

中山大学

2019年攻读硕士学位研究生入学考试试题

科目代码: 657

科目名称: 化学(A)

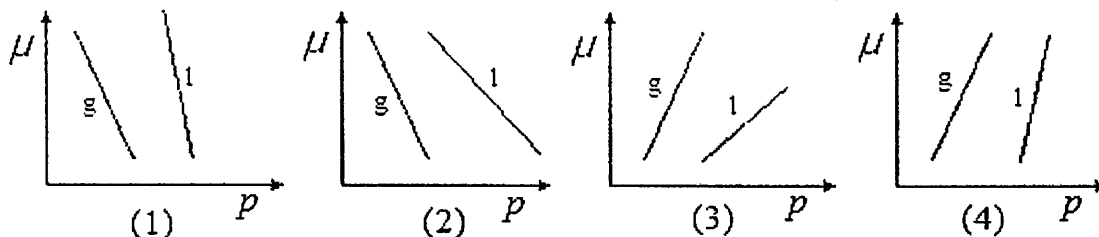
考试时间: 2018年12月23日上午

考生须知
全部答案一律写在答题纸上, 答在试题纸上的不计分! 答题要写清题号, 不必抄题。

I: 物理化学与结构化学部分

一、单选题(50分, 每题2分)

- 热力学第一定律仅适用于的途径是:
(A) 同一过程的任何途径 (B) 同一过程的可逆途径
(C) 同一过程的不可逆途径 (D) 不同过程的任何途径
- 可逆热机的效率最高, 因此由可逆热机带动的火车:
(A) 跑的最快 (B) 跑的最慢
(C) 夏天跑的快 (D) 冬天跑的快
- 熵是混乱度(热力学微观状态数或热力学几率)的量度, 下列结论中不正确的是:
(A) 同一种物质的 $S = k \ln \Omega$ (B) 同种物质温度越高熵值越大
(C) 分子内含原子数越多熵值越大 (D) 0 K 时任何纯物质的熵值都等于零
- 一个已充电的蓄电池以 1.8 V 输出电压放电后, 用 2.2 V 电压充电使其回复原状, 则总的过程热力学量变化为:
(A) $Q < 0, W > 0, \Delta S > 0, \Delta G < 0$ (B) $Q < 0, W < 0, \Delta S < 0, \Delta G < 0$
(C) $Q > 0, W > 0, \Delta S = 0, \Delta G = 0$ (D) $Q < 0, W > 0, \Delta S = 0, \Delta G = 0$
- 对于任一单组分体系, 恒温下其气态(g)、液(l)态的化学势(μ)与压力(p)关系图正确是:



- (A) (1) (B) (2) (C) (3) (D) (4)

- 在一个恒温密封容器中有 a、b 两杯稀盐水溶液, 盐的浓度分别为 c_a 和 c_b 且 $c_a > c_b$, 放置足够长的时间后:
(A) a 杯盐的浓度降低, b 杯盐的浓度增加
(B) a 杯液体量减少, b 杯液体量增加
(C) a 杯盐的浓度增加, b 杯盐的浓度降低
(D) a、b 两杯中盐的浓度会同时增大

7. 冬季建筑施工时, 为了保证施工质量, 常在浇筑混凝土时加入盐类, 为达到上述目的, 现有下列几种盐, 效果最理想的是:

- (A) NaCl (B) NH_4Cl (C) CaCl_2 (D) KCl

8. 盐碱地的农作物长势不良, 甚至枯萎, 其主要原因是:

- (A) 天气太热 (B) 很少下雨 (C) 肥料不足 (D) 水分倒流

9. 甲、乙、丙 3 个小孩共吃一支冰棍, 3 人约定: (1) 各吃质量的三分之一; (2) 只准吸, 不准咬; (3) 按年龄由小到大顺序先后吃。结果, 乙认为这只冰棍没有放糖, 甲则认为这冰棍非常甜, 丙认为他俩看法太绝对化。则 3 人年龄:

- (A) 甲最大, 乙最小 (B) 甲最小, 乙最大
(C) 丙最大, 甲最小 (D) 丙最小, 乙最大

10. 液体 a 与 b 形成蒸气压正偏差很大的溶液, 在精馏塔中精馏时, 塔釜得到的是:

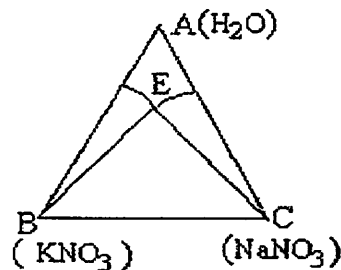
- (A) 恒沸混合物 (B) 纯 a (C) 纯 b (D) 纯 a 或纯 b

11. 水蒸气蒸馏通常适用于某有机物与水组成的:

- (A) 完全互溶双液系 (B) 互不相溶双液系
(C) 部分互溶双液系 (D) 所有双液系

12. $\text{H}_2\text{O}-\text{KNO}_3-\text{NaNO}_3$ 物系的相图如右图所示, 那么在 BEC 区内平衡的相是:

- (A) 纯 NaNO_3 与其饱和溶液
(B) 纯 KNO_3 与其饱和溶液
(C) 含 KNO_3 、 NaNO_3 与不饱和溶液
(D) 含 KNO_3 、 NaNO_3 与双饱和溶液(E)



13. 下列体系中, 不适用分配定律的是:

- (A) I_2 溶解在水与 CCl_4 中
(B) Na_2CO_3 溶解在正庚烷和二乙二醇醚中
(C) NH_4Cl 溶解在水与苯中
(D) Br_2 溶解在 CS_2 与水中

14. 电池在以下 3 种情况: ① $I \rightarrow 0$; ② 有一定电流; ③ 短路。若忽略电池内电阻, 则下列说法正确的是:

- (A) 电池电动势改变 (B) 电池输出电压不变
(C) 对外输出电能相同 (D) 对外输出电功率相等

15. 电极极化时, 随着电流密度的增加, 说法①: 正极电位越来越大, 负极的电位越来越小; 说法②: 阳极电位越来越正, 阴极电位越来越负。分析以上两种说法时, 以下解释中不正确的是:

- (A) 无论对原电池或电解池, 说法②都正确
(B) 对电解池, 说法①与②都正确
(C) 对原电池, 说法①与②都正确
(D) 对原电池, 说法②正确

16. 超电势(η)与电流密度(j)之间的塔菲尔经验式 $\eta = a + b \ln j$ 只适用于:

- (A) 氢气析出的电极极化过程
(B) 有气体析出的电极过程
(C) 电化学步骤是电极反应的控制步骤的过程
(D) 浓差步骤是电极反应的控制步骤的过程

17. 一根毛细管插入水中, 液面上升的高度为 h , 当在水中加入少量的 NaCl, 这时毛细管中液面的高度为:

- (A) 等于 h (B) 大于 h (C) 小于 h (D) 无法确定

18. 下列叙述不正确的是:
- (A) 农药中加入润湿剂可使 $\sigma(l-g)$ 和 $\sigma(l-s)$ 减小, 药液在植物表面易于铺展
 (B) 防水布上涂表面活性剂使 $\sigma(s-g)$ 减小, 水珠在其上不易铺展
 (C) 泡沫浮选法中捕集剂极性基吸附在矿石表面, 非极性基向外吸附在泡沫上
 (D) 起泡剂的主要作用是增大液体表面张力
19. 多孔固体表面易吸附水蒸气, 而不易吸附氧气、氮气, 主要原因是:
- (A) 水蒸气分子量比 O_2 、 N_2 小
 (B) 水蒸气分子的极性比 O_2 、 N_2 要大
 (C) 水蒸气的凝聚温度比 O_2 、 N_2 高
 (D) 水蒸气在空气中含量比 O_2 、 N_2 要少
20. 反应 $A + B \rightarrow C + D$ 的速率方程为 $r = k[A][B]$, 则该反应:
- (A) 是二分子反应; (B) 是二级反应但不一定是二分子反应
 (C) 不是二分子反应; (D) 是对 A、B 各为一级的二分子反应
21. 关于阈能, 下列说法中正确的是:
- (A) 阈能的概念只适用于基元反应
 (B) 阈能值与温度有关
 (C) 阈能是宏观量, 实验值
 (D) 阈能是活化分子相对平动能的平均值
22. 一个化学体系吸收了光子之后, 将引起下列哪种过程:
- (A) 引起化学反应 (B) 产生荧光
 (C) 发生无辐射跃迁 (D) 过程不能确定
23. 为了测定一个吸附剂的比表面, 要求吸附剂和吸附质之间最好的情况是:
- (A) 只有物理吸附 (B) 只有化学吸附
 (C) 既有物理吸附, 又有化学吸附 (D) 没有吸附
24. 从 CsCl 晶体中能抽出的点阵是:
- (A) 体心立方 (B) 面心立方 (C) 简单立方 (D) 体心正交
25. (553)晶面表示了晶面在晶轴上的截距为:
- (A) $3a, 3b, 5c$ (B) $5a, 5b, 3c$ (C) $3a, 5b, 5c$ (D) $3a, 5b, 3c$

二. 计算与问答题 (25 分, 每题 5 分)

1. 求算下列离子的配位场稳定化能 (LFSE, 以 Δ_0 为单位):
 A、 $Mn(H_2O)_6^{2+}$; B、 $Fe(CN)_6^{4-}$; C、 FeF_6^{3-} ; D、 $Co(NH_3)_6^{3+}$; E、 $Fe(H_2O)_6^{2+}$ 。
2. 立方型硒存在 3 种结构型式, 它们的晶胞参数为:
 简单立方: $a = 297.0 \text{ pm}$; 面心立方: $a = 575.5 \text{ pm}$; 金刚石型: $a = 604.0 \text{ pm}$ 。
 已知硒的相对原子质量为 78.96, 试计算这 3 种立方硒的密度, 并比较它们的大小顺序。
3. 什么是轴次定理? 试证明之。
4. 请画出金刚石型堆积的示意图, 并计算其空间利用率。
5. 什么是超分子和晶体工程? 请举例说明。

II: 无机化学部分

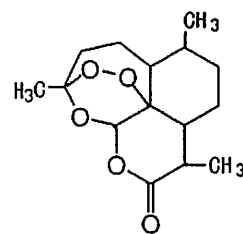
三、单选题 (30 分, 每题 2 分)

- 在浓度均为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的下列 4 种水溶液中, 沸点最高的是:
(A) H_2SO_4 (B) HAc (C) NaCl (D) 葡萄糖
- 下列反应的 $\Delta_r H_m^\ominus$ 等于 $\Delta_f H_m^\ominus[\text{AgBr}(s)]$ 的是:
(A) $\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Br}^-(\text{aq}) = \text{AgBr}(s)$ (B) $2\text{Ag}(s) + \text{Br}_2(\text{g}) = 2\text{AgBr}(s)$
(C) $\text{Ag}(s) + 1/2\text{Br}_2(\text{g}) = \text{AgBr}(s)$ (D) $\text{Ag}(s) + 1/2\text{Br}_2(\text{l}) = \text{AgBr}(s)$
- 对于恒压密闭容器中进行的反应 $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$, 达到平衡后保持温度与总压不变, 通入少量氩气, 则正确的是:
(A) 平衡不移动, K^\ominus 不变
(B) 平衡向正反应方向移动, N_2 转化率增加
(C) 平衡向逆反应方向移动, K^\ominus 不变
(D) 条件不足, 无法判断
- 根据“酸碱质子理论”, 下列各组物质中都属于“两性电解质”的是:
(A) H_2O , H_3O^+ , HCO_3^- (B) HCO_3^- , H_2PO_4^- , H_2O
(C) OH^- , HS^- , HCO_3^- (D) H_2PO_2^- , HF , HPO_4^{2-}
- 以下关于原子结构方面的叙述正确的是:
(A) s 电子轨道是绕核旋转的一个圆圈, 而 p 电子走 8 字形
(B) 在 M 电子层中, 有 3s、3p、3d 共 3 个原子轨道
(C) 任何原子的核电荷数与有效核电荷数不相等
(D) 主量子数为 4 时, 其轨道总数为 16, 电子层最大容量为 32
- 很多科学家在化学学科的发展过程中做出了重要贡献。下列对应关系错误的是:
(A) 阿仑尼乌斯——电离理论 (B) 泡利——杂化轨道理论
(C) 路易斯——酸碱电子理论 (D) 门捷列夫——元素周期律
- 下列分子中存在分子内氢键的是:
(A) HNO_3 (B) H_2O (C) NH_3 (D) 对硝基苯酚
- 以下关于物质的各种性质大小排列顺序错误的是:
(A) 偶极矩 $\text{H}_2\text{O} > \text{H}_2\text{S} > \text{CO} > \text{CO}_2$ (B) 键角 $\text{BeCl}_2 > \text{BF}_3 > \text{CCl}_4 > \text{NH}_3$
(C) 分子间力 $\text{HI} > \text{HBr} > \text{HCl} > \text{H}_2\text{O}$ (D) 熔点 $\text{SiI}_4 > \text{SiBr}_4 > \text{SiCl}_4 > \text{SiF}_4$
- 下列各组数中, 符合量子数 (n, l, m_l) 合理组合的是:
(A) 2, 1, +1/2 (B) 2, 2, -1 (C) 3, 0, -1/2 (D) 3, 1, +1
- 配制 BiCl_3 溶液的正确方法是:
(A) 将三氯化铋先溶于浓盐酸, 再加蒸馏水稀释至所需体积
(B) 将三氯化铋先溶于浓盐酸, 再加蒸馏水稀释至所需体积并加入少量金属铋
(C) 直接向三氯化铋中加入所需体积的蒸馏水, 加热促使其完全溶解
(D) 将三氯化铋加入所需体积的蒸馏水中, 完全溶解后再加少量金属铋
- 下列各组配合物或配离子中, 配位数与配位原子均相同的是:
(A) $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 与 $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$ (B) $[\text{Co}(\text{NCS})_4]^-$ 与 $[\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-}$
(C) $[\text{Ca}(\text{EDTA})]^{2-}$ 与 $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ (D) $[\text{Cr}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ 与 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$

12. 下列物质中，酸性最弱的是：

- (A) H_3PO_4 (B) H_3AsO_4 (C) H_3AsO_3 (D) HClO_4

13. 我国科学家屠呦呦因在研究青蒿素方面的突出成果而荣获 2015 年诺贝尔生理学或医学奖。青蒿素的结构如图所示，下列有关说法正确的是：



- (A) 该分子中所有化学键均为 σ 键
(B) 该分子中所有 C 原子均采取 sp^3 杂化
(C) 该分子中所有 O 原子均采取 sp^3 杂化
(D) 青蒿素难溶于水，但易溶于氯仿等有机溶剂

14. 某同学利用 100 mL $0.005 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KI 溶液和 100 mL $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ AgNO_3 溶液混合制备 AgI 溶胶，然后进行聚沉实验。以下电解质中，对该溶胶聚沉能力最大的是：

- (A) MgSO_4 (B) AlCl_3 (C) $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (D) NaNO_3

15. 已知 H_3PO_4 的三级解离常数依次为 K_{a1}^\ominus 、 K_{a2}^\ominus 、 K_{a3}^\ominus ，水的离子积为 K_w^\ominus ，则 PO_4^{3-} 的一级水解常数 K_{h1}^\ominus 为：

- (A) $K_w^\ominus/K_{a1}^\ominus$ (B) $K_w^\ominus/K_{a3}^\ominus$ (C) $K_w^\ominus/(K_{a2}^\ominus K_{a3}^\ominus)$ (D) $K_w^\ominus/K_{a2}^\ominus$

四、简答题 (25 分，每题 5 分)

1. 铜配合物应用很广，如 $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{CN})_4]$ 用于电镀。

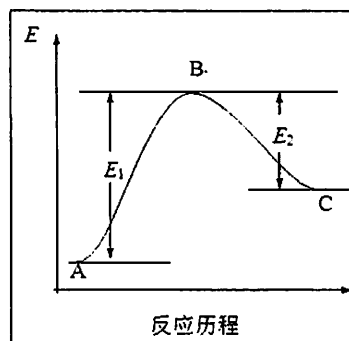
- (1) 电镀铜时，电镀液常用 $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{CN})_4]$ 溶液，而不直接用 CuSO_4 溶液，为什么？
(2) 请设计一个实验验证： $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{CN})_4]$ 中铜离子在内界，写出所用试剂及实验现象。

2. 现有 4 种黑色固体粉末： CuO 、 PbO_2 、 Co_2O_3 、 MnO_2 ，请只用一种试剂区分它们。

- (1) 写出该试剂的名称。
(2) 写出相关实验现象。
(3) 写出有关反应的化学方程式。

3. 右图表示 $\text{Br} + \text{H}_2 = \text{HBr} + \text{H}$ 在某 300 K 下反应过程中能量变化，其中， E_1 与 E_2 分别等于 117 、 $42 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，在催化剂作用下正反应活化能下降为 $77 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

- (1) 该反应的 $\Delta_r H_m^\ominus$ 为多少？
(2) 图中 B 点代表什么含义？
(3) 向上述反应中加入催化剂对右图曲线的形状有哪些影响？请简要说明催化剂能加快反应速率的原因。
(4) 在催化剂作用下，正反应的反应速率是没有催化剂时正反应反应速率的多少倍？



4. 硫氰酸根 SCN^- 可与很多金属离子形成具有特征颜色的配合物，常用于检验 Fe^{3+} 或 Co^{2+} 。

- (1) 在 CO_2 、 NO_2 、 NO_2^- 、 N_2O 与 NO_3^- 分子或离子中，哪些与 SCN^- 互为等电子体？
(2) 利用价层电子对互斥理论确定 CO_2 的中心原子价层电子对数及分子的几何形状。
(3) 写出 SCN^- 的中心原子的杂化方式及该离子的成键情况。

5. 请以碳材料为例，谈谈你对化学中“结构决定性质”这一观点的认识。

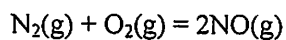
五、计算题（20分，第1题7分、第2题13分）

1. 已知 298.15 K 下：
 $\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{e}^- = \text{Ag}(\text{s}) \quad E^\ominus(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0.7996 \text{ V}$
 $\text{AgBr}(\text{s}) + \text{e}^- = \text{Ag}(\text{s}) + \text{Br}^-(\text{aq}) \quad E^\ominus(\text{AgBr}/\text{Ag}) = 0.0735 \text{ V}$
 请计算 AgBr 的溶度积常数 K_{sp}^\ominus 。

2. 已知 $R = 8.315 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 及数据（298.15 K）：

物质	$\Delta_f H_m^\ominus / (\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$S_m^\ominus / (\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$
$\text{N}_2(\text{g})$	0	191.50
$\text{O}_2(\text{g})$	0	205.03
$\text{NO}(\text{g})$	90.25	210.65
$\text{CO}(\text{g})$	-110.52	197.56
$\text{CO}_2(\text{g})$	-393.51	213.64

- (1) 由于燃料燃烧，汽车内燃机内温度很高，设可达到 1573 K，请估算此温度下反应：



的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 和 K^\ominus 。目前，汽车排放的尾气已经成为城市 NO 污染的主要来源，请联系反应速率简单说明（空气中 N_2 与 O_2 的体积分数分别为 78%、21%）。

(2) 由于汽车尾气中还含有 CO，某公司拟利用 $\text{CO}(\text{g}) + \text{NO}(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g}) + 1/2\text{N}_2(\text{g})$ 来净化汽车尾气（设其温度为 900 K），并积极研制该反应的催化剂。请通过计算，从热力学角度评价其工作。