

## 武汉科技大学

### 2004 年硕士研究生入学考试试题

课程名称:无机化学

总页数:4 第 1 页

说明:1. 适用专业:

2. 可使用的工具: 计算器

3. 答题内容写在答题纸上, 写在试卷或草稿纸上一律无效。

#### 一 填空题 (共 60 分)

1 当反应  $2\text{NO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$  达到平衡时, 降低温度混合气体的颜色会变浅, 说明此反应的  $\Delta_r H_m^\theta$  \_\_\_\_\_ 0。

2 将  $100\text{cm}^3 0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HAc}$  溶液稀释至  $400\text{cm}^3$ , 则溶液的  $c(\text{H}^+)$  为原来的 \_\_\_\_\_ 倍。

3 反应  $\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{s}) = \text{CaO}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$  在常温下不能自发进行, 而在高温下能自发进行, 这意味着该反应的  $\Delta_r H_m^\theta$  \_\_\_\_\_ 0,  $\Delta_r S_m^\theta$  \_\_\_\_\_ 0。

4  $\text{BF}_3$ 、 $\text{PCl}_3$ 、 $\text{ClF}_3$  的中心原子采用的轨道杂化类型分别为 \_\_\_\_\_, \_\_\_\_\_, \_\_\_\_\_; 分子的空间构型分别为 \_\_\_\_\_, \_\_\_\_\_, \_\_\_\_\_。

5  $_{42}\text{Mo}$  的核外电子排布式为 \_\_\_\_\_, 该元素在第 \_\_\_\_\_ 周期, 第 \_\_\_\_\_ 族, 基态时未成对电子数为 \_\_\_\_\_。

6 欲配制  $5000\text{cm}^3 0.10\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液, 需密度  $1.84\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$  含  $\text{H}_2\text{SO}_4$  98% 的浓硫酸 \_\_\_\_\_  $\text{cm}^3$ 。  $M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98$

7 根据分子轨道理论, 判断  $\text{N}_2^+$ 、 $\text{B}_2$  的键级分别是 \_\_\_\_\_, \_\_\_\_\_。

8 甲醇和水之间存在的分子间力为 \_\_\_\_\_。

9 写出  $\text{CaCO}_3$  在下列溶液:  $\text{H}_2\text{O}$ 、 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaHCO}_3$ 、 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{Na}_2\text{CO}_3$  中溶解度从大到小的顺序 \_\_\_\_\_。

10 反应  $2\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons 4\text{HCl}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$   $\Delta_r H_m^\theta > 0$ , 达到平衡时, 升高温度, 则  $K^\theta$  \_\_\_\_\_; 加入氮气, 总体积不变, 平衡向 \_\_\_\_\_ 方向移动。

11  $\text{O}_2$  的价键结构式为 \_\_\_\_\_, 其分子中未成对电子数为 \_\_\_\_\_, 所以为 \_\_\_\_\_ 磁性。

12 下列物质  $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{KCl}$ 、 $\text{CCl}_4$  的熔点从高到底的顺序为 \_\_\_\_\_。

13 写出下列物质与适量  $I^-$  反应的主要产物:

$Cu^{2+}$  \_\_\_\_\_,  $K_2Cr_2O_7$  \_\_\_\_\_。

14 在  $HNO_3$ 、 $SO_3$ 、 $O_3$  分子中存在的大  $\pi$  键分别为 \_\_\_\_\_, \_\_\_\_\_, \_\_\_\_\_。

15 反应  $S_2O_8^{2-} + 3I^- \rightarrow 2SO_4^{2-} + I_3^-$ , 当  $v(S_2O_8^{2-}) = 2.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}$  时, 则  $v(SO_4^{2-}) =$  \_\_\_\_\_  $\text{mol} \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}$ ,  $v(I^-) =$  \_\_\_\_\_  $\text{mol} \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}$ 。

16 下列配离子  $Zn(NH_3)_4^{2+}$ 、 $Ni(en)_3^{2+}$ 、 $Mg(EDTA)^{2-}$  溶液中, 有颜色的是 \_\_\_\_\_。

17 测定红色晶体  $Na_2[Fe(CN)_5NO] \cdot 2H_2O$  的磁矩得知它是反磁性的, 它的红外光谱证明有  $NO^-$  存在, 则其中心离子电荷数为 \_\_\_\_\_, 配位数为 \_\_\_\_\_, 命名为 \_\_\_\_\_。

18 比较下列各对物质的性质(用 > 或 < 表示)

(1) 还原性:  $Cu$  \_\_\_\_\_  $[Cu(CN)_2]^-$ ; (2) 酸性:  $H_3AsO_3$  \_\_\_\_\_  $H_3AsO_4$ ;

(3) 电子亲和能:  $Cl$  \_\_\_\_\_  $F$ ; (4) 第一电离能:  $Mg$  \_\_\_\_\_  $Al$ ;

(5) 熔点:  $MgO$  \_\_\_\_\_  $CaO$ ; (6) 原子半径:  $Y$  \_\_\_\_\_  $La$ ;

(7) 在  $CCl_4$  中的溶解度:  $LiI$  \_\_\_\_\_  $LiF$ ; (8) 极化率:  $H_2S$  \_\_\_\_\_  $H_2O$ ;

(9) 偶极矩:  $NH_3$  \_\_\_\_\_  $PH_3$ ; (10) 键能:  $F_2$  \_\_\_\_\_  $Cl_2$ ;

(11) 电极电势:  $PbCl_2/Pb$  \_\_\_\_\_  $PbI_2/Pb$ ;  $[Ag(NH_3)_2]^+/Ag$  \_\_\_\_\_  $[Ag(CN)_2]^-/Ag$ ;

(12)  $AgI$  的理论离子半径之和 \_\_\_\_\_ 实测键长;

(13) 晶格能:  $NaF$  \_\_\_\_\_  $LiF$ ; (14) 碱性:  $Zn(OH)_2$  \_\_\_\_\_  $[Zn(NH_3)_4](OH)_2$ ;

(15) 氧化性:  $In^{3+}$  \_\_\_\_\_  $Tl^{3+}$ ; (16) 酸性:  $SnS_2$  \_\_\_\_\_  $SnS$ 。

19 写出下列物质在各溶液中的主要存在形式: 钛(IV)在浓硫酸中 \_\_\_\_\_; 锰(VI)在浓的强碱中 \_\_\_\_\_; 三氧化二镍在浓盐酸中 \_\_\_\_\_; 三氯化铈在水中 \_\_\_\_\_。

20 中和相同体积、相同 pH 值的  $HAc$  和  $HCl$  溶液所需  $NaOH$  的物质的量较多的是 \_\_\_\_\_。

## 二 问答题(共 30 分)

1 写出在下列实验中观察到的现象,并用有关反应式解释之。

(1)在用  $\text{HNO}_3$  酸化的  $\text{MnSO}_4$  溶液中,加入少量  $\text{NaBiO}_3$ ,溶液出现紫红色后又消失,且变混浊。

(2)在  $\text{Cr}^{3+}$  溶液中逐滴加入  $\text{NaOH}$  至过量,然后加入适量  $\text{H}_2\text{O}_2$  溶液。

2 已知  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  和  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  分别为低自旋和高自旋配离子,试用晶体场理论判定其分裂能和电子成对能的大小关系,并写出其中心离子 d 电子排布。(Fe=26)

3 已知  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  和  $[\text{CoF}_6]^{3-}$  的磁矩分别为 0B.M, 5.26B.M, 试用杂化轨道理论解释之,并说明其空间构型和磁性。(Co=27, Ni=28)

4 分别写出下列物质:  $\text{SnCl}_2$ 、 $\text{H}_3\text{BO}_3$ 、 $\text{PCl}_3$  与水反应的方程式。

5 已知  $\text{Na}^+$ 、 $\text{Cu}^+$  离子半径分别为 95pm 和 96pm,但  $\text{CuCl}$  比  $\text{NaCl}$  难溶于水,试用离子极化理论解释之。

## 三 完成并配平下列反应式(共 10 分)

1  $\text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{稀}) \longrightarrow$

2  $\text{Co}(\text{OH})_3 + \text{HCl}(\text{浓}) \longrightarrow$

3  $\text{I}_2 + \text{NaOH} \longrightarrow$

4  $\text{Ag} + \text{CN}^- + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow$

## 四 计算题(共 50 分)

1 已知反应  $\text{CaCO}_3(\text{s}) = \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$

在 298K 时的  $\Delta_r G_m^\theta = 130 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta_r S_m^\theta = 160 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ , 求

(1)  $\text{CaCO}_3(\text{s})$  在标准状态下自发分解的最低温度。

(2)在 298K, 101.3kPa 下,在密闭容器中  $\text{CaCO}_3$  分解所产生的  $\text{CO}_2$  的平衡分压是多少。

2 将  $25 \text{ cm}^3 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{AgNO}_3$  与  $25 \text{ cm}^3 0.40 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KCN}$  混合, 求

(1)混合溶液中  $\text{Ag}^+$  的浓度是多少。

(2) 若在上述混合溶液中再加入 0.0010mol 固体 KI, 判断是否有沉淀生成。

$$K_{sp}^{\theta}(\text{AgI})=8.3 \times 10^{-17}, K^{\theta}(\text{稳}, [\text{Ag}(\text{CN})_2]^{-})=1.3 \times 10^{21}$$

3 298K,  $\text{PbSO}_4$  的溶解度是  $1.3 \times 10^{-4} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 计算铅片和  $\text{PbSO}_4$  饱和溶液组成的半电池的电极电势。  $\varphi^{\theta}(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb})=-0.126\text{V}$

4 写出  $\text{CaF}_2(\text{s})$  与稀  $\text{HNO}_3$  反应的离子方程式, 并求其标准平衡常数。

$$K_{sp}^{\theta}(\text{CaF}_2)=5.3 \times 10^{-9}, K^{\theta}(\text{HF})=6.6 \times 10^{-4}$$

5 已知下列平衡:  $\text{NH}_4\text{HS}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{g}) + \text{H}_2\text{S}(\text{g})$  在 298K 时  $K^{\theta}=0.11$ , 若向真空容器中通入  $\text{NH}_3$ , 使其压力为  $50.6 \times 10^3 \text{Pa}$ , 然后投入  $\text{NH}_4\text{HS}$  固体, 求平衡时  $\text{NH}_3$ 、 $\text{H}_2\text{S}$  的分压各是多少。

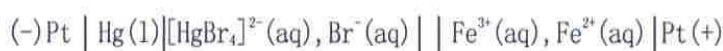
6 已知反应  $\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{s}) + \text{OH}^{-} \rightleftharpoons [\text{Cr}(\text{OH})_4]^{-}$  的标准平衡常数  $K^{\theta}=10^{-0.40}$ ,  $K_{sp}^{\theta}(\text{Cr}(\text{OH})_3)=6.3 \times 10^{-31}$ 。要是 0.010mol  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  刚好在 1.0LNaOH 溶液中完全溶解并生成  $[\text{Cr}(\text{OH})_4]^{-}$ , 问溶液的 pH 值是多少。并求  $[\text{Cr}(\text{OH})_4]^{-}$  的标准稳定平衡常数。

7 求 0.20mol·L<sup>-1</sup>HCl 和 0.20mol·L<sup>-1</sup> $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  以 1:2 的体积混合后溶液的 pH 值。  $K^{\theta}(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})=1.8 \times 10^{-5}$

8 计算 0.010mol·L<sup>-1</sup>  $\text{H}_2\text{CO}_3$  溶液中, 第一步解离出的  $\text{H}^{+}$  离子浓度, 第二步解离出的  $\text{H}^{+}$  离子浓度, 水解离出的  $\text{H}^{+}$  离子浓度各为多少。

$$K_{a1}^{\theta}=4.2 \times 10^{-7}, K_{a2}^{\theta}=4.7 \times 10^{-11}$$

9 已知电池的标准电动势  $E^{\theta}=0.56\text{V}$ ,



$$\varphi^{\theta}(\text{Hg}^{2+}/\text{Hg})=0.86\text{V}, \varphi^{\theta}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})=0.77\text{V}$$

计算  $[\text{HgBr}_4]^{2-}$  的标准不稳定常数。