

绍兴文理学院 2014 年硕士研究生入学考试初试试题 (B 卷)

报考专业: 无机化学 考试科目: 无机化学

科目代码: 621

注意事项: 本试题的答案必须写在规定的答题纸上, 写在试题上不给分。

一、选择题 (共 50 分, 每题 2 分)

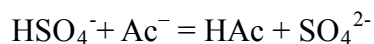
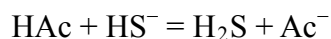
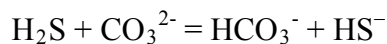
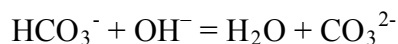
- 下列金属中, 熔点最低的是_____。
(A) Cu (B) Fe
(C) Ti (D) Zn
- 下列物质中是一元酸且有较强还原性的含氧酸是_____。
(A) H_3PO_4 (B) H_3PO_3
(C) H_3PO_2 (D) H_3BO_3
- 下列反应不能发生的是_____。
(A) $\text{CuSO}_4 + \text{KI} \text{ —}$ (B) $\text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{CO}_2 \text{ —}$
(C) $\text{HgCl}_2 + \text{NH}_3 \text{ —}$ (D) $\text{SF}_6 + \text{H}_2\text{O} \text{ —}$
- 金属的化学活泼性随原子序数增加而增强, 但下列_____族例外。
(A) I A (B) I B
(C) IIIA (D) IIIB
- NO_2 , NO_2^- , NO_2^+ 键角大小关系正确的是_____。
(A) $\text{NO}_2^+ > \text{NO}_2 > \text{NO}_2^-$ (B) $\text{NO}_2 > \text{NO}_2^- > \text{NO}_2^+$
(C) $\text{NO}_2^- > \text{NO}_2 > \text{NO}_2^+$ (D) $\text{NO}_2^+ > \text{NO}_2^- > \text{NO}_2$
- 对下列离子颜色的描述, 不正确的是_____。
(A) $\text{Cr}^{3+}(\text{aq})$ ——亮绿色 (B) $\text{Co}^{2+}(\text{aq})$ ——粉红色
(C) $\text{Ni}^{2+}(\text{aq})$ ——绿色 (D) $\text{MnO}_4^{2-}(\text{aq})$ ——绿色
- 下列各组离子能被括号内的试剂很好分离的一组是_____。
(A) Al^{3+} 和 Fe^{3+} ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) (B) Na^+ 和 Mg^{2+} (HI)
(C) SnS 和 SnS_2 (Na_2S) (D) Al^{3+} 和 Cr^{3+} (NaOH)
- 凡是中心原子采用 sp^3d^2 杂化轨道成键的分子, 其空间构型可能是_____。
(A) 八面体 (B) 平面正方形
(C) 四方锥 (D) 以上三种均有可能

9. 已知 $0.01 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 的弱酸HA溶液有 1 % 的电离, 则它的电离常数约为_____。
- (A) 10^{-2} (B) 10^{-6}
(C) 10^{-4} (D) 10^{-5}
10. 在 298 K下, $\text{H}_2(\text{g}) + 1/2\text{O}_2(\text{g}) = \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 的 Q_p 与 Q_V 之差是_____ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。
- (A) -3.7 (B) 3.7
(C) 1.2 (D) -1.2
11. 下列分子中偶极矩大于 0 的是_____。
- (A) BF_3 (B) PF_3
(C) SiF_4 (D) PF_5
12. 有 0.050 dm^3 含 $0.10 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 的溶液, 当向其中加入 0.050 dm^3 含 $0.02 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ NaOH 溶液时, 有棕色沉淀生成, 此时溶液为_____。
- (A) 碱性 (B) 酸性
(C) 中性 (D) 无法知道
13. 已知 $\text{NH}_3(\text{g})$ 的 $\Delta_f H_m^\ominus = -46 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, H—H键能为 $435 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\text{N}\equiv\text{N}$ 键能为 $941 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 则N—H键的平均键能为_____ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。
- (A) -382 (B) 1169
(C) 382 (D) -1169
14. 在水溶液中能稳定存在, 但不能形成氨合配合物的是_____。
- (A) Fe^{2+} (B) Co^{3+}
(C) Ni^{3+} (D) Cu^{2+}
15. 下列物质中, _____ 不能与浓盐酸发生氧化还原反应。
- (A) MnO_2 (B) Cr_2O_3
(C) PbO_2 (D) Co_2O_3
16. 实验室中熔化苛性钠, 应选用下列哪种坩埚_____。
- (A) 石英坩埚 (B) 镍坩埚
(C) 瓷坩埚 (D) 玻璃坩埚
17. 下列各组原子中, 原子半径最接近的是_____。
- (A) Ti与Zr (B) Mn与Tc
(C) Zr与Hf (D) Be与Mg
18. 下列物质中, _____ 热稳定性最高。
- (A) BaCO_3 (B) CaCO_3

- (C) $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ (D) ZnCO_3
19. 下列各组离子中，可以共存的是_____。
- (A) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 和 I_2 (B) $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 和 ClO^-
 (C) Sn^{2+} 和 Fe^{3+} (D) Fe^{3+} 和 Co^{2+}
20. 下列关系错误的是_____。
- (A) 酸性： $\text{HClO}_4 > \text{HClO}_3 > \text{HClO}$ (B) 氧化性： $\text{HClO}_4 > \text{HClO}_3 > \text{HClO}$
 (C) 氧化性： $\text{KBrO}_3 > \text{KClO}_3$ (D) 溶解性： $\text{NaHCO}_3 < \text{Na}_2\text{CO}_3$
21. 在酸性介质中，欲使 Mn^{2+} 氧化成 MnO_4^- ，可以加入下列_____氧化剂。
- (A) Cl_2 (B) H_2O_2
 (C) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (D) NaBiO_3
22. 既能溶于 Na_2S 溶液，又能溶于 Na_2S_2 溶液的硫化物是_____。
- (A) ZnS (B) As_2S_3
 (C) CuS (D) HgS
23. 下列关系正确的是_____。
- (A) 稳定性： $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+} > [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ (B) 还原性： $\text{PH}_3 < \text{NH}_3$
 (C) 酸性： $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7 > \text{H}_3\text{PO}_4$ (D) 溶解性： $\text{MgF}_2 > \text{MgCl}_2$
24. 下列各分子或离子中，键级最大的是_____。
- (A) O_2^+ (B) O_2
 (C) N_2 (D) N_2^+
25. 下列氧化剂中，物质的氧化能力与pH值无关的是_____。
- (A) H_2O_2 (B) MnO_4^-
 (C) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (D) Cl_2

二、填空题（共30分，每空1分）

1. 已知下列反应的反应方向都是从左至右：



试根据质子酸碱理论，判断：上述各酸从强到弱的顺序是_____①_____，上述各碱从弱到强的顺序是_____②_____。

2. 实验测得： $\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$ 的 $\mu=0$ ， CoF_6^{3-} 的 $\mu=5.26$ B.M.。则在 $\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$ 中晶体场分裂能 Δ_0 ___①___P(填>、=或<)，在 t_{2g} 轨道上有___②___个电子，属于___③___自旋配合物；而 CoF_6^{3-} 中 Co^{3+} 的电子组态为___④___，属于___⑤___自旋配合物。
3. 金属锂保存在___①___中，金属钠应保存在___②___中，白磷应保存在___③___中。
4. 已知配离子 $[\text{CoF}_6]^{3-}$ 的磁矩为4.5 B.M.，其成键的杂化轨道类型为___①___。根据晶体场理论，其CFSE为___②___Dq。
5. 比较下列各种性质(填>、=或<)：
键的极性： AsH_3 ___①___ H_2Se ； 酸性： H_2SiO_3 ___②___ H_2SiF_6
熔点： SnCl_4 ___③___ SnCl_2 ；第一电离能：N___④___O。
6. NCl_3 水解产物为___①___， PCl_3 水解产物为___②___。
7. 镧系收缩是指___①___，镧系收缩造成的主要后果是___②___。
8. Zn^{2+} 的化合物一般为无色或白色，其原因是___①___。
9. 在酸性介质中，过量的 Fe^{2+} 与 MnO_4^- 作用，主要还原产物是___①___，若 MnO_4^- 过量，则主要还原产物是___②___。
10. 在 K_2CrO_4 溶液中加入硫酸，溶液的颜色由___①___变为___②___，再加入 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ，其现象为___③___。
11. 在水溶液中， $\text{Co}^{3+}(\text{aq})$ 的稳定性___①___ $\text{Co}^{2+}(\text{aq})$ (填>、=或<)，而 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 的稳定性___②___ $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ (填>、=或<)。
12. 铂系元素最易形成与族数相等氧化态化合物的元素是___①___，最能稳定这种氧化态的原子是___②___。

三、请写出下列反应的离子方程式（共10分，每题2分）

1. 用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 去除溶液中的铜离子。
2. 过氧化钠分别与冷水、热水作用。
3. 硫酸锰和过二硫酸钠反应。
4. 用金丝制备含金的水溶液。
5. 氧化铅在酸性介质中与硫酸锰反应。

四、简答题（共 30 分，每题 5 分）

1. 氮族元素中为何有 PCl_5 、 AsCl_5 和 SbCl_5 ，却不存在 NCl_5 和 BiCl_5 ？
2. 有人想制备含 F_2^{2-} 的离子化合物，你认为有可能吗？请说明理由。
3. 为何硼砂 $[\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}]$ 溶液具有缓冲作用？
4. 为什么 CCl_4 遇水不水解，而 SiCl_4 、 BCl_3 和 NCl_3 却易水解？
5. 在纯硫酸中 HNO_3 的酸性比 HClO_4 弱，试解释之。
6. 由 SiH_4 为原料进行氮化来制备 Si_3N_4 纳米材料，有极高的稳定性，所以用途广泛。试根据Si原子的成键特征和 SiH_4 的性质，你认为该材料中最大可能存在的杂质是什么？试加以解释。

五、计算题（20 分）

1. (7 分) 298 K时，铜片插入 $0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ CuSO_4 溶液中，铂片插入 $0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Fe^{3+} 与 $0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Fe^{2+} 溶液中，组成原电池。

已知：298 K时， $\varphi^\ominus(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})=0.34 \text{ V}$ ， $\varphi^\ominus(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})=0.77 \text{ V}$

求：(1) 298 K 时电池的电动势。

(2) 反应的平衡常数。

(3) 写出原电池的总反应式和电池符号。

2. (7 分) 20.0 cm^3 ， $0.10 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ Na_3PO_4 溶液与 20.0 cm^3 ， $0.10 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ H_3PO_4 相混合，溶液的pH值是多少？

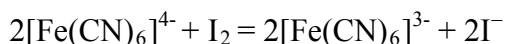
已知： H_3PO_4 的 $K_{a1}=7.6 \times 10^{-3}$ ， $K_{a2}=6.3 \times 10^{-8}$ ， $K_{a3}=4.4 \times 10^{-13}$

3. (6 分) 已知： $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- = \text{Fe}^{2+}$ $\varphi^\ominus = 0.77 \text{ V}$



$$K_{\text{稳}}[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} = 1 \times 10^{42}, \quad K_{\text{稳}}[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} = 1 \times 10^{35}$$

试通过计算回答：在标准状况下，下列反应的方向。



六、推断题（共 10 分）

一银灰色金属粉末A，溶于稀硫酸得含B的溶液。若在B溶液中加入一种硫酸盐C，可得一种浅绿色单斜晶体D；在D的水溶液中加入NaOH溶液，可得白色（或带浅绿色）沉淀E；E在空气中缓慢变成棕色，最终变成F；若适

量滴加 H_2O_2 溶液于E中，充分搅拌，可得黑色沉淀G；在E的滤液中加入过量的NaOH溶液并加热，有一种可使湿润pH变蓝的气体H逸出；若将溶液B酸化，再滴加一紫红色溶液I，可得淡黄色溶液J。于J中加入黄血盐溶液，立即产生深蓝色的沉淀K。试写出由D→K的化学式，并写出B+I和J+黄血盐溶液反应的离子方程式。