

南京大学 2006 年攻读硕士学位研究生入学考试试题(三小时)

考试科目名称及代码 化学原理【含无机化学、物理化学(结构化学)】806

适用专业: 化学相关专业

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。

物理化学部分 (占 70 分)

一、选择题 (每题 2 分, 共 40 分)

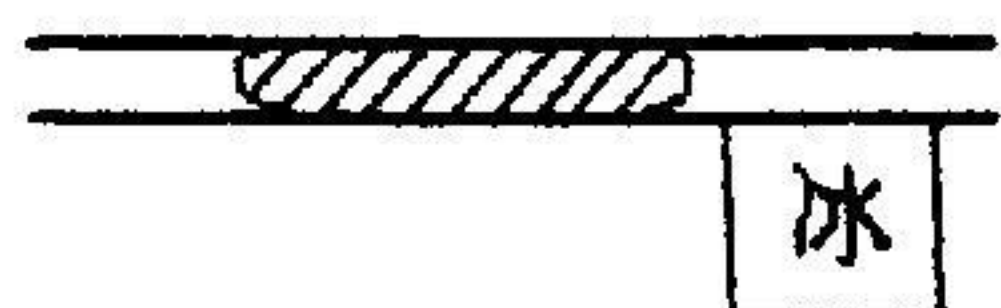
1. 戊烷的标准摩尔燃烧焓是 $-3520 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\text{CO}_2(\text{g})$ 和 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 的标准摩尔生成焓分别是 $-395 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 和 $-286 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 则戊烷的标准摩尔生成焓为: ()
 (A) $2839 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (B) $-2839 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
 (C) $171 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (D) $-171 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
2. 某实际气体的状态方程 $pV_m = RT + ap$, 式中 a 为大于零的常数, 当该气体经绝热向真空膨胀后, 气体的温度: ()
 (A) 上升 (B) 下降
 (C) 不变 (D) 无法确定
3. 恒压下纯物质当温度升高时其吉布斯自由能: ()
 (A) 上升 (B) 下降
 (C) 不变 (D) 无法确定
4. 273 K , $2 \times 101.3 \text{ kPa}$ 时, 水的化学势比冰的化学势: ()
 (A) 高 (B) 低
 (C) 相等 (D) 不可比较
5. 对于理想液体混合物: ()
 (A) $\Delta_{\text{mix}}H = 0$ $\Delta_{\text{mix}}S = 0$ (B) $\Delta_{\text{mix}}H = 0$ $\Delta_{\text{mix}}G = 0$
 (C) $\Delta_{\text{mix}}V = 0$ $\Delta_{\text{mix}}H = 0$ (D) $\Delta_{\text{mix}}V = 0$ $\Delta_{\text{mix}}S = 0$
6. 2 mol A 物质和 3 mol B 物质在等温等压下混合形成理想液体混合物, 该系统中 A 和 B 的偏摩尔体积分别为 $1.79 \times 10^{-5} \text{ m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$, $2.15 \times 10^{-5} \text{ m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$, 则混合物的总体积为: ()
 (A) $9.67 \times 10^{-5} \text{ m}^3$ (B) $9.85 \times 10^{-5} \text{ m}^3$
 (C) $1.003 \times 10^{-4} \text{ m}^3$ (D) $8.95 \times 10^{-5} \text{ m}^3$
7. 2798
 某温度时, $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$ 分解压力是 p^θ , 则分解反应的平衡常数 K^θ 为 ()
 (A) 1 (B) $1/2$ (C) $1/4$ (D) $1/8$

化院 试题编号 3-806 共 8 页

8. 水溶液中氢和氢氧根离子的电淌度特别大, 究其原因, 下述分析哪个对? ()
 (A) 发生电子传导 (B) 发生质子传导
 (C) 离子荷质比大 (D) 离子水化半径小
9. $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 的化学势 μ 与 Al^{3+} 和 SO_4^{2-} 离子的化学势 μ_+ 、 μ_- 的关系为: ()
 (A) $\mu = \mu_+ + \mu_-$ (B) $\mu = 3\mu_+ + 2\mu_-$
 (C) $\mu = 2\mu_+ + 3\mu_-$ (D) $\mu = \mu_+ \cdot \mu_-$
10. 某反应, 当反应物反应掉 5/9 所需时间是它反应掉 1/3 所需时间的 2 倍, 则该反应是: ()
 (A) 一级反应 (B) 零级反应
 (C) 二级反应 (D) 3/2 级反应
11. 在简单碰撞理论中, 有效碰撞的定义是: ()
 (A) 互撞分子的总动能超过 E_c
 (B) 互撞分子的相对总动能超过 E_c
 (C) 互撞分子联心线上的相对平动能超过 E_c
 (D) 互撞分子的内部动能超过 E_c
12. 单原子分子 A 与双原子分子 B 生成非线性过渡态时, 据 $A(\text{TST}) = (k_B T / h) [q^* / (q_A q_B)]$ 计算 A 时, q^* 为 ()
 (A) $f_t^3 f_r^2 f_v^3$ (B) $f_t^3 f_r^2 f_v^4$
 (C) $f_t^3 f_r^3 f_v^3$ (D) $f_t^3 f_r^3 f_v^2$
13. 对于水溶液中的反应

$$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]^{2+} + \text{OH}^- \rightarrow [\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}]^{2+} + \text{Br}^-$$

 如果增加离子强度, 此反应的速率将: ()
 (A) 不变 (B) 降低
 (C) 达到爆炸极限 (D) 增大
14. 关于光化学反应的特点, 以下说法不正确的是: ()
 (A) 无需活化能 (B) 具有良好的选择性
 (C) $\Delta_r G_m > 0$ 的反应也能发生 (D) 温度系数小
15. 在下图的毛细管内装入普通不润湿性液体, 当将毛细管右端用冰块冷却时, 管内液体将: ()
 (A) 向左移动 (B) 向右移动
 (C) 不移动 (D) 左右来回移动

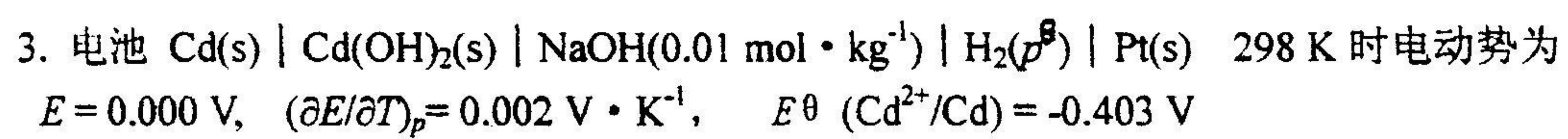


南京大学 2006 年攻读硕士学位研究生入学考试试题(三小时)

16. 描述固体对气体吸附的 BET 公式是在 Langmuir 理论的基础上发展而得的, 它与 Langmuir 理论的最主要区别是认为: ()
- (A) 吸附是多分子层的 (B) 吸附是单分子层的
(C) 吸附作用是动态平衡 (D) 固体的表面是均匀的
17. 已知 H_2 的解离能为 $436 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 用气态 H 原子在清洁的 W 表面上进行化学吸附时放热 $293 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 若用 1 mol H_2 在 W 表面上全部进行解离吸附, 估计其吸附热约为多少? ()
- (A) $-150 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (B) $586 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
(C) $150 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (D) $-143 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
18. 溶胶 (憎液溶胶) 在热力学上是: ()
- (A) 不稳定、可逆的体系 (B) 不稳定、不可逆体系
(C) 稳定、可逆体系 (D) 稳定、不可逆体系
19. 只有典型的憎液溶胶才能全面地表现出胶体的三个基本特性, 但有时把大分子溶液也作为胶体化学研究的内容, 一般地说是因为它们: ()
- (A) 具有胶体所特有的分散性、不均匀(多相)性和聚结不稳定性
(B) 具有胶体所特有的分散性
(C) 具有胶体的不均匀(多相)性 (D) 具有胶体的聚结不稳定性
20. 对于带正电的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 和带负电的 Sb_2S_3 溶胶体系的相互作用, 下列说法正确的是: ()
- (A) 混合后一定发生聚沉 (B) 混合后不可能聚沉
(C) 聚沉与否取决于 Fe 和 Sb 结构是否相似
(D) 聚沉与否取决于正、负电量是否接近或相等

二、计算题 (每题 10 分, 共 30 分)

1. 已知 N_2 分子的转动特征温度 $\Theta_r = 2.86 \text{ K}$, 振动特征温度 $\Theta_v = 3340 \text{ K}$, 相对分子质量 $M_r = 28$. 试求在 298.15 K 时 N_2 的标准摩尔平动熵、转动熵、振动熵及摩尔总熵。
2. 请在下述二组分等压固液 $T-x$ 图上:
- (1) 注明各区相态;
 - (2) 指出相图中哪些状态自由度为零;
 - (3) 绘制从 M 点开始冷却的步冷曲线。



- (1) 写出两电极反应和电池反应
- (2) 求电池反应的 $\Delta_r G_m$ 、 $\Delta_r H_m$ 、 $\Delta_r S_m$
- (3) 求 $\text{Cd}(\text{OH})_2(\text{s})$ 的溶度积常数 K_{sp}

南京大学 2006 年攻读硕士学位研究生入学考试试题(三小时)

考试科目名称及代码 化学原理 806

适用专业: 化学系各专业

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。

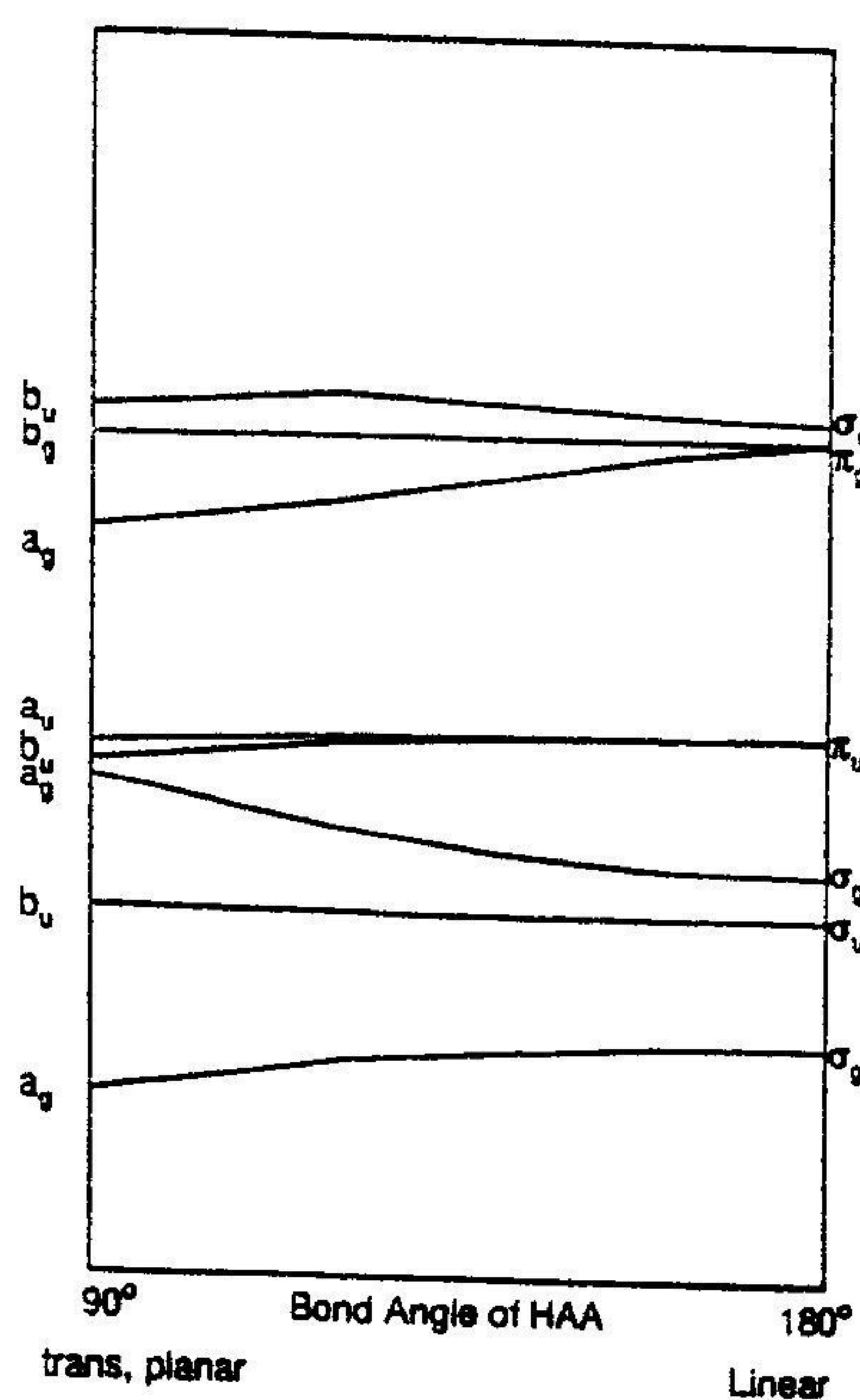
结构化学部分 (占 30 分)

1. 通过简单的计算或推演回答下列问题: (12分)

- (a) 氢原子的($1s \rightarrow 2p$)电子态跃迁光谱出现在紫外还是在可见光区域?
- (b) 一维势箱中运动的粒子, 其平均位置在何处? 与它所处的状态(基态亦或激发态)有关吗?
- (c) He原子的激发态中, S_1 与 T_1 态的能量何者较高?

2. (10分)

- (a) 请给出 C_2 , N_2 , O_2 , F_2 的基态电子组态, 并计算分子的键级;
- (b) 下图为第二周期元素A的化合物HAAH的价层分子轨道部分较低能级的相关图。解释 C_2H_2 为线型分子, N_2H_2 为弯曲平面型分子, 而 H_2O_2 为弯曲非平面型分子。



化院 试题编号 3-806 共 8 页

3. (8分)

- (a) 从分子轨道理论出发, 导出第四周期过渡金属正八面体配合物的分子轨道能级示意图;
- (b) 指出各能级的主要成分, 标出对称性 (不可约表示符号);
- (c) 解释d-d跃迁与电荷转移跃迁, 指出各自的特点。

附:

1. 部分物理常数: $h = 6.62618 \times 10^{-34} J \cdot s$, $m_e = 9.10953 \times 10^{-31} kg$,
 $N_0 = 6.022 \times 10^{23} mol^{-1}$, $R = 8.31441 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$, $e = 1.60219 \times 10^{-19} C$

2. O 群特征标表

O	1	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2(C_4^2)$	
A_1	1	1	1	1	1	
A_2	1	1	-1	-1	1	
E	2	-1	0	0	2	$z^2, x^2 - y^2$
T_1	3	0	-1	1	-1	x, y, z
T_2	3	0	1	-1	-1	xy, xy, zx

3. C_{2h} 和 C_{2v} 群特征标表

C_{2h}	1	C_2	i	σ_h	
A_g	1	1	1	1	R_z
B_g	1	-1	1	-1	R_x, R_y
A_u	1	1	-1	-1	z
B_u	1	-1	-1	1	x, y

C_{2v}	1	C_2	σ_v	σ'_v	
A_1	1	1	1	1	z
A_2	1	1	-1	-1	xy
B_1	1	-1	1	-1	x, xz
B_2	1	-1	-1	1	y, yz

南京大学 2006 年攻读硕士学位研究生入学考试试题(三小时)

考试科目名称及代码 化学原理

适用专业: 化学系各专业

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。

无机化学部分占 50 分

一、填空题 (20 分)

1 (5 分)、周期表中熔点最高的金属是_____, 熔、沸点相差最大的金属是_____, 密度最大的金属是_____, 硬度最大的金属是_____, 导电性最好的金属是_____。

2 (5 分)、将答案填入以下表格中:

配离子	磁矩 / B. M.	中心离子杂化轨道	配离子构型
$\text{Ni}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	3.2		
$\text{Cu}(\text{Cl})_4^{2-}$	2.0		
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	0		
$\text{Cr}(\text{NH}_3)_6^{3+}$	3.88		
$\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$	0		

3 (10 分)、比较下列各对物质的性质 (用 > 或 < 表示)

稳定性	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$
稳定性	$[\text{AlF}_6]^{3-}$	$[\text{AlCl}_6]^{3-}$
酸性	$\text{HF}(\text{aq})$	H_2SiF_6
碱性	CsOH	NaOH
碱性	NH_3	PH_3
水中溶解度	BaCrO_4	CaCrO_4
水解度	TiCl	TiCl_3
氧化性	H_2SO_4	H_2SeO_4
氧化性	HClO_3	HClO
沸点	BeCl_2	CaCl_2

二、画出下列离子和化合物的结构式 (10 分)

- (1) $\text{Si}_3\text{O}_9^{6-}$
- (2) $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$
- (3) B_4H_{10}
- (4) P_4O_6
- (5) $\text{Cr}_2(\text{CH}_2\text{COO})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- (6) Re_3Cl_9
- (7) $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$
- (8) $\text{Co}(\text{NO}_2)_3(\text{NH}_3)_3$

三、问答题和计算题 (20 分)

- 1 (5 分)、在水溶液中 Fe^{3+} 和 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ (钾盐溶液) 反应以及 Fe^{2+} 和 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ (钾盐溶液) 反应都生成蓝色沉淀。这两种配合物经证明是由 $\text{Fe}(\text{III})$ 和 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 组成的同一种物质, 请: (1) 画出该化合物的结构, 注明配合物中 C、N 各与哪种氧化态成键; (2) 说明化合物显蓝色的原因。
- 2 (5 分)、为什么 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 、 $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3]^{3+}$ 、 $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 的颜色分别呈紫色、浅红色、黄色? Co^{3+} 和 Fe^{3+} 的电荷相同, 半径也接近 (分别为 63pm 和 64pm), 为什么 Co^{3+} 配合物比 Fe^{3+} 配合物稳定?
- 3 (5 分)、请说明什么是蛋白质的等电点并设计一种简便方法测量某种蛋白质溶液等电点 pH 值。当控制溶液的 pH 值高于或低于等电点 pH 值时, 蛋白质表面是否会带电? 带何种电荷?
- 4 (5 分)、 KMnO_4 是实验室中常用的一种氧化剂。若溶液中 $[\text{MnO}_4^-] = [\text{Mn}^{2+}]$, 当 $\text{pH} = 3.00$ 时, MnO_4^- 能否氧化 Cl^- , Br^- , I^- ? 已知 $E^\ominus(\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}) = 1.51\text{V}$, $E^\ominus(\text{Cl}_2 / \text{Cl}^-) = 1.36\text{V}$, $E^\ominus(\text{Br}_2 / \text{Br}^-) = 1.08\text{V}$, $E^\ominus(\text{I}_2 / \text{I}^-) = 0.54\text{V}$ 。