

普通化学（甲）模拟题参考答案

一、是非判断题（请用√或×表示，每题1分，共20分）

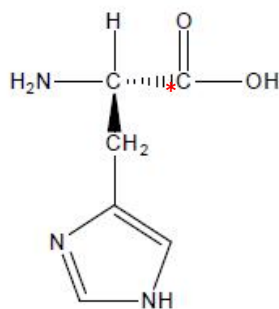
- (×) 1. 对于放热的熵减小的反应，必定是高温自发而低温下非自发的反应。
- (√) 2. 氨基酸的 α 碳原子与羧基和氨基相连，绝大多数为手性原子。
- (√) 3. 393 K, $1 \times 10^5 \text{ Pa}$ 时, $n \text{ mol CH}_2=\text{CH}_2$ 比 $1 \text{ mol } (-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)n$ 的熵值更大。
- (×) 4. 环戊二烯阴离子和咪唑分子都具有芳香性, 都是常见的 π 键配体。
- (×) 5. 从封闭体系的自由能降低, 就可认定体系有自发过程发生。
- (√) 6. 在一定温度下, 改变溶液的pH, 水的离子积不变。
- (×) 7. 在恒压反应 $\text{A} + \text{B} = \text{C}$ 中, 若 $\Delta_r H_m > 0$, 则该反应体系内温度将升高。
- (√) 8. 事实上, 溶解过程中也常伴随着旧化学键的断裂以及新化学键的生成。
- (√) 9. 某化合物在水相中反应, 其起始浓度为 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 1小时后为 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 2小时后为 $0.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 因此对该化合物而言的反应级数为1。
- (√) 10. 催化剂能改变反应历程, 降低反应的活化能, 但不能改变反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 。
- (×) 11. 水的摩尔蒸发焓为 $40.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 则标准压力下, 1 mol 水蒸发成蒸汽, 水的内能增加 40.7 kJ 。
- (×) 12. 活化能越大的化学反应, 其反应速率随温度变化越不显著。
- (√) 13. 复杂反应的速率主要由最慢的一步基元反应决定。
- (×) 14. 主量子数 n 相同, 角量子数 l 不同的能级, 能量随 l 的增大而降低。
- (×) 15. 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。
- (√) 16. 晶体与非晶体的根本区别是原子（分子）在三维空间中是否周期性排列。
- (×) 17. 色散力源于分子瞬间偶极间的相互吸引, 只存在于非极性分子之间。
- (√) 18. 有机化合物可以按碳链分类, 也可以按官能团进行分类。
- (×) 19. 任何温度下, 只要加足够的压力, 就可以把水蒸汽变成液体水。
- (√) 20. 等量R构型和S构型的对映异构体组成的混合物称为外消旋体, 对外消旋体的分离称为手性拆分。

二、选择题（单选题，每题2分，共20分）

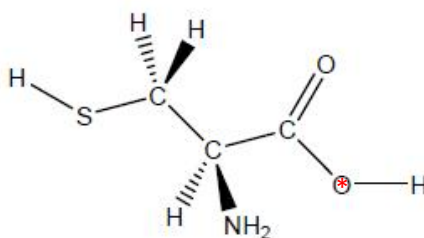
- (B) 1. 描述原子轨道的量子数中，决定原子轨道形状的是___。
- (A) 主量子数 (B) 角量子数 (C) 磁量子数 (D) 自旋量子数
- (D) 2. 形成 $X-H \cdots Y$ 氢键的必要条件是H 与Y 原子间距离小于它们的___之和。
- (A) 共价半径 (B) 离子半径 (C) 原子半径 (D) 范德华半径
- (B) 3. 下列各组量子数中，合理的是___。
- (A) $n = 1, l = 0, m = 1, m_s = 1/2$ (B) $n = 3, l = 2, m = -2, m_s = 1/2$
(C) $n = 2, l = 2, m = 2, m_s = -1/2$ (D) $n = 1, l = 0, m = 0, m_s = 0$
- (D) 4. 测定奶粉中三聚氰胺含量，最合适的仪器分析方法为___。
- (A) 红外光谱 (B) 原子吸收光谱 (C) 气相色谱 (D) 高效液相色谱
- (B) 5. 水的摩尔蒸发焓随温度的升高而___。
- (A) 变大 (B) 变小 (C) 先变小再变大 (D) 不变
- (B) 6. 1 mol 液态水在恒温恒压下蒸发转变为 1 mol 水蒸汽，则其内能变化 ΔU ___。
- (A) 等于零 (B) 大于零 (C) 小于零 (D) 无法判断
- (B) 7. 熵增原理 ($\Delta S \geq 0$) 的适用对象是___。
- (A) 封闭系统 (B) 孤立系统 (C) 绝热过程 (D) 可逆过程
- (C) 8. 下面哪个电池不可能成为可逆电池？
- (A) $Zn(s) | Zn^{2+}(a_1) || Cu^{2+}(a_2) | Cu(s)$ (B) $Pt | H_2(P_1) | HCl(a_3) | AgCl(s) | Ag(s)$
(C) $Zn(s) | H_2SO_4(aq) | Cu(s)$ (D) $Pb(s) | PbSO_4(s) | H_2SO_4(aq) | PbSO_4(s) | PbO_2(s)$
- (C) 9. 298.15 K 时，反应 $2Fe^{3+} + Sn^{2+} = 2Fe^{2+} + Sn^{4+}$ 的 $\Delta_r G_m^0 = -119.9 \text{ kJ/mol}$ ，则电池： $Pt | Sn^{4+}, Sn^{2+} || Fe^{3+}, Fe^{2+} | Pt$ 的标准电动势 E^0 为___。
- (A) $6.2 \times 10^{-4} \text{ V}$ (B) -0.62 V (C) 0.62 V (D) 1.24 V
- (D) 10. 关于催化剂的作用，下列说法错误的是___。
- (A) 改变反应途径 (B) 改变反应活化能
(C) 催化剂化学性质不变 (D) 催化剂物理性质不变

三、填空题（每空1分，共20分）

1. 冬季可在冷却水中加入甘油、乙二醇等以防止水箱冻裂，原因是 溶液的凝固点降低。
2. 在恒容绝热容器中，发生非体积功为零并且自发的化学反应，反应的结果是体系的温度和压力都升高了，请列举出三种反应过程中为零的物理量： $Q=0$ 、 $W=0$ 、 $\Delta U=0$ 。
3. 试判断以下化合物是否有手性。若有，请在图中用*标记手性碳原子；并请指出该化合物是R-构型还是S-构型？（在括号中填写）



(S)



(R)

4. 某温度和压力下，反应 $A + B \rightarrow C$ 的自由能增量为 ΔG_1 ，平衡常数为 K_1 ，反应 $2A + 2B \rightarrow 2C$ 的自由能增量为 ΔG_2 ，平衡常数为 K_2 ，则 ΔG_1 与 ΔG_2 的关系为 $\Delta G_2 = 2 \Delta G_1$ ； K_1 与 K_2 的关系为 $K_2 = (K_1)^2$ 。
5. 1 mol 理想气体恒温可逆膨胀，温度为 T ，压力从 p_1 变化到 p_2 ，则气体在该过程中所作的功 $W = \underline{RT \ln(p_1/p_2)}$ ，焓变 $\Delta H = \underline{0}$ ，自由能增量 $\Delta G = \underline{-RT \ln(p_1/p_2) \text{ 或 } RT \ln(p_2/p_1)}$ ，熵增 $\Delta S = \underline{R \ln(p_1/p_2)}$ 。
6. 化学热力学的学习中，一定条件可以通过一些不同的物理量或状态函数的变化来判断化学反应自发进行的方向，试列举出三种不同的方法：孤立系统 $\Delta S \geq 0$ 、定温定压非体积功为零的封闭系统 $\Delta G \leq 0$ 、定温定容非体积功为零的封闭系统 $\Delta A \leq 0$ 。
7. 有3个组成相同的配合物，化学式均为 $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ，但水溶液颜色各不相同。亮绿色溶液加入 AgNO_3 后，有 $2/3$ 的氯沉淀析出；暗绿色溶液有 $1/3$ 的氯沉淀；紫色溶液能沉淀出全部的氯。若中心离子 Cr^{3+} 的配位数为6，回答下列问题：
 - (1) 分别写出各配离子的结构式：亮绿色配离子 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^{2+}$ 、暗绿色配离子 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$ 、紫色配离子 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 。
 - (2) 指出中心离子的杂化轨道类型： d^2sp^3 。
 - (3) 指出配离子的配位几何：八面体。

四、(14分)

(1) 已知水的摩尔蒸发焓为 $40.67 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 100°C 时水的饱和蒸汽压为 101.325 kPa , 求 320 K 时水的饱和蒸汽压。

(2) 20°C 时, 苯和甲苯的饱和蒸汽压之比为 $10:3$, 在该温度下将 2 mol 苯和 1 mol 甲苯混合, 计算与溶液平衡的少量气体中两者的分压之比。

(3) 往 $2 \text{ ml } 0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ AgNO}_3$ 溶液中同时加入 $0.4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NaCl}$ 和 $0.4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NaCN}$ 溶液各 1 mL , 通过计算说明溶液中是否会有 AgCl 沉淀生成。已知 $K_{\text{sp}}(\text{AgCl})=1.74\times 10^{-10}$; $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ 的 $K_{\text{稳}}=1.26\times 10^{21}$ 。

解:

$$(1) \ln \frac{p_2}{p_1} = -\frac{\Delta_r H_m^\theta}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

已知 $T_1=373.15 \text{ K}$ 时, $p_1=101.325 \text{ kPa}$

则当 $T_2=320 \text{ K}$ 时,

$$\ln \frac{p_2}{101.325} = -\frac{40.67 \times 10^3}{8.314} \left(\frac{1}{320} - \frac{1}{373.15} \right)$$

$$\therefore p_2 = 11.49 \text{ kPa}$$

(2) 由于蒸汽的量较少, 蒸发对液相组成的影响可忽略不计, 即液相中苯和甲苯的摩尔分数分别等于两种液体刚混合时的摩尔分数:

$$x_{\text{苯}} = \frac{2}{3}, x_{\text{甲苯}} = \frac{1}{3}$$

假设苯和甲苯形成的是理想混合物, 满足拉乌尔定律:

$$p_{\text{苯}} = p_{\text{苯}}^* x_{\text{苯}}$$

$$p_{\text{甲苯}} = p_{\text{甲苯}}^* x_{\text{甲苯}}$$

则

$$\frac{p_{\text{苯}}}{p_{\text{甲苯}}} = \frac{p_{\text{苯}}^*}{p_{\text{甲苯}}^*} \frac{x_{\text{苯}}}{x_{\text{甲苯}}} = \frac{10}{3} \frac{2}{1} = \frac{20}{3}$$

(3)

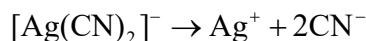
刚混合时, 溶液中各离子的浓度如下:

$$c(\text{Ag}^+) = \frac{2 \times 0.05}{2+1+1} = 0.025 \text{ mol/L}$$

$$c(\text{Cl}^-) = c(\text{CN}^-) = \frac{1 \times 0.4}{2+1+1} = 0.1 \text{ mol/L}$$

解法一:

先假设 0.025 mol/L Ag^+ 与 0.05 mol/L CN^- 反应, 生成 $0.025 \text{ mol/L } [\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$, 剩余 0.05 mol/L CN^- , 然后考虑 $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ 与 Ag^+ 与 CN^- 之间的解离平衡, 得到溶液中自由 Ag^+ 的浓度 $[\text{Ag}^+]$:



$$0.025 - x \quad x \quad 0.05 + 2x$$

$$\frac{(0.05 + 2x)^2 x}{0.025 - x} = \frac{1}{K_{\text{稳}}([\text{Ag}(\text{CN})_2]^-)}$$

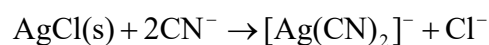
$$\therefore [\text{Ag}^+] = x = 7.94 \times 10^{-21} \text{ mol/L}$$

$$\therefore J = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 7.94 \times 10^{-22} < K_{\text{sp}}(\text{AgCl})$$

\therefore 不能形成沉淀

解法二：

先假设 0.025 mol/L Ag^+ 与 Cl^- 反应生成 AgCl(s) ，然后考虑 AgCl(s) 能否被 CN^- 溶解：



$$0.1 - 2 \times 0.025 \quad 0.025 \quad 0.1$$

$$K = \frac{[\text{Ag}(\text{CN})_2^-][\text{Cl}^-][\text{Ag}^+]}{[\text{CN}^-]^2[\text{Ag}^+]} = K_{\text{sp}}K_{\text{稳}} = 2.19 \times 10^{11}$$

$$J = \frac{[\text{Ag}(\text{CN})_2^-][\text{Cl}^-]}{[\text{CN}^-]^2} = \frac{0.025 \times 0.1}{0.05^2} = 1 < K$$

所以上述反应能自发进行，表明沉淀被溶解，即不能形成沉淀。

五、（6分）298 K和318 K时，反应 $\text{A(g)} \rightarrow \text{B(g)} + \text{C(g)}$ 的速率常数分别为 $8.06 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ 和 $2.92 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 。

(1) 计算此反应的活化能 E_a ；

(2) 计算298 K时A分解掉80%所需要的时间。

解：（1）

$$\therefore \ln \frac{k_2}{k_1} = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$\therefore E_a = -R \ln \frac{k_2}{k_1} / \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) = 141.4 \text{ kJ/mol}$$

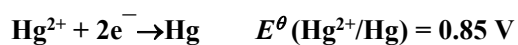
（2）由反应速率常数的量纲可知，该反应为一级反应。

一级反应的积分动力学方程为：

$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -kt$$

$$\text{当 } \frac{[A]}{[A]_0} = 0.2 \text{ 时, } t = -\frac{\ln 0.2}{k} = 19968 \text{ s} = 5.5 \text{ h}$$

六、（10分）已知下列电极反应的标准电极电势：



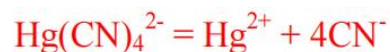
(1) 如果测得电池： $\text{Hg} | \text{Hg}(\text{CN})_4^{2-} (1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}), \text{CN}^{-} (1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}) || \text{Cu}^{2+} (1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}) | \text{Cu}$ 在298.15 K时的电动势为0.71 V，计算 $\text{Hg}(\text{CN})_4^{2-}$ 的稳定常数。



(2) 如果在标准浓度的 HgCl_2 和 $\text{K}_2\text{Hg}(\text{CN})_4$ 溶液中分别投入铜片，是否有Hg析出？请说明理由。

解：

(1)



$$K_{\text{稳}} = [\text{Hg}(\text{CN})_4^{2-}] / [\text{Hg}^{2+}] [\text{CN}^{-}]^4$$

$$[\text{Hg}(\text{CN})_4^{2-}] = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, [\text{CN}^{-}] = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$K_{\text{稳}} = 1 / [\text{Hg}^{2+}]$$

$$\varphi_{\text{正}} = \varphi^{\theta}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0.34 \text{ V}$$

$$\begin{aligned} \varphi_{\text{负}} &= \varphi(\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}) = \varphi^{\theta}(\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}) + RT/2F \ln [\text{Hg}^{2+}] \\ &= \varphi^{\theta}(\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}) - RT/2F \ln K_{\text{稳}} \end{aligned}$$

$$\varphi_{\text{正}} - \varphi_{\text{负}} = 0.34 - 0.85 + RT/2F \ln K_{\text{稳}} = 0.71 \text{ V}$$

$$K_{\text{稳}} = 2.3 \times 10^{41}$$

(2) 因为 $E^{\theta}(\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}) > E^{\theta}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})$ ，所以在标准浓度的 HgCl_2 溶液中投入铜片，会有Hg析出： $\text{Hg}^{2+} + \text{Cu} \rightarrow \text{Hg} + \text{Cu}^{2+}$ 。但是由于 $E^{\theta}(\text{Hg}(\text{CN})_4^{2-}/\text{Hg}) < E^{\theta}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})$ ，因此在标准浓度的 $\text{K}_2\text{Hg}(\text{CN})_4$ 溶液中投入铜片，不会有Hg析出。

七、（10分）在298 K时，有关物质的热力学数据如下：

	$\Delta_f H_m^\theta / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$S_m^\theta / (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta_f G_m^\theta / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
$\text{CaCO}_3(\text{s})$	-1206.9	92.9	-1128.8
$\text{CaO}(\text{s})$	-635.1	39.8	-604.0
$\text{CO}_2(\text{g})$	-393.5	213.6	-394.4

(1) 计算反应 $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightarrow \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$ 在298 K 的 $\Delta_r H_m^\theta$ 、 $\Delta_r S_m^\theta$ 、 $\Delta_r G_m^\theta$ 以及平衡常数 K 。

(2) 若压力为 p^θ 的空气中 $\text{CO}_2(\text{g})$ 的体积分数为0.03 %，298 K时空气中的 $\text{CO}_2(\text{g})$ 是否会与 $\text{CaO}(\text{s})$ 反应生成 $\text{CaCO}_3(\text{s})$ ？为什么？

(3) 如果希望 CaCO_3 分解为 $\text{CaO}(\text{s})$ 和 $\text{CO}_2(\text{g})$ ，仅改变反应条件中的一个物理量（如温度或压力）是否可以？如果可以，如何改变？

解：

(1)

$$\Delta_r H_m^\theta = -635.1 - 393.5 + 1206.9 = 178.3 \text{ kJ/mol}$$

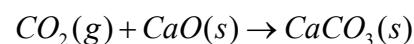
$$\Delta_r S_m^\theta = 213.6 + 39.8 - 92.9 = 160.5 \text{ J/mol/K}$$

$$\Delta_r G_m^\theta = -604 - 394.4 + 1128.8 = 130.4 \text{ kJ/mol}$$

$$\text{或 } \Delta_r G_m^\theta = \Delta_r H_m^\theta - T \Delta_r S_m^\theta = 130.5 \text{ kJ/mol}$$

$$K^\theta = e^{-\frac{\Delta_r G_m^\theta}{RT}} = 1.35 \times 10^{-23}$$

(2)



$$K^\theta = \frac{1}{1.35 \times 10^{-23}} = 7.41 \times 10^{22}$$

$$\therefore J = \frac{1}{(p_{\text{CO}_2} / p^\theta)} = 3.3 \times 10^3 < K^\theta$$

\therefore 空气中的 $\text{CO}_2(\text{g})$ 能与 $\text{CaO}(\text{s})$ 反应生成 $\text{CaCO}_3(\text{s})$ 。

(3) 可以。升高温度或降低 CO_2 分压。

(a) $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightarrow \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$

假设反应焓与反应熵与温度无关，则满足下列条件时 CaCO_3 能分解为 $\text{CaO}(\text{s})$ 和 $\text{CO}_2(\text{g})$ ：

$$\Delta_r G_m^\theta = \Delta_r H_m^\theta - T \Delta_r S_m^\theta < 0$$

将第(1)步得到的 $\Delta_r H_m^\theta$ 和 $\Delta_r S_m^\theta$ 结果代入上式，得

$$T > 1110.9 \text{ K}$$

(b) 降低 CO_2 分压使 $J < K^\theta$ 时， CaCO_3 也能分解为 $\text{CaO}(\text{s})$ 和 $\text{CO}_2(\text{g})$ ：

$$J = \frac{p_{\text{CO}_2}}{p^\theta} < 1.35 \times 10^{-23}$$

$$p_{\text{CO}_2} < 1.35 \times 10^{-21} \text{ kPa}$$