

2004 年硕士研究生入学考试试题

试题名称: 无机化学
专业名称: 课程与教学论
研究方向: 化学教学论

试题编号: 332

共 3 页, 第 1 页

★考生答案必须写在答题纸上, 写在其它位置无效

一. 单项选择题: (每小题 2 分, 共 20 分)

- 下列各组物质的分子或离子中, 均存在离域大 π 键的是: ()
A. CO_2^{2-} SO_3 NO_3^- B. PO_4^{3-} SO_2 CO_2
C. SiO_2 NO_2 O_3 D. ClO_3^- HNO_3 SO_3^{2-}
- 应用离子极化理论, 判断下列结论正确的是 ()
A. 熔点: $\text{SnCl}_2 < \text{SnCl}_4$ B. 液体导电性: $\text{PbCl}_2 < \text{PbCl}_4$
C. 离子性: $\text{AlI}_3 < \text{AlCl}_3$ D. 溶解性: $\text{ZnS} < \text{CdS}$
- 下列各物质中酸性强度顺序正确的是 ()
A. $\text{H}_2\text{SO}_4 > \text{HClO}_4$ B. $\text{HClO} < \text{HBrO}$
C. $\text{As}_2\text{S}_3 > \text{As}_2\text{S}_5$ D. $\text{Pb}(\text{OH})_2 < \text{Sn}(\text{OH})_2$
- 40 ml $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 氨水 ($K_b = 1.77 \times 10^{-5}$) 与 20 ml $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 混合, 该混合溶液的 pH 为 ()
A. 5.38 B. 3.12 C. 4.74 D. 9.26
- 下列物质性质递变正确的是: ()
A. 碱性: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2 < \text{Cu}(\text{OH})_2$ B. 稳定性: $\text{Hg}_2^{2+} < \text{Hg}^{2+}$
C. 还原性: $\text{Fe}(\text{OH})_2 > \text{FeSO}_4$ D. 氧化性 $\text{CrO}_4^{2-} > \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$
- 已知基元反应 $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C}$ 。当 A 和 B 的浓度均为 $0.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 反应速率为 $0.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ 。当它们的浓度消耗掉 1/4 时, 反应速率为 ()
A. $0.02 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ B. $0.18 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ C. $0.04 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ D. $0.24 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$
- 下列物质中, 熔(沸)点高低顺序排列正确的是 ()
A. $\text{NH}_3 < \text{PH}_3 < \text{KCl} < \text{SiO}_2$ B. $\text{HI} < \text{HBr} < \text{HCl} < \text{HF}$
C. $\text{BaO} < \text{SrO} < \text{CaO} < \text{MgO}$ D. $\text{SnCl}_4 < \text{GeCl}_4 < \text{SiCl}_4 < \text{CCl}_4$
- 下列分子或离子中, 中心原子不是采用 sp^3 杂化的是 ()
A. PH_3 B. SO_3^{2-} C. BCl_3 D. ClO_3^-
- 反应 $\text{C}_{(s)} + \text{H}_2\text{O}_{(g)} \rightleftharpoons \text{CO}_{(g)} + \text{H}_2_{(g)}$ 在某温度下达平衡, 下列说法正确的是 ()
A. 因反应前后物质的量相等, 故增大体系的总压力对平衡无影响。
B. 升高温度, K_p 增大, 故平衡向右移动。
C. 加入正催化剂可提高正反应速度, 故平衡向右移动。
D. 增加 H_2O 的浓度, K_p 增大, 故平衡向右移动。
- A、B、C 为同周期相邻元素。A 原子最外层主量子数 $n=4$ 、角量子数 $l=1$ 的轨道上为半充满, 且电负性 $\text{A} > \text{B} > \text{C}$, 则 A、B、C 为 ()
A. As、Se、Br B. N、O、F
C. P、S、Cl D. Ca、Se、As

二、(10分)某元素的原子序数为 82

(1) 指出该元素在周期表中所处的周期、族、区。写出该元素的元素符号。

(2) 该元素的原子有几个价电子? 分别写出每个价电子的四个量子数。

(3) 写出该元素二价正离子(M^{2+})的核外电子排布式。

三、(10分)已知配离子 $[Ni(CN)_4]^{2-}$ 和 $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ 均为抗磁性物质, 试分析它们的中心离子采用什么杂化轨道成键? 配离子的空间构型如何? 分别为内轨型还是外轨型? 并比较它们的相对稳定性大小。

四、(14分)运用分子轨道理论解释为何 N_2 的离解能比 N_2^+ 离解能大, 而 O_2 的离解能却比 O_2^+ 的离解能小?

五、(12分)只用一种试剂即可鉴别出: $NaCl$ 、 Na_2S 、 $Na_2S_2O_3$ 、 K_2CrO_4 和 K_2HPO_4 五种溶液, 写出该试剂分别与上述五种溶液的反应现象及产物。

六、(12分)有一固体混合物可能含有 $AgNO_3$ 、 CuS 、 $AlCl_3$ 、 $KMnO_4$ 、 K_2SO_4 和 $ZnCl_2$ 。将混合物加入水中, 并用几滴盐酸酸化, 有白色沉淀生成, 滤液是无色的。白色沉淀能溶于氨水。将滤液分成两份, 一份加入 $NaOH$ 时有白色沉淀生成, 再加入过量 $NaOH$ 溶液, 沉淀溶解。另一份加入少量氨水时有白色沉淀生成, 加入过量氨水, 沉淀也溶解。根据上述实验现象, 指出哪些化合物肯定存在? 哪些化合物肯定不存在? 哪些化合物可能存在? 简单解释原因。

七、计算题

1. (12分) 已知: $\Delta_f H^\circ(NH_3) = -46.11 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ $\Delta_f H^\circ(PH_3) = 9.25 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
 $S^\circ(N_2) = 51.2 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ $S^\circ(P) = 41.0 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
 $S^\circ(H_2) = 130.6 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ $S^\circ(NH_3) = 192.3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
 $S^\circ(PH_3) = 210.0 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

利用上述热力学数据分析: 在室温及高温条件下采用单质直接合成 NH_3 和 PH_3 的可能性。

2. (15分) 已知反应: $PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$

(1) 523K 时, 将 0.7mol 的 PCl_5 注入容积为 2 升的密闭容器中, 平衡时有 0.5mol PCl_5 分解了。求此温度下反应的 K_c 和 PCl_5 分解百分率?

(2) 若在上述容器已达平衡后, 再加入 0.1 mol 的 Cl_2 , 求此条件下 PCl_5 分解百分率?

(3) 根据上述计算结果可得出什么结论?

3. (15分) 在 100ml $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $K[Ag(CN)_2]$ 溶液中, 加入 100ml $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 KI 溶液, 再加入 KCN 固体, 使 KCN 的浓度达到 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (对溶液体积的影响可忽略), 计算是否有 AgI 沉淀生成?

(已知 $K_{稳}([Ag(CN)_2]^{2-}) = 1.26 \times 10^{21}$ $K_{sp}(AgI) = 1.56 \times 10^{-16}$)

八、综合题:

1. (15 分) 已知 酸介: $\varphi^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+})=1.33\text{V}$, $\varphi^\circ(\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})=1.78\text{V}$,

$\varphi^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2)=0.68\text{V}$, $\varphi^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})=0.77\text{V}$,

$\varphi^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-)=1.36\text{V}$,

碱介: $\varphi^\circ(\text{CrO}_4^{2-}/\text{CrO}_2)= -0.13\text{V}$, $\varphi^\circ(\text{HO}_2/\text{OH}^-)=0.87\text{V}$,

(1) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 在酸介中能氧化哪些物质? 写出反应方程式。

(2) 欲使 CrO_2 在碱介中氧化, 选择哪种氧化剂为好? 写出反应方程式。

(3) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 在 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 中能否使 Cl^- 氧化? 为什么? 如在 $12\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 浓 HCl 中, 反应能否进行? 通过计算说明。

2. (15 分) 根据卤素元素电势图: $\varphi^\circ\text{A}$ ClO_3^- 1.43 HClO 1.65 Cl_2 1.36 Cl^-

$\varphi^\circ\text{A}$ BrO_3^- 1.50 HBrO 1.60 Br_2 1.065 Br^-

$\varphi^\circ\text{B}$ BrO_3^- 0.56 BrO^- 0.355 Br_2 1.065 Br^-

(1) 写出工业上由海水提取溴单质的各步反应方程式。

(2) 计算在 298K 时, 第二步反应的平衡常数 K 。