

安徽师范大学

2019 年招收硕士研究生考题

科目名称: 无机化学 科目代码: 711

考生请注意: 答案必须写在答题纸上, 写在本考题纸上的无效! 请自备科学计算器!

一、选择题(40 分, 每题只有一个正确答案)

1. 已知反应 $\text{Cu} + 4\text{HNO}_3(\text{浓}) \rightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}$, 若有 4.00 mol HNO_3 被还原, 则产生的 NO_2 气体在 273°C 、 202kPa 下所占的体积为 ()。
A、22.4 L; B、44.9 L; C、89.9 L; D、180 L
2. 下列化合物中属于缺电子化合物的是()。
A、 FeCl_3 ; B、 $\text{H}[\text{BF}_4]$; C、 AlCl_3 ; D、 $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$
3. 已知某温度下 1 L 容器中发生基元反应 $\text{A}(\text{g}) + 2\text{B}(\text{g}) \rightarrow 2\text{C}(\text{g})$, 则开始的反应速率与 A、B 都消耗一半时反应速率的比为()。
A、0.25; B、1; C、4; D、8
4. 某温度下, 可逆反应 $\text{PCl}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$, 若在密闭容器中 2.0 mol PCl_5 分解达到平衡, 其分解率为 a%。在相同条件下, 将 1.0 mol PCl_5 分解达到平衡后, 再加入 1.0 mol PCl_5 , 则总分解率是()。
A、 $>a\%$; B、 $<0.5a\%$; C、 $=a\%$; D、 $=0.5a\%$
5. 下列各组离子半径大小顺序中排列不正确的是()。
A、 $\text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{Al}^{3+}$; B、 $\text{Ca}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Na}^+$; C、 $\text{O}^{2-} > \text{F}^- > \text{Na}^+$; D、 $\text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$
6. 在多电子原子中, 下列各组量子数对应于能量最高的电子是()。
A、3, 1, 1, $-1/2$; B、3, 1, 0, $+1/2$;
C、3, 0, 0, $+1/2$; D、3, 2, -2 , $-1/2$
7. 对于下述原电池:
 $(-)\text{Pt}|\text{A}^+(1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}), \text{A}^{3+}(1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}) \parallel \text{MO}_2^+(1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}), \text{M}^{2+}(1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1})|\text{Pt}(+)$, 下列关系式中正确的是()。
A、 $E^\ominus = E^\ominus(\text{MO}_2^+) - E^\ominus(\text{A}^{3+})$; B、 $E^\ominus = E^\ominus(\text{A}^{3+}) - E^\ominus(\text{MO}_2^+)$;
C、 $E^\ominus = E^\ominus(\text{A}^+/\text{A}^{3+}) - E^\ominus(\text{M}^{2+}/\text{MO}_2^+)$; D、 $E^\ominus = E^\ominus(\text{MO}_2^+/\text{M}^{2+}) - E^\ominus(\text{A}^{3+}/\text{A}^+)$

考生请注意：答案必须写在答题纸上，写在本考题纸上的无效！

8. 下列离子加入 Na_2CO_3 溶液后生成的产物不是氢氧化物的是()。
- A、 Fe^{3+} ； B、 Cu^{2+} ； C、 Cr^{3+} ； D、 Al^{3+}
9. 下列各物质中，分子构型与 ICl_2 相同的是()。
- A、 CO_2 ； B、 PCl_5 ； C、 B_2H_6 ； D、 NO_2
10. 下列各组物质的有关性质，其变化顺序正确的是()。
- A、氧化性（酸性介质）： $\text{As(V)} < \text{Sb(V)} < \text{Bi(V)}$ ；
B、热稳定性： $\text{BeCO}_3 > \text{MgCO}_3 > \text{CaCO}_3 > \text{BaCO}_3$ ；
C、电极电势： $E^\ominus(\text{K}^+/\text{K}) > E^\ominus(\text{Na}^+/\text{Na}) > E^\ominus(\text{Li}^+/\text{Li})$ ；
D、还原性： $\text{NH}_3 > \text{PH}_3 > \text{SbH}_3$
11. AgI 在下列溶剂中溶解度最大的是()。
- A、 H_2O ； B、 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ； C、乙醇； D、 CCl_4
12. 下列酸能与单质银反应且生成 H_2 的是()。
- A、 HCl ； B、 HNO_3 ； C、 HI ； D、 HClO_4
13. 在酸性介质中不能将 Mn^{2+} 氧化成 MnO_4^- 的是()。
- A、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ； B、 NaBiO_3 ； C、 PbO_2 ； D、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$
14. CO_3^{2-} 中的离域 π 键属于()。
- A、 π_3^3 ； B、 π_4^3 ； C、 π_4^5 ； D、 π_4^6
15. 在 SnCl_2 溶液中滴加少量 HgCl_2 ，最终出现沉淀的颜色是()。
- A、白色； B、黑色； C、棕色； D、黄色
16. 下列各配合物中存在金属-金属键的是()。
- A、 Al_2Cl_6 ； B、 Hg_2Cl_2 ； C、 Ga_2Cl_4 ； D、 Fe_2Cl_6
17. 已知 $K_{\text{sp}}(\text{SrSO}_4) = 3.2 \times 10^{-7}$ ， $K_{\text{sp}}(\text{PbSO}_4) = 1.6 \times 10^{-8}$ ， $K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{SO}_4) = 1.4 \times 10^{-5}$ ，在 1.0 L 含有 Sr^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Ag^+ 等离子的溶液中，其浓度均为 $0.0010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，加入 $0.010 \text{ mol Na}_2\text{SO}_4$ 固体，生成沉淀的是()。
- A、 SrSO_4 ， PbSO_4 ， Ag_2SO_4 ； B、 SrSO_4 ， PbSO_4 ；
C、 SrSO_4 ， Ag_2SO_4 ； D、 PbSO_4 ， Ag_2SO_4
18. 下列各电极反应的标准电极电势数值最小的是()。
- A、 $\text{Ag}(\text{CN})_2^- + \text{e}^- = \text{Ag} + 2\text{CN}^-$ ； B、 $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- + \text{e}^- = \text{AgCl}$ ；
C、 $\text{Ag}^+ + \text{Br}^- + \text{e}^- = \text{AgBr}$ ； D、 $\text{Ag}^+ + \text{I}^- + \text{e}^- = \text{AgI}$
19. 关于 $[\text{CoF}_6]^{3-}$ 和 $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ 的自旋状态描述正确的是()。
- A、低自旋，高自旋； B、低自旋，低自旋；
C、高自旋，低自旋； D、高自旋，高自旋
20. 下列沉淀中，能用 Na_2S 溶液溶解的是()。
- A、 NiS ； B、 HgS ； C、 ZnO ； D、 $\text{Co}(\text{OH})_2$

考生请注意：答案必须写在答题纸上，写在本考题纸上的无效！

二、填空题(每空 1 分，共 20 分)

21. 将固体 NH_4NO_3 溶于水中，溶液变冷，则该过程的 ΔG , ΔH , ΔS 的取值依次为 _____ 0, _____ 0, _____ 0。(填>、=、<)
22. 反应 $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$ 在恒温恒压下达达到平衡后，改变条件使 $n(\text{N}_2\text{O}_4):n(\text{NO}_2)$ 增大，平衡将向 _____ (填“左”或“右”) 移动。如果向体系中充入 Ar 气并保持温度和压强不变，平衡将向 _____ 移动。
23. $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 能溶于过量的 NaOH 溶液中，此时 Pb(II) 以 _____ 形式存在。当向此溶液中加入 NaClO，一定温度下反应可以获得 _____ 沉淀。
24. $\text{I}_2(\text{s})$ 和 $\text{HgI}_2(\text{s})$ 都能溶于 KI 溶液中，分别生成的产物是 _____ 和 _____。前者负离子的空间构型是 _____，中心原子的杂化类型是 _____；后者负离子的空间构型是 _____，中心原子的杂化类型是 _____。
25. $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 受热分解后的固体产物是 _____，其原因是 _____。继续强热此产物，最终可获得 _____。
26. CCl_4 难水解， SiCl_4 易水解。其原因是 _____。
27. Cu^{2+} 和酒石酸根形成的配合物，其溶液呈 _____ 色，在有机化学中称为 Fehling 试剂，可以用于醛基的鉴定，其现象是生成 _____ 沉淀。
28. Al 亲氧而不亲硫，其原因可能是 _____。

三、简要回答下列各题(共 30 分)

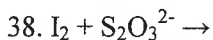
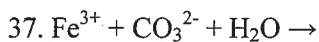
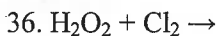
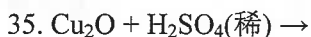
29. 已知电极电势 $E^\ominus(\text{I}_2/\text{I}^-) = 0.54\text{V}$, $E^\ominus(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) = 0.159\text{V}$, $E^\ominus(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) < E^\ominus(\text{I}_2/\text{I}^-)$, 请解释为何在溶液中 Cu^{2+} 为何能将 I^- 氧化为 I_2 ? (5 分)
30. 解释下列配位单元的稳定性次序。(6 分)
- (1) $\text{HgI}_4^{2-} > \text{HgBr}_4^{2-} > \text{HgCl}_4^{2-} > \text{HgF}_4^{2-}$
- (2) $\text{AlF}_6^{3-} > \text{AlCl}_6^{3-} > \text{AlBr}_6^{3-} > \text{AlI}_6^{3-}$
31. 解释下列实验现象：(4 分)
- (1) 稀释 CuCl_2 的浓溶液时，溶液的颜色由黄色经黄绿色变为蓝色；
- (2) 在 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ 溶液中加入硝酸会析出白色沉淀。
32. 反应 $2\text{NO}(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g}) = \text{N}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 的速率方程是 $v = k[\text{NO}]^2[\text{H}_2]$, 试讨论以下各种条件对反应速率的影响：(1) NO 的浓度增加 1 倍；(2) 有正催化剂参加；(3) 升高温度；(4) 反应容器的体积增大 1 倍；(5) 去除生成的水。(5 分)

考生请注意：答案必须写在答题纸上，写在本考题纸上的无效！

33. VO_4^{3-} 、 CrO_4^{2-} 、 MnO_4^- 离子的颜色依次为无色、黄色和紫色，请分析其颜色逐渐加深的原因。(5分)

34. (5分) 某元素 A 能直接与 VIIA 族中某元素 B 反应时生成 A 的最高氧化值的化合物 AB_x ，在此化合物中 B 的含量为 83.5%，而在相应的氧化物中，氧的质量占 53.3%。 AB_x 为无色透明液体，沸点为 57.6°C ，对空气的相对密度约为 5.9。试回答：
(1) 元素 A、B 的名称；
(2) 元素 A 属第几周期、第几族及最高价氧化物的化学式。

四、写出下列反应的化学方程式并配平（每小题 2 分，共 10 分）



五、分离与推断题(共 20 分)

40. 某浅绿色水合晶体(A)在空气中放置后表面上逐渐变为黄褐色。(A)可溶于水，在其水溶液中加入 BaCl_2 溶液生成不溶于稀酸的白色沉淀(B)。在(A)的水溶液中加入 NaOH 溶液时，生成白色沉淀(C)，但很快变为灰绿色，最后变为红棕色沉淀(D)。(D)经灼烧后变为砖红色粉末(E)，(E)经用 H_2 还原生成单质(F)，(F)在磁场中受到强烈吸引，在含有(D)的浓 KOH 悬浮液中加入数滴液溴，可得到紫红色溶液(G)。写出各字母所代表的物质。写出(C)→(D)、(D)与液溴反应的方程式。(10分)

41. 溶液中存在 Mn^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Al^{3+} 等离子，请设计方案分离它们。(10分)

考生请注意：答案必须写在答题纸上，写在本考题纸上的无效！

六、计算题(每小题 10 分，共 30 分)

42. 将 1.20 mol SO_2 和 2.00 mol O_2 的混合气体，在 527°C 和 101.325 kPa 的总压强下，缓慢通过 V_2O_5 催化剂，反应生成 SO_3 。在等温等压下达达到平衡后，测得混合物中生成的 SO_3 为 1.10 mol。试利用上述实验数据求该温度下反应：

$2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{SO}_3(\text{g})$ 的 K^\ominus ， $\Delta_r G_m^\ominus$ 及 SO_2 的转化率。

43. 已知 $E^\ominus(\text{Ag}^+/\text{Ag})=0.799\text{V}$ ， $E^\ominus(\text{AgCl}/\text{Ag})=0.222\text{V}$ ，计算 $K_{\text{sp}}^\ominus(\text{AgCl})$ 。

44. 已知反应 $\text{A}(\text{g}) + \text{B}(\text{g}) \rightarrow 2\text{C}(\text{g})$ 中，所有物质都为理想气体。在 298K，100kPa 下体系若分别按下列两种途径发生变化时， W 、 Q 、 $\Delta_r U_m^\ominus$ 、 $\Delta_r H_m^\ominus$ 、 $\Delta_r S_m^\ominus$ 、 $\Delta_r G_m^\ominus$ 各是多少？

(1) 体系不做功，但放出 41.8 kJ mol^{-1} 的热。

(2) 体系做了最大功，并放出 1.64 kJ mol^{-1} 的热。