

# 北 京 科 技 大 学

## 2009 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 4 页)

适用专业: 化学、应用化学

说明: 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, 正确的在括号中画  $\checkmark$ , 错误的画  $\times$ )

(本大题分 9 小题, 每小题 1 分, 共 9 分)

- 1、加热  $\text{NH}_4\text{Cl}$  和  $\text{NaNO}_2$  的混合溶液可以生成  $\text{N}_2$ 。 ( )
- 2、 $E^\ominus(\text{A}_2/\text{HA}) < E^\ominus(\text{A}_2/\text{A}^-)$ 。 ( )
- 3、 $\text{NH}_2^-$  的空间几何构型为 V 形, 则 N 原子的轨道杂化方式为  $sp^2$  杂化。 ( )
- 4、碱金属氢氧化物在水中溶解度大小的次序为:  $\text{LiOH} < \text{NaOH} < \text{KOH} < \text{RbOH} < \text{CsOH}$ 。 ( )
- 5、 $\text{Hg}^{2+}$  的氧化性强于  $\text{Hg}_2^{2+}$ 。 ( )
- 6、 $\text{Al}^{3+}$  与 edta (乙二胺四乙酸的二钠盐) 溶液反应生成配离子, 可使溶液的 pH 值变小。 ( )
- 7、每个  $\text{NaCl}$  晶胞中含有 4 个  $\text{Na}^+$  和 4 个  $\text{Cl}^-$ 。 ( )
- 8、高碘酸有强氧化性, 必须在碱性条件下, 氯气才能将碘酸盐氧化为高碘酸盐。 ( )
- 9、已知  $K_{sp}^\ominus(\text{AgCl}) = 1.8 \times 10^{-10}$ , 当  $c(\text{Ag}^+) = 1.8 \times 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  时,  $E(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = E^\ominus(\text{AgCl}/\text{Ag})$ 。 ( )

二、选择题 (在下列各题中, 选择出符合题意的答案, 将其代号填入括号内)

(本大题分 20 小题, 每小题 2 分, 共 40 分)

- 1、下列电极电势最大的是 ( )。
  - (A)  $E^\ominus(\text{MnS}/\text{Mn})$ ;
  - (B)  $E^\ominus(\text{Mn}(\text{OH})_2/\text{Mn})$ ;
  - (C)  $E^\ominus(\text{MnCO}_3/\text{Mn})$ ;
  - (D)  $E^\ominus(\text{Mn}^{2+}/\text{Mn})$ 。
- 2、当溶液中存在两种配体, 并且都能与中心离子形成配合物时, 在两种配体浓度相同的条件下, 中心离子形成配合物的倾向是 ( )。
  - (A) 两种配合物形成都很少;
  - (B) 两种配合物形成都很多;
  - (C) 主要形成  $K_{sp}^\ominus$  较大的配合物;
  - (D) 主要形成  $K_{sp}^\ominus$  较小的配合物。
- 3、在下列各盐溶液中通入  $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$  不生成硫化物沉淀的是 ( )。
  - (A)  $\text{Ag}^+$ ;
  - (B)  $\text{Cd}^{2+}$ ;
  - (C)  $\text{Pb}^{2+}$ ;
  - (D)  $\text{Mn}^{2+}$ 。
- 4、人体血液中的 pH 值应维持在 7.35 ~ 7.45 范围内, 否则将导致生病甚至死亡。维持这一 pH 值变化不大的主要是由于 ( )。
  - (A) 人体内有大量的水分 (约占体重的 70%);
  - (B) 新陈代谢的  $\text{CO}_2$  部分溶解在血液中;
  - (C) 新陈代谢的酸碱物质的量相等;
  - (D) 血液中的  $\text{HCO}_3^- - \text{H}_2\text{CO}_3$  只允许在一定比例范围内。
- 5、下列离子中, 与过量  $\text{NaOH}$  溶液反应不生成沉淀的是 ( )。
  - (A)  $\text{Be}^{2+}$ ;
  - (B)  $\text{Mg}^{2+}$ ;
  - (C)  $\text{Bi}^{3+}$ ;
  - (D)  $\text{Sr}^{2+}$ 。
- 6、下列叙述中, 正确的是 ( )。
  - (A) 放热反应均是自发反应;
  - (B)  $\Delta_r S_m$  为正值反应均是自发反应;
  - (C) 物质的量增加的反应,  $\Delta_r S_m$  为正值;
  - (D) 如果  $\Delta_r H_m$  和  $\Delta_r S_m$  均为正值, 当温度升高时,  $\Delta_r G_m$  将减小。

- 7、在 21.8°C 时, 反应  $\text{NH}_4\text{HS}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{g}) + \text{H}_2\text{S}(\text{g})$  的标准平衡常数  $K^\ominus = 0.070$ , 平衡混合气体总压是..... ( )。
- (A) 7.0 kPa; (B) 26 kPa; (C) 53 kPa; (D) 0.26 kPa。
- 8、有下列溶液:
- (1) 0.01 mol · L<sup>-1</sup> HAc 溶液;
- (2) 0.01 mol · L<sup>-1</sup> HAc 与等体积等浓度的 NaOH 溶液混合;
- (3) 0.01 mol · L<sup>-1</sup> HAc 与等体积等浓度的 HCl 溶液混合;
- (4) 0.01 mol · L<sup>-1</sup> HAc 与等体积等浓度的 NaAc 溶液混合。
- 其 pH 值排列顺序正确的是..... ( )。
- (A) (1) > (2) > (3) > (4); (B) (1) > (3) > (2) > (4);
- (C) (4) > (3) > (2) > (1); (D) (2) > (4) > (1) > (3)。
- 9、HAc 在下列溶剂中标准解离常数最大的是..... ( )。
- (A) H<sub>2</sub>O; (B) 液氨; (C) HCOOH; (D) 纯 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>。
- 10、0.10 mol · L<sup>-1</sup> MOH 溶液 pH = 10.0, 则该碱的  $K_b^\ominus$  为..... ( )。
- (A)  $1.0 \times 10^{-3}$ ; (B)  $1.0 \times 10^{-19}$ ; (C)  $1.0 \times 10^{-13}$ ; (D)  $1.0 \times 10^{-7}$ 。
- 11、已知  $K_a^\ominus(\text{HNO}_2) = 7.2 \times 10^{-4}$ , 欲使 1.0 L 0.80 mol · L<sup>-1</sup> HNO<sub>2</sub> 溶液的解离度增大到原来的两倍, 应将原溶液稀释到..... ( )。
- (A) 8.0 L; (B) 6.0 L; (C) 4.0 L; (D) 2.0 L。
- 12、原电池: (-) Pb | Pb<sup>2+</sup>(c<sub>1</sub>) || Cu<sup>2+</sup>(c<sub>2</sub>) | Cu (+),  $E^\ominus = 0.47 \text{ V}$
- 如果  $c(\text{Pb}^{2+})$  减小到 0.10 mol · L<sup>-1</sup> 而  $c(\text{Cu}^{2+})$  不变, 则电池电动势变为 .... ( )。
- (A) 0.41 V; (B) 0.44 V; (C) 0.50 V; (D) 0.53 V。
- 13、25°C 时, 在 Cu<sup>2+</sup> 的氨水溶液中, 平衡时  $c(\text{NH}_3) = 6.7 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 并认为有 50% 的 Cu<sup>2+</sup> 形成了配离子  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ , 余者以 Cu<sup>2+</sup> 形式存在。则  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  的不稳定常数为..... ( )。
- (A)  $4.5 \times 10^{-7}$ ; (B)  $2.0 \times 10^{-13}$ ; (C)  $6.7 \times 10^{-4}$ ; (D) 数据不足, 无法确定。
- 14、比较下列物质熔点, 其中正确的是..... ( )。
- (A) MgO > BaO; (B) CO<sub>2</sub> > CS<sub>2</sub>; (C) BeCl<sub>2</sub> > CaCl<sub>2</sub>; (D) CH<sub>4</sub> > SiH<sub>4</sub>。
- 15、金属钙具有面心立方结构, 在每个单位晶胞中含有 Ca 原子的个数为..... ( )。
- (A) 1; (B) 2; (C) 3; (D) 4。
- 16、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。
- 17、下列分子或离子空间构型为平面四方形的是..... ( )。
- (A) ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>; (B) XeF<sub>4</sub>; (C) CH<sub>3</sub>Cl; (D) PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>。
- 18、下列离子与稀 HCl(aq) 反应不生成沉淀的是..... ( )。
- (A) Ag<sup>+</sup>; (B) Pb<sup>2+</sup>; (C) Hg<sub>2</sub><sup>2+</sup>; (D) Hg<sup>2+</sup>。
- 19、已知某配合物的组成为 CoCl<sub>3</sub> · 5NH<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O。其水溶液显弱酸性, 加入强碱并加热至沸腾有氨放出, 同时产生 Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 沉淀; 加 AgNO<sub>3</sub> 于该化合物溶液中, 有 AgCl 沉淀生成, 过滤后再加 AgNO<sub>3</sub> 溶液于滤液中无变化, 但加热至沸腾有 AgCl 沉淀生成, 且其质量为第一次沉淀量的二分之一。则该配合物的化学式最可能为 .... ( )。
- (A)  $[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4]\text{Cl} \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; (B)  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_3$ ;
- (C)  $[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl} \cdot 2\text{NH}_3$ ; (D)  $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。
- 20、下列各组氧化物或氧化物的水合物中, 酸性排列次序错误的是..... ( )。
- (A) Cr(OH)<sub>3</sub> < H<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> < H<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>; (B) Bi(OH)<sub>3</sub> < Sb(OH)<sub>3</sub> < H<sub>3</sub>AsO<sub>3</sub>;
- (C) HgO < CdO < ZnO; (D) H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> < H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>7</sub> < H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>。

三、填充题(根据题意, 在下列各题的横线处, 填上正确的文字, 符号或数值)

(本大题分 10 小题, 每小题 3 分, 共 30 分)

1、元素周期表中第六周期元素的原子核外电子填充的能级组中包括\_\_\_\_\_亚层, 因而第六周期共有\_\_\_\_\_种元素, 其第一种元素为\_\_\_\_\_, 最后一种元素为\_\_\_\_\_。

- 2、已知  $K_{sp}^{\ominus}(\text{PbSO}_4) = 1.6 \times 10^{-8}$ ,  $K_{sp}^{\ominus}(\text{SrSO}_4) = 3.2 \times 10^{-7}$ 。将固体  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  加到含有  $\text{Pb}^{2+}$  和  $\text{Sr}^{2+}$  浓度各为  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的溶液中(假设体积不变),  $\text{PbSO}_4$  和  $\text{SrSO}_4$  开始沉淀时的  $c(\text{SO}_4^{2-})$  分别为  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 和  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。
- 3、在第二周期元素的同核双原子分子或离子中, 举出两个能级  $\sigma_{2p} > \pi_{2p}$  的实例  $\text{O}_2$ , 两个  $\sigma_{2p} < \pi_{2p}$  的实例  $\text{N}_2$ 。
- 4、 $\text{H}_2\text{O}$  分子间存在的作用力有  $\text{H}$  键, 其中以  $\text{H}$  键最强。
- 5、在  $\text{HCN}$  分子中, 中心原子是  $\text{C}$ , 其杂化方式为  $\text{sp}$ , 分子构型为  $\text{直线形}$ , 键角为  $180^\circ$ 。
- 6、已知:  $K^{\ominus}(\text{HClO}) = 2.8 \times 10^{-8}$ ,  $0.050 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{HClO}$  溶液中的  $c(\text{H}^+) = \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 其解离度是  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。
- 7、已知  $K_a^{\ominus}(\text{HAc}) = 1.75 \times 10^{-5}$ ,  $\text{NaAc}$  的相对分子质量为 82。在  $1.0 \text{ L } 0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{HAc}$  溶液中应加入  $\text{g NaAc}$ , 才能维持  $c(\text{H}^+)$  的浓度为  $6.5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 此时溶液的  $\text{pH} = \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。
- 8、已知  $K_{sp}^{\ominus}(\text{CaF}_2) = 5.3 \times 10^{-9}$ ,  $K_a^{\ominus}(\text{HF}) = 6.6 \times 10^{-4}$ 。 $\text{CaF}_2(\text{s})$  与稀  $\text{HNO}_3$  反应的离子方程式为  $\text{CaF}_2(\text{s}) + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + 2\text{HF}$ , 其标准平衡常数  $K^{\ominus} = \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

- 9、 $0.68 \text{ V}$   $1.77 \text{ V}$   
由氧元素的电势图:  $\text{O}_2 \xrightarrow{0.68 \text{ V}} \text{H}_2\text{O}_2 \xrightarrow{1.77 \text{ V}} \text{H}_2\text{O}$  可以看出,  $\text{H}_2\text{O}_2$  在水中易发生  $\text{歧化}$  反应, 而实际上纯的  $\text{H}_2\text{O}_2(\text{l})$  能够稳定存在, 这是由于  $\text{H}_2\text{O}_2$  分子中  $\text{O}-\text{O}$  键能较大的缘故。
- 10、硼酸是  $\text{三元}$   $\text{弱}$  酸, 它在冷水中的溶解度比在热水中  $\text{小}$ , 其解离方程式为  $\text{H}_3\text{BO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{B}(\text{OH})_3 + \text{H}^+$ 。

#### 四、配平题 (配平下列各反应方程式)

(本大题分 6 小题, 每小题 3 分, 共 18 分)

- $\text{Na}_2\text{O}_2(\text{s}) + \text{MnO}_4^- + \text{H}^+ \rightarrow$
- $\text{NH}_3 + \text{O}_2 \xrightarrow{800^\circ\text{C}, \text{Pt}}$
- 在含有血红色  $[\text{Fe}(\text{NCS})_6]^{3-}(\text{aq})$  中加入铁屑, 血红色消失。
- $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + \text{NH}_3(\text{aq}) \rightarrow$
- $\text{CoCl}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{NaOH} \rightarrow$
- $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s}) + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7(\text{s}) \xrightarrow{\Delta}$

#### 五、问答题

(本大题共 3 小题, 总计 19 分)

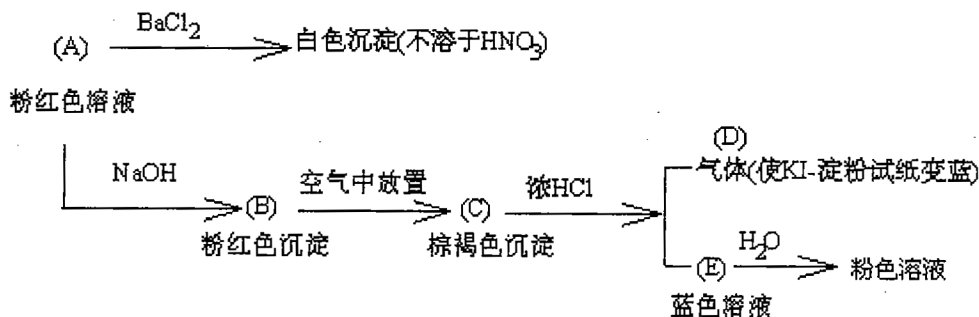
##### 1、(本小题 7 分)

A、B 两元素的原子仅差一个电子, 然而 A 的单质是原子序数最小的活泼金属, B 的单质却是极不活泼的气体。试说明:

- A 原子最外层电子的四个量子数, 它们所处原子轨道的形状, A 的元素符号。
- B 的元素符号。
- A、B 性质差别很大的根本原因。

##### 2、(本小题 7 分)

根据下列实验, 确定各字母所代表的物质。



## 3、(本小题 5 分)

按照分子轨道理论, 原子轨道组合成分子轨道后, 电子在分子轨道中的排布要遵循哪些原则? 以  $O_2$  分子为例, 怎样用分子轨道理论说明其具有顺磁性?

## 六、根据题目要求, 解答下列各题

(本大题共 3 小题, 总计 34 分)

## 1、(本小题 8 分)

已知  $E^\ominus(H_3AsO_4/H_3AsO_3) = 0.581\text{ V}$ ,  $E^\ominus(I_2/I^-) = 0.5345\text{ V}$ 。

试计算反应:  $H_3AsO_4 + 2I^- + 2H^+ \rightleftharpoons H_3AsO_3 + I_2 + H_2O$  的标准平衡常数。当  $H_3AsO_4$ 、 $H_3AsO_3$  和  $I^-$  浓度均为  $1.0\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 该反应达到平衡时, 溶液的 pH 值为多少?

## 2、(本小题 7 分)

9.20 g  $N_2O_4$  于  $27^\circ\text{C}$  时, 在  $1.00 \times 10^5\text{ Pa}$  下发生解离反应:  $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$ 。达到平衡时混合气体的体积为  $2.92 \times 10^{-3}\text{ m}^3$ 。求  $N_2O_4$  的解离度和解离反应的标准平衡常数  $K^\ominus$ 。

## 3、(本小题 10 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  $\text{Cr}^{3+}$  沉淀完全时溶液的 pH 值; (2) 若将 0.10 mol  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  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  $K_f^\ominus$ 。

## 4、(本大题 9 分)

某天然气中各组分的体积分数为: 85.0%  $\text{CH}_4$ , 10.0%  $\text{C}_2\text{H}_6$ , 其余为不可燃组分。已知:  $298\text{ K}$  时  $\Delta_f H_m^\ominus(\text{CH}_4, \text{g}) = -74.8\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta_f H_m^\ominus(\text{C}_2\text{H}_6, \text{g}) = -84.7\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta_f H_m^\ominus(\text{CO}_2, \text{g}) = -393.5\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = -285.8\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 计算在  $25^\circ\text{C}$ 、 $100\text{ kPa}$ 、 $1.00\text{ m}^3$  的此种天然气完全燃烧生成  $\text{CO}_2(\text{g})$  和  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  时所放出的热量。