

兰州大学 2004 年招收攻读硕士学位研究生考试试题

注意：答案请一律写在答题纸上，写在试题上无效。

招生专业：无机、分析等

考试科目：无机及分析化学

一、填空 (36 分)

- 1、114 号元素是 1999 年发现的人造新元素之一。根据原子核外电子排布规律，指出该元素原子的外围电子组态应为_____，它位于_____周期，_____族，_____区。推测该元素应具有_____性（金属或非金属），可能表现的正氧化态为_____，其中_____更稳定。
- 2、稀土元素包括了_____个元素，它们常见的氧化态为_____，其中某些元素还可以表现_____和_____氧化态。
- 3、 Ca^{2+} 离子半径为 99 pm， S^{2-} 的半径为 184 pm，它们形成 1:1 型离子化合物，根据半径比推测该化合物晶体属于_____型（NaCl、CsCl、ZnS），配位数为_____，该晶胞的摩尔质量为_____ g/mol。（原子量：Ca — 40，S — 32）
- 4、 H_2 、 O_2 、 N_2 、CO 分子中键能最大的分子是_____，其分子轨道排布式为_____；互为等电子体的分子是_____和_____，其键级为_____；具有顺磁性的分子是_____。
- 5、 NO_2 分子中存在着_____大 π 键（用 Π_4^* 表示），低温时 NO_2 转变成 N_2O_4 ，分子中的大 π 键转变成_____。
- 6、下列分子： XeF_2 、 SF_4 、 ClF_3 中，中心原子的杂化方式分别为：_____、_____、_____（指明等性或不等性），所含孤对电子数分别为_____、_____、_____；分子相应的空间构形分别为_____、_____、_____。
- 7、配离子 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 中， Fe^{3+} 的 d 轨道的分裂能 Δ 大于其中的电子成对能 P，该配离子的自旋状态为_____（高自旋或低自旋）， $\text{CFSE} = ______ Dq$ ，配离子的磁矩 $\mu \approx ______ \text{B.M.}$ 。
- 8、纯的液态 NH_3 和 HAc 均可作为质子型溶剂，它们自偶解离方程式分别为：_____、_____；_____是 HNO_3 、 H_2SO_4 、 HCl 的示差溶剂，_____是 NH_3 、 NaOH 的拉平溶剂。
- 9、镉镍电池是一种常见的碱性蓄电池，放电时的电池反应为：

$$\text{Cd}(\text{s}) + 2\text{NiO}(\text{OH})(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons 2\text{Ni}(\text{OH})_2(\text{s}) + \text{Cd}(\text{OH})_2(\text{s})$$
 其正极反应为_____，负极反应为_____。
- 10、含氧酸 HClO_4 、 HBrO_4 、 H_2SeO_4 、 H_6TeO_6 的酸性由大到小的顺序为_____。
 _____。而 HCl 、 HI 、 H_2S 、 H_2Se 的酸性由大到小的顺序为_____。
- 11、 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 和 KNO_3 的热分解产物分别为_____和_____。

二、回答问题 (28 分)

- 通常，同周期元素最外层电子的有效核电荷随原子序数增加而增大，但 $Z^*_{4s}(\text{Cr}) < Z^*_{4s}(\text{V})$ ，解释之。
- 金属单质中哪种物质的熔点最高？过渡元素单质熔点变化有何趋势？解释之。
- 比较 NH_3 、 PCl_4^+ 、 BF_3 、 H_2O 、 HgCl_2 的键角顺序，并用杂化轨道理论解释之。
- 一种制备碱金属单质的方法是热分解碱金属叠氮酸盐，最纯的 K、Rb、Cs 就是采用这种方法制得的。写出热分解反应方程式，并指出按 K、Rb、Cs 的顺序所需热分解温度是升高还是降低。为什么？
- 在 $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 溶液中滴加 KI 溶液，开始产生红色沉淀；当 KI 过量时，沉淀消失形成无色溶液；该溶液中加入 KOH，使溶液呈碱性，加入含有 NH_4^+ 的溶液时，可产生红棕色的沉淀。写出有关反应方程式。
- 完成下列化学反应方程：
 - 固体溴化钠中加入浓硫酸；
 - 硫化铜中加入氰化钾溶液；
 - 砷 (As_4) 与浓硫酸作用；
 - 硫化汞与金属铝粉末混合后，加入过量的氢氧化钠溶液；
 - 亮绿色的亚铬酸钠的强碱性溶液中，加入过氧化氢，生成黄色溶液。

三、计算题 (共 11 分)

- 1、 已知：
- $$\text{Cu}^+ + e \longrightarrow \text{Cu} \quad \varphi^\ominus (\text{Cu}^+/\text{Cu}) = 0.52 \text{ V}$$
- $$\text{CuCl} + e \longrightarrow \text{Cu} + \text{Cl}^- \quad \varphi^\ominus (\text{CuCl}/\text{Cu}) = 0.14 \text{ V}$$

- 计算 CuCl 在 298K 下的 K_{SP} ；
 - 将上述两电对组成电池，写出电池符号，电池反应；
 - 计算反应的 ΔG^\ominus 及 298K 的平衡常数。
- 2、 CaCO_3 能溶于 HAc 中，设沉淀溶解达到平衡时， $c(\text{HAc}) = 1.00 \text{ mol/L}$ ，已知室温下，反应产物 H_2CO_3 的饱和浓度为 0.04 mol/L ，求 1L 溶液中能溶解多少克 CaCO_3 ，共需多大浓度 HAc。
- $$K_{\text{SP}}(\text{CaCO}_3) = 8.7 \times 10^{-9} \quad K_{\text{a}}(\text{HAc}) = 1.8 \times 10^{-5}$$
- $$K_{\text{a1}}(\text{H}_2\text{CO}_3) = 4.2 \times 10^{-7} \quad K_{\text{a2}}(\text{H}_2\text{CO}_3) = 5.6 \times 10^{-11}$$

四. (每小题 0.5 分, 共 5 分) 下列各题有一个或多个答案是正确的, 请选出正确的答案。

- 称取一定质量含氮试样经消化后转化为 NH_3 , 用浓度为 0.0500 mol/L HCl 10.0 mL 吸收, 返滴定时耗去 0.050 mol/L NaOH 8.5 mL 。若想提高测定结果的准确度, 应采取的方法为 ()。
 - 增加 HCl 溶液的体积,
 - 使用浓度更稀的 NaOH 溶液,
 - 增大试样用量,
 - 采用浓度更稀 HCl 溶液。
- 在硫酸溶液中, γ_{H^+} 与 $\gamma_{\text{HSO}_4^-}$ 的关系为 ()。
 - $\gamma_{\text{H}^+} < \gamma_{\text{HSO}_4^-}$,
 - $\gamma_{\text{H}^+} > \gamma_{\text{HSO}_4^-}$,
 - $\gamma_{\text{H}^+} = \gamma_{\text{HSO}_4^-}$,
 - 无法确定。
- 若不使用缓冲溶液, 用 EDTA 滴定 Zn^{2+} 时, 随着滴定反应的进行, 溶液的 pH 值将 ()。
 - 升高,
 - 降低,
 - 不变,
 - 无法确定
- 在络合滴定中, 若 $\alpha_{\text{Y(H)}} = 1$, 则表示 ()。
 - Y 与 H^+ 没有发生副反应,
 - Y 与 H^+ 的副反应十分严重,
 - Y 与 H^+ 副反应相当小,
 - $[\text{Y}] = [\text{Y}']$
- 在酸碱滴定中, 选择指示剂时不需要考虑的因素为 ()。
 - 标准溶液的浓度,
 - 被滴定物质的浓度,
 - 被滴定物质的离解常数的大小,
 - 指示剂的分子量。
- 从溶液中沉淀 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 时, 下列操作错误的是 ()。
 - 在较浓溶液中进行沉淀,
 - 加入大量电解质,
 - 沉淀完成后应放置一段时间,
 - 应采用均匀沉淀法。
- 下列有关 \bar{d} 和 s 叙述错误的是 ()。
 - s 可使测定数据的分散性变大,
 - s 可使测定数据的分散性得到充分的反映,
 - 用 s 表示精密度比 \bar{d} 更科学,
 - 它们都可以用来表示精密度。
- 用碘量法测定铜时, 下列有关 I^- 离子叙述错误的是 ()。
 - 用作沉淀剂,
 - 用作络合剂,
 - 用作指示剂,
 - 用作还原剂。
- 在 BaSO_4 重量分析中, 溶样时加入 2 mol/L HCl 3 mL , 其主要作用是 ()。
 - 适当增大 BaSO_4 的溶解度,
 - 防止其它微溶盐沉淀析出,
 - 防止 BaSO_4 以胶体沉淀析出,
 - 保持酸度, 减少 H_2SO_4 的加入量。

10. 为了检验两种分析方法的分析结果是否存在系统误差, 应该用 ()。
- A. t 检验, B. F 检验, C. F 或 t 检验, D. F 和 t 检验。

五. (每空 0.5 分, 共 5 分) 填空

- 邻苯二甲酸氢钾 ($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$, $M=204.23 \text{ g/mol}$) 和二水合草酸 ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $M=126.07 \text{ g/mol}$) 均可作为标定 NaOH 溶液的基准物质, 但二者之中更适合的为 _____。
- 书写质子条件的方法通常有两种方法, 一是由 _____ 求得质子条件, 二是由 _____ 列出质子条件。
- Ag^+ 能与 Cl^- 生成 AgCl 沉淀和 AgCl^- 、 AgCl_2^- 配合物, AgCl 沉淀溶解度最小时 $[\text{Cl}^-]=$ _____。
- 虽然 AgCl 的 $K_{sp}=1.8 \times 10^{-10}$, Ag_2CrO_4 的 $K_{sp}=2.0 \times 10^{-12}$, 但用 AgNO_3 滴定 Cl^- 可用 K_2CrO_4 作指示剂, 其原因是 _____。
- n 次测定结果的平均值的标准偏差 S_x 与单次测定结果的标准偏差 S_x 的关系为 _____。
- 在液-液萃取分离中, 若溶质的浓度较高, 为校正离子强度的影响, 应用活度比 P_i 代替 K_D , P_i 与 K_D 的关系为 _____。
- 用 Fe_2O_3 形式测定 FeO 的换算因数为 _____。
- 用 HCl 滴定 NH_3 时, 常用 _____ 作指示剂, 计算终点误差的林邦 (Ringbom) 公式为 _____。

六. 计算及证明题

- (8 分) 浓度为 0.1018 mol/L NaOH 溶液因保存不当吸收了空气中的 CO_2 。为了测定其中 CO_2 的含量, 移取该 NaOH 溶液 25.00 mL , 用 0.1120 mol/L HCl 滴至酚酞变色时耗去了 22.31 mL 。试计算:
 - 每升该 NaOH 溶液中含 CO_2 的克数,
 - 用该 NaOH 溶液滴定弱酸时, 若浓度仍以 0.1018 mol/L 计算, 会引入多大的误差。
 (CO_2 的分子量为 44.00)
- (7 分) 某金属离子 M 可与配位体 HL 形成 ML_3 配合物, 试证明配合物 ML_3 的条件稳定常数 K'_{ML_3} 与 $[\text{H}^+]$ 以及配位体 HL 的离解常数 K_a 的关系为:

$$\lg K'_{\text{ML}_3} = \lg K_{\text{ML}_3} - 3\text{p}K_a - 3\lg(K_a + [\text{H}^+])$$

3. (8分) 用 $T_{Na_2S_2O_3/K_2Cr_2O_7} = 0.005000 \text{ g/mL}$ $Na_2S_2O_3$ 溶液测定铜矿石中铜的含量, 欲使消耗此 $Na_2S_2O_3$ 溶液的体积(mL)恰等于矿样中铜的百分含量(质量分数), 应称取铜样多少克? ($K_2Cr_2O_7$ 的分子量为 294.18, Cu 的原子量为 63.55)

4. (7分) 用磺胺偶氮氯磷作显色剂测定 $20.0 \mu\text{g}/25\text{mL}$ 的 M^{n+} 溶液, 在 $\lambda = 625\text{nm}$ 处用 1cm 吸收池测得透光率为 39.3%, 求摩尔吸光系数和桑德尔灵敏度. ($M: 101.07$)

七、(10分)

(1) 试写出钠原子第一共振线的光谱项符号。

(2) 填空

在磁场强度 H 恒定, 而加速电压 V 逐渐增加的质谱过程中, 首先通过狭缝的是 m/e 最 () 的离子, 原因是加速电压与 m/e 的关系式为 ()。

硝基酚化合物氯化得到的同位素峰比例为 $M:M+2:M+4=9:6:1$, 则该化合物中含有 () 个氯原子, 原因是 ()。

八、(13分)

已知在 $0.1\text{mol/L H}_2\text{SO}_4$ 溶液中含有 0.001mol/L 的 $K_3Fe(CN)_6$ 和 0.001mol/L 的 $K_4Fe(CN)_6$ 。现以玻碳电极为工作电极、铂丝为辅助电极、SCE 为参比电极, 当电极电位 E 由 0.400V 扫到终止电压 -0.200V 、再反向回扫至 0.400V 时, 工作电极发生可逆电极反应, 假定还原峰电位为 0.200V 。试: (1) 写出与一周循环扫描相应的电极反应; (2) 由哪些循环伏安法实验结果可以说明电极反应的可逆性? (3) 试绘出循环伏安法实验所得的示意图, 假定阴极过程最大峰电流为 $30 \mu\text{A}$ 。

九、(12分)

已知其范第姆特 (Van Deemter) 方程的表达形式为:

$$H = A + (B/u) + Cu$$

其中 H 为理论塔板高度; u 为流动相的线速度; A 、 B 、 C 为常数, 分别代表涡流扩散项、分子扩散项、传质阻力项系数。现有长度相等的两根色谱柱, 其与范第姆特 (Van Deemter) 方程有关的常数如下:

参数	A/cm	$B/\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	C/s
柱 1	0.20	0.46	0.33
柱 2	0.090	0.25	0.050

试计算:

- (1) 柱 1 的最小塔板高度 H_{\min} ;
- (2) 柱 2 的最佳线速 $u_{\text{最佳}}$;
- (3) 计算说明, 柱 2 的柱效是柱 1 的几倍?