

No: 833-1

北京科技大学

2008 年硕士学位研究生入学考试试题

试题编号: 833 试题名称: 无机化学 (共 3 页)

适用专业: 应用化学、无机化学、分析化学、有机化学、物理化学

说明: 需要带计算器, 所有答案必须写在答题纸上, 做在试题或草稿纸上无效。

一、是非题 (判断下列叙述是否正确)

(本大题分 8 小题, 每小题 1.5 分, 共 12 分)

1. NaHS 水溶液显酸性。
2. 当溶液的 pH 值为 4 时, Fe^{3+} 能被沉淀完全。
3. 在含有少量 AgCl 沉淀的溶液中, 加入适量的氨水, 可以使 AgCl 溶解, 如果再加入适量的 HNO_3 溶液, 又可看到 AgCl 沉淀生成。
4. NCl_3 和 PO_4^{3-} 的中心原子均采用等性 sp^3 杂化。
5. $[\text{Ca}(\text{edta})]^{2-}$ 是配位数为 4 的整合物。
6. 当 H_2O 的温度升高时, 其 $\text{pH} < 7$, 但仍为中性。
7. 在浓碱溶液中 MnO_4^- 可以被 OH^- 还原为 MnO_4^{2-} 。
8. 稀有气体原子的最外层电子构型均为 ns^2np^6 。

二、选择题 (在下列各题中, 选择出符合题意的答案)

(本大题分 20 小题, 每小题 2 分, 共 40 分)

1. 反应: $\text{CH}_4(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow \text{CO}(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g})$ 的 $\Delta_r H_m^\circ > 0$, 欲增加正反应速率, 可采取的措施为。
(A) 降温; (B) 增加 CH_4 和 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 的分压;
(C) 减小 CO 和 H_2 的分压; (D) 减小总压。
2. 影响 HAc-NaAc 缓冲系统 pH 值的主要因素是。
(A) HAc 的浓度;
(B) HAc-NaAc 的浓度比和 HAc 的标准解离常数;
(C) 溶液的温度;
(D) HAc 的解离度。
3. 石墨中层与层之间的结合力是。
(A) 共价键; (B) 自由电子; (C) 范德华力; (D) 大 π 键。
4. 下列性质中, 不能说明 HNO_3 和 H_3PO_4 之间差别的是。
(A) 酸强度; (B) 沸点;
(C) 成酸元素的氧化值; (D) 氧化性。
5. 下列元素属于第二过渡系的是。
(A) Ti; (B) La; (C) Pd; (D) Au。
6. 下列元素中, 最不易形成含氧阴离子的是。
(A) Cr; (B) Mn; (C) Ni; (D) Fe。
7. 下列物质不为绿色的是。
(A) $\text{Ni}(\text{OH})_2$; (B) K_2MnO_4 ; (C) Cr_2O_3 ; (D) CrO_3 。
8. 已知 2273 K 时反应: $\text{N}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}(\text{g})$, $K^\ominus = 0.10$, $c(\text{N}_2) = c(\text{O}_2) = 0.70 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{NO}) = 0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则此反应。
(A) 处于平衡; (B) 向右进行;
(C) 向左进行; (D) 达到新平衡时, $p(\text{O}_2)$ 增大。
9. 已知下列反应的标准平衡常数:

$$\text{H}_2(\text{g}) + \text{Se}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{Se}(\text{g}) \quad K_1^\ominus$$

$$\text{Se}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{SeO}_2(\text{g}) \quad K_2^\ominus$$
 则反应 $\text{O}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{Se}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g}) + \text{SeO}_2(\text{g})$ 的标准平衡常数 $K^\ominus =$
 (A) $K_1^\ominus + K_2^\ominus$; (B) $K_2^\ominus / K_1^\ominus$; (C) $K_1^\ominus \cdot K_2^\ominus$; (D) $K_1^\ominus / K_2^\ominus$ 。

No: 833-2

10. 在 H_3PO_4 溶液中, 加入 HCl 溶液, 使混合溶液的 $\text{pH}=1.00$, 下列物种中浓度最大的是。
(A) H_3PO_4 ; (B) H_2PO_4^- ; (C) HPO_4^{2-} ; (D) PO_4^{3-} 。
11. $1.0 \times 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$ 和 $1.0 \times 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HAc}$ 两溶液中 $c(\text{H}^+)$ 相比, 其结果是。
(A) HCl 的远大于 HAc 的; (B) 两者相近;
(C) HCl 的远小于 HAc 的; (D) 无法估计。
12. AB 型的离子晶体, 正、负离子配位数均为 4, 则正、负离子的半径之比 r_+/r_- 为。
(A) 0.225 ~ 0.414; (B) 0.414 ~ 0.732; (C) 0.732 ~ 1.00; (D) 大于 1.00。
13. 卤素分子键能最大的是。
(A) Br_2 ; (B) I_2 ; (C) Cl_2 ; (D) F_2 。
14. 关于氯、溴、碘的含氧酸及其盐的下列性质递变规律中错误的是。
(A) 酸性: $\text{HClO}_3 > \text{HBrO}_3 > \text{HIO}_3$;
(B) 热稳定性: $\text{MClO} > \text{MBrO} > \text{MIO}$;
(C) 氧化性: $\text{HClO}_4 < \text{HBrO}_4 < \text{H}_5\text{IO}_6$;
(D) E^\ominus 值: $\text{BrO}_3^-/\text{Br}_2 > \text{ClO}_3^-/\text{Cl}_2 > \text{IO}_3^-/\text{I}_2$ 。
15. 在最简单的硼氢化物 B_2H_6 中, 连接两个 B 之间的化学键是。
(A) 氢键; (B) 氢桥; (C) 共价键; (D) 配位键。
16. 已知 $K_{\text{sp}}^\ominus(\text{AgCl}) = 1.8 \times 10^{-10}$, $K_{\text{sp}}^\ominus(\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 3.4 \times 10^{-11}$,
 $K_{\text{sp}}^\ominus(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 1.1 \times 10^{-12}$, $K_{\text{sp}}^\ominus(\text{AgBr}) = 5.0 \times 10^{-13}$ 。
在下列难溶银盐饱和溶液中, $c(\text{Ag}^+)$ 最大的是。
(A) AgCl ; (B) AgBr ; (C) Ag_2CrO_4 ; (D) $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 。
17. 下列叙述中正确的是。
(A) 配合物中的配位键必定是由金属离子接受电子对形成的;
(B) 配合物都有内界和外界;
(C) 配位键的强度低于离子键或共价键;
(D) 配合物中, 形成体与配位原子间以配位键结合。
18. 一基态原子的第五电子层只有 2 个电子, 则该原子的第四电子层电子数可能为。
(A) 8; (B) 18; (C) 8 ~ 18; (D) 18 ~ 32。
19. 价键理论认为, 决定配合物空间构型主要是。
(A) 配体对中心离子的影响与作用;
(B) 中心离子对配体的影响与作用;
(C) 中心离子(或原子)的原子轨道杂化;
(D) 配体中配位原子对中心原子的作用。
20. 在 $20.0 \text{ mL } 0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氨水中, 加入下列溶液后, pH 值最大的是。
(A) 加入 $20.0 \text{ mL } 0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$;
(B) 加入 $20.0 \text{ mL } 0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HAc}$ ($K_{\text{a}}^\ominus = 1.75 \times 10^{-5}$);
(C) 加入 $20.0 \text{ mL } 0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HF}$ ($K_{\text{a}}^\ominus = 6.6 \times 10^{-4}$);
(D) 加入 $10.0 \text{ mL } 0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 。

三、填空题(根据题意, 填上正确的文字、符号或数值)

(本大题分 9 小题, 每小题 3 分, 共 27 分)

1. 已知 $K_{\text{a}}^\ominus(\text{HAc}) = 1.75 \times 10^{-5}$, $0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$ 溶液的 $c(\text{H}^+) = \underline{\hspace{2cm}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HAc}$ 溶液的 $c(\text{H}^+) = \underline{\hspace{2cm}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。
2. CuI 与 $2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KI}$ 溶液反应, 生成 色的 , 再加入适量的水则生成 色的 。
3. Mn 的价层电子构型为 , Fe 的价层电子构型为 , Co 的价层电子构型为 , Ni 的价层电子构型为 。
4. ds 区元素中导电导热性最好的是 , 延展性最好的是 , 熔点最低的是 , 化学性质最活泼的是 。
5. 某气相反应: $2\text{A}(\text{g}) + \text{B}(\text{g}) \rightarrow \text{C}(\text{g})$ 为元反应, 实验测得当 A、B 的起始浓度分别为 $0.010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $0.0010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 反应速率为 $5.0 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 则该反应的速率方程式为 , 反应速率系数 $k = \underline{\hspace{2cm}}$ 。

No: 833-3

- 6、已知 $K_{a1}^{\ominus}(\text{H}_2\text{S}) = 1.32 \times 10^{-7}$, $K_{a2}^{\ominus}(\text{HS}^-) = 7.10 \times 10^{-15}$ 。则 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{S}$ 溶液的 $c(\text{OH}^-) =$ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH} =$ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。
- 7、写出满足下述条件的化学式(各写一个化学式)。
- (1) 氧原子采用 sp^3 杂化轨道形成两个 σ 键, H_2O ;
 - (2) 碳原子采用 sp 杂化轨道形成两个 σ 键, C_2H_2 ;
 - (3) 氮原子采用 sp^3 杂化轨道形成四个 σ 键, NH_3 ;
 - (4) 硼原子采用 sp^3 杂化轨道形成四个 σ 键, BF_3 。
- 8、已知 BeO 的熔点比 LiF 的熔点高, 这是因为离子电荷 Be^{2+} 比 Li^+ 高, 离子半径 $r(\text{Be}^{2+})$ 比 $r(\text{Li}^+)$ 小, 使 BeO 的晶格能必然比 LiF 的大, 所以 BeO 的熔点高于 LiF。
- 9、锂在空气中燃烧的主要产物是 Li_2O 和 Li_2CO_3 , 它们与水作用的产物分别是 LiOH 和 LiHCO_3 。

四、配平题 (完成并配平下列各反应方程式) (本大题分 7 小题, 每小题 3 分, 共 21 分)

1. $\text{KO}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{O}_2$
2. $\text{PbO}_2 + \text{Mn}^{2+} + \text{H}^+ \rightarrow \text{Pb}^{2+} + \text{H}_2\text{O} + \text{MnO}_2$
3. 在高锰酸钾的酸性溶液中加入硫酸亚铁溶液。
4. 铬酸钡与浓盐酸反应。
5. $\text{Ag}_2\text{O} + \text{HCl} \rightarrow \text{AgCl} + \text{H}_2\text{O}$
6. 将氯气通入碘水中。
7. $\text{PbO}_2 + \text{NO}_2 + \text{H}^+ \rightarrow \text{Pb}^{2+} + \text{H}_2\text{O} + \text{NO}$

五、根据题目要求, 解答下列各题(本大题共 2 小题, 总计 12 分)

- 1、(本小题 6 分)
书写热化学方程式应注意哪些问题? 并说明之。
- 2、(本小题 6 分)
试从以下几个方面简要比较 σ 键和 π 键:
 - (1) 原子轨道的重叠方式;
 - (2) 成键电子的电子云分布;
 - (3) 原子轨道的重叠程度;
 - (4) 常见成键原子轨道类型(各举一例)。

六、计算题(本大题共 4 小题, 总计 38 分)

- 1、(本小题 12 分)
已知 $K_{sp}^{\ominus}(\text{Cr}(\text{OH})_3) = 6.3 \times 10^{-31}$, 反应 $\text{Cr}(\text{OH})_3 + \text{OH}^- \rightleftharpoons [\text{Cr}(\text{OH})_4]^-$ 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 $0.10 \text{ mol Cr}(\text{OH})_3$ 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 $[\text{Cr}(\text{OH})_4]^-$ 的标准稳定常数 K_f^{\ominus} 。
- 2、(本小题 6 分)
在 10.0 L 密闭容器中有 1.0 mol FeO 、 0.50 mol CO 和 0.10 mol CO_2 。于 1273 K 时发生反应:

$$\text{FeO}(\text{s}) + \text{CO}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g}), K^{\ominus} = 0.50.$$
 通过计算判断反应进行的方向以及平衡时 FeO 的转化率。
- 3、(本小题 10 分)
已知: $E^{\ominus}(\text{Ag}^+ / \text{Ag}) = 0.799 \text{ V}$, $K_{sp}^{\ominus}(\text{AgCl}) = 1.80 \times 10^{-10}$ 。若在半电池 $\text{Ag} | \text{Ag}^+ (1.00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})$ 中加入 KCl , 生成 AgCl 沉淀后, 使得 $c(\text{KCl}) = 1.00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则其电极电势将增加或降低多少? 如果生成 AgCl 沉淀后, $c(\text{Cl}^-) = 0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 则 $E(\text{Ag}^+ / \text{Ag})$ 、 $E(\text{AgCl} / \text{Ag})$ 各为多少?
- 4、(本小题 10 分)
 - (1) 已知 298 K 时, $\Delta_f H_m^{\ominus}(\text{CaO}, \text{s}) = -635.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta_f H_m^{\ominus}(\text{CO}_2, \text{g}) = -393.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 反应 $\text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CaCO}_3(\text{s})$ 的 $\Delta_r H_m^{\ominus} = -178.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;
 - (2) 已知 298 K 时, $\Delta_f H_m^{\ominus}(\text{CaC}_2, \text{s}) = -62.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 反应 $\text{CaC}_2(\text{s}) + \frac{5}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CaCO}_3(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$ 的 $\Delta_r H_m^{\ominus} = -1537.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。
 利用上述数据, 以两种方法计算 $\Delta_f H_m^{\ominus}(\text{CaCO}_3, \text{s})$, 并加以比较。