

中国科学院大学

2013 年招收攻读硕士学位研究生入学统一考试试题

科目名称：无机化学

考生须知：

1. 本试卷满分为 150 分，全部考试时间总计 180 分钟。
2. 所有答案必须写在答题纸上，写在试题纸上或草稿纸上均无效。
3. 可以使用无字典存储和编程功能的电子计算器。

一、选择题 (以下各小题所列答案中只有一个是正确的。共 20 小题，每小题 2 分，共 40 分。)

1. 下列物质的水溶液易变成黄色的是：
(A) AgNO_3 (B) HBr (C) Na_2S (D) NH_4SCN
2. 下列各元素中，第一电子亲和势代数值(A_1)最大的是：
(A) Cl (B) Br (C) He (D) F
3. 下列各物种中，属于 N_2H_5^+ 的共轭碱的是：
(A) N_2H_4 (B) $\text{N}_2\text{H}_5\text{OH}$ (C) N_2H_6^+ (D) NH_3
4. Co^{2+} 的价层电子构型是：
(A) $3d^7 4s^2$ (B) $3d^7$ (C) $3d^5 4s^2$ (D) $3d^{10}$
5. 已知 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 某一元弱酸溶液的 $\text{pH}=4.55$ ，则该弱酸的 K_a 为：
(A) 7.95×10^{-8} (B) 8.59×10^{-7} (C) 5.79×10^{-2} (D) 9.75×10^{-3}
6. 下列各组原子轨道中不能叠加成键的是：
(A) p_x-p_x (B) p_x-p_y (C) $s-p_x$ (D) $s-p_z$
7. 某反应在标准状态和等温等压条件下，在任何温度都能自发进行的条件是：
(A) $\Delta_r H_m^\ominus > 0$, $\Delta_r S_m^\ominus > 0$ (B) $\Delta_r H_m^\ominus < 0$, $\Delta_r S_m^\ominus < 0$
(C) $\Delta_r H_m^\ominus > 0$, $\Delta_r S_m^\ominus < 0$ (D) $\Delta_r H_m^\ominus < 0$, $\Delta_r S_m^\ominus > 0$
8. 反应 $\text{N}_2(\text{气}) + 3 \text{H}_2(\text{气}) = 2 \text{NH}_3(\text{气})$ $\Delta_r H_m^\ominus = -92 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，从热力学观点看要使 $\text{H}_2(\text{气})$ 达到最大转化率，反应条件应该是：
(A) 高温低压 (B) 低温低压 (C) 高温高压 (D) 低温高压
9. 已知： $\varphi^\ominus(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = +0.34 \text{ V}$ ， $\varphi^\ominus(\text{Cu}^+/\text{Cu}) = +0.522 \text{ V}$ ，那么 $\varphi^\ominus(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+)$ 为：
(A) $+0.182 \text{ V}$ (B) $+0.158 \text{ V}$ (C) $+0.364 \text{ V}$ (D) $+0.862 \text{ V}$
10. 在下面所列元素中，与氢能生成离子型氢化物的一类是：
(A) 碱金属和钙、锶、钡 (B) 绝大多数活泼金属

- (C) 镧系金属元素 (D) 过渡金属元素
11. 互卤化物 AX_3 中 ClF_3 是最活泼的, 但是液态 BrF_3 导电性较好, 原因是:
 (A) BrF_3 的摩尔质量大 (B) BrF_3 较易挥发
 (C) BrF_3 较易解离为 BrF_2^+ 、 BrF_4^- (D) 导电性与浓度无关
12. 干燥 H_2S 气体, 可选用的干燥剂是:
 (A) $CuSO_4$ (B) KOH (C) 浓 H_2SO_4 (D) P_2O_5
13. 叠氮酸的结构式是 $HN^1=N^2\equiv N^3$, 1、2、3 号氮原子采取的杂化类型分别为:
 (A) sp^3 , sp , sp (B) sp^2 , sp , sp
 (C) sp^3 , sp , sp^2 (D) sp^2 , sp , sp^2
14. 下列各元素的正三价离子的半径由大到小的正确排列顺序为:
 (A) Pm 、 Pr 、 Tb 、 Er (B) Pr 、 Pm 、 Er 、 Tb
 (C) Pr 、 Pm 、 Tb 、 Er (D) Pr 、 Tb 、 Pm 、 Er
15. Au 、 Pt 分别与王水作用, 关于其主要生成物, 下列说法正确的是:
 (A) $H[AuCl_2]$ 、 $H_2[PtCl_4]$, 均有 NO_2 (B) $H[AuCl_2]$ 、 $H_2[PtCl_4]$, 均有 NO
 (C) $H[AuCl_4]$ 、 $H_2[PtCl_6]$, 均有 NO_2 (D) $H[AuCl_4]$ 、 $H_2[PtCl_6]$, 均有 NO
16. 下列盐中, 热稳定性顺序正确的是:
 (A) $NaHCO_3 < BaCO_3 < Na_2CO_3$ (B) $Na_2CO_3 < NaHCO_3 < BaCO_3$
 (C) $BaCO_3 < NaHCO_3 < Na_2CO_3$ (D) $NaHCO_3 < Na_2CO_3 < BaCO_3$
17. 在配体 NH_3 , H_2O , SCN^- , CN^- 中, 通常配位能力最强的是:
 (A) SCN^- (B) NH_3 (C) H_2O (D) CN^-
18. 下列有关硼酸的叙述中, 正确的是:
 (A) 硼酸是三元路易斯酸
 (B) 硼酸在冷水中溶解度小, 在热水中因部分氢键断裂而溶解度增大
 (C) 硼酸与多元醇发生酯化反应, 产物的酸性减弱
 (D) 在硼酸中硼原子采取 sp^2 和 sp^3 杂化
19. ${}^2_1H + {}^3_1H \rightarrow {}^4_2He + {}^1_0n$ 此过程的反应类型是:
 (A) 裂变 (B) 衰变 (C) 聚变 (D) 化合反应
20. 在立方面心晶胞中, A 原子占有顶点, B 原子占有面心, X 原子占有 A、B 围成的所有四面体的空隙, 则该化合物的化学式为:
 (A) ABX (B) AB_2X_4 (C) AB_3X_8 (D) AB_3X_4

二、填空题 (共 5 小题, 共 30 分)

21. (每空 1 分) 反应 $A+B \rightarrow C$ 的反应速率方程式为 $v = k(c(A))^{1/2}c(B)$ 。此反应的反应级数为____。当 A 的浓度增大时, 反应速率____, 反应速率常数 k____。升高温度时, 反应速率____, 反应速率常数 k____。
22. (每空 1 分) 某些碱金属与氧可以形成四种化合物, 它们的名称分别是____, _____, _____。所以金属钠应保存在____中。
23. (每空 1 分) 稀有气体元素的化学活泼性随原子序数的增加而____, 现在已经制得的稀有气体化合物大多数是____的含____和含____化合物。
24. (每空 1 分) $\psi(r, \theta, \phi)$ 是描述电子在空间____的波函数。 $Y(\theta, \phi)$ 是

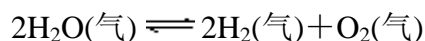
表示 $\psi(r, \theta, \phi)$ 的____。 $R(r)$ 是表示 $\psi(r, \theta, \phi)$ 的____。三者的关系式是____。 $|\psi|^2$ 的物理意义是____, 电子云是____的形象化表示。

25. (每空 2 分) 在经稀 HNO_3 酸化的化合物 A 溶液中加入 AgNO_3 溶液, 生成白色沉淀 B。B 能溶解于氨水得一溶液 C。C 中加入稀 HNO_3 时, B 重新析出。将 A 的水溶液以 H_2S 饱和, 得一黄色沉淀 D。D 不溶于稀 HCl , 但能溶于 KOH 和 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2$ 。D 溶于 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2$ 时得到溶液 E 和单质硫。酸化 E, 析出黄色沉淀 F, 并放出一腐臭气体 G。则 A _____, B _____, C _____, D _____, E $(\text{NH}_4)_3\text{AsS}_4$, F As_2S_5 , G _____。

三、计算题 (共 5 小题, 共 50 分)

26. (8 分) 将 CaCO_3 固体与 CO_2 饱和水溶液充分接触, 假设室温下饱和 CO_2 溶液中 H_2CO_3 的浓度为 $0.034 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 水的 pH 值为 5.5, 试计算在此情况下, 溶液中 Ca^{2+} 离子浓度最高为多少? 已知室温下的 CaCO_3 的 $K_{\text{sp}}=2.8 \times 10^{-9}$, H_2CO_3 的一级解离常数 $K_{\text{a1}}=4.3 \times 10^{-7}$, H_2CO_3 的二级解离常数 $K_{\text{a2}}=4.7 \times 10^{-11}$ 。

27. (8 分) 在密封耐压、容积为 10L 的容器中放有 1 mol 的水, 当加热到 1750 K 时, 发生如下反应:



其标准平常常数 $K^\ominus=1.89 \times 10^{-9}$ 。试计算平衡时氧气的物质的量为多少。已知通

用气体常数 R 为 $8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, p^\ominus 为 100 kPa, 气体均为理想气体。

28. (10 分) 1 g 铝黄铜 (含 Cu、Zn、Al) 与 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 反应。298.15 K 和 101.325 kPa 时测得放出 H_2 的体积为 149.3 mL。同质量的试样溶于热的浓 H_2SO_4 , 得到的 SO_2 在 298.15 K 和 101.325 kPa 下的体积为 411.1 mL。求此铝黄铜中各组分元素的质量分数。已知通用气体常数 R 为 $8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, Al 的摩尔质量为 $26.982 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, Zn 的摩尔质量为 $65.39 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, Cu 的摩尔质量为 $63.546 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, 气体均为理想气体。

29. (12 分) 铅蓄电池是常用的充电电池, 它的一个电极填充海绵铅, 另一个电极填充 PbO_2 , 电解质为 H_2SO_4 。若电池起始时的电动势为 2.05V,

(1) 请分别写出电池放电时的正负极反应 (要求配平)。

(2) 试求 H_2SO_4 的浓度。假设硫酸完全电离, 并已知 $\varphi^\ominus(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb})=-0.126 \text{ V}$,

$\varphi^\ominus(\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+})=1.455 \text{ V}$, PbSO_4 的 $K_{\text{sp}}=1.0 \times 10^{-8}$ 。

30. (12 分) 在一恒容热量计中完全燃烧 0.30 mol $\text{H}_2(\text{气})$ 生成 $\text{H}_2\text{O}(\text{液})$, 热量计中的水温度升高 5.212 K; 将 2.345 g 正癸烷 ($\text{C}_{10}\text{H}_{22}(\text{液})$) 完全燃烧, 热量计中的水温升高 6.862 K。已知 $\text{H}_2\text{O}(\text{液})$ 的标准摩尔生成热为 $-285.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (298 K, 101.3 kPa), 正癸烷的摩尔质量为 $142 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, 试求正癸烷的燃烧热。通用气体常数 R 为 $8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 气体均为理想气体。

四、简答题 (共 5 小题, 共 30 分)

31. (6分) 实际气体在某些假设下可以看作是理想气体, 因而其状态可以用理想气体状态方程描述。在某些实验条件下, 理想气体状态方程与实际情况较为吻合。在某些条件下, 偏差较大, 因而需要对理想气体的状态方程进行修正。在众多的修正公式中, 范德华方程最为熟知:

$$\left(P + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$$

其中, P 为气体的压强, V 为气体的体积, n 为气体的摩尔数, R 为气体常数, T 为温度。公式中 a, b 也为常数。试回答:

- (1) 理想气体的两个假设分别是什么?
 - (2) 高温下还是低温下气体更接近理想气体?
 - (3) 高压还是低压气体更接近理想气体?
 - (4) 说明 a 是表示什么的常数, b 常数与气体分子的什么有关?
32. (6分) 现有基元反应: $2\text{HI}(\text{气}) = \text{H}_2(\text{气}) + \text{I}_2(\text{气})$,
- (1) 请写出反应速率方程, 并说明依据是什么。反应速率用 v 表示, 速率常数用 k 表示, 体系中 HI 的浓度用 $c(\text{HI})$ 表示, 体系中 H_2 的浓度用 $c(\text{H}_2)$ 表示, 体系中 I_2 的浓度用 $c(\text{I}_2)$ 表示。
 - (2) 相同温度下, 如果体系中的反应物为 DI , 根据反应速率碰撞理论, 反应速率将增大还是减小? 为什么?
33. (8分) 假设共价化合物 SnCl_n 中只形成 σ 键, 试指出可能形成的化合物的分子式、化合物中心原子价态电子组态、杂化轨道类型和分子的几何构型。
34. (6分) 试指出 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 和 $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 有无颜色, 为什么?
35. (4分) 在酸化的 FeCl_3 溶液中加入 KI
- (1) 是否可以制得 FeI_3 ?
 - (2) 请写出并配平溶液中所发生反应的方程式。

(请将试卷与答题卷一同交回)