

安徽师范大学

2017 年硕士研究生招生考试初试试题

科目代码: 711

科目名称: 无机化学

- 一、选择题 (每小题 2 分, 共 40 分, 每小题仅一个正确选项)
1. 混合理想气体, 其压力、体积、温度和物质的量分别用 p 、 V 、 T 、 n 表示, 如果用 i 表示某一组分的气体, 则下列表达式中错误的是 ()。
A、 $p_i V = n_i RT$; B、 $p_i V = n_i RT$; C、 $p_i V = n_i RT$; D、 $p_i V = n_i RT$ 。
 2. 金属镍可与 CO 形成 $\text{Ni}(\text{CO})_4$: $\text{Ni}(\text{s}) + 4\text{CO}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{CO})_4(\text{l})$, 利用这一反应可进行镍的提纯。即在较低温度下生成 $\text{Ni}(\text{CO})_4$, 然后在较高温度下使 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 分解生成纯镍。则 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 的合成反应的 ()。
A、 $\Delta_r H_m^\ominus > 0$, $\Delta_r S_m^\ominus < 0$; B、 $\Delta_r H_m^\ominus > 0$, $\Delta_r S_m^\ominus > 0$;
C、 $\Delta_r H_m^\ominus < 0$, $\Delta_r S_m^\ominus < 0$; D、 $\Delta_r H_m^\ominus < 0$, $\Delta_r S_m^\ominus > 0$ 。
 3. 反应: $2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{SO}_3(\text{g})$ 的 $\Delta_r H_m^\ominus < 0$, 达平衡时, 升高温度, 平衡向左移动的原因是 ()。
A、正反应速率系数减小, 逆反应速率系数增大;
B、正反应速率系数增大, 逆反应速率系数减小;
C、正反应速率系数增大的倍数大于逆反应速率系数增大的倍数;
D、逆反应速率系数增大的倍数大于正反应速率系数增大的倍数。
 4. 升高温度, 化学反应速率增大倍数较多的是 ()。
A、吸热反应; B、放热反应;
C、活化能较大的反应; D、活化能较小的反应。
 5. 下列各组元素中, 第一电离能依次减小的是 ()。
A、H、Li、Na、K; B、Na、Mg、Al、Si;
C、I、Br、Cl、F; D、F、O、N、C。
 6. 下列各物质处于液态时只需克服色散力就能使之气化的是 ()。
A、HCl B、C C、 PCl_3 D、 PCl_5
 7. 下列各组原子或离子半径大小顺序, 其中错误的是 ()。
A、 $\text{Mg}^{2+} < \text{Na}^+ < \text{O}^{2-}$; B、 $\text{Fe} > \text{Fe}^{2+} > \text{Fe}^{3+}$;
C、 $\text{K}^+ < \text{Cu}^+ < \text{Br}^-$; D、 $\text{Fe}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cu}^{2+}$ 。
 8. 对下列各种类型的正离子来说, 在讨论离子极化作用时, 应考虑正离子变形性的是 ()。
A、正离子的半径较小; B、正离子的电荷较高;
C、具有 8 电子构型的正离子; D、具有 18 电子构型的正离子。

考生请注意: 答案必须写在答题卡上, 写在本试题纸上的无效! 请自备科学计算器! 第 1 页, 共 4 页

9. 在 $\text{BF}_3 \cdot \text{NH}_3$ 加合物中, 硼原子的杂化轨道类型是 ()。
 A、 sp ; B、 sp^2 ; C、 sp^3 ; D、 sp^3d 。
10. 按分子轨道理论, 最稳定的顺磁性微粒是 ()。
 A、 O_2^+ B、 O_2^{2+} C、 O_2 D、 O_2^-
11. 下列叙述中正确的是 ()。
 A、根据稀稀定律, 弱酸溶液越稀, 其解离度越大, 溶液中的 $c(\text{H}^+)$ 也越大;
 B、弱酸 H_2A 溶液中的 $c(\text{H}^+) = 2[\text{K}_a \cdot c(\text{H}_2\text{A})/c]^{1/2} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$;
 C、凡是多元弱酸溶液中, 其酸根浓度在数值上近似等于其最后一级的标准解离常数;
 D、一般情况下, 多元弱酸中的 $c(\text{H}^+)$ 可根据第一级解离平衡求出。
12. HgS 能溶于王水中, 是由于 ()。
 A、 Hg^{2+} 浓度降低; B、酸度增大;
 C、 S^{2-} 浓度降低; D、 Hg^{2+} 和 S^{2-} 浓度均降低。
13. 已知 $E^\ominus(\text{X}/\text{X}') > E^\ominus(\text{Y}/\text{Y}') > 0\text{V}$, 下列叙述中正确的是 ()。
 A、X 和 Y 均能使 $\text{H}^+(\text{aq})$ 还原;
 B、X 的氧化性强于 Y;
 C、X' 的还原性强于 Y';
 D、在含有 X、X'、Y 及 Y' 的系统中, X' 和 Y 首先发生反应。
14. M 为中心离子, A、B、D 为单齿配体, 下列各配合物中存在顺反异构体的是 ()。
 A、 MA_2BD (平面四边形) B、 MA_3B (平面四边形)
 C、 MA_2BD (四面体) D、 MA_3B (四面体)
15. 下列各组离子, 无论加入氨水还是 NaOH 溶液, 开始都生成沉淀, 而加入过量试剂时, 沉淀又都能消失的是 ()。
 A、 Co^{2+} 、 Hg^{2+} ; B、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} ; C、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} ; D、 Co^{2+} 、 Zn^{2+} 。
16. 下列配合物易被空气中的 O_2 氧化的是 ()。
 A、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$; B、 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$; C、 $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$; D、 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ 。
17. 根据价键理论, 下列配位配合物的中心离子不以 $3d$ 轨道参与杂化而与配体成键的是 ()。
 A、 $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{4-}$; B、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$; C、 $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$; D、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 。
18. 下列分子中, 中心原子采用 sp^2 杂化且含有离域 π_3^+ 键的是 ()。
 A、 SO_3 ; B、 NO_2 ; C、 O_3 ; D、 N_2O 。
19. 下列离子能发生歧化反应的是 ()。
 A、 Tl^{3+} ; B、 V^{3+} ; C、 Cr^{3+} ; D、 Mn^{3+} 。
20. 室温离子液体是由离子组成的在室温下呈液态的物质, 作为一种溶剂, 离子液体具有一些传统溶剂无法比拟的优点, 因而近来受到广泛的关注。下列关于离子液体的说法错误的是 ()。
 A、室温下离子液体能够导电;
 B、离子液体熔点较低, 具有挥发性;
 C、离子液体是一种极性较强的溶剂;
 D、含 Lewis 酸基团的离子液体在一定的条件下表现出酸性甚至强酸性。

二、填空题 (每空 1 分, 共 20 分)

21. 为了不引入杂质, 将 FeCl_2 氧化为 FeCl_3 可以用_____作氧化剂, 而将 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} 可以用_____作还原剂。
22. 在碱性溶液中 Cr(VI) 主要以_____离子的形式存在; 在强酸性溶液中 Cr(VI) 主要以_____离子的形式存在。
23. 碳酸、碳酸盐和碳酸氢盐的热稳定性高低次序为_____。这一规律可用_____理论来解释。
24. 在 $E^\ominus(\text{Ag}^+/\text{Ag})$, $E^\ominus([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+/\text{Ag})$ 和 $E^\ominus([\text{Ag}(\text{CN})_2]^-/\text{Ag})$ 中, E^\ominus 最小的是_____, E^\ominus 最大的是_____。
25. 根据价层电子对互斥理论推测 SO_3^{2-} 和 SO_4^{2-} 这两种酸根离子的几何形状依次分别是_____形和_____形。
26. 写出下列物质的化学式: 摩尔盐_____; 萤石_____。
27. O_2^+ 的分子轨道排布式为_____。它的键级为_____。
28. 根据下述要求, 写出相应的元素符号:
 (1) 原子核外 d 亚层半充满的原子序数最小的元素是_____;
 (2) 与 Na 在同一周期, 原子核外 p 亚层除充满的元素是_____。
29. 有两个化学组成均为 $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的配合物, 但它们的颜色不同。呈亮绿色者加入 AgNO_3 溶液可沉淀析出 $2/3$ 的氯; 呈紫色者加入 AgNO_3 溶液可使全部氯沉淀析出。则: 亮绿色配合物的化学式为_____, 紫色配合物的化学式为_____。
30. 已知酸性溶液中钛的元素电势图为:

$$\begin{array}{c} \text{Ti}^{3+} \quad \text{Ti}^{4+} \\ \hline 1.25\text{V} \quad -0.34\text{V} \end{array}$$
 则水溶液中 Ti^{3+} _____ (填“能”或“不能”) 发生歧化反应。当金属钛与 $\text{H}^+(\text{aq})$ 发生反应时, 得到_____离子。

三、简答题 (每小题 5 分, 共 30 分)

31. 已知 $E^\ominus(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})=0.337\text{V}$, $E^\ominus(\text{Cu}^+/\text{Cu})=0.515\text{V}$, $E^\ominus(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})=1.23\text{V}$ 。金属铜并不溶解于纯的稀硫酸中。但是, 如果在稀硫酸中不断通入氧气, 金属铜就能溶解。试判断反应产物并写出相应反应的离子方程式, 并简要说明之。
32. 试从微观结构的角度解释下列现象:
 (1) B 和 Al 只有 +3 价化合物是稳定的, 但是 Tl 的 +3 价化合物没有 +1 价化合物稳定。
 (2) AgCl 、 AgBr 和 AgI 在水中的溶解度依次减小。
33. 在钾原子中, E_{3d} 为什么跟 E_{3s} 不同? 钾原子的最外层电子排布方式为什么是 $4s^1$ 而不是 $3s^2 3p^6 3d^1$? 试从引起轨道能级变化的原因进行解释。
34. 试分别说明 $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ 和 $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$ 的中心离子的杂化方式和配位单元的构型。

35. 请选用一种试剂区别下列五种溶液: NaNO_3 、 Na_2S 、 NaCl 、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 、 Na_2HPO_4 , 并写出有关反应现象。

36. 简要叙述稀土元素化学性质相似的原因, 分离提纯稀土元素的主要方法有哪些?

四、写反应方程式并配平 (每小题 2 分, 共 10 分)

37. 银器在含硫化氢的空气中变黑。

38. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{稀}) \rightarrow$

39. 在酸化的硫酸锰溶液中加入铋酸钠 (写离子反应式)。

40. $\text{CO} + \text{PdCl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$

41. 用氯化铝锂还原三氯化硼制备乙硼烷。

五、推断题 (每小题 10 分, 共 20 分)

42. 某化合物(A)可溶于水。用(A)的溶液进行如下实验:

(1) 加入的 NaOH 溶液生成黄色沉淀(B), (B)可溶于硝酸。

(2) 在(A)的溶液中通入 H_2S 生成黑色沉淀(C), (C)不溶于硝酸。

(3) 在(A)的溶液中加入少量 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 晶体, 再慢慢滴加浓 H_2SO_4 , 有棕色环生成。

(4) 在(A)的溶液中加入少量 SnCl_2 溶液生成白色沉淀(D), SnCl_2 过量时生成灰黑色沉淀(E)。

试写出各字母所代表的物质的化学式, 并写出①(A)与 NaOH 反应; ②由(A)生成棕色环的反应; ③(A)与 SnCl_2 反应的离子方程式。

43. 某白色硫酸盐(A), 溶于水得到蓝色溶液(B)。在(B)中加入适量 NaOH 溶液得到蓝色沉淀(C), (C)可溶于过量的浓 NaOH 溶液生成溶液(D)。 (C)也可受热分解生成黑色物质(E)。 (E)可溶于 H_2SO_4 溶液得到(B)。 (B)中加入某钾盐溶液(F)生成白色沉淀(G)和红棕色溶液(H), (H)中加入 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液变为无色。试确定各字母所代表的物质, 并写出(B)和钾盐(F)反应、(H)和 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 反应的离子方程式。

六、计算题 (每小题 10 分, 共 30 分)

44. 通过计算说明在含有 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 $0.0010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Fe}^{3+}$ 混合溶液中, 能否用加入 NH_4Cl 的方法来阻止 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀的生成? 推测在 $\text{NH}_3 \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$ 缓冲溶液中 Fe^{3+} 能否沉淀完全? ($K_{\text{a}}^{\ominus}(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 1.8 \times 10^{-5}$, $K_{\text{sp}}^{\ominus}(\text{Fe}(\text{OH})_3) = 4.0 \times 10^{-38}$)

45. 锌能否从 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 溶液中置换出银? (计算时按标准态处理)

已知: $E^{\ominus}(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0.80 \text{ V}$, $E^{\ominus}(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0.76 \text{ V}$;

$K_{\text{sp}}^{\ominus}[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ = 2.5 \times 10^7$, $K_{\text{sp}}^{\ominus}[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+} = 1.1 \times 10^7$

46. 已知: $\Delta_r H_{\text{m}}^{\ominus}(\text{NH}_3) = -46.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $S_{\text{m}}^{\ominus}(\text{N}_2, \text{g}) = 191.5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, $S_{\text{m}}^{\ominus}(\text{H}_2, \text{g}) = 130.6 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, $S_{\text{m}}^{\ominus}(\text{NH}_3, \text{g}) = 192.3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。试计算反应 $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$:

(1) 298K 及 100K 时的标准平衡常数 K^{\ominus} ;

(2) 在标准态下反应自发进行的最低温度。