

# 中国地质大学研究生院

2006 年硕士研究生入学考试试题

考试科目：无机化学 466

适用专业：分析化学、应用化学

(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) $2 \times 10$

( ) 1、下列物质的酸性由强到弱的次序是

A.  $\text{NH}_4^+ > \text{H}_2\text{SO}_4 > \text{H}_3\text{AsO}_4 > \text{HS}^- > \text{HClO}$

B.  $\text{H}_2\text{SO}_4 > \text{H}_3\text{AsO}_4 > \text{HS}^- > \text{HClO} > \text{NH}_4^+$

☒ C.  $\text{H}_2\text{SO}_4 > \text{H}_3\text{AsO}_4 > \text{HClO} > \text{NH}_4^+ > \text{HS}^-$

D.  $\text{H}_2\text{SO}_4 > \text{HS}^- > \text{H}_3\text{AsO}_4 > \text{NH}_4^+ > \text{HClO}$

( ) 2 已知 298K, 101.325kPa 下:

	$\Delta H_m^\ominus (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$S_m^\ominus (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$
石墨	0.0	5.74
金刚石	1.88	2.39

下列哪些叙述是正确的。

☒ A. 根据焓和熵的观点，金刚石比石墨稳定；

B. 根据熵的观点，石墨比金刚石稳定，但根据焓的观点，金刚石比石墨稳定；

C. 根据焓的观点石墨比金刚石稳定，但根据熵的观点金刚石比石墨稳定；

☒ D.  $\Delta G_m^\ominus (\text{金刚石}) > \Delta G_m^\ominus (\text{石墨})$ .

( ) 3、有 A, B 和 C 三种主族元素，若 A 元素阴离子与 B, C 元素的阳离子具有相同的电子层结构，且 B 的阳离子半径大于 C，则这三种元素的原子序数大小次序是

A.  $B < C < A$     ☒ B.  $A < B < C$     C.  $C < B < A$     D.  $B > C > A$

题  
答  
要  
不  
内  
线  
封  
密

准考证号码: 104916107242848

分析化学

报考学科、专业:

姓名: 郝志红



- ( ) 4、 $\text{NH}_4^+$ 形成后, 关于四个 N-H 键, 下列说法正确的是  
☒ A. 键长相等;  
 B. 键角不相等;  
 C. 配位键的键长大于其他三键;  
 D. 配位键的键长小于其他三键.
- ( ) 5、溴和碘都能与磷作用, 反应生成物分别为  
☒ A.  $\text{PBr}_5$  和  $\text{PI}_3$                       B.  $\text{PBr}_3$  和  $\text{PI}_3$   
 C.  $\text{PBr}_5$  和  $\text{PI}_5$                       D.  $\text{PBr}_3$  和  $\text{PI}_5$
- ( ) 6、 $\text{H}_2\text{O}_2$  分子中, 氧原子用下列哪一种杂化轨道成键  
 A.  $\text{sp}$     B.  $\text{sp}^2$     ☒ C.  $\text{sp}^3$     D.  $\text{dsp}^2(\text{sp}^2\text{d})$
- ( ) 7、下列化合物中, 既溶于浓盐酸, 又溶于硫化钠的是  
☒ A.  $\text{Sb}_2\text{S}_3$     B.  $\text{HgS}$     C.  $\text{Bi}_2\text{S}_3$     D.  $\text{As}_2\text{S}_5$
- ( ) 8、在某种酸化的黄色溶液中加入锌粒, 溶液从黄经过蓝, 直到变为紫色, 该溶液中含有  
 A.  $\text{Fe}^{3+}$     ☒ B.  $\text{VO}^{2+}$     C.  $\text{CrO}_4^{2-}$     D.  $\text{MnO}_4^-$
- ( ) 9、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$  可能存在的几何异构体数目是  
 A. 0    ☒ B. 2    C. 4    D. 6
- ( ) 10、在下列配离子中, 分裂能  $\Delta_o$  顺序正确的是  
☒ A.  $[\text{Ru}(\text{CN})_6]^{3-} > [\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+} > [\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]^{3+} > [\text{FeF}_6]^{3-}$   
 B.  $[\text{Ru}(\text{CN})_6]^{3-} > [\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+} > [\text{FeF}_6]^{3-} > [\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$   
 C.  $[\text{Ru}(\text{CN})_6]^{3-} > [\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]^{3+} > [\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+} > [\text{FeF}_6]^{3-}$   
 D.  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+} > [\text{Ru}(\text{CN})_6]^{3-} > [\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]^{3+} > [\text{FeF}_6]^{3-}$

## 二、填空题 (30 分)    共 30



特别提醒：所有答案必须写在答题纸上，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。

1. 已知  $\text{NaCl(s)}$  熔化需吸热  $30.3\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，熵增  $28.2\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ，  
则 298K 时  $\text{NaCl(s)}$  熔化的  $\Delta G$  为  $21.91\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ， $\text{NaCl}$  的熔点  
为 \_\_\_\_\_ K。

② 主族元素原子的价电子层结构特征是 \_\_\_\_\_ 副族  
元素原子的价电子层结构特征是 \_\_\_\_\_。

3. 氢键键能和分子间力的数量级相近，它与一般分子间力的不同  
点是具有 饱和性 方向性。

4.  $\text{NaCl}$  型离子化合物晶胞中正负离子配位数为 6， $\text{ZnS}$  型离子化  
合物晶胞中正负离子配位数为 \_\_\_\_\_， $\text{CsCl}$  型离子化合物晶胞  
中正负离子配位数为 \_\_\_\_\_。

5. 黑色的  $\text{PbS}$  与  $\text{H}_2\text{O}_2$  反应后，由于生成 \_\_\_\_\_ 而转化成  
\_\_\_\_\_ 色

⑥  $\text{PH}_3$  有较强的 \_\_\_\_\_ 它能与  $\text{Ag}^+$   $\text{Cu}^{2+}$   $\text{Hg}^{2+}$  反应，使这些金属  
离子转变为 \_\_\_\_\_。

7.  $\text{PCl}_5$  的分子构型为 \_\_\_\_\_ 形，磷原子以 \_\_\_\_\_ 杂  
化轨道成键

8. 反应  $\text{NH}_3 + \text{BX}_3 \rightarrow \text{X}_3\text{B}-\text{NH}_3$  (X 代表卤素) 称为 \_\_\_\_\_ 反应，  
 $\text{NH}_3$  称为 \_\_\_\_\_， $\text{BX}_3$  称为 \_\_\_\_\_，  
 $\text{X}_3\text{B}-\text{NH}_3 + \text{BX}'_3 \rightarrow \text{X}'_3\text{B}-\text{NH}_3$  属于 \_\_\_\_\_ 反应类型。对于  
 $\text{BF}_3$ 、 $\text{BCl}_3$  和  $\text{BBr}_3$ ，使上面反应向右进行的能力顺序  
为 \_\_\_\_\_。

9. 镍的原子序数是 28，已知  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  的磁矩为 3.2B.M，按价键  
理论，中心原子的杂化类型是 \_\_\_\_\_，空间构型是 \_\_\_\_\_，  
中心离子配位数为 \_\_\_\_\_，按晶体场理论，中心原子的 d 电子  
在分裂轨道上的排布为 \_\_\_\_\_，未成对电子数  
为 \_\_\_\_\_。



10. CO 与 N<sub>2</sub> 是等电子体, 其分子轨道表示式为\_\_\_\_\_, 键级为\_\_\_\_\_, 碳元素的氧化数为\_\_\_\_\_, 所以它在高温下表现为\_\_\_\_\_性。由于 CO 分子中\_\_\_\_\_原子上的孤电子对容易给出, 加之 CO 的分子轨道中有空轨道, 所以易与\_\_\_\_\_ (高、低) 氧化态的\_\_\_\_\_类金属形成配位化合物。

### 三、推测分子 (或离子) 的结构 (4×5 分)

用 VSEPR 理论推测下列分子或离子的空间结构 (标明中心原子的价层电子对数和分子或离子的空间构型, 并给出中心原子的杂化类型)。



### 四、简要回答下列问题 (5×5 分)

1. 硫化铝为什么不能在水中重结晶? 写出有关反应方程式。
2. 什么 SiO<sub>2</sub> 的熔点高于 SO<sub>2</sub>? 金刚石和石墨都是碳的同素异形体, 石墨可导电, 金刚石不能, 为什么?
3. 某白色固体 A 加强热, 得到白色固体 B (加热时直至 B 的质量不再变化) 和无色气体。将该气体通入氢氧化钙饱和溶液中得到白色固体 C, 如将少量 B 加入水中, 所得 B 溶液能使红色石蕊试纸变蓝。B 的水溶液被盐酸中和后, 蒸发干燥得白色固体 D。用 D 做焰色反应, 火焰为绿色。B 的水溶液与硫酸反应后得到不溶于盐酸的白色沉淀 E。试确定 A, B, C, D, E 各为何种物质。

*Barite, BaO, BaCO<sub>3</sub>, BaCl<sub>2</sub>*



4.  $\text{Co}(\text{ONO})_6^{4-}$  (有明显的还原性) 和  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$  的磁矩分别为 1.80B.M. 和 3.87B.M.。试写出中心离子的 d 电子在分裂后的 d 轨道的排布，计算它们的晶体场稳定化能。并简要说明为什么  $\text{Co}(\text{ONO})_6^{4-}$  有明显的还原性。
5. 为什么  $\text{NF}_3$  的沸点为  $-129^\circ\text{C}$ ，而  $\text{NH}_3$  的沸点为  $-33^\circ\text{C}$ ？

### 五、用化学方程式（或离子式）表示下列变化（5×5分）

1. 硝酸铋溶液稀释时变混浊。
2. 强碱性条件下高锰酸钾与足量亚硫酸钠反应生成深绿色溶液。
3. 氯化汞溶液中加入过量氯化亚锡产生黑色沉淀。
4. 硫酸锰酸性溶液中加入二氧化铅，微热后溶液变为红色。
5. 将氯气通入棕黄色碘水溶液中至溶液变为无色。

### 六、计算题：(3×10 分)

1. 向黄色的  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  溶液中通氯气，溶液变为红色，写出反应方程式并计算该反应的平衡常数。已知：  
 $E^\ominus(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1.36\text{V}$   $E^\ominus(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.771\text{V}$ ；  
 $K_{\text{稳}}^\ominus\{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}\} = 4.0 \times 10^{43}$   $K_{\text{稳}}^\ominus\{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}\} = 2.5 \times 10^{35}$
2.  $\text{AgCl}(\text{s})$  明显溶于  $\text{NaCN}$  溶液中，但向  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$  溶液加入盐酸，却能生成白色  $\text{AgCl}$  沉淀。这是否互相矛盾？请通过计算有关反应的平衡常数加上说明。（已知： $K_{\text{sp}, \text{AgCl}} = 1.8 \times 10^{-10}$ ， $K_{\text{稳}}^\ominus, [\text{Ag}(\text{CN})_2]^- = 1.25 \times 10^{21}$ ， $K_{\text{a}, \text{HCN}} = 6.2 \times 10^{-10}$ ）。
3. 用  $1\text{molNH}_3$  与足够的  $\text{HCl}$ ，如何配制  $1\text{dm}^3$   $\text{pH}=9$  的缓冲溶液。 $K_{\text{b}}^\ominus(\text{NH}_3) = 1.8 \times 10^{-5}$