

# 常州大学

## 2011 年攻读硕士学位研究生入学考试（初试）试卷

考试科目：<sup>610</sup>综合化学（A）（本科目总分 150 分，考试时间 3 小时）

请考生注意：试题解答请考生务必做在专用“答题纸”上；其它地方的解答将视为无效答题，不予评分。

### 一、单项选择题（本大题共 15 小题，每题 2 分，共计 30 分）

1. 已知某溶液 pH 值为 1.855，其氢离子浓度( $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )的正确值为：  
(A) 0.01; (B) 0.014; (C) 0.0140; (D) 0.01396
2. 用酸碱滴定法直接测定浓度约为 0.1mol/L 的醋酸，应选的指示剂为  
(A) 甲基红( $pK_{\text{HIn}}^{\ominus}=5.0$ ); (B) 酚酞( $pK_{\text{HIn}}^{\ominus}=9.1$ );  
(C) 百里酚酞( $pK_{\text{HIn}}^{\ominus}=10.0$ ); (D) 甲基黄( $pK_{\text{HIn}}^{\ominus}=1.7$ )  
(已知醋酸的  $pK_a^{\ominus}=4.76$ )
3. 在  $\text{NH}_3$  的水溶液中，加入适量  $\text{NH}_4\text{Cl}$  来抑制  $\text{NH}_3$  的离解，这种作用称为  
(A) 同离子效应; (B) 缓冲作用; (C) 盐效应; (D) 稀释作用
4. 若用平衡时离子的浓度来计算  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  溶度积常数  $K_{\text{sp}}^{\ominus}$ ，正确的计算式是  
(A)  $K_{\text{sp}}^{\ominus}=[3\text{Ca}^{2+}]\cdot[2\text{PO}_4^{3-}]$  (B)  $K_{\text{sp}}^{\ominus}=[\text{Ca}^{2+}]\cdot[\text{PO}_4^{3-}]$   
(C)  $K_{\text{sp}}^{\ominus}=[\text{Ca}^{2+}]^3\cdot[\text{PO}_4^{3-}]^2$  (D)  $K_{\text{sp}}^{\ominus}=[\text{Ca}^{2+}]^2\cdot[\text{PO}_4^{3-}]^3$
5. 下列各电子亚层不可能存在的是  
(A) 8s; (B) 6d; (C) 5p; (D) 2f。
6. 下列试样哪一个不用用高锰酸钾法测定  
(A) 二氧化铅中  $\text{PbO}_2$  含量的测定; (B) 软锰矿中  $\text{MnO}_2$  含量的测定;

(C) 硫酸铜中  $\text{CuSO}_4$  含量的测定; (D) 褐铁矿中 Fe 含量的测定。

7. 已知  $\varphi^\ominus(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) > \varphi^\ominus(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn})$ , 若以电对  $\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}$  与电对  $\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}$  组成原电池, 则标准状态下电池反应产物是

(A)  $\text{Pb}^{2+}$  和 Sn; (B)  $\text{Sn}^{2+}$  和 Pb; (C)  $\text{Sn}^{2+}$  和 Sn; (D)  $\text{Pb}^{2+}$  和 Pb

8. 在 EDTA 配合滴定中, 金属指示剂 (In) 必须具备的条件是

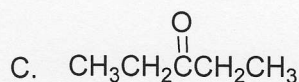
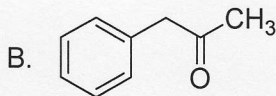
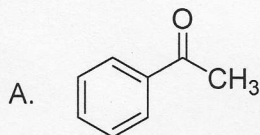
(A) MY 与 MIn 的颜色必须有明显区别;

(B) MY 与 In 的颜色必须有明显区别;

(C) MIn 与 In 的颜色必须有明显区别;

(D) MIn 必须非常稳定。

9. 下列化合物能与饱和  $\text{NaHSO}_3$  反应的是



10. 下列化合物与  $\text{Br}_2/\text{H}_2\text{O}$  反应的最快的是

A. 乙烯      B. 丙烯      C. 异丁烯

11. 下列烯烃加氢得烷烃, 氢化热最小的是

A. 丁烯      B. 2-丁烯

12. 异戊二烯经过臭氧氧化, 在锌存在下水解, 可得到哪种产物

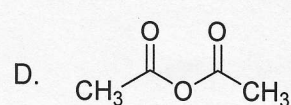
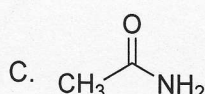
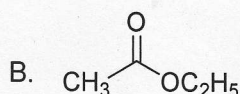
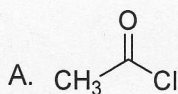
A.  $\text{HCHO} + \text{OHCH}_2\text{CHO}$       B.  $\text{HCHO} + \text{HOOCCH}_2\text{COOH}$

C.  $\text{HCHO} + \text{CH}_3\text{COCH}_3$       D.  $\text{CH}_3\text{COCHO} + \text{HCHO}$

13. 除去甲苯中少量吡啶可以加入

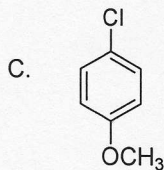
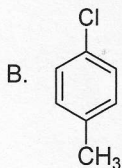
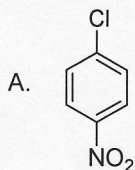
A. NaOH 溶液      B. 稀盐酸      C. 乙醚      D. DMF

14. 下列化合物发生醇解反应速度最慢的是



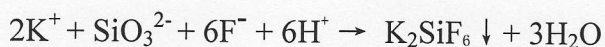


15. 下列化合物发生水解反应最容易的是



## 二、问答题（本大题共 6 小题，每小题 10 分，共计 60 分）

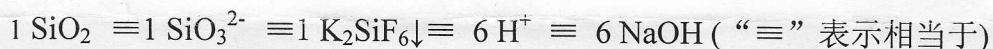
1. 用氟硅酸钾法快速测定  $\text{SiO}_2$  含量是按如下的方法进行的，试样用碱熔融，使之转化为可溶性硅酸盐，然后在酸性条件下加入过量的  $\text{KF}$ ，使之生成  $\text{K}_2\text{SiF}_6$  沉淀，反应式为：



分离并洗净  $\text{K}_2\text{SiF}_6$  沉淀，然后加入沸水使之水解，反应式为：



以酚酞为指示剂，用标准  $\text{NaOH}$  溶液滴定反应生成的酸中的  $\text{H}^+$ ，由标准溶液的浓度和体积以及试样的质量，可以计算出试样中  $\text{SiO}_2$  的质量分数。从反应式可知：



所以，
$$n(\text{SiO}_2) = \frac{1}{6} \times n(\text{NaOH})$$

$$\omega(\text{SiO}_2) = \frac{C(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}) \cdot M(\text{SiO}_2)}{6000 \times m_s} \times 100\%$$

[ $V(\text{NaOH})$  的单位为 mL]

试判断计算公式是否正确，并说明理由。

(已知：  $pK_a^\ominus(\text{HF}) = 3.46$ ;  $pK_{a1}^\ominus(\text{H}_2\text{SiO}_3) = 9.8$ ;  $pK_{a2}^\ominus(\text{H}_2\text{SiO}_3) = 11.8$  )

2. 实验室中有一瓶长期放置的  $\text{NaOH}$  固体试剂，由于在放置过程中吸收了  $\text{CO}_2$ ，使试剂中含有一定量的  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ，试拟定用双指示剂法测定

这瓶试剂中的 NaOH 和 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 质量分数的实验方案，并给出计算结果的公式。

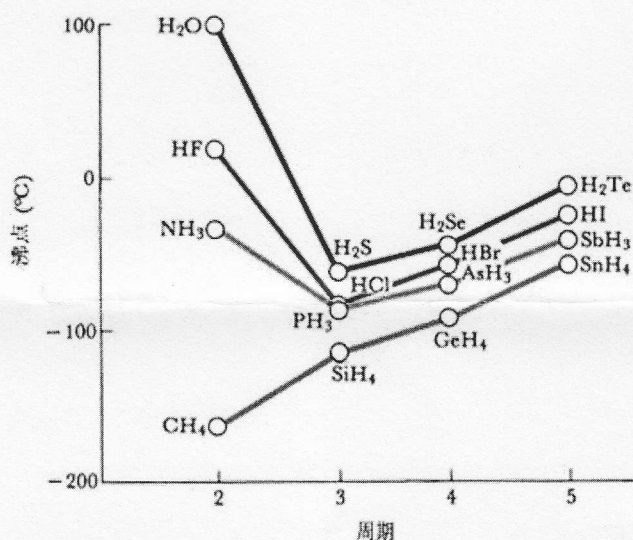
3. 现有氢氧化钠和下面的三种酸，若要配制 pH = 7.2 缓冲溶液，试选择最合适的酸，并简要说明配制方法。

(1) 磷酸 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ( $pK_{a1}^{\ominus}=2.12$ ;  $pK_{a2}^{\ominus}=7.20$ ;  $pK_{a3}^{\ominus}=12.36$ )

(2) 草酸 H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ( $pK_{a1}^{\ominus}=1.23$ ;  $pK_{a2}^{\ominus}=4.19$ )

(3) 醋酸 CH<sub>3</sub>COOH ( $pK_a^{\ominus}=4.74$ )

4. 下图是同族p区元素氢化物的沸点变化规律，试对它们的变化趋势作出理论解释，并说明为什么NH<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>O和 HF的沸点反常地高？



5. 以草酸钠 (Na<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) 作为基准物标定 KMnO<sub>4</sub> 标准溶液，滴定反应为：  

$$2MnO_4^- + 5C_2O_4^{2-} + 16H^+ \rightleftharpoons 2Mn^{2+} + 10CO_2 + 8H_2O$$
  
 要得到准确的结果，滴定时的条件控制非常重要，滴定条件可用“三度一点”来概括，试说明什么是“三度一点”。

6. 水的总硬度和水的钙硬度各指的是什么？试拟定用 EDTA 配合滴定



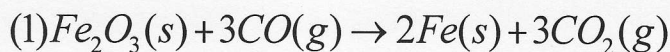
法测定水的总硬度和钙硬度的方案。

(提示: EDTA 配合滴定法测定方案的两要素: pH 值和指示剂)

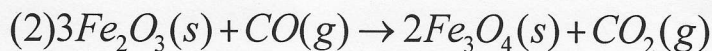
(已知:  $\lg K_{\text{稳}}^{\ominus}(\text{CaY}^{2-}) = 10.69$ ;  $\lg K_{\text{稳}}^{\ominus}(\text{MgY}^{2-}) = 8.69$ )

### 三、计算题 (本大题共 5 小题, 每小题 12 分, 共计 60 分)

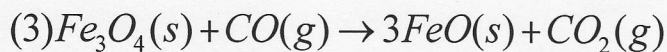
1. 已知下列反应的标准摩尔反应焓变



$$\Delta_r H_{m,1}^{\ominus} = -27.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

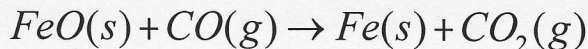


$$\Delta_r H_{m,2}^{\ominus} = -58.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



$$\Delta_r H_{m,3}^{\ominus} = 38.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

试计算下列反应的标准摩尔反应焓变。



2. 反应  $\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{H}^+ + 2\text{I}^- \rightleftharpoons \text{HAsO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{I}_2$  的方向与反应体系的酸度有关, 若除了  $\text{H}^+$ , 反应体系中的其它物质都处在标准状态, 试计算这种情况下决定反应方向的氢离子的浓度范围。

已知:  $\text{I}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{I}^-$   $\varphi^{\ominus}(\text{I}_2 | \text{I}^-) = 0.536 \text{ V}$

$\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{HAsO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$   $\varphi^{\ominus}(\text{H}_3\text{AsO}_4 | \text{HAsO}_2) = 0.560 \text{ V}$

3. 试计算  $\text{MnS}$  在  $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的乙酸的溶解度 ( $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )。

(已知:  $K_{a1}^{\ominus}(\text{H}_2\text{S}) = 9.1 \times 10^{-8}$ ;  $K_{a2}^{\ominus}(\text{HS}^-) = 1.1 \times 10^{-12}$ ;

$K_a^{\ominus}(\text{HAc}) = 1.76 \times 10^{-5}$ ;  $K_{\text{sp}}^{\ominus}(\text{MnS}) = 4.65 \times 10^{-14}$ )

4. 计算  $\text{AgBr}$  在  $6.0 \text{ mol/L}$  氨水溶液中的溶解度 ( $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )。

(已知:  $K_{\text{sp}}^{\ominus}(\text{AgBr}) = 4.1 \times 10^{-13}$ ;  $K_d^{\ominus}[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ = 8.9 \times 10^{-8}$ )

5. 已知在酸性溶液中,  $\text{KMnO}_4$  与  $\text{Fe}^{2+}$  反应时, 1.00 mL  $\text{KMnO}_4$  溶液相当于 0.1117 g Fe, 而 1.00 mL  $\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  溶液在酸性介质中恰好和 0.20 mL 上述  $\text{KMnO}_4$  溶液完全反应, 问需要多少毫升  $0.200 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  NaOH 溶液才能与 1.00 mL  $\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  溶液完全中和?

已知:  $M(\text{Fe}) = 55.85 \text{ g} / \text{mol}$