

3+6+14+5

南开大学 2010 年硕士研究生入学考试试题

学 院: 051 化学学院

考试科目: 820 无机化学

专 业: 无机化学、材料物理与化学、应用化学

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)

一、单选题 (每题 1.5 分, 共 27 分)

- 下列原子或离子半径最小的是 ☒
 - Li
 - Na⁺
 - Be²⁺
 - Mg²⁺
- 下列分子或离子最稳定的是 ☒
 - O₂
 - O₂²⁻
 - O₂⁻
 - O₂⁺
- 下列各组化合物熔点高低判断正确的是 ☒
 - CaCl₂ > ZnCl₂
 - BeO > MgO
 - BaO > MgO
 - NaF > MgO
- 下列电子的各套量子数可能存在的是 ☒
 - 3, 0, 1, - $\frac{1}{2}$
 - 2, -1, 0, $\frac{1}{2}$
 - 4, 2, 2, $\frac{1}{2}$
 - 2, 0, -2, - $\frac{1}{2}$
- 下列各对键角大小判断正确的是 ☒
 - PH₃ > NH₃
 - H₂O > NH₃
 - SO₂ > CO₂
 - BeF₂ > SF₂
- 在下述溶解度关系中, 不正确的是 ☒
 - AgF > AgCl
 - CaF₂ < CaCl₂
 - NaHCO₃ > Na₂CO₃
 - Ba(OH)₂ > Mg(OH)₂
- 反应 $3\text{H}_2(\text{g}) + \text{N}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g}) + 92\text{kJ}$, 下列因素使反应逆向进行的有 ☒
 - T 一定, V 一定, 压入 N₂
 - T 一定, V 变小
 - V 一定, T 一定, 压入 He 气体
 - T 一定, P 一定, 压入 He 气体
- 下列离子能与 I⁻ 发生氧化还原反应的是 ☒
 - Pb²⁺
 - Hg²⁺
 - Cu²⁺
 - Sn⁴⁺
- 根据反应 $4\text{Al} + 3\text{O}_2 + 6\text{H}_2\text{O} = 4\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$ 则 $\Delta G = -nFE^\circ$ 式中 n 是 ☒
 - 1
 - 2
 - 3
 - 4
- 下列各物质遇水后能放出气体并生成沉淀的是 ☒
 - SnCl₂
 - Bi(NO₃)₃
 - Mg₃N₂
 - (NH₄)₂SO₄
- 性质最相似的两个元素是 ☒
 - Mg 和 Al
 - Zr 和 Hf
 - Ag 和 Au
 - Fe 和 Co
- 在酸性介质中, 欲使 Mn²⁺ 氧化成 MnO₄⁻, 采用的氧化剂应为 ☒
 - H₂O₂
 - 王水
 - K₂Cr₂O₇ + H₂SO₄
 - NaBiO₃
- 对于乙硼烷, 下列叙述中错误的是 ☒
 - 易自燃
 - 能水解
 - 易发生加合反应
 - 固态时是原子晶体
- 下列哪种硝酸盐的热分解产物之一是金属 ☒
 - NaNO₃
 - Cu(NO₃)₂
 - Pb(NO₃)₂
 - AgNO₃

15. $[\eta^5-C_5H_5]Mo(CO)_2$ 和 $Co(CO)_8$ 分子中金属键的键级分别是 B
 A. 2 和 2 B. 3 和 1 C. 2 和 1 D. 3 和 2
16. 下列离子磁矩为 1.73 B.M. 的是 D
 A. Ni^{2+} B. Fe^{2+} C. Cr^{3+} D. V^{4+}
17. 配合物 $[Pd(py)(NH_3)ClBr]$ 的异构体数是 A
 A. 3 B. 4 C. 5 D. 6
18. 根据 18 电子规则, $[\eta^5-C_5H_5M(CO)_2]$ 中的金属 M 是 C
 A. Ti B. V C. Cr D. Fe

二、完成并配平反应方程式 (每题 2 分, 共 24 分)

- $SiO_2 + HF = H_2SiF_6 + 2H_2O$
- $I_2 + H_2O_2 = 2HI + O_2 + 2H_2O$
- $NaXeO_6 + MnSO_4 + H_2O = Na_2MnO_4 + Xe + Na_2SO_4 + H_2SO_4$
- $VO_2^+ + Fe^{2+} + H^+ = VO_2 + Fe^{3+} + H_2O$
- $PdCl_2 + CO + H_2O = Pd + CO_2 + HCl$
- $Cu_2O + HCl(浓) = H_2O + 2HCl + Cu_2Cl_2$
- $K_2S_2O_8 + Cu = K_2SO_4 + CuSO_4$
- $(NH_4)_2Cr_2O_7$ 受热分解 $= N_2 + Cr_2O_3 + 4H_2O$
- $HgCl_2 + SnCl_2(过量) = Hg + SnCl_4$
- $CH_3Mn(CO)_5 + F_2C=CF_2 = CH_3-CF_2-CF_2-Mn(CO)_5$
- $RCOCo(CO)_4 + R'OH = R-C(OR')=O + HCo(CO)_4$
- $Fe(CO)_4 + I_2 = Fe(CO)_4I_2$

三、回答问题 (35 分)

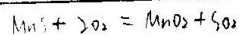
- 试写出原子序数为 40 的元素名称, 符号, 电子排布式, 并用四个量子数表示价电子中 s 电子的运动状态。
- 填空

化合物	空间构型	中心原子杂化轨道类型	成键类型及个数
N_2			
CO_2			
$POCl_3$			
$XeOF_4$			

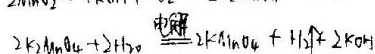
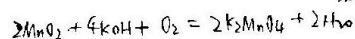
- 用价键理论判断配离子 $[Fe(en)_2]^{2+}$ ($\mu = 5.5$ B.M.) 和 $[Mn(CN)_6]^{4-}$ ($\mu = 1.73$ B.M.) 中金属离子 d 电子在 d 轨道中排布情况, 中心离子杂化轨道类型, 配离子几何构型, 是内轨型还是外轨型配合物。
- 指出富勒烯 Fullerene 络合物四种结构类型, 并各举一例。
- 为什么几乎所有的二元羰基化合物都服从 18 电子规则?

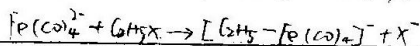
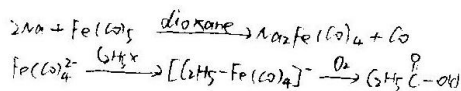
四、制备题 (14 分)

- 从 MnS 开始制备 $KMnO_4$

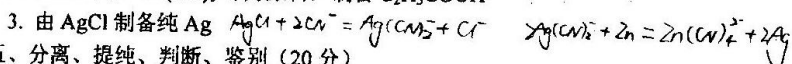


第 2 页 共 3 页





2. 以金属钠, $Fe(CO)_5$ 等为原料, 制备 C_2H_5COOH



五、分离、提纯、判断、鉴别 (20 分)

1. 如何鉴别下列各组物质

- A. Na_3PO_4 和 $Na_4P_2O_7$ B. $BaSO_4$ 和 $PbSO_4$ C. $BaCrO_4$ 和 $PbCrO_4$
D. SnS 和 PbS E. As_2S_3 和 Sb_2S_3 F. $AgCl$ 和 $TlCl$

2. 某固体混合物中可能含有 $CuCl_2$ 、 $ZnSO_4$ 、 $AgNO_3$ 、 $HgCl_2$ 、 $SnCl_2$, 通过下列实验现象判断哪些物质肯定存在, 哪些肯定不存在。

- (1) 取少量混合物放入水中微热, 溶解, 有白色沉淀 A 生成, 溶液 B 为无色;
(2) 将 A、B 分离, 在 A 中加入氨水, A 仅部分溶解, 得溶液 C 和沉淀 D。C 慢慢变为深蓝色, 将 C、D 分离后分别加入 HCl 溶液, D 全部溶解, 而 C 变为蓝色溶液;
(3) 在溶液 B 中, 加适量 $NaOH$ 溶液, 有白色沉淀 E 生成。E 可溶于过量 $NaOH$ 溶液, 但只能部分溶于 $NH_4^+-NH_3$ 溶液。

3. 设计分离混合离子 Al^{3+} 、 Zn^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 的方案。

4. 设计除去 (1) $AgNO_3$ 中少量 $Cu(NO_3)_2$ (2) Na_3PO_4 中少量 $NaCl$ 的方案, 写出化学反应方程式。

六、计算题 (30 分)

1. 已知 $25^\circ C$ 时, 苯的热力学数据如下:

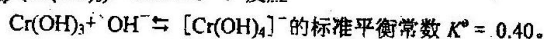
	$\Delta_f G_m^\circ / (kJ \cdot mol^{-1})$	$\Delta_f H_m^\circ / (kJ \cdot mol^{-1})$
$C_6H_6(l)$	124.5	49.0
$C_6H_6(g)$	129.6	82.9

试求: A. $C_6H_6(l) \rightleftharpoons C_6H_6(g)$ 的 $\Delta_r G_m^\circ$ 和 $\Delta_r S_m^\circ$ 。

B. 在 $25^\circ C$ 时, 苯的饱和蒸汽压。

C. 苯的沸点。

2. 已知 $K_{sp}^\circ(Cr(OH)_3) = 6.3 \times 10^{-31}$, 反应



A. 计算 Cr^{3+} 沉淀完全时溶液的 pH;

B. 若将 $0.1 \text{ mol } Cr(OH)_3$ 刚好溶解在 $1.0 \text{ L } NaOH$ 溶液中, 则 $NaOH$ 的初始浓度至少应为多少?

C. 计算 $[Cr(OH)_4]^-$ 的标准稳定常数 K_f° 。

3. 已知 $\varphi^\circ(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0.77 \text{ V}$, $\varphi^\circ(I_2/I^-) = 0.54 \text{ V}$, $\lg K_s[Fe(CN)_6]^{3-} = 42$, $\lg K_s[Fe(CN)_6]^{4-} = 35$ 。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 $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。)

A. Fe^{3+} 溶液中加入 I^- 溶液

B. Fe^{3+} 溶液中先加入过量 $NaCN$, 再加入 I^- 溶液