

北京化工大学 2018—2019 学年第一学期

《基础化学》期末考试试卷样卷

课程代码	C	H	M	1	0	7	0	0	T
------	---	---	---	---	---	---	---	---	---

班级：_____ 姓名：_____ 学号：_____ 分数：_____

题号	一	二	三	四	五	总分
得分						

一、判断下列叙述是否正确，正确的在括号中画√，错误的画×(本大题分 12 小题，每小题 1 分,共 12 分)

- (×) 由极性共价键组成的分子一定是极性分子。 P303
- (×) 在多电子原子中，核外电子的能级只与主量子数 n 有关， n 越大，能级越高。
- (√) Fe (III)、Co (III)、Ni(III)的氧化性强弱的次序为：Fe (III) < Co (III) < Ni (III)
- (×) B_2H_6 为平面形分子。
- (×) 18 电子构型阳离子元素在周期表中的位置主要为 ds 区。
- (√) 配合物的几何构型取决于中心离子所采用的杂化类型。
- (×) 乙炔分子中 C-C 叁键键能是 C-C 单键键能的三倍。
- (×) 所有气体单质的摩尔生成焓都是零。
- (×) SO_2 分子和 H_2O 分子的空间构型均为 V 型，他们的中心原子采取相同方式的杂化轨道成键。
- (√) 反应熵 J 既可以大于平衡常数 K^θ ，也可以小于平衡常数 K^θ 。
- (×) 对氢原子来说，其原子轨道能级顺序为 $1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d$ 。 P241
- (√) H_2O 中 H-O-H 键角小于 NH_3 中 H-N-H 键角。 P289

二、在下列各题中，选择出符合题意的答案，将其代号填入下表内(本大题分 10 小题,每小题 2 分,共 20 分)

1、 CH_4 、 NH_3 、 H_2O 、 HF 等氢化物的还原性递减顺序是 (A)。

(A) $CH_4 > NH_3 > H_2O > HF$ (B) $HF > NH_3 > H_2O > CH_4$

(C) $CH_4 > H_2O > NH_3 > HF$ (D) $HF > H_2O > NH_3 > CH_4$

2、从离子极化的角度考率，下列各物质中熔点最低的是 (D)

A. $MgCl_2$ B. $AlCl_3$ C. SiO_2 D. PCl_5

3、 $E^\theta(Pb^{2+}/Pb) = -0.126V$, $K_{sp}^\theta(PbCl_2) = 1.6 \times 10^{-5}$, 则 $E^\theta(PbCl_2/Pb) =$ (C)

- A、0.268V B、-0.41V C、-0.268V D、0.41V
- 4、下列原子核外电子排布错误的是(**C**)
- A、 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$ B、 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$
- C、 $1s^2 2s^2 2p^7 3s^2$ D、 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^1$
- 5、已知 $E^\theta(O_2/H_2O_2)=0.68V$; $E^\theta(Cl_2/Cl^-)=1.36V$, 则反应 $Cl_2+H_2O_2 \rightleftharpoons 2Cl^-+O_2+2H^+$ 的标准平衡常数为 (**B**)。
- A. $10^{4.8}$ B. $10^{23.0}$ C. $10^{32.2}$ D. $10^{37.0}$
- 6、对配位反应中的条件稳定常数描述正确的是 (**D**)。
- (A) 条件稳定常数是理想状态下的稳定常数
- (B) 酸效应系数总是小于配位效应系数
- (C) 所有的副反应均使条件稳定常数增大
- (D) 条件稳定常数能更准确的描述配位化合物的稳定性
- 7、氯的含氧酸的酸性大小顺序是 (**D**)
- A、 $HClO>HClO_2>HClO_3>HClO_4$ B、 $HClO_3>HClO_4>HClO_2>HClO$
- C、 $HClO>HClO_4>HClO_3>HClO_2$ D、 $HClO_4>HClO_3>HClO_2>HClO$
- 8、根据杂化轨道理论和价层电子对互斥理论, 下列分子或离子中, 空间构型不是直线型的是 (**D**)
- A、 C_2H_2 B、 CO_2 C、 $HgCl_2$ D、 H_2S
- 9、对于原子核外的电子数来说, 下列各组量子数的组合中错误的是 (**B**)
- A $n=3, l=2, m=0, m_s=+1/2$; B $n=2, l=2, m=-1, m_s=-1/2$
- C $n=4, l=1, m=0, m_s=-1/2$; D $n=3, l=1, m=1, m_s=+1/2$
- 10、下列各组物质间只存在色散力的是 (**C**)。
- A. 臭氧和四氯化碳; B. 碘化氢和水; C. 二氧化碳和二硫化碳; D. 甲醇和水

三、填空题 (每空 1 分, 共 28 分)

- 实验测得 $K_4[Mn(CN)_6]$ 和 $K_3[Cr(C_2O_4)_3]$ 的磁矩分别为 $\mu = 2.00 \text{ B.M.}$ 和 $\mu = 3.38 \text{ B.M.}$, 则它们分别是 内轨、内轨 型配合物(填内轨和外轨), 中心离子的轨道杂化类型分别为 d^2sp^3 、 d^2sp^3 。
- 写出 Fe、Cr、Cu 的核外电子排布: $[Ar] 3d^6 4s^2$; $[Ar] 3d^5 4s^1$; $[Ar] 3d^{10} 4s^1$ 。
- 在 $[CuI_2]^-$ 配离子中, Cu^+ 采用 SP 杂化轨道成键, Cu^+ 的电子构型为 $[Ar] 3d^{10}$ 。该配离子的几何构型为 直线 形。
- 原子序数为 79 的元素, 其原子核外电子排布式为 $[Xe] 4f^{14} 5d^{10} 6s^1$; 元素符号为 Au; 在周期表中位于第 六 周期; 属于 IB 族元素。
- 已知在 EDTA 配位滴定中, 溶液的 pH 越低, 则 $\alpha_{Y(H)}$ 值越 大, 滴定的 pM

突跃越 小。

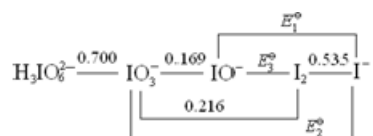
- 如果指示剂与金属离子结合形成的配合物比金属离子与 EDTA 结合的稳定性大, EDTA 不能将指示剂替换出来, 滴定到化学计量点时也不能发生颜色变化, 这种现象称为指示剂的封闭; 而由于金属离子与指示剂形成的配合物形成胶体或者沉淀, 使终点拖长的现象称为指示剂的僵化。
- 在元素周期表的同一主族中, 元素自上而下的电负性逐渐减小, 主族元素同一周期中自左向右电负性逐渐增大。
- 配位化合物 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{SO}_4)_3$ 的中心离子是 Co^{3+} , 配位体是 NH_3 、 H_2O , 配位数为 6, 该配位化合物的名称为 硫酸四氨·二水合钴(III)。
- 原子中的电子在排布时应该遵循泡利不相容原理、能量最低原理、洪德规则三个规则。
- 已知 $E^\ominus(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+})=1.44\text{V}$, $E^\ominus(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})=0.68\text{V}$ 。则用 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 溶液在硫酸介质中滴定 Fe^{2+} 到终点时, 体系的电位为 1.06 V。

四、完成并配平下列反应方程式(本大题共 5 小题, 每小题 2 分, 共 10 分)

- $2\text{Mn}^{2+} + 5\text{NaBiO}_3 + 14\text{H}^+ = 2\text{MnO}_4^- + 5\text{Bi}^{3+} + 5\text{Na}^+ + 7\text{H}_2\text{O}$
- $2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{I}_2 = \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2\text{I}^-$
- $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}_2 + 8\text{H}^+ = 2\text{Cr}^{3+} + 3\text{O}_2\uparrow + 7\text{H}_2\text{O}$
- $2\text{Ni}_2\text{O}_3 + 4\text{H}_2\text{SO}_4 = 4\text{NiSO}_4 + \text{O}_2\uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$
- $2\text{B} + 3\text{H}_2\text{SO}_4 (\text{热浓}) = 2\text{B(OH)}_3 + 3\text{SO}_2$

五、根据题目要求，解答下列各题(本大题共 3 小题，总计 30 分)

- 1、(10 分) 已知 I 的标准电极电势图(电势单位 V):



- (1) 计算 E_1^\ominus 、 E_2^\ominus 、 E_3^\ominus 。
- (2) 判断哪些物质可以发生歧化反应？
- (3) 写出 I_2 与 NaOH 溶液反应的总方程式，并计算其平衡常数 K^\ominus 。

解: (1) $4 \times 0.169 + 1 \times E_3^\theta = 5 \times 0.216$

$$E_3^\theta = 0.404 \text{ V}$$

$$\text{同理: } E_1^\theta = 0.470 \text{ V} \quad E_2^\theta = 0.269 \text{ V}$$

(2) 可能发生歧化反应的物质有 I_2 和 IO_3^- ($E_{\text{右}}^\theta > E_{\text{左}}^\theta$)。



$$\text{正极: } 1/2 \text{I}_2 + e = 2\text{I}^- \quad E_+^\theta = 0.535 \text{ V}$$

$$\text{负极: } 1/2 \text{I}_2 - 5e + 6\text{OH}^- = \text{IO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} \quad E_-^\theta = 0.216 \text{ V}$$

$$\lg K^\theta = Z (E_+^\theta - E_-^\theta) / 0.0592$$

$$K^\theta = 10^{26.94} = 8.76 \times 10^{26}$$

- 2、(10 分)某原电池的一个半电池由金属Co浸在 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Co^{2+} 溶液中组成，另一半由Pt片浸入 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Cl^- 溶液中，并不断通入 Cl_2 [$P(\text{Cl}_2)=100\text{KPa}$] 组成。实验测得该电池电动势为 1.63V ，钴为负极。已知 $E^\theta(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-)=1.36\text{V}$ 。
- (1) 写出原电池符号及电池反应方程式；
 - (2) 计算 $E^\theta(\text{Co}^{2+}/\text{Co})$ ；
 - (3) $P(\text{Cl}_2)$ 增大时，原电池电动势将如何变化？
 - (4) 当 Co^{2+} 浓度为 $0.010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时，电池电动势为多少？

解： (1) 原电池符号为 $(-) \text{Co} | \text{Co}^{2+}(1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}) || \text{Cl}^-(1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}) | \text{Cl}_2(100\text{kPa}) | \text{Pt} (+)$

正极反应式为： $\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{Cl}^-$

负极反应式为： $\text{Co} - 2\text{e}^- = \text{Co}^{2+}$

电池反应方程式为： $\text{Co} + \text{Cl}_2 = 2\text{Cl}^- + \text{Co}^{2+}$

(2) 在该电池反应中， $E(\text{Co}^{2+}/\text{Co}) = E^\theta(\text{Co}^{2+}/\text{Co})$

$E(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = E^\theta(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-)$

$E = E_+ - E_- = E(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) - E(\text{Co}^{2+}/\text{Co}) = E^\theta(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) - E^\theta(\text{Co}^{2+}/\text{Co}) = 1.63\text{V}$

$E^\theta(\text{Co}^{2+}/\text{Co}) = 1.36 - 1.63 = -0.27\text{V}$.

(3) $P(\text{Cl}_2)$ 增大时， $E(\text{Co}^{2+}/\text{Co}) = E^\theta(\text{Co}^{2+}/\text{Co})$ 不变，

$$E(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = E^\theta(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) + \frac{0.0592}{2} \lg \frac{P(\text{Cl}_2)/P^\theta}{c(\text{Cl}^-)^2/c^\theta}$$

$P(\text{Cl}_2)$ 增大， E_+ 增大， E_- 不变，所以原电池电动势 E 增大

$$(4) E(\text{Co}^{2+}/\text{Co}) = E^\theta(\text{Co}^{2+}/\text{Co}) + \frac{0.0592}{2} \lg(\text{Co}^{2+}/C^\theta)$$

$$= -0.33 \text{ V}$$

$$E = E_+ - E_- = E(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) - E(\text{Co}^{2+}/\text{Co}) = 1.36 - (-0.33) = 1.69 \text{ V}.$$

3. (10 分) PH=9.00 时, 计算 Zn^{2+} 在 $c(NH_4^+ + NH_3) = 0.10 mol \cdot L^{-1}$ 溶液中的 $lgK_{ZnY}^{\theta'}$ 值?
 在此条件下可否用 EDTA 标准溶液准确滴定 Zn^{2+} ? (已知 $lgK_{ZnY}^{\theta} = 16.5$,
 PH=9.0 时, $lg\alpha_{Y(H)} = 1.28$, $lg\alpha_{Zn(OH)} = 0.20$; Zn^{2+} - NH_3 的 $lg\beta_1 \sim lg\beta_4$ 分别为 2.37,
 4.81, 7.31, 9.46, $K_b^{\theta} = 1.8 \times 10^{-5}$)

解:

$$K_a^{\theta}(NH_4^+) = \frac{K_w^{\theta}}{K_b^{\theta}} = 5.6 \times 10^{-10}$$

$$[NH_3] = c\delta_{NH_3} = c \frac{K_a^{\theta}}{K_a^{\theta} + [H^+]} = 0.10 \times \frac{5.6 \times 10^{-10}}{5.6 \times 10^{-10} + 10^{-9}} = 0.036 = 10^{-1.44} mol \cdot L^{-1}$$

$$\begin{aligned} \alpha_{Zn(NH_3)} &= 1 + \beta_1[NH_3] + \beta_2[NH_3]^2 + \beta_3[NH_3]^3 + \beta_4[NH_3]^4 \\ &= 1 + 10^{2.37-1.44} + 10^{4.81-2.88} + 10^{7.31-4.32} + 10^{9.46-5.76} = 10^{3.78} \end{aligned}$$

$$\alpha_{Zn} = \alpha_{Zn(NH_3)} + \alpha_{Zn(OH)} - 1 = 10^{3.78} + 10^{0.20} - 1 = 10^{3.78}$$

$$lgK_{ZnY}^{\theta'} = lgK_{ZnY}^{\theta} - lg\alpha_Y - lg\alpha_{Zn} = 16.50 - 1.28 - 3.78 = 11.44$$

$lgK_{ZnY}^{\theta'} > 8$, 所以可以直接用 EDTA 滴定。