

# 大连理工大学二〇〇五年硕士生入学考试

## 《无机化学》试题

共 5 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  $\checkmark$ , 错误的画  $\times$ ) (本大题分 10 小题, 每小题 1.5 分, 共 15 分)

- 1、在  $\text{H}_3\text{PO}_4$  溶液中  $c(\text{H}^+) \neq 3c(\text{PO}_4^{3-})$ 。 ( )
- 2、在分步沉淀中, 当第一种被沉淀的离子浓度  $c \leq 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 而第二种离子还没有生成沉淀时, 可认为两种离子能被分离开。 ( )
- 3、因为  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  发生水解, 所以  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  水溶液显碱性。 ( )
- 4、 $\text{B}_2\text{H}_6$  为平面形分子, 其中 B 采用  $\text{sp}^2$  杂化轨道成键。 ( )
- 5、 $\text{Ag}(\text{I})$  的氧化性由于生成难溶盐而减弱。 ( )
- 6、凡是配位数为 4 的分子, 其中心原子均采用  $\text{sp}^3$  杂化轨道成键。 ( )
- 7、 $\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}$ ,  $E^\ominus = 0.799\text{V}$ , 则  $2\text{Ag}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Ag}$ ,  $E^\ominus = 1.598\text{V}$ 。 ( )
- 8、中心离子电子构型为  $d^1 \sim d^9$  的配离子大多具有颜色。 ( )
- 9、 $\text{MnS}(\text{s}) + 2\text{HAc} \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 2\text{Ac}^- + \text{H}_2\text{S}$  反应的标准平衡常数  $K^\ominus = K_{\text{sp}}^\ominus(\text{MnS}) \cdot [K_{\text{a}}^\ominus(\text{HAc})]^2 / [K_{\text{a1}}^\ominus(\text{H}_2\text{S}) \cdot K_{\text{a2}}^\ominus(\text{H}_2\text{S})]$ 。 ( )
- 10、金在酸性溶液中的电势图为  $\text{Au}^{3+} \xrightarrow{1.29\text{V}} \text{Au}^{2+} \xrightarrow{1.53\text{V}} \text{Au}^+ \xrightarrow{1.68\text{V}} \text{Au}$ ; 从电势图可知在酸性溶液中只有 Au 能稳定存在。 ( )

二、选择题 (在下列各题中, 选择一个符合题意的答案, 将其代号填入括号内)

(本大题分 18 小题, 每小题 2 分, 共 36 分)

- 1、已知反应:  $\text{C}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$  的  $\Delta_r H_m^\ominus = 131.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 为增大水煤气的产率, 采取的措施是 ( )。  
(A) 增大压力; (B) 升高温度; (C) 加催化剂; (D) 降低温度。
- 2、在  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  溶液中加入某种电解质固体时, pH 有所减少, 则此种电解质在溶液中主要产生了 ( )。  
(A) 同离子效应; (B) 盐效应;  
(C) 缓冲作用; (D) 同等程度的同离子效应和盐效应。
- 3、分子晶体通常是 ( )。  
(A) 良好的导体; (B) 相当硬的物质;  
(C) 脆性物体; (D) 易挥发或熔点不高的物质。
- 4、下列性质中, 不能说明  $\text{HNO}_3$  和  $\text{H}_3\text{PO}_4$  之间差别的是 ( )。  
(A) 酸强度; (B) 沸点; (C) 成酸元素的氧化值; (D) 氧化性。

- 5、下列各种氯化物的水溶液导电性最差的是 ..... ( )。
- (A)  $\text{CuCl}_2$ ; (B)  $\text{ZnCl}_2$ ; (C)  $\text{CdCl}_2$ ; (D)  $\text{HgCl}_2$ 。
- 6、下列各对分子间存在的相互作用力类型最多的是.. ( )。
- (A)  $\text{Br}_2$  和  $\text{CCl}_4$ ; (B)  $\text{He}$  和  $\text{HF}$ ; (C)  $\text{NH}_3$  和  $\text{H}_2\text{O}$ ; (D)  $\text{HCl}$  和  $\text{CO}_2$ 。
- 7、下列四种电子构型的原子, 其中电离能最低的是... ( )。
- (A)  $ns^2 np^3$ ; (B)  $ns^2 np^4$ ; (C)  $ns^2 np^5$ ; (D)  $ns^2 np^6$ 。
- 8、 $0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_3\text{BO}_3$  溶液的  $\text{pH} = 5.12$ , 则其  $K_a^\ominus$  为..... ( )。
- (A)  $7.59 \times 10^{-6}$ ; (B)  $5.80 \times 10^{-11}$ ; (C)  $5.76 \times 10^{-10}$ ; (D)  $7.59 \times 10^{-5}$ 。
- 9、在配合物  $[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}$  中, 形成体的配位数和氧化值分别为 ..... ( )。
- (A) 3, +1; (B) 3, +3; (C) 6, +1; (D) 6, +3。
- 10、在其原子具有下列价层电子构型的各元素中, 电负性最大的是..... ( )。
- (A)  $ns^2$ ; (B)  $ns^2 np^3$ ; (C)  $(n-1)d^3 ns^2$ ; (D)  $ns^2 np^5$ 。
- 11、下列各物质中, 分子间取向力作用最强的是..... ( )。
- (A)  $\text{NH}_3$ ; (B)  $\text{CO}$ ; (C)  $\text{CO}_2$ ; (D)  $\text{SO}_3$ 。
- 12、在含有  $\text{Ag}^+$ 、 $\text{Hg}_2^{2+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Sr}^{2+}$  的溶液中加入稀盐酸, 能被沉淀的离子是..... ( )。
- (A)  $\text{Al}^{3+}$  和  $\text{Cd}^{2+}$ ; (B)  $\text{Ag}^+$ 、 $\text{Cd}^{2+}$  和  $\text{Sr}^{2+}$ ; (C)  $\text{Al}^{3+}$  和  $\text{Sr}^{2+}$ ; (D)  $\text{Ag}^+$  和  $\text{Hg}_2^{2+}$ 。
- 13、A 元素最高正价和负价绝对值之差为 6, B 元素和 A 元素次外层都有 8 个电子,  $\text{BA}_2$  在水溶液中能解离出相同电子构型的离子, 则  $\text{BA}_2$  是..... ( )。
- (A)  $\text{MgCl}_2$ ; (B)  $\text{CaCl}_2$ ; (C)  $\text{FeCl}_2$ ; (D)  $\text{CaBr}_2$ 。
- 14、下列关于  $\text{PbCl}_2$  和  $\text{SnCl}_2$  的叙述中, 错误的是..... ( )。
- (A)  $\text{SnCl}_2$  比  $\text{PbCl}_2$  易溶于水;
- (B) 它们都能被  $\text{Hg}^{2+}$  氧化;
- (C) 它们都可以与  $\text{Cl}^-$  形成配合物;
- (D) 在多种有机溶剂中,  $\text{SnCl}_2$  比  $\text{PbCl}_2$  更易溶。
- 15、将  $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$   $\text{NaCl}$  固体加入  $1.0 \text{ L}$   $0.0100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  溶液中, 若仅生成配离子  $[\text{HgCl}]^+$ , 其  $K_a^\ominus$  为  $1.82 \times 10^{-7}$ 。则平衡时  $\text{Cl}^-$  的浓度是 ( )。
- (A)  $2.0 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ; (B)  $5.5 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ;
- (C)  $2.0 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ; (D)  $5.5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。
- 16、下列各组离子中的所有离子都能将  $\text{I}^-$  氧化的是..... ( )。
- (A)  $\text{Hg}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ ; (B)  $\text{Ag}^+$ 、 $\text{Sn}^{2+}$ 、 $\text{FeO}_4^{2-}$ ;
- (C)  $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 、 $\text{Sb}^{3+}$ ; (D)  $\text{MnO}_4^-$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 。
- 17、在一溶液中加入淀粉溶液和少量  $\text{NaClO}$  溶液, 得到蓝色溶液 (a), 继续加入  $\text{NaClO}$  后得一无色溶液, 然后加入适量  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  溶液, 又复原为 (a),  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  溶液逐渐过量时, 蓝色褪去, 成为一无色溶液 (b)。由此可推断, (a) 和 (b) 溶液含有..... ( )。



(A) (a)  $I_2$ , (b)  $SO_4^{2-}$ 、 $IO_3^-$ ;

(B) (a)  $I_2$ , (b)  $SO_4^{2-}$ 、 $I^-$ ;

(C) (a)  $I^-$ , (b)  $H_2S$ 、 $IO_3^-$ ;

(D) (a)  $I^-$ , (b)  $H_2S$ 、 $I^-$ 。

18、用价层电子对互斥理论推测  $ClF_3$  的几何形状为..... ( )。

(A) 平面三角形; (B) 三角锥形; (C) “T” 字形; (D) “V” 字形。

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 18 小题, 每小题 2 分, 共 36 分)

1、在碱金属中, 标准电极电势  $E^\ominus(M^+/M)$  值最小的电对是\_\_\_\_\_; 在碱土金属中, 标准电极电势  $E^\ominus(M^{2+}/M)$  值最小的电对是\_\_\_\_\_。

2、已知  $K_a^\ominus(HCOOH) = 1.8 \times 10^{-4}$ ,  $K_a^\ominus(CH_2CHCO_2H) = 5.5 \times 10^{-5}$ ;  $K_a^\ominus(HBrO) = 2.0 \times 10^{-9}$ ; 在均为  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $HCOOH$ 、 $CH_2CHCO_2H$ 、 $HBrO$  和  $HCl$  溶液中,  $c(H^+)$  由大到小的顺序是\_\_\_\_\_;  $pOH$  由大到小的顺序是\_\_\_\_\_。

3、某元素的原子核外有 25 个电子, 该元素符号是\_\_\_\_\_, 在周期表中处于第\_\_\_\_\_周期, 第\_\_\_\_\_族, 属于\_\_\_\_\_区元素。

4、成键原子轨道重叠部分沿键轴方向的共价键称为\_\_\_\_\_键。成键原子轨道重叠部分垂直于键轴所形成的共价键称为\_\_\_\_\_键。

5、某一元弱酸在浓度为  $c_1$  时的解离度为  $\alpha_1$ , 则浓度为  $c_2$  时溶液中的  $c_2(H^+)$  为\_\_\_\_\_ (用  $\alpha_1$ 、 $c_1$ 、 $c_2$  表示时)。若  $c_1 > c_2$ , 则其相应溶液中的  $c_1(H^+)$  \_\_\_\_\_  $c_2(H^+)$ 。(设  $[(c/c^\ominus)/K_a^\ominus] > 500$ )

6、 $Hg(NO_3)_2$  溶液与\_\_\_\_\_反应可制取  $Hg_2(NO_3)_2$ 。 $Hg_2(NO_3)_2$  是\_\_\_\_\_毒物质, 在其溶液中加入  $NaOH$  溶液, 反应的主要产物是\_\_\_\_\_和\_\_\_\_\_。

7、由实验得知, 反应  $A+B \rightarrow C$  的反应速率方程式为:  $v = k[c(A)]^{1/2}c(B)$ , 当 A 的浓度增大时, 反应速率\_\_\_\_\_, 反应速率系数\_\_\_\_\_; 升高温度, 反应速率\_\_\_\_\_, 反应速率系数\_\_\_\_\_。

8、427℃ 时,  $CO(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons H_2(g) + CO_2(g)$  的  $K^\ominus = 9.0$ , 若反应开始时,  $p(CO) = p(H_2O) = 100 \text{ kPa}$ , 则平衡时,  $p(H_2) = \text{_____ kPa}$ ,  $CO$  的转化率  $\alpha = \text{_____ \%}$ 。

9、按照价键理论, 两成键原子必须有自旋方向\_\_\_\_\_的\_\_\_\_\_电子相互配对, 并且成键电子的原子轨道尽可能达到\_\_\_\_\_的重叠才能稳定结合, 这样就解释了共价键的\_\_\_\_\_特征。

10、由气态离子  $Ca^{2+}$ 、 $Sr^{2+}$  和  $F^-$  分别生成  $CaF_2$  和  $SrF_2$  晶体时, 其中生成  $CaF_2$  晶体放出的能量较\_\_\_\_\_, 其熔点较\_\_\_\_\_; 而生成  $SrF_2$  晶体放出的能量较\_\_\_\_\_, 熔点则较\_\_\_\_\_。

11、在同一周期元素中, 原子的共价半径一般随原子序数的增大而\_\_\_\_\_, 这是因为同一周期的元素\_\_\_\_\_。

12、向  $KI(aq)$  中通入  $Cl_2(g)$  时, 溶液先呈红棕色, 最后变为无色, 反应式分别为\_\_\_\_\_和\_\_\_\_\_。

- 13、固体  $\text{KClO}_3$  是强 \_\_\_\_\_ 剂。 $\text{KClO}_3$  的水溶液 \_\_\_\_\_ 氧化性。在酸性条件下,  $\text{KClO}_3$  溶液与过量的  $\text{KI}$  溶液反应的主要产物是 \_\_\_\_\_, 而过量的  $\text{KClO}_3$  溶液与  $\text{KI}$  溶液反应的主要产物是 \_\_\_\_\_。
- 14、在编号为 A、B、C、D 的四支试管中, 分别装有  $\text{AgNO}_3$ 、 $\text{HNO}_3$ 、 $\text{Na}_3\text{PO}_4$  和  $\text{NaCl}$  溶液。若将 B、C 混合或 B、D 混合都产生沉淀, 但前者产生的沉淀与 A 混合时不溶, 而后者可溶。由此可推断 A 为 \_\_\_\_\_, B 为 \_\_\_\_\_, C 为 \_\_\_\_\_, D 为 \_\_\_\_\_。
- 15、在  $\text{HCN}$  分子中 C 原子的杂化方式为 \_\_\_\_\_, 该分子中有 \_\_\_\_\_ 个  $\sigma$  键, \_\_\_\_\_ 个  $\pi$  键, 分子的空间构型为 \_\_\_\_\_ 形。
- 16、分别实验  $\text{HgS}$ 、 $\text{BaS}$ 、 $\text{MnS}$ 、 $\text{Bi}_2\text{S}_3$  在水、 $0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$ 、 $2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$ 、稀  $\text{HNO}_3$  和王水中的溶解性, 其中在上述溶剂中都能溶解的是 \_\_\_\_\_, 仅不溶于水的是 \_\_\_\_\_, 只能溶于  $\text{HNO}_3$  和王水的是 \_\_\_\_\_, 只能溶于王水的是 \_\_\_\_\_。
- 17、 $K_f^\ominus([\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+})$  比  $K_f^\ominus([\text{Zn}(\text{en})_2]^{2+})$  \_\_\_\_\_。当在  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  溶液中, 加入足够量的乙二胺(en), 可能发生的取代反应(以离子方程式表示之)为 \_\_\_\_\_。
- 18、在高空大气的电离层中, 存在着  $\text{N}_2^+$ 、 $\text{Li}_2^+$ 、 $\text{Be}_2^+$  等离子。在这些离子中最稳定的是 \_\_\_\_\_, 其键级为 \_\_\_\_\_。

#### 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)

- 四羟基合铬(III)离子在碱性溶液中与过氧化钠反应。
- $\text{P}_4 + \text{NaOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$
- $\text{Bi}(\text{OH})_3 + [\text{Sn}(\text{OH})_4]^{2-} \rightarrow$
- $\text{Sn} + \text{HNO}_3(\text{浓}) \rightarrow$
- $\text{NiO}(\text{OH}) + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$

#### 五、根据题目要求, 解答下列各题

(本大题共 2 小题, 总计 22 分)

##### 1、(本小题 8 分)

实验测得下列配合物的磁矩为:

$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ : 0 B. M.;  $[\text{CoF}_6]^{3-}$ : 5.26 B. M.;

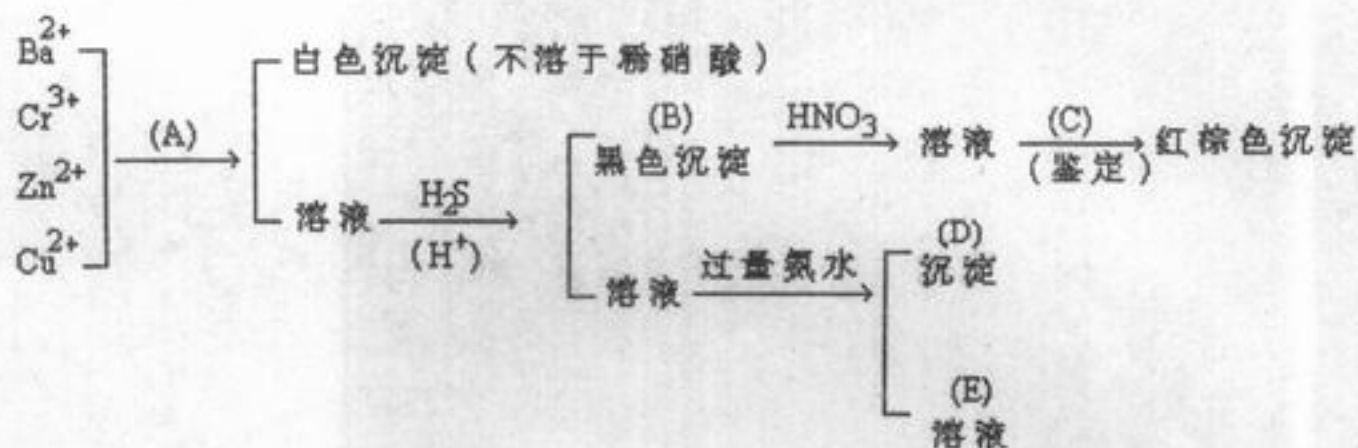
(1) 画出两配合物中心离子价电子分布轨道图, 并指出何者为外轨型, 何者为内轨型。

(2) 指出两配合物的中心离子各采用何种杂化轨道成键以及各呈何种磁性。



2、(本小题 14 分)

根据下列实验步骤和现象确定各字母所代表的物质, 并写出所涉及的全部反应方程式。



六、计算题

(本大题共 3 小题, 总计 26 分)

1、(本小题 7 分)

298 K 时, 将 2.00 mol  $\text{NO}_2$  加到一个 2.00 L 容器中, 发生下述反应:  
 $2\text{NO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ , 达到平衡时,  $p(\text{N}_2\text{O}_4) = 1186.0 \text{ kPa}$ 。试计算: (1) 该反应的标准平衡常数  $K^\ominus$ ; (2) 平衡时系统的总压力。

2、(本小题 9 分)

在 10.0 mL  $0.0015 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{MgSO}_4$  溶液中, 先加入 0.495 g 固体  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (忽略体积变化); 然后加入 5.0 mL  $0.15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  氨水。通过计算说明是否有  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  沉淀生成?

( $K_{\text{sp}}^\ominus(\text{Mg}(\text{OH})_2) = 1.8 \times 10^{-11}$ ,  $K_{\text{b}}^\ominus(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 1.8 \times 10^{-5}$ , 相对原子质量 N: 14, S: 32, O: 16)

3、(本小题 10 分)

已知  $E^\ominus(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}) = 1.33 \text{ V}$ ,  $E^\ominus(\text{Cl}_2 / \text{Cl}^-) = 1.36 \text{ V}$ ,  $K_{\text{sp}}^\ominus(\text{AgCl}) = 1.8 \times 10^{-10}$ ,  $K_{\text{sp}}^\ominus(\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 2.0 \times 10^{-7}$ 。通过计算说明: 盐酸与重铬酸银反应能否生成氯气, 并写出相应的离子反应方程式。