

# 南开大学 2002 年研究生入学考试试题 化学学院

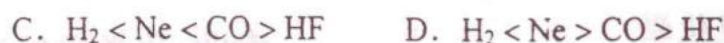
考试科目:无机化学

专业:化学类各专业

## 一. 选择 (12 分)

- 有助于反应  $3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{O}_3 - 288.7 \text{ kJ}$  进行的条件是:  
A. 高温高压 B. 低温低压 C. 高温低压 D. 低温高压
- 下列各电对中, 中间氧化态物种不能发生歧化的是:  
A.  $\text{Cu}^{2+} \xrightarrow{+0.159 \text{ V}} \text{Cu}^+ \xrightarrow{+0.52 \text{ V}} \text{Cu}$   
B.  $\text{MnO}_4^- \xrightarrow{+0.564 \text{ V}} \text{MnO}_4^{2-} \xrightarrow{+2.26 \text{ V}} \text{MnO}_2$   
C.  $\text{MnO}_2 \xrightarrow{+0.95 \text{ V}} \text{Mn}^{3+} \xrightarrow{+1.51 \text{ V}} \text{Mn}^{2+}$   
D.  $\text{Sn}^{4+} \xrightarrow{+0.15 \text{ V}} \text{Sn}^{2+} \xrightarrow{-0.136 \text{ V}} \text{Sn}$
- 下列电子的各套量子数, 可能存在的是:  
A. 3,0,1,-1/2 B. 4,2,2,1/2 C. 2,-1,0,-1/2 D. 2,0,-2,1/2
- 下列基态原子中, 第一电离能最大的是:  
A. Si B. C C. N D. O
- 以下元素的原子半径变化规律是:  
A.  $\text{N} < \text{P} < \text{S} < \text{O}$  B.  $\text{N} < \text{O} < \text{P} < \text{S}$   
C.  $\text{O} < \text{N} < \text{S} < \text{P}$  D.  $\text{P} < \text{S} < \text{N} < \text{O}$
- 下列各双原子分子中, 表现为顺磁性的是:  
A.  $\text{Be}_2$  B.  $\text{B}_2$  C.  $\text{C}_2$  D.  $\text{N}_2$
- $\text{NO}_3^-$  含有哪种类型的大  $\pi$  键:  
A.  $\Pi_3^3$  B.  $\Pi_3^4$  C.  $\Pi_4^5$  D.  $\Pi_4^6$
- 下列化合物中, 熔点最高的是:  
A.  $\text{MgO}$  B.  $\text{BaO}$  C.  $\text{BeO}$  D.  $\text{NaF}$

9. 下列物质沸点高低排列顺序正确的是:



10.  $Pr^{3+}$  的水合离子的颜色是:



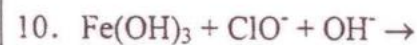
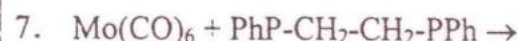
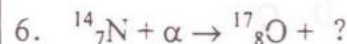
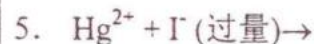
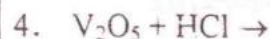
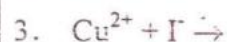
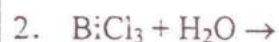
11. 根据 18 电子规则,  $[\eta^5-C_5H_5M(CO)_3]_2$  中的金属 M 是:



12. 簇合物  $Re_3(\mu_2-Cl)_3Cl_9^{3-}$  中含:



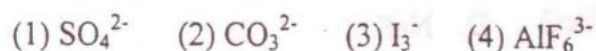
## 二. 完成并配平下列反应方程式 (10 分)



## 三. 回答下列问题 (20 分)

1. 写出原子序数为 42 的元素的电子结构式、名称、符号、所属周期和族。

2. 指出下列化合物的中心原子杂化轨道类型、电子对几何分布、离子的空间构型并画图表示



3. 画出 $[\text{Co}(\text{en})\text{Cl}_2\text{Br}_2]^-$ 离子的空间异构体,  $\text{en} =$  乙二胺

4. 根据配合物的价键理论, 填写下列表中空格

	$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$	$\text{CoF}_6^{3-}$	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	$\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$
磁矩(B.M.)	0	5.3	2.3	5.3
中心原子杂化类型				
高、低自旋				
几何构型				
内轨或外轨				

四. 制备下列物质, 写出反应方程式和反应条件 (20 分)

1. 从黄铁矿( $\text{FeS}_2$ )开始制备  $\text{NaS}_x$
2. 由卤素单质开始制备: (1)  $\text{I}_2\text{O}_5$  (2)  $\text{Cl}_2\text{O}$
3. 从铬铁矿( $\text{FeO}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ )开始制备  $\text{Cr}_2\text{O}_3$
4. 从金矿制备纯金

五. 分离、提纯、判断、鉴别 (18 分)

1. 设计从混合溶液中分离  $\text{Ag}^+$ 、 $\text{Hg}_2^{2+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$  离子的方案
2. 设计除去: (1) 氮气中微量氧; (2)  $\text{NO}$  中微量  $\text{NO}_2$ ; (3)  $\text{CO}_2$  中微量  $\text{SO}_2$ , (4)  $\text{SnS}$  中微量  $\text{SnS}_2$
3. 某白色固体 A, 加入油状无色液体 B, 得紫黑色固体 C, C 微溶于水, 加入 A 后 C 溶解度增大成棕色溶液 D。将 D 分成两份, 一份中加入无色液体 E, 另一份中通入气体 F, 都褪色成无色溶液, E 溶液加盐酸有淡黄色沉淀, 将 F 通入溶液 E, 所得溶液中加入  $\text{BaCl}_2$  溶液形成难溶于  $\text{HNO}_3$  的白色沉淀, 判断 A、B、C、D、E、F 各为何物。
4. 设计分离并鉴定  $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$  离子的方案



## 六. 计算题 (20 分)

1. 根据表中数据, 计算  $\text{PCl}_3(\text{l})$  的沸点

	$\Delta G_f^\ominus (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta H_f^\ominus (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$S^\ominus (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$
$\text{PCl}_3(\text{l})$	272.4	-319.7	217.1
$\text{PCl}_3(\text{g})$	-267.8	-287.0	311.7

2. 把  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  和  $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$  固体同时溶于水中直至两者都达到饱和, 求溶液中  $[\text{Ag}^+]$  浓度, 已知  $K_{\text{sp}}^\ominus, \text{Ag}_2\text{CrO}_4 = 9.0 \times 10^{-12}$ ,  $K_{\text{sp}}^\ominus, \text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4 = 6.0 \times 10^{-12}$ .

3. 在  $10 \text{ cm}^3$ 、 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的  $\text{FeCl}_3$  溶液中加入  $30 \text{ cm}^3$ 、 $2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的  $\text{KCN}$ , 然后再加入  $10 \text{ cm}^3$ 、 $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的  $\text{KI}$ , 计算有无碘析出。  $\varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^\ominus = 0.77 \text{ V}$ ,  $\varphi_{\text{I}_2/\text{I}^-}^\ominus = 0.54 \text{ V}$ ,  $K_{\text{稳}, \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}}^\ominus = 1.0 \times 10^{42}$ , 令反应前  $[\text{Fe}^{2+}] = [\text{I}_2] = 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

4. 计算由  $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  和  $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的  $\text{NH}_4\text{Cl}$  组成的缓冲溶液 pH 值是多少? 如将  $1.0 \text{ cm}^3$  的  $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$   $\text{NaOH}$  溶液加入到  $10.0 \text{ cm}^3$  该缓冲溶液中, pH 变化多少?  $K_{\text{a}, \text{NH}_4^+}^\ominus = 1.8 \times 10^{-5}$