

南京大学 2002 年攻读硕士学位研究生入学考试试题 (三小时)

考试科目名称及代码 无机化学和分析化学 2-810

适用专业: 无机化学、分析化学、有机化学、物理化学

注意:

1. 所有答案必须写在“南京大学研究生入学考试答题纸”上, 写在试卷和其他纸上无效;

2. 本科目允许 ☒ 使用无字典存储和编程功能的计算器。

一. 比较下列性质, 用符号 $>$ (大于)、 $<$ (小于)、 $=$ (等于) 表示 (20分)

1. 水解性 SiCl_4 SF_6 ; CrCl_3 CaCl_2

2. 晶格能 MgO CaO ; NaI NaBr

3. 键的极性 ZnO ZnS ; H_2S H_2Se

4. 沸沸点 BF_3 BBr_3 ; PH_3 NH_3

5. 分子或离子的稳定性 O_2^+ O_2 ; Be_2 Li_2

6. 形成配合物的能力 Co^{3+} Co^{2+} ; Mg^{2+} Zn^{2+}

7. 稳定性 $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$ $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$; $[\text{FeF}_6]^{3-}$ $[\text{FeF}_6]^{4-}$

8. 吸收光的波长 $[\text{CrCl}_6]^{3-}$ $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$; $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$

9. 氧化能力 Co^{3+} $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$; $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$

10. 极化能力 Fe^{3+} Ca^{2+} ; Sc^{3+} Ti^{4+}

二. 比较下列各物质(A)分别与物质(B)、(C)发生化学反应的情况, 并写出相应的化学方程式 (18分)

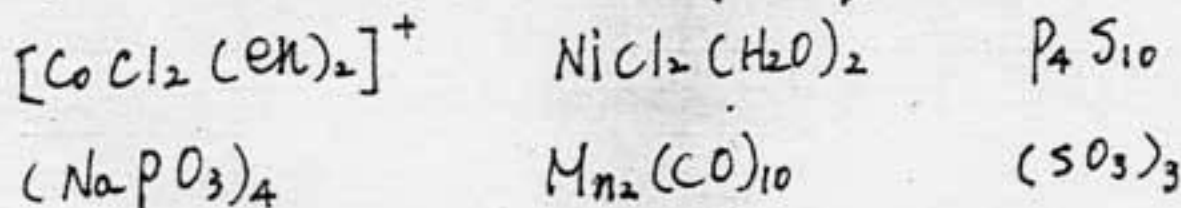
1. SnS 沉淀(A)、盐酸(B)、 Na_2S 溶液(C)

2. H_2O_2 溶液(A)、 PbS (B)、 KMnO_4 溶液(C)

3. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液(A)、 Cl_2 的水溶液(B)、 AgBr 沉淀(C)

4. Si (A), NaOH 溶液 (B), HCl 溶液 (C)
5. B_2H_6 (A), O_2 (B), NaOH 溶液 (C)
6. H_2S 气体 (A), FeCl_3 溶液 (B), CuSO_4 溶液 (C)

三. 画出下列分子或离子的几何图形 (12分)



四. 固体 $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的化学式有 (10分)

- ① $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$
- ② $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
- ③ $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

填充下列表格,

1. 配阳离子所带的电荷
2. 配阳离子的几何形状
3. 中心原子杂化轨道类型
4. 分裂能大小顺序
5. 配离子的磁矩
6. 根据晶体场理论
画出配离子的d电子构型

考试科目名称及代码 无机化学和分析化学 2-810适用专业: 无机化学、分析化学和物理化学

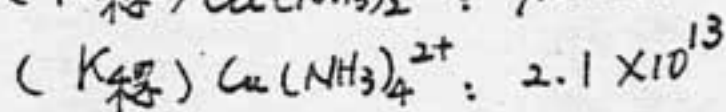
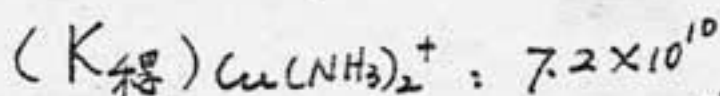
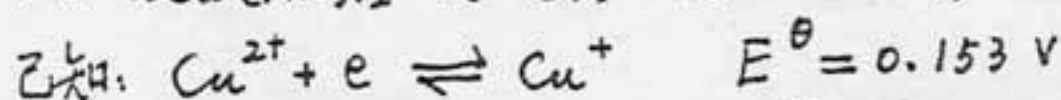
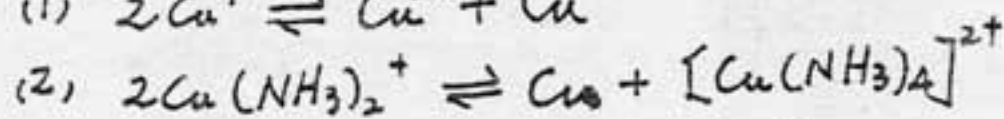
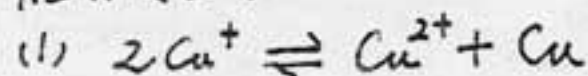
注意:

1. 所有答案必须写在“南京大学研究生入学考试答题纸”上, 写在试卷和其他纸上无效;

2. 本科目允许/不允许使用无字典存储和编程功能的计算器。

五. 计算题: (共28分)

1. 通过计算, 分别判断在标准状态下, 下列两歧化反应能否发生? (15分)

2. 今由某弱酸 HB 及其共轭碱配制缓冲溶液, 已知其中共轭碱 $[\text{B}^-] = 0.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. 于此 100 ml 缓冲溶液中加入 200 mg 固体 NaOH (忽略体积变化) 后, 所得溶液 pH 值为 5.60。问原配制的缓冲溶液的 pH 值是多少?(已知 HB 的 $K_a = 5.0 \times 10^{-6}$, $M_r(\text{NaOH}) = 40.0$) (5分)3. 今有含 PbO 和 PbO_2 的混合物, 用高锰酸钾法测定其含量。称取该试样 0.7340 克, 加入 20.00 ml $0.2500 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 草酸溶液, 将 PbO_2 还原为 Pb^{2+} , 然后用氨水中和溶液, 使全部 Pb^{2+} 形成 PbC_2O_4 沉淀。

过滤后将滤液酸化, 用 KMnO_4 标准溶液滴定, 用去 $0.04000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KMnO}_4$ 溶液 10.20 mL 。过滤溶解于酸中, 再用同一浓度的 KMnO_4 滴定, 用去 30.25 mL 。试计算试样中 PbO 和 PbO_2 的百分含量。(已知 $M_r(\text{PbO}_2) = 239.2$; $M_r(\text{PbO}) = 223.2$) (8分)

六. 填空题 (每小题 2 分 共 12 分)

1. 含 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$ 和 $0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 的混合溶液的质子条件式为 _____。

2. 用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 滴定 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HAc}$ ($\text{pK}_a = 4.7$) 的 pH 突跃为 $7.7 \sim 9.7$, 则可用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 滴定 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{pK}_a = 2.7$ 的某酸, pH 突跃范围是 _____。

3. $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{FeCl}_3$ 溶液与 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{SnCl}_2$ 溶液等体积混合, 平衡时体系电位是 _____。

(已知 $E^\ominus_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0.68 \text{ V}$ $E^\ominus_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}} = 0.14 \text{ V}$)

4. 在 $\text{pH} = 5.0$ 的六次甲基四胺溶液中, 以 $0.020 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{EDTA}$ 滴定同浓度的 Pb^{2+} 。今知 $\lg K(\text{PbY}) = 18.0$, $\lg \alpha_Y(\text{H}) = 6.6$, 则化学计量点时, $\text{PY}' = \underline{\hspace{2cm}}$, $\text{PY} = \underline{\hspace{2cm}}$ 。

5. 在含有 EDTA 的中性溶液中, BaSO_4 沉淀的溶解度比在纯水中有所增大, 这是由于 _____。

6. 将 0.5080 g 黄铁矿 (FeS_2) 试样分解后, 经处理得到 1.561 g BaSO_4 。若溶液中的铁沉淀为 $\text{Fe}(\text{OH})_3$, 则灼烧可得 Fe_2O_3 _____ 克。

($M_r(\text{BaSO}_4) = 233.4$, $M_r(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 159.69$)。