

## 重庆大学 2012 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

总分: 150 分

特别提醒: 所有答案一律写在答题纸上, 直接写在试题上的不加分。

一、是非题。对的填“+”, 错的填“-” (本大题共 15 小题, 每小题 1 分, 总计 15 分)

1、 $O_2$  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。 ( )

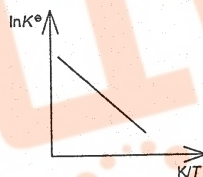
2、25℃ 时, 一定浓度的  $H_2S$  水溶液中,  $c(H^+):c(S^{2-})=2:1$ 。 ( )

3、凡是用  $sp^3$  杂化轨道成键的分子, 其空间构型必定是正四面体。 ( )

4、汽车尾气中的  $CO$ , 可用加入催化剂催化其热分解的方法消除。[已知热分解反应  $CO(g) = C(s) + (1/2) O_2(g)$  的  $\Delta_r H_m^\ominus = 110.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta_r S_m^\ominus = -0.089 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。] ( )

5、 $3d^5$  表示主量子数为 3, 角量子数为 2 的原子轨道有 5 条。 ( )

6、由于  $\ln K^\ominus = -\Delta_r H_m^\ominus / RT + \Delta_r S_m^\ominus / R$ , 所以, 当  $\ln K^\ominus$  对  $K/T$  数值作图时, 对于放热反应, 必有如下图所示关系 (设在图示温度区间内  $\Delta_r H_m^\ominus$ ,  $\Delta_r S_m^\ominus$  不随  $T$  而变)。 ( )

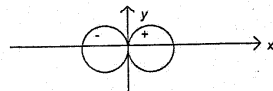


7、已知反应  $A + B = D$ ,  $\Delta_r H_m^\ominus < 0$ 。反应达到平衡后, 如果升高温度, 则生成物  $D$  的产量减少, 反应速率减慢。 ( )

8、某溶液中同时存在几种氧化剂, 若它们都能与某一还原剂反应, 则一般说来, 电极电势越大的氧化剂与还原剂进行反应的可能性越大。 ( )

9、钢铁在大气中的中性或弱酸性水膜中, 主要发生吸氧腐蚀, 只有在酸性较强的水膜中才主要发生析氢腐蚀。 ( )

10、原电池供电时, 有电流通过, 则体系吉布斯函数(代数值)增大, 电动势减小。 ( )



11、

左图是  $p_x$  电子云的角度分布示意图。 ( )

- 12、在微观粒子中，只有电子具有波粒二象性。 ( )
- 13、由原子轨道的波函数  $\psi(r, \theta, \phi)$  的具体形式可完全确定一个电子的运动状态。 ( )
- 14、中心原子的杂化轨道类型取决于配位原子数目，如为2则为  $sp$  杂化，如为3则为  $sp^2$  杂化，如为4则为  $sp^3$  杂化。 ( )
- 15、第二周期非金属 B、C、N、O、F、Ne 等的单质固体均属分子晶体，所以熔、沸点很低，硬度小。 ( )

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15小题，每小题2分，总计30分)

1、温度为298K时，反应  $CH_4(g) + H_2O(g) = CO(g) + 3H_2(g)$  的反应热效应  $\Delta_r H_m^\ominus = 206.18 \text{ kJ/mol}$ ，要使已经建立平衡的上述反应向右移动，可采取的措施是： ( )

- A、升高温度； B、降低温度；  
C、采用合适的催化剂； D、加入惰性气体

2、常温时，第VIIA族元素的单质， $F_2$  与  $Cl_2$  为气体， $Br_2$  为液体， $I_2$  为固体。其主要原因是分子间的什么作用力程度不同而引起的？ ( )

- A、色散力 B、诱导力 C、取向力 D、氢键

3、在300℃时反应  $CH_3CHO \rightarrow CH_4 + CO$  的活化能为  $190 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。当加入催化剂后，反应的活化能降低为  $136 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。问加入催化剂后的反应速率是原来的几倍。 ( )

- A、 $2.53 \times 10^9$  倍 B、 $8.37 \times 10^4$  倍 C、 $2.53 \times 10^8$  倍 D、 $8.37 \times 10^6$  倍

4、下列物质分子中，中心原子以  $sp$  杂化轨道成键、分子的空间构型是直线形的是： ( )

- A、 $BeCl_2$  B、 $BF_3$  C、 $SO_2$  D、 $NH_3$

5、对于角量子数  $l=2$  的一个电子，其磁量子数  $m$  ( )

- A、只有一个数值  
B、可以是(0,1,2)三个数值中的任一个  
C、可以是(-2,-1,0,+1,+2)五个数值中的任一个  
D、有五个数值

6、当基态原子的第五电子层只有2个电子时，则该原子的第四电子层的电子数可能为 ( )

- A、6 B、32 C、8~18 D、8

7、下列说法正确的是 答：( )

- A、放热反应均可自发进行；  
B、 $\Delta_r H_m^\ominus$ 、 $\Delta_r S_m^\ominus$  均为正值的反应，温度升高，则  $\Delta_r G_m^\ominus$  值减小；  
C、反应速率越快，其反应的标准平衡常数越大；  
D、标准平衡常数  $K^\ominus > 1$  的反应，一定自发进行；  
E、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。

8、将  $pH=2.00$  的  $HCl$  溶液与  $pH=13.00$  的  $NaOH$  溶液等体积混合后，溶液的  $pH$  值是： ( )

- A、7.50 B、12.65 C、3.00 D、11.00

9、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：( )

- A、s区 B、p区 C、d区 D、ds区

10、钢铁由于吸附氧气浓度不同而引起差异充气腐蚀时，发生阳极金属溶解，是由于阳极处的氧气浓度和  $E(O_2/OH^-)$  (与阴极处相比较)

- ( )
- A、分别为较大和较小； B、分别为较小和较大；  
C、均较大； D、均较小
- 11、在测定  $\text{Ag}|\text{AgNO}_3(c)|$  的电极电势时，宜采用下列哪一种盐桥 ( )  
A、饱和 KCl 溶液 B、 $\text{K}_2\text{CO}_3$  溶液 C、 $\text{NH}_4\text{NO}_3$  溶液 D、 $\text{K}_2\text{SO}_4$  溶液
- 12、对于电子的波动性正确的理解是 ( )  
A、物质波 B、电磁波 C、机械波 D、概率波
- 13、煤燃烧时，直接产生的污染大气的有害气体，主要有 ( )  
A、 $\text{SO}_3$  和  $\text{SO}_2$  B、 $\text{SO}_2$  和水蒸气 C、 $\text{CO}_2$  和  $\text{C}_x\text{H}_y$  (烃) D、 $\text{SO}_2$  和  $\text{CO}$
- 14、下列物质的  $S_m^\ominus(298.15\text{ K})$  大小关系正确的是 ( )  
A、 $\text{C}(\text{石墨}, \text{s}) < \text{CO}_2(\text{g}) < \text{CO}(\text{g})$  B、 $\text{C}(\text{石墨}, \text{s}) < \text{CO}(\text{g}) < \text{CO}_2(\text{g})$   
C、 $\text{CO}(\text{g}) < \text{C}(\text{石墨}, \text{s}) < \text{CO}_2(\text{g})$  D、 $\text{CO}_2(\text{g}) < \text{CO}(\text{g}) < \text{C}(\text{石墨}, \text{s})$
- 15、在下列哪种情况下原子半径将减小？ ( )  
A、同一族里原子序数由小到大； B、同一周期里原子序数由小到大；  
C、原子得到电子形成负离子； D、原子失去电子形成正离子。

三、填空题。(本大题共 14 小题，每空 1 分，总计 40 分)

1、把两条相同的锌棒，分别插入盛有  $0.10\text{ mol/l}$  和  $0.50\text{ mol/l}$   $\text{ZnSO}_4$  溶液的烧杯中，并用盐桥联接两溶液，组成浓差电池，该原电池的符号为\_\_\_\_\_。

2、将  $\text{O}_2^{3+}$ 、 $\text{O}_2^-$ 、 $\text{O}_2$ 、 $\text{O}_2^{2-}$ 、 $\text{O}_2^+$  的稳定性从高到低排列\_\_\_\_\_，

其中无磁性的是\_\_\_\_\_。

3、已知在一定温度范围内，下列反应为(基)元反应  
 $2\text{NO}(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{NOCl}(\text{g})$

(1)该反应的速率方程为  $v =$ \_\_\_\_\_；

(2)该反应的总级数为\_\_\_\_\_级；

4、石墨是层状晶体，层内碳原子采用\_\_\_\_\_杂化轨道形成正六边形的平面层，每个碳原子的另一 p 轨道相互“肩并肩”重叠形成遍及整个平面层的\_\_\_\_\_键，使石墨具有良好的导电、导热性能；层与层间距离较远，层间作用力大小类似于\_\_\_\_\_力，使容易发生相对滑动，工业上可用作润滑剂。

5、在某温度下，将  $0.30\text{ mol O}_2$ 、 $0.10\text{ mol N}_2$  及  $0.10\text{ mol Ar}$  装入真空容器中，气体总压力为  $2.0 \times 10^5\text{ Pa}$ ，则此时  $\text{N}_2$  的分压力为\_\_\_\_\_Pa。

6、反应  $2\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) = 4\text{HCl}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$ ， $\Delta_r H_m^\ominus > 0$ ，达到平衡后，若分别采取下列措施，试将其结果(增大、减小或不变)填入空格中：

(1)减小容器体积：会使  $\text{Cl}_2$  的量\_\_\_\_\_； $p(\text{HCl})$ \_\_\_\_\_； $K^\ominus$ \_\_\_\_\_。

(2)降低温度：会使  $K^\ominus$ \_\_\_\_\_； $p(\text{Cl}_2)$ \_\_\_\_\_。

(3)加入催化剂：会使  $p(\text{O}_2)$ \_\_\_\_\_。

(4)加入惰性气体 Ar，保持原总压力和温度不变：会使 HCl 的量\_\_\_\_\_。

7、量子数  $n=3, l=2$  的原子轨道符号是\_\_\_\_\_，它在空间有\_\_\_\_\_种取向，若处于全充满时，应有\_\_\_\_\_个电子。

8、第 26 号元素，其原子外层电子构型为\_\_\_\_\_，属\_\_\_\_\_族的元素。作用在该原子的最外层某一个电子上的有效核电荷数为\_\_\_\_\_。

9. 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”)

10. 硫化钠溶液放置空气中一段时间后, 会有浅黄色沉淀产生, 这是因为\_\_\_\_\_, 写出配平的离子方程式为\_\_\_\_\_。

(已知:  $E^\ominus(S/S^{2-}) = -0.447V$ ,  $E^\ominus(O_2/OH^-) = 0.401V$ )

11.  $SiF_4$  分子中, Si 采用\_\_\_\_\_杂化, 分子构型是\_\_\_\_\_;

$NF_3$  分子中, N 采用\_\_\_\_\_杂化, 分子构型是\_\_\_\_\_。

12. 配合物  $(NH_4)_2[Fe(H_2O)_5F]$  的名称为\_\_\_\_\_, 配位体是\_\_\_\_\_, 中心离子的配位数是\_\_\_\_\_。

13. 在铁钉中部紧绕铜丝, 放在含有  $K_3[Fe(CN)_6]$  和酚酞的冻胶中, 形成腐蚀电池。其中铜丝为\_\_\_\_\_极, 故铜丝附近显\_\_\_\_\_色; 铁钉为\_\_\_\_\_极, 铁钉附近显\_\_\_\_\_色, 这是由于生成了\_\_\_\_\_之故。

四、根据题目要求, 通过计算解答下列各题。(本大题共 7 小题, 总计 65 分)

1. (本小题 15 分)

已知 25°C 时,  $Cl_2(g) + H_2O(l) = HCl(aq) + HClO(aq)$  的平衡常数:  $K_1^\ominus = 3.0 \times 10^{-5}$ ,  $HClO(aq) = H^+(aq) + ClO^-(aq)$  的平衡常数:  $K_2^\ominus = 3.0 \times 10^{-8}$ , 计算反应  $Cl_2(g) + 2OH^-(aq) = ClO^-(aq) + Cl^-(aq)$

$+ H_2O(l)$  在 25°C 标准态下装配成原电池的电动势, 并写出电池符号和电极

反应 ( $F = 96485 J \cdot V^{-1}$ ,  $R = 8.314 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ )。

2. (本小题 5 分)

试计算 18°C 时,  $MgF_2$  在 0.20 mol·dm<sup>-3</sup> NaF 溶液中的溶解度(mol·dm<sup>-3</sup>)。

[已知 18°C 时  $K_s(MgF_2) = 7.1 \times 10^{-9}$ ]

3. (本小题 10 分)

已知:  $E^\ominus(MnO_4^-/Mn^{2+}) = 1.51 V$ ,  $E^\ominus(Br_2/Br^-) = 1.07 V$ ,  $E^\ominus(I_2/I^-) = 0.545 V$ 。

判断 (1) pH=3.00, 其他为标准状态时,  $MnO_4^-$  能否氧化  $Br^-$ 、 $I^-$ ?

(2) pH=6.00 时, 上述情况又如何?

4. (本小题 15 分)

已知反应  $A(s) + B(g) \rightleftharpoons 2C(g)$  在 329.7 K 时  $K_1^\ominus = 0.054$ , 温度升高至 560 K 时,  $K_2^\ominus = 0.54$ , 试求 (设在此温度范围内  $\Delta_r H_m^\ominus$ ,  $\Delta_r S_m^\ominus$  不随温度而变)

(1) 反应的标准焓变  $\Delta_r H_m^\ominus$ ;

(2) 反应在 560 K 时的  $\Delta_r G_m^\ominus$ ;

(3) 反应的标准熵变  $\Delta_r S_m^\ominus$ ;

(4) 估算反应在标准条件时自发进行的温度条件。

5. (本小题 10 分)



有一 pH 为 2.0 的溶液, 其中含  $\text{Co}^{2+}$  离子浓度为  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 通入  $\text{H}_2\text{S}$  气体达饱和 ( $0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ), 试通过计算说明有无  $\text{CoS}$  沉淀生成?  
(已知  $\text{H}_2\text{S}$  的  $K_{a1}=9.1 \times 10^{-8}$ ,  $K_{a2}=1.1 \times 10^{-12}$ ,  $K_s(\text{CoS})=4 \times 10^{-21}$ 。)

6、(本小题 5 分)

含盐量 3.67% (质量分数) 的海水中, 若  $c(\text{HCO}_3^-)=2.4 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,  $c(\text{CO}_3^{2-})=2.7 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 试计算酸度由  $\text{HCO}_3^-$  和  $\text{CO}_3^{2-}$  所控制的海水的 pH 为多少? [已知  $\text{H}_2\text{CO}_3$  的  $K_{a1}=4.30 \times 10^{-7}$ ,  $K_{a2}=5.61 \times 10^{-11}$ ]

7、(本小题 5 分)

常温下, 用强酸水溶液可溶解难溶于水的氢氧化物, 如  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s}) + 3\text{H}^+(\text{aq}) = \text{Al}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ , 计算该反应的平衡常数。(已知  $K_s\{\text{Al}(\text{OH})_3\}=5 \times 10^{-33}$ 。)