

南京理工大学

2020 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, 共 60 分):

1、40°C 和 101.3kPa 下, 在水面上收集某气体 2.0 L, 该气体物质的量为 (40°C 时水蒸汽压为 7.4 kPa) _____

A、0.072 mol B、0.078 mol C、0.56 mol D、0.60 mol

2、若某体系所吸收的热量, 全部用于体系的内能增加, 则所需的条件是_____

① 封闭体系 ② 不做体积功和其它功 ③ 恒压 ④ 恒温

A、①和② B、①和③ C、①和④ D、②和④

3、理想气体对抗零外压膨胀, 下列各项中不等于零的是_____

A、W B、Q C、 ΔU D、 ΔG

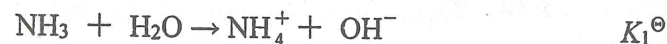
4、下列气态分子中具有最大摩尔熵的是_____

A、HI B、H₂O C、CH₃OCH₃ D、C₂H₅OH

5、NH₄NO₃(s) 溶于水, 溶液变冷, 该过程的 ΔG 、 ΔH 、 ΔS 的符号分别是_____

A、+, -, - B、+, +, - C、-, +, + D、-, +, -

6、醋酸铵的水溶液中存在如下几个平衡:



这四个平衡常数之间的关系是_____

A、 $K_3^\ominus = K_1^\ominus \cdot K_2^\ominus \cdot K_4^\ominus$ B、 $K_3^\ominus \cdot K_4^\ominus = K_1^\ominus \cdot K_2^\ominus$

C、 $K_3^\ominus \cdot K_2^\ominus = K_1^\ominus \cdot K_4^\ominus$ D、 $K_4^\ominus = K_1^\ominus \cdot K_2^\ominus \cdot K_3^\ominus$

7、下列说法错误的是_____

A、原子半径: $\text{K} > \text{Ca} > \text{Mg}$ B、电子亲和能 A_1 : 最小的是 Cl 原子

C、电负性: $\text{K} < \text{Ca}$ D、电离能: $I_1 > I_2$

8、0.40 mol·L⁻¹ NaF 溶液中, BaF₂ 溶解度为 ($K_{sp}^\ominus(\text{BaF}_2) = 2.4 \times 10^{-5}$, 忽略 F⁻ 离子水解) _____

A、 $1.5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ B、 $6.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

C、 $3.8 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ D、 $9.6 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

9、下列物质中加入盐酸后, 能够产生有刺激气味的黄绿色气体者是_____

A、Cr(OH)₃ B、Fe(OH)₃ C、Co(OH)₃ D、Mn(OH)₃

10、原子序数为 19 的元素价电子的四个量子数为_____

A、 $n=1, l=0, m=0, s=+\frac{1}{2}$; B、 $n=2, l=1, m=0, s=+\frac{1}{2}$;

C、 $n=3, l=2, m=1, s=+\frac{1}{2}$; D、 $n=4, l=0, m=0, s=+\frac{1}{2}$;

11、已知某元素的原子序数在 Kr 之前, 当此元素失去 3 个电子后, 它的角量子数 $l=2$ 的轨道内恰好半充满, 此元素为_____

A、Co B、Fe C、Ni D、Mn

12、电子云是_____

A、波函数 ψ 在空间分布的图形 B、波函数 $|\psi|^2$ 在空间分布的图形

C、波函数径向部分的图形 D、波函数角度部分平方的图形

13、几何形状是平面三角形的分子或离子是_____

A、SO₃ B、SO₃²⁻ C、CH₃⁻ D、PH₃

14、下列各组离子化合物的晶格能变化顺序中, 正确的是_____

A、MgO > CaO > Al₂O₃ B、LiF > NaCl > KI

C、RbBr < CsI < KCl D、BaS > BaO > BaCl₂

15、下列分子中, 两个相邻共价键的夹角最小的是_____

A、BF₃ B、H₂S C、NH₃ D、H₂O

16、下列分子和离子中, 中心原子成键轨道不是 sp² 杂化的是_____

A、NO₃⁻ B、HCHO C、BF₃ D、NH₃

17、下列各组硫化物中, 难溶于稀 HCl 但能溶于浓 HCl 的是_____

A、Bi₂S₃ 和 CdS B、ZnS 和 PbS

C、Sb₂S₃ 和 CuS D、As₂S₃ 和 HgS

18、下列氢氧化物不是两性的是_____

A、Cd(OH)₂ B、Cu(OH)₂ C、Zn(OH)₂ D、Cr(OH)₃

19、Fe³⁺ 离子配合物在八面体场中要为高自旋态, 则分裂能 Δ 和电子成对能 P 所要满足的条件是_____

A、 Δ 和 P 越大越好 B、 $\Delta > P$ C、 $\Delta < P$ D、 $\Delta = P$

20、下列物质在空气中不能稳定存在的是_____

A、Cd(OH)₂ B、Fe₂O₃ C、Ni(OH)₂ D、Mn(OH)₂

21、下列物质中, 极化作用最大的是_____

A、NaCl B、MgCl₂ C、AlCl₃ D、SiCl₄

- 22、下列分子或离子中不含有 Π_3^4 键的是_____
- A、 SO_2 B、 NO_2^- C、 O_3 D、 H_2S
- 23、根据晶体场理论，在八面体场中，由于场强的不同，有可能产生高自旋和低自旋的电子构型是_____
- A、 d^2 B、 d^3 C、 d^4 D、 d^8
- 24、已知： $E^\ominus(\text{H}_2\text{PO}_2^-/\text{P}_4) = -1.82\text{ V}$ ， $E^\ominus(\text{H}_2\text{PO}_2^-/\text{PH}_3) = -1.18\text{ V}$ ，可推算出 $E^\ominus(\text{P}_4/\text{PH}_3)$ 为_____ (V)
- A、-0.49 B、-0.97 C、1.07 D、-0.81
- 25、下列分子中，偶极矩不等于0的是_____
- A、 BF_3 B、 O_3 C、 SO_3 D、 PCl_5
- 26、下列反应的最终产物中没有硫化物沉淀的是_____
- A、 SnCl_4 与过量的 Na_2S 反应 B、 SnCl_2 与过量的 Na_2S 反应
C、 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 与过量的 Na_2S 反应 D、 SnCl_4 与饱和的 H_2S 反应
- 27、欲使共存的 Al^{3+} 和 Cr^{3+} 分离，可采用的试剂是_____
- A、 NaOH B、氨水 C、 HAc D、 NaHCO_3
- 28、下列关于氯、溴、碘的含氧酸及其盐的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、 $E_A^\ominus(\text{ClO}_3^-/\text{Cl}_2) > E_A^\ominus(\text{BrO}_3^-/\text{Br}_2) > E_A^\ominus(\text{IO}_3^-/\text{I}_2)$
- 29、下列氢氧化物中碱性最强的是_____
- A、 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ B、 $\text{Pb}(\text{OH})_4$ C、 $\text{Sn}(\text{OH})_2$ D、 $\text{Sn}(\text{OH})_4$
- 30、下列电对中 E^\ominus 值最大的是_____
- A、 $E^\ominus(\text{Ag}^+/\text{Ag})$ B、 $E^\ominus(\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+/\text{Ag})$
C、 $E^\ominus(\text{Ag}(\text{CN})_2^-/\text{Ag})$ D、 $E^\ominus(\text{AgI}/\text{Ag})$

二、填空题 (共 20 分, (1)2 分, 其余每空 1 分)

- 1、标准摩尔生成焓的定义是：(1) _____, 符号是 (2) _____, 单位是 (3) _____。
- 2、 $[\text{CoCl}_2(\text{en})_2]\text{SO}_4$ 的中心离子为 (4) _____, 配位体为 (5) _____ 和 (6) _____, 配位原子为 (7) _____ 和 (8) _____, 标准命名为 (9) _____。
- 3、 CrO_4^{2-} 和 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$: 常用作氧化剂的是 (10) _____, 常用作沉淀剂的是 (11) _____。
- 4、鉴定 Bi^{3+} 使用的试剂是 (12) _____, 现象是 (13) _____; 鉴定 Fe^{3+} 使用的试剂是 (14) _____, 现象是 (15) _____。
- 5、 Hg_2^{2+} 在水溶液中是稳定的，不会自发发生歧化反应。但若使 $\text{Hg}(\text{II})$ 形成 (16) _____ 或 (17) _____ 时， $\text{Hg}(\text{I})$ 也能发生歧化反应。
- 6、取少量 0.1 mol/L CrCl_3 溶液，滴加 2 mol/L NaOH 溶液，生产 (18) _____ 色沉淀。继续滴加 2 mol/L NaOH 溶液至沉淀溶解，溶液变为 (19) _____ 颜色。

三、简答题 (共 30 分)

- 1、用分子轨道理论分析第二周期同核双原子分子电子结构：
(1) 哪些分子有顺磁性？画出相应的分子轨道能级图； (4 分)
(2) 从左到右比较第二周期这些分子（包括反磁分子）键级的变化。(3 分)
- 2、画出配合物 $[\text{CoCl}_2(\text{en})_2]^+$ 可能存在的异构体结构简式，指出属于何种异构？ (3 分)
- 3、某粉红色晶体溶于水，其水溶液 A 也呈粉红色。向 A 中加入少量的 NaOH 溶液，生成蓝色溶液。当 NaOH 溶液过量时，得到粉红色沉淀 B。再加入 H_2O_2 溶液，得到棕色沉淀 C。C 与过量的浓 HCl 反应得到蓝色溶液 D 和黄绿色气体 E。将 D 用水稀释又变成溶液 A。A 中加入 KNCS 晶体和丙酮后得到天蓝色溶液 F。试确定各字母所代表的物质。 (6 分)
- 4、根据价层电子对互斥理论，对于 IBrCl_3^- 离子：((1)(3) 1 分，其余 2 分)
(1) 哪个原子是中心原子？(2) 计算中心原子的价层电子对数；
(3) 指出中心原子孤对电子数；(4) 画出该离子的空间几何构型；
(5) 给出该离子空间构型的名称。
- 5、完成并配平下列反应的化学方程式： (6 分)
(1) $\text{PbCl}_2 + \text{HCl} \rightarrow$; (2) $\text{PCl}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$; (3) $\text{CuS}(\text{s}) + \text{NO}_3^-(\text{aq}) + \text{H}^+(\text{aq}) \rightarrow$;

四、计算题 (共 40 分)

- 1、加热 NH_4Cl 固体，发生分解反应： $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s}) = \text{NH}_3(\text{g}) + \text{HCl}(\text{g})$ 在 427°C 和 459°C 时，其蒸气压分别为 607.8 kPa 与 1114.3 kPa 。试计算这两个温度下解离反应的平衡常数 K^\ominus 、 $\Delta_r G_m^\ominus$ 、 $\Delta_r H_m^\ominus$ 以及 427°C 时的 $\Delta_r S_m^\ominus$ 。 (10 分)
- 2、将铜片插入 $0.50\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ CuSO_4 溶液中，将银片插入 $0.50\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ AgNO_3 溶液中，组成原电池：
(1) 写出该原电池符号，两电极反应式和电池反应式； (4 分)
(2) 计算两电极电势和电池电动势 E ； (6 分)
(3) 若不断通 H_2S 入 CuSO_4 溶液中使 H_2S 饱和，求此时电池电动势。(8 分)
(已知： $E^\ominus(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = +0.337\text{ V}$ ； $E^\ominus(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = +0.799\text{ V}$
 $K_{\text{sp}}^\ominus(\text{CuS}) = 6.30 \times 10^{-36}$ ； H_2S : $K_{\text{a}1} = 1.32 \times 10^{-7}$ ， $K_{\text{a}2} = 7.10 \times 10^{-15}$)
- 3、 25°C 时，往 0.2 L 的 $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ MnCl_2 溶液中加入等体积 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 氨水溶液。
(1) 通过计算判断有无 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 沉淀生成？ (4 分)
(2) 计算最少要往该溶液中加入多少克 $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$ (假设溶液体积不变)，才不会有 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 沉淀析出？ (8 分)
(已知： $K_b^\ominus(\text{NH}_3) = 1.8 \times 10^{-5}$ ， $K_{\text{sp}}^\ominus[\text{Mn}(\text{OH})_2] = 2.1 \times 10^{-13}$ ， NH_4Cl 分子量为 53.5)