

考试科目:无机化学

专业:化学类各专业

一. 选择 (15 分)

- 下列各对元素中, 第一电离能大小次序正确的是:
A. $\text{Mg} > \text{Al}$ B. $\text{S} > \text{P}$ C. $\text{Cu} > \text{Zn}$ D. $\text{Cs} > \text{Au}$
- 下列原子或离子中, 半径最大的是:
A. Co^{2+} B. Co^{3+} C. Co D. Fe
- 下列各组元素按电负性大小排列正确的是:
A. $\text{F} > \text{N} > \text{O}$ B. $\text{O} > \text{Cl} > \text{F}$ C. $\text{As} > \text{P} > \text{H}$ D. $\text{Cl} > \text{S} > \text{As}$
- 下列电子的各套量子数, 不可能存在的是:
A. $3, 2, 2, -1/2$ B. $3, 2, -2, 1/2$ C. $3, 3, -2, 1/2$ D. $2, 1, -1, -1/2$
- 下列分子中, 键角大小次序正确的是:
A. $\text{NH}_3 < \text{H}_2\text{O}$ B. $\text{OF}_2 < \text{Cl}_2\text{O}$ C. $\text{BeF}_2 < \text{SF}_2$ D. $\text{NH}_3 < \text{NF}_3$
- 下列各对化合物中, 熔点高低次序正确的是:
A. $\text{ZnCl}_2 > \text{CaCl}_2$ B. $\text{FeCl}_3 > \text{FeCl}_2$ C. $\text{MgO} > \text{BaO}$ D. $\text{BeO} > \text{MgO}$
- 下列同种分子间只存在色散力的是:
A. CH_2Cl_2 B. CO_2 C. H_2O D. NF_3
- 根据分子轨道理论, O_2 分子中最高被占的分子轨道是:
A. π_{2p}^* B. π_{2p} C. σ_{2p} D. σ_{2p}^*
- 对基元反应 $2\text{C} \rightarrow \text{D}$ 的活化能为 E_a , 而 $\text{D} \rightarrow 2\text{C}$ 的活化能为 E_a' , 下列说法正确的是:
A. 加入不同的催化剂对 E_a 的影响相同
B. 加入不同的催化剂对 E_a' 的影响不同
C. 加入不同的催化剂, E_a 升高, E_a' 下降
D. 加入不同的催化剂, E_a 下降, E_a' 升高

10. 将 $C_5H_5Mn(CO)_3$ 的固体溶于二甲苯中, 溶液变冷, 该过程的 ΔG , ΔH 和 ΔS 的符号分别是:

- A. +, +, - B. +, -, - C. -, +, + D. -, +, -

11. $[Pt(NH_3)_2(OH)_2Cl_2]$ 的异构体数是:

- A. 2 B. 3 C. 4 D. 5

12. 下列各物质中, 能发生反应的是:

- A. $FeSO_4$ 与 I_2 B. Ag 与 HCl C. Na_2SO_3 与 I_2 D. HIO_3 与 Br_2

13. 与 CH 等叶瓣的有机金属分子片是:

- A. $Mn(CO)_5$ B. $Ni(\eta^5-C_5H_5)$ C. $Ni(CO)_3$ D. $Cr(CO)_2(\eta^6-C_6H_6)$

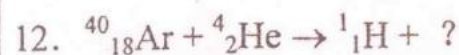
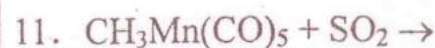
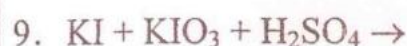
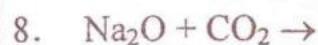
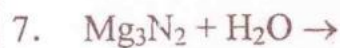
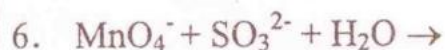
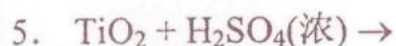
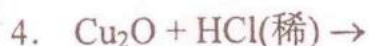
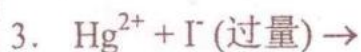
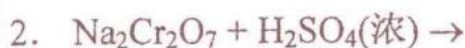
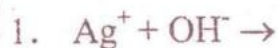
14. 根据 18 电子规则, $[(\eta^5-C_5H_5)_3Ni_3(\mu_3-CO)_2]^z$ 中的电荷数 z 应为:

- A. 1- B. 2- C. 3- D. +1

15. $[Re_2Cl_8]^{2-}$ 中 $Re-Re$ 键的键级为:

- A. 4 B. 3.5 C. 3 D. 2.5

二. 完成并配平下列反应方程式 (24 分)





三. 回答下列问题 (32 分)

1. 已知某元素为第五周期和 IB 族, 写出其电子结构式、原子序数、所属区、名称和符号。(6 分)

2. 填空: (16 分)

分子	中心原子杂化轨道类型	电子对几何分布	孤对电子数	分子构型
SF ₄				
SnCl ₂				
BrF ₃				
XeO ₄				
PO ₃ ³⁻				

3. 根据价键理论写出下列配合物中心离子杂化轨道类型、几何构型、配合物类型(内、外轨)和自旋情况(高、低自旋)。(6 分)

(1) [Fe(en)₂]²⁺ (en = 乙二胺, $\mu = 5.5 \text{ B.M.}$)

(2) [Pt(CN)₄]²⁻ ($\mu = 0$)

(3) Fe(CO)₅ ($\mu = 0$)

4. 判断下列金属原子簇的结构(闭式、巢式、蛛网式、多面体类型), 写出推导过程。(4 分)

(1) Ir₆(CO)₁₆

(2) [Fe₄C(CO)₁₂]²⁻

四. 制备下列物质, 写出反应方程式和反应条件 (27 分)

1. 由 BaSO₄ 制备 BaCl₂ (4 分)

2. 以 H₂ 和 N₂ 为原料制备 NaNO₂ (6 分)

3. 以 S 和 Na₂CO₃ 等为原料制备 Na₂S₄O₆ (6 分)

4. 从黑钨矿(主要成分 FeWO₄) 开始制备钨 (6 分)

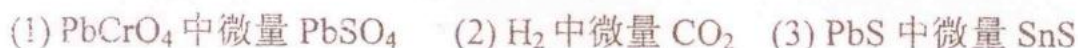
5. 由 NiS 制备 Ni(CO)₄ (5 分)

五. 分离、提纯、判断、鉴别 (26 分)

1. 设计把下列各组混合溶液中离子分离开的方案: (6 分)



2. 设计除去下列各对混合物中微量物质的方案, 写出方程式和理由: (6 分)



3. 一白色固体钾盐 A, 加入浓酸 B 产生紫黑色固体 C 和无色气体 D, C 可溶于 A 盐的溶液得棕黄色溶液 E, 在 E 中加入 NaOH 溶液得无色溶液 F, 将气体 D 通入 $AgNO_3$ 溶液得黑色沉淀 G, D 通入 H_2O 形成的溶液在空气中放置有淡黄色沉淀 H。判断 A、B、C、D、E、F、G、H 各为何物质, 写出有关反应方程式。 (9 分)

4. 有五瓶白色固体分别是 $CaCO_3$ 、 Na_2CO_3 、 Na_2SO_4 、 $BaSO_4$ 、 CaO , 试用简单方法加以鉴别区分。 (5 分)

六. 计算题 (26 分)

1. 在 $90^\circ C$, $H_2(g) + S(s) \rightleftharpoons H_2S(g)$ 达到平衡, $K = 6.8 \times 10^{-2}$, 如果 0.2 mol H_2 和 1.0 mol S 在 1 升反应器中加热到 $90^\circ C$, 平衡时 H_2S 的分压是多少? (8 分)

2. 通过计算说明 pH 控制在什么范围才能通过通入 H_2S (至饱和) 的方法使浓度均为 $0.025 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 Pb^{2+} 和 Mn^{2+} 混合离子分离? 已知 $K_{sp}^\ominus, PbS = 1.0 \times 10^{-28}$, $K_{sp}^\ominus, MnS = 2.0 \times 10^{-13}$, H_2S 的 $K_{a1}^\ominus = 1.3 \times 10^{-7}$, $K_{a2}^\ominus = 7.1 \times 10^{-15}$ 。 (8 分)

3. (1) 已知 $\varphi_{Cu^{2+}/Cu}^\ominus = 0.337 \text{ V}$, $\varphi_{Cu^{2+}/Cu^+}^\ominus = 0.159 \text{ V}$, 求 $25^\circ C$ 下 $Cu + Cu^{2+} \rightleftharpoons 2Cu^+$ 反应的平衡常数; (5 分)

(2) 已知 $K_{sp}^\ominus, CuCl = 1.2 \times 10^{-6}$, 求 $25^\circ C$ 下 $Cu + Cu^{2+} + 2Cl^- \rightleftharpoons 2CuCl$ 反应的标准平衡常数; (5 分)