

山东大学

二〇一九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

(答案必须写在答题纸上, 写在试题上无效)

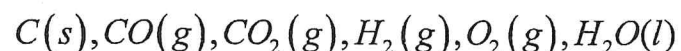
物理化学(含结构化学)部分为必做题, 共 100 分; 对于无机化学部分(50分)和分析化学部分(50分), 考生只需选作其中 1 部分。

物理化学(含结构化学)部分

一、简答题、推证题(共 10 题, 每题 5 分)

1. 化学势的物理意义是什么? 在分别用吉布斯函数 G 、亥姆霍兹函数 A 、焓 H 以及热力学能 U 表示的化学势定义式中, 何者能称为偏摩尔量, 何者不能? 为什么?

2. 在下列物质共存的平衡体系中, 写出可能发生的化学反应, 并指出有几个独立反应?



3. 某理想气体反应 $A+B \rightarrow 2C$ 在一定温度下进行, 试问下面何种条件下, 可以直接用 $\Delta_r G_m^\ominus$ 判断反应方向和限度? 说明理由。

(a) 任意压力和组成; (b) $p_{\text{总}} = 300 \text{ kPa}$, $y_A = y_B = y_C = \frac{1}{3}$; (c) $p_{\text{总}} = 400 \text{ kPa}$, $y_A = y_B = \frac{1}{4}$, $y_C = \frac{1}{2}$

4. 什么是纳米粒子? 决定其性能特征的特殊效应有哪些?

5. 证明
$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U = \frac{1}{C_V} \left[P - T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \right]$$

6. 写出 Li^{2+} 的薛定谔方程, 说明各项的意义。比较 Li^{2+} 的 2s 和 2p 态能量的高低。

7. 氢原子中处于 ψ_{2p_z} 状态的电子, 其轨道角动量的大小为多少? 轨道角动量在 x 轴、 y 轴和 Z 轴上的投影是否具有确定值? 若有, 其值是多少? 若没有, 其平均值是多少?

8. 写出 N_2 分子的基态价电子组态及其键级。

9. 写出 NO_2 和 NH_3 分子所具有的全部对称元素和所属点群。

10. Na 原子的基组态为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$, 写出其对应的光谱项和光谱支项。若 Na 原子的一个激发组态为 $1s^2 2s^2 2p^6 3p^1$, 其对应的光谱项和光谱支项又如何? Na 原子由基态跃迁到激发态 $1s^2 2s^2 2p^6 3p^1$ 可产生几条谱线?

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

1. 绝热恒容容器中有一绝热耐压隔板, 隔板两侧均为 $N_2(g)$ 。一侧容积 50 dm^3 , 内有 200 K 的 $N_2(g)$ 2 mol ; 另一侧容积为 75 dm^3 , 内有 500 K 的 $N_2(g)$ 4 mol ; $N_2(g)$ 可视为理想气体。今将容器中的绝热隔板撤去, 使系统达到平衡态。求过程的 ΔS 。

2. 在 523.2 K 、 101.325 kPa 下, $1 \text{ mol PCl}_5(g)$ 分解: $PCl_5(g) = PCl_3(g) + Cl_2(g)$ 到达平衡后, 测得平衡混合物的密度为 $2.695 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$, 试计算: (1) $PCl_5(g)$ 的离解度; (2) 该反应在此温度时的标准平衡常数 K^\ominus 。

3. 25°C 时, 对于电池 $(\text{Pt}) \text{Cl}_2(p^\ominus) | \text{HCl}(0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}) | \text{AgCl}(s) - \text{Ag}(s)$, 已知

$\Delta_f H_m^\ominus(\text{AgCl}) = -127.068 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\text{Ag}(s), \text{AgCl}(s), \text{Cl}_2(g)$ 的 S_m^\ominus 分别为 $42.55, 96.2$ 和 $223.066 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。试求:

- (1) 电池电动势;
- (2) 电池电动势的温度系数及可逆放电 $1F$ 时电池吸收或放出的热量;
- (3) $\text{AgCl}(s)$ 的分解压。

三、物理化学实验相关题(共 2 题, 每题 5 分)

1. 偏摩尔体积的测定实验中, 采用称重法配制乙醇水溶液, 应当先加乙醇还是先加水? 为什么? 测定溶液比重时需要恒温吗? 为什么? 乙醇在水溶液中的偏摩尔体积与溶液组成有关吗?

2. 最大气泡法测溶液表面张力的基本原理是什么? 在该实验中, 毛细管的尖端应与液面相切还是浸入溶液中一部分? 为什么?

无机化学部分

一. 解释下列名词 (每题 3 分, 共 15 分)

物质的临界状态; 状态函数; 分子轨道; 配位数; 镧系收缩。

二. 回答下列问题 (共 25 分)

1 (5 分). 如果发现 116 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). 过渡金属羰基配合物中金属原子往往符合价层 18 电子规则, 游离 CO 的 C—O 伸缩振动的红外吸收 2143cm^{-1} 处, 与金属配位后, C—O 键的振动频率有所降低, $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 中 C—O 振动吸收峰有两个, 分别位于 1800cm^{-1} 和 2000cm^{-1} 处。试推测 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 的成键情况并简单描述 (或画出) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 的空间结构。

3 (5 分). 根据分子轨道理论说明 HCl 分子的成键情况, 简单画出 HCl 的分子轨道能级图。

4 (10 分). 写出与下列叙述有关的化学反应方程式并配平:

- (1) 奈氏试剂检测溶液中的 NH_4^+ ;
- (2) 合成氨工业铜洗车间除去 H_2 中的 CO;
- (3) 氰化钠溶液浸取金矿砂中的黄金;
- (4) 饮用胆矾溶液解除白磷中毒;
- (5) 氢氧化铁溶于苛性钾溶液制备高铁酸钾。

三. 设计实验 (10 分)

砗磲乃佛教七宝之一, 是大型牡蛎的外壳, 主要成分是碳酸钙和少量有机质。设计实验测定砗磲中 CaCO_3 含量, 说明实验原理、所用仪器和药品, 简述实验步骤。

分析化学部分

一. 名词解释 (9 分)

残余电流 Van Deemter 方程 荧光发射光谱

二. 简答题 (11 分)

1. 简述红外吸收光谱产生的条件; 是否所有分子振动都会产生红外吸收光谱? 为什么? (5 分)

2. 简述气相色谱中程序升温与液相色谱中梯度淋洗的定义和作用。(6 分)

三. 论述及设计题 (20 分)

1. 为什么络合滴定要在缓冲溶液中进行?

2. 写出莫尔法、佛尔哈德法测定 Cl^- 的主要反应, 并指出各方法选用的指示剂和酸度条件?

3. 用甲醛法测定硫酸铵中氮时, 若试样中有游离酸需先行用氢氧化钠中和, 应当选用何种指示剂? 为什么? 再加入甲醛测定氮时又选择何种指示剂? 在此滴定中颜色的变化是怎样的? 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)

1. 欲在 $\text{pH} = 10.0$ 的氨性缓冲溶液中, 以 $2.0 \times 10^{-3} \text{mol/L}$ EDTA 滴定同浓度的 Mg^{2+} , 计算说明两种铬黑类的指示剂 (铬黑 A (EBA) 和铬黑 T (EBT)) 应选用哪一种更好?

(铬黑 A (EBA) 的 $\text{p}K_{a_1} = 6.2$, $\text{p}K_{a_2} = 13.0$, $\lg K(\text{Mg-EBA}) = 7.2$; 铬黑 T (EBT) 的 $\text{p}K_{a_1} = 6.3$, $\text{p}K_{a_2} = 11.6$, $\lg K(\text{Mg-EBT}) = 7.0$; $\lg K(\text{MgY}) = 8.7$; $\text{pH} = 10.0$ 时, $\lg \alpha_{Y(4-)} = 0.45$)

2. 在 100mL $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$ 缓冲溶液中 ($\text{pH} 9.7$, $[\text{NH}_3] = 0.2\text{mol/L}$), 最多能溶解多少克 Ag_2S ? (已知 $\text{p}K_{sp}(\text{Ag}_2\text{S}) = 48.7$; $\text{p}K_{a_1}(\text{H}_2\text{S}) = 6.88$, $\text{p}K_{a_2}(\text{HS}^-) = 14.15$, 银氨络合物的 $\lg \beta_1 = 3.24$, $\lg \beta_2 = 7.05$, $M_r(\text{Ag}_2\text{S}) = 248$, 不考虑 Ag^+ 的水解)