

常州大学

2021年硕士研究生入学考试初试试题 (A卷)

科目代码: 620 科目名称: 无机与分析化学 满分: 150分

注意: ①认真阅读答题纸上的注意事项; ②所有答案必须写在答题纸上, 写在本试题纸或草稿纸上均无效; ③本试题纸须随答题纸一起装入试题袋中交回!

一、填空题 (本大题共 10 小题, 每个空格 1 分, 共 40 分)

为各小题横线上的数字选择符合题意的答案

例: 在滴定分析中, 将指示剂改变颜色时的那一点称为 (100), 将标准溶液与被测物质恰好完全反应时的那一点称为 (200), 由两者存在的差异所引起的误差称为 (300)。

答: (100) A3, (200) A1, (300) A2。

1、在 HCl 溶液中加入少量 $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$, 溶液的 pH 将 (1); 在 NH_3 溶液中加入少量 $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$, NH_3 的解离度将 (2), $K_b^\circ(\text{NH}_3)$ 将 (3); 在带有 $\text{PbCl}_2(\text{s})$ 的饱和溶液中加入少量 $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$, PbCl_2 的溶解度将 (4), $K_{sp}^\circ(\text{PbCl}_2)$ 将 (5)。

2、在 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 3\text{Na}_2\text{SO}_3 + 4\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{Na}_2\text{SO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$ 的反应中, Na_2SO_3 是 (6), 其中 S 的氧化数由 (7) 变为 (8); $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 是 (9), 其中 Cr 的氧化数由 (10) 变为 (11)。

3、根据酸碱质子理论, NH_4^+ 是 (12); PO_4^{3-} 是 (13); HPO_4^{2-} 是 (14); H_2O 是 (15); S^{2-} 是 (16)。

4、 CH_3OH 与 Br_2 分子间存在 (17) 和 (18) 两种分子间作用力其中主要作用力是 (19)。

5、 BF_3 分子的空间构型为 (20), B 采用 (21) 杂化轨道成键。

6、 ^{19}K 核外电子分布为 (22); 最外层 1 个电子的四个量子数 n, l, m, m_s 为 (23)。

7、配位滴定中, 除了主反应, 金属离子可能发生 (24) 和 (25) 两种副反应, EDTA 也可能发生 (26) 和 (27) 两种副反应。

8、电池反应: $\text{AgCl}(\text{s}) + \text{H}_2(\text{g}) = \text{Ag}(\text{s}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{Cl}^-(\text{aq})$; 正极电对为 (28); 负极电对为 (29), 若在 AgCl 半电池中加入 AgCl , 原电池的电动势将 (30)。

9、碘量法测铜：取一定量 pH 为 3-4 的试液加入过量的 (31) 溶液，立即用 (32) 标准溶液滴定至浅黄色，加入 (33) 溶液做指示剂，继续滴定至浅蓝色，再加入 (34) 溶液继续滴定至终点。

10、28 号元素镍的元素符号是 (35)，+2 价离子的价电子构型是 (36)，单电子数目为 (37)，它与 Cl^- 形成的配位数为 4 的配合物磁矩为 2.4(B.M.)，由此可以推得镍离子采用 (38) 杂化轨道成键，配离子的空间构型是 (39)，配离子的中文名称是 (40)。

A1: 化学计量点; A2: 终点误差; A3: 滴定终点; B1: KI; B2: $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$; B3: Ni;

C1: 6; C2: 4; C3: 3; D1: 2; D2: KSCN; D3: sp^2 ;

E1: dsp^2 ; E2: $\text{H}^+ | \text{H}_2$; E3: 基本不变; F1: 酸; F2: 碱; F3: 两性物质;

G1: 变小; G2: 不变; G3: 变大; H1: 还原剂; H2: 氧化剂; H3: 酸效应;

I1: 四氯合镍 (+II) 离子; I2: 色散力; I3: 4、0、0、+1/2;

J1: 诱导力; J2: 羟基配位效应; J3: $1\text{s}^2 2\text{s}^2 2\text{p}^6 3\text{s}^2 3\text{p}^6 4\text{s}^1$;

K1: 辅助配位效应; K2: 平面正方形; K3: 平面三角形;

L1: 干扰离子效应; L2: 淀粉; L3: $\text{AgCl} | \text{Ag}$; M1: 3d^8 。

二、问答题 (本大题共 12 小题, 每小题 5 分, 共计 60 分)

1. 基准物邻苯二甲酸氢钾 ($\text{C}_6\text{H}_4\text{COOHCOOK}$) 和草酸 ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 都可以用于标定 NaOH 溶液, 为什么一般选择邻苯二甲酸氢钾?

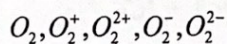
2. 滴定反应的必要条件是反应必须定量且完全, 原因何在?

3. 写出原子序数为 29 的元素的核外电子排布式, 该元素是哪一周期的? 哪一族? 哪一区?

4. 写出 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 的质子条件。

5. 0.10mol/L NaCN ($K_a^\ominus(\text{HCN})=4.39 \times 10^{-10}$) 能否直接用酸碱滴定法直接滴定? 为什么?

6. 试将下列分子 (离子) 按稳定性由小到大排列并说明理由。



7. AgF 、 AgCl 、 AgBr 、 AgI 溶解度依次减小, 颜色逐渐加深, 用什么理论能够说明这个

实验事实?

8. 配位滴定中, 怎样确定最低 pH 值?
9. 为什么硼酸 (H_3BO_3) 是一元酸?
10. 实验室中常用变色硅胶作为干燥剂, 硅胶呈蓝色能吸收水分, 呈粉红色则失去吸水能力, 试说明其原因。
11. 常用偏铋酸钠 ($NaBiO_3$) 定性鉴定 Mn^{2+} , 鉴定要在强酸性条件下进行, 一般用硝酸, 试说明为什么不能用盐酸?
12. 将 $Fe(NO_3)_3$ 溶液加热, 为什么溶液的颜色会加深?

三、计算题 (本大题共 5 小题, 每小题 10 分, 共 50 分)

1. 在 100mL 0.10 mol/L H_3PO_4 溶液中加入 0.10mol/L NaOH 溶液, 计算下列两种情况下混合溶液的 pH 值。已知: H_3PO_4 : $K_{a1}^\ominus = 7.6 \times 10^{-3}$, $K_{a2}^\ominus = 6.3 \times 10^{-8}$, $K_{a3}^\ominus = 4.4 \times 10^{-13}$

(1) 加入 50 mL NaOH 溶液。(本小题 5 分)

(2) 加入 100 mL NaOH 溶液。(本小题 5 分)

2. 称取混合碱试样 0.6524g, 溶解后, 用双指示剂法以 $0.1992 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 标准溶液进行滴定, 以酚酞为指示剂滴定至终点时, 需 21.76 mL^{-1} HCl 标准溶液; 然后加入甲基橙指示剂, 继续滴定至终点时, 又需 27.15 mL^{-1} HCl 标准溶液。试判断混合碱的组成并计算各组分的质量分数。{摩尔质量 (g/mol): $Na_2CO_3=106.0$; $NaHCO_3=84.01$; $NaOH=40.08$ }

3. 混合溶液中 Fe^{3+} 和 Cu^{2+} 的浓度均为 0.10 mol/L , 加碱调节 pH, 使 Fe^{3+} 沉淀完全, 而 Cu^{2+} 保留在溶液中, 应怎样控制溶液的 pH 值。

已知: $K_{sp}^\ominus\{Fe(OH)_3\} = 2.64 \times 10^{-39}$, $K_{sp}^\ominus\{Cu(OH)_2\} = 2.2 \times 10^{-20}$

4. 通过计算说明为什么标准状态下, 水溶液中 Co^{3+} 和 $[Co(CN)_6]^{4-}$ 都不能稳定存在?

已知: $\varphi^\ominus(Co^{3+} / Co^{2+}) = 1.842 \text{ V}$; $\varphi^\ominus(O_2 / H_2O) = 1.229 \text{ V}$; $\varphi^\ominus(H^+ / H_2) = 0 \text{ V}$;
 $K_d^\ominus\{[Co(CN)_6]^{3-}\} = 1.00 \times 10^{-64}$; $K_d^\ominus\{[Co(CN)_6]^{4-}\} = 1.00 \times 10^{-17}$

5. 计算 0.02010 mol/L $KMnO_4$ 溶液对 Fe 和 Fe_2O_3 的滴定度。

已知: $M(Fe)=55.85 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M(Fe_2O_3)=159.7 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$