

2005 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、绿色化学、
物理化学、高分子化学与物理、化学生物化学

(试题共 6 页)

(答案必须写在答题纸上, 写在试题上不记分)

一、选择题 (15 分)

1. $\cdot\text{O}_2^-$ 可以用下列哪一种结构式表示

- (A) $[\text{:}\ddot{\text{O}}\text{---}\ddot{\text{O}}\text{:}]^-$ (B) $[\text{:}\ddot{\text{O}}\text{=}\ddot{\text{O}}\text{:}]^-$ (C) $[\ddot{\text{O}}\text{---}\ddot{\text{O}}]^-$ (D) $[\text{:}\ddot{\text{O}}\text{---}\ddot{\text{O}}\text{:}]^-$

2. 已知 $\varphi_{\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}}^\theta = 1.23\text{V}$, $\varphi_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^\theta = 1.36\text{V}$, 从标准电极电势看, MnO_2 不能氧化 Cl^- ,但用 MnO_2 加浓盐酸可以生成 $\text{Cl}_2(\text{g})$, 这是因为

- (A) 两个电对的 φ^θ 值相差不大 (B) 酸度增加, $\varphi_{\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}}$ 也增加
(C) $[\text{Cl}^-]$ 增加, $\varphi_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}$ 减少 (D) 上面三因素都有

3. 在地壳中 CaCO_3 (钟乳石或石笋) 是从 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 溶液脱掉 CO_2 气体而沉积出来的。在地表, 温度和压强较低, 而地下深处则相反。根据这一条件可以判断有利沉积 CaCO_3 矿石的是在

- (A) 地下深处 (B) 地表 (C) 地核 (D) 都很有利

4. 用电解法制备稀土金属不能在水溶液中进行, 这是因为

- (A) 在电极上沉积的金属不导电 (B) 金属很活泼, 在阴极上只能释出氢
(C) 过电位很大, 耗电量很大 (D) 毒性大, 废水很难处理

5. 对于缓冲能力较大的缓冲溶液, 它们的 pH 值最主要是由下列哪一个因素决定的?

- (A) 共轭对之间的电离常数 (B) 溶液的总浓度
(C) 溶液的温度 (D) 共轭对双方的浓度比率

6. 下列四类化合物中氧化能力最强的是

- (A) 硫酸盐 (B) 硫代硫酸盐 (C) 过硫酸盐 (D) 连多硫酸盐

7. 已知 CaSO_4 的 $K_{\text{sp}}^\theta = 3 \times 10^{-5}$, 溶解 CaSO_4 最多的是在_____溶液中。

- (A) $0.1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3} \text{Na}_2\text{SO}_4$ (B) $0.1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3} \text{CaCl}_2$
(C) 纯水 (D) $0.1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3} \text{NaCl}$

8、下列哪一种“离子”在通常情况下在各自的配合物中不采取 sp 杂化轨道成键？

- (A) $Au(I)$ (B) $Ag(I)$ (C) $Cu(II)$ (D) $Cu(I)$

9、下列哪种情况下的变化是氧化还原反应？

- (A) 草酸洗铁锈 (B) 硅胶脱水 (C) 照相底片曝光 (D) 用活性炭脱色

10、 $NaCl$ 晶体中钠和氯离子周围都是六个相反离子按八面体形状排列的。解释这样的结构，

可以用

- (A) 杂化轨道 (B) 键的极性 (C) 离子大小 (D) 离子电荷

二、填空题 (15 分)

1、在磷酸二氢钠溶液中，加入硝酸银溶液时，析出_____色沉淀，其化学式为_____，溶液的酸性_____。

2、具有顺磁性的物质，其原子或分子都有_____。

3、化合物中键的极性大小取决于_____，由此可知， $Zn-O$ 键极性比 $Zn-S$ 键极性_____， $I-Br$ 键极性比 $I-Cl$ 键极性_____。

4、下列离子 Mg^{2+} 、 K^{+} 、 Ca^{2+} 、 Be^{2+} 的极化能力由小到大的顺序是_____，其原因是_____。

5、写出下列物质在水溶液中的主要存在形式：

(1) 铬(III)在过量碱中_____；

(2) 锰(VI)在强浓碱中_____；

(3) 铋(III)在过量碱中_____。

6、 Li 、 Na 、 K 、 Rb 在空气中燃烧时，其主要产物(化学式)依次是_____。

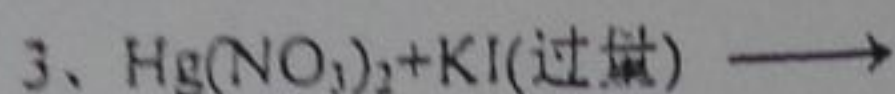
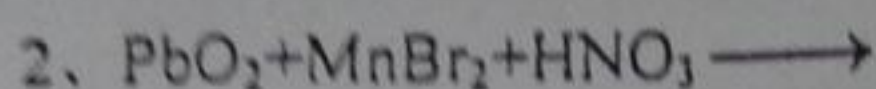
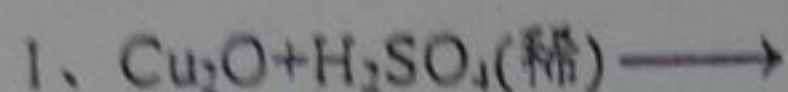
7、在配合物 $[Co(NH_3)_3H_2OCl_2]Cl$ 中，中心离子是_____，配位体是_____，配位原子是_____，配位数是_____，中心离子的氧化数是_____，配离子的电荷数是_____，内界为_____，外界为_____，此配合物的系统命名为_____。

8、某原子的相对质量为 52，中子数为 28，此原子的原子序数为_____，名称(元素符号)为_____，价层电子排布为_____，基态未成对电子数为_____。

9、可以证明像 NH_4Ac 这类弱酸弱碱盐求水解常数的公式为_____。

10、 ICl_2^- 离子的几何构型是_____，碘原子采用_____杂化形成_____。
 ICl_4^- 离子的构型是_____，碘原子采用_____，形成四个_____。

三、完成并配平下列反应方程式 (9 分)



四、回答下列问题 (24 分)

1. BaSO_4 和 BaCrO_4 的溶解度相近, 为什么 BaCrO_4 溶于强酸而 BaSO_4 不溶?

2. 画出 PCl_3 、 PCl_5 、 POCl_3 、 PCl_4^+ 和 PCl_6^- 的结构图, 并说明磷原子的杂化状态。

3. 化合物 A 是能溶于水的白色固体。将 A 加热时, 生成白色固体 B 和刺激性无色气体 C。C 能使 KI_3 稀溶液退色, 生成溶液 D。D 中加入 BaCl_2 时生成白色沉淀 E。沉淀 E 不溶于 HNO_3 。固体 B 溶于热 HCl 溶液中生成溶液 F, F 虽能与过量的 NaOH 溶液或氨水作用, 但不生成沉淀, 若它与 $\text{NH}_4\text{HS}^{2-}$ 溶液作用, 则生成白色沉淀 G。在空气中灼烧 G。会变成原来的白色固体 B 和气体 C。试判断各字母所代表的物质。

4. 试以重晶石 BaSO_4 为主要原料, 如何制得 $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$? 并写出有关化学反应方程式。

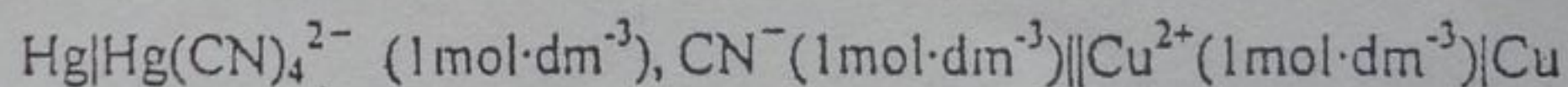
五、计算题 (12 分)

1. 欲配制 $\text{pH}=9$ 的缓冲溶液 1dm^3 , 现只有浓度为 $1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 的 HAc 、 NH_4Ac 、 KHCO_3 、 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 及固体 NH_4Cl 、 NH_4Ac 、 K_2CO_3 , 请从中选择你所需要的试剂, 计算其用量并配制之。

$$\text{HAc 的 } K_a^\ominus = 1.8 \times 10^{-5} \quad \text{HCO}_3^- \text{ 的 } K_a^\ominus = 5.6 \times 10^{-11} \quad \text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O 的 } K_b^\ominus = 1.8 \times 10^{-5}$$

K、C、Cl、N、O、H 的相对原子量分别为 39、12、35、14、16、1.0。

2. 某人设计如下电池



测得电动势为 0.71 伏。试计算 $\text{Hg}(\text{CN})_4^{2-}$ 的稳定常数。

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

$$\varphi_{\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}}^\ominus = 0.85 \text{ 伏}$$

$$\text{负极 } \text{Hg} - 2e^- + 4\text{CN}^- = [\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-} \quad 0.37 \text{ V} \quad 0.71 = 0.34 - \varphi_{\text{负}}$$

$$\text{Hg}^{2+} + 2e^- = \text{Hg} \quad (1) \quad 0.85 \text{ V}$$

$$\text{Hg}^{2+} + 4\text{CN}^- = [\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}$$

$$\varphi_{\text{负}} = -0.37 \text{ V}$$

$$(3) \quad -RT \ln \frac{1}{[\text{Hg}^{2+}][\text{CN}^-]^4}$$

$$-2 \times 0.37 \times F = -RT \ln K^\ominus + 2 \times 0.85 \times F$$

$$K^\ominus =$$

六、判断下列说法是否正确(正确用 T, 错误用 F 表示, 每小题 0.5 分, 共 5 分)

- 1、影响络合滴定曲线上突跃范围大小的因素是被测金属离子的浓度和溶液的 pH 值的大小。()
- 2、重量分析法中影响沉淀纯度的共沉淀现象产生的原因主要有表面吸附、生成混晶、吸留和包夹。()
- 3、重量分析法中, 无定形沉淀的沉淀条件是稀、搅、慢、热、陈。()
- 4、以生成微溶性银盐的沉淀反应为基础的沉淀滴定法称为银量法。()
- 5、用铁铵钒 $[\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2]$ 作指示剂的银量法称为莫尔法。()
- 6、用强碱滴定强酸时, 为消除 CO_2 的干扰, 应选择酚酞为指示剂。()
- 7、重量分析法和滴定分析法都属于仪器分析法。()
- 8、滴定过程中指示剂改变颜色而停止滴定的那一点称为滴定终点(ep)。()
- 9、 BaSO_4 沉淀和 AgCl 沉淀都是无定形沉淀。()
- 10、用 NaOH 标准溶液不能准确滴定 H_3BO_3 溶液中 H_3BO_3 的含量。
[$K_a(\text{H}_3\text{BO}_3)=5.8 \times 10^{-10}$]。()

七、填空题 (每空 1 分, 共 25 分)

- 1、定量分析过程的四个步骤为 _____, _____, _____, _____。
- 2、下列情况各引起什么误差 (填系统误差或随机误差)
(1) 试剂中含有微量待测组分。 _____
(2) 天平零点稍有变动。 _____
- 3、滴定反应中, 当滴加的标准溶液与被测物质定量反应完全时, 反应即到达了 _____ 点。
- 4、滴定曲线上的滴定突跃范围是指滴定分数从 _____ 到 _____ 范围内所对应的纵坐标区间。
- 5、绘制络合滴定曲线时, 以 _____ 为纵坐标, 以 _____ 为横坐标。
绘制氧化还原滴定曲线时, 以 _____ 为纵坐标, 以 _____ 为横坐标。
- 6、标定 HCl 溶液可用基准物质 (任填一种) _____
标定 NaOH 溶液可用基准物质 (任填一种)? _____

0.71
0.34
0.37
0.5
313

标定 KMnO_4 溶液可用基准物质 (任填一种) ? _____

7. 用 NaOH 或 HCl 标准溶液滴定下列溶液时, 在滴定曲线上, 可能出现的突跃范围个数。

(1) $\text{HCl} + \text{H}_3\text{PO}_4$ (H_3PO_4 : $\text{pK}_{a1}=2.12$ $\text{pK}_{a2}=7.20$ $\text{pK}_{a3}=12.36$) _____

(2) 酒石酸 ($\text{pK}_{a1}=3.04$, $\text{pK}_{a2}=4.37$) _____

8. 下列酸或碱的溶液能否准确进行分别 (分步) 滴定?

(1) $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 甲酸 (HCOOH) + $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 乙酸 (CH_3COOH) _____

($K_a(\text{HCOOH}) = 1.8 \times 10^{-4}$; $K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1.8 \times 10^{-5}$)

(2) $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 乙二胺 ($K_{b1} = 8.5 \times 10^{-5}$; $K_{b2} = 7.1 \times 10^{-8}$) _____

9. 在下列各种情况下, 分析结果是准确的, 还是偏高或偏低?

(1) $\text{pH} \approx 4.0$ 时用莫尔法滴定 Cl^- , _____

(2) 用佛尔哈德法测定 Cl^- 时, 未将沉淀过滤也未加 1, 2-二氯乙烷: _____

(3) 用法扬司法测定 Cl^- 时, 用曙红作指示剂, _____

10. 称取 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 基准物质时, 有少量 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 撒在天平盘上而未发现, 则配得的 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标准溶液真实浓度将偏 _____ (填高或低), 用此溶液测定试样中 Fe 的含量时, 将引起 _____ 误差 (填正或负)

八、选择题 (每小题 3 分, 共 18 分)

1. 如果要求分析结果达到 0.1% 的准确度, 使用灵敏度为 $\pm 0.1 \text{ mg}$ 的天平称取试样时, 至少应称取 ()

A. 0.1 g ; B. 0.2 g ; C. 0.05 g ; D. 0.5 g

2. 以 EDTA 滴定同浓度的金属离子 M , 已知检测终点时, $\Delta \text{pM} = 0.2$,

$K'_{\text{MY}} = 10^{9.0}$, 若要求 $E_t = 0.1\%$, 则被测离子 M 的原始浓度是 ()

A. $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ B. $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ C. $0.001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ D. $0.002 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

3. 以甲基橙为指示剂, 能用 NaOH 标准溶液直接滴定的酸是 ()

A. $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ($\text{pK}_{a1}=1.22$; $\text{pK}_{a2}=4.19$); B. HCOOH ($\text{pK}_a=3.74$).

C. H_3PO_4 ($\text{pK}_{a1}=2.12$ $\text{pK}_{a2}=7.20$ $\text{pK}_{a3}=12.36$); D. HAc ($\text{pK}_a=4.74$)

4、用标准 NaOH 溶液滴定同浓度的 HAc，若两者的浓度均增大 10 倍，以下叙述滴定曲线 pH 突跃大小，正确的是（ ）

- A. 化学计量点前后 0.1% 的 pH 均增大。
- B. 化学计量点前 0.1% 的 pH 不变，后 0.1% 的 pH 增大。
- C. 化学计量点前 0.1% 的 pH 减小，后 0.1% 的 pH 增大。
- D. 化学计量点前后 0.1% 的 pH 均减小。

5、用 $0.0500\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HCl}$ 溶液滴定浓度为 $0.0500\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的二元弱酸盐 (Na_2A) 溶液，当 $\text{pH}=10.25$ 时， $\delta_{\text{A}^{2-}} = \delta_{\text{HA}^-}$ ；当 $\text{pH}=6.38$ 时， $\delta_{\text{HA}^-} = \delta_{\text{H}_2\text{A}}$ ，求滴定至第一化学计量点时，溶液的 pH 值是多少？（用最简公式计算）（ ）

- A. 8.32 B. 10.25 C. 6.38 D. 7.00

6、氧化还原滴定法测定钡的含量时，先将 Ba^{2+} 沉淀为 $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$ ，过滤洗涤后溶解于酸，加入过量 KI，析出的 I_2 用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液滴定，则 BaCl_2 与 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 的物质的量之比为（ ）

- A. 1:2 B. 1:12; C. 1:3; D. 1:6.

九、计算题 (每小题 9 分，共 27 分)

1、称取 Na_3PO_4 和 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 的混合试样 1.000 克，溶于适量水中，通过强酸性氢型阳离子交换树脂充分交换，收集交换后的溶液以甲基橙为指示剂，用 $0.1000\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaOH}$ 滴定至溶液变黄，消耗 30.00mL。然后加入足量的甘露醇，以百里酚酞为指示剂，再用 $0.1000\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaOH}$ 滴定至终点，又消耗 40.00mL。计算混合试样中 Na_3PO_4 及 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 的质量分数。

$[M(\text{Na}_3\text{PO}_4)=164.0\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}, M(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\cdot 10\text{H}_2\text{O})=381.4\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}]$

2、 $\text{pH}=5.0$ 时，用 $0.020\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{EDTA}$ 滴定 $0.020\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{Pb}^{2+}$ 和 $0.020\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{Ca}^{2+}$ 混合液中的 Pb^{2+} 。以二甲酚橙 (XO) 为指示剂。已知 $\lg K_{\text{PbY}}=18.0$ ， $\lg K_{\text{CaY}}=10.7$ ， $\text{pH}=5.0$ 时 $\lg \alpha_{\text{Y}(\text{H})}=6.45$ ， $\lg K'_{\text{Pb-XO}}=7.0$ ；计算 (1) 化学计量点时条件稳定常数 $\lg K'_{\text{PbY}}$ 和 Pb^{2+} 的平衡浓度 $\rho_{\text{Pb}_{\text{sp}}}$ ；(2) 终点误差 E_t 。

3、分析含有 60.00% Fe_2O_3 的某试样，称取该试样 0.5000g，用 H_2SO_4 还原 Fe^{3+} ，因未煮沸除去多余的 H_2SO_3 ，以致滴定时需用 $0.02000\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{KMnO}_4$ 溶液 38.60ml，问测定 Fe_2O_3 的相对误差为多少？溶液内含有 SO_2 多少克？

$[M(\text{KMnO}_4)=158.03\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}, M(\text{Fe}_2\text{O}_3)=159.69\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}, M(\text{SO}_2)=64.06\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}]$