

南开大学 2012 年硕士研究生入学考试试题

学 院: 051 化学学院

考试科目: 837 无机化学

专 业: 无机化学、材料物理与化学、材料学、应用化学、化学工程

注意: 请将所有答案写在专用答题纸上, 答在此试题上无效!

一、单选题 (每题 1 分, 共 20 分)

1. 下列物质酸性最强的是

- A. $B(OH)_3$ B. $Al(OH)_3$ C. $Sn(OH)_2$ D. $Pb(OH)_2$

2. 下列卤化物中, 熔点和沸点最低的一组是

- A. LiF , NaF , KF B. $BeCl_2$, $AlCl_3$, $FeCl_3$
C. $CaCl_2$, $SrCl_2$, $BaCl_2$ D. NaF , AlF_3 , $FeCl_2$

3. 下列各对元素中, 化学性质最相似的是

- A. Be 与 Mg B. Be 与 Al C. Mg 与 Al D. Li 与 Na

4. +3 价铬在强碱溶液中存在形式是

- A. $Cr(OH)_3$ B. CrO_2^- C. Cr^{3+} D. CrO_4^{2-}

5. 所有气体中, 最难液化的是

- A. H_2 B. He C. N_2 D. O_2

6. 在 $FeCl_3$ 与 $KSCN$ 的混合液中加入过量 NaF , 其现象是

- A. 产生沉淀 B. 颜色加深 C. 变为无色 D. 无变化

7. 下列每组物质发生状态变化所克服的粒子间相互作用属于同种类型的是

- A. 钠和硫熔化 B. 碘和干冰升华
C. 食盐和蔗糖溶化 D. 二氧化硅和氧化钠熔化

8. 基态原子的第五电子层只有两个电子, 则该原子的第四电子层中电子数肯定为

- A. 8~18 个 B. 18~32 个 C. 8 个 D. 18 个

9. 下列离子中半径最小的是

- A. K^+ B. Ca^{2+} C. Ti^{2+} D. Ti^{3+}

10. 根据分子轨道理论, 下列分子或离子中不可能存在的是

- A. Li_2 B. H_2^+ C. Be_2 D. Ne_2^+

11. 汽车安全气囊中装填的是以下哪种物质

- A. NaN_3 B. Ca_3N_2 C. $Pb(N_3)_2$ D. Mg_3N_2

12. 反应 $CH_3OH(l) + NH_3(g) = CH_3NH_2(g) + H_2O(g)$ 在某温度下自发向右进行。若反应的 $|\Delta_r H_m^\ominus| = 17 kJ \cdot mol^{-1}$, $|\Delta_r G_m^\ominus| = 17 kJ \cdot mol^{-1}$, 则下列正确的是

- A. $\Delta_r H_m^\ominus > 0$, $\Delta_r G_m^\ominus < 0$ B. $\Delta_r H_m^\ominus < 0$, $\Delta_r G_m^\ominus > 0$
C. $\Delta_r H_m^\ominus > 0$, $\Delta_r G_m^\ominus > 0$ D. $\Delta_r H_m^\ominus < 0$, $\Delta_r G_m^\ominus < 0$

13. 反应 $2SO_2(g) + O_2(g) = 2SO_3(g)$ 达平衡时, 保持体积不变加入氦气, 总压力增加一倍, 则

- A. 平衡向左移动 B. 平衡向右移动
C. 平衡不发生移动 D. 无法判断

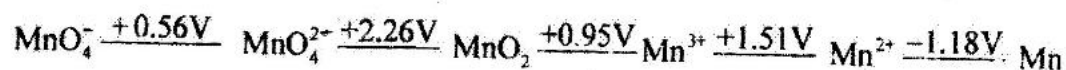
14. 以 Cu^{2+}/Cu 组成浓差电池, 正极中 Cu^{2+} 浓度是负极中的 50 倍, 则电池电动势为

- A. 0.059 V B. 0.12 V C. 0.050 V D. 0.10 V
15. 化合物 K_3FeF_6 的磁矩为 5.9B.M., 而 $K_3Fe(CN)_6$ 的磁矩为 2.4B.M., 磁矩相差较大的原因是
- A. 两种化合物的中心离子氧化数不同
B. 配位体的场强 $CN^- > F^-$
C. K_3FeF_6 是简单盐而 $K_3Fe(CN)_6$ 是配合物
D. F 的电负性大于 N
16. 既能衡量元素金属性强弱, 又能衡量其非金属性强弱的物理量是
- A. 电离能 B. 电子亲合能 C. 电负性 D. 偶极矩
17. 下列水溶液中 (各相关物质浓度均为 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), pH 值最小的是
- A. HAc-HCl 混合溶液 B. HAc-NaAc 混合溶液
C. NH_4Cl 水溶液 D. pH = 1 的水溶液
18. 欲使 $Mg(OH)_2$ 溶解, 可加入
- A. NaCl B. NH_4Cl C. $NH_3 \cdot H_2O$ D. NaOH
19. 下列羰基化合物不符合 18 电子规则的是
- A. $Mn_2(CO)_{10}$ B. $Ru(CO)_5$ C. $V(CO)_6$ D. $Fe(CO)_5$
20. 在 "Collman's reagent" $Na_2Fe(CO)_4$ 中, 铁的价态为
- A. +6 B. -2 C. +2 D. +3

二、多选题 (每题至少有一个正确答案, 全部选对得 2 分, 共 20 分)

1. 下列各组量子数合理的是
- A. $n=2, l=1, m=0$ B. $n=2, l=2, m=-1$
C. $n=2, l=0, m=-1$ D. $n=3, l=1, m=+1$
E. $n=2, l=3, m=+1$
2. 下列物质中存在氢键的是
- A. 硼酸 B. 对硝基苯酚 C. 邻硝基苯酚 D. 碳酸氢钠
3. 下列物质中肯定有颜色的是
- A. $CuCl_2^-$ B. $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ C. $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$
D. $[Cd(NH_3)_4]^{2+}$ E. $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$
4. 下列物质中没有旋光异构体的是
- A. $K_3[Fe(C_2O_4)_3]$ B. $[Ni(en)_3]Cl_2$ C. $[Co(en)_2(NH_3)_2]Cl_2$
D. $PtCl_3(NH_3)_2(OH)$ E. $[Co(en)_2(NH_3)_4]Cl_3$
5. 下列电对电极电势和 pH 无关的是
- A. MnO_4^-/MnO_4^{2-} B. ClO_3^-/ClO^- C. $S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-}$
D. H_2O_2/H_2O E. Fe^{3+}/Fe^{2+}
6. 下列物质中, 强氧化性可用惰性电子对效应解释的是
- A. PbO_2 B. $NaBiO_3$ C. $K_2Cr_2O_7$
D. $TiCl_3$ E. $KMnO_4$
7. 下列元素中, 属于稀土元素的是
- A. Sc B. Ti C. Tl D. Tm E. Tb

8. 锰元素在酸性介质中的电极电势图如下。由图可以看出, 酸性条件下容易发生歧化反应的物种是



- A. MnO_4^{2-} B. MnO_2 C. Mn^{3+} D. Mn^{2+} E. 以上皆可
9. 理想气体定压膨胀过程中, 下列物理量大于 0 的是
- A. W B. Q C. ΔH D. ΔU E. ΔT
10. 下列酸中难溶的酸是
- A. H_3BO_3 B. H_2SiO_3 C. H_3PO_4 D. 冰醋酸 E. 焦磷酸

三、完成并配平化学反应方程式 (每题 2 分, 共 20 分)

- $\text{SiO}_2 + \text{HF}$
- $\text{XeF}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- 向 AgNO_3 溶液中滴加 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
- $\text{Co}_2\text{O}_3 + \text{HCl}$
- 向重铬酸钾溶液中滴加 AgNO_3
- $\text{Hg}^{2+} + \text{Sn}^{2+}$ (过量)
- $\text{PdCl}_2 + \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{SnO}_2^{2-} + \text{Bi}(\text{OH})_3$
- $\text{Cl}_3\text{GeH} + \text{Me}_2\text{C}=\text{O}$
- $\text{MnCl}_2 + \text{NaC}_5\text{H}_5$

四、问答题 (38 分)

- 写出 CN , CN^- , CN^+ 的分子轨道电子排布式, 计算键级、说明其磁性并比较它们的键长。(8 分)
- 填空 (每空 1 分, 共 12 分)

物质	NH_3	IBrCl_2^-	ICl_2^-	TeF_4
中心原子杂化轨道				
价电子对构型				
分子 (离子) 几何构型				

- 写出二茂铁的制备方法, 分子构型及所属点群, 并简述其成键情况。(8 分)
- $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ (Ni^{2+} , d^8) 是抗磁性的, 而 $[\text{Ni}(\text{Cl})_4]^{2-}$ 是顺磁性的。请指出它们的电子和几何构型并使用价键理论和晶体场理论分别解释它们的稳定性。(10 分)

五、分离、提纯、制备 (19 分)

- 请设法鉴别下列各组物质 (每题 3 分, 共 6 分)

A. AsCl_3 , SbCl_3 和 BiCl_3 B. PO_4^{3-} , $\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$, PO_3^-
- 设计方案分离并鉴别溶液中的 Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+} , Al^{3+} 离子。(8 分)
- 以辰砂为原料制备升汞和甘汞, 写出简单步骤和反应方程式 (5 分)

六、计算题 (33 分)

1. (9 分) 已知反应 $2\text{CuO(s)} \rightleftharpoons 2\text{Cu(s)} + \text{O}_2\text{(g)}$ 在 300K 时 $\Delta_r G_m^\ominus = 122.7 \text{ kJ/mol}$, 400 K 时

$$\Delta_r G_m^\ominus = 101.6 \text{ kJ/mol}.$$

A. 计算 $\Delta_r H_m^\ominus$ 和 $\Delta_r S_m^\ominus$;

B. 当 $p(\text{O}_2) = 100 \text{ kPa}$ 时, 该反应能自发进行的最低温度是多少?

2. (10 分) 已知 $K_{sp}^\ominus(\text{Cr(OH)}_3) = 6.3 \times 10^{-31}$, 反应 $\text{Cr(OH)}_3 + \text{OH}^- \rightleftharpoons [\text{Cr(OH)}_4]^-$ 的标准平衡常数 $K^\ominus = 0.40$ 。

A. 计算 Cr^{3+} 沉淀完全时溶液的 pH;

B. 若将 0.10 mol Cr(OH)_3 刚好溶解在 1.0 L NaOH 溶液中, 则 NaOH 溶液的初始浓度至少应为多少?

C. 计算 $[\text{Cr(OH)}_4]^-$ 的标准稳定常数 K_f^\ominus 。

3. (4 分) 埃及金字塔中发现的一块布匹样本中, 放射性 ^{14}C 的含量为总碳量的 $6.38 \times 10^{-14} \%$ 。已知在有机活体中 ^{14}C 的含量几乎保持恒定, 为总碳量的 $1.10 \times 10^{-13} \%$ 。 ^{14}C 的半衰期为 5720 年, 试判断该样品的年代。

4. (10 分) 通过计算说明 pH=7 的缓冲溶液中, I_2 能否把 Fe^{2+} 氧化。已知:

$$\varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^\ominus = 0.77 \text{ V}, \quad \varphi_{\text{I}_2/\text{I}^-}^\ominus = 0.54 \text{ V}, \quad K_{sp}^\ominus(\text{Fe(OH)}_3) = 2.8 \times 10^{-39}, \quad K_{sp}^\ominus(\text{Fe(OH)}_2) = 4.9 \times 10^{-17}.$$