

江苏大学 2008 年硕士研究生入学考试试题

考试科目: 无机化学 科目代码: 606

考生注意: 答案必须写在答题纸上, 写在试卷、草稿纸上无效! 请考生自带计算器。

一、选择题 (每小题 2 分, 共 40 分)

- 已知: $K_{sp}(\text{AgSCN}) = 1.1 \times 10^{-12}$, $K_{sp}(\text{AgI}) = 1.5 \times 10^{-16}$, $K_{sp}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 1.0 \times 10^{-11}$; 则上述难溶盐与其金属组成的电对的 φ^\ominus 值大小顺序为…………… ()
 (A) $\text{AgSCN} > \text{AgI} > \text{Ag}_2\text{CrO}_4$ (B) $\text{AgI} > \text{AgSCN} > \text{Ag}_2\text{CrO}_4$
 (C) $\text{Ag}_2\text{CrO}_4 > \text{AgSCN} > \text{AgI}$ (D) $\text{Ag}_2\text{CrO}_4 > \text{AgI} > \text{AgSCN}$
- 如果将 $7.16 \times 10^{-4} \text{ mol}$ 的 $\text{XO}(\text{OH})_2^+$ 溶液还原到较低价态, 需要用 26.98 cm^3 的 $0.066 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 Na_2SO_3 溶液, 那么 X 元素的最终氧化态为…………… ()
 (A) -2 (B) -1 (C) 0 (D) +1
- 对于下面两个反应方程式, 说法完全正确的是…………… ()

$$2\text{Fe}^{3+} + \text{Sn}^{2+} \rightleftharpoons \text{Sn}^{4+} + 2\text{Fe}^{2+}$$

$$\text{Fe}^{3+} + \frac{1}{2}\text{Sn}^{2+} \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{Sn}^{4+} + \text{Fe}^{2+}$$
 (A) 两式的 E^\ominus , $\Delta_r G_m^\ominus$, K_C 都相等
 (B) 两式的 E^\ominus , $\Delta_r G_m^\ominus$, K_C 不等
 (C) 两式的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 相等, E^\ominus , K_C 不等
 (D) 两式的 E^\ominus 相等, $\Delta_r G_m^\ominus$, K_C 不等
- 现有 ds 区某元素的硫酸盐 A 和另一元素氯化物 B 水溶液, 各加入适量 KI 溶液, 则 A 生成某元素的碘化物沉淀和 I_2 。B 则生成碘化物沉淀, 这碘化物沉淀进一步与 KI 溶液作用, 生成配合物溶解, 则硫酸盐和氯化物分别是…………… ()
 (A) ZnSO_4 , Hg_2Cl_2 (B) CuSO_4 , HgCl_2
 (C) CdSO_4 , HgCl_2 (D) Ag_2SO_4 , Hg_2Cl_2
- 按类氢原子轨道能量计算公式, Li^{2+} 电子在 $n=1$ 轨道上的能量与 H 原子在 $n=1$ 轨道上能量之比值为…………… ()
 (A) 3:1 (B) 6:1 (C) 9:1 (D) 1:3
- 下面叙述正确的是…………… ()
 (A) $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_2\text{O}_4)^+$ 的配位数为 5
 (B) 产生 $d-d$ 跃迁光谱时, $\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$ 与 $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ 相比较, 前者将吸收波长较长的光

- (C) s 轨道和 p 轨道在八面体场中发生分裂
- (D) 在四面体和八面体场中, d^2 型离子配合物不存在高低自旋之分
7. 已知铜的相对原子质量为 63.55, 在 $0.50 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ CuSO_4 水溶液中通过 4.825×10^4 库仑电量后, 可沉积出 Cu 约为..... ()
- (A) 7.94 g (B) 15.89 g
- (C) 31.78 g (D) 63.55 g
8. 在 FeCl_3 与 KSCN 的混合液中加入过量 NaF , 其现象是..... ()
- (A) 产生沉淀 (B) 变为无色 (C) 颜色加深 (D) 无变化
9. 以下两种配合物 $[\text{PtBr}(\text{NH}_3)_3]\text{NO}_2$ 和 $[\text{Pt}(\text{NO}_2)(\text{NH}_3)_3]\text{Br}$ 互为..... ()
- (A) 几何异构 (B) 电离异构 (C) 旋光异构 (D) 键合异构
10. 在一容器中, 反应 $2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{SO}_3(\text{g})$, 达到平衡, 加一定量 N_2 气体保持总压力不变, 平衡将会..... ()
- (A) 向正方向移动 (B) 向逆方向移动
- (C) 无明显变化 (D) 不能判断
11. 硝酸盐热分解可以得到单质的是..... ()
- (A) AgNO_3 (B) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$
- (C) $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ (D) NaNO_3
12. $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 的晶体场稳定化能(CFSE)是..... ()
- (A) $-4 Dq$ (B) $-12 Dq$ (C) $-6 Dq$ (D) $-8 Dq$
13. 一个一元弱酸的 $0.20 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 溶液, 其 $\text{pH} = 3.0$, 它的电离常数 K_a 是..... ()
- (A) 0.60 (B) 1.0×10^{-3}
- (C) 2.0×10^{-4} (D) 5.0×10^{-6}
14. 下列说法中正确的是..... ()
- (A) F_2O 分子的偶极矩比 H_2O 分子的偶极矩大
- (B) 没有电子的空的原子轨道不能参加杂化
- (C) ψ_{n,l,m,m_s} 表示一个原子轨道
- (D) F 原子的 $2p$ 轨道和 Cl 原子的 $2p$ 轨道能量不相等
15. 在下列化合物中, 属杂多酸盐的是..... ()
- (A) $\text{Na}_3[\text{P}(\text{W}_{12}\text{O}_{40})]$ (B) $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
- (C) $\text{Na}_4\text{Mo}_7\text{O}_{23}$ (D) $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$

16. 欲将 K_2MnO_4 转变为 $KMnO_4$, 下列方法中可得到产率高、质量好的是..... ()
- (A) CO_2 通入碱性 K_2MnO_4 溶液 (B) 用 Cl_2 氧化 K_2MnO_4 溶液
- (C) 电解氧化 K_2MnO_4 溶液 (D) 用 HAc 酸化 K_2MnO_4
17. 下列物质不能大量在溶液中共存的是..... ()
- (A) $Fe(CN)_6^{3-}$ 和 OH^- (B) $Fe(CN)_6^{3-}$ 和 I^-
- (C) $Fe(CN)_6^{4-}$ 和 I_2 (D) Fe^{3+} 和 Br^-
18. 下列离子中氧化性最强的是..... ()
- (A) CoF_6^{3-} (B) $Co(NH_3)_3^{3+}$
- (C) $Co(CN)_6^{3-}$ (D) Co^{3+}
19. 某金属离子在八面体弱场中的磁矩是 4.90 B.M., 而在八面体强场中的磁矩为 0, 该中心金属离子可能是..... ()
- (A) $Cr(III)$ (B) $Mn(II)$ (C) $Mn(III)$ (D) $Fe(II)$
20. 在 $[Co(en)(C_2O_4)_2]$ 配离子中, 中心离子的配位数为..... ()
- (A) 3 (B) 4 (C) 5 (D) 6

二、填空题 (每空 2 分, 共 40 分)

1. 硼酸晶体是一种层状结构的分子晶体, 在晶体的一层之内, 硼酸分子通过_____连结成巨大的平面网状结构, 而层与层之间则是通过_____结合的。
2. 从原理上讲, 四面体场中_____型离子配合物有高低自旋之分, 但实际上几乎都形成高自旋配合物, 这是因为_____。
3. 质子酸 NH_3 和 NH_4^+ 的共轭碱分别是_____和_____; 质子碱 $(CH_3)_2NH$ 和 $C_6H_5NH_2$ 的共轭酸分别是_____和_____。
4. 在等浓度($mol \cdot dm^{-3}$)等体积的 Na_3PO_4 、 Na_2HPO_4 、 NaH_2PO_4 溶液中, 分别加入同浓度、等量(为适量)的 $AgNO_3$ 溶液均生成沉淀, 沉淀依次分别是_____; _____; _____。
5. 反应 $2A + B \rightleftharpoons 2D$ 的 $K_p = p_D^2 / p_B$, 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_____。
6. 化学反应 $CO(g) + Cl_2(g) \longrightarrow COCl_2(g)$, 实验测得速率方程为 $v = k(Cl_2)^n(CO)$, 当维持温度和 CO 的浓度不变时, Cl_2 浓度增大到 3 倍, 反应速率是原来的 5.2 倍, 则反应对 Cl_2 的级数 n 为_____级。
7. 三(乙二胺)合钴(III)离子的结构简式为_____, 可能异构体的结构式为_____和_____。

8. 由 N_2 和 H_2 化合生成 NH_3 的反应中, $\Delta_r H_m^\ominus < 0$, 当达到平衡后, 再适当降低温度则正反应速率将_____, 逆反应速率将_____, 平衡将向_____方向移动; 平衡常数将_____。
9. 电解时, 电解池中和电源正极相连的是_____极, 并发生_____反应; 电解池中和电源负极相连的是_____极, 并发生_____反应。
10. 反应 $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$ 中, 因为 NO_2 是红褐色而 N_2O_4 是无色, NO_2 分压可利用光吸收来测定。如果 35°C 平衡体系总压力为 202 kPa , $p_{\text{NO}_2} = 66\text{ kPa}$, 则该温度下的 K^\ominus 为_____。
11. $\text{pH} = 9.56$ 的 NH_4Cl 和 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的混合溶液中 NH_4Cl 和 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的物质的量浓度比是_____。
($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的 $\text{p}K_b = 4.74$)
12. 已知: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_x$ 呈抗磁性, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_y$ 呈顺磁性, 则 $x = \underline{\hspace{1cm}}$, $y = \underline{\hspace{1cm}}$ 。
13. 原子晶体, 其晶格结点上的微粒之间的力是_____, 这类晶体一般熔沸点_____, 例如_____和_____两种晶体就是原子晶体。
14. 反应 $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) = 2\text{HI}(\text{g})$ 的速率方程为 $v = k(\text{H}_2)(\text{I}_2)$, 根据该速率方程, 能否说它肯定是基元反应_____; 能否说它肯定是双分子反应_____。
15. OF_2 分子的中心原子是采用_____杂化轨道成键的。该分子的空间构型为_____。
16. 硫酸亚硝酸根五氨合钴(III)的化学式是_____; $(\text{NH}_4)_3[\text{CrCl}(\text{SCN})_4]$ 的学名是_____。
17. 自然界中硬度最大的单质是_____; 熔点最高的金属元素是_____。
18. KI 和足量 KClO_3 组成的混合溶液中逐滴加入稀 H_2SO_4 , 可观察到的现象是_____。
19. 配离子稳定性大小比较: $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ _____ $[\text{Cd}(\text{en})_2]^{2+}$; $[\text{HgI}_4]^{2-}$ _____ $[\text{HgCl}_4]^{2-}$ 。
20. 在水溶液中, HClO_4 与 HNO_3 的酸强度比较, 是_____; 水被称为_____; 在液体 CH_3COOH 中, HClO_4 与 HNO_3 的酸强度比较, 是_____, 故液态 CH_3COOH 被称为_____。

三、完成以下反应的化学方程式或离子方程式 (每小题 3 分, 共 15 分)

- 以标准硫代硫酸钠溶液测定溶液中的 I_2 含量;
- 以 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 鉴定 H_2O_2 的反应 (以戊醇萃取);
- 铋酸钠与 MnSO_4 在稀硫酸介质中反应;
- 氧化钴(III)被盐酸溶解;
- 碘放入足量 NaOH 溶液中;

四、推测结构 (10 分)

化合物 A 是一种黑色固体, 不溶于水、稀 HAc 及稀 NaOH 溶液中, 而易溶于热 HCl 溶液中, 生成一种绿色的溶液 B; 如果溶液 B 与铜丝一起煮沸, 即逐渐生成土黄色溶液 C; 若用较大量水稀释溶液 C, 生成白色沉淀 D。D 可溶于氨水中生成无色溶液 E; 无色溶液 E 在空气中迅速变成兰色溶液 F; 往 F 中加入 KCN 时, 生成无色溶液 G; 往 G 中加入锌粉则生成红色沉淀 H; H 不溶于稀酸或稀碱中, 但可溶于热 HNO_3 中生成兰色溶液 I; 往 I 中慢慢加入 NaOH 溶液则生成沉淀 J; 将 J 过滤、取出后, 强热又得到原化合物 A。写出 A~J 的化学式。

五、简答题(每小题 5 分, 共 10 分)

1. 在 Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} 的溶液中, 分别加入足量 NaOH, 在无 CO_2 的空气中放置后, 各有什么变化? 写出反应方程式。
2. 溶液中含有 S^{2-} , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , Cl^- , NO_3^- 等离子如何检出?

六、计算题 (共 35 分)

1. 10 分

称取 10.00 g 含铬、锰的钢样, 经过适当处理后, 铬和锰被氧化为 CrO_4^{2-} 及 MnO_4^- 溶液共有 25.00 cm^3 , 取其 10.00 cm^3 , 调节酸度以 BaCl_2 为沉淀剂, 使铬全部沉淀, 得到 BaCrO_4 沉淀 0.0549 g。另取一份 10.00 cm^3 , 并以 Fe^{2+} 标准液滴定, 用去 $0.075 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ Fe}^{2+}$ 溶液 15.95 cm^3 。请写出有关反应式并求出 Cr 和 Mn 含量。

(相对原子质量: Ba 137.0, Cr 52.0, Mn 55.0)

2. 10 分



$$K_{\text{sp}}(\text{CuI}) = 1.0 \times 10^{-12}$$

求 (1) $\text{Cu}^{2+} + \text{I}^- + \text{e}^- = \text{CuI}$ 的 $\varphi^\ominus = ?$

(2) 反应 $2\text{Cu}^{2+} + 2\text{I}^- = 2\text{Cu}^+ + \text{I}_2$ 能否自发进行?

(3) $2\text{Cu}^{2+} + 4\text{I}^- = \text{CuI}_2 + \text{I}_2$ 的 $K^\ominus = ?$ 此反应能否自发进行?

3. 10 分

已知: $K_a(\text{HCOOH}) = 1.8 \times 10^{-4}$, $K_a(\text{HAC}) = 1.8 \times 10^{-5}$, $K_b(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 1.8 \times 10^{-5}$ 。

(1) 欲配制 $\text{pH} = 3.00$ 缓冲溶液, 选用哪一缓冲对最好?

(2) 缓冲对的浓度比值为多少?

(3) 若有一含有 $[\text{Mn}^{2+}] = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 中性溶液 10 cm^3 , 在其中加 10 cm^3 上述缓冲液, 通过计算说明是否有 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 沉淀。

($K_{\text{sp}}(\text{Mn}(\text{OH})_2) = 4.0 \times 10^{-14}$)

4. 5 分

某化工厂生产中需用银作催化剂, 它的制法是将浸透 AgNO_3 溶液的浮石在一定温度下焙烧, 使发生下列反应: $\text{AgNO}_3(\text{s}) \longrightarrow \text{Ag}(\text{s}) + \text{NO}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g})$

试从理论上估算 AgNO_3 分解成金属银所需的最低温度。已知:

$\text{AgNO}_3(\text{s})$ 的 $\Delta_f H_m^\ominus = -123.14 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $S_m^\ominus = 140 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

$\text{NO}_2(\text{g})$ 的 $\Delta_f H_m^\ominus = 35.15 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $S_m^\ominus = 240.6 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

$\text{Ag}(\text{s})$ 的 $S_m^\ominus = 42.68 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\text{O}_2(\text{g})$ 的 $S_m^\ominus = 205 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$