



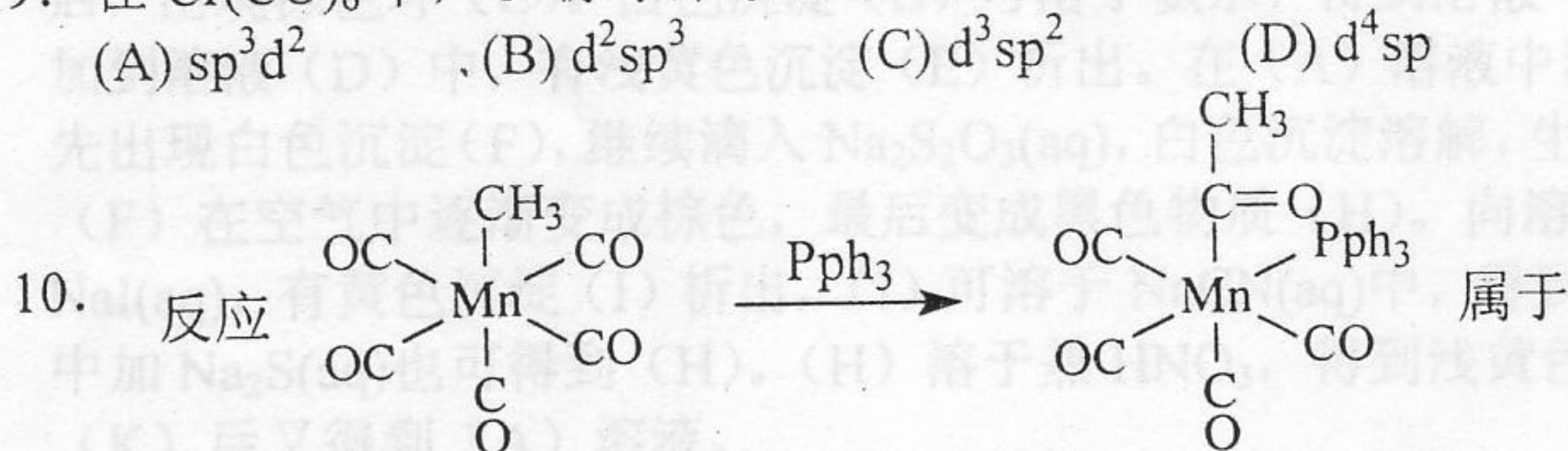
# 中国科学院 - 中国科学技术大学

## 2004 年招收攻读硕士学位研究生入学考试试题

试题名称: 无机化学 答案必须做在答题纸上, 做在试卷上以零分计

### 一、选择题 (共 40 分, 每题 2 分, 每题只有一个正确的答案)

- 下列元素中, 第一电子亲和势代数值 ( $A_1$ ) 最大的是  
(A) F (B) Cl (C) Br (D) He
- 按照十八电子规则, 下列双核配合物中不存在金属键的是  
(A)  $[\eta^5 - \text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Mo}]_2$  (B)  $[\eta^5 - \text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})\text{Ni}]_2$   
(C)  $[\text{Mn}(\text{CO})_4(\mu_2 - \text{Cl})]_2$  (D)  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$
- 下列配合物或配离子中, 没有反馈  $\pi$  键的是  
(A)  $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Cl}]$  (B)  $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}$   
(C)  $[\text{FeF}_6]^{3-}$  (D)  $\text{PO}_4^{3-}$
- 下列反应方向正确的是  
(A)  $\text{ZnO} + 2\text{LiC}_4\text{H}_9 \longrightarrow \text{Zn}(\text{C}_4\text{H}_9)_2 + \text{Li}_2\text{O}$   
(B)  $\text{HF} + \text{NaI} \longrightarrow \text{HI} + \text{NaF}$   
(C)  $\text{O}:\equiv\text{C}-\text{BH}_3 \longrightarrow \text{C}\equiv\text{O}:-\text{BH}_3$   
(D)  $\text{CaO} + \text{H}_2\text{S} \longrightarrow \text{CaS} + \text{H}_2\text{O}$
- 将过量的 KCN 加入  $\text{CuSO}_4$  溶液中, 其生成物是  
(A)  $\text{CuCN}$  和  $(\text{CN})_2$  (B)  $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$  和  $(\text{CN})_2$   
(C)  $\text{Cu}$  和  $(\text{CN})_2$  (D)  $\text{Cu}(\text{CN})_4^{2-}$  和  $(\text{CN})_2$
- 在下列溶剂中, HAc 能表现出最强的酸性是  
(A)  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  (B)  $\text{NH}_3(\text{l})$  (C)  $\text{SO}_2(\text{l})$  (D)  $\text{N}_2\text{O}_4(\text{l})$
- 下列物质中, 能溶于硫化铵溶液的是  
(A)  $\text{SnS}$  (B)  $\text{SnS}_2$  (C)  $\text{PbS}$  (D)  $\text{Bi}_2\text{S}_3$
- 化学式为  $\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_2(\text{NC}_5\text{H}_5)$  的命名为  
(A) 氯化吡啶·二氯合铂 (II)  
(B) 二氯·氨·(吡啶)合铂 (II)  
(C) 氨·二氯·(吡啶)合铂 (II)  
(D) 吡啶·氨·二氯合铂 (II)
- 在  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  中, Cr 原子采取的杂化方式为  
(A)  $\text{sp}^3\text{d}^2$  (B)  $\text{d}^2\text{sp}^3$  (C)  $\text{d}^3\text{sp}^2$  (D)  $\text{d}^4\text{sp}$



- (A) 氧化加成反应 (B) 插入反应  
(C) 还原消去反应 (D) 取代反应



11.  $\text{Li}_2\text{O}$  和  $\text{Na}_2\text{O}$  是反萤石结构, 每个阳离子的配位数是 4, 每个阴离子的配位数的是

- (A) 4 (B) 6 (C) 7 (D) 8

12. 等径球的简单立方堆积的空间利用率为

- (A) 0.75 (B) 0.68 (C) 0.34 (D) 0.52

13. 四苯基硼酸根阴离子的最好的沉淀剂是

- (A)  $\text{Li}^+$  (B)  $\text{Mg}^{2+}$  (C)  $\text{NH}_4^+$  (D)  $\text{PPh}_4^+$

14. 下列化合物中, 最难被氧化的是

- (A)  $\text{SO}_2$  (B)  $\text{SnCl}_2$  (C)  $\text{CsI}$  (D)  $\text{H}_2\text{SO}_4$

15. 下列互卤化物中, 最不稳定的是

- (A)  $\text{ClI}_3$  (B)  $\text{ClF}_3$  (C)  $\text{BrF}_3$  (D)  $\text{ICl}_3$

16. 对于  $2\text{NO}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$  反应, 起始浓度  $[\text{NO}_2] = 2.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 则  $K_c$  表达式为

(A)  $\frac{x^2}{(2.0-x)^2} = K_c$  (B)  $\frac{x^2/2}{(2.0-x)^2} = K_c$

(C)  $\frac{x^2}{(2.0-x/2)^2} = K_c$  (D)  $\frac{x^2}{(2.0-2x)^2} = K_c$

17. 根据硬软酸碱理论, 下列金属离子中, 最软的酸是

- (A)  $\text{Mn}^{2+}$  (B)  $\text{Ca}^{2+}$  (C)  $\text{Ni}^{2+}$  (D)  $\text{Zn}^{2+}$

18. 下列羰基配合物中,  $\nu_{\text{C-O}}$  最小的是

- (A)  $(\text{Cl}_3\text{As})_3\text{Mo}(\text{CO})_3$  (B)  $\text{Py}_3\text{Mo}(\text{CO})_3$   
(C)  $(\text{ph}_3\text{P})_3\text{Mo}(\text{CO})_3$  (D)  $(\text{ph}_3\text{As})_3\text{Mo}(\text{CO})_3$

19.  $n=4$ ,  $m_l=+1$  的原子轨道数为

- (A) 1 (B) 2 (C) 3 (D) 4

20. 下列离子从小到大的顺序正确的是

- (A)  $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{Mg}^{2+} < \text{F}^- < \text{S}^{2-}$   
(B)  $\text{Li}^+ < \text{F}^- < \text{Na}^+ < \text{Mg}^{2+} < \text{S}^{2-}$   
(C)  $\text{Li}^+ < \text{Mg}^{2+} < \text{Na}^+ < \text{F}^- < \text{S}^{2-}$   
(D)  $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{F}^- < \text{S}^{2-} < \text{Mg}^{2+}$

## 二、填空题 (共 20 分, 每空 1 分, 填空中的所有产物都用分子式或离子式表示)

- 反应  $\text{NH}_3 + \text{BX}_3 \longrightarrow \text{X}_3\text{B}-\text{NH}_3$  (X 代表卤素) 称为 ① 反应,  $\text{NH}_3$  称为 ②,  $\text{BX}_3$  称为 ③,  $\text{X}_3\text{B}-\text{NH}_3 + \text{BX}'_3 \longrightarrow \text{X}'_3\text{B}-\text{NH}_3$  属于 ④ 反应类型。对于  $\text{BF}_3$ 、 $\text{BCl}_3$  和  $\text{BBr}_3$ , 使上面反应向右进行的能力顺序为 ⑤, 其理由是 ⑥。
- $\text{NO}$  与  $\text{CN}$  之间可以发生电子转移反应, 其产物为 ① 或者 ②, 用 ③ 理论可以解释你的第一组产物, 用 ④ 理论可以解释你的第二组产物, 试解释你认为的那组产物 ⑤。
- $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  见光分解的产物是 ①, 在  $\text{Hg}_2^{2+}$  溶液中加入  $\text{NaOH}(\text{aq})$ , 产物为 ②; 在  $\text{Hg}_2^{2+}$  溶液中加入适量  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , 生成沉淀为 ③, 若有  $\text{NH}_4^+$  存在, 加入



过量  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , 沉淀溶解, 产物为 ④, 在  $\text{Hg}^{2+}$  溶液中加入硫代乙酰胺溶液, 加热, 则生成 ⑤ 沉淀, 该沉淀可溶于  $\text{Na}_2\text{S}(\text{aq})$ , 其产物为 ⑥。比较  $\text{HgCl}_2$  和  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ : 在相同条件下, 蒸气压较高的是 ⑦, 毒性较大的是 ⑧, 在水中溶解度较大的是 ⑨。

### 三、正确书写下列各反应的离子方程式 (共 15 分, 每小题 3 分)

1. 氧化亚铜溶于稀硫酸
2. 由磷酸钙、石英砂和炭粉共热, 制备单质白磷。
3. 重铬酸钾、氯化钾和高氯酸钾共热。
4. 在酸性条件下, 高锰酸根离子与草酸反应。
5. 在乙醚中, 四氢化锂铝与四氯化硅反应。

### 四、正确画出下列各物种的结构式 (共 15 分, 每小题 3 分)

1.  $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]^{4+}$
2.  $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{C}_5\text{H}_5)_2$
3.  $(\text{HPO}_3)_3$
4.  $[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]^-$
5.  $\text{C}_{60}\text{OsO}_4\text{Py}_2$  (在  $0^\circ\text{C}$ 、甲苯中,  $\text{C}_{60}$ 、 $\text{OsO}_4$  和吡啶的反应产物)

### 五、回答下列各问题 (共 25 分, 可以用反应方程式来回答)

1. 在  $\text{Co}^{2+}(\text{aq})$  中, 滴加  $\text{NH}_4\text{SCN}(\text{aq})$ , 溶液变成蓝紫色, 再滴加  $\text{Hg}^{2+}(\text{aq})$ , 会出现紫色沉淀。
2. 由  $\text{Na}_2\text{S}$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{SO}_2$  为原料制备  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , 有时产物中出现黄色, 以示产物不纯。试说明原因并提出解决办法。
3.  $\text{PHF}_3^+$  可以画出多种共振结构式 (中心原子为 P 原子, 其它都是配位原子)
  - (1) 试画出  $\text{PHF}_3^+$  所有的 Lewis 结构式 (包括共振结构式), 标出形式电荷。
  - (2) 估算  $\text{PHF}_3^+$  中 P—F 键的键级。
  - (3) 用 Pauling 的杂化轨道理论说明  $\text{PHF}_3^+$  中原子之间的成键情况。
4. 在  $-78^\circ\text{C}$  无水 HF 中,  $\text{NF}_4\text{SbF}_6$  与  $\text{CsHF}_2$  反应
  - (1) 试写出反应方程式
  - (2) 说明该反应能进行的原因
  - (3) 当温度升高到  $25^\circ\text{C}$  时, 其中一种产物发生分解, 写出该产物发生分解的反应方程式。

### 六、推断题 (共 15 分)

无色晶体 (A) 可溶于水, 加入  $\text{NaCl}(\text{aq})$  于 (A) 水溶液中, 得到白色沉淀 (B) 和无色溶液; 把无色溶液装入试管中, 加入  $\text{FeSO}_4(\text{aq})$ , 再滴加浓  $\text{H}_2\text{SO}_4$  后, 出现棕色环 (C)。白色沉淀 (B) 可溶于氨水, 得到溶液 (D), 把  $\text{NaBr}(\text{aq})$  加到溶液 (D) 中, 有浅黄色沉淀 (E) 析出。在 (A) 溶液中滴加  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3(\text{aq})$ , 先出现白色沉淀 (F), 继续滴入  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3(\text{aq})$ , 白色沉淀溶解, 生成无色溶液 (G)。(F) 在空气中逐渐变成棕色, 最后变成黑色物质 (H)。向溶液 (G) 中加入  $\text{NaI}(\text{aq})$ , 有黄色沉淀 (I) 析出, (I) 可溶于  $\text{NaCN}(\text{aq})$  中, 得到溶液 (J), 往 (J) 中加  $\text{Na}_2\text{S}(\text{aq})$  也可得到 (H)。(H) 溶于热  $\text{HNO}_3$ , 得到浅黄色固体 (K), 滤去 (K) 后又得到 (A) 溶液。

1. 写出 (A)  $\rightarrow$  (K) 的化学式 (分子式或离子式)。
2. 写出 (H) 与热  $\text{HNO}_3$  反应的方程式。
3. 写出形成棕色环的反应方程式。



七、计算（共 20 分，每小题 10 分）

1. 含有悬浮硫黄的  $0.10\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的  $\text{H}_2\text{S}(\text{aq})$  体系，硫与  $\text{H}_2\text{S}$  构成电对的电极电势为  $\varphi_{\text{S}/\text{H}_2\text{S}}$ 。向该体系中加入  $\text{NaOH}(\text{s})$ ，改变溶液 pH，试讨论并画出  $\varphi_{\text{S}/\text{H}_2\text{S}}$  随 pH 变化的  $\varphi$ -pH 图。（加入  $\text{NaOH}$  忽略溶液体积的变化）

（已知  $\text{H}_2\text{S}$   $\text{p}K_{\text{a}1}=7$ ， $\text{p}K_{\text{a}2}=14$ ， $\varphi_{\text{S}/\text{H}_2\text{S}}^{\ominus}=0.14\text{V}$ ）

2. 把过量的  $\text{AgCl}$  和  $\text{AgBr}$  固体和  $0.0200\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$   $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  的  $1\text{dm}^3$  溶液混合充分振荡，试计算溶液中  $\text{Ag}^+$  离子、 $\text{Cl}^-$  离子、 $\text{Br}^-$  离子、 $\text{OH}^-$  离子的浓度各是多少？（假设溶液的体积仍为  $1\text{dm}^3$ ）

（已知  $K_{\text{sp}, \text{AgCl}}=1.0 \times 10^{-10}$ ， $K_{\text{sp}, \text{AgBr}}=1.0 \times 10^{-13}$

$K_{\text{f}, \text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+}=1.0 \times 10^8$ ， $K_{\text{b}, \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}}=1.8 \times 10^{-5}$ ）



82

# 中国科学院 & 中国科学技术大学

## 2004 年硕士学位研究生入学考试试题参考答案

### 试题名称： 无机化学

#### 一、选择题（共 40 分，每小题 2 分）

- |          |          |          |          |          |
|----------|----------|----------|----------|----------|
| (1) (D)  | (2) (C)  | (3) (C)  | (4) (A)  | (5) (B)  |
| (6) (B)  | (7) (B)  | (8) (B)  | (9) (B)  | (10) (B) |
| (11) (D) | (12) (D) | (13) (D) | (14) (D) | (15) (A) |
| (16) (D) | (17) (D) | (18) (B) | (19) (C) | (20) (C) |

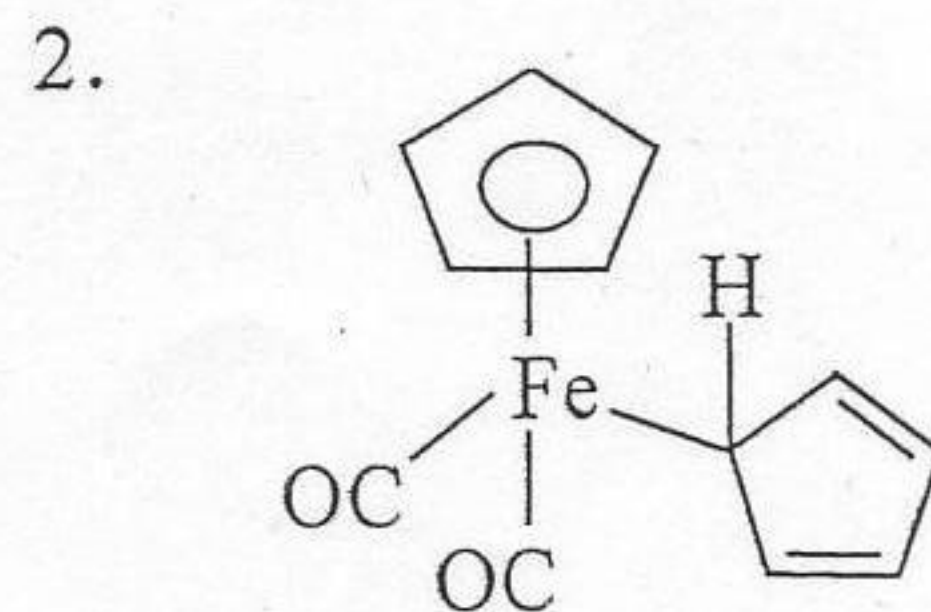
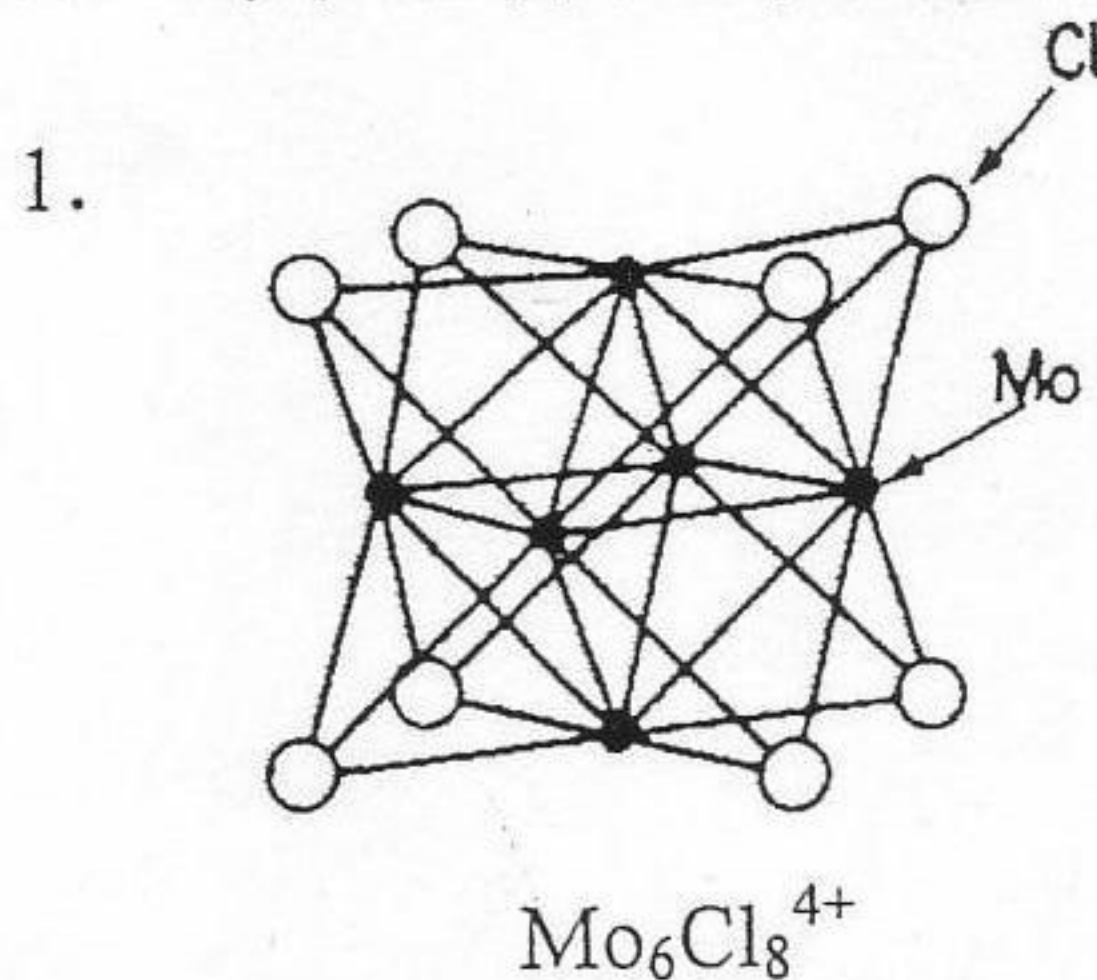
#### 二、填空题（共 20 分，每小题 1 分）

- ① Lewis 酸碱加合反应      ② Lewis 碱      ③ Lewis 酸  
④ 酸取代      ⑤  $\text{BBr}_3 > \text{BCl}_3 > \text{BF}_3$   
⑥ 从  $\text{BBr}_3 \longrightarrow \text{BF}_3$  形成  $\Pi_4^6$  能力增强，Lewis 酸性减弱。
- ①  $\text{NO}^+ \text{CN}^-$       ②  $\text{CN}^+ \text{ON}^-$       ③ 分子轨道理论  
④ 电负性（得电子能力）      （①、③ 和 ②、④ 顺序可以互换）  
⑤ 可用分子轨道理论来解释应该生成  $\text{NO}^+ \text{CN}^-$ ，因为  $\text{NO}^+ \text{CN}^-$  正负离子团的键级都为 3，稳定。
- ①  $\text{HgCl}_2$  和  $\text{Hg}$       ②  $\text{HgO}$  和  $\text{Hg}$       ③  $\text{HgNH}_2\text{Cl}$   
④  $\text{Hg}(\text{NH}_3)_4^{2+}$       ⑤  $\text{HgS}$       ⑥  $\text{Na}_2\text{HgS}_2$ （或  $\text{HgS}_2^{2-}$ ）  
⑦  $\text{HgCl}_2$       ⑧  $\text{HgCl}_2$       ⑨  $\text{HgCl}_2$

#### 三、（共 15 分，每小题 3 分，主要产物写对给 2 分，配平 1 分）

- $\text{Cu}_2\text{O} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + \text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$   
(或  $\text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{CuSO}_4 + \text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$ )
- $2\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 6\text{SiO}_2 + 10\text{C} \rightleftharpoons 6\text{CaSiO}_3 + \text{P}_4 + 10\text{CO}$
- $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 6\text{HClO}_4 + 4\text{HCl} \rightleftharpoons 2\text{CrO}_2\text{Cl}_2 + 6\text{KClO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$
- $2\text{MnO}_4^- + 5\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 4\text{HCl} \rightleftharpoons 2\text{Mn}^{2+} + 10\text{CO}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$
- $\text{SiCl}_4 + \text{LiAlH}_4 \rightleftharpoons \text{SiH}_4 + \text{LiCl} + \text{AlCl}_3$

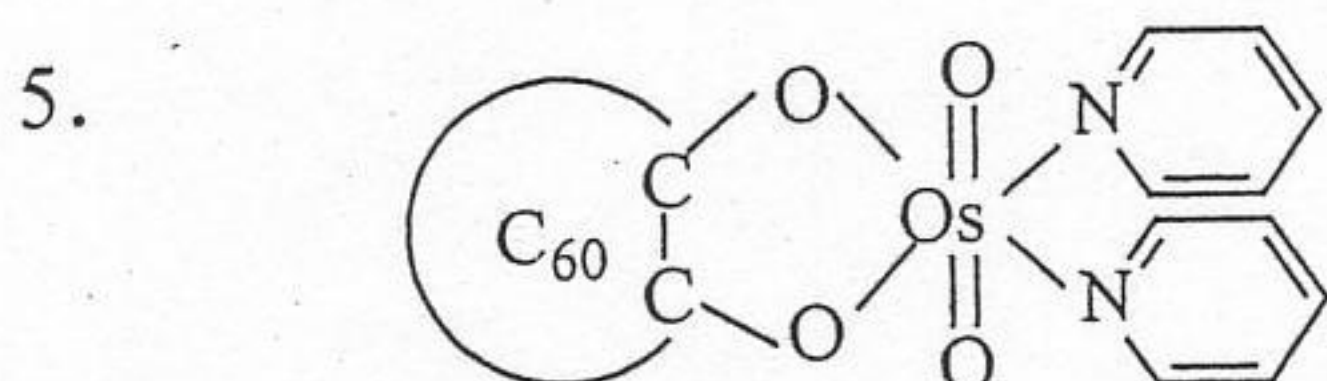
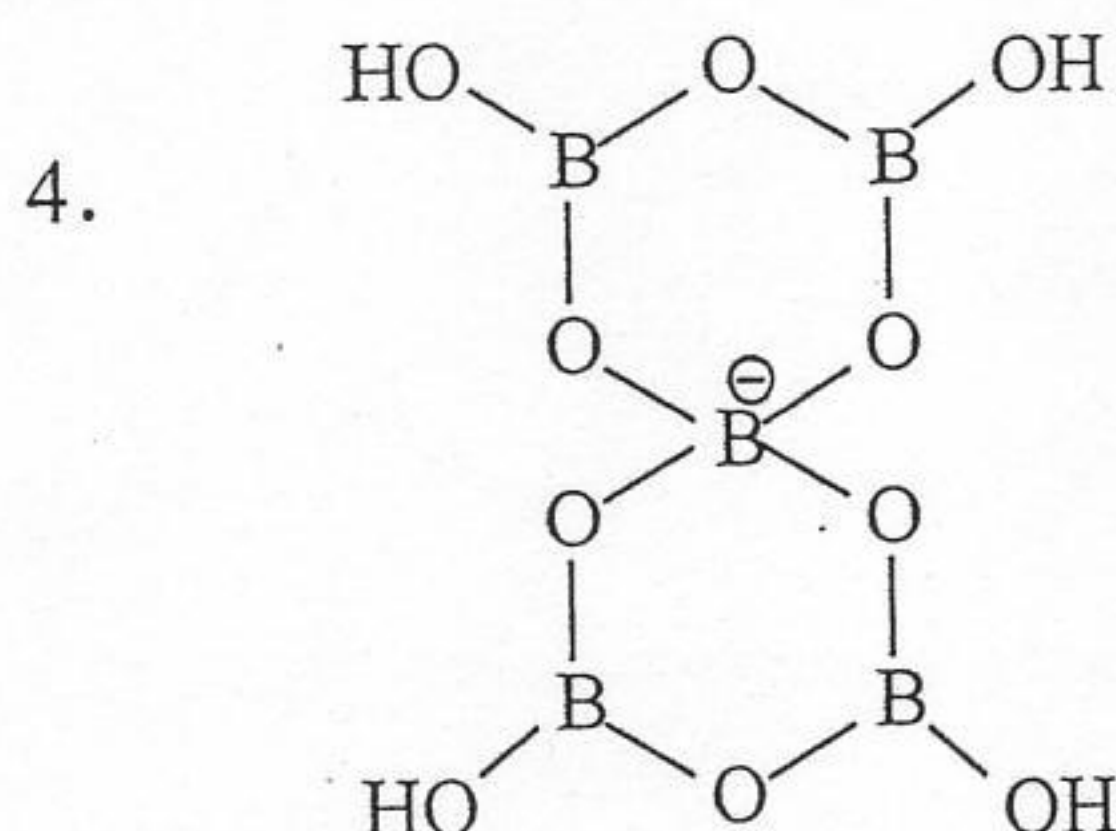
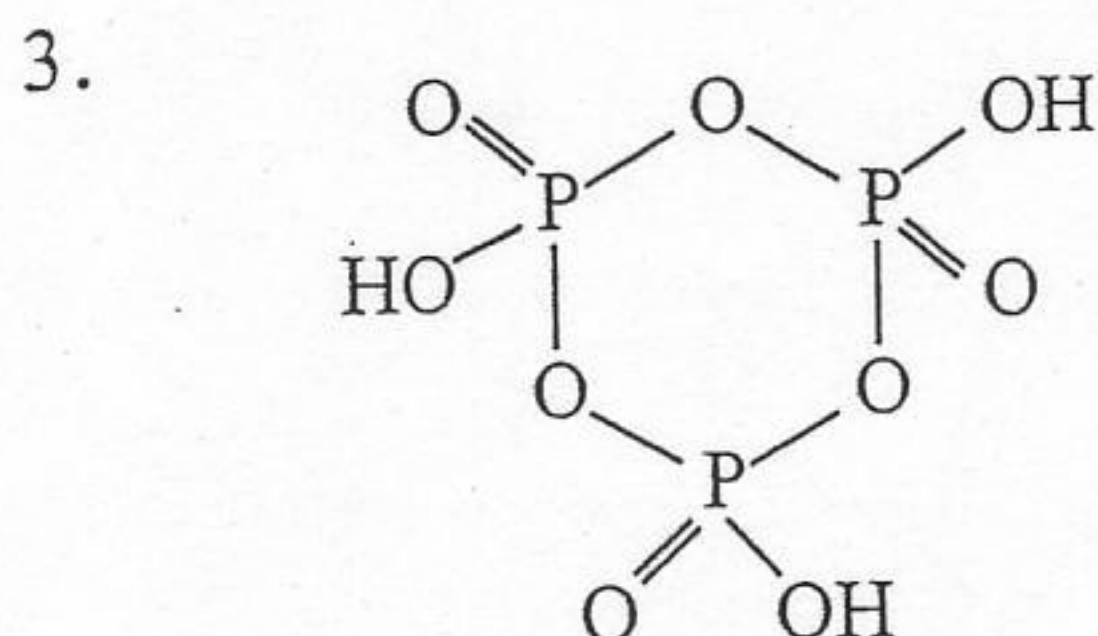
#### 四、（共 15 分，每小题 3 分）



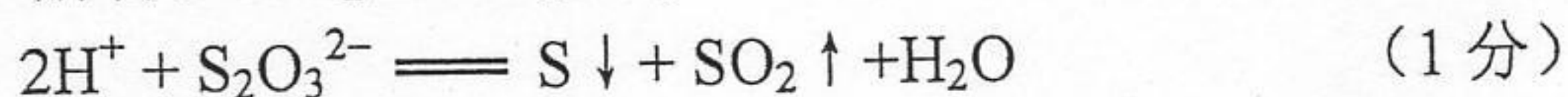
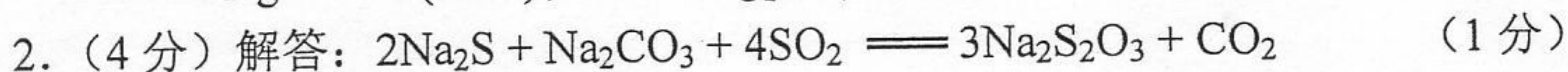
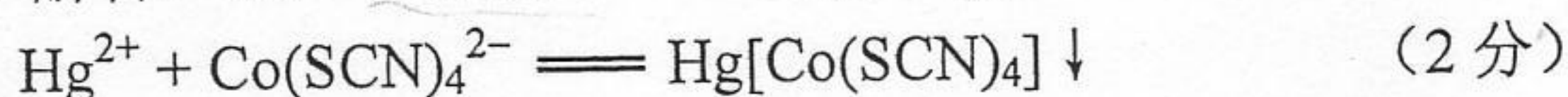
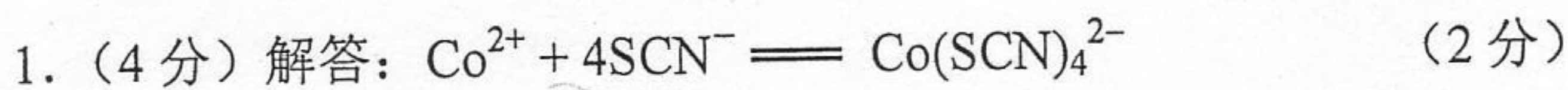


# 中国科学院 & 中国科学技术大学

## 2004 年硕士学位研究生入学考试试题参考答案

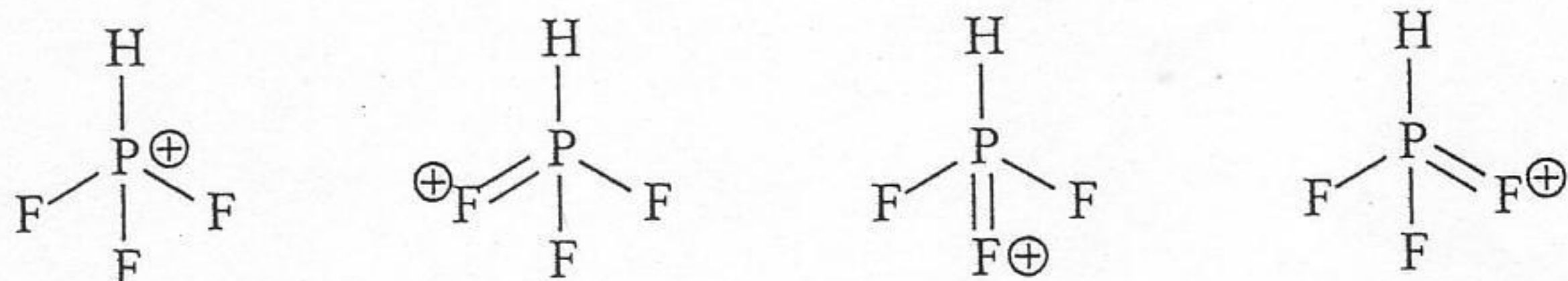


### 五、(共 25 分)



保持溶液的  $\text{pH} > 4.6$ , 以防止  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  的歧化。 (2 分)

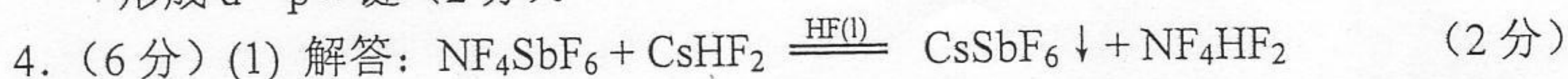
3. (11 分) (1)



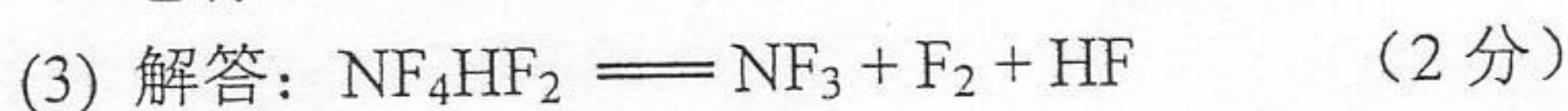
(每一个 1 分, 不标出形式电荷不得分。)

(2) 解答:  $1 \sim 1\frac{1}{3}$  (2 分, 只写 1 个数, 给 1 分。)

(3) 解答: P 原子采取  $\text{sp}^3$  杂化 (1 分), P 原子的一个  $\text{sp}^3$  杂化轨道与 H 原子的 1s 轨道形成  $\sigma$  键 (1 分), P 原子的另三个  $\text{sp}^3$  杂化轨道与三个 F 原子的 2p 轨道形成三个  $\sigma$  键 (1 分), F 原子 2p 轨道上的孤电子对占有 P 原子的 3d 空轨道形成 d-p  $\pi$  键 (2 分)。



(2) 解答: 大阳离子  $\text{Cs}^+$  与大阴离子  $\text{SbF}_6^-$  形成溶解度小的盐而使反应向右进行。 (2 分)





中国科学院 & 中国科学技术大学  
2004 年硕士学位研究生入学考试试题参考答案

六、推断题 (15 分, 每个化学式 2 分, 每个离子方程式 2 分)

1. (每个化学式 1 分) (A)  $\text{AgNO}_3$  (B)  $\text{AgCl}$   
(C)  $\text{Fe(NO)SO}_4$  (D)  $\text{Ag(NH}_3)_2^+$  (E)  $\text{AgBr}$   
(F)  $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (G)  $\text{Ag(S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$  (H)  $\text{Ag}_2\text{S}$   
(I)  $\text{AgI}$  (J)  $\text{Ag(CN)}_2^-$  (K)  $\text{S}$
2. (2 分)  $3\text{Ag}_2\text{S} + 8\text{HNO}_3(\text{浓}) = 6\text{AgNO}_3 + 2\text{NO} + 3\text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$   
(或  $\text{Ag}_2\text{S} + 2\text{NO}_3^- + 8\text{H}^+ = 6\text{Ag}^+ + 3\text{S} + 2\text{NO} + 4\text{H}_2\text{O}$ )
3. (2 分)  $4\text{Fe}^{2+} + \text{NO}_3^- + \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ = \text{Fe(NO)SO}_4 + 3\text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$

七、计算题 (共 20 分, 每题 10 分)

1. (10 分) 解:  $\text{S(s)} + 2\text{H}^+ + 2\text{e} \longrightarrow \text{H}_2\text{S(aq)}$   
由能斯特方程, 得

$$\varphi_{\text{S/H}_2\text{S}} = \varphi_{\text{S/H}_2\text{S}}^\ominus + \frac{0.0592}{2} \lg \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{H}_2\text{S}]}$$

当  $\text{pH} \leq 7$  时,  $[\text{H}_2\text{S}] = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

$$\text{当 } \text{pH}=0 \text{ 时, } \varphi_{\text{S/H}_2\text{S}} = 0.14 + \frac{0.0592}{2} \lg \frac{1^2}{0.10} = 0.17\text{V} \quad (1 \text{ 分})$$

$$\text{当 } \text{pH}=7 \text{ 时, } \varphi_{\text{S/H}_2\text{S}} = 0.14 + \frac{0.0592}{2} \lg \frac{(10^{-7})^2}{0.10} = -0.245\text{V} \quad (1 \text{ 分})$$

在  $\varphi$ -pH 图上, 以  $(0, 0.17)$ ,  $(7, -0.245)$  两点之间连接一条直线, 即为  $\text{pH} \leq 7$  时  $\varphi_{\text{S/H}_2\text{S}}$  与 pH 的变化关系。 (1 分)

当  $7 < \text{pH} \leq 13$  时,  $[\text{HS}^-] = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

$$K_{\text{a1}} = \frac{[\text{H}^+][\text{HS}^-]}{[\text{H}_2\text{S}]} \quad \text{得 } [\text{H}_2\text{S}] = 10^6 [\text{H}^+]$$

$$\varphi_{\text{S/H}_2\text{S}} = \varphi_{\text{S/H}_2\text{S}}^\ominus + \frac{0.0592}{2} \lg \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{H}_2\text{S}]} = \varphi_{\text{S/H}_2\text{S}}^\ominus + \frac{0.0592}{2} \lg \frac{[\text{H}^+]}{10^6}$$

$$\text{当 } \text{pH}=14 \text{ 时, } \varphi_{\text{S/H}_2\text{S}} = 0.14 + \frac{0.0592}{2} \lg \frac{10^{-14}}{10^6} = -0.452\text{V} \quad (1 \text{ 分})$$

$$\text{当 } \text{pH}=7 \text{ 时, } \varphi_{\text{S/H}_2\text{S}} = 0.14 + \frac{0.0592}{2} \lg \frac{10^{-7}}{10^6} = -0.245\text{V} \quad (\text{应当相交}) \quad (1 \text{ 分})$$

在  $\varphi$ -pH 图上, 以  $(7, -0.245)$ ,  $(14, -0.452)$  两点之间连接一条直线, 即为  $7 < \text{pH} \leq 14$  时  $\varphi_{\text{S/H}_2\text{S}}$  与 pH 的变化关系。 (1 分)

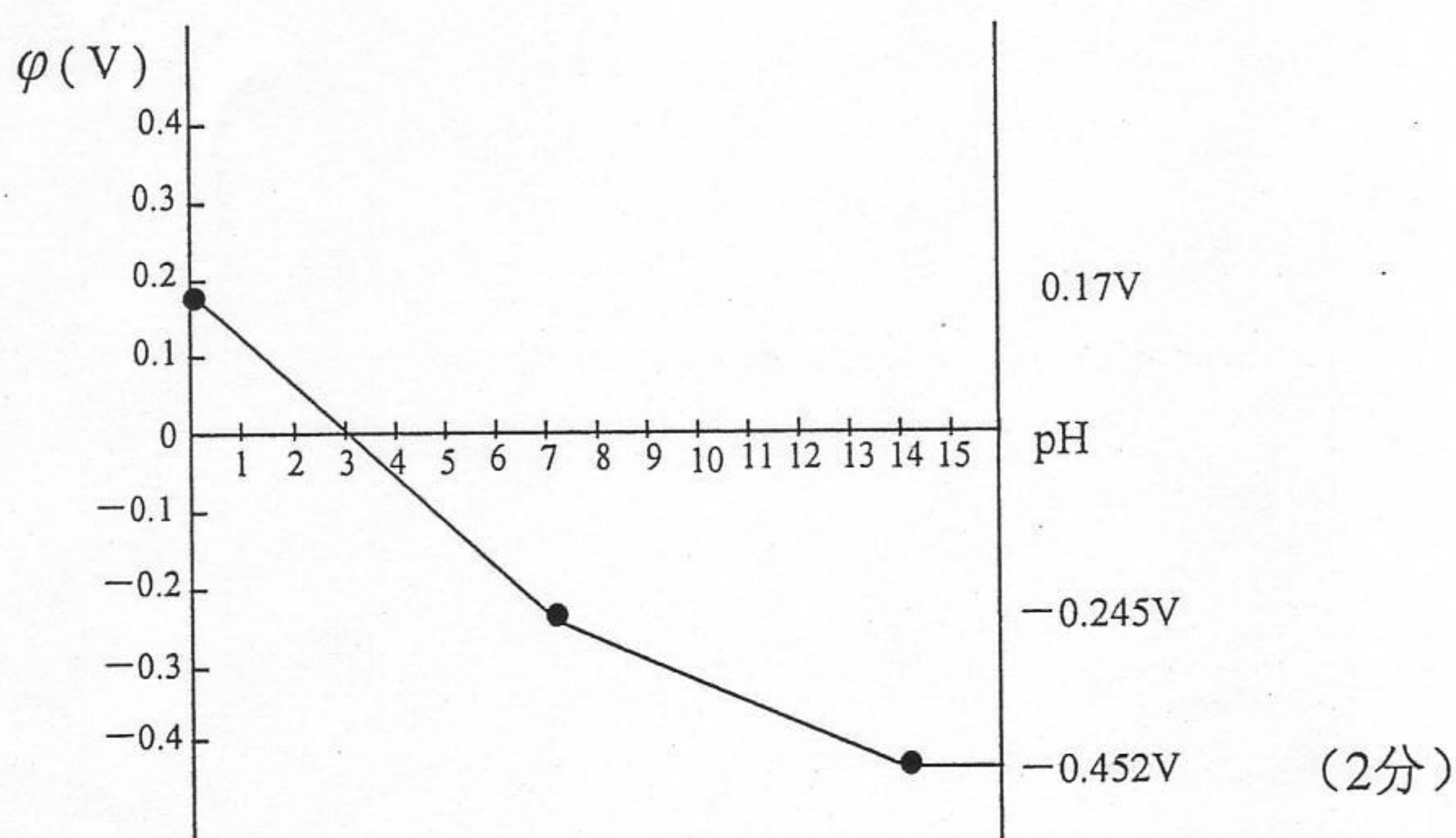
当  $\text{pH} > 14$  时,  $[\text{S}^{2-}] = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

则  $\varphi_{\text{S/H}_2\text{S}}$  即为  $\varphi_{\text{S/S}^{2-}}$  已与 pH 无关, 所以是平行于 pH 轴的直线。 (2 分)



# 中国科学院 & 中国科学技术大学

## 2004 年硕士学位研究生入学考试试题参考答案



2. (10 分) 解: 由于  $K_{sp, AgBr} \ll K_{sp, AgCl}$   $\therefore$  首先溶解  $AgCl$  沉淀  
 由于  $NH_3 \cdot H_2O$  的电离对  $NH_3 \cdot H_2O$  浓度的减少可以不考虑

$$\therefore [Ag^+] = \frac{K_{sp, AgCl}}{[Cl^-]} = [Ag(NH_3)_2^+] / (K_f \cdot [NH_3]^2) \quad (2 \text{ 分})$$

由于  $AgCl$  溶解完全转成  $[Ag(NH_3)_2^+]$ ,  $\therefore [Cl^-] \approx [Ag(NH_3)_2^+]$

$$\text{令 } [Cl^-] \approx [Ag(NH_3)_2^+] = c \quad \frac{K_{sp, AgCl}}{c} = \frac{c}{K_f \cdot [NH_3]^2}$$

$$c^2 = K_{sp} \cdot K_f \cdot [NH_3]^2 \quad \text{氨的浓度为 } [NH_3] = 0.0200 - 2c$$

$$\therefore c^2 = (K_{sp} \cdot K_f) \cdot (0.0200 - 2c)^2$$

$$c = \sqrt{K_{sp} \cdot K_f} \cdot (0.0200 - 2c) \quad \text{解得 } c = 1.7 \times 10^{-3} \quad (1 \text{ 分})$$

$$\therefore [Ag(NH_3)_2^+] = [Cl^-] = c = 1.7 \times 10^{-3} \quad (1 \text{ 分})$$

$$[NH_3] = 0.0200 - 2c = 1.7 \times 10^{-2}$$

$$\therefore [Ag^+] = K_{sp} / [Cl^-] = \frac{1 \times 10^{-10}}{1.7 \times 10^{-3}} = 6.0 \times 10^{-8} \left( \approx \frac{1.7 \times 10^{-3}}{1 \times 10^8 \times (1.7 \times 10^{-2})} \right) \quad (2 \text{ 分})$$

$$\therefore [Br^-] = K_{sp, AgBr} / [Ag^+] = \frac{5 \times 10^{-13}}{6.0 \times 10^{-8}} = 8 \times 10^{-6} \quad (2 \text{ 分})$$

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3 \cdot H_2O]} = 1.8 \times 10^{-5}$$

$$[NH_4^+] = [OH^-] = \sqrt{1.8 \times 10^{-5} \times 1.7 \times 10^{-2}} = 5.53 \times 10^{-4} \quad (2 \text{ 分})$$

$$\left( \begin{aligned} [NH_4^+] / [NH_3] &= \frac{5.53 \times 10^{-4}}{1.7 \times 10^{-2}} = 3.25\% \\ \therefore NH_3 \text{ 的电离对 } [NH_3] \text{ 的影响可以忽略。} \end{aligned} \right)$$