

# 南开大学 2007 年硕士研究生入学考试试题

学 院： 化学学院

考试科目： 无机化学

专 业： 化学、材料物理与化学

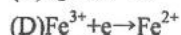
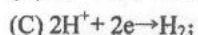
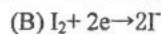
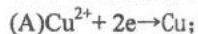
注意：请将答案写在专用答题纸上，答在此试题上无效！

## 一、选择题 (24 分)

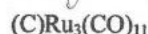
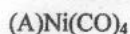
- 重晶石的化学组成是 C  
(A)  $\text{SrSO}_4$  (B)  $\text{SrCO}_3$  (C)  $\text{BaSO}_4$  (D)  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- 第 114 号元素所在周期和族是 B  
(A) 第八周期、第四主族 (B) 第七周期、第四主族  
(C) 第八周期、第四副族 (D) 第七周期、第四副族
- 在下列氟化物中，属于非离子型化合物的是 A  
(A)  $\text{BF}_3$  (B)  $\text{AlF}_3$  (C)  $\text{GaF}_3$  (D)  $\text{InF}_3$
- 下列化合物共价性最强的是 D  
(A)  $\text{AgCl}$  (B)  $\text{AgBr}$  (C)  $\text{AgI}$  (D)  $\text{AgNO}_3$
- 下列键强弱顺序正确的是 A  
(A)  $\text{O}_2 > \text{O}_2^+$  (B)  $\text{NO} > \text{NO}^+$  (C)  $\text{N}_2^+ > \text{N}_2$  (D)  $\text{O}_2 > \text{O}_2^-$
- 符合  $n=4, l=0$  轨道上 1 个电子和  $n=3, l=2$  轨道上 5 个电子的构型的元素是 C  
(A) Ti (B) V (C) Cr (D) Mn
- 下列化合物中，受热会发生爆炸的是 A  
(A)  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$  (B)  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$  (C)  $\text{NaClO}_4$  (D)  $\text{FeClO}_4$
- 对原电池  $(-)\text{Cu} | \text{Cu}^{2+} (c_1 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}) || \text{Fe}^{3+} (c_2 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}), \text{Fe}^{2+} (c_2 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}) | \text{Pt}(+)$ ，下列叙述错误的是 C  
(A) Pt 在原电池中仅起传导电流的作用  
(B) Cu 在原电池中既是还原剂，又起传导电流的作用  
(C) 当原电池的  $E_{\text{A}} < E_{\text{B}}$  时，该原电池能提供电流  
(D) 电对  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  在原电池中起氧化剂作用
- 下列物质中不存在的是 A  
(A)  $\text{BH}_3$  (B)  $\text{SrH}_2$  (C)  $\text{LiAlH}_4$  (D)  $\text{BF}_3$
- 在红外光谱中正八面体化合物  $\text{M}(\text{CO})_6$  具有羰基峰的数目是 C  
(A) 1 (B) 6 (C) 4 (D) 2
- $[\text{NiBr}(\text{NH}_3)_3]\text{NO}_2$  和  $[\text{Ni}(\text{NO}_2)(\text{NH}_3)_3]\text{Br}$  两种配合物互为 D  
(A) 键合异构 (B) 配位异构 (C) 聚合异构 (D) 电离异构
- 下面的叙述中，正确的是 B  
(A) 溶度积大的化合物溶解度肯定大  
(B) 向含有  $\text{AgCl}$  固体的溶液中加入适量的水使溶解达平衡时， $\text{AgCl}$  溶度积不变，其溶解度也不变  
(C) 将难溶电解质放入纯水中，溶解达平衡时，电解质离子浓度的乘积就是该物质的溶度积

(D) AgCl 水溶液的导电性很弱, 所以 AgCl 是弱电解质

13. 使下列电极反应中有关离子浓度减小一半, E 值增加的是 B



14. 下列羰基化合物不符合 18 电子规则的是 B



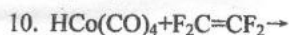
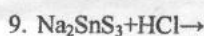
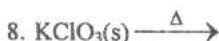
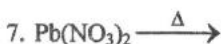
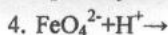
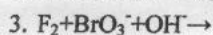
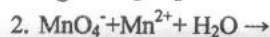
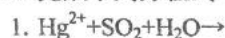
15. 在实验室, 欲从 KBr 水溶液中制得  $\text{Br}_2$  单质, 以下提供的氧化剂中合理的是 B



16. 下列硫化物中, 能溶于  $\text{Na}_2\text{S}$  溶液的是 C



二、完成下列方程式 (20 分)



三、问答题 (33 分)

1. 用晶体场理论解释为什么  $\text{Ni}^{2+}$  等  $d^8$  电子组态的中心离子与  $\text{CN}^-$  易形成平面正方形配合物, 而与  $\text{H}_2\text{O}$  易生成八面体络合物? (6 分)。

2. 画出下列分子 (离子) 的空间结构, 并写出中心原子的杂化轨道类型 (有大  $\pi$  键的标出大  $\pi$  键类型) (10 分)



3. 写出第 24 号元素 Cr 的电子构型, 最外层电子的四个量子数, 价层 d 轨道的符号 (9 分)

4. 写出反应:  $\text{cis-Mn}(\text{CO})_4(^{13}\text{CO})(\text{COCH}_3) \xrightarrow{\Delta}$  的所有可能产物和每个产物的百分比。(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  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ : (3 分)

2. 如何从  $\text{BaSO}_4$  制备  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ? (4 分)

3. 由金红石矿制备  $\text{TiO}_2$ : (4 分)

4. 由  $\text{MnS}$  制备  $\text{KMnO}_4$ : (6 分)

5. 由  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  制备无水  $\text{NiCl}_2$ : (6 分)

五、分离、提纯、判断、鉴别 (25 分)

1. 分离并鉴定混合离子:  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$
2. 设计方案, 分离下列各组物质 (8 分)  
 (1)  $\text{HgCl}_2$  和  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$     (2)  $\text{AgCl}$  和  $\text{AgI}$     (3)  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Zn}^{2+}$     (4)  $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{Zn}^{2+}$
3. 设计将混合离子  $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Na}^+$  分离开的方案。(4 分)
4. 试除去氮气中微量氧气。

#### 六、计算题 (25 分)

1. 已知  $\varphi^\ominus (\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.77\text{V}$ ,  $\varphi^\ominus (\text{I}_2/\text{I}^-) = 0.54\text{V}$ ,  $\lg K_{\text{a}}(\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}) = 42$ ,  $\lg K_{\text{a}}(\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}) = 35$ 。通过计算说明下列情况下有无碘析出? (计算时假设有关物质浓度均为  $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ )  
 (1)  $\text{Fe}^{3+}$  溶液中加入  $\text{I}^-$  溶液  
 (2)  $\text{Fe}^{3+}$  溶液中先加入过量  $\text{NaCN}$ , 再加入  $\text{I}^-$  溶液
2.  $378.5^\circ\text{C}$  时  $(\text{CH}_2)_2\text{O}$  的热分解是一级反应, 其半衰期为  $363\text{min}$ , 活化能为  $217.57\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。根据上述数据, 估计在  $450^\circ\text{C}$  时, 欲使 75% 的  $(\text{CH}_2)_2\text{O}$  分解, 需要多长时间?
3. 现有一瓶含有  $\text{Fe}^{3+}$  杂质的  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的  $\text{MgCl}_2$  溶液, 欲使  $\text{Fe}^{3+}$  以  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  沉淀形式除去, 溶液的 pH 值应该控制在什么范围? ( $K_{\text{sp}} \text{Fe}(\text{OH})_3 = 4 \times 10^{-38}$ ,  $K_{\text{sp}} \text{Mg}(\text{OH})_2 = 1.8 \times 10^{-11}$ )
4. 黄铁矿中含  $\text{FeS}_2$  85% 及惰性物质 (不参加反应的物质) 15%, 在给定温度下, 根据反应:  $4 \text{FeS}_2 + 11 \text{O}_2 = 2 \text{Fe}_2\text{O}_3 + 8 \text{SO}_2$   $\Delta H = -790 \text{ kcal}$ 。以过量空气进行燃烧生成  $\text{SO}_2$ , 反应后固体残渣中含  $\text{FeS}_2$  4.0%, 试计算 1000 克矿石的恒压反应热效应。