

2005 年攻读硕士学位研究生入学考试试题

考试科目: 无机化学基础
科目代码: 314#
适用专业: 环境科学

20

(试题共 4 页)

(答案必须写在答题纸上, 写在试题上不加分)

一、是非题 (15 分)

- 1、易挥发的液体注入密封的容器中, 如果温度不变, 最后总是可以建立气-液平衡的。
- 2、高氧化态在左边, 低氧化态在右边的元素电势图中, 如某一中间氧化态的 $\varphi_{右}^0 > \varphi_{左}^0$, 它就不稳定。如果是 $\varphi_{右}^0 < \varphi_{左}^0$, 它就稳定。
- 3、分子轨道理论和杂化轨道理论都是讨论原子间轨道重新组合后形成化学键的问题。前者主要解决成键的稳定性问题, 后者主要解决分子几何形状问题。
- 4、稀土元素就是镧系元素, 它们在地球中的存在非常稀少。
- 5、电子在原子核外运动的能级越高, 它与原子核的距离就越远。任何时候 1s 电子总比 2s 电子靠近原子核, 因为 $E_{2s} > E_{1s}$ 。
- 6、根据晶体场理论, 由于静电的作用致使中心原子 d 轨道能级分裂。因此, 配位体的负电荷越高, 分裂能也越大, 它的晶体场的场强也越强。
- 7、除氟外, 各种卤素都可以生成几种含氧酸根, 例如 ClO_4^- 、 ClO_3^- 、 ClO_2^- 、 ClO^- 。在这些酸根中, 卤素的氧化态越高, 它的氧化能力就越强, 即 $\text{ClO}_4^- > \text{ClO}_3^- > \text{ClO}_2^- > \text{ClO}^-$ 。
- 8、在 B_2H_6 分子中有两类硼氢键, 一类是通常的 σ 键, 另一类是三中心键, 硼与硼之间是不直接成键的。
- 9、主族金属元素的含氧酸盐都是白色或无色的, 但硫化物都是有颜色的固体化合物。
- 10、从钙、镁的氯化物溶液蒸发结晶出来的固体都是水合物。固体经过焙烧可得无水 CaCl_2 , 但得不到无水 MgCl_2 。

二、选择题 (20 分)

1、NaCl 晶体中钠和氯离子周围都是六个相反离子按八面体形状排列的。解释这样的结构, 可以用

- (A) 杂化轨道 (B) 键的极性 (C) 离子大小 (D) 离子电荷

2、 KO_2 中 O_2^- 可以用下列哪一种结构式表示

- (A) $[\text{:}\ddot{\text{O}}\text{---}\ddot{\text{O}}\text{:}]^-$ (B) $[\text{:}\text{O}\equiv\ddot{\text{O}}\text{:}]^-$ (C) $[\ddot{\text{O}}\equiv\ddot{\text{O}}]^-$ (D) $[\text{:}\ddot{\text{O}}\text{---}\ddot{\text{O}}\text{:}]^-$

3、下列哪种情况下的变化是氧化还原反应?

- (A) 草酸洗铁锈 (B) 硅胶脱水 (C) 照相底片曝光 (D) 用活性炭脱色

4、已知 $\varphi_{\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}}^\theta = 1.23\text{V}$, $\varphi_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^\theta = 1.36\text{V}$, 从标准电极电势看, MnO_2 不能氧化 Cl^- , 但用 MnO_2 加浓盐酸可以生成 $\text{Cl}_2(\text{g})$, 这是因为

- (A) 两个电对的 φ^θ 值相差不大 (B) 酸度增加, $\varphi_{\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}}$ 也增加
(C) $[\text{Cl}^-]$ 增加, $\varphi_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}$ 减少 (D) 上面三因素都有

5、下列哪一种“离子”在通常情况下在各自的配合物中不采取 sp 杂化轨道成键?

- (A) Au(I) (B) Ag(I) (C) Cu(II) (D) Cu(I)

6、在地壳中 CaCO_3 (钟乳石或石笋) 是从 $\text{Ca(HCO}_3)_2$ 溶液脱掉 CO_2 气体而沉积出来的。在地表, 温度和压强较低, 而地下深处则相反。根据这一条件可以判断有利沉积 CaCO_3 矿石的是在

- (A) 地下深处 (B) 地表 (C) 地核 (D) 都很有利

7、已知 CaSO_4 的 $K_{\text{sp}}^\theta = 3 \times 10^{-5}$, 溶解 CaSO_4 最多的是在_____溶液中。

- (A) $0.1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3} \text{Na}_2\text{SO}_4$ (B) $0.1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3} \text{CaCl}_2$
(C) 纯水 (D) $0.1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3} \text{NaCl}$

8、用电解法制备稀土金属不能在水溶液中进行, 这是因为

- (A) 在电极上沉积的金属不导电 (B) 金属很活泼, 在阴极上只能释出氢
(C) 过电位很大, 耗电量大 (D) 毒性大, 废水很难处理

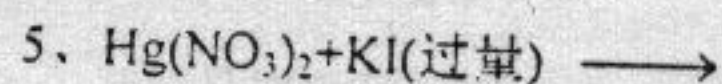
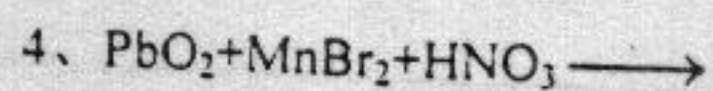
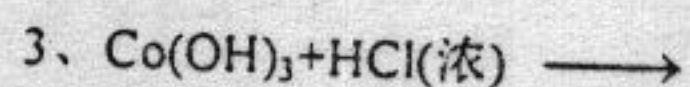
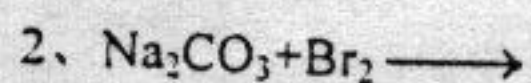
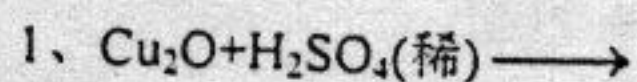
9、下列四类化合物中氧化能力最强的是

- (A) 硫酸盐 (B) 硫代硫酸盐 (C) 过硫酸盐 (D) 连多硫酸盐

10、对于缓冲能力较大的缓冲溶液, 它们的 pH 值最主要是由下列哪一个因素决定的?

- (A) 共轭对之间的电离常数 (B) 溶液的总浓度
(C) 溶液的温度 (D) 共轭对双方的浓度比率

三、完成并配平下列反应方程式 (15 分)



四、填空题 (25 分)

1、Li、Na、K、Rb 在空气中燃烧时，其主要产物(化学式)依次是_____。

2、写出下列物质在水溶液中的主要存在形式：

(1) 锰(VI) 在强浓碱液中_____；

(2) 铬(III) 在过量碱中_____；

(3) 铋(III) 在过量碱中_____。

3、在配合物 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{H}_2\text{OCl}_2]\text{Cl}$ 中，中心离子是_____，配位体是_____，配位原子是_____，配位数是_____，中心离子的氧化数是_____，配离子的电荷数是_____，内界为_____，外界为_____，此配合物的系统命名为_____。4、下列离子 Mg^{2+} 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Be^{2+} 的极化能力由小到大的顺序是_____，其原因是_____。

5、某原子的相对质量为 52，中子数为 28，此原子的原子序数为_____，名称(元素符号)为_____，价层电子排布为_____，基态未成对电子数为_____。

6、化合物中键的极性大小取决于_____，由此可知，Zn-O 键极性比 Zn-S 键极性_____，I-Br 键极性比 I-Cl 键极性_____。

7、可以证明像 NH_4Ac 这类弱酸弱碱盐求水解常数的公式为_____。

8、具有顺磁性的物质，其原子或分子都有_____。

9、 ICl_2^- 离子的几何构型是_____，碘原子采用_____杂化形成_____。 ICl_4^- 离子的构型是_____，碘原子采用_____，形成四个_____。

10、在磷酸二氢钠溶液中，加入硝酸银溶液时，析出_____色沉淀，其化学式为_____，溶液的酸性_____。

五、试以重晶石 BaSO_4 为主要原料，如何制得 $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ？并写出有关化学反应方程式。（10分）

六、回答下列问题（45分）

- 1、 BaSO_4 和 BaCrO_4 的溶解度相近，为什么 BaCrO_4 溶于强酸而 BaSO_4 不溶？
- 2、往硫酸铜溶液中加入 Na_2CO_3 溶液，能否得到碳酸铜沉淀？为什么？写出反应方程式。
- 3、 PbO_2 与 HCl 、 H_2SO_4 、 HNO_3 的作用有何不同？写出化学反应方程式。
- 4、画出 PCl_3 、 PCl_5 、 POCl_3 、 PCl_4^+ 和 PCl_6^- 的结构图，并说明磷原子的杂化状态。
- 5、化合物 A 是能溶于水的白色固体。将 A 加热时，生成白色固体 B 和刺激性无色气体 C，C 能使 KI_3 稀溶液退色，生成溶液 D。D 中加入 BaCl_2 时生成白色沉淀 E，沉淀 E 不溶于 HNO_3 。固体 B 溶于热 HCl 溶液中生成溶液 F，F 虽能与过量的 NaOH 溶液或氨水作用，但不生成沉淀，若它与 NH_4HS 溶液作用，则生成白色沉淀 G。在空气中灼烧 G，会变成原来的白色固体 B 和气体 C。试判断各字母所代表的物质。
- 6、50 号元素是哪一周期？哪一族？哪一区的元素？写出其电子排布式。如何配制它的低价盐的水溶液？
- 7、设计分离方案，分离并检出溶液中 Zn^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Ag^+ 各离子。

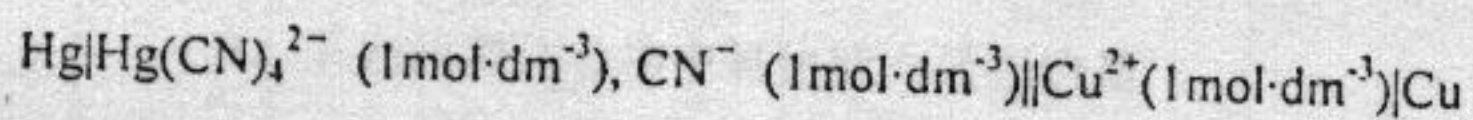
七、计算题（20分）

- 1、欲配制 $\text{pH}=9$ 的缓冲溶液 1dm^3 ，现只有浓度为 $1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 的 HAc 、 NH_4Ac 、 KHCO_3 、 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 及固体 NH_4Cl 、 NH_4Ac 、 K_2CO_3 ，请从中选择你所需要的试剂，计算其用量并配制之。

$$\text{HAc 的 } K_a^\theta = 1.8 \times 10^{-5} \quad \text{HCO}_3^- \text{ 的 } K_2^\theta = 5.6 \times 10^{-11} \quad \text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O 的 } K_b^\theta = 1.8 \times 10^{-5}$$

K、C、Cl、N、O、H 的相对原子量分别为 39、12、35、14、16、1.0。

- 2、某人设计如下电池



测得电动势为 0.71 伏。试计算 $\text{Hg}(\text{CN})_4^{2-}$ 的稳定常数。

$$\text{已知 } \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\theta = 0.34 \text{ 伏}$$

$$\varphi_{\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}}^\theta = 0.85 \text{ 伏}$$