

南开大学 2009 年硕士研究生入学考试试题

学 院: 051 化学学院
 考试科目: 818 无机化学
 专 业: 无机化学、材料物理与化学

注意: 请将所有答案写在专用答题纸上, 答在此试题上无效! (本试卷需用计算器)

单选题 (每题 1.5 分, 共 27 分)

下列各组量子数中正确的是

- A. $n=3, l=1, m=-3, m_s=+\frac{1}{2}$
 B. $n=3, l=2, m=-2, m_s=-\frac{1}{2}$
 C. $n=4, l=-1, m=0, m_s=+\frac{1}{2}$
 D. $n=4, l=1, m=-2, m_s=-\frac{1}{2}$

下列离子半径大小排列正确的是

- A. $\text{Br}^- > \text{K}^+ > \text{Ti}^{3+} > \text{Sc}^{3+}$
 B. $\text{Br}^- > \text{K}^+ > \text{Sc}^{3+} > \text{Ti}^{3+}$
 C. $\text{K}^+ > \text{Br}^- > \text{Ti}^{3+} > \text{Sc}^{3+}$
 D. $\text{K}^+ > \text{Br}^- > \text{Sc}^{3+} > \text{Ti}^{3+}$

下列化合物中, 不水解的是

- A. SiCl_4 B. CCl_4 C. BCl_3 D. PCl_5

Ca、Sr、Ba 的草酸盐在水中的溶解度与其碳酸盐相比,

- A. 前者递增, 后者递减
 B. 前者递减, 后者递增
 C. 递变规律相同
 D. 无一定规律

下列分子或离子中, 键角最小的是

- A. NH_3 B. PCl_4^+ C. BF_3 D. H_2O

下列说法正确的是

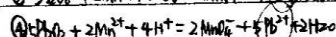
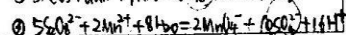
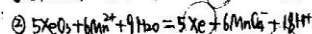
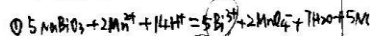
- A. 中心原子采取 sp^3 杂化的分子几何构型都是正四面体
 B. AB_3 型分子都是非极性分子
 C. 极性分子之间只存在取向力
 D. 所有正四面体分子都是非极性分子

有以下物质: ① H_2SiO_3 ② XeO_3 ③ H_2SiO_4 ④ K_2SiO_3 ⑤ PbO_2 ⑥ HClO_4 ; 酸性条件下, 能将 Mn^{2+} 化成 MnO_4^- 的是

- A. ②③④ B. ①③⑤⑥ C. ①③④⑤ D. ①②⑤⑥

下列说法正确的是

- A. 价电子层排布为 ns^1 的元素一定是碱金属
 B. 第八族元素的价电子层排布为 $(n-1)d^8ns^2$



P112 () $O(g) + e^- \rightarrow O^-(g)$ 是吸热反应

一、张云田第一电子手所能为正直和开成反射的经过

(D) $O^-(g) + e^- \rightarrow O^{2-}(g)$ 是吸热反应

9. 密闭容器中, 气体 A、B、C 建立化学平衡: $A(g) + 2B(g) \rightleftharpoons C(g)$, 相同温度下, 使体积扩大一倍, 则 K' 为原来的 $\frac{1}{4}$

A.4 倍 B.2 倍 C.3 倍 D.1 倍

10. 甲烷是一种高效清洁的新能源, 0.5mol 甲烷完全燃烧生成液态水时, 放出 445kJ 热量, 则下列方程式中正确的是 C

A. $2\text{CH}_4(\text{g}) + 4\text{O}_2(\text{g}) = 2\text{CO}_2(\text{g}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ $\Delta H = +890 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

B. $\text{CH}_4(\text{g}) + 2\text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \quad \Delta H = +890 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$\text{C. CH}_4(\text{g}) + 2\text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \quad \Delta H = -890 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

D. $\text{CH}_4(\text{g}) + 2\text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \quad \Delta H = -890 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

下列各组化合物性质变化规律正确的是 B

A. 热稳定性 $\text{BeCO}_3 < \text{MgCO}_3 < \text{CaCO}_3 < \text{SrCO}_3$ P810 离子极化理论

B. 酸性 $\text{HClO}_3 > \text{HBrO}_3 > \text{HIO}_3$ P₄₂ 3 表示同族, 电负性↑, 酸性↑

C. 氧化性 $\text{HClO}_2 > \text{HClO} > \text{HClO}_3 > \text{HClO}_4$ × (稳定性与含氧酸氧化性无直接关系)

D. 还原性 $\text{HI} < \text{HBr} < \text{HCl} < \text{HF}$ \times (还原性越强, 抵抗外界氧化剂的能力越强, 稳定性越高)

12. 下列说法正确的是 A

A. 原电池 (—) $\text{Zn} | \text{Zn}^{2+} (0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}) || \text{Zn}^{2+} (0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}) | \text{Zn} (+)$ 的电池反应为 $\text{Zn}^{2+} (0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}) \rightarrow \text{Zn}^{2+} (0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3})$ 。✓

B. 根据同离子效应, 沉淀剂加得越多, 其离子沉淀越完全。

C. 若在某一反应温度下, 反应 $m\text{A}(\text{g}) + n\text{B}(\text{g}) \rightarrow p\text{C}(\text{g}) + q\text{D}(\text{g})$ 的 $\Delta_r G_m^\circ > 0$, 则在该反应温度下, 反应一定不能自发进行。

D. 孤立体系中, $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{s})$ 过程中熵变为 0。×

13. 已知某反应为吸热反应, 如果升高温度, 则对反应的反应速率常数 k 和标准平衡常数 K^\ominus 的影响是 \rightarrow

A. k 增大, K^{θ} 减小 B. 都增大 C. 都减小 D. k 减小, K^{θ} 增大

14. 下列离子化合物中, 晶格能大小顺序正确的是

A. $\text{MgO} > \text{CaO} > \text{Al}_2\text{O}_3$ ^{MgO > Al₂O₃} B. $\text{LiF} > \text{NaCl} > \text{KI}$

C. $\text{KCl} > \text{CsI} > \text{RbBr}$ ☒ D. $\text{BaS} > \text{BaQ} > \text{BaCl}_2$

15. 下列不能用勒夏特列原理解释的是

A. AgCl 悬浊液中加入 KI , 沉淀变为黄色

① SO_2 催化氧化成 SO_3 的反应, 一般需用使用催化剂

C. 合成氨反应常采用 $2 \times 10^7 \sim 5 \times 10^7 \text{ Pa}$

D. $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ 溶液中加入 KSCN 固体, 颜色变深

16. 下列电对的电极电势受介质 pH 值影响的是 ☒ $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$

A. $\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_4^{2-}$ B. Cl_2/Cl^- C. $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ D. $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$

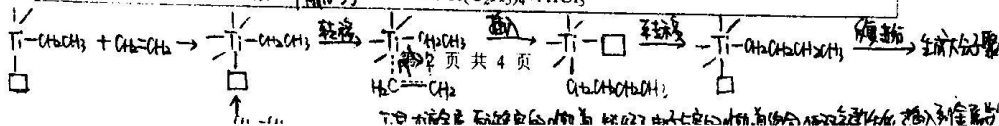
(17) $M_3(CO)_{12}$ 中的 M 最有可能的第二过渡金属元素是 C

A. Mo B. Te C. Ru D. Rh

(18) Ziegler-Natta 催化剂是

A. $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2 + \text{TiCl}_4$ B. $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$

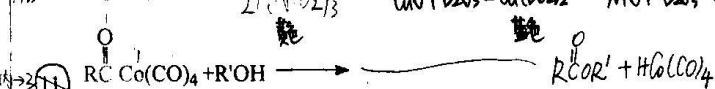
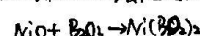
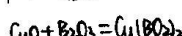
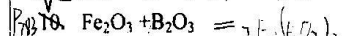
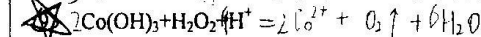
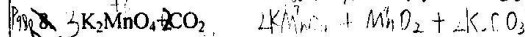
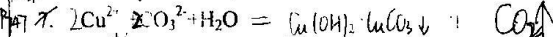
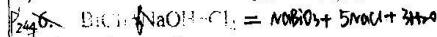
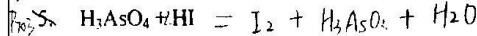
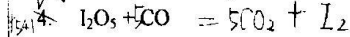
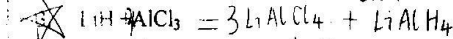
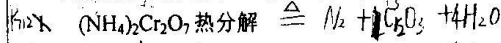
C. $\text{TiCl}_3 + \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ Page 55 D. $\text{Ti}(\text{C}_2\text{H}_5)_4 + \text{AlCl}_3$



① 碳在自然界中以两种形式存在

② 将水溶性金属离子(如铝离子)沉淀下来

二、完成方程式并配平 (每题 2 分, 共 24 分)



三、回答下列问题 (35 分)

★ 第八周期应包括多少个元素? 出现第一个 5g 电子的元素原子序数是多少? (4 分)

★ 填空 (6 分)

	NH ₃	BBR ₃	Δ ICl ₃	XeOF ₄
中心原子杂化轨道	sp ³	sp ²	sp ³ d	sp ³ d ²
(注明等性或不等性)	等性	不等性	不等性	不等性
分子几何构型	三角锥	平面三角	T 形	四方平面
分子有无极性	有	有	有	有

★ 用价键理论解释: (8 分)

为什么 Co(CN)₆³⁻ 比 CoF₆³⁻ 稳定?

Co(CN)₆⁴⁻ 能把水中 H⁺ 还原为 H₂

★ 用分子轨道理论解释: (8 分)

A. N₂ 和 N₂⁺

B. O₂ 和 O₂⁺ 离解能的相对大小

★ 解释为什么 Mo(PMe₃)₃H₂ 分子中氢以氢原子形式与 Mo 结合, 而在 Mo(CO)₃(PMe₃)₂H₂ 中氢以氢分子形式与 Mo 配位? (4 分)

★ Fe(CO)₅ 和 Fe(CO)₄ 相比, 哪个 Fe-C 距离大, 为什么? (5 分)

四、分离提纯 (20 分)

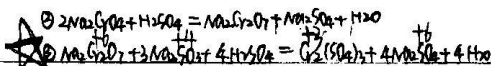
★ 设计方案分离 Fe³⁺, Al³⁺, Cr³⁺, Ni²⁺, K⁺ 离子。

★ 金属 A 与稀盐酸反应生成 B, B 与 NaOH 溶液反应生成白色沉淀 C, C 在空气中逐渐变

最好变成棕色沉淀 D。D 经灼烧转化为棕红色固体 E。D 与草酸氢钾溶液在加热条件下反

应生成的黄色溶液, 经浓缩得绿色晶体 F。D 与浓 NaOH 混合液中通入 Cl₂ 得紫红色溶液 G。

★ 写出 A, B, C, D, E, F, G 的化学式。



G 中加入 BaCl_2 生成红棕色沉淀 H。写出 A、B、C、D、E、F、G、H 的化学分子式以及 D→G、D→F 的化学反应方程式。

③ 如何用最简单的方法区分下列几种固体: $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Zn}(\text{OH})_2$

五、用反应方程式表示下列各物质的制备并注明必要的条件。(14分) $\text{Mg}^{2+} + \text{HCO}_3^- = \text{MgCO}_3 + \text{H}^+$

1. 从硫单质制备大苏打。

2. 利用海水中的 Mg^{2+} 制备 MgO 。

② 以铬铁矿 ($\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$) 为原料制取铬钾矾 ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)。写出有关反应方程式。

③ 以 $\text{MnCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、金属钠、环戊二烯 (C_5H_6) 等为原料, 制备环戊二烯三羰基锰 [$\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$]。写出有关反应方程式。

六、计算题(30分)

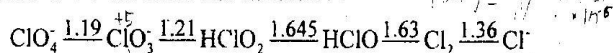
(8分) 废水中 Cr^{3+} 浓度为 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 加入固体 NaOH 使之生成 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 沉淀, 设加入固体 NaOH 后溶液体积不变, $K_{sp}[\text{Cr}(\text{OH})_3] = 6 \times 10^{-31}$, 试计算

A. 开始生成沉淀时, 溶液 OH^- 离子的最低浓度;

B. 若要使 Cr^{3+} 的浓度小于 $0.05 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ 以达到排放标准, 此时溶液的 pH 最小应为多少?

(Cr 的相对原子质量为 52)

② (11分) 酸性条件下, 氯元素的电极电势图如下:



试计算:

A. 电对 $\text{ClO}_3^-/\text{Cl}^-$ 的电极电势。

B. 下列反应的标准平衡常数 K^\ominus (25°C)

(11分) 在 308K 和总压强为 100kPa 时, N_2O_4 有 27.2% 分解为 NO_2 。

(1) 计算反应的 $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) = 2\text{NO}_2(\text{g})$ 的 K^\ominus ;

(2) 计算 308K, 总压强增加 1 倍时, N_2O_4 的离解百分率;

(3) 从计算结果说明压强对平衡移动的影响。

