

中国人民解放军后勤工程学院

2012 年攻读硕士学位研究生入学考试

试 题

考试科目 (代码): 无机化学 (805)

一、是非题 (每小题 1 分, 共 20 分):

1. 碱土金属氢化物的熔点比同周期碱金属的氢化物熔点高。
2. HClO_4 是最强的无机酸。
3. 在一定温度下, 活化能越低, 反应速率越快。
4. 将 H_2S 通入 MnSO_4 溶液中, 可得到 MnS 沉淀。
5. H_3PO_2 是二元酸。
6. $\text{CO}_2(\text{g})$ 的标准摩尔生成焓等于石墨的标准摩尔燃烧焓。
7. 可逆反应中, 放热方向的活化能总是大于吸热方向的活化能。
8. 标准平衡常数大, 反应速率也一定快。
9. 对含有多种可被沉淀离子的溶液来说, 当逐滴缓慢地加入沉淀试剂时, 一定是溶度积小的先沉淀出来。
10. 还原剂一定是电极电势小的电对的还原型物质。
11. B_2H_6 与 C_2H_6 分子式相似, 故它们的分子结构相同。
12. 298.15K 时, 任何物质的标准摩尔熵值均大于零。
13. 第一过渡系元素的原子填充电子时是先填充 4s 轨道后填充 3d 轨道, 所以失去电子时, 就应先失去 3d 电子。
14. Cr(VI) 的毒性比 Cr(III) 大。
15. 若反应的 $\Delta_r H_m$ 和 $\Delta_r S_m$ 均为正值, 则随温度的升高, 反应自发进行的可能性增加。
16. 低自旋配合物的晶体场分裂能大于电子成对能。
17. 方程式中化学计量数相同的反应物的转化率总是相等的。
18. 催化剂不能改变反应的热力学方向和限度。
19. 在一定温度下, 向 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HAc 溶液中加入 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaAc 溶液, HAc 的标准解离常数会下降。
20. 某元素的原子难失电子, 不一定就容易获得电子。

二、选择题 (每小题 1 分, 共 20 分):

1. 氢原子的原子轨道能量取决于量子数 ()。
A、n B、l C、m D、n 和 l
2. 下列哪一种溶液可以做缓冲溶液? ()
A、 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ + 少量 NaOH B、 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ + 少量 HCl
C、 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ + 少量 NaCl D、 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ + 少量 H_2O

3. 对于 0.1mol/L 的 H_2CO_3 溶液, 下列式子错误的是 ()。
- A、 $c(\text{H}^+) \approx \sqrt{0.10K_{a,1}(\text{H}_2\text{CO}_3)}$ B、 $c(\text{H}^+) = 2c(\text{CO}_3^{2-})$
C、 $c(\text{H}^+) \approx \sqrt{0.10K_{a,2}(\text{H}_2\text{CO}_3)}$ D、 $c(\text{CO}_3^{2-}) \approx K_{a,2}(\text{H}_2\text{CO}_3)$
4. 有四瓶无色溶液, 分别是 K_2SO_4 、 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 、 SnCl_2 、 SnCl_4 溶液, 加入一种试剂便可基本上区别它们, 这种试剂是 ()。
- A、 NaOH B、 H_2SO_4 C、 HCl D、 Na_2S
5. 下列离子中能较好地掩蔽水溶液中 Fe^{3+} 离子的是 ()。
- A、 F^- B、 Cl^- C、 Br^- D、 SCN^-
6. 下列硝酸盐热分解可得到单质的是
- A、 NaNO_3 B、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ C、 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ D、 AgNO_3
7. 下列离子中极化率最大的是 ()。
- A、 K^+ B、 Rb^+ C、 Br^- D、 I^-
8. 下列氢氧化物中碱性最强的是 ()。
- A、 $\text{Be}(\text{OH})_2$ B、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ C、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ D、 LiOH
9. 下列分子或离子没有 π_3^4 的是 ()。
- A、 NO_2^- B、 O_3 C、 SO_2 D、 H_2S
10. 下列物质中, 具有强氧化性的是 ()。
- A、 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ B、 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ C、 $\text{CoO}(\text{OH})$ D、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$
11. 下列各组离子中, 能够共存的是 ()。
- A、 Fe^{3+} 、 Br^- B、 Fe^{2+} 、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 、 H^+ C、 Fe^{3+} 、 I^- D、 Fe^{2+} 、 MnO_4^- 、 H^+
12. 与化学反应式中的化学计量数必定有关的物理量是 ()
- A、反应级数 B、该反应组成的原电池的标准电动势
C、反应的摩尔熵变 D、反应的标准平衡常数
13. 使已变暗的古油画恢复原来的白色, 一般使用的方法为 ()。
- A、用稀 H_2O_2 水溶液擦洗 B、用清水小心擦洗
C、用钛白粉细心涂描 D、用 SO_2 漂白
14. 下列物质中能溶于硫化铵溶液的是 ()。
- A、 SnS B、 As_2S_3 C、 PbS D、 Bi_2S_3
15. 下列物质中, 分子间不能形成氢键的是 ()。
- A、 HF B、 N_2H_4 C、 H_3BO_3 D、 CH_3OCH_3
16. 下列物质见光不分解的是 ()。
- A、 Hg_2I_2 B、 HgI_2 C、 AgI D、 KMnO_4
17. 向饱和 AgCl 溶液中加水, 下列叙述中正确的是 ()。

- A、AgCl 的溶解度增大 B、AgCl 的溶解度和溶度积均增大
C、AgCl 的溶度积增大 D、AgCl 的溶解度和溶度积均保持不变
18. 将氢电极 $[p(H_2)=p^\ominus]$ 插入纯水中与标准氢电极组成原电池, 则 EMF 为 ()。
A、0.414V B、-0.414V C、0 D、0.828V
19. 下列电对的标准电极电势最小的是 ()。
A、 Cu^{2+}/Cu^+ B、 $Cu^{2+}/[CuCl_2]^-$ C、 Cu^{2+}/CuI D、 Cu^+/Cu
20. 下列含氧酸中酸性最弱的是 ()。
A、HClO B、HBrO C、HIO D、HIO₃

三、填空题 (每空 2 分, 共 60 分)

1. 若某反应速率系数 k 的单位是 $mol \cdot l^{-1} \cdot s^{-1}$, 则对应反应的反应级数是 _____。
2. 对于放热反应, 当温度升高时, 标准平衡常数 K^\ominus 将 _____, 该反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 将 _____。
3. $PbSO_4$ 的溶度积为 1.8×10^{-8} , 在浓度为 $0.1 mol/L$ 的 $Pb(NO_3)_2$ 溶液达到饱和时, 其溶解度约为 _____ mol/L 。
4. 试验 $Pb(OH)_2$ 碱性用 _____ 酸, 而不能用 _____ 酸。
5. 根据反应 $H^+ + Ac^- = HAc$ 设计原电池, 其电池符号为 _____。该电池的正极反应为 _____; 负极反应为 _____。
6. BF_3 、 PH_3 、 OF_2 、 NH_4^+ 的键角由大到小的顺序是 _____。
7. 根据分子轨道理论, H_2^+ 、 He_2 、 B_2 、 C_2 、 He_2^+ 、 Be_2 中, 不能够存在的有 _____。
8. 某元素的基态原子失去 2 个电子后的离子在 $n=3$ 、 $l=2$ 的轨道中电子恰好半充满, 则该元素是 _____, 在周期表中位于 _____ 周期、 _____ 族。
9. 在 $HgCl_2$ 溶液中加入少量的 KI 溶液, 生成 _____ 色的 _____, 继续加入过量的 KI 溶液, 则生成 _____ 色的 _____。
10. $NaCl$ 、 KBr 、 CaO 、 MgO 中, _____ 的熔点最高。
11. 已知 $[Co(NO)_6]^{3-}$ 的磁矩为零, 按价键理论, 此配合物为 _____ 轨型配合物, 其中心离子的轨道杂化方式为 _____; 按晶体场理论, 此配合物为 _____ 自旋配合物, 其中心离子 d 电子的排布方式为 _____。
12. 既用来鉴定 Fe^{3+} , 也可用来鉴定 Cu^{2+} 的试剂是 _____。
13. 盐效应使难电解质的溶解度 _____。
14. 在电子构型为 $d^1 \sim d^{10}$ 的过渡金属离子中, 既能形成高自旋配合物, 又能形成低自旋配合物的是电子构型为 _____ 的离子, 由于能产生 _____, 所以它们形成的配离子是有颜色的。
15. 干冰熔化时需破坏 _____ 作用力; 石英熔化时需破坏 _____ 作用力。
16. 立方晶体 BN 的硬度极高, 熔点约 $3000^\circ C$, 不导电, 可推测它属 _____ 晶体。

四、简答题（每题 5 分，共 25 分）：

1. 有甲、乙两同学同时做检验有无氯气产生的实验：

甲：饱和 $\text{KClO}_3 + \text{浓 HCl} \xrightarrow{\text{淀粉-KI 试纸}}$ 变蓝，一段时间后消失

两个实验 乙：固体 $\text{NaCl} + \text{浓 H}_2\text{SO}_4 \xrightarrow{\text{淀粉-KI 试纸}}$ 无现象，一段时间后略变蓝

2. 实验测得 O_2 的键长比 O_2^+ 的键长长，而 N_2 的键长比 N_2^+ 的键长短；除 N_2 以外，其它三个物种均为顺磁性，如何解释上述实验事实？

3. 用 PbO_2 将 Mn^{2+} 离子氧化成 MnO_4^- 离子的实验中， Mn^{2+} 离子的用量对实验结果有无影响？试解释之。

4. 虽然 $E^\ominus(\text{Li}^+/\text{Li}) < E^\ominus(\text{Na}^+/\text{Na})$ ，但金属锂与水反应不如金属钠与水反应激烈。试解释之。

5. 硼酸和石墨均为层状晶体，试比较它们结构的异同。

五、分析判断题（10 分）：

一紫色晶体溶于水得到绿色溶液(A)，(A)与过量氨水反应生成灰绿色沉淀(B)。(B)可溶于 NaOH 溶液，得到亮绿色溶液(C)，在(C)中加入 H_2O_2 并微热，得到黄色溶液(D)。在(D)中加入硫酸，可得到橙红色溶液(E)，(E)中加入 AgNO_3 溶液，析出砖红色沉淀(F)。试确定各字母所代表的物质，并写出有关反应的离子方程式。

六、计算题（共 15 分）：

1. 在实验室中常利用下述反应制备氯气： $\text{MnO}_2 + 4\text{HCl} \rightleftharpoons \text{MnCl}_2 + \text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

已知： $E^\ominus(\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}) = 1.224\text{V}$ ， $E^\ominus(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1.358\text{V}$ ，通过计算说明如何才能使此反应向右进行？{可假设 $c(\text{Mn}^{2+}) = 1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ， $p(\text{Cl}_2) = p^\ominus$ ， $c(\text{Cl}^-) = c(\text{H}^+) = c(\text{HCl})$ }（7 分）

2. 电子工业中清洗硅片上的 $\text{SiO}_2(\text{s})$ 的反应是： $\text{SiO}_2(\text{s}) + 4\text{HF}(\text{g}) = \text{SiF}_4(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ ， $\Delta_r H_m^\ominus(298.15\text{K}) = -94.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ， $\Delta_r S_m^\ominus(298.15\text{K}) = -75.8 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，设 $\Delta_r H_m^\ominus$ 和 $\Delta_r S_m^\ominus$ 不随温度而变，试求此反应自发进行的温度条件；有人提出用 $\text{HCl}(\text{g})$ 代替 HF ，试通过计算判断此建议是否可行？（8 分）

参考数据：	$\text{SiO}_2(\text{s})$	$\text{HCl}(\text{g})$	$\text{SiCl}_4(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$
$\Delta_f H_m^\ominus(298.15\text{K}) / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-910.9	-92.31	-657.0	-241.8
$S_m^\ominus(298.15\text{K}) / (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	41.84	186.9	330.7	188.8