

山东师范大学
硕士研究生入学考试试题

允许使用普通
计算器

考试科目：无机化学

- 注意事项：1. 本试卷共五道大题（共计44个小题），满分150分；
2. 本卷属试题卷，答题另有答题卷，答案一律写在答题卷上，写在该试题卷上或草纸上均无效。要注意试卷清洁，不要在试卷上涂划；
3. 必须用蓝、黑钢笔或圆珠笔答题，其它均无效。
4. 允许使用普通计算器。

一、选择题（每题2分，共30分）

1. PH=2.00 与 PH=13.00 的两种强酸强碱溶液等体积混合后，溶液的 PH 值是 (①)
A. 12.95 B. 12.65 C. 11.65 D. 10.65 E. 2.30
2. 等温等压过程在高温时不自发进行而在低温时可自发进行的条件是 (②)
A. $\Delta H > 0$ 和 $\Delta S > 0$ B. $\Delta H > 0$ 和 $\Delta S < 0$
C. $\Delta H < 0$ 和 $\Delta S > 0$ D. $\Delta H < 0$ 和 $\Delta S < 0$
3. 在基态原子中，当主量子数 $n=6$ 的电子层中只有 2 个电子时， $n=5$ 的电子层中的电子数为 (③)
A. 8 B. 18 C. 8-18 D. 18-32
4. 在 HCl 和 CO 混合气体中，分子间作用力有 (④)
A. 取向力和诱导力 B. 取向力和色散力
C. 取向力 D. 取向力、诱导力和色散力。
5. 若反应 $A+B^{2+} \rightleftharpoons A^{2+}+B$ 的平衡常数是 10^4 ，则该电池的标准电动势是 (⑤)
A. 0.07V B. 0.118 V C. -1.20 V D. 1.20 V
6. 据价电子对互斥理论判断 XeF_4 和 XeF_6 的正确几何构型分别是 (⑥)
A. 平面正方形和正八面体 B. 平面正方形和变形八面体
C. 正四面体和正八面体 D. 正四面体和变形八面体

- 7 同温同压下,某气体与氢气扩散速度之比为 1:4,这种气体的摩尔质量是(7)
- A. 16 B. 32 C. 44 D. 1 E. 4
- 8 如果 Ag_2CrO_4 饱和溶液的浓度为 1.0×10^{-4} , 则其溶度积常数为(8)
- A. 1.0×10^{-8} B. 2.0×10^{-4} C. 4.0×10^{-12} D. 2.0×10^{-12}
- 9 下列分子或离子的空间构型有错误的是(9)
- A. V型 SO_2 SeO_2 H_2S
 B. 正三角形 SO_3^{2-} SeO_3^{2-}
 C. 四面体 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$
 D. 正四面体 SO_4^{2-} SeO_4^{2-}
- 10 下列分子或离子中都含有离域 π 键, 何者含有 π_3^1 (10)
- A. HNO_3 B. NO_2 C. SO_3 D. CO_3^{2-}
- 11 有五种未知溶液, 分别是 Na_2S , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, Na_2SO_3 , Na_2SO_4 , Na_3AsS_3 , Na_3SbS_3 , Na_2SiO_3 , 分别加入同一种试剂就可以使它们得到初步鉴定, 这种试剂是(11)
- A. AgNO_3 溶液; B. 稀 HNO_3 ; C. 稀 HCl ; D. BaCl_2 溶液。
- 12 在形成八面体配合物时, 配合物的未成对电子数取决于配体强弱的是(12)
- A. Ni^{2+} B. Cu^{2+} C. Cu^+ D. Co^{3+}
- 13 遇浓 HCl 放出 Cl_2 的是(13)
- A. PbO B. PbO_2 C. SnO_2 D. Fe_2O_3
- 14 下列各组元素, 属于稀土元素的是(14)
- A. Ce 和 Th B. Ho 和 No C. Lu 和 Lr D. Ce 和 Lu
- 15 决定氢原子的原子轨道能量的量子数是(15)
- A. n B. n, l C. n, l, m D. n, l, m, m_s

二、填空题(每空 2 分, 共 40 分)

1. 原子序数 Z 等于 46 的元素属于第(1.)周期, 第(2.)族, 核外价电子构型为(3.)。
2. 按分子轨道理论, B_2 分子中含有(4.)(选填 σ 或 π) 键。键级为(5.)。
3. NO^+ 和 NO 有顺磁性的是(6.), 键级较大的是(7.)。
4. $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 的共轭碱是(8.)。
5. 括弧中(BCl_3 、 NH_3 、 H_2O 、 PCl_4^+ 及 HgCl_2) 的分子或离子, 键角由大到小排列的顺序是(9.)。

6. RuO_4 与 OsO_4 更稳定的是 (10.)。
7. H_2S 和 HS^- 的电离常数分别为 1.0×10^{-7} 与 1.0×10^{-14} , 则纯 H_2S 饱和水溶液中 S^{2-} 离子的浓度为 (11.) $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。
8. 保险粉的化学式是 (12.)
9. 实验测得 $[\text{FeF}_6]^{3-}$ 的磁矩约是 $5.9\text{B} \cdot \text{M}$, 则该配离子的立体结构是 (13.), 中心体取 (14.) 杂化, 未成对电子数是 (15.), 该配离子是 (16.) 自旋的。
10. $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 热分解的产物是 (17.)。
11. 主族元素、副族元素 (IIIB 到 VIIB) 及镧系元素各自从左到右, 原子半径变化程度大小的一般顺序是: (18.)
12. PH_4^+ 与水反应的产物 (注明状态) 是 (19.)。
13. $\phi^\ominus(\text{Li}^+/\text{Li}) = -3.04\text{V}$, 比其它碱金属相应的标准电极电势数值都小, 这主要是因为 (20.)。

三、简答题 (七个小题, 共 35 分)

1. 请表述相对于在自由离子状态和球形场状态, 中心离子的五个 d 轨道在八面体场中的能级分裂。
2. 试解释为何电负性氮比磷大, 但我们的印象却是化学活性磷大于氮。
3. $\text{AlF}_3(\text{s})$ 不溶于 $\text{HF}(\text{l})$ 中, 但当 NaF 加到 $\text{HF}(\text{l})$ 中, AlF_3 就可以溶解, 然而再把 BF_3 加入 AlF_3 的 NaF-HF 的溶液中, AlF_3 又沉淀出来, 试解释之。
4. 画出 B_2H_6 的分子结构示意图, 指出其含有的键型和键数。
5. 简述工业上从海盐卤水中提取溴的过程。
6. 在制备 AgNO_3 产物中, 常含有少量杂质 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, 如何除去少量杂质 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 。
7. 用 NaBiO_3 固体将 Mn^{2+} 氧化为 MnO_4^- 时, 选用盐酸作为介质好, 还是选用硝酸或者是硫酸作为介质好, 为什么?

四、完成方程式或用方程式表示变化 (20 分)

1. 在稀 HCl 溶液中, TiCl_3 能将 Cu^{2+} 还原为 $\text{Cu}(\text{I})$ 。
2. PbS 与 H_2O_2 发生的化学反应。
3. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液中加入过量的 AgNO_3 溶液, 生成白色沉淀, 并经棕黄色等向黑色转变。
4. 在碱性介质中, 镍(II)盐与次氯酸钠的反应。
5. 将金从含金的矿石中用 KCN 溶液 (暴露在空气中) 溶解。

6. 向 $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ 溶液中逐滴加入 KI 溶液时, 首先见到黄绿色沉淀。再加过量 KI 溶液, 直到黄绿色沉淀消失。

五、计算题 (25 分) (反应都在 298K 进行)

1. 已知 $\phi^\ominus(\text{NO}_3^-/\text{NO}_2) = 0.010 \text{ V}$ $K_a^\ominus(\text{HNO}_2) = 7.24 \times 10^{-4}$, 求 $\phi^\ominus(\text{NO}_3^-/\text{HNO}_2)$ 。
2. 将 $0.120 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{AgNO}_3$ 溶液与 $0.180 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{HPO}_4$ 溶液等体积混合。① 写出相应的离子反应方程式并计算其标准平衡常数; ② 计算有关离子的平衡浓度及溶液的 pH。(已知 $K_{\text{sp}}^\ominus(\text{Ag}_3\text{PO}_4) = 8.7 \times 10^{-17}$, $K_{a,2}^\ominus(\text{H}_3\text{PO}_4) = 6.2 \times 10^{-8}$, $K_{a,3}^\ominus(\text{H}_3\text{PO}_4) = 4.5 \times 10^{-13}$)。
3. 计算: (1) IO_3^- 和 I^- 在酸性水溶液中反应的 K^\ominus ; (2) 若 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液中 Al^{3+} 离子浓度为 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 计算开始形成 $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$ 时的 pH 值; (3) 在 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 近饱和的溶液中加入 KI 和 KIO_3 , 把 IO_3^- 和 I^- 的反应及 Al^{3+} 的形成 $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$ 的反应合成一个总反应, 求总反应(配平)的平衡常数。

已知: $\phi_A^\ominus: \text{IO}_3^- \underline{1.195\text{V}} \text{I}_2 \underline{0.54\text{V}} \text{I}^-$; $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s}) = \text{Al}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{OH}^-(\text{aq})$
 $K_{\text{sp}}^\ominus = [\text{Al}^{3+}][\text{OH}^-]^3 = 4.6 \times 10^{-33}$