

山东师范大学
硕士研究生入学考试试题

允许使用普通
计算器

考试科目：无机化学

- 注意事项：1. 本试卷共 五 道大题（共计 42 个小题），满分 150 分；
2. 本卷属试题卷，答题另有答题卷，答案一律写在答题卷上，写在该试题卷上或草纸上均无效。要注意试卷清洁，不要在试卷上涂划；
3. 必须用蓝、黑钢笔或圆珠笔答题，其它均无效。
4. 允许使用普通计算器。

一、选择题（每题 2 分，共 30 分）

- 基态原子的第五个电子层中只有两个电子，则该原子的第四电子层中的电子数肯定为 (①)。
A. 8 个 18 个 C. 8—18 个 D. 8—32 个
- 第二电离能最大的元素的电子排布是 (②)。
A. $1s^2, 2s^1$ B. $1s^2, 2s^2, 2p^6$
C. $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^1$ D. $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^1$
- 298K 时反应 $C(s) + CO_2(g) \rightarrow 2CO(g)$ 的标准摩尔焓变为 $\Delta_r H_m^\ominus$ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)，则该反应的 ΔU_m 等于 (③) $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。
A. $\Delta_r H_m^\ominus$ B. $\Delta_r H_m^\ominus - 2.48 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
C. $\Delta_r H_m^\ominus + 2.48 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ D. $-\Delta_r H_m^\ominus$
- 下列反应中，反应的标准摩尔焓变等于生成物的标准摩尔生成焓的是 (④)。
A. $CO_2(g) + CaO(s) \rightarrow CaCO_3(s)$ B. $1/2 H_2(g) + 1/2 I_2(g) \rightarrow HI(g)$
C. $H_2(g) + Cl_2(g) \rightarrow 2HCl(g)$ D. $H_2(g) + 1/2 O_2(g) \rightarrow H_2O(g)$
- 升高同样温度，一般化学反应速率增大倍数较多的是 (⑤)。
A. 吸热反应 B. 放热反应
C. E_a 较大的反应 D. E_a 较小的反应
- 下列分子中，所有原子都在同一平面上的是 (⑥)。
A. NH_3 B. ClF_3 C. CH_4 D. SF_4

7. 不存在较稳定的+4 氧化态的元素是: (7)
A. La B. Ce C. Ti D. Si
8. 下列盐中, 溶解度最大的是: (8)
A. $K[B(C_6H_5)_4]$ B. $KClO_4$ C. $NaClO_3$ D. $K_2[PtCl_6]$
9. 下列含氧酸中, 属于一元质子酸的是: (9)
A. H_3PO_4 B. H_3BO_3 C. H_3PO_2 (D) H_2CO_3
10. 制 HBr 气体, 应该用: (10)
A. NaBr 与浓 H_2SO_4 B. NaBr 与稀 H_2SO_4
C. NaBr 固体与稀磷酸 D. 少量水与红磷粉的混合物再滴加溴。
11. 下列物质中强氧化性与惰性电子对效应有关的是: (11)
A. $KMnO_4$ B. $K_2Cr_2O_7$ C. $NaBiO_3$ D. F_2
12. 下列物质加酸后, 不产生黄色沉淀的是: (12)
A. $S^{2-} + SO_3^{2-}$ B. Cu_2O C. SnS_3^{2-} D. $S_2O_3^{2-}$
13. 下列物质不被氧气氧化的是: (13)
A. $Mn(OH)_2$ B. $Co(NH_3)_6^{2+}$ C. $Cu(NH_3)_2^+$ D. $Ni(OH)_2$
14. 含有 π_4^6 离域 π 键且与 NO_3^- 为等电子体的是 (14)
A. ClF_3 B. BrO_3^- C. CO_3^{2-} D. SO_3^{2-}
15. 要使体积为 V_1 ml 浓度为 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的醋酸的电离度增加 1 倍, 冲稀后的溶液的体积 V_2 ml 应等于: (15)
A. $4V_1$ b. $2V_1$ C. $3V_1$ D. V_1

二、填空题 (每空 2 分, 共 40 分)

- CO 的分子轨道表示式为 (1), 键级为 (2), 其碳元素的氧化数为 (3), 它在高温下表现为 (4) 性。由于 CO 分子中 (5) 原子上的孤电子对容易给出, 加之 CO 分子轨道中 (6) 分子轨道为空轨道, 所以易与 (7) (填高或低) 氧化态的 (8) 类金属形成配合物。
- 实验测得 $Fe(H_2O)_6^{2+}$ 的磁矩为 5.3 B.M., 该配合物是 (9) 自旋配合物, 其中心体 Fe^{2+} 采取 (10) 杂化方式。
- 在 $PCl_5(g) = PCl_3(g) + Cl_2(g)$ 的平衡体系中, 若其温度和压力不变的条件下加入 N_2 则平衡向 (11) 方向移动。
- $KMnO_4$ 作为氧化剂, 在酸性介质, 中性介质和碱性介质中被还原时的产物分别是 (12), (13) 和 (14)。

5. H_2PO_4^- , H_2O , OH^- , H_2SO_4 和 NH_3 其酸性依次变小的次序排列为 (15)。
6. 原子轨道相互重叠形成化学键的三原则是(16)。
7. $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ 几乎是无色, 而 $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ 却显示淡粉红色, 这是因为(17)。
8. 多电子原子中核外电子排布遵守(18)基本规律。
9. 每个 CsCl 型晶胞和 NaCl 型晶胞分别含有的正负离子数分别为(19)。
10. 哪些元素属于重稀土元素(20)。

三、简答题 (共 35 分)

1. 试解释

(1) 酸性 $\text{BF}_3 < \text{BCl}_3$ 。

(2) $\text{Ge}(\text{IV})$ 、 $\text{Sn}(\text{IV})$ 、 $\text{Pb}(\text{IV})$ 的稳定性依次降低。

2. 试根据原子结构理论预测

(1) 第八周期将包括多少种元素?

(2) 原子核外出现第一个 5g 电子的元素其原子序数是多少?

(3) 114 号元素位于第几周期? 第几族?

3. (1) 写出分子轨道式:

O_2 _____;

O_2^- _____。

(2) O_2 分子中含一个 _____ 键和两个 _____ 键。

(3) 判断 O_2^{2-} 、 O_2^- 、 O_2 、 O_2^+ 的稳定性次序 _____。(用 “>” 号)

(4) O_2^+ 的键级为: _____。

4. d 轨道有 5 条能量相同的轨道, 这 5 条轨道的名称是什么? 请画出 $1s$ 、 $2p_x$ 和 $3d_{xy}$ 原子轨道的角度分布图 (标明正负号)。

5. Co^{3+} 和 Fe^{3+} 电荷相同、半径相近, 但 Co^{3+} 离子的配合物总比 Fe^{3+} 离子相应的配合物稳定, 通过晶体场稳定化能的计算进行解释, 并比较磁矩的大小 (以八面体场为例)。

6. 为什么硼酸在冷水中溶解度很小, 而在热水中溶解度很大? 在 H_3BO_3 分子中具

有三个羟基氧，但为什么在水溶液中却表现为一元弱酸？

7. 已知 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 和 $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}$ 的磁矩 μ 依次约为 4.2、0 和 1.8 玻尔磁子。

(1) Co^{2+} 与 NH_3 成键时，轨道杂化类型为_____。配离子空间构型为_____。

(2) Co^{2+} 与 CN^- 成键时的轨道杂化类型为_____。配离子空间构型为_____。

(3) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 和 $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ 比较，哪个更稳定，为什么？

(4) $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}$ 和 $[\text{Co}(\text{CH}_3)_6]^{3+}$ 比较，何者还原性强？加以解释。

四、完成下列反应方程式（共 20 分）

1 过氧化钠用作潜水密闭舱中的供氧剂。

2 $\text{HgCl}_2 + \text{SnCl}_2 (\text{过量}) \rightarrow$

3 $\text{Cu}^{2+} + \text{I}^- \rightarrow$

4 $\text{Pb}^{2+} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$

5 把 Cl_2 通入热的 NaOH 溶液中。

6 NaBiO_3 可用于鉴定 Mn^{2+} 。

7 从 CuCl_2 制备 CuCl 。

五、计算题（25 分）

1. （8 分）已知反应 $2\text{CuO}(\text{s}) = \text{Cu}_2\text{O}(\text{s}) + 1/2\text{O}_2(\text{g})$ ，在 300K 时的 $\Delta_r G_m^\ominus = 112.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ；400K 时 $\Delta_r G_m^\ominus = 101.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

（1）计算 $\Delta_r H_m^\ominus$ 与 $\Delta_r S_m^\ominus$ 。

（2）当 $p(\text{O}_2) = 100 \text{ kPa}$ 时，该反应能自发进行的最低温度是多少？

2. （9 分）将 0.20 mol 的 $\text{CaCl}_2(\text{s})$ 加入到 1.0 L NaHCO_3 - Na_2CO_3 的缓冲溶液中(起始浓度比 $c(\text{HCO}_3^-)/c(\text{CO}_3^{2-}) = 1$ ， $c(\text{HCO}_3^-) = 1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，忽略体积变化)。
① 计算加入 CaCl_2 前后该缓冲系统的 pH 值。
② 是否有 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 沉淀产生？
③ 此时溶液中残留的 Ca^{2+} 浓度为多少？（已知 $K_{a,2}^\ominus(\text{H}_2\text{CO}_3) = 4.7 \times 10^{-11}$ ， $K_{sp}^\ominus(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 5.5 \times 10^{-6}$ ， $K_{sp}^\ominus(\text{CaCO}_3) = 2.8 \times 10^{-9}$ ）

3. （9 分）计算当 Cl_2 的分压为 100 kPa 时，氯水的 pH 值(不考虑见光分解)。已知 $\phi^\ominus(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1.36 \text{ V}$ $\phi^\ominus(\text{HOCl}/\text{Cl}_2) = 1.63 \text{ V}$ 。