

## 2009 年攻读硕士学位研究生入学考试试题

无机及分析化学

613

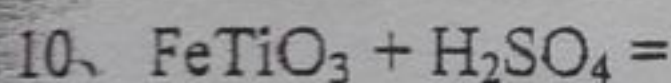
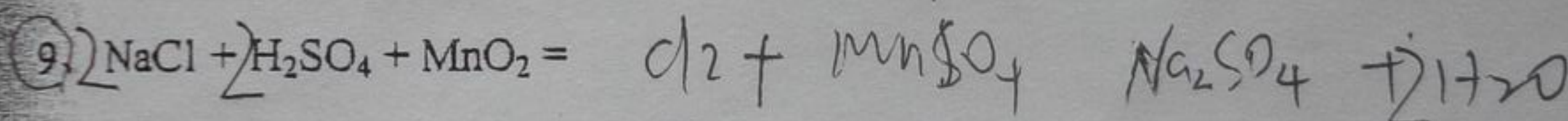
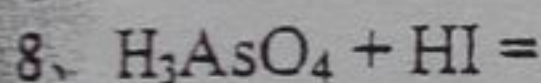
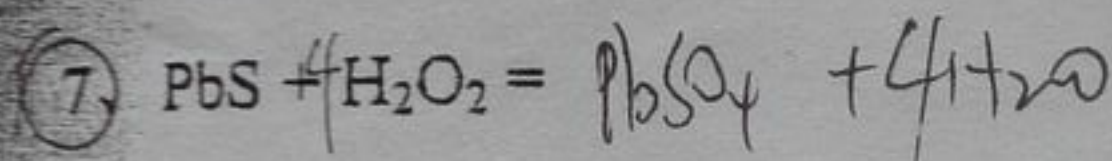
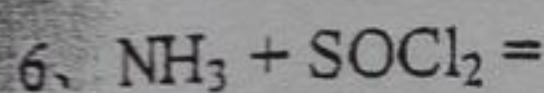
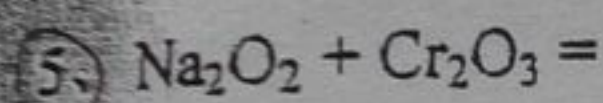
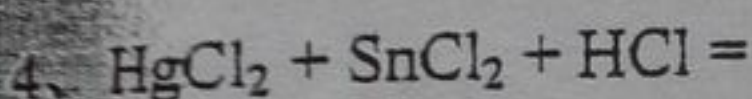
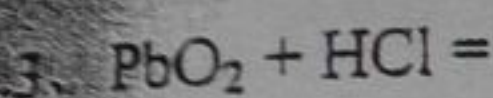
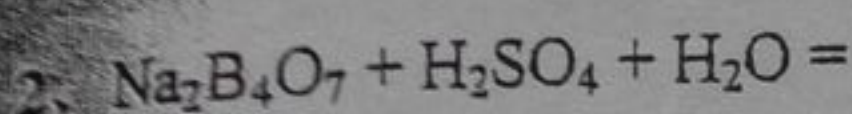
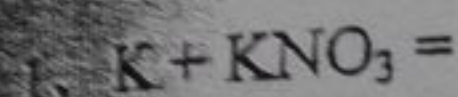
无机化学、分析化学、有机化学、物理化学、高分子化学与物理、绿色化学、化学生物学

可带计算器

(试题共 5 页)

(答案必须写在答题纸上, 写在试题上不加分)

完成并配平下列反应方程式 (每题 1 分, 共 10 分)

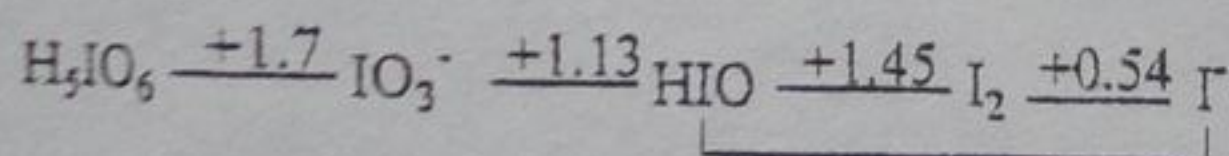


二、选择题 (每题 1 分, 共 20 分)

1.  $H_2C_2O_4$  分子中碳的氧化数为:

[ ]

A. +4      B. +3      C. +1      D. 0



2. ? , 其中  $\phi_{HIO/I^-}^\theta$  为:

[ ]

A. +1.45V      B. +0.54V      C. +0.995V      D. +0.455V

3. 下面描述电子的运动状态的波函数中, 电子云呈球形对称的是:

[ ]

A.  $\psi_{5, 1, -1}$       B.  $\psi_{4, 2, 1}$       C.  $\psi_{4, 2, 0}$       D.  $\psi_{4, 0, 0}$

4. Cr 的原子核外有 24 个电子, 其电子结构式正确的为:

[ ]

A.  $[Ar]3d^5 4s^1$       B.  $[Ar]3d^4 4s^2$       C.  $[Ar]3d^6 4s^0$       D.  $[Ar]4s^2 4p^4$



5. 根据价层电子对互斥理论,  $\text{ICl}_4^-$  的立体结构为: [ ]  
 A、正方形 B、四面体 C、T型 D、V型
6. 下列分子是极性的是: [ ]  
 A、 $\text{CH}_4$  B、 $\text{PCl}_5$  C、 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  D、 $\text{CO}_2$
7.  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  的共轭碱是: [ ]  
 A、 $\text{H}_3\text{PO}_4$  B、 $\text{PO}_4^{3-}$  C、 $\text{HPO}_4^{2-}$  D、 $\text{H}_2\text{PO}_4^-$
8. 对  $\text{AB}_2$  型难溶强电解质来说, 溶解度  $s(\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3})$  和溶度积的关系为: [ ]  
 A、 $S = \sqrt{K_{sp}^0}$  B、 $S = \sqrt[3]{K_{sp}^0}$  C、 $S = \sqrt[3]{\frac{K_{sp}^0}{2}}$  D、 $S = \sqrt[3]{\frac{K_{sp}^0}{4}}$
9. 下列热力学函数中数值不为零的是: [ ]  
 A、 $\Delta_f H_m^\ominus(\text{Cl}_2, \text{g})$  B、 $\Delta_f G_m^\ominus(\text{Br}_2, \text{l})$  C、 $\Delta_f G_m^\ominus(\text{Hg}, \text{l})$  D、 $S_m^\ominus(\text{H}_2, \text{g})$
10. 由平衡  $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s}) + 4\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 3\text{Fe}(\text{s}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  可得出它的  $K_p$  和  $K_c$  的关系为: [ ]  
 A、 $K_p > K_c$  B、 $K_p = 1$  C、 $K_p = K_c$  D、 $K_p < K_c$
11. 下列物质中, 存在分子内氢键的是: [ ]  
 A、 $\text{NH}_3$  B、邻硝基苯酚 C、对硝基苯酚 D、HF
12. 真实气体与理想气体的行为较为接近的条件是: [ ]  
 A、低压和较高温度 B、高压和较低温度 C、高温和高压 D、低温和低压
13. 生物化学工作者常常将  $37^\circ\text{C}$  时的速率常数与  $27^\circ\text{C}$  时的速率常数之比称为  $Q_{10}$ , 若某反应的  $Q_{10} = 2.5$ , 则该反应的活化能为: [ ]  
 A、105 KJ/mol B、26 KJ/mol C、54 KJ/mol D、71 KJ/mol
14. 某弱酸在  $1.0\text{mol/L}$  溶液中是 10% 电离, 在  $0.01\text{mol/L}$  溶液中电离的百分数是: [ ]  
 A、大于 10% B、10% C、小于 10% D、零
15. 有一过程,  $\Delta_r H_m^\ominus > 0$ ,  $\Delta_r S_m^\ominus < 0$ , 则能自发进行的温度为: [ ]  
 A、高温 B、低温 C、任意温度 D、任何温度也不能自发进行
16.  $\text{As}_2\text{S}_3$  溶胶带负电荷, 下列各离子对其聚沉能力大小关系正确的是: [ ]  
 A、 $\text{Na}^+ < \text{Mg}^{2+} < \text{Al}^{3+}$  B、 $\text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{Al}^{3+}$  C、 $\text{Al}^{3+} > \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+}$  D、 $\text{Mg}^{2+} > \text{Al}^{3+} > \text{Na}^+$
17. 对于 VIB 族金属元素, 可以与卤素生成许多卤化物, 下列哪些结论是错误的? [ ]  
 A、Cr 不能生成  $\text{CrX}_6$  B、Mo 与  $\text{F}_2$  生成  $\text{MoF}_6$   
 C、W 可与  $\text{F}_2$ 、 $\text{Cl}_2$ 、 $\text{Br}_2$  生成  $\text{WX}_6$  D、Mo、W 都不与  $\text{I}_2$  直接反应
18. 下列混合溶液能稳定存在的是: [ ]  
 A、 $\text{I}_2$  和  $\text{Fe}^{3+}$  溶液 B、 $\text{I}^-$  和  $\text{Fe}^{3+}$  溶液 C、 $\text{I}^-$  和  $\text{NO}_2^-$  溶液 D、 $\text{I}_2$  和  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  溶液
19. 含大  $\pi$  键的分子是: [ ]  
 A、 $\text{O}_2^{2-}$  B、 $\text{H}_2\text{O}_2$  C、 $\text{S}_x^{2-}$  D、 $\text{O}_3$
20. 在水中易溶的物质是: [ ]  
 A、LiF B、AgF C、CuCl D、Li(OH)

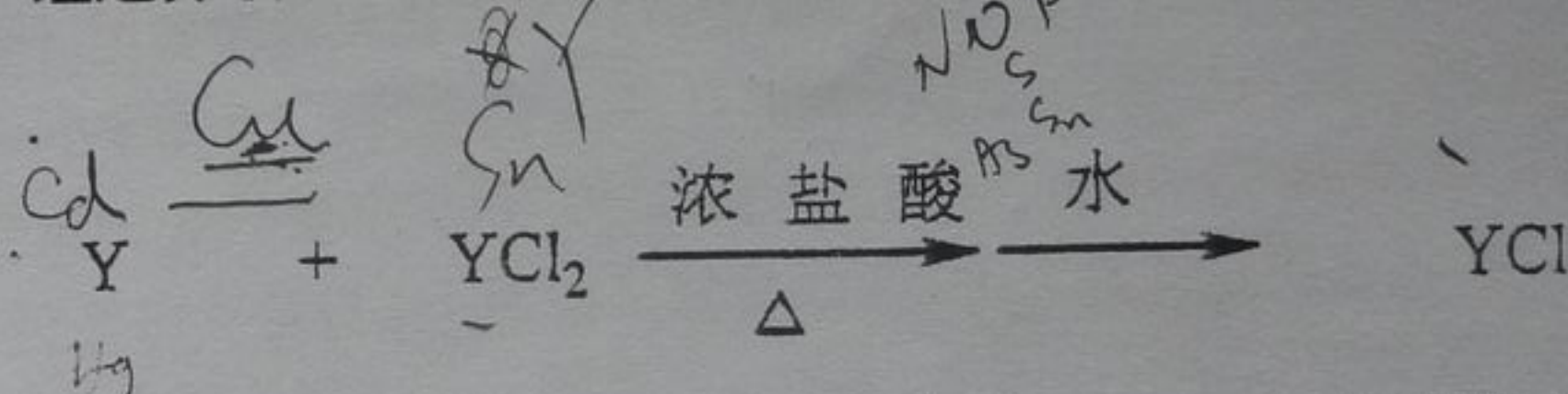


回答下列问题 (每题 3 分, 共 15 分)

- (1) 已知反应  $2\text{NO}(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{N}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  的反应速率方程是  $v = k[\text{NO}]^2[\text{H}_2]$ , 请讨论以下各种条件变化时对反应初始速率的影响。① NO 浓度增加一倍; ② 有催化剂参加; ③ 降低温度; ④ 将反应器体积增加一倍。
- (2) 在用稀硫酸清洗被  $\text{Co}(\text{OH})_3$  和  $\text{MnO}(\text{OH})_2$  污染的玻璃仪器时, 为什么要加入  $\text{H}_2\text{O}_2$ ?
- (3) 试述同离子效应和盐效应对弱酸、弱碱电离平衡的影响, 为什么?
- (4) 应用 EAN 规则判断下面中性金属羰基配合物是否存在? 若存在,  $n$  值是多少?  
①  $\text{Cr}(\text{CO})_n$  ②  $\text{Mn}(\text{CO})_n$  ③  $\text{Fe}_2(\text{CO})_n$  ④  $\text{Ni}(\text{CO})_n$
- (5) 为什么  $\text{PF}_3$  可以和过渡金属形成许多配合物, 而  $\text{NF}_3$  几乎不具有这样的性质?  $\text{PH}_3$  和过渡金属形成配合物的能力为什么比  $\text{NH}_3$  强?

#### 四、推断及计算题 (30 分)

1. 某氧化物矿含有金属元素 W、X、Y 和 Z 的四种氧化物, 其中 W 是此矿的主要金属元素。用热盐酸处理矿粉可以得到 W、X、Y 和 Z 的正二价氯化物, 其中 X 的氯化物溶解度较小, 但加热溶解后迅速增加; 如果用浓盐酸与矿粉一起加热可明显产生氯气 (反应 1)。在酸性条件下, 往试样的稀溶液中通入硫化氢气体, X 和 Y 将产生硫化物沉淀而 W 和 Z 仍然留在溶液中; 将矿粉加入固体 KOH 和氧化剂在高温下熔融后可得到一种绿色化合物 (反应 2), 此化合物溶于酸得一种紫色溶液。紫色溶液浓缩结晶得到一种紫黑色晶体, 可与浓盐酸直接反应产生  $\text{Cl}_2$ ; X、Y 和 Z 的硫化物经过焙烧后溶于硝酸, 加入硫酸后得到  $\text{XSO}_4$  沉淀; 经过分析, Y 和 Z 两种金属的原子量虽然接近, 但 Y 可发生以下反应 (反应 3):



而 Z 没有类似的反应, 但加入 KOH 溶液 Z 可生成  $\text{Z}(\text{OH})_2$  白色沉淀 (反应 4), 但过量的 KOH 可使沉淀部分溶解。

根据以上实验事实判断回答以下问题:

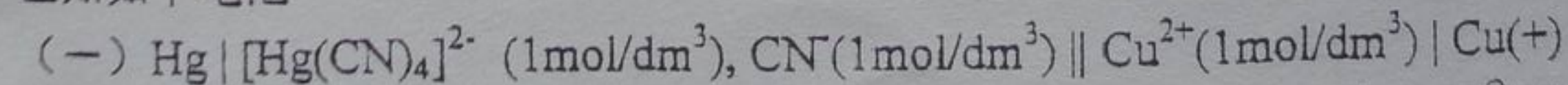
- ① A、B、C、D 各是什么金属元素?

A 是 \_\_\_\_\_ B 是 \_\_\_\_\_ C 是 \_\_\_\_\_ D 是 \_\_\_\_\_

- ② 写出反应 1 至反应 4 的化学反应方程式。

2. 计算  $0.0200\text{MCH}_3\text{COOH}$  和  $0.0100\text{MC}_6\text{H}_5\text{COOH}$  混合溶液中的  $[\text{H}^+]$ 、 $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ 、 $[\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-]$ 。已知  $K_{\text{a}, \text{CH}_3\text{COOH}} = 4.8 \times 10^{-5}$ ,  $K_{\text{a}', \text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}} = 6.3 \times 10^{-5}$

3. 已知如下电池



的电池电动势为  $0.71\text{V}$ , 计算  $[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}$  的稳定常数, 已知  $E^\ominus_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0.34\text{V}$ ,  $E^\ominus_{\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}} = 0.85\text{V}$ 。



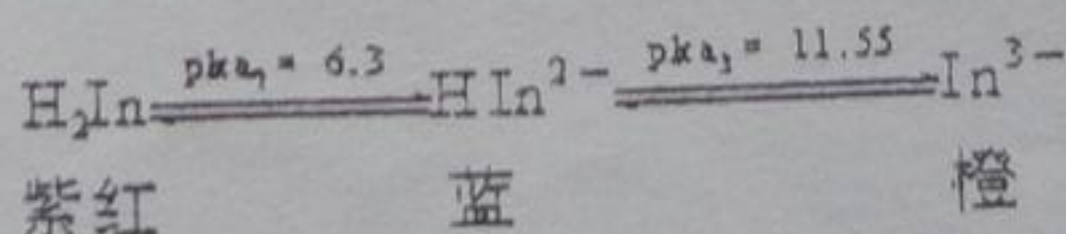
五、选择题：(每题 2 分，共 20 分)

1. 可以减小随机误差的方法是 ( )  
A. 对仪器进行校准 B. 做空白试验  
C. 增加平行测定次数 D. 做对照试验
2. 下列物质中不能用作基准物用于标定 EDTA 溶液的是 ( )  
A.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  B.  $\text{CaCO}_3$  C. 纯 Zn D. 纯 Cu
3. 甲基橙的变色范围为  $\text{pH}=3.1-4.4$ ，若将甲基橙指示剂加到一无色水溶液中，溶液呈黄色，则该溶液的酸碱性为 ( )  
A. 中性 B. 碱性 C. 酸性 D. 不能确定
4. 欲测定  $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$  混合液中的  $\text{Zn}^{2+}$ ，为消除  $\text{Al}^{3+}$  的干扰，宜采用下列哪种方法？  
( $\lg K_{\text{ZnY}}=16.50$ ,  $\lg K_{\text{AlY}}=16.11$ ) ( )  
A. 控制酸度 B. 加  $\text{NH}_4\text{F}$  C. 加抗坏血酸 D. 加硫脲
5.  $\text{NaOH}$  标准溶液因保存不当吸收了  $\text{CO}_2$ ，若以此  $\text{NaOH}$  溶液滴定  $\text{H}_3\text{PO}_4$  至第二个计量点，则  $\text{H}_3\text{PO}_4$  的分析结果将 ( )  
A. 偏高； B. 偏低； C. 无影响； D. 不能确定。  
*NaOH + CO2 = Na2CO3 + H2O*
6. 某溶液含  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  及少量  $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ ，今加入三乙醇胺，调至  $\text{pH}=10$ ，以铬黑 T 为指示剂，用 EDTA 滴定，此时测定的是 ( )  
A.  $\text{Mg}^{2+}$  量 B.  $\text{Ca}^{2+}$  量 C.  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  总量 D.  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$  总量
7. 以下计算式答案  $x$  应为 ( )  
$$\frac{11.05}{1.32} + \frac{1.3153}{1.23} + 1.225 + 25.0678 = x$$
  
A. 38.6581 B. 38.64 C. 38.66 D. 38.67
8. 下列各种酸溶液 (浓度约为  $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )，不能用  $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaOH}$  标准溶液准确滴定的是 ( )  
A.  $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}; \text{pKb}=4.74)$  B.  $\text{HAc}(\text{pKa}=4.74)$   
C.  $\text{HF}(\text{pKa}=3.18)$  D.  $\text{HCOOH}(\text{pKa}=3.77)$
9. 用氧化还原法测定钡的含量时，先将  $\text{Ba}^{2+}$  沉淀为  $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$ ，过滤，洗涤后溶解于酸，加入过量  $\text{KI}$ ，析出的  $\text{I}_2$  用  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  标准溶液滴定，则  $\text{BaCl}_2$  与  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  的物质的量之比为 ( )  
 *$\text{Ba}^{2+} + 2\text{IO}_3^- + 10\text{I}^- + 12\text{H}^+ = \text{BaI}_2 + 5\text{I}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$*   
A. 1:2 ; B. 1:12 ; C. 1:3 ; D. 1:6
10. 准确移取 100ml 含 CN 水样，经处理后用  $0.05000\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{AgNO}_3$  溶液滴定，终点时耗去 5.50ml。已知  $M(\text{NaCN})=49.00$ ，则水样中  $\text{NaCN}$  的质量浓度( $\text{mg}\cdot\text{ml}^{-1}$ )为 ( )  
A. 0.5390 B. 0.2695 C. 0.1348 D. 1.3480  
*1:2*

六、填空题 ((每空 2 分，共 20 分))

1. 分析某试样允许测定的相对误差为 1%，若试样称取量为 2g 左右，则应称至小数点后 \_\_\_\_\_ 位，记录应保留 \_\_\_\_\_ 位有效数字。

2. 已知铬黑 T 在水溶液中的酸碱离解平衡及颜色变化如下：



若铬黑 T 与金属离子 M 形成的络合物的颜色为红色，则用铬黑 T 作指示剂，适宜



的 pH 范围是\_\_\_\_\_。

2. 用 EDTA 准确滴定金属离子的条件是\_\_\_\_\_。

4. 用浓度为  $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的 HCl 溶液, 滴定  $20.00 \text{ ml}$  浓度为  $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{NH}_3$  溶液。

当滴入 HCl 溶液  $18.00 \text{ ml}$  时, 该溶液的 pH 值是\_\_\_\_\_, 当滴定至化学计量点时, 溶液的 pH 值是\_\_\_\_\_。若选用甲基橙为指示剂, 滴至  $\text{pH}=4.0$  为滴定终

点, 则终点误差为\_\_\_\_\_。(  $\text{NH}_3$ :  $\text{pK}_b=4.74$  )

5. 已知在  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  HCl 介质中,  $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = 0.68 \text{ V}$ ,  $E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^0 = 0.14 \text{ V}$ , 以  $\text{Fe}^{3+}$  滴定  $\text{Sn}^{2+}$  至  $99.9\%$  时的平衡电势为\_\_\_\_\_; 化学计量点电势为\_\_\_\_\_。

6. 重量分析法中, 沉淀阴离子的酸效应将使沉淀的溶解度\_\_\_\_\_。

七、计算题 (共 2 题 25 分)

1. (15 分) 在  $\text{pH}=9.26$  的  $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$  缓冲溶液中, 以  $2.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$  EDTA 滴定相同浓度的  $\text{Cu}^{2+}$ 。若溶液中除与  $\text{Cu}^{2+}$  配位的  $\text{NH}_3$  外, 缓冲剂总浓度为  $0.40 \text{ mol/L}$ , 计算化学量点时的  $\text{pCu}'$  和  $\text{pCu}$  各为多少?

[已知  $\text{pH}=9.26$  时,  $\lg \alpha_{\text{Y}(\text{H})} = 1.00$ ,  $\lg \alpha_{\text{Cu}(\text{OH})} = 1.03$ ,  $\lg K(\text{CuY}) = 18.80$ ;  $\text{Cu}^{2+}\text{-NH}_3$  络合物的  $\lg \beta_1 \sim \lg \beta_4$  分别为  $4.31, 7.98, 11.02, 13.32, 12.86$ ;  $\text{NH}_3$  的  $\text{pK}_b = 4.74$ ]

2. (10 分) 用溴酸钾法测定某试样中铝的过程为: 准确称取  $0.2000 \text{ g}$  试样, 经处理后, 在一定条件下将  $\text{Al}^{3+}$  沉淀为 8-羟基喹啉铝①。沉淀经过滤、洗涤后, 用稀盐酸溶解, 定量释放出的 8-羟基喹啉用  $25.00 \text{ mL } 0.1000 \text{ mol/L}$  的  $\text{KBrO}_3$  标准溶液 (含有过量  $\text{KBr}$ ) 处理②。待反应完全以后, 再加入过量的  $\text{KI}$ ③, 最后以淀粉为指示剂, 用  $0.1002 \text{ mol/L}$  的  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  标准溶液滴定④, 用去  $20.75 \text{ mL}$ 。(铝的相对原子质量  $26.98$ )

1. 写出①②③④步骤的离子反应方程式。

2. 计算试样中铝的质量分数。

八、分析方案设计题 (共 1 题 10 分)

今有一含  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Na}_3\text{PO}_4$  及少量惰性杂质的试样, 欲采用酸碱滴定法测定其中两组分的含量, 试设计一种分析方案, 包括测定步骤、所用滴定剂、滴定反应、指示剂及结果 (以质量百分数表示) 计算公式, 并简述设计依据。(已知: 碳酸的  $\text{K}_{a1}=4.2 \times 10^{-7}$ ,  $\text{K}_{a2}=5.6 \times 10^{-11}$ ; 磷酸的  $\text{K}_{a1}=7.6 \times 10^{-3}$ ,  $\text{K}_{a2}=6.3 \times 10^{-8}$ ,  $\text{K}_{a3}=4.4 \times 10^{-13}$ )