

无机化学

一、选择题 (15 分)

- 如果体系经过一系列变化, 最后又变回初始状态, 则体系的
 - $Q=0, W=0, \Delta U=0, \Delta H=0$;
 - $Q \neq 0, W \neq 0, \Delta U=0, \Delta H=Q$;
 - $Q=-W, \Delta U=Q+W, \Delta H=0$;
 - $Q \neq W, \Delta U=Q+W, \Delta H=0$;
- 某化学反应, 其反应物消耗 $3/4$ 时所需时间是它消耗掉 $1/2$ 时所需时间的 2 倍, 则该反应的级数为
 - $1/2$ 级
 - 1 级
 - 2 级
 - 0 级
- 下列物质中, 不属于其共轭酸碱的是
 - $\text{NH}_4^+, \text{NH}_3$; B. $\text{HF}, \text{H}_2\text{F}^+$; C. $\text{NH}_3, \text{NH}_2^-$; D. $\text{H}_3\text{O}^+, \text{OH}^-$
- 下列分子中, 偶极矩为零的是
 - NF_3 ; B. NO_2 ; C. PCl_3 ; D. BCl_3
- 下列氯化物中, 熔点最低的是
 - HgCl_2 ; B. FeCl_3 ; C. FeCl_2 ; D. ZnCl_2
- 下列分子和离子中, 键能最大的是
 - N_2 ; B. O_2^+ ; C. NO ; D. CN^-
- 下列分子和离子中, 具有顺磁性的是
 - NO^+ ; B. $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$; C. B_2 ; D. CO
- 分裂能 Δ_0 最大的是
 - $[\text{FeF}_6]^{4-}$; B. $[\text{Os}(\text{CN})_6]^{4-}$; C. $[\text{Ru}(\text{CN})_6]^{4-}$; D. $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$
- 晶体场稳定化能最大的是
 - $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$; B. $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$; C. $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$; D. $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$
- 酸性强弱关系正确的是
 - $\text{H}_6\text{TeO}_6 > \text{H}_2\text{SO}_4$; B. $\text{H}_2\text{SO}_4 < \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$; C. $\text{H}_4\text{SiO}_4 > \text{H}_3\text{PO}_4$; D. $\text{HClO} > \text{HClO}_3$
- 下列物质中, 还原性最强的是
 - HF ; B. PH_3 ; C. NH_3 ; D. H_2S
- 下列硫化物中, 可溶于 Na_2S 溶液的是
 - HgS ; B. CuS ; C. SnS ; D. Ag_2S
- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$ 可能存在的几何异构体数目是
 - 0
 - 2
 - 4
 - 6
- 下列配合物中, 磁矩约为 2.8BM 的是
 - $\text{K}_3[\text{CoF}_6]$; B. $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$; C. $\text{Ba}[\text{TiF}_6]$; D. $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$
- 同物质的量浓度的下列离子在酸性介质中, 氧化性最强的是
 - SO_4^{2-} ; B. ClO^- ; C. ClO_4^- ; D. $\text{H}_3\text{IO}_6^{2-}$

二、填空题 (16 分)

- 硫酸亚硝酸根五氨合钴 (III) 的化学式是 (1) _____
 $(\text{NH}_4)_3[\text{CrCl}(\text{SCN})_4]$ 的学名是 (2) _____;
- 自然界中硬度最大的单质是 (3) _____; 熔点最高的金属元素是 (4) _____.
- 往 KI 和足量 KClO_3 组成的混合溶液中逐滴加入稀 H_2SO_4 , 可观察到的现象是 (5) _____.

4. 配离子稳定性大小比较
 $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ (6) _____ $[\text{Cd}(\text{en})_2]^{2+}$; $[\text{HgI}_4]^{2-}$ (7) _____ $[\text{HgCl}_4]^{2-}$.

5. 根据“碰撞理论”，反应速率取决于以下3个因素：(8) _____、(9) _____和(10) _____。

6. 在水溶液中， HClO_4 与 HNO_3 的酸强度比较，是(11) _____；水被称为(12) _____；在液体 CH_3COOH 中， HClO_4 与 HNO_3 的酸强度比较，是(13) _____，故液态 CH_3COOH 被称为(14) _____。

7. 已知反应 1) $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) + 3\text{CO}(\text{g}) = 2\text{Fe}(\text{s}) + 3\text{CO}_2(\text{g})$

2) $3\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) + \text{CO}(\text{g}) = 2\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$

3) $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s}) + \text{CO}(\text{g}) = 3\text{FeO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$

则反应 $\text{FeO}(\text{s}) + \text{CO}(\text{g}) = \text{Fe}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$ 的恒压反应热计算公式是 = (15) _____，其值=(16) _____。

8. BF_3 的几何构型为(17) _____；而 BF_4^- 几何构型为(18) _____；二者的B-F键长大小比较： BF_3 (19) _____ BF_4^- 。

9. XeF_4 分子中，Xe原子以(20) _____杂化轨道成键，分子几何构型为(21) _____。

三、完成以下反应的化学方程式或离子方程式：

1. 以标准硫代硫酸钠溶液测定溶液中的 I_2 含量；

2. 以 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 鉴定 H_2O_2 的反应（以戊醇萃取）；

3. 铋酸钠与 MnSO_4 在稀硫酸介质中反应；

4. 氧化钴(III)被盐酸溶解；

5. 碘放入足量 NaOH 溶液中；

6. 以钛白粉(TiO_2)、氯气和石墨制备四氯化钛；

7. 把氯气通入 $\text{Bi}(\text{III})$ 的 NaOH 溶液中。

四、问答-计算题

黄金的提取通常采用氰化-氧化法。

1. 氰化法是向含氰化钠的矿粉(Au粉)混合液中鼓入空气，将金转移到溶液，再用锌粉还原提取Au。试写出反应过程的离子方程式，计算两个反应的平衡常数。

(已知： $\Phi_0\text{Au}^+/\text{Au}=1.68\text{V}$, $\Phi_0\text{O}_2/\text{OH}^- = 0.401\text{V}$, $\Phi_0\text{Zn}^{2+}/\text{Zn} = -0.70\text{V}$,

$K_{\text{稳}}\text{Au}(\text{CN})_2^- = 2.0 \times 10^{38}$, $K_{\text{稳}}\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-} = 1.0 \times 10^{16}$)

2. 纯度达99.95%-99.98%的黄金可用 AuCl_3 的盐酸溶液进行电解制取。有证据表明， AuCl_3 在浓 HCl 中是以 $[\text{H}_9\text{O}_4]^+$ 和 $[\text{AuCl}_4]^-$ 存在，请写出 $[\text{H}_9\text{O}_4]^+$ 的结构图。

3. 为了富集 AuCl_3 ，常用加入含磷酸三丁酯的苯溶液萃取，请说明基本原理。

4. 为保护环境，必须对含CN-废水进行处理，请设计两个原理不同的处理方案。比较它们的优缺点。(25分)

分析化学部分：(共30分)

五、填空题(12分)

1. 化学试剂一级品称_____；二级品称_____；三级品称_____。

2. 涤下列不洁仪器选择最合适洗涤剂：容量瓶用_____；烧杯用_____；刚装过氢氧化钠溶液并不挂水珠的滴定管用_____。

3. 下列标准溶液选择合适的滴定管：硝酸银用_____；氢氧化钾用_____；重铬酸钾用_____。

4. 以下重量分析沉淀形式选择最合适速度的定量滤纸： MgNH_4PO_4 用_____；

Fe(OH)₃ 用_____； BaSO₄ 用_____。

5. 积比为 1:1 的盐酸溶液为_____mol/L； 1:2 的硫酸溶液浓度为_____mol/L； 1:1 的硝酸溶液的浓度为_____mol/L。

6. 4.38mL, 其有效数字为_____位； 0.06%, 其有效数字为_____位； pH5.5 其有效数字为_____位。

7. 下列标定选择合适的基准物质：标定氢氧化钠溶液用_____； 标定硫代硫酸钠溶液用_____； 标定硝酸银溶液用_____。

8. pH5.5 用锌标定 EDTA 溶液, 可用_____缓冲溶液, 以_____作指示剂, 由_____色变为_____色为终点。

六、计算题 (18 分)

1. 称取基准物质草酸(H₂C₂O₄·2H₂O)0.3802g, 溶于水, 用氢氧化钠溶液滴定至终点时, 消耗了氢氧化钠溶液 24.50mL。计算氢氧化钠标准溶液的准确浓度。已知 M(H₂C₂O₄·2H₂O)=126.07。(8 分)

2. 采用氧化还原滴定法测定铁矿石中铁的含量。称取试样 0.3143g, 溶于盐酸溶液后, 以 SnCl₂ 将试液中的 Fe³⁺ 完全还原为 Fe²⁺。再以 0.02000mol/L 重铬酸钾标准溶液滴定。滴定到终点时, 消耗重铬酸钾滴定剂 21.30mL。计算试样中 Fe₂O₃ 的百分含量。已知 M(Fe₂O₃)=159.7。(10 分)

2000 年攻读硕士学位研究生入学考试试题基本答案 (高分子)

无机化学部分

一、1.C;2.B;3.D;4.D;5.A;6.D;7.C;8.B;9.C;10.B;11.B;12.A;13.B;14.D;15.B

二、(1)[Co(ONO)(NH)]SO₄;

(2)二氯·二硫氰合铬(III)酸氨;

(3)金刚石; (4)钨;

(5)无色(→黄色)→紫色()→无色();

(6)<;(7)>;(8)活化分子占的百分比; (9)碰撞频率;

(10)方位因子(碰撞方位); (11)HClO≈(或==)HNO₂;

(12)拉平试剂; (13)HClO>HNO₂; (14)区分试剂;

(15)(ΔH₁₀*3-ΔH₂₀-ΔH₃₀*2)/6; (16)-11kJ·mol⁻¹;

(17)(平面)正方形; (18)正四面体;

(19)<; (20)sp³d²; (21)(平面)正三角形。

三、1. 2S₂O₃²⁻+I₂==S₄O₆²⁻+2I⁻

2. Cr₂O₇²⁻+4H₂O₂+2H⁺==2CrO₅+5H₂O

(4Cr₂O₇+12H⁺==4Cr³⁺+7O₂↑+6H₂O)

3. 5Na₃BiO₃+2Mn²⁺+14H⁺==2MnO₄⁻+5Bi³⁺+5Na⁺+7H₂O

4. Co₂O₃(s)+6HCl==2CoCl₂+Cl₂↑+3H₂O

Co₂O₃(s)+6H⁺+2Cl⁻==2Co²⁺+Cl₂↑+3H₂O

5. 3I₂+6OH⁻==5I⁻+IO₃⁻+3H₂O

6. TiO₂(s)+2Cl₂(g)+2C(s)==TiCl₄(l)+2CO₂(g)

7. Bi(OH)₃+3NaOH+Cl₂==Na₃BiO₃(s)+2NaCl+3H₂O

四、1. 4Au⁺+8CN⁻+2H₂O+O₂==4Au(CN)₂⁻+4OH⁻

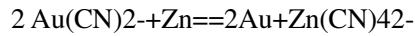
K=[Au(CN)₂]⁻·4[OH⁻]⁴·[Au⁺]⁴/([CN⁻]⁸·P[O₂]⁴·[Au⁺]⁴)

$$= \frac{[\text{Au}(\text{CN})_2^-]^4 [\text{Au}^+]^4 [\text{OH}^-]^4}{([\text{Au}^+]^4 [\text{CN}^-]^8 \text{P}(\text{O}_2))}$$

$$= (K_{\text{稳}} \text{Au}(\text{CN})_2^-)^4 K'$$

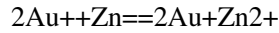
$$\log K' = n \varepsilon / 0.059, \varepsilon = \varphi_0(\text{O}_2/\text{OH}^-) - \varphi_0(\text{Au}^+/\text{Au}) = 0.401 - 1.68 = 1.279 \text{V}$$

$$n = 4, K' = 1.94 \times 10^{-87} \therefore K = (2.0 \times 10^{38})^4 \times 1.94 \times 10^{-87} = 3.10 \times 10^{66}$$



$$K = \frac{[\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}]}{[\text{Au}(\text{CN})_2^-]^2} = K(\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}) \cdot K(\text{Au}(\text{CN})_2^-)^{-2} \cdot \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Au}^+]^2}$$

设 $K'' = \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Au}^+]}$, 为对应于以下反应的平衡常数



$$\varepsilon_0 = \varphi_0(\text{Au}^+/\text{Au}) - \varphi_0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}), n = 2$$

$$\log K'' = n \varepsilon_0 / 0.059, K'' = 1.12 \times 10^{83}$$

$$\text{得 } K = 2.8 \times 10^{22}$$

2

3. 与 $[\text{HgO}_4^{2-}]$ 形成氢键, 螯合效应, -OR 基团亲油, 进入苯溶液, 使 AuCl_4^- 富集于有机相。

4. 络合-沉淀法: $\text{Fe}^{2+} + 6\text{CN}^- \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} + 2\text{Fe}^{3+} + 4[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$

优点: 成本低; 缺点: 产生二次污染, 设备庞大。

氧化法: $\text{CN}^- + \text{OH}^- + \text{O}_3 (\text{Cl}_2, \text{ClO}_2, \text{H}_2\text{O}_2, \text{Na}_2\text{O}_2) \rightarrow \text{CNO}^- \rightarrow \text{CO}_2 + \text{N}_2$

优点: 处理彻底; 缺点: 成本较高。

分析化学部分

五、1、保证试剂 (或优级纯); 分析试剂 (或分析纯); 化学纯;

2、铬酸洗液; 去污粉; 自来水;

3、酸式; 碱式; 酸式;

4、中速; 快速; 慢速;

5、6; 6; 8;

6、4; 1; 1;

7、邻苯二甲酸氢钠; 重铬酸钾; 氯化钠;

8、醋酸-醋酸钠; 二甲酚橙; 红; 黄。

六、1、 $\text{CNaOH} = 0.3802 \times 10000 \times 2 / (126.07 \times 24.50) = 0.2462 \text{mol/L}$

2、 $\% \text{Fe}_2\text{O}_3 = 3 \times 0.02000 \times 21.30 \times 159.7 \times 100 / (1000 \times 0.3143) = 64.69$