

浙江工业大学
2020 年硕士研究生招生考试试题

考试科目: (648) 无机化学 共 4 页



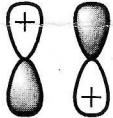
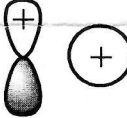
★★★★ 答题一律做在答题纸上, 做在试卷上无效。★★★★

一、选择题(本题分 30 小题, 每小题 2 分, 共 60 分)

1、在一定温度下:

- (1) $C(\text{石墨}, s) + O_2(g) = CO_2(g) \Delta H_1$
(2) $C(\text{金刚石}, s) + O_2(g) = CO_2(g) \Delta H_2$
(3) $C(\text{石墨}, s) = C(\text{金刚石}) \Delta H_3 = 1.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

其中 ΔH_1 和 ΔH_2 关系为: ()

- A. $\Delta H_1 > \Delta H_2$ B. $\Delta H_1 < \Delta H_2$ C. $\Delta H_1 = \Delta H_2$ D. 无法判断
- 2、下列关于 O_2^{2-} 和 O_2^+ 的性质的说法中, 正确的是: ()
- A. 两种离子都比 O_2 分子稳定性小 B. O_2^{2-} 的键长比 O_2^+ 键长短
C. O_2^{2-} 是反磁性的, 而 O_2^+ 是顺磁性的 D. O_2^{2-} 的键能比 O_2^+ 的键能大
- 3、下列叙述不正确的是: ()
- A. 乙炔分子中共有 3 个 σ 键。
B. 极性分子中不一定含有极性共价键。
C. 分子的几何形状由杂化轨道的杂化方式决定的。
D. 共价键的键长等于成键原子的共价半径之和。
- 4、已知 HAc 的 $K_a = 1.76 \times 10^{-5}$, 将 $0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaAc 溶液与 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 溶液等体积混合后溶液 pH 为: ()
- A. 4.75 B. 3.03 C. 9.25 D. 6.06
- 5、下列电极中 E^\ominus 最大的是: ()
- A. $E^\ominus(\text{AgCl}/\text{Ag})$ B. $E^\ominus(\text{AgBr}/\text{Ag})$
C. $E^\ominus([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+/\text{Ag})$ D. $E^\ominus(\text{Ag}^+/\text{Ag})$
- 6、双原子分子中, 如果按照下列两个原子轨道排列方式线性组合, 形成 π 型反键分子轨道的是()
- A.  B.  C.  D. 
- 7、已知某化学反应是放热反应, 如果升高温度, 则对反应的速率常数 k 和标准平衡常数 K 的影响是: ()
- A. k 增加, K 减小 B. k 、 K 均增加
C. k 减小, K 增加 D. k 、 K 均减小
- 8、量子力学中所说的原子轨道是指: ()
- A. 电子运动轨迹 B. 电子云
C. 波函数 $\psi_{n,l,m}$ D. 概率密度
- 9、配合物 $K_2[\text{FeCl}_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{en})]$, 其中心金属离子的价态和配位数分别是: ()
- A. +2, 4 B. +2, 6 C. +3, 5 D. +3, 6

- 10、利用生成难溶电解质而使配合物被破坏时，下列哪种情况最有利（ ）
- A. $\lg K_f^\ominus$ 愈小， K_{sp}^\ominus 愈小 B. $\lg K_f^\ominus$ 愈大， K_{sp}^\ominus 愈小
C. $\lg K_f^\ominus$ 愈小， K_{sp}^\ominus 愈大 D. $\lg K_f^\ominus$ 愈大， K_{sp}^\ominus 愈大
- 11、下列分子中，含有极性键且为非极性分子的是（ ）
- A. CS_2 B. F_2 C. SO_2 D. CH_2Cl_2
- 12、298K 下反应 $\text{BaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{BaCl}_2(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 达到平衡， $p(\text{H}_2\text{O})=330 \text{ pa}$ ，求反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 为（ ）
- A. $-4.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ B. $+14.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ C. $+139 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ D. $-141 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- 13、已知 $K_{sp}^\ominus(\text{CaF}_2)=2.07 \times 10^{-11}$ ， $K_{sp}^\ominus(\text{AgCl})=1.8 \times 10^{-10}$ 。若将浓度为 $2.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 CaCl_2 与浓度为 $2.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 AgF 等体积混合，溶液中会出现（ ）
- A. CaF_2 沉淀 B. AgCl 沉淀 C. CaF_2 与 AgCl 的共沉淀 D. 无沉淀生成
- 14、某一基元反应的活化能 E_a 为 $65 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 且反应焓变 $\Delta_r H_m^\ominus = -13.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 则其逆反应的活化能为（ ）
- A. $65 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ B. $51.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ C. $78.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ D. 无法确定
- 15、具有以下电子构型的原子中，第二电离能最大的是：（ ）
- A. $1s^2 2s^2 2p^5$ B. $1s^2 2s^2 2p^6$ C. $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ D. $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$
- 16、用量子数表示 Cu^{2+} 离子最外层电子，合理的是：（ ）
- A. $n=4, l=1, m=0, m_s=-1/2$; B. $n=4, l=2, m=1, m_s=+1/2$;
C. $n=3, l=1, m=1, m_s=+1/2$; D. $n=3, l=2, m=-1, m_s=-1/2$.
- 17、下列分子的共价键中，存在配位键的是：（ ）
- A. O_2 B. H_2O C. CO D. N_2
- 18、已知： BaSO_4 的相对分子质量为 233， $K_{sp}^\ominus=1.0 \times 10^{-10}$ 。把 1.0 mmol 的 BaSO_4 配成 10 L 溶液，则平衡后 BaSO_4 没有溶解的质量为：（ ）
- A. 0.0021 g B. 0.021 g C. 0.21 g D. 2.1 g
- 19、溶胶发生电泳时，向某一方向定向移动的是（ ）
- A. 胶核 B. 吸附层 C. 胶团 D. 胶粒
- 20、将 0.10 mol/L 的下列溶液加水稀释一倍后，pH 变化最小的是（ ）
- A. HCl B. H_2SO_4 C. HAc D. HNO_3
- 21、 AgCl 和 Ag_2CrO_4 溶度积分别为 1.8×10^{-10} 和 1.1×10^{-12} ，则下面叙述中正确的是（ ）
- A. AgCl 和 Ag_2CrO_4 的溶解度相等 B. AgCl 的溶解度小于 Ag_2CrO_4
C. AgCl 的溶解度大于 Ag_2CrO_4 D. 都是难溶盐，溶解度无意义
- 22、电极电势与 pH 无关的电对是（ ）
- A. $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ B. IO_3^-/I^- C. $\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}$ D. $\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_4^{2-}$
- 23、按原子半径由大到小排列，顺序正确的是（ ）
- A. Mg B Si B. Si Mg B C. Mg Si B D. B Si Mg
- 24、下列各组元素按电负性大小排列正确的是（ ）
- A. $\text{Cl} > \text{S} > \text{As}$ B. $\text{O} > \text{Cl} > \text{F}$ C. $\text{As} > \text{P} > \text{H}$ D. $\text{F} > \text{N} > \text{O}$
- 25、下列分子或离子中，中心原子的杂化轨道与 NH_3 分子的中心原子杂化轨道最相似的是（ ）
- A. H_2O B. H_3O^+ C. PCl_6^- D. BF_4^-
- 26、按分子轨道理论，最稳定的顺磁性粒子是（ ）


- A. O_2^+ B. CO C. O_2 D. O_2^-
- 27、在配位化合物中，形成外轨型配合物时，中心离子不可能采取的杂化方式是 ()
 A. sp^2 B. sp^3 C. sp^3d^2 D. dsp^2
- 28、对下列各对配合物稳定性的判断，不正确的是 ()
 A. $[Fe(CN)_6]^{3-} > [Fe(SCN)_6]^{3-}$ B. $[HgCl_4]^{2-} > [HgI_4]^{2-}$
 C. $[AlF_6]^{3-} > [AlBr_6]^{3-}$ D. $[Cu(NH_3)_4]^{2+} > [Zn(NH_3)_4]^{2+}$
- 29、中心原子采用 sp^3 杂化轨道，而分子构型为三角锥形的是 ()
 A. H_2O B. NF_3 C. BF_3 D. SiH_4
- 30、某金属离子生成的二种配合物的磁距分别为 $\mu_B = 4.09$ B.M. 和 $\mu_B = 0$ ，则该金属可能是 ()
 A. Cr^{3+} B. Mn^{2+} C. Mn^{3+} D. Fe^{2+}

二、填空题(本题共 14 小题，每格 1 分，共 30 分)

1、已知各基元反应的活化能如下表：

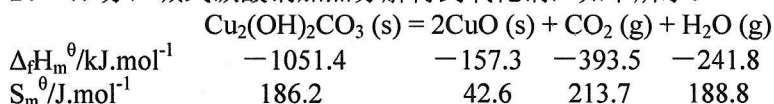
序号	A	B	C	D	E
正反应活化能 (kJ/mol)	70	16	40	20	20
逆反应活化能 (kJ/mol)	20	35	45	80	30

在相同的温度和指前因子时：

- (1) 正反应是吸热反应的是_____；
 (2) 放热最多的反应的是_____；
 (3) 正反应速率常数最大的反应是_____；
 (4) 反应可逆程度最大的反应是_____；
 (5) 正反应的速率常数 k 随温度变化最大的是_____。
- 2、催化剂加快反应速率的原因是_____。
- 3、已知原电池的电池反应为： $2H_2 + O_2 \rightarrow H_2O$ ，其电池符号为_____。
- 4、4p 亚层中轨道的主量子数为____，角量子数为____，该亚层的轨道最多可以有____种空间取向，最多可容纳____个电子。
- 5、下列分子或离子中键角由大到小排列的顺序是_____。
 ① NH_3 ，② H_2O ，③ PCl_4^+ ，④ $HgCl_2$ 。
- 6、 $Na_2[Ca(EDTA)]$ 的名称是_____，其中心离子是_____，配体是_____，配位数是_____。
- 7、分子间氢键一般具有_____性和_____性，一般分子间形成氢键，物质的熔、沸点_____，而分子内形成氢键，物质的熔、沸点往往_____。(后两空填：升高，下降或不变)
- 8、易于形成配离子的金属元素位于周期表中的_____区。
- 9、 N_2O_4 在反应器中受热分解，当产物中有 1 mol NO_2 生成时，分别按照下列两个反应方程式计算反应进度：(A) $N_2O_4 \rightarrow 2NO_2$ 反应进度为_____；(B) $1/2 N_2O_4 \rightarrow NO_2$ 反应进度为_____。
- 10、现有下列物质： H_2S ， HNO_3 ， PH_3 ， NH_3 ， H_2O ， HF ，
 有分子内氢键的是_____；有分子间氢键，且氢键键能最大的是_____。
- 11、 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 一元弱酸 HA ($K_a^\theta = 2.9 \times 10^{-5}$)，其 pH 为_____；解离度为_____。
- 12、密闭容器中的反应 $CO(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + H_2(g)$ 在 750 K 时其 $K^\theta = 5.063$ ，为了保证 CO 转化率达到 90% 以上，必须保证原料气 $H_2O(g)/CO(g)$ 比值至少为_____。
- 13、在 298 K 时，反应 $Fe^{3+} + Ag = Fe^{2+} + Ag^+$ 的平衡常数为 0.531。已知 $E^\theta(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = +0.770 \text{ V}$ ，那么 $E^\theta(Ag^+/Ag)$ 为_____。
- 14、下列物质的熔点由高到低的顺序为：_____。(注：请填相应的字母选项)
 a. KCl b. SiO_2 c. NaCl d. PH_3

三、计算题 (本题共 7 小题, 总计 60 分)

1、(7 分) 碱式碳酸铜加热分解得到氧化铜, 如下所示:



试根据上述数据计算:

- (1) 298 K 下反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$, 并判断反应自发进行的方向。
- (2) 反应正向进行所需的最低温度。

2、(6 分) 25 °C 时, 试求浓度为 10^{-6} mol/L 的盐酸稀释 100 倍后, 溶液的 pH 值。

3、(8 分) 某厂排放废水中含有一定量的 Hg^{2+} , 用化学沉淀法控制 pH 为多少时才能达到排放标准 (Hg^{2+} 排放标准为 $0.001 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, Hg 的原子量为 $200.6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $K_{sp}^\ominus \{\text{Hg}(\text{OH})_2\} = 3.0 \times 10^{-26}$ 。)

4、(8 分) 试通过计算说明, 在含浓度均为 $0.010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ I^- 、 Cl^- 混合溶液中滴加 AgNO_3 溶液是否能达到分离目的? 已知: $K_{sp}^\ominus (\text{AgCl}) = 1.77 \times 10^{-10}$; $K_{sp}^\ominus (\text{AgI}) = 8.52 \times 10^{-17}$

5、(8 分) 在反应 $2\text{Fe}^{3+} + 2\text{I}^- \rightarrow 2\text{Fe}^{2+} + \text{I}_2$ 中加入 CN^- , 问新的反应 $2[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + 2\text{I}^- \rightarrow 2[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} + \text{I}_2$ 能否进行, 试通过计算说明。已知: $E^\ominus (\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.771 \text{ V}$, $E^\ominus (\text{I}_2/\text{I}^-) = 0.536 \text{ V}$, $K_f^\ominus ([\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}) = 1.0 \times 10^{42}$, $K_f^\ominus ([\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}) = 1.0 \times 10^{35}$ 。

6、(11 分) 氧气还原反应 (Oxygen Reduction Reaction, 简称 ORR) 是燃料电池正极关键的反应, 近年来引起科学工作者广泛关注。据已报道结果, ORR 常有两种不同机理: 其一为 4 电子反应, 且产物为 H_2O ; 其二为 2 电子反应, 且产物为 H_2O_2 。在酸性条件下, 燃料电池正极两种不同机理的电极反应式。



(注: $E^\ominus (\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1.229 \text{ V}$, $E^\ominus (\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2) = 0.68 \text{ V}$, $K_a^\ominus (\text{HAc}) = 1.76 \times 10^{-5}$)

请问: (1) 分别写出两种机理的电极反应方程式。

(2) 在 298 K、0.1 mol/L HAc 溶液中及空气气氛下, 计算 ORR 反应两种不同机理的电极电势: $E(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})$ 和 $E(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2)$ 。以标准氢电极作为燃料电池的负极, 请从热力学角度上判断: 在正极反应中, 上述两种机理哪种更有可能发生。(注意: 空气中氧气占 20%)

7、(12 分) 密闭容器中的反应 $\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$ 在 750 K 时其 $K^\ominus = 2.6$, 求: (1) 当原料气中 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 和 $\text{CO}(\text{g})$ 的物质的量之比为 1:1 时, $\text{CO}(\text{g})$ 的转化率为多少?

(2) 当原料气中 $\text{H}_2\text{O}(\text{g}) : \text{CO}(\text{g})$ 为 4:1 时, $\text{CO}(\text{g})$ 的转化率为多少? 说明什么问题?

(3) 在 317 K, 反应 $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$ 的平衡常数 $K^\ominus = 1.00$ 。分别计算当体系总压为 400 kPa 和 800 kPa 时 $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ 的平衡转化率, 并解释计算结果。