

华中科技大学

二〇〇六年招收硕士研究生入学考试试题

考试科目: 无机及分析化学

适用专业: 化学

(除画图题外, 所有答案都必须写在答题纸上, 写在试题上及草稿纸上无效, 考完后试题随答题纸交回)

无机化学部分

一、 选择出符合题意的答案填入括号内(每题 1.5 分, 共 30 分)

1. 在原子轨道中填充电子必须遵循能量最低原理, 这里的能量是()。
A. 原子轨道的能量 B. 原子的总能量
C. 电子间的相互作用能 D. 电子核间相互作用能
2. 将氢原子的 1s 电子分别激发到 3s 和 3p 轨道, 所需能量的关系为()。
A. 前者>后者 B. 前者<后者
C. 两者相等 D. 无法判断
3. ()是正确的。
A. 主量子数 $n=3$, 有 3s、3p 和 3d 三条轨道;
B. 由近似能级图可知, 氟原子 2p 电子的能量高于铍原子 2s 电子的能量;
C. Be^{3+} 的有效核电荷数与其核电荷数相同;
D. 金属 A 的电离能小于金属 B 的电离能, 故 A 的活泼性大于 B。
4. 电子在 xy 平面上出现的概率密度为零的轨道是()。
A. P_z B. d_{xy} C. p_x D. d_{z^2}
5. 下列物种中, ()不存在。
A. H_3O^+ B. NH_4^+ C. SF_6 D. OF_6
6. 根据分子轨道理论, ()是反磁性的。
A. O_2^+ B. B_2 C. F_2^+ D. O_2^{2-}

试卷编号: 403

共 6 页
第 1 页

7. () 分子之间不存在氢键。
 A. H_3BO_3 B. N_2H_4 C. $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ D. $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$
8. () 属于原子晶体。
 A. Ar B. Si C. Cu_3Au D. SeO_2
9. () 晶体熔化时, 需要破坏共价键。
 A. SiC B. HF C. Hg D. P_4
10. Hg_2^{2+} 中, 两个汞原子之间的化学键是()。
 A. 离子键 B. 金属键 C. π 键 D. σ 键
11. 实验测得配合物 $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$ 的磁矩为 $\mu=4.1\mu_{\text{B}}$, () 与该实验事实相符。
 A. $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 的晶体场分裂能 Δ 大于电子成对能 P ;
 B. d 轨道电子排布是 $(t_{2g})^5(e_g)^2$;
 C. $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 有 4 个未成对电子;
 D. d 轨道电子排布是 $(t_{2g})^6(e_g)^1$ 。
12. () 在水溶液中不能稳定存在。
 A. Cu^{2+} B. Cu^+ C. Au^{3+} D. Hg_2^{2+}
13. () 在水溶液中不是强酸。
 A. HOCIO_3 B. HOCIO_2 C. $(\text{HO})_3\text{PO}$ D. $(\text{HO})_2\text{SO}_2$
14. () 热分解可以得到单质。
 A. AgNO_3 B. $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ C. $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ D. NaNO_3
15. () 是缺电子化合物。
 A. $\text{Na}[\text{BH}_4]$ B. $\text{H}[\text{BF}_4]$ C. B_2H_6 D. $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$
16. 在 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 晶体中, Cu^{2+} 的配位数为()。
 A. 4 B. 5 C. 6 D. 7
17. () 是最稳定的。
 A. $[\text{AgF}_2]^-$ B. $[\text{AgCl}_2]^-$ C. $[\text{AgBr}_2]^-$ D. $[\text{AgI}_2]^-$
18. () 是正确的。
 A. 电负性越大的元素非金属性越活泼;
 B. 电子亲和能总是负值;
 C. 阴离子总是大于阳离子;
 D. 过渡金属离子的最外层电子均没有 s 电子。
19. () 以 sp^3d^2 杂化轨道成键。
 A. $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ B. $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ C. $[\text{CrF}_6]^{3-}$ D. $\text{Cr}(\text{CO})_6$
20. () 在酸性溶液中发生歧化反应。
 A. MnO_4^{2-} B. MnO_2 C. MnO_4^- D. Mn^{2+}

二、根据题目要求, 回答下列各题 (本题共 35 分)

1. 画出 OF 的分子轨道能级图, 由此比较 OF^+ 、OF 和 OF^- 的键级、键能、键长及磁性大小。(7 分)

2. 如何鉴定 H_2O_2 和 O_3 的氧化还原性? 写出每步的反应方程式。(6分)
3. 氮和磷属于同族元素, 但它们的三氯化物的水解却不同, 请解释。(6分)
4. 解释 ClF_3 、 IF_7 、 I_2Cl_6 和 BrF_5 的电子对构型、空间结构和中心原子的杂化轨道类型。(8分)
5. 已知 Fe^{3+} 的 d 电子成对能为 358 kJ/mol , 由 F^- 和 CN^- 形成的八面体晶体场分裂能分别为 167 和 417 kJ/mol 。由此判断 $[\text{FeF}_6]^{3-}$ 和 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 的相对稳定性、自旋状态和磁矩, 并计算它们的晶体场稳定化能(不考虑电子之间的相互作用)。(8分)

三、计算题 (本题 10 分)

已知 $\text{Au}^{3+} \xrightarrow{1.41\text{V}} \text{Au}^+ \xrightarrow{1.68\text{V}} \text{Au}$,
 $\text{AuCl}_4^- \xrightarrow{0.82\text{V}} \text{AuCl}_2^- \xrightarrow{1.35\text{V}} \text{Au}$

求: (1) AuCl_4^- 和 AuCl_2^- 的累积稳定常数; (4分)

(2) $3 \text{Au}^+ \rightleftharpoons \text{Au}^{3+} + 2\text{Au}$ 的平衡常数; (2分)

(3) $3 \text{AuCl}_2^- \rightleftharpoons \text{AuCl}_4^- + 2\text{Au} + 2\text{Cl}^-$ 的平衡常数。(4分)

分析化学部分

一、选择题 (15 分, 每题 1.5 分)

1. 下列关于滴定曲线的叙述中, 正确的是()。

- A. 络合滴定曲线突跃的大小与 pH 值大小有关, pH 愈小, 则突跃愈大;
- B. 络合滴定曲线突跃的大小与条件稳定常数 K'_{MY} 的大小有关, K'_{MY} 愈大, 则突跃愈大;
- C. 氧化还原滴定曲线突跃的大小与两个电对的条件电极电位的差值 $\Delta E'$ 大小有关, $\Delta E'$ 愈大, 则突跃愈小;

D. 氧化还原滴定曲线突跃的大小与滴定时的介质有关。由于 PO_4^{3-} 易与 Fe^{3+} 形成稳定的配离子, 所以在有 H_3PO_4 存在时的 H_2SO_4 溶液中, 用 KMnO_4 溶液滴定 Fe^{2+} 的突跃较小。

2. 万分之一的分析天平可称准至 $\pm 0.1 \text{ mg}$ 。要使试样称量误差不大于 0.1% , 至少应称取的试样质量为()。

- A. 0.1 g
- B. 0.2 g
- C. 1 g
- D. 2 g

3. 欲配制 pH=9 的缓冲溶液, 应选用的弱酸或弱碱和它们的(强碱或强酸的)的盐为()。

- A. NH_2OH ($K_b = 1 \times 10^{-9}$); B. $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($K_b = 1 \times 10^{-5}$);
C. HOAc ($K_a = 1 \times 10^{-5}$); D. HCOOH ($K_a = 1 \times 10^{-4}$)

4. 用同一 NaOH 溶液分别滴定体积相等的 H_2SO_4 和 HOAc 溶液, 消耗的体积相等, 说明 H_2SO_4 和 HAc 两溶液中的()。

- A. 氢离子浓度(单位: $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 下同)相等; B. H_2SO_4 和 HOAc 的浓度相等;
C. H_2SO_4 浓度为 HOAc 的浓度的一半; D. H_2SO_4 和 HOAc 的电离度相同

5. 若用碱标准溶液滴定 H_3AsO_4 ($K_{a1} = 6.3 \times 10^{-3}$, $K_{a2} = 1.0 \times 10^{-7}$, $K_{a3} = 3.2 \times 10^{-12}$) 中的两个 H^+ , 宜选用的指示剂为()。

- A. 甲基橙 B. 甲基红 C. 酚酞 D. 溴酚蓝(3.0~4.6)

6. 下列不需用棕色瓶盛放的试剂是()。

- A. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; B. AgNO_3 ; C. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$; D. KI

7. 已知 $\lg K_{\text{BiY}} = 27.9$; $\lg K_{\text{NiY}} = 18.7$ 。今有浓度均为 $0.01 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{Bi}^{3+}, \text{Ni}^{2+}$ 混合试液。欲测定其中 Bi^{3+} 的含量, 允许误差 $< 0.1\%$, 应选择 pH 值为()。

pH	0	1	2	3	4	5
$\lg \alpha_Y(\text{H})$	24	18	14	11	8.6	6.6

- A. < 1 B. 1~2; C. 2~3; D. > 4

8. 某酸碱指示剂的 $K_{\text{HIn}} = 1.0 \times 10^{-5}$ 。从理论上推算, 其 pH 变色范围是()。

- A. 4~5; B. 5~6; C. 4~6; D. 5~7

9、若配制的 EDTA 溶液含有少量 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 。在 $\text{pH}=5.5$ 用锌标准溶液标定该 EDTA 溶液浓度。以此溶液在 $\text{pH}=10.0$ 测定试样中的 Zn^{2+} 含量, 则测定结果将()。

A. 偏高; B. 偏低; C. 不确定; D. 无影响

10、0.5070 g 纯 KIO_x , 将其还原为 I^- 后, 它正好能与 23.36 mL $0.1000\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ AgNO_3 溶液完全反应。已知 KIO_x 的摩尔质量(单位: $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) 分别为 39.0, 130, 16.0。则此物质的分子式为()。

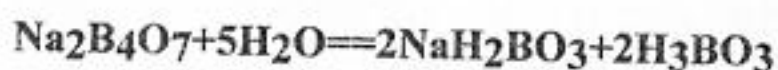
A. KIO ; B. KIO_2 ; C. KIO_3 ; D. KIO_4

二、填空题 (18 分, 每题 2 分)

1、在氨性缓冲溶液中, 用 EDTA 滴定易与 NH_3 配位的 Ni^{2+} , Zn^{2+} 等金属离子时, 其滴定曲线受两种效应的影响。化学计量点前因_____效应的影响而改变, 化学计量点后主要因_____效应的影响而改变。

2、已知 H_2S 的 $K_{a1} = 1.3 \times 10^{-7}$, $K_{a2} = 7.1 \times 10^{-15}$; H_3PO_4 的 $K_{a1} = 7.6 \times 10^{-3}$, $K_{a2} = 6.3 \times 10^{-8}$, $K_{a3} = 4.4 \times 10^{-13}$ 则 HS^- 和 HPO_4^{2-} 在水溶液中酸性的强弱次是_____。

3、以硼砂为基准物质标定 HCl 溶液, 反应为



$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 与 HCl 反应的物质的量之比为_____。

4、银量法测定下列试样, 为其选择确定终点的方法。

(1) KSCN _____ ;

(2) NH_4Cl _____。

5、由于 Fe^{3+} 与铬黑 T 形成的配合物的稳定性比 Fe^{3+} 与 EDTA 形成的配合物的稳定性大, 所以 Fe^{3+} 对铬黑 T 有_____作用。

6、间接碘量法测定 Cu^{2+} ,除了加入过量 KI 外,还加入了 KSCN。若 KSCN 与 KI 同时加入,会使测定结果_____。

7、 K_2SiF_6 法则硅时,若 K_2SiF_6 沉淀洗净后,未及时中和游离酸,放置过久对 SiO_2 的结果会产生_____误差。 K_2SiF_6 沉淀时加 KCl 至饱和的目的是_____。

8、EDTA 溶液中, H_2Y^{2-} 和 Y^{4-} 两种形式的分布系数之间的关系式为_____。

9、配制 $\text{pH}=5.0$ 、 $\text{pCa}=3.8$ 的溶液,所需 EDTA 与 Ca^{2+} 物质的量之比是_____ ($\lg K_{\text{CaY}}=10.70$)。

三、计算题(26分, 1题8分, 2题6分, 3题12分)

1、将 0.12mol/L HCl 和 0.10mol/L 氯乙酸钠 ($\text{ClCH}_2\text{COONa}$) 溶液等体积混合, 计算 pH。

2、计算 ZnS 在纯水中溶解度 ($\text{p}K_{\text{sp}}^0(\text{ZnS})=23.8$, H_2S 的 $\text{p}K_{\text{a}1}=7.1$, $\text{p}K_{\text{a}2}=12.9$);

3、在 pH 为 10.0 的氨性缓冲溶液中, 以 $2 \times 10^{-2}\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ EDTA 滴定同浓度的 Pb^{2+} 溶液。若滴定开始时酒石酸的分析浓度为 $0.2 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 计算化学计量点时的 $\lg K'(\text{PbY})$ 、 $[\text{Pb}']$ 和酒石酸铅络合物的浓度。(酒石酸铅络合物的 $\lg K$ 为 3.8, 酒石酸以 H_2L 表示, $\text{p}K_{\text{a}1}=2.9$, $\text{p}K_{\text{a}2}=4.1$, $\lg K(\text{PbY})=18.0$, $\lg K(\text{PbL})=3.8$, $\text{pH}=10.0$

时, $\lg \alpha_{\text{Y}(\text{H})}=0.5$, $\lg \alpha_{\text{Pb}(\text{OH})}=2.7$

四、问答及设计题(1题4分, 2题12分, 共16分)

1.氨基乙酸溶液 (HA) 溶液的质子条件和氨基乙酸等电点的质子条件是否相同? 分别写出氨基乙酸溶液 (HA) 溶液和等电点的质子条件 (HA 的 $\text{p}K_{\text{a}2}=9.78$, $\text{p}K_{\text{b}2}=11.65$), 如何使氨基乙酸溶液调节到等电点?

2、设计三种方案实验进行 Zn^{2+} 、 Mg^{2+} 混合液中两者的测定。

(已知 $\lg K_{\text{ZnY}}=16.5$ $\lg K_{\text{MgY}}=8.7$)