

华东师范大学 2006 年攻读硕士学位研究生入学试题

共 5 页

考试科目代码及名称: 354 无机化学

招生专业: 无机化学 等

考生注意:

(本试卷总分 150 分, 考试时间为 3 小时, 可使用科学计算器。)

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)。

一、单选题(共 45 分)

- 下列氢氧化物溶解度最小的是 ()。
(A) $\text{Ba}(\text{OH})_2$ (B) $\text{La}(\text{OH})_3$ (C) $\text{Lu}(\text{OH})_3$ (D) $\text{Ce}(\text{OH})_4$
- 下列物质呈抗磁性的是 ()。
(A) O_2 (B) O_3 (C) NO (D) $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$
- 下列化合物中由于 $d-d$ 跃迁而产生颜色的是 ()。
(A) HgS (B) HgO (C) HgI_2 (D) CdO (E) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
- 下列关于含氧酸或其含氧酸盐的性质递变, 错误的是 ()。
(A) 酸性: $\text{HClO} > \text{HBrO} > \text{HIO}$ (B) 稳定性: $\text{MClO}_4 > \text{MClO}_3 > \text{MClO}_2 > \text{MClO}$
(C) 碱性: $\text{ClO}_4^- > \text{ClO}_3^- > \text{ClO}^-$ (D) 氧化性: $\text{H}_2\text{SeO}_4 > \text{H}_6\text{TeO}_6 > \text{H}_2\text{SeO}_3 > \text{H}_4\text{SiO}_4$
- 下列分子中, 最可能存在的氮化物是 ()。
(A) Na_3N (B) K_2N (C) Li_3N (D) Ca_2N_3
- 下列分子中含有两个不同键长的化学键的是 ()。
(A) CO_2 (B) SO_3 (C) SF_4 (D) XeF_4
- 下列含氧酸中属于三元酸的是 ()。
(A) H_3BO_3 (B) H_3PO_2 (C) H_3PO_3 (D) H_3AsO_4

8. 下列硝酸盐加热到 700K 左右时, 其中各元素氧化数都发生了变化的是 ()。
- (A) AgNO_3 (B) NH_4NO_3 (C) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (D) LiNO_3
9. 仅用一种试剂, 就可将 Ag^+ , Hg^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} 五种离子区分开, 这种试剂为 ()。
- (A) $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (B) NaOH (C) H_2S (D) Na_2S
10. 下列制备反应中, 没有实际意义的是 ()。
- (A) $\text{PbO}(s) + \text{CO}(g) \xrightarrow{\Delta} \text{Pb}(l) + \text{CO}_2(g)$ (制铅)
- (B) $\text{As}_4\text{O}_6(s) + 6\text{C}(s) \xrightarrow{\Delta} \text{As}_4(g) + 6\text{CO}(g)$ (制砷)
- (C) $2\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2(s) + 6\text{SiO}_2(s) + 10\text{C}(s) \xrightarrow{\Delta} 6\text{CaSiO}_3(s) + 10\text{CO}(g) + \text{P}_4(g)$ (制磷)
- (D) $\text{H}_2\text{SO}_4(l) + 6\text{NO}(g) + 2\text{H}_2\text{O}(l) \rightarrow \text{S}(s) + 6\text{HNO}_3(aq)$ (制硫)
11. 下列各物质水溶液中, 酸化后有颜色变化的是 ()。
- (A) MnO_4^- (B) $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ (C) CrO_4^{2-} (D) K^+
12. 下列分子中, 没有 π_3^4 离域键的是 ()。
- (A) N_3^- (B) N_2O (C) HNO_3 (D) Cl_2O
13. 欲将 K_2MnO_4 转变为 KMnO_4 , 可得到产率高、质量好的方法是 ()。
- (A) CO_2 通入碱性 K_2MnO_4 溶液 (B) 用 Cl_2 氧化 K_2MnO_4 溶液
- (C) 电解氧化 K_2MnO_4 溶液 (D) 用 HAc 酸化 K_2MnO_4
14. 假定下列配合物浓度相同, 其中导电性(摩尔电导率)最大的是 ()。
- (A) $[\text{PtCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_3$ (B) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_4$ (C) $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ (D) $[\text{PtCl}_4(\text{NH}_3)_2]$
15. 从正四面体和正八面体的 CFSE 判断, 具有下列电子构型的离子在适当条件下能形成四面体配合物的是 ()。
- (A) d^1 (B) d^3 (C) d^7 (D) d^9 (E) d^{10}

二、填空题 (共 54 分)

16. 将适量的 SnCl_2 溶液加入 HgCl_2 溶液中, 有_____产生, 其化学反应方程式为_____。
17. 漂白粉的有效成分是_____, 漂白粉在空气中放置时, 会逐渐失效的化学反应方程式是_____。

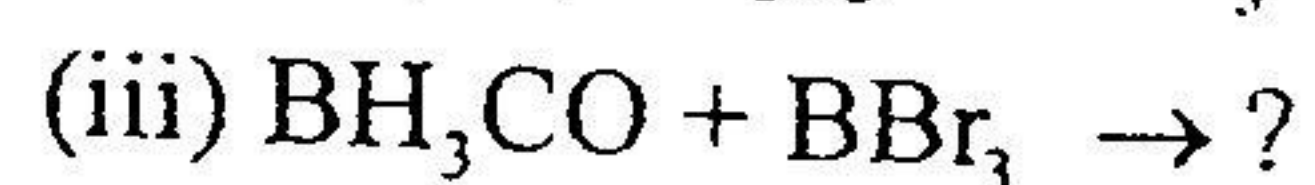
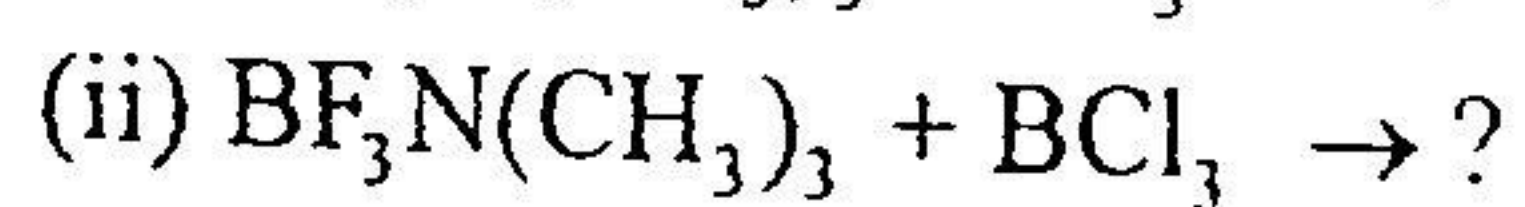
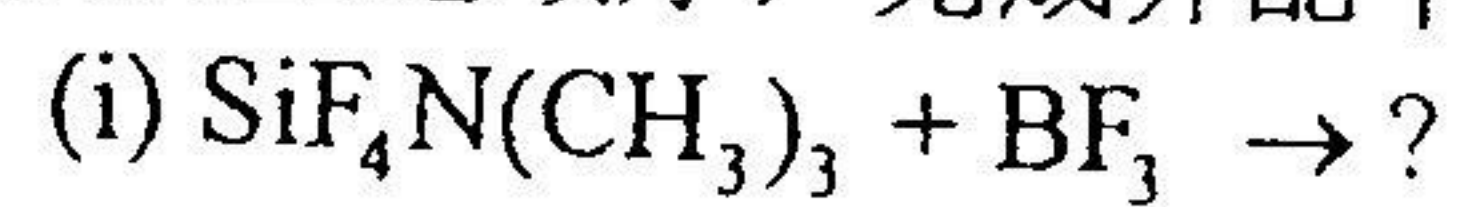
18. Na_2CO_3 和 NaHCO_3 在水中的溶解度较大的是_____, 其原因是_____。
19. FeCl_3 的蒸气中含有_____分子, 其中 Fe 采用_____的杂化方式。 FeCl_3 易溶于有机溶剂, 其原因是_____。
20. 写出下列有工业价值的矿物的化学成分:
 (1) 萤石 _____ (2) 密佗僧 _____
 (3) 重晶石 _____ (4) 钛白粉 _____。
21. 在过二硫酸盐、硫代硫酸盐、硫酸盐和连多硫酸盐中氧化能力最强的是_____, 还原能力最强的是_____。
22. 将下列氧化物按酸性的大小顺序排列: _____。
 Al_2O_3 , B_2O_3 , BaO , CO_2 , Cl_2O_7 , SO_3 。
23. 碘在不同溶剂中呈紫色、棕色等, 一般认为溶液呈紫色的是因为溶解了的"碘分子"并未和溶剂分子发生较强的相互作用。已知在不同温度下, 碘在石蜡油中的溶液呈紫色和棕色。请回答当温度较低时该溶液显_____色, 温度较高时溶液显_____色。因为_____。
24. 锰的常见氧化物有 MnO , Mn_2O_3 , MnO_2 和 Mn_2O_7 , 其中碱性最强的是_____, 酸性最强的是_____。
25. 在焊接金属时, 用 ZnCl_2 浓溶液可以清除金属表面上的氧化物(以 FeO 为例), 其化学反应方程式为: _____。
26. 配合物 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 、 $[\text{Os}(\text{CN})_6]^{4-}$ 、 $[\text{FeF}_6]^{4-}$ 和 $[\text{Ru}(\text{CN})_6]^{4-}$ 的晶体场稳定化能由大到小的顺序是_____。
27. 如果 $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$, $\text{Rh}(\text{NH}_3)_6^{2+}$, $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ 和 $\text{Fe}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ 等配合物确实存在, 则这些配合物中具有最大 $10 Dq$ 值的是_____。
28. H_2O_2 常用来作 Ti、V、Cr 的鉴定和比色测定。在 TiO^{2+} 的稀酸溶液中($\text{pH} < 1$), 加入 H_2O_2 可生成橙黄色的_____离子; 在近中性的钒酸盐溶液中, 加入 H_2O_2 可生成红棕色的_____离子; 在 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 的酸性溶液中, 加入 H_2O_2 和乙醚可生成_____色的_____。

29. 碳的单质有多种形式, 除了石墨和金刚石之外, 近年来发现的还有_____和_____。

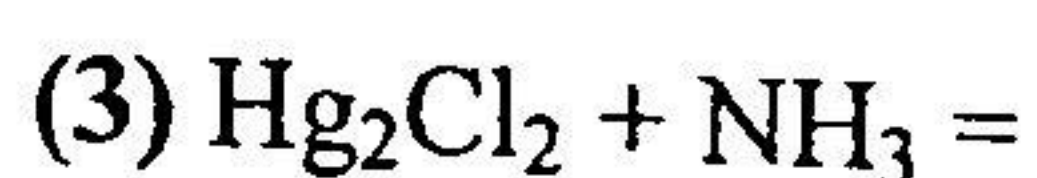
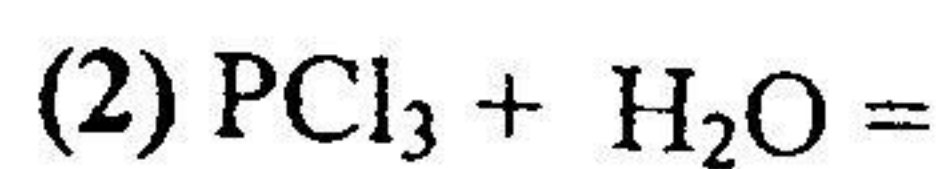
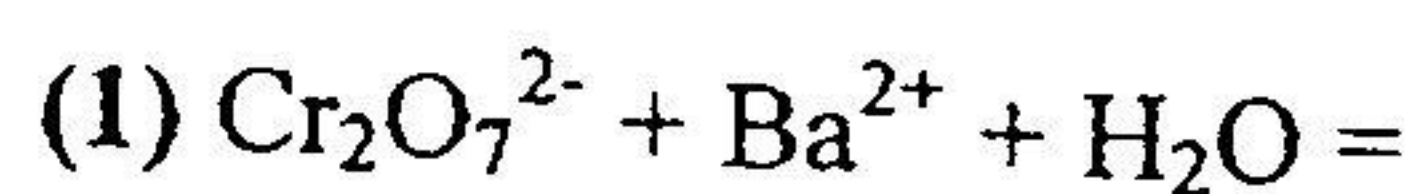
30. 将 NaCl , MgCl_2 , AlCl_3 和 SiCl_4 按熔点从高到低进行排列_____。

31. (a) 将 BF_3 , BCl_3 , SiF_4 和 AlCl_3 按 Lewis 酸性从大到小进行排列_____。

(b) 按照上述顺序, 完成并配平下列各反应式; 如果不能发生反应, 请说明理由。



32. 完成并配平下列各反应方程式



三、问答题 (共 35 分)

33. CF_4 和 PF_3 具有相同的电子数, 它们的分子量也相等, 但性质却不同。例如: CF_4 的溶沸点为 m.p. -184°C , b.p. -128°C ; PF_3 为 m.p. 151.5°C , b.p. -101.5°C ; 再如: 它们与水的作用也不同。请写出有关反应式并予以解释。

34. PCl_5 在气态时是共价分子, 而在固态时则是由 PCl_4^+ 阳离子和 PCl_6^- 阴离子构成的离子化合物。请说明这两个离子的空间构型分别是什么?

35. 为什么构型为四面体、配位数为 4 的 $\text{Ni}(\text{II})$ 配离子是顺磁性的, 而构型为平面正方形、配位数为 4 的 $\text{Ni}(\text{II})$ 配离子是反磁性的?

36. 给出 SOF_2 , SOCl_2 , SOBr_2 分子中 $\text{S}-\text{O}$ 键强度的变化规律, 并予以解释。

37. 已知 O_2F_2 的结构与 H_2O_2 相似, 但 O_2F_2 中 $\text{O}-\text{O}$ 键长为 121pm , H_2O_2 中 $\text{O}-\text{O}$ 键长为 148pm , 请解释两个化合物中 $\text{O}-\text{O}$ 键长不同的原因。

38. NO 和 FeSO_4 反应生成 $\text{Fe}(\text{NO})\text{SO}_4$ (棕色环反应), 此反应可用来鉴定 NO_2^- 和 NO_3^- 。但为什么在鉴定 NO_3^- 时要用浓 H_2SO_4 , 而在鉴定 NO_2^- 时可用 CH_3COOH ?

39. HClO_4 是无机酸中最强的酸, 为什么用 6 mol/L HCl 可溶解 CdS , 而用同样浓度的 HClO_4 却不能溶解 CdS ?

40. 化合物 A 为红色固体粉末, 将 A 在高温下加热最终得到黄色固体 B。B 溶于硝酸得一无色溶液 C, 向 C 中滴加适量 NaOH 溶液得白色沉淀 D, 加入过量 NaOH 溶液时, D 溶解得无色溶液 E, 向 E 中加入 NaClO 溶液并微热, 有棕黑色沉淀 F 生成。将 F 洗净后在一定温度下加热又得到 A。用硝酸处理 A 得沉淀 F 和溶液 C。将 A 加入酸性 MnSO_4 溶液中并微热, 有紫红色溶液 G 生成。请给出 A, B, C, D, E, F 和 G 各代表什么物质。

41. 已知 CO 的 C—O 键伸缩振动的红外吸收峰在 2143 cm^{-1} , 形成配合物后 C—O 键的强度发生变化, 其振动频率也将发生变化。例如在 $\text{Ni}(\text{CO})_4$, $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$, $[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$ 中, C—O 键的伸缩振动频率分别为 2046, 1883 和 1778 cm^{-1} , 依次降低。请予以解释。

四、计算题 (共 16 分)

42. 在 100 mL 浓度均为 0.10 mol/L 的 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 混合液中通入 H_2S 气体达饱和, 若使 Zn^{2+} 沉淀出 99%, 而 Cd^{2+} 不沉淀, 则溶液中至少应加入多少克 KI? 同时溶液的 pH 值应控制在何值? 已知 $K_{sp, \text{ZnS}}^\theta = 1.2 \times 10^{-23}$, $K_{sp, \text{CdS}}^\theta = 1.0 \times 10^{-28}$, $\beta_{[\text{CdI}_4]^{2-}}^\theta = 1.4 \times 10^6$, $K_{a1, \text{H}_2\text{S}}^\theta = 1.1 \times 10^{-7}$, $K_{a2, \text{HS}^-}^\theta = 1.0 \times 10^{-14}$, $M_{\text{KI}} = 166\text{ g/mol}$ 。(8 分)

43. 已知 $E^\theta(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0.799\text{V}$, $K_{sp}^\theta(\text{AgBr}) = 5.0 \times 10^{-13}$, $E^\theta([\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}/\text{Ag}) = 0.017\text{V}$ 。计算 $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ 的稳定常数; 若将 0.10 mol 的 AgBr 固体完全溶解在 1 dm^3 的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液中, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 的最小浓度应为多少? (8 分)