

2011 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 (15 分, 每题 1.5 分)

1. 反应分子数和反应级数相等的反应, 一定是____。
[A] 基元反应; [B] 复杂反应; [C] 双分子反应; [D] 不能确定;
2. 下列 Lewis 碱强度顺序排列正确的一组是____。
[A] $\text{NH}_2\text{CH}_3 > \text{NH}_3 > \text{NH}_2\text{OH}$; [B] $\text{NH}_2\text{OH} > \text{NH}_3 > \text{NH}_2\text{CH}_3$;
[C] $\text{NH}_3 > \text{NH}_2\text{CH}_3 > \text{NH}_2\text{OH}$; [D] $\text{NH}_3 > \text{NH}_2\text{OH} > \text{NH}_2\text{CH}_3$;
3. 向有 AgCl 固体存在的饱和 AgCl 溶液中加入等体积的 $2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaNO_3 溶液时, AgCl 的溶解度____。
[A] 变大; [B] 变小; [C] 不变; [D] 不能确定;
4. 相同浓度下列水溶液, pH 值最高的是____。
[A] Na_2CO_3 ; [B] NH_4Cl ; [C] NaHCO_3 ; [D] NaH_2PO_4 ;
5. 下列电对中, E^θ 值最小的是____。
[A] AgI/Ag ; [B] AgCl/Ag ; [C] AgBr/Ag ; [D] Ag^+/Ag ;
6. Cu^{2+} 离子外层电子构型为____。
[A] $3d^9$; [B] $3p^63d^9$; [C] $3s^23p^63d^9$; [D] $3d^{10}4s^1$;
7. 下列各对含氧酸盐热稳定性的大小顺序正确的是____。
[A] $\text{CaCO}_3 > \text{K}_2\text{CO}_3$; [B] $\text{CaCO}_3 < \text{CdCO}_3$;
[C] $\text{BeCO}_3 > \text{MgCO}_3$; [D] $\text{Na}_2\text{SO}_3 > \text{NaHSO}_3$;
8. 在反应 $\text{BF}_3 + \text{NH}_3 \rightarrow \text{F}_3\text{BNH}_3$ 中, BF_3 为____酸。
[A] 阿累尼乌斯; [B] 布朗斯特;
[C] 能斯特; [D] 路易斯;
9. 下列有关电子构型的陈述中, 错误的是____。
[A] s 区元素最外层电子构型为 ns^{1-2}
[B] p 区元素最外层电子构型为 ns^2np^{1-6}
[C] d 区元素最高能级组的电子构型为 $(n-1)d^{1-10}ns^{1-2}$
[D] ds 区元素最高能级组的电子构型为 $(n-1)d^{10}ns^{1-2}$

10. 加热分解下列物质时, 该物质中各元素氧化数都发生了变化的是_____。

[A] AgNO_3 ; [B] NH_4NO_3 ; [C] $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$; [D] LiNO_3 ;

二 填空题 (30分, 每空1分)

1. 难溶的金属硫化物的 K_{sp} 越小, 溶解这种硫化物需要的酸浓度越____, 有的甚至____溶于氧化性酸中。 HgS 的 K_{sp} 极小, 在浓硝酸中也不溶解, 但可以溶于王水中, 这是因为王水既具有____, 又具有____, 还可以与金属离子形成_____。

2. 在 298K 时, 浓度为 $0.050 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的某一元弱酸溶液的 pH 值为 4.50, 则该酸的解离常数为____; 若将该酸溶液稀释后, 其 pH 值将____, 解离度将____, 解离常数将_____。

3. $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 和 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 的系统命名分别为____和____, 它们的形成体的轨道杂化类型分别为____和____, 其空间构型分别为____和_____。

4. 在 SOBr_2 , SOCl_2 , SOF_2 系列化合物中, S-O 键长由小到大的次序为_____。

5. 环境监测测定水中溶解氧的方法是: (1) 取适量水样并加入固定剂 MnSO_4 溶液, 再加入含 KOH 碱性 KI 溶液, 立即塞好塞子, 充分摇荡使反应完全; (2) 开塞后加入 H_2SO_4 酸化; (3) 用标准 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液滴定 (用淀粉液作指示剂)。有关的反应为(1) _____; (2) _____; (3) _____。

6. 元素 A, B, C, D 均为短周期元素, 原子半径 $\text{D} > \text{C} > \text{A} > \text{B}$, A 和 B 处于同一周期, A 和 C 处于同一主族, C 原子核外电子数等于 A 和 B 原子核外电子数之和, C 原子的价电子数是 D 原子价电子数的 2 倍, 则这些元素分别是: A 为____, B 为____, C 为____, D 为_____。

7. PCl_3 的水解产物是____和____; NCl_3 的水解产物是____和_____。

8. 甘氨酸 $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ 有一个弱酸基 $-\text{COOH}$ 和一个弱碱基 $-\text{NH}_2$, 其酸常数 K_a 和碱常数 K_b 近似相等, 则在酸性溶液中以_____形式存在, 在碱性介质中以_____形式存在, 在纯水中以_____形式存在。

三 简述题 (30分, 每题6分)

1. 为什么大多数过渡金属水合离子有颜色, 而 Zn^{2+} , Ag^+ , Sc^{3+} 的水合离子却为无色。

2. 请解释 CuCl_2 的浓溶液逐渐加水稀释时, 溶液的颜色由黄绿色经绿色而变为蓝色。

3. 请预测 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 与 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 离子的相对稳定性, 并简述理由。

4. 如何分离 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cr^{3+} 及 Ni^{2+} 离子?

5. 有四种试剂: Na_2SO_4 , Na_2SO_3 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, Na_2S 其标签已脱落, 设计一简便方法鉴别它们。

四 完成并配平下列反应方程式 (25 分, 每题 2.5 分)

1. $\text{CuSO}_4 + \text{KI} \rightarrow$
2. $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \xrightarrow{\Delta}$
3. $\text{Al}^{3+} + \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$
4. $\text{Mg}_3\text{N}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$
5. $\text{Mn}^{2+} + \text{NaBiO}_3 + \text{H}^+ \rightarrow$
6. $\text{Cl}_2 + \text{NaOH} \rightarrow$
7. $\text{Hg}_2^{2+} + \text{OH}^- \rightarrow$
8. $\text{Ag}^+ + \text{H}_2\text{PO}_4^- \rightarrow$
9. $\text{BCl}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$
10. $\text{NH}_3 + \text{Na} \rightarrow$

五 推断题 (26 分, 第 1 小题 15 分, 第 2 小题 11 分)

1. 今有白色固体 A, 与水作用生成白色沉淀 B, B 溶于浓盐酸可得到无色溶液 C, 若将固体 A 溶于稀 HCl 溶液后, 加入 AgNO_3 溶液, 有白色沉淀 D 析出, D 溶于氨水得溶液 E, 酸化溶液 E 又析出白色沉淀 D。将 H_2S 通入溶液 C, 有暗棕色沉淀 F 析出, F 溶于 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2$ 得溶液 G, 酸化溶液 G 有气体产生和析出黄色沉淀 H。若取少量溶液 C 加入 HgCl_2 溶液中, 有白色沉淀 I 析出, 继续加入溶液 C, 沉淀 I 逐渐变灰, 最后变为黑色沉淀 J。试推断 A→J 各为何种物质?

2. 现有五瓶溶液分别为 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 、 Na_2CO_3 、 KCl 、 Na_2SO_4 和 FeCl_3 , 要求不用任何其它试剂和试纸将它们区别开来。

六 计算题 (24 分, 每小题各 12 分)

1. 在浓度均为 $0.20 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$ 缓冲溶液中, 加入等体积的 $0.02 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ 溶液, 问混合液中是否有 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 沉淀生成? (已知 $K_f^\theta(\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}) = 4.8 \times 10^{12}$, $K_b^\theta(\text{NH}_3) = 1.76 \times 10^{-5}$, $K_{sp}^\theta(\text{Cu}(\text{OH})_2) = 2.2 \times 10^{-20}$)

2. 已知 $E^\theta(\text{Br}_2/\text{Br}^-) = 1.07 \text{ V}$, $E^\theta(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.77 \text{ V}$, 在 25°C 利用下列反应组成原电池: $2\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + \text{Br}_2(\text{l}) = 2\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + 2\text{Br}^-(\text{aq})$, (已知 $F = 96485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$)

(1) 计算该原电池的 E^θ ;

(2) 计算反应的 $\Delta_r G_m^\theta$ (298K);

(3) 计算当 $c(\text{Br}^-) = 0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $c(\text{Fe}^{3+}) = \frac{c(\text{Fe}^{2+})}{10}$ 时, 原电池的 E 。