

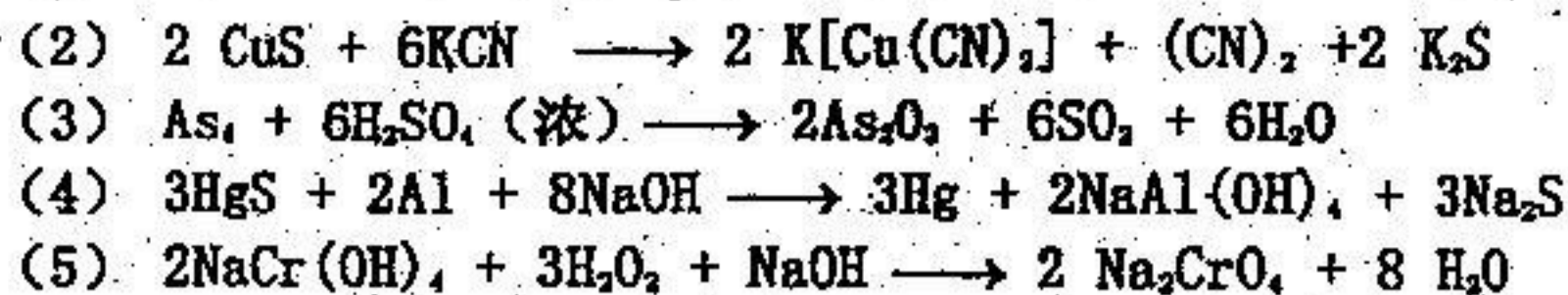
2004 年研究生无机分析化学考试试题答案

一、填空

- (5分) $7s^2 7p^2$, 7, IVA, p区, 金属, +2, +4, +2.
- (3分) 17, +3, +2, +4.
- (3分) NaCl, 6, 288.
- (4分) CO: $(\sigma 1s)^2 (\sigma 1s^*)^2 (\sigma 2s)^2 (\sigma 2s^*)^2 (\pi 2p_x)^2 (\pi 2p_y)^2 (\sigma 2p_z)^2$; CO, N₂; 3, O₂.
- (2分) Π_2^4 , Π_2^2 .
- (6分) 不等性 sp^3d , 不等性 sp^3d , 不等性 sp^3d , 3, 1, 2, 直线形, 不规则四面体, T形.
- (3分) 低, -20, 1.73.
- (3分) $2NH_3 \rightleftharpoons NH_2^- + NH_4^+$, $2HAc \rightleftharpoons H_2Ac^+ + Ac^-$, HAc, HAc.
- (3分) $NiO(OH) + H_2O + 2e \rightleftharpoons Ni(OH)_2 + OH^-$
 $Cd + 2OH^- \rightleftharpoons Cd(OH)_2 + 2e$
- (2分) $HClO_4 > HBrO_4 > H_2SeO_4 > H_6TeO_6$; $HI > HCl > H_2Se > H_2S$.
- (2分) MnO₂, NO₂; KNO₂, O₂.

二、回答问题

- (3分) 对于副族元素, 通常随原子序数增加, 有效核电荷增加. $\Delta Z = 1$, $\Delta Z^* = 0.15$, 而 Cr 的电子排布按顺序应为 $3d^4 4s^2$, 但洪特规则影响, 价层电子重排为 $3d^5 4s^1$. 因此, 由于价层电子从外层跃迁到次外层, 所以对 4s 电子的屏蔽 $\Delta \sigma = 0.35 - 0.85 + 0.15$, 故从 V 到 Cr, $\Delta Z = 1$, $\Delta Z^* = -0.35$, 有效核电荷降低.
- (3分) 金属单质中 W 的熔点最高.
过渡元素单质 (均为金属) 的熔点从左到右先升高后降低, 这是由于形成金属键的价电子先增多 (d 电子半满前), 后减少 (d 电子半满后), 金属键的强度先增加后降低所致.
过渡元素单质 (均为金属) 的熔点从上到下, 熔点升高. 因为核电荷增大, 而原子半径变化不大所致.
- (3分) 键角顺序为: $HgCl_2 > BF_3 > PCl_4^+ > NH_3 > H_2O$
根据杂化轨道理论, 键角的大小取决于中心原子轨道杂化的类型, 参与杂化的轨道数越多, 键角越小. 杂化轨道数相同时, 孤对电子数越多, 键角越小. 上述分子或离子的中心原子对应的杂化方式分别为: $HgCl_2$ (sp 等性杂化), BF_3 (sp^2 等性杂化), PCl_4^+ (sp^3 等性杂化), NH_3 (sp^3 等性杂化, 一对孤对电子), H_2O (sp^3 等性杂化, 两对孤对电子), 故有上述的排序.
- (3分) $2MN_3 \rightleftharpoons 2M + 3N_2$, (M=K, Rb, Cs)
升高, 因为阳离子对阴离子 (酸根) 的反极化作用减弱.
- (6分) $Hg(NO_3)_2 + 2KI \rightleftharpoons HgI_2 \downarrow (\text{红}) + 2KNO_3$
 $HgI_2 + 2KI \rightleftharpoons K_2[HgI_4]$
 $2HgI_4^{2-} + NH_4^+ + 4OH^- \rightleftharpoons Hg_2NI \cdot H_2O \downarrow (\text{红棕}) + 7I^- + 3H_2O$
- (10分)
(1) $2NaBr + 2H_2SO_4 (\text{浓}) \longrightarrow SO_2 + Br_2 + Na_2SO_4 + 2H_2O$



三、计算题

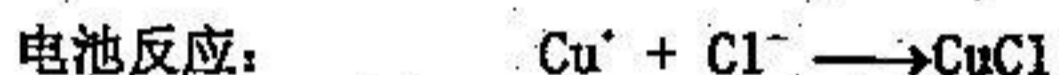
1. 解: (6分)

$$(1) \quad \varphi^\ominus (\text{CuCl}/\text{Cu}) = \varphi^\ominus (\text{Cu}^+/\text{Cu}) + 0.0591/1 \times \lg K_{sp}(\text{CuCl})$$

$$\begin{aligned}
 \lg K_{sp}(\text{CuCl}) &= \{\varphi^\ominus (\text{CuCl}/\text{Cu}) - \varphi^\ominus (\text{Cu}^+/\text{Cu})\} / 0.0591 \\
 &= (0.14 - 0.52) / 0.0591 = -6.4298
 \end{aligned}$$

$$K_{sp}(\text{CuCl}) = 3.71 \times 10^{-7}$$

$$(2) \quad \text{电池符号: } (-) \quad \text{Cu} | \text{CuCl} | \text{Cl}^- || \text{Cu}^+ | \text{Cu} \quad (+)$$



$$(3) \quad \lg K^\ominus = n E^\ominus / 0.0591 = (0.52 - 0.14) / 0.0591 = 6.4298$$

$$K^\ominus = 2.69 \times 10^6$$

$$\Delta G^\ominus = -RT \ln K^\ominus = -8.314 \times 298 \times \ln 2.69 \times 10^6 = -36.68 \text{ kJ/mol}$$

$$(\text{或 } \Delta G^\ominus = -nFE^\ominus = -1 \times 96500 \times 0.38 = -36.68 \text{ kJ/mol})$$

2. (5分)



$$\text{平衡浓度: } \quad 1.0 \quad \quad \quad x \quad \quad 2x \quad \quad 0.04$$

$$\begin{aligned}
 K &= \{K_{sp}(\text{CaCO}_3) \cdot K_a^2(\text{HAc})\} / \{K_{a1}(\text{H}_2\text{CO}_3) \cdot K_{a2}(\text{H}_2\text{CO}_3)\} \\
 &= 8.7 \times 10^{-9} \times (1.8 \times 10^{-5})^2 / (4.2 \times 10^{-7} \times 5.6 \times 10^{-11}) = 0.12
 \end{aligned}$$

$$K = c(\text{H}_2\text{CO}_3) \cdot c^2(\text{HAc}) \cdot c(\text{Ca}^{2+}) / c^2(\text{HAc})$$

$$= 0.40 \cdot (2x)^2 \cdot x / (1.0) = 1.60x^3 = 0.12$$

$$x = 0.42 \text{ mol/L} \quad m(\text{CaCO}_3) = 0.42 \times 100 = 42 \text{ (g)}$$

$$c(\text{HAc})_{\text{总}} = 1.0 + 0.42 \times 2 = 1.84 \text{ mol/L}$$

四 1 C 2 B 3 B 4 AD 5 D 6 C 7 A 8 C 9 A 10 D

五 1 邻苯二钾酸氢钾 ($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$)

2 由MBC和CBE, 质子得失平衡。

$$3 \quad \frac{1}{\sqrt{\beta_2}}$$

4 AgCl 的溶解度小于 Ag_2CrO_4 的溶解度

$$5 \quad S_{\bar{x}} = \frac{S}{\sqrt{n}}$$

$$6 \quad P_A = \frac{r_{A, \text{气}}}{r_{A, \text{水}}} K_D$$

$$7 \quad 2M_{\text{FeO}} / M_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$$

$$8 \quad \text{甲基红, TE} = \frac{10^{-\Delta\text{PH}} - 10^{\Delta\text{PH}}}{\sqrt{K_C C_{\text{NH}_3}}}$$

六 1、解: (1) $C(\text{NaOH}) = (0.1120 \times 22.31) / 25.00 = 0.09995 \text{ mol/L}$

$$m(\text{CO}_2) = (0.1018 - 0.09995) \times 44.00 \times 1 = 0.081 \text{ g}$$

$$(2) \text{RE} = [(0.09995 - 0.1018) / 0.1018] \times 100\% = -1.8\%$$

答: 略。

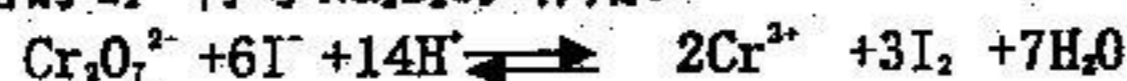
2、证明:

$$\begin{aligned} K'_{ML_3} &= [\text{ML}_3] / ([\text{M}][\text{L}']^3) \\ &= [\text{ML}_3] / ([\text{M}][\text{L}]^3 [\alpha_{\text{L}(\text{H})}]^3) \\ &= K_{ML_3} \times [K_a / (K_a + [\text{H}'])]^3 \end{aligned}$$

两边取对数得:

$$\lg K'_{ML_3} = \lg K_{ML_3} - 3\text{PK}_a - 3\lg(k_a + [\text{H}']) \quad \text{证毕}$$

3、解: $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 不能直接和 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 定量作用, 所以先让 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 与过量的 KI 反应, 析出的 I_2 再与 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 作用:



由此: $1 \text{ mol } \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \approx 1/6 \text{ mol } \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

$$C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 6 \times 0.005000 \times 10^3 / 294.18 = 0.1020 \text{ mol/L}$$

设应称样品为 m g, 依题意有:

$$[(CV) \times 10^{-3} \times 63.55 / m] \times 100 = V$$

$$m = C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \times 63.55 / 10.00 = 0.1020 \times 63.55 / 10.00 = 0.6482 \text{ g}$$

答: 略

4 解: $C = 20.0 \times 1000 \times 10^{-6} / (25.00 \times 101.07) = 7.9 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$

$$A = -\lg T = 0.406$$

$$\epsilon = \frac{A}{bc} = \frac{0.406}{1 \times 7.9 \times 10^{-6}} = 5.14 \times 10^4 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$$

$$S = \frac{101.07}{5.14 \times 10^4} = 0.0020 \text{ ug}/\text{cm}^2$$

答: 略

七、(10分)

(1) 解: $Z=11, 1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$

基态: $n=3$

$M=2s+1=2 \times 1/2 + 1 = 2$ (Na 自旋量子数 $s = 1/2$)

$L=0$ (因为 S 电子, $l=0$), 用大写字母 S 表示

$J = l+s = 0 + 1/2 = 1/2$

所以, Na 的基态光谱项可写成: $3^2S^{1/2}$ 。

Na 的第一激发态: $3S^1 \rightarrow 3p^1$

$n=3$

$M=2s+1=2 \times 1/2 + 1 = 2$ (正向自旋, $s = 1/2$)

$L=1$ (因为 3p 电子, $l=1$), 用大写字母 P 表示

J: 因为 $l=1$, $s = 1/2$, 所以 $l > s$. J 有 $2s+1=2$ 两个值:

$J_1 = l+s = 1 + 1/2 = 3/2$; $J_2 = l-s = 1 - 1/2 = 1/2$ (矢量加和)

对应两个光谱项: $3^2 p^{3/2}$; $3^2 p^{1/2}$

所以, Na 的第一激发态 $3S^1 \rightarrow 3p^1$ 可获得如下双线:

$3^2S^{1/2} \rightarrow 3^2 p^{3/2}$	5889.96	能量较高
$3^2S^{1/2} \rightarrow 3^2 p^{1/2}$	5895.93	能量较低

(2) 填空

大

$m/e = R^2 E / 2V$

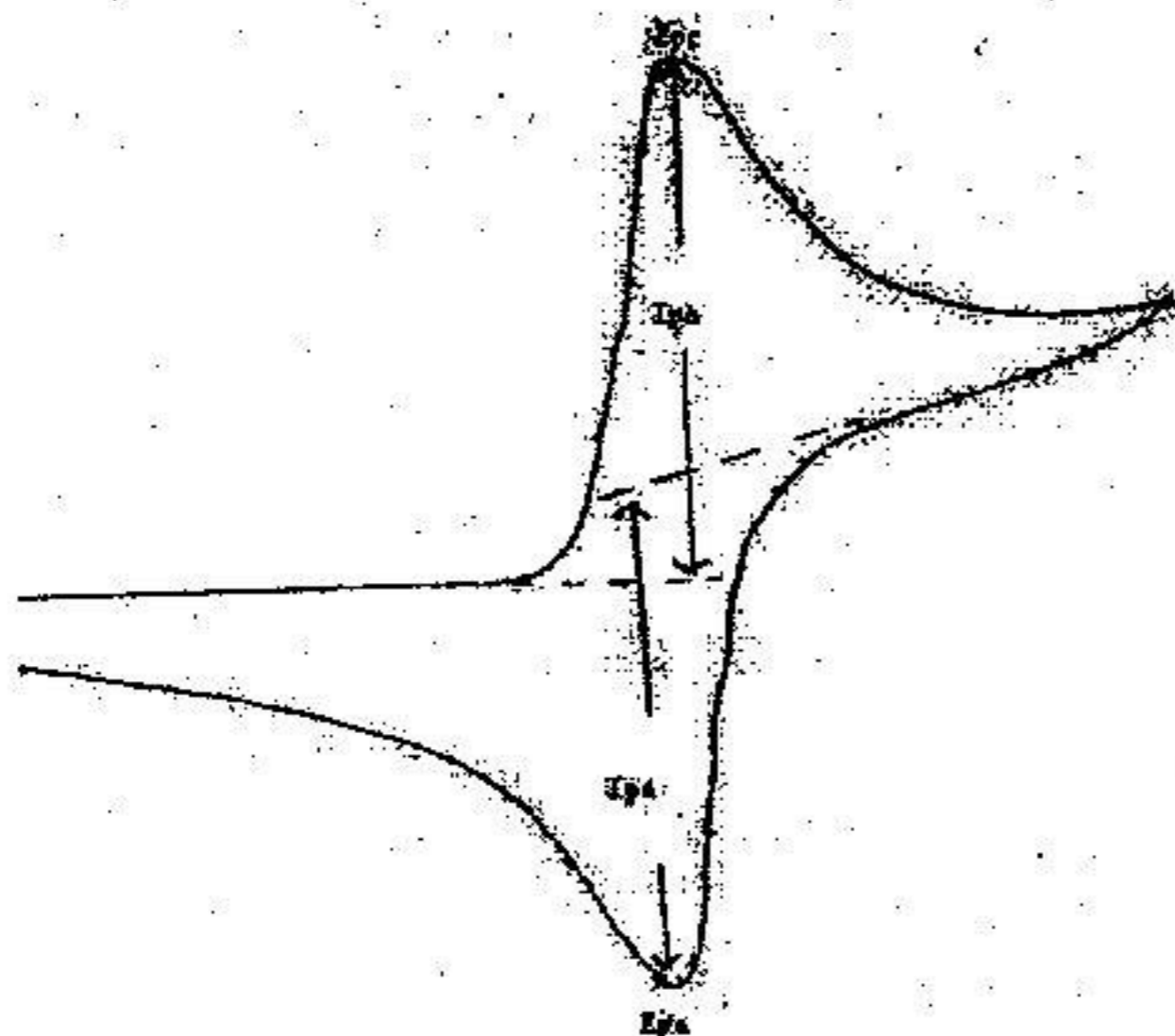
2

天然丰度 $Cl^{35} : Cl^{37} = 3 : 1$

八、(13 分)

解: (1) 电极反应: $K_3Fe(CN)_6 + e = K_4Fe(CN)_6$

$K_4Fe(CN)_6 - e = K_3Fe(CN)_6$



(2) 由循环伏安图可确定氧化峰电流 i_{pa} 、还原峰电流 i_{pc} 和氧化峰电位 E_{pa} 、还原 E_{pc} 值。对于可逆体系:

① 氧化峰电流与还原峰峰电流比满足:

$i_{pa} / i_{pc} = 1$

② 氧化峰电位与还原峰电位差 ΔE 满足: $\Delta E = E_{pa} - E_{pc} \approx 0.058/n$ (V)

③ 峰电位与扫描速度无关

(3) 因 $E_{pc} = 0.200V$, 所以, $E_{pa} = 0.200 - 0.058 = 0.142 V$; 又因为 $I_{pc} = 30 \mu A$, $I_{pa} = 30 \mu A$ 。

九、(12 分)

解: 首先推导有关计算式, 对范第姆特方程微分:

$$dH/du = -B/u^2 + C = 0$$

$$u_{最佳} = (B/C)^{1/2}$$

$$H_{min} = A + 2(BC)^{1/2}$$

(1) 柱 1 的最小塔板高度 $H_{min} = 0.20 + 2(0.46 \times 0.33)^{1/2} = 0.98 \text{ cm}$

柱 2 的最小塔板高度 $H_{min} = 0.090 + 2(0.25 \times 0.050)^{1/2} = 0.31 \text{ cm}$

(2) 柱 2 的最佳线速 $u_{最佳} = (B/C)^{1/2} = (0.20/0.040)^{1/2} = 2.3 \text{ cm}^{-1}$

(3) 由于柱 1 H_{min} / 柱 2 $H_{min} = 0.98 / 0.31 = 3.16$, 所以柱 2 的柱效是柱 1 的 3.16 倍