

2011 年硕士研究生入学考试初试试题 (B 卷)

科目代码: 834 科目名称: 化学原理 满分: 150 分

注意: ①认真阅读答题纸上的注意事项; ②所有答案必须写在答题纸上, 写在本试题纸或草稿纸上均无效; ③本试题纸须随答题纸一起装入试题袋中交回!

一、选择题 (本题总分 30 分, 每小题 2 分)

- 下列化合物与水反应放出 HCl 的是 ()
A. CCl_4 B. NCl_3 C. POCl_3 D. Cl_2O_7
- 下列物质中氧化性最强的是 ()
A. HClO_4 B. HClO_3 C. HClO_2 D. HClO
- 向 $0.030 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的醋酸溶液中加入固体醋酸钠, 使溶液中醋酸钠浓度为 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ (忽略固体加入时的体积变化)。醋酸的电离常数为 1.8×10^{-5} , 溶液中 pOH 接近于 ()
A. 8.7 B. 7.0 C. 7.8 D. 9.0
- 已知: $\varphi^\theta (\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) = 0.15 \text{ V}$, $\varphi^\theta (\text{Cu}^+/\text{Cu}) = 0.52 \text{ V}$, 则在水溶液中 Cu^{2+} 、 Cu^+ 的稳定性大小为 ()
A. Cu^{2+} 大, Cu^+ 小
B. Cu^+ 大, Cu^{2+} 小
(C) 两者稳定性相同 (D) 无法比较
- 下列各对物质中, 酸性强度顺序正确的是 ()
A. $\text{H}_2\text{SO}_4 > \text{HClO}_4$ B. $\text{HClO} < \text{HBrO}$
C. $\text{As}_2\text{S}_3 > \text{As}_2\text{S}_5$ D. $\text{Pb}(\text{OH})_2 < \text{Sn}(\text{OH})_2$
- XeO_3 分子的中心原子的杂化轨道是 ()
A. sp^2 B. sp^3 C. sp^3d^1 D. sp^3d^2
- 下列含氧酸为二元酸的是: ()
A. H_3PO_4 B. H_3PO_3 C. H_3PO_2 D. H_3BO_3
- 下列化合物不存在的是 ()
A. NCl_5 B. PCl_5 C. AsCl_5 D. SbCl_5
- 现有 ds 区某元素的硫酸盐 A 和另一元素氯化物 B 水溶液, 各加入适量 KI 溶液, 则 A 生成某元素的碘化物沉淀和 I_2 。B 则生成碘化物沉淀, 这碘化物沉淀进一步与 KI 溶液作用, 生成配合物溶解, 则硫酸

盐和氯化物分别是 ()

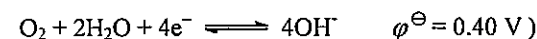
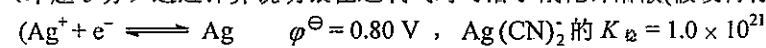
- A. ZnSO_4 , Hg_2Cl_2 B. CuSO_4 , HgCl_2
C. CdSO_4 , HgCl_2 D. Ag_2SO_4 , Hg_2Cl_2
- 下列各组元素中, 性质最相似的两种元素是 ()
A. Cr 和 Al B. Zr 和 Hf C. Ag 和 Au D. Fe 和 Al
- 下列各对离子用 $4 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ NaOH 溶液可分离的是 ()
A. Cu^{2+} , Ag^+ B. Cr^{3+} , Zn^{2+}
C. Cr^{3+} , Fe^{3+} D. Zn^{2+} , Al^{3+}
- 下列物质的氧化性与惰性电子对效应无关的是 ()
A. Pb(IV) B. Bi(V) C. Cr(VI) D. Tl(III)
- $20 \text{ cm}^3 0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ HCl 和 $20 \text{ cm}^3 0.20 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ NH_3 混合, 其 pH 为 (NH_3 : $K_b = 1.76 \times 10^{-5}$) ()
A. 11.25 B. 4.75 C. 9.25 D. 4.25
- 极化能力最强的离子应具有的特征是 ()
A. 离子电荷高、离子半径大 B. 离子电荷高、离子半径小
C. 离子电荷低、离子半径小 D. 离子电荷低、离子半径大
- 下列电对的电极电势与 pH 值无关的是 ()
A. $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ B. $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ C. $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ D. $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-}$

二 问答题 (本题总分 20 分)

- (本题 5 分) HCl、HBr 和 HI 沸点依次升高, 但在卤化氢中却是 HF 沸点最高, 为什么? 稀的氢氟酸为弱酸, 但浓度大于 $5.0 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 时却是相当强的酸, 为什么?
- (本题 9 分) 某溶液含 Ag^+ 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Al^{3+} 和 Ba^{2+} 等金属离子, 设计一个分离这些离子的方案, 并写出有关化学反应。
- (本题 6 分) 说明下列各实验中, 浓 HCl 的作用, 并写出反应方程式。
(1) 配制 SnCl_2 溶液时, 将 $\text{SnCl}_2(\text{s})$ 溶于浓 HCl 中而后加水冲稀;
(2) 加热时, 用 MnO_2 加浓 HCl 溶液制取氯气;
(3) 欲溶解金, 用浓 HCl 溶液配制王水;

三 计算题: (本题总分 25 分)

1. (本题 5 分) 通过计算说明银在通氧气时可溶于氰化钾溶液(假设再标准条件下), 写出反应方程式。



2. (本题 5 分) $0.080 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ AgNO}_3$ 和 $0.080 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ HOCN}$ 等体积混合后, 溶液中留下的 $[\text{Ag}^+]$ 为多少 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ (已知: $K_{\text{sp}}(\text{AgOCN}) = 2.3 \times 10^{-7}$, $K_{\text{a}}(\text{HOCN}) = 3.3 \times 10^{-4}$)?

3. (本题 15 分) 已知: $\varphi^\ominus(\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}) = 0.92 \text{ V}$, $\varphi^\ominus(\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}) = 0.80 \text{ V}$, $\varphi^\ominus(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0.79 \text{ V}$ 。

(1) 写出 Hg_2^{2+} 歧化反应的电池符号;

(2) 计算上述反应的平衡常数 K_1^\ominus ;

(3) 写出 Hg_2^{2+} 与 Ag 作用反应方程式, 并计算反应的平衡常数 K_2^\ominus ;

(4) 如何促进或抑制 Hg_2^{2+} 的歧化? 各举一例说明并写出反应方程式。

四 选择题 (共 10 题 20 分)

1. 有一高压钢筒, 打开活塞后气体喷出筒外, 当筒内压力与筒外压力相等时关闭活塞, 此时筒内温度将: ()

- (A) 不变 (B) 升高
(C) 降低 (D) 无法判定

2. 下述四种电池 (或仪器) 中哪一种是不能用作直流电源 ()

- (A) 蓄电池 (B) 干电池
(C) 标准电池 (D) 直流稳压电源

3. 某放射性同位素的半衰期为 5 d, 则经 15 d 后, 所剩的同位素的量是原来的: ()

- (A) 1/3 (B) 1/4
(C) 1/8 (D) 1/16

4. 已知 293 K 时, 水-空气的表面张力为 $7.275 \times 10^{-2} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$, 当已知 298 K 和 101.325 kPa 下, 可逆地增大水的表面积 4 cm^2 , 体系的吉布斯自由能的变化为: ()

- (A) $-2.91 \times 10^{-5} \text{ J}$ (B) $-2.91 \times 10^{-1} \text{ J}$
(C) $2.91 \times 10^{-5} \text{ J}$ (D) $2.91 \times 10^{-1} \text{ J}$

5. 在 298 K 的无限稀的水溶液中, 下列离子摩尔电导率最大的是: ()

- (A) CH_3COO^- (B) Br^-
(C) Cl^- (D) OH^-

6. 在非平衡态热力学线性区域做出有代表性成果的科学家是 ()

- (A) Gibbs (B) Boltzmann (C) Onsager (D) Prigogine

7. 溶胶与大分子溶液的相同点是: ()

- (A) 是热力学稳定体系 (B) 是热力学不稳定体系
(C) 是动力学稳定体系 (D) 是动力学不稳定体系

8. 分子的平动、转动和振动的能级间隔的大小顺序是: ()

- (A) 振动能 > 转动能 > 平动能
(B) 振动能 > 平动能 > 转动能
(C) 平动能 > 振动能 > 转动能
(D) 转动能 > 平动能 > 振动能

9. 某正交点阵, 其 (nkl) 晶面间距记为 d_{nkl} , 假设 $d_{200} = 25 \text{ pm}$, $d_{010} = 100 \text{ pm}$, $d_{003} = 50 \text{ pm}$, 则 (113) 晶面间距 d_{113} 为..... ()

- (A) 33.3 pm (B) 66.6 pm (C) 3.33 pm (D) 6.66 pm

10. 用 VB 法表示氢分子的完全波函数, 其中自旋波函数是..... ()

- (A) $\alpha(1)\alpha(2)$ (B) $\beta(1)\alpha(2)$
(C) $\beta(1)\beta(2)$ (D) $\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)$

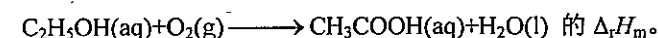
五、计算题 (共 4 题, 35 分)

1 (10 分)

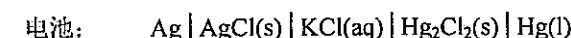
1 mol 理想气体在 25°C 时, 由 101.325 kPa, 24.4 dm^3 反抗外压 50.6625 kPa 恒温膨胀到 50.6625 kPa, 计算过程的 ΔU , W , ΔS , 总熵变。

2. (8 分)

18°C 乙醇和乙酸的燃烧热分别为 $-1367.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $-871.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。它们溶在大量的水中分别放热 $11.21 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $1.464 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。试计算 18°C 时反应:



3 (9 分)



在 298 K 时的电动势 $E = 0.0455 \text{ V}$, $(\partial E / \partial T)_p = 3.38 \times 10^{-4} \text{ V} \cdot \text{K}^{-1}$, 写出该电池的反应, 并求出 $\Delta_r H_m^\ominus$, $\Delta_r S_m^\ominus$ 及可逆放电时的热效应 Q_r 。

4 (8 分)

反应 $\text{A} + \text{B} + \text{C} \rightarrow \text{D}$ 由下列基元反应构成

- (1) $\text{A} + \text{B} \rightleftharpoons \text{AB}$ $\Delta_r H_m^\ominus = 25.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
(2) $\text{AB} + \text{C} \rightarrow \text{D}$ $E_2 = 30.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

已知反应 (1) 可达平衡, 反应 (2) 为速率控制步骤

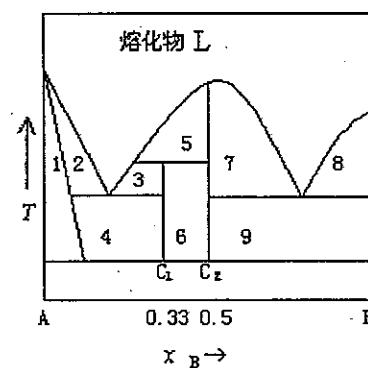
1 导出反应的速率方程式 $d[D]/dt$

2 求总反应的活化能 E

六 问答 (共 2 题 20 分)

1 (10 分)

指出下面恒压相图中所形成的化合物的经验式; 说明相区 2, 4, 6, 7 是由哪些相组成的; 相区 1, 3, 8, 9, 的自由度。



2 (10 分)

(1) 写出 CO 和 NO 的电子组态, 判断何者的第一电离能相对较小, 为什么? 同时说明这两种分子中化学键的特征。

(2) 根据 18 电子规则, 分析下列羰基配合物分子中 n 的数目 (给出分析的理由), 并写出这些配合物的立体构型: $\text{Cr}(\text{CO})_n$, $\text{Fe}(\text{CO})_n$, $\text{Ni}(\text{CO})_n$