

2004 年攻读硕士学位研究生入学试题

考试科目：无机化学（本试卷总分 150 分，考试时间为 3 小时，可使用计算器。）

招生专业：无机化学

考生注意：

无论以下试题中是否有答题位置，均应将答案做在考场另发的答题纸上（写明题号）。

一、单项选择题（共 45 分）

1. 下列各对分子(或离子)中，中心原子采用相同杂化方式成键的是（ ）。

- (A) XeOF_4 和 XeO_4 (B) XeF_2 和 XeF_4
(C) XeOF_4 和 XeO_6^{4-} (D) XeF_6 和 XeOF_4

2. 下列各化合物的颜色，由吸收可见光发生 $d-d$ 跃迁所产生的是（ ）。

- (A) KMnO_4 (B) V_2O_5
(C) FeTiO_3 (D) $\text{K}_4[\text{Mn}(\text{CN})_6]$

3. 下列气体分子中，为逆磁性的分子是（ ）。

- (A) O_2 (B) N_2O (C) NO (D) NO_2

4. CaF_2 、 BaCl_2 、 CaCl_2 、 MgO 四种晶体熔点由高到低的顺序是（ ）。

- (A) $\text{MgO} > \text{CaF}_2 > \text{BaCl}_2 > \text{CaCl}_2$ (B) $\text{MgO} > \text{CaF}_2 > \text{CaCl}_2 > \text{BaCl}_2$
(C) $\text{CaF}_2 > \text{MgO} > \text{BaCl}_2 > \text{CaCl}_2$ (D) $\text{CaF}_2 > \text{MgO} > \text{CaCl}_2 > \text{BaCl}_2$

5. 下列各对物质中具有明显不同几何构型的是（ ）。

- (A) CH_4 和 NH_4^+ (B) OF_2 和 H_2S (C) H_3O^+ 和 PH_3
(D) XeF_4 和 BrF_4^- (E) CF_4 和 SF_4

6. 下列离子中 $d-p\pi$ 键最强的是（ ）。

- (A) SiO_4^{4-} (B) PO_4^{3-} (C) SO_4^{2-} (D) ClO_4^-

7. 下列盐中，水解度最大的是（ ）。

- (A) KClO (B) KClO_2 (C) KClO_3 (D) KClO_4

8. 已知:	E^θ	第一电离能
Li^+	-3.045 V	Li 5.4 eV
Na^+	-2.714 V	Na 5.1 eV
Rb^+	-2.925 V	Rb 4.2 eV

锂比铷的第一电离能高, 因此, 锂原子比铷原子难以形成离子。然而在水中, 锂原子比铷原子更易氧化, 因为 ()。

- (A) 铷是较强的还原剂 (B) 铷容易被氧化
(C) Li^+ 离子更容易被还原 (D) Li^+ 离子体积小, 水化作用强
(E) 锂的熔点比铷高

9. 下列化合物中, 在有机溶剂中溶解度最大的是 ()。

- (A) NaCl (B) MgCl_2 (C) AlCl_3 (D) CaCl_2

10. 下列电极反应中, 标准电极电势最小的是 ()。

- (A) $\text{Cu}^{2+} + e^- \rightleftharpoons \text{Cu}^+$ (B) $\text{Cu}^{2+} + \text{Cl}^- + e^- \rightleftharpoons \text{CuCl}$
(C) $\text{Cu}^{2+} + \text{Br}^- + e^- \rightleftharpoons \text{CuBr}$ (D) $\text{Cu}^{2+} + \text{I}^- + e^- \rightleftharpoons \text{CuI}$

11. 有些离子可以用特殊试剂进行鉴定。下列各鉴定方法中, 不对的是 ()。

- (A) Ni^{2+} 用丁二酮肟 (B) NH_4^+ 用奈斯勒试剂
(C) Cu^{2+} 用赤血盐 (D) PO_4^{3-} 用铵镁试剂

12. 下列离子溶于水中, 不形成水合离子的离子是哪一个? ()

- (A) H^+ (B) SO_4^{2-} (C) ClO_4^- (D) F^-

13. 一价汞不形成 Hg^+ 而形成 Hg_2^{2+} , 下面几种解释哪一种比较合理? ()

- (A) Hg(I) 的电子云伸展方向大, 两个单聚体的电子云重叠比较多, 故键能强;
(B) 在 Hg_2^{2+} 中每个 Hg 原子仍保持 32, 18, 2 电子封闭式的饱和结构;
(C) Hg_2^{2+} 的形成放出总的能量大, 比 Hg^+ 要稳定;
(D) Hg 的极化作用强, 且 Hg^+ 与 Hg_2^{2+} 之间附加极化作用大, 故易形成 Hg_2^{2+} ;
(E) Hg^+ 比 Hg_2^{2+} 活泼得多, 难以存在, 而 Hg_2^{2+} 能稳定存在。

14. 某过渡金属离子与强场配体形成的正八面体配离子磁矩为零, 而与弱场配体形成的八面体离子磁矩为 4.90 B.M., 则该金属离子可能是 ()。

- (A) Cr^{3+} (B) Mn^{2+} (C) Fe^{2+} (D) Co^{2+}

15. 下列反应的最终产物中没有硫化物沉淀的是 ()。

- (A) SnCl_4 与过量的 Na_2S 反应;
(B) Na_3AsO_3 酸性溶液与 H_2S 反应;
(C) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 与过量的 Na_2S 反应;
(D) SbCl_3 与过量的 Na_2S 反应后再与稀盐酸作用。

二、填空题 (共 35 分)

16. 氢氟酸的酸性_____, 但浓度大于 5 mol/L 时, 其酸性_____, 其原因是_____。

17. 防毒面罩中的活性炭能吸附 Cl_2 , 但却能让 O_2 通过的原因是_____。

18. 写出下列物质的化学式或化学组成:

漂白粉_____, 海波_____,
辉锑矿_____, 水玻璃_____,
铅丹_____, 辰砂_____,
钛铁矿_____。

19. 在砷、锑、铋的硫化物中, 只能溶于酸而不能溶于 Na_2S 的是_____。

20. 下列金属卤化物中: KCl 、 CaCl_2 、 ScCl_3 、 TiCl_4 , 熔点最高的是_____。

21. 写出三种 $\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-}$ 的等电子体: _____。

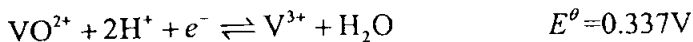
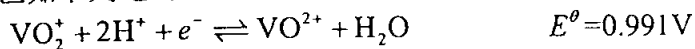
22. 比较 NH_3 、 NH_2OH 、 N_2H_4 、 HH_3 等的酸碱性大小, 它们的碱性由大到小依次是_____。

23. Hg_2Cl_2 可以用作利尿剂, 但若储存不当, 服用后会引起中毒, 其原因是_____。

24. ZnS 、 CdS 、 HgS 在水中的溶解度顺序是_____, 其原因是_____。

25. 在酸性的 $K_2Cr_2O_7$ 溶液中, 加入 Pb^{2+} 离子, 生成的是黄色 $PbCrO_4$ 沉淀, 其原因是_____。

26. 已知下列电对的标准电极电势 E^θ :



在酸性溶液中, 分别用 1.0 mol/L 的 Fe^{2+} , 1.0 mol/L 的 Sn^{2+} 和 Zn 还原 1.0 mol/L 的 VO_2^+ 时, 最终得到的产物分别是: _____、_____、_____。

27. 有三种组成为 $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ 的配合物, 它们各呈不同的颜色, 它们互为_____异构体。有两种组成为 $[CrCl_2(NH_3)_4]$ 的八面体构型的配离子, 它们互为_____异构体, 也呈不同的颜色。

三、问答题 (共 42 分)

28. $KClO_3$ 溶液与 KI 溶液混合, 无明显现象发生, 当滴入少量稀 H_2SO_4 后有大量 I_2 生成, 然后往此混合物中加入 $NaOH$ 溶液调至碱性, 结果沉淀消失, 溶液又恢复到无色状态。试解释上述实验现象, 并写出有关反应方程式。

29. 试从结构上加以说明 H_3PO_2 、 H_3PO_3 、 H_3PO_4 、 $H_4P_2O_7$ 分别为几元酸?

30. 为什么 FeF_3 是无色的, 而 $FeCl_3$ 和 $FeBr_3$ 具有颜色?

31. 判断下列反应的产物并写出化学方程式: (a) BF_3 与过量 NaF 在酸性水溶液中的反应; (b) BCl_3 与过量 $NaCl$ 在酸性水溶液中的反应。

32. 熔融的三溴化铝不导电, 但它的水溶液却是电的良导体, 试解释之。

33. 写出以 MnO_2 为原料, 经过碱熔法最终制得 $KMnO_4$ 的有关反应方程式。

34. 化合物 A 是一种黑色固体，它不溶于水、稀醋酸和氢氧化钠，而易溶于热盐酸中，生成一种绿色溶液 B，如溶液 B 与铜丝一起煮沸，最终转变为无色溶液 C。溶液 C 若用大量水稀释，生成白色沉淀 D。D 可溶于氨水溶液中生成无色溶液 E。E 若暴露于空气中，则迅速变成蓝色溶液 F。往溶液 F 中加入 KCN 时，蓝色消失，生成无色溶液 G。往溶液 G 中加入锌粉，则生成红棕色沉淀 H。H 不溶于酸和碱，可溶于热硝酸生成蓝色溶液 I。往溶液 I 中慢慢加入 NaOH 溶液生成蓝色胶状沉淀 J。将 J 过滤后取出，然后强热，又生成原来化合物 A。判断 A—J 分别是何种物质。

四、计算题（共 28 分）

35. BF_3 和 NH_3 混合后生成一白色固体，其组成为 19.93% NH_3 和 12.72% B。若 1000 克水中溶有此白色固体 8.15 克后，所得溶液的冰点下降 0.00179K。问此白色固体的化学式和结构式怎样？已知 B 的原子量为 10.81， NH_3 的分子量为 17.03，水的凝固点下降常数 $K_f = 1.86$ 。

36. 将 0.100 mol 的 AgCl 和 0.200 mol 的 TlI (碘化铊) 溶于 1L 水中，摇匀。问溶液中各种离子的平衡浓度是多少？已知 AgCl 的 $K_{sp} = 1.7 \times 10^{-10}$ ， TlI 的 $K_{sp} = 8.9 \times 10^{-8}$ ， TlCl 的 $K_{sp} = 1.9 \times 10^{-4}$ ， AgI 的 $K_{sp} = 8.5 \times 10^{-17}$ 。

37. 在有空气存在的情况下，Cu 能否溶于 1.0 mol/L $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 中，形成 0.01 mol/L 的 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ？已知 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 的 $K_f^\theta = 2.1 \times 10^{13}$ ， $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的 $K_b^\theta = 1.8 \times 10^{-5}$ ，

