

聊城大学 2011 年硕士研究生入学考试初试试题

考试科目	[620] 无机化学	A 卷
适用专业	无机化学 分析化学 有机化学 物理化学 高分子化学与物理	

注意事项：1、本试题共六道大题（共 32 个小题），满分 150 分。

2、本卷为试题，答题另用答题纸。答案一律写在答题纸上，写在该试题纸上或草稿纸上无效。

3、答题必须用蓝、黑钢笔或碳素笔书写，其它均无效。

4、特殊要求携带的用具请注明，没有特殊要求填“无” 可携带计算器。

一、简答题（10 小题，每小题 6 分，共 60 分）

1. 写出 La 系元素的元素符号，中文名称，简要说明镧系收缩产生的后果。

2. H₂O₂ 具有典型的氧化还原性，是实验室、化工生产常用的绿色氧化剂和还原剂。请解释把 H₂O₂ 加到 I₂O₅ 和淀粉的酸性溶液中，会看到溶液颜色在无色和深蓝色之间作周期振荡。

已知 $\varphi_{H_2O_2/H_2}^\theta = 1.190V, \varphi_{H_2O_2/H_2O}^\theta = 1.800V, \varphi_{I_2/I_2O_5}^\theta = 0.686V$

3. 利用化学热力学原理和化学动力学原理解释为什么在 Mn²⁺ 的 H₂SO₄ 水溶液中加入 S₂O₈²⁻ 溶液长时间看不到紫红色的 MnO₄⁻ 生成？

已知 $\varphi_{MnO_4/Mn^{2+}}^\theta = 1.51V, \varphi_{S_2O_8^{2-}/S_2O_4^{2-}}^\theta = 2.07V$

4. 为什么 NCl₅ 和 BiCl₅ 不存在，而 PCl₅ 和 SbCl₅ 能稳定存在？

5. 如何配制和保存 SnCl₂ 水溶液？为什么？

6. 有关硝酸分子回答如下问题：

(1) 画出它的结构式，指出分子内有几种键型？各有几个？

(2) 为何久置的硝酸会变黄？

(3) 欲将一定质量的银溶于最少量的硝酸而使溶液的浓度稀的硝酸？

7. 有的教科书认为 Cu(OH)₂ 难溶解于 NH₃ · H₂O 中，有的教科书认为 Cu(OH)₂ 可溶解在 NH₃ · H₂O 中，你的观点如何？若使其溶解可采取怎样的措施？

$K_{sp,Cu(OH)_2}^\theta = 2.2 \times 10^{-20}, K_{h,NH_3}^\theta = 1.75 \times 10^5, K_{[Cu(NH_3)_4]^+}^\theta = 7.2 \times 10^{12}$

8. NH₃ 与过渡金属离子形成的配合物其稳定性往往低于 PH₃ 与过渡金属离子形成的配合物的稳定性，如何解释？

9. 如果在 NiSO₄ 的水溶液中加入过量的 CN⁻ 溶液，试问：

(1) NiSO₄ 的水溶液颜色是否发生变化？

(2) 用丁二酮肟试剂能否检验出 Ni²⁺ 离子？

(3) 磁性是否会有显著变化？扼要的说明理由。

10. 已知配离子 [MnF₆]⁴⁻ 和 [Mn(CN)₆]⁴⁻ 的磁矩分别为 6.1B.M. 和 1.8B.M.，试推断：

(1) 中心离子外层电子排布和杂化轨道类型 (2) 自旋态和空间类型 (3) 配合物类型

二、完成下列化学(或离子)方程式(每小题1分,共10分)

1. Mn^{2+} 的 H_2SO_4 溶液加入上黄色的 $NaBiO_3$ 固体中的反应
2. 白磷与热浓氯氧化钾溶液的反应
3. Co^{2+} 的弱酸性溶液中加入 KNO_2 固体中的反应
4. $Ni(OH)_3$ 溶解于过量的浓 HCl 中的反应
5. CO 气体通入 $PdCl_2$ 的水溶液中的反应
6. 金(Au)溶解于王水中的反应
7. 海波溶解 $AgBr$ 固体的反应
8. 三氯化锑的水解反应
9. 奈斯特勒试剂鉴别 NH_4^+ 的反应
10. 甘汞与氨水的反应

三、制备、分离、鉴别(3小题,共20分)

1. 鉴别(8分)

$PbCl_2$ 、 Hg_2Cl_2 、 $CuCl$ 及 $AgCl$ 均为难溶于水的白色粉末,试加入同一种试剂区别之,写出实验现象。

2. 制备(6分)

设计以银币(约含40%Cu)为原料制备 $AgNO_3$ 和胆矾的简单步骤,并写出有关的化学反应方程式。

3. 分离(6分)

设计分离 Bi^{3+} 、 Zn^{2+} 、 Cr^{3+} 三种离子。

四、推断题(2小题,共19分)

化合物A为白色针状晶体,剧毒,具有升华现象,微溶于水,A的水溶液可起下列反应:

(一) 加 OH^- 于 A 的水溶液中,产生黄色沉淀 B, B 难溶于碱,但可溶于稀 HNO_3 ;

(二) 通 H_2S 于 A 的水溶液中,产生黑色沉淀 C, C 难溶于硝酸,可溶于王水得黄色固体 D、气体 E 和溶液 F。气体 E 无色,在空气中变成红棕色;

(三) 加 $AgNO_3$ 于 A 的溶液中产生白色沉淀 G, G 难溶于稀硝酸而溶于稀氨水,得溶液 H;

(四) 在 A 的水溶液中滴加 $SnCl_2$,开始产生白色沉淀 I,继续滴加,最后得到黑色沉淀 J.

1.(10个字母,每个1分,共10分)试确定 A-J 各为何种物质(用化学式或离子式表示)

2.(3个反应,每个反应3分,共9分)写出:

(1) 黑色固体 C 溶于王水中的离子反应方程式;

(2) A 的水溶液中滴加 $SnCl_2$ 过程中的离子反应方程式;

(3) 白色沉淀 G 溶于稀氨水中的离子反应方程式。

五、实验题 (5 小题, 共 21 分)

这是实验室来制备配合物 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ 的实验步骤:

在锥形瓶中将 1.0g 氯化铵溶于 6mL 浓氨水中, 待完全溶解后手持锥形瓶不断振摇, 使溶液均匀。分次加入 2.0g 氯化钴粉末, 边加边摇动, 加完后继续摇动使溶液成棕色稀浆; 再往其中滴加 30% H_2O_2 溶液 2-3 mL, 边加边摇动, 加完后再继续摇动。当溶液中停止起泡时, 慢慢加入 6mL 浓盐酸, 边加边摇动, 并有酒精灯微热, 不能加热至沸温度不要超过 85°C) 边摇边加热 10-15min, 然后在室温下冷却混合物并摇动, 待完全冷却后过滤出沉淀。用 5mL 冷水分数次洗涤沉淀, 接着用 5mL 冷的 6 mol·dm⁻³ 基酸洗涤, 产物在 105°C 左右烘干并称量。

在实验室制备 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ 时请问答下列问题:

1. (3 分) 实验的主要目的
2. (4 分) 实验的主要原理 (用离子反应的方程式表示)
3. (4 分) 为什么把氯化钴粉末溶解在氯化铵和浓氨水中的缓冲溶液中?
4. (4 分) 该紫红色的 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ 是顺磁性物质还是反磁性物质? 用何实验可以来证实?
5. (6 分) 在产品组成的测定中如何测定氮、氯、以及氯的含量?

六、计算题 (2 小题, 每小题 10 分, 共 20 分)

1. 混合溶液中含有 Cd^{2+} 与 Zn^{2+} , 它们的浓度均为 $0.10 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, 通入 H_2S 气体若使二者彼此分离, 溶液的 pH 应控制在何范围?

$$\text{已知: } K_{\varphi,\text{ZnS}}^{\theta} = 2.0 \times 10^{-22} \quad K_{\varphi,\text{CdS}}^{\theta} = 8.0 \times 10^{-27}$$

$$K_{\text{Zn},\text{H}_2\text{S}}^{\theta} = 1.3 \times 10^{-7} \quad K_{\text{Cd},\text{H}_2\text{S}}^{\theta} = 7.1 \times 10^{-4}$$

2. 一个铜电极没在一种含有 $1.00 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 氨和 $1.00 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 配离子的溶液中若用标准氢电极作正极, 经实测得它和铜电极之间的电势差为 0.0300V, 试计算 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 配离子的稳定常数。已知: $K_{\text{Hg}}^{\theta} = 0.3371$