

中国科学技术大学

2010 年硕士学位研究生入学考试试题

(无机化学)

所有试题答案写在答题纸上, 答案写在试卷上无效

☒ 需使用计算器

☐ 不使用计算器

一、以下各题, 每题 2 分 (共 40 分, 只有一个正确选项)

- 室温下, 下列化学反应熵值改变最大的是
(A) $2\text{SO}_3(\text{g}) = 2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$
(B) $2\text{NH}_3(\text{g}) = 3\text{H}_2(\text{g}) + \text{N}_2(\text{g})$
(C) $\text{CO}_2(\text{g}) = \text{C}(\text{石墨}) + \text{O}_2(\text{g})$
(D) $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{s}) = \text{CaSO}_4(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$
- 在 298K, 反应 $\text{BaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{BaCl}_2(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 达平衡时, $P(\text{H}_2\text{O}) = 330\text{Pa}$, 反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 为
(A) $-4.3\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (B) $+14.2\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (C) $+139\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (D) $-141\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- 某氢氧化物 $\text{M}(\text{OH})_3(\text{s})$ 的 $K_{\text{sp}} = 2.7 \times 10^{-39}$, 则其在纯水中的溶解度为
(A) 1×10^{-10} (B) 2.28×10^{-10} (C) 2.7×10^{-18} (D) 5.2×10^{-20}
- 在酸性溶液中 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液将 10cm^3 、 $0.10\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ KI 溶液完全氧化成 I_2 , 需消耗 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (式量为 294) 的质量(mg)为
(A) 49 (B) 98 (C) 0.049 (D) 0.098
- 下列各组酸的酸性排序错误的是
(A) $\text{HI} > \text{HBr} > \text{HC} > \text{HF}$ (B) $\text{HClO}_4 > \text{H}_2\text{SO}_4 > \text{H}_3\text{PO}_4 > \text{H}_4\text{SiO}_4$
(C) $\text{HNO}_3 > \text{HNO}_2$ (D) $\text{H}_5\text{IO}_6 > \text{HIO}_4$
- 对于下面两个溶液中反应的方程式, 说法完全正确的是
$$2\text{Fe}^{3+} + \text{Sn}^{2+} \rightleftharpoons \text{Sn}^{4+} + 2\text{Fe}^{2+} \quad \text{Fe}^{3+} + \frac{1}{2}\text{Sn}^{2+} \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{Sn}^{4+} + \text{Fe}^{2+}$$

(A) 两式的 ε^\ominus , $\Delta_r G_m^\ominus$, K_c^\ominus 都相等
(B) 两式的 ε^\ominus , $\Delta_r G_m^\ominus$, K_c^\ominus 不等
(C) 两式的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 相等, ε^\ominus , K_c^\ominus 不等
(D) 两式的 ε^\ominus 相等, $\Delta_r G_m^\ominus$, K_c^\ominus 不等
- 在等温、等压条件下求知气体 X 的扩散速率是 CO_2 的 1.14 倍, 则该未知气体 X 为
(A) O_2 (B) C_2H_6 (C) CO (D) PH_3
- 符合基态碳原子中的一个电子的一组量子数 (n, l, m_l, m_s) 为
(A) 3, 1, -1, 1/2 (B) 2, 0, 0, -1/2 (C) 2, 2, -1, 1/2 (D) 1, 0, 1, 1/2
- CN_2^{2-} 离子的几何构型为
(A) 角型 (B) 直线型 (C) 三角 (D) 四面体

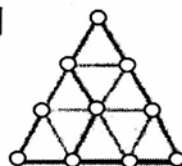
10. 在 $Zr_4H(s)$ 中 Zr 原子以 hcp 堆积, H 原子占有 Zr 原子围成的正四面体空隙, 则 H 原子的空隙占有率为

- (A) 12.5% (B) 25% (C) 50% (D) 75%

11. 右图是正四面体的原子簇 Au_n 一个三角面图, 根据该图

确定 Au_n 中的 n 数值为

- (A). 17 (B). 18 (C). 19 (D). 20



12. 下列化合物中, 存在金属—金属键的是

- (A) Al_2Cl_6 (B) $(OC)_4Mn(\mu_2-Cl)_2Mn(CO)_4$
(C) $[Pd(CO)(C_5H_5)]_2$ (D) $Cl(CO)_4Mo(\mu_2-Cl)_2Mo(CO)_4Cl$

13. 在 $[(\eta^5-C_5H_5)_3Ni_3(\mu_3-CO)_2]^z$ 中, z 值为 ($Ni-Ni$ 之间存在单键)

- (A) +1 (B) 0 (C) -1 (D) -2

14. 若下列 MO_4 都可以存在, 其最稳定的是

- (A) FeO_4 (B) OsO_4 (C) RuO_4 (D) PtO_4

15. $KFeFe(CN)_6$ 晶体之所以有颜色, 是因为

- (A) $Fe(II)$ 的电子通过 CN^- 桥基转递到 $Fe(III)$ 所造成的
(B) $Fe(III)$ 在 CN^- 离子的 Oh 场中发生 $d-d$ 电子跃迁造成的
(C) 离子的极化造成的
(D) $Fe(II)$ 在 CN^- 离子的 Oh 场中发生 $d-d$ 电子跃迁造成的

16. 在 $Cp_2Fe(CO)_2$ 中, 化学环境不同的 H 原子数目为

- (A) 2 (B) 3 (C) 4 (D) 5

17. 某硼氢化物(B_xH_y)与过量的水反应, 得到 30.9mg 硼酸和 30.26ml 干燥氢气(在 $22^\circ C$, 730mmHg 柱), 该硼氢化物的实验式为(B 的原子量为 10.811)

- (A) B_2H_6 (B) B_4H_{10} (C) B_5H_9 (D) B_6H_{10}

18. 把 Pb 粉和 Fe 粉一起加入都为 $1.0mol \cdot L^{-1}$ 的 Fe^{2+} 和 Pb^{2+} 溶液中, 会发生

- (A) 有额外的 Fe^{2+} 、 Pb^{2+} 生成 (B) 有额外的 Fe^{2+} 、 Pb 生成
(C) 有额外的 Fe 、 Pb 生成 (D) 有额外的 Fe 、 Pb^{2+} 生成

19. 下列原电池中, 发生 $\frac{1}{2}H_2(g) + AgCl(s) \rightleftharpoons H^+(aq) + Cl^-(aq) + Ag(s)$ 反应的

原电池为

- (A) $Ag | AgCl(s) | KCl(soln) | AgNO_3(soln) | Ag$
(B) $Pt | H_2(g) | HCl(soln) | AgNO_3(soln) | Ag$
(C) $Pt | H_2(g) | HCl(soln) | AgCl(s) | Ag$
(D) $Pt | H_2(g) | KCl(soln) | AgCl(s) | Ag$

20. $25^\circ C$, $10^{-8}mol/L$ 的盐酸溶液的 pH 为

- (A) 8 (B) 6 (C) 7~8 之间 (D) 6~7 之间

二、填空题 (共 40 分, 1~3 每题 2 分, 4~5 每题 1 分)

1. (8 分) 写出下列条件下的反应方程式

(1) 在 $NH_3(l)$ 中, BiN 与 NH_4Cl 反应 ①

考试科目: 无机化学

第 2 页 共 4 页

- (2) 在 $\text{ClNO}(\text{l})$ 中, ClNO 与 FeCl_3 反应 ②
 (3) 在 $\text{SO}_2(\text{l})$ 中, SOCl_2 与 Fe 反应 ③
 (4) 在 $\text{N}_2\text{O}_4(\text{l})$ 中, $1\text{mol N}_2\text{O}_4$ 与 $3\text{mol H}_2\text{SO}_4(\text{l})$ 反应生成 6mol 离子 ④
2. (12 分) 用离子电子法配平下列反应
- (1) $\text{H}_2\text{BO}_3^- + \text{Al} \longrightarrow \text{BH}_4^- + \text{H}_2\text{AlO}_3^-$
 其中的氧化反应为 ①, 还原反应为 ②, 配平的离子方程式为 ③。
- (2) 高铈酸根离子 XeO_6^{4-} 能存在于强碱性溶液中, 在酸性条件下, Xe 的各种正氧化态都有极强的氧化性, 试按要求写出高铈酸根离子与酸性条件下的 Mn^{2+} 反应: 其中的氧化反应为 ④, 还原反应为 ⑤, 配平的离子方程式为 ⑥。
3. (8 分) 燃料电池 $\text{CH}_3\text{OH} | \text{Y}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2 | \text{O}_2$ 的电极反应式为: 负极 ①, 正极 ②。锂离子二次电池的负极材料是石墨 (用 C_n 表示), 正极材料是尖晶石结构的 LiMn_2O_4 , 该电池使用前必须长时间充电, 试写出该电池充电时的电极反应式: 阳极 ①, 阴极 ②。
4. (4 分) 铯的某氧化物属立方晶系, 晶胞中铯占有立方体顶点, 氧占有立方体棱心, 其化学式为 ①, 铯占有氧原子围成的 ② 空隙中。若铯占有晶胞中立方体的体心, 那么氧占有立方体的 ③。该晶胞属于 ④。
5. (8 分) 配离子 $[\text{Mn}(\text{NCS})_4]^{2-}$ 和 $[\text{Mn}(\text{NCS})_6]^{4-}$ 都有相同的室温摩尔磁化率 (molar magnetic susceptibility)。在 $[\text{Mn}(\text{NCS})_4]^{2-}$ 中 Mn^{2+} 采取 ① 杂化, 中心离子的价电子构型是 ②, 配离子的几何构型是 ③。在 $[\text{Mn}(\text{NCS})_6]^{4-}$ 中 Mn^{2+} 采取 ④ 杂化, 中心离子的价电子构型是 ⑤, 配离子的几何构型为 ⑥。它们的理论磁矩 μ 为 ⑦ 波尔磁子 (B.M.)。 $[\text{Mn}(\text{NCS})_4]^{2-}$ 应存在 ⑧ 异构体。

三、正确书写下列各反应的离子方程式 (共 10 分, 每题 2 分)

- 在酸性条件下, 钒(V)氧正离子与草酸反应
- 在碱性条件下, 四氧化三铁与次氯酸钠溶液反应
- 在乙醚中, 重铬酸钾溶液与过氧化氢反应
- 在酸性条件下, 过二硫酸铵溶液与硫酸锰(II)溶液反应
- 在碱性条件下, S_4N_4 发生歧化反应

四、正确画出下列各物种的结构式 (共 10 分, 每题 2 分)

- $[\text{Pt}_2\text{I}_6]^{2-}$
- $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$
- 闪锌矿晶胞
- 三聚氰胺
- B_4H_{10}

五、回答下列各问题 (共 20 分, 每题 10 分)

- (10 分) 试说明下列问题中加(浓)盐酸的作用是什么? 写出相应的反应方程式。
 - Na_3AsO_4 与 $\text{KI}(\text{aq})$ 反应
 - 金与浓 HNO_3 反应
 - 配制 SnCl_2 溶液
- (10 分) 试画出水的相图(在图上标明各区的相), 用相图解释真空(冷冻)干燥的原理。这种干燥方式适合什么情况?

六、计算题（共 30 分，每题 10 分）

1. (10 分) 在 298K, 1atm 下, 丙烯醛是液体。已知

$$\Delta_f H_{\text{CO}_2(\text{g})}^\ominus = -393 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H_{\text{m}, \text{H}_2\text{O}(\text{l})}^\ominus = -286 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_c H_{\text{m}, \text{丙烯醛}}^\ominus = -1628.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_{\text{挥发}} H_{\text{m}, \text{丙烯醛}}^\ominus = 200.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_{\text{升华}} H_{\text{m}, \text{碳}}^\ominus = 717.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

键型	H-H	O=O	C-H	C-C	C=C	C=O
键能 (kJ·mol ⁻¹)	434.7	494.9	413.8	346.9	614.5	727.3

- (1) 由丙烯醛的燃烧计算其焓标准生成焓。
 - (2) 由键能确定标准生成焓。
 - (3) 解释上述两个数值之差。
2. (10 分) 在 298K, 电池 $\text{Zn} \mid \text{ZnSO}_4(0.0100\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}) \mid \text{AgSO}_4(\text{s}) \mid \text{Ag}$ 的电动势

$$\varepsilon = 1.535\text{V}, \text{ 已知 } K_{\text{sp}, \text{Ag}_2\text{SO}_4}^\ominus = 9.58 \times 10^{-6}, \varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\ominus = +0.799\text{V}.$$

- (1) 写出电极反应和电池反应
 - (2) 计算 $\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^\ominus$
 - (3) 计算 $\varphi_{\text{Ag}_2\text{SO}_4/\text{Ag}}^\ominus$
3. (10 分) 为制备 pH = 7.4 的缓冲液, 将 0.80 mol/L 的 NaOH 溶液加入到 250 mL 含有 3.48 mL 浓磷酸的水溶液中, 计算需加入的 NaOH 溶液的体积 (体积可以加和, 保留 3 位有效数字)。(浓磷酸的浓度为 85% wt/wt, 密度=1.69 g/mL, $M_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 98.00$, 浓磷酸的 $\text{p}K_{\text{a}1} = 2.1$, $\text{p}K_{\text{a}2} = 7.2$, $\text{p}K_{\text{a}3} = 12.7$)