

# 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**

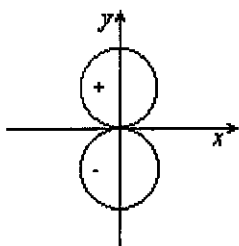
满分 **150** 分

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)

1. 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、 $-80.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。
2. 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、 $0 < c(AB) < 2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。
3. 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  $620^\circ\text{C}$  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%。
4. 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  $(1/n)^{1/2}$ 。
5. 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、 $c(C_2O_4^{2-}) > 4.2c(CO_3^{2-})$ 。
6. 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:  

$$\begin{array}{ccccccc} & 1.90\text{V} & & 0.77\text{V} & & -0.44\text{V} & \\ & \text{FeO}_4^{2-} & & \text{Fe}^{3+} & & \text{Fe}^{2+} & & \text{Fe} \end{array}$$
 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。
7. 配离子  $[M(NH_3)_6]^{3+}$  和  $[R(NH_3)_6]^{2+}$  的稳定常数分别为  $1.0 \times 10^8$  和  $1.0 \times 10^{12}$ , 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。
8. 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、 $ns^2 np^5$ 。
9. 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、 $\text{H}_2\text{O}$ ; B、液氨; C、 $\text{HCOOH}$ ; D、纯  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 。
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  $1\text{mol Mn}^{2+}$  所消耗的  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  的物质的量是  
 A、 $0.5\text{mol}$ ; B、 $1.0\text{mol}$ ; C、 $2.0\text{mol}$ ; D、 $2.5\text{mol}$ 。
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  $\text{Co}^{3+}$  在这两种配离子中分裂能 ( $\Delta_o$ ) 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  $\text{PbO}_2$  具有强氧化性的叙述中, 正确的是  
 A、 $\text{Pb}^{4+}$  的半径比  $\text{Pb}^{2+}$  大; B、 $\text{Pb}(\text{II})$  存在惰性电子对;  
 C、 $\text{Pb}^{2+}$  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、 $\text{Ni}^{2+}$ ; B、 $\text{V}^{2+}$ ; C、 $\text{Ti}^{3+}$ ; D、 $\text{Mn}^{2+}$
18. 用价层电子对互斥理论推测  $\text{SF}_6$  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、 $\text{S}_2^{2-}$ ; C、 $\text{SnS}_3^{2-}$ ; D、 $\text{BrO}_3^-$ 。

## 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  $267.0\text{g}$  铝时所放出的热量为 (2) \_\_\_\_\_  $\text{kJ}$  (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  $\text{SO}_2$  转化率 (3); 升高温度,  $\text{SO}_2$  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  $\text{O}^{2-}$  的离子半径为 140pm, 下列化合物的核间距为:  $\text{MgO}$ (205pm)、 $\text{MgCl}_2$ (246pm)、 $\text{KCl}$ (314pm)、 $\text{KI}$ (349pm)。推算下列离子半径:  $\text{Cl}^-$  为 (19) pm,  $\text{I}^-$  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  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  发生水解, 所以  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  水溶液显碱性。
31. 波函数  $\psi$  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  $\text{MB}_2$  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.  $\text{NH}_2^-$  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.  $\text{NaCl}$  晶体中配位数比是 6: 6, 因此每个晶胞中含有 6 个  $\text{Na}^+$  和 6 个  $\text{Cl}^-$ 。
45. 常温下  $\text{H}_2$  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  $\pi^4$  键。
47.  $\text{CoCl}_3$  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℃ 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  $6.4 \times 10^{-7}$ ,  $1.4 \times 10^{-3}$ ,  $1.76 \times 10^{-5}$ 。(1) 配制 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<sub>2</sub> 溶液与 40.0mL  $0.0250 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 混合。试计算生成的 BaSO<sub>4</sub> 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<sub>2</sub>S 溶液中, 铅片插入  $1.0 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的 Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 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  $\text{Co}^{3+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ 、 $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}$  四种离子中: A、氧化性最强的离子, B、还原性最强的离子, C、Co(III)最稳定的离子, D、Co(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) PtCl<sub>4</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>; (b) PtCl<sub>4</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>; (c) PtCl<sub>4</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>。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<sub>3</sub> 溶液反应可得 4mol AgCl 沉淀;

 (b) 的水溶液能导电, 每摩尔(b)与 AgNO<sub>3</sub> 溶液反应可得 2mol AgCl 沉淀;

 (c) 的水溶液基本不导电, 与 AgNO<sub>3</sub> 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。