

# 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 (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)  $\text{AgNO}_3$  (B)  $\text{HBr}$  (C)  $\text{Na}_2\text{S}$  (D)  $\text{NH}_4\text{SCN}$
2. 下列各元素中，第一电子亲和势代数值( $A_1$ )最大的是：  
(A)  $\text{Cl}$  (B)  $\text{Br}$  (C)  $\text{He}$  (D)  $\text{F}$
3. 下列各物种中，属于  $\text{N}_2\text{H}_5^+$  的共轭碱的是：  
(A)  $\text{N}_2\text{H}_4$  (B)  $\text{N}_2\text{H}_5\text{OH}$  (C)  $\text{N}_2\text{H}_6^+$  (D)  $\text{NH}_3$
4.  $\text{Co}^{2+}$  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)  $7.95 \times 10^{-8}$  (B)  $8.59 \times 10^{-7}$  (C)  $5.79 \times 10^{-2}$  (D)  $9.75 \times 10^{-3}$
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

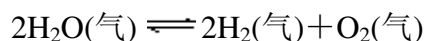
表示  $\psi(r, \theta, \phi)$  的\_\_\_\_。 $R(r)$  是表示  $\psi(r, \theta, \phi)$  的\_\_\_\_。三者的关系式是\_\_\_\_。 $|\psi|^2$  的物理意义是\_\_\_\_, 电子云是\_\_\_\_的形象化表示。

25. (每空 2 分) 在经稀  $\text{HNO}_3$  酸化的化合物 A 溶液中加入  $\text{AgNO}_3$  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  $\text{HNO}_3$  时, B 重新析出。将 A 的水溶液以  $\text{H}_2\text{S}$  饱和, 得一黄色沉淀 D。D 不溶于稀  $\text{HCl}$ , 但能溶于  $\text{KOH}$  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  $\text{As}_2\text{S}_5$ , G\_\_\_\_。

### 三、计算题 (共 5 小题, 共 50 分)

26. (8 分) 将  $\text{CaCO}_3$  固体与  $\text{CO}_2$  饱和水溶液充分接触, 假设室温下饱和  $\text{CO}_2$  溶液中  $\text{H}_2\text{CO}_3$  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  $\text{Ca}^{2+}$  离子浓度最高为多少? 已知室温下的  $\text{CaCO}_3$  的  $K_{\text{sp}}=2.8 \times 10^{-9}$ ,  $\text{H}_2\text{CO}_3$  的一级解离常数  $K_{\text{a1}}=4.3 \times 10^{-7}$ ,  $\text{H}_2\text{CO}_3$  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:



其标准平衡常数  $K^\ominus=1.89 \times 10^{-9}$ 。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  $\text{H}_2$  的体积为 149.3 mL。同质量的试样溶于热的浓  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 得到的  $\text{SO}_2$  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  $\text{PbO}_2$ , 电解质为  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 。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  $\text{H}_2\text{SO}_4$  的浓度。假设硫酸完全电离, 并已知  $\varphi^\ominus(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb})=-0.126 \text{ V}$ ,

$\varphi^\ominus(\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+})=1.455 \text{ V}$ ,  $\text{PbSO}_4$  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  $\text{HI}$  的浓度用  $c(\text{HI})$  表示, 体系中  $\text{H}_2$  的浓度用  $c(\text{H}_2)$  表示, 体系中  $\text{I}_2$  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  $\text{DI}$ , 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  $\text{SnCl}_n$  中只形成  $\sigma$  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  $\text{FeCl}_3$  溶液中加入  $\text{KI}$
- (1) 是否可以制得  $\text{FeI}_3$ ?
  - (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)