

考试科目：无机及分析化学

科目代码：313#

适用专业：无机化学、分析化学、有机化学、绿色化学、

物理化学、高分子化学与物理、化学生物化学

(试题共 7 页)

(答案必须写在答题纸上, 写在试题上不给分)

一、选择题 (15分)

1. 下列哪一种关于配合物的说法是错误的?

- (A) 配体是一种含有电子对给予体的原子或原子团;
- (B) 配位数是指直接和中心原子相连的配体总数;
- (C) 广义地说, 所有金属都有可能生成配合物;
- (D) 配离子既可以处于溶液中, 也可以处在晶体中。

2. 有一悬液, 含有 ZnS 、 CuS 、 Ag_2S 和 FeS 等难溶物, 用 $2 mol/L$ HCl 处理过
滤后, 滤液中含有下列哪一组物质。

- (A) 锌和铜
- (B) 银和铁
- (C) 银和铜
- (D) 锌和铁

3. 下列各物质, 遇水后能放出气体并生成沉淀的是

- (A) $SnCl_2$
- (B) $Bi(NO_3)_3$
- (C) Mg_3N_2
- (D) $(NH_4)_2SO_4$

4. 在水溶液中下列哪一种说法是不正确的?

- (A) 主族金属能与 CO_3^{2-} 生成碳酸盐;
- (B) 主族金属能与 Cl^- 生成氯化物;
- (C) 主族金属能与 S^{2-} 生成硫化物;
- (D) 主族金属能与 NO_3^- 生成硝酸盐。

5. 欲制备干燥的 CO_2 , 所需要的药品是

- (A) 碳酸钙、盐酸、生石灰
- (B) 碳酸钙、盐酸、浓硫酸
- (C) 碳酸钙、浓硫酸、碱石灰
- (D) 碳酸钙、盐酸、稀硫酸

6. 能够溶解金矿石的试液是

- (A) NaOH (B) HNO₃ (C) NaCN (D) HCl + H₂SO₄

7. $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_3]^{2+}$ 离子中镍的价态和配位数是

- (A) +2, 3 (B) +3, 6 (C) +2, 6 (D) +3, 3

8. 市场上供应的干电池中含有 MnO₂, 它的主要作用是

- (A) 导电 (B) 吸收产生出来的水
(C) 参加阳极反应 (D) 参加阴极反应

9. 鱼类在热水中难于生存, 其原因是

- (A) 在热水中鱼类的新陈代谢速度缓慢;
(B) 较高温度下, 鱼类耗氧量提高, 而 O₂ 在水中的溶解度反而下降;
(C) 温度高时, 一些有毒物质易在鱼体内富集;
(D) 温度高时, 渗透压变小。

10. NO⁺ 离子的键级和它含有的不成对电子数是

- (A) 键级为 2.5, 含有 1 个不成对电子 (B) 键级为 3, 含有 1 个不成对电子
(C) 键级为 2, 含有 0 个不成对电子 (D) 键级为 3, 含有 0 个不成对电子

二. 填空题 (15分)

1. 在一定温度下, 难挥发非电解质稀溶液的蒸汽压下降与溶质在溶液中的浓度的_____成正比, 而与溶质的_____无关。

2. SF₆ 的几何构型是_____, 硫原子采用_____杂化形成_____。
BF₃ 的构型是_____, 硼原子采用_____, 形成三个_____, 还存在一个_____。

3. 原子序数为 46 的元素的电子排布式为 1s²2s²2p⁶3s²3p⁶4s²4p⁶4d⁶,
该元素的名称为 钌。

4. 在 100 克水中, 溶解 4.0 克甘油, 其溶液的凝固点为 -0.506°C, 故甘油的分子量为_____。(K_f = 1.86)

5. 镧原子和铈原子最外层都是二个 s 电子, 但镧离子只有 +2 价, 而铈离子有 +2, +4, +6, +7 价, 其原因是_____。

6. 下列四种水溶液 ① $0.2 \text{ mol/dm}^3 \text{ KOH}$ ② $0.1 \text{ mol/dm}^3 \text{ C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$
③ $0.25 \text{ mol/dm}^3 \text{ NH}_3$ ④ $0.04 \text{ mol/dm}^3 \text{ BaCl}_2$ 其凝固点由高到低
的次序是 _____

7. CF_4 不水解是由于 C 为第二周期元素, 只有 2s 2p 轨道, 可以成键
最大配位数为 4, CF_4 无空轨道可以接受水的孤对电子, 因而不水解。

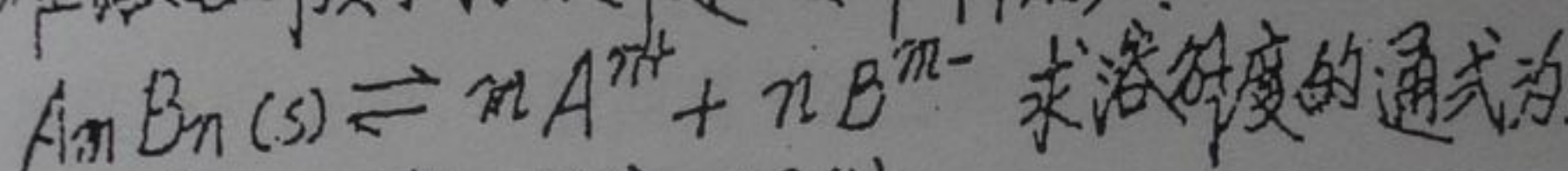
8. 在 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ 溶液中存在平衡 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 4\text{NH}_3$, 分别在其中

① 加入盐酸, 由于 _____ 平衡向 _____ 移动;

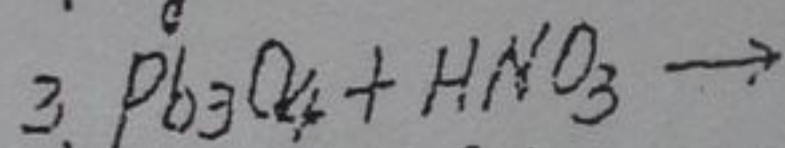
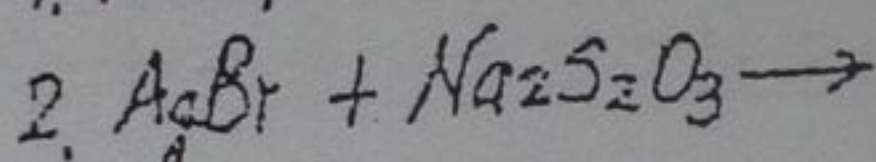
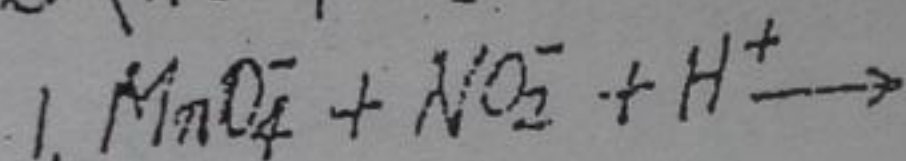
② 加入 Na_2S 溶液, 由于 _____ 平衡向 _____ 移动。

9. 硝酸铀溶于水会发生水解, 其水解反应式为 _____

10. 难溶电解质水溶液中建立如下平衡后:



三. 完成并配平下列反应方程式 (9分)



四. 回答下列问题 (24分)

1. 用浓盐酸处理 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 和 $\text{Co}(\text{OH})_3$ 沉淀时有什么现象产生? 试解释, 并写出有关反应式。

2. 今有一固体试剂, 它可能是次氯酸钠、氯酸钠或高氯酸钠, 用什么方法加以鉴别?

3. 已知粗 ZnSO_4 溶液中含有 Fe^{2+} 、 Cu^{2+} 杂质离子, 在不引进其它杂质的情况下, 欲制得纯净的 ZnSO_4 , 如何设计制备工艺?

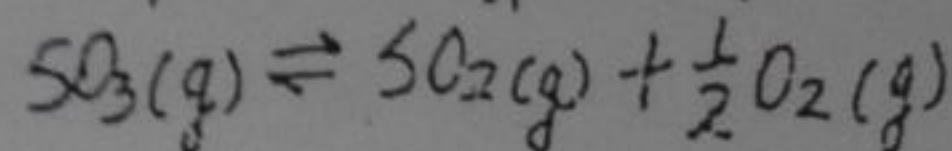
4. 化合物 A 是一种黑色固体, 它不溶于水, 稀 HAc 与 NaOH 溶液, 而易溶于热 HCl 中, 生成蓝色的溶液 B. 如溶液 B 与铜丝一起煮沸, 即逐渐变成土黄色溶液 C. 溶液 C 若用大量水稀释时会生成白色沉淀 D, D 可溶于氨溶液中生或无色溶液 E. E 暴露于空气中则迅速变成蓝色溶液 F. 往 F 中加入 KCN 时, 蓝色消失, 生成溶液 G. 往 G 中加入锌粉, 则生成红色沉淀 H, H 不溶于稀盐酸和稀碱中, 但可溶于热 HNO_3 中生成蓝色的溶液 I. 往 I 中慢慢加入 NaOH 溶液则生成蓝色沉淀 J. 如将 J 过滤, 洗净取出后强热, 又生成原来的化合物 A. 试判断上述各字母所代表的物质。

五、计算题 (12分)

1. 利用给出的数据, 通过计算说明, Ag 不能从 HCl (1 mol/dm^3) 中置换出 H_2 , 而能从 HI (1 mol/dm^3) 中置换出 H_2 .

已知 $\varphi^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = +0.80 \text{ V}$ $K_{\text{sp}, \text{AgCl}} = 1.8 \times 10^{-10}$ $K_{\text{sp}, \text{AgI}} = 8.7 \times 10^{-17}$

2. 在 627°C 和 $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ 时, SO_3 部分离解为 SO_2 和 O_2 , 若平衡混合物的密度为



0.925 g/dm^3 (克/升), 求 SO_3 的离解度. (已知原子量为 S-32 O-16)

六、填空题: (每空 1 分, 共 21 分)

1. 标定 HCl 溶液可用的基准物质是_____, 标定 EDTA 溶液可用的基准物质是_____, 标定 I_2 溶液可用的基准物质是_____。(各填一种基准物质)

2. 下列情况各引起什么误差 (填系统误差或随机误差)?

(1) 称量时, 试样吸收了空气中的水分。_____

(2) 读取滴定管读数时, 最后一位数字估测不准。_____

(3) 试剂中含有微量待测组分。_____

(4) 天平两臂不等长。_____

3. 下列溶液以 NaOH 或 HCl 溶液滴定时, 在滴定曲线上出现几个突跃?

(1) $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$ _____

(2) $\text{NaOH} + \text{Na}_3\text{PO}_4$ _____ $K_3 = 4.37 \times 10^{-13}$

(H_3PO_4 ; $\text{p}K_{a1}=2.12$, $\text{p}K_{a2}=7.20$, $\text{p}K_{a3}=12.36$ H_2SO_4 ; $\text{p}K_{a2}=1.90$)

$K_1=7.5 \times 10^{-3}$ $K_2=6.3 \times 10^{-8}$ $\text{p}K_{a3}=12.36$
 $K_3=4.37 \times 10^{-13}$ $K_4=2.9 \times 10^{-2}$

4. 欲用 0.1000 mol/L HCl 滴定 0.1000 mol/L NaOH 和 0.2000 mol/L 的 NaAc 混合溶液中的 NaOH , 问是否可准确滴定 NaOH _____ (填是或否). 滴定至化学计量点时, 溶液的 pH 值是_____

择_____ 作指示剂 (HAc ; $\text{p}K_a=4.74$) $K_a=1.82 \times 10^{-5}$
 $K_b=5.5 \times 10^{-10}$

5、在下列各种情况下, 分析结果是准确的, 还是偏高或偏低?

(1) $\text{pH} \approx 4$ 时用莫尔法滴定 Cl^- , _____

(2) 用佛尔哈德法测定 Cl^- 时, 未将沉淀过滤也未加 1, 2-二氯乙烷: _____

(3) 用法扬司法测定 Cl^- 时, 用曙红作指示剂, _____

6、测量吸光度时, 如被测试液无色, 而显色剂有色, 应采用 _____ 作参比溶液。当试液及显色剂均无色时, 可用 _____ 作参比溶液

7、重量分析法中, 一般同离子效应将使沉淀溶解度 _____;
(填增大或减小, 以下同)

非构晶离子的盐效应将使沉淀溶解度 _____;

沉淀阴离子的酸效应将使沉淀溶解度 _____;

络合效应将使沉淀溶解度 _____;

七、选择题: (每小题 3 分, 共 15 分)

1、常量滴定管可估计到 $\pm 0.01\text{ml}$, 若要求滴定的相对误差小于 0.1%, 在滴定时, 耗用体积应控制为 ()

A. 10ml ; B. 20ml ; C. 15ml ; D. 25ml

2、以甲基橙为指示剂, 能用 NaOH 标准溶液直接滴定的酸是 ()

A. $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$; B. H_3PO_4 ; C. HAc ; D. HCOOH .

3、用 $0.100\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$ 溶液滴定浓度为 $0.100\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的二元弱酸盐 (Na_2A) 溶液, 当 $\text{pH}=10.25$ 时, $\delta_{\text{A}^{2-}} = \delta_{\text{HA}^-}$, 当 $\text{pH}=6.38$ 时,

$\delta_{\text{HA}^-} = \delta_{\text{H}_2\text{A}}$, 求滴定至第一化学计量点溶液的 pH 值是多少? (用最简公式计算) ()

A. 8.32 B. 10.25 C. 6.38 D. 7.00

4、计算在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中，以 Ce^{4+} 滴定 Fe^{2+} 至化学计量点的平衡电势 E_{sp} ，已知 $E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^{\circ} = 1.44\text{V}$ ， $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} = 0.68\text{V}$ ，然后根据 E_{sp} 选择适宜的指示剂是（ ）

- A. 二苯胺磺酸钠 ($E_{in} = 0.84\text{V}$)
- B. 邻苯氨基苯甲酸 ($E_{in} = 0.89\text{V}$)
- C. 邻二氮菲-亚铁 ($E_{in} = 1.06\text{V}$)
- D. 硝基邻二氮菲-亚铁 ($E_{in} = 1.25\text{V}$)

5、已知 KMnO_4 的摩尔质量为 $158 \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，在波长 $\lambda = 545\text{nm}$ 时，其水溶液的摩尔吸收系数 $\epsilon = 2.2 \times 10^3 \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。求此波长下质量分数为 0.0020% 的 KMnO_4 溶液在 3.0cm 比色皿中的透射比为（ ）

A. 14.6% B. 15.8% C. 12.8% D. 16.4%

八、计算题 (共 18 分)

1、(10 分) pH=5.0 时，用 0.020 mol/L EDTA 滴定 0.020 mol/L Cu^{2+} 和 0.020 mol/L Ca^{2+} 混合溶液中的 Cu^{2+} ，以 PAN 为指示剂；已知 $\lg K_{\text{CuY}} = 18.8$ ， $\lg K_{\text{CaY}} = 10.7$ ， $\lg \alpha_{Y(\text{H})} = 6.45$ ， $\lg K'_{\text{Cu-PAN}} = 8.8$ ；计算：(1) 计量点时 $\lg K'_{\text{CuY}}$ 和 $[\text{Cu}^{2+}]_{sp}$ ；(2) 终点误差 E_t 。

2、(8 分) 有含 SO_2 的水溶液，以 KMnO_4 溶液滴定至终点时，消耗 20.00ml 。滴定反应中所产生的酸需用 0.1000 mol/L NaOH 溶液 20.00ml 才能完全中和；若取 20.00ml 上述 KMnO_4 溶液，在 H_2SO_4 介质中以 Fe^{2+} 溶液滴定至终点时，消耗 Fe^{2+} 溶液 25.00ml 。问 Fe^{2+} 溶

液的浓度是多少?

[提示: $2\text{MnO}_4^- + 5\text{H}_2\text{SO}_3 = 2\text{Mn}^{2+} + 4\text{H}^+ + 5\text{SO}_4^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$]

九、设计分析方案: (共 21 分, 每小题 7 分)

- 1、用酸碱滴定法测定含 Na_3PO_4 和 NaOH 的混合物试样中各组分的含量。要求列出测定步骤、滴定剂和指示剂名称及各组分质量分数的计算公式。

(Na_3PO_4 : $\text{pK}_{b1}=1.64$; $\text{pK}_{b2}=6.80$; $\text{pK}_{b3}=11.88$)

- 2、用络合滴定法测定 Zn^{2+} , Al^{3+} 混合溶液中这两种离子的浓度。要求给出主要测定步骤、测定条件 (如 pH 等), 滴定剂和指示剂名称及每种离子浓度的计算公式。

($\lg K_{\text{ZnY}} = 16.5$, $\lg K_{\text{AlY}} = 16.3$)

- 3、设计用碘量法测定含 Fe^{3+} 的 H_2O_2 试液中 H_2O_2 含量的方案。

(已知 $E^0_{\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = 1.77\text{V}$, $E^0_{\text{I}_2/\text{I}^-} = 0.545\text{V}$, $E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0.771\text{V}$)

要求列出测定步骤, 滴定剂名称, 指示剂名称, 滴定反应方程式以及计算 H_2O_2 质量分数的计算公式。

04