

# 华中师范大学

## 二〇〇七年研究生入学考试试题

院系、招生专业：化学学院

考试时间：元月 21 日上午

考试科目代码及名称：626、化学专业一

### 一、单项选择题（每小题 1 分，共 30 分）

- 以下情况产生的误差属于系统误差的是  
A. 指示剂变色点与计量点不一致      B. 滴定管读数最后一位估测不准  
C. 称样品时砝码数值记错      D. 称量过程中天平零点稍有变动
- 以下各项措施中，可以减小偶然误差的是  
A. 进行仪器校正      B. 作对照试验  
C. 增加平行测定次数      D. 作空白试验
- 某组分的百分含量按下式计算而得  $X\% = C \times V \times M / m \times 10$ ，若  $C = 0.1020 \pm 0.0001$ ， $V = 30.02 \pm 0.02$ ， $M = 50.00 \pm 0.01$ ， $m = 0.2020 \pm 0.0001$ ，则对  $X\%$  的误差来说  
A. 由“V”项引入的最大      B. 由“C”项引入的最大  
C. 由“M”项引入的最大      D. 由“m”项引入的最大
- 下列各数中，有效数字位数不是四位的是  
A.  $\text{CaO}\% = 25.30$       B.  $[\text{H}^+] = 0.2350 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   
C.  $\text{pH} = 10.46$       D.  $m = 2.422 \text{ Kg}$
- 以下试剂能作为基准物质的是  
A. 优级纯的  $\text{NaOH}$       B. 光谱纯的  $\text{Co}_2\text{O}_3$   
C.  $100^\circ\text{C}$  干燥过的  $\text{CaO}$       D. 99.99% 纯锌
- 用  $0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$  滴定同浓度  $\text{HAc}(\text{p}K_a = 4.74)$  的 pH 突跃范围为 7.7-9.7。若用  $0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$  滴定某弱酸  $\text{HB}(\text{p}K_a = 2.74)$  时，pH 突跃范围是  
A. 8.7-10.7      B. 6.7-9.7      C. 6.7-10.7      D. 5.7-9.7
- $\text{NaOH}$  标准溶液因保存不当吸收了  $\text{CO}_2$ ，若以此  $\text{NaOH}$  溶液滴定  $\text{H}_3\text{PO}_4$  至第二个计量点，则  $\text{H}_3\text{PO}_4$  的分析结果将  
A. 偏高      B. 偏低      C. 无影响      D. 不能确定
- 以  $0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$  滴定  $20.0 \text{ mL } 0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$  和  $2.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  盐酸羟胺( $\text{p}K_b = 8.00$ ) 混合溶液，则滴定  $\text{HCl}$  至化学计量点的 pH 是

考生答题请一律写在答题纸上，在试卷上作答无效。

共 6 页 第 1 页

- A. 5.00    B. 6.00    C. 5.50    D. 5.20
9. 当 M 和 N 离子共存时, 欲以 EDTA 滴定其中的 M 离子。当  $C_M = 1/10 C_N$  时, 要准确滴定 M, 则要求  $\Delta \lg K$  (即  $\lg K_{MY} - \lg K_{NY}$ ) 值大于
- A. 7    B. 6    C. 5    D. 4
10. 今有 A, B 相同浓度的  $Zn^{2+}$ -EDTA 溶液两份: A 为 pH=10 的 NaOH 溶液; B 为 pH=10 的氨性缓冲溶液。对叙述两溶液  $K'_{ZnY}$  的大小, 哪一种是正确的?
- A. A 溶液的  $K'_{ZnY}$  和 B 溶液相等
- B. A 溶液的  $K'_{ZnY}$  小于 B 溶液的  $K'_{ZnY}$
- C. A 溶液的  $K'_{ZnY}$  大于 B 溶液的  $K'_{ZnY}$
- D. 无法确定
11. 用铊量法测定铁时, 滴定至 50% 时的电位是
- 已知  $\varphi^{0}Ce^{4+}/Ce^{3+} = 1.44V$ ,  $\varphi^{0}Fe^{3+}/Fe^{2+} = 0.68V$ .
- A. 0.68V    B. 1.44V    C. 1.06V    D. 0.86V
12. 在  $BaCl_2$  沉淀中含有 NaCl、KCl、 $CaCl_2$  等杂质, 用  $H_2SO_4$  沉淀  $Ba^{2+}$  时, 生成的  $BaSO_4$  沉淀最易吸附的离子是
- A.  $Na^+$     B.  $K^+$     C.  $Ca^{2+}$     D.  $H^+$
13. 每当 96487C 的电量通过电解池时, 可以使锌 ( $M = 65.38 g \cdot mol^{-1}$ ) 在阴极上析出的质量是
- A. 96487g    B. 65.38g    C. 32.69g    D. 130.76g
14. 电重量法中作为沉淀剂的是
- A. 电压    B. 电流    C. 电量    D. 电能
15. 单扫描极谱常使用三电极系统, 这是为了
- A. 减少电位降    B. 消除充电电流
- C. 增强电压的稳定性    D. 提高方法的灵敏度
16. 在极谱分析中, 溶液中的  $O_2$  在滴汞电极上还原产生几个电子极谱波?
- A. 1, 1    B. 2, 1    C. 2, 2    D. 1, 2
17. 测定热导池检测器的某物质的相对校正因子, 应选用的标准物质是
- A. 丙酮    B. 苯    C. 环己烷    D. 正庚烷
18. 气液色谱分析中, 被分离组分的 K 值越大, 其保留值
- A. 越大    B. 越小    C. 不受影响    D. 与载气流量成反比
19. 用氟离子选择电极测定自来水中氟时, 测定之前要把电极洗至空白电位, 这是为了
- A. 避免记忆效应    B. 消除电位不稳定性
- C. 清洗电极    D. 提高灵敏度

考生答题请一律写在答题纸上, 在试卷上作答无效。

20. 原子光谱(发射、吸收与荧光)三种分析方法中均很严重的干扰因素是  
A. 光谱线干扰 B. 背景 C. 杂散光 D. 化学干扰
21. 真实气体对理想气体方程产生偏差的原因是  
A. 分子有能量 B. 分子有体积  
C. 分子间有作用力 D. 分子有体积和分子间有作用力
22. 下列几种溶液中, 蒸气压最低的是  
A.  $1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ NaCl}$  B.  $1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ HAc}$   
C.  $1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$  D.  $1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ CO}(\text{NH}_2)_2$
23. 反应  $\text{A} + \text{B} \rightleftharpoons \text{C}$ , 焓变小于零, 若温度升高  $10^\circ\text{C}$ , 其结果是  
A. 对反应没有影响 B. 使平衡常数增大  
C. 不改变反应速率 D. 使平衡常数减小
24. 下列卤化物中, 共价性最强的是  
A.  $\text{BeI}_2$  B.  $\text{RbCl}$  C.  $\text{LiI}$  D.  $\text{LiF}$
25. IVA 族元素从 Ge 到 Pb, 下列性质随原子序数的增大而增加的是  
A. +2 氧化态的稳定性 B. 二氧化物的酸性  
C. 单质的熔点 D. 氯化物的稳定性
26.  $0.01 \text{ mol}$  氯化铬( $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )在水溶液中用过量  $\text{AgNO}_3$  处理, 产生  $0.02 \text{ mol AgCl}$  沉淀, 此氯化铬最可能为  
A.  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$  B.  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$   
C.  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  D.  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
27. 下列各组化合物中, 不能稳定存在的一组物质是  
A.  $\text{SiF}_6$ ,  $\text{Si}_2\text{N}_4$  B.  $\text{PbBr}_4$ ,  $\text{PbI}_4$   
C.  $\text{SnBr}_4$ ,  $\text{SnI}_4$  D.  $\text{GeCl}_2$ ,  $\text{PbF}_4$
28. 下列各对元素中化学性质最相似的是  
A. Na, Mg B. Al, Si C. Be, Al D. H, Li
29. 要从含有少量  $\text{Cu}^{2+}$  离子的  $\text{ZnSO}_4$  溶液中除去  $\text{Cu}^{2+}$  离子最好的试剂是  
A.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  B.  $\text{NaOH}$  C.  $\text{HCl}$  D.  $\text{Zn}$
30.  $\text{OF}_2$  分子的中心原子采取的杂化轨道是  
A.  $sp^2$  B.  $sp^3$  C.  $sp$  D.  $dsp^2$

## 二、填空题(每空 1 分, 共 32 分)

31. 乙硼烷分子中硼-氢-硼原子间的化学键是\_\_\_\_\_键。
32. 四氧化三铅( $\text{Pb}_3\text{O}_4$ )可以看成是化学式为\_\_\_\_\_的盐。
33. 弱酸  $\text{HOCl}$ 、 $\text{HOBr}$ 、 $\text{HOI}$  的酸强度依次\_\_\_\_\_。

考生答题请一律写在答题纸上, 在试卷上作答无效。



34. 配合物 $(\text{NH}_4)_2[\text{FeF}_6(\text{H}_2\text{O})]$ 的系统命名为\_\_\_\_\_。根据晶体场理论, 中心金属离子的  $d$  电子排布为\_\_\_\_\_。
35. 在硫酸铜溶液中加入硫代硫酸钠溶液并共热即产生\_\_\_\_\_和\_\_\_\_\_沉淀。
36.  $\text{KMnO}_4$  (水) 溶液呈\_\_\_\_\_色,  $\text{MnO}_4^-$  为\_\_\_\_\_构型,  $\text{MnO}_4^-$  中 Mn 的价电子构型为\_\_\_\_\_, 显色是由\_\_\_\_\_而引起的。金属锰可和 CO 形成羰基化合物, 根据有效原子序数(EAN)规则, Mn 的羰基化合物其化学式为\_\_\_\_\_。
37. 酒石酸( $\text{H}_2\text{A}$ )的  $\text{pK}_{\text{a}1} = 3.0$ ,  $\text{pK}_{\text{a}2} = 4.4$ 。在酒石酸溶液中, 当  $[\text{HA}^-]$  达最大值时的  $\text{pH} = \underline{\hspace{2cm}}$ ,  $[\text{H}_2\text{A}] = [\text{A}^{2-}]$  时的  $\text{pH} = \underline{\hspace{2cm}}$ 。
38. 用  $0.20 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  NaOH 溶液滴定  $0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  HCl 和  $0.20 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  HAc ( $\text{pK}_{\text{a}} = 4.74$ ) 的混合溶液时, 在滴定曲线上出现\_\_\_\_\_个突跃范围。
39. 称取  $8.4 \text{ g}$  六次亚甲基四胺 $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ ,  $\text{pK}_{\text{b}} = 8.85$ ,  $M[(\text{CH}_2)_6\text{N}_4] = 140 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 加入含有  $5 \text{ mL } 6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  HCl 的溶液中, 然后用水稀释至  $100 \text{ mL}$ 。该溶液的  $\text{pH} = \underline{\hspace{2cm}}$ , 其最大缓冲容量( $\beta_{\text{max}}$ )为\_\_\_\_\_  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。
40. 含有  $\text{Zn}^{2+}$  和  $\text{Al}^{3+}$  的酸性混合溶液, 欲在  $\text{pH} = 5 \sim 5.5$  的条件下, 用 EDTA 标准溶液滴定其中的  $\text{Zn}^{2+}$ 。加入一定量六亚甲基四胺的作用是\_\_\_\_\_; 加入  $\text{NH}_4\text{F}$  的作用是\_\_\_\_\_。
41. 已知  $\text{Ag}^+ - \text{NH}_3$  络合物的  $\lg\beta_1 = 3.2$ ,  $\lg\beta_2 = 7.0$ 。当  $\text{Ag}^+ - \text{NH}_3$  络合物溶液中的  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+ = [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  时,  $\text{pNH}_3 = \underline{\hspace{2cm}}$ 。
42. 测定铁矿石中铁的含量时, 加入  $\text{H}_3\text{PO}_4$  的主要目的是: (1) \_\_\_\_\_; (2) \_\_\_\_\_。
43. 利用  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$  形式 ( $M = 222.6 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) 沉淀称重, 测定  $\text{MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$  ( $M = 246.47 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) 时, 其换算因数为\_\_\_\_\_。
44. 用等体积萃取要求进行两次萃取后, 其萃取率大于  $95\%$ , 则其分配比必须大于\_\_\_\_\_。
45. 原子发射光谱是由\_\_\_\_\_跃迁产生的, 线光谱的形成原因是\_\_\_\_\_。
46.  $3 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$  的钙溶液, 测得透过率为  $48\%$ , 钙的灵敏度为\_\_\_\_\_。
47. 在色谱分析中, 用两峰间的距离来表示柱子的\_\_\_\_\_, 两峰间距离越\_\_\_\_\_, 则柱子的\_\_\_\_\_越好。
48. 单扫描极谱波呈光滑曲线是因为\_\_\_\_\_, 而直流极谱曲线呈锯齿状则是因为\_\_\_\_\_。

### 三. 计算题 (第 54 小题 10 分, 其它每小题 7 分, 共 45 分)

49. 用  $0.1000 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  NaOH 标准溶液滴定  $20.00 \text{ mL } 0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的某一元弱酸 HA 溶液, 当加入 NaOH  $4.00 \text{ mL}$  时, 试液的  $\text{pH} = 4.10$ 。计算:
- (1) HA 的  $K_{\text{a}}$  值;
- (2) 该一元弱酸能否被直接准确滴定? 为什么?

考生答题请一律写在答题纸上, 在试卷上作答无效。

(3) 若能滴定, 计量点时溶液的  $\text{pH}_{\text{ep}} = ?$

(4) 若以酚酞为指示剂, 终点时溶液的  $\text{pH}_{\text{ep}} = 9.00$ , 判断终点误差的正负(定性判断, 不必计算)。

50. 欲用  $0.02000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  EDTA 溶液分步滴定混合液中的  $\text{Th}^{4+}$  和  $\text{La}^{3+}$  (浓度均为  $0.020 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )。

已知  $\lg K_{\text{ThY}} = 23.2$ ,  $\lg K_{\text{LaY}} = 15.50$ 。问:

(1) 有无可能分步滴定(判别式加说明)? 用什么方法可以达到分步滴定的目的?

(2) 已知在  $\text{pH} = 3.00$  时,  $\alpha_{\text{Th(OH)}} = 1$ ,  $\alpha_{\text{Y(OH)}} = 10^{10.60}$ , 此酸度下  $\text{La}^{3+}$  亦不与指示剂二甲酚橙显色。通过计算回答能否用 EDTA 直接准确滴定  $\text{Th}^{4+}$ ?

(3) 滴定  $\text{La}^{3+}$  的最高酸度是多少? 已知

pH	3.5	4.0	4.2	4.4	4.5	4.6	4.8	5.0
$\lg \alpha_{\text{Y(OH)}}$	9.48	8.44	8.04	7.64	7.44	7.24	6.84	6.45

(4) 已知滴定  $\text{La}^{3+}$  的最低酸度为  $\text{pH} = 8.4$ 。若继续滴定  $\text{La}^{3+}$ , 选择哪种指示剂比较适宜? 铬黑 T 还是二甲酚橙?

(5) 根据你选择的指示剂, 决定滴定  $\text{La}^{3+}$  的酸度范围。

51. 在  $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  HCl 溶液中, 已知铁电对、锡电对的条件电位分别为  $0.68 \text{ V}$  及  $0.14 \text{ V}$ 。对于滴定反应  $(\text{Fe}^{3+} \text{ 滴定 } \text{Sn}^{2+}) 2\text{Fe}^{3+} + \text{Sn}^{2+} \rightleftharpoons 2\text{Fe}^{2+} + \text{Sn}^{4+}$ , 计算:

(1) 计量点时体系的电位  $E_{\text{ep}}$  和滴定的电位突跃范围  $E_{-0.1\%}$  与  $E_{+0.1\%}$ 。

(2) 当滴定分数为 50% 和 200% 时, 体系的电位各等于多少?

(3)  $E_{\text{ep}}$  值偏向哪个电对的  $E^{\ominus}$  一方? 为什么?

(4) 若此时指示剂的变色点电位  $E_{\text{in}}^{\text{st}} = 0.36 \text{ V}$ , 滴定误差为正或负? 为什么?

52. 已知某色谱柱的理论塔板数为 4200 块, 组分 A 及 B 的保留时间分别为 15.05 和 14.82 min。求:

(1) 两组分在色谱柱上的分离度是多少?

(2) 要使 A 及 B 分离程度达到 98%, 当保留时间不变时, 需要理论塔板数是多少?

53.  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  KCl 底液中,  $\text{Cd}^{2+}$  在滴汞电极上还原是可逆的,  $25^\circ \text{C}$  时在不同的滴汞电极电位下测得扩散电流值列于下表:

$E_{\text{ac}}/\text{V}$	-0.66	-0.71	-1.71
$i/\mu\text{A}$	17.1	19.9	20.0

计算  $E_{1/2}$

54. 将含有  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  和  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  的固体混合物  $65.0 \text{ g}$  溶于少量水后稀释到  $500.00 \text{ mL}$ , 测得该溶液  $\text{pH}$  为 7.5, 试计算原来混合物中含  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  和  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  各多少克?

已知:  $\text{H}_3\text{PO}_4$   $K_{a1} = 6.9 \times 10^{-3}$ ,  $K_{a2} = 6.2 \times 10^{-8}$ ,  $K_{a3} = 4.8 \times 10^{-13}$ ,  $M(\text{NaH}_2\text{PO}_4) = 120 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

考生答题请一律写在答题纸上, 在试卷上作答无效。

#### 四、简答与论述 (每小题 5 分, 共 15 分)

55. 三氯化硼分子是否具有极性, 为什么? 三氯化硼、三氯化磷、三溴化硼是路易斯酸还是路易斯碱? 排出强弱次序。
56. H 原子的 2s 和 2p 轨道能量相等吗? N 原子的 2s 轨道和 2p 轨道能量也相等吗? 为什么?
57. 在科研与生产工作中, 化学反应一般都要在加热条件下进行, 从热力学与动力学两方面分析加热的原因(假设  $\Delta H_m^\ominus$ 、 $\Delta S_m^\ominus$ 、 $E_a$  不随温度变化)。

#### 五、推断题 (8 分)

58. 某元素除有 -II、+II、+IV、+VI 等几种氧化数化合物外, 还有 +III 和非整数氧化数化合物。该元素最低氧化数的钠盐 A 与稀盐酸反应产生一种无色有恶臭的剧毒气体 B, 该气体可使湿  $Pb(Ac)_2$  试纸变黑是因为生成了难溶物 C, B 与浓  $H_2SO_4$  反应产生另一种无色有臭味的有毒气体 D 并生成沉淀 E, 将 A 与  $Na_2CO_3$  以 2:1 的物质的量之比配成溶液后再通入气体 D 便可制得 F, F 常用于容量分析, 工业上 F 也可作“脱氯剂”, 即 F 与  $Cl_2$  反应可生成 G, 而电解 G 的饱和溶液即可得到具有强氧化性的物质 H。试指出 A 至 H 各为何物。

#### 六、综合分析题 (20 分)

59. 锰有多种氧化数的化合物, 应用十分广泛, 如  $KMnO_4$  就是常用的氧化剂之一, 但有些化合物在不同酸碱性条件下会发生歧化而不稳定。

(1) 写出并配平由软锰矿制取  $KMnO_4$  的化学反应方程式:

(2) 已知:  $\varphi_A^\ominus(MnO_4^-/MnO_4^{2-})=0.558\text{ V}$ ,  $\varphi_A^\ominus(MnO_4^{2-}/MnO_2)=2.26\text{ V}$ ;  $\varphi_B^\ominus(MnO_4^-/MnO_4^{2-})=0.558\text{ V}$ ,  $\varphi_B^\ominus(MnO_4^{2-}/MnO_2)=0.60\text{ V}$ , 试计算在  $pH=0$  的条件下  $MnO_4^{2-}$  歧化反应的平衡常数  $K^\ominus$ 。

(3) 写出  $MnO_4^{2-}$  歧化反应的电极反应和总反应:

考生答题请一律写在答题纸上, 在试卷上作答无效。