

2016 年攻读硕士学位研究生入学考试北京市联合命题
无机化学试题

(请将答案写在答题纸上, 写在试题上的答案无效)

一 选择题 (共 30 分, 每小题 2 分)

1. 反应 $\text{H}_2(\text{g}) + \text{Br}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{HBr}(\text{g})$ 的 $K^\ominus = 1.86$ 。若将 3 mol H_2 , 4 mol Br_2 和 5 mol HBr 放在 10 dm^3 烧瓶中, 则…………… ()

- (A) 反应将向生成更多的 HBr 方向进行
- (B) 反应向消耗 H_2 的方向进行
- (C) 反应已经达到平衡
- (D) 反应向生成更多 Br_2 的方向进行

2. 将下列物质: HPO_4^{2-} , OH^- , NH_3 , HSO_4^- , H_2O 按碱性由强至弱的排列次序为…………… ()

- (A) HPO_4^{2-} , OH^- , NH_3 , H_2O , HSO_4^-
- (B) OH^- , NH_3 , H_2O , HPO_4^{2-} , HSO_4^-
- (C) OH^- , NH_3 , HPO_4^{2-} , H_2O , HSO_4^-
- (D) OH^- , HPO_4^{2-} , NH_3 , H_2O , HSO_4^-

3. 有一个原电池由两个氢电极组成, 其中有一个是标准氢电极, 为了得到最大的电动势, 另一个电极浸入的酸性溶液为…………… ()

- (A) $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ HCl}$
- (B) $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ H}_3\text{PO}_4$
- (C) $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ HAc}$
- (D) $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ HAc} + 0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ NaAc}$

4. 下列各组元素原子的第一电离能递增的顺序正确的为…………… ()

- (A) $\text{Na} < \text{Mg} < \text{Al}$
- (B) $\text{He} < \text{Ne} < \text{Ar}$
- (C) $\text{Si} < \text{P} < \text{As}$
- (D) $\text{B} < \text{C} < \text{N}$

5. 下列说法中正确的是…………… ()

- (A) F_2O 分子的偶极矩比 H_2O 分子的偶极矩大
- (B) 没有电子的空的原子轨道不能参加杂化
- (C) ψ_{n,l,m,m_s} 表示一个原子轨道
- (D) F 原子的 $2p$ 轨道和 Cl 原子的 $2p$ 轨道能量不相等

6. 下面氧化还原电对的电极电势不随酸度变化的是…………… ()

- (A) $\text{NO}_3^- - \text{HNO}_2$
- (B) $\text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{SO}_3$
- (C) $\text{Fe}(\text{OH})_3 - \text{Fe}(\text{OH})_2$
- (D) $\text{MnO}_4^- - \text{MnO}_4^{2-}$

7. 某化学反应, 消耗 $3/4$ 反应物所需时间是消耗 $1/2$ 所需时间的 2 倍, 则该反应级数为…………… ()
 (A) 零级 (B) 一级 (C) 二级 (D) 三级
8. 下列物质中可以认为具有最大摩尔熵的是…………… ()
 (A) Li(g) (B) Li(s) (C) LiCl · H₂O(s) (D) Li₂CO₃(s)
9. 已知 $E^\ominus(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = +0.77 \text{ V}$, $E^\ominus(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0.44 \text{ V}$, 则 $E^\ominus(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe})$ 的值为…………… ()
 (A) -0.037 V (B) $+0.55 \text{ V}$ (C) $+0.40 \text{ V}$ (D) $+1.65 \text{ V}$
10. 如果体系经过一系列变化, 最后又变到初始状态, 则体系的… ()
 (A) $Q = 0$ $W = 0$ $\Delta U = 0$ $\Delta H = 0$
 (B) $Q \neq 0$ $W \neq 0$ $\Delta U = 0$ $\Delta H = Q$
 (C) $Q = -W$ $\Delta U = Q + W$ $\Delta H = 0$
 (D) $Q \neq -W$ $\Delta U = Q + W$ $\Delta H = 0$
11. 下列分子中, 两个相邻共价键间夹角最小的是…………… ()
 (A) BF₃ (B) H₂S (C) NH₃ (D) H₂O
12. 下列氧化物和浓 HCl 反应有 Cl₂ 放出的是…………… ()
 (A) Fe₂O₃ (B) CeO₂ (C) TiO₂ (D) SnO₂
13. 根据价层电子的排布, 预料下列化合物中为无色的是…………… ()
 (A) TiCl₃ (B) ScF₃ (C) MnF₃ (D) CrF₃
14. 使已变暗的古油画恢复原来的白色, 使用的方法为…………… ()
 (A) 用稀 H₂O₂ 水溶液擦洗 (B) 用清水小心擦洗
 (C) 用钛白粉细心涂描 (D) 用 SO₂ 漂白
15. Hg₂²⁺ 中汞原子之间的化学键为…………… ()
 (A) 离子键 (B) σ 键 (C) π 键 (D) 配位键

二 填空题 (每小题 2 分, 共 30 分)

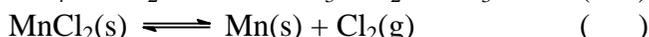
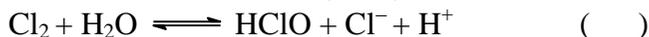
1. pH = 3 的 HAc ($K_a^\ominus = 1.8 \times 10^{-5}$) 溶液其浓度为_____ mol dm⁻³, 将此溶液和等体积等浓度的 NaOH 溶液混合后, 溶液的 pH 约为_____。
2. 符号 4d 表示电子的主量子数 $n =$ _____, 角量子数 $l =$ _____, 此轨道最多有_____种空间取向, 最多容纳_____个电子。

3. 按从大到小的顺序排列以下各组物质:

(A) 按离子极化大小排列 MnCl_2 , ZnCl_2 , NaCl , CaCl_2 _____;

(B) 按键的极性大小排列 NaCl , HCl , Cl_2 , HI _____。

4. 用箭头表示以下反应(常温)自发进行的方向。[用 \rightarrow 或 \leftarrow 表示]



$E^\ominus(\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-) = +1.3595 \text{ V}$, $\text{MnCl}_2(\text{s})$ 的 $\Delta_f G_m^\ominus = -440.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $E^\ominus(\text{HClO}/\text{Cl}_2) = +1.63 \text{ V}$, $K_{\text{sp}}^\ominus(\text{Fe}(\text{OH})_2) = 8 \times 10^{16}$, $K_b^\ominus(\text{NH}_3) = 1.8 \times 10^{-5}$, $K_{\text{sp}}^\ominus(\text{Zn}(\text{OH})_2) = 1.2 \times 10^{17}$

5. 乙硼烷的分子式是_____, 它的结构式为_____, 硼—硼原子间的化学键是_____。

6. 已知 基元反应

	A	B	C	D	E
正反应的活化能/ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	70	16	40	20	20
逆反应的活化能/ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	20	35	45	80	30

在相同温度时: (1)正反应是吸热反应的是_____;

(2)放热最多的反应是_____;

(3)正反应速率常数最大的反应是_____;

(4)正反应的速率常数 k 随温度变化最大的是_____。

7. 在配合物 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})(\text{en})(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{OH})]$ 中, 中心原子的氧化态是_____, 配位数是_____, 配位原子是_____和_____, 按系统命名法应称为_____。

8. 依EAN规则(18电子规则), 确定下列分子式中的 x 值:

(1) $\text{Fe}(\text{CO})_x$ _____;

(2) $\text{Mn}_2(\text{CO})_x$ _____;

(3) $\text{HCo}(\text{CO})_x$ _____;

(4) $\text{Ni}(\text{CO})_x$ _____。

9. 对比 H_6TeO_6 、 HReO_4 、 H_2SO_3 和 HClO_2 的酸性, 其中最强的酸是_____; 最弱的酸是_____。

10. 下列离子在水溶液中各呈现的颜色是: (1) Ni^{2+} _____; (2) Cr^{3+} _____; (3) MnO_4^{2-} _____; (4) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ _____。

11. Cu^+ 在水溶液中_____，容易发生歧化反应，其反应方程式是：_____，所以一价铜在水溶液中只能以_____物和_____物的形式存在。

12. 比较下列各物质的性质：

- (1) NH_3 和 PH_3 的碱性，前者_____后者；
- (2) NaOCl 和 NaClO_3 的氧化性，前者_____后者；
- (3) BaCrO_4 和 CaCrO_4 在水中的溶解度，前者_____后者；
- (4) TlCl 和 TlCl_3 的水解度，前者_____后者。

13. 钒酸根与铬酸根相比，开始缩合时 pH 较大的是_____，二者缩合形成的氧化物分别是_____和_____。

14. 第一个稀有气体化合物是_____，研究较多的稀有气体的二元化合物是_____、_____。

15. 下列四种硫的含氧酸盐中： A. Na_2SO_4 B. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ C. $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$ D. $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ，氧化能力最强的是_____，还原能力最强的是_____。

三 简述题（共 24 分）

1. 6 分 某同学欲进行如下实验，向无色 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 酸性溶液中加入少许 Ag^+ ，再加入 MnSO_4 溶液，经加热溶液变为紫红色。然而实验结果是产生了棕色沉淀。请解释出现上述现象的原因，写出有关反应方程式。要使实验成功应注意哪些问题。

$$[\varphi^\ominus(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1.51 \text{ V}, \varphi^\ominus(\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}) = 1.23 \text{ V}]$$

2. 7 分 有一配合物，其组成(质量分数)为钴 21.4%、氢 5.5%、氮 25.4%、氧 23.2%、硫 11.64%、氯 12.86%。该配合物的水溶液与 AgNO_3 相遇时不生成沉淀，但与 BaCl_2 溶液相遇生成白色沉淀。它与稀碱溶液无反应。若其摩尔质量为 $275.64 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。试写出(1) 此配合物的结构式；(2) 配阳离子的几何构型；(3) 已知此配阳离子为抗磁性，请写出中心离子 d 电子轨道图。

已知： 元素 Co H N O S Cl
摩尔质量/ $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 58.93 1.01 14.01 16.00 32.06 35.45

3. 5 分 选用适当的试剂分别溶解下列各化合物，写出有关的方程式。
 Ag_3PO_4 , AgI , HgI_2 , CuS , HgS 。

4. 6分 请填空回答:

	CO ₂	ICl ₃	NH ₃
中心原子杂化方式 (并注明等性或不等性)			
分子空间构型			
分子有无极性			
分子间作用力种类			

四 用配平的反应方程式解释下列实验事实 (每小题 3 分, 共 18 分)

- (1) 用浓 NH₃ · H₂O 检查氯气管道漏气;
- (2) NH₄HCO₃ 俗称“气肥”, 储存时要密闭;
- (3) 制 NO₂ 时, 用 Pb(NO₃)₂ 热分解, 而不用 NaNO₃;
- (4) 用水滴在磷和碘的混合物上制 HI;
- (5) 向 TiCl₄ 溶液中加入浓 HCl 和金属锌时生成紫色溶液;
- (6) 新配制的 Fe²⁺ 溶液加入煮沸过的 NaOH 溶液中, 先生成白色沉淀, 后变成棕色沉淀;

五 推断及分离题 (共 18 分, 第 1 小题 10 分, 第 2 小题 8 分)

1. 某化合物 A 是紫色晶体, 化合物 B 是浅绿色晶体。将 A、B 混合溶于稀 H₂SO₄ 中得黄棕色溶液 C; 在 C 中加 KOH 溶液得深棕色沉淀 D; 在 D 中加稀 H₂SO₄, 沉淀部分溶解得黄棕色溶液 E; 在 E 中加过量 NH₄F 溶液得无色溶液 F。在不溶于稀 H₂SO₄ 的沉淀中加 KOH、KClO₃ 固体加热得绿色物质 G; 将 G 溶于水通入 Cl₂, 蒸发结晶又得化合物 A。若向 E 的浓 NaOH 悬浮液中通入氯气, 可得到一紫红色溶液(H), 酸性条件下(H)是一种强氧化剂和高效净水剂。问 A、B、C、D、E、F、G、H 各为何物质? 以分子式或离子式表示。

2. 某混合溶液中含有 Fe³⁺, Mn²⁺, Cr³⁺ 和 Zn²⁺ 4 种离子, 请设计一方案把它们分离鉴定开来, 画出分离鉴定流程图。

六 计算题 (共 30 分)

1. 9 分 已知反应 $\text{CO(g)} + \text{H}_2\text{O(g)} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{(g)} + \text{CO}_2\text{(g)}$ 的 $\Delta_r H_m^\ominus = -41.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 在总压为 100 kPa 温度为 373K 时, 将等摩尔的 CO 和 H₂O 反应。待反应达平衡后, 测得 CO₂ 的分压为 49.84 kPa, 求该反应的标准摩尔熵变。

2. 8分 使沉淀的 MnS 0.010 mmol 完全溶解于醋酸(全部变成 Mn^{2+} 和 H_2S) 反应式为: $\text{MnS} + 2\text{HAc} \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + \text{H}_2\text{S} + 2\text{Ac}^-$, 计算上式的平衡常数是多少? 按上式 MnS 完全溶解在 1.0 cm^3 醋酸中, 醋酸的浓度至少是多少? ($K_{\text{sp}}^\ominus(\text{MnS}) = 1.4 \times 10^{-15}$, $K_{\text{a}}^\ominus(\text{HAc}) = 1.8 \times 10^{-5}$, H_2S 的 $K_{\text{a1}}^\ominus = 5.7 \times 10^{-8}$, $K_{\text{a2}}^\ominus = 1.2 \times 10^{-15}$)

3. 13分 已知: $\text{Cu}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu} \quad \phi_1^\ominus = 0.52 \text{ V}$
 $\text{CuCl} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu} + \text{Cl}^- \quad \phi_2^\ominus = 0.14 \text{ V}$

- (1) 请写出(1)、(2)的能斯特方程式, 并计算 CuCl 的 K_{sp}^\ominus ;
- (2) 将上述两电对组成电池, 写出电池符号、电池反应;
- (3) 计算反应的 $\Delta_r G_{\text{m}}^\ominus$ 及平衡常数 K^\ominus 。