10^{-13}$ 。试求 CuS 的溶度积常数。

2. (12 分)

已知 $\Delta_f H^\ominus_m(\text{H}_2\text{O}_2, \text{aq}) = -191.17\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta_f H^\ominus_m(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = -285.83\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $E^\ominus(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2) = 0.695\text{V}$, $E^\ominus(\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1.763\text{V}$ 。试计算 25°C 时反应 $2\text{H}_2\text{O}_2(\text{l}) = 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{O}_2(\text{g})$ 的 $\Delta_r H^\ominus_m$, $\Delta_r G^\ominus_m$, $\Delta_r S^\ominus_m$ 和标准平衡常数 K^\ominus 。

3. (8 分)

$150\text{cm}^3 0.1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{HAc}$ 溶液和 $50\text{cm}^3 0.1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{NaOH}$ 溶液混合, 若已知 HAc 的 $\text{p}K^\ominus_{\text{a}} = 4.74$, 试求混合溶液的 $[\text{H}^+]$ 。

4. (8 分)

在含有 CrO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 离子浓度皆为 $0.10\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 的溶液中逐滴加入 Ag^+ 离子, 能否使其完全分离? 已知 $K^\ominus_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 9.0 \times 10^{-12}$, $K^\ominus_{\text{sp}}(\text{Ag}_3\text{PO}_4) = 1.6 \times 10^{-21}$ 。