

2010 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

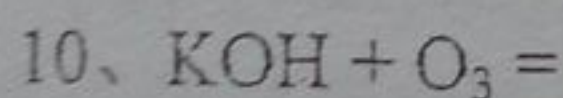
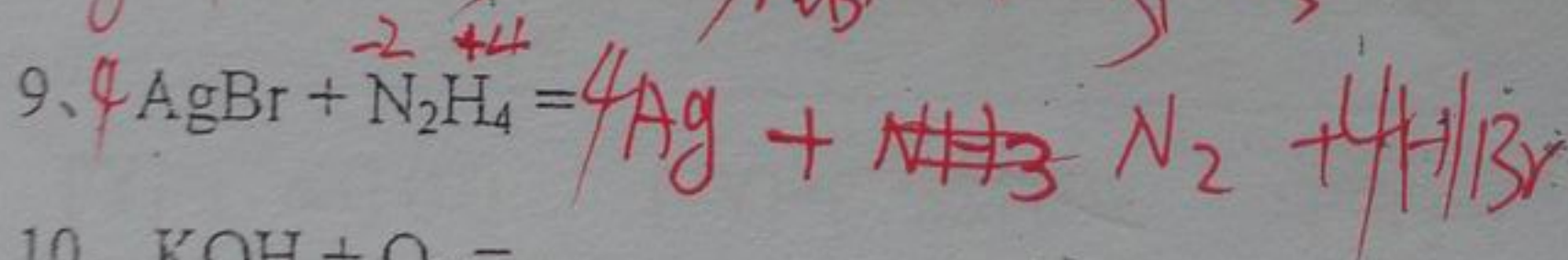
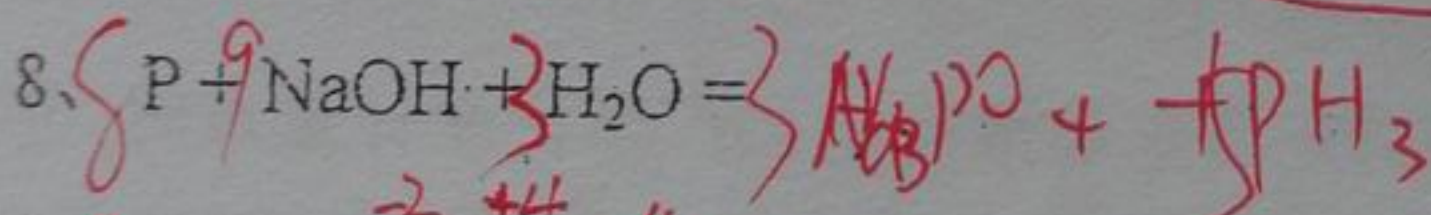
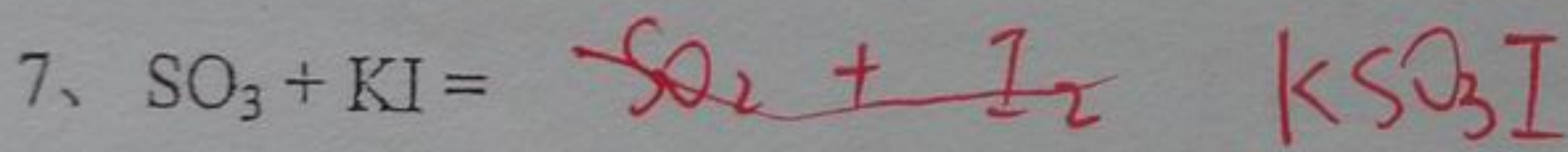
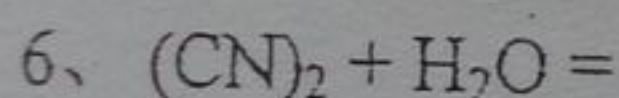
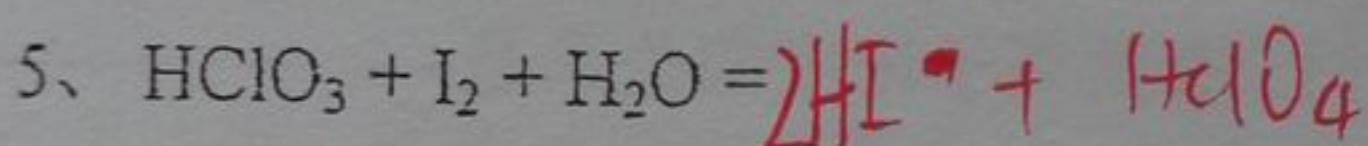
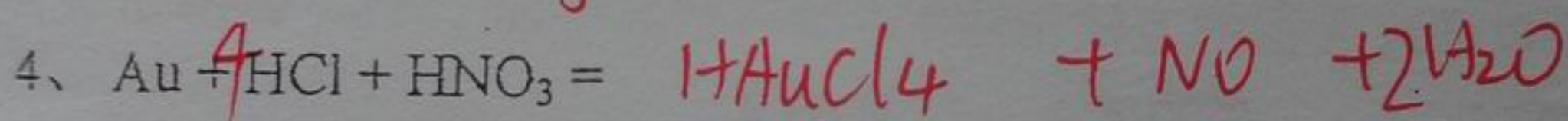
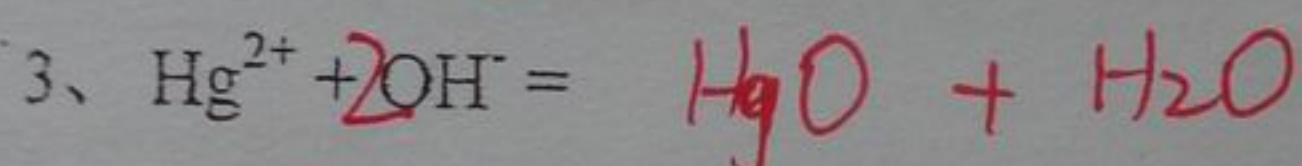
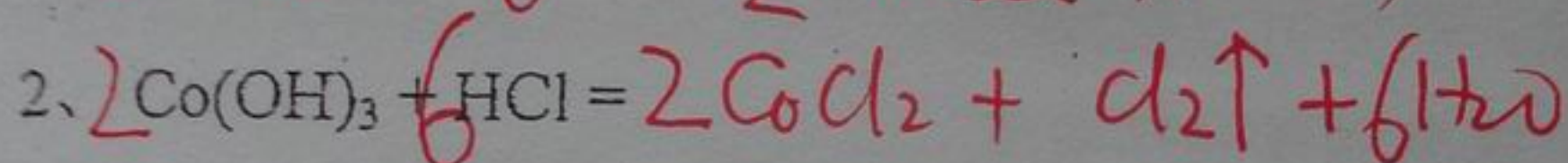
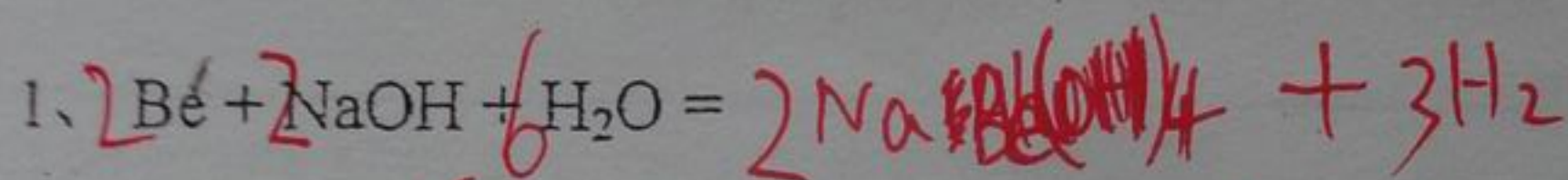
适用专业: 无机化学、分析化学、有机化学、物理化学、高分子化学与物理、绿色化学、化学生物学

(试题共 6 页)

可带计算器

(答案必须写在答题纸上, 写在试题上不加分)

一、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 2 分, 共 20 分)

1. 已知 CaSO_4 的 $K_{sp} = 3 \times 10^{-5}$, 溶解 CaSO_4 最多的是在 () 溶液中。

A. 0.1mol/L NaCl

B. 0.1mol/L CaCl_2

C. 纯水

D. 0.1mol/L Na_2SO_4

2. 溶液中指示剂出现明显颜色变化是溶液酸度在 ()

A. 中性左右

B. 缓冲溶液

C. 终点左右

D. 变化最大的范围内

3、金属离子如果生成配合物, 则该配合物 ()

- A. 溶于水中
B. 是路易斯酸
C. 是酸碱加合物
D. 不溶于水中

4、化学电池放电过程是一种 ()

- A. 做非膨胀功的过程
B. 化学能自发变为电能的过程
C. 不可逆的过程
D. 上面三种说法都对

5、硼酸晶体的形成是靠 () 作用力

- A. 氢键、范德华力
B. 共价键
C. 离子键
D. 离子键、共价键

6、不经具体计算, 能确定下列反应中 ΔH 与 ΔU 相差最大的是 ()

- A. $2C(s) + 3H_2(g) = C_2H_6(g)$
B. $C(s) + 0.5O_2(g) = CO(g)$
C. $C(s) + O_2(g) = CO_2(g)$
D. $C(s) + Si(s) = SiC(s)$

7、某金属离子形成配合物时, 在八面体弱场中, 磁矩为 4.98 B.M., 而在八面体强场中, 磁矩为零, 该金属可能为 ()

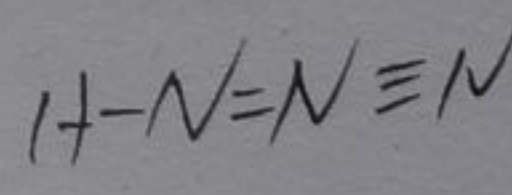
- A. Fe(II) B. Mn(II) C. Mn(III) D. Cr(III)

8、在 $CrCl_3$ 和 $K_2Cr_2O_7$ 混合起始溶液中加入过量的氢氧化钠溶液, 下列离子对浓度最大的是 ()

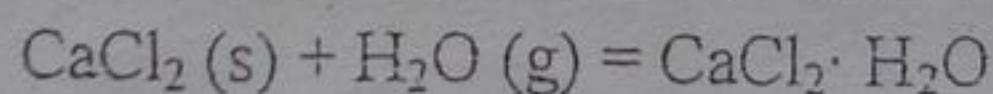
- A. Cr^{3+} 和 $Cr_2O_7^{2-}$
B. $Cr(OH)_4^-$ 和 $Cr_2O_7^{2-}$
C. Cr^{3+} 和 CrO_4^{2-}
D. $Cr(OH)_4^-$ 和 CrO_4^{2-}

9、叠氮酸 HN_3 中的三个氮原子采用的杂化类型分别是 ()

- A. sp^3 、 sp 、 sp
B. sp^2 、 sp 、 sp
C. sp^3 、 sp 、 sp^2
D. sp^2 、 sp 、 sp^2



10、氯化钙是有效的干燥剂, 它与水蒸气反应的化学平衡方程式为



在 $25^\circ C$, 上述反应的平衡常数为 25 torr^{-1} , 此时, 这两种固态混合物上方的平衡水蒸气压力为 ()

- A. 25 torr B. 0.040 torr C. 0.020 torr D. 无法计算

三、回答下列问题: (每题 4 分, 共 20 分)

1、请问在常态下, BF_3 、 $AlCl_3$ 、 BH_3 分别以何种方式存在? 解释其原因?

2、已知 $A_m B_n$ 型难溶型强电解质, 请推导其溶度积 K_{sp} 与溶解度 S 之间的数学计算关系。

- 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、 $[\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)_2]$ 在 CO 伸缩振动区只有一个强吸收，请画出其构型？
- 5、环辛四烯可以以哪几种方式与金属配位？试举出至少两个实例。

四、计算及推断题（共 25 分）

- 1、（10 分）已知二茂铁与乙酰氯在 AlCl_3 的存在下反应得产物 A，A 与三甲基胍硅烷反应制得 α -氰基- α -二茂铁基乙氧三甲硅烷 B，B 在无水乙醚中与 LiAlH_4 反应得到二茂铁基氨基醇类化合物 C。C 对于过渡金属来说是潜在的非常有效的配体，它与某些过渡金属形成的配合物在电子、催化等领域有重要应用。将化合物 C 与 HgCl_2 反应得到黄色沉淀 D。配合物 D 的元素分析为 C (29.42%)、H (3.23%)、N (2.64%)。电导率测定表明，配合物 D 是非电解质。

C、D 的部分红外数据如下表所示（单位： cm^{-1} ）：

化合物	$\nu_{\text{O-H}}$	$\nu_{\text{N-H}}$	$\delta_{\text{N-H}}$	$\nu_{\text{C-N}}$
C	3446	3361	1606	1239
D	3423	3246	1579	1227

根据上述实验事实和数据回答以下问题：

- (1) 写出化合物 A、B、C 的结构简式；
- (2) 分析并解释配合物 D 的配位情况，并画出配合物 D 可能的配位结构式。并解释配合物 D 的颜色。
- 2、（8 分）灰黑色固体单质 A 在常温下不与酸反应，与浓 NaOH 溶液作用生成无色溶液 B 和气体 C。气体 C 在灼热条件下可将一黑色氧化物还原为红色金属 D。A 在高温与氧气作用得到白色固体 E。E 与氢氟酸作用产生无色气体 F。F 通入水中生成白色沉淀 G 及溶液 H。G 用适量的 NaOH 溶液处理得溶液 B。请写出 A、B、C、D、E、F、G、H 所代表的物质的化学式。

- 3、（7 分）把铜电极放在 5.00M NH_3 和 $0.0100\text{M Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 溶液中，与涂有 Ag_2CrO_4 的银电极放在含有 $1.00 \times 10^{-5}\text{M}$ 的 CrO_4^{2-} 离子的溶液中构成一个电池，请计算该电池的电动势。

已知： $E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = +0.34\text{V}$ ， $E^\circ_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4/\text{Ag}} = +0.446\text{V}$ ，

平衡常数 $K_{\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}} = 1.00 \times 10^{13}$ ， $E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = +0.80\text{V}$

五、选择题 (每题 2 分, 共 20 分)

1. 以下叙述正确的是-----

- (A) 用 NaOH 滴定 HCl, 选甲基橙为指示剂的终点误差是正值
 (B) 用 HCl 滴定 NaOH, 选酚酞为指示剂的终点误差为正值
 (C) 用蒸馏法测 NH_4^+ , 若采用 HCl 吸收 NH_3 , 以 NaOH 返滴至 pH 为 7, 终点误差为负值
 (D) 用蒸馏法测 NH_4^+ , 若采用 H_3BO_3 吸收 NH_3 , 以 HCl 滴定至甲基红变色, 终点误差为负值

2. Fe^{3+} 与 Sn^{2+} 反应的平衡常数对数值 ($\lg K$) 为 -----

$$(\varphi^\ominus(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.77 \text{ V}, \varphi^\ominus(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = 0.15 \text{ V})$$

- (A) $(0.77-0.15)/0.059$ (B) $2 \times (0.77-0.15)/0.059$
 (C) $3 \times (0.77-0.15)/0.059$ (D) $2 \times (0.15-0.77)/0.059$

3. 某溶液的 pH 为 9.180, 其氢离子活度为-----

- (A) 6×10^{-10} (B) 6.6×10^{-10} (C) 6.61×10^{-10} (D) 6.607×10^{-10}

4. 欲配制 pH=5.1 的缓冲溶液, 最好选择-----

- (A) 一氯乙酸 ($\text{pK}_a = 2.86$) (B) 氨水 ($\text{pK}_b = 4.74$)
 (C) 六次甲基四胺 ($\text{pK}_b = 8.85$) (D) 甲酸 ($\text{pK}_a = 3.74$)

5. 下列四种表述中, 正确的是-----

- (1) 系统误差能找出原因, 因此可以消除
 (2) 增加平行测定次数可提高测量的精密度
 (3) 系统误差在理论上说是可以测定的
 (4) 随机误差可以通过校正的方法消除

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

6. 用 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 滴定 Fe^{2+} , 在化学计量点时, 有关离子浓度的关系是-----

- (A) $[\text{Fe}^{3+}] = [\text{Cr}^{3+}]$, $[\text{Fe}^{2+}] = [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]$
 (B) $3[\text{Fe}^{3+}] = [\text{Cr}^{3+}]$, $[\text{Fe}^{2+}] = 6[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]$
 (C) $[\text{Fe}^{3+}] = 3[\text{Cr}^{3+}]$, $[\text{Fe}^{2+}] = 6[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]$
 (D) $[\text{Fe}^{3+}] = 3[\text{Cr}^{3+}]$, $6[\text{Fe}^{2+}] = [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]$

7. 在 pH=10.0 的氨性缓冲溶液中, 以 EDTA 滴定等浓度的 Zn^{2+} 至化学计量点时, 以下叙述正确的是-----

- (A) $[\text{Zn}^{2+}] = [\text{Y}']$ (B) $[\text{Zn}^{2+}] = [\text{Y}^{4-}]$ (C) $[\text{Zn}^{2+}] = [\text{Y}^{4-}]$ (D) $[\text{Zn}^{2+}] = [\text{Y}']$

8. 在下列两种情况下, 以 EDTA 滴定相同浓度的 Zn^{2+} ; 一是在 pH=10.0, $[\text{NH}_3] = 0.1 \text{ mol/L}$ 的氨性缓冲溶液中, 二是在 pH=10.0, $[\text{NH}_3] = 0.2 \text{ mol/L}$ 的氨性缓冲溶液中。叙述滴定曲线 pZn 突跃范围大小正确的是-----

(A) 突跃范围大小相同

(C) 前者 pZn 的突跃范围比后者小

(B) 前者 pZn 的突跃范围比后者大

(D) 上述三种情况都有可能

9. 已知甲胺的 pK_b 为 3.38, 苯胺 pK_b 为 9.38, 甲酸的 pK_a 为 3.74, 以下溶液(浓度均为 0.1 mol/L), 能用酸标准溶液准确滴定的是-----

- (A) 甲胺 (B) 苯胺 (C) 甲酸 (D) HCl

10. 在含有 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 的溶液中, 加入下述何种溶液, $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 电对的电位将下降(不考虑离子强度的影响)-----

- (A) 稀 H_2SO_4 (B) HCl (C) NH_4F (D) 邻二氮菲

六、填空题 (每题 2 分, 共 20 分)

1. 在选择钙指示剂用 EDTA 滴定法测定 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 混合液中的 Ca^{2+} 时, 应加入 _____ 控制溶液 pH 为 _____。
2. 用 NaOH 滴定 HAc 时, 指示剂可选 _____, 终点颜色变化是 _____。
3. EDTA 二钠盐的水溶液的 pH 近似计算式是 _____ (EDTA 相当于六元酸)
4. 直接碘量法都是以 _____ 滴定剂, _____ 为指示剂。
5. 写出用 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标准溶液标定 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 的反应方程式:
(1) _____ (2) _____
6. 在弱碱性溶液中用 EDTA 滴定 Zn^{2+} 常使用 $\text{NH}_3\text{-NH}_4^+$ 溶液, 其作用是 _____。
7. 已标定好的 EDTA 标液若长期贮存于软玻璃容器中会溶解 Ca^{2+} , 若用它去滴定铋, 则测得铋含量将 _____。(指偏高、偏低或无影响)
8. 用佛尔哈德法测定 Cl^- 时, 若不采用加硝基苯等方法, 分析结果将 _____(指偏高还是偏低)。
9. 在沉淀重量法中, 陈化过程作用是 _____。
10. 向 20.00 mL 0.1000 mol/L 的 Ce^{4+} 溶液中加入 25.00 mL 0.1000 mol/L FeCl_2 , 平衡时体系的电位为 _____。
[$\varphi^\ominus(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) = 1.44 \text{ V}$, $\varphi^\ominus(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.68 \text{ V}$]

七、计算题 (共 3 题 25 分)

1. (10 分) 将 50.0 毫升 0.300 mol/L 的 H_3PO_4 溶液与等体积的 0.200 mol/L Na_3PO_4 溶液混合。已知 H_3PO_4 的 $\text{p}K_{a1} = 2.12$, $\text{p}K_{a2} = 7.20$, $\text{p}K_{a3} = 12.36$ 。
(1) 计算该混合溶液的 pH。
(2) 当以甲基红为指示剂, 用 0.100 mol/L HCl 溶液滴定该混合溶液至终点时, 需消耗 HCl 溶液多少毫升?
(3) 若改用百里酚酞为指示剂, 而以 0.400 mol/L NaOH 溶液滴定该混合溶液至终点, 需消耗 NaOH 溶液多少毫升?
2. (5 分) 量子点 (quantum dots) 是一种纳米材料, 由于具有许多独特的性质, 目前受到科学家的密切关注。为测定某 CdS 量子点中 Cd 含量, 向 0.2137g 量子点试样中加入 20.00 mL 0.1614 mol/L 的 I_2 溶液, 过量的 I_2 以 0.1765 mol/L 的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液滴定, 至 20.02 mL 时到达终点, 写出有关化学反应方程, 并计算试样中 Cd 的质量分数。[Ar(Cd) = 112.41]

3. (10 分) 测定某药物中钴的含量 ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$), 得结果如下: 1.25, 1.27, 1.31, 1.40。若取置信度为 90%, 试用 Q 检验法判断, 1.40 这个数据是否应予舍去? 在相同置信度下, 平均值的置信区间为多少?

n	3	4	5
$Q_{90\%}$	0.90	0.76	0.64

f	2	3	4
$t_{0.10}$	2.920	2.353	2.132

八、分析方案设计题 (共 1 题 10 分)

H_2O_2 水溶液是一种常用的杀菌剂, 拟测定其中的 H_2O_2 含量, 试设计两种分析方案。分析方案应包括测定步骤、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。