

# 华中科技大学

## 二〇〇四年招收硕士研究生入学考试试题

考试科目: 无机化学

适用专业: 无机化学, 生物化工

(除画图题外, 所有答案都必须写在答题纸上, 写在试题上及草稿纸上无效, 考完后试题随答题纸交回)

### 一、选择题 (在下列各题中选择出符合题意的答案, 将其代号填入括号内)(每题 2 分, 共 36 分)

1. 根据酸碱质子理论,  $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{NO}_3^+ + \text{HSO}_4^-$  正反应中的酸是 ( )。  
(A)  $\text{HSO}_4^-$                       (B)  $\text{HNO}_3$                       (C)  $\text{H}_2\text{SO}_4$                       (D)  $\text{H}_2\text{NO}_3^+$
2. 下列原子中, 第一电离能最大的是 ( )。  
(A) B                              (B) C                              (C) Al                              (D) Si
3. 现有 *ds* 区某元素的硫酸盐 A 和另一元素氯化物 B 水溶液, 各加入适量 KI 溶液, 则 A 生成某元素的碘化物沉淀和  $\text{I}_2$ 。B 则生成碘化物沉淀, 这碘化物沉淀进一步与 KI 溶液作用, 生成配合物溶解, 则硫酸盐和氯化物分别是 ( )。  
(A)  $\text{ZnSO}_4, \text{Hg}_2\text{Cl}_2$                       (B)  $\text{CuSO}_4, \text{HgCl}_2$   
(C)  $\text{CdSO}_4, \text{HgCl}_2$                       (D)  $\text{Ag}_2\text{SO}_4, \text{Hg}_2\text{Cl}_2$
4. 有一由  $\text{HAc} - \text{Ac}^-$  组成的缓冲溶液, 若溶液中  $[\text{HAc}] > [\text{Ac}^-]$ , 则该缓冲溶液抵抗外来酸碱的能力为 ( )。  
(A) 抗酸能力 > 抗碱能力                      (B) 抗碱能力 > 抗酸能力  
(C) 抗酸抗碱能力相同                      (D) 无法判断
5. 下列物质中在空气中不能自燃的是 ( )。  
(A) 红磷                              (B) 白磷                              (C)  $\text{P}_2\text{H}_4$                               (D)  $\text{B}_2\text{H}_6$
6. 向原电池  $\text{Zn} | \text{Zn}^{2+}(1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}) || \text{Cu}^{2+}(1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}) | \text{Cu}$  的正极中通入  $\text{H}_2\text{S}$  气体, 则电池的电动势将 ( )。  
(A) 增大                              (B) 减小                              (C) 不变                              (D) 无法判断

7. 下面原子在基态时反磁性的是 ( )。
- (A) F (B) Ne (C) B (D) Si
8. 径向概率分布图中, 概率峰的个数等于 ( )。
- (A)  $n - l$  (B)  $l - m$  (C)  $n - l + 1$  (D)  $l - m + 1$
9. 根据外层电子的排布, 下列化合物中有颜色的是 ( )。
- (A)  $\text{ScCl}_3$  (B)  $\text{NO}_2$  (C)  $\text{N}_2\text{O}_4$  (D)  $\text{CuCl}$
10. 配制  $\text{pH} = 9.2$  的缓冲溶液时, 应选用的缓冲对是 ( )。
- (A)  $\text{HAc-NaAc}$  ( $K_a = 1.8 \times 10^{-5}$ )  
 (B)  $\text{NaH}_2\text{PO}_4\text{-Na}_2\text{HPO}_4$  ( $K_{a2} = 6.3 \times 10^{-8}$ )  
 (C)  $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$  ( $K_b = 1.8 \times 10^{-5}$ )  
 (D)  $\text{NaHCO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$  ( $K_{a2} = 5.6 \times 10^{-11}$ )
11. 水分子中氧原子的杂化轨道是 ( )。
- (A)  $sp$  (B)  $sp^2$  (C)  $sp^3$  (D)  $dsp^2$
12. 下列分子中偶极距为零的是 ( )。
- (A)  $\text{SO}_2$  (B)  $\text{CS}_2$  (C)  $\text{PBr}_3$  (D)  $\text{NH}_3$
13. 恒温下, 在某一容器内装有  $0.10 \text{ mol CO}_2$ 、 $0.20 \text{ mol O}_2$  和  $0.20 \text{ mol N}_2$ , 如果气体的总压力为  $200 \text{ kPa}$ , 则氮的分压为 ( )。
- (A)  $40 \text{ kPa}$  (B)  $80 \text{ kPa}$  (C)  $120 \text{ kPa}$  (D)  $200 \text{ kPa}$
14. 下列物质中, 存在分子内氢键的是 ( )。
- (A)  $\text{NH}_3$  (B)  $\text{C}_2\text{H}_4$  (C)  $\text{HI}$  (D)  $\text{HNO}_3$
15.  $\text{NH}_4\text{NO}_2$  中 N 的氧化数是 ( )。
- (A)  $+1, -1$  (B)  $+1, +5$  (C)  $-3, +5$  (D)  $-3, +3$
16. 在  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$  溶液中, 加入  $\text{Na}_2\text{S}$  溶液, 其主要产物是 ( )。
- (A)  $\text{Cr} + \text{S}$  (B)  $\text{Cr}_2\text{S}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4$   
 (C)  $\text{Cr}(\text{OH})_3 + \text{H}_2\text{S}$  (D)  $\text{CrO}_2^- + \text{S}^{2-}$
17. 已知:
- $$\text{H}_2(\text{g}) + \text{S}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S}(\text{g}) \quad K_1$$
- $$\text{S}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{SO}_2(\text{g}) \quad K_2$$
- 则反应  $\text{H}_2(\text{g}) + \text{SO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{O}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{S}(\text{g})$  的平衡常数是 ( )。
- (A)  $K_1 + K_2$  (B)  $K_1 - K_2$   
 (C)  $K_1 \times K_2$  (D)  $K_1 / K_2$
18. 下列配离子属于反磁性的是 ( )。
- (A)  $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{4-}$  (B)  $[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$  (C)  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  (D)  $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$

二、填空题(根据题意, 在下列各题的横线处, 填上正确的文字、符号或数值) (本题共 43 分)

- 基态氢原子的核外电子排布是\_\_\_\_\_, 将处于基态电子激发至 2s 或 2p 轨道, 所需的能量\_\_\_\_\_。(4 分)
- 在液态时, 每个 HF 分子可形成\_\_\_\_\_个氢键, 每个 H<sub>2</sub>O 分子可形成\_\_\_\_\_个氢键。(4 分)
- 下列离子在水溶液中各呈现的颜色是: (4 分)
  - Ti<sup>3+</sup> \_\_\_\_\_;                      (2) Cr<sup>3+</sup> \_\_\_\_\_;
  - MnO<sub>4</sub><sup>2-</sup> \_\_\_\_\_;                      (4) Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> \_\_\_\_\_。
- 根据硬-软酸碱概念, 下列反应(反应都是在 25°C 的气相或烃类溶液中进行的)中平衡常数大于 1 的是\_\_\_\_\_。(2 分)
  - R<sub>3</sub>PBBBr<sub>3</sub> + R<sub>3</sub>NBF<sub>3</sub> = R<sub>3</sub>PBF<sub>3</sub> + R<sub>3</sub>NBBBr<sub>3</sub>
  - CH<sub>3</sub>HgI + HCl = CH<sub>3</sub>HgCl + HI
  - AgCl<sub>2</sub><sup>-</sup>(aq) + 2CN<sup>-</sup>(aq) = Ag(CN)<sub>2</sub><sup>-</sup>(aq) + 2Cl<sup>-</sup>(aq)
- 已知:  $K_{sp}(\text{AgSCN}) = 1.1 \times 10^{-12}$ ,       $K_{sp}(\text{AgI}) = 1.5 \times 10^{-16}$ ,  
 $K_{sp}(\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 1.0 \times 10^{-11}$ ,       $\varphi^\ominus(\text{Ag}^+ / \text{Ag}) = 0.80 \text{ V}$   
试判断下列各电极的  $\varphi^\ominus$  值高低顺序是\_\_\_\_\_。(2 分)
  - $\varphi^\ominus(\text{AgSCN}/\text{Ag})$       (2)  $\varphi^\ominus(\text{AgI}/\text{Ag})$       (3)  $\varphi^\ominus(\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4/\text{Ag})$
- 亚磷酸(H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub>)是\_\_\_\_\_元酸, 次磷酸(H<sub>3</sub>PO<sub>2</sub>)是\_\_\_\_\_元酸, 这两种酸及其盐的水溶液都具有较强的\_\_\_\_\_性。次磷酸不稳定, 在无氧化剂存在时, 它在碱性溶液中很容易歧化生成\_\_\_\_\_和\_\_\_\_\_。(5 分)
- 原子晶体, 其晶格结点上的微粒之间的力是\_\_\_\_\_, 这类晶体一般熔沸点\_\_\_\_\_, 例如\_\_\_\_\_和\_\_\_\_\_两种晶体就是原子晶体。(4 分)

8. 利用分子轨道能级图确定  $O_2^-$ 、 $O_2^+$ 、BN、 $NO^-$  的未成对电子数目分别为\_\_\_\_\_、\_\_\_\_\_、\_\_\_\_\_、\_\_\_\_\_。(4分)
9. 砷化镓是一种有用的半导体。将 Se 掺入(在 As 的位置上)属于\_\_\_\_\_型半导体。(2分)
10. 配合物  $[Mn(NCS)_6]^{4-}$  的磁矩为 6.00 B.M., 其电子组态为\_\_\_\_\_。(2分)
11.  $Cu^+$  在水溶液中\_\_\_\_\_, 容易发生歧化反应, 其反应方程式是: \_\_\_\_\_, 所以一价铜在水溶液中只能以\_\_\_\_\_物和\_\_\_\_\_物的形式存在。(4分)
12.  $Na^+$  和  $Ag^+$  的离子半径相近, 水合离子的酸性较强的是\_\_\_\_\_。(2分)
13. HF 腐蚀  $SiO_2$  玻璃的反应方程式为\_\_\_\_\_。(2分)
14.  $BF_3$ (硬酸)在工业上通常以乙醚  $(C_2H_5)_2O$ (硬碱)溶液的形式使用,  $BF_3(g)$  溶于  $(C_2H_5)_2O(l)$  后形成的配合物的结构式为\_\_\_\_\_。(2分)

### 三、根据题目要求, 简答下列各题 (本题共 45 分)

1. CO 是一种很不活泼的化合物, 为什么它能跟过渡金属原子能形成很强的配位键? 为什么在羰基配合物中 CO 配位体总是以 C 作为配位原子? (6分)
2. 钴的反磁性配合物如  $[Co(NH_3)_6]^{3+}$  和  $[Co(NO_2)_6]^{3-}$ , 呈橙黄色, 而顺磁性配合物如  $[CoF_6]^{3-}$  等呈蓝色。试述原因。(8分)
3. 用杂化轨道理论说明  $NO_2$ ,  $CO_2$ ,  $NO_3^-$  的成键及分子构型。(9分)
4. 写出下列反应配平的方程式或离子式: (12分)
- (1) 将磷酸钙、石英砂和炭粉混合, 并在电弧炉中熔烧;
  - (2) 在空气中加热熔融的二氧化锰和固体氢氧化钾混合物;
  - (3) 六氰合钴(II)酸钾溶于水有气体放出;
  - (4) 氯化锌浓溶液与氧化亚铁作用。

5. 请填空回答：(10 分)

	BeCl <sub>2</sub>	ClF <sub>3</sub>	SF <sub>6</sub>
中心原子杂化轨道 (注明等性或不等性)			
中心原子价层电子对 <b>排布</b>		<b>三角双锥</b>	
分子空间构型			
分子有无极性			无

四、计算题 (本题共 26 分)

1. 用计算说明酸性条件下( $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ), Ag 能把 FeCl<sub>3</sub> 水溶液中的 Fe<sup>3+</sup> 还原成 Fe<sup>2+</sup> 的原因。写出相应方程式, 计算相应平衡常数。(14 分)

$$\varphi^\ominus(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0.80 \text{ V} \quad \varphi^\ominus(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.771 \text{ V} \quad K_{\text{SP}}(\text{AgCl}) = 1.77 \times 10^{-10}$$

2. 将 1.0 mL 的 1.0 mol · dm<sup>-3</sup> 的 Cd(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 溶液加入到 1.0 L 的 5.0 mol · dm<sup>-3</sup> 氨水中, 通过计算说明是生成 Cd(OH)<sub>2</sub> 还是 [Cd(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup>。(12 分)

$$K_{\text{SP}}(\text{Cd}(\text{OH})_2) = 5.3 \times 10^{-15} \quad K_{\text{稳}}([\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}) = 2.78 \times 10^7$$