

## 2004 年攻读硕士学位研究生复试试题

考试科目: 无机化学

(考试时间 120 分钟, 总分 100 分)

## 一. 选择最佳答案填空 (共 22 分, 每空 2 分)

1. 氢原子的基态能量为  $-13.6\text{eV}$ , 则在第四能级上的电子能量为 ( )  
(a)  $-13.6\text{eV}$ ; (b)  $E = -3.6\text{eV}$ ; (c)  $E = -0.9\text{eV}$ ; (d) 无正确答案。
2. 加热下列物质, 最终得到金属的是 ( )  
(a)  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ; (b)  $\text{KNO}_3$ ; (c)  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ; (d)  $\text{AgNO}_3$ ;
3. 已知  $\text{Mg}^{2+}$  的半径为  $r^+ = 65\text{pm}$ ,  $\text{O}^{2-}$  的半径  $r^- = 140\text{pm}$ , 则  $\text{MgO}$  晶体中的  $\text{Mg}^{2+}$  配位数为 ( )  
(a) 2; (b) 4; (c) 6; (d) 8; (e) 无答案可选。
4. 已知下列反应的平衡常数:  

$$2\text{C}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{CO}(\text{g}) \quad (1) \quad K_1$$

$$2\text{CO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{CO}_2(\text{g}) \quad (2) \quad K_2$$
 则反应  $\text{C}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g})$  的平衡常数为 ( )  
 (a)  $\sqrt{K_1 + K_2}$ ; (b)  $\sqrt{K_1} + \sqrt{K_2}$ ; (c)  $\sqrt{K_1 \times K_2}$ ; (d) 无答案可选;
5. 在下列化合物中属于  $\text{NH}_3$  的共轭碱的是 ( )  
(a)  $\text{NH}_2^-$ ; (b)  $\text{NH}_4^+$ ; (c)  $\text{NH}_3$ ; (d) 无答案可选;
6.  $\text{NH}_4\text{Cl}$  的水解常数 ( $K_h$ ) 可表示为 ( ) ( $K_b$ : 氨水的电离平衡常数)  
(a)  $K_h = K_b$ ; (b)  $K_h = \frac{K_w}{K_b}$ ; (c)  $K_h = \frac{K_b}{K_w}$ ; (d) 无答案可选;
7. 如果  $\varphi^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0.337\text{V}$ ;  $\varphi^\circ_{\text{Cu}^+/\text{Cu}} = 0.52\text{V}$  那么  $\varphi^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}$  应为 ( ) V; ( $\varphi^\circ$  表示标准电极电势, 以下各题意义相同)  
(a) 0.163; (b) 0.703; (c) 0.154; (d) 0.346; (e) 无答案可选。
8. 在酸性水溶液介质中, 欲使  $\text{Mn}^{2+}$  氧化为  $\text{MnO}_4^-$ , 可以加入的氧化剂为 ( )  
(a)  $\text{H}_2\text{O}_2$ ; (b)  $\text{KClO}_3$ ; (c)  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , 并加热。  
(d)  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  ( $\text{AgNO}_3$  催化); (e) 无答案可选;
9. 有一种白色硝酸盐固体, 溶于水后, 用下列几种试剂分别处理, (1) 加  $\text{HCl}$  生成白色沉淀, 沉淀加热不溶解; (2) 加稀  $\text{H}_2\text{SO}_4$  析出白色沉淀; (3) 加氨水亦析出白色沉淀, 但不溶于过量的氨水, 这种硝酸盐的阳离子是 ( )  
(a)  $\text{Ag}^+$ ; (b)  $\text{Ba}^{2+}$ ; (c)  $\text{Hg}_2^{2+}$ ; (d)  $\text{Pb}^{2+}$ ; (e) 以上无合适的答案。

10. 如果将反应  $2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  设计为一电池, 则向外供能时正极反应为 ( )

(a)  $\text{H}_2(\text{g}) + 2\text{OH}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2\text{e}^-$ ; (b)  $\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$ ;

(c)  $\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$ ; (d) 无答案可选。

11. 下列物质中加入盐酸后, 能够产生黄绿色具有刺激性气味的气体, 则该物质是 ( )

(a)  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ; (b)  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ; (c)  $\text{Co}(\text{OH})_3$ ; (d) 无答案可选;

## 二. 判断下列叙述是否正确。[正确打√; 不正确打×]

(共 10 分, 每小题 1 分)

( ) 1. 电子的屏蔽作用是指外层电子对内层电子的屏蔽。

( ) 2. 硼酸 ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) 和次亚磷酸 ( $\text{H}_3\text{PO}_2$ ) 都是一元酸。

( ) 3. 配位化合物的配位数是指与中心原子相连的配体个数。

( ) 4. 所有的离子型化合物都易溶于水。

( ) 5. 我国是目前世界上探明稀有元素矿储藏量最多的国家。

( ) 6. 硝酸存在分子内氢键。

( ) 7. 砒霜是  $\text{As}_4\text{O}_6$ ; 雄黄是  $\text{As}_4\text{S}_4$ 。

( ) 8. 如果分子的中心原子采用  $sp^3$  杂化轨道成键, 则分子的几何构型必为正四面体。

( ) 9. 在  $\text{TiCl}_4$  水溶液中加入  $\text{Al}$ , 溶液可变为紫色。

( ) 10. 在人体中含量最多 (按重量百分比计) 的化合物是 水 化合物。

三. 画出  $\text{O}_2^+$ 、 $\text{O}_2$  和  $\text{O}_2^-$  的分子轨道能级图, 计算它们的键级, 指出它们的磁性和稳定性大小顺序。(共 12 分)

四. 画出  $d^4$  在八面体场中的分裂方式, 分别计算在强场和弱场中的分裂能大小。(共 8 分)

五. 完成下列各题 (共 28 分, 应届生做 1、2、3、4 小题; 其他考生第 3 小题必做, 其余任选 3 个小题完成, 多做不加分)

1. 完成下列表格 (6 分)

在水溶液中各水合离子的颜色表

离子种类	$\text{Cu}^{2+}$	$\text{Co}^{2+}$	$\text{Ni}^{2+}$	$\text{Fe}^{3+}$	$\text{Ba}^{2+}$	$\text{Zn}^{2+}$	$\text{Al}^{3+}$
离子颜色	蓝色						

2. 为什么  $\text{CCl}_4$  在水中难于水解而  $\text{SiCl}_4$  容易水解。(6 分)

3. 举出两种不用  $H_2S$  系统分离  $Al^{3+}$ 、 $Cr^{3+}$ 、 $Zn^{2+}$  的实验方案。包括主要反应方程式和实验现象。(10分)

4. 说明一种硫代硫酸钠的制备方法(需写出关键反应方程式)。举出一例实际应用。(6分)

5. 简述铅酸蓄电池的工作原理(6分)

## 六. 计算题 (共 20 分; 所有考生任选一题完成, 多做不加分)

1. 将  $0.2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的盐酸与  $0.2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的  $H_2C_2O_4$  等体积混合, 试计算溶液中  $HC_2O_4^-$ 、 $C_2O_4^{2-}$ 、 $H^+$ 、 $OH^-$  等离子的浓度。如果向  $1.0 \text{ dm}^3$  的该混合酸溶液中加入一滴  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的  $CaCl_2$  溶液, 刚滴入时能否产生沉淀? 滴入后搅拌均匀, 体系中能否有沉淀存在? [已知:  $H_2C_2O_4$  的电离平衡常数为:

$$K_{a_1} = 6.0 \times 10^{-2}; K_{a_2} = 6.0 \times 10^{-5}; CaC_2O_4 \text{ 的 } K_{sp}^0 = 1.0 \times 10^{-9}.]$$

2. 实验室制取  $Cl_2$ , 通常用  $MnO_2(s)$  和浓盐酸反应, 试讨论制备  $Cl_2$  时使用的盐酸的最低浓度应为多少?

(已知:  $MnO_2 + 4H^+ + 2e \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$ ,  $\varphi_{MnO_2/Mn^{2+}}^0 = 1.23V$ )

( $Cl_2 + 2e \rightleftharpoons 2Cl^-$ ,  $\varphi_{Cl_2/Cl^-}^0 = 1.36V$ )

标准电极电位, 以下各题意义相同)

小 8 题共 8 分, 每题 1 分, 共 8 分)

(每题 1 分, 共 8 分)

8. 在酸性水溶液介质中, 欲使  $Mn^{2+}$  氧化为  $MnO_4^-$ , 可以加入的氧化剂为( )

(a)  $H_2O_2$

(b)  $KClO_3$

(c)  $K_2Cr_2O_7$

(d)  $KMnO_4$

(e)  $Na_2O_2$

离子	沉淀	沉淀颜色	沉淀名称
$Al^{3+}$	白色絮状沉淀	白色	氢氧化铝
$Fe^{3+}$	红褐色絮状沉淀	红褐色	氢氧化铁
$Mn^{2+}$	白色絮状沉淀	白色	氢氧化锰
$Co^{2+}$	粉红色絮状沉淀	粉红色	氢氧化钴
$Cu^{2+}$	蓝色絮状沉淀	蓝色	氢氧化铜

(a)  $Ag^+$

(b)  $Ba^{2+}$

(c)  $Hg_2^{2+}$

(d)  $Pb^{2+}$

(e) 以上无合适的答案

(f) 以上无合适的答案