

吉 林 大 学

二〇〇〇年攻读^硕士学位研究生入学考试试题

报考专业: 化学各专世

研究方向: 各方向

考试科目: 无机化学(含分析化学) 共 5 页

注意: 1 答案一律书写在答题纸上

2 题签随答题纸交回

一. 简答下列各问题 (60分)

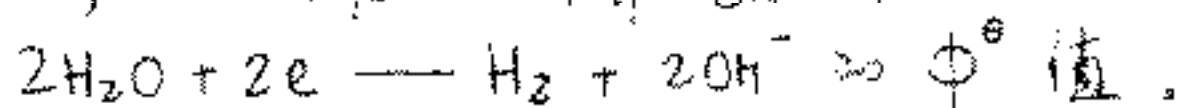
1. 在 Pauling 的原子轨道近似能级图中, 第六能级组中包括哪几个能级? 试按其能量由低至高的次序将其写出来, 并分别指出在各能级中有几个能量简并的原子轨道。某元素之基态原子中, 第一能级组之原子轨道充满电子; 第二能级组中之一个原子轨道充满电子, 三个原子轨道半充满; 其余各能级组中之原子轨道皆空。试用四个量子数分别表示三个半充满轨道中电子之运动状态。

2. 利用价层电子对互斥理论讨论下列分子的几何

构型,要求写出价层电子总数,对数,电子对空间构型(并图示)以及分子的几何构型(并图示)。

① BBr_3 ② NCl_3 ③ XeF_4

3. 标准氢电极的电极反应为 $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$, 其 $\phi^\ominus = 0\text{V}$, 以此为标准试计算电极反应



4. 试图示 Mn^{2+} 的 d 电子在球形、对称电场中及八面体强晶体场中的排布, 并计算其晶体场稳定化能。若在八面体弱场中, 上述结果又将如何?

5. 简述工业上生产 NaClO 的方法。

6. 焦硫酸钾是一种强酸性熔剂。试指出它的适用范围和使用目的。试举一例, 用化学反应方程式说明其作用原理。

7. 试写出 VA 族元素三氯化物 MCl_3 的水解反应的方程式, 并简单地总结反应规律。

8. 酸性溶液中存在 Hg_2^{2+} , Hg^{2+} , Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 离子, 试设计一种不使用硫化氢的方案, 进行分离。

9. 以固态存在的钴的羰基化合物的化学式为①, Co的原子轨道杂化方式是②, 杂化轨道中全空的轨道的数目是③, Co的配位数是④, 中心的价层电子总数是⑤, 其中有6个电子来自于⑥, 2个电子来自于⑦, 而只有1个电子来自于⑧。请在答题纸上写出各填写的答案, 并标明①、②、③...序号。

10. 铝元素和镉元素都经常以正三价态出现, 试比较 Al(III) 和 Cd(III) 的化学性质之异同。

二. 回答下列问题 (15分)

1. 确定下列数字的有效数字位数

① 0.05 mol/L 邻苯二甲酸氢钾标准缓冲溶液 $\text{pH} = 4.008$

② EDTA 标准溶液的浓度 0.02000 mol/L

2. 写出用碘量法测定铜合金中铜含量时, 有关滴定反应的反应方程式及计算结果的表达式。

3. 重铬酸钾法测定铁矿石中铁含量时, 滴定前加入磷酸的作用是什么?

4. 写出下列溶液的质子条件式

① 用 0.2 mol/L NaOH 溶液滴定 $0.1 \text{ mol/L H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液至 $\text{pH} = 9.0$ (已知: $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ $\text{pK}_{a1} = 1.22$, $\text{pK}_{a2} = 4.19$)

② 0.1 mol/L NaOH 溶液滴定 0.1 mol/L HAc 溶液至 $\text{pH} = 7.0$ (已知: HAc $\text{pK}_a = 4.74$)

5. 写出 KMnO_4 溶液滴定 Fe^{2+} 溶液 (在 1 mol/L HClO_4 中) 化学计量点电位的表达式。

6. 用重量法测定 BaCl_2 中 Ba 含量时, 发生下列情况对结果有何影响?

① 用稀硫酸溶液洗涤 BaSO_4 沉淀

② 沉淀 BaSO_4 时, HCl 溶液中有 Fe^{3+} 存在

三、计算题

1. (8分) 用络合滴定法测定水样中 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 时, 配制 0.02 mol/L 的 EDTA 溶液, 在 $\text{pH} = 5.0$ 和 $\text{pH} = 10.0$ ($C_{\text{NH}_3} = 0.2 \text{ mol/L}$) 的条件下, 分别以二甲酚橙和铬黑 T 为指示剂, 用同浓度的锌标准溶液标定 EDTA 溶液的浓度, 计算相应的滴定误差。若误差大于 0.1% , 应如何处理? (已知 $\lg K_{\text{ZnY}} = 16.5$;

$\text{pH} = 5.0$ 时 $\lg \alpha_{\text{Y}(\text{H})} = 6.5$, $\text{pZn} = 4.8$; $\text{pH} = 10.0$ 时 $\lg \alpha_{\text{Y}(\text{H})} = 0.45$, $\lg \alpha_{\text{Zn}(\text{OH})} = 2.4$, $\text{pZn} = 12.2$; $\text{Zn}^{2+} - \text{NH}_3$ 配合物的 $\lg \beta_1, \dots, \lg \beta_4$: 2.37, 4.81, 7.31, 9.46; $\text{pKb, NH}_3 = 4.74$)

2. (8分) 用 $0.2000 \text{ mol/L NaOH}$ 滴定 0.2000 mol/L HCl 和 $0.2000 \text{ mol/L NH}_4\text{Cl}$ 混合液中的 HCl , 计算化学计量点时 HCl 的浓度, 滴定突跃范围。若选甲基红为指示剂滴至黄色 $\text{pH}_{\text{ep}} = 6.2$, 计算滴定误差。(已知 $\text{pKa, NH}_4^+ = 9.26$)

3. (5分) 计算 PbS 在 $\text{pH} = 1.0$ 的饱和 H_2S 溶液中 ($C_{\text{H}_2\text{S}} = 0.1 \text{ mol/L}$) 的溶解度, (已知 $K_{\text{sp, PbS}} = 10^{-27.9}$; $\text{H}_2\text{S}: \text{pKa}_1 = 6.88, \text{pKa}_2 = 14.15$)

4. (4分) 某标准溶液的五次标定值为 $0.1014, 0.1012, 0.1016, 0.1025, 0.1014$, 置信度为 95% 时用格鲁布斯法检验 0.1025 是否舍去, 并计算 95% 置信度时平均值的置信区间。(已知 $T_{0.05, 5} = 1.67$; $t_{0.05, 3} = 3.18, t_{0.05, 4} = 2.78, t_{0.05, 5} = 2.57$)