

2005 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：无机化学等

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）。

可能用到的数据： H_2CO_3 的 $\text{p}K_{a1}=6.35$, $\text{p}K_{a2}=10.33$; H_2S 的 $\text{p}K_{a1}=7.05$, $\text{p}K_{a2}=19$;
 H_3BO_3 的 $\text{p}K_a=9.27$; $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 的 $\text{p}K_{a1}=4$, $\text{p}K_{a2}=9$; NH_4^+ 的 $\text{p}K_a=9.25$; AgCl 的 $\text{p}K_{sp}=9.75$, AgBr 的 $\text{p}K_{sp}=12.27$; $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ 的 $\lg\beta_1=3.40$, $\lg\beta_2=7.40$; $E^\theta_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}=0.771\text{ V}$;
 $E^\theta_{\text{I}_2/\text{I}^-}=0.536\text{ V}$ 。

一、选择题（共 45 分）

- 下列亚铜的化合物中，在水中溶解度最小的是（ ）。
(A) CuCN (B) CuCl (C) CuBr (D) CuI
- 下列分子中具有顺磁性的是（ ）。
(A) N_2O (B) NO (C) N_2O_3 (D) N_2O_4
- 下列变化规律中错误的是（ ）。
(A) 碱性： $\text{Al}_2\text{O}_3 < \text{Tl}_2\text{O}_3 < \text{Tl}_2\text{O}$; (B) 熔点： $\text{LiBr} > \text{BeBr}_2 > \text{BBR}_3$;
(C) 电负性： $\text{Li} < \text{Mg} < \text{Be}$; (D) 氧化稳定性： $\text{GeCl}_2 < \text{SnCl}_2 < \text{PbCl}_2$;
(E) 氧化性： $\text{CrO}_4^{2-} < \text{MoO}_4^{2-} < \text{WO}_4^{2-}$ 。
- 下列氧化物中熔点最高的是（ ）。
(A) Al_2O_3 (B) OsO_4 (C) SO_3 (D) N_2O_5
- 分离易溶盐氯化钠与硝酸钾的混和物的原理是（ ）。
(A) 两者的溶解度随温度变化的关系不同; (B) 两者的密度不同;
(C) 两者中只有氯化钠与银离子反应生成沉淀; (D) 两者的熔点不同。
- 下列化合物中用来干燥水效果最好的是（ ）。
(A) P_4O_{10} (B) Cl_2O_7 (C) I_2O_5 (D) CaCl_2

7. 在下列卤素的氧化物中, 属于离子化合物的是 ()。
- (A) Cl_2O (B) Cl_2O_7 (C) I_2O_5 (D) I_2O_4
8. 在酸性介质中, 欲使 Mn^{2+} 离子氧化到紫色的 MnO_4^- 离子可加强氧化剂, 下列哪个氧化剂不能用于这类反应 ()。
- (A) KClO_4 (B) KIO_4 (C) NaBiO_3 (D) PbO_2 (E) $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$
9. 在酸性溶液中, Ti(IV) 与 H_2O_2 反应的产物是 ()。
- (A) Ti^{3+} (B) TiO_2 (C) $[\text{TiO}(\text{H}_2\text{O}_2)]^{2+}$ (D) $[\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$
10. 下列含氧酸的氧化性递变规律中, 不正确的是 ()。
- (A) $\text{HClO}_4 > \text{H}_2\text{SO}_4 > \text{H}_3\text{PO}_4 > \text{H}_2\text{SiO}_3$ (B) $\text{HBrO}_4 > \text{HClO}_4 > \text{H}_3\text{IO}_6$
 (C) $\text{H}_2\text{SeO}_4 > \text{H}_6\text{TeO}_6 > \text{H}_2\text{SO}_4$ (D) $\text{H}_2\text{SeO}_3 > \text{H}_2\text{SO}_3 > \text{H}_2\text{SO}_4$
 (E) $\text{H}_2\text{SeO}_4 > \text{H}_6\text{TeO}_6 > \text{H}_2\text{SeO}_3 > \text{TeO}_2$
11. 下列各反应式中有错误的是 ()。
- (A) $2\text{Cl}_2 + 2\text{HgO} = \text{HgCl}_2 \cdot \text{HgO} + \text{Cl}_2\text{O}$ (B) $2\text{ClO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{HClO}_2 + \text{HClO}_3$
 (C) $2\text{NaClO}_3 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \xrightarrow{\text{痕量NaCl}} 2\text{ClO}_2 + 2\text{NaHSO}_4$
 (D) $4\text{HClO}_3 + 3\text{H}_2\text{S} = 3\text{H}_2\text{SO}_4 + 4\text{HCl}$ (E) $4\text{HClO}_4 + \text{P}_4\text{O}_{10} = 2\text{Cl}_2\text{O}_7 + 4\text{HPO}_3$
12. 下列这些氧化物与浓硫酸反应 (必要时可加热), 没有 O_2 生成的反应是 ()。
- (A) PbO_2 (B) Pb_3O_4 (C) MnO_2 (D) SeO_2 (E) Ti_2O_3
13. 下列硫化物中既不溶于 Na_2S , 也不溶于 Na_2S_x 的是 ()。
- (A) As_2S_3 (B) Sb_2S_3 (C) Bi_2S_3 (D) SnS_2 (E) SnS
14. 下列矿物中化学式错误的是 ()。
- (A) 重晶石 BaSO_4 (B) 石膏 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
 (C) 芒硝 Na_2SO_4 (D) 硝石 NaNO_3
15. 固态 $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ 有不同颜色, 其中一种是深紫色, 一种是绿色。这两种不同颜色的起因是 ():
- (A) 晶体结构不同; (B) 纯度不同; (C) 结晶时条件不同;
 (D) 结晶水数目不同; (E) 配体的几何位置不同。

二、填空题 (共 40 分)

16. C_3O_2 是一种有恶臭气味的气体, 它可以通过将丙二酸 ($HOOC-CH_2-COOH$) 脱水而制得。请写出它的结构式_____。
17. 在硫酸盐、酸式硫酸盐、过硫酸盐、硫代硫酸盐和连多硫酸盐这五类硫的含氧酸盐中氧化性最强的是_____。
18. 下列七种未知溶液是: Na_2S 、 $Na_2S_2O_3$ 、 Na_2SO_4 、 Na_2SO_3 、 Na_3AsS_3 、 Na_3SbS_3 、 Na_2SiO_3 。分别加入同一种试剂就可以使它们得到初步鉴别的是_____。
19. 在 101325Pa, 273K 时, 1 体积水可溶 2.6 体积的 H_2S 气体, 则该条件下饱和 H_2S 水溶液的 pH 值为_____ (忽略溶液体积的变化)。
20. 按照 Lewis 酸性增大的顺序排列下列化合物: BF_3 、 BCl_3 、 SiF_4 、 $AlCl_3$: _____。
21. 在银的卤化物中, 从 AgF 到 AgI , 溶解度依次减小, 而颜色依次加深。其原因是_____。
22. 在 $K_2Cr_2O_7$ 饱和溶液中缓慢加入浓 H_2SO_4 并加热到 $200^\circ C$ 时, 发现溶液呈蓝绿色, 经检查反应开始时溶液中并无任何还原剂存在, 其原因是_____。
22. 写出 $[HN(CH_3)_3]Cl$ 与等化学计量的 $LiBH_4$ 在四氢呋喃(THF)中的化学反应式_____。
23. $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ 的晶体场稳定化能(CFSE)的大小是_____。
24. 根据下列标准电极电势数据 (单位伏特), 写出将高锰酸钾溶液缓慢加入到 pH=0 的 HI 溶液中的反应方程式: _____。
- $$E_A^\circ: H_5IO_6 \xrightarrow{-1.7} IO_3^- \xrightarrow{-1.14} HIO \xrightarrow{-1.45} I_2 \xrightarrow{0.54} I_3^- \xrightarrow{0.54} I^-$$
- $$E_A^\circ: MnO_4^- \xrightarrow{0.56} MnO_4^{2-} \xrightarrow{2.26} MnO_2 \xrightarrow{0.95} Mn^{3+} \xrightarrow{1.51} Mn_2^{+} \xrightarrow{-1.18} Mn$$
25. 按在水溶液中酸强度增加的顺序排列以下的酸: $HClO_2$, H_2SO_4 , H_3AsO_3 , $HBrO$, H_2TeO_3 , $HClO$, H_2SeO_4 , HSO_3F 。
26. 今有一黑色固体化合物 A, 它不溶于水、稀醋酸和氢氧化钠, 但易溶于热盐酸, 生成绿色溶液 B, 溶液 B 与铜丝一起煮沸逐渐变成褐色溶液 C, 若用大量水稀释溶液 C, 生成白色沉淀 D, D 溶于氨水得无色溶液 E, 则 A 和 D 分别是_____、_____。

27. 在 $\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2$ 、 $\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3$ 、 $\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_3$ 和 $\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_4$ 中符合有效原子序数规则(EAN)的是_____。

28. 将 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 CN^- 、 SCN^- 、 OCN^- 按还原能力从小到大进行排列_____。

29. 液氨的酸碱化学往往类似于水溶液中的酸碱化学。假定这种情况正确, 试写出固体 $\text{Zn}(\text{NH}_2)_2$ 与液氨中的 KNH_2 反应的化学方程式: _____。

三、问答题 (共 47 分)

30. Cl_2O 分子的键角小于 ClO_2 分子的键角, 而 Cl_2O 分子的 $\text{Cl}-\text{O}$ 键长却大于 ClO_2 分子的 $\text{Cl}-\text{O}$ 键长, 请予以解释。

31. 写出 $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$ 的 Lewis 结构式, 并画出其空间几何构型。

32. 请在卤素单质或化合物中选择一种合适的试剂分离 I^- 和 Br^- , 写出相应的反应方程式。

33. 根据卤素和拟卤素之间的相似性: (a) 写出氰 $(\text{CN})_2$ 与 NaOH 水溶液反应的化学方程式; (b) 写出酸性水溶液中过量硫氰酸盐与 MnO_2 反应的化学方程式。

34. 请写出 IF_3 的 Lewis 结构式, 并解释为什么同 IF_3 有着相似电子和分子结构的 I_4 分子并不存在。

35. 写出工业上用 NaCl 制备 Na_2CO_3 过程的有关反应方程式。

36. 镁条在空气中燃烧得到白色的灰。当产物灰溶于水时, 可检测到氨的生成。请用有关反应方程式解释上述现象。如果 1.0 g 的镁条在空气中完全燃烧, 其产物的质量是多少?

37. 金属铱(Os)能同氧形成氧化数为+8的化合物, 而不能同氟形成氧化数为+8的化合物。请予以解释。

38. $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 和 $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{4+}$ 两种配离子在稀溶液中都没有颜色。前者为低自旋, 后者为高自旋。请问: (1) 两种配离子中未成对电子分别是多少? (2) 两种配离子的晶体场分裂能相差较大, 为什么它们都没有颜色?

39. 请写出 As、Sb 和 Bi 与浓 HNO_3 反应的反应方程式，并解释三个反应的反应物不同的原因。

40. 请画出配合物在直线型场中 d 轨道的能级分裂图，假定配体分子在 z 轴上。

41. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 和 $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 配离子的晶体场分裂能 Δ_o 分别为 22900cm^{-1} 和 17400cm^{-1} 。请根据有关知识预测两种配离子的颜色。

42. TlI 与 KI 是同晶型的， Tl^+ 和 K^+ 离子有类似的离子半径，但 TlI 不溶于水，而 KI 可溶于水。试说明之。

四、计算题（共 18 分）

43. 写出 B_2H_6 与 H_2O 反应的方程式，并计算 1.0 g B_2H_6 与 100 mL 水完全反应后溶液的 pH 值。已知 B 的相对原子量为 10.8。（假设反应终了溶液的体积为 100 mL）。

44. 分离 Cl^- 、 Br^- 离子的方法是：加足量 AgNO_3 溶液使它们沉淀，经过滤、洗涤后，往沉淀中加入足量的 $2.0\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ ， AgCl 溶解而 AgBr 微溶。如果开始的 Cl^- 浓度为 Br^- 的 500 倍，问能否用这个方法分离 Cl^- 和 Br^- ？

45. Fe^{3+} 能氧化 I^- ，但 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 不能氧化 I^- ，由此推断 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 和 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 的总的稳定常数 K_s 值哪一个大？两者 K_s 的比值是多少（不考虑动力学因数）？