

2007 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：613

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

(试题共 7 页)

请带计算器

(答案必须写在答题纸上, 写在试题上不加分)

一、填空题 (15 分)

1、 $Cr^{3+}$  离子的价电子为  $3d^3$ , 则这三个电子的四个量子数分别为 \_\_\_\_\_; \_\_\_\_\_; \_\_\_\_\_。

2、铂系元素是 \_\_\_\_\_ 元素的总称, 根据它们的比重关系, 其中 \_\_\_\_\_ 称为轻铂金属, \_\_\_\_\_ 称为重铂金属。

3、硼酸为 \_\_\_\_\_ 元酸, 其电离方式可以表示为 \_\_\_\_\_。

4、实验室配制  $SnCl_2$  溶液时需要加入 \_\_\_\_\_, 这是因为 \_\_\_\_\_, 其反应式为 \_\_\_\_\_。

5、 $BrF_3$  和  $XeOF_4$  分子的几何构型分别为 \_\_\_\_\_ 和 \_\_\_\_\_。

6、 $IF_5$  在碱性溶液中的水解产物是 \_\_\_\_\_。

7、 $SiO_2$  的熔点比  $SO_2$  的熔点 \_\_\_\_\_, 其原因是 \_\_\_\_\_。

8、在气相平衡  $PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$  体系中, 如温度, 体积不变, 引入惰性气体时, 平衡将 \_\_\_\_\_ 移动, 原因是 \_\_\_\_\_。

9、在  $Na_2SiO_3$  溶液中, 通入  $CO_2$ , 则透明的溶液变成 \_\_\_\_\_, 其反应方程式为 \_\_\_\_\_。

10、在元素周期表中, 元素最高氧化数超过元素本身所在 (占) 的族次的通常是 \_\_\_\_\_ 族。

二、选择题 (15 分)

1、欲除去  $CuSO_4$  酸性溶液中的少量  $Fe^{3+}$ , 加入下列哪种试剂效果最好。

Handwritten notes in red ink on the left margin, including calculations like  $\frac{1}{3} \times \frac{1}{3} = \frac{1}{9}$  and  $\frac{P_1 P_2}{P_3}$ .

A.  $\text{NH}_3$       B.  $\text{CO}_2$       C.  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$       D.  $\text{NaOH}$

2、下列硫化物中，不溶于水的白色硫化物是\_\_\_\_\_。

A.  $\text{PbS}$       B.  $\text{ZnS}$       C.  $\text{As}_2\text{S}_3$       D.  $\text{Ag}_2\text{S}$

3、根据酸碱电子理论，在酸碱反应中，\_\_\_\_\_。

A. 酸是提供电子对的分子或离子；      B. 碱是接受电子对的分子或离子；  
C. 两者都对；      D. 两者都不对。

4、镧系收缩的后果之一是使下列哪一组元素的性质相似\_\_\_\_\_。

A. Sc 与 La      B. Mo 与 W  
C. Ti 与 Zr      D. Fe、Co、Ni      E. La 系和 Ac 系

5、镁和铝都是较活泼的金属元素，它们

A. 都能很快溶解在水中；  
B. 铝能很快溶解在碱溶液中，镁能很快溶解在  $\text{NH}_4\text{Cl}$  溶液中；  
C. 都能很快溶解在碱溶液中；  
D. 都能很快溶解在  $\text{NH}_4\text{Cl}$  溶液中。

6、下列哪一组离子在偏碱性的条件下通  $\text{H}_2\text{S}$  不生成硫化物沉淀\_\_\_\_\_。

A.  $\text{Be}^{2+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$       B.  $\text{S}_n^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$   
C.  $\text{Be}^{2+}$ 、 $\text{S}_n^{2+}$       D.  $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$

7、 $\text{PCl}_4^+$  离子的空间构型是\_\_\_\_\_。

A. 平面正方形      B. 正八面体  
C. 三角双锥      D. 正四面体

8、 $\text{SnS}$  易溶于下列哪种溶液\_\_\_\_\_。

A.  $\text{Na}_2\text{S}$       B.  $\text{NH}_3$   
C.  $\text{Na}_2\text{S}_2$       D.  $\text{H}_2\text{S}$

9、 $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$  用  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液处理再结晶， $\text{SO}_4^{2-}$  可以取代化合物中的  $\text{Cl}^-$ ，但  $\text{NH}_3$  的摩尔含量不变。用过量  $\text{AgNO}_3$  处理该化合物溶液，每摩尔钴可得 1 摩尔  $\text{AgCl}$  沉淀，这种化合物应该是\_\_\_\_\_。

A.  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_3$       B.  $\text{Co}(\text{NH}_3)_4 \cdot \text{Cl}_3$   
C.  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}]\text{Cl}_2$       D.  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$

10、向亚硫酸钠溶液中加入  $\text{BaCl}_2$  和  $\text{HNO}_3$ , 现象是\_\_\_\_\_。

A. 只产生白色沉淀;

B. 只产生刺激性气体;

C. 既产生白色沉淀, 又产生刺激性气体; D. 产生白色沉淀, 继而消失。

### 三、回答下列问题 (24 分)

1、为什么  $\text{MnO}_2$  能溶于弱酸  $\text{HNO}_2$  的水溶液, 而不溶于强酸  $\text{HNO}_3$  的水溶液?

2、某一无色化合物 A 的溶液具有下列性质:

①加入  $\text{AgNO}_3$  溶液时, 有白色沉淀 B 生成, B 不溶于  $\text{HNO}_3$ , 但可溶于氨水;

②加入氨水, 有白色沉淀 C 生成;

③加入  $\text{NaOH}$  溶液, 有黄色沉淀 D 生成;

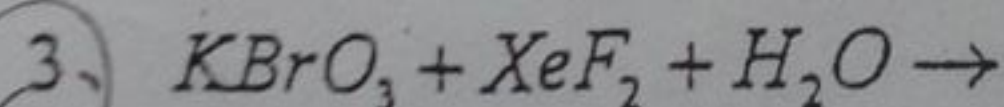
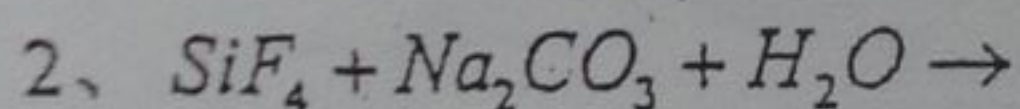
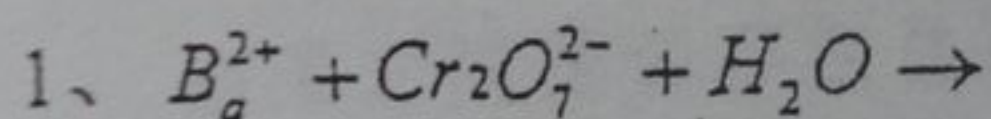
④加入  $\text{KI}$  溶液, 有鲜红色沉淀 E 生成, 继续加入  $\text{KI}$  溶液, 沉淀消失生成无色溶液 F;

⑤加入  $\text{SnCl}_2$  溶液, 有白色沉淀 G 生成, 继续加入  $\text{SnCl}_2$  溶液, 白色沉淀消失, 生成黑色沉淀 H, 试问 A、B、C、D、E、F、G、H 各为何种物质?

3、试证明氧化物  $\text{PbO}_2$  和  $\text{BaO}_2$  中, 哪个是普通氧化物, 哪个是过氧化物。

4、试以钛铁矿 ( $\text{FeTiO}_3$ ) 和浓  $\text{H}_2\text{SO}_4$  为主要原料, 制备钛白 ( $\text{TiO}_2$ ), 要求写出有关反应方程式及反应条件。

### 四、完成并配平下列反应方程式 (6 分)



### 五、计算题 (15 分)

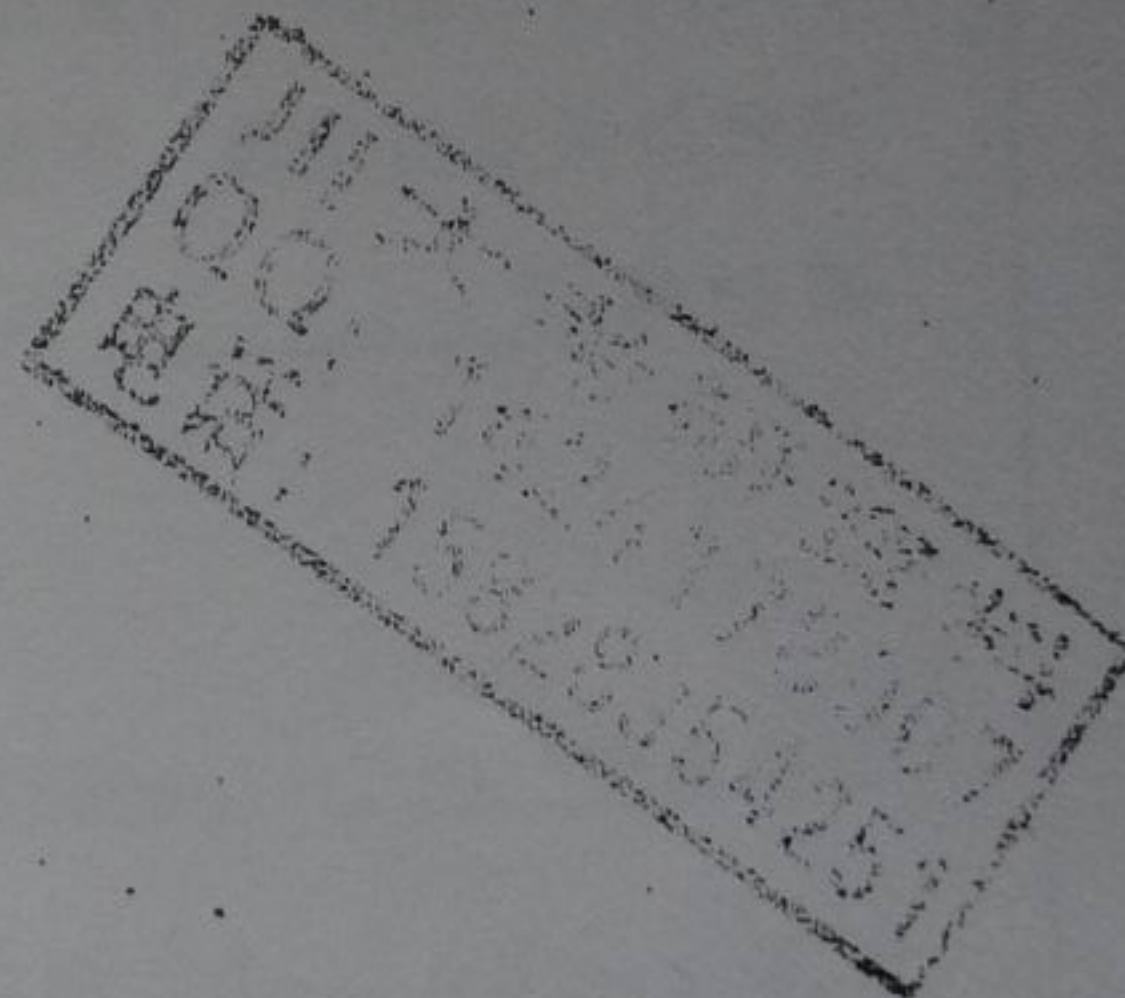
1、重铬酸钾和硫酸亚铁在硫酸介质中发生反应

①将此反应布置成的原电池用符号表示出来;

②写出两个半电池及原电池的反应;

③计算原电池的电动势  $E^\circ$ ;

④求此反应在  $25^\circ\text{C}$  的平衡常数;



⑤若溶液中其它离子浓度不变, 而只将溶液的 pH 值变为 6, 试通过计算说明此时重铬酸钾能否氧化  $Br^-$ ,  $I^-$  离子。

(已知  $\phi^\ominus Cr_2O_7^{2-} / Cr^{3+} = 1.33V$ ,  $\phi^\ominus Fe^{3+} / Fe^{2+} = 0.77V$ ,  $\phi^\ominus Br_2 / Br^- = 1.08V$ ,

$\phi^\ominus I_2 / I^- = 0.54V$ )

2. 将一个铜电极插入含有  $1.00 mol \cdot dm^{-3}$  的氨和  $1.00 mol \cdot dm^{-3} [Cu(NH_3)_4]^{2+}$  配离子的溶液中, 若以标准氢电极作正极组成电池, 经实验测定其电动势为 0.0400 伏, 试求此铜氨配离子的稳定常数。

(已知  $\phi^\ominus Cu^{2+} / Cu = 0.337V$ ,  $\phi^\ominus H^+ / H_2 = 0.000V$ )

### 六、填空题 (每空 1 分, 共 24 分)

1. 标定 HCl 溶液浓度, 可用基准物质 (只填一种) \_\_\_\_\_,

标定反应为 \_\_\_\_\_,

标定时使用的指示剂是 \_\_\_\_\_。

标定  $Na_2S_2O_3$  溶液浓度, 可用基准物质 (只填一种) \_\_\_\_\_,

标定反应为 \_\_\_\_\_,

标定时使用的指示剂是 \_\_\_\_\_。

2. 下列论述中错误的是 \_\_\_\_\_

A. 方法误差属于系统误差;

B. 系统误差又称可测误差;

C. 系统误差具有单向性;

D. 系统误差呈正态分布

3. 用 HCl 滴定 NaOH 和 NaAc 混合溶液中的 NaOH 时, 应选用 \_\_\_\_\_

作指示剂, 滴定至化学计量点时, 该溶液的质子平衡方程是 \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_。 [ $K_a(HAc) = 1.8 \times 10^{-5}$ ]

4. 以 NaOH 溶液滴定  $H_2C_2O_4 + H_3BO_3$  混合酸中的  $H_2C_2O_4$  时, 在滴定曲线上出现几个突跃? \_\_\_\_\_。

[ $pK_a(H_3BO_3) = 9.24$ ;  $H_2C_2O_4$ :  $pK_{a1} = 1.22$ ;  $pK_{a2} = 4.19$ ]

5、若有  $10^{-4} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{Zn}^{2+}$  溶液，存在下列两种情况。

(1) 在  $\text{pH} 4.0 \sim \text{pH} 5.0$  时，加入等物质的量的 EDTA 再调至  $\text{pH} \approx 10.0$ ；

(2) 在  $\text{pH} \approx 10.0$  的氨性缓冲液中，用 EDTA 滴定  $\text{Zn}^{2+}$  至终点。

当两者体积相同时，问哪种情况的  $\alpha_{\text{Zn}}$  大？ 2；

哪种情况下的  $\lg K'_{\text{ZnY}}$  大？ 1。

6、重量分析法中，沉淀按其物理性质不同，可粗略地分为两类，一类是

\_\_\_\_\_ 沉淀；另一类是 \_\_\_\_\_ 沉淀。影响沉淀纯度的

因素有两种 (1) \_\_\_\_\_；(2) \_\_\_\_\_。

7、在银量法的下列各种情况中，分析结果是准确的，还是偏高或偏低？

(1) 用佛尔哈德法测定  $\text{Cl}^-$  时，未消除沉淀  $\text{AgCl}$  的干扰。 \_\_\_\_\_

(2) 用法扬司法滴定  $\text{Cl}^-$  时，用荧光黄作指示剂。 \_\_\_\_\_

8、测量吸光度时，如被测试液无色，而显色剂有色，应采用

\_\_\_\_\_ 作参比溶液。当试液及显色剂均无色时，可

用 \_\_\_\_\_ 作参比溶液。

9、总体平均值的置信区间表示在一定置信度下，以 \_\_\_\_\_ 为

中心，包括 \_\_\_\_\_ 范围。

10、采用新方法测定基准明矾中氧化铝的百分含量，若两位分析人员用

相同的方法测定上述明矾，得到两组分析结果，要检验这两组分析

结果之间是否存在显著性差异，应采用 \_\_\_\_\_ 检验法加

\_\_\_\_\_ 检验法。

七、选择题（每小题 4 分，共 20 分）

1、用  $0.1000 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$  溶液滴定浓度为  $0.1000 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的二元弱酸，

当  $\text{pH} = 2.12$  时， $\delta_{\text{H}_2\text{A}} = \delta_{\text{HA}^-}$ ，当  $\text{pH} = 7.20$  时， $\delta_{\text{HA}^-} = \delta_{\text{A}^{2-}}$ ，求滴

定至第一化学计量点时，溶液的  $\text{pH}$  值是多少？（用最简公式计算）

( )

A. 7.20

B. 4.66

C. 2.12

D. 9.70

2、在  $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$  介质中，已知

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\theta'} = 0.68\text{V}; E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^{\theta'} = 1.44\text{V}$$

以  $\text{Ce}^{4+}$  滴定  $\text{Fe}^{2+}$  溶液至化学计量点时的平衡电势为 ( )

- A. 0.76V;      B. 1.25V;      C. 0.89V;      D. 1.06V

3、称取苦味酸胺 0.0250 克，处理成 1 升有色溶液，在 380nm 处以 1cm 吸收池测得透光度  $T=17.38\%$ ，已知其摩尔吸光系数  $\epsilon$  为  $10^{4.13} \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ，求得苦味酸胺的摩尔质量为 (保留三位有效数字) ( )  $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

- A. 444      B. 413      C. 395      D. 480

4、推导在强酸性溶液中， $\text{CaF}_2$  的溶解度  $s$  计算公式为

A.  $s = \sqrt{K_{sp} \left( \frac{[\text{H}^+] + K_a}{2K_a} \right)}$ ;

B.  $s = \sqrt[3]{K_{sp} \left( \frac{[\text{H}^+] + K_a}{2K_a} \right)^2}$

C.  $s = \sqrt[3]{K_{sp} \left( \frac{[\text{H}^+] + K_a}{2K_a} \right)}$ ;

D.  $s = \sqrt[3]{K_{sp} \left( \frac{2K_a}{[\text{H}^+] + K_a} \right)^2}$

5、测定矿石中锰的质量分数时，得到下列结果，2.51%，2.56%，2.54%，

用  $4\bar{d}$  法估计再测定一次所得分析结果不应舍去的界限是 ( )。

- A. 2.55% ~ 2.60% ;      B. 2.50% ~ 2.55% ;  
C. 2.45% ~ 2.56% ;      D. 2.47% ~ 2.61% .

### 八、应用题 (共 20 分)

1、(10 分) 标定  $\text{KMnO}_4$  溶液的浓度时，称取  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  0.2262 克，经水溶解后在适当条件下，用  $\text{KMnO}_4$  溶液滴定，消耗 41.50mL。计算此  $\text{KMnO}_4$  溶液的浓度及对铁的滴定度。

$$[M(\text{Fe})=55.85 \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}, M(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4)=134.0 \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}]$$

2、(10分)在  $\text{pH}=5.5$  时,用  $0.020\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  EDTA 滴定  $0.020\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{Zn}^{2+}$  和  $0.20\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{Mg}^{2+}$  混合液中的  $\text{Zn}^{2+}$ 。以二甲酚橙 (XO) 为指示剂。

已知  $\lg K_{\text{ZnY}} = 16.5$ ,  $\lg K_{\text{MgY}} = 8.7$ ,  $\lg \alpha_{\text{Y}(\text{H})} = 5.5$ ,  $pZn_{\text{ep}}(\text{XO}) = 5.7$ ;

问 (1) 能否准确滴定  $\text{Zn}^{2+}$ ? (2) 化学计量点时  $\lg K'_{\text{ZnY}}$  和  $pZn_{\text{sp}}$  分别是多少? (3) 终点误差  $E_t$  是多大?

### 九、定性设计分析方案 (11分)

设计用络合滴定法在  $\text{pH} 5\sim 6$ , 以二甲酚橙作指示剂, 测定  $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$  混合溶液中各组分含量的方法, 要求:

- (1) 列出测定步骤或流程图, 同时标明使用的滴定剂, 掩蔽剂的名称;
- (2) 样品质量为  $m$  g, 摩尔质量用  $M(\text{Al})$ 、 $M(\text{Zn})$  表示, 列出计算  $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$  质量分数的计算公式。

(已知:  $\lg K_{\text{ZnY}} = 16.50$ ,  $\lg K_{\text{AlY}} = 16.30$ ,  $\text{Al}^{3+}$  对二甲酚橙有封闭作用)