

2015 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 (每题 2 分, 共 60 分)

- 根据 Lewis 酸碱电子理论, 下列物质中不可作为 Lewis 碱的是  
(A) en (乙二胺) (B)  $NH_3$  (C)  $Cu^{2+}$  (D) CO
- 按热力学上通常的规定, 下列标准摩尔吉布斯生成焓  $\Delta_f G_m^\ominus$  为 0 的是  
(A) C(金刚石) (B)  $P_4$ (白磷) (C)  $O_3(g)$  (D)  $I_2(g)$
- 在  $27^\circ C$   $101.0 kPa$  的  $O_2(g)$  恰好和  $4.0 L$ ,  $127^\circ C$   $50.5 kPa$  的  $NO(g)$  反应生成  $NO_2(g)$ , 则  $O_2(g)$  的体积为  
(A)  $1.5 L$  (B)  $3.0 L$  (C)  $0.75 L$  (D)  $0.20 L$
- 已知 ①  $A+B \rightarrow C+D$ ,  $\Delta_r H_{m,1}^\ominus = -40.0 kJ \cdot mol^{-1}$ ; ②  $2C+2D \rightarrow E$ ,  $\Delta_r H_{m,2}^\ominus = 60.0 kJ \cdot mol^{-1}$ , 则 ③  $E \rightarrow 2A+2B$  的  $\Delta_r H_{m,3}^\ominus$  等于  
(A)  $140 kJ \cdot mol^{-1}$  (B)  $-140 kJ \cdot mol^{-1}$  (C)  $20 kJ \cdot mol^{-1}$  (D)  $-20 kJ \cdot mol^{-1}$
- 已知  $E^\ominus(Cu^{2+}/Cu^+) = 0.1607 V$ ,  $E^\ominus(Cu^{2+}/CuI) = 0.866 V$ ,  $K_{sp}^\ominus(CuI) =$   
(A)  $1.2 \times 10^{-6}$  (B)  $4.3 \times 10^{-18}$  (C)  $1.2 \times 10^{-24}$  (D)  $1.2 \times 10^{-12}$
- 下列中性原子处于基态时, 未成对电子数目最多的是  
(A) Al (B) Si (C) P (D) S
- 下列分子中偶极矩等于 0 的是  
(A)  $CS_2$  (B)  $NH_3$  (C)  $H_2S$  (D)  $SO_2$
- 下列各组量子数中错误的是  
(A)  $n=3, l=2, m=0, m_s=+1/2$  (B)  $n=2, l=2, m=-1, m_s=-1/2$   
(C)  $n=4, l=1, m=0, m_s=-1/2$  (D)  $n=3, l=1, m=-1, m_s=+1/2$
- 按照价层电子对互斥理论,  $TlI_4^3-$  (Tl, 铊, IIIA 元素) 的空间构型是  
(A) 正四面体 (B) 变形四面体 (C) 平面正方形 (D) 三角双锥
- 按照分子轨道理论,  $O_2$  中电子占有的能量最高的轨道是  
(A)  $\sigma_{2p}^*$  (B)  $\sigma_{2p}$  (C)  $\pi_{2p}$  (D)  $\pi_{2p}^*$
- 下列配合物中, 空间构型不为四面体的是  
(A)  $[Be(OH)_4]^{2-}$  (B)  $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$  (C)  $[Hg(NH_3)_4]^{2+}$  (D)  $[Ni(CN)_4]^{2-}$
- 下列各组物质中沸点高低顺序正确的是  
(A)  $HI > HBr > HCl > HF$  (B)  $H_2Te > H_2Se > H_2S > H_2O$

- 下列晶格能大小顺序正确的是  
(A)  $MgO > CaO > NaF$  (B)  $CaO > MgO > NaF$   
(C)  $NaF > MgO > CaO$  (D)  $NaF > CaO > MgO$
- 下列含氧酸中属于一元酸的是  
(A)  $H_3PO_3$  (B)  $H_3BO_3$  (C)  $H_3AsO_3$  (D)  $H_3AsO_4$
- 下列反应不能产生氯气的是  
(A) 加热  $MnO_2$  与浓盐酸的混合物 (B)  $NaCl$  与浓硫酸反应  
(C)  $KMnO_4$  与浓盐酸反应 (D)  $K_2Cr_2O_7$  与浓盐酸反应
- 下列离子在水溶液中最不稳定的离子是  
(A)  $Cu^{2+}$  (B)  $Hg_2^{2+}$  (C)  $Hg^{2+}$  (D)  $Cu^+$
- 下列反应不能得到 HX 的是  
(A)  $CaF_2 + H_2SO_4 \rightarrow$  (B)  $KBr + H_2SO_4(浓) \rightarrow$   
(C)  $I_2 + P_4 + H_2O \rightarrow$  (D)  $PBr_3 + H_2O \rightarrow$
- 下列物质不易被空气氧化的是  
(A)  $Mn(OH)_2$  (B)  $Ni(OH)_2$  (C)  $Fe^{2+}$  (D)  $[Co(NH_3)_6]^{2+}$
- 下列物质中酸性强弱顺序错误的是  
(A)  $HClO < HClO_3 < HClO_4$  (B)  $HCl > HBr > HI$   
(C)  $HClO_3 > HBrO_3 > HIO_3$  (D)  $HClO_4 > HBrO_4 > H_5IO_6$
- 不属于缺电子化合物的是  
(A)  $BCl_3$  (B)  $B_2H_6$  (C)  $H[BF_4]$  (D)  $H_3BO_3$
- 下列碳酸盐中热稳定性最高的是  
(A)  $BeCO_3$  (B)  $MgCO_3$  (C)  $CaCO_3$  (D)  $BaCO_3$
- $Cl_2$  在常温 ( $20^\circ C$ ) 下与  $NaOH$  反应的产物除了  $NaCl$  和  $H_2O$  外, 主要是  
(A)  $NaClO$  (B)  $NaClO_2$  (C)  $NaClO_3$  (D)  $NaClO_4$
- 下列配离子没有颜色的是  
(A)  $[Ag(NH_3)_2]^+$  (B)  $[Fe(CN)_6]^{3-}$  (C)  $[Co(NH_3)_6]^{2+}$  (D)  $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$
- 下列卤化物中不发生水解的是  
(A)  $BCl_3$  (B)  $CCL_4$  (C)  $SnCl_2$  (D)  $SnCl_4$
- 在下列锰的物种中, 在酸性条件下发生歧化反应的是  
(A)  $MnO_4^-$  (B)  $MnO_4^{2-}$  (C)  $MnO_2$  (D)  $Mn^{2+}$
- 下列试剂中不与  $FeCl_3$  反应的是  
(A) Fe (B) Cu (C) KI (D)  $SnCl_4$
- 在含有  $Al^{3+}, Ba^{2+}, Hg_2^{2+}, Cu^{2+}, Ag^+$  等离子溶液中加入稀盐酸, 发生反应的离子是  
(A)  $Ag^+$  和  $Cu^{2+}$  (B)  $Hg_2^{2+}$  和  $Al^{3+}$   
(C)  $Ag^+$  和  $Hg_2^{2+}$  (D)  $Ba^{2+}$  和  $Al^{3+}$
- 下列物质中, 不溶于  $NaOH$  溶液的是  
(A)  $Sn(OH)_2$  (B)  $Al(OH)_3$  (C)  $Sb(OH)_3$  (D)  $Ni(OH)_2$
- 下列氢氧化物中碱性最强的是  
(A)  $Pb(OH)_2$  (B)  $Pb(OH)_4$  (C)  $Sn(OH)_2$  (D)  $Sn(OH)_4$
- 下列氢化物中最稳定的是  
(A) LiH (B) NaH (C) KH (D) RbH

二、简答题 (每题 6 分, 共 42 分)

1. 利用弱酸的解离平衡与盐类的水解平衡说明下列溶液的酸碱性:  $Na_3PO_4$ ,

$Na_2HPO_4$ ,  $NaH_2PO_4$ 。(已知  $H_3PO_4$  的  $K_{a1}^{\ominus}=7.1 \times 10^{-3}$ ,  $K_{a2}^{\ominus}=6.3 \times 10^{-8}$ ,  $K_{a3}^{\ominus}=4.2 \times 10^{-13}$ )

2. 氮的第一电离能高于同周期相邻两个元素的第一电离能, 试解释之。指出在该周期内第一电离能最大的元素和第一电离能最小的元素。

3. 根据价层电子对互斥理论, 写出  $I_3^-$ 、 $XeF_4$ 、 $NO_3^-$  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, 指出哪些含有大  $\pi$  键?

4. 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, 计算其稳定化能  $CFSE$ 。

5. 写出并配平下列方程式。

- 碘化钾晶体加入浓硫酸, 并微热;
- 铅丹溶于盐酸中;
- 稀硝酸和铝反应。

6. 某金属氯化物  $A$  的晶体放入水中, 生成白色沉淀  $B$ ; 加入盐酸, 沉淀  $B$  消失, 又得到  $A$  的溶液。此溶液与过量的稀  $NaOH$  溶液反应生成白色沉淀  $C$ ;  $C$  与  $NaClO-NaOH$  混合溶液反应生成土黄色沉淀  $D$ ,  $D$  可与  $MnSO_4$  和  $HNO_3$  的混合溶液反应生成紫色溶液。 $A$  溶液与  $H_2S$  溶液反应生成黑色沉淀  $E$ 。沉淀  $C$  同亚锡酸钠的碱性溶液混合, 生成黑色沉淀  $F$ 。试确定字母  $A$ 、 $B$ 、 $C$ 、 $D$ 、 $E$ 、 $F$  所代表物种的化学式。

7. 在粗硝酸银中常含有少量硝酸铜。为配制纯度较高的  $AgNO_3$  溶液, 可加入适量新制备的碱性  $Ag_2O$ , 使  $Cu^{2+}$  转化为一种沉淀。a) 写出该反应的方程式。b) 如何将  $Cu(II)$  沉淀、过量的  $Ag_2O$  与  $AgNO_3(aq)$  分开? c) 可加入何种试剂及采用何种方法将  $Cu(II)$  沉淀与  $Ag_2O$  分开?

三、计算题 (每题 12 分, 共 48 分)

1. 已知, 反应  $CCl_4(l) + H_2(g) \rightleftharpoons HCl(g) + CHCl_3(l)$ , 在 298K 时, 上述 4 种物质的标准摩尔生成吉布斯函数  $\Delta_f G_m^{\ominus}$  分别为:

$CCl_4(l)$	$H_2(g)$	$HCl(g)$	$CHCl_3(l)$
$-65.27 kJ \cdot mol^{-1}$	$0 kJ \cdot mol^{-1}$	$-95.30 kJ \cdot mol^{-1}$	$-73.72 kJ \cdot mol^{-1}$

问: (1) 该反应在 298K 和标准状态下是否能自发反应?

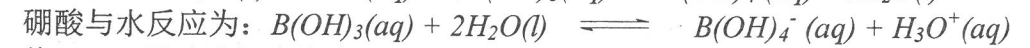
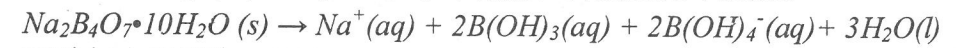
(2) 若已知该反应的  $\Delta_r H_m^{\ominus}(298K) = -91.34 kJ \cdot mol^{-1}$ 。估计该反应在 373K 时

的标准平衡常数  $K^{\ominus} = ?$

2. 现有一瓶含有  $Fe^{3+}$  杂质的  $1.0 mol \cdot L^{-1}$  的  $CuSO_4$  溶液, 欲使  $Fe^{3+}$  以  $Fe(OH)_3$  沉淀的形式除去, 溶液的  $pH$  值应控制在什么范围?

(已知:  $K_{sp}^{\ominus}(Fe(OH)_3) = 2.8 \times 10^{-39}$ ;  $K_{sp}^{\ominus}(Cu(OH)_2) = 2.2 \times 10^{-20}$ )

3. 硼砂 ( $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ ) 在水中溶解, 并发生如下反应:



将 28.6g 硼砂溶解在水中, 配制成 1.0L 溶液, 计算

(1) 该溶液的  $pH$ ;

(2) 在 (1) 的溶液中加入 100ml,  $0.1 mol \cdot L^{-1} HCl$  溶液, 其  $pH$  又是多少?

( $M(Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O) = 381.2 g \cdot mol^{-1}$ ,  $K_a^{\ominus}(B(OH)_3) = 5.8 \times 10^{-10}$ )

4. 将氢电极 ( $p(H_2) = 100kPa$ ) 插入含有  $0.50 mol \cdot L^{-1} HA$  和  $0.10 mol \cdot L^{-1} A^-$  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  $1.0 mol \cdot L^{-1} Cl^-$  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  $E^{\ominus}(Ag^+/Ag) = 0.799V$ ,  $K_{sp}^{\ominus} = 1.8 \times 10^{-10}$ 。

(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。