

## 青 岛 科 技 大 学

### 二 00 九 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 5 道大题（共计 40 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稿纸上均无效。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）

- 下列配离子中，磁矩最大的是( )  
A.  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  ; B.  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  ; C.  $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3+}$  ; D.  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2+}$  ;
- A, B, C, D 四种元素。其中 A 属第五周期 II A 族，与 D 可形成原子个数比为 1:1 的化合物。B 为第四周期 d 区元素，最高氧化数为 7。C 和 B 是同周期的元素，具有相同的最高氧化数。D 的电负性仅小于氟。给出 A、B、C、D 四种元素按电负性由大到小的顺序排列之。  
A.  $C > D > A > B$ ; B.  $B > A > D > C$ ; C.  $A > B > C > D$ ; D.  $D > C > B > A$ ;
- 试判断并指出下列各组晶体熔点由高至低的次序哪个是正确的：( )  
A.  $\text{CsCl} > \text{Au} > \text{HCl} > \text{CO}_2$ ; B.  $\text{W} > \text{MgCl}_2 > \text{SiC} > \text{HF}$ ;  
C.  $\text{Si} > \text{NaCl} > \text{NH}_3 > \text{N}_2$ ; D.  $\text{BeO} > \text{NaCl} > \text{SiO}_2 > \text{H}_2\text{O}$ ;
- $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$  中 Cu(I) 为  $d^{10}$  结构，则配离子的空间构型和中心离子的杂化方式的下列叙述正确的是( )  
A. 平面正方形  $\text{dsp}^2$  杂化; B. 变形四面体  $\text{sp}^3\text{d}$  杂化;  
C. 正四面体  $\text{sp}^3$  杂化; D. 平面正方形  $\text{sp}^3\text{d}^2$  杂化。
- AgI 在下列相同浓度的溶液中，溶解度最大的是( )。  
A. KCN; B.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ; C. KSCN; D.  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。
- 海波的化学式为：( )  
A.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ; B.  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ; C.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ; D.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ;
- $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 、 $\text{CaHPO}_4$ 、 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  在水中溶解度大小的顺序为( )  
A.  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 > \text{CaHPO}_4 > \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ; B.  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 > \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 > \text{CaHPO}_4$ ; C.  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 > \text{CaHPO}_4 > \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ ; D. 无法确定;
- 下列各组离子的混合溶液中，加入  $\text{Na}_2\text{S}$  溶液时没有黑色沉淀生成的是( )  
A.  $\text{Cd}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ ; B.  $\text{Sb}^{3+}, \text{Bi}^{3+}$ ; C.  $\text{Ag}^+, \text{Cu}^{2+}$ ; D.  $\text{Pb}^{2+}, \text{Hg}^{2+}$ ;

- 9、下列各组离子在酸性溶液中不能共存的是( )
- A.  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{MnO}_4^-$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ; B.  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$ ;  
C.  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ; D.  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ;
- 10、下列离子在水溶液中不发生歧化反应的是( )
- A.  $\text{Mn}^{3+}$ ; B.  $\text{Fe}^{2+}$ ; C.  $\text{MnO}_4^{2-}$ ; D.  $\text{Cu}^+$ ;
- 11、酸性强弱关系正确的是( )
- A.  $\text{H}_2\text{SeO}_4 > \text{H}_2\text{SO}_4$  B.  $\text{H}_2\text{SO}_4 < \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$  C.  $\text{H}_4\text{SiO}_4 > \text{H}_3\text{PO}_4$  D.  $\text{HClO} > \text{HClO}_3$
- 12、氧化性强弱关系正确是( )
- A.  $\text{HClO}_4 < \text{HBrO}_4 < \text{H}_5\text{IO}_6$ ; B.  $\text{H}_2\text{SO}_4 < \text{H}_2\text{SeO}_4 > \text{H}_6\text{TeO}_6$ ;  
C.  $\text{HClO}_4 < \text{H}_2\text{SO}_4 < \text{H}_3\text{PO}_4$ ; D.  $\text{HNO}_3 < \text{H}_3\text{PO}_4 < \text{H}_3\text{AsO}_4$ ;
- 13、下列物质中, 熔点最低的是( )
- A.  $\text{ZnCl}_2$ ; B.  $\text{FeCl}_2$ ; C.  $\text{CaCl}_2$ ; D.  $\text{HgCl}_2$ ;
- 14、( ) ( )  $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Bi}^{3+}$  离子均属何种电子构型:
- A. 18; B.  $18 + 2$ ; C. 8; D. 9-17 不规则;
- 15、( )  $\text{BiCl}_3$  水解产物为:
- A.  $\text{BiOCl}$ ; B.  $\text{Bi}(\text{OH})_3$ ; C.  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ; D.  $\text{Bi}(\text{OH})\text{Cl}_2$ ;
- 16、( ) 欲使  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  溶解, 可加入:
- A.  $\text{NaCl}$ ; B.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ; C.  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; D.  $\text{NaOH}$ ;
17. 下列各组离子中每种离子分别与过量  $\text{NaOH}$  溶液反应时, 都不生成沉淀的是( )
- A.  $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Sb}^{3+}$ 、 $\text{Bi}^{3+}$ ; B.  $\text{Be}^{2+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Sb}^{3+}$ ;  
C.  $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Be}^{2+}$ ; D.  $\text{Sn}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ ;
18. 仅用一种试剂, 即可将  $\text{Ag}^+$ 、 $\text{Hg}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$  五种离子区分开, 这种试剂可选用( )
- A.  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; B.  $\text{Na}_2\text{S}$ ; C.  $\text{H}_2\text{S}$ ; D.  $\text{NaOH}$ ;
19.  $\text{S}_8$  分子为皇冠状, 每个 S 原子采用( ) 杂化。
- A.  $\text{sp}$ ; B.  $\text{sp}^2$ ; C.  $\text{sp}^3$ ; D.  $\text{sp}^3\text{d}^2$ ;
20. 离子晶体  $\text{TlCl}$  为( ) 型离子晶体:
- A. 面心立方  $\text{NaCl}$ ; B. 简单立方  $\text{CsCl}$ ; C. 面心立方  $\text{ZnS}$ ; D. 金红石型;

## 二、填空题 (每空 1 分, 共 30 分)

1. 配合物  $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{NH}_3)_2]$  命名为: \_\_\_\_\_, 中心原子配位数为 \_\_\_\_\_;  $[\text{FeCl}_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{en})]$  命名为: \_\_\_\_\_, 中心原子配位数为 \_\_\_\_\_。
2. 向含有的  $\text{Ag}^+$  溶液中先加入少量  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , 实验现象为 \_\_\_\_\_; 再加入适量的  $\text{Cl}^-$ , 实验现象为 \_\_\_\_\_; 最后加入足量的  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ , 实验现象为 \_\_\_\_\_, 反应方程式为 \_\_\_\_\_。
3.  $\text{AlCl}_3$  双聚分子的结构式为: \_\_\_\_\_; 其中含有两个 \_\_\_\_\_ 键。

4. 在酸性条件下可以  $\text{Mn}^{2+}$  把氧化成为  $\text{MnO}_4^-$  的强氧化剂有\_\_\_\_\_、\_\_\_\_\_、\_\_\_\_\_。
5. 电子在分子轨道中的排布也遵从原子轨道中电子排布的同样三个原则：\_\_\_\_\_、\_\_\_\_\_、\_\_\_\_\_。
6. 自然界中密度最大的金属元素是\_\_\_\_\_、硬度最大的金属元素是\_\_\_\_\_、熔点最高的金属元素是\_\_\_\_\_。(要求填写元素符号)
7.  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  为\_\_\_\_\_磁性,  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  为\_\_\_\_\_磁性。
8.  $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$  比  $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}$  稳定性\_\_\_\_\_, (高或低)  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  比  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  稳定性\_\_\_\_\_ (高或低)。
9. 在元素周期表中, 同一主族自上而下, 元素第一电离能的变化趋势是逐渐\_\_\_\_\_, 因而其金属性依次\_\_\_\_\_; 在同一周期中自左向右, 元素的第一电离能的变化趋势是逐渐\_\_\_\_\_, 元素的金属性逐渐\_\_\_\_\_。
10.  $\text{HF}$  的沸点比  $\text{HI}$  高, 主要是由于\_\_\_\_\_。
11. 写出  $\text{O}_2^-$  的分子轨道表示式\_\_\_\_\_, 键级为\_\_\_\_\_。

### 三、推断题 (每小题 10 分, 共 20 分)

1. 有白色固体 A 与水作用生成沉淀 B, B 溶于浓  $\text{HCl}$  可得 A 的无色溶液 C。若将固体 A 溶于稀  $\text{HNO}_3$  后, 加入  $\text{AgNO}_3$  溶液, 有白色沉淀 D。D 可溶于氨水生成 E。若向溶液 C 通入  $\text{H}_2\text{S}$ , 有棕色沉淀 F 析出。若取少量溶液 C 加入到  $\text{HgCl}_2$  溶液中, 会有白色沉淀 G 析出; 若取少量  $\text{HgCl}_2$  溶液加入到 C 溶液中, 则开始出现的白色沉淀会因生成 H 而变黑, 问 A、B、F、G、H 各为何物? 写出并配平上面提到的和 C 溶液有关的反应方程式。
2. 化合物 A 为黑色固体, 不溶于碱溶液, 加热溶于浓盐酸产生淡粉色溶液 B, 同时放出黄绿色气体 C。在 B 溶液中加入  $\text{NaOH}$  溶液可得白色沉淀 D, D 在空气中慢慢被氧化成棕色 E。将 E 和固体  $\text{KOH}$  一起熔融并通入气体 C, 得绿色物质 F。将 F 溶于水并通入气体 C, 得紫色溶液 G。试指出个字母所代表的物质, 并写出和配平气体 C 相关方程式。

### 四、简答题 (每小题 6 分, 共 30 分)

1. 解释金刚石比石墨硬度大。
2. 根据价层电子对互斥理论, 判断  $\text{CO}_2$ 、 $\text{NO}_2$ 、 $\text{SO}_3$  分子的空间构型, 推断中心原子可能采取的杂化轨道类型。画出其价键 (包含大  $\pi$  键) 结构示意图, 说明其中形成的大  $\pi$  键。
3. 如何鉴定  $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{NO}_3^-$  与  $\text{PO}_4^{3-}$ ? 写出反应式。
4. 为什么可形成  $\text{Al}(\text{OH})_6^{3-}$  和  $\text{AlF}_6^{3-}$  离子, 而不能形成  $\text{B}(\text{OH})_6^{3-}$  和  $\text{BF}_6^{3-}$  离子?
5. 通过实验鉴别  $\text{MnO}_2$ 、 $\text{PbO}_2$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  三种棕黑色的粉末, 写出有关化学反应式。

### 五、计算题 (每小题 15 分, 共 30 分)

1. 溶液中  $\text{Fe}^{3+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$  的浓度均为  $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 欲通过生成氢氧化物使二者分离, 问溶液的 pH 值应控制在什么范围? ( $K_{sp}^\theta [\text{Fe}(\text{OH})_3] = 2.79 \times 10^{-39}$ ,  $K_{sp}^\theta [\text{Mg}(\text{OH})_2] = 5.61 \times 10^{-12}$ )

2. 450℃时 HgO 的分解反应为： $2\text{HgO}(\text{s}) \rightleftharpoons 2\text{Hg}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$ ，若将 0.05mol HgO 固体放在 1L 密闭容器中加热到 450℃，平衡时测得总压力为 108.0KPa,求该反应在 450℃时的平衡常数  $K^\theta$ ， $\Delta_r G_m^\theta$  及 HgO 的转化率。