

322

中国地质大学研究生院

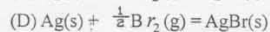
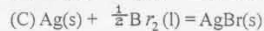
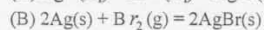
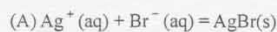
2004 年研究生入学考试试题

考试科目：大学化学

适用专业：海洋化学

(特别提醒：所有答案都必须写在答题纸上，写在本试题纸上及草稿纸上无效。考完后试题随答题纸一起交回。)

一. 选择题(每小题 2 分,共 14 分)

() 1. 在下列反应中,焓变等于 $\Delta_f H_m^\ominus$ 的反应是() 2. 下列过程中 ΔS 为负值的是哪一个:

(A) 液态溴蒸发成气态溴;

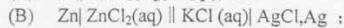
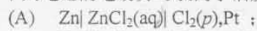
(C) 电解水生成 H_2 和 O_2 ;

(D) 公路上撒盐使冰融化。

() 3. 下列各组量子数中,合理的一组是

(A) $n=3, l=1, m(l)=+1, m_s=+\frac{1}{2}$ (B) $n=4, l=5, m(l)=-1, m_s=+\frac{1}{2}$ (C) $n=3, l=3, m(l)=+1, m_s=-\frac{1}{2}$ (D) $n=4, l=2, m(l)=+3, m_s=-\frac{1}{2}$ () 4. CaC_2O_4 的 K_{sp}^\ominus 为 2.6×10^{-9} , 要使 $0.020 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{CaCl}_2$ 溶液生成沉淀, 需要的草酸根离子浓度是(A) $1.3 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ (B) $1.0 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ (C) $5.2 \times 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ (D) $2.2 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

() 5. 下列电池的电动势与氯离子活度无关的是:



() 6. 水分子中氧原子的杂化轨道是

(A) sp (B) sp^2 (C) sp^3 (D) dsp^2

() 7. 对于催化剂特性的描述, 哪一点是不正确的?

(A) 催化剂只能缩短反应达到平衡的时间, 不能改变平衡状态;

(B) 催化剂增大正逆反应速率常数的倍数不同;

(C) 催化剂不能改变平衡常数;

(D) 催化剂加入不能实现热力学上不可能进行的反应。

准考证号码:

学科、专业:

封 线 内 答 题 不 要

二. 填空题 (每空 1 分, 共 26 分)

- 理想气体恒温可逆压缩 ΔU _____ 0, ΔH _____ 0。
- 对系统做功 165J, 系统应 _____ 热量 _____ J 才能使内能增加 100J。
- 可逆循环过程的熵变为 _____; 不可逆过程的熵变为 _____。
- 原子轨道线性组合分子轨道三条原则是① _____
② _____ ③ _____。

5. 已知: $K_{sp}^{\ominus}(\text{AgSCN}) = 1.1 \times 10^{-12}$, $K_{sp}^{\ominus}(\text{AgI}) = 1.5 \times 10^{-16}$,
 $K_{sp}^{\ominus}(\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 1.0 \times 10^{-11}$, $E^{\ominus}(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0.80 \text{ V}$, 试判断下列各电
 极的 E^{\ominus} 值高低顺序是 _____ > _____ > _____。

(1) $E^{\ominus}(\text{AgSCN}/\text{Ag})$ (2) $E^{\ominus}(\text{AgI}/\text{Ag})$ (3) $E^{\ominus}(\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4/\text{Ag})$

6. 在含有 Cl^- 和 CrO_4^{2-} 、浓度均为 $0.3 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的溶液中加入 AgNO_3 先沉淀的是 _____。

($K_{sp, \text{AgCl}} = 1.56 \times 10^{-10}$; $K_{sp, \text{Ag}_2\text{CrO}_4} = 1.12 \times 10^{-12}$)

7. 根据晶体场理论, $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3+}$ 和 $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 两种配离子中, d 电子排布式分别为 _____ 和 _____;

8. 在离子晶体中, 离子的电荷越高, 晶格能 _____; 离子的半径越大, 晶格能 _____。

9. $\text{NaCl}(\text{s})$ 和含有稀 HCl 的 NaCl 饱和水溶液的平衡体系, 其独立组分数是 _____。

10. 氢键一般具有 _____ 性和 _____ 性, 分子间存在氢键使物质的熔沸点 _____。

11. 根据价键理论填写下表:

配合物	磁矩/B. M.	中心体杂化轨道类型	空间构型
$[\text{HgI}_4]^{2-}$	0		
$[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	5.92		

三. 计算题 (共 54 分, 10 分题选做 4 题)

- 2mol 苯在沸点 80.2°C 汽化, 恒压汽化焓为 $3087 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$, 求过程的 Q 、 W 、 ΔU 、 ΔH 、 ΔS 、 ΔF 和 ΔG (蒸汽视为理想气体)。(14 分)
- 在 1.0 dm^3 溶液中溶解 $0.10 \text{ mol Mg}(\text{OH})_2$ 需加多少摩尔固体 NH_4Cl ?
 已知 $K_{sp}^{\ominus}[\text{Mg}(\text{OH})_2] = 5.61 \times 10^{-12}$, $K_b^{\ominus}(\text{NH}_3) = 1.8 \times 10^{-5}$ (10 分)
- 在 0.10 mol HAc 和 0.10 mol NaAc 的 1 dm^3 混合溶液中, 试计算溶液的 PH 值 (10 分)
- 已知固态苯的蒸汽压在 273 K 时为 3.27 kPa , 293 K 时为 12.303 kPa , 求苯的摩尔升华焓。(10 分)
- 实验中用 Br_2 水在碱性介质中氧化 Co^{2+} ,
 已知: $E^{\ominus}(\text{Br}_2/\text{Br}^-) = 1.07 \text{ V}$, $E^{\ominus}(\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}) = 1.84 \text{ V}$
 $K_{sp}^{\ominus}[\text{Co}(\text{OH})_3] = 1.6 \times 10^{-44}$, $K_{sp}^{\ominus}[\text{Co}(\text{OH})_2] = 1.6 \times 10^{-15}$

求: (1) $E^{\ominus}[\text{Co}(\text{OH})_3/\text{Co}(\text{OH})_2]$

(2) 反应的平衡常数。(10 分)

共 2 页

第 1 页

注: ① 试题必须打印, ② 题与题之间不留答题间隔, ③ 试题必须打印在
 试题纸正面, ④ 试题格式要统一, 打印要工整、清楚, 符号应规范。

特别提醒：所有答案都必须写在答题纸上，写在本试题纸上及草稿纸上无效。
考完后试题随答题纸一起交回。

6. 银可能受到 $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$ 的腐蚀而发生反应 $2\text{Ag}(\text{s}) + \text{H}_2\text{S}(\text{g}) = \text{Ag}_2\text{S}(\text{s}) + \text{H}_2(\text{g})$ ，现在 298K 、 p^\ominus 下将银放入等体积的 H_2S 和 H_2 组成的混合气体中。问：

(1) 是否发生银的腐蚀？

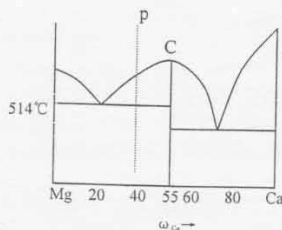
(2) 混合气体中 H_2S 的体积百分数低于多少不会发生银的腐蚀？

已知： $\Delta_f G_{\text{m}, \text{Ag}_2\text{S}}^\ominus = -40.26 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ， $\Delta_f G_{\text{m}, \text{H}_2\text{S}}^\ominus = -33.02 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (10 分)

四. 相图分析 (20 分)

钙和镁能形成稳定化合物，相图如下所示

- ① 标明各相区相态；
- ② 指出在熔点 C 处所对应的稳定化合物的组成 (Ca 和 Mg 的相对原子量分别为 40 和 24)；
- ③ 画出 p 点所对应的冷却曲线；
- ④ 将含钙 40% 的混合物 700g 熔化后，放置冷却至 514°C 前所获固体 (稳定化合物) 最多为多少克？



五. 简答题 (共 36 分)

1. 将氢原子核外电子从基态激发到 $2s$ 或 $2p$ 所需要的能量有无差别？若是氦原子情况又会如何？
2. 写出原子序数为 24, 47 的元素的名称、符号、电子排布式，说明所在的周期和族。
3. $[\text{CrL}_6]^{3+}$ 是黄色， $[\text{CrL}_6]^{3+}$ 是蓝色，据晶体场理论估计哪种配体引起的 d 轨道分裂能较大，为什么？
4. “理想气体在恒外压下绝热膨胀，因为恒外压，所以 $Q_p = \Delta H$ ；又因绝热，所以 $Q_p = 0$ 。由此得 $Q_p = \Delta H = 0$ ”。这个结论对否，
5. 为什么在配制溶液时，须加盐酸与锡粒？已知 $E^\ominus(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) = -0.136\text{V}$ ， $E^\ominus(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = 0.154\text{V}$ ， $E^\ominus(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1.229\text{V}$
6. 指出下列各物种在水溶液中，那些是质子酸？那些是质子碱？那些是两性的？
 Ac^- 、 NH_4^+ 、 HF 、 CH_3NH_2 、 $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 、 HSO_4^- 、 H_2PO_4^- 、 PO_4^{3-} 。