

1.5+2+6

学院：化学学院

南开大学 2006 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

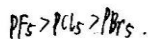
注意：请将答案写在专用答题纸上，答在此试题上无效！

一、选择题 (24 分)

1. 下列碳酸盐中分解温度最低的是 (D)   
 (A)  $\text{SrCO}_3$  (B)  $\text{BaCO}_3$  (C)  $\text{CaCO}_3$  (D)  $\text{MgCO}_3$    
 除  $\text{BaCO}_3$  外，其他碳酸盐在空气中加热均分解为  $\text{MCO}$  和  $\text{CO}_2$ 。稳定性由强到弱依次是  $\text{BaCO}_3 > \text{SrCO}_3 > \text{CaCO}_3 > \text{MgCO}_3$ 。
2. 下列电子的各套量子数可能存在的是 (D)   
 (A) 2, 0, -1,  $\frac{1}{2}$  (B) 2, -1, 0,  $\frac{1}{2}$    
 (C) 2, 0, -2,  $\frac{1}{2}$  (D) 3, 2, 2,  $\frac{1}{2}$
3. 按照 Lewis 酸碱理论，硼酸应为 (A)   
 (A) 一元酸 (B) 二元酸 (C) 三元酸 (D) Lewis 碱   
  $\text{H}_3\text{BO}_3$
4. 下列分子或离子最稳定的是 (C)   
 (A)  $\text{NO}^+$  (B)  $\text{NO}$  (C)  $\text{NO}^+$  (D)  $\text{NO}^{2+}$    
 2121 (10) (10) (10) (10)  $2s^2 2p^4$
5. 下列分子或离子具有反磁性的是 (D)   
 (A)  $\text{B}_2$  (B)  $\text{O}_2$  (C)  $\text{O}_2^+$  (D)  $\text{O}_2$    
 2121 1221 2008 2001
6. 下列各组两物质沸点高低判断正确的是 (B)   
 (A)  $\text{NH}_3 < \text{PH}_3$  (B)  $\text{HCl} > \text{Br}_2$  (C)  $\text{PH}_3 > \text{SbH}_3$  (D)  $\text{H}_2\text{O} < \text{H}_2\text{S}$    
 氢键 色散力 氢键 氢键
7. 将  $\text{BrO}_3^-$  氧化成  $\text{BrO}_4^-$ ，应选用氧化剂为 (C)   
 (A)  $\text{BrF}_3$  (B)  $\text{Cl}_2$  (C)  $\text{XeF}_2$  (D)  $\text{ClF}_3$    
 氧化 还原  $\text{BrO}_3^- + \text{F}_2 + 2\text{OH}^- = \text{BrO}_4^- + 2\text{F}^- + \text{H}_2\text{O}$
8. 按路易斯酸碱理论，下列碱性递减顺序正确的是 (B)   
 (A)  $\text{NH}_3, \text{NH}_2\text{OH}, \text{NH}_2\text{NH}_2, \text{NF}_3$    
 (B)  $\text{NH}_3, \text{NH}_2\text{NH}_2, \text{NH}_2\text{OH}, \text{NF}_3$    
 (C)  $\text{NH}_3, \text{NF}_3, \text{NH}_2\text{OH}, \text{NH}_2\text{NH}_2$    
 (D)  $\text{NH}_3, \text{NF}_3, \text{NH}_2\text{NH}_2, \text{NH}_2\text{OH}$    
 碱性 碱性 碱性 碱性

晶体场理论认为配位键的形成是配体与中心离子轨道之间的相互作用完全看作静电的吸引和排斥

②考虑配位键对中心离子轨道的影响



下列物质中最不稳定的是 (A)

- (A)  $AsCl_5$  (B)  $SbCl_5$  (C)  $PCl_5$  (D)  $PCl_3$

关于晶体场理论说法正确的是 (C)

- (A) 只考虑轨道重叠 (B) 不考虑轨道重叠  
(C) 既考虑轨道重叠又考虑静电作用 (D) 不考虑静电作用

下述化合物中不属于配合物的是 ( )

- (A)  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  (B)  $Fe(CO)_5$   
(C)  $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$  (D)  $Co(C_5H_5)_2$

在  $TiF_3$  和  $TiI_3$  化合物中, Ti 的氧化数分别为 (C)

- (A) +3, +3 (B) +1, +1 (C) +3, +1 (D) +1, +3

将有关离子浓度最大 5 倍, 电极电势保持不变的电极反应是 (D)

- (A)  $Zn^{2+} + 2e \rightarrow Zn$  (B)  $MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$   
(C)  $Cl_2 + 2e \rightarrow 2Cl^-$  (D)  $Cr^{3+} + e \rightarrow Cr^{2+}$

根据 18 电子规则,  $[\eta^5-C_5H_5M(CO)_2]_2$  中的金属 M 是 (B)

- (A) Fe (B) Cr (C) Mn (D) Co

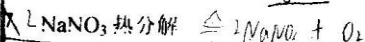
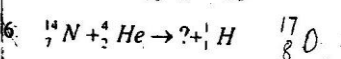
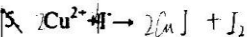
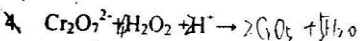
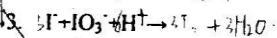
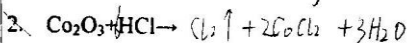
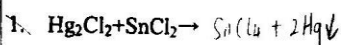
下列既能溶于  $Na_2S$  又能溶于  $Na_2S_2$  的硫化物是 (B)

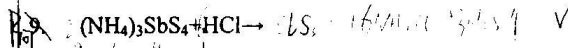
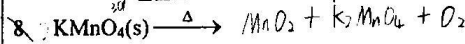
- (A)  $ZnS$  (B)  $As_2S_3$  (C)  $HgS$  (D)  $CuS$

已知  $Mg(OH)_2$  的  $K_{sp} = 1.8 \times 10^{-11}$ , 则其饱和溶液的 pH 为 (C)

- (A) 3.48 (B) 3.78 (C) 10.52 (D) 10.22

## 二、完成下列方程式 (20 分)





### 三、问答题(33分)

1. 满足下列条件的是哪个元素，写出元素符号及名称(6分)。

(1) 最外层是  $n=4$ ,  $l=0$  的轨道上有 2 个电子和  $n=3$ ,  $l=2$  的轨道上有 5 个电子:

(2) 某元素+3 价离子和氩原子的电子构型相同:  $\text{Sc}$  钪

(3) 某元素+3 价离子 3d 轨道半满:  $\text{Fe}$  铁

2. 画出  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_2$  的结构式, 指出每个分子中中心原子的杂化类型、每个分子中存在几个什么类型的大  $\pi$  键。(9分)

3. 用晶体场理论或价键理论判断配离子  $[\text{CoF}_6]^{3-}$ ,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  是高自旋还是低自旋, 并计算它们的磁矩  $\mu$  以及晶体场稳定化能 (CFSE)。(12分)

4. 制备羰基化合物常见的三种方法是什么? 各举一例说明。(6分)

### 四、制备下列物质, 写出反应方程式并注明反应条件。(23分)

1. 用 S 和  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  制备  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ :  $2\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{S} \xrightarrow{\Delta} \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5 + 2\text{Na}_2\text{O}$

2. 如何从白云石 ( $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ ) 中提取镁?

由钛铁矿制备四氯化钛:  $\text{FeTiO}_3 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \xrightarrow{\Delta} \text{TiOSO}_4 + \text{FeSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$

由  $\text{AgCl}$  制备  $\text{AgNO}_3$ :  $\text{AgCl} + \text{HNO}_3 \xrightarrow{\Delta} \text{AgNO}_3 + \text{HCl}$

由  $\text{MnO}_2$  制备  $\text{KMnO}_4$ :  $2\text{MnO}_2 + 4\text{KOH} + \text{O}_2 \xrightarrow{\Delta} 2\text{KMnO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$

### 五、分离、提纯、判断、鉴别(25分)

1. 分离并鉴定混合离子:  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$

一固体化合物可能含有  $\text{MgCO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{AgNO}_3$  和  $\text{CuSO}_4$ 。化

合物投入水中得到无色溶液和白色沉淀; 将溶液进行焰色试验, 火焰呈黄色;

沉淀可溶于稀盐酸并放出  $\text{CO}_2$  气体。试判断哪些物质肯定存在, 哪些物质肯定不存

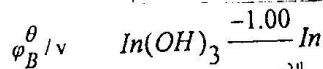
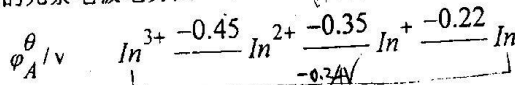
在, 并分析原因。

3. 设计分离并鉴定混合离子  $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ ;

4. 设计将混合离子  $\text{Ag}^+$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Ba}^{2+}$ 分离开的方案。

## 六、计算题 (25 分)

已知铟的元素电极电势图



求(1)  $\text{In}(\text{OH})_3$  的溶度积常数;

(2) 反应  $\text{In}(\text{OH})_3(\text{s}) + 3\text{H}^+ \rightleftharpoons 3\text{H}_2\text{O}$  的平衡常数。

2. 一个铜电极浸在含有  $1.00 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  氨和  $1.00 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  的溶液中, 以标准氢电极为正极, 测得它与铜电极之间的电势差为  $0.030 \text{ V}$ 。计算  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  配离子的稳定常数。已知  $\varphi^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0.34 \text{ V}$ 。

3. 计算  $0.10 \text{ mol Cu}(\text{OH})_2$  固体完全溶于 1 升  $\text{HCl}$  溶液时, 该溶液的 pH 值应该维持在何值; 如以  $\text{HAc}$  代替  $\text{HCl}$ , 则  $0.10 \text{ mol Cu}(\text{OH})_2$  完全溶解时所提供的  $\text{HAc}$  浓度为多少? ( $K_{\text{sp}} = 2.2 \times 10^{-22}$ ,  $\text{HAc}$  的  $K_{\text{a}} = 1.75 \times 10^{-5}$ )。

4. 设反应  $\text{CuBr}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CuBr}(\text{s}) + \frac{1}{2} \text{Br}_2(\text{g})$  在平衡时,  $\text{Br}_2$  的压力  $p$  为: 在  $T_1 = 450 \text{ K}$ ,  $p_1 = 0.6798 \text{ kPa}$ , 在  $T_2 = 550 \text{ K}$ ,  $p_2 = 67.98 \text{ kPa}$ 。试计算这个反应的标准热力学数据 ( $\Delta_f H^\circ$ ,  $\Delta_f U^\circ$ ,  $\Delta_f S^\circ$ ,  $\Delta_f G^\circ$ )。

$$\ln \frac{K_p^\circ}{K_p^\circ} = -\frac{\Delta_r H_m^\circ}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$\ln \frac{K_p^\circ}{K_p^\circ} = -\frac{\Delta_r H_m^\circ}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$\ln \frac{K_p^\circ}{K_p^\circ} = -\frac{\Delta_r H_m^\circ}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$\ln \frac{K_p^\circ}{K_p^\circ} = -\frac{\Delta_r H_m^\circ}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$\ln \frac{K_p^\circ}{K_p^\circ} = -\frac{\Delta_r H_m^\circ}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$\ln \frac{K_p^\circ}{K_p^\circ} = -\frac{\Delta_r H_m^\circ}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$\ln \frac{K_p^\circ}{K_p^\circ} = -\frac{\Delta_r H_m^\circ}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$\ln \frac{K_p^\circ}{K_p^\circ} = -\frac{\Delta_r H_m^\circ}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$\ln \frac{K_p^\circ}{K_p^\circ} = -\frac{\Delta_r H_m^\circ}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$\ln \frac{K_p^\circ}{K_p^\circ} = -\frac{\Delta_r H_m^\circ}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$\ln \frac{K_p^\circ}{K_p^\circ} = -\frac{\Delta_r H_m^\circ}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$\ln \frac{K_p^\circ}{K_p^\circ} = -\frac{\Delta_r H_m^\circ}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$\ln \frac{K_p^\circ}{K_p^\circ} = -\frac{\Delta_r H_m^\circ}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$