

# 中国科学院研究生院

## 2012 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一律无效。
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（共 20 题，每题 2 分，共 40 分）

1. 下列各氧化物中，金属的原子轨道中不存在单电子的是：  
(A)  $Mn_3O_4$                       (B)  $Fe_3O_4$                       (C)  $Pb_3O_4$                       (D)  $Cr_2O_3$
2. 根据软硬酸碱理论，下列金属离子中，最软的酸是：  
(A)  $Zn^{2+}$                       (B)  $Ca^{2+}$                       (C)  $Mn^{2+}$                       (D)  $Ni^{2+}$
3. 下列金属中，与汞不能生成汞齐合金的是：  
(A) Zn                      (B) Ag                      (C) Fe                      (D) Cu
4. 主量子数  $n=4$ ,  $m_s=1/2$  时，可允许的最多电子数为：  
(A) 6                      (B) 16                      (C) 12                      (D) 8
5. 下列叙述正确的是：  
(A) 在复合反应中，反应级数与反应分子数必定相等  
(B) 通常，反应活化能越小，反应速率常数越大，反应越快  
(C) 加入催化剂，使正反应和逆反应的活化能减小相同的倍数  
(D) 反应温度升高，活化分子数减低，反应加快
6. 下列含氧酸盐中热稳定性最差的是：  
(A)  $K_2CO_3$                       (B)  $ZnCO_3$                       (C)  $CaCO_3$                       (D)  $Na_2CO_3$
7. 下列离子半径从小到大顺序正确的是：  
(A)  $Li^+ < Na^+ < Mg^{2+} < F^- < S^{2-}$                       (B)  $Li^+ < F^- < Na^+ < Mg^{2+} < S^{2-}$   
(C)  $Li^+ < Na^+ < F^- < S^{2-} < Mg^{2+}$                       (D)  $Li^+ < Mg^{2+} < Na^+ < F^- < S^{2-}$
8. 下列物种中，键角最小的是：  
(A)  $NO_2^-$                       (B)  $NO_2$                       (C)  $NO_2^+$                       (D)  $N_2O$
9.  $H_2O_2$  既可作氧化剂又可作还原剂，下列叙述中错误的是：  
(A)  $H_2O_2$  可被氧化生成  $O_2$                       (B)  $H_2O_2$  可被还原生成  $H_2O$   
(C) pH 变小， $H_2O_2$  的还原性也增强                      (D) pH 变小， $H_2O_2$  的氧化性增强
10. 在  ${}_{92}^{232}X \rightarrow {}_{89}^{220}Y$  的放射衰变中，发射出的  $\alpha$  粒子和  $\beta$  粒子数为：

(A)  $3\alpha$  和  $2\beta$             (B)  $5\alpha$  和  $3\beta$             (C)  $5\alpha$  和  $5\beta$             (D)  $3\alpha$  和  $3\beta$

11. 下列物质中,  $\Delta_f H_m^\ominus$  不等于零的是:

(A) O(g)            (B) Fe(s)            (C) C(石墨)            (D) Ne(g)

12. 已知  $\varphi^\ominus(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) > \varphi^\ominus(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) > \varphi^\ominus(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) > \varphi^\ominus(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe})$ , 则上述诸电对各物种中最强的氧化剂和最强的还原剂分别为:

(A)  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$             (B)  $\text{Fe}^{3+}$ , Cu            (C)  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , Fe            (D)  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$

13. 关于  $\text{V}_2\text{O}_5$  的下列叙述中错误的是:

(A) 是酸性氧化物            (B) 是无色晶体            (C) 具有强氧化性            (D) 可作为催化剂

14. 室温下用  $\text{CCl}_4$  萃取  $\text{I}_2$  的分配系数  $D = C_{\text{I}_2}(\text{CCl}_4)/C_{\text{I}_2}(\text{H}_2\text{O})$ ,  $\text{CCl}_4$  萃取 AtI 的

分配系数  $D_1 = C_{\text{AtI}}(\text{CCl}_4)/C_{\text{AtI}}(\text{H}_2\text{O})$ , 则:

(A)  $D > D_1$             (B)  $D < D_1$             (C)  $D = D_1$             (D) 无法确定

15. 对于常见分子筛的成分中, 硅铝比越大, 下列说法正确的是:

(A) 耐酸性强, 热稳定性差            (B) 耐酸性差, 热稳定性差  
(C) 耐酸性强, 热稳定性强            (D) 耐酸性差, 热稳定性强

16. 仅用一种试剂, 即可将  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  五种离子区分开, 这种试剂可选用:

(A)  $\text{H}_2\text{S}$             (B)  $\text{Na}_2\text{S}$             (C) NaCl            (D) NaOH

17. 锰的下列物种能在酸性溶液中发生歧化反应的是:

(A)  $\text{MnO}_4^{2-}$             (B)  $\text{MnO}_2$             (C)  $\text{MnO}_4^-$             (D)  $\text{Mn}^{2+}$

18. 下列叙述错误的是:

(A)  $\text{Ce}(\text{OH})_3$  在空气中易被氧化生成黄色的  $\text{Ce}(\text{OH})_4$   
(B)  $\text{Ce}^{4+}$  的价电子构型为  $4f^0$   
(C) 镧系元素草酸盐是难溶的  
(D) 钷和铀是人工放射性元素

19. 下列混合物中, 可以制成温度最低的制冷剂体系是:

(A) 水+甘油            (B) 水+食盐            (C) 冰+氯化钙            (D) 水+冰

20. 对于下列基元反应  $\text{A} + 2\text{B} \rightarrow \text{C}$ , 其速率常数为  $k$ , 若某一个时刻(时间以 s 计) A 的浓度为  $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , B 的浓度为  $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 则反应速率  $v =$ :

(A)  $6k \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$             (B)  $18k \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$   
(C)  $12k \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$             (D)  $36k \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

## 二、填空题 (共 5 题, 共 30 分)

21. (每空 1 分) 相同温度, 压力, 体积下, 两种气体 (1, 2) 的摩尔质量分别为  $M_1$  和  $M_2$  ( $M_1 > M_2$ ) 试比较, 物质的量 1 \_\_\_\_\_ 2, 质量 1 \_\_\_\_\_ 2, 平均动能 1 \_\_\_\_\_ 2, 平均速度 1 \_\_\_\_\_ 2, 密度 1 \_\_\_\_\_ 2. 若体积增大, 温度和压力保持

不变, 这种情况下密度 1 \_\_\_\_\_ 2。

22. (每空 1 分) 根据价键理论, 中心原子以  $sp^3$  杂化的配合物, 配体数是\_\_\_\_, 空间结构是\_\_\_\_, 相同配体数的配合物的空间结构还可以是\_\_\_\_, 其杂化轨道是\_\_\_\_; 对于\_\_\_\_配体的配合物, 空间结构可以是三角双锥, 其中中心原子的杂化轨道中 d 轨道为\_\_\_\_, 相同配体数的配合物的空间结构也可以是\_\_\_\_, 其杂化轨道中 d 轨道为\_\_\_\_。

23. (每空 2 分) 白色固体 A, 加入油状无色液体 B, 可得紫黑色固体 C, C 微溶于水, 加入 A 后 C 的溶解度增大, 成棕色溶液 D。将 D 分成两份, 一份加入一种无色溶液 E, 另一份通入气体 F, 都褪成无色透明溶液, E 溶液遇酸有淡黄色沉淀, 将气体 F 通入溶液 E, 在所得的溶液中加入  $BaCl_2$  溶液有白色沉淀, 后者难溶于酸。那么结构式 A\_\_\_\_, B 为浓硫酸, C\_\_\_\_, D\_\_\_\_, E\_\_\_\_, F\_\_\_\_。

24. (每空 1 分) 共价键与离子键的最主要的区别是共价键有\_\_\_\_性和\_\_\_\_性, 而离子键没有。

25. (每空 1 分)  $K_2Cr_2O_7$  溶液分别与  $BaCl_2$ ,  $KOH$ , 浓  $HCl$ (加热)和  $H_2O_2$ (乙醚)作用将分别转换为\_\_\_\_, \_\_\_\_\_, \_\_\_\_\_, \_\_\_\_\_。

### 三、计算题 (共 5 题, 共 50 分)

26. (10 分) 已知  $\Delta H_{\text{汽化}(N_2H_4(l))}^\ominus = 45 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta H_{\text{汽化}(H_2O_2(l))}^\ominus = 51.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,

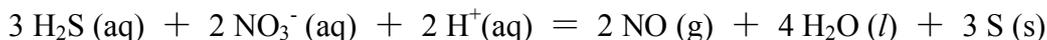
键型	N—N	N≡N	O=O	O—H	N—H	O—O
键能 $E$ ( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )	159	943.5	498	464	398	142

(1) 写出计算  $N_2H_4(l)+2H_2O_2(l)=N_2(g)+4H_2O(g)$  反应热的热力学循环图。

(2) 计算  $N_2H_4(l)+2H_2O_2(l)=N_2(g)+4H_2O(g)$  的反应热  $\Delta_r H_m^\ominus$ 。

27. (10 分) 已知 298K 时,  $PbS$  的  $K_{sp}^\ominus = 3.4 \times 10^{-28}$ ,  $H_2S$  的  $K_{a1}^\ominus = 5.7 \times 10^{-8}$ ,  $K_{a2}^\ominus =$

$1.2 \times 10^{-15}$ , 下列反应的  $\Delta_r G_m^\ominus = -473 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,



(1) 写出并配平  $PbS$  与  $HNO_3$  反应的化学方程式;

(2) 计算  $PbS$  与  $HNO_3$  反应的反应平衡常数  $K$ 。

28. (10 分) 已知 恒温下  $d(\Delta G)=\Delta V dp$  以及

	金刚石	石墨
$\Delta_c H_m^\ominus(B, 298K)$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-395.3	-393.4
$S_m^\ominus(B, 298K)$ $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	2.43	5.69
$\rho$ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	3.513	2.260

求 (1) 298K 时, 由石墨转化为金刚石的  $\Delta_r G_m^\ominus$  (298K)

(2) 298K 时, 由石墨转化为金刚石的最小压力。此过程中, 假设体积的变化值  $\Delta V$  为常数。

29. (10 分) 今有氢电极 (氢气压力为 100k Pa), 该电极所用的溶液由浓度均为  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的弱酸 (HA) 及其钾盐 (KA) 所组成。将此氢电极作为正极, 与另一电极 ( $E = -0.65\text{V}$ ) 作为负极, 组成原电池。测得其电动势  $E = 0.38\text{V}$ 。试求该氢电极中的 pH 值及弱酸 (HA) 的解离常数各为多少。

30. (10 分) 在无氧无水的环境中, 金属钠与氢气反应生成氢化钠。产品中除 NaH 外, 还有未反应的金属钠。为了测定 NaH 的含量, 先将一定质量的产品放入密闭测试系统, 使其与水反应, 生成 NaOH 和氢气。在温度为  $22^\circ\text{C}$ , 压力为 99.47 kPa 下, 用排水集气法所得气体体积为 56.60 mL。然后, 以  $0.1236 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的 HCl 标准溶液滴定所得 NaOH 溶液, 终点时, 耗用  $V(\text{HCl}) = 18.60 \text{ mL}$ 。计算:

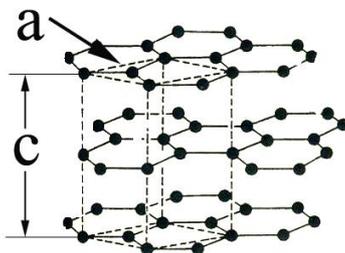
- (1) 所得氢气的摩尔数;
- (2) 计算产品中的 NaH 的含量。

已知: 所有的气体都可以按理想气体处理。  $22^\circ\text{C}$  时,  $p(\text{H}_2\text{O}) = 2.64 \text{ kPa}$ 。

#### 四、问答题 (共 5 题, 共 30 分)

31. (10 分) 高温裂解的石墨是由碳原子层的层状结构堆积而成的, 其晶体结构如下图所示, 图中虚线标出了石墨晶体结构的单胞。假设, 层内碳原子的共价键长为  $a_1$ , 相邻的层状结构之间的距离为  $c_1$ , 那么请回答:

- (1) 在石墨中碳原子的杂化方式以及为什么石墨具有高导电性;
- (2) 请计算在石墨结构中每个单胞含有几个碳原子 (要求写出计算公式);
- (3) 请给出  $a$  与  $a_1$  的关系,  $c$  与  $c_1$  的关系。



32. (5 分)  $\text{KClO}_3$  固态受热, 在  $360^\circ\text{C}$  时出现一吸热过程,  $500^\circ\text{C}$  时出现一放热过程,  $580^\circ\text{C}$  时再次放热并显著失重,  $770^\circ\text{C}$  时又发生一吸热过程。请加以解释。

33. (3 分) 什么是“镧系收缩”效应?

34. (6 分) 假设某 A 元素的原子中, g 轨道刚开始被电子填充, 请写出元素 A 的电子排布方式, 它的原子序数是多少?

35. (6 分)  $\text{BF}_3$  中的 B-F 键和  $\text{H}_3\text{N} \cdot \text{BF}_3$  中的 B-F 键, 哪一个短一些, 为什么?

(请将试卷与答题卷一同交回)