

研
究
生

入学化学试题汇解

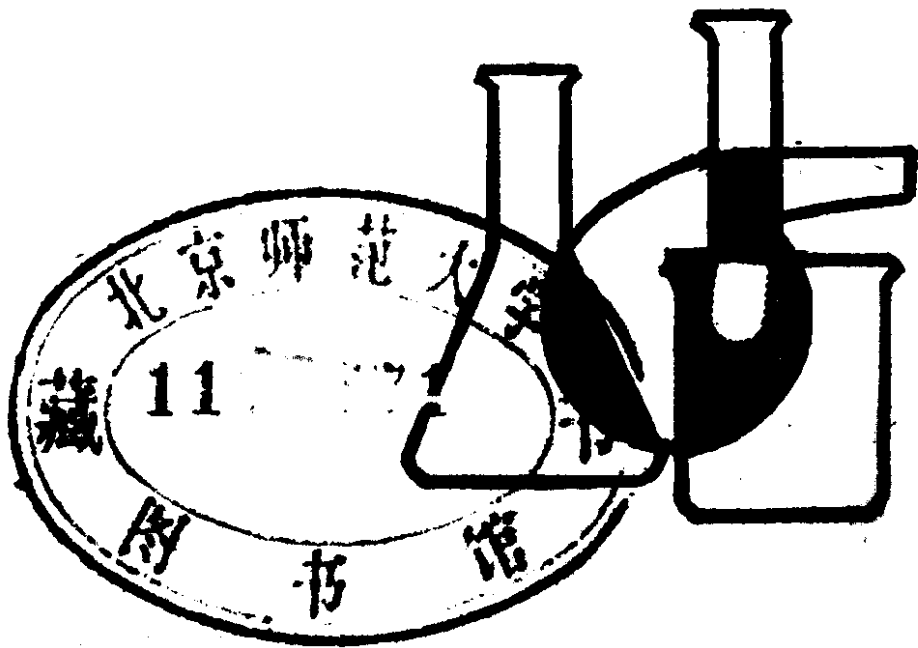


R

06-44/34

研究生入学化学试题汇解

531/218/11



沈瑜生
刘双怀
张祖德
郑化桂
郑能武
编 著

安徽教育出版社

封面设计：蒋万景

研究生入学化学试题汇解

沈瑜生 刘双怀 张祖德 郑化桂 郑能武

*

安徽教育出版社出版

(合肥市跃进路1号)

安徽省新华书店发行 六安新华印刷厂印刷

*

开本787×1092 1/32 印张15 字数330,000

1982年10月第1版 1982年10月第1次印刷

印数1—40,000

统一书号：13276·1 定价：1.56元

前 言

本书选编了一九八一年全国重点高等院校、部分理工师范院校、科学院所属部分研究所招收研究生的无机化学和普通化学试题，还收录了出国攻读化学学位研究生的CGP复试题。试题注重于考查学生基本概念和基本理论的掌握，内容新颖，类型多样，涉及学科知识广泛而深入，借此可以了解到各招生单位的专业方向 and 要求的独特性。

全书所选试题大部分作了详解，某些综合性的试题，限于篇幅，只作简解。对于某些表述方法上稍有差别的试题，如键系收缩的定义等，汇编时不强求一致，都一并选入。

本书可供复习大学化学基础知识和报考研究生复习之用，对各类院校化学专业及有关专业的师生亦有参考价值。

因条件所限，有些院校的试题未能收录。所选试题中尚有部分属于抄件，其中若有差错，敬请批评指正。

本书在编写过程中，承蒙有关院校和研究所的大力支持，还得到编者所在单位中国科技大学三系有关同志的帮助，在此一并表示感谢。

编 者

1982年4月

目 录

北京大学	(1)
兰州大学	(11)
南京大学	(22)
无机化学试题	(22)
普通化学试题	(27)
山西大学	(36)
南开大学	(48)
厦门大学	(61)
四川大学	(70)
中南矿冶学院	(80)
无机化学试题	(80)
普通化学试题	(94)
武汉大学	(105)
无机化学试题(I)	(105)
无机化学试题(II)	(118)
合肥工业大学	(129)
湖南大学	(142)
无机化学试题	(142)
普通化学试题	(149)
上海科学技术大学	(159)
无机化学试题	(159)
无机化学及分析化学试题	(168)

中山大学.....	(179)
无机化学试题.....	(179)
无机化学及分析化学试题	(189)
山东大学.....	(202)
吉林大学.....	(220)
复旦大学.....	(231)
○ 福州大学.....	(240)
无机化学试题.....	(240)
化学试题	(248)
云南大学.....	(255)
杭州大学.....	(272)
山东师范大学.....	(282)
北京钢铁学院.....	(297)
无机化学试题	(297)
无机化学及物理化学试题	(305)
大连工学院.....	(312)
无机化学试题.....	(312)
普通化学试题	(322)
东北工学院.....	(337)
华南工学院.....	(345)
西北师范学院.....	(356)
中国科学技术大学.....	(365)
中国科学院(京区)各所.....	(379)
无机化学试题	(379)
普通化学试题	(389)
中国科学院长春应用化学研究所.....	(406)
无机化学试题(I)	(406)

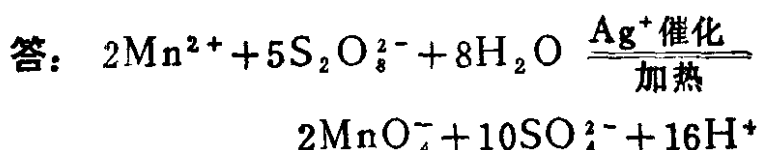
无机化学试题(Ⅰ)	(416)
中国科学院南京土壤研究所.....	(427)
CGP复试题	(434)
无机化学试题	(434)
有机化学试题	(445)
物理化学(包括理论化学)试题	(462)

北 京 大 学

考试科目：无机化学及分析化学

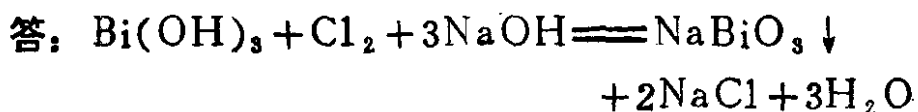
(一)〔共9分〕用化学方程式表示下列反应，并写出主要产物的状态和颜色。

1. 酸性介质中过二硫酸铵和硫酸锰反应。



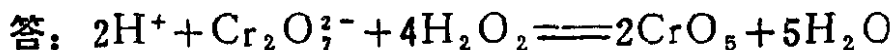
MnO_4^- 紫色溶液，呈离子状态。

2. 氢氧化钠溶液中氯气和铋(Ⅲ)反应。



NaBiO_3 为黄棕色沉淀。

3. 酸性介质中过氧化氢和重铬酸钾反应。(生成物稳定吗？如不稳定分解成什么？请写出全部变化的方程式。)



CrO_5 蓝色。溶液中呈现分子状态。不稳定，分解放出 O_2 ，同时生成蓝紫色的 $\text{Cr}(\text{Ⅲ})$ 的水合离子，有关反应式如下：

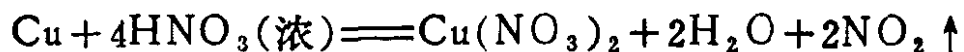


(二)〔共13分〕

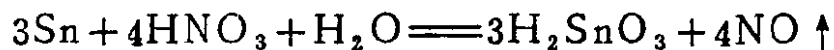
1. 金属和硝酸接触后，金属都有哪几种类型的变化？请各举一例。哪些金属不发生变化（请举二例）？

答：金属和硝酸接触后，金属发生的变化有三种类型。

第一种类型：金属转化成硝酸盐。例如，



第二种类型：金属转化成氧化物或氧化物的水合物。例如，

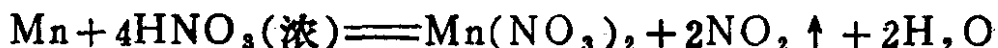


第三种类型：金属表面生成致密的氧化膜而钝化。例如，铁遇浓硝酸而钝化。

不和硝酸反应的金属有金、铂等。

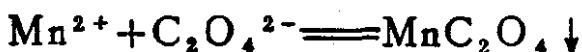
2. 写出用金属锰（含铁、含杂质）作主要原料制备试剂草酸锰的步骤。（ $K_{\text{SP}} \text{MnC}_2\text{O}_4 = 6.0 \times 10^{-15}$ ）

答：金属锰用硝酸溶解（用HCl、 H_2SO_4 均可）。溶液中将含少量 Fe^{2+} 和 Pb^{2+} 。



加 H_2O_2 、加热，使 Fe^{2+} 变成 Fe^{3+} ，调整酸度使 Fe^{3+} 水解变成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀析出；再加少量 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ ，使 PbS 析出，滤去沉淀。

加草酸盐（如 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ ）便得到 MnC_2O_4 沉淀：



过滤、洗涤并干燥，得成品。

（三）〔共18分〕

1. 第一亲合能最大，即放热最多的元素是_____。熔点最高的元素是_____。硬度最大的单质是_____。

答：第一亲合能最大的元素是氯。

熔点最高的元素是碳。 硬度最大的单质是金刚石。

2. ${}_{88}^{226}\text{Ra}$ 经 α 蜕变后成_____，后者经 α 蜕变得_____。

答： ${}_{88}^{226}\text{Ra}$ 经 α 蜕变后成 ${}_{86}^{222}\text{Rn}$ ， ${}_{86}^{222}\text{Rn}$ 经 α 蜕变得 ${}_{84}^{218}\text{Po}$ 。

3. 硒化合物的性质和硫化化合物的性质更相似呢?还是碲化合物的性质和碲化合物的性质更相似? 举例说明。

答: 是硒化合物和硫化化合物的性质更相似。如, 它们均生成相同形式的含氧酸—— H_2SO_4 和 H_2SeO_4 而不同于 H_6TeO_6 ; 生成相应的难溶盐—— BaSO_4 和 BaSeO_4 。

(备注: 对于此题的解答, 曾见到不同意见, 同时附上以作参考。)

附: 硒化合物和碲化合物更相似。例如: H_2S 、 H_2Se 、 H_2Te 三者的水溶液都是弱酸。但后两者酸性相近, 而 H_2S 更弱; H_2Se 、 H_2Te 的还原性远比 H_2S 强。

SO_2 既具有还原性又具有氧化性, 但以还原性为主。而 SeO_2 则以氧化性为主。 TeO_2 的氧化性虽比 SeO_2 弱, 但仍比 SO_2 强, 它会被 H_2 还原成单质碲。

硒酸 H_2SeO_4 和碲酸 H_6TeO_6 的氧化性比硫酸 H_2SO_4 更强。

以上简略从氢化物、氧化物、含氧酸几方面叙述了硒、碲化合物更为相似的性质。

4. 氯化亚铜和氯化亚汞都是反磁体, 问应该用 CuCl 或 Cu_2Cl_2 和 Hg_2Cl_2 或 HgCl 分别表示它们的组成? 为什么?

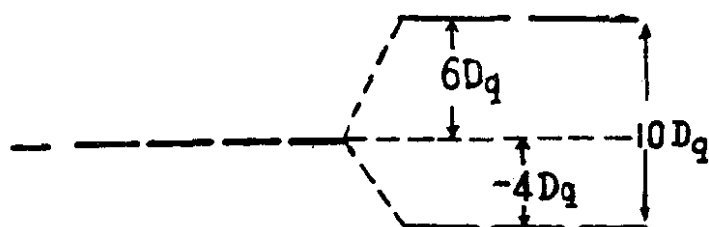
答: 应该用 CuCl 和 Hg_2Cl_2 分别表示它们的组成。

在氯化亚铜中, 铜、氯原子都倾向生成稳定的饱和的电子构型, 不包含未配对的单电子, 采用 CuCl 才和分子的反磁性相一致。

在氯化亚汞中, 两个汞原子之间共用一对电子, 每个汞原子又和一个氯原子共享一对电子, 整个分子中不存在未配对的单电子。所以, 采用 Hg_2Cl_2 才和分子的反磁性相一致。

√ 5. 分别写出 d 轨道在正八面体场、四面体场中的分裂情况, 请各举一例。

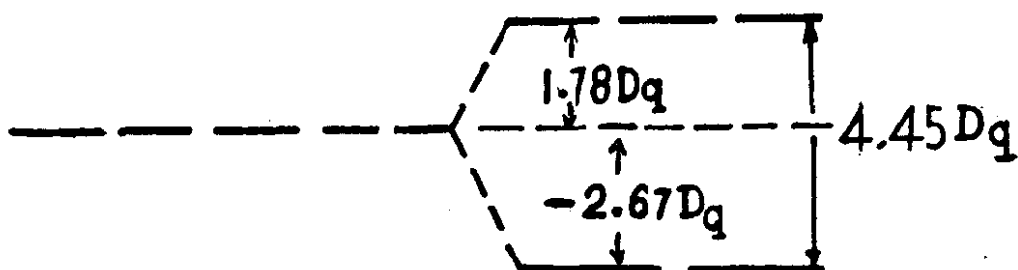
答: 在正八面体场的作用下, 五重简并的 d 轨道分裂成 d_e (或 t_{2g})、 d_i (或 e_g) 两组:



$d_i (d_{x^2-y^2}, d_{z^2})$ $d_e (d_{xy}, d_{xz}, d_{yz})$

例: $(\text{Fe}(\text{CN})_6)^{3-}$, 中心离子 Fe^{3+} 的 d 轨道在配位体 CN^- 离子的正八面体场作用下, 发生了能级分裂。并且中心离子 Fe^{3+} 的 d 电子采取 $d_e^5 d_i^0$ 排布。

在四面体场的作用下, 五重简并的 d 轨道分裂成 d_i (或 e_g)、 d_e (或 t_{2g}) 两组:



$d_e (d_{xy}, d_{xz}, d_{yz})$ $d_i (d_{x^2-y^2}, d_{z^2})$

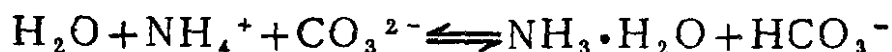
例: $\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$, 中心离子 Zn^{2+} 在配位体 CN^- 离子的正四面体场的作用下发生 d 轨道能级分裂, 并且中心离子 Zn^{2+} 的 d 电子采取 $d_i^4 d_e^0$ 的排布。

(四) (5分) 硫化氢系统分析中应控制什么条件使 Mg^{2+} 或进入易溶组 (即和 Na^+ 、 K^+ 、 NH_4^+ 成一组) 或进入碳酸铵

组(即和 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 成一组)。

答:控制铵盐的浓度。

在包含足够量的铵盐(NH_4Cl)的碱性溶液中,加入碳酸铵试剂,由于足量的铵盐使



平衡右移,以至溶液中的(CO_3^{2-})和(Mg^{2+})的乘积达不到 MgCO_3 的溶度积而不发生沉淀。这样 Mg^{2+} 将进入易溶组,而 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 将以碳酸盐形式沉淀。

相反地如果提供足够的(CO_3^{2-})可使 Mg^{2+} 进入碳酸铵组。具体作法是:将溶液蒸浓,加固体 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 和浓氨溶液。当沉淀量较小时还可加入酒精,降低 MgCO_3 的溶解度,使 Mg^{2+} 沉淀完全。

(五)(5分)298K时 $\text{Fe}^{3+} + \text{Ag} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + \text{Ag}^+$ 反应的 $K=0.323$ 。已知 $E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}=0.770\text{V}$,求 $E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}$ 值。

解:根据

$$e^\circ = \frac{0.059}{n} \lg K$$

$$\text{即 } E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} - E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = \frac{0.059}{n} \lg K$$

$$0.770 - E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = \frac{0.059}{1} \lg 0.323$$

$$E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = 0.799(\text{伏})$$

(六)(共20分)

1.〔占12分〕分析工作需要一个浓度为 10^{-6}M 的 Ca^{2+} 溶液。为此,我们选用了 $\text{CaY}^{2-} - \text{Y}^{4-}$ 缓冲体系以控制 Ca^{2+} 浓度。试通过计算拟出该溶液的配制方法;如果同时还需要控制溶液的pH,只要指明用pH为几的缓冲溶液就可以了。在计算中忽略了 Ca^{2+} 和 CaY^{2+} 所发生的副反应,然后检验这些

忽略是否合理。(Y⁴⁻代表乙二胺四乙酸根离子)

已知: $\lg K_{\text{CaY}} = 10.7$, $\lg K_{\text{Ca(OH)}^+}^{\text{OH}} = 1.3$,

$\lg K_{\text{CaHY}}^{\text{H}} = 3.1$;

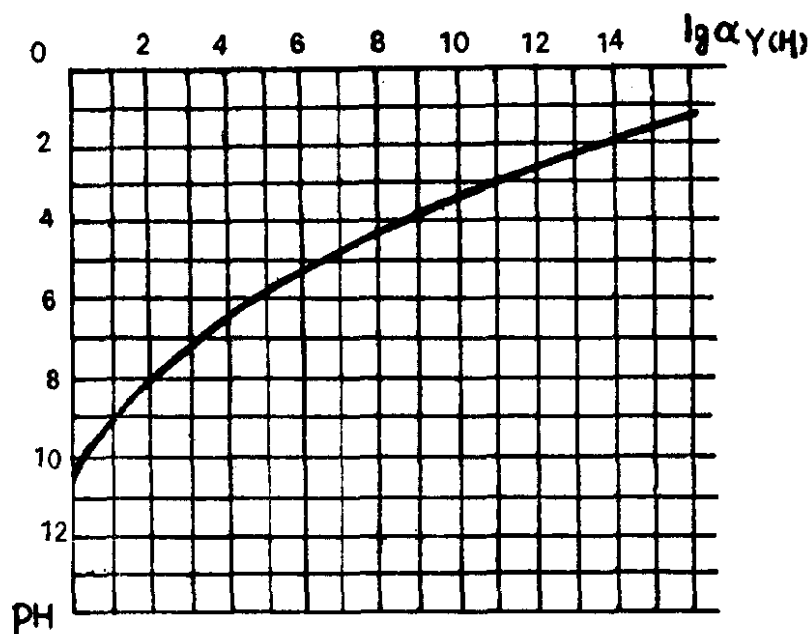
H₆Y²⁺的逐级形成常数的对数值为:

$\lg K_1 = 10.34$, $\lg K_2 = 6.24$,

$\lg K_3 = 2.75$, $\lg K_4 = 2.07$,

$\lg K_5 = 1.6$, $\lg K_6 = 0.9$ 。

图中的 $\alpha_{\text{Y(H)}}$ 表示Y⁴⁻的副反应系数(由H⁺引起的)。



解: 若忽略Ca²⁺和CaY²⁻所发生的副反应, 那么

$$\lg K'_{\text{CaY}} = \lg K_{\text{CaY}} - \lg \alpha_{\text{Y(H)}}$$

$$K'_{\text{CaY}} = \frac{[\text{CaY}]}{[\text{Ca}^{2+}][\text{Y}]'} = K_{\text{CaY}} / \alpha_{\text{Y(H)}}$$

若取C_{CaY}:C_{Na₂H₂Y} = 1:1, 又[Ca²⁺] = 10⁻⁶M,

可得:

$$K'_{\text{CaY}} = \frac{[\text{CaY}]}{10^{-6}[\text{Y}]'} \approx \frac{C_{\text{CaY}}}{10^{-6}C_{\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}}} = 10^6$$

$$\lg K'_{\text{CaY}} = 6 = \lg K_{\text{CaY}} - \lg \alpha_{\text{Y(H)}} = 10.7 - \lg \alpha_{\text{Y(H)}}$$

$$\lg \alpha_{Y(H)} = 10.7 - 6 = 4.7$$

从图上查出 $\lg \alpha_{Y(H)} = 4.7$ 时, 溶液 $\text{pH} = 5.6$

$$\text{检验: } \alpha_{\text{Ca}(\text{OH})} = 1 + K_{\text{Ca}(\text{OH})}^{\text{OH}}(\text{OH}^-) = 1 + 10^{1.3} \times 10^{-8.4} \approx 1$$

$$\alpha_{\text{CaY}(\text{H})} = 1 + K_{\text{CaY}(\text{H})}^{\text{H}}(\text{H}^+) = 1 + 10^{3.1} \times 10^{-5.6} \approx 1$$

所以, 忽略副反应是合理的。

配制方案: 取一个摩尔数比为 1:1 的 CaY 和 $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ 的溶液, (例如其中各自浓度均为 $0.01M$), 加有 pH 缓冲溶液, 维持 pH 在 5.6, 即得 (Ca^{2+}) 为 $10^{-6}M$ 的工作溶液。

2. (占 8 分) 在络合滴定中怎样检验预用水 (溶解样品、稀释溶液、配制试剂用的水) 的纯度。

答: 检验预用水的纯度, 即要检验水中阳离子的含量。

定性检验: 取水样, 加入 2—3 滴 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{NH}_4\text{Cl}$ 缓冲液 ($\text{pH} = 10$), 再滴入少量铬黑 T 溶液, 混匀。若呈现天蓝色, 表明无阳离子存在; 有阳离子存在时呈现紫红色。

定量检验: 按常规准确取水样, 加入 $\text{pH} = 10$ 的氨水—氯化铵缓冲液, 再加少许铬黑 T 指示剂, 用标准 EDTA 溶液滴定至由红色变为纯蓝色, 此时即为滴定终点。根据消耗的 EDTA 量计算阳离子 (Ca^{2+} 、 Mg^{2+}) 的含量。

(七)(10分) 测定样品中的 Na_2S 含量, 称样 0.5000 克, 溶解后加 NaOH 至一定碱度。在此碱性溶液中加 25.00 毫升 $0.02002M \text{KMnO}_4$ 放置数分钟, 使 S^{2-} 定量地氧化为 SO_4^{2-} 。然后酸化, 加 KI , 用 $0.1000N \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 滴定析出的 I_2 。消耗 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 20.00ml。计算 $\text{Na}_2\text{S} \%$ 。 Na_2S 的分子量为 78.04。

解: 用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 滴定析出的 I_2 所依据的反应是:



已知 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 的浓度为 $0.1000N$, 消耗的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液的体积数为 20.00ml。

所以消耗的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 的毫克当量数为:

$$0.1000 \times 20.00 = 2.000$$

与 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 定量反应的 I_2 的毫克当量数应为:

$$2.000$$

由于 KMnO_4 经过 S^{2-} 和 I^- 的先后还原,最终产物是 Mn^{2+} ,每摩尔 KMnO_4 共得到5摩尔电子,

所以 KMnO_4 的浓度应有如下换算关系:

$$0.02002M = 0.02002 \times 5N = 0.10010N$$

KMnO_4 和 S^{2-} 、 I^- 反应的总毫克当量数为:

$$25.00 \times 0.10010 = 2.503$$

因此,消耗在氧化 S^{2-} 的 KMnO_4 的毫克当量数为:

$$2.503 - 2.000 = 0.503$$

S^{2-} 的毫克当量数也为0.503。

Na_2S 的克数为:

$$\frac{0.503}{1000} \times \frac{78.04}{8} = 0.00490$$

(因为:每一摩尔 S^{2-} 失去8摩尔电子转变成一摩尔 SO_4^{2-})

Na_2S 的含量为:

$$\frac{0.00490}{0.5000} \times 100\% \approx 0.98\%$$

答:样品中 Na_2S 的含量为0.98%。

(八)(共20分)

1. (占6分)某人对某样品的测定作了五次,计算得的与平均值的偏差(d)分别是: +0.04, -0.02, +0.01, -0.01, +0.06。从这些数据看是否可以说明计算有误,为什么?

答:偏差是对平均值而言的,正偏差的总和与负偏差的

总和必然相等。题中正偏差总和为0.11,负偏差总和为0.03。正、负偏差相等,说明计算有误。

2. (占8分)含有正丁胺(BuNH_2)和吡啶(py)的混合物分别用 HClO_4 在下列三种溶液中滴定:(1)水;(2)冰醋酸;(3)乙腈(CH_3CN)(一种酸性和碱性均极弱的溶剂),预料是否可以滴定分量和总量。估计能否准确滴定。 BuNH_2 和 py 在水溶液中的 pK_b 分别是3.39和8.77。((1)占5分;(2)占2分;(3)占1分)

答:(1) 根据正丁胺和吡啶的 pK_b 值,可知两者都是弱碱。 HClO_4 是强酸。所以,这一问题是强酸滴定混合弱碱的问题。

又,正丁胺的 $\text{pK}_b=3.39$,吡啶的 $\text{pK}_b=8.77$ 。

$$\frac{K_b(\text{BuNH}_2)}{K_b(\text{Py})} = \frac{10^{-3.39}}{10^{-8.77}} = 10^{5.38} > 10^4$$

所以 滴定曲线将会有明显的突跃。但吡啶太弱以至难以准确滴定 py 的分量。

故,在水中可以准确滴定正丁胺的分量,但不能准确滴定混合碱的总量。

(2) 因为冰醋酸是酸性溶剂。正丁胺和吡啶在冰醋酸中,碱性明显增强,均被拉平到 Ac^- 水平,所以估计可以准确滴定混合碱的总量。但由于冰醋酸酸性不太弱,故不能准确滴定各碱的分量了。

(3) 乙腈是惰性溶剂,质子自递反应极微弱,与溶质之间也几乎没有质子转移反应。滴定时,中和反应直接发生在 HClO_4 和正丁胺、吡啶之间。由于乙腈的区分效应,估计可以准确滴定混合碱的分量和总量。

3. (占6分)计算甘氨酸($\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{COO}^-$)等电点的

pH, $\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{COOH}$ 的 $\text{pK}_{\text{a}_1}=2.35$, $\text{pK}_{\text{a}_2}=9.77$ 。

解: 因为 $\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{COO}^-$ 是两性物, 在等电点时
 $(\text{H}^+) \approx \sqrt{\text{K}_{\text{a}_1} \cdot \text{K}_{\text{a}_2}}$

$$\lg(\text{H}^+) = \frac{1}{2}(\lg \text{K}_{\text{a}_1} + \lg \text{K}_{\text{a}_2})$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{pK}_{\text{a}_1} + \text{pK}_{\text{a}_2}) = \frac{1}{2}(2.35 + 9.77) = 6.06$$

答: $\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{COO}^-$ 等电点的pH为6.06。