

考试科目名称及代码 化学原理 806
适用专业: 化学各专业

注意:

1. 所有答案必须写在“研究生入学考试答题纸”上, 写在试卷和其他纸上无效;

2. 本科目允许/不允许使用无字典存储和编程功能的计算器。

无机化学部分 (共50分)

一、(10 分) 性质比较: 用大于 (>), 小于 (<), 等于 (=) 符号表示以下各性质的差异。

- ① 磁性 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$
- ② 溶解度 NaHCO_3 Na_2CO_3
- ③ 水解性 AlCl_3 MgCl_2
- ④ 氧化能力 Na_2CrO_4 Na_2WO_4
- ⑤ 以端基配位与过渡元素生成配合物的能力 CO N_2
- ⑥ 稳定性 PbO_2 PbO
- ⑦ 金属间形成四重键的能力 Mn Re
- ⑧ 晶格能大小 NaH CsH
- ⑨ 分子的极性 H_2O H_2S
- ⑩ 热稳定性 NaOH LiOH

二、(15分) 根据以下四个反应



(1) 指出以下物种那些是酸: NH_4^+ 、 OH^- 、 NH_3 、 H_2O 、 H_3O^+ 、 HC_2O_4^- 、 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 、 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、 NO_3^- ;

(2) 指出以上四个反应中所有的酸, 并按酸性由强到弱的顺序排列;

(3) 指出以上四个反应中所有的碱, 并按碱性由强到弱的顺序排列;

三、(15分) 已知下列原电池



(1) 先向左半电池通入过量的 NH_3 (忽略体积变化), 使 $[\text{NH}_3] = \text{c}^*$, 测得电动势 $\Delta E^* = 1.38 \text{ V}$, 求 $\beta(\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+})$;

(2) 然后在右半电池中加入过量的 Na_2S (忽略体积变化), 使 $[\text{S}^{2-}] = \text{c}^*$, 求此时原电池的电动势 ΔE (已知 $K_{\text{sp}}(\text{CuS}) = 6.3 \times 10^{-36}$);

(3) 用原电池符号表示经(1)、(2)处理过的新原电池;

(4) 写出新原电池电极反应及电池反应;

(5) 计算新原电池化学反应的平衡常数 K^* 。(25分)

四、(10分) 画出以下物种的结构

(1) P_4O_{10} (2) $\text{Cr}_2(\text{O}_2\text{CR})_4$ 的无限链结构 (3) $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]^{4-}$

(4) $\text{B}_4\text{C}_3\text{H}_6$ (5) $\text{Os}_2(\text{CO})_{12}$

已知 $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0.76 \text{ V}$, $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = 0.34 \text{ V}$

10. 在简单硬球碰撞理论中, 有效碰撞的定义是 ()
 (A) 互撞分子的总动能超过 E_c (B) 互撞分子的相对动能超过 E_c
 (C) 互撞分子的内部动能超过 E_c (D) 互撞分子的相对平动能在连心线上的分量超过 E_c
11. 已知水溶解某物质以后, 其表面张力 γ 与溶质的活度 a 呈如下关系: $\gamma = \gamma_0 - A \ln(1 + Ba)$
 式中 γ_0 为纯水的表面张力, A 、 B 为常数, 则溶液表面超额 Γ_2 为 ()
 (A) $\Gamma_2 = -Aa/[RT(1+Ba)]$ (B) $\Gamma_2 = -ABa/[RT(1+Ba)]$
 (C) $\Gamma_2 = ABa/[RT(1+Ba)]$ (D) $\Gamma_2 = -Ba/[RT(1+Ba)]$
12. 298K 时, 苯蒸气在石墨上的吸附符合兰缪尔吸附等温式, 在苯蒸气压为 40Pa 时, 覆盖度 $\theta = 0.05$, 当 $\theta = 0.5$ 时, 苯蒸气的平衡压力为 ()
 (A) 400Pa (B) 760Pa (C) 1000Pa (D) 200Pa
13. 憎液溶胶在热力学上是 ()
 (A) 不稳定、不可逆体系 (B) 不稳定、可逆体系
 (C) 稳定、可逆体系 (D) 稳定、不可逆
14. 明矾净水的主要原理是 ()
 (A) 电解质对溶胶的稳定作用 (B) 溶胶的相互聚沉作用
 (C) 对电解质的敏化作用 (D) 电解质的对抗作用
15. 下列各电解质对某溶胶的聚沉值(单位 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) 分别为: 50(KNO_3)、110(KAc)、0.81(MgSO_4)、0.095($\text{Al}(\text{NO}_3)_3$), 该胶粒的带电情况为 ()
 (A) 带负电 (B) 带正电 (C) 不带电 (D) 不能确定

二、计算题 (每题 10 分, 共 40 分)

1. 一直到 1000 p \oplus , 氮气仍服从下列状态方程式 $pV_m = RT + bp$, 式中常数 $b = 3.90 \times 10^{-2} \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$. 在 500K, 1 mol $\text{N}_2(\text{g})$ 从 1000 p \oplus 等温膨胀到 p \oplus , 计算 ΔU 、 ΔH 、 ΔG 、 ΔF 、 ΔS .
2. 求合成氨反应 $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) = 2\text{NH}_3(\text{g})$ 的 $\Delta_r H_m^\oplus$ 、 $\Delta_r S_m^\oplus$ 以及 $\Delta_r G_m^\oplus$ 与温度 T 的关系式. 已知 298K 时 $\Delta_f H_m^\oplus(\text{NH}_3, \text{g}) = -46.19 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $S_m^\oplus(\text{N}_2, \text{g}) = 191.49 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, $S_m^\oplus(\text{H}_2, \text{g}) = 130.50 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, $S_m^\oplus(\text{NH}_3, \text{g}) = 192.51 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, $C_{p,m}^\oplus(\text{N}_2, \text{g}) = 29.12 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, $C_{p,m}^\oplus(\text{H}_2, \text{g}) = 28.84 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, $C_{p,m}^\oplus(\text{NH}_3, \text{g}) = 35.66 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.
3. 某一气相反应 $\text{A}(\text{g}) \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} \text{B}(\text{g}) + \text{C}(\text{g})$ 已知 298K 时, $k_1 = 0.21 \text{ s}^{-1}$, $k_2 = 5 \times 10^{-9} \text{ Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. 当温度升至 310K 时, k_1 和 k_2 值均增加 1 倍. 试求:
 (1) 298K 时平衡常数 K_p ;
 (2) 正、逆反应的实验活化能;
 (3) 反应的 $\Delta_r H_m^\oplus$;
 (4) 在 298K 时, A 的起始压力为 101.325 kPa, 若使总压力达到 151.99 kPa 时, 问需时若干 (可作适当近似处理)?
4. 已知水在 293K 时的表面张力为 $0.072 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$, 摩尔质量为 $0.018 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, 密度为 $1 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, 273K 时水的饱和蒸气压为 610.5 Pa, 在 273K ~ 293K 温度区间内水的摩尔汽化热为 $40.67 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 求在 293K 时, 半径为 10^{-9} m 水滴的饱和蒸气压.

