

山东大学

二〇一七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。

(一): 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)

- 溶胶的光学性质有哪些? 两瓶完全透明、肉眼不能区分的液体, 其中一瓶是溶胶, 另一瓶是真溶液。试问可通过什么方法对它们进行区分? 简述该方法的原理。
- $dU = nC_V dT$ 和 $dH = nC_P dT$ 两式适用条件是什么? 在有化学反应情况下, 该二式能使用吗? 在无化学反应但有相变的情况下能使用吗?
- 列出下面体系的物种, 指出物种数和独立组分数各为多少?
(i) 固体 NaCl + 饱和食盐水 + 少许 HCl; (ii) N_2 (气) + O_2 (气); (iii) 在 (ii) 中加入催化剂, 使之生成 NO。
- 水在玻璃管中呈现凹形液面, 而汞在玻璃管中呈现凸形液面, 为什么?
- 证明 $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P$
- 微观粒子的运动状态要用一坐标和时间的函数 $\psi(x, y, z, t)$ 来描述, 通常称为波函数或状态函数。请简要说明波函数的物理意义。
- 一个电子其主量子数 n 为 4, 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?
- 原子轨道有效地形成分子轨道的三个条件(成键三原则)是什么?

- 写出 O_2 分子的分子轨道的电子组态(基态), 并指明 O_2 是顺磁性分子还是反磁性分子。
- 试用杂化轨道理论讨论乙炔分子的几何构型, 指出乙炔分子所属的分子点群。

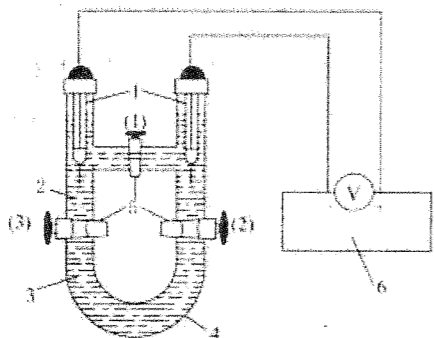
二、计算题(第 1 题 16 分, 第 2、3 题各 12 分, 共 40 分)

- 1 mol $H_2O(l)$ 在 $100^\circ C$ 、 p° (标准压力) 下向真空蒸发变成 $100^\circ C$ 、 p° 的 $H_2O(g)$ 。求该过程中系统的 Q 、 W 、 ΔU 、 ΔH 、 ΔS 、 ΔG 、 ΔA , 并判断过程的方向。已知该温度下 $\Delta_{vap} H_m^\circ(H_2O) = 40.67 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 蒸汽可视为理想气体, 液态水的体积比之蒸汽体积可忽略不计。
- 已知 $25^\circ C$ 时, $Ag_2O(s)$ 的 $\Delta_f H_m^\circ = -30.59 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $Ag_2O(s)$ 、 $Ag(s)$ 和 $O_2(g)$ 在 $25^\circ C$ 时 S_m° 分别为 121.71、42.69 和 $205.14 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。求 (1) $25^\circ C$ 时 $Ag_2O(s)$ 的分解压力; (2) 纯 $Ag(s)$ 在 $25^\circ C$ 、101.325 kPa 的空气中能否被氧化? 已知空气中氧的含量为 0.21 (摩尔分数)。
- 电池 $Zn(s) | ZnCl_2(0.555 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}) | AgCl(s) - Ag(s)$ 在 298K 时, 电动势 $E = 1.015 \text{ V}$, 已知电动势温度系数 $(\partial E / \partial T)_p = -4.02 \times 10^{-4} \text{ V}\cdot\text{K}^{-1}$, $\varphi^\circ(Zn^{2+}/Zn) = -0.763 \text{ V}$, $\varphi^\circ(AgCl - Ag/Cl^-) = 0.222 \text{ V}$ 。(1) 写出电池反应(2 个电子得失); (2) 求电池反应的标准平衡常数; (3) 求 $ZnCl_2$ 的离子平均活度系数 (γ_{\pm}); (4) 若该反应在恒压反应釜中进行, 不作其它功, 求热效应为多少?

三、物理化学实验相关题(每题 5 分, 共 10 分)

- 电导的测定及其应用实验中, 主要使用电导(率)仪及电导池。回答实验中的相关问题:
(i) 电导法测 HAc 电离常数时, 测量 KCl 溶液电导的目的是什么? (ii) 电导电极上镀有一层铂黑的目的是什么? (iii) 普通蒸馏水中常含有 CO_2 等杂质, 存在一定电导, 实验所测的电导值是被测电解质和水的电导的总和, 因此做电导实验时需要纯度较高的水, 称为_____。其制备方法通常是在蒸馏水中加入少许_____, 用石英或硬质玻璃蒸馏器再蒸馏一次。

2. (i) 溶胶的制备方法可分为_____法和_____法。前者是用适当方法把较大的物质颗粒变为胶体大小的质点；后者是先制成难溶物的分子(或离子)的过饱和溶液，再使之相互结合成胶体粒子而得到溶胶。(ii) 下图是什么实验仪器装置图？(iii) 一般溶胶粒子带电的主要原因有哪些？(iv) 为什么制成的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶胶必须纯化？纯化过程中主要除去哪些离子？



(二): 无机化学部分

一. 解释下列名词 (每题 3 分, 共 15 分)

恒沸现象、离子的极化作用、活化能、反应的耦合、稀土元素

二. 回答下列问题 (共 25 分)

1 (5 分). 已知 CsCl 具有 8 配位简单立方晶胞, 晶胞参数 $a = 411 \text{ pm}$. 试求:

- (1) Cs 与 Cl 的核间距;
- (2) CsCl 晶体的密度 (已知原子量: $\text{Cs} = 133$, $\text{Cl} = 35.5$).

2 (5 分). 测定某 $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 化合物的磁矩 $\mu = 5.9 \mu_B$, $\text{Co}(\text{NO}_2)_6^{4-}$ 化合物的磁矩为 $\mu = 1.8 \mu_B$, 试分析 $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 和 $\text{Co}(\text{NO}_2)_6^{4-}$ 中, 中心离子的杂化方式, 并判断它们的几何构型。

3 (5 分). 为什么 AlF_3 的熔点高达 1273K 以上, 而 AlI_3 的熔点却低于 473K .

4 (10 分). 写出与下列叙述有关的化学反应方程式并配平:

- (1) 氧化钙用来除去工业废气中的二氧化硫
- (2) 用氯化钡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
- (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)

设计实验以废铝为主要原料制备明矾。简述实验原理、仪器药品和实验步骤。

(三): 分析化学部分

一. 名词解释 (6 分)

1. 残余电流 (2 分)
2. Van Deemter 方程 (2 分)
3. 生色团 (2 分)

二. 简答题 (14 分)

1. 用标准曲线法进行电位法定量分析时, 需要加入离子强度调节剂 (TISAB), 试问其组成和作用是什么? (6 分)
2. 为什么在直流极谱分析法中滴汞电极是极化电极, 而饱和甘汞电极是去极化电极? (8 分)

三. 论述及设计题 (20 分)

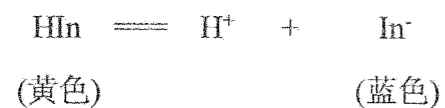
1. 何谓质子条件? 写出含 0.10mol/L HCl 和 $0.20\text{mol/L H}_2\text{SO}_4$ 的混合溶液的质子条件式。
2. 何谓滴定度? 已知高锰酸钾溶液对碳酸钙的滴定度为 $T_{\text{CaCO}_3/\text{KMnO}_4} = 0.005005\text{g/mL}$, 那么此高锰酸钾溶液的浓度及对铁的滴定度是何值?
3. 利用生成 BaSO_4 沉淀在重量法中可以准确测定 Ba^{2+} 或 SO_4^{2-} , 但此反应用于容量滴定, 即用 Ba^{2+} 滴定 SO_4^{2-} 或相反滴定, 却难以准确测定, 其原因何在?

四、计算题 (10分)

1. 写出 $\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}$ 电对的能斯特方程, 并根据以下已知电位数值, 计算反应 $\text{Sn}^{2+} + 2\text{Fe}^{3+} = \text{Sn}^{4+} + 2\text{Fe}^{2+}$ 的平衡常数。

$$(\varphi^\ominus(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.77 \text{ V}, \varphi^\ominus(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = 0.15 \text{ V})$$

2. 某酸碱指示剂在水中存在下列平衡:



在 650nm 处仅 In^- 有吸收。今配制两份同浓度而不同 pH 的指示剂溶液, 于 650nm 处在同样测量条件下测量吸光度, 得到 $\text{pH}_1 = 4.50$ 时, $A_1 = 0.180$; $\text{pH}_2 = 5.10$ 时, $A_2 = 0.360$, 求该指示剂的理论变色点。