

167
重庆大学2005年硕士研究生入学考试试题

科目代码: 809

科目名称: 无机及分析化学

请考生注意:

答题一律(包括填空题和选择题)答在答题纸或答题册上, 答在试题上按零分计。

无机化学部分

一. 选择题(共 20 分, 每小题 2 分)

1. ClF_3 分子的空间构型为 ()。
A. 平面三角形 B. T 型 C. 三角锥型 D. 正四面体
2. 当银器皿发黑时最好用 () 处理, 可使其光亮如初。
A. Cl_2 B. HNO_3 C. 漂白粉溶液 D. H_2O_2
3. $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 受热分解, 主要产物为 ()。
A. $\text{Pb}(\text{NO}_2)_2 + \text{O}_2$ B. $\text{PbO} + \text{O}_2$
C. $\text{PbO} + \text{NO}_2 + \text{O}_2$ D. $\text{Pb} + \text{NO}_2 + \text{O}_2$
4. 在原电池 $\text{Zn} | \text{ZnSO}_4(1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}) || \text{CuSO}_4(1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}) | \text{Cu}$ 的 ZnSO_4 溶液中加入过量 $6.0\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$, 原电池的电动势将 ()。
A. 增大 B. 减小 C. 不变 D. 无法确定
5. 由 Cr_2O_3 出发制备铬酸盐应选用的试剂是 ()。
A. $\text{KOH}(\text{s}) + \text{KClO}_3(\text{s})$ B. $\text{HNO}_3(\text{浓})$ C. Cl_2 D. H_2O_2
6. 下列电子构型中, 第一电离能最小的是 ()。
A. ns^2np^3 B. ns^2np^4 C. ns^2np^5 D. ns^2np^6
7. 300K 时, 温度升高 10K, 反应速率增加一倍, 则此时活化能 E_a 约为 ()。
A. $53\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ B. $570\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ C. $23\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ D. $230\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
8. 下列离子的电子构型可以用 $[\text{Ar}]3d^6$ 表示的是 ()。
A. Mn^{2+} B. Fe^{3+} C. Co^{3+} D. Ni^{2+}
9. 在等温等压下, 水的蒸发过程中 ()。
A. H 和 S 都增加 B. H 和 S 都减小
C. H 增加而 S 减小 D. H 减小而 S 增加
10. 在 Mn^{2+} 离子的酸性溶液中, 加入少量的 AgNO_3 溶液和 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 固体, 溶液应呈何色? ()。
A. 紫色 B. 绿色 C. 棕褐色 D. 无色

二、填空题 (15 分)

1. 已知 HNO_3 、 H_3BO_3 均存在氢键, 但类型不同, 在 HNO_3 中是 _____, 在 H_3BO_3 中是 _____。
2. 自然界钙、镁、硅等主要以 _____ 形式存在, 锑、铅、锌等主要以 _____ 形式存在。
3. 氯化铵溶于水, 该水解方程式为 _____, 根据酸碱质子理论, 此反应中 _____ 是酸, _____ 是碱。
4. 卤化物 TiCl_4 、 FeCl_3 、 PCl_3 、 NaCl 的熔点从高到低的顺序是 _____。
5. 在 HClO_4 、 HClO_3 、 H_2SO_4 、 HClO 中, 酸性最强的是 _____。
6. 在 HgCl_2 中分别加入 NaOH , 生成 _____, 加入 NH_3 , 生成 _____。
7. $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 的磁矩为 2.87B.M. , 根据价键理论推测, 中心离子 _____ 杂化, 配离子空间构型 _____。
8. MnO 的沸点比 Mn_2O_7 _____, 因为 _____。

三、回答题 (20 分)

1. 根据分子轨道理论回答 N_2 、 NO 是否稳定? 并指明其键级和磁性?
2. 写出 VA、VIA、VIIA 三个主族, 第 2 到第 4 周期元素的氢氧化物的化学式, 并比较该氢氧化物水溶液的酸碱性强弱变化规律及原因。
3. SiCl_4 和 CCl_4 与均易水解吗? 为什么?
4. 为什么配制 SnCl_2 溶液, Na_3AsO_4 氧化 I^- 时, 溶液都需要酸化? ($E^\circ \text{I}_2/\text{I}^- = 0.535\text{V}$, $E^\circ \text{H}_3\text{AsO}_4/\text{H}_3\text{AsO}_2 = 0.581\text{V}$)。
5. (1) 写出金溶于王水的反应方程式。
(2) 用反应式解释氢氟酸能腐蚀玻璃。

四、计算题 (20 分)

1. 等体积混合 $0.100\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{FeCl}_3$ 溶液与 $1.00\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{NaCN}$ 溶液, 然后再加入 KI , 并使 KI 的浓度控制在 $0.100\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, 通过计算判断此时有无 I_2 析出?
(已知: $E^\circ \text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} = +0.770\text{V}$, $E^\circ \text{I}_2/\text{I}^- = +0.540\text{V}$, $K_{\text{稳}} \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} = 1.00 \times 10^{42}$, 假设溶液中 Fe^{2+} 和 I_2 的浓度为 $10^{-6}\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$)。
2. 在某一容器中有石墨、 CO_2 与 CO 的混合物, 设 1100K 时发生反应:
$$\text{C}_{(\text{石})} + \text{CO}_2(\text{g}) = 2\text{CO}(\text{g})$$

已知反应的 $K_p^\circ = 1.4$, 若反应开始前混合气体中 CO_2 与 CO 物质的量的比为 7:3, 反应在 1100K , p° 下进行, 求平衡时各物质的分压? CO_2 的转化率?

分析化学试题

一、选择题：（全为单选题。每题 2 分，共 30 分）

- () (1) 有关酸碱指示剂的叙述，何者不正确？
 A. 指示剂本身为一种弱酸或弱碱，滴定时添加 1~3 滴即可，以免造成实验误差。
 B. 指示剂若以 HIn 表示，其解离反应为 $\text{HIn} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{In}^-$ 。在碱液中显现酸型颜色。
 C. 其颜色随溶液 pH 值而改变。
 D. 石蕊是常用的指示剂，在碱中呈蓝色。
- () (2) 在以下各项措施中，可以减小分析测试中的随机误差的是
 A. 进行仪器校正
 B. 增加平行测定次数
 C. 对照试验
 D. 空白试验
- () (3) 沉淀法中要制得晶形沉淀的条件是
 A. 浓、冷、慢、搅、陈
 B. 稀、热、快、搅、陈
 C. 稀、热、慢、搅、陈
 D. 稀、冷、慢、搅、陈
- () (4) 标定盐酸溶液之基准试剂常用：
 A. 邻苯二甲酸 B. 氢氧化钠 C. 无水碳酸钠 D. 草酸钠。
- () (5) 为区分 HCl 、 HClO_4 、 H_2SO_4 、 HNO_3 四种酸的强度大小，可采用下列那种溶剂
 A. 水 B. 吡啶 C. 冰醋酸 D. 乙醚
- () (6) 指出下列条件中适于佛尔哈德法的条件是
 A. 滴定酸度为 $0.1 \sim 1 \text{ mol/L}$
 B. 以铬酸钾为指示剂
 C. pH 6.5~10
 D. 以荧光黄为指示剂
- () (7) 当以氧化剂 Ox 滴定还原剂 Red 时，设 $n_1=n_2=1$ ，要使等当点时反应的完全程度达到 99.9%，则两个半反应的标准电极电位的最小差值应为：
 A. 0.059V B. 0.118V C. 0.236V D. 0.354V
- () (8) 用已知浓度的盐酸比较滴定未知浓度的 NaOH 溶液。下列操作哪项操作不会导致分析结果偏高：
 A. 滴定前滴定管中有气泡，滴定后消失
 B. 湿润碱式滴定管量取 25.00ml 的 NaOH 溶液时，未进行润洗操作
 C. 滴定前俯视读数，滴定终点时仰视读数
 D. 临近终点时，未用洗瓶中的蒸馏水洗涤残留半滴滴定液。
- () (9) 下列四项有关酸碱滴定的叙述，何者不正确？
 A. 在酸碱滴定中，利用指示剂观察到的终点与化学计量点不一定相同。
 B. 酸碱滴定到达化学计量点时，溶液 pH 一定为 7。
 C. 一般强酸与强碱的滴定可选用变色范围在 pH 值 8 至 10 之间的酚酞当指示剂。
 D. 0.1 mol/L 的醋酸的滴定中，滴定终点时酚酞变红。
- () (10) 已知 $\lg K_{\text{aY}} = 10.69$ ，在 pH=9.0 的氨性缓冲溶液中，此时 $\lg \alpha_{\text{M}} = 1.29$ ，则体系中 K'_{aY} 应为：
 A. $10^{1.29}$ B. $10^{9.40}$ C. $10^{10.69}$ D. $10^{11.96}$
- () (11) 某物质的摩尔吸光系数很大，表明：
 A. 该物质溶液的浓度很大
 B. 光通过该物质溶液的光程长
 C. 该物质对某波长光的吸收能力很强
 D. 测定该物质的灵敏度高
- () (12) 将 pH=1 和 pH=3 的两种强酸溶液以等体积混合后，混合溶液 pH 值为：
 A. 0.3 B. 1.3 C. 1.5 D. 2.0

() (13) 在含有少量 Sn^{2+} 离子的 FeSO_4 溶液中, 用 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 法滴定 Fe^{2+} , 应先消除 Sn^{2+} 的干扰, 适宜采用:

- A. 控制酸度法 B. 氧化还原掩蔽法
C. 沉淀掩蔽法 D. 离子交换法

() (14) 以直接滴定法测定固体试样中某组分含量时, 用同一标准溶液滴定, 一次在 10°C 进行, 另依次在 30°C 进行, 其他条件相同, 测得的结果是:

- A. 30°C 时较高 B. 直接与温度成正比
C. 直接与温度成反比 D. 与温度无关

() (15) 用 EDTA 滴定金属离子 M, 若要求相对误差小于 0.1%, 则滴定的酸度条件必须满足:

- A. $c_M K_{MY} \geq 10^6$ B. $c_M K'_{MY} / \alpha_Y \geq 10^6$
C. $c_M K_{MY} / \alpha_Y \geq 10^6$ D. $c_M \alpha_Y / K'_{MY} \geq 10^6$

二、填空题: (每空 1 分, 共 15 分)

- 对某溶液浓度测定 6 次的结果为: 0.5050mol/L , 0.5042mol/L , 0.5086mol/L , 0.5063mol/L , 0.5051mol/L , 0.5064mol/L , 则平均值为_____, 平均偏差为_____, 相对标准偏差为_____。
- 如果要求分析结果达到 0.2% 或 2% 的准确度, 而至少应称取_____克试样; 而滴定时所用溶液体积至少要_____毫升。
- 用 0.1000mol/L 的 NaOH 溶液滴定 0.1000mol/L H_3PO_4 的混合溶液时, 在滴定曲线上可以出现 _____ 个滴定突跃范围。
- 根据酸碱质子理论, HPO_3^{2-} 的共轭酸是_____, HCN 的共轭碱是_____。
- 若以金属锌为基准物, 以二甲酚橙为指示剂标定 EDTA, 而配制 EDTA 的水中含有 Ca^{2+} , 用此标定后的 EDTA 测定 CaCO_3 试剂纯度, 其结果将_____。(指偏高, 偏低或无影响)
- 铬黑 T (EBT) 是一种有机弱酸, 它的 $\text{pK}_{a1}=6.3$, $\text{pK}_{a2}=11.6$, 络合物 Mg-EBT 的 $\lg K=7$, 则 $\text{pH}=10$ 时的 $\lg K'_{\text{Mg-EBT}}$ 值为_____。
- 写出下列沉淀法中衡量各称量形式对应各待测组分的换算因素数表达式

待测组分及摩尔质量 M_1	沉淀形式及摩尔质量 M_2	称量形式及摩尔质量 M_3	换算因素表达式 ($F=$) 及结果
Na_2SO_4 142.05	BaSO_4 233.39	BaSO_4 233.39	
As_2O_3 197.84	Ag_3AsO_4 462.52	AgCl 143.32	

- 用分光光度法测定时, 样品吸收曲线的横坐标和纵坐标分别是_____和_____。用光度法测定 KMnO_4 溶液时, 已知其浓度约等于 $5.0 \times 10^{-3}\text{g/L}$, 摩尔消光系数 ϵ 等于 $4740\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$, 欲使吸光度为 0.30, 应选用_____厚的比色皿。已知 KMnO_4 分子量为 158。

三、问答题: (每小题 4 分, 共 20 分)

- 简述常见酸碱指示剂及其变色范围? 若采用酸碱滴定法测定硼酸含量应如何处理并应该选择何种指示剂? 为什么?
- 什么是缓冲溶液和缓冲指数? 请列举出抗外加酸碱类缓冲溶液的实例, 并写出相应的 pH 计算式。
- 在氧化还原滴定中, 滴定前常需要进行预先氧化或还原处理, 在该预处理中使用的氧化剂和还原剂应满足哪些基本要求?
- 请描述络合滴定中经常用到的“最高允许酸度”是依据什么计算得到的?
- 分离方法在定量分析中有什么重要性? 分离时常量和微量组分的回收率要求如何?

四、计算题：（每小题 5 分，共 10 分）

1. 用一定体积的 KMnO_4 溶液恰能氧化一定质量的 $\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，如用 $0.2000\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaOH 中和同样质量的该物质，所需 NaOH 的体积恰为 KMnO_4 的一半，试计算 KMnO_4 溶液的浓度。
2. 已知 $\lg K_{\text{BiY}} = 27.9$, $\lg K_{\text{PbY}} = 18.0$, $K_{\text{SP Pb(OH)}_2} = 1.2 \times 10^{-15}$ ，求 Bi^{3+} 、 Pb^{2+} 浓度均为 $0.01000\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 混合溶液中准确地进行分别滴定的 pH 值条件。已知 $\lg \alpha_{\text{Y}}(\text{H})$ 与 pH 的关系为：

pH	0	1	2	3	4	5	6	7
$\lg \alpha_{\text{Y}}(\text{H})$	21.18	17.2	13.51	10.6	8.4	6.4	4.65	3.32