

2016 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, 共 60 分):

- 多电子原子的原子轨道能级顺序随着原子序数的增加将_____
 - 轨道能量逐渐降低, 但能级顺序不变;
 - 轨道能量基本不变, 但能级顺序改变;
 - 轨道能量逐渐增加, 能级顺序也改变;
 - 轨道能量逐渐降低, 能级顺序也会改变;
- 下列关于屏蔽效应的说法中, 正确的是_____
 - 4s 电子的屏蔽效应常数 σ_{4s} 反映了 4s 电子屏蔽原子核作用的大小;
 - 当主量子数 n 和核电荷数 z 相同的两个电子, σ 值越大, 电子的能量就越低;
 - 主量子数 n 相同, 角量子数 l 愈大, 电子的屏蔽作用越大;
 - 当屏蔽电子数目愈多或被屏蔽电子离核愈远时, σ 值愈大;
- 下列原子轨道中, 取 x 轴为旋转轴, 具有 π 对称性的是_____
 - p_x
 - p_z
 - dz^2
 - dx^2-y^2
- 下列分子中 C 与 O 之间键长最短的是_____
 - CO
 - CO₂
 - CH₃OH
 - CH₃COOH
- 在 25°C 和标态下, NH₃ 的生成焓 $\Delta_f H_m^\ominus = -46.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, H-H 和 N≡N 的键能分别为 436 和 946 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 则 N-H 键的键能($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)为_____
 - 1173
 - 1173
 - 391
 - 391
- Hess 定律认为化学反应的热效应与途径无关, 这是因为反应处在_____
 - 可逆条件下进行
 - 恒压无非体积功条件下进行
 - 恒容无非体积功条件下进行
 - 以上 B、C 点都正确
- 某化合物 A 的水合晶体 $A \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的脱水反应过程:

$$A \cdot 3\text{H}_2\text{O}(\text{s}) = A \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \quad K_1^\ominus$$

$$A \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{s}) = A \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \quad K_2^\ominus$$

$$A \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{s}) = A(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \quad K_3^\ominus$$
 为使 $A \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 晶体保持稳定 (不风化也不潮解), 容器中的水蒸气压力 $p(\text{H}_2\text{O})$ 与平衡常数的关系应满足_____
 - $K_2^\ominus > p(\text{H}_2\text{O}) / p^\ominus > K_3^\ominus$
 - $p(\text{H}_2\text{O}) / p^\ominus > K_2^\ominus$
 - $p(\text{H}_2\text{O}) / p^\ominus > K_1^\ominus$
 - $K_1^\ominus > p(\text{H}_2\text{O}) / p^\ominus > K_2^\ominus$
- 下列浓度相同的盐溶液按 pH 递减次序排列正确的是_____
 - KClO₄, KClO₃, KClO₂, KClO;
 - KClO, KClO₂, KClO₃, KClO₄;
 - KClO₃, KBrO₃, KIO₃;
 - KClO, KBrO, KIO;
- 下列各组离子按所给出的次序, 哪一组能从含有 Cl⁻、SO₄²⁻、OH⁻ 的溶液中有选择地将每一种离子沉淀出来_____
 - Ag⁺、Ba²⁺、NH₄⁺;
 - Ba²⁺、Ag⁺、Pb²⁺;
 - Ag⁺、Fe²⁺、Ba²⁺;
 - Ba²⁺、Fe²⁺、Ag⁺;

- 下列分子或离子中, 中心原子的价层电子对几何构型为四面体, 而分子 (离子) 的空间构型为 V 字形的是_____
 - NH₄⁺
 - SO₂
 - ICl₂⁻
 - OF₂
- 在热碱溶液中, 次氯酸根的歧化产物是_____
 - Cl⁻ 和 Cl₂;
 - Cl⁻ 和 ClO₃⁻;
 - Cl⁻ 和 ClO₂⁻;
 - Cl⁻ 和 ClO₄⁻;
- 实验室制备氯气时, 二氧化锰的作用是_____
 - 被氧化
 - 被还原
 - 作催化剂
 - 作吸水剂
- 卤素的氧化物中, 热稳定性最高的是_____
 - ClO₂
 - OF₂
 - I₂O₅
 - I₂O₇
- 既能溶于 Na₂S 又能溶于 Na₂S₂ 的硫化物是_____
 - ZnS
 - As₂S₃
 - HgS
 - CuS
- H₂CO₃ 的 $K_{a1} = 4.7 \times 10^{-7}$, $K_{a2} = 5.6 \times 10^{-11}$; $K_b(\text{NH}_3) = 1.8 \times 10^{-5}$, $K_a(\text{HAc}) = 1.8 \times 10^{-5}$, 现需配制 pH=9 的缓冲溶液, 应选用的缓冲对最好的是_____
 - H₂CO₃-NaHCO₃
 - NaHCO₃-Na₂CO₃
 - NH₃-NH₄Cl
 - HAc-NaAc
- 下列分子或离子中含有 Π_4^6 键的是_____
 - O₃
 - NO₃⁻
 - SO₄²⁻
 - SO₃²⁻
- 下列含氧酸根在酸性介质中氧化性最强的是_____
 - MnO₄⁻
 - Cr₂O₇²⁻
 - S₂O₈²⁻
 - ClO₄⁻
- 下列盐中受热分解可以得到单质的是_____
 - AgNO₃
 - Pb(NO₃)₂
 - Zn(NO₃)₂
 - NaNO₂
- 下列硫化物中既不溶于 Na₂S, 又不溶于 Na₂S_x 的是_____
 - As₂S₃
 - Sb₂S₃
 - Bi₂S₃
 - SnS
- 下列各组化合物中, 均难溶于水的是_____
 - BaCrO₄, LiF
 - Mg(OH)₂, Ba(OH)₂
 - MgSO₄, BaSO₄
 - SrCl₂, CaCl₂
- 在水溶液中 Cu²⁺、Cu⁺ 的稳定性大小为_____
 - Cu²⁺ 大, Cu⁺ 小
 - Cu²⁺ 小, Cu⁺ 大
 - 两者稳定性相同
 - 无法比较
- 下列阳离子中, 能与 Cl⁻ 离子在溶液中生成白色沉淀, 加氨水时又将转成黑色的是_____
 - 铅(II)
 - 银(I)
 - 汞(I)
 - 锡(II)
- 第一过渡系列二价金属离子的水合热对原子序数作图时有两个峰, 这是由于_____
 - 前半系列是 6 配位, 后半系列是 4 配位;
 - d 电子有成对能;
 - 气态离子半径大小也有类似变化规律;
 - 由于晶体场稳定化能存在而造成这一变化;
- 下列含氧酸中属于二元酸的是_____
 - H₃AsO₃;
 - H₃PO₂;
 - H₃PO₃;
 - H₃BO₃;
- 现有下列两组配离子, 其稳定性顺序正确的是_____
 - [Zn(NH₃)₄]²⁺ 与 [Zn(CN)₄]²⁻

② $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ 与 $[\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$

A、① 组前小后大, ② 组前大后小; B、① 组前大后小, ② 组前小后大;
C、两组都是前大后小; D、两组都是前小后大;

26、下列四种绿色溶液, 加酸后溶液变为紫红色并有棕色沉淀产生的是_____

A、 NiSO_4 ; B、 $\text{CuCl}_2(\text{浓})$; C、 $\text{Na}[\text{Cr}(\text{OH})_4]$; D、 K_2MnO_4 ;

27、某简单化合物为黄色固体, 不溶于热水而溶于热的稀盐酸, 生成一种橙红色溶液。当溶液冷却时, 有一种白色晶体沉淀析出。加热溶液时, 白色沉淀物又溶解。该化合物是_____

A、氢氧化铁 B、硫化镉 C、硫酸铬 D、铬酸铅

28、欲处理含 Cr(VI) 的酸性废水, 应选用的试剂是_____

A、 $\text{H}_2\text{SO}_4, \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ B、 $\text{Al}(\text{OH})_3, \text{NaOH}$
C、 $\text{FeCl}_3, \text{NaOH}$ D、 $\text{FeSO}_4, \text{Ca}(\text{OH})_2$

29、下列关于钴的化合物稳定性顺序正确的是_____

A、 $\text{Co}^{2+} < \text{Co}^{3+}, [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+} < [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$
B、 $\text{Co}^{2+} < \text{Co}^{3+}, [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+} > [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$
C、 $\text{Co}^{2+} > \text{Co}^{3+}, [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+} > [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$
D、 $\text{Co}^{2+} > \text{Co}^{3+}, [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+} < [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$

30、关于 d 区元素, 下列说法正确的是_____

A、各族最高氧化态都等于其族次
B、各族元素的活泼性都是从上至下减弱
C、Cr、Mn、Fe、Co、Ni 的 $\varphi^\circ(\text{M}^{2+}/\text{M})$ 都是负值
D、Cr、Mn、Fe、Co、Ni 的最稳定氧化态都是 +2

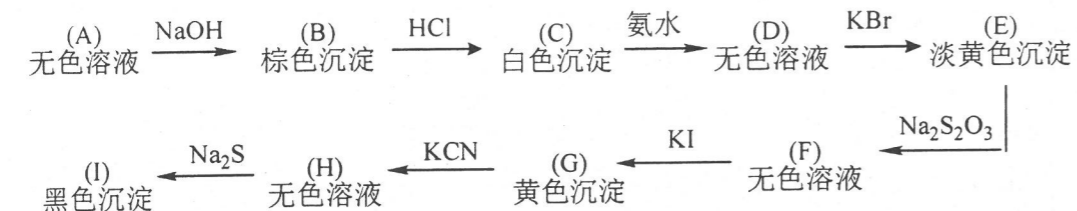
二、简答题 (共 40 分):

1、根据晶体场理论以及下列配离子化学式后面括号内所给出的条件, 确定它们中心离子的价层电子排布。计算该配合物磁矩和晶体场稳定化能(CFSE)。(6分)

(1) $[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ (高自旋);

(2) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ (低自旋);

2、根据下列实验现象确定各字母所代表的物质。(9分)



3、解释什么是恒温可逆过程? 如何计算恒温可逆过程体系的熵变? 在什么情况下, Gibbs 函数判据和熵判据在预测化学反应自发性时是等价的? 用数学表达式辅以文字简要说明你的观点。(8分)

4、氢原子的电子结构反映出量子力学的哪两个核心思想? 用分子轨道理论说明固体的能带是如何形成的(用示意图辅以文字简要说明)? 用能带理论说明金属、半导体和绝缘体的导电性能。(9分)

5、完成并配平下列反应的化学方程式:(8分)

(1) HgS 在王水中溶解;

(2) 向 $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 溶液中加入 HI 溶液至生成沉淀又溶解, 再向此溶液滴加 NaOH

和 NH_4Cl ;

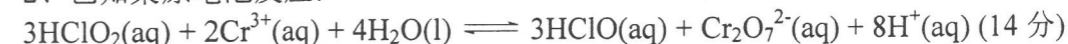
(3) $\text{Zn}^{2+} + \text{OH}^-$ (过量) \rightarrow

(4) 用浓盐酸处理三氧化二钴;

三、计算题 (共 50 分)

1、已知 $\Delta_f H_m^\circ(\text{H}_2\text{O}_2, \text{aq}) = -191.17 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta_f H_m^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = -285.83 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2) = 0.6945 \text{ V}$, $E^\circ(\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1.763 \text{ V}$ 。计算 25°C 时反应 $2\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{O}_2(\text{g})$ 的 $\Delta_r H_m^\circ$, $\Delta_r G_m^\circ$, $\Delta_r S_m^\circ$ 和标准平衡常数。(10分)

2、已知某原电池反应:



(1) 计算该原电池的 E_{MF}° 和电池反应的标准平衡常数 (已知 $E^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) = 1.33 \text{ V}$, $E^\circ(\text{HClO}_2/\text{HClO}) = 1.673 \text{ V}$);

(2) 当 $\text{pH} = 0.00$, $c(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = 0.80 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $c(\text{HClO}_2) = 0.15 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $c(\text{HClO}) = 0.20 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 测定原电池的电动势 $E_{\text{MF}} = 0.15 \text{ V}$, 计算其中的 Cr^{3+} 浓度;

(3) 如果 20.0 mL 的 $1.00 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HClO_2 溶液与 20.00 mL 的 $0.50 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ 溶液混合, 最终溶液 ($\text{pH} = 0$) 为何种颜色?

3、已知某原电池的正极是氢电极 ($p(\text{H}_2) = 100.0 \text{ kPa}$)。负极的电极电势是恒定的。当氢电极中 $\text{pH} = 4.008$ 时, 该电池的电动势是 0.412 V 。如果氢电极中所用的溶液改为一未知 H^+ 浓度的缓冲溶液, 重新测得电池的电动势为 0.427 V 。(12分)

(1) 计算该缓冲溶液的 H^+ 浓度和 pH 值;

(2) 如该缓冲溶液中 $c(\text{HA}) = c(\text{A}^-) = 1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 求该弱酸 HA 的解离常数。

4、已知钡的升华焓 $\Delta_{\text{sub}} H_m^\circ = 180.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 第一、第二电离能分别为 $507.94 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 和 $971.44 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\text{Ba}^{2+}(\text{aq})$ 的标准摩尔生成焓 (绝对值) $\Delta_f H_m^\circ(\text{Ba}^{2+}, \text{aq}) = 320.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。(14分)

(1) 设计一个热力学循环计算下面(2)和(3);

(2) $\text{Ba}^{2+}(\text{g})$ 的标准摩尔生成焓 $\Delta_f H_m^\circ(\text{Ba}^{2+}, \text{g})$;

(3) $\text{Ba}^{2+}(\text{g})$ 的水合焓 $\Delta_h H_m^\circ(\text{Ba}^{2+}, \text{g})$ 。

