

## 青岛大学 2009 年硕士研究生入学考试试题

科目代码: 830 科目名称: 无机化学 (共 7 页)

**请考生写明题号, 将答案全部答在答题纸上, 答在试卷上无效**

### 一、选择题 (共 15 题, 30 分)

1. 2 分

0.100 mol·kg<sup>-1</sup> KCl 溶液在稍高于 -0.372℃ 时结冰, 对这个现象的解释是(水的  $K_f = 1.86 \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) -----  
---- ( )

- (A) KCl 未完全缔合 (B) 离子互吸  
(C) 离子互斥 (D) 溶液蒸气压下降

2. 2 分

25℃,  $2\text{NO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ ,  $K_c$  与  $K_p$  ( $p^\ominus = 100 \text{ kPa}$ )  $K_c/K_p$  等于 -----  
( )

- (A)  $\frac{1}{0.0831 \times 298} = 0.0404$  (B)  $8.31 \times 25 = 207.8$   
(C)  $0.0831 \times 298 = 24.8$  (D)  $0.0821 \times 298 = 24.5$

3. 2 分

容器内壁覆盖有  $\text{CaSO}_4$ , 加入  $1.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$   $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液  $1.0 \text{ dm}^3$ , 由  $\text{CaSO}_4$  转化为  $\text{CaCO}_3$  的  $\text{Ca}^{2+}$  为 -----  
( )

- ( $K_{sp}(\text{CaCO}_3) = 2.8 \times 10^{-9}$ ,  $K_{sp}(\text{CaSO}_4) = 9.1 \times 10^{-6}$ , Ca 的相对原子质量为 40)  
(A)  $2.4 \times 10^2 \text{ g}$  (B)  $4.8 \times 10^2 \text{ g}$   
(C) 60 g (D) 1.5 g

4. 2 分

110℃ 密闭容器中, 水气共存时, 饱和水蒸气压为 143 kPa, 则对于  $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ , 下述正确的是 ----- ( )

您所下载的资料来源于 kaoyan.com 考研资料下载中心  
获取更多考研资料, 请访问 <http://download.kaoyan.com>

(A) 水蒸气压达到  $p^\ominus$  时, 平衡向生成  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  的方向移动

(B)  $p_{\text{H}_2\text{O}} = 143 \text{ kPa}$  时,  $\Delta_r G_m^\ominus = 0$

(C)  $p_{\text{H}_2\text{O}} = 143 \text{ kPa}$  时, 不能达到平衡

(D)  $p_{\text{H}_2\text{O}} = 143 \text{ kPa}$  时,  $\Delta_r G_m > 0$

5. 2 分

已知  $0.01 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  的弱酸 HA 溶液有 1 % 的电离, 它的电离常数约为... ( )

(A)  $10^{-2}$

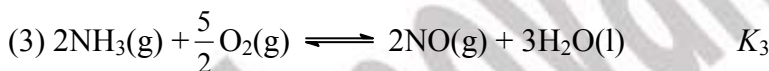
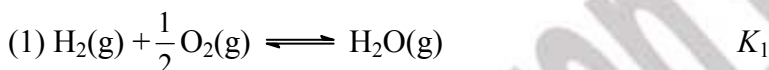
(B)  $10^{-6}$

(C)  $10^{-4}$

(D)  $10^{-5}$

6. 2 分

已知下列前三个反应的  $K$  值, 则第四个反应的  $K$  值为..... ( )



(A)  $K_1 + K_2 - K_3$

(B)  $K_1 \times K_2 / K_3$

(C)  $K_1 \times K_3 / K_2$

(D)  $K_1^3 \times K_2 / K_3$

7. 2 分

将  $0.10 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  HAc 与  $0.10 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  NaOH 等体积混合, 其 pH 值为  
( $K_a(\text{HAc}) = 1.76 \times 10^{-5}$ ).....

( )

(A) 5.27

(B) 8.73

(C) 6.73

(D) 10.49

8. 2 分

某温度时, 反应  $\text{H}_2(\text{g}) + \text{Br}_2(\text{g}) = 2\text{HBr}(\text{g})$  的  $K^\ominus = 4 \times 10^{-2}$ , 则反应

$\text{HBr}(\text{g}) = \frac{1}{2} \text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{Br}_2(\text{g})$  的  $K^\ominus$  等于.....

( )

- (A)  $\frac{1}{4 \times 10^{-2}}$  (B)  $\frac{1}{\sqrt{4 \times 10^{-2}}}$  (C)  $4 \times 10^{-2}$  (D)  $\sqrt{4 \times 10^{-2}}$

9. 2 分

在一定温度下,  $\text{Zn(OH)}_2$  饱和溶液的 pH 为 8.3, 则该温度时  $\text{Zn(OH)}_2$  的  $K_{\text{SP}}$  为... ( )

- (A)  $8.0 \times 10^{-18}$  (B)  $4.0 \times 10^{-18}$  (C)  $3.2 \times 10^{-17}$  (D)  $4.0 \times 10^{-12}$

10. 2 分

配制 pH = 7 的缓冲溶液时, 选择最合适的缓冲对是.....

( )

( $K_{\text{a}}(\text{HAc}) = 1.8 \times 10^{-5}$ ,  $K_{\text{b}}(\text{NH}_3) = 1.8 \times 10^{-5}$  ;

$\text{H}_3\text{PO}_4$  :  $K_{\text{a}1} = 7.52 \times 10^{-3}$  ,  $K_{\text{a}2} = 6.23 \times 10^{-8}$  ,  $K_{\text{a}3} = 4.4 \times 10^{-13}$  ;

$\text{H}_2\text{CO}_3$  :  $K_{\text{a}1} = 4.30 \times 10^{-7}$  ,  $K_{\text{a}2} = 5.61 \times 10^{-11}$  )

- (A)  $\text{HAc-NaAc}$  (B)  $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$   
(C)  $\text{NaH}_2\text{PO}_4\text{-Na}_2\text{HPO}_4$  (D)  $\text{NaHCO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$

11. 2 分

将 0.01 mol NaOH 加到下列溶液中, NaOH 溶解后, 溶液的 pH 值变化最小的是... ( )

- (A)  $0.10 \text{ dm}^3$   $0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$   $\text{H}_3\text{PO}_4$   
(B)  $0.10 \text{ dm}^3$   $0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$   $\text{HNO}_3$   
(C)  $0.10 \text{ dm}^3$   $0.2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$   $\text{HAc}$   
(D)  $0.10 \text{ dm}^3$   $0.2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$   $\text{HNO}_3$

12. 2 分

下列过程中,  $\Delta S$  为负值的是..... ( )

- (A) 液态溴蒸发变成气态溴  
(B)  $\text{SnO}_2(\text{s}) + 2\text{H}_2(\text{g}) = \text{Sn}(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$   
(C) 电解水生成  $\text{H}_2$  和  $\text{O}_2$   
(D) 公路上撒盐使冰融化

13. 2 分

同温下，渗透压最大的水溶液是

----- ( )

- (A)  $0.01 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ Ba}(\text{NO}_3)_2$  (B)  $0.01 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ KNO}_3$   
(C)  $0.01 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ HCOOH}$  (D)  $0.01 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  蔗糖溶液

14. 2 分

$\text{H}_2\text{PO}_4^-$  的共轭碱是 .....

( )

- (A)  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (B)  $\text{HPO}_4^{2-}$   
(C)  $\text{H}_2\text{PO}_3^-$  (D)  $\text{PO}_4^{3-}$

15. 2 分

温度升高导致反应速率明显增加的主要原因是 .....

( )

- (A) 分子碰撞机会增加 (B) 反应物压力增加  
(C) 活化分子数增加 (D) 活化能降低

二、填空题 ( 共 10 题 20 分 )

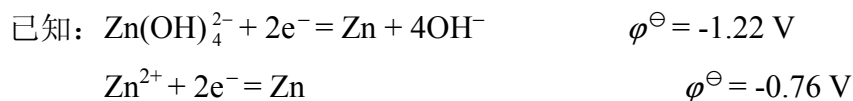
16. 2 分

在  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{4-}$  配离子中, Ni 是处于\_\_\_\_\_氧化态; 它与 Ni 的\_\_\_\_\_配合物是等电子体; 它们的空间构型都是\_\_\_\_\_。

17. 2 分

反应  $2\text{O}_3(\text{g}) \rightleftharpoons 3\text{O}_2(\text{g})$  的活化能为  $117 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\text{O}_3$  的  $\Delta_f H_m^\ominus$  为  $142 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 则该反应的反应热为\_\_\_\_\_; 逆反应的活化能为\_\_\_\_\_。

18. 2 分



计算  $\text{Zn(OH)}_4^{2-}$  的  $K_{\text{稳}}$ 。  $K_{\text{稳}} =$  \_\_\_\_\_

19. 2 分

25℃,  $\text{KNO}_3$  在水中的溶解度是  $6\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ , 若将 1 mol 固体  $\text{KNO}_3$  置于水中, 则  $\text{KNO}_3$  变成盐溶液过程的  $\Delta G$  的符号为 \_\_\_\_\_,  $\Delta S$  的符号为 \_\_\_\_\_。

20. 2 分

$\text{AgClO}_4$  在苯中的溶解性明显高于在烷烃中的溶解性, 用 Lewis 酸碱性质对此事实作出的解释是 \_\_\_\_\_。

21. 2 分

反应  $2\text{A} + \text{B} \rightleftharpoons 2\text{D}$  的  $K_p = p_{\text{D}}^2 / p_{\text{B}}$ , 升高温度和增大压力都使平衡逆向移动, 则正反应是 \_\_\_\_\_ 热反应,  $K_c$  的表达式是 \_\_\_\_\_。

22. 2 分

$\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{HAc}$  两种溶剂, 其中 \_\_\_\_\_ 溶剂对强酸具有较大的拉平效应。

23. 2 分

测定  $\text{NO}_2$  热分解速率, 初始浓度为  $0.0455\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  时, 初速率为  $0.0132\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$ , 若初始浓度变为  $0.0324\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  时, 初速率是  $0.0065\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$ , 则反应开始时的级数为 \_\_\_\_\_ 级。

24. 2 分

反应  $\text{C(g)} + \text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g})$  的  $\Delta_r H_m^\ominus_{298} < 0$ , 在一恒容绝热容器中 C 与  $\text{O}_2$  发生反应, 则该体系的  $\Delta T$  \_\_\_\_\_ 于零,  $\Delta G$  \_\_\_\_\_ 于零,  $\Delta H$  \_\_\_\_\_ 于零。



25. 2 分

$\text{BF}_3$ (硬酸)在工业上通常以乙醚 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ (硬碱)溶液的形式使用,  $\text{BF}_3(\text{g})$ 溶于 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}(\text{l})$ 后形成的配合物的结构式为\_\_\_\_\_。

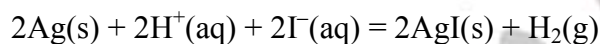
三、计算题 ( 任选四题, 每题 15 分, 共 60 分 )

26. 15 分

已知  $25^\circ\text{C}$  时半反应:  $\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{e}^- = \text{Ag}(\text{s})$  的  $\varphi^\ominus = 0.80 \text{ V}$

求: (1) 反应  $2\text{Ag}(\text{s}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) = 2\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{H}_2$  的  $K_1$ ;

(2) 原电池自发反应:

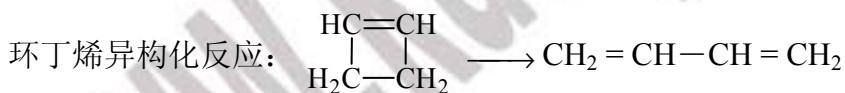


当  $[\text{H}^+] = [\text{I}^-] = 0.10 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ,  $p_{\text{H}_2} = p^\ominus$  时的电动势为  $+0.03 \text{ V}$ , 求该电池的  $E^\ominus$  和上述反应的平衡常数  $K_2$ ;

(3)  $K_{\text{sp}}(\text{AgI})$ ;

(4) Ag 能否从氢碘酸中置换出氢。

27. 15 分



是一级反应, 在  $150^\circ\text{C}$  时  $k_1 = 2.0 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ,  $150^\circ\text{C}$  使气态环丁烯进入反应器, 初始压力是  $6.66 \text{ kPa}$ 。

(1) 30 min 后环丁烯的浓度是多少?

(2) 当环丁烯分压变成  $3.33 \text{ kPa}$ , 所需时间是多少秒?

(3) 若环丁烯初始压力为  $13.3 \text{ kPa}$ , 当其分压变为  $3.33 \text{ kPa}$  所需时间是多少?

28. 15 分

已知下列热力学数据(298K)和反应方程式

	$\Delta_f G_m^\ominus / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta_f H_m^\ominus / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$S_m^\ominus / \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$
$\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})$	-741.0	-822.1	90.0
$\text{H}_2(\text{g})$	0.0	0.0	130.59
$\text{Fe}(\text{s})$	0.0	0.0	27.2

您所下载的资料来源于 kaoyan.com 考研资料下载中心  
 获取更多考研资料, 请访问 <http://download.kaoyan.com>

H <sub>2</sub> O(g)	-228.59	-241.83	188.72
---------------------	---------	---------	--------



判断在室温(298K)用压力为 101.3 kPa 含有饱和 H<sub>2</sub>O(g) ( $p_{\text{H}_2\text{O}} = 3.17 \text{ kPa}$ ) 的 H<sub>2</sub> 气通过 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(s) 能否将它还原为金属铁?

29. 15 分

基态氢原子吸收一个具有 97.2 nm 波长的光子后, 放出 486 nm 波长的光子, 问氢原子的终态  $n$  等于几?

( $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$ ; 基态氢原子的能量为  $2.18 \times 10^{-18} \text{ J}\cdot\text{电子}^{-1}$ )

30. 15 分

已知:  $\varphi^\ominus(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0.7991 \text{ V}$ ,  $\varphi^\ominus(\text{AgBr}/\text{Ag}) = 0.071 \text{ V}$ ,  $\varphi^\ominus(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0.763 \text{ V}$ ,

$$\varphi^\ominus(\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}/\text{Ag}) = 0.010 \text{ V}$$

求: (1) 将  $50 \text{ cm}^3 0.15 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \text{ AgNO}_3$  与  $100 \text{ cm}^3 0.30 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  混合, 混合液中  $\text{Ag}^+$  浓度;

(2) 确定  $0.0010 \text{ mol AgBr}$  能否溶于  $100 \text{ cm}^3 0.025 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  的  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  溶液中 (生成  $\text{Br}^-$  和  $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ );

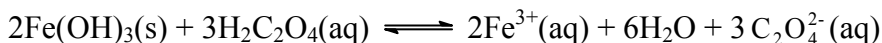
(3) 在(2)的溶液中加入过量的锌后, 求残留的  $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$  占原有浓度的百分比 (不考虑  $\text{Zn}^{2+}$  与  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  的配合作用)。

31. 15 分

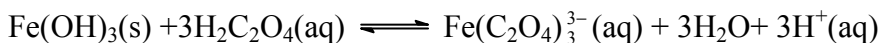
水中铁盐会导致红棕色  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  在瓷水槽里沉积, 通常是用草酸  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  溶液去洗涤, 以除去这种沉积物。

试通过计算证明所列两个方程式中哪一个更能表达  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  的溶解机理。

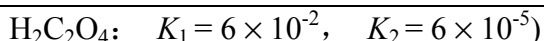
(1) 酸碱反应的机理



(2) 配离子生成的机理



$$(\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-} \quad K_{\text{稳}} = 1 \times 10^{20}, \quad \text{Fe}(\text{OH})_3 \quad K_{\text{sp}} = 1.0 \times 10^{-36},$$



#### 四、问答题 (共 40 分, 32、33 题任选 1 题, 34、35 题任选 1 题)

32. 20 分

在实际科研与生产中, 化学反应一般都要在加热条件下进行, 从热力学与动力学两方面指出加热的原因(假设  $\Delta_r H_m^\ominus$ 、 $\Delta_r S_m^\ominus$ 、 $E_a$  不随温度变化)。另外, 指出下列几个反应在高温下进行有无热力学的目的。提高反应温度对产率(或转化率)有何影响。

反 应	$\Delta_r H_m^\ominus / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta_r S_m^\ominus / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
① $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$	177.85	0.16
② $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$	-0.20	-92.38

33. 20 分

反磁性配离子  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$  (en 为乙二胺分子) 及  $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$  的溶液显橙黄色; 顺磁性配合物  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_3\text{F}_3]$  及  $[\text{CoF}_6]^{3-}$  的溶液显蓝色。试定性解释上述颜色的差异。

34. 10 分

配位体与中心金属离子的  $\pi$  成键作用将影响分裂能和配合物的稳定性。假定配位体的  $\pi$  轨道是空轨道, 且轨道能量高于中心金属离子的轨道。请画出在八面体场中, 这种  $\pi$  成键作用的分子轨道能级图, 分析其对配合物的  $\Delta_o$  影响。

35. 10 分

在  $25^\circ\text{C}$ , 一个容器中充入总压为  $100 \text{ kPa}$ , 体积为 1:1 的  $\text{H}_2$  和  $\text{O}_2$  混合气体, 此时两种气体单位时间内与容器器壁碰撞次数多的是  $\text{H}_2$  还是  $\text{O}_2$ ? 为什么?

混合气体点燃后(充分反应生成水, 忽略生成水的体积), 恢复到  $25^\circ\text{C}$ , 容器中氧的分压是

36. 10 分

请填空回答:



	BeCl <sub>2</sub>	ICl <sub>3</sub>	SF <sub>6</sub>
中心原子杂化轨道 (注明等性或不等性)			
中心原子价层电子对 构型		三角双锥形	
分子空间构型			
分子有无极性			无