

青 岛 科 技 大 学

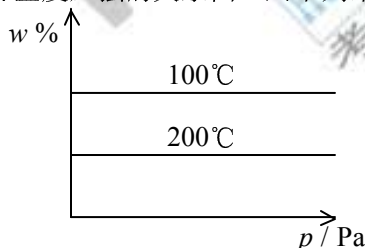
二 00 八 年 硕 士 研 究 生 入 学 考 试 试 题

考 试 科 目：无 机 化 学

- 注意事项：1. 本试卷共 五 道大题（共计 50 个小题），满分 150 分；
 2. 本卷属试题卷，答题另有答题卷，答案一律写在答题卷上，写在该试题卷上或草纸上均无效。要注意试卷清洁，不要在试卷上涂划；
 3. 必须用蓝、黑钢笔或签字笔答题，其它均无效。

一、选择题（每题 2 分，共 40 分）

- 下列原子轨道中各有一个自旋方向相反的不成对电子，则沿 x 轴方向可形成 σ 键的是..... ()
 (A) $2s - 4d_{z^2}$ (B) $2p_x - 2p_x$ (C) $2p_y - 2p_y$ (D) $3d_{xy} - 3d_{xy}$
- 下列分子或离子中磁性最强的是..... ()
 (A) O_2 (B) O_2^- (C) O_2^+ (D) O_2^{2-}
- 下列分子中偶极矩大于 0 的分子是..... ()
 (A) SF_4 (B) PF_5 (C) SnF_4 (D) BF_3
- 下列各组表示核外电子运动状态的量子数中合理的是..... ()
 (A) $n = 3, l = 3, m = 2, m_s = -\frac{1}{2}$
 (B) $n = 2, l = 0, m = 1, m_s = \frac{1}{2}$
 (C) $n = 1, l = 0, m = 0, m_s = \frac{1}{2}$
 (D) $n = 0, l = 0, m = 0, m_s = -\frac{1}{2}$
- $1.0 \text{ dm}^3 0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ H}_2\text{CO}_3$ 溶液用等体积水稀释后，溶液中 CO_3^{2-} 浓度为 ($\text{H}_2\text{CO}_3 : K_{a1} = 4.3 \times 10^{-7}, K_{a2} = 5.6 \times 10^{-11}$)..... ()
 (A) $2.8 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ (B) $5.6 \times 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
 (C) $4.3 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ (D) $7.6 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
- 下面是反应 $aA(g) + bB(g) \rightleftharpoons gG(g) + dD(g)$ 达到化学平衡状态时，生成物 G 的含量(w)与温度压强的关系图，则下列结论正确的是..... ()



- (A) 正反应的 $\Delta H < 0$, 且 $a + b > g + d$
 (B) 正反应的 $\Delta H < 0$, 且 $a + b = g + d$
 (C) 正反应的 $\Delta H > 0$, 且 $a + b > g + d$
 (D) 正反应的 $\Delta H > 0$, 且 $a + b = g + d$

第 1 页 (共 5 页)

7. 已知 $\text{Sn(白)} \longrightarrow \text{Sn(灰)}$ $\Delta_f H_m^\ominus = -2.09 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
 $\text{Sn(白)} + 2\text{Cl}_2(\text{g}) = \text{SnCl}_4(\text{l})$ $\Delta H_m^\ominus 1 \text{-----}(1)$
 $\text{Sn(灰)} + 2\text{Cl}_2(\text{g}) = \text{SnCl}_4(\text{l})$ $\Delta H_m^\ominus 2 \text{-----}(2)$
 $\text{Sn(白)} + 2\text{Cl}_2(\text{g}) = \text{SnCl}_4(\text{s})$ $\Delta H_m^\ominus 3 \text{-----}(3)$

则三个反应在相同温度下 ΔH_m^\ominus 的关系是..... ()

- (A) $\Delta H_m^\ominus 1 > \Delta H_m^\ominus 2 > \Delta H_m^\ominus 3$
 (B) $\Delta H_m^\ominus 1 > \Delta H_m^\ominus 3 > \Delta H_m^\ominus 2$
 (C) $\Delta H_m^\ominus 3 > \Delta H_m^\ominus 2 > \Delta H_m^\ominus 1$
 (D) $\Delta H_m^\ominus 2 > \Delta H_m^\ominus 1 > \Delta H_m^\ominus 3$

8. 极化能力最强的离子应具有的特性是..... ()

- (A) 离子电荷高、离子半径大 (B) 离子电荷高、离子半径小
 (C) 离子电荷低、离子半径小 (D) 离子电荷低、离子半径大

9. 下列化合物中既存在离子键和共价键, 又存在配位键的是..... ()

- (A) NH_4F (B) NaOH (C) H_2S (D) BaCl_2

10. AgCl 在纯水中的溶解度比在 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ NaCl 溶液中的溶解度大: ()
 (AgCl : $K_{\text{sp}} = 1.77 \times 10^{-10}$)

- (A) 约 75 倍 (B) 约 7.5×10^2 倍
 (C) 约 7.5×10^3 倍 (D) 不是以上数据

11. 下列分子中, 中心原子以 $sp^3 d^2$ 杂化的是..... ()

- (A) IF_5 (B) PCl_5 (C) SF_4 (D) XeF_2

12. 试判断下列说法, 正确的是..... ()

- (A) 阴离子总是比阳离子大
 (B) 所有高熔点物质都是离子型的
 (C) 离子型固体的饱和水溶液都是导电性极其良好的
 (D) 离子键和共价键相比, 作用范围更大

13. 在 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \Gamma + \text{H}^+ \longrightarrow \text{Cr}^{3+} + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 反应式中, 配平后各物种的化学计量数从左至右依次为..... ()

- (A) 1, 3, 14, 2, $1\frac{1}{2}$, 7 (B) 2, 6, 28, 4, 3, 14

(C) 1, 6, 14, 2, 3, 7

(D) 2, 3, 28, 4, $1\frac{1}{2}$, 14

14. 下列各组中正确表示了两对物质还原性强弱的是…………… ()

(A) $\text{Cu}^+ < \text{CuCl}$; $\text{Pb}^{2+} < \text{Sn}^{2+}$

(B) $\text{Cu}^+ > \text{CuCl}$; $\text{Pb}^{2+} < \text{Sn}^{2+}$

(C) $\text{Cu}^+ < \text{CuCl}$; $\text{Pb}^{2+} > \text{Sn}^{2+}$

(D) $\text{Cu}^+ > \text{CuCl}$; $\text{Pb}^{2+} > \text{Sn}^{2+}$

15. 下列氧化物与浓 H_2SO_4 共热, 没有 O_2 生成的是…………… ()

(A) CrO_3

(B) MnO_2

(C) PbO_2

(D) V_2O_5

第 2 页 (共 5 页)

16. 下列几种物质中最稳定的是…………… ()

(A) $\text{Co}(\text{NO}_3)_3$

(B) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3$

(C) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$

(D) $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$

17. 已知某黄色固体是一种简单化合物, 它不溶于热水而溶于热的稀盐酸, 生成一种橙红色溶液。当这一溶液冷却时, 有一种白色晶态沉淀物析出。加热溶液时, 白色沉淀物又溶解, 这个化合物是…………… ()

(A) 氢氧化铁 (B) 氢氧化钴 (C) 铬酸铅 (D) 硫酸铬

18. 将 K_2MnO_4 溶液调节到酸性时, 可以观察到的现象是…………… ()

(A) 紫红色褪去

(B) 溶液变成紫红色且有棕色沉淀生成

(C) 有棕色沉淀生成

(D) 绿色加深

19. 下列新制备出的氢氧化物沉淀在空气中放置, 颜色不发生变化的是: ()

(A) $\text{Ni}(\text{OH})_2$

(B) $\text{Mn}(\text{OH})_2$

(C) $\text{Co}(\text{OH})_2$

(D) $\text{Fe}(\text{OH})_2$

20. 有关 H_3PO_4 、 H_3PO_3 及 H_3PO_2 的论述错误的是…………… ()

(A) 它们可以分别用 $(\text{HO})_3\text{PO}$ 、 $(\text{HO})_2\text{PHO}$ 、 HOPH_2O 代表

(B) 它们的相对酸性 $\text{H}_3\text{PO}_4 > \text{H}_3\text{PO}_3 > \text{H}_3\text{PO}_2$

(C) 它们分别是三元酸、二元酸及一元酸

(D) 每个磷原子是四配位

二、填空题 (每空一分, 共 35 分)

1. 周期表中 d 区元素的价电子构型特征是_____。

2. 按从大到小的顺序排列以下各组物质:

(A) 按离子极化大小排列 MnCl_2 , ZnCl_2 , NaCl , CaCl_2 _____ ;

(B) 按键的极性大小排列 NaCl , HCl , Cl_2 , HI _____。

3. 一定温度下, 反应 $\text{PCl}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$ 达到平衡后, 维持温度和体积不变, 向容器中加入一定量的惰性气体, 反应将_____ 移动。

4. 25°C , 101.3 kPa 下, Zn 和 CuSO_4 溶液的置换反应在可逆电池中进行, 放热 $6.00\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,

做出电功 $200 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，则此过程的 $\Delta_r S_m^\ominus$ 为 _____，而 $\Delta_r G_m^\ominus$ 为 _____。

5. 在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ HAc 溶液中加入 NaAc 固体后，HAc 浓度 _____，电离度 _____，pH 值 _____，电离常数 _____。
6. OF_2 分子的中心原子是采用 _____ 杂化轨道成键的。该分子的空间构型为 _____。
7. 在离子晶体中，离子的电荷越高，晶格能 _____；离子的半径越大，晶格能 _____。
8. COCl_2 ($\angle \text{ClCCl} = 120^\circ$, $\angle \text{OCCl} = 120^\circ$) 中心原子的杂化轨道的类型是 _____，该分子中 σ 键有 _____ 个， PCl_3 ($\angle \text{ClPCl} = 101^\circ$) 中心原子的杂化轨道是 _____，该分子中 σ 键有 _____ 个。

第 3 页 (共 5 页)

9. 在硝酸亚汞溶液中加入过量碘化钾溶液，所发生反应的化学方程式和现象是：_____。
10. 在 NiSO_4 和 CoSO_4 溶液中各加入过量 KCN 溶液，将分别生成 _____ 和 _____；将后者溶液放置或微热渐渐转化而成 _____。
11. 已知电池： $\text{Ag} | \text{AgBr} | \text{Br}^- (1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}) || \text{Ag}^+ (1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}) | \text{Ag}$
 则(1) 电池正极反应为 _____；
 (2) 电池负极反应为 _____；
 (3) 电池反应为 _____。
12. 四异硫氰根合钴(II)酸钾和二氯化亚硝酸根·三氨·二水合钴(III)两者的结构简式分别为 _____ 和 _____。
13. W、Cu、Zn、Ga、Ge、Sn 等金属中，熔点最低的金属是 _____。熔点最高的是 _____。
14. Na_2HPO_4 的水溶液呈 _____ 性，加入 AgNO_3 溶液生成 _____ 沉淀，溶液的 pH 值变 _____。
15. 分散性稀有元素，除了镓 (Ga)、铟 (In) 以外，还有 _____、_____ 和 _____。

三、写出并配平下列化学反应的离子方程式或化学方程式 (每小题 2 分，共 20 分)

1. SO_2 通入含 CuSO_4 和 NaCl 的混合溶液中

2. 金属锌与氨水的反应
3. 用 Na_2CO_3 溶液吸收 Br_2
4. HgS 必须用王水才能溶解
5. As_2S_3 溶解于 KOH 溶液
6. 酸性溶液中, 在 Ag^+ 催化下, 用过硫酸盐氧化 Cr^{3+} 离子
7. 用盐酸酸化多硫化铵溶液
8. 水溶液中二氟化氙与溴酸根离子的反应
9. 钼酸铵溶液用盐酸酸化并加入锌后, 溶液变为棕色
10. 锰酸盐在弱碱性条件下, 发生歧化反应



四、简答题（每题 5 分，共 25 分）

1. 在一定量的铜粉中加入适量的 Fe^{3+} 酸性溶液，有什么现象产生？待作用完毕后再加入适量的铁粉，又会产生什么现象？当作用完毕后，再加入稀碱，又将产生什么现象？在空气中放置一段时间后，现象有无变化？写出各现象及有关反应方程式。
2. 已知 $\text{Ni}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 和 $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ 的磁矩分别为 3.2 B.M. 和零。试推断这两种配离子的中心原子的电子排布、成配键的轨道和空间构型诸方面的差异。
3. 下列两个反应在 298 K 和标准态时均为非自发反应，其中在高温下仍为非自发反应的是哪一个？为什么？
 - (1) $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) + \frac{3}{2} \text{C}(\text{石墨}) = 2\text{Fe}(\text{s}) + \frac{3}{2} \text{CO}_2(\text{g})$
 - (2) $6\text{C}(\text{石墨}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{s})$
4. MnO_4^- 离子的紫色是由于什么原因产生的？ $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ 离子呈淡蓝绿色又是由于什么原因引起的？
5. SiCl_4 沸点较高 (57.6°C)， SiH_3Cl 沸点较低 (-30.4°C)，为什么？

五、计算题（每题 10 分，共 30 分）

1. 将铜片插入盛有 $0.50 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ CuSO_4 溶液的烧杯中，将银片插入盛有 $0.50 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ AgNO_3 溶液的烧杯中，组成原电池。

已知： $\varphi^\ominus(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0.337 \text{ V}$ ， $\varphi^\ominus(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0.799 \text{ V}$

$K_{\text{sp}}(\text{CuS}) = 6.30 \times 10^{-36}$

H_2S : $K_1 = 1.32 \times 10^{-7}$ ， $K_2 = 7.10 \times 10^{-15}$

 - (1) 写出原电池符号，电池反应式；
 - (2) 求该原电池的电动势；
 - (3) 若不断通 H_2S 于 CuSO_4 溶液，使之饱和，求此时原电池的电动势。
2. 已知：(a) 某配合物的组成(质量分数)是：Cr 20.0%； NH_3 39.2%；Cl 40.8%。它的化学式量是 260.6 (原子量：Cr 52.0；Cl 35.5；N 14.0；H 1.00)；
 - (b) $25.0 \text{ cm}^3 0.052 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 该溶液和 $32.5 \text{ cm}^3 0.121 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ AgNO_3 恰好完全沉淀；
 - (c) 往盛有该溶液的试管中加 NaOH，并加热，在试管口的湿 pH 试纸不变蓝。

根据上述情况，

 - (1) 判断该配合物的结构式；
 - (2) 写出此配合物的名称；
 - (3) 指出配离子杂化轨道类型；
 - (4) 推算自旋磁矩。
3. 计算在 $1.0 \text{ dm}^3 0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ KCN 溶液中可溶解 AgI 多少摩尔？

已知 $K_{\text{sp}}(\text{AgI}) = 1.5 \times 10^{-16}$ ， $K_{\text{稳}}[\text{Ag}(\text{CN})_2^-] = 1.0 \times 10^{21}$ 。



