

化学学院

南开大学 2005 年硕士研究生入学考试试题

考试科目：无机化学

专业：无机化学、材料化学

注意：答案必须写在答题纸上，否则无效!!!

一、选择题 (24 分)

- 下列离子半径最小的是
(A) K^+ (B) Na^+ (C) Ca^{2+} (D) Mg^{2+}
- 下列分子键级最小的是
(A) B_2 (B) CO (C) NO (D) O_2
- 下列各对元素中，第一电离能大小判断不正确的是
(A) $Au > Cs$ (B) $Zn > Cu$ (C) $Mg < Al$ (D) $S < P$
- 下列各组原子或离子半径变化顺序不正确的是
(A) $P^{3-} > S^{2-} > Cl^- > F^-$ (B) $Co > Ni > Cu > Zn$
(C) $K^+ > Ca^{2+} > Fe^{2+} > Ni^{2+}$ (D) $V > V^{2+} > V^{3+} > V^{4+}$
- 下列离子中，中心原子采取不等性杂化的是
(A) NH_4^+ (B) BF_4^- (C) BCl_3 (D) NCl_3
- 最高能级组电子排布为 $4f^1 5d^1 6s^2$ 的元素是
(A) Ba (B) Hg (C) Ce (D) Lu
- 下列各对分子中键角大小判断正确的是
(A) $Cl_2O < OF_2$ (B) $NH_3 > NF_3$ (C) $BeF_2 < SF_2$ (D) $NH_3 < PH_3$
- 下列配合物中，不存在旋光异构体的是
(A) $[PtCl_2(OH)_2(NH_3)_2]$ (B) $[Co(en)(NH_3)_4]Cl_3$ (C) $[Co(en)_2Cl_2]Cl$ (D) $K_3[Cr(C_2O_4)_3]$
- 18 电子化合物 $[M(CO)_3(pph_3)]^-$ 和 $\eta^4-C_8H_8M(CO)_3$ 中的第一过渡金属分别是
(A) Co 和 Fe (B) Fe 和 Mn (C) Ni 和 Fe (D) Co 和 Ni
- 根据 18 电子规则， $(\eta^5-C_5H_5)_3Co_2Ni(\mu_3-CO)_2]^{2-}$ 中的电荷数 Z 应是
(A) +1 (B) -1 (C) -2 (D) -3
- 下列各对物质中，沸点高低判断正确的是
(A) $NaCl < MgCl_2$ (B) $HF < HI$ (C) $H_2S < HCl$ (D) $AgCl > KCl$
- 下列各对元素中，第一电子亲合势大小判断不正确的是
(A) $O < S$ (B) $F > Cl$ (C) $Cl > Br$ (D) $Si > P$
- 下列氧化还原电对中，标准电极电势 φ^\ominus 最大的是
(A) Ag^+/Ag (B) $AgCl/Ag$ (C) $AgBr/Ag$ (D) AgI/Ag
- 下列元素第一电离能大小顺序正确的是
(A) $C > N > O$ (B) $N > O > C$ (C) $O > C > N$ (D) $O > N > C$

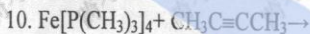
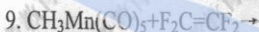
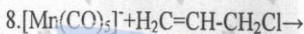
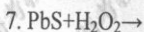
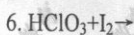
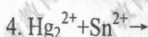
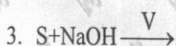
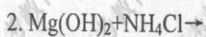
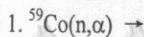
15. 下列离子中碱性物质最强的是

- (A) F^- (B) CH_3^- (C) OH^- (D) NH_2^-

16. 预言第七周期稀有气体元素的原子序数为

- (A) 100 (B) 104 (C) 118 (D) 128

二、完成下列方程式 (20 分)



三、问答题 (35 分)

1. 根据价层电子对互斥理论, 画出下列化合物空间结构, 并标出孤对电子的位置, 指出中心原子的杂化轨道类型。(5 分)



2. 写出 B_5H_9 的“半拓扑学”结构, 指出该化合物中包含哪些成键要素。

3. 用分子轨道理论解释 O_2^+ 离解能大于 O_2 , 而 CO^+ 离解能小于 CO 。

4. 氢甲酰化制备醛的反应是 $\text{H}_2\text{C}=\text{CHR} + \text{CO} + \text{H}_2 \xrightarrow{\text{HRh}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2} \text{RCH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$, 写出其可能的机理和催化循环图, 指出每一步反应类型。

四、制备下列物质, 写出反应方程式并注明反应条件。(21 分)

1. 由 CuS 制备 CuI 。

2. 由 Na_2S 开始制备 $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$ 和 Na_2SO_4 。

3. 由铁粉和 CO 开始制备 $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ 和 $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ 。

4. 由铬铁矿开始制备 Cr_2O_3 。

5. $\text{cis-Mn}(\text{CO})_4(\text{COCH}_3)$ 加热失去一氧化碳可得几种产物? 每种产物的百分比是多少? 画出各种产物的空间构型。

五、分离、提纯、判断、鉴别 (30 分)

1. 用已知试剂 NH_3 、 NaOH 、 HCl 和 H_2S 分离 Ag^+ 和 Al^{3+} , 写出所有可能的分离方案。

2. 设计将混合离子 Al^{3+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Ba^{2+} , Ag^+ , Fe^{3+} 分离开来并鉴定每一种离子的方案。

3. 设法除去(1) Hg_2Cl_2 中少量 PbCl_2 ; (2) HgS 中少量 PbS ; (3) As_2S_3 中少量 Sb_2S_3 ; (4) CO_2 中少量 SO_2

4. 棕黑色固体A不溶于水, 溶解在浓盐酸中生成粉红色溶液B和黄绿色气体C, 溶液B中加入氨水先生成蓝绿色沉淀D, 继续加入氨水D溶解得棕黄色溶液E, E在空气中放置生成颜色较E深的F溶液。向E中加入浓盐酸又生成粉红色溶液B。浓盐酸过量时生成蓝色溶液G。问ABCDEFG各为何物质。写出上述各种变化的反应方程式。

六、计算题 (20分)

(1) 已知 $\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$, $\varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\ominus = 0.80\text{V}$, $\beta_{\text{Ag}(\text{CN})_2^-} = 1.3 \times 10^{21}$, 求 $\text{Ag}(\text{CN})_2^- + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag} + 2\text{CN}^-$ 的

$$\varphi_{\text{Ag}(\text{CN})_2^-/\text{Ag}}^\ominus = ?$$

(2) 在 $100\text{mL } 0.1\text{mol L}^{-1}$ 的 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 中加入 1.07g NH_4Cl , 溶液的 pH 值为多少? 在此溶液中再加入 100mL 水, pH 值有何变化? (已知: NH_4Cl 式量: 53.5 ; $\text{pK}_b(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 4.75$)

(3) 混合溶液中含有 $0.010\text{mol L}^{-1} \text{Pb}^{2+}$ 和 $0.10\text{mol L}^{-1} \text{Ba}^{2+}$, 问能否用 K_2CrO_4 将 Pb^{2+} 和 Ba^{2+} 有效分离?

$$(\text{K}_{\text{sp}}^\ominus \text{PbCrO}_4 = 2.8 \times 10^{-13}, \text{K}_{\text{sp}}^\ominus \text{BaCrO}_4 = 1.2 \times 10^{-10})$$

(4) 1.000g 火箭燃料联氨 N_2H_4 试样在盛有 1200g 水的弹式量热计中燃尽, 温度由 24.62°C 上升到 28.16°C , 已知钢弹的热容是 $840\text{J} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$, 水的热容是 $4.18\text{J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$, 求:

(a) 1g 试样燃烧的 Q_v 值。

(b) 1mol 联氨在弹式量热计中燃烧的 Q_v 值。

(c) 计算反应 $\text{N}_2\text{H}_4(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{N}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 的 ΔH^\ominus 。

(d) 如上述反应的 $\Delta S^\ominus = -112.11\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 求该反应在 298K 时的平衡常数。