

山东大学

二〇一八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、某一光化学反应需要能量 125.5 kJ/mol, 请将其换算成下面的能量单位: (1) 光频率; (2) 波数; (3) 电子伏特。(提示: $1 \text{ eV} = 96.48 \text{ kJ/mol}$)
- 2、反应级数和反应分子数是否一个概念? 知道了化学反应方程式, 能否确定其化学反应级数和反应分子数?
- 3、为什么用盐桥可以消除液接电势? 盐桥的选择原则和通常使用的溶液是什么?
- 4、何谓胶体的聚沉值? 说明电解质对溶胶的聚沉作用中, 反离子价数、聚沉能力与聚沉值之间的关系。
- 5、证明 $C_p - C_v = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$
- 6、H 原子的 $\psi(r, \theta, \varphi)$ 可以写作 $R(r)$ 、 $\Theta(\theta)$ 、 $\Phi(\varphi)$ 三个函数的乘积, 这些函数分别由哪些量子数来规定? 这些量子数的取值应遵循什么原则?
- 7、请推求不等价 pp 电子组态的光谱项。
- 8、 $\text{CH}_2=\text{C}=\text{O}$ 和 CO_2 分子分别属于什么点群? 写出其全部的对称元素。

- 9、现有 $4s$, $4p_x$, $4p_y$, $4p_z$, $3d_{z^2}$, $3d_{x^2-y^2}$, $3d_{xy}$, $3d_{xz}$, $3d_{yz}$ 等九个原子轨道, 若规定 z 轴为键轴方向, 则它们之间(包括自身间)可能组成哪些分子轨道? 各是何种分子轨道?
- 10、试用前线轨道理论解释为什么乙烯的加氢反应必须在催化剂存在情况下才能进行。

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

- 1、在 100°C , 26.664 kPa 的抽空容器中, 减压蒸发使 $1 \text{ mol H}_2\text{O}$ 变成 100°C , 26.664 kPa 的水蒸气, 计算过程的吉布斯自由能的变化 ΔG 。
- 2、 CO_2 在高温时按下式解离: $2\text{CO}_2(\text{g}) = 2\text{CO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$
在标准压力下, 温度 1000 K 和 1400 K 时的解离度分别为 2×10^{-7} 和 1.27×10^{-4} , 假设在该温度范围内反应热效应不随温度而改变, 试计算 1000 K 时该反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 和 $\Delta_r S_m^\ominus$ 。
- 3、已知 298.15 K 时电池 $(\text{Pt}) \text{H}_2(p^\ominus) | \text{NaOH}(\text{aq}) | \text{HgO}(\text{s})-\text{Hg}(\text{l})$ 的电动势 $E = 0.9261 \text{ V}$, 电池 $(\text{Pt}) \text{H}_2(p^\ominus) | \text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq}) | \text{O}_2(p^\ominus) (\text{Pt})$ 的电动势 $E = 1.229 \text{ V}$, 求 HgO 在 298.15 K 时的分解压。

三、物理化学实验相关题(共 2 题, 每题 5 分)

- 1、电池电动势的测定是一个很重要的物理化学实验内容。一般采用什么方法测定电池电动势? 常用什么仪器? 能否用普通电压表直接测量可逆电池的电动势, 为什么?
- 2、(i) 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。

无机化学部分

一、解释下列名词(每题 3 分, 共 15 分)

理想溶液、过热现象、同离子效应、晶格能、活度

二、回答下列问题(共 25 分)

- 1 (5 分) 为什么在 He^+ 中 $3s$ 和 $3p$ 轨道的能量相等, 而在 Ar^+ 中 $3s$ 和 $3p$ 轨道的能量不相等?

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) 试比较 NH_3 和 PH_3 在结构和性质上的异同。

4 (10分) 写出与下列现象有关的化学反应方程式并配平

- (1) AlP_3 与空气中的水汽反应生成 PH_3 用于粮库除虫
- (2) 定影过程,用大海波除去底片上未反应的 AgBr
- (3) 硫酸铜与葡萄糖反应生成红色沉淀用于尿糖病检测
- (4) 用高氯酸除去人造金刚石中剩余的石墨
- (5) 消防员的空气背包中超氧化钾既是空气净化剂又是供氧剂

三、设计实验 (10分)

以废Cu屑为主要原料,合成胆矾晶体。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 (9分)

1. 控制电位电解法 (3分)
2. 反相色谱 (3分)
3. 荧光发射 (3分)

二、简答题 (11分)

1. 简述气相色谱中应严格控制温度的原因。(5分)
2. 简述红外光谱中基团频率区和指纹区的划分及其结构鉴定时的作用。(6分)

三、论述及设计题 (20分)

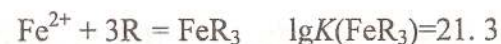
1. 解释下列现象,并写出反应式。(6分)
 - A. MnO_4^- 滴定 Fe^{2+} 时, Cl^- 的氧化被加快。
 - B. MnO_4^- 滴定 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 时,速度由慢变快。
2. 利用生成 BaSO_4 沉淀在重量法中可以准确测定 Ba^{2+} 或 SO_4^{2-} ,但此反应用于容量

滴定时(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?(7分)

3. 试讨论 $0.2\text{ mol/L NH}_4\text{Ac}$ 溶液的pH计算式($\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{pK}_a^{\text{HAc}} + \text{pK}_a^{\text{NH}_4^+})$)的由来。
(HAc 的 $\text{pK}_a = 4.74$, NH_4^+ 的 $\text{pK}_a = 9.26$) (7分)

四、计算题 (10分)

1. 以邻二氮菲(以R表示)作显色剂,用光度法测定Fe,显色反应为:



试问:(1)若过量显色剂的总浓度为 $[\text{C}_R] = 1.0 \times 10^{-4}\text{ mol/L}$,在 $\text{pH} = 3.0$ 时能否使99.9%的 Fe^{2+} 络合为 FeR_3^{2+} ? ($\text{pH} = 3.0$ 时, $\lg \alpha_{\text{R}(\text{H})} = 1.9$)

(2)称取 0.5000g 试样,制成 100mL 试液,从中移取 10.00mL 显色后稀释为 50mL ,用 1.0cm 比色皿,在 510nm 处测得透射比 $T = 60.0\%$ 。求试样中Fe的质量分数。

[已知 $\epsilon_{510} = 1.1 \times 10^4\text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$, $A_r(\text{Fe}) = 55.85$]

2. 已知 $\text{Ag}^+ + \text{e}^- = \text{Ag}$, $\varphi^\ominus = 0.80\text{V}$; $\text{AgI}(\text{固}) + \text{e}^- = \text{Ag} + \text{I}^-$, $\varphi^\ominus = -0.15\text{V}$,求 AgI 的溶度积常数(忽略离子强度的影响)。