

# 山东大学

## 二〇一六年招收攻读硕士学位研究生入学考试试题

科目代码 628 科目名称 理论化学

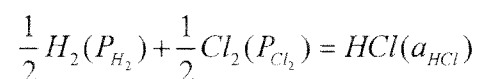
(答案必须写在答卷纸上, 写在试题上无效)

物理化学(含结构化学)部分为必做题, 共 100 分; 对于无机化学部分(50 分)和分析化学部分(50 分), 考生只需选做其中 1 部分。

### 物理化学(含结构化学)部分

#### 一、简答题、推证题(每小题 5 分, 共 50 分)

1. 将下列反应:



设计成一个可逆电池, 并写出其电动势的表达式。

2. 一系统中, 下列反应同时平衡(温度在 900-1200K 范围内变动), 体系的物种数、独立组分数、相数各是多少? 应用相律指出自由度是多少?



3. 一些具有简单级数的化学反应的动力学方程可近似表达为  $-\frac{dc_A}{dt} = kc_A^n$ , 其中  $n$  为反应

级数, 请完成下表:

请在答题纸上重新画表

反应级数	速率方程		主要特征		
	微分式	积分式	$k$ 的单位	$c_A-t$ 的直线关系	$t_{1/2}$
0					
1					
2					

4. 简述催化反应的基本原理。

5. 证明  $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P$

6. 一个电子其主量子数  $n$  为 3, 这个电子的角量子数  $l$ 、磁量子数  $m$ 、自旋磁量子数  $m_s$  分别可取什么值?

7. 如忽略电子与电子之间的相互作用, 写出 Be 原子的 Schrödinger 方程。

8. 已知  $He^+$  处于波函数  $\psi = \frac{1}{4}\psi_{210} + \frac{\sqrt{2}}{4}\psi_{321} + \frac{\sqrt{3}}{2}\psi_{32\bar{1}} + \frac{1}{4}\psi_{42\bar{1}}$  状态,

计算: (1) 角动量平方  $L^2=2\hbar^2$  出现的概率, (2) 角动量在  $z$  轴分量  $L_z=-\hbar$  出现的概率。

9. 根据分子轨道理论写出  $O_2$  分子的电子结构, 解释  $O_2$  分子的磁性。

10. 指出下列哪些分子有转动光谱?

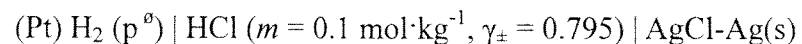
$O_2, CO, CO_2, H_2O, NH_3, CH_4, C_6H_6, CH_3Cl, HF$

#### 二、计算题(第 1 题 16 分, 第 2、3 题各 12 分, 共 40 分)

1. 1mol 273K、200 kPa 的氧气(可视为理想气体)反抗恒外压 100 kPa 绝热膨胀至平衡, 求该过程的  $Q$ 、 $W$ 、 $\Delta U$ 、 $\Delta H$ 、 $\Delta S$ 。

2. 将固体 A 放在一个 298K 的密闭容器中进行以下分解反应  $A(s) = B(g) + C(g)$ 。如果放入 A 之前, 抽空的容器中原来已有气体 C, 其压力为  $4 \times 10^4$  Pa, 则达到平衡时容器内的总压力将是多少? 已知 298K 时,  $A(s)$ 、 $B(g)$ 、 $C(g)$  三种物质的标准生成自由能  $\Delta_f G_m^\ominus$  分别为  $-55.17$ 、 $-16.64$ 、 $-33.02$   $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

3. 已知 298 K 时 AgCl 的活度积  $K_{sp}(\text{AgCl})=1.69 \times 10^{-10}$ , 标准电极电势  $\varphi^\ominus_{(\text{Ag}^+/\text{Ag})}=0.799\text{V}$ , 求此温度下的  $\varphi^\ominus_{(\text{AgCl}-\text{Ag}/\text{Cl}^-)}$ 。对电池



- (1) 写出该电池的电极反应和电池反应;
- (2) 计算 298 K 时该电池的电动势 E。

### 三、物理化学实验相关题 (每题 5 分, 共 10 分)

1.  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  溶胶的制备及电泳实验中, 采用什么方法制备溶胶? 为什么必须纯化? 什么叫  $\zeta$  电位? 电泳法测得  $\zeta$  电位的原理是什么?
2. 液体饱和蒸气压的测定实验中, 如果没有排出空气, 会对结果有什么影响? 测量不同温度下纯液体饱和蒸气压, 为什么可以求出该液体的  $\Delta_{\text{vap}}H_m$ ?

### 无机化学部分

#### 一、解释下列名词 (每题 3 分, 共 15 分)

理想气体、熵、反应分子数、盐效应、晶格能

#### 二、回答下列问题 (共 25 分)

- 1 (5 分) 以硼镁矿为主要原料制备乙硼烷, 简述工艺路线并写出有关的化学反应方程式。
- 2 (5 分) 比较配离子  $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$  和  $[\text{CoF}_6]^{3-}$  在溶液中的稳定性, 并用晶体场理论加以解释。
- 3 (5 分) 分析说明  $\text{MgCO}_3$ 、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{BaCO}_3$  在标准状态下, 分解温度的高低变化规律。
- 4 (10 分) 写出与下列现象有关的化学反应方程式并配平
  - (1) 用硫酸亚铁消除含氰废水的毒性
  - (2) 石灰岩溶洞中石钟乳的形成
  - (3) 用烧热的铅除去酒中含有的醋酸
  - (4) 用高氯酸除去人造金刚石中剩余的石墨
  - (5) 铜在潮湿的空气中生成铜锈

### 三、设计实验 (10 分)

设计实验, 以 Ni 为主要原料, 合成  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ 。简述实验原理、仪器药品和实验步骤。

### 分析化学部分

#### 一、名词解释 (6 分)

1. 极谱分析法 (2 分)
2. 比色分析法 (2 分)
3. 基团频率 (2 分)

#### 二、简答题 (14 分)

1. 简述库仑滴定法测定化学需氧量 (COD) 的原理和计算 COD 的表达式。(8 分)
2. 从理论上分析高效液相色谱是如何实现高效和高速分离的。(6 分)

#### 三、论述及设计题 (20 分)

1. 为什么络合滴定中要在缓冲溶液中进行?
2. 利用生成  $\text{BaSO}_4$  沉淀在重量法中可以准确测定  $\text{Ba}^{2+}$  或  $\text{SO}_4^{2-}$ , 但此反应用于容量滴定, 即用  $\text{Ba}^{2+}$  滴定  $\text{SO}_4^{2-}$  或相反滴定, 却难以准确测定, 其原因何在?
3. 用甲醛法测定硫酸铵中氮时, 若试样中有游离酸需先用氢氧化钠中和, 应当选用何种指示剂? 为什么? 再加入甲醛测定氮时选择何种指示剂? 在此滴定中颜色的变化是什么? 甲醛法测定硫酸铵中氮的反应式及氮与 NaOH 物质的量之比  $n(\text{N}): n(\text{NaOH})$  是多少?

#### 四、计算题 (10 分)

用 0.0200 mol/L EDTA 滴定每升含有 0.020 mol 游离氨 (pH=10.0) 的溶液中的  $\text{Cu}^{2+}$  [ $c(\text{Cu}^{2+}) = 0.0200 \text{ mol/L}$ ], 计算滴定至化学计量点和化学计量点前后 0.1% 时的 pCu' 和 pCu 值。

[已知  $\lg K(\text{CuY})=18.8$ ; pH=10.0 时  $\lg \alpha_{\text{Y}(\text{H})}=0.5$ ,  $\lg \alpha_{\text{Cu}(\text{OH})}=0.8$ ; Cu-NH<sub>3</sub> 络合物的各级累积常数  $\lg \beta_1 \sim \lg \beta_4$ : 4.13、7.61、10.48、12.59]