

## 苏州科技学院

### 2011 年硕士研究生入学考试初试试题

科目代码: 821 科目名称: 无机与分析化学 满分: 150 分

#### 一、名词解释 (8 小题, 每小题 3 分, 共 24 分)

1. 状态;
2. 盖斯定律
3. 反应级数
4. 热力学第三定律
5. 化学计量点
6. 化学反应速率
7. 盐效应
8. 钻穿效应

#### 二、简答题 (8 小题, 每小题 7 分, 共 56 分)

1.  $\text{CCl}_4$  和  $\text{TiCl}_4$  均为共价化合物, 都是分子晶体, 且都是正四面体构型。但是,  $\text{CCl}_4$  遇水很稳定, 甚至不溶于水, 而  $\text{TiCl}_4$  遇水发生剧烈的水解反应, 为什么?
2. 什么是镧系收缩? 为什么 Zr 与 Hf 元素的原子半径、化学性质相近, 且共生难以分离?
3. 请用分子轨道理论解释为什么  $\text{H}_2^+$  能稳定存在? 并显示顺磁性?
4. 磁矩测量表明,  $\text{FeF}_6^{3-}$  的磁矩是 5.88 B.M., 而  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  的磁矩只有 2.3 B.M., 试解释其原因。
5. 用高锰酸钾法滴定草酸时, 为什么滴定初期的几滴要慢慢滴定, 而后才可以加快滴定?
6. 一般而言, 增加反应温度而提高反应速度的原因是由于温度升高后反应体系中的活化分子数增加之故。而催化剂也能改变体系的反应速度, 试解释其原因。
7. 若用邻苯二甲酸氢钾标定 NaOH 溶液, 其中含有少量苯甲酸, 则测得的 NaOH 浓度将比真实值大还是小? 或相同? 试简述其理由。
8. 用杂化轨道理论解释为何  $\text{PCl}_3$  是三角锥形, 且键角为  $101^\circ$ , 而  $\text{BCl}_3$  却是平面三角形的几何构型, 键角是  $120^\circ$  ?

#### 三、计算题 (共 6 小题, 1-4 小题每题 10 分, 5-6 小题每题 15 分, 共 70 分)

1. (10 分) (1) 计算电池反应:  $\text{V}^{2+}(\text{aq}) + \text{H}^+(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{V}^{3+}(\text{aq}) + \frac{1}{2} \text{H}_2(\text{g})$  在  $25^\circ\text{C}$  时的  $E^\ominus$  值及反应平衡常数, 已知半反应方程  $\text{V}^{3+}(\text{aq}) + \text{e}^- = \text{V}^{2+}(\text{aq})$  的标准电极电势为  $-0.24 \text{ V}$ 。  
(2)  $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的  $\text{V}^{2+}(\text{aq})$  能否在  $p\text{H} = 10$  kPa 下, 从  $c(\text{H}^+) = 1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $c(\text{V}^{3+}) = 1.00 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的溶液中置换出  $\text{H}_2$  ?

2. (10分) 取某含铁试液 2.00mL 于 100mL 容量瓶中, 加蒸馏水定容。从中吸取 2.00mL 溶液经显色后定容至 50mL。用 1.00cm 比色皿测得该溶液的透光率为 39.8%, 求该含铁试液中 Fe 的含量 (以  $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  计)。已知显色配合物的摩尔吸光系数  $\epsilon$  为  $1.10 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ,  $M_{\text{Fe}} = 55.85 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

3. (10分) 测定油漆填料红丹中  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  的含量。称取试样 0.2048g, 先用 HCl 处理试样, 再将溶液调成弱酸性, 加入  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  使  $\text{Pb}^{2+}$  沉淀为  $\text{PbCrO}_4$ 。将沉淀过滤, 洗涤并溶于酸中, 再加入过量 KI 后, 用  $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  标准溶液滴定析出的  $\text{I}_2$ , 用去 24.68 mL。计算试样中  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  的质量分数。[  $M(\text{Pb}_3\text{O}_4) = 685.6$  ] (  $\text{Pb}_3\text{O}_4 + 8\text{HCl} = 3\text{PbCl}_2 + \text{Cl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Pb}^{2+} + \text{CrO}_4^{2-} = \text{PbCrO}_4 \downarrow$ ;  $2\text{PbCrO}_4 + 2\text{H}^+ = \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 2\text{Pb}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$  )

4. (10分) 若忽略  $\text{F}^-$  的水解, 求  $\text{CaF}_2$  在下列条件下的溶解度分别是多少?

(1) 在纯水中。

(2) 在  $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{CaCl}_2$  溶液中。 ( $K_{\text{sp}}(\text{CaF}_2) = 3.4 \times 10^{-11}$  )

5. (15分) 计算  $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  HCl 溶液滴定 20.00 mL  $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  水溶液。

(1) 化学计量点的 pH 值?

(2) pH 突跃范围。 [  $K_{\text{b}}(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 1.8 \times 10^{-5}$  ]

(3) 请选择合适的指示剂。

6. (15分) 分析铜锌镁合金, 称取 0.5000g 试样, 用容量瓶配成 100.0mL 试液。吸取该溶液 25.00mL, 调至 pH=6.0 时, 以 PAN 作指示剂, 用  $c(\text{H}_4\text{Y}) = 0.05000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的溶液滴定  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Zn}^{2+}$ , 用去 37.30mL。另外又吸取 25.00mL 试液, 调至 pH=10, 加 KCN 以掩蔽  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Zn}^{2+}$ 。用同浓度的  $\text{H}_4\text{Y}$  溶液滴定  $\text{Mg}^{2+}$ , 用去 4.10mL。然后再加甲醛解蔽  $\text{Zn}^{2+}$ , 又用同浓度的  $\text{H}_4\text{Y}$  溶液滴定, 用去 13.40mL。计算试样中  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$  的质量百分含量。(已知  $M_{\text{Mg}} = 24.31 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $M_{\text{Cu}} = 63.55 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $M_{\text{Zn}} = 65.39 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  )。