

2013 年硕士学位研究生入学考试试题

科目代码: 813 科目名称: 无机化学 满分: 150 分  
 注意: ①认真阅读答题纸上的注意事项; ②所有答案(包括选择题、填空题的答案)必须写在答题纸上, 写在本试题纸或草稿纸上均无效; ③本试题纸须随答题纸一起装入试题袋中交回!

一、 选择题 (正确答案只有一个, 每题 2 分, 计 40 分)

- 下列说法中, 不正确的是\_\_\_\_\_
  - 焓只有在某种特定条件下, 才与系统反应热相等
  - 焓是人为定义的一种具有能量量纲的热力学量
  - 焓是状态函数
  - 焓是系统能与环境进行热交换的能量
- 在温度 T 的标准状态下, 若反应  $A \rightarrow 2B$  的标准摩尔焓变为  $\Delta_r H_{m,1}^\circ$ , 反应  $2A \rightarrow C$  的标准摩尔焓变为  $\Delta_r H_{m,2}^\circ$ , 则反应  $C \rightarrow 4B$  的标准摩尔焓变为  $\Delta_r H_{m,3}^\circ$  与  $\Delta_r H_{m,1}^\circ$  及  $\Delta_r H_{m,2}^\circ$  的关系为:  $\Delta_r H_{m,3}^\circ =$  \_\_\_\_\_
  - $2\Delta_r H_{m,1}^\circ + \Delta_r H_{m,2}^\circ$
  - $\Delta_r H_{m,1}^\circ - 2\Delta_r H_{m,2}^\circ$
  - $\Delta_r H_{m,1}^\circ + \Delta_r H_{m,2}^\circ$
  - $2\Delta_r H_{m,1}^\circ - \Delta_r H_{m,2}^\circ$
- 升高温度可以增加反应速率, 最主要是因为\_\_\_\_\_
  - 增加分子总数
  - 增加了活化分子的百分数
  - 降低了反应的活化能
  - 促使反应向平衡方向移动。
- 在 298.15K 时, 将氢电极( $p(H_2)=100kPa$ )插入纯水中与标准氢电极组成原电池, 则  $E_{MF}$  为\_\_\_\_\_
  - 0.414V
  - 0.207V
  - 0V
  - 0.828V
- 下列各组量子数中错误的是\_\_\_\_\_
  - $n=3, l=2, m=0, m_s=+1/2$
  - $n=2, l=2, m=-1, m_s=-1/2$
  - $n=4, l=1, m=0, m_s=-1/2$
  - $n=3, l=1, m=-1, m_s=+1/2$
- 下列原子半径大小顺序正确的是\_\_\_\_\_
  - $Be < Na < Mg$
  - $Be < Mg < Na$
  - $Be > Na > Mg$
  - $Na < Be < Mg$
- $IF_5$  的空间构型是\_\_\_\_\_
  - 三角双锥
  - 平面五边形
  - 四方锥
  - 变形四面体
- 下列分子中偶极矩等于 0 的是\_\_\_\_\_
  - $CS_2$
  - $NH_3$
  - $H_2S$
  - $SO_2$
- 根据分子轨道理论,  $O_2$  的最高占有轨道是\_\_\_\_\_
  - $\pi_{2p}$
  - $\pi_{2p}^*$
  - $\sigma_{2p}$
  - $\sigma_{2p}^*$
- 下列氢化物中热稳定性最好的是\_\_\_\_\_
  - $BiH_3$
  - $PH_3$
  - $AsH_3$
  - $SbH_3$

- 下列分子或离子中键角最小的是\_\_\_\_\_
  - $NH_3$
  - $PH_4^+$
  - $BF_3$
  - $H_2O$
- 下列叙述中错误的是\_\_\_\_\_
  - 相同原子键双键的键能等于单键键能的 2 倍
  - 双原子分子的键能等于键的解离能
  - 多原子分子的原子化能等于各键键能总和
  - 键的解离能愈大, 共价键愈牢固
- 下列离子中极化率最大的是\_\_\_\_\_
  - $Cs^+$
  - $Ba^{2+}$
  - $Br^-$
  - $I^-$
- 下列物质中, 分子间不能形成氢键的是\_\_\_\_\_
  - $NH_3$
  - $N_2H_4$
  - $C_2H_5OH$
  - $CH_3OCH_3$
- 下列晶格能大小顺序正确的是\_\_\_\_\_
  - $MgO > CaO > NaF$
  - $CaO > MgO > NaF$
  - $NaF > MgO > CaO$
  - $NaF > CaO > MgO$
- 下列化合物中, 其自旋状态表述错误的是\_\_\_\_\_
  - $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ , 高自旋
  - $[Ni(CN)_4]^{2-}$ , 低自旋
  - $[Ni(CO)_4]$ , 高自旋
  - $[Fe(CN)_6]^{3+}$ , 低自旋
- 下列反应不能得到  $HX$  的是\_\_\_\_\_
  - $CaF_2 + H_2SO_4 \rightarrow$
  - $KBr + H_2SO_4(\text{浓}) \rightarrow$
  - $I_2 + P_4 + H_2O \rightarrow$
  - $PBr_3 + H_2O \rightarrow$
- 下列固体物质在同浓度的  $Na_2S_2O_3$  溶液中的溶解度最大是 ( )
  - $Ag_2S$
  - $AgBr$
  - $AgCl$
  - $AgI$
- 有一种含有  $Cl^-$ 、 $Br^-$  和  $I^-$  的溶液要使  $I^-$  被氧化, 而  $Cl^-$ 、 $Br^-$  不被氧化, 则在下列常用试剂中选择哪种最为适宜? ( )
  - $KMnO_4$  酸性溶液
  - $K_2Cr_2O_7$  酸性溶液
  - 氯水
  - $Fe_2(SO_4)_3$  溶液
- 下列离子在水溶液中最不稳定的是\_\_\_\_\_
  - $Cu^{2+}$
  - $Hg_2^{2+}$
  - $Hg^{2+}$
  - $Cu^+$

二、 填空题 (12 分)

- 研究指出下列反应在一定范围内为基元反应:  $2NO(g) + Cl_2(g) \rightarrow 2NOCl(g)$ , 则该反应的速率方程式是 (1) \_\_\_\_\_, 该反应的总级数是 (2) \_\_\_\_\_。若其他条件不变, 如果将容器的体积增加为原来的 2 倍, 则反应速率为原反应速率的 (3) \_\_\_\_\_ 倍。
- 乙硼烷的结构比较特殊, 其中含有 (4) \_\_\_\_\_ 键, 它与水反应的产物是 (5) \_\_\_\_\_。
- 硼砂的水溶液呈 (6) \_\_\_\_\_ 性, 其中含有等摩尔的 (6) \_\_\_\_\_ 和 (7) \_\_\_\_\_, 故可作为 (8) \_\_\_\_\_ 溶液来使用。
- $Bi(NO_3)_3$  的水解产物是 (9) \_\_\_\_\_ 和 (10) \_\_\_\_\_。
- 热稳定性:  $NaNO_3$  \_\_\_\_\_ (11) \_\_\_\_\_ (填大于或小于)  $NaNO_2$ 。
- 在离子晶体  $PBr_5$  中, 中心 P 原子采用 (12) \_\_\_\_\_ 杂化轨道。

三、 简答题 (48 分)

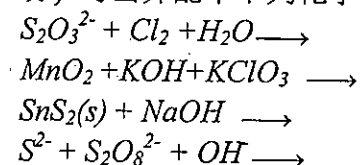
- (5 分) 已知某元素的原子序数为 55, 写出该元素原子核外电子排布式。指出该

元素在元素周期表中的位置(位于第几周期、哪个族?), 该原子处于基态时单电子数目。

2. (6分) 根据价层电子对互斥理论, 写出  $TiCl_4^3-$ 、 $NO_2^+$ 、 $XeF_4$ 、 $O_3$  的空间构型。根据杂化轨道理论写出中心原子的杂化轨道类型, 指出哪些分子或离子中含有大  $\pi$  键?

3. (6分) 已知  $Fe^{2+}$  的电子成对能  $P=17600cm^{-1}$ ,  $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$  的  $\Delta_o=10400cm^{-1}$ ,  $[Fe(CN)_6]^{4-}$  的  $\Delta_o=26000cm^{-1}$ , 试用晶体场理论推断这两种配离子的  $d$  电子排布方式, 估计其磁矩, 并计算其稳定化能 CFSE。

4. (8分) 写出并配平下列化学反应方程式。



5. (9分) 某金属(A)与水反应激烈, 生成的产物(B)呈碱性, (B)与溶液(C)反应得到溶液(D), (D)在无色火焰中燃烧呈黄色焰色。在(D)中加入  $AgNO_3$  溶液有白色沉淀(E)生成, (E)可溶于氨水溶液。一黄色粉末(F)与(A)反应生成(G), (G)溶于水生成(B)。 (F)溶于水则得到(B)和(H)的混合溶液, (H)的酸性溶液使高锰酸钾溶液褪色, 并放出气体(I)。试确定各字母所代表的物质。

6. (10分) 某白色固体(A)在水中生成白色沉淀(B), (B)可溶于浓盐酸, 得到无色溶液(C)。在(C)中加入  $AgNO_3$  溶液析出白色沉淀(D)。 (D)溶于氨水中得到溶液(E)。将(E)酸化又生成白色沉淀(D)。在溶液(C)通入  $H_2S$  气体产生棕色沉淀(F)。 (F)溶于  $(NH_4)_2S_x$  生成溶液(G)。将(G)酸化得到黄色沉淀(H)。将溶液(C)逐滴加入到  $HgCl_2$  溶液中产生白色沉淀(I), 最后又变为黑色沉淀(J)。试确定各字母所代表的物质。

7. (4分)  $Na_2SO_4$ ,  $Al_2(SO_4)_3$ ,  $SnCl_2$ ,  $Pb(NO_3)_2$ ,  $SbCl_3$  溶液都是无色的, 试用一种试剂区别这五种溶液, 写出反应现象及有关方程式。

#### 四、 计算题 (50分)

1. 已知水在 373K 时沸腾, 其气化焓为  $40.60kJ \cdot mol^{-1}$ 。若某压力锅内装入水, 升温至压力为 150kPa, 估算此时锅内的温度。
2. 欲配制  $pH=10$  的缓冲溶液, 现有 500mL 0.10mol/L 的氨水溶液, 问需要加入 0.10mol/L 的盐酸溶液多少 mL? ( $K_b^{NH_3}=1.8 \times 10^{-5}$ )
3. 在 0.20L 的  $0.5mol \cdot L^{-1}$  的  $MgCl_2$  溶液中加入等体积的  $pH=11.27$  的氨水溶液;  
1) 试通过计算判断是否有  $Mg(OH)_2$  沉淀生成。  
2) 为了不使  $Mg(OH)_2$  沉淀析出, 加入  $NH_4Cl(s)$  的质量最低为多少 (设加入固体

$NH_4Cl$  时溶液的体积不变)?  $K_{sp}^{Mg(OH)_2}=5.1 \times 10^{-12}$ ,  $K_b^{NH_3}=1.8 \times 10^{-5}$ ,  $M(NH_4Cl)=53.5$ 。

4. 已知  $E^\theta(O_2/OH)=0.401V$ ,  $E^\theta(S/S^{2-})=-0.48V$ ,  $K_{sp}^{Ag_2S}=6.3 \times 10^{-50}$ ,  $K_f^{Ag(CN)_2}=1.3 \times 10^{21}$ 。在空气存在下降  $Ag_2S$  溶解在  $NaCN$  溶液中, 反应生成  $[Ag(CN)_2]$  和单质 S。(1) 写出相应反应的离子方程式; (2) 计算 25°C 时该反应的标准平衡常数  $K^\theta$ 。

5. 将氢电极( $p(H_2)=100kPa$ )插入含有  $0.50mol \cdot L^{-1}HA$  和  $0.10mol \cdot L^{-1}A^-$  的缓冲溶液中, 作为原电池的负极; 将银电极插入含有  $AgCl$  沉淀和  $1.0mol \cdot L^{-1}Cl^-$  的  $AgNO_3$  溶液中, 作为原电池的正极。已知  $p(H_2)=100kPa$  时, 测得原电池的电动势为 0.45V。已知  $E^\theta(Ag^+/Ag)=0.799V$ ,  $K_{sp}^{AgCl}=1.8 \times 10^{-10}$ 。

- (1) 写出电池符号和电池反应方程式;
- (2) 计算正、负电极的电极电势;
- (3) 计算负极溶液中  $c(H^+)$  和  $HA$  的解离常数。