

绍兴文理学院 2014 年硕士研究生入学考试初试试题 (A 卷)

报考专业: 无机化学 考试科目: 无机化学

科目代码: 621

注意事项: 本试题的答案必须写在规定的答题纸上, 写在试题上不加分。

一、选择题 (共 50 分, 每题 2 分)

- 欲配制 pH=9 的缓冲溶液, 应选用_____弱酸或弱碱体系。
(A) 羟氨($K_b=9.1 \times 10^{-9}$) (B) 醋酸($K_a=1.76 \times 10^{-5}$)
(C) 氨水($K_b=1.8 \times 10^{-5}$) (D) 甲酸($K_a=1.0 \times 10^{-4}$)
- 在一容器中, 反应 $2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{SO}_3(\text{g})$, 达到平衡, 加一定量 N_2 气体保持总压力不变, 平衡将会_____。
(A) 向正方向移动 (B) 向逆方向移动
(C) 无明显变化 (D) 不能判断
- 在 298 K 下, $\text{H}_2(\text{g}) + 1/2\text{O}_2(\text{g}) = \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 的 Q_p 与 Q_V 之差是_____ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。
(A) -3.7 (B) 3.7
(C) 1.2 (D) -1.2
- 下列物质中是一元酸且有较强还原性的含氧酸是_____。
(A) H_3PO_4 (B) H_3PO_3
(C) H_3PO_2 (D) H_3BO_3
- 金属的化学活泼性随原子序数增加而增强, 但下列_____族例外。
(A) I A (B) I B
(C) IIIA (D) IIIB
- AgCl 在纯水中的溶解度比在 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ NaCl 溶液中的溶解度大_____ ($\text{AgCl}: K_{sp} = 1.77 \times 10^{-10}$)。
(A) 约 7.5×10^3 倍 (B) 约 7.5×10^2 倍
(C) 约 75 倍 (D) 不是以上数据
- 下列溶液中不能组成缓冲溶液的是_____。
(A) NH_3 和 NH_4Cl (B) H_2PO_4^- 和 HPO_4^{2-}
(C) NH_3 和过量 HCl (D) HCl 和过量 NH_3
- 下列各组离子能被括号内的试剂很好分离的一组是_____。
(A) Al^{3+} 和 Fe^{3+} ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) (B) Na^+ 和 Mg^{2+} (HI)

- (C) SnS和SnS₂ (Na₂S) (D) Al³⁺和Cr³⁺ (NaOH)
9. 下列氯的含氧酸中，氧化能力最强的是_____。
- (A) HClO (B) HClO₂
(C) HClO₃ (D) HClO₄
10. 易于形成配离子的金属元素是位于周期表中的_____。
- (A) p 区 (B) d 区和 ds 区
(C) s 区 (D) s区和p区
11. 在下列物质中，难溶于Na₂SO₃而易溶于KCN溶液的是_____。
- (A) AgCl (B) AgBr
(C) AgI (D) Ag₂S
12. 下列卤化物中，不能水解的是_____。
- (A) BCl₃ (B) SiCl₄
(C) PCl₅ (D) SF₆
13. 最易和Hg²⁺生成配离子的是_____。
- (A) F⁻ (B) Cl⁻
(C) Br⁻ (D) I⁻
14. 下列各组离子中，能大量共存的是_____。
- (A) Sn²⁺和Fe³⁺ (B) CrO₄²⁻和Cr₂O₇²⁻
(C) Fe³⁺和CO₃²⁻ (D) Fe²⁺和Fe³⁺
15. 下列各分子或离子中，键级最大的是_____。
- (A) O₂⁺ (B) O₂
(C) O₂⁻ (D) O₂²⁻
16. S、Si、B、Cl₂、P和Al单质中有_____种能与NaOH溶液发生歧化反应。
- (A) 2 (B) 3
(C) 4 (D) 5
17. 不能与浓盐酸发生氧化还原反应的是_____。
- (A) MnO₂ (B) Cr₂O₃
(C) PbO₂ (D) Co₂O₃
18. 下列物质中，热稳定性最高的是_____。
- (A) BaCO₃ (B) CaCO₃
(C) Mg(HCO₃)₂ (D) (NH₄)₂CO₃
19. 在下列_____种介质中，HAc 和 HCl 的酸性能被拉平。

(A) H₂O (B) SO₂(液态)

(C) NH₃ (液态) (D) C₂H₅OH

20. 下列叙述中, 存在错误的是_____。

(A) 螯合物的稳定性通常比具有相同配位原子的非螯合物稳定得多

(B) 形成螯合物的螯环越多, 螯合物越稳定

(C) 饱和的六原子环形成的螯合物一般比饱和的五原子环形成的螯合物稳定

(D) 螯合物的形成过程中体系往往伴随着熵值的增加

21. Be(II)和 Al(III)的化合物在很多化学性质上相似, 是因为_____。

(A) 它们都是轻金属 (B) 电子层结构相似

(C) 它们的第一电离能相似 (D) 它们的 Z/r 相近

22. 根据元素周期律可知, 第 6 周期包括_____种元素。

(A) 32 (B) 50

(C) 64 (D) 80

23. 下列配离子中具有顺磁性的是_____。

(A) [Ni(CN)₄]²⁻ (B) [NiCl₄]²⁻

(C) [PtCl₄]²⁻ (D) [PtCl₆]²⁻

24. 分裂能Δ_o最大的是_____。

(A) [FeF₆]⁴⁻ (B) [Os(CN)₆]⁴⁻

(C) [Ru(CN)₆]⁴⁻ (D) [Fe(CN)₆]⁴⁻

25. 下列元素中, 第一电子亲和能最大的是 ()。

(A) F (B) Cl

(C) Br (D) O

二、填空题 (共 30 分, 每空 1 分)

1. 比较下列配合物稳定性的大小(填>、=或<):

AlF₆³⁻ ① AlCl₆³⁻; HgI₄²⁻ ② HgCl₄²⁻;

[Cu(en)₂]²⁺ ③ [Cu(NH₃)₄]²⁺。

2. IF₂⁻的几何构型 ①, NF₃的几何构型 ②。

3. 在Fe³⁺溶液中加入KCN则出现血红色, 但当加入适量的NH₄F后, 血红色即褪去, 其原因为 ①。

4. 在酸性介质中, 过量的Fe²⁺与MnO₄⁻作用, 主要产物是 ①, 若MnO₄⁻

过量，则主要产物是__②__。

5. 在氢原子中，原子轨道4s的能量__①__3d轨道(填>、=或<)，钾原子中，4s的能量__②__3d轨道(填>、=或<)。

6. 镧系收缩造成__①__和__②__、__③__和__④__、__⑤__和__⑥__三对元素性质相似最为显著。

7. 分裂能 Δ_o 的大小主要依赖于配合物的__①__、中心离子的__②__和d轨道的__③__；此外还同配体的种类有很大的关系，如 CN^- 、CO配体的配合物的 Δ_o 值高，是因为它们具有与中心离子形成__④__的能力。

8. 在301 K时，鲜牛奶大约4 h变酸，但在278 K时可保存48 h。假定反应速度与变酸时间成反比，则牛奶变酸的反应活化能为__①__。

9. 下列试剂中，__①__应存放在棕色瓶中。

- (a) KMnO_4 (b) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (c) AgNO_3 (d) KI
(e) FeSO_4 (f) HNO_3 (g) H_2SO_4 (h) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

10. 某学生在测三种配合物： CoF_6^{3-} 、 $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ 和 $\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$ 的d-d跃迁光谱时，忘了贴标签，根据实验值： 34000 cm^{-1} 、 13000 cm^{-1} 和 23000 cm^{-1} ，写出下列相应的配合物的名称。

34000 cm^{-1} ：__①__； 13000 cm^{-1} ：__②__。

11. Zn^{2+} 的化合物一般为无色或白色，其原因是__①__。

12. 在 Al^{3+} 、 Zn^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Fe^{3+} 和 Cr^{3+} 的氢氧化物中，加入过量的碱能发生溶解的是__①__。

13. 在水溶液中，稳定性 $\text{Co}^{3+}(\text{aq})$ __①__ $\text{Co}^{2+}(\text{aq})$ (填>、=或<)，而 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ __②__ $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ (填>、=或<)。

14. 不能用加热 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 脱水方法制备无水氯化铝，其原因是__①__。

15. 某一基元反应： $2\text{A}(\text{g})+\text{B}(\text{g})\rightarrow 2\text{C}(\text{g})$ ，将2 mol A和1 mol B放入1 L容器中混合，反应前后容器体积不变，A与B混合时的起始速率是A与B都消耗一半时速率的__①__倍。

三、请写出下列反应的离子方程式（共10分，每题2分）

1. 硫酸锰和过二硫酸钠反应。

2. 以标准硫代硫酸钠溶液测定溶液中的 I_2 含量。

3. 六氨合钴(II)水溶液中通入 O_2 。
4. 向 KBr 固体加浓硫酸。
5. 氯气通入到氢氧化钠和氢氧化铋的混合液中。

四、简答题（共 30 分，每题 5 分）

1. 为何第二周期元素的最大配位数为 4？
2. PbO_2 和HCl反应得不到 $PbCl_4$ 的原因是什么？
3. 试用杂化轨道理论解释：为何 BCl_3 为平面三角形，而 NCl_3 为三角锥形？
4. 有人想制备含 F_2^{2-} 的离子化合物，你认为有可能吗？请说明理由。
5. 市售的NaOH固体中为什么常含有 Na_2CO_3 杂质，如何配制不含 Na_2CO_3 杂质的NaOH稀溶液？
6. 在含有 Mn^{2+} 的溶液中，为什么不能采用通 H_2S 气体生成 MnS 沉淀的方法将 Mn^{2+} 去除干净？

五、计算题（20 分）

1. (7 分) 已知反应： $2Fe^{3+}+2I^- \rightarrow 2Fe^{2+}+I_2$
 - (1) 请判断，298 K时，当 $[Fe^{3+}]=1.0 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ， $[Fe^{2+}]=1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ， $[I^-]=1.0 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时，该反应的方向如何？
 - (2) 求该反应的平衡常数 K 和 $\Delta G^\ominus(298 \text{ K})$ 。
 - (3) 若上述反应中各物质处于标准态时，再加入氟化物，则上述反应发生逆转，请简述理由。

已知：298 时， $\varphi^\ominus(I_2/I^-)=0.54 \text{ V}$ ， $\varphi^\ominus(Fe^{3+}/Fe^{2+})=0.77 \text{ V}$ 。

2. (7 分) 某工厂废液中含有 Pb^{2+} 和 Cr^{3+} ，经测定 $c(Pb^{2+}) = 3.0 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ， $c(Cr^{3+}) = 2.0 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，若向其中逐渐加入NaOH溶液(忽略体积变化)将其分离，试计算说明：

- (1) 哪种离子先被沉淀？
- (2) 若分离这两种离子，溶液的 pH 值应控制在什么范围？

已知： $K_{sp}^\ominus [Pb(OH)_2]=1.4 \times 10^{-15}$ ， $K_{sp}^\ominus [Cr(OH)_3]=6.3 \times 10^{-31}$ 。

3. (6 分) 在实际科研与生产中，化学反应一般都要在加热条件下进行，从热力学与动力学两方面指出加热的原因(假设 $\Delta_r H_m^\ominus$ 、 $\Delta_r S_m^\ominus$ 和 E_a 不随温度变化)。

另外，从热力学角度考虑，高温是否有利于下列两个反应的进行，对产率(或转化率)有何影响。

反 应	$\Delta_r H_m^\ominus / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta_r S_m^\ominus / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
① $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$	177.85	0.16
② $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$	-92.38	-0.20

六、推断题（共 10 分）

一紫色晶体溶于水得到绿色溶液A，A与过量氨水反应生成灰绿色沉淀B。B可溶于NaOH溶液，得到亮绿色溶液C，在C中加入 H_2O_2 并微热，得到黄色溶液D。在D中加入氯化钡溶液生成黄色沉淀E，E可溶于浓盐酸又得到绿色溶液A，并放出气体F。试确定各字母A、B、C、D、E、和F所代表的物质，并写出下列变化 $\text{A}\rightarrow\text{B}$ 、 $\text{B}\rightarrow\text{C}$ 、 $\text{C}\rightarrow\text{D}$ 、 $\text{E}\rightarrow\text{F}$ 的反应方程式或离子方程式。