

青 岛 科 技 大 学

二 00 七 年 硕 士 研 究 生 入 学 考 试 试 题

考试科目：无机化学

- 注意事项：1. 本试卷共五道大题（共计 50 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稿纸上均无效。要注意试卷清洁，不要在试卷上涂划；
 3. 必须用蓝、黑钢笔或签字笔答题，其它均无效。

一、选择题（每题 2 分，共 40 分）

- 下列气体中能用氯化钯(PdCl_2)稀溶液检验的是..... ()
 (A) O_3 (B) CO_2 (C) CO (D) Cl_2
- 用 Ne^- rnst 方程式 $\varphi = \varphi^\ominus + \frac{0.0591}{z} \lg \frac{[\text{氧化剂}]}{[\text{还原剂}]}$ ，计算 $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ 的电极电势 φ ，下列叙述不正确的是..... ()
 (A) 温度应为 298 K (B) Mn^{2+} 浓度增大则 φ 减小
 (C) H^+ 浓度的变化对 φ 无影响 (D) MnO_4^- 浓度增大，则 φ 增大
- 已知 M 为配合物的中心原子(或离子)，A、B、C 为配位体，在具有下列化学式的配合物中，仅存在两种几何异构体的为..... ()
 (A) MA_5B (B) MA_2BC (平面正方形)
 (C) MA_2BC_2 (D) MA_2BC (四面体)
- 反应 $\text{Ag}_2\text{CO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ag}_2\text{O}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$ ，在 110°C 时的 $K_p = 5.1 \times 10^{-4}$ ，今在 110°C 的烘箱内干燥 Ag_2CO_3 ，为防止其分解，必须使烘箱内空气中 CO_2 的摩尔分数大于..... ()
 (A) $5.1 \times 10^{-4} \%$ (B) $5.1 \times 10^{-2} \%$
 (C) $1/5.1 \times 10^{-4} \%$ (D) $\sqrt{5.1} \times 10^{-2} \%$
- 在 Cu-Zn 原电池中下列叙述不正确的是..... ()
 (A) 盐桥中的电解质可保持两个半电池中的电荷平衡
 (B) 盐桥为原电池构成一个闭合回路，使两电极反应能继续进行
 (C) 盐桥中的电解质不能参与电池反应
 (D) 电子通过盐桥流动
- 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

- 的逆反应是..... ()
- (A) $\Delta_r H_m^\ominus > 0$ 的反应 (B) $\Delta_r H_m^\ominus = 0$ 的反应
- (C) $\Delta_r H_m^\ominus < 0$ 的反应 (D) 气体体积减小的反应
7. $3d$ 电子的排布为 $t_{2g}^3 e_g^0$ 的八面体配合物是..... ()
- (A) $[\text{MnCl}_6]^{4-}$ (B) $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$
- (C) $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ (D) $[\text{CrF}_6]^{3-}$
8. 用煤气灯火焰加热硝酸盐时, 可分解为金属氧化物、二氧化氮和氧气的是..... ()
- (A) 硝酸钠 (B) 硝酸锂 (C) 硝酸银 (D) 硝酸铯
9. 下列硫化物, 能溶于 Na_2S 溶液生成硫代酸盐的是..... ()
- (A) SnS (B) SnS_2 (C) PbS (D) Bi_2S_3
10. 下列分子中偶极矩大于 0 的分子是..... ()
- (A) SF_4 (B) PF_5 (C) SnF_4 (D) BF_3
11. 下列各组表示核外电子运动状态的量子数中合理的是..... ()
- (A) $n=3, l=3, m=2, m_s=-\frac{1}{2}$
- (B) $n=2, l=0, m=1, m_s=\frac{1}{2}$
- (C) $n=1, l=0, m=0, m_s=\frac{1}{2}$
- (D) $n=0, l=0, m=0, m_s=-\frac{1}{2}$
12. $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液的 pH 值比较低, 解释这个现象的最恰当理由是..... ()
- (A) 水总是要电离出 H_3O^+ (B) Fe^{3+} 与 OH^- 生成沉淀, 多出 H_3O^+
- (C) Fe^{3+} 本身是路易斯酸 (D) $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 要离解放出 H_3O^+
13. 下列说法中不正确的是..... ()
- (A) σ 键比 π 键的键能大
- (B) 形成 σ 键比形成 π 键电子云重叠多
- (C) 在相同原子间形成双键比形成单键的键长要短
- (D) 双键和叁键都是重键
14. 下列双原子分子或离子中, 键级为 $2\frac{1}{2}$ 的是..... ()
- (A) N_2 (B) NO (C) O_2^{2-} (D) H_2^+
15. 在有足够量 AgCl 固体存在的饱和 AgCl 溶液中, 欲使 AgCl 的溶解度加大, 应加入等体积的..... ()
- (A) $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ NaCl}$ 溶液 (B) $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ AgNO}_3$ 溶液
- (C) H_2O (D) $2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ NaNO}_3$ 水溶液

16. 含有下列离子的溶液, 与 Na_2S 溶液反应不生成黑色沉淀的一组是..... ()
 (A) Fe^{2+} , Bi^{3+} (B) Cd^{2+} , Zn^{2+}
 (C) Fe^{3+} , Cu^{2+} (D) Mn^{2+} , Pb^{2+}
17. Cu^+ 的磁矩是..... ()
 (A) 3.88 (B) 5.0 (C) 2.83 (D) 0
18. 下列各组中正确表示了两对物质还原性强弱的是..... ()
 (A) $\text{Cu}^+ < \text{CuCl}$; $\text{Pb}^{2+} < \text{Sn}^{2+}$
 (B) $\text{Cu}^+ > \text{CuCl}$; $\text{Pb}^{2+} < \text{Sn}^{2+}$
 (C) $\text{Cu}^+ < \text{CuCl}$; $\text{Pb}^{2+} > \text{Sn}^{2+}$
 (D) $\text{Cu}^+ > \text{CuCl}$; $\text{Pb}^{2+} > \text{Sn}^{2+}$
19. 由于 La 系收缩, 导致下列元素中性质相似的一组是..... ()
 (A) Ti 和 V (B) Hg 和 Pb (C) Nb 和 Ta (D) Mn 和 Re
20. 锌粉与酸式亚硫酸钠反应生成..... ()
 (A) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ (B) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (C) Na_2SO_3 (D) Na_2SO_4

二、填空题 (每空一分, 共 35 分)

1. 已知反应
- | | | |
|------------------------|-----|--|
| $2\text{Cl}(\text{g})$ | $=$ | $\text{Cl}_2(\text{g})$ |
| T/K | | 600 800 |
| K_p^\ominus | | 2.08×10^{15} 9.62×10^9 |
- $\Delta_r H_m^\ominus =$ _____ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
 $\text{Cl}-\text{Cl}$ 键焓 = _____ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
2. 漂白粉在潮湿空气中容易失效, 发生的反应为 _____, 该反应的平衡常数为 _____。
 (已知: H_2CO_3 $K_{a1} = 4.30 \times 10^{-7}$, $K_{a2} = 5.6 \times 10^{-11}$, KClO $K_a = 2.95 \times 10^{-5}$)
3. $\frac{1}{2}\text{N}_2 + \frac{3}{2}\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{NH}_3$ $\Delta_r H_m^\ominus = -46 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
 气体混合物处于平衡时, N_2 生成 NH_3 的转化率将会发生什么变化?
 (1) 升温 _____;
 (2) 恒压下引入惰性气体 _____;
 (3) 恒容下引入惰性气体 _____。
4. 将金属单质 K、Ga、Cu、W 按熔点由高到低排列的顺序为 _____
5. 选择一个合适的方法或试剂, 将选中的题号写在横线上:
 (1) 除去 H_3PO_4 中的 As(V) _____;

- (A) 向 H_3PO_4 溶液中通 H_2S (B) 向 H_3PO_4 溶液中加 P_2S_5
- (2). 除去 AgNO_3 中的 Cu^{2+} _____;
 (A) 向 AgNO_3 溶液加适量新制的 Ag_2O , 过滤
 (B) 向 AgNO_3 溶液加浓氨水
- (3) 用 H_3PO_4 和 KCl 为原料制 KH_2PO_4 _____;
 (A) 由 KCl 电解得 KOH , 然后中和 H_3PO_4
 (B) KCl 和 H_3PO_4 直接反应
6. 有下列几种物种: I^- 、 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 CN^- 和 S^{2-} ;
 (1) 当 _____ 存在时, Ag^+ 的氧化能力最强;
 (2) 当 _____ 存在时, Ag 的还原能力最强。
 $(K_{\text{sp}}(\text{AgI}) = 8.51 \times 10^{-17}, K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{S}) = 6.69 \times 10^{-50}, K_{\text{稳}}(\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+) = 1.1 \times 10^7, K_{\text{稳}}(\text{Ag}(\text{CN})_2^-) = 1.3 \times 10^{21})$
7. 第 33 号元素原子的核外电子排布为 _____。该元素 最高氧化态为 _____, 在周期表中属 _____ 区元素, 它的低价氧化物 化学式为 _____, 俗称 _____。
8. 至今没有得到 FeI_3 这种化合物的原因是 _____。
9. 对某体系作功 165 J, 该体系应 _____ 热量 _____ J 才能使内能增加 100J。
10. 填写下表

分子或离子	中心原子或离子 杂化类型	价层电子对 空间构型	分子或离子的 几何构型
BCl_3			
SO_4^{3-}			
PH_3			
XeF_4			

11. 在硝酸亚汞溶液中加入过量碘化钾溶液, 所发生反应的化学方程式和现象是:
 _____。
12. 二甲醚 ($\text{CH}_3\text{—O—CH}_3$) 和乙醇 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) 为同分异构体, 它们的沸点由高到低的顺序为 _____。

三、写出并配平下列化学反应的离子方程式或化学方程式 (每小题 2 分, 共 20 分)

- Mg_3N_2 与水的反应
- B_2H_6 的水解

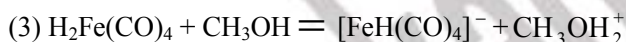
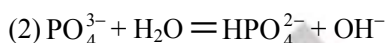
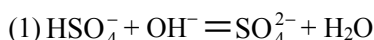
3. H_2S 在酸性溶液中与过量的 KClO_3 反应
4. 向硫酸铜和氯化钠的混和浓溶液中通入二氧化硫气体
5. 酸性溶液中, 在 Ag^+ 催化下, 用过硫酸盐氧化 Cr^{3+} 离子
6. HgS 必须用王水才能溶解
7. V_2O_5 与盐酸反应
8. Mn_2O 在空气中与碱共熔
9. $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 受热分解
10. 在含有硝酸的水溶液中, 将 PO_4^{3-} 与过量的钼酸铵混合并加热

四、简答题 (每题 5 分, 共 25 分)

1. 已知以下热力学数据, 计算 $\varphi^\ominus(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = ?$

	$\text{Zn}^{2+}(\text{aq})$	$\text{H}_2(\text{g})$	$\text{Zn}(\text{s})$	$\text{H}^+(\text{aq})$
$\Delta_f G_m^\ominus / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$	-147.2	0	0	0

2. 指出下列各式中的 Brønsted 酸及其共轭碱:



3. C 和 O 的电负性相差较大, 但 CO 分子的偶极矩却很小。其原因什么?
4. 某绿色固体 A 可溶于水, 水溶液中通入 CO_2 即得棕黑色固体 B 和紫红色溶液 C。B 与浓 HCl 溶液共热时得黄绿色气体 D 和近乎无色溶液 E。将此溶液和溶液 C 混合即得沉淀 B。将气体 D 通入 A 的溶液, 可得 C。试判断 A、B、C、D、E 各为何物?
5. 下列两个反应在 298 K 和标准态时均为非自发反应, 其中在高温下仍为非自发反应的是哪一个? 为什么?
 - (1) $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) + \frac{3}{2} \text{C}(\text{石墨}) = 2\text{Fe}(\text{s}) + \frac{3}{2} \text{CO}_2(\text{g})$
 - (2) $6\text{C}(\text{石墨}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{s})$

五、计算题 (每题 10 分, 共 30 分)

1. 已知 $\text{Co}^{3+} + \text{e}^- \longrightarrow \text{Co}^{2+} \quad \varphi^\ominus = 1.808 \text{ V}$
 $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O} \quad \varphi^\ominus = 1.229 \text{ V}$
 $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ 的 $K_{\text{稳}} = 1.410^{35}$,
 $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ 的 $K_{\text{稳}} = 1.310^5$, NH_3 的 $K_b = 1.8 \times 10^5$

- (1) 试确定 Co^{3+} 在水溶液中能否稳定存在?
- (2) 当体系中加入氨水后, 试确定 $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ 配离子在 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 氨水中能否稳定存在(设各物质浓度均为 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)。
2. 已知气相反应 $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$, 在 45°C 时向 1.00 dm^3 真空容器中引入 6.00 mmol N_2O_4 , 当平衡建立后, 压力为 25.9 kPa 。
- (1) 计算 45°C 时 N_2O_4 的解离度 α 和平衡常数 K_p^\ominus ;
- (2) 已知该反应 $\Delta_r H_m^\ominus = 72.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 求该反应的 $\Delta_r S_m^\ominus$;
- (3) 计算 100°C 时的 K_p^\ominus 和 $\Delta_r G_m^\ominus$ 。
3. 向 100 cm^3 $\text{Cu}(\text{IO}_3)_2$ 的饱和溶液中加入足量的 KI 溶液, 立即生成 I_2 , 然后用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液滴定生成的 I_2 , 问需 $0.11 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液多少? (已知 $\text{Cu}(\text{IO}_3)_2$ 的 $K_{\text{sp}} = 1.1 \times 10^{-7}$)