

# 苏州大学

## 2012 年硕士研究生入学考试初试试题 (A 卷)

科目代码: 629 科目名称: 无机化学 (F) 满分: 150 分

注意: ①认真阅读答题纸上的注意事项; ②所有答案必须写在答题纸上, 写在本试题纸或草稿纸上

均无效; ③本试题纸须随答题纸一起装入试题袋中交回!

### 一、选择题 (每题 2 分, 共 20 分)

- 下列原子轨道的  $n$  相同, 且各有 1 个自旋方向相反的不成对电子, 则  $x$  轴方向可形成  $\pi$  键的是 ( )  
(A)  $p_x-p_x$  (B)  $p_x-p_y$  (C)  $p_y-p_z$  (D)  $p_z-p_z$
- 电池  $\text{Cu} | \text{Cu}^+ || \text{Cu}^+, \text{Cu}^{2+} | \text{Pt}$  和电池  $\text{Cu} | \text{Cu}^{2+} || \text{Cu}^{2+}, \text{Cu}^+ | \text{Pt}$  的反应均可写成  $\text{Cu} + \text{Cu}^{2+} = 2\text{Cu}^+$ , 此两电池的 ( )  
(A)  $\Delta_r G_m^\ominus$ ,  $E^\ominus$  均相同 (B)  $\Delta_r G_m^\ominus$  相同,  $E^\ominus$  不同  
(C)  $\Delta_r G_m^\ominus$  不同,  $E^\ominus$  相同 (D)  $\Delta_r G_m^\ominus$ ,  $E^\ominus$  均不同
- 关于下列元素第一电离能的大小的判断, 正确的是 ( )  
(A)  $\text{N} > \text{O}$  (B)  $\text{C} > \text{N}$  (C)  $\text{B} > \text{C}$  (D)  $\text{B} > \text{Be}$
- 下列元素原子半径的排列顺序正确的是 ( )  
(A)  $\text{Mg} > \text{B} > \text{Si} > \text{Ar}$  (B)  $\text{Ar} > \text{Mg} > \text{Si} > \text{B}$   
(C)  $\text{Si} > \text{Mg} > \text{B} > \text{Ar}$  (D)  $\text{B} > \text{Mg} > \text{Ar} > \text{Si}$
- 下面氧化还原电对的电极电势不随酸度变化的是 ( )  
(A)  $\text{NO}_3^- - \text{HNO}_2$  (B)  $\text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{SO}_3$   
(C)  $\text{Fe}(\text{OH})_3 - \text{Fe}(\text{OH})_2$  (D)  $\text{MnO}_4^- - \text{MnO}_4^{2-}$
- 核外某电子的主量子数  $n=4$ , 它的角量子数  $l$  可能的取值有 ( )  
(A) 1 个 (B) 2 个 (C) 3 个 (D) 4 个
- 以分子间作用力结合的晶体是 ( )  
(A)  $\text{KBr}(\text{s})$  (B)  $\text{CO}_2(\text{s})$  (C)  $\text{CuAl}_2(\text{s})$  (D)  $\text{SiC}(\text{s})$
- 下列氢化物中, 在室温下与水反应不产生氢气的是 ( )  
(A)  $\text{LiAlH}_4$  (B)  $\text{CaH}_2$  (C)  $\text{SiH}_4$  (D)  $\text{NH}_3$
- 和水反应得不到  $\text{H}_2\text{O}_2$  的是 ( )

科目代码: 629 科目名称: 无机化学 (F)

第 1 页 共 4 页

(A)  $\text{K}_2\text{O}_2$

(B)  $\text{Na}_2\text{O}_2$

(C)  $\text{KO}_2$

(D)  $\text{KO}_3$

10. 对于  $\text{H}_2\text{O}_2$  和  $\text{N}_2\text{H}_4$ , 下列叙述正确的是 ( )  
(A) 都是二元弱酸 (B) 都是二元弱碱  
(C) 都具有氧化性和还原性 (D) 都可与氧气作用

### 二、填空题 (每题 4 分, 共 40 分)

- 理想气体向真空膨胀过程中, 下列热力学数据  $W$ 、 $Q$ 、 $\Delta U$ 、 $\Delta H$ 、 $\Delta S$  和  $\Delta G$  中, 不为零的是 \_\_\_\_\_。  
若过程改为液态  $\text{H}_2\text{O}$  在  $100^\circ\text{C}$ 、 $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$  下蒸发, 上述热力学数据中为零的是 \_\_\_\_\_。
- $\text{NH}_3$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{Cl}^-$  四种分子和离子中:  
\_\_\_\_\_ 既是 Brønsted 酸又是 Brønsted 碱; 它们的共轭碱是 \_\_\_\_\_;  
\_\_\_\_\_ 既是 Lewis 碱又是 Brønsted 碱; \_\_\_\_\_ 是 Lewis 酸而不是 Brønsted 酸;  
\_\_\_\_\_ 是 Brønsted 酸而不是 Lewis 酸。
- 对于缓冲能力较大的缓冲溶液, 它们的 pH 值主要是由 \_\_\_\_\_ 决定的。
- 化学反应的等压热效应  $Q_p$  与等容热效应  $Q_V$  的关系, 可用下式表示:  $Q_p - Q_V = \Delta nRT$ 。它的应用条件是 \_\_\_\_\_。
- 向  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  草酸溶液中滴加  $\text{NaOH}$  溶液使  $\text{pH} = 7.00$ , 溶液中 ( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ,  $\text{HC}_2\text{O}_4^-$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ) \_\_\_\_\_ 浓度最大。 ( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  的  $K_{a1} = 5.9 \times 10^{-2}$ ,  $K_{a2} = 6.4 \times 10^{-5}$ )
- 同离子效应使难溶电解质的溶解度 \_\_\_\_\_; 盐效应使难溶电解质的溶解度 \_\_\_\_\_; 后一种效应较前一种效应 \_\_\_\_\_ 得多。
- 下列过程的熵变的正负号分别是:  
(1) 溶解少量食盐于水中,  $\Delta_r S_m^\ominus$  是 \_\_\_\_\_ 号;  
(2) 纯碳和氧气反应生成  $\text{CO}(\text{g})$ ,  $\Delta_r S_m^\ominus$  是 \_\_\_\_\_ 号;  
(3) 液态水蒸发变成  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ ,  $\Delta_r S_m^\ominus$  是 \_\_\_\_\_ 号;  
(4)  $\text{CaCO}_3(\text{s})$  加热分解  $\text{CaO}(\text{s})$  和  $\text{CO}_2(\text{g})$ ,  $\Delta_r S_m^\ominus$  是 \_\_\_\_\_ 号。
- 

科目代码: 629 科目名称: 无机化学 (F)

第 2 页 共 4 页

① Bi          ② Sn          ③ Se          ④ F<sub>2</sub>

上述单质与 NaOH 溶液反应属于:

(1) 很难发生反应的是\_\_\_\_\_;

(2) 发生歧化反应的是\_\_\_\_\_;

(3) 有氢气生成的是\_\_\_\_\_;

(4) 在一定条件下, 有氧气放出的是\_\_\_\_\_。

9. 写出具有下列基态电子组态的元素的符号和名称, 所处的周期及族:

$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$  \_\_\_\_\_;

$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^8 4s^2$  \_\_\_\_\_;

$[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2$  \_\_\_\_\_;

10. NH<sub>3</sub> 分子键角  $\angle \text{H}-\text{N}-\text{H}$ 、CH<sub>4</sub> 分子键角  $\angle \text{H}-\text{C}-\text{H}$ 、H<sub>2</sub>O 分子键角  $\angle \text{H}-\text{O}-\text{H}$ , 按键角增加的顺序是\_\_\_\_\_。

三、问答题 (每题 8 分, 共 40 分)

1. 100 g 铁粉在 25℃ 溶于盐酸生成氯化亚铁(FeCl<sub>2</sub>),

(1) 这个反应在烧杯中发生; (2) 这个反应在密闭贮瓶中发生; 两种情况相比, 哪个放热较多? 简述理由。

2. 298K 时, 在 Ag<sup>+</sup>/Ag 电极中加入过量 I<sup>-</sup>, 设达到平衡时  $[\text{I}^-] = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 而另一个电极为 Cu<sup>2+</sup>/Cu,  $[\text{Cu}^{2+}] = 0.010 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 现将两电极组成原电池, 写出原电池的符号、电池反应式、并计算电池反应的平衡常数。

$\varphi^\ominus(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0.80 \text{ V}$ ,  $\varphi^\ominus(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0.34 \text{ V}$ ,  $K_{\text{sp}}(\text{AgI}) = 1.0 \times 10^{-18}$

3. 氮、磷、铋都是 VA 族元素, 它们都可以形成氯化物, 例如: NCl<sub>3</sub>、PCl<sub>3</sub>、PCl<sub>5</sub> 和 BiCl<sub>3</sub>。试问:

(1) 为什么不存在 NCl<sub>5</sub> 及 BiCl<sub>5</sub> 而有 PCl<sub>5</sub>?

(2) 请你对比 NCl<sub>3</sub>、PCl<sub>3</sub>、BiCl<sub>3</sub> 水解反应的差异(指水解机理及水解物性质上差异)。写出有关反应方程式。

4. 在放有 Fe<sup>2+</sup> 和硝酸盐 (或亚硝酸盐) 的混合溶液的试管中, 小心地加入浓 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 在浓 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液的界面上出现了“棕色环”。近年来对此“棕色环”物进行了深入研究表明, 该棕色环是铁的低氧化态八面体配合物, 其分子式可写为  $[\text{Fe}(\text{NO})(\text{H}_2\text{O})_5]\text{SO}_4$ , 其中有三个未成对电子, 且这些单电子全来源于铁, 请根据这些信息描述配合物的成键细节, 包括配体形成、中心离子的价态和电子分布、成键情况等。写出形成“棕色环”有关的反应方程式。

5. 在研究化学反应时, 人们总会思考一些问题: 当几种物质放在一起时, a. 能否发生反应? b. 反应

速率多大? c. 会发生怎样的能量变化? d. 到什么程度时反应达到平衡? e. 反应机理如何?

请回答上述哪些问题属于化学热力学问题, 哪些属于化学动力学问题? 上述问题中哪些问题对应化学热力学的哪些定律? 化学热力学的特点和局限性表现在哪几个方面?

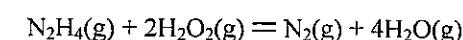
四、计算题 (1,2 每题 10 分, 3,4 每题 15 分, 共 50 分)

1. (1) 在  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  FeCl<sub>2</sub> 中通入 H<sub>2</sub>S 至饱和, 欲使 FeS 不沉淀, 溶液的 pH 最高值为多少?

(2) 一含有 FeCl<sub>2</sub> 和 CuCl<sub>2</sub> 的溶液, 两者的浓度均为  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 通 H<sub>2</sub>S 至饱和是否会生成 FeS 沉淀?

已知:  $K_{\text{sp}}(\text{FeS}) = 3.7 \times 10^{-19}$ ,  $K_{\text{sp}}(\text{CuS}) = 6.0 \times 10^{-36}$ , H<sub>2</sub>S:  $K_{\text{a1}} = 5.7 \times 10^{-8}$ ,  $K_{\text{a2}} = 1.2 \times 10^{-15}$

2. N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 和 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的混合物可作为火箭燃料, 它们的反应如下:



(1) 若已知 N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(g) 的  $\Delta_f H_m^\ominus = 95.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;

反应  $\text{H}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}_2(\text{g}) = 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  的  $\Delta_r H_m^\ominus = -348.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,

求上述反应的  $\Delta_r H_m^\ominus$ 。

(2) 已知  $\Delta H_{\text{H-H}}^\ominus = 436 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O} = 465 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

求 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 中 O—O 键的键能。

3. 298K 时, 在 Ag<sup>+</sup>/Ag 电极中加入过量 I<sup>-</sup>, 设达到平衡时  $[\text{I}^-] = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 而另一个电极为 Cu<sup>2+</sup>/Cu,  $[\text{Cu}^{2+}] = 0.010 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 现将两电极组成原电池, 写出原电池的符号、电池反应式、并计算电池反应的平衡常数。

$\varphi^\ominus(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0.80 \text{ V}$ ,  $\varphi^\ominus(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0.34 \text{ V}$ ,  $K_{\text{sp}}(\text{AgI}) = 1.0 \times 10^{-18}$

4. 根据已知的下列数据, 计算氯化钡的晶格能。

氯化钡的 $\Delta_f H_m^\ominus$	-860.2 kJ · mol <sup>-1</sup>
氯分子的离解焓	238.5 kJ · mol <sup>-1</sup>
钡的升华焓	192.5 kJ · mol <sup>-1</sup>
钡的第一电离能	501.2 kJ · mol <sup>-1</sup>
钡的第二电离能	962.3 kJ · mol <sup>-1</sup>
氯的电子亲合能	-364 kJ · mol <sup>-1</sup>