

华中农业大学二〇一四年硕士研究生入学考试

试 题 纸

科目代码及名称：855 无机化学

第 1 页 共 5 页

注意：所有答案必须写在答题本上，不得写在试题纸上，否则无效。

一、单项选择题（每小题 2 分，共 30 分。）

1. 在绝热钢弹中，发生一个放热的分子数增加的化学反应，则（ ）
A. $Q = 0, W = 0, \Delta U > 0$; B. $Q = 0, W = 0, \Delta U = 0$;
C. $Q > 0, W > 0, \Delta U > 0$; D. $Q < 0, W > 0, \Delta U < 0$.
2. 对于一个化学反应，下列说法正确的是（ ）
A. $\Delta_r G_m^\theta$ 越负，反应速率越快；
B. $\Delta_r H_m^\theta$ 越负，反应越容易进行；
C. 活化能越小，反应进行程度越大；
D. 有电子转移的反应就是氧化还原反应。
3. 对于一级反应，下列叙述正确的是（ ）
A. 半衰期与反应物初始浓度无关；
B. 反应速率常数的量纲为[浓度] $^{-1}$ [时间] $^{-1}$ ；
C. 反应物浓度与时间成线性关系；
D. 使用正催化剂，逆反应速率减小。
4. 在 400K 时，抽空容器中反应： $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s}) = \text{NH}_3(\text{g}) + \text{HCl}(\text{g})$ 达到平衡时，总压 $P = 100\text{kPa}$ ，则平衡常数 K^θ 为（ ）
A. 0.25; B. 1; C. 2500; D. 10000。
5. 已知 298K 时苯的饱和蒸气压 $p^* = 12.3\text{kPa}$ 。现将 0.100 mol 苯置于 10.2dm^3 的某容器中，若苯蒸气压力为 p ，则（ ）
A. 苯完全气化， $p = p^*$; B. 苯部分气化， $p < p^*$;
C. 苯完全气化， $p > p^*$; D. 苯部分气化， $p = p^*$ 。
6. 下面正确的说法是（ ）
A. $3s, 3p_z, 3d_{yz}$ 轨道上的电子，只有 $3p_x$ 电子在 xy 平面上电子云密度为零；
B. N 元素的第一电离能比 O 小；
C. F 元素的第一电子亲和能大于 Cl；
D. 主量子数 $n = 4$ 的电子层中有 16 个亚层。
7. 下列陈述中正确的是（ ）
A. 氢原子核外 2s 能级比 2p 能级能量低；

华中农业大学二〇一四年硕士研究生入学考试

试 题 纸

科目代码及名称：855 无机化学

第 2 页 共 5 页

注意：所有答案必须写在答题本上，不得写在试题纸上，否则无效。

- B. NF_3 、 SO_3 均为非极性分子；
C. 硼酸具有层状结构，同层中结构单元 $\text{B}(\text{OH})_3$ 以氢键相联；
D. C_2 分子的分子轨道式是 $\text{KK}(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\sigma_{2p})^2(\pi_{2p})^2$ 。
8. 下列离子中没有反馈 π 键的是 ()
A. $\text{Co}(\text{CN})_6^{4-}$ ； B. FeF_6^{3-} ； C. $[\text{PtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]^-$ ； D. PO_4^{3-} 。
9. 下列叙述正确的是 ()
A. $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_4]^-$ 的配位数为 5；
B. s 轨道和 p 轨道在八面体场中发生分裂；
C. 发生 d-d 跃迁光谱时， $\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$ 与 $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ 相比较，前者将吸收波长较长的光；
D. 在四面体和八面体场中， d^2 型离子配合物不存在高低自旋之分。
10. FCH_2COOH 和 CH_3COOH 的解离常数分别是 K_a^{II} 、 K_a^{I} ，则 ()
A. $K_a^{\text{II}} > K_a^{\text{I}}$ ； B. $K_a^{\text{I}} = K_a^{\text{II}}$ ；
C. $K_a^{\text{II}} < K_a^{\text{I}}$ ； D. 无法确定。
11. 已知 AgCl 、 Ag_2CrO_4 的 $K_{\text{sp}}^{\text{II}}$ 分别为： 1.8×10^{-10} 、 1.1×10^{-12} ，在 Cl^- 、 CrO_4^{2-} 浓度均为 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的溶液中逐滴加入 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{AgNO}_3$ 溶液，则 ()
A. AgCl 先沉淀，因为其溶解度小；
B. Ag_2CrO_4 先沉淀，因为其 $K_{\text{sp}}^{\text{II}}$ 小；
C. AgCl 先沉淀，后转化为 Ag_2CrO_4 ；
D. Ag_2CrO_4 先沉淀，最后 AgCl 、 Ag_2CrO_4 沉淀共存。
12. 下列物质不易被空气中的 O_2 氧化的是 ()
A. Na_2SO_3 ； B. Fe^{2+} ； C. Co^{2+} ； D. $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ 。
13. 下列性质比较中正确的是 ()
A. 碱性 $\text{KOH} < \text{Ca}(\text{OH})_2$ ； B. 氧化性 $\text{HClO} < \text{HClO}_4$ ；
C. 酸性 $\text{H}_2\text{SO}_4 < \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ； D. 熔点 $\text{MgO} < \text{Al}_2\text{O}_3$ 。
14. 下列物质中无色的是 ()

华中农业大学二〇一四年硕士研究生入学考试

试 题 纸

科目代码及名称：855 无机化学

第 3 页 共 5 页

注意：所有答案必须写在答题本上，不得写在试题纸上，否则无效。

A. $\text{Ni}(\text{CN})_6^{4-}$; B. CrO_4^{2-} ; C. Mn^{2+} ; D. $\text{Zn}(\text{en})_2^{2+}$ 。

15. 下列各组分子或离子中，均具有磁性的是 ()

A. O_2 和 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$; B. $\text{Ni}(\text{CN})_6^{4-}$ 和 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$;

C. O_2 和 NO ; D. N_2 和 CO 。

二、填空题 (每空 2 分, 共 36 分。)

1. 地壳中含量最多的金属元素是_____，常温下，密度最大的金属单质是_____，熔点最低的金属单质是_____。(填入元素符号)

2. 在众多的维生素中，只有维生素 B_{12} 含有金属，其活性中心元素是_____。

3. 下列水溶液：(1) $0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ NaOH}$ ，(2) $0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ ，(3) $0.02 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ NH}_3$ ，(4) $0.02 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ BaCl}_2$ ，凝固点由高到低的正确排列为_____。

4. 用 $\Delta_r G_m$ 判断反应自发进行方向的条件是_____。

5. 已知 $2\text{NO}(\text{g}) + \text{Br}_2(\text{g}) = 2\text{NOBr}(\text{g})$ 的反应历程为：(1) $\text{NO}(\text{g}) + \text{Br}_2(\text{g}) = \text{NOBr}_2(\text{g})$ (慢)，(2) $\text{NOBr}_2(\text{g}) + \text{NO}(\text{g}) = 2\text{NOBr}(\text{g})$ (快)。则该反应的反应级数是_____。在一定温度下， $p(\text{Br}_2)$ 不变， $p(\text{NO})$ 增加到原来的 2 倍，则反应速率增加到原来的_____倍。

6. 373K、101kPa 时，水的气化热为 $40.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，则在此条件下 1mol 水气化时的 $\Delta S =$ _____， $\Delta G =$ _____。

7. 某元素+2 价阳离子的电子构型为 $[\text{Kr}]4d^{10}$ ，此元素的名称是_____，在周期表里的位置(周期、族)为_____。

8. NO_2^- 、 NO_3^- 、 NO_2 的键角大小顺序是_____， NO_2^- 中中心原子 N 的轨道杂化类型为_____。

9. 向含有 Ag^+ 、 Mn^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Al^{3+} 离子的混合溶液中通入 H_2S ，可以沉淀的离子是_____。

10. 根据配合物的晶体场理论， $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 离子中，中心离子的 d 电子组态为_____。

11. 某配合物的组成为 $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ，内界为八面体构型配离子。

华中农业大学二〇一四年硕士研究生入学考试

试 题 纸

科目代码及名称：855 无机化学

第 4 页 共 5 页

注意：所有答案必须写在答题本上，不得写在试题纸上，否则无效。

1mol 该化合物溶于水中，加入过量 AgNO_3 ，有 2mol AgCl 生成，该配合物的化学分子式是_____。

12. 在原电池 $(-)\text{Pt}|\text{Cu}^{2+}(c_2), \text{Cu}^+(c_3)||\text{Cu}^{2+}(c_1), \text{Cu}^+(c_3)|\text{Pt}(+)$ 中，电池反应为_____。

三、完成并配平下列反应的方程式（每小题 2 分，共 10 分。）

1. SnS 与 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2$ 反应。
2. 氯化亚汞氨解反应。
3. $\text{P}_4 + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$
4. $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + \text{Cr}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$
5. AgNO_3 受热分解。

四、简答题（第 1~2 题每小题 4 分，其余每小题 6 分，共 32 分。）

1. 根据结构解释，为什么 BaI_2 易溶于水，而 HgI_2 难溶于水？
2. 画出 NO 的结构式，并说明其成键情况。
3. 设计方案，分离 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Al^{3+} 、 Hg^{2+} 。
4. 工业生产水煤气时，要不断轮换的向水煤气发生器中通入水蒸气和空气，分别说明水蒸气和空气的作用。已知水煤气生成反应(1) $\text{C}(\text{石墨}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{H}_2(\text{g}) + \text{CO}(\text{g})$ ($\Delta_r H_m^\theta > 0$) 和碳燃烧反应(2) $\text{C}(\text{石墨}) + \text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g})$ ($\Delta_r H_m^\theta < 0$)。
5. 一定温度下， $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 的 K_f^θ 可通过反应 $\text{Cu}^{2+} + 4\text{NH}_3 = \text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 的热力学数据来得到，请指出需要的热力学数据，列出计算关系式。
6. Zn^{2+} 与 CH_3COOH 、 $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ 、EDTA 均可生成配合物（分别表示为①②③），比较三种配合物稳定性的大小，说明原因。

五、推断题（10 分）

无色晶体 A 可溶于水，将 NaCl 溶液加入 A 水溶液中，得到白色沉淀 B 和无色溶液；将无色溶液装入试管，加入 FeSO_4 溶液，再

华中农业大学二〇一四年硕士研究生入学考试
试 题 纸

科目代码及名称：855 无机化学

第 5 页 共 5 页

注意：所有答案必须写在答题本上，不得写在试题纸上，否则无效。

滴加浓硫酸，出现棕色环 C。白色沉淀 B 可溶于氨水，得到溶液 D，将 NaBr 溶液加到溶液 D 中，有浅黄色沉淀 E 析出。在 A 溶液中滴加 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液，先出现白色沉淀，继续滴加白色沉淀溶解，生成无色溶液 F。在 F 溶液中加入 NaI 溶液，有黄色沉淀析出，该沉淀溶于 NaCN 溶液中得到无色溶液 G，在 G 中加入 Na_2S 可得到黑色沉淀 H。H 溶于热硝酸得到浅黄色固体，过滤后又得到 A 溶液。

(1) 写出 A→H 的化学式。

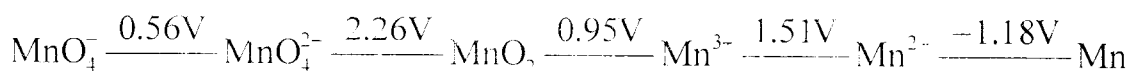
(2) 写出 H 与热硝酸反应的方程式。

六、计算题（共 32 分）

1. (8 分) $10 \text{ cm}^3 0.06 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \text{ Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ 溶液与 $5 \text{ cm}^3 0.03 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \text{ NaCl}$ 溶液混合，问此溶液中 NH_3 的浓度为多大，才不致有 AgCl 沉淀生成？已知 $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ 的 $K_f^\theta = 1.7 \times 10^7$ ，AgCl 的 $K_{sp}^\theta = 1.8 \times 10^{-10}$ 。

2. (11 分) 试求在 pH=4 的缓冲溶液中 CaC_2O_4 的溶解度。已知 $K_{sp}^\theta(\text{CaC}_2\text{O}_4) = 2.3 \times 10^{-9}$ ， $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 的 $K_{a1}^\theta = 5.9 \times 10^{-2}$ ， $K_{a2}^\theta = 6.4 \times 10^{-5}$ 。

3. (13 分) 已知锰的元素电势图如下：



(1) 说明在酸性介质中 MnO_4^- 的还原产物一般为 Mn^{2+} 。

(2) 计算 Mn^{3+} 歧化反应的标准平衡常数。

(3) 假设溶液中 $c(\text{H}^+) = 10 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ，其他离子浓度均为标准浓度，判断 Mn^{3+} 歧化反应能否自发。