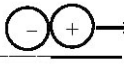


大学化学练习题及答案（一）

一. 判断题（认为对的在括号内填√，认为不对的填×）（10分）

1. 等温、等压条件下化学反应的热效应等于反应的焓变（X）。
2. 非晶态有机高分子化合物具有玻璃态、高弹态和粘流态等三种状态（X）。
3. 反应 $aA + fF = gG + dD$ 的 $\Delta_r G_m < 0$ ，则该反应在标态下也一定可以自发进行（X）。
4. 加正催化剂不仅可以加快正反应速率（√），也可以加快逆反应速率（√），还可以提高反应的产率（X）。
5. 如果一个分子只有一个旋转轴而没有其他对称元素，则它必然是极性分子（√），但没有旋光性（X）。
6. 化学反应进度可以度量化学反应进行的程度（√），所谓 1mol 反应是指产生的各生成物都是 1mol 的反应（X）。
7. 原电池是利用氧化还原反应将化学能转换成电能的装置（X）。
8. 镧系收缩的结果，使 5, 6 周期的同一副族的原子半径相近（√），性质也相似（√）。
9. 自由基产生速率等于其消耗速率的链反应为直链反应（√），爆炸反应即属于此类反应（X）。自由基产生速率大于其消耗速率的链反应为支链反应（√）。
10. 原子轨道就是原子核外电子出现概率最大的区域（X）。
11. 因为两个电子分布在同一轨道中要克服成对能（√），因此在同一能级的轨道中，电子尽先占据不同轨道（√）。
12. 下列两个反应： $2Fe^{3+}(aq) + 2I^{-}(aq) = 2Fe^{2+}(aq) + I_2(s)$ 与 $Fe^{3+}(aq) + I^{-}(aq) = Fe^{2+}(aq) + \frac{1}{2}I_2(s)$ 的 K^{\ominus} 数值相等（X）。

二. 填空题（将正确的结果填在横线上）（20分）

1. 人体中某种酶反应的活化能为 $50\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，正常人体温是 37°C ，则当人发烧达 40°C 时，该反应速率增加百分之 20。
2. 由标准镍电极（做负极）和标准铜电极组成原电池，测得其电动势为 0.57V ，则该原电池的反应方向为 $\text{Ni} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^{2+} + \text{Cu}$ ，如已知标准镍电极的标准电极电势为 -0.23V ，则标准铜电极的电极电势为 0.34V ，当 $c(\text{Ni}^{2+})$ 降到 $0.01\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时，原电池电动势将 升高。（填升高或降低）
3. Fe 原子的某个电子处于 ψ_{3py_2} 状态，则该电子是处于第 3 电子层，3p 亚层，3px 轨道，其波函数角度分布图的图形是（画出图形） 同一球面不同方向电子出现的概率密度由 Y^2 图可知，距核 r 远，单位厚度球壳内电子出现的概率由 $D(r)$ 图可知。
4. 由 Cu^{2+}/Cu 和 $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ 组成原电池（ Cu^{2+}/Cu 为负极）的符号表示为 $\text{Cu} | \text{Cu}(\text{C}_3) || \text{MnO}_4^-(\text{C}_2)_2 \text{Mn}^{2+}(\text{C}_2)_2 \text{H}^+(\text{C}_3) | \text{Pt}$ 。
5. 析氢腐蚀只发生在水膜中酸性强时，这是因为 $\varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2}^{\ominus} < \varphi_{\text{O}_2/\text{OH}^-}^{\ominus}$ ，要想有 H_2 析出，必须水膜中 H^+ 浓度大（酸性强）时，此时 $\varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2} \uparrow$ ， H^+ 夺电子能力 \uparrow 。
6. NaCl 易溶于水，而 AgCl 难溶于水的原因是 NaCl 是靠离子键结合，而由于 Ag^+ 半径小，极化力强，使 AgCl 有共价键成分。
7. 某元素 A 的原子属于第二周期，最外层有 7 个电子，它属于 VIIA 族，P 区，非金属（填

金或非金), 该元素与 Fe^{2+} 组成 FeA_6^{-4} 配离子, 该配离子属 外 轨型 (填内或外), 高 自旋 (填高或低), 磁矩 不为 0 (填为 0 或不为 0), A_2 分子的分子轨道表达式为
 $KK(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\sigma_{2px})^2(\pi_{2p})^4(\pi_{2p}^*)^4$, 分子中未成对电子数为 0, 具有 反 磁性 (填顺或反), 键级为 1, 属 Td 群。(Fe 为 26 号元素)

8. ClF_3 分子是 极性 分子 (填极性或非极性)

三. 选择题 (将正确结果的号码填在横线上, 正确结果可以不止一个) (20 分)

1. 用价层电子对互斥理论判断 XeF_4 分子的几何构型为 (3), 属于 (5) 群, 是 (7) 分子, (9) 旋光性。

(1) 正四面体, (2) 四方角锥, (3) 平面正方形 (4) C_{4v} , (5) D_{4h} , (6) D_{4d} , (6) 极性, (7) 非极性, (8) 有, (9) 无。提示: Xe 的价电子数为 8。

2. O_2 、 O_2^- 、 O_2^+ 分子或离子, 稳定性从大到小的顺序为 (3)。

(1) O_2 、 O_2^- 、 O_2^+ , (2) O_2 、 O_2^- 、 O_2^+ , (3) O_2^+ 、 O_2 、 O_2^-

(已知氧为 8 号元素)

3. 制备功能高分子的方法有 (1) (2)。

(1) 先合成含有功能团的单体, (2) 通过高分子反应, 在原有高分子链上引入功能基团。

4. 复合材料按基体分类可分为 (1), (4), (5)。

(1) 树脂基, (2) 颗粒增强, (3) 纤维增强, (4) 金属基, (5) 陶瓷基。

5. $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 配离子, 其中心离子电子分布方式与自由离子时 (1)。

(1) 相同, (2) 不同, (3) 视 p (成对能) 和 Δ (分裂能) 的相对大小。(Mn 是 25 号元素)

6. 分子轨道中的对称性匹配原则是指 (1), (2)。

(1) 同号重叠, (2) 异号重叠, (3) 一半同号、一半异号重叠, (4) 只有同号重 (5) 只有异号重叠。

7. 如果一个分子是极性分子, 但无旋光性且有一个 C_5 轴, 则该分子属于 (5) 群。

(1) C_5 , (2) D_5 , (3) D_{5h} , (4) C_{5h} , (5) C_{5v} , (6) D_{5d} (2 分)

8. 所谓超分子是指 (3)。

(1) 比高分子分子量更大的分子, (2) 由多个分子靠共价键力组成的分子集聚体, (3) 是由多个分子靠非化学键力组成的分子集聚体。

9. 离子极化的结果是使 (1), (3), (4), (6)。

(1) 离子键向共价键过渡, (2) 键长变长, (3) 键长变短, (4) 键能增大, (5) 键能减小, (6) 配位数减小。

10. 高效吸水树脂的结构特点是具有 (1), (3), (4), (5)。

(1) 高效吸水基团, (2) 链型结构, (3) 体型结构, (4) 特殊立体结构, (5) 较高的分子量。

11. 过渡金属配离子一般都有颜色, 这是由于 (1), (2), (3)。

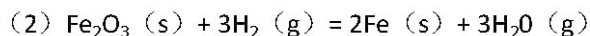
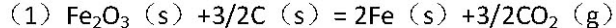
(1) 其中心离子在配位体场作用下 d 轨道能级发生分裂, (2) 产生 d-d 跃迁, (3) 过渡金属离子在配位体场作用下的分裂能值对应的吸收光频率为近紫外和可见光区。

12. 有机高聚物的分子一般都是由 (2) 简单结构单元重复连接而成, 这些重复的结构单元被称为 (5), 能产生简单结构单元的低分子化合物叫 (4)。

(1) 许多个, (2) 一个或几个, (3) 一个, (4) 单体, (5) 链节, (6) 聚合度

四. 计算题 (10 分, 有关数据见 5 页附录)

1. 由铁矿石生产铁有两种可能途径:



试通过计算说明如果考虑工作温度越低越好，则采用那种方法为好？

$$\text{解：(1)} \quad \Delta_r H_m^\ominus = \frac{3}{2}(-393.51) + 824.25 = -590.27 + 824.25 = 233.98(\text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1})$$

$$\Delta_r G_m^\ominus = \frac{3}{2}(-394.36) + 742.24 = -591.54 + 742.24 = 150.7(\text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1})$$

$$\Delta_r S_m^\ominus = \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{T} - \frac{\Delta_r G_m^\ominus}{T} = \frac{233.98 - 150.7}{298} = 0.2795(\text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$$

$$T = \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{\Delta_r S_m^\ominus} = \frac{233.98}{0.2795} = 837.1(\text{K})$$

$$(2) \quad \Delta_r H_m^\ominus = 3 \times (-241.82) + 824.25 = -725.46 + 824.25 = 98.79(\text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1})$$

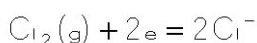
$$\Delta_r G_m^\ominus = 3 \times (-228.6) + 742.24 = -685.8 + 742.24 = 56.44(\text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1})$$

$$\Delta_r S_m^\ominus = \frac{98.79 - 56.44}{298} = 0.1421(\text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$$

$$T = \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{\Delta_r S_m^\ominus} = \frac{98.79}{0.1421} = 695.2(\text{K}) \quad \text{采用 (2) 途径}$$

2. 当 KMnO_4 加入到 NaCl 溶液中时，紫色并不消失。若加入 H_2SO_4 ，则紫色便会褪去。若使 KMnO_4 的紫色褪去，溶液的 pH 值应是多少？已知： $P(\text{Cl}_2) = 100\text{kPa}$ 、其他离子浓度皆为 $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

$$\text{解：电极反应} \quad \text{MnO}_4^- (\text{aq}) + 8\text{H}^+ (\text{aq}) + 5\text{e} = \text{Mn}^{2+} (\text{aq}) + 4\text{H}_2\text{O} (\text{l})$$



$$\text{则 } \varphi_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = 1.507 + \frac{0.059}{5} \lg \frac{[\text{H}^+]^8}{1} \quad \because \varphi_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} = 1.358\text{V}$$

$$\text{所以 } 1.358 = 1.507 + \frac{0.059}{5} \lg [\text{H}^+]^8$$

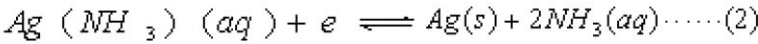
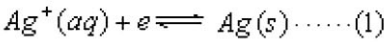
$$\text{则 } \frac{0.059}{5} \lg [\text{H}^+]^8 = 1.358 - 1.507 = -0.149$$

$$\lg [\text{H}^+] = \frac{-5 \times 0.149}{0.059 \times 8} = -1.58$$

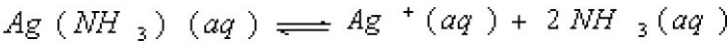
故当 $\text{pH} < 1.58$ 时，可使 KMnO_4 紫色褪去。

附加题（选做）用电化学方法求配离子 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ (aq) 的不稳定常数 $K_{\text{不稳}}^\ominus$ （5分）。

解：以 $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ / \text{Ag}$ 与 Ag^+ / Ag 组成原电池，二极反应分别为



(2) - (1)得



而 $E^{\ominus} = 0.37 - 0.80 = -0.43(V)$

$$\lg K^{\ominus} = \frac{nE^{\ominus}}{0.059} = \frac{-0.43}{0.059} = -7.29$$

附录

| $\Delta_f H_m^{\ominus} \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$ | $CO_2 \text{ (g)}$ | $Fe_2O_3 \text{ (s)}$ | $H_2O \text{ (g)}$ |
|---|--------------------|-----------------------|--------------------|
| | -393.51 | -824.25 | -241.82 |

| $\Delta_f G_m^{\ominus} \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$ | -394.36 | -742.24 | -228.6 |
|---|---------|---------|--------|
|---|---------|---------|--------|

| $\varphi_{MnO_4^-/Mn^{2+}}^{\ominus}$ | $\varphi_{Cl_2/Cl^-}^{\ominus}$ | $\varphi_{Ag^+/Ag}^{\ominus}$ | $\varphi_{Ag(NH_3)_2^+/Ag}^{\ominus}$ |
|---------------------------------------|---------------------------------|-------------------------------|---------------------------------------|
| 1.507V | 1.358V | 0.80V | 0.37V |

$R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
 $F = 96.485 \text{ kJ} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

大学化学练习题及答案（二）

一. 判断题（认为对的在括号内填√，认为不对的填×）（10分，每空0.5分）

1. 有机高分子化合物具有玻璃态、高弹态和粘流态等三种状态（×）。
2. 导体都有未满能带（√）。
3. 反应 $2CO(g) + O_2(g) = 2CO_2(g)$ 是吸热反应（×），反应的标准熵变小于 0（√），是低温自发，高温不自发反应（√）。
提示： O_2 按双键处理， CO 是三重键。
4. 金属表面水膜酸性较强时，只能发生吸氢腐蚀（×）；而当水膜酸性较弱时，吸氢腐蚀和吸氧腐蚀可以同时发生（×）。
5. 对于纯固、液、气态物质而言，100kPa、500K 是其标准态（√）。
6. 加催化剂可以加快反应速率（√），还可影响平衡（×），也可使热力学认为不能进行的反应自发进行（×）。

7. 全体整数集合, 对于数的乘法构成群 (X), 而对于数的除法不构成群 (✓)。
8. 原子在失去电子时, 总是先失去最外层电子 (✓)。
9. φ^\ominus 代数值越小, 该电对还原态还原能力越强 (✓), 其对应的氧化态的氧化能力越弱 (✓)。
10. 原子轨道组成分子轨道时, 同号原子轨道重叠是对称性匹配 (✓), 而异号原子轨道重叠为对称性不匹配 (X)。
11. 化学反应进度可以度量化学反应进行的限度 (X), 所谓 1mol 反应是指各物质按化学反应方程式进行的完全反应 (✓)。

二. 填空题 (将正确的结果填在横线上) (30 分)

1. 人体中某种酶反应的活化能为 $50\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 正常人体温是 37°C , 则当人发烧达 40°C 时, 该反应速率增加百分之 20。
2. AgF 可溶于水, 而 AgCl、AgBr、AgI 的溶解度依次显著下降, 其原因是 从 AgF 到 AgI, 其负离子半径↑, 变形性↑, 共价键成分↑。

3. 填充下表

| 元素 | 外层电子构型 | 未成对电子数 | 周期 | 族 | 区 | 金属或非金属 | 原子半径 | 电离能 |
|----|-------------|--------|----|------|---|--------|------|-----|
| 甲 | $3s^2 3p^5$ | 1 | 三 | VIIA | p | 非金属 | 小 | 大 |
| 乙 | $3s^2 3p^3$ | 3 | 三 | VA | p | 非金属 | 大 | 小 |

注: 原子半径和电离能比较甲、乙的大小。

4. 某元素 A 处于周期表第二周期, 其原子的最外电子层有 5 个电子, 则由该元素组成的同核双原子分子的分子轨道表达式为 $KK(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\pi_{2p})^4(\sigma_{2px})^2$, 分子中未成对电子数为 0 个, 是 顺 磁性物质, 键级为 3, 该元素原子与 H 组成化合物 AH_3 时, A 原子是以 sp^3 不等性 杂化轨道与氢原子 1s 原子轨道成键, AH_3 分子的几何形状为 三角锥形, 该分子属于 C_{3v} 群, 偶极矩 不为 0 (填为 0 或不为 0), 无 旋光性 (填有或无)。

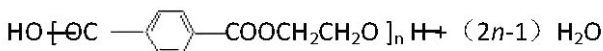
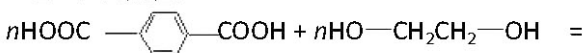
5. 由标准镍电极 (做负极) 和标准铜电极组成原电池, 测得其电动势为 0.60V, 如已知 $\varphi_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^\ominus$ 为 -0.26V, 则该原电池反应的方向为 $\text{Ni} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^{2+} + \text{Cu}$, 标准铜电极的电极电势为 0.34V, 当 $c(\text{Ni}^{2+})$ 降到 $0.01\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 原电池电动势将 升高 (填升高或降低)。
6. 高效吸水剂的结构特点是 (1) 有强吸水基团, 可形成氢键; (2) 具有体型结构, 特殊立体构型; (3) 具有较大相对分子质量。

三. 选择题 (将正确结果的号码填在横线上, 正确结果可以不止一个) (10 分)

1. 已知反应 $\text{C}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g}) = 2\text{CO}(\text{g})$ 的 $K^\ominus(1040\text{K}) = 4.6$, $K^\ominus(940\text{K}) = 0.5$, 则该反应在标态下是 (1)。

(1) 低温下正向不自发, 高温下正向自发; (2) 低温下正向自发, 高温下正向不自发; (3) 任何温度下正向都自发; (4) 任何温度下正向都不自发。

2. 下列反应



是属于 (2)。

(1)加成聚合, (2)缩合聚合.

3. 已知 Fe^{2+} 的电子成对能 p 为 15000cm^{-1} , 以 CN^- 为配体组成 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 时, 中心离子 d 轨道的分裂能为 33000cm^{-1} , 则该配离子的未成对电子数是 (3), 该配离子是 (4) 自旋, (7) 轨型, 中心离子采取的是 d^2sp^3 杂化。

(1) 1, (2) 4, (3) 0, (4) 低, (5) 高, (6) 外, (7) 内, (8) sp^3d^2 , (9) d^2sp^3

已知 Fe 为 26 号元素。

4. 插入水中的铁棒, 易被腐蚀的部位是 (3)。

(1) 水面以上部位, (2) 水面以下较深部位, (3) 紧靠水面下的部位。

5. 用价层电子对互斥理论判断 XeF_4 分子的几何构型为 (2)。

(1) 四面体, (2) 四方角锥, (3) 平面正方形 提示: Xe 的价电子数为 8。

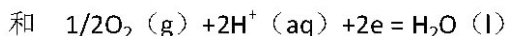
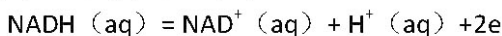
6. O_2 、 O_2^- 、 O_2^+ 分子或离子, 稳定性从大到小的顺序为 (3)。

(1) O_2 、 O_2^- 、 O_2^+ , (2) O_2 、 O_2^- 、 O_2^+ , (3) O_2^+ 、 O_2 、 O_2^-

已知氧为 8 号元素。

四. 计算题 (10 分, 第一题 6 分, 第二题 4 分。所需数据见附录)

1. 动物呼吸伴随如下反应:



如已知用该反应组成原电池 ($\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ 为正极) 的 $E^\ominus = 1.14\text{V}$, 求总反应的 $\Delta_r G_m^\ominus = ?$ $K^\ominus = ?$,

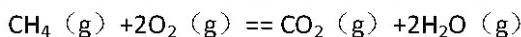
T 升高, K^\ominus 如何变化? 为什么?

$$\Delta_r G_m^\ominus = -nFE^\ominus = -2 \times 96.485 \times 1.14 = -220.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}, \text{ 或 } -440.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\lg K^\ominus = 2 \times 1.14 / 0.059 = 38.64, \quad K^\ominus = 4.4 \times 10^{38}, \text{ 或 } 1.9 \times 10^{77}$$

T 升高, K^\ominus 降低, 因为 $\Delta_r G_m^\ominus$ 的值远远小于 0, 因此 $\Delta_r H_m^\ominus$ 必小于 0。

2. 用键能估算下列反应的反应热。并与用标准生成焓计算结果进行比较。



$$\text{已知: } \Delta_f H_m^\ominus (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \quad -74.85 \quad \quad \quad -393.5 \quad -241.82$$



$$\text{键能 } (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \quad 415 \quad \quad 498 \quad \quad \quad 798 \quad \quad 465$$

用 $\Delta_f H_m^\ominus$ 计算:

$$2 \times (-241.82) + (-393.5) + 74.85 = 802.3 (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$$

用键能估算:

$$4 \times 415 + 2 \times 498 - 2 \times 798 - 4 \times 465 = -800 (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$$

产生误差的原因是, 键能是平均值。

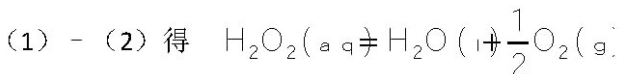
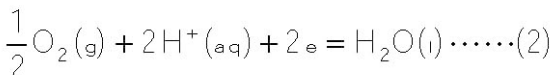
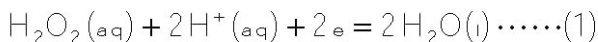
[附加题]. 一级反应 $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) = \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 1/2\text{O}_2(\text{g})$ (5 分)

(1) 已知该反应的 $k = 0.041\text{min}^{-1}$, 求当 H_2O_2 的起始浓度为 $0.01\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时的反应速率;

(2) 该反应在 298K 时的 $\Delta_r G_m^\ominus$

解: (1) $V = k \cdot c = 0.041 \times 0.01 = 4.1 \times 10^{-4} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$

(2) 将 $\varphi_{\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^\ominus$ 与 $\varphi_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^\ominus$ 组成原电池, 二极反应分别为



$$\text{而 } E^\ominus = 1.776 - 1.229 = 0.547(\text{V})$$

$$\Delta_r G_m^\ominus = -nFE^\ominus = -2 \times 96.485 \times 0.547 = -105.6(\text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1})$$

附录

| | | |
|--|---|---|
| $\varphi_{\text{O}_2/\text{OH}^-}^\ominus$ | $\varphi_{\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^\ominus$ | $\varphi_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^\ominus$ |
| 0.401V | 1.766V | 1.229V |

| | | | |
|---|-------------------------|-------------------------|---------------------------------|
| | $\text{CH}_4(\text{g})$ | $\text{CO}_2(\text{g})$ | $2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ |
| $\Delta_f H_m^\ominus(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$ | -74.85 | -393.5 | -241.82 |

| | | | | |
|---|-----|------|---|-----|
| | C—H | O==O | C==O | O—H |
| 键能 $(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$ | 415 | 498 | 798 | 465 |
| $F=96.485\text{kJ} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ | | | $R=8.314\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ | |

大学化学练习题及答案（三）

一. 判断题（认为对的在括号内填√，认为不对的填×，）（10分）

1. 焓变 ΔH 就是化学反应热（×）。
2. 析氢腐蚀只发生在金属表面水膜酸性较强时（√），而析氧腐蚀则只发生在水膜酸性较弱时（×）。
3. 原子轨道是指原子运动的轨迹（×）。
4. 因为 $\Delta H = Q_p$ ，所以 ΔH 是状态函数（×）， Q_p 也是状态函数（×）。
5. 原电池中的正极是指电极电势高的一极（√），而电解池中的正极是指电极电势低的一极（×）。
6. 所谓 1mol 反应，是指得到 1mol 产物的反应（×）。
7. 如果自由基的产生数目等于其消失数目，则该链反应是直链反应（√），爆炸反应即属此类型（×）。
8. CH_4 和 CO_2 分子中碳的氧化数都是+4（×）。
9. 因为第三电子层最多只能容纳 8 个电子，所以第三周期只有 8 个元素（×）。
10. BeCl_2 分子中的 Be—Cl 键是极性键（√），则该分子必是极性分子（×），属于 $D_{\infty h}$ 群

(√)。
11. PCl_5 分子，中心原子 Cl 周围有 5 对电子 (√)，分布在三角双锥的 5 个顶点 (√)，
该分子的几何形状为三角双锥 (√)，属 C_{3v} 群 (×)。

二. 填空题 (将正确的结果填在横线上) (30 分)

1. 复合材料的增强体按形态可分为 颗粒、夹层、纤维 等三种类型。(1.5 分)
2. 第四周期某元素 A 的正 3 价离子有 5 个未成对电子，它的原子序数为 26，该原子的
外层电子构型为 $3d^6 4s^2$ ，属周期表 VIII 族，d 区，以 H_2O 为配体组成 $\text{A}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 时， A^{3+}
的电子成对能为 30000cm^{-1} ，d 轨道的分裂能为 13700cm^{-1} ，则该配离子是 外 轨型，
高 自旋。(每空 1 分，共 6 分)
3. BrF_5 分子，中心原子采取的杂化类型是 sp^3d^2 ，是 不等性 杂化 (填等性或不等性)，
分子几何形状是 四方角锥，属于 C_{4v} 群，是 极 性分子，无 旋光性 (填有或无)。(每
空 1 分，共 6 分)
4. 由于 Si_3N_4 陶瓷中粒子是以 共价 键结合，属于 原子 晶体，因此具有 高 熔点，高
硬度，和 高 电绝缘性能 (填高或低)。(每空 1 分，共 5 分)
5. 填充下表：(每空 0.5 分，共 6.5 分)

| 元素 | 外层电子构型 | 未成对电子数 | 周期 | 族 | 区 | 金属或非金属 | 原子半径 | 电离能 |
|----|-------------|--------|----|-----|---|--------|------|-----|
| 甲 | $3s^2 3p^4$ | 2 | 三 | VIA | p | 非金属 | 小 | 大 |
| 乙 | $3d^2 4s^2$ | 2 | 四 | IVB | d | 金属 | 大 | 小 |

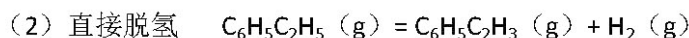
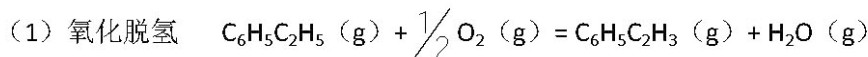
- 注：原子半径和电离能比较甲、乙的大小。
6. F_2^+ 的分子轨道表示式为 $KK(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\sigma_{2px})^2(\pi_{2p})^4(\pi_{2p}^*)^3$ ，(2 分)，未成对
电子为 1，
属 顺 磁性，键级为 1.5，比 F_2 分子 稳定 (填稳定或不稳定)。(后 4 空每空 0.5 分，
共 4 分)
7. 弗兰克尔缺陷常发生在阳离子半径 远小于 阴离子半径的离子晶体中。(1 分)

三. 选择题 (将正确结果的号码填在横线上，正确结果可以不止一个) (10 分)

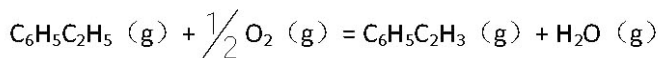
1. 下列有机高聚物适合做塑料的有 (1)、(2)，适合做弹性材料的有 (3)、(4)，
耐气候性最好的弹性材料是 (4)。(每一选 0.5 分，共 2.5 分)
(1) 聚氯乙烯 (T_g 81°C ， T_f 175°C)，(2) 聚甲基丙烯酸甲酯 (T_g 105°C ， T_f 150°C)，
(3) 天然橡胶 (T_g -73°C ， T_f 122°C)，(4) 硅橡胶 (T_g -125°C ， T_f 250°C)
2. 由 H_2O 组成的晶体，其晶格结点上的微粒是 (6)，晶格结点上微粒间的作用力是
(11)，晶体类型是 (12)，熔点 (2)，熔融时的导电性 (4)。(每空 0.5 分，共
2.5 分)
(1) 高；(2) 低；(3) 好；(4) 差；(5) 原子；(6) 分子；(7) 共价键；(8) 分子间
力；(9) 离子晶体；(11) 分子间力和氢键；(12) 分子晶体
3. O_2 ， N_2 ， B_2 分子稳定性由高到低的排列顺序为 (4)。(5 分)
(1) O_2 ， N_2 ， B_2 ；(2) B_2 ， O_2 ， N_2 ；(3) N_2 ， B_2 ， O_2 ；(4) N_2 ， O_2 ， B_2 ；(5) B_2 ， N_2 ；
 O_2

四. 计算题 (10 分，每题 5 分)

1. 乙苯 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5$) 脱氢制苯乙烯有两个反应：



若反应在 298K 进行, 通过计算说明哪一反应进行的比较完全。温度升高, 上述两个反应的 K^\ominus 将如何变化?

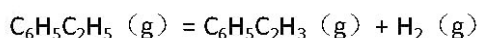


$$\Delta_f G_m^\ominus (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \quad 130.6 \quad 0 \quad 213.8 \quad -228.6$$

$$\Delta_r G_m^\ominus = (-228.6 + 213.8) - 130.6 = -145.4 (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \quad (0.5 \text{ 分})$$

$$\ln K^\ominus = -\Delta_r G_m^\ominus / RT = \frac{145.4}{8.314 \times 10^{-3} \times 298} = 58.7$$

$$K^\ominus = 3.0 \times 10^{25} \quad (0.5 \text{ 分})$$



$$\Delta_f G_m^\ominus (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \quad 130.6 \quad 213.8 \quad 0$$

$$\Delta_r G_m^\ominus = 213.8 - 130.6 = 83.2 (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \quad (0.5 \text{ 分})$$

$$\ln K^\ominus = -\Delta_r G_m^\ominus / RT = \frac{-83.2}{8.314 \times 10^{-3} \times 298} = -33.58$$

$$K^\ominus = 2.6 \times 10^{-15} \quad (0.5 \text{ 分})$$

由两个反应的平衡常数可知, 在 298K 第一个反应进行的比较完全。(1 分)

$T \uparrow \quad K^\ominus (1) \downarrow$ (1 分),

$K^\ominus (2) \uparrow$ (1 分)

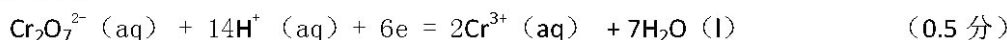
$$\begin{array}{cccc} & \text{C}_2\text{H}_6\text{C}_2\text{H}_5 (\text{g}) & \text{C}_2\text{H}_6\text{C}_2\text{H}_3 (\text{g}) & \text{H}_2\text{O} (\text{g}) \\ \Delta_f G_m^\ominus (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) & 130.6 & 213.8 & -228.6 \end{array}$$

2. 将 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ 与 I_2/I^- 组成原电池, 在 298K 时如 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 的浓度为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, I^- 的浓度为 $x \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 而其他离子浓度皆为 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 原电池的电动势为 0.621V, 则求

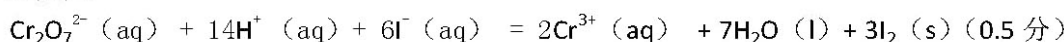
(1) I^- 的浓度 x 是多少?

(2) 计算该条件下上述氧化还原反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$, 和 298K 时的 K^\ominus 。

电极反应:



总反应



$$\varphi_{Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}} = 1.232 - \frac{0.059}{6} \lg 10 = 1.232 - 0.0098 = 1.22 \text{ (V)} \quad (0.5 \text{ 分})$$

$$\varphi_{I_2/I^-} = 0.54 - \frac{0.059}{2} \lg x^2 = 0.54 - 0.059 \lg x \quad (0.5 \text{ 分})$$

$$E = 0.621 = 1.22 - 0.54 + 0.059 \lg x \quad (0.5 \text{ 分})$$

$$0.059 \lg x = 0.621 - 0.68 = -0.059$$

$$\lg x = -1$$

$$x = 0.1 \text{ (mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{)} \quad (0.5 \text{ 分})$$

$$\Delta_r G_m = -nFE = 6 \times 96.485 \times 0.621 = -359.5 \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)} \quad (0.5 \text{ 分})$$

$$E^\ominus = 1.232 - 0.54 = 0.692 \text{ (V)} \quad (0.5 \text{ 分})$$

$$\lg K^\ominus = \frac{nE^\ominus}{0.059} = \frac{6 \times 0.692}{0.059} = 70.37$$

$$K^\ominus = 2.4 \times 10^{70} \quad (0.5 \text{ 分})$$

| | |
|--|-----------------------------|
| $\varphi_{Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}}^\ominus$ | $\varphi_{I_2/I^-}^\ominus$ |
| 1.232V | 0.54V |

[附加题]: 四种银盐: AgF, AgCl, AgBr, AgI

(1) 请按溶解度递增的顺序排列, 并说明原因。

(2) 试说明上述四种银盐为什么熔点差别不大?

(1) 按溶解度递增的顺序: AgI, AgBr, AgCl, AgF。

因为正离子相同, 负离子半径逐渐增大, 极化作用增强, 从右向左共价键成分增加, 在极性溶剂水中, 溶解度逐渐降低。(3 分)

(2) 从 AgF 到 AgI, 由于离子键的成分减少, 共价键的成分增加, 熔点应该降低; 但分子的相对质量却逐渐增加, 使色散力增大, 又使熔点增高。两者综合影响的结果。(2 分)