

常州大学

2015 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、单项选择题 (本大题共 10 小题, 每题 2 分, 共计 20 分)

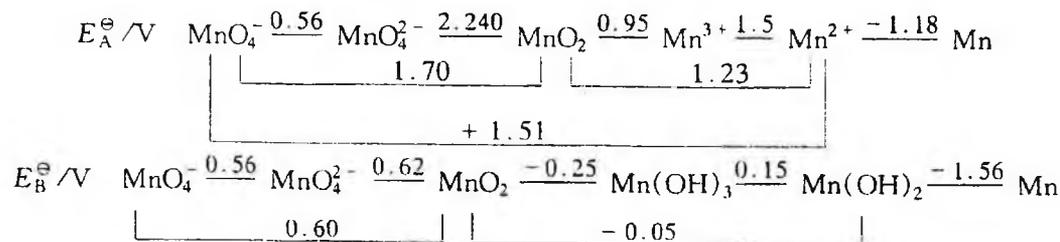
1. 下列叙述正确的是

- (A) 溶液 pH 值为 11.32, 读数有四位有效数字;
- (B) 用电子台秤称取了 1.02 g A 样品, 后又用电子分析天平称取了 0.123 g B 样品, 则混合在一起后混合物的总量应记为 1.14 g;
- (C) 称取 0.0654 g 纯锌片 [$M(\text{Zn}) = 65.39$], 溶解后定容于 100 mL 容量瓶中, 则锌离子的浓度为 0.01000 mol/L;
- (D) 从 50 mL 滴定管中, 可以准确放出 5.000 mL 标准溶液。

2. 能消除测定方法中的偶然误差的措施是。

- (A) 增加平行测定次数; (B) 称样量在 0.2g 以上;
- (C) 用标准样品进行对照实验; (D) 认真细心地做实验。

3. 根据锰的元素电势图:



在“酸性 / 碱性”条件下, 锰的最稳定形态分别是

- (A) $\text{MnO}_2 / \text{Mn(OH)}_2$; (B) $\text{Mn}^{2+} / \text{MnO}_2$;
- (C) $\text{MnO}_4^- / \text{Mn(OH)}_3$; (D) $\text{MnO}_4^- / \text{MnO}_4^{2-}$ 。

4. 下列哪一种性质与离子极化无关?

- (A) 热稳定性: $\text{BeCO}_3 < \text{MgCO}_3 < \text{CaCO}_3 < \text{SrCO}_3 < \text{BaCO}_3$

(B) 极性: $\text{HF} > \text{HCl} > \text{HBr} > \text{HI}$;

(C) 溶解度: $\text{AgF} > \text{AgCl} > \text{AgBr} > \text{AgI}$

(D) 熔点: $\text{AgF} > \text{AgCl} > \text{AgBr} > \text{AgI}$

5. 若将浓度为 C 的 NH_3 水溶液稀释一倍, 则溶液中 $C\{\text{OH}^-\}$ (mol/L) 为:

(A) $\frac{1}{2}C$; (B) $\frac{1}{2}\sqrt{K_b^\ominus \cdot C}$; (C) $\sqrt{K_b^\ominus \cdot \frac{C}{2}}$; (D) $2C$ 。

6. 在氧化还原滴定中, 滴定反应是否能够完全进行, 主要决定于:

(A) 滴定剂是否过量;

(B) 是否存在诱导反应;

(C) 氧化剂电对和还原剂电对的条件电极电势之差;

(D) 滴定反应中氧化剂和还原剂的计量数之差。

7. 配位化合物 $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ 中心离子的配位数和内界的电荷数分别为:

(A) 4 和 +3; (B) 6 和 +3; (C) 4 和 +1; (D) 6 和 +1。

8. 若测定 Bi^{3+} 和测定 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 时都受到少量 Fe^{3+} 的干扰, 要分别采取什么措施以消除干扰?

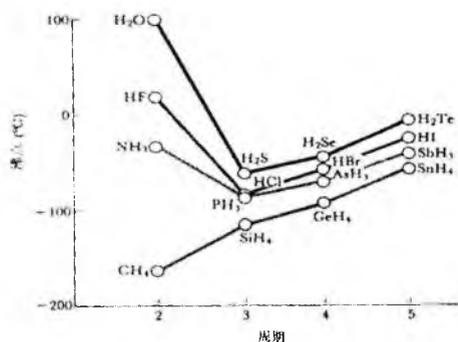
(A) 前者采用氧化还原掩蔽法, 后者采用配位掩蔽法;;

(B) 前者采用配位掩蔽法, 后者采用氧化还原掩蔽法;

(C) 前者采用氧化还原掩蔽法, 后者采用沉淀掩蔽法;

(D) 前者采用配位掩蔽法, 后者采用沉淀掩蔽法。

9. 下图是同族 p 区元素氢化物的沸点变化规律, 其中 NH_3 、 H_2O 和 HF 的沸点反常地高, 这是因为:



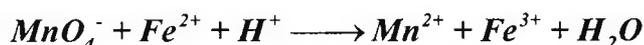
- (A) 它们的分子结构与同族元素的氢化物不同;
- (B) 它们的摩尔质量比同族元素的氢化物小;;
- (C) 它们的热稳定性比同族元素的氢化物大;;
- (D) 它们的分子间作用力比同族元素的氢化物大。。

10. 原子轨道沿两核连线以“头碰头”的方式进行重叠,形成的化学键是:

- (A) σ 键; (B) π 键; (C) 氢键; (D) 离子键。

二、问答题 (本大题共 15 小题, 每小题 6 分, 共计 90 分)

1. 用离子-电子配平下列氧化还原反应 (要求写出过程), 若该反应作为电池反应, 试写出正负极的氧化还原电对。(6 分)



2. 已知: $K_{sp}^\circ\{\text{M}(\text{OH})_3\} < K_{sp}^\circ\{\text{M}(\text{OH})_2\}$; $K_f^\circ\{\text{M}(\text{CN})_6^{3-}\} > K_f^\circ\{\text{M}(\text{CN})_6^{4-}\}$ 。

试比较下列两组电极电势的大小, 并说明理由。(6 分)

(1) $\varphi^\circ\{\text{M}(\text{OH})_3 / \text{M}(\text{OH})_2\}$ 与 $\varphi^\circ\{\text{M}^{3+} / \text{M}^{2+}\}$;

(2) $\varphi^\circ\{\text{M}(\text{CN})_6^{3-} / \text{M}(\text{CN})_6^{4-}\}$ 与 $\varphi^\circ\{\text{M}^{3+} / \text{M}^{2+}\}$ 。

3. 下面是两个锰配合物的磁矩测定值:

(1) $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{4-}$ $\mu = 1.8 \text{ BM.}$; (2) $[\text{Mn}(\text{SCN})_6]^{4-}$ $\mu = 6.1 \text{ BM.}$ 。

问: 在这两个配离子中, Mn^{2+} 是采用哪种类型的杂化轨道成键的?

4. 用控制酸度的方法进行分别滴定或消除共存离子干扰是 EDTA 配位

滴定法中常用的方法, 问: Fe^{3+} 、 Al^{3+} 和 Mg^{2+} 三离子的混合溶液能否用控制酸度的方法分别测定出三个离子的浓度? {三离子浓度均约为 0.01 mol/L }

已知: $\lg K_{\text{FeY}^-}^\circ = 25.10$ $\lg K_{\text{AlY}^-}^\circ = 16.30$ $\lg K_{\text{MgY}^{2-}}^\circ = 8.70$

5. 下图是酸性条件下铜的元素电势图, 由 $\varphi_{\text{右}}^\circ > \varphi_{\text{左}}^\circ$, 可以判断 Cu^+ 能发生歧化反应, 试

说明为什么 $\varphi_{\text{右}}^\circ > \varphi_{\text{左}}^\circ$, 中间价态就能够发生歧化反应。



6. 卤化银的溶解度按 $\text{AgF} > \text{AgCl} > \text{AgBr} > \text{AgI}$ 有规律地变化, 试分析这

—变化规律的内在原因。

7. 试拟定用配位滴定法测定 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 混合溶液中 Ca^{2+} 离子浓度的实验方案。

已知: $\lg K_{\text{CaY}}^{\ominus} = 10.69$; $\lg K_{\text{MgY}}^{\ominus} = 8.7$; 两离子的浓度都约为 0.01 mol/L 。

8. 将 0.00650 g BaSO_4 换算为 Ba , 问计算时下列换算因数取何数较为恰当? 计算结果应以几位有效数字报出?

0.5884, 0.588, 0.59.

9. $0.10 \text{ mol/L NH}_4\text{Cl}$ 和 $0.10 \text{ mol/L NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ (盐酸羟胺) 能否用酸碱滴定法直接滴定? 如能, 请选择合适的指示剂, 如不能, 请说明理由。

已知: $K_b(\text{NH}_3) = 1.8 \times 10^{-5}$; $K_b(\text{NH}_2\text{OH}) = 9.1 \times 10^{-9}$ 。

10. 往含有酚酞指示剂的氨水溶液中滴加饱和醋酸铵溶液, 混合溶液由红色变为几乎无色。试分析其原因。

11. 试说明为什么可以用 MnS 来除去 MnSO_4 溶液中的少量 Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 。

已知: $K_{\text{sp}}^{\ominus}(\text{MnS}) = 1.4 \times 10^{-15}$; $K_{\text{sp}}^{\ominus}(\text{ZnS}) = 1.6 \times 10^{-24}$; $K_{\text{sp}}^{\ominus}(\text{CuS}) = 6.3 \times 10^{-36}$

12. 试用杂化轨道理论说明为什么 BF_3 和 NF_3 会有不同的分子结构?

13. 根据下列两类晶体的熔点, 说明为什么两类物质熔点递变规律不同?

物质 A	NaF	NaCl	NaBr	NaI
mp/°C	993	801	747	661

物质 B	SiF ₄	SiCl ₄	SiBr ₄	SiI ₄
mp/°C	-90.2	-70	-5.4	120.5

14. 试判断标准状态下下列反应的方向:



(已知: $K_{\text{sp}}^{\ominus}(\text{BaCO}_3) = 2.6 \times 10^{-9}$; $K_{\text{sp}}^{\ominus}(\text{BaCrO}_4) = 1.2 \times 10^{-10}$)

15. 某原子的 $3p$ 轨道上有两个电子 (即 $3p^2$), 写出它们的四个量子数。

三、计算题 (本大题共 4 小题, 每小题 10 分, 共计 40 分)

1. 现用 $1.00 \text{ L } 1.00 \text{ mol/L NaOH}$ 溶液配制 $\text{pH} = 9.50$ 的缓冲溶液, 需要加入多少克 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$? (忽略固体加入时的体积变化)

已知: $pK_b^\ominus(\text{NH}_3) = 4.75$, $M\{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\} = 132(\text{g/mol})$

2. 试计算 MnS 在 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的乙酸的溶解度 ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)。

(已知: $K_{a1}^\ominus(\text{H}_2\text{S}) = 9.1 \times 10^{-8}$; $K_{a2}^\ominus(\text{HS}^-) = 1.1 \times 10^{-12}$;

$K_a^\ominus(\text{HAc}) = 1.76 \times 10^{-5}$; $K_{sp}^\ominus(\text{MnS}) = 4.65 \times 10^{-14}$)

3. 已知: φ^\ominus/A Cu^{2+} 0.17 Cu^+ 0.52 Cu ;

$K_{sp}^\ominus(\text{CuCl}) = 1.2 \times 10^{-6}$ 。

试计算反应下列反应的平衡常数。



4. 含 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 溶液 25.00mL, 先以 KCN 掩蔽 Zn^{2+} 加入 0.01250 mol/L EDTA 溶液 50.00mL, 用 0.01000mol/L MgCl_2 溶液 37.50mL 回滴剩的 EDTA。然后加甲醛解蔽 Zn^{2+} 又用同浓度的 EDTA 溶液 21.50mL 滴定至终点。计算试液中 Ni^{2+} 和 Zn^{2+} 的浓度 (以 mol/L 表示) 各是多少?