

2006 年攻读硕士学位研究生入学考试试题

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、物理化学、高分子化学与物理、绿色化学、化学生物学

可带计算器 (试题共 8 页)

(答案必须写在答题纸上, 写在试题上不加分)

一、选择题 (15 分)

1、下列碳酸盐和碳酸氢盐中热稳定性的顺序是

- A $\text{NaHCO}_3 < \text{Na}_2\text{CO}_3 < \text{BaCO}_3$ B $\text{Na}_2\text{CO}_3 < \text{NaHCO}_3 < \text{BaCO}_3$
C $\text{NaHCO}_3 < \text{BaCO}_3 < \text{Na}_2\text{CO}_3$ D $\text{BaCO}_3 < \text{NaHCO}_3 < \text{Na}_2\text{CO}_3$

2、硼的独特性质表现在

- A 能生成正氧化态的化合物 B 能生成负氧化态的化合物
C 只生成大分子 D 在简单的二元化合物中总是缺

电子的

3、下列哪一种关于螯合作用的说法是错的?

- A 有两个配基以上的配体均可以生成螯合物
B 螯合作用的配体称为螯合剂
C 螯合作用的结果将使配合物成环
D 螯合物通常比相同配基的相应配合物稳定

4、下列哪一种矿石最不宜直接投入高炉中炼铁?

- A 磁铁矿 B 赤铁矿 C 菱铁矿 D 黄铁矿

5、白磷

- A 没有毒性 B 不溶于有机溶剂
C 在空气中不稳定 D 不与金属直接反应

6、人的血液总是维持在 $\text{pH}=7.35\sim 7.45$ 范围内，这是由于

- A 人体内有大量的水份（约占体重的 70%）
- B 排出的二氧化碳气体一部分溶解在血液中
- C 排出的酸性物质和碱性物质部分溶于血液中
- D 血液中的 HCO_3^- 和 H_2CO_3 只允许在一定的比例范围

7、下列哪一种关于 TiCl_4 的说法是错的？

- A 是典型的离子化合物
- B 常温下是液体，易挥发
- C 水解后，溶液显酸性，加酸可使水解产物溶解
- D 遇氧气和氯气不冒烟，但露置在空气中会冒烟

8、硫代硫酸钠

- A 在酸中不分解
- B 在溶液中可氧化非金属单质
- C 与 I_2 反应得 SO_4^{2-}
- D 可以作为络（配）合剂

9、下列关于催化剂作用的哪一种说法是错的？

- A 多相催化反应的反应速率一般比均相催化慢
- B 多相催化反应的催化剂一般较容易与反应体系分相
- C 催化剂在反应中实质上参与化学作用
- D 催化反应并不改变反应的热力学方向和限度

10、在反应 $\text{P}_4 + 3\text{KOH} + 3\text{H}_2\text{O} = 3\text{KH}_2\text{PO}_2 + \text{PH}_3$ 中

- A 磷只被还原
- B 磷只被氧化
- C 磷既未被氧化也未被还原
- D PH_3 是一种固体沉淀
- E 磷同时被氧化又被还原

二、填空题（15 分）

1、 XeOF_4 分子的几何构型是_____， $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 的中心离子 Fe^{2+} 用_____杂化轨道与 CN^- 成键，它的几何构型是_____。

2、基态钡原子最外电子层上有两个电子，这两个电子的四个量子数分别为_____和_____。

3、在 $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 溶液中加入适量 KI 溶液，生成_____色沉淀，再加入过量的 KI 溶液至沉淀溶解成_____色溶液，然后加入 KOH 溶液，所得碱性溶液常用于鉴定_____离子。

4、三氯化铋溶于水会发生水解，其水解反应方程式为

5、 Na_2O_2 常被用做潜水密闭舱中的供氧剂，其理由为_____。

6、在 $\text{Mn}(\text{II})$ 盐溶液中加入 NaOH 溶液时，生成白色沉淀，静置后，沉淀由白色逐渐变成褐色，其化学反应式分别为

7、液态氟化氢的自耦电离作用可表示为_____。

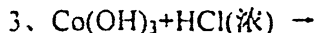
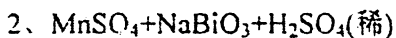
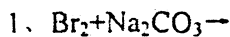
8、铜器在潮湿空气中会慢慢生成一层_____，其反应式为_____。

9、在 $\text{M}^{n+} + ne \rightleftharpoons \text{M}$ 电极反应中，加入 M^{n+} 的沉淀剂，则可使电极电势值变_____，同类型难溶盐的 K_{sp}^0 愈小，其电极电势值_____。

10、写出下列物质的化学式或名称：

超氧化钾_____， $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$ _____， $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ _____。

三、完成并配平下列反应方程式（6分）

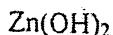
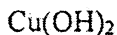


第3页

四、回答下列问题 (24 分)

1、为什么 SOCl_2 既能起路易斯酸的作用，又能起路易斯碱的作用？

2、试用络合剂分别将下列各种沉淀溶解，并写出化学反应方程式



3、当 SO_2 通入 CuSO_4 饱和溶液与 NaCl 饱和溶液的热混合溶液时，将发生什么反应？能观察到什么现象？写出相关的反应方程式。

4、今有一白色固体 A 溶于热水得无色溶液 B，在溶液 B 中加入 AgNO_3 溶液有白色沉淀 C 析出。C 溶于氨水得无色溶液 D。用 HNO_3 酸化此溶液又析出白色沉淀 C，溶液 B 与 H_2S 气体作用生成黑色沉淀 E。在溶液 B 中加入适量 $2\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{NaOH}$ 溶液有白色沉淀 F 析出。若继续加入过量 NaOH 溶液，则白色沉淀溶解得无色溶液 G。在溶液 G 中加入 NaClO 溶液有棕黑色沉淀 H 析出。沉淀 H 与热浓盐酸作用有黄绿色气体 I 产生。试问 A、B、C、D、E、F、G、H、I 各代表何种物质。

五、计算题 (15 分)

1、已知： $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}$

$$\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = +0.34 \text{ 伏}$$

$\text{Cu}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}$

$$\varphi_{\text{Cu}^+/\text{Cu}}^0 = +0.52 \text{ 伏}$$

$\text{Cu}^{2+} + \text{e}^- + \text{I}^- \rightleftharpoons \text{CuI}(\text{s})$

$$\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{CuI}}^0 = +0.86 \text{ 伏}$$

试求碘化亚铜的溶度积。

2、将等体积的 $4.0\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 和 $5.0\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 混合，试计算该溶液的 $[\text{H}^+]$ 为多少？若在此溶液中加入 0.0010mol FeCl_3 ，问是否能产生沉淀？已知 $K_{\text{b},\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}} = 1.8 \times 10^{-5}$, $K_{\text{sp},\text{Fe}(\text{OH})_3}^0 = 8.0 \times 10^{-16}$, $K_{\text{w}}^0 = 1.0 \times 10^{-14}$ 。

1、根据下列 A.B.C.D 四项填出浓度为 $c(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$ 的 NaNO_3 溶液的电荷平衡方程是_____，质子平衡方程是_____。

A. $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$

B. $[\text{Na}^+] = [\text{NO}_3^-] = c$

C. $[\text{H}^+] + [\text{Na}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{NO}_3^-]$

D. $[\text{Na}^+] + [\text{NO}_3^-] = c$ 。

2、用 $0.100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 溶液滴定 $0.100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 二元弱酸

H_2B 。已知: $\text{pH}=0.74$ 时, $\delta_{\text{H}_2\text{B}} = \delta_{\text{HB}^-}$;

$\text{pH}=6.50$ 时, $\delta_{\text{B}^{2-}} = \delta_{\text{HB}^-}$;

求该二元弱酸 H_2B 的 K_{a_1} _____, K_{a_2} _____。

3、某碱液 25.00 mL , 可能由 NaOH , Na_2CO_3 或 NaHCO_3 中的一种或两种组成, 以 $0.1000 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 标准溶液滴定至酚酞褪色, 用去 20.00 mL , 再用甲基橙为指示剂继续滴定至变色, 又消耗 6.50 mL , 此碱液的组成是_____。

4、用强碱滴定 HCl 和 H_3PO_4 混合溶液, 以分别测定各自的含量。滴定曲线上将有_____个滴定突跃。已知

H_3PO_4 的 $K_{a_1} = 7.6 \times 10^{-3}$ $K_{a_2} = 6.3 \times 10^{-8}$ $K_{a_3} = 4.4 \times 10^{-13}$

5、EDTA 滴定金属离子形成螯合物时, 它有_____个氮原子和_____个氧原子与金属离子相键合。一般情况下, 这些螯合物的络合比都是_____。

6、氧化还原滴定法中常用的指示剂有三种类型, 分别是

(1) _____, (2) _____, (3) _____。 第 5 页

7、重量分析法中，影响沉淀溶解度的主要因素有：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使沉淀溶解度_____；
酸效应使沉淀溶解度_____，
络合效应使沉淀溶解度_____。

8、重量分析法中，沉淀的类型按其物理性质的不同，可粗略分为两种：(1) _____，(2) _____。

稀、搅、慢、热、陈是哪种沉淀的沉淀条件？_____。

9、沉淀滴定法中的银量法根据所用指示剂的不同，按创立者的名字命名，可分为(1) 莫尔法 (2) 佛尔哈德法 (3) 法扬司法，
请填出三种方法各用的指示剂：

(1) _____，(2) _____，(3) _____。

七、 选择题（共 24 分，每小题 4 分）

1、 万分之一天平可称准至 $\pm 0.1\text{mg}$ ，如果要求称量误差不大于 0.1%，至少应称取多少试样？

A. 0.1 g； B. 0.2 g； C. 0.02 g； D. 2.0 g

2、在 1 L 浓度为 $0.2000\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 溶液中，需加入多少毫升水？才能使稀释后的 HCl 溶液对 CaO 的滴定度 $T_{\text{CaO}/\text{HCl}}$ 为 $0.00500\text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ [$M(\text{CaO}) = 56.08\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$]。

A. 22 mL； B. 61 mL； C. 100 mL； D. 122 mL

3、在 pH3.0，含有未络合 EDTA 浓度为 $1.0 \times 10^{-2}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时，计算溶液中 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 电对的条件电势是多少？

[忽略离子强度的影响； $E^\theta(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.77\text{V}$ ；pH=3.0 时

$$\lg \alpha_{Y(H)}=10.60, \lg K_{Fe(II)Y}=14.3, \lg K_{Fe(III)Y}=25.1]$$

A. 0.03 V; B. 0.26 V; C. 0.07 V; D. 0.13 V

4、在 $1 \text{ mol.L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中, $E^{\theta'}(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+})=1.44\text{V}$;

$E^{\theta'}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})=0.68\text{V}$; 以 $0.1000 \text{ mol.L}^{-1} \text{Ce}^{4+}$ 滴定同浓度的 Fe^{2+} ; 计算得化学计量点的平衡电势及滴定分数为 0.999 和 1.001 时的平衡电势各是多少?

A. 1.06V, 0.86V, 1.26V; B. 0.69V, 0.68V, 0.74V;

C. 0.62V, 0.60V, 0.64V; D. 1.42V, 1.38V, 1.44V

5、称取某含 As 试样, 经处理后其中的 As 全部转化为 Ag_3AsO_4 ,

再在硝酸介质中使 Ag_3AsO_4 进一步转化为 AgCl , 烘干后得称量形式 AgCl , 由称量形式 AgCl 计算 As 含量的换算因数表达式是

A. $F = \frac{3M(\text{As})}{M(\text{AgCl})}$;

B. $F = \frac{M(\text{As})}{3M(\text{AgCl})}$;

C. $F = \frac{3M(\text{AgCl})}{M(\text{As})}$;

D. $F = \frac{M(\text{As})}{3M(\text{Ag}_3\text{AsO}_4)}$;

6、推导一元弱酸盐的微溶化合物 MA_2 在酸性溶液中和过量沉淀剂 A^- 存在下的溶解度计算公式是

A. $s = K_{sp} \left(\frac{[\text{H}^+] + K_a}{K_a \cdot c_{\text{A}^-}} \right)$

B. $s = \left(\frac{[\text{H}^+] + K_a}{K_a \cdot c_{\text{A}^-}} \right)^2$

C. $s = K_{sp} \left(\frac{[\text{H}^+] + K_a}{K_a \cdot c_{\text{A}^-}} \right)^2$

D. $s = K_{sp} \left(\frac{[\text{H}^+] + K_a}{2K_a} \right)$

八、计算题 (共 26 分)

1、(9 分)用 $0.20 \text{ mol.L}^{-1} \text{NaOH}$ 滴定 0.20 mol.L^{-1} 弱酸 HA 和 0.10 mol.L^{-1} 弱酸 HB 混合溶液中的 HA。

已知 $\text{p}K_a(\text{HA})=5.0$, $\text{p}K_a(\text{HB})=10.0$ 。

- (1) 是否能准确滴定 HA?
- (2) 列出化学计量点时溶液的质子平衡方程 (PBE);
- (3) 根据 PBE 推导化学计量点时溶液的 $[H^+]_{sp}$ 计算公式;
- (4) 计算化学计量点的 pH 值。

2、(10 分) pH=5.00 时, 用 $2.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ EDTA 溶液滴定同浓度的 Pb^{2+} , 以 XO 为指示剂时,

问 (1) 终点误差为多少?

(2) 若终点时溶液中含有 $[\text{Ac}^-] = 0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 这时的终点误差又为多少?

已知 $\lg K_{\text{PbY}} = 18.04$, pH=5.00 时 $\lg \alpha_{Y(H)} = 6.45$, $\lg K_{\text{Pb-XO}} = 7.0$ 。

Pb^{2+} 与 Ac^- 的络合物的 $\beta_1 = 10^{1.9}$, $\beta_2 = 10^{3.3}$ 。

3、(7 分) 称取软锰矿(含 MnO_2) 0.3216 g 和分析纯 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0.3685g 置于同一烧杯中, 加入 H_2SO_4 并加热。待反应完全后, 用浓度为 $0.02400 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 KMnO_4 溶液滴定剩余的 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, 耗去 KMnO_4 溶液 12.50 mL。求软锰矿中 MnO_2 的百分含量。

已知 $M(\text{MnO}_2) = 86.94 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 134.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

提示: $\text{MnO}_2 + \text{C}_2\text{O}_4^{2-} + 4\text{H}^+ = \text{Mn}^{2+} + 2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

九、定性设计分析方案(共 14 分, 每小题 7 分)

- 1、用酸碱滴定法测定 $\text{NaOH} + \text{Na}_3\text{PO}_3$ 混合溶液中各自的含量。用简单流程表明主要步骤、滴定剂、指示剂及浓度的计算公式。
- 2、用络合滴定法以二甲酚橙作指示剂, 测定 Pb^{2+} 和 Al^{3+} 混合溶液中各组分含量。用简单流程表明主要步骤、滴定剂、酸度条件及浓度的计算公式。(Al^{3+} 对二甲酚橙有封闭作用)