

西南大学

2009 年攻读硕士学位研究生入学考试试题

学科、专业：化学；无机、有机、分析、物化化学 研究方向：

试题名称：无机化学及分析化学

试题编号：608

(答题一律做在答题纸上，并注明题目番号，否则答题无效)

第一部分

一、选择题 (每题 2 分，共 30 分)

- 下列各组量子数中，合理的一组是 ()
(A) $n=3, l=1, m=+1, m_s=+\frac{1}{2}$ (B) $n=4, l=5, m=-1, m_s=+\frac{1}{2}$
(C) $n=3, l=3, m=+1, m_s=-\frac{1}{2}$ (D) $n=4, l=2, m=+3, m_s=-\frac{1}{2}$
- 下列元素中各基态原子的第一电离能最大的是 ()
(A) Be (B) B (C) C (D) N
- 极化能力最强的离子应具有的特性是 ()
(A) 离子电荷高、离子半径大 (B) 离子电荷高、离子半径小
(C) 离子电荷低、离子半径小 (D) 离子电荷低、离子半径大
- 下列分子中相邻共价键的夹角最小的是 ()
(A) BF_3 (B) CCl_4 (C) NH_3 (D) H_2O
- 下列分子中，具有配位键的是 ()
(A) CO (B) CO_2 (C) NH_3 (D) H_2O
- 下列分子和离子中，中心原子的价层电子对几何构型为正四面体，且分子(离子)空间构型为角形(V形)的是 ()
(A) NH_4^+ (B) SO_2 (C) OF_2 (D) H_3O^+

7. Fe 的原子序数为 26, 化合物 $K_3[FeF_6]$ 的磁矩为 5.9 玻尔磁子, 而 $K_3[Fe(CN)_6]$ 的磁矩为 2.4 玻尔磁子, 这种差别的原因是 ()

- (A) 铁在这两种配合物中有不同的氧化数
- (B) CN^- 比 F^- 引起的晶体场分裂能更大
- (C) F 比 C 或 N 具有更大的电负性
- (D) $K_3[FeF_6]$ 不是配位化合物

8. $[CrCl_2(NH_3)_4]^+$ 具有几何异构体的数目是 ()

- (A) 2
- (B) 3
- (C) 4
- (D) 6

9. 过量 $AgCl$ 溶解在下列各物质中, 问哪种溶液中 Ag^+ 浓度最小 ()

- (A) 100 mL 水
- (B) 1000 mL 水
- (C) 100 mL 0.2 mol/L KCl 溶液
- (D) 1000 mL 0.5 mol/L KNO_3 溶液

10. $110^\circ C$ 密闭容器中, 水气共存时, 饱和水蒸气压为 143 kPa,

则对于 $H_2O(l) \rightleftharpoons H_2O(g)$, 下述正确的是 ()

- (A) $p_{H_2O} = 143 \text{ kPa}$ 时, $\Delta_r G_m > 0$
- (B) $p_{H_2O} = 143 \text{ kPa}$ 时, $\Delta_r G_m^\ominus = 0$
- (C) $p_{H_2O} = 143 \text{ kPa}$ 时, 不能达到平衡
- (D) 水蒸气压达到 p^\ominus 时, 平衡向生成 $H_2O(g)$ 的方向移动

11. 下列物质中不是一元酸的是 ()

- (A) CH_3COOH
- (B) H_3PO_2
- (C) H_3PO_3
- (D) HNO_2

12. 下列化合物中, 既能溶于浓碱, 又能溶于酸的是 ()

- (A) Ag_2O
- (B) $Cu(OH)_2$
- (C) HgO
- (D) $Cd(OH)_2$

13. 下列配离子中无色的是 ()

- (A) $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$
- (B) $[Cu(en)_2]^{2+}$
- (C) $CuCl_4^{2-}$
- (D) $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$

14. 下列气体中能用氯化钯($PdCl_2$)稀溶液检验的是 ()

- (A) O_3
- (B) CO_2
- (C) CO
- (D) Cl_2

15. 下列物质的氧化性与惰性电子对效应无关的是 ()

- (A) $Pb(IV)$
- (B) $Cr(VI)$
- (C) $Tl(III)$
- (D) $Bi(V)$

二、填空题 (每题 2 分, 共 20 分)

1. 第 50 号元素的原子的电子排布是 ()。
2. 在单质碘的四氯化碳溶液中, 溶质和溶剂分子之间存在着 ()。
3. 氢硫酸电离常数 $K_1 = 1 \times 10^{-7}$, $K_2 = 1 \times 10^{-13}$, 在 0.1 mol/L H_2S 水溶液中溶液的 pH 值是 ()。
4. pH = 9.56 的 NH_4Cl 和 $NH_3 \cdot H_2O$ ($NH_3 \cdot H_2O$ 的 $pK_b = 4.74$) 的混合溶液中 NH_4Cl 和 $NH_3 \cdot H_2O$ 的物质的量浓度比是 ()。
5. 反应 $Ag_2CO_3(s) \rightleftharpoons Ag_2O(s) + CO_2(g)$, 在 $110^\circ C$ 时的 $K_p = 5.1 \times 10^{-4}$, 今在 $110^\circ C$ 的烘箱内干燥 Ag_2CO_3 , 为防止其分解, 必须使烘箱内空气中 CO_2 的摩尔分数大于 ()。
6. 向 Na_2HPO_4 的水溶液中加入 $AgNO_3$ 溶液生成 () 沉淀(化学式表示)。
7. 向 $Al_2(SO_4)_3$ 和 $CuSO_4$ 混合溶液中加入一个铁钉, 发生反应后可生成 ()。
8. 在 $Cr_2(SO_4)_3$ 溶液中, 加入 Na_2S 溶液, 其主要产物是 ()。
9. 实验室常用变色硅胶做干燥剂, 变色原理的化学方程式是: ()。
10. 下列锰的氧化物中酸性最强的是 ()。

三、简答题 (每题 5 分, 共 10 分)

1. 一种盐 (A) 溶于水, 在水溶液中加入 HCl 有刺激气体 (B) 产生, 同时有白色(或浅黄色)沉淀 (C) 析出, 该气体 (B) 能使 $KMnO_4$ 溶液褪色; 若通足量 Cl_2 于 (A) 溶液中, 则得溶液 (D), (D) 与 $BaCl_2$ 作用得白色沉淀 (E), (E) 不溶于强酸。

问: (A)、(B)、(C)、(D)、(E) 各为何物?

2. 根据 HNO_3 的分子结构, 指出分子内有哪几种化学键? 各有几个? 说明 HNO_3 为什么沸点较低?

四、计算题 ((1 题 7 分; 2 题 8 分, 共 15 分))

1. 298 K , $2Ag^+ + Zn = 2Ag + Zn^{2+}$, 开始时 Ag^+ 和 Zn^{2+} 的浓度分别是 0.10 mol/L 和 0.30 mol/L, 求达到平衡时, 溶液中残留的 Ag^+ 浓度。

$$(\varphi^\ominus(Ag^+/Ag) = 0.7996\text{ V}, \varphi^\ominus(Zn^{2+}/Zn) = -0.7628\text{ V})$$

2. 使沉淀的 MnS 0.010 mmol 完全溶解于醋酸, 计算上式的平衡常数是多少? 按上式 MnS 完全溶解在 1.0 mL 醋酸中, 醋酸的浓度至少是多少?

$$(K_{sp}(MnS) = 1.4 \times 10^{-15}, K(HAc) = 1.8 \times 10^{-5}, H_2S \text{ 的 } K_{a1} = 5.7 \times 10^{-8}, K_{a2} = 1.2 \times 10^{-15})$$

第二部分

一、选择题（每题 2 分，共 30 分）

- 欲将测定结果的平均值与标准值之间进行比较，看有无显著性差异，则应当用（ ）
A. t 检验 B. F 检验 C. Q 检验 D. u 检验
- 下面混合液能出现两个滴定突跃的是（ ）
A. HCl - HAc ($pK_a=4.74$)
B. HAc - HF ($pK_a=3.18$)
C. HCl - H_3PO_4 ($pK_{a1}=2.12$, $pK_{a2}=7.20$, $pK_{a3}=12.36$)
D. HCl - $H_2C_2O_4$ ($pK_{a1}=1.22$, $pK_{a2}=4.19$)
- 0.10mol/L $(NH_4)_2CO_3$ 溶液 (NH_3 的 $pK_b=4.74$, $pK_{a1}=6.38$, $pK_{a2}=10.25$) pH 值是（ ）
A. 7.18 B. 9.18 C. 8.18 D. 10.18
- 含有 0.020mol/L Bi^{3+} 和 0.0020mol/L Pb^{2+} 的混合溶液，以 0.020mol/L EDTA 溶液滴定其中的 Bi^{3+} ，若终点时 HNO_3 浓度为 0.10mol/L，则此滴定条件下 K_{BiY} 为（已知 $lgK_{BiY}=27.9$, $lgK_{PbY}=18.0$, $PH=1.0$ 时， $lg\alpha_{Y(H)}=18.0$ ）（ ）
A. $10^{14.9}$ B. $10^{9.9}$ C. $10^{12.9}$ D. $10^{6.9}$
- 以 1.0×10^{-3} mol/L 络合剂滴定 1.0×10^{-3} mol/L 金属离子 M^{n+} ，根据下表 pH 与 $lg\alpha_{L(H)}$ 的数值（设络合物 ML 的稳定常数 $K_{ML}=10^{14.0}$ ）

pH	2.0	4.0	6.0	8.0	10.0
$lg\alpha_{L(H)}$	14.0	10.0	5.5	3.0	0.5

指出采用金属指示剂可以准确滴定 M^{n+} 的 pH 值是（ ）

- A. pH=2.0 B. pH=8.0~10.0 C. pH=6.0 D. pH=4.0~6.0
- 以甲基橙为指示剂，用 NaOH 标准溶液滴定三氯化铁溶液中的少量游离盐酸， Fe^{3+} 将产生干扰，为了消除 Fe^{3+} 的干扰，直接测定盐酸，应加入的试剂是（ ）
A. 酒石酸三钠 B. 三乙醇胺 C. 氰化钾
D. pH≈5 的 Ca^{2+} - EDTA (以 CaY 表示)

7. 以 $0.01000\text{mol/L K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液滴定 25.00 毫升 Fe^{2+} 溶液, 耗 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液 25.00 毫升。每毫升 Fe^{2+} 溶液含铁 (mg) ($M(\text{Fe})=55.85$) ()
- A. 0.3351 B. 0.5585 C. 1.676 D. 3.351
8. 已知 $\varphi^0_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}} = 1.44\text{V}$, $\varphi^0_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}} = 0.68\text{V}$, 则下列反应 $\text{Ce}^{4+} + \text{Fe}^{2+} = \text{Ce}^{3+} + \text{Fe}^{3+}$ 在计量点时溶液中 $C_{\text{Fe}^{3+}}/C_{\text{Fe}^{2+}}$ 值为 ()
- A. 1.08×10^{-18} B. 9.25×10^8 C. 3.62×10^4 D. 2.76×10^6
9. 难溶化合物 MmAn 在水中的溶解度, 若考虑弱酸根 A^{Y-} 的水解, 且氢离子浓度一定, 则其溶解度的计算式为 ()
- A. $(m+n) \sqrt{\frac{K_{sp}}{m^m \cdot n^n \cdot \delta^n_{\text{A}^{Y-}}}}$ B. $(m+n) \sqrt{\frac{K_{sp}}{m \cdot n^n \cdot \delta^n_{\text{A}^{Y-}}}}$
- C. $(m+n) \sqrt{\frac{K_{sp}}{m^m + n^m + \delta^n_{\text{A}^{Y-}}}}$ D. $(m+n) \sqrt{\frac{K_{sp}}{m + n + \delta^n_{\text{A}^{Y-}}}}$
10. 下列说法中, 不引起偏离朗伯一比耳定律的是 ()
- A. 非单色光 B. 介质的不均匀性
- C. 检测器的光灵敏范围 D. 溶液中的化学反应
11. 原子吸收分析中光源的作用是 ()
- A. 提供试样蒸发和激发所需能量
- B. 在广泛的光谱区域内发射连续光谱
- C. 发射待测元素基态原子所吸收的特征共振辐射
- D. 产生具有足够强度的散射光
12. 原子吸收的定量方法——标准加入法, 消除了 () 干扰
- A. 分子吸收 B. 背景吸收 C. 基体效应 D. 物理干扰
13. 玻璃电极在使用前一定要在水中浸泡几小时, 其目的在于 ()
- A. 清洗电极 B. 活化电极 C. 校正电极 D. 检查电极好坏
14. 从环己烷和苯的色谱图中测得死体积 $V_M=4$, $V_{R\text{环己烷}}=10.5$, $V_{R\text{苯}}=17$, 计算苯和环己烷的相对保留值 $V_{\text{苯—环}}$ 为 ()

A.0.5 B.0.62 C.1.62 D.2.0

15. 极谱法测定铅含量时,应用一定体积的试液,得到 $20\mu\text{A}$ 的扩散电流,加入与试液等体积的 $6.00\times 10^{-3}\text{mol/L}$ 的铅离子标准溶液后,扩散电流为原来的两倍,则试液中铅的浓度(单位: mol/L)是 ()

A. 1.20×10^{-3} B. 2.40×10^{-3} C. 3.00×10^{-3} D. 2.00×10^{-3}

二、填空题(每题 2 分,总 20 分)

1. 用金属 Zn 标定 0.020mol/L EDTA 溶液,须准确称金属 Zn ()克于烧杯中加盐酸溶解后,定容至 250mL ($M_{\text{Zn}}=65.39$).
2. 用 0.10mol/L HCl 滴定 0.10mol/L H_2N_3 水至计量点的质子条件是 ().
3. 含 0.100mol/L HAc ($K_a=1.8\times 10^{-5}$) - 0.0020mol/L NaAc 溶液的 pH 值 ().
4. 络合滴定中,若 $E\leq 0.1\%$, $\Delta pM=\pm 2$,被测离子 M 浓度为干扰离子 N 浓度的 $1/10$,欲用控制酸度滴定 M,则要求 $\lg K_{\text{MY}} - \lg K_{\text{NY}}$ 应大于 ().
5. 已知 $\varphi^0_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = 1.51\text{V}$, $\varphi^0_{\text{Br}_2/\text{Br}^-} = 1.09\text{V}$. MnO_4^- 氧化 Br^- 的最高 pH 值是(忽略离子强度的影响)().
6. 用丁二酮肟- CH_3Cl 萃取 Ni^{2+} 的机理是 ().
7. 原子在高温时被激发,辐射某一波长的谱线,由于周围较冷的同种原子或处于较低能级或基态的原子吸收这一波长的辐射,这种现象称为 ().
8. 在极谱分析中,扩散电流完全由 () 控制外,还受 () 所控制的极谱波。
9. 色谱分析操作条件的选择重点,应从样品中 () 和 () 这两方面来考虑。
10. 色谱柱温是一个重要的操作变数,它直接影响 () 和 ().

三、简答题(每小题 5 分,总 10 分)

1. 今欲分离下列试样中的某种组分,分别应选用那种分离法?
(1) 镍合金中较大量的镍; (2) 低碳钢中的微量镍。
2. 今欲用酸碱滴定法测定某烯烃的环氧化产物。请简述其原理和方法。

四. 计算题 (1 题 7 分; 2 题 8 分, 共 15 分)

1. 某酸碱指示剂在水中存在如下平衡, $\text{HIn}=\text{H}^++\text{In}^-$, HIn 在 420nm 处有最大吸收, In^- 在 650 nm 处有最大吸收, 在该两波长下, 吸收互不干扰, 今配有 $\text{pH}_1=4.00$ 及 $\text{pH}_2=5.00$ 两溶液。在 650 nm 处测得吸光度分别为 $A_1=0.200$, $A_2=0.300$, 求该指示剂的理论变色点。

2. 某溶液含 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} , 浓度均为 0.02mol/L, 体积为 50ml, 在 $\text{pH}=5.0$ 的缓冲溶液中以 KI 掩蔽 Cd^{2+} , 用同浓度的 EDTA 滴定 Zn^{2+} , 若要求终点误差为 $\pm 0.1\%$, 且计量点有 ± 0.2 单位的不确定性, 至少要加多少克 KI (已知 $\lg K_{\text{ZnY}}=16.5$, $\lg K_{\text{CdY}}=16.46$, $\text{pH}=5.0$ 时, $\lg \alpha_{\text{Y}(\text{H})}=6.45$; $\text{Cd}-\text{I}$ 络合物的 $\lg \beta_1 \sim \lg \beta_4$ 分别是 2.10、3.43、4.49、5.41)。