



试题名称： 无机化学 答案必须做在答题纸上

一、选择题（共 30 分，每题 2 分，每题只有一个正确的答案）

- 下列盐在水中的溶解度最小的是
(A) LiI (B) NaI (C) KI (D) CsI
- 在 NaOH(aq) 中，白磷发生歧化反应，氧化剂占该物质的物质的量的分数为
(A) 25% (B) 50% (C) 75% (D) 80%
- 下列多酸阴离子结构中，部分含有平面三角形结构单元的是
(A) $B_4O_7^{2-}$ (B) $(PO_3)_n^{n-}$ (C) $Si_2O_7^{6-}$ (D) $S_2O_7^{2-}$
- 下列氢化物中，最易水解的是
(A) B_2H_6 (B) CH_4 (C) NH_3 (D) N_2H_4
- 向下列溶液加入 $AgNO_3(aq)$ ，析出黑色沉淀的是
(A) H_3PO_4 (B) NaH_2PO_4 (C) H_3PO_2 (D) $Na_2H_2P_2O_7$
- 向盛有 Br^- 、 I^- 混合液及 $CCl_4(l)$ 的试管中逐滴加入氯水，在 CCl_4 层中可观察到的现象为
(A) 先出现紫色，随后变黄色
(B) 先出现黄色，随后出现紫色
(C) 先出现紫色，随后出现黄色，再变成无色
(D) 先出现紫色，随后变无色，最后出现黄色
- 根据 EAN 规则，下列物种中稳定性最差的是
(A) $Fe(CO)_2(NO)_2$ (B) $Ni(CO)_2(NO)$
(C) $Mn(CO)(NO)_3$ (D) $Co(CO)_3(NO)$
- 下列各配离子中，具有顺磁性的是
(A) $[Ni(CN)_4]^{2-}$ (B) $[NiCl_4]^{2-}$ (C) $[PtCl_4]^{2-}$ (D) $[PtCl_6]^{2-}$
- 下列各氧化态的含氧酸中，酸性最强的是
(A) Ti(IV) (B) V(V) (C) Cr(VI) (D) Mn(VII)
- 下列配合物中， CO_3^{2-} 最有可能作为双齿配体的是
(A) $[Co(NH_3)_4CO_3]^+$ (B) $[Co(NH_3)_5CO_3]^+$
(C) $[Pt(en)(NH_3)CO_3]$ (D) $[Pt(en)_2(NH_3)CO_3]^{2+}$
- 下列各氧化物中，金属的原子轨道中不存在单电子的是
(A) Cr_2O_3 (B) Pb_3O_4 (C) Fe_3O_4 (D) Mn_3O_4
- 根据原子的核外电子排布与原子序数的关系，第九周期最后一个元素的原子序数为
(A) 168 (B) 200 (C) 218 (D) 240
- 在 $Cr_2O_{12}^{2-}$ 中，铬元素与氧元素的合理的氧化数分别为
(A) +11, -2 (B) +6, -2, -1
(C) +5, -1 (D) +8, -2, -1

14. 下列各分子中, 属于平面三角形几何构型的是
 (A) $N(CH_3)_3$ (B) $N(SiH_3)_3$ (C) ClF_3 (D) $XeOF_2$
15. 下列各金属制容器中, 能用来贮存汞的容器为
 (A) 铁制 (B) 铅制 (C) 铜制 (D) 锌制

二、填空题 (共 20 分, 每空 1 分)

1. 按照晶体场理论, 在晶体场中 $(n-1)d$ 轨道的分裂能大小主要由配合物中配体的 ① 和 ②、中心体的 ③ 和 d 轨道的 ④ 来决定的。在 O_h 场中, 五个简并的 d 轨道分裂成 ⑤ 组, 分别用符号 ⑥ 来表示。对于 d^6 电子构型的配合物在 O_h 强场中, $CFSE = \text{⑦} Dq$, 在 O_h 弱场中, $CFSE = \text{⑧} Dq$ 。对于下列不同的晶体场, 五个简并的 d 轨道分裂的情况为: 在平面四方场中分裂成 ⑨ 组, 在三角双锥场中分裂成 ⑩ 组, 在四方锥场中分裂成 ⑪ 组, 在立方体场中分裂成 ⑫ 组。对于 Pd^{2+} 、 Pt^{2+} 的四配位配合物的几何构型一般为 ⑬。
2. 在低温下, 碱金属的液氨稀溶液呈蓝色, 这是由于液氨溶液中存在 ⑭。该溶液在物理性质上表现为 ⑮ (填顺或反) 磁性和 ⑯ (填导或不导) 电性。在化学性质上表现为 ⑰ 性。随着碱金属的液氨溶液浓度的增加, 在磁性上表现出 ⑱, 其原因是 ⑲。在 $50 \sim 60^\circ C$ 下, 金属锂与液态的甲基胺反应, 除生成气体外, 生成另一种物质的分子式为 ⑳。

三、正确书写下列各反应的离子方程式 (共 15 分, 每小题 3 分)

- 在酸性溶液中, 过量 $KIO_3(aq)$ 与 $Na_2SO_3(aq)$ 反应
- $Ni_2O_3(s)$ 溶于盐酸中
- 在 $SO_2(l)$ 中加入金属铁与 $SOCl_2$
- 氢氧化铅(II)溶于过量的 $NaOH(aq)$ 后的物种与 $NaOCl(aq)$ 反应
- 废定影液中通入硫化氢气体 ($K_{sp, H_2S, S_2O_3} = 2.5 \times 10^{-2}$)

四、正确画出下列各物种的结构式 (共 15 分, 每小题 3 分)

- $Co(ox)_3^{3-}$ (立体异构)
- $[B_2O_4(OH)_4]^{2-}$
- $(NSF)_3$
- $NaCl$ 晶胞
- $Al_2(CH_3)_6$

五、回答下列各问题 (共 20 分, 每小题 4 分)

1. 用 $Na_2CO_3(aq)$ 与 $CoSO_4(aq)$ 反应制备 $CoCO_3$ 产品, 经 XRD 分析产品中有 Co_3O_4 杂相存在, 试解释之。

$$\text{已知 } K_{sp, CoCO_3} = 1.4 \times 10^{-13}, \quad K_{sp, Co(OH)_2} = 1.6 \times 10^{-15}$$

- $K_2Cr_2O_7$ 饱和溶液中缓慢加入浓硫酸并加热到 $200^\circ C$ 时发现溶液呈蓝绿色, 经检查反应过程中溶液并无还原剂存在。试解释原因。
- 请列出 $SOBr_2$ 、 $SOCl_2$ 、 SOF_2 系列化合物中 $S-O$ 键长的大小顺序并解释之。
- $AlF_3(s)$ 不溶于 $HF(l)$ 中, 但当 NaF 加到 $HF(l)$ 中, AlF_3 就可以溶解, 然而再把 BF_3 加入 AlF_3 的 $NaF-HF(l)$ 的溶液中, AlF_3 又沉淀出来。试解释之。
- $Pd(PF_3)_2Cl_2$ 比 $Pd(NH_3)_2Cl_2$ 稳定得多, 而 BF_3NH_3 比 BF_3PF_3 稳定得多, 试解释之。

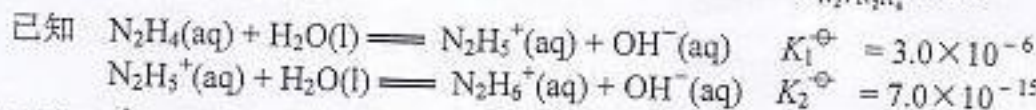
六、推断题 (共 20 分)

某金属氯化物的浓溶液 (A) 呈黄褐色, 加水稀释过程中溶液颜色逐渐变成绿色, 再变成蓝色溶液 (B), 向 (B) 中加入 NaOH(aq), 生成蓝色沉淀 (C)。在 (C) 中加入浓氨水, 生成深蓝色溶液 (D)。向 (D) 的浓溶液中通入 SO₂ 气体, 会析出白色沉淀 (E), (E) 中 Cu:S:N (原子个数比) = 1:1:1。结构分析显示 (E) 呈反磁性且 (E) 晶体中有呈三角锥型和正四面体几何构型的物种。(E) 与足量 10 mol·dm⁻³ 的硫酸混合微热, 生成沉淀 (F)、气体 (G) 和溶液 (H)。请回答下列问题:

1. 写出 (A) → (H) 的化学式 (分子式或离子式)
2. 写出 (D) 与 SO₂(g) 的微酸性溶液反应的离子方程式
3. 写出 (E) 与 H₂SO₄(aq) (10 mol·dm⁻³) 反应的离子方程式

七、计算 (共 30 分, 每小题 10 分)

1. (1) 当 pH = 0 时, $\varphi_{N_2/N_2H_4}^{\ominus} = -0.23V$, 试求 pH = 14 时, $\varphi_{N_2/N_2H_4}^{\ominus}$ 的值。



- (2) 已知 $\varphi_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^{\ominus} = 0.771V$, $\varphi_{Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}}^{\ominus} = 0.358V$,

$$K_{f,Fe(CN)_6^{4-}} = 1.0 \times 10^{35}, \text{ 试求 } K_{f,Fe(CN)_6^{3-}} \text{ 值。}$$

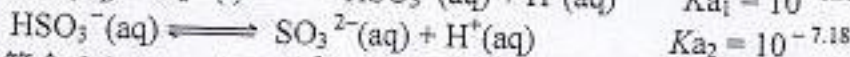
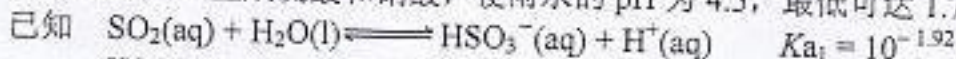
2. 已知

键型	N-N	N≡N	O=O	O-H	N-H	O-O
键能 (kJ·mol ⁻¹)	159	943.5	498	464	398	142

$$\Delta H_{\text{vap}, N_2H_4(l)}^{\ominus} = 45 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1},$$

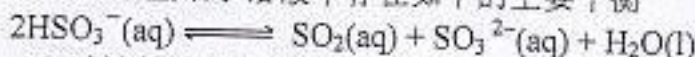
$$\Delta H_{\text{vap}, H_2O_2(l)}^{\ominus} = 51.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1},$$

- (1) 列出计算 $N_2H_4(l) + 2H_2O_2(l) \rightleftharpoons N_2(g) + 4H_2O(g)$ 反应热的热力学循环图。
 (2) 试求 $N_2H_4(l) + 2H_2O_2(l) \rightleftharpoons N_2(g) + 4H_2O(g)$ 的反应热。
3. 所谓“酸雨”(Acid rain) 是指大气中的 SO₂ 和 NO_x 被氧化成的 SO₃ 和 NO₂ 分别与水反应生成硫酸和硝酸, 使雨水的 pH 为 4.5, 最低可达 1.7。



- (1) 计算含 0.0100 mol·dm⁻³ 亚硫酸钠水溶液中的氢离子浓度

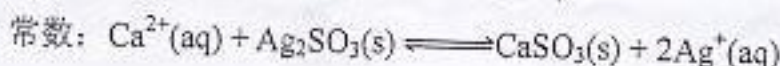
- (2) 在亚硫酸氢钠水溶液中存在如下的主要平衡



- (a) 试计算该反应的平衡常数。

- (b) 若只考虑此平衡, 计算 0.0100 mol·dm⁻³ 亚硫酸钠水溶液中的二氧化硫浓度。

- (3) 已知 $K_{\text{sp}, Ag_2SO_3} = 10^{-13.87}$, $K_{\text{sp}, CaSO_3} = 10^{-7.17}$, 试求下列反应的平衡



中国科学院 & 中国科学技术大学

2003 年硕士学位研究生入学考试试题参考答案

试题名称： 无机化学

一、选择题（共 30 分，每小题 2 分）

- | | | | | |
|----------|----------|----------|----------|----------|
| (1) (D) | (2) (A) | (3) (A) | (4) (A) | (5) (C) |
| (6) (D) | (7) (B) | (8) (B) | (9) (D) | (10) (A) |
| (11) (B) | (12) (C) | (13) (B) | (14) (B) | (15) (A) |

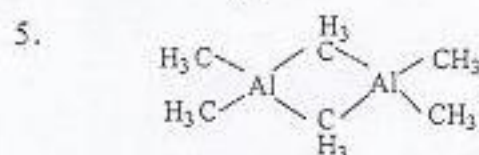
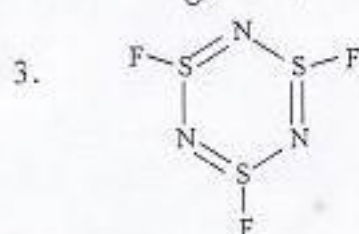
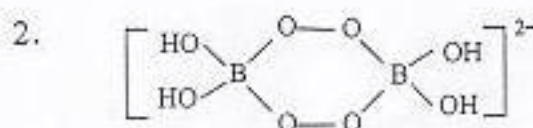
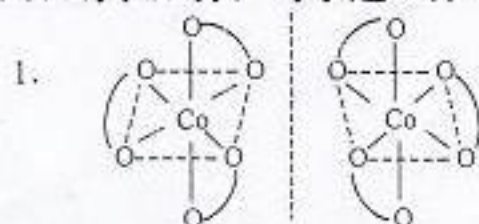
二、填空题（共 20 分，每小题 1 分）

- ①数目, ②空间几何构型, ③电荷, ④主量子数(n), ⑤两(二), ⑥ t_{2g}, e_g , ⑦-24, ⑧-4, ⑨四, ⑩三, ⑪四, ⑫两, ⑬平面四方
- ⑭溶剂合电子(或氨合电子), ⑮顺, ⑯导, ⑰还原, ⑱顺磁性降低, ⑲氨合电子对的形成, 减少了单电子数。⑳ LiCH_3NH (或 $\text{Li}[\text{CH}_3\text{NH}]$)

三、(共 15 分, 每小题 3 分, 主要产物写对给 2 分, 配平 1 分)

- $2\text{IO}_3^- + 5\text{SO}_3^{2-} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{I}_2 + 5\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{Ni}_2\text{O}_3 + 2\text{Cl}^- + 6\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{Ni}^{2+} + \text{Cl}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$
- $\text{Fe} + \text{SOCl}_2 \rightleftharpoons \text{FeCl}_2 + \text{SO} \xrightarrow{\quad\quad} \text{S} + \text{SO}_2$
- $\text{Pb}(\text{OH})_4^{2-} + \text{ClO}^- \rightleftharpoons \text{PbO}_2 + \text{Cl}^- + 2\text{OH}^- + \text{H}_2\text{O}$
或者 $\text{Pb}(\text{OH})_3^- + \text{ClO}^- \rightleftharpoons \text{PbO}_2 + \text{Cl}^- + \text{OH}^- + \text{H}_2\text{O}$
- $2\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-} + \text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{Ag}_2\text{S} + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 2\text{HS}_2\text{O}_3^-$

四、(共 15 分, 每小题 3 分)



五、(共 20 分, 每小题 4 分)

- 解答: $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{aq})$ 与 $\text{CoSO}_4(\text{aq})$ 反应除了生成 CoCO_3 外, 还能生成 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 沉淀, $\text{Co}(\text{OH})_2$ 不稳定, 易被氧化成 $\text{Co}(\text{OH})_3$, $4\text{Co}(\text{OH})_2 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{Co}(\text{OH})_3$, 当 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 与 $\text{Co}(\text{OH})_3$ 混合物热时, 就会有 Co_3O_4 生成。
- 解答: $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 饱和溶液与浓硫酸作用时, 生成 CrO_3 , CrO_3 热稳定性差, 加热到 200°C 就分解成 Cr_2O_3 并放出 O_2 , Cr_2O_3 溶于硫酸形成 Cr^{3+} 离子而使溶液呈蓝绿色。
- 解答: 在 SOBr_2 、 SOCl_2 和 SOF_2 系列化合物中, S—O 键长由小到大的顺序为 $\text{SOF}_2 < \text{SOCl}_2 < \text{SOBr}_2$ 。

对于 $\text{X} \text{---} \text{S} = \text{O}$ 而言, S—O 键除了 S—O 的 σ 配键外, 还有 S—O 的 d-p π 键, 所以 S—O 有双键性质。当卤素 (X) 的电负性大时, S 原子上的电子密度减小, 有利于 d-p π 键生成, 使 S—O 键的键长变短, 所以 S—O 键长会有上述顺序。

- 解答: 在 $\text{HF}(\text{l})$ 中自由 F^- 离子浓度低, AlF_3 难以形成 AlF_6^{3-} , 所以 AlF_3 难溶于 $\text{HF}(\text{l})$ 中, 当 NaF 加入 $\text{HF}(\text{l})$ 中, $[\text{F}^-]$ 大大增加, 发生 $\text{AlF}_3(\text{s}) + 3\text{F}^- = \text{AlF}_6^{3-}$ 而溶于溶液中。但加入 BF_3 后, 会发生 $\text{AlF}_6^{3-} + 3\text{BF}_3 = 3\text{BF}_4^- + \text{AlF}_3$, 即 BF_3 (Lewis 酸) 把 AlF_6^{3-} (酸碱加合物) 中的 F^- (Lewis 碱) 夺走, 使 AlF_3 又沉淀出来。
- 解答: 由于 PF_3 中的 P 原子有 3d 空轨道, 而 NH_3 中的 N 原子无 d 空轨道, Pd^{2+} 与 PF_3 除了形成 σ 配键外, 还可以形成 d-d 反馈 π 键, 而 Pd^{2+} 与 NH_3 只能形成 σ 配键, 所以 $\text{Pd}(\text{PF}_3)_2\text{Cl}_2$ 比 $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ 稳定得多。对于 BF_3 而言, B 原子上只有一个 σ 键空轨道, 而 NH_3 的 Lewis 碱性强于 PF_3 , 并且 H 原子的电负性远小于 F 原子的电负性, 使得 PF_3 不易给电子对, 所以 BF_3NH_3 比 BF_3PF_3 稳定得多。

六、推断题 (20 分, 每个化学式 2 分, 每个离子方程式 2 分)

- (A) $[\text{CuCl}_4]\text{Cl}_2$ 或 $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ (B) $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ 或 $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$
(C) $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (D) $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ (E) $\text{Cu}(\text{NH}_4)\text{SO}_3$
(F) Cu (G) SO_2 (H) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (和 CuSO_4)
- $2\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+} + 3\text{SO}_2 + 4\text{H}_2\text{O} = 2\text{CuNH}_4\text{SO}_3\downarrow + \text{SO}_4^{2-} + 6\text{NH}_4^+$
- $2\text{CuNH}_4\text{SO}_3 + 4\text{H}^+ = \text{Cu} + \text{Cu}^{2+} + 2\text{NH}_4^+ + 2\text{SO}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$

七、计算题 (共 30 分, 每题 10 分)

- (1) (5 分) 解: 由 $\text{N}_2(\text{g}) + 5\text{H}^+(\text{aq}) + 4\text{e}^- \longrightarrow \text{N}_2\text{H}_5^+(\text{aq})$ 可得

$$\varphi_{\text{N}_2/\text{N}_2\text{H}_5^+} = \varphi_{\text{N}_2/\text{N}_2\text{H}_5^+}^\ominus + \frac{0.0592}{4} \lg \frac{P_{\text{N}_2} \cdot [\text{H}^+]^5}{[\text{N}_2\text{H}_5^+]} \quad (1 \text{ 分})$$



$$\varphi_{\text{N}_2/\text{N}_2\text{H}_4} = \varphi_{\text{N}_2/\text{N}_2\text{H}_4}^\ominus + \frac{0.0592}{4} \lg \frac{P_{\text{N}_2}}{[\text{N}_2\text{H}_4][\text{OH}^-]^4} \quad (1 \text{ 分})$$

中国科学院 & 中国科学技术大学
2003 年硕士学位研究生入学考试试题参考答案

令 $\varphi_{N_2/N_2H_4} = \varphi_{N_2/N_2H_4}$, 则

$$\varphi_{N_2/N_2H_4}^{\ominus} + \frac{0.0592}{4} \lg \frac{p_{N_2} \cdot [H^+]^5}{[N_2H_4]} = \varphi_{N_2/N_2H_4}^{\ominus} + \frac{0.0592}{4} \lg \frac{p_{N_2}}{[N_2H_4][OH^-]^4}$$

$$\therefore \varphi_{N_2/N_2H_4}^{\ominus} = \varphi_{N_2/N_2H_4}^{\ominus} + \frac{0.0592}{4} \lg \frac{[H^+]^5 [OH^-]^4 \cdot [N_2H_4]}{[N_2H_4]} \quad (1 \text{分})$$

$$= \varphi_{N_2/N_2H_4}^{\ominus} + \frac{0.0592}{4} \lg \frac{K_w^5}{K_1^{\ominus}} \quad (1 \text{分})$$

$$= -0.23 + \frac{0.0592}{4} \lg \frac{(10^{-14})^5}{3.0 \times 10^{-6}}$$

$$= -0.25 + (-0.95) = -1.20V \quad (1 \text{分})$$

(2) (5分) 解: $\varphi_{Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}}^{\ominus} = \varphi_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^{\ominus} + \frac{0.0592}{1} \lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$ (1分)

$$\therefore \frac{0.0592}{1} \lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = \varphi_{Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}}^{\ominus} - \varphi_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^{\ominus}$$

$$\frac{K_{f,Fe(CN)_6^{3-}}}{K_{f,Fe(CN)_6^{4-}}} = \frac{[Fe(CN)_6^{3-}]}{[Fe^{3+}][CN^-]^6} \times \frac{[Fe^{2+}] \cdot [CN^-]^6}{[Fe(CN)_6^{4-}]} = \frac{[Fe(CN)_6^{3-}]}{[Fe(CN)_6^{4-}]} \times \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]} \quad (1 \text{分})$$

对于 $\varphi_{Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}}^{\ominus}$ 而言 $[Fe(CN)_6^{3-}] = [Fe(CN)_6^{4-}] = 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

$$\therefore \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]} = \frac{K_{f,Fe(CN)_6^{3-}}}{K_{f,Fe(CN)_6^{4-}}} \quad (1 \text{分})$$

$$\therefore \frac{0.0592}{1} \lg \frac{K_{f,Fe(CN)_6^{3-}}}{K_{f,Fe(CN)_6^{4-}}} = 0.358 - 0.771 = -0.413 \quad (1 \text{分})$$

解得 $K_{f,Fe(CN)_6^{3-}} = 9.47 \times 10^{41}$ (1分)

2. 解 (1)

