

重庆大学 2013 年硕士研究生入学考试试题

科目代码: 857

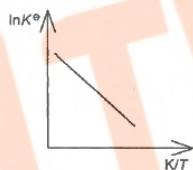
科目名称: 化学综合

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给分。

一、是非题。对的填“+”, 错的填“-” (本大题共 13 小题, 每小题 1 分, 总计 13 分)

- 1、 $K_2Cr_2O_7$ 是常用的氧化剂, 其氧化能力随所在溶液的 pH 增大而增强。()
- 2、若有两种酸溶液 HX 和 HY, 已知其 pH 值相等, 则这两种酸的浓度 ($mol \cdot dm^{-3}$) 也一定相等。()
- 3、用电导率数值估计水质的纯度, 电导率值越小, 水质纯度必定越高。()
- 4、高聚物分子在一定范围内, 其聚合度越高, 结晶程度越高, 分子中极性基团越多, 则其机械强度越大。()
- 5、 $3p^5$ 表示主量子数为 3, 角量子数为 1 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、温度升高能引起反应速率增大, 而且反应活化能 E_a 越大的反应, 速率增加得越显著。()
- 8、s 电子与 s 电子之间配对形成的键一定是 σ 键, 而 p 电子与 p 电子之间配对形成的键一定是 π 键。()
- 9、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。()
- 10、混合物一定是多相系统, 纯物质一定是单相系统。()
- 11、 $100 \text{ cm}^3 1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的盐酸与 $100 \text{ cm}^3 2.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 NaAc 溶液混合后, 向溶液中加入 $1 \text{ cm}^3 0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ NaOH 溶液, 则溶液的 pH 值无明显改变。()
- 12、某反应的 298 K 时标准平衡常数很大, $K^\ominus = 1.0 \times 10^{34}$, 因此该反应可在极短时间内完成。()
- 13、由反应 $\text{Cu} + 2\text{Ag}^+ = \text{Cu}^{2+} + 2\text{Ag}$ 组成原电池, 当 $c(\text{Cu}^{2+}) = c(\text{Ag}^+) = 1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 时, $E^\ominus = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\ominus - E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\ominus = E^\ominus(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - 2E^\ominus(\text{Ag}^+/\text{Ag})$ 。()

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, 多选题, 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 12 小题, 每小题 2 分, 总计 24 分)

第 1 页 共 5 页

1、下列叙述错误的是 答 ()

- (A) 在氧化还原反应中, 如果两电对的 E 相差越大, 则反应速率越快
 (B) 对于原电池 $(-)\text{Cu}|\text{Cu}^{2+}(c_1)||\text{Cu}^{2+}(c_2)|\text{Cu}(+)$, 只有 $c_1 > c_2$ 时, 才成立 (指使 $E > 0$)
 (C) 钢铁制件在大气中的腐蚀主要是吸氧腐蚀而不是析氢腐蚀
 (D) 为了保护地下管道 (铁制), 可以采用外加电流法并将其与外电源的负极相连

2、下列哪个元素的外层电子构型是 3d 轨道全充满, 4s 半充满? 答 ()

- (A) Hg (B) Ag (C) Cu (D) Ni

3、作用在 Mo (原子序数为 42) 原子 5s 电子上的有效核电荷数是 答 ()

- (A) 3.45 (B) 3.50 (C) 2.85 (D) 2.95

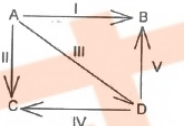
4、量子力学中, 原子轨道的同义词是 答 ()

- (A) 电子运动的轨迹 (B) 原子运动轨道
 (C) 波函数 (D) 电子云

5、证实核外电子能量量子化的一个关键性实验是 答 ()

- (A) 阴极射线 (B) 连续光谱 (C) 线状光谱 (D) 光电效应

6、有状态 A、B、C 和 D 之间的变化关系如下图所示:



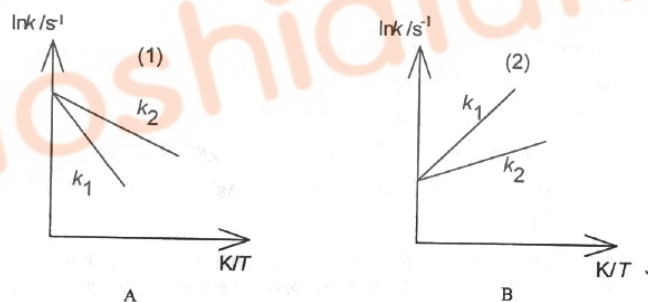
则下列各状态函数的变化关系式, 正确的是 答 ()

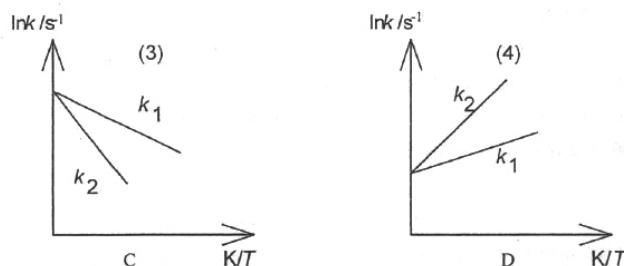
- (A) $\Delta S_{\text{III}} = \Delta S_{\text{V}} + \Delta S_{\text{II}}$ (B) $\Delta H_{\text{I}} = \Delta H_{\text{II}} + \Delta H_{\text{IV}} + \Delta H_{\text{V}}$
 (C) $\Delta T_{\text{III}} = \Delta T_{\text{II}} + \Delta T_{\text{IV}}$ (D) $\Delta U_{\text{V}} = \Delta U_{\text{I}} - \Delta U_{\text{III}}$

7、设某反应物 A 可由两个不同的一级反应 (速率常数分别为 k_1 和 k_2 , 活化能分别为 E_{a1} 和 E_{a2}) 生成不同的产物:



假定两个反应在阿伦尼乌斯公式中的指数前因子相同, 且与温度无关。而活化能 $E_{a1} > E_{a2}$, 则对于 $\ln k / s^{-1} \sim K/T$ 图来说 (式中 s^{-1} 与 K 分别为 k 和 T 的单位), 正确的是 答 ()





8、在环境保护工程中处理含 H_2CrO_4 的废水，常采用加 BaCO_3 的方法，其原理是 答（ ）

- (A) BaCO_3 比 H_2CrO_4 更难溶
(B) H_2CrO_4 的酸性使 BaCO_3 分解
(C) BaCrO_4 比 BaCO_3 更难溶解，发生沉淀转化
(D) BaCO_3 能分解 H_2CrO_4

9、无定形高聚物的橡胶态与分子热运动的关系是 答（ ）

- (A) 分子链和链节均可自由运动
(B) 分子链能自由运动，但链节不可以自由旋转
(C) 分子链不能自由运动，但链节可自由旋转
(D) 分子链的热运动和链节的旋转运动均受限制

10、煤燃烧时，直接产生的污染大气的有害气体，主要有 答（ ）

- (A) SO_2 和 SO_3 (B) SO_2 和水蒸气
(C) CO_2 和 C_xH_y (烃) (D) SO_2 和 CO

11、对于电子的波动性正确的理解是 答（ ）

- (A) 物质波 (B) 电磁波 (C) 机械波 (D) 概率波

12、随温度升高而一定增大的量是 答（ ）

- (A) $\Delta_r G_m^\ominus$ (B) 反应商 Q
(C) 液体的饱和蒸气压 (D) 反应速率常数 k

三、回答下列问题(本大题共 5 小题，每题 6 分，总计 30 分)

1、简述 Na_2CO_3 - NaHCO_3 溶液的缓冲原理。

2、用杂化轨道理论解释 CCl_4 分子的形成及其空间构型。

3、计算电解 $0.1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ NaOH 溶液的理论分解电压 (已知 $E^\ominus(\text{O}_2/\text{OH}^-) = 0.401\text{V}$ ，设 $P_{\text{O}_2} = P_{\text{H}_2} = 100\text{ kPa}$)，并说明为什么实际分解电压更大？

4、用分子轨道理论解释为什么 O_2 的化学性质活泼， N_2 的稳定？

5、请用热力学原理说明生产石灰需要高温加热。

(已经石灰生产的化学方程式： $\text{CaCO}_3(\text{s}) = \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$ ，反应的

$\Delta_r H_m^\ominus(298.15\text{K}) = 178.2\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ， $\Delta_r S_m^\ominus(298.15\text{K}) = 160.8 \times 10^{-3}\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)

四、填空题。(本大题共 17 小题，每空 1 分，总计 38 分)

第 3 页 共 5 页

1、在某温度下, $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) = \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 达到平衡时水蒸气的压力 $p(\text{H}_2\text{O}) = 0.2 \times 10^5 \text{ Pa}$, 则此反应在该温度时的标准平衡常数 K^\ominus 的数值等于_____。

2、298 K 时, AgI 可溶于 NaCN 溶液, 其反应为:




则可利用 $K_s(\text{AgI})$ 及 K (稳, $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$) 表达此反应的标准平衡常数 $K^\ominus =$ _____。

3、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: $E^\ominus(\text{S}/\text{S}^{2-}) = -0.447 \text{ V}$, $E^\ominus(\text{O}_2/\text{OH}^-) = 0.401 \text{ V}$)

4、苯  (若按此结构计) 中 C 原子是以_____杂化轨道成键的。苯分子中有_____个 σ 键, 还有_____个_____键存在。

5、表面有破损的镀锡铁在海水中 (设 $\text{pH}=7$) 中被腐蚀时, 阳极反应式为_____, 阴极反应式为_____。

6、25°C 时, 已知某难溶盐 M_2X_3 的标准溶度积常数为 K_s , 则其饱和溶液中 $c(\text{M}^{3+})$ 为_____ $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ (用 K_s 的关系式表示)

7、电池反应式为: $\text{Zn}(\text{s}) + 2\text{Ag}^+(\text{aq}) = \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{Ag}(\text{s})$, 在标准状态下, 该原电池的电动势为_____ V, 若所有有关离子浓度均增大为原来的 2 倍时, 电动势变化为_____ V。

(已知 $E^\ominus(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0.80 \text{ V}$, $E^\ominus(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0.76 \text{ V}$)

8、将 O_2^{3-} 、 O_2^- 、 O_2 、 O_2^{2-} 、 O_2^+ 的稳定性从高到低排列_____, 其中无磁性的是_____。

9、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 的沸点比组成完全相同的 CH_3OCH_3 的沸点高得多, 是因为前者分子间具有_____的缘故。

10、 Mn^{2+} 的电子排布式为_____, Fe^{3+} 的电子排布式为_____。

11、配合物 $[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})]\text{NO}_3$ 的名称是_____, 其中心离子的氧化数为_____, 配位体为_____, 配位数是_____。

12、如果正反应是放热反应, 则正反应的活化能将_____ (大于、小于或等于) 逆反应活化能。

13、量子数 $n=4, l=3$ 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。

14、第 29 号元素, 其原子外层电子构型为_____, 属_____族、_____周期、_____区的元素。

15、常用塑料的 T_g 比室温_____, 所以它在室温下呈_____态; 丁腈橡胶的 T_g 比室温_____, 所以它在室温下呈_____态。

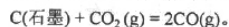
16、电对 $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$, 其电极电势随溶液的 pH 值上升而_____; 电对 H^+/H_2 , 其电极电势随溶液的 pH 值下降而_____。

17、在铁钉中部紧绕铜丝, 放在含有 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 和酚酞的冻胶中, 形成腐蚀电池。其中铜丝附近显_____色; 铁钉附近显_____色。

五、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 45 分)

1、(本小题 10 分)

已知在高温下钢铁中的碳(石墨)有可能按下列反应被气氛中的 CO_2 氧化, 而发生脱碳:



第 4 页 共 5 页

- (1)利用下表数据,试通过计算说明在 1000 K 和标准条件下,此反应能否自发进行;
 (2) 1000 K 时的标准平衡常数 K^\ominus ;
 (3) 若钢铁零件置于上述(1)的条件下,其表面是否会发生脱碳现象。

	C(石墨)	CO ₂ (g)	CO(g)
$\Delta_r G_m^\ominus$ (298.15 K) / kJ·mol ⁻¹	0	-394.36	-137.15
$\Delta_r H_m^\ominus$ (298.15 K) / kJ·mol ⁻¹	0	-393.50	-110.52
S_m^\ominus (298.15 K) / J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹	5.74	213.64	197.56

2、(本小题 5 分)

20℃ 时,取甲酸(HCOOH) 5.00 g 溶于 1.00 dm³ 水中,测得该溶液的 pH 值为 2.35,试计算 此温度下甲酸的电离常数。(HCOOH 的相对分子质量是 46)

3、(本小题 12 分)

已知反应 $\text{MnO}_4^- + 5\text{Fe}^{2+} + 8\text{H}^+ = \text{Mn}^{2+} + 5\text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$, $E^\ominus(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1.51 \text{ V}$, 温度为 25℃, 试回答:

- (1) 写出利用上述反应组成原电池的图式。
 (2) 写出原电池的两极反应式。
 (3) 求当 pH=5.00、其他有关物质均处于标准态时的 $E(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+})$ = ?
 (4) 若利用电对 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 作正极,与饱和甘汞电极组成原电池,测得其电动势 $E = 0.52 \text{ V}$, 求此时 $E(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$ = ? 已知 $E(\text{饱和甘汞}) = 0.24 \text{ V}$

4、(本小题 8 分)

已知乙烯热分解反应 $\text{C}_2\text{H}_4 = \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2$ 为一级反应,在 1073.2K 时,反应经过 $3.6 \times 10^4 \text{ s}$ 有 50% 的乙烯分解,

- (1) 求 1073.2K 时该反应的速率常数 k ;
 (2) 若该反应的活化能为 $250.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 试求该反应在 1573.2 K 时使 50% 乙烯分解所需要的时间。

5、(本小题 5 分)

将 Cl^- 缓慢加入到 $0.20 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ Pb^{2+} 溶液中,当 Cl^- 浓度为 $6.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 时,是否有沉淀生成? 如果有此时溶液中残留的 Pb^{2+} 的百分数是多少? (已知 $K_{\text{sp}}(\text{PbCl}_2) = 1.7 \times 10^{-5}$ 。)

6、(本小题 5 分)

在 523 K 和 $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ 条件下, PCl_5 按下式分解

$$\text{PCl}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$$

反应达到平衡时, PCl_5 的解离度 $\alpha = 0.80$ 。试求反应的 K^\ominus 和 $\Delta_r G_m^\ominus$?