

扬州大学

2020 年硕士研究生招生考试初试试题 (A 卷)

科目代码 **630** 科目名称 **无机化学**

满分 **150** 分

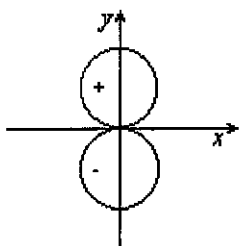
注意：①认真阅读答题纸上的注意事项；②所有答案必须写在答题纸上，写在本试题纸或草稿纸上均无效；③本试题纸须随答题纸一起装入试题袋中交回！

一、选择题 (每题的四个选项中只有一个最合适的答案, 请将该答案的编号填入答题纸的相应表格中。每题 2 分, 共 40 分)

- 已知 298K 时, $B_4C(s) + 4O_2(g) \rightarrow 2B_2O_3(s) + CO_2(g)$ 的 $\Delta_r H_m^\ominus = -2859.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 且 $\Delta_f H_m^\ominus (B_2O_3, s) = -1272.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta_f H_m^\ominus (CO_2, g) = -393.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 则 $\Delta_f H_m^\ominus (B_4C, s)$ 为
A、 $80.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; B、 $-1192.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;
C、 $1192.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; D、 $-80.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。
- 1mol A_2 和 1mol B_2 , 在某温度下, 于 1L 容器中建立下列平衡: $A_2(g) + B_2(g) \rightleftharpoons 2AB(g)$, 则系统中
A、 $c(AB) = 2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; B、一定是 $c(AB) = c(A_2)$;
C、 $c(A_2) < c(B_2)$; D、 $0 < c(AB) < 2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。
- 可逆反应: $CO(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + H_2(g)$, 在密闭容器中建立了平衡。若温度为 620°C 时, $K^\ominus = 2.6$, 当开始时只有 H_2O 和 CO 且分子数之比为 4 时, CO 的转化率为
A、9%; B、90%; C、60%; D、30%。
- 已知 $K_a^\ominus (HA) < 10^{-5}$, HA 是很弱的酸, 现将 $a \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} HA$ 溶液加水稀释, 使溶液的体积为原来的 n 倍(设 $\alpha_{(HA)} \ll 1$), 下列叙述正确的是
A、 $c_{(H^+)}$ 变为原来的 $1/n$; B、 HA 溶液的解离度增大为原来 n 倍;
C、 $c_{(H^+)}$ 变为原来的 a/n 倍; D、 $c_{(H^+)}$ 变为原来的 $(1/n)^{1/2}$ 。
- 已知 $K_{sp}^\ominus (Ag_2CO_3) = 8.1 \times 10^{-12}$, $K_{sp}^\ominus (Ag_2C_2O_4) = 3.4 \times 10^{-11}$, 欲使 Ag_2CO_3 转化为 $Ag_2C_2O_4$ 必须
A、 $c(C_2O_4^{2-}) < 4.2c(CO_3^{2-})$; B、 $c(C_2O_4^{2-}) < 0.24c(CO_3^{2-})$;
C、 $c(C_2O_4^{2-}) > 0.24c(CO_3^{2-})$; D、 $c(C_2O_4^{2-}) > 4.2c(CO_3^{2-})$ 。
- 已知: $E^\ominus (O_2/OH^-) = 0.401 \text{ V}$, $E^\ominus (O_2/H_2O) = 1.229 \text{ V}$ 和 Fe 元素的电势图为:

1.90 V	0.77 V	-0.44 V	
FeO_4^{2-}	Fe^{3+}	Fe^{2+}	Fe

 由此判断下列叙述中正确的是
A、 $E^\ominus (Fe^{3+}/Fe) = 0.036 \text{ V}$;
B、 Fe^{2+} 不发生歧化, 故其水溶液在空气中稳定。
C、 Fe 在水中可能被腐蚀;
D、 FeO_4^{2-} 不发生歧化, 在水溶液中能稳定存在。
- 配离子 $[M(NH_3)_6]^{3+}$ 和 $[R(NH_3)_6]^{2+}$ 的稳定常数分别为 1.0×10^8 和 1.0×10^{12} , 则在相同浓度的 $[M(NH_3)_6]^{3+}$ 溶液及 $[R(NH_3)_6]^{2+}$ 溶液中 $c(NH_3)$ 应是
A、 $[R(NH_3)_6]^{2+}$ 溶液中较大; B、 $[M(NH_3)_6]^{3+}$ 溶液中较大;
C、两溶液中相等; D、无法比较。
- 在其原子具有下列外层电子构型的各元素中, 电负性最大的是
A、 ns^2 ; B、 $ns^2 np^3$; C、 $(n-1)d^3 ns^2$; D、 $ns^2 np^5$ 。
- 对下图所示, 正确的叙述是
A、图形表示 p_y 原子轨道的形状; B、图形表示 p_y 原子轨道角度分布图;
C、图形表示 p_y 电子云角度分布图; D、图形表示 p_x 原子轨道的形状。



10. 已知 $E(\text{H-H})=436\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $E(\text{Cl-Cl})=243\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $E(\text{H-Cl})=431\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 则反应 $\text{H}_2(\text{g})+\text{Cl}_2(\text{g})\rightarrow 2\text{HCl}(\text{g})$ 的 $\Delta_r H_m^\ominus$ 是
 A、 $-183\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; B、 $183\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$;
 C、 $-248\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; D、 $248\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。
11. 下列含氧酸酸性强弱排列次序错误的是
 A、 $\text{H}_3\text{PO}_4<\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$; B、 $\text{H}_2\text{SO}_4<\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$;
 C、 $\text{H}_2\text{CrO}_4>\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; D、 $\text{HMnO}_4>\text{H}_2\text{MnO}_4$ 。
12. HAc 在下列溶剂中标准解离常数最大的是
 A、 H_2O ; B、液氨; C、 HCOOH ; D、纯 H_2SO_4 。
13. 由半反应: $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}+2\text{e}^-\rightleftharpoons 2\text{SO}_4^{2-}$; $\text{MnO}_4^-+8\text{H}^++5\text{e}^-\rightleftharpoons \text{Mn}^{2+}+4\text{H}_2\text{O}$ 可知, 氧化 1mol Mn^{2+} 所消耗的 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 的物质的量是
 A、 0.5mol ; B、 1.0mol ; C、 2.0mol ; D、 2.5mol 。
14. 下列叙述中正确的是
 A、金属正离子的半径大于它的原子半径; B、金属正离子的半径小于它的原子半径;
 C、非金属负离子的半径与其原子半径相等; D、非金属负离子的半径小于其原子半径。
15. $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ 显黄色 (吸收紫光), 而 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 显橙色 (吸收蓝光)。根据它们的颜色 (或吸收光波长) 判断 Co^{3+} 在这两种配离子中分裂能 (Δ_o) 的相对大小为
 A、 $\Delta_o([\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-})<\Delta_o([\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+})$; B、 $\Delta_o([\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-})>\Delta_o([\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+})$;
 C、二者相等; D、无法判断。
16. 下列有关说明 PbO_2 具有强氧化性的叙述中, 正确的是
 A、 Pb^{4+} 的半径比 Pb^{2+} 大; B、 $\text{Pb}(\text{II})$ 存在惰性电子对;
 C、 Pb^{2+} 离子易形成配离子; D、 $\text{Pb}(\text{II})$ 盐溶解度小。
17. 下列离子中, 顺磁性最强的是
 A、 Ni^{2+} ; B、 V^{2+} ; C、 Ti^{3+} ; D、 Mn^{2+}
18. 用价层电子对互斥理论推测 SF_6 的几何形状为
 A、四方锥; B、平面正方形; C、三角双锥; D、八面体。
19. 比较下列物质熔点, 其中正确的是
 A、 $\text{MgO}>\text{BaO}$; B、 $\text{CO}_2>\text{CS}_2$; C、 $\text{BeCl}_2>\text{CaCl}_2$; D、 $\text{CH}_4>\text{SiH}_4$ 。
20. 下列离子在酸性溶液中能够稳定存在的是
 A、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$; B、 S_2^{2-} ; C、 SnS_3^{2-} ; D、 BrO_3^- 。

二、填空题 (每空 1 分, 共 20 分)

21. 已知 $\Delta_f H_m^\ominus(\text{Al}_2\text{O}_3)=-1657.0\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta_f H_m^\ominus(\text{Fe}_3\text{O}_4)=-1118.0\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。在焊接铁轨时常应用铝热法, 其反应式为: $8\text{Al}(\text{s})+3\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s})\rightarrow 4\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})+9\text{Fe}(\text{s})$, 则该反应的 $\Delta_r H_m^\ominus=$ (1) _____ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 用去 267.0g 铝时所放出的热量为 (2) _____ kJ (铝的相对原子质量为 26.98)。

22. 某温度下, 可逆反应: $2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{SO}_3(\text{g})$ ($\Delta_r H_m^\ominus < 0$), 达到平衡时, 减少体积以增大总压; 则 SO_2 转化率 (3); 升高温度, SO_2 的转化率 (4)。
23. 在 $E^\ominus(\text{Ag}^+/\text{Ag})$ 、 $E^\ominus([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+/\text{Ag})$ 、 $E^\ominus([\text{Ag}(\text{CN})_2]^-/\text{Ag})$ 中, 最小的是 (5), 最大的是 (6)。
24. 根据配合物的价键理论, 判断下列配合物形成体的杂化轨道类型:
 $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ (7); $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ (8);
 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ (9); $[\text{AlF}_6]^{3-}$ (10)。
25. A 元素的原子最外层只有一个电子, 其量子数为 $n=4$ 、 $l=0$ 、 $m=0$ 、 $m_s=+\frac{1}{2}$ 。B 元素与 A 元素处于同一周期, 其原子核外比 A 原子多 10 个电子, 则:
 (1) A 元素的原子序数是 (11), 元素符号是 (12);
 (2) A 元素的第一电离能比 B 元素的第一电离能 (13);
 (3) A 元素的金属性比 B 元素的金属性 (14)。
26. 按照量子数间的取值关系, 当 $n=4$ 时, l 可取的值是 (15), m 的最大取值应当是 (16), $3d$ 轨道的磁量子数 m 的取值是 (17), $3p_z$ 的角量子数 $l=$ (18)。
27. 已知 O^{2-} 的离子半径为 140pm, 下列化合物的核间距为: MgO (205pm)、 MgCl_2 (246pm)、 KCl (314pm)、 KI (349pm)。推算下列离子半径: Cl^- 为 (19) pm, I^- 为 (20) pm。

三、判断题 (正确的填写“√”, 错误的填写“×”。每题 1 分, 共 20 分)

28. 在 298K 和 101kPa 下, 0.638g 的某气体体积为 223mL, 则它的相对分子质量为 70.2
29. 反应 $\frac{1}{2}\text{N}_2(\text{g}) + \frac{3}{2}\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{g})$ 和 $2\text{NH}_3(\text{g}) \rightleftharpoons 3\text{H}_2(\text{g}) + \text{N}_2(\text{g})$ 的标准平衡常数不相等。但是, 按上述两反应式计算平衡组成, 则所得结果相同。
30. 因为 H_2PO_4^- 发生水解, 所以 NaH_2PO_4 水溶液显碱性。
31. 波函数 ψ 表明微观粒子运动的波动性, 其数值可大于零也可小于零, $|\psi|^2$ 表示电子在原子核外空间出现的概率(几率)密度。
32. 臭氧分解为氧气的过程, $\Delta_r S_m > 0$ 。
33. 已知难溶强电解质 MB_2 的溶解度为 $7.7 \times 10^{-6} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则 $K_{sp}^\ominus(\text{MB}_2) = 4.5 \times 10^{-16} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。
34. 298K 时, $2\text{Cu}^{2+} + 4\text{I}^- \rightleftharpoons 2\text{CuI} + \text{I}_2$ 的 $\lg K^\ominus = a$, 则对应该氧化还原反应所组成原电池的 $E^\ominus = 0.0592a/2 \text{V}$ 。
35. 电池 $(-)\text{Pb} | \text{PbSO}_4(\text{s}) | \text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) || \text{Pb}^{2+}(\text{aq}) | \text{Pb}(+)$ 的 $E > 0$, 这是一个浓差电池。
36. 许多配位体是弱酸根离子, 相关配合物在溶液中的稳定性与溶液 pH 值有关。一般 pH 值越小, 配合物越不易解离。
37. 在多电子原子中, 核外电子的能级只与主量子数 n 有关, n 越大, 能级越高。
38. 任何共价单键的键长均大于共价双键或共价叁键的键长。
39. 碱金属超氧化物的稳定性次序为 $\text{NaO}_2 > \text{KO}_2 > \text{RbO}_2 > \text{CsO}_2$ 。
40. 氯的电负性比氧的小, 因而氯不易获得电子, 其氧化能力比氧弱。
41. 通常升高同样温度, E_a 较大的反应速率增大倍数较多。
42. 元素的电子亲和能越大, 该元素的金属性越强, 非金属性越弱。
43. NH_2^- 的空间几何构型为 V 形, 则 N 原子的轨道杂化方式为 sp^2 杂化。
44. NaCl 晶体中配位数比是 6: 6, 因此每个晶胞中含有 6 个 Na^+ 和 6 个 Cl^- 。
45. 常温下 H_2 的化学性质不很活泼, 其原因之一是 H-H 键键能较大。
46. 硫酸和硝酸分子中均含有 π^4 键。
47. CoCl_3 在水中能存在。

四、计算题 (每题 10 分, 共 60 分)

 48 已知反应: $(\text{NH}_2)_2\text{CO}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{NH}_3(\text{g})$ 中, 有关物质的热力学数据如下:

$$\Delta_f H_m^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \quad -333.2 \quad -285.8 \quad -393.5 \quad -46.1$$

$$S_m^\ominus / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) \quad 104.6 \quad 69.9 \quad 213.7 \quad 192.3$$

 计算上述反应在 25°C 时的 $\Delta_r S_m^\ominus$ 、 $\Delta_r H_m^\ominus$ 、 $\Delta_r G_m^\ominus$ 和标准平衡常数 K^\ominus 。

 49. 有三种弱酸 HA, HB, HC, K_a^\ominus 分别为 6.4×10^{-7} , 1.4×10^{-3} , 1.76×10^{-5} 。(1) 配制 $\text{pH}=6.50$ 的缓冲溶液用哪种酸最好? (2) 计算配制 1.00L 这样的溶液, 分别需要这种酸的物质的量和 NaOH 的物质的量。(其中酸和对应盐的总浓度等于 $1.00 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

 50. 要使 0.20mol MnS 固体溶于 1.0L HAc 溶液中, 计算 HAc 的最低浓度。

$$(K_{sp}^\ominus(\text{MnS})=2.5 \times 10^{-10}, K_a^\ominus(\text{HAc})=1.75 \times 10^{-5}, K_{a1}^\ominus(\text{H}_2\text{S})=1.32 \times 10^{-7}, K_{a2}^\ominus(\text{HS}^-)=7.10 \times 10^{-15})$$

 51. 已知 $K_{sp}^\ominus(\text{BaSO}_4)=1.1 \times 10^{-10}$ 。如果将 10.0mL $0.100 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ BaCl_2 溶液与 40.0mL $0.0250 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Na_2SO_4 混合。试计算生成的 BaSO_4 沉淀的物质的量及残留在溶液中的 $c(\text{Ba}^{2+})$ 。

 52. 已知: $K_{sp}^\ominus(\text{CuS})=6.3 \times 10^{-36}$, $E^\ominus(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})=0.337\text{V}$, $E^\ominus(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb})=-0.126\text{V}$ 。在标准态下反应 $\text{Cu} + \text{Pb}^{2+} \rightleftharpoons \text{Pb} + \text{Cu}^{2+}$ 不能发生, 但若将铜片放在 $1.0 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Na_2S 溶液中, 铅片插入 $1.0 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 溶液中, 并组成下面的原电池:

 $(-)\text{Cu} | \text{CuS}(\text{s}) | \text{Na}_2\text{S}(c(\text{S}^{2-})=1.0 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}) || \text{Pb}(\text{NO}_3)_2(c(\text{Pb}^{2+})=1.0 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}) | \text{Pb}(+)$ 在这种条件下, 原电池的放电能正常进行。(1) 试通过计算证明原电池放电的原因。(2) 并计算反应到达平衡状态时, 原电池中 $c(\text{Cu}^{2+})/c(\text{Pb}^{2+})$ 为多少?

 53. 已知 $E^\ominus(\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+})=1.84\text{V}$, 稳定常数 $K_f^\ominus[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}=1.0 \times 10^{64}$,

 $K_f^\ominus[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}=1.25 \times 10^{19}$ 。(1) 计算 $E^\ominus([\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-})$; (2) 指出在 Co^{3+} 、 Co^{2+} 、 $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ 、 $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}$ 四种离子中: A、氧化性最强的离子, B、还原性最强的离子, C、 $\text{Co}(\text{III})$ 最稳定的离子, D、 $\text{Co}(\text{II})$ 最稳定的离子。

五、问答题 (每题 5 分, 共 10 分)

54. 确定一个基态原子的电子排布应遵循哪些规则? 下列电子排布式各违犯了哪一规则?

$$(1) {}_7\text{N}: 1s^2 2s^2 2p_x^2 2p_y^1; (2) {}_{28}\text{Ni}: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10}; (3) {}_{22}\text{Ti}: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^{10}$$

55. 有三种铂的配合物, 其化学组成为:

 (a) $\text{PtCl}_4(\text{NH}_3)_6$; (b) $\text{PtCl}_4(\text{NH}_3)_4$; (c) $\text{PtCl}_4(\text{NH}_3)_2$ 。对这三种物质分别有下述实验结果:

 (a) 的水溶液能导电, 每摩尔(a)与 AgNO_3 溶液反应可得 4mol AgCl 沉淀;

 (b) 的水溶液能导电, 每摩尔(b)与 AgNO_3 溶液反应可得 2mol AgCl 沉淀;

 (c) 的水溶液基本不导电, 与 AgNO_3 溶液反应基本无 AgCl 沉淀生成。

试回答下列问题: 1. 写出(a)、(b)、(c)三种配合物的化学式和名称。2. 写出(a)、(b)、(c)中中心离子的配位数及空间构型。