

南开大学 2004 年研究生入学考试试题



考试科目：无机化学

化学学院

专业：无机化学

(注意：答案一律写在答题纸上!)

一、选择题 (15 分)

1. O_2 、 O_2^{2-} 、 O_2^- 、 O_2^+ 四者比较，稳定性大小次序正确的是：
A. $O_2 > O_2^+ > O_2^- > O_2^{2-}$ B. $O_2^+ > O_2 > O_2^- > O_2^{2-}$ C. $O_2^{2-} > O_2^+ > O_2 > O_2^+$ D. $O_2 > O_2^{2-} > O_2^- > O_2^+$
2. 下列分子或离子为三角锥形的是：
A. CS_2 B. ClO_4^- C. ClO_3^- D. H_2S
3. 下列各组化合物中，键极性大小正确的是：
A. $NiS > NiO$ B. $HBr > HI$ C. $H_2Se > H_2S$ D. $CO > PbO$
4. 下列各组同种或异种分子之间只存在色散力和诱导力的是：
A. H_2O B. Br_2 与 CH_4 C. CH_3Br D. He 与 H_2S
5. 下列各组分子中，沸点高低次序正确的是：
A. $HF > CO > Ne > H_2$ B. $HF > CO > H_2 > Ne$ C. $CF_4 > CCl_4 > CBr_4$ D. $CCl_4 > CF_4 > CBr_4$
6. 下列基态原子中含 4 个未成对电子的是：
A. Mg B. V C. Fe D. Na
7. 下列原子或离子中半径最大的是：
A. Fe B. Co C. Co^{2+} D. Co^{3+}
8. 下列各组按电离能大小排列不正确的是：
A. $Na < Al < Mg$ B. $O < N < F$ C. $Ag < Au$ D. $Cl^- > Ar > K^+$
9. 下列卤化物中共价性最强的是：
A. $AlCl_3$ B. $GeCl_3$ C. $BiCl_3$ D. $LaCl_3$
10. 下列既能溶于 Na_2S 又能溶于 Na_2S_2 的硫化物是：
A. ZnS B. HgS C. As_2S_3 D. CuS
11. 18 电子物种 $[M(CO)_3(PPh_3)]^2-$ 中的 M 为第一过渡金属，它是：
A. Co B. Fe C. Mn D. Ni
12. 下列具有最长 C-O 键的是：
A. $Cr(CO)_6$ B. $[V(CO)_6]^-$ C. $[Mn(CO)_6]^+$ D. $[Ti(CO)_6]^{2-}$
13. 根据 18 电子规则， $[(\eta^5-C_5H_5)_3Ni_3(\mu_3-CO)_2]^Z$ 的电荷数 Z 应为：
A. 1- B. 2- C. 1+ D. 3-

(注意：答案一律写在答题纸上!)

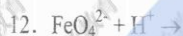
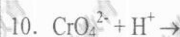
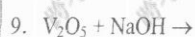
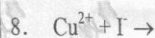
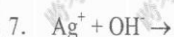
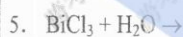
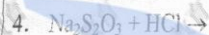
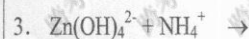
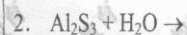
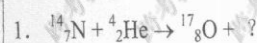
14. $[\text{Ru}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ 中 Ru-Ru 键的键级为：

- A. 3 B. 3.5 C. 4 D. 2.5

15. Monsanto 发明的甲醇羰基化合成醋酸的催化剂前体配合物中的金属是：

- A. 钴 B. 铑 C. 铱 D. 铁

二. 完成并配平下列反应方程式 (30 分)



三. 回答下列问题 (35 分)

1. 写出原子序数为 47 的元素原子电子层结构式，指出所在的周期、族、名称和符号。

2. 指出下列分子或离子的中心原子杂化轨道类型和分子空间结构。

(1) H_2O (2) ICl_2^- (3) NO_3^- (4) SO_4^{2-} (5) $\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$ (低自旋)

3. 画出 MA_4BC 和 $\text{MA}_3\text{B}_2\text{C}$ 两种配合物的所有几何异构体。

4. 下列各对分子中哪个键角大，为什么？

(1) H_2O 和 NH_3 (2) SF_2 和 BeF_2

必考

5. 将 0.8 g KOH 溶于 4 mL 水, 加 1 g 亚氨基二乙酸 $\{HN(CH_2COOH)_2\}$, 溶解后加 0.8 g $CoCl_2 \cdot 6H_2O$, 使其完全溶解。在 10~12℃ 条件下, 边搅拌边于 2~3 min 内滴加 2.5 mL 15% 的 H_2O_2 , 加毕在 10~12℃ 下保温 2~3 小时(不能超过 12℃), 并不断搅拌溶液, 有紫色固体析出。抽滤, 依次用 2 mL 95% 乙醇和 2 mL 丙酮溶液洗涤, 空气中干燥。得到紫色配合物。如何确定该配合物的组成与分子结构? 具体说明使用哪些测试手段, 各得到什么信息?

四. 制备下列物质, 写出反应方程式和反应条件 (20 分)

1. 由黄铁矿开始制备 Na_2SO_4
2. 实验室制备 N_2 和 N_2O
3. 由 Cu 制备 CuI
4. 由钛铁矿制备 $TiCl_3$

五. 分离、提纯、判断、鉴别 (26 分)

1. 设计分离下列各组混合溶液中离子的方案:



2. 设计除去下列各对混合物中微量物质的方案, 并说明理由和写出方程式:



3. 有白色可溶于水的钠盐晶体 A 和 B, A 溶液与 $FeCl_3$ 溶液作用, 溶液变成棕色浑浊, A 溶液与 $AgNO_3$ 溶液作用, 有黄色沉淀析出。晶体 B 与浓盐酸反应, 有黄色刺激性气体生成, 该气体与冷 NaOH 作用, 可得含 B 的溶液。向 A 溶液滴加 B 溶液时, 溶液变成棕红色, 若继续加过量 B, 溶液又变成无色。问 A 和 B 为何物? 写出有关反应方程式。
4. 有五瓶白色固体分别是 $NaHSO_4$ 、 Na_2HPO_4 、 NaH_2PO_4 、 $NaHCO_3$ 、 NH_4HCO_3 , 试用简单方法加以鉴别区分。

六. 计算题 (24 分)

1. 已知基元反应 $A \rightarrow B$ 的 $\Delta H = 67 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $E_a = 90 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。求: (1) $B \rightarrow A$ 的 E_a ? (2) 若 0℃ 时 $k_1 = 1.2 \times 10^{-5} \text{ min}^{-1}$, 45℃ 时 $k_2 = ?$
2. 通过计算说明能否用通入 H_2S 气体于含 $FeCl_2$ 和 $CuCl_2$ 浓度均为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 溶液中, 使 Fe^{2+} 和 Cu^{2+} 分离? 已知 $K_{sp}^\circ(CuS) = 6.0 \times 10^{-36}$, $K_{sp}^\circ(FeS) = 6.0 \times 10^{-18}$, H_2S 的 $K_{a1}^\circ = 1.3 \times 10^{-7}$, $K_{a2}^\circ = 7.1 \times 10^{-15}$ 。
3. 由 Pb^{2+}/Pb 和 Sn^{2+}/Sn 两个电对组成原电池, Pb^{2+} 和 Sn^{2+} 浓度均为 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 在 Pb^{2+}/Pb 半电池中加入过量 SO_4^{2-} 使 SO_4^{2-} 浓度为 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 测得原电池电动势为 +0.22 V, Sn 为正极, Pb 为负极, 求 $PbSO_4$ 的溶度积常数。已知 $\varphi^\circ_{Sn^{2+}/Sn} = -0.14 \text{ V}$, $\varphi^\circ_{Pb^{2+}/Pb} = -0.13 \text{ V}$ 。