

江苏大学
硕士研究生入学考试样题

科目代码: 614

科目名称 无机化学

A卷

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: (每小题只有一个正确答案, 多选不给分. 每小题 2 分, 共 30 分)

1. 不能配制出缓冲溶液的一对物质是 ()
(A) 磷酸二氢钠和磷酸氢二钠 (B) 氨水和盐酸
(C) 氯化钠和稀盐酸 (D) 乙酸和氢氧化钠
2. 下列有关反应速率常数 k 的各种叙述, 不正确的是 ()
(A) 速率常数 k 值与反应物的本性、反应温度等有关
(B) 速率常数 k 是各反应物单位浓度时的反应速率
(C) 反应物起始浓度愈大, 速率常数 k 值愈大
(D) 加催化剂可改变速率常数 k 值
3. 已知 $\varphi^\circ (\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = 0.15 \text{ V}$, $\varphi^\circ (\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.77 \text{ V}$, 则此两电对中, 最强的还原剂是 ()
(A) Sn^{4+} (B) Sn^{2+} (C) Fe^{3+} (D) Fe^{2+}
4. 下列分子中, 键角最小的是 ()
(A) CH_4 (B) NH_3 (C) H_2O (D) BF_3
5. 降低 pH 值, 能使其氧化能力增强的是 ()
(A) Pb^{2+} (B) Cu^{2+} (C) MnO_4^- (D) Fe^{3+}
6. 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^3 (B) d^5 (C) d^8 (D) d^9
7. 下列氟化物分子中, 分子的偶极矩不为 0 的是 ()
(A) PF_5 (B) BF_3 (C) XeF_4 (D) IF_5
8. 下列物质中, $\Delta_r G_m^\theta$ 不等于零的是 ()
(A) $\text{Ne}(\text{g})$ (B) $\text{O}_3(\text{g})$ (C) $\text{C}(\text{石墨})$ (D) $\text{Fe}(\text{s})$
9. 下列各组物质能共存的是 ()
(A) KMnO_4 和 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (溶液) (B) MnO_2 和 H_2O_2
(C) H_2O_2 和 H_2S (D) FeCl_3 和 KI (溶液)

10. 某电子在原子核外的运动状态是主量子数 4, 角量子数 2, 则其原子轨道是()
 (A) 4f (B) 4d (C) 4p (D) 4s
11. 量子力学中所说的原子轨道是指 ()
 (A) 波函数 ψ_{n,l,m,m_s} (B) 电子云
 (C) 波函数 $\psi_{n,l,m}$ (D) 概率密度
12. 反应 $\text{CaO(s)} + \text{H}_2\text{O(l)} \rightarrow \text{Ca(OH)}_2\text{(s)}$ 为放热反应, 并且此反应的 $\Delta S < 0$, 由此可判断该反应 ()
 (A) 任何温度下均可自发地进行 (B) 任何温度下都不能自发进行
 (C) 高温下可自发进行 (D) 低温下可自发进行
13. 属于原子晶体的物质是 ()
 (A) NaCl (B) CO_2 (C) Cu (D) SiO_2
14. 下列无机酸中能溶解 SiO_2 的是 ()
 (A) HCl (B) H_2SO_4 (浓) (C) HF (D) HNO_3 (浓)
15. 下列离子的电子构型可以用 $[\text{Ar}]3d^5$ 表示的是 ()
 (A) Mn^{2+} (B) Fe^{2+} (C) Co^{3+} (D) Ni^{2+}

二、填空题: (每小题 2 分, 共 30 分)

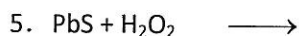
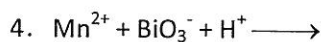
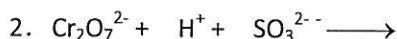
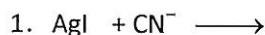
1. 电解时, 电解池中和电源正极相连的是_____极, 并发生_____反应; 电解池中和电源负极相连的是_____极, 并发生_____反应。
2. 根据元素电势图 $\text{Au}^{3+} \xrightarrow{1.41} \text{Au}^+ \xrightarrow{1.68} \text{Au}$, 写出能够自发进行的离子反应方程式_____。
3. 酸碱质子理论规定: 凡_____称为酸, 凡_____称为碱。故 NH_4^+ 的共轭碱是_____; NH_2^- 的共轭酸是_____。
4. Na_2HPO_4 的水溶液中加入 AgNO_3 溶液生成_____沉淀(化学式表示), 溶液的 pH 值变_____。
5. 周期表中第 75 号元素位于周期表中第_____周期第_____族, 其价电子排布为_____, 属于_____区元素。
6. 原子轨道线性组合成分子轨道的三条原则, 除轨道最大重叠原则外, 另外两条是:
 (1)_____, (2)_____。
7. 基元反应 $2\text{NO} + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{NOCl}$ 是_____级反应, 其速率方程为_____。
8. 甲烷的燃烧反应为: $\text{CH}_4(\text{g}) + 2\text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$
 已知 298K 时 $\Delta H^\ominus$ 为 $-890.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\text{CO}_2(\text{g})$ 和 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 的标准摩尔生成热分别为 $-393.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $-285.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 则 298K 时, 甲烷的标准生成热为_____。

9. 将 N_2 和 H_2 按 1:3 的体积比装入一密闭容器中, 在 400°C 和 10 MPa 下达到平衡时, NH_3 的体积分数为 39%, 这时 $p_{\text{NH}_3} = \underline{\hspace{2cm}}\text{ MPa}$, $p_{\text{N}_2} = \underline{\hspace{2cm}}\text{ MPa}$ 。
10. 在氯化钠的一个晶胞中, Na^+ 的个数是 $\underline{\hspace{2cm}}$, Cl^- 的个数是 $\underline{\hspace{2cm}}$, 故化学式为 $\underline{\hspace{2cm}}$, 其中 Na^+ 和 Cl^- 的配位数都是 $\underline{\hspace{2cm}}$ 。
11. 氢键一般具有 $\underline{\hspace{2cm}}$ 性和 $\underline{\hspace{2cm}}$ 性, 分子间存在氢键使物质的熔沸点 $\underline{\hspace{2cm}}$, 而具有内氢键的物质的熔沸点往往是 $\underline{\hspace{2cm}}$ 。
12. 反应 $2\text{A} + \text{B} \rightleftharpoons 2\text{D}$ 的 $K_p = p_{\text{D}}^2 / p_{\text{B}}$, 升高温度和增大压力都使平衡逆向移动, 则正反应是 $\underline{\hspace{2cm}}$ 热反应, K_c 的表达式是 $\underline{\hspace{2cm}}$ 。
13. 离子的相互极化作用导致离子间距离缩短和轨道重叠, 使得 $\underline{\hspace{2cm}}$ 键向 $\underline{\hspace{2cm}}$ 键过渡, 这使化合物在水中的溶解度 $\underline{\hspace{2cm}}$, 颜色 $\underline{\hspace{2cm}}$ 。
14. Li 在氧气中燃烧时生成 $\underline{\hspace{2cm}}$, 而 Na 却生成 $\underline{\hspace{2cm}}$ 。
15. $0.4\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ HAc 溶液的氢离子浓度是 $0.1\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ HAc 溶液的氢离子的浓度的 $\underline{\hspace{2cm}}$ 倍。(已知 $K_a(\text{HAc}) = 1.8 \times 10^{-5}$)。

三、简答题: (共 30 分)

1. 对 N_2 、 O_2 分子回答下列问题: (每小题 4 分, 共 12 分)
- (1) 写出它们的分子轨道式;
 - (2) 计算它们的键级, 说明它们的成键情况和磁性;
 - (3) N_2^+ 、 O_2^+ 分别与 N_2 、 O_2 相比, 键强度的变化。
2. 回答下列问题: (每小题 2 分, 共 10 分)
- (1) 写出配合物 $[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}$ 的中文命名;
 - (2) 写出配离子空间构型;
 - (3) 画出可能的几何异构体;
 - (4) 实验测得此配合物为反磁性($\mu = 0$), 根据价键理论, 写出中心钴离子成键所用杂化轨道类型
 - (5) 按晶体场理论, 写出中心钴离子的 d 电子排布。
3. 反应 $\text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{I}(\text{g})$ 气体混合处于平衡时: (每小题 2 分, 共 8 分)
- (1) 升温时, 平衡常数加大还是减小? 为什么?
 - (2) 压缩气体时, $\text{I}_2(\text{g})$ 的解离度是增大还是减小?
 - (3) 恒容时充入 N_2 气时, $\text{I}_2(\text{g})$ 的解离度是增大还是减小?
 - (4) 恒压时充入 N_2 气时, $\text{I}_2(\text{g})$ 的解离度是增大还是减小?

四、完成并配平下列反应的方程式:(每小题 4 分, 共 20 分)



五、计算题:(共 40 分)

1. 在 $0.50 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ MgCl_2 溶液中, 加入等体积 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 氨水, 此氨水中同时含有 $0.020 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 NH_4Cl , 问 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 能否沉淀? 如果有 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀产生, 需要在每立方分米氨水中, 再加入多少克固体 NH_4Cl 才能使 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 恰好不沉淀? (12 分)

(已知: $K_{\text{sp}}(\text{Mg}(\text{OH})_2) = 1.2 \times 10^{-11}$, $K_{\text{b}}(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 1.8 \times 10^{-5}$)

2. 称取 10.00 g 含铬、锰的钢样, 经过适当处理后, 铬和锰被氧化为 CrO_4^{2-} 及 MnO_4^- 溶液共有 25.00 cm^3 , 取其 10.00 cm^3 , 调节酸度以 BaCl_2 为沉淀剂, 使铬全部沉淀, 得到 BaCrO_4 沉淀 0.0549 g。另取一份 10.00 cm^3 , 并以 Fe^{2+} 标准液滴定, 用去 $0.075 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ Fe^{2+} 溶液 15.95 cm^3 。请写出有关反应式并求出 Cr 和 Mn 含量。(12 分)

(相对原子质量: Ba 137.0, Cr 52.0, Mn 55.0)

3. 已知 $\varphi^\theta(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1.51 \text{ V}$, $\varphi^\theta(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1.36 \text{ V}$, $F = 96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$, 若将此两电对组成原电池, 请写出: (1)该电池的电池符号; (2)写出正负电极的电极反应和电池反应以及电池标准电动势; (3)计算电池反应在 25°C 时的 ΔG^θ 和 K^θ ; (4)当 $c(\text{H}^+) = 1.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 而其它离子浓度均为 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $p(\text{Cl}_2) = 100 \text{ kPa}$ 时的电池电动势? (16 分)