

# 山东大学

## 二〇一四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)

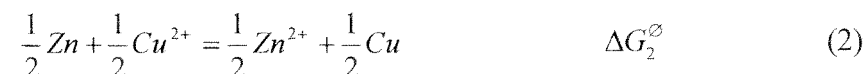
物理化学(含结构化学)部分为必做题, 共100分; 无机化学部分(50分)和分析化学部分(50分), 考生需选做其中1部分。

### 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. 有摩尔数相同的三种气体: 氧、氮、二氧化碳。在相同的初始状态下进行等容加热过程。如果吸收的热量都相同, 温度变化是否都相同? 压强变化是否都一样? 为什么?(假定三种气体都是理想气体)

2. 下面两个反应:



$\Delta G_1^\ominus = 2\Delta G_2^\ominus$ , 根据  $\Delta G^\ominus = -nFE^\ominus$  的关系, 这两个反应的电动势  $E^\ominus$  是否也差一倍?

3. (i) 影响反应速率的主要因素有哪些? (ii) 质量作用定律对复杂反应是否适用?

4. 根据相律, 说明为什么在一定压力下, 纯物质的沸点为一确定值, 而二组分溶液的沸腾温度是在一定范围内变化?

5. 从热力学基本方程出发, 证明理想气体  $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = 0$

6.  $\psi_{211}, \psi_{321}, \psi_{3d^2}$  和  $\psi = \psi_{320} + \psi_{322}$  中哪些是  $\hat{H}$  的本征函数, 哪些是角动量平方算符  $L^2$  的本征函数, 哪些是角动量在 Z 轴分量算符  $\hat{L}_z$  的本征函数。

7. 请推求不等价 *ss* 电子组态的光谱项。

8. 写出  $\text{O}_2$  分子的分子轨道的电子组态(基态), 并指明  $\text{O}_2$  是顺磁性分子还是反磁性分子。

9. 给出  $\text{H}_2\text{S}$  和  $\text{NH}_3$  分子所具有的全部对称元素和所属点群。

10. 说明  $\text{NH}_4^+$  和  $\text{BF}_4^-$  离子的立体构型和成键情况。

#### 二、计算题(第1题16分, 第2、3题各12分, 共40分)

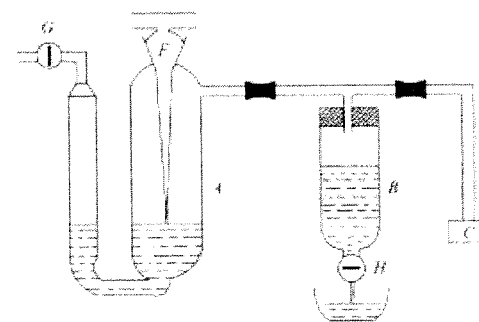
1.  $1\text{mol H}_2\text{O(l)}$  在  $100^\circ\text{C}$ 、 $p^\ominus$ (标准压力)下全部蒸发变成  $100^\circ\text{C}$ 、 $p^\ominus$  的  $\text{H}_2\text{O(g)}$ 。求该过程中的  $Q$ 、 $W$ 、 $\Delta U$ 、 $\Delta H$ 。已知该温度下水的气化热  $\Delta_{\text{vap}}H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}) = 40.7\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。若是  $1\text{mol H}_2\text{O(l)}$  在  $100^\circ\text{C}$ 、 $p^\ominus$ (标准压力)下向真空蒸发变成同温同压的水蒸气, 结果如何?(水蒸气可视为理想气体)

2. 分解反应  $\text{A(s)} = \text{B(g)} + \text{C(g)}$  在一个  $520\text{K}$  的密闭容器中进行。在一组实验中将  $0.02\text{mol A(s)}$  和  $0.02\text{mol B(g)}$  引入体积为  $42.7\text{dm}^3$  的抽空容器中保持  $520\text{K}$  达到平衡, 已知标准平衡常数  $K^\ominus = 6.25 \times 10^{-4}$ , 求平衡后各物质的量。

3.  $298.2\text{K}$  时电池  $\text{Ag(s)} - \text{AgCl(s)} | \text{HCl(aq)} | \text{Cl}_2(p^\ominus) (\text{Pt})$  的电动势  $E = 1.371\text{V}$ 。在此温度下  $\varphi^\ominus(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0.7991\text{V}$ ,  $\varphi^\ominus(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1.3595\text{V}$ , 试求  $\text{AgCl}$  的活度积。

#### 三、物理化学实验相关题(每题5分, 共10分)

1. (i) 传统上, 表面活性剂溶于水后, 由于在水表面的吸附使水表面张力降低, 在水中溶解浓度超过临界胶束浓度后, 表面活性剂在水表面的吸附量达到饱和, 从而水的表面张力不再降低, 这种分析是否正确? (ii) 写出在指定的温度和压力下, 溶质的吸附量与溶液的表面张力及溶液的浓度之间的关系, 即吉布斯(Gibbs)吸附方程。(iii) 最大气泡法测定表面张力的装置如图(见下页)所示。该方法的主要原理是什么? 除了上述最大气泡法外, 其它测定溶液表面张力方法还有哪些(至少给出三种)?



2. (i) 粘度法测定高聚物分子量的理论基础是什么? (ii) 粘度法测定高聚物分子量的实验中经常使用的是乌贝路德(Ubbelohde)粘度计[简称乌氏粘度计, 又称气承悬柱式粘度计], 乌氏粘度计的毛细管太粗或者太细有什么缺点? (iii) 高聚物分子在溶液中的哪些行为会影响粘度?

### 无机化学部分

#### 一. 解释下列名词(每题3分, 共15分)

依数性; 缓冲溶液; 钻穿效应; 歧化反应; 稀土元素。

#### 二. 回答下列问题(共25分)

1 (5分). 如果发现117号元素(假设元素符号为X), 请给出:

- (1) 与钾反应生成物的化学式;
- (2) 与氢反应生成物的化学式;
- (3) 最高氧化态氧化物的化学式;
- (4) 该元素的单质是金属还是非金属;
- (5) 最高氧化态含氧酸可能的化学式。

2 (5分). 根据配合物的晶体场理论, 举例说明, 何种电子构型的金属离子容易形成四面体形配合物, 何种电子构型的金属离子容易形成八面体形配合物, 何种电子构型的金属离子容易形成平面正方形配合物。

3 (5分). 已知 $\text{BF}_3$ 、 $\text{BCl}_3$ 、 $\text{BBr}_3$ 、 $\text{BI}_3$ 均有酸性, 按照酸碱理论, 它们应归类为何种酸? 试解释它们的酸性变化规律。

4 (10分). 写出与下列叙述有关的化学反应方程式并配平:

- (1) 硫酸铜溶液与过量碘化钾溶液反应
- (2) 用氯化钯溶液定性检验氢气中的一氧化碳
- (3) 黄金溶于王水
- (4) 汽车安全气囊的工作原理—叠氮化钠受撞击而分解

(5) 用草酸溶液标定酸性高锰酸钾溶液的浓度。

#### 三. 设计实验(10分)

以 $\text{CoCl}_2$ 为主要原料合成 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ 。简要说明实验原理、实验方法、实验步骤、仪器试剂。

### 分析化学部分

#### 一. 名词解释(6分)

1. 扩散电位(2分)
2. 红移和蓝移(2分)
3. 梯度洗脱(2分)

#### 二. 简答题(14分)

1. 简述色谱分析中的定性和定量的依据及方法。(6分)
2. 试述在极谱分析中影响扩散电流的主要因素。(8分)

#### 三. 论述及设计题(20分)

1. 何谓测定数据中的异常值, 请举出两个你学过的处理异常值的方法。
2. 用Q检验法, 在置信度为90%时, 判断下列数据24.26, 24.50, 24.73, 24.58, 24.63中的24.26取舍?(查表知, 置信度为90%时,  $Q_{表}=0.76$ )
3. NaOH试剂能否直接准确称取配制成标准溶液, 为什么?

#### 四. 计算题(10分)

1. 计算 $\text{Ag}_2\text{S}$ 在 $C_{(\text{NH}_3)}=0.100$ 摩尔/升,  $\text{pH}=11.10$ 时的溶解度。  
(已知 $\text{Ag}_2\text{S}$ 的 $K_{\text{SP}}=2\times 10^{-49}$ ;  $\text{H}_2\text{S}$ 的 $K_{\text{a1}}=1.3\times 10^{-7}$ ;  $K_{\text{a2}}=7.1\times 10^{-15}$ ,  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ 的 $\log \beta_1=3.24$ ;  $\log \beta_2=7.05$ )
2. 某显色络合物 $\text{MR}_2$ , M的总浓度为 $5.0\times 10^{-5}\text{mol/L}$ , R的总浓度为 $2.0\times 10^{-5}\text{mol/L}$ , 在一定波长下用1cm比色皿测得透射比为63%, 已知 $\epsilon=4\times 10^4\text{L}/(\text{mol}\cdot\text{cm})$ 。试计算该络合物的稳定常数。