

青岛大学 2012 年硕士研究生入学考试试题

科目代码: 830 科目名称: 无机化学 (共 6 页)

请考生写明题号, 将答案全部答在答题纸上, 答在试卷上无效

(本科目答题允许使用计算器)

一、选择题 (共 10 题, 20 分)

1. 2 分

下列各对物质中, 分子间作用力最弱的是..... ()

(A) NH_3 和 PH_3 (B) He 和 Ne (C) N_2 和 O_2 (D) H_2O 和 CO_2

2. 2 分

已知铜的相对原子质量为 63.55, 在 0.50mol L^{-1} CuSO_4 水溶液中通过 4.825×10^4 库仑电量后, 可沉积出 Cu 约为..... ()

(A) 7.94 g (B) 15.89 g
(C) 31.78 g (D) 63.55 g

3. 2 分

下列离子半径变小的顺序正确的是..... ()

(A) $\text{F}^- > \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{Al}^{3+}$ (B) $\text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{Al}^{3+} > \text{F}^-$
(C) $\text{Al}^{3+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{F}^-$ (D) $\text{F}^- > \text{Al}^{3+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+$

4. 2 分

下列分子中偶极矩大于 0 的是..... ()

(A) BF_3 (B) PF_3 (C) SiF_4 (D) PF_5

5. 2 分

正极为饱和甘汞电极, 负极为玻璃电极, 分别插入以下各种溶液, 组成四种电池, 使电池电动势最大的溶液是..... ()

(A) 0.10mol L^{-1} HAc (B) 0.10mol L^{-1} HCOOH
(C) 0.10mol L^{-1} NaAc (D) 0.10mol L^{-1} HCl

6. 2 分

有一个原电池由两个氢电极组成, 其中有一个是标准氢电极, 为了得到最大的电动势, 另一个电极浸入的酸性溶液为..... ()

(A) 0.1mol L^{-1} HCl (B) 0.1mol L^{-1} H_3PO_4
(C) 0.1mol L^{-1} HAc (D) 0.1mol L^{-1} HAc + 0.1mol L^{-1} NaAc

7. 2 分

市面上买到的干电池中有 MnO_2 , 它的主要作用是..... ()

(A) 吸收反应中产生的水分 (B) 起导电作用
(C) 作为填料 (D) 参加正极反应

8. 2 分

使 Cr^{2+} 离子能放出氢的水溶液是..... ()

(已知: $\varphi^\ominus(\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}) = -0.40 \text{ V}$, $\varphi^\ominus(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1.23 \text{ V}$)

(A) $\text{pH} = 0$

(B) $\text{pH} = 10$

(C) $\text{pH} = 0$ 无氧

(D) $\text{pH} = 7$ 无氧

9. 2 分

已知 $\text{M}_1^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{M}_1 \quad \varphi^\ominus = -2.0 \text{ V}$; $\text{M}_2^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{M}_2 \quad \varphi^\ominus = 0.5 \text{ V}$

$\text{M}_1^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{M}_1^{2+} \quad \varphi^\ominus = -1.0 \text{ V}$; $\text{M}_2^{2+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{M}_2^+ \quad \varphi^\ominus = 1.0 \text{ V}$

$\text{M}_1^{4+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{M}_1^{3+} \quad \varphi^\ominus = 0.5 \text{ V}$; $\text{M}_2^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{M}_2^{2+} \quad \varphi^\ominus = 1.9 \text{ V}$

下列情况中, 不可能反应的是..... ()

(A) M_1 投入水中

(B) M_1^{2+} 离子加到水中

(C) 1 mol M_1^{3+} 离子加到 1 L 的 $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ M}_2^+$ 离子溶液中

(D) M_2^{3+} 离子加到含 M_2^+ 离子的溶液中去

10. 2 分

铅蓄电池放电时, 电解质密度的变化是..... ()

(A) 密度不变

(B) 密度变大

(C) 密度变小

(D) 不能确定

二、填空题 (共 10 题, 20 分)

11. 2 分

液体沸腾时, 下列几种物理量中, 不变的是_____; 增加的是_____; 减少的是_____。

(1) 蒸气压

(2) 摩尔气化热

(3) 摩尔熵

(4) 液体质量

12. 2 分

硼酸晶体是一种层状结构的分子晶体, 在晶体的一层之内, 硼酸分子通过连结成巨大的平面网状结构, 而层与层之间则是通过_____结合的。

13. 2 分

对化学反应而言, ΔG_T 是_____的判据, ΔG_T^\ominus 是_____的标志, 若 $\Delta G_T = \Delta G_T^\ominus$, 则反应物和生成物都处于_____状态。

14. 2 分

OF_2 分子的中心原子是采用_____杂化轨道成键的。该分子的空间构型为_____。

15. 2 分

已知 823 K 时反应 (1) $\text{CoO(s)} + \text{H}_2\text{(g)} \rightleftharpoons \text{Co(s)} + \text{H}_2\text{O(g)}$ $K_{p1} = 67$

(2) $\text{CoO(s)} + \text{CO(g)} \rightleftharpoons \text{Co(s)} + \text{CO}_2\text{(g)}$ $K_{p2} = 490$

则反应 (3) $\text{CO}_2\text{(g)} + \text{H}_2\text{(g)} \rightleftharpoons \text{CO(g)} + \text{H}_2\text{O(g)}$ $K_{p3} =$ _____。

16. 2 分

难溶电解质 MgNH_4PO_4 的溶度积表达式是_____。

17. 2 分

电解时, 电解池中和电源正极相连的是_____极, 并发生 _____ 反应; 电解池中和电源负极相连的是_____极, 并发生 _____ 反应。

18. 2 分

在第一、二、三周期元素的基态原子中, 成单电子数与该元素所处的周期数相同的元素是_____。

19. 2 分

在氯化钠的结构中: 阴、阳离子的配位数分别是_____。 Na^+ 的次近邻位置上_____个 Na^+ 。

20. 2 分

在醋酸溶剂中, 高氯酸的酸性强于盐酸, 而在水中, 高氯酸和盐酸的酸性相近, 这是由_____引起的。

三、计算题 (任选 4 题, 每题 15 分, 共 60 分)

21. 15 分

已知 $\text{Co}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Co}^{2+}$ $\varphi^\ominus = 1.82 \text{ V}$

$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$ $\varphi^\ominus = 1.23 \text{ V}$

$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$ $K_b = 1.8 \times 10^{-5}$

$\text{Co}^{3+} + 6\text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ $K_3 = 1.6 \times 10^{35}$

$\text{Co}^{2+} + 6\text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ $K_2 = 1.6 \times 10^5$

参考上述数据, 根据计算结果判断下列问题:

(1) 设溶液中 $[\text{H}^+] = 1.0 \text{ mol L}^{-1}$, 空气 ($p_{\text{O}_2} = 20.26 \text{ kPa}$) 能否将 $\text{Co}^{2+} (1.0 \text{ mol L}^{-1})$ 氧化为 Co^{3+} ?

(2) 设 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 浓度为 1.0 mol L^{-1} , 空气能否将 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+} (1.0 \text{ mol L}^{-1})$ 氧化为 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$?

22. 15 分

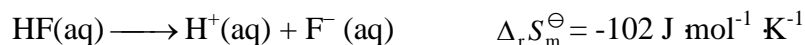
已知 298 K,

$\text{HF(g)} \longrightarrow \text{HF(aq)}$

$\Delta_r H_m^\ominus = -48 \text{ kJ mol}^{-1}$



H—F 键能为 565 kJ mol^{-1}



计算 HF(aq) 的电离常数。

23. 15 分

近似计算 AgBr 在 2.0 mol L^{-1} 氨水和 $2.0 \text{ mol L}^{-1} \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液中的溶解度(mol L^{-1})各为多少?

$$(K_{\text{稳}}(\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^{+}) = 1.6 \times 10^7; K_{\text{稳}}(\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}) = 1.0 \times 10^{14}; K_{\text{sp}}(\text{AgBr}) = 7.7 \times 10^{-13})$$

24. 15 分

在 250°C 时反应 $\text{PCl}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$ 的 $K_p = 4.5 \times 10^3$, 计算在 250°C 时的 $\Delta_{\text{r}}G_{\text{m}}^{\ominus}$, 在标准状态下, 该反应的自发性方向如何?

在 $p_{\text{PCl}_3} = 20.26 \text{ kPa}$, $p_{\text{Cl}_2} = 81.04 \text{ kPa}$, $p_{\text{PCl}_5} = 1.013 \times 10^{-4} \text{ kPa}$ 时在该反应温度下的自发性如何?

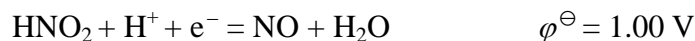
25. 15 分

现有 pH 为 3.00, 5.00, 10.00 的强酸或强碱溶液:

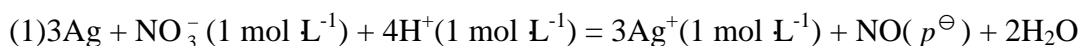
(1) 将 pH = 3.00 和 pH = 5.00 的溶液等体积混合, 混合溶液的 pH = ?

(2) 将 pH = 5.00 和 pH = 10.00 的溶液等体积混合, 混合溶液的 pH = ?

26. 15 分



通过计算说明下述两个反应能否进行?



四、问答题（共 50 分）（ 27、28、29 题，任选 2 题，每题 15 分，共 30 分；30、31、32 题，任选 2 题，每题 10 分，共 20 分 ）

27. 15 分

已知某元素的原子序数为 51，试推测：

(1) 该元素的电子结构；(2) 处在哪一周期的哪一族？(3) 是非金属还是金属？(4) 最高氧化态及其氧化物的酸碱性。

28. 15 分

已知下列经验平衡常数表示式

$$(1) \frac{[\text{NH}_4^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{NH}_3] \cdot p_{\text{CO}_2}}; (2) \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+][\text{Cl}^-]}{[\text{NH}_3]^2}; (3) p_{\text{CO}_2}; (4) p_{\text{H}_2\text{O}}^5; (5) \frac{[\text{H}^+][\text{NO}_3^-]p_{\text{NO}}^2}{[\text{HNO}_2]^3}$$

试写出对应的化学反应方程式。

29. 15 分

(1) 按下列数据，O 原子形成 O^{2-} 离子时的电子亲和能是多少？

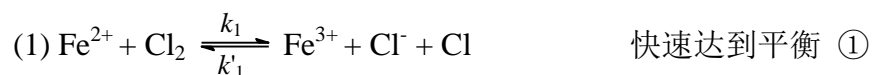
	$\Delta_f H_m^\ominus / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$\text{Al(s)} \longrightarrow \text{Al(g)}$	326
$\text{Al(g)} \longrightarrow \text{Al}^{3+}(\text{g}) + 3\text{e}^-$	5139
$\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{O(g)}$	498
$2\text{Al(s)} + \frac{3}{2}\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$	-1676
$2\text{Al}^{3+}(\text{g}) + 3\text{O}^{2-}(\text{g}) \longrightarrow \text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$	-15111

(2) 对电子亲和能的计算结果做出合理的解释；

(3) 从有关数据分析 Al_2O_3 稳定性大的原因。

30. 10 分

Fe^{2+} 在水溶液中被 Cl_2 氧化，总的方程式是： $2\text{Fe}^{2+} + \text{Cl}_2 \longrightarrow 2\text{Fe}^{3+} + 2\text{Cl}^-$ 实验发现：当 Fe^{3+} 和 Cl^- 浓度增加时，总反应速率下降，试论证哪一种机理可能符合实验观测事实？



31. 10 分

已知电池:

$\text{Pt}, \text{H}_2(p^\ominus) \mid \text{HAc}(1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}), \text{NaAc}(1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}) \parallel \text{KCl}(\text{饱和}) \mid \text{Hg}_2\text{Cl}_2 \mid \text{Hg}$

$\varphi^\ominus(\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}) = 0.24 \text{ V}$, 测得此电池的电动势为 0.52 V .

(1) 写出电极反应和电池反应;

(2) 计算 $K(\text{HAc})$ 。

32. 10 分

下列两个反应在 298 K 和标准态时均为非自发反应, 其中在高温下仍为非自发反应的是哪一个? 为什么?

