

## 2006 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、物理化学、高分子化学与物理、绿色化学、化学生物学

可带计算器

(试题共 8 页)

(答案必须写在答题纸上, 写在试题上不加分)

## 一、选择题 (15 分)

1. 下列碳酸盐和碳酸氢盐中热稳定性的顺序是

- A  $\text{NaHCO}_3 < \text{Na}_2\text{CO}_3 < \text{BaCO}_3$       B  $\text{Na}_2\text{CO}_3 < \text{NaHCO}_3 < \text{BaCO}_3$   
 C  $\text{NaHCO}_3 < \text{BaCO}_3 < \text{Na}_2\text{CO}_3$       D  $\text{BaCO}_3 < \text{NaHCO}_3 < \text{Na}_2\text{CO}_3$

2. 镧的特性性质表现在

- A 能生成正氧化态的化合物      B 能生成负氧化态的化合物  
 C 只生成大分子      D 在简单的二元化合物中总是缺电子的

3. 下列哪一种关于螯合作用的说法是错的?

- A 只有个配基以上的配体均可以生成螯合物  
 B 螯合作用的配体称为螯合剂  
 C 螯合作用的结果将使配合物成环  
 D 螯合物通常比相同配基的相应配合物稳定

4. 下列哪一种矿石最不宜直接投入高炉中炼铁?

- A 磁铁矿      B 赤铁矿      C 菱铁矿      D 黄铁矿

5. 白磷

- A 没有毒性      B 不溶于有机溶剂  
 C 在空气中不稳定      D 不与金属直接反应

6. 人的血液总是维持在  $\text{pH}=7.35\sim7.45$  范围内, 这是由于
- A 人体内有大量的水份 (约占体重的 70%)
  - B 排出的二氧化碳气体一部分溶解在血液中
  - C 排出的酸性物质和碱性物质部分溶于血液中
  - D 血液中的  $\text{HCO}_3^-$  和  $\text{H}_2\text{CO}_3$  只允许在一定的比例范围

7. 下列哪一种关于  $\text{TiCl}_4$  的说法是错的?

- A 是典型的离子化合物
- B 常温下是液体, 易挥发
- C 水解后, 溶液呈酸性, 加酸可使水解产物溶解
- D 遇氧气和氯气不反应, 但遇湿空气中会冒烟

8. 硫酸钠

- A 在酸中不分解
- B 在溶液中可氧化非金属单质
- C 与  $\text{H}_2\text{S}$  反应得  $\text{SO}_3^{2-}$
- D 可以作为络合剂

9. 下列关于催化剂作用的哪一种说法是错的?

- A 多相催化反应的速率一般比均相催化慢
- B 多相催化反应的催化剂一般按体积与反应体系分离
- C 催化剂在反应中实质上参与化学作用
- D 催化反应并不改变反应的热力学方向和限度

10. 在反应  $\text{P}_4 + 3\text{KOH} + 3\text{H}_2\text{O} = 3\text{KH}_2\text{PO}_2 + \text{PH}_3$  中

- A 磷只被还原
- B 磷只被氧化
- C 磷既未被氧化也未被还原
- D  $\text{PH}_3$  是一种固体沉淀
- E 磷同时被氧化又被还原

## 二. 填空题 (15 分)

1.  $\text{XeOF}_4$  分子的几何构型是\_\_\_\_\_,  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  的中心离子  $\text{Fe}^{2+}$  用\_\_\_\_\_杂化轨道与  $\text{CN}^-$  成键, 它的几何构型是\_\_\_\_\_。

2、基态钡原子最外电子层上有两个电子，这两个电子的四个量子数分别为\_\_\_\_\_和\_\_\_\_\_。

3、在  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  溶液中加入适量  $\text{KI}$  溶液，生成\_\_\_\_\_色沉淀，再加入过量的  $\text{KI}$  溶液至沉淀溶解成\_\_\_\_\_色溶液，然后加入  $\text{KOH}$  溶液，所得碱性溶液常用于鉴定\_\_\_\_\_离子。

4、三氯化铋溶于水会发生水解，其水解反应方程式为\_\_\_\_\_。

5、 $\text{Na}_2\text{O}_2$  常被用作潜水艇中的供氧剂，其理由为\_\_\_\_\_。

6、在  $\text{Mn}(\text{II})$  盐溶液中加入  $\text{NaOH}$  溶液时，生成白色沉淀，静置后，沉淀由白色逐渐变成褐色，其化学反应式分别为\_\_\_\_\_和\_\_\_\_\_。

7、液态氟化氢的自耦电离作用可表示为\_\_\_\_\_。

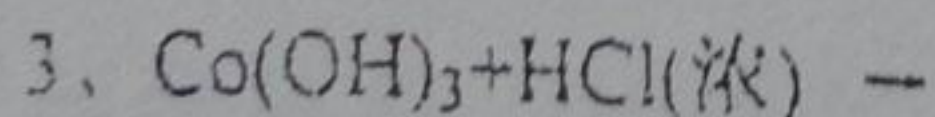
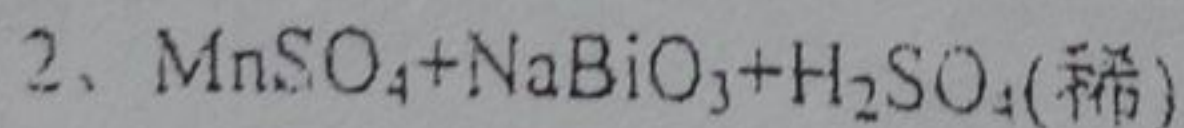
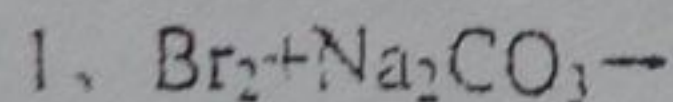
8、铜器在潮湿空气中会慢慢生成一层\_\_\_\_\_，其反应式为\_\_\_\_\_。

9、在  $\text{M}^{n+} + ne \rightleftharpoons \text{M}$  电极反应中，加入  $\text{M}^{n+}$  的沉淀剂，则可使电极电势值变\_\_\_\_\_。同类型难溶盐的  $K_{sp}^\ominus$  愈小，其电极电势值\_\_\_\_\_。

10、写出下列物质的化学式或名称：

超氧化钾\_\_\_\_\_， $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$ \_\_\_\_\_， $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ \_\_\_\_\_。

三、完成并配平下列反应方程式（6分）



#### 四、回答下列问题 (24 分)

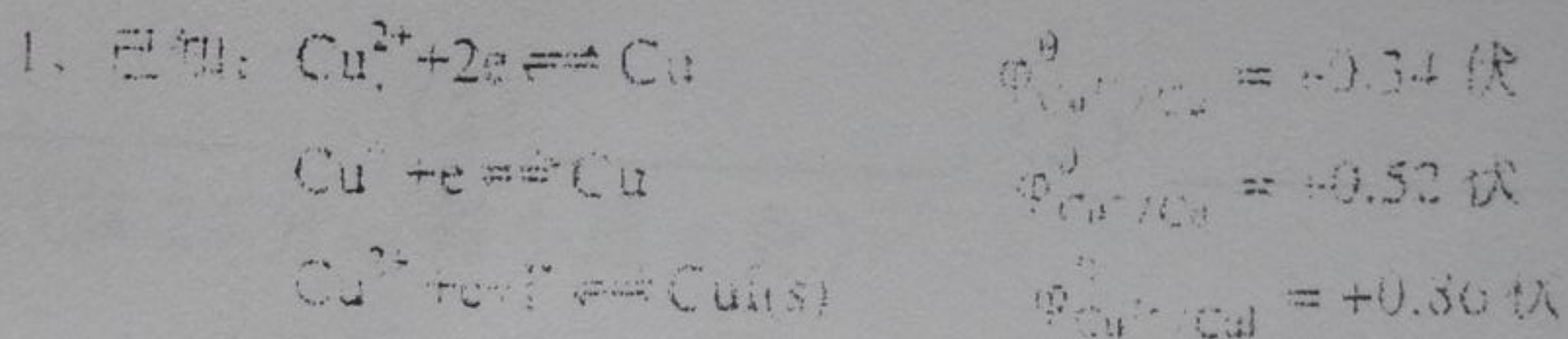
- 1、为什么  $\text{SOCl}_2$  既能起路易斯酸的作用，又能起路易斯碱的作用？
- 2、试用络合剂分别将下列各种沉淀溶解，并写出化学反应方程式



- 3、当  $\text{SO}_2$  通入  $\text{CuSO}_4$  饱和溶液与  $\text{NaCl}$  饱和溶液的热混合溶液时，将发生什么反应？能观察到什么现象？写出相关的反应方程式。

4、今有一白色固体 A 溶于热水得无色溶液 B，在溶液 B 中加入  $\text{AgNO}_3$  溶液有白色沉淀 C 析出。C 溶于氨水得无色溶液 D，用  $\text{HNO}_3$  酸化此溶液又析出白色沉淀 C，溶液 B 与  $\text{H}_2\text{S}$  气体作用生成黑色沉淀 E。在溶液 B 中加入适量  $2\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{NaOH}$  溶液有白色沉淀 F 析出，若继续加入过量  $\text{NaOH}$  溶液，则白色沉淀溶解得无色溶液 G。在溶液 G 中加入  $\text{NaClO}$  溶液有棕黑色沉淀 H 析出。沉淀 H 与热浓盐酸作用有黄绿色气体 I 产生。试问 A、B、C、D、E、F、G、H、I 各代表何种物质。

#### 五、计算题 (15 分)



试求碘化亚铜的溶度积。

2、将等体积的  $4.0\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  和  $5.0\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$  混合，试计算该溶液的  $[\text{H}^+]$  为多少？若在此溶液中加入  $0.0010\text{mol FeCl}_3$ ，问是否能产生沉淀？已知  $K_{\text{b},\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}}^{\ominus} = 1.8 \times 10^{-5}$ ， $K_{\text{sp},\text{Fe}(\text{OH})_3}^{\ominus} = 3.0 \times 10^{-39}$ ， $K_{\text{w}}^{\ominus} = 1.0 \times 10^{-14}$ 。

根据下列 A.B.C.D 四项填出浓度为  $c(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$  的  $\text{NaNO}_3$  溶液的电荷平衡方程是\_\_\_\_\_, 质子平衡方程是\_\_\_\_\_。

A.  $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$

B.  $[\text{Na}^+] = [\text{NO}_3^-] = c$

C.  $[\text{H}^+] + [\text{Na}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{NO}_3^-]$

D.  $[\text{Na}^+] + [\text{NO}_3^-] = c$ 。

2. 用  $0.100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NaOH}$  溶液滴定  $0.100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  二元弱酸

$\text{H}_2\text{B}$ 。 已知:  $\text{pH}=0.74$  时,  $\delta_{\text{H}_2\text{B}} = \delta_{\text{HB}^-}$ ;

$\text{pH}=6.50$  时,  $\delta_{\text{B}^{2-}} = \delta_{\text{HB}^-}$ ;

求该二元弱酸  $\text{H}_2\text{B}$  的  $K_{a1}$ \_\_\_\_\_,  $K_{a2}$ \_\_\_\_\_。

3. 某碱液  $25.00 \text{ mL}$ , 可能由  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  或  $\text{NaHCO}_3$  中的一种或两种组成, 以  $0.1000 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ HCl}$  标准溶液滴定至酚酞褪色, 用去  $20.00 \text{ mL}$ , 再用甲基橙为指示剂继续滴定至变色, 又消耗  $6.50 \text{ mL}$ , 此碱液的组成是\_\_\_\_\_。

4. 用强碱滴定  $\text{HCl}$  和  $\text{H}_3\text{PO}_4$  混合溶液, 以分别测定各自的含量。滴定曲线上将有\_\_\_\_\_个滴定突跃。 已知

$\text{H}_3\text{PO}_4$  的  $K_{a1} = 7.6 \times 10^{-3}$   $K_{a2} = 6.3 \times 10^{-8}$   $K_{a3} = 4.4 \times 10^{-13}$

5. EDTA 滴定金属离子形成螯合物时, 它有\_\_\_\_\_个氮原子和\_\_\_\_\_个氧原子与金属离子相键合。一般情况下, 这些螯合物的络合比都是\_\_\_\_\_。

6. 氧化还原滴定法中常用的指示剂有三种类型, 分别是

(1) \_\_\_\_\_, (2) \_\_\_\_\_, (3) \_\_\_\_\_。

7、重量分析法中，影响沉淀溶解度的主要因素有：一般同离子效应将使沉淀溶解度（填增大或减小，以下同）\_\_\_\_\_；

非构晶离子的盐效应使沉淀溶解度\_\_\_\_\_；

酸效应使沉淀溶解度\_\_\_\_\_；

络合效应使沉淀溶解度\_\_\_\_\_。

8、重量分析法中，沉淀的类型按其物理性质的不同，可粗略分为两种：(1) \_\_\_\_\_，(2) \_\_\_\_\_。

稀、搅、慢、热、陈是哪种沉淀的沉淀条件？\_\_\_\_\_。

9、沉淀滴定法中的银量法根据所用指示剂的不同，按创立者的名字命名，可分为(1) 莫尔法 (2) 佛尔哈德法 (3) 法扬司法，请填出三种方法各用的指示剂：

(1) \_\_\_\_\_，(2) \_\_\_\_\_，(3) \_\_\_\_\_。

七、选择题（共24分，每小题4分）

1、万分之一天平可称准至  $\pm 0.1\text{mg}$ ，如果要求称量误差不大于 0.1%，至少应称取多少试样？

A. 0.1 g;      B. 0.2 g;      C. 0.02 g;      D. 2.0 g

2、在 1 L 浓度为  $0.2000\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  HCl 溶液中，需加入多少毫升水？才能使稀释后的 HCl 溶液对 CaO 的滴定度  $T_{\text{CaO}/\text{HCl}}$  为  $0.00500\text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$  [ $M(\text{CaO}) = 56.08\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ]。

A. 22 mL;      B. 61 mL;      C. 100 mL;      D. 122 mL

3、在 pH3.0，含有未络合 EDTA 浓度为  $1.0 \times 10^{-2}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  时，计算溶液中  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  电对的条件电势是多少？

[忽略离子强度的影响； $E^\theta(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.77\text{V}$ ；pH=3.0 时

$$\lg K_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 10.60, \lg K_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}} = 14.3, \lg K_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 25.1$$

- A. 0.03 V; B. 0.26 V; C. 0.07 V; D. 0.13 V

4. 在  $1 \text{ mol.L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中,  $E^\theta(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) = 1.44 \text{V}$ ;  
 $E^\theta(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.68 \text{V}$ ; 以  $0.1000 \text{ mol.L}^{-1} \text{Ce}^{4+}$  滴定同浓度的  $\text{Fe}^{2+}$ ; 计算得化学计量点的平衡电势及滴定分数为 0.999 和 1.001 时的平衡电势各是多少?

- A. 1.06V, 0.86V, 1.26V; B. 0.69V, 0.68V, 0.74V;  
 C. 0.62V, 0.60V, 0.64V; D. 1.42V, 1.38V, 1.44V

5. 称取某含 As 试样, 经处理后其中的 As 全部转化为  $\text{Ag}_3\text{AsO}_4$ , 再在硝酸介质中使  $\text{Ag}_3\text{AsO}_4$  进一步转化为  $\text{AgCl}$ , 烘干后得称量形式  $\text{AgCl}$ , 由称量形式  $\text{AgCl}$  计算 As 含量的换算因数表达式是

- A.  $F = \frac{3M(\text{As})}{M(\text{AgCl})}$ ; B.  $F = \frac{M(\text{As})}{3M(\text{AgCl})}$ ;  
 C.  $F = \frac{3M(\text{AgCl})}{M(\text{As})}$ ; D.  $F = \frac{M(\text{As})}{3M(\text{Ag}_3\text{AsO}_4)}$

6. 推导一元弱酸盐的微溶化合物  $\text{MA}_2$  在酸性溶液中和过量沉淀剂  $\text{A}^-$  存在下的溶解度计算公式是

- A.  $s = K_{\text{sp}} \left( \frac{[\text{H}^+] + K_a}{K_a \cdot c_{\text{A}^-}} \right)$  B.  $s = \left( \frac{[\text{H}^+] + K_a}{K_a \cdot c_{\text{A}^-}} \right)^2$   
 C.  $s = K_{\text{sp}} \left( \frac{[\text{H}^+] + K_a}{K_a \cdot c_{\text{A}^-}} \right)^2$  D.  $s = K_{\text{sp}} \left( \frac{[\text{H}^+] + K_a}{2K_a} \right)$

八、计算题 (共 26 分)

1. (9 分) 用  $0.20 \text{ mol.L}^{-1} \text{NaOH}$  滴定  $0.20 \text{ mol.L}^{-1}$  弱酸 HA 和  $0.10 \text{ mol.L}^{-1}$  弱酸 HB 混合溶液中的 HA.

已知  $\text{p}K_a(\text{HA}) = 5.0$ ,  $\text{p}K_a(\text{HB}) = 10.0$ .

- (1) 是否能准确滴定  $\text{HA}$ ?
- (2) 列出化学计量点时溶液的质子平衡方程 (PBE);
- (3) 根据 PBE 推导化学计量点时溶液的  $[\text{H}^+]_{\text{sp}}$  计算公式;
- (4) 计算化学计量点的 pH 值。

2、(10 分) pH=5.00 时, 用  $2.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  EDTA 溶液滴定同浓度的  $\text{Pb}^{2+}$ , 以 XO 为指示剂时,

问 (1) 终点误差为多少?

(2) 若终点时溶液中含有  $[\text{Ac}^-] = 0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 这时的终点误差又为多少?

已知  $\lg K_{\text{PbY}} = 18.04$ , pH=5.00 时  $\lg \alpha_{\text{Y}(\text{H})} = 6.45$ ,  $\lg K_{\text{Pb-XO}} = 7.0$ 。

$\text{Pb}^{2+}$  与  $\text{Ac}^-$  的络合物的  $\beta_1 = 10^{1.9}$ ,  $\beta_2 = 10^{3.3}$ 。

3、(7 分) 称取软锰矿(含  $\text{MnO}_2$ ) 0.3216 g 和分析纯  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  0.3685g 置于同一烧杯中, 加入  $\text{H}_2\text{SO}_4$  并加热。待反应完全后, 用浓度为  $0.02400 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{KMnO}_4$  溶液滴定剩余的  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , 耗去  $\text{KMnO}_4$  溶液 12.50 mL。求软锰矿中  $\text{MnO}_2$  的百分含量。

已知  $M(\text{MnO}_2) = 86.94 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $M(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 134.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

提示:  $\text{MnO}_2 + \text{C}_2\text{O}_4^{2-} + 4\text{H}^+ = \text{Mn}^{2+} + 2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

九、定性设计分析方案 (共 14 分, 每小题 7 分)

1、用酸碱滴定法测定  $\text{NaOH} + \text{Na}_3\text{PO}_3$  混合溶液中各自的含量。用简单流程表明主要步骤、滴定剂、指示剂及浓度的计算公式。

2、用络合滴定法以二甲酚橙作指示剂, 测定  $\text{Pb}^{2+}$  和  $\text{Al}^{3+}$  混合溶液中各组分含量。用简单流程表明主要步骤、滴定剂、酸度条件及浓度的计算公式。(  $\text{Al}^{3+}$  对二甲酚橙有封闭作用)