

重庆大学2009年硕士研究生入学考试试题

科目代码: 857

科目名称: 化学综合

特别提醒考生:

答题一律做在答题纸上(包括填空题、选择题、改错题等), 直接做在试题上按零分记。

一、是非题。对的填“+”, 错的填“-”(本大题共10小题, 每小题1分, 总计10分)

1、O₂是常用的氧化剂, 其氧化能力随所在的溶液中OH⁻离子浓度的增大而增强。 ()

2、HgCl₂与HCN都是直线型分子, 所以它们都是非极性分子。 ()

3、配离子中, 中心离子的配位数不一定等于配位体的总数。 ()

4、对于一定条件下的可逆反应 $2NaHCO_3(s) \rightleftharpoons Na_2CO_3(s) + CO_2(g) + H_2O(g)$ 增大压力, 不仅可以使平衡移动, 而且改变了标准平衡常数 K^θ 的数值。 ()

5、在电化学中, $E^\theta = \frac{RT}{zF} \ln K^\theta$, K^θ 与反应方程式有关, 所以 E^θ 也与氧化还原反应方程式的写法有关。 ()

6、 ψ_{p_z} 图是指p电子云在z轴方向的伸展图。 ()

7、析氢腐蚀与吸氧腐蚀的不同点在于阴极处的电极反应不同: 析氢腐蚀时, 阴极上H⁺放电析出H₂; 而吸氧腐蚀时, 阴极上是O₂得电子变成OH⁻。 ()

8、已知某温度范围内, 下列气相反应: $H_2(g) + I_2(g) \rightarrow 2HI(g)$, 不是元反应。则在此温度范围内, 反应速率与浓度必定不符合下列关系: $v = k c(H_2) c(I_2)$ 。 ()

9、主量子数相同的原子轨道并不一定属于同一能级组。 ()

10、C—C键的键能为348 kJ·mol⁻¹, 所以C=C双键的键能为2×348 kJ·mol⁻¹。 ()

二、将一个或两个正确答案的代码填入题末的括号内。若正确答案只有一个, 多选时, 该题为0分; 若正确答案有两个, 只选一个且正确, 给1分, 选两个且都正确给2分, 但只要选错一个, 该小题就为0分。(本大题共20小题, 每小题2分, 总计40分)

1、下列说法正确的是 答 ()

- (1) 放热反应均可自发进行;
 (2) $\Delta_r H_m^\ominus$ 、 $\Delta_r S_m^\ominus$ 均为正值的反应, 温度升高, 则 $\Delta_r G_m^\ominus$ 值减小;
 (3) 反应速率越快, 其反应的标准平衡常数越大;
 (4) 标准平衡常数 $K^\ominus > 1$ 的反应, 一定自发进行;
 (5) 虽然正、逆反应的活化能不相等, 但催化剂会使正、逆反应改变相同的倍数。

2、对于一个确定的化学反应来说, 下列说法中正确的是 答 ()

- (1) $\Delta_r G_m^\ominus$ 越负, 反应速率越快 (2) $\Delta_r S_m^\ominus$ 越正, 反应速率越快
 (3) $\Delta_r H_m^\ominus$ 越负, 反应速率越快 (4) 活化能越小, 反应速率越快

3、从化学动力学看, 一个零级反应, 其反应速率应该: 答 ()

- (1) 与反应物浓度呈反比 (2) 随反应物浓度的平方根呈正比
 (3) 随反应物浓度的平方呈正比 (4) 与反应物浓度呈正比
 (5) 不受反应物浓度的影响

4、反应 $A_2(g) + 2B_2(g) \rightleftharpoons 2AB_2(g)$ 的 $\Delta_r H_m^\ominus > 0$, 采用下述的哪种方法可以使平衡移向左边? 答 ()

- (1) 降低压力和温度 (2) 增加压力和温度
 (3) 降低压力, 增加温度 (4) 增加压力, 降低温度
 (5) 加入较多的 A_2 气体

5、在 298K, 反应 $H_2(g) + 1/2O_2(g) = H_2O(l)$ 的 Q_p 与 Q_v 之差是: 答 ()

- (1) $-3.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (2) $3.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (3) $1.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (4) $-1.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

6、若下列反应都在 298 K 下进行, 则反应的 $\Delta_r H_m^\ominus$ 与生成物的 $\Delta_f H_m^\ominus$ 相等的反应是: 答 ()

- (1) $1/2H_2(g) + 1/2I_2(g) \rightarrow HI(g)$ (2) $H_2(g) + Cl_2(g) \rightarrow 2HCl(g)$
 (3) $H_2(g) + 1/2O_2(g) \rightarrow H_2O(g)$ (4) $C(\text{金刚石}) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$
 (5) $HCl(g) + NH_3(g) \rightarrow NH_4Cl(s)$

7、按近代量子力学的观点, 核外电子运动的特征是 答 ()

- (1) 具有波粒二象性
 (2) 可以用 ψ^2 表示电子在核外出现的概率
 (3) 原子轨道的能量呈不连续变化
 (4) 电子运动的轨迹可用 ψ 的图像表示

8、已知反应 $N_2(g) + 3H_2(g) = 2NH_3(g)$ 的 $K^\ominus = 0.63$, 反应达到平衡时, 若再通入一定量的 $N_2(g)$, 则 K^\ominus 、反应商 Q 和 $\Delta_r G_m^\ominus$ 的关系是: 答 ()

- (1) $Q = K^\ominus$, $\Delta_r G_m^\ominus = 0$ (2) $Q > K^\ominus$, $\Delta_r G_m^\ominus > 0$
 (3) $Q < K^\ominus$, $\Delta_r G_m^\ominus < 0$ (4) $Q < K^\ominus$, $\Delta_r G_m^\ominus > 0$

9、影响缓冲溶液的缓冲容量的因素是:

答()

- (1) 缓冲溶液的pH值和缓冲比 (2) 共轭酸的 pK_a 和缓冲比
(3) 共轭碱的 pK_b 和缓冲比 (4) 缓冲溶液的总浓度和pH值
(5) 缓冲比和缓冲溶液的总浓度

10、根据下列反应设计的原电池,不需要惰性电极的反应是:

答()

- (1) $H_2 + Cl_2 = 2HCl(aq)$ (2) $Ce^{4+} + Fe^{2+} = Ce^{3+} + Fe^{3+}$
(3) $Zn + Ni^{2+} = Zn^{2+} + Ni$ (4) $2Hg^{2+} + Sn^{2+} + 2Cl^- = Hg_2Cl_2(s) + Sn^{4+}$

11、一个化学反应达到平衡时,下列说法中正确的是 答()

- (1) 各物质的浓度或分压不随时间改变而变化;
(2) $\Delta_r G_m^\ominus = 0$;
(3) 正、逆反应的速率相等;
(4) 各反应物和生成物的浓度或分压相等。

12、某元素+2价离子的外层电子构型为 $3s^2 3p^6 3d^9$,该元素在周期表中所属的分区为

答()

- (1)s区 (2)p区 (3)d区 (4)ds区 (5)f区

13、根据鲍林近似能级图,在多电子原子中,基态时,下列电子均处于一定的能级,其中占据能级最高轨道的电子是:

答()

- (1) 2, 1, -1, +1/2 (2) 2, 0, 0, +1/2 (3) 3, 1, -1, +1/2
(4) 3, 2, -1, +1/2 (5) 4, 0, 0, -1/2

14、下列哪组元素性质的相似是由镧系收缩引起的? 答()

- (1) Zr与Hf (2) Fe与Co, Ni
(3) Li与Mg (4) 钢系

15、基态时,28号元素的核外电子构型是:

答()

- (1) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10}$ (2) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^8 4s^2 4p^6 4d^{10}$
(3) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 4p^6 5s^2$ (4) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^8 4s^2$
(5) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^1 4s^2 4p^6 4d^1$

16、用杂化轨道理论预测下列分子的空间构型,其中为正四面体的是:

答()

- (1) SiH_4 (2) CH_3Cl (3) SF_4 (4) XeO_4 (5) $CHCl_3$

17、在实用有机化学中,四甲基硅主要用于:

答()

- (1) 制造醇的挥发性衍生物 (2) 作核磁共振谱的标准物
(3) 新戊烷的取代物 (4) 红外谱的溶剂
(5) 作汽油的“抗爆剂”

18、下列物质中, 哪一个 是叔醇?

答 ()

(1) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$

(2) $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$

(3) $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{OH}$

(4) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$

(5) $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$

19、标定盐酸溶液常用的基准物有

答 ()

(1) CaCO_3

(2) 硼砂

(3) 邻苯二甲酸氢钾

(4) 草酸

(5) 无水 Na_2CO_3

20、递减称量不适用于称量

答 ()

(1) 对天平有腐蚀性的物质

(2) 剧毒物质

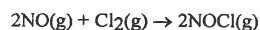
(3) 易潮解、易吸收 CO_2 的物质

(4) 多份不易潮解的样品

三、填空题。(本大题共 15 小题, 每空 1 分, 总计 35 分)

1、从化学热力学的讨论可知, 在_____情况下, 对于等温等压条件下封闭系统中进行的反应, 是否自发进行的标准可简化为用 $\Delta_r H_m$ 作判断。

2、已知在一定温度范围内, 下列反应为 (基) 元反应



(1) 该反应的速率方程为 $v =$ _____;

(2) 该反应的总级数为_____级;

3、在配制由弱酸及弱酸盐组成的缓冲溶液时, 所选取弱酸的_____应当尽量与欲控制的 pH 值相接近。

4、在 25°C 时由反应 $2\text{Fe}^{3+} + \text{Sn}^{2+} = 2\text{Fe}^{2+} + \text{Sn}^{4+}$ 组成的原电池的 $E^\ominus = 0.924 \text{ V}$, 则反应 $\text{Fe}^{3+} + (1/2)\text{Sn}^{2+} = \text{Fe}^{2+} + (1/2)\text{Sn}^{4+}$ 的 $E^\ominus =$ _____V, $\Delta_r G_m^\ominus =$ _____ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。(已知 $F = 96485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$)

5、某元素外层有 2 个 $n=4, l=0$ 的电子, 有 7 个 $n=3, l=2$ 的电子, 该元素原子的外层电子构型为_____, 属第_____周期, _____族元素。

6、标定 NaOH 溶液常用的基准物有_____和_____, 滴定时应选用_____范围内变色的指示剂。

7、命名下列配合物:

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_4\text{Cl}]\text{Br}_2$ _____中心离子的价态_____, 配位体_____, 中心离子配位数_____。

共 6 页 第 4 页

8、在铁钉中部紧绕铜丝,放在含有 $K_3[Fe(CN)_6]$ 和酚酞的胶液中,形成腐蚀电池。其中铜丝为阴极,其电极反应为_____,故铜丝附近显红色;铁钉为阳极,其电极反应为_____,铁钉附近显兰绿色,这是由于生成了_____。

9、 NH_4^+ 分子中,N采用_____杂化,分子构型是_____;
 NH_3 分子中,N采用_____杂化,分子构型是_____。

10、工程塑料要求玻璃化温度 T_g 越_____越好,粘流化温度 T_f 越_____越好。耐热、耐寒性均好的橡胶,要求有较_____的 T_g 和较_____的 T_f 。(各空选填“高”或“低”)

11、计算Al原子中3p上一个电子的有效核电荷数_____。

12、在下列情况下,要克服哪种类型的吸引力:

(A)冰融化_____ (B)NaCl溶于水_____

(C) $MgCO_3$ 分解为MgO_____ (D)硫溶于 CCl_4 中_____。

13、某元素有6个电子处于 $n=3, l=2$ 的能级上,推测该元素的原子序为_____,根据洪特规则在d轨道上有_____个未成对电子,它的电子分布式为_____。

四、根据题目要求,通过计算解答下列各题。(本大题共6小题,总计65分)

1、(本小题10分)

在301K时鲜牛奶大约4.0h变酸,但在278K的冰箱中可保持48h。假定反应速率与变酸时间成反比,求牛奶变酸反应的活化能。

2、(本小题10分)

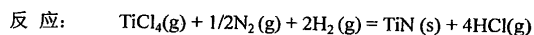
常温下,用强酸水溶液可溶解难溶于水的氢氧化物,如 $Al(OH)_3$,
 $Al(OH)_3(s) + 3H^+(aq) = Al^{3+}(aq) + 3H_2O(l)$, 计算该反应的标准平衡常数。(已知
 $K_s\{Al(OH)_3\} = 5 \times 10^{-33}$ 。)

3、(本小题8分)

将10ml, $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ $MgCl_2$ 和10ml, $0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ $NH_3 \cdot H_2O$ 相混合,通过计算说明是否有沉淀生成。(已知: $NH_3 \cdot H_2O$ 的 $K_b = 1.76 \times 10^{-5}$, $Mg(OH)_2$ 的 $K_s = 1.2 \times 10^{-11}$)

4、(本小题 15 分)

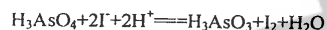
当用化学气相沉积法CVD在电机的转轴上镀上一层TiN涂层后,可大大提高转轴的耐磨性能,延长其使用寿命。试用化学热力学知识分析利用下列反应制备TiN时,在标准状态 298.15 K下,该反应能否自发进行?并计算此反应自发进行所需的温度条件。



	$\text{TiCl}_4(\text{g})$	$\text{N}_2(\text{g})$	$\text{H}_2(\text{g})$	$\text{TiN}(\text{s})$	$\text{HCl}(\text{g})$
$\Delta_f H_m^\ominus (298.15 \text{ K}) / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-763.2	0	0	-338.1	-92.31
$S_m^\ominus (298.15 \text{ K}) / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	354.8	191.6	130.7	30.3	186.9

5、(本小题 15 分)

已知 $E^\ominus(\text{H}_3\text{AsO}_4/\text{H}_3\text{AsO}_3) = +0.560 \text{ V}$, $E^\ominus(\text{I}_2/\text{I}^-) = +0.5365 \text{ V}$, $F = 96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$
在 298.15K 时,有下列反应



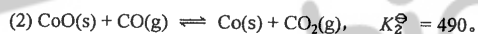
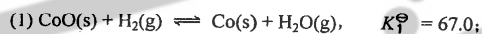
(1) 写出在标准条件下利用此反应所组成的原电池的图式并计算原电池的标准电动势 E^\ominus 。

(2) 计算该反应的标准摩尔吉布斯自由能变,并指出该反应能否自发进行。

(3) 若溶液的 $\text{pH}=7$, 而 $c(\text{H}_3\text{AsO}_4) = c(\text{H}_3\text{AsO}_3) = c(\text{I}^-) = 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 此反应的 $\Delta_r G_m$ 是多少? 此时反应进行方向?

6、(本小题 7 分)

已知在 823 K 和标准条件时,



计算在该条件下, 下述反应 (3) 的 $\Delta_r G_m^\ominus$

