

2019 年硕士学位研究生入学考试试题

科目代码: 813 科目名称: 无机化学

满分: 150 分

注意: ①认真阅读答题纸上的注意事项; ②所有答案必须写在答题纸上, 写在本试题纸或草稿纸上均无效; ③本试题纸须随答题纸一起装入试题袋中交回!

一、选择题 (每题 2 分, 60 分):

- 已知反应 $\text{CO}(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{COCl}_2(\text{g})$ 在一定条件下能够自发向右进行并达到平衡, 根据以上条件推断:
 - 反应吸热, 升温平衡向左移动
 - 反应吸热, 升温平衡向右移动
 - 反应放热, 升温平衡向左移动
 - 反应放热, 升温平衡向右移动
- 下列说法正确的是:
 - 描述电子运动状态的四个量子数 n, l, m, m_s 是解薛定谔方程引入的
 - 电子具有自旋角动量, 由磁量子数 m 决定
 - 无论其它量子数如何取值, 主量子数大的原子轨道能级一定更高
 - 当主量子数 n 相同时, 角量子数 l 越小的原子轨道, 能级一定越低
- 主量子数 $n=3$, 自旋磁量子数 $m_s = -1/2$, 可允许的最多电子数是:
 - 6
 - 9
 - 18
 - 36
- 下列氢化物中, 热稳定性最好的是:
 - NH_3
 - PH_3
 - AsH_3
 - SbH_3
- 已知 $E^\ominus(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.769 \text{ V}$, $E^\ominus(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0.4089 \text{ V}$, $E^\ominus(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2) = 0.6945 \text{ V}$, $E^\ominus(\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1.763 \text{ V}$, 在标准态时, 在 H_2O_2 酸性溶液中加入适量 Fe^{2+} , 可生成的产物是:
 - Fe, O_2
 - $\text{Fe}^{3+}, \text{H}_2\text{O}$
 - $\text{Fe}^{3+}, \text{O}_2$
 - $\text{Fe}, \text{H}_2\text{O}$
- 下列物质中, 以下热力学函数在 298.15 K, 100 kPa 不等于零的是:
 - $\Delta_f H_m^\ominus(\text{Au}, \text{结晶固体})$
 - $\Delta_c H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{l})$
 - $\Delta_f H_m^\ominus(\text{Cl}_2, \text{g})$
 - $S_m^\ominus(\text{石墨})$
- 下列电对的标准电极电势值最大的是:
 - $E^\ominus(\text{Fe}^{3+}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-})$
 - $E^\ominus(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$
 - $E^\ominus([\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/\text{Fe}^{2+})$
 - $E^\ominus([\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-})$

- 已知 $K_{a1}^\ominus(\text{H}_2\text{CO}_3) = 4.2 \times 10^{-7}$, $K_{a2}^\ominus(\text{H}_2\text{CO}_3) = 4.7 \times 10^{-11}$ 则 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{CO}_3$ 水溶液中 CO_3^{2-} 离子浓度为 () $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$
 - 0.1
 - 4.2×10^{-7}
 - 4.7×10^{-11}
 - 1.12×10^{-4}
- 下列各元素中, 第一电离能最小的是:
 - N
 - O
 - P
 - S
- 下列各对元素中, 原子半径最相近的是:
 - Sc 和 Ti
 - Ti 和 Zr
 - Zr 和 Hf
 - Cr 和 Mo
- 下列物质的熔点按照从高到低次序排列正确的是:
 - $\text{NaCl} < \text{KCl} < \text{RbCl} < \text{CsCl}$
 - $\text{BeO} > \text{MgO} > \text{CaO} > \text{SrO} > \text{BaO}$
 - $\text{MgI}_2 > \text{MgBr}_2 > \text{MgCl}_2 > \text{MgF}_2$
 - $\text{NaCl} > \text{MgCl}_2 > \text{AlCl}_3 > \text{SiCl}_4$
- 下列各组化合物分子中, 键角最大的是:
 - H_2Se
 - NH_3
 - NF_3
 - H_2S
- 下列分子或离子中含 π_3^4 键的是:
 - ClO_3^-
 - H_3PO_3
 - H_2O_2
 - NO_2^-
- 下列氧化物酸性强弱次序中, 错误的是:
 - $\text{PbO} > \text{SnO}$
 - $\text{Bi}_2\text{O}_3 < \text{Sb}_2\text{O}_3$
 - $\text{HgO} < \text{ZnO}$
 - $\text{MgO} < \text{Al}_2\text{O}_3$
- 下列方法中不能得到双氧水的是:
 - 用 H_2 和 O_2 直接化合
 - 金属过氧化物与水作用
 - 乙基蒽醌法
 - 电解 NH_4HSO_4 水溶液
- 欲将 Cl^- 、 CO_3^{2-} 、 S^{2-} 分别沉淀出来, 可采用 AgNO_3 、 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 试剂, 其加入试剂顺序正确的是:
 - $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 、 AgNO_3 、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$
 - AgNO_3 、 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$
 - $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 、 AgNO_3
 - $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 、 AgNO_3
- 下列含氧酸中属于二元酸的是:
 - H_3AsO_3
 - H_3PO_2
 - H_3PO_3
 - H_3BO_3
- 向 $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ 溶液中加入 NaOH 溶液, 生成的沉淀是:
 - Hg_2O
 - HgOH
 - $\text{Hg}(\text{OH})_2 + \text{Hg}$
 - $\text{HgO} + \text{Hg}$
- 实验室中制取少量 HBr 所采用的方法是:
 - KBr 固体与浓 H_2SO_4
 - 红磷与 H_2O 混合后滴加 Br_2
 - 红磷与 Br_2 混合后滴加 H_2O
 - Br_2 在水中歧化反应。
- 下列物质不存在的是:
 - BH_3
 - BF_3
 - SrH_2
 - LiAlH_4
- 下列物质中与 HCl 反应能生成氯气的是:
 - H_3AsO_4
 - NaBiO_3
 - Bi_2O_3
 - H_3SbO_4

22. 下列关于硼酸酸性说法错误的是:
- (A) 硼酸为弱酸
(B) 硼酸为一元酸
(C) 硼酸与多元醇(如丙三醇)反应后能使 H_3BO_3 溶液的酸性增强
(D) 硼酸是质子酸
23. 下列不同类型的化学键(或作用力)没有方向性的是:
- (A) 共价键 (B) 离子键 (C) 氢键 (D) 配位键
24. 下列有关电子排布的叙述正确的是:
- (A) 元素 F 的电子亲和能最大
(B) 价电子层排布含有 ns^1 电子的元素是碱金属元素
(C) 若 AB_2 型分子为直线形, 则中心原子 A 的价层中无孤对电子
(D) 主族元素的族序数等于价电子总数
25. 下列分子或离子中键级最大的是:
- (A) O_2^- (B) O_2 (C) N_2^+ (D) B_2
26. CS_2 的 $CHCl_3$ 溶液中, 分子间存在的作用力:
- (A) 色散作用和取向作用 (B) 色散作用、诱导作用和取向作用
(C) 色散作用和诱导作用 (D) 色散作用、诱导作用、取向作用和氢键
27. 298 K 时反应 $N_2(g) + 3H_2(g) \xrightarrow{p^\ominus} 2NH_3(g)$ 的标准摩尔焓变为 $\Delta_r H_m^\ominus$, 则该反应的 $\Delta_r U_m^\ominus$ 等于:
- (A) $\Delta_r H_m^\ominus$ (B) $\Delta_r H_m^\ominus + 4.96 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
(C) $-\Delta_r H_m^\ominus$ (D) $\Delta_r H_m^\ominus - 4.96 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
28. 下列关于配合物的说法错误的是:
- (A) 电子构型 d^8 的过渡金属离子可能形成高自旋或低自旋配合物
(B) 已知 $[Co(NO_2)_6]^{3+}$ 为低自旋配合物, 则其理论磁矩为 0
(C) 对于 Fe^{2+} , 当分裂能 $>$ 电子成对能时, 采取 t_{2g}^6 电子排布
(D) $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$ 是顺磁性物质
29. 下列物质不属于两性氢氧化物的的是:
- (A) $Al(OH)_3$ (B) $Mn(OH)_2$ (C) $Pb(OH)_2$ (D) $Sn(OH)_2$
30. 下列晶体熔化时, 需要破坏共价键的是:
- (A) SiO_2 (B) CO_2 (C) $NaCl$ (D) KF

二、简答题(40分)

1. 已知: $E^\ominus(AuCl_4^-/Au) = 1.16V$, $E^\ominus(AuCl_2^-/Au) = 1.61V$ 。画出元素电势图并判断 $AuCl_2^-$ 在溶液中是否能歧化? (6分)

2. 请用离子极化的观点推测 $AgCl$, $AgBr$, AgI 溶解度从高到低的顺序并说明原因。(4分)

3. 已知某元素正一价离子核外电子数为 46, 请指出这是什么元素? 其基态原子的电子排布式和价电子排布式各是什么? 其正一价离子的核外电子排布式? 并指出该元素位于第几周期? 第几族? 所在区? (7分)

元素	基态原子 电子排布	价电子 排布式	正一价离子 电子排布	周期	族	区

4. 试用价层电子对互斥理论判断下列分子或离子的中心原子价层电子对数, 指出分子或离子的空间构型: TiH_4^{2+} , $POCl_3$, XeF_4 , 并指出其中的极性分子或离子。(8分)
5. 有一种白色的钾盐固体 A, 取其少量加入试管中; 然后加入一定量的无色油状液体酸 B, 有紫色蒸汽凝固在试管壁上, 得到紫黑色固体 C。C 微溶于水, 加入 A 后 C 的溶解度增加, 可得到棕黄色溶液 D。取一定量 D 溶液, 将其加入一种无色钠盐溶液 E, D 褪色; 在 E 溶液中加入盐酸有淡黄色沉淀和有强烈刺激性气味的气体生成。再取一定量 E 溶液, 将氯气通入其中, 得到无色溶液 F。若在 F 溶液中, 再加入 $BaCl_2$ 溶液, 则有不溶于 HNO_3 中的白色沉淀 G 生成。试写出字母 A、B、C、D、E、F、G 所代表的物质的化学式。(7分)
6. 完成并配平下列反应的化学方程式: (8分)
- (1) 用浓盐酸处理三氧化二镍;
(2) $SbCl_3 + H_2O \rightarrow$
(3) $Pb(OH)_2 + NaClO \rightarrow$
(4) $KMnO_4(aq) + K_2SO_3(aq) \rightarrow MnSO_4(aq) + K_2SO_4(aq)$ (酸性溶液)

三、计算题(50分)

1. (1) 已知下表中的热力学函数, 求算标准状态下合成氨反应的温度范围。

298.15K	N_2	H_2	NH_3
$\Delta_f G_m^\ominus$ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)			-16.45
$\Delta_f H_m^\ominus$ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)			-46.11
S_m^\ominus ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)	191.61	130.68	192.45
键能 ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	$E(N\equiv N)$	$E(H-H)$	$E(N-H)$
	946	436	?

- (2) 进一步结合表中已知的键能参数, 利用状态函数特点设计反应并计算 NH_3 中的 $E(N-H)$ 。(共 13分)

2. 某溶液中含有 $0.010 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Ba}^{2+}$ 和 $0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Ca}^{2+}$, 滴加 NaF 溶液 (忽略体积变化), 哪种离子先被沉淀出来? 当第二种沉淀析出时, 第一种被沉淀的离子是否沉淀完全? 两种离子有无可能分开?

已知: $K_{\text{sp}}^{\ominus}(\text{BaF}_2) = 1.8 \times 10^{-7}$, $K_{\text{sp}}^{\ominus}(\text{CaF}_2) = 1.5 \times 10^{-10}$ (10 分)

3. Cr^{3+} 能够与乙二胺四乙酸二钠盐 ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$) 反应生成 $[\text{CrY}]^{-}$ 。在 pH 为 6.00 的 50 mL 水溶液中, 加入 9.8 mg $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ 和 930.6 mg $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。计算平衡时溶液的 pH 和 Cr^{3+} 的浓度 (忽略体积变化)。

已知: $M_w[\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3] = 392.18 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M_w[\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}\cdot 2\text{H}_2\text{O}] = 372.24 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$;

$K_{a1}^{\ominus}(\text{H}_4\text{Y}) = 1.0 \times 10^{-2}$; $K_{a2}^{\ominus}(\text{H}_4\text{Y}) = 2.1 \times 10^{-3}$; $K_{a3}^{\ominus}(\text{H}_4\text{Y}) = 6.9 \times 10^{-7}$;

$K_{a4}^{\ominus}(\text{H}_4\text{Y}) = 5.9 \times 10^{-11}$; $K_f^{\ominus}([\text{CrY}]^{-}) = 1.0 \times 10^{23}$ (12 分)

4. 已知: $E^{\ominus}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{+}) = +0.16 \text{ V}$, $E^{\ominus}(\text{I}_2/\text{I}^{-}) = +0.53 \text{ V}$, $K_{\text{sp}}^{\ominus}(\text{CuI}) = 1.2 \times 10^{-12}$ 。求:
(1) 氧化还原反应: $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{I}^{-}(\text{aq}) = \text{CuI}(\text{s}) + \frac{1}{2}\text{I}_2(\text{s})$ 在 298 K 时的平衡常数; (2)
若溶液 Cu^{2+} 的起始浓度为 $0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, I^{-} 的起始浓度为 $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 计算达到平衡时留在溶液中的 Cu^{2+} 的浓度。
(15 分)