

大连理工大学二〇〇四年硕士生入学考试

《无机化学》 试题

共 6 页

注: 答题必须注明题号答在答题纸上, 否则试卷作废!

一、是非题 (判断下列叙述是否正确, 正确的在括号中画√, 错误的画)

(本大题分 10 小题, 每小题 1.5 分, 共 15 分)

1、将缓冲溶液无限稀释时, 其 pH 值基本不变。..... ()

2、NaHS 水溶液显酸性。..... ()

3、已知 $\text{Co}^{3+} + e^- \rightleftharpoons \text{Co}^{2+} \quad E^\ominus = 1.84 \text{ V}$

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} + e^- \rightleftharpoons [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+} \quad E^\ominus = 0.10 \text{ V}$

则 $K_f^\ominus([\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}) < K_f^\ominus([\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+})$ 。..... ()

4、常温下 H_2 的化学性质不很活泼, 其原因之一是 H-H 键键能较大。..... ()

5、凡是配位数为 4 的分子, 其中心原子均采用 sp^3 杂化轨道成键。..... ()

6、在 298K 和 101 kPa 下, 0.638 g 的某气体体积为 223 mL, 则它的相对分子质量为 70.2。..... ()

7、 Sb_2S_5 、 Sb_2S_3 都是橙红色的能稳定存在的硫化物。..... ()

8、 Fe^{3+} 与 F^- 、 SCN^- 、 CN^- 分别形成配离子的稳定性高低次序为 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} > [\text{Fe}(\text{NCS})_6]^{3-} > [\text{FeF}_6]^{3-}$ 。..... ()

9、在 KI 水溶液中加入 NaNO_3 , 再加 CCl_4 萃取, CCl_4 层显紫红色。..... ()

10、三氧化硫和硝酸根分子中均含有 π_4^6 键。..... ()

二、选择题 (在下列各题中, 选择出符合题意的答案, 将其代号填入括号内)

(本大题分 20 小题, 每小题 2 分, 共 40 分)

1、下列元素属于准金属 (半金属) 的是..... ()。

(A) C; (B) S; (C) As; (D) Pb。

2、已知 $K_{sp}^\ominus(\text{AgCl}) = 1.8 \times 10^{-10}$, $K_f^\ominus([\text{Ag}(\text{CN})_2]^-) = 1.3 \times 10^{21}$ 。将 $0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ AgNO}_3$ 溶液与等体积的 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaCl}$ (含 KCN) 溶液混合, 为使 AgCl 沉淀不生成, 平衡时 $c(\text{CN}^-) =$ ()。

(A) $2.1 \times 10^{-14} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; (B) $1.5 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;

(C) $4.3 \times 10^{-14} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; (D) $2.9 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

3、已知在 1123 K 时, 反应 $\text{C}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{CO}(\text{g}) \quad K_1^\ominus = 1.3 \times 10^{14}$
 $\text{CO}(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{COCl}_2(\text{g}) \quad K_2^\ominus = 6.0 \times 10^{-3}$

则反应 $2\text{COCl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{C}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{Cl}_2(\text{g})$ 的 $K^\ominus =$ ()。

(A) 4.8×10^9 ; (B) 2.1×10^{-10} ; (C) 3.6×10^{-5} ; (D) 1.3×10^{-12} 。

4、已知 $K_{sp}^{\ominus}(\text{BaSO}_4) = 1.1 \times 10^{-10}$, $K_{sp}^{\ominus}(\text{AgCl}) = 1.8 \times 10^{-10}$, 等体积的 $0.002 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Ag_2SO_4 与 $2.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ BaCl_2 溶液混合, 会出现..... ()。

- (A) 仅有 BaSO_4 沉淀; (B) 仅有 AgCl 沉淀;
(C) AgCl 与 BaSO_4 共沉淀; (D) 无沉淀。

5、已知: $K_{\text{a}}^{\ominus}(\text{HAc}) = 1.75 \times 10^{-5}$, $K_{\text{a}}^{\ominus}(\text{HCN}) = 6.2 \times 10^{-10}$, $K_{\text{a}}^{\ominus}(\text{HF}) = 6.6 \times 10^{-4}$, $K_{\text{b}}^{\ominus}(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 1.8 \times 10^{-5}$ 。下列溶液的浓度均为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 其溶液 pH 值按由大到小的顺序排列正确的是..... ()。

- (A) $\text{NaAc} > \text{NaCN} > \text{NaF} > \text{NaCl} > \text{NH}_4\text{Cl}$; (B) $\text{NaF} > \text{NaAc} > \text{NaCN} > \text{NaCl} > \text{NH}_4\text{Cl}$;
(C) $\text{NaCN} > \text{NaAc} > \text{NaF} > \text{NaCl} > \text{NH}_4\text{Cl}$; (D) $\text{NH}_4\text{Cl} > \text{NaCl} > \text{NaF} > \text{NaAc} > \text{NaCN}$ 。

6、下列叙述中错误的是..... ()。

- (A) 配合物必定是含有配离子的化合物;
(B) 配位键由配体提供孤对电子, 形成体接受孤对电子而形成;
(C) 配合物的内界常比外界更不易解离;
(D) 配位键与共价键没有本质区别。

7、 O_2 的分子轨道排布式正确的是..... ()。

- (A) $KK(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\sigma_{2p})^2(\pi_{2p})^4(\pi_{2p}^*)^2$;
(B) $KK(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\pi_{2p})^4(\sigma_{2p})^2(\pi_{2p}^*)^2$;
(C) $KK(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\sigma_{2p})^2(\pi_{2p})^4(\sigma_{2p}^*)^2$;
(D) $KK(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\pi_{2p})^4(\sigma_{2p})^2(\sigma_{2p}^*)^2$ 。

8、下列两组物质:

① MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO

② KF 、 KCl 、 KBr 、 KI

每组中熔点最高的分别是..... ()。

- (A) BaO 和 KI ; (B) CaO 和 KCl ; (C) SrO 和 KBr ; (D) MgO 和 KF 。

9、 AB_m 型分子中, $m=6$, 中心原子采取 sp^3d^2 杂化方式, 则分子的空间几何构型是..... ()。

- (A) 平面正方形; (B) 四方锥;
(C) T 形; (D) 八面体。

10、用容量法定量测定碘, 常使用的标准溶液是..... ()。

- (A) Na_2S ; (B) Na_2SO_3 ; (C) Na_2SO_4 ; (D) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 。

11、在碱性溶液中, 下列各组离子或分子不能共存的是..... ()。

- (A) Sn^{2+} , Bi^{3+} ; (B) ClO_3^- , Cl^- ; (C) NO_2^- , I^- ; (D) $[\text{Pb}(\text{OH})_3]^-$, AsO_3^{3-} 。

12、金属镍可与 CO 形成 $\text{Ni}(\text{CO})_4$: $\text{Ni}(\text{s}) + 4\text{CO}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{CO})_4(\text{l})$, 利用这一反应可进行镍的提纯。即在较低温度下生成 $\text{Ni}(\text{CO})_4$, 然后在较高温度下使 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 分解生成纯镍。则 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 的合成反应的..... ()。

- (A) $\Delta_r H_m > 0$, $\Delta_r S_m < 0$; (B) $\Delta_r H_m > 0$, $\Delta_r S_m > 0$;
(C) $\Delta_r H_m < 0$, $\Delta_r S_m < 0$; (D) $\Delta_r H_m < 0$, $\Delta_r S_m > 0$ 。

13、配合物 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 和 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 的分裂能相对大小应是..... ()。

- (A) $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 的较大; (B) $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 的较大;
(C) 二者几乎相等; (D) 无法比较。

14、下列原子轨道中的电子, 在 xy 平面上的几率密度为零的是..... ()。

- (A) $3p_z$; (B) $3d_{z^2}$; (C) $3s$; (D) $3p_x$ 。

15、在一恒压容器中, 300 K、100.0 kPa 时, 反应 $\text{A}(\text{g}) + 2\text{B}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{AB}_2(\text{g})$, 反应前 $V_A:V_B = 1:2$, 达到平衡时有 70% 发生反应, 则该反应的 $K^\ominus =$ ()。

- (A) 17; (B) 175; (C) 7.0; (D) 6.5。

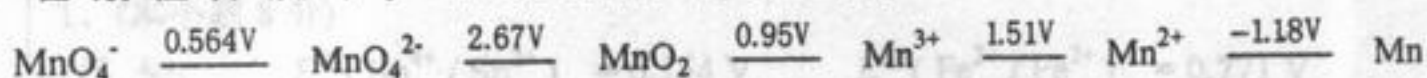
16、当温度一定, 反应 $2\text{A}(\text{g}) + 3\text{B}(\text{g}) \rightleftharpoons 5\text{C}(\text{g})$ 在进行过程中, 下列各物理量不会发生变化的是..... ()。

- (A) $\Delta_r G_m^\ominus$; (B) $\Delta_r G_m$; (C) 反应速率; (D) 转化率。

17、将足量石灰石放入真空容器中, 加热至某温度, 反应 $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$ 建立平衡, CO_2 的平衡压力为 50.0 kPa。在相同条件下, 下述情况不能建立平衡的是..... ()。

- (A) 密闭容器中, 有足量的 $\text{CaO}(\text{s})$, $\text{CO}_2(\text{g})$, 且 $p(\text{CO}_2) = 100.0 \text{ kPa}$;
(B) 密闭容器中, 有足量的 $\text{CaO}(\text{s})$, $\text{CO}_2(\text{g})$, 且 $p(\text{CO}_2) = 10.0 \text{ kPa}$;
(C) 密闭容器中, 有足量的 $\text{CaO}(\text{s})$, $\text{CaCO}_3(\text{s})$;
(D) 密闭容器中, 有足量的 $\text{CaCO}_3(\text{s})$, $\text{CO}_2(\text{g})$, 且 $p(\text{CO}_2) = 10.0 \text{ kPa}$ 。

18、在酸性介质中, 锰元素的电势图为:



由此判断下列叙述中正确的是..... ()。

- (A) MnO_4^{2-} 在酸性溶液中能稳定存在;
(B) MnO_4^- 和 Mn 不发生歧化反应, 在 $c(\text{H}^+) = 1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的水溶液中都能稳定存在;
(C) Mn^{3+} 水溶液中不能稳定存在;
(D) 溶液 pH 值对 $E(\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+})$ 的影响比对 $E(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+})$ 的影响要大。

19、一基态原子的第五电子层只有 2 个电子, 则该原子的第四电子层电子数可能为..... ()。

- (A) 8; (B) 18; (C) 8~18; (D) 18~32。

20、下列六组量子数均可表示一个 $2p$ 电子:

(1) $2, 1, 0, +\frac{1}{2}$; (2) $2, 1, 0, -\frac{1}{2}$;

(3) $2, 1, 1, +\frac{1}{2}$; (4) $2, 1, 1, -\frac{1}{2}$;

(5) $2, 1, -1, +\frac{1}{2}$; (6) $2, 1, -1, -\frac{1}{2}$ 。

氮原子中的各 p 电子, 其量子数组合是..... ()。

- (A) (1)、(2)、(3); (B) (1)、(3)、(5); 或 (2)、(4)、(6);
(C) (4)、(5)、(6); (D) (2)、(4)、(5)。

三、填充题 (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)

(本大题分 11 小题, 每小题 3 分, 共 33 分)

1、铁磁性单质有_____和_____。铁磁性与顺磁性差别在于: 铁磁性物质在外加磁场移去后, 仍保持_____。

2、有一元反应: $aA(g) + bB(g) \rightarrow C(g)$ $\Delta_r H_m < 0$, 若 A 的浓度增加一倍, 则反应速率增加到原来的四倍, 而 B 的浓度增加一倍, 则反应速率增加到原来的二倍, 则 $a = \underline{\hspace{1cm}}$, $b = \underline{\hspace{1cm}}$, 该反应的速率方程式为_____。反应的总级数为_____。

3、将 CO 和 $H_2O(g)$ 混合于一容器中, 两者的物质的量相等。T 一定, 反应 $CO(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons H_2(g) + CO_2(g)$ 平衡时, CO 的转化率为 α , 则标准平衡常数 $K^\ominus = \underline{\hspace{1cm}}$ 。平衡时, 系统的总压力与开始时的总压力相比, 将_____; 压缩系统的容积, 平衡将_____; 若加入惰性气体, 并保持系统总压不变, 平衡将_____。

4、已知 $K_{a1}^\ominus(H_2C_2O_4) = 5.4 \times 10^{-2}$, $K_{a2}^\ominus(H_2C_2O_4) = 5.4 \times 10^{-5}$ 。则 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $K_2C_2O_4$ 溶液的 $c(OH^-) = \underline{\hspace{1cm}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH} = \underline{\hspace{1cm}}$ 。

5、已知 $K_{sp}^\ominus(BaF_2) = 1.0 \times 10^{-6}$, $K_{sp}^\ominus(BaSO_4) = 1.1 \times 10^{-10}$ 。在含有 BaF_2 固体和 $BaSO_4$ 固体的溶液中, $c(SO_4^{2-}) = 2.1 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则溶液中的 $c(Ba^{2+}) = \underline{\hspace{1cm}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(F^-) = \underline{\hspace{1cm}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

6、已知 $K_{sp}^\ominus(PbI_2) = 7.1 \times 10^{-9}$, $K_{sp}^\ominus(PbCrO_4) = 2.8 \times 10^{-13}$ 。在含有 PbI_2 固体的溶液中加入 K_2CrO_4 溶液, 使其转化为 $PbCrO_4$ 沉淀, 该反应的离子方程式为_____; 其标准平衡常数为_____。

7、配合物 $K_3[Al(C_2O_4)_3]$ 的配位体是_____, 配位原子是_____, 配位数是_____, 命名为_____。

8、按照价键理论, 共价键的饱和性是指原子中一个未成对电子, 只能和另一个原子的_____个自旋相反的成单电子配对成键, 同时, 一个原子具有几个未成对电子, 便可形成_____个共价键。

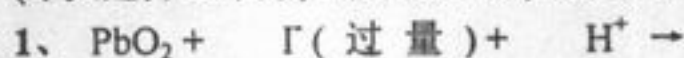
9、碱金属碳酸盐溶解度由小到大的次序为_____；碱土金属碳酸盐分解温度由低到高的次序为_____。

10、已知 $E^\ominus(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1.36 \text{ V}$, $E^\ominus(\text{BrO}_3^-/\text{Br}^-) = 1.52 \text{ V}$, $E^\ominus(\text{I}_2/\text{I}^-) = 0.54 \text{ V}$, $E^\ominus(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = 0.154 \text{ V}$, 则在 Cl_2 、 Cl^- 、 BrO_3^- 、 Br^- 、 I_2 、 I^- 、 Sn^{4+} 、 Sn^{2+} 各物种中最强的氧化剂是_____, 最强的还原剂是_____, 以 I^- 作还原剂, 能被其还原的物种分别是_____和_____。

11、已知 $K_f^\ominus([\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}) > K_f^\ominus([\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+})$ 。则反应：
 $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + 4 \text{OH}^- \rightleftharpoons [\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-} + 4 \text{NH}_3$ 的标准平衡常数 K^\ominus 与这两种配离子的 K_f^\ominus 之间的关系式为 $K^\ominus = \underline{\hspace{2cm}}$, 在标准状态下, 反应将向_____进行。

四、配平题 (完成并配平下列各反应方程式)

(本大题分 5 小题, 每小题 3 分, 共 15 分)



5、在酸性介质中少量 $\text{KI}(\text{aq})$ 与 $\text{KBrO}_3(\text{aq})$ 反应。

五、根据题目要求, 解答下列各题

(本大题共 3 小题, 总计 21 分)

1、(本小题 8 分)

已知: $E^\ominus(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = 0.154 \text{ V}$ $E^\ominus(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.771 \text{ V}$
 $E^\ominus(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0.44 \text{ V}$ $E^\ominus(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1.23 \text{ V}$ 。

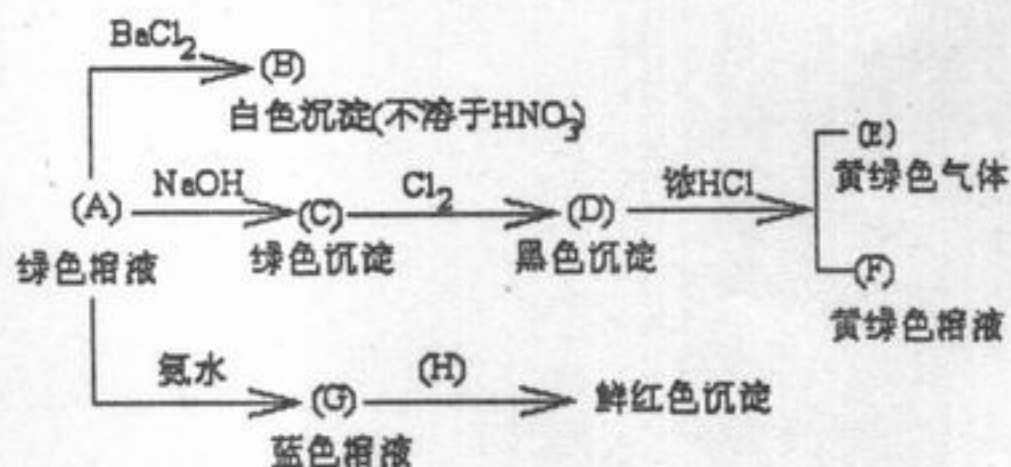
解释下列现象, 并写出有关离子反应方程式:

(1) SnCl_2 溶液长时间放置后, 可失去还原性;

(2) 淡绿色 FeSO_4 溶液存放后会变色。

2、(本小题 8 分)

根据下列实验步骤及现象确定各字母所代表的物质:



3、(本小题 5 分)

下列五种溶液分别与 AgNO_3 溶液混合, 写出反应的主要产物和现象。

(A) Na_2HPO_4 ; (B) 过量氨水; (C) BiCl_3 ; (D) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (过量); (E) H_2S 。

六、计算题

(本大题共 2 小题, 总计 26 分)

1、(本小题 15 分)

已知: $K_{\text{sp}}^\ominus(\text{CuS}) = 6.3 \times 10^{-36}$, $E^\ominus(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0.337 \text{ V}$, $E^\ominus(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0.126 \text{ V}$ 。在标准态下反应 $\text{Cu} + \text{Pb}^{2+} \rightleftharpoons \text{Pb} + \text{Cu}^{2+}$ 不能发生, 但若将铜片放在 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Na_2S 溶液中, 铅片插入 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 溶液中, 并组成下面的原电池:

(-) $\text{Cu} | \text{CuS}(\text{s}) | \text{Na}_2\text{S} (c(\text{S}^{2-}) = 1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}) || \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 (c(\text{Pb}^{2+}) = 1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}) | \text{Pb}(+)$

在这种条件下, 原电池的放电能正常进行。试通过计算简要说明之。并计算放电终止时, 原电池中 $c(\text{Cu}^{2+})/c(\text{Pb}^{2+})$ 为多少?

2、(本小题 11 分)

已知 $K_{\text{b}}^\ominus(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 1.8 \times 10^{-5}$ 。向 $0.10 \text{ L } 0.0100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氨水溶液通入 HCl 气体(假设通入 $\text{HCl}(\text{g})$ 后, 溶液体积不发生变化)。试计算下列各种情况下溶液的 pH 值。(1) 通入 HCl 气体前; (2) 溶解了 $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol HCl}$ 后; (3) 溶解了 $1.00 \times 10^{-2} \text{ mol HCl}$ 后。