

常州大学

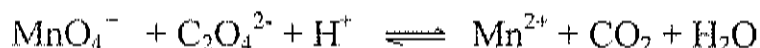
2016 年硕士研究生入学考试初试试题 (A 卷)

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、(本大题共 20 分)

1. 用离子-电子法配平下列方程: (6 分)



2. 用 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 为基准物标定 KMnO_4 标准溶液时, 滴定条件可以概括为“三度一点”, 试说明“三度一点”指的是什么? (6 分)

3. 称取 $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 0.9133 (g), 酸溶后用 0.1000 mol/L 的 KMnO_4 标准溶液滴定, 终点消耗 KMnO_4 标准溶液 25.00 mL, 试计算 n 的值。(8 分)

{ 已知: $M(\text{CaC}_2\text{O}_4)=128.1$; $M(\text{H}_2\text{O})=18.02$ }

二、(本大题共 20 分)

1. 决定 Na_2HPO_4 水溶液 pH 的主要因素是什么? (2 分)

2. 质子条件是推导 pH 计算公式的基础, 试写出 Na_2HPO_4 水溶液的质子条件。(4 分)

3. 0.1 mol/L 的 Na_2HPO_4 水溶液能否用 NaOH 或 HCl 标准溶液滴定? 试说明理由, 若能滴定, 请给出指示剂。(8 分)

4. 在 20.0 mL 0.200 mol/L 的 Na_2HPO_4 水溶液中加入 30.00 mL 0.200 mol/L 的 HCl 溶液, 试计算混合溶液的 pH 值。(6 分)

(已知磷酸的 $pK_{a1}^0=2.12$; $pK_{a2}^0=7.20$; $pK_{a3}^0=12.36$)

三、(本大题共 17 分)

已知: $\varphi^\theta(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) = 0.153$ (V); $\varphi^\theta(\text{I}_2/\text{I}^-) = 0.536$ (V);

$$K_{sp}^\theta(\text{CuI})=1.1 \times 10^{-11}$$

1. 计算下列反应的平衡常数：（10分）



2. 在 25.00 mL CuCl_2 溶液中加入过量的 $\text{KI}(\text{s})$ ，用 $0.1050 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液滴定，终点时消耗 26.75 mL，试计算 CuCl_2 溶液的浓度。（4分）

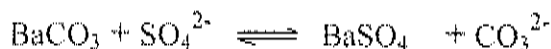
3. 上述滴定应用什么指示剂？（1分）

4. 为什么临近终点时要加入 KSCN 溶液？（2分）

四、（本大题共 16 分）

已知： $K_{sp}^{\ominus}(\text{BaSO}_4)=1.1\times 10^{-10}$ ； $K_{sp}^{\ominus}(\text{BaCO}_3)=5.1\times 10^{-9}$ 。

1. 计算下列反应的平衡常数：（4分）



2. 在浓度都是 0.10 mol/L Na_2SO_4 和 Na_2CO_3 混合溶液中滴加 BaCl_2 溶液(忽略体积变化)，问：

(1) SO_4^{2-} 和 CO_3^{2-} 哪一个先沉淀？（2分）

(2) 通过计算说明两离子能否分离？（6分）

3. 在 Na_2SO_4 和 Na_2CO_3 混合溶液中滴加 BaCl_2 溶液，若要使 SO_4^{2-} 和 CO_3^{2-} 两离子同时生成沉淀，两离子的浓度必须符合什么条件？（4分）

五、（本大题共 16 分）

1. 用 HCl 标准溶液滴定混合碱液，一定量的碱液用甲基橙作指示剂消耗 HCl $V_1 \text{ mL}$ ，同样量的碱液用酚酞作指示剂消耗 HCl $V_2 \text{ mL}$ ，若 $2V_1=3V_2$ ，试判断该碱液的组成。（4分）

2. 某混合碱只含有 Na_2CO_3 、 NaHCO_3 和不溶性惰性杂质，称取试样 1.250 g ，溶解后过滤，滤渣烘干后，称量得 0.0220 g 。滤液以酚酞作指示剂，用 0.2000 mol/L HCl 标准溶液滴定终点需 26.50 mL 。然后加入甲基橙作指示剂继续滴定到终点，试计算 Na_2CO_3 和 NaHCO_3 的质量分数及甲基橙终点消耗的体积。（12分）

已知： $M(\text{Na}_2\text{CO}_3)=106.0 \text{ g/mol}$ ； $M(\text{NaHCO}_3)=84.01 \text{ g/mol}$ ；

六、（本大题共 23 分）

已知： $\lg K^{\ominus}(\text{FeY})=21.5$ ； $\lg K^{\ominus}(\text{AlY})=16.3$ ； $\text{pH}=3$ 时， $\lg \alpha_{\text{Y}(\text{H})}=10.6$

1. 若只考虑 EDTA 的酸效应， $\text{pH}=3$ 时能否用 EDTA 标准溶液滴定浓度约为 0.01 mol/L

的 Fe^{3+} 和 Al^{3+} 溶液? (6 分)

2. 浓度都约为 0.01mol/L Fe^{3+} 和 Al^{3+} 混合溶液能否用控制酸度的方法分别滴定? (3 分)

3. 拟定用配合滴定法测定 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 混合溶液中 Fe^{3+} 和 Al^{3+} 离子浓度的实验方案。(8 分)

4. 若 $\text{Na}_3[\text{FeF}_6]$ 和 $\text{Na}[\text{FeY}]$ 的顺磁磁矩分别为 5.9 和 2.4, 试写出两个配合物中 Fe^{3+} 的成键轨道 (杂化类型)。(6 分)

七、(本大题共 22 分)

1. 试写出 $5s^2$ 和 $4d^2$ 这两种组态的 4 个电子的四个量子数。(4 分)

2. 试用徐光宪规则比较 $5s$ 和 $4d$ 轨道能量的高低。(2 分)

3. 若某第四周期元素的原子失去 2 个电子后 $3d$ 轨道恰好半充满, 试指出该元素的元素符号及所在的族。(4 分)

4. 试分别比较下列两组化合物沸点的高低并说明理由。(6 分)

(1) H_2O 和 H_2S ; (2) CH_4 和 SiH_4

5. 试比较氧分子离子 O_2^{2-} 和 O_2^{2+} 的稳定性并说明理由。(3 分)

6. 试比较 BF_3 和 $\text{Na}[\text{BF}_4]$ 中 “B—F” 键的键能的大小并说明理由。(3 分)

八、(本大题共 16 分) 写出下列过程的化学反应方程式: (不必配平, 可以写成离子式)

1. 三氧化二钴溶于盐酸。(4 分)

2. 重铬酸钾溶于酸性过氧化氢溶液。(4 分)

3. 氧化亚铜溶于稀硫酸。(4 分)

4. 在硝酸亚汞溶液中加入过量的碘化钾溶液。(4 分)