

华中科技大学

二〇〇二年招收硕士研究生入学考试试题

考试科目：无机化学

适用专业：化学系各专业

(除画图题外，所有答案都必须写在答题纸上，写在试
题上及草稿纸上无效，考完后试题随答题纸交回)

一、选择题(在下列各题中，选择出符合题意的答案，将其代号填入括号内)(每小题2分,30分)

1、已知反应 $\text{Cu} + 4 \text{HNO}_3$ (浓) $\rightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2 \text{NO}_2(g) + 2 \text{H}_2\text{O}$ ，若有 4.00 mol HNO_3 被还原，则产生的 NO_2 气体在 273°C, 202 kPa 下所占的体积为.....()。

(A) 22.4 L; (B) 44.9 L; (C) 89.9 L; (D) 180 L.

2、已知 298 K 时， $\text{MnO}_2(s) \rightarrow \text{MnO}(s) + \frac{1}{2}\text{O}_2(g)$ 的 $\Delta_f H_m^\ominus(1) = 134.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ， $\text{MnO}_2(s) + \text{Mn}(s) \rightarrow 2\text{MnO}(s)$ 的 $\Delta_f H_m^\ominus(2) = -250.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，则 $\Delta_f H_m^\ominus(\text{MnO}_2,s)$ 为.....()。

(A) -385.2 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; (B) 385.2 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;

(C) -520.0 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; (D) 520.0 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

3、已知在 1123 K 时，反应 $\text{C}(s) + \text{CO}_2(g) \rightleftharpoons 2\text{CO}(g) K_1^\ominus = 1.3 \times 10^{14}$
 $\text{CO}(g) + \text{Cl}_2(g) \rightleftharpoons \text{COCl}_2(g) K_2^\ominus = 6.0 \times 10^{-3}$
则反应 $2\text{COCl}_2(g) \rightleftharpoons \text{C}(s) + \text{CO}_2(g) + 2\text{Cl}_2(g)$ 的 $K^\ominus =$()。

(A) 4.8×10^9 ; (B) 2.1×10^{-10} ; (C) 3.6×10^{-5} ; (D) 1.3×10^{-12} .

4、在 21.8℃ 时，反应 $\text{NH}_4\text{HS}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{g}) + \text{H}_2\text{S}(\text{g})$ 的标准平衡常数 $K^\ominus = 0.070$ ，平衡混合气体总压是.....()。

- (A) 7.0 kPa; (B) 26 kPa; (C) 53 kPa; (D) 0.26 kPa.

5、已知 $K_\text{sp}(\text{AgBr}) = 5.0 \times 10^{-13}$, $K_\text{sp}(\text{AgCl}) = 1.8 \times 10^{-10}$ ，向含相同浓度的 Br^- 和 Cl^- 的混合溶液中逐滴加入 AgNO_3 溶液，当 AgCl 开始沉淀时，溶液中 $c(\text{Br}^-)/c(\text{Cl}^-)$ 比值为.....()。

- (A) 2.8×10^{-3} ; (B) 1.4×10^{-3} ; (C) 357; (D) 3.57×10^{-4} .

6、原子序数为 33 的元素，其原子在 $n=4, l=1, m=0$ 的轨道中电子数为.....()。

- (A) 1; (B) 2; (C) 3; (D) 4.

7、下列配离子中具有平面正方形空间构型的是.....()。

- (A) $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $\mu = 3.2 \text{ B.M.}$; (B) $[\text{CuCl}_4]^{2-}$, $\mu = 2.0 \text{ B.M.}$
(C) $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $\mu = 0 \text{ B.M.}$; (D) $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$, $\mu = 0 \text{ B.M.}$

8、已知 $K_\text{a}(\text{HAc}) = 1.75 \times 10^{-5}$ 。将 $0.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HAc 溶液与等体积 NaAc 溶液混合，若混合溶液的 $\text{pH} = 4.05$ ，则 NaAc 溶液的浓度应为.....()。

- (A) 2.56; (B) 0.098; (C) 1.28; (D) 0.049.

9、下列物质中，其分子具有 V 形几何构型的是.....()。

- (A) NO_2^+ ; (B) CO_2 ; (C) CH_4 ; (D) O_3 .

10、按照分子轨道理论， O_2^{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) $\pi 2p^*$.

11、比较配合物 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 和 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 的分裂能 Δ_0 相对大小应是.....()。

- (A) $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 的较大; (B) $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 的较大;

- (C) 二者几乎相等; (D) 无法比较。

12、下列含氧酸酸性强弱排列次序错误的是.....()。

- (A) $\text{H}_3\text{PO}_4 < \text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$; (B) $\text{H}_2\text{SO}_4 < \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$;
(C) $\text{H}_2\text{CrO}_4 > \text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; (D) $\text{HMnO}_4 > \text{H}_2\text{MnO}_4$.

13、下列分子或离子中含有π键的是.....()。

- (A) SO₂; (B) NO₃⁻; (C) NO₂; (D) NO₂⁺.

14、在927℃时, 2CuO(s) ⇌ Cu₂O(s) + $\frac{1}{2}$ O₂(g), 已知 $K^\ominus = 1.73$, 此时O₂的平衡分压为.....()。

- (A) 175.0 kPa; (B) 299 kPa; (C) 131 kPa; (D) 13.1 kPa.

15、下列各组离子在酸性溶液中能稳定存在的是.....()。

- (A) Al³⁺、Mg²⁺、CO₃²⁻; (B) K⁺、Br⁻、NO⁻₂、S²⁻;
(C) Na⁺、I⁻、ClO₃⁻; (D) Fe³⁺、Cr₂O₇²⁻、Co²⁺.

二、填充题(根据题意, 在下列各题的横线处, 填上正确的文字, 符号或数值)(本题共26分)

1、用铁屑和硫酸制备硫酸亚铁时, 要保持铁屑过量, 其目的是防止_____。还要保持溶液为酸性, 其目的是防止_____。

2、已知 $K_{\text{a}1}^\ominus(\text{H}_2\text{S}) = 1.32 \times 10^{-7}$, $K_{\text{a}2}^\ominus(\text{H}_2\text{S}) = 7.10 \times 10^{-15}$ 。若使溶液中的 $c(\text{S}^{2-}) < 2.0 \times 10^{-17} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则饱和H₂S溶液的 $c(\text{H}^+) > \text{_____}$ mol · L⁻¹, 溶液的pH值应控制在 < _____。

3、在HgCl₂溶液中加入氨水生成_____色的_____沉淀, 再加入过量的氨水和NH₄Cl, 则生成_____色的_____。

4、已知 $K_{\text{sp}}^\ominus(\text{MnS}) = 2.5 \times 10^{-10}$, $K_{\text{sp}}^\ominus(\text{PbS}) = 8.0 \times 10^{-28}$ 。在氯化锰生产中, 用MnS除去杂质Pb²⁺。相应的离子方程式为_____; 该反应的标准平衡常数 $K^\ominus = \text{_____}$ 。

5、配合物(NH₄)₂[Co(NCS)₄]在溶液中可能解离出来的阳离子有_____，阴离子有_____。

6、已知 $K_{\text{a}1}^\ominus(\text{H}_2\text{S}) = 1.32 \times 10^{-7}$, $K_{\text{a}2}^\ominus(\text{H}_2\text{S}) = 7.10 \times 10^{-15}$ 。在0.30 mol · L⁻¹ HCl溶液中通入H₂S至饱和, 溶液中 $c(\text{H}^+) = \text{_____}$ mol · L⁻¹, $c(\text{S}^{2-}) = \text{_____}$ mol · L⁻¹。在Hg(NO₃)₂溶液中加入少量的KI溶液, 生成_____色的_____, 若KI溶液过量, 则生成_____色的_____。

7. 已知 $K_{sp}(PbI_2) = 7.1 \times 10^{-9}$, $K_{sp}(PbCrO_4) = 2.8 \times 10^{-13}$ 。在含有 PbI_2 固体的溶液中加入 K_2CrO_4 溶液，使其转化为 $PbCrO_4$ 沉淀，该反应的离子方程式为 _____；其标准平衡常数为 _____。

8. HF、HCl、HBr、HI 中，极化率由大到小的顺序为 _____， NH_3 比 NF_3 的极化率 _____。

9. 固体 $KClO_3$ 是强 _____ 剂。 $KClO_3$ 的水溶液具有 _____ 氧化性。在酸性条件下， $KClO_3$ 溶液与过量的 KI 溶液反应的主要产物是 _____，而过量的 $KClO_3$ 溶液与 KI 溶液反应的主要产物是 _____。

10. 为增大碘在水中的溶解度，常在溶液中加入一些 _____，此时溶液呈 _____ 色。

11. 已知溶液中反应 $[Cd(NH_3)_4]^{2+} + 4CN^- \rightleftharpoons [Cd(CN)_4]^{2-} + 4NH_3$ 向右进行的倾向很大，则 $K^{\theta}([Cd(NH_3)_4]^{2+})$ 一定比 $K^{\theta}([Cd(CN)_4]^{2-})$ _____。浓度相同时， $[Cd(NH_3)_4]^{2+}$ 比 $[Cd(CN)_4]^{2-}$ 解离度 _____。

12. 在 $E^{\theta}(Ag^+/Ag)$ 、 $E^{\theta}([Ag(NH_3)_2]^+/Ag)$ 、 $E^{\theta}([Ag(CN)_2]^-/Ag)$ 中，最小的是 _____，最大的是 _____。

13. 碱土金属的碳酸盐比同周期碱金属的碳酸盐热稳定性 _____，这是因为碱土金属离子的极化力 _____ 碱金属离子的极化力。

三、配平题（完成并配平下列各反应方程式）

(本题 4 分)

1. 将氯气通入溴水中。

2. 金溶于王水中。

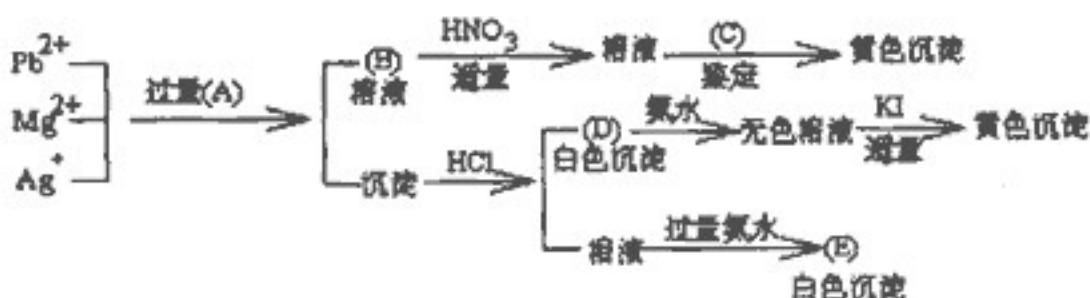
四、根据题目要求，解答下列各题(本题 18 分)

1. (本小题 6 分)

试从酸的解离平衡和盐的水解平衡说明 Na_3PO_4 、 Na_2HPO_4 、 NaH_2PO_4 溶液的酸碱性。 $(H_3PO_4: K_{a1} = 7.1 \times 10^{-3}, K_{a2} = 6.3 \times 10^{-8}, K_{a3} = 4.2 \times 10^{-13})$

2、(本小题6分)

根据下列实验确定各字母所代表的物质：



3、(本小题6分)

$$\text{已知: } E^\ominus(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = 0.15 \text{ V} \quad E^\ominus(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.771 \text{ V}$$

$$E^\ominus(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0.44 \text{ V} \quad E^\ominus(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1.23 \text{ V}.$$

解释下列现象，并写出有关离子反应方程式：

- (1) SnCl_2 溶液长时间放置后，可失去还原性；
- (2) 淡绿色 FeSO_4 溶液存放后会变色。

五、计算题

1、(本小题6分)

已知室温下， $2\text{CrO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O}$, $K^\ominus = 3.5 \times 10^{14}$ 。 $K_{\text{sp}}(\text{BaCrO}_4) = 1.2 \times 10^{-10}$, $K_{\text{sp}}(\text{SrCrO}_4) = 2.2 \times 10^{-5}$ 。通过计算说明：①在 $\text{pH} = 2.00$ 的 $10 \text{ mL } 0.010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ K}_2\text{CrO}_4$ 溶液中，加入 $1.0 \text{ mL } 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ BaCl}_2$ 溶液时，可以产生 BaCrO_4 沉淀。②同样条件下，加入 $1.0 \text{ mL } 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ SrCrO}_4$ 溶液时，不可能产生 SrCrO_4 沉淀。③怎样才能得到 SrCrO_4 沉淀。

2、(本小题8分)

已知铜的元素电势图为： $\text{Cu}^{2+} \xrightarrow{0.159 \text{ V}} \text{Cu}^+ \xrightarrow{0.515 \text{ V}} \text{Cu}$,

$$K_7^\ominus([\text{CuCl}_2]^-) = 10^{5.5}.$$

- (1) 计算 $E^\ominus(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})$ ；
- (2) 计算 $E^\ominus(\text{Cu}^{2+}/[\text{CuCl}_2]^-)$ 、 $E^\ominus([\text{CuCl}_2]^-/\text{Cu})$ 和反应 $\text{Cu}^{2+} + \text{Cu} + 4\text{Cl}^- \rightleftharpoons 2[\text{CuCl}_2]^-$ 的标准平衡常数。
- (3) 说明 $[\text{CuCl}_2]^-$ 在水溶液中能否发生歧化反应。

3. (本小题8分)

已知 $K_{sp}(\text{Cr(OH)}_3) = 6.3 \times 10^{-31}$, 反应 $\text{Cr(OH)}_3 + \text{OH}^- \rightleftharpoons [\text{Cr(OH)}_4]^-$ 的标准平衡常数 $K^\ominus = 0.40$ 。(1) 计算 Cr^{3+} 沉淀完全时溶液的 pH 值; (2) 若将 0.10 mol Cr(OH)_3 刚好溶解在 1.0 L NaOH 溶液中, 则 NaOH 溶液的初始浓度至少应为多少? (3) 计算 $[\text{Cr(OH)}_4]^-$ 的标准稳定常数 K_s^\ominus 。