

北京市联合命题
2020 年硕士学位研究生入学考试试题
参考答案 A
(无机化学)

一、选择题（每小题 2 分，共 30 分）

1. C
2. C
3. B
4. D
5. B
6. D
7. A
8. D
9. B
10. B
11. D
12. C
13. A
14. D
15. B

二、填空题（每空 1.5 分，共 30 分）

1. Fe^{3+} 易水解； KMnO_4 见光易分解；Hg 与 S 生成无毒的 HgS 。
2. $3d^8$ ，四面体，平面正方形，提纯。

3. 分子, 色散。增强, 增大, 升高。

4. 放。正; 不发生移动。

5. $\nu = kc(H_2)c(NO)^2$, 3。

6. $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$, 氢氧化铝胶体, 净水。

三、简答题 (每小题 8 分, 共 40 分)

1. 答: Cu^+ 与 Na^+ 电荷相同, 半径相近, 但是电子构型 Cu^+ 为 $18e^-$ 构型; Na^+ 为 $8e^-$ 构型。 $8e^-$ 构型的 Na^+ 的极化力和变形性都较弱, 在 $NaCl$ 中以离子键为主, 而 18 电子构型的 Cu^+ 有较强的极化力, 又有较大的变形, 所以 $CuCl$ 的离子键向分子键过渡, 因此 $CuCl$ 在水中溶解度比 $NaCl$ 小得多。

2. 答: 石墨: 在同一平面的碳原子以 sp^2 杂化形成共价键, 每一个碳原子以三个共价键与另外三个原子相连, 碳原子还各剩下一个 p 轨道, 它们相互重叠, 形成离域大 π 键。电子可以在层间自由流动。因此石墨质软且可以导电。

金刚石: 每个碳原子都以 sp^3 杂化轨道与另外 4 个碳原子形成共价键, 构成正四面体。由于金刚石中的 $C-C$ 键很强, 所以金刚石硬度大; 又因为所有的价电子都被限制在共价键区域, 没有自由电子, 所以金刚石不导电。

3.

	几何构型	成键情况	Lewis 酸碱性
BF_3	平面三角形	B 原子以 sp^2 杂化轨道与三个 F 原子形成三个 σ 单键及 π_4^6 键	BF_3 为 Lewis 酸 B 为缺电子原子
NF_3	三角锥形	N 以 sp^3 杂化轨道与三个 F 原子形成三个 σ 单键	NF_3 为 Lewis 碱 N 原子提供孤对电子

4. 解: 根据给出反应机理推导速率方程, 再进行比较

按机理 (1) $\nu = k_2 c(Fe^{2+})c(Cl)$

由①知 $\frac{[Fe^{3+}][Cl^-][Cl]}{[Fe^{2+}][Cl_2]} = \frac{k_1}{k_1'}$

$$[Cl] = \frac{k_1}{k_1'} \cdot \frac{[Fe^{2+}][Cl_2]}{[Fe^{3+}][Cl^-]}$$

① 式中的平衡浓度 $[Fe^{2+}]$ 即为②式中的起始浓度 $c(Fe^{2+})$

所以 $\nu = k_2 \frac{k_1}{k_1'} \frac{[Fe^{2+}]^2 [Cl_2]}{[Fe^{3+}][Cl^-]}$

可见反应速率随 Fe^{3+} 或 Cl^- 浓度增加而减少。

按机理 (2) $v = k_2 c[\text{Fe(IV)}]c(\text{Fe}^{2+})$

由③知
$$\frac{[\text{Fe(IV)}][\text{Cl}^-]^2}{[\text{Fe}^{2+}][\text{Cl}_2]} = \frac{k_3}{k_3'}$$

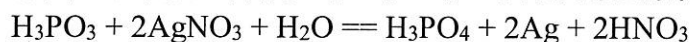
$$c[\text{Fe(IV)}] = \frac{k_3}{k_3'} \cdot \frac{[\text{Fe}^{2+}][\text{Cl}_2]}{[\text{Cl}^-]^2}$$

$$\text{所以 } v = k_4 \frac{k_3}{k_3'} \cdot \frac{(\text{Fe}^{2+})(\text{Cl}_2)}{(\text{Cl}^-)^2}$$

此机理无法说明反应速率随 Fe^{3+} 浓度的增加而下降。所以机理 (1) 是合理的。

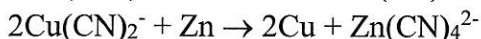
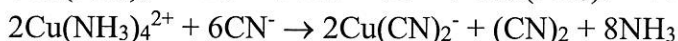
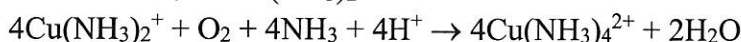
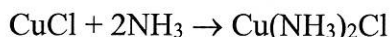
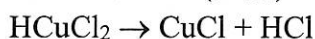
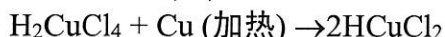
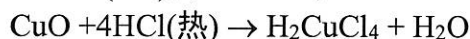
5. 答: (1) 各取两种物质少量, 加入一定量的 Na_2S 溶液中, 发生溶解的是 SnS_2 , 不溶的是 SnS 。

(2) 在 H_3PO_3 和 H_3PO_4 的溶液中分别加入 AgNO_3 溶液, 与黑色金属 Ag 析出者为 H_3PO_3 , 有黄色沉淀析出者为 H_3PO_4 。 H_3PO_3 有强的还原性, 可以与 AgNO_3 发生如下反应:



四、推断题 (每 1 小题 15 分, 第 2 小题 10 分, 共 25 分)

1. 解: A: CuO ; B: H_2CuCl_4 ; C: HCuCl_2 ; D: CuCl ; E: $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$; F: $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$; G: $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$; H: Cu ;



2. 答: 各取少量固体试剂分别加入一定量的水, 易溶者为 Na_2CO_3 、 CaCl_2 和 Na_2SO_4 , 难溶者为 BaCO_3 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 和 MgCO_3 。易溶盐中以 pH 试纸检验之, 溶液显碱性者为 Na_2CO_3 , 显中性者为 CaCl_2 和 Na_2SO_4 ; 在此二者中加入 BaCl_2 , 有白色沉淀者为 Na_2SO_4 , 否则为 CaCl_2 。向难溶盐中加稀盐酸, 沉淀溶解无气体放出的是 $\text{Mg}(\text{OH})_2$, 沉淀溶解且有能使澄清石灰水变浑浊的气体产生的是 BaCO_3 和 MgCO_3 , 向沉淀溶解后的溶液中加入 Na_2SO_4 , 有沉淀生成者为 BaCO_3 , 否则为 MgCO_3 。

五、计算题 (第 1 小题 9 分, 第 2 小题 16 分, 共 25 分)

1. 解: (1) 由速率常数的单位为 s^{-1} , 可知该反应为一级反应, 一级反应的半衰期

$$t_{1/2} = \frac{0.693}{k} = \frac{0.693}{3.22 \times 10^{-4}} = 2.15 \times 10^3 \text{ s}$$

(2) 由阿雷尼乌斯方程 $\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right)$ 可得:

$$\ln 10 = \frac{110 \times 10^3 \times (T_2 - 321)}{8.314 \times 321 \times T_2}, \text{ 解得: } T_2 = 340\text{K} = 67^\circ\text{C}$$

2. 解: (1) $\Delta_r G^\theta = \Delta_r G^\theta(\text{PbSO}_4, \text{s}) - \Delta_r G^\theta(\text{Pb}^{2+}, \text{aq}) - \Delta_r G^\theta(\text{SO}_4^{2-}, \text{aq})$
 $= -810.46 - (-24.29) - (-741.28) = -44.89 \text{ (kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\text{)}$

(2) 对于 $\text{PbSO}_4(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$ 的 $\Delta_r G^\theta = +44.89 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,

$$\lg K_{sp} = \frac{-\Delta_r G^\theta}{2.303RT} = \frac{-44.89}{2.303 \times 8.314 \times 298 \times 10^{-3}} = -7.87$$

$$\text{所以 } K_{sp} = 1.3 \times 10^{-8}$$

(3) 设 $[\text{SO}_4^{2-}] = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{Pb}^{2+} = K_{sp}/[\text{SO}_4^{2-}] = 1.3 \times 10^{-8}$

$$\begin{aligned} \text{所以 } \varphi_A^\theta(\text{PbSO}_4/\text{Pb}) &= \varphi_A^\theta(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) + (0.0592/2) \times \lg[\text{Pb}^{2+}] \\ &= -0.359(\text{V}) \end{aligned}$$

(4) (一) $\text{Pb}, \text{PbSO}_4 \mid \text{SO}_4^{2-}(1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}) \parallel \text{Sn}^{2+}(1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}) \mid \text{Sn} (+)$