

中国科学院研究生院
2007 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（共 20 题，每题 2 分，共 40 分）

1. 金属锂、钠、钙的氢化物，氮化物，碳化物的相似点是……………（ ）
(A) 都可以和水反应，生成气态产物
(B) 都可以和水反应，生成一种碱性溶液
(C) 在室温条件下，它们都是液体
(D) (A)和(B)
2. 与水反应生成两种碱的化合物是……………（ ）
(A) NCl_3 (B) Mg_3N_2 (C) CaO (D) BN
3. 根据酸碱质子理论，下列各离子中，既可作酸又可作碱的是……………（ ）
(A) H_3O^+ (B) CO_3^{2-}
(C) NH_4^+ (D) $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]$
4. 用煤气灯火焰加热硝酸盐时，可分解为金属氧化物、二氧化氮和氧气的是……………（ ）
(A) 硝酸钠 (B) 硝酸锂 (C) 硝酸银 (D) 硝酸铯
5. 下列配离子属于反磁性的是……………（ ）
(A) $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{4-}$ (B) $[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$
(C) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ (D) $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$
6. 已知： H_3PO_4 $K_1 = 7.1 \times 10^{-3}$, $K_2 = 6.0 \times 10^{-10}$, $K_3 = 4.4 \times 10^{-13}$
 Na_2HPO_4 和 Na_3PO_4 溶解在水中，其物质的量浓度相同，这溶液的 $[\text{H}^+]$ 应是……………（ ）
(A) 7.1×10^{-3} (B) 6.0×10^{-8} (C) 4.3×10^{-10} (D) 4.4×10^{-13}
7. s, p, d, f 各轨道的简并轨道数依次为……………（ ）
(A) 1, 2, 3, 4 (B) 1, 3, 5, 7 (C) 1, 2, 4, 6 (D) 2, 4, 6, 8
8. 试判断下列说法，正确的是……………（ ）

- (A) 离子键和共价键相比, 作用范围更大
(B) 所有高熔点物质都是离子型的
(C) 离子型固体的饱和水溶液都是导电性极其良好的
(D) 阴离子总是比阳离子大
9. 25°C , $2\text{NO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$, K_c 与 K_p (K^{\ominus}) 的比值 ($p^{\ominus} = 100 \text{ kPa}$) K_c/K_p 等于... ()
- (A) $\frac{1}{0.0831 \times 298} = 0.0404$ (B) $8.31 \times 25 = 207.8$
(C) $0.0831 \times 298 = 24.8$ (D) $0.0821 \times 298 = 24.5$
10. 下列反应中释放能量最大的是..... ()
- (A) $\text{CH}_4(\text{l}) + 2\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$
(B) $\text{CH}_4(\text{g}) + 2\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$
(C) $\text{CH}_4(\text{g}) + 2\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$
(D) $\text{CH}_4(\text{g}) + \frac{3}{2}\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{CO}(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$
11. 含有下列离子的溶液, 与 Na_2S 溶液反应不生成黑色沉淀的一组是..... ()
- (A) Fe^{2+} , Bi^{3+} (B) Cd^{2+} , Zn^{2+}
(C) Fe^{3+} , Cu^{2+} (D) Mn^{2+} , Pb^{2+}
12. 在合成氨反应达到平衡时, 有 $a \text{ mol N}_2(\text{g})$, $b \text{ mol H}_2(\text{g})$, $c \text{ mol NH}_3(\text{g})$ 。则 NH_3 在反应混合物中的体积分数应是..... ()
- (A) $\Delta_r S_m^{\ominus} \times 100 \%$ (B) $\frac{c}{a+b+c} \times 100 \%$
(C) $\frac{c}{a+b-0.5c} \times 100 \%$ (D) $\frac{c}{a+3b-2c} \times 100 \%$
13. 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) $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{HCl}$ (B) $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{H}_3\text{PO}_4$
(C) $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{HAc}$ (D) $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{HAc} + 0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{NaAc}$
14. 下列反应中 $\Delta_r H_m$ 为负值的是..... ()
- (A) $\text{F}(\text{g}) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{F}^-(\text{g})$ (B) $\text{NaF}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Na}^+(\text{g}) + \text{F}^-(\text{g})$
(C) $\text{F}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{F}(\text{g})$ (D) $\text{Na}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{Na}^+(\text{g}) + \text{e}^-$
15. 若两个液态组分混合形成理想溶液, 则混合过程的..... ()
- (A) $\Delta V = 0$ $\Delta H = 0$ $\Delta S = 0$ $\Delta G = 0$
(B) $\Delta V > 0$ $\Delta H < 0$ $\Delta S < 0$ $\Delta G > 0$
(C) $\Delta H = 0$ $\Delta V = 0$ $\Delta S > 0$ $\Delta G < 0$
(D) $\Delta H > 0$ $\Delta V < 0$ $\Delta G < 0$ $\Delta S > 0$
16. 将下列四种气体按给定量混合均匀, 其中分压最小的是----- ()
- (A) 0.6 g H_2 (B) 3.2 g CH_4 (C) 2.8 g CO (D) 19.2 g O_2

17. BaSO_4 的相对分子质量为 233, $K_{\text{sp}}=1.0 \times 10^{-10}$, 把 1.0 mmol 的 BaSO_4 配成 10 dm^3 溶液, BaSO_4 没有溶解的量是..... ()
(A) 0.0021 g (B) 0.021 g (C) 0.21 g (D) 2.1 g

18. 0.5 dm^3 的 $0.6 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ HF 溶液, 欲使电离度增加到原先的 4 倍, 应将原溶液稀释到..... ()
(A) 4 dm^3 (B) 5 dm^3 (C) 6 dm^3 (D) 8 dm^3

19. HCN 的离解常数为 K_a , AgCl 的溶度积常数为 K_{sp} , $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ 的稳定常数为 $K_{\text{稳}}$, 反应 $\text{AgCl} + 2\text{HCN} \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{CN})_2^- + 2\text{H}^+ + \text{Cl}^-$ 的平衡常数 K 为.....()
(A) $K_a \cdot K_{\text{sp}} \cdot K_{\text{稳}}$ (B) $K_a + K_{\text{sp}} + K_{\text{稳}}$
(C) $2K_a + K_{\text{sp}} + K_{\text{稳}}$ (D) $K_a^2 \cdot K_{\text{sp}} \cdot K_{\text{稳}}$

20. 下列物质中, 不为黄色的是..... ()
(A) PbI_2 (B) HgI_2 (C) CdS (D) $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$

二、填空题 (共 5 题, 每题 5 分, 共 25 分)

21. Cu^+ 在水溶液中_____, 容易发生歧化反应, 其反应方程式是:
_____, 所以一价铜在水溶液中只能以_____物和_____物的形式存在。

22. $\text{Co}(\text{OH})_3$ 能溶于稀 H_2SO_4 , 得到_____的硫酸盐, 这是因为在酸性溶液中_____是一种_____, 故在 $\text{Co}(\text{OH})_3$ 溶解的同时, 便把_____, 而本身即被_____。

23. 试预测钫(Fr)元素的某些性质:

- (1) 单质熔点很_____;
- (2) 其氯化物的晶格类型是_____;
- (3) 在空气中加热所得到的氧化物属于_____;
- (4) 电极电势很_____;
- (5) 其氢氧化物的碱性很_____。

24. 在 IIIA~VA 各族中, 第四到第六周期元素最高氧化态氧化物的水合物, 酸性最强的是_____, 碱性最强的是_____。

25. 已知: $K_{\text{SP}}(\text{AgCl}) = 1.8 \times 10^{-10}$, $K_{\text{稳}}(\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+) = 1.1 \times 10^7$ 。下列原电池中正极电极电势最高的是_____, 负极电极电势最小的是_____, 原电池电动势最大的是_____, 电池反应的平衡常数相等的是_____。

- (A) $\text{Ag} \mid \text{Ag}^+(1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}) \parallel \text{MnO}_4^-(1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}), \text{H}^+(1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}), \text{Mn}^{2+}(1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}) \mid \text{Pt}$
- (B) $\text{Ag}, \text{AgCl}(\text{s}) \mid \text{Cl}^-(1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}) \parallel \text{MnO}_4^-(1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}), \text{H}^+(1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}), \text{Mn}^{2+}(1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}) \mid \text{Pt}$
- (C) $\text{Ag} \mid \text{Ag}^+(1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}) \parallel \text{MnO}_4^-(1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}), \text{H}^+(10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}), \text{Mn}^{2+}(1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}) \mid \text{Pt}$
- (D) $\text{Ag} \mid \text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+(1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}), \text{NH}_3(1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}) \parallel \text{MnO}_4^-(1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}), \text{H}^+(1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}), \text{Mn}^{2+}(1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}) \mid \text{Pt}$

三、计算题 (共 6 题, 共 55 分)

26. 10 分

已知 AgBr $K_{\text{sp}} = 7.7 \times 10^{-13}$

$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ $K_{\text{稳}} = 1.6 \times 10^7$

- (1) 计算 $\text{AgBr} + 2\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ + \text{Br}^-$ 的平衡常数是多少?
- (2) 0.010 mol AgBr 能否全溶于 1.0 dm³ 浓 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (15.0 mol · dm⁻³) 中?
(全溶意指全转变成 $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ 和 Br^-)

27. 10 分

已知: 298K 下

	$\Delta_f H_m^\ominus / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta_f G_m^\ominus / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$\text{SO}_2(\text{g})$	-296.9	-300.4
$\text{SO}_3(\text{g})$	-395.2	-370.4

求下述反应在 500℃ 时的平衡常数 K_p^\ominus : $2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{SO}_3(\text{g})$

28. 10 分

碘钨灯发光效率高, 使用寿命长, 灯管中所含少量碘与沉积在管壁上的钨化合生成 $\text{WI}_2(\text{g})$: $\text{W}(\text{s}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{WI}_2(\text{g})$

WI_2 又可扩散到灯丝周围的高温区, 分解成钨蒸气沉积在钨丝上。

已知 298K 时, $\Delta_f H_m^\ominus(\text{WI}_2, \text{g}) = -8.37 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,
 $S_m^\ominus(\text{WI}_2, \text{g}) = 0.2504 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$,
 $S_m^\ominus(\text{W}, \text{s}) = 0.0335 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$,
 $\Delta_f H_m^\ominus(\text{I}_2, \text{g}) = 62.24 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,
 $S_m^\ominus(\text{I}_2, \text{g}) = 0.2600 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

- (1) 计算反应①在 623K 时 $\Delta_r G_m^\ominus$;
- (2) 计算反应 $\text{WI}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{I}_2(\text{g}) + \text{W}(\text{s})$ 发生时的最低温度是多少?

29. 10 分

在 298 K 时, 反应 $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{HI}(\text{g})$ 的 $K_p = 808$, 计算在此温度时 HI 的分解百分数。

30. 10 分

对于某气相反应 $A(g) + 3B(g) + 2C(g) \longrightarrow D(g) + 2E(g)$ ，测得如下的动力学数据：

$c_A^0 / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c_B^0 / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c_C^0 / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$\frac{d(D)}{dt} / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{min}^{-1}$
0.20	0.40	0.10	x
0.40	0.40	0.10	$4x$
0.40	0.40	0.20	$8x$
0.20	0.20	0.20	x

- (1) 分别求出反应对 A, B, C 的反应级数；
- (2) 写出反应的微分速率方程；
- (3) 若 $x = 6.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{min}^{-1}$ ，求该反应的速率常数。

31. 5 分

已知： $\Delta H(\text{N}\equiv\text{N}) = 940 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ， $\Delta H(\text{O}=\text{O}) = 498 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$\Delta H(\text{N}—\text{O}) = 175 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，

通过计算与分析，预测 $\text{N}_4\text{O}_6(\text{g})$ 是否能用 N_2 、 O_2 直接合成并稳定存在？

(设 N_4O_6 的结构与 P_4O_6 相似)

四、问答题 (共 3 题，共 30 分)

32. 10 分

考虑以下三个电池，其中的离子浓度均为标准浓度。

(a) $\text{Cr} \mid \text{Cr}^{2+} \parallel \text{Cr}^{3+}, \text{Cr}^{2+} \mid \text{Pt}$

(b) $\text{Cr} \mid \text{Cr}^{3+} \parallel \text{Cr}^{3+}, \text{Cr}^{2+} \mid \text{Pt}$

(c) $\text{Cr} \mid \text{Cr}^{2+} \parallel \text{Cr}^{3+} \mid \text{Cr}$

(1) 写出每一个电池的电池反应式及参与反应的电子数；

(2) 计算每个电池的电动势和 $\Delta_r G_m^\ominus$ 。

(已知 $\varphi^\ominus(\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}) = -0.41 \text{ V}$ ， $\varphi^\ominus(\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}) = -0.86 \text{ V}$)

33. 10 分

回答以下各问题：

(1) 写出原子序数为 32 的元素的核外电子排布、元素符号、元素名称以及此元素在周期表中的位置；

(2) 试用四个量子数分别表示这个元素原子最外层各价电子的核外运动状态

最外层各价电子	n	l	m	m_s

34. 10 分

请填写回答：

	NH ₃	BBr ₃
中心原子杂化轨道 (注明等性或不等性)		
分子几何构型		
共价键有无极性		
分子有无极性		
分子间作用力		