

中国地质大学研究生院

2004 年研究生入学考试试题

无机化学

考试科目: _____

适用专业: 分析化学 应用化学, 材料学

(特别提醒: 所有答案都必须写在答题纸上, 写在本试题纸上及草稿纸上无效。考完后试题随答题纸一起交回。)

一、选择题 (20分)

- () 1. 基态Mn原子的价电子构型是
(A) $3d^7$; (B) $3d^7 4s^2$; (C) $3d^5 4s^2$; (D) $3d^9$
- () 2. 一个离子使另一个离子变形能力增大的特性是
(A) 电荷高, 半径大; (B) 电荷高, 半径小;
(C) 电荷大, 半径大; (D) 电荷低, 半径小。
- () 3. 下列卤化物中, 共价性最强的是
(A) LiI ; (B) BeI_2 ; (C) $LiCl$; (D) MgI_2
- () 4. 如果体系经过一系列变化, 最后又变回初始状态, 则体系的
(A) $Q=0, W=0, \Delta U=0, \Delta H=0$;
(B) $Q \neq 0, W \neq 0, \Delta U=0, \Delta H=0$;
(C) $Q = -W, \Delta U=Q+W, \Delta H=0$;
(D) $Q \neq W, \Delta U=Q+W, \Delta H=0$;
- () 5. 下列物质中, 不属于共轭酸碱的是
(A) NH_4^+, NH_3 ; (B) HF, H_2F^+ ;
(C) NH_3, NH_2^- ; (D) H_3O^+, OH^-
- () 6. 下列分子中, 偶极矩为零的是
(A) NF_3 ; (B) NO_2 ; (C) PCl_3 ; (D) BCl_3
- () 7. 在硫氰合铁(III)溶液中加入氟化铵, 血红色消失。若在此溶液中再加酸酸化, 则此溶液颜色
(A) 没有变化; (B) 又出现血红色
(C) 变为黄色; (D) 变为浅绿
- () 8. 与浓盐酸作用能生成氯气的是
(A) Fe_2O_3 (B) WO_3 (C) Co_2O_3 (D) Cr_2O_3
- () 9. 由于惰性电子对效应而具有强氧化性的离子是
(A) Ce^{4+} (B) Ti^{3+} (C) MnO_4^- (D) ClO^-
- () 10. 根据 18 电子规则, 下列配合物中不稳定的是
(A) $Fe_2(CO)_9$; (B) $Fe(CO)_5$; (C) $HCo(CO)_4$; (D) $Mn(CO)_5$

准考证号码: _____

报考学科、专业: _____

姓名: _____

题
答
要
不
线
封
密

二、填空题 (30 分)

1. NO_2^+ 与 CO_2 互为 (1) 体, 它们都是 (2) 形分子, 分子中都有两个 (3) 离域键。
2. 已知: S^{2-} 的 $\Delta_f G_m^\ominus$ 为 $85.80 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, HS^- 的 $\Delta_f G_m^\ominus$ 为 $12.05 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 则 H_2S 的第二级电离常数为 (4)。
3. BF_3 的几何构型为 (5); 而 BF_4^- 几何构型为 (6); 二者的 B-F 键长大小比较: BF_3 (7) BF_4^- 。
4. 在 SnS , SnS_2 , As_2S_3 , Sb_2S_3 , Bi_2S_3 , HgS 中, 不能溶于硫化铵溶液形成硫代酸盐或配合物的有 (8) 和 (9)。
5. XeF_4 分子中, Xe 原子以 (10) 杂化轨道成键, 分子几何构型为 (11)。
6. 在下列几种含氧酸 H_2SO_4 , HSO_3F , H_2SeO_4 , H_3PO_4 , H_3AsO_4 中, 酸性最强的是 (12), 酸性最弱的是 (13)。
7. CN^- 离子的分子轨道式是 (14); 键级是 (15); 磁性是 (16)。
8. 配合物 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{SO}_4)_3$ 命名为 (17) 该配合物是逆磁性物质, 则根据价键理论, 中心离子杂化类型是 (18), 配合物几何构型为 (19)。而按晶体场理论, 中心离子 d 电子在分裂后的 d 轨道上分布为 (20), 晶体场稳定化能为 (21) Dq 。(钴的原子序数为 27)
9. 某化学反应 $2\text{A}+\text{B}=\text{C}$ 是一步完成的, 其反应速率方程为 (22); 是 (23) 级反应。
10. $\text{pH}=3$ 的 HAc ($K_a=1.8 \times 10^{-5}$) 溶液其浓度为 (24) $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 将此溶液和等体积等浓度的 NaOH 溶液混合后, 溶液的 pH 约为 (25)。
11. 在 $\text{M}^{n+}+\text{ne}=\text{M}$ 电极反应中, 加入 M^{n+} 的沉淀剂, 则可使电极电势数值变 (26), 同类型难溶盐的 K_{sp} 值愈小, 其电极电势数值愈 (27)。
12. 硫化汞是最难溶的硫化物之一, 但可溶于王水及硫化钠溶液, 在两者中溶解后的存在形式为 (28) 和 (29)。向氯化汞溶液中加入氨水产生的白色沉淀是 (30)。

三、推测分子 (或离子) 的结构 (20 分)

P 原子在 PCl_3 , PCl_5 , POCl_3 , PCl_4^+ 和 PCl_6^- 中分别采用什么杂化轨道成键? 这些分子或离子各是何种几何构型?

四、简要回答下列问题 (25 分)

1. 判断下列分子中键角大小的变化规律, 并说明原因。
 PF_3 PCl_3 PBr_3 PI_3
2. 为什么 NF_3 的沸点为 -129°C , 而 NH_3 的沸点为 -33°C ?

中国地质大学研究生入学考试试题专用纸

特别提醒：所有答案都必须写在答题纸上，写在本试题纸上及草稿纸上无效。
考完后试题随答题纸一起交回。

3. 用铁片与硝酸反应可能得到硝酸铁或硝酸亚铁，请指明反应条件并写出相关的反应方程式。
 4. 画出 $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 可能存在的配合物的异构体，共有多少种？
 5. 硼酸是几元酸，写出其电离反应式。
- 五、用化学方程式（或离子式）表示下列变化（25 分）
1. 硫酸铜溶液与碘化钠溶液混合后产生黄色沉淀。
 2. 酸性硫酸锰溶液中加入二氧化铅，微热后溶液变为红色。
 3. 硫酸铝与碳酸钠溶液混合后有白色沉淀，并产生气体。
 4. 硫化汞溶于王水。
 5. 硝酸铋遇水产生大量白色沉淀。

六、计算题（30 分）

1. 已知 $\text{SiCl}_4(\text{l})$ 的 $\Delta_f H_m^\ominus = -687.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ， Cl_2 的键能为 $238 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ， $\text{Si}(\text{s})$ 的升华焓为 $455.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ， $\text{SiCl}_4(\text{l})$ 的蒸发焓为 $30 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，求算 SiCl_4 的平均键能。
2. (1) 计算 $\text{CuCl}(\text{s}) + \text{Cl}^-(\text{aq}) = \text{CuCl}_2^-$ 反应的平衡常数 K ；
(2) 试问用 0.1 dm^3 ， $1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ HCl 溶液最多可以溶解 CuCl 固体多少摩尔？已知： $K_{sp}(\text{CuCl}, \text{s}) = 1.2 \times 10^{-6}$ ； $K_{sp}(\text{CuCl}_2) = 3.2 \times 10^{-5}$
3. 通过计算说明下列氧化还原反应能否发生？若能发生，写出化学反应方程式。假设有关物质的浓度为 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ，已知：

$$E^\ominus(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.771 \text{ V}; \quad E^\ominus(\text{I}_2/\text{I}^-) = 0.54 \text{ V}$$

$$K_{sp}[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}] = 1.0 \times 10^{42}; \quad K_{sp}[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}] = 1.0 \times 10^{35}$$
 - (1) 在含 Fe^{3+} 的溶液中加入 KI ；
 - (2) 在含 Fe^{3+} 的溶液中先加入足量的 NaCN 后，再加入 KI 。