|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **一、选择题（在下列各题中，选择出符合题意的答案，将其代号填入括号内）**  **(本大题分18小题，1-14为单选题，每小题2分，*15-18为多选题，每题3分*，共40分)**  **`1．**溶胶发生电泳时，向某一方向定向移动的是（ ）  A．胶核 B．吸附层 C．胶团 D．胶粒  **2．**将0.10 mol/L的下列溶液加水稀释一倍后，pH变化最小的是（ ）  　　A．HCl B．H2SO4 C．HAc D．HNO3  **3．**AgCl和Ag2CrO4溶度积分别为1.8 × 10–10和1.1 × 10–12，则下面叙述中正确的是（ ）  A．AgCl和Ag2CrO4的溶解度相等 B．AgCl的溶解度小于Ag2CrO4  C．AgCl的溶解度大于Ag2CrO4 D．都是难溶盐，溶解度无意义  **4．**电极电势与pH无关的电对是（ ）  　　A．H2O2/H2O B．IO3-/I- C．MnO2/Mn2+ D．MnO4-/ MnO42-  **5．**按原子半径由大到小排列，顺序正确的是（ ）  A．Mg B Si B．Si Mg B C．Mg Si B D．B Si Mg  **6．**下列各组元素按电负性大小排列正确的是（ ）  A．Cl>S>As B．O>Cl>F C．As>P>H D．F>N>O  **7．**下列分子或离子中，中心原子的杂化轨道与NH3分子的中心原子杂化轨道最相似的是（ ）  A．H2O B．H3O+ C．PCl6- D．BF4-  **8．**按分子轨道理论，最稳定的顺磁性粒子是（ ）  A．O2+ B．CO C．O2 D．O2-  **9.** 在配位化合物中，形成外轨型配合物时，中心离子不可能采取的杂化方式是（ ）  A．*sp*2 B．*sp*3 C．*sp*3*d*2 D．*dsp*2  **10．**对下列各对配合物稳定性的判断，不正确的是（ ）  A．[Fe(CN)6]3- > [Fe(SCN)6]3- B．[HgCl4]2- > [HgI4]2-  C．[AlF6]3- > [AlBr6]3- D．[Cu(NH3)4]2+ > [Zn(NH3)4]2+  **11．**中心原子采用sp3杂化轨道，而分子构型为三角锥形的是（ ）  A．H2O B．NF3 C．BF3 D．SiH4  **12．**某金属离子生成的二种配合物的磁距分别为μB= 4.09 B.M.和μB= 0，则该金属可能是（ ）  A．Cr3+ B．Mn2+ C．Mn3+ D．Fe2+  **13．**利用生成难溶电解质而使配合物被破坏时，下列哪种情况最有利（ ）  A．lg*K*fθ愈小，*K*spθ愈小 B．lg*K*fθ愈大，*K*spθ愈小  C．lg*K*fθ愈小，*K*spθ愈大 D．lg*K*fθ愈大，*K*spθ愈大  **14．**电子的波粒二象性是由下列哪位科学家提出来的？（ ）  A．爱因斯坦 B．玻尔 C．德布罗依 D．鲍林  **15.** 下列关于氧化数的概念正确的是（ ）  A．在单质中，元素原子的氧化数总是零 B．氧化数与共价数是相同的  C．氧化数可以是正数、负数、整数、分数和零 D．氢（H）的氧化数总是+1  **16.** 已知下列元素的电势图，试问下列几种元素哪些能发生歧化反应（ ）          A．Cu+ B．Ag+ C．Fe2+ D．Au+  **17.** 已知某副族元素的A原子，电子最后填入3d轨道，最高氧化数为+4；元素B的原子，电子最后填入4p轨道，最高氧化数为+5。下列说法正确的是（ ）  A．元素A的电子分布式：1s22s22p63s23p63d24s2 B．元素A：第四周期、d区、V B族元素  C．元素B的电子分布式：1s22s22p63s23p63d84s24p3 D．元素B：第四周期、p区、V A族元素  **18.** 下列说法中不正确的是（ ）  A．双原子分子中，共价键的健长等于成键原子共价半径之和  B．sp2杂化轨道是由某个原子的1s轨道和2p轨道混合形成的  C．中心原子中的几个原子轨道杂化时，必形成数目相同的杂化轨道  D．在CCl4、CHCl3和CH2Cl2分子中，碳原子都采用sp3杂化，因此这些分子都是呈正四面体形  **二、填充题（根据题意，在下列各题的横线处，填上正确的文字，符号或数值）**  **(本大题分7小题，每格1分，共20分)**  **1．**已知各基元反应的活化能如下表：   |  |  |  |  |  |  | | --- | --- | --- | --- | --- | --- | | 序号 | A | B | C | D | E | | 正反应活化能（kJ/mol） | 70 | 16 | 40 | 20 | 20 | | 逆反应活化能（kJ/mol） | 20 | 35 | 45 | 80 | 30 |   在相同的温度和指前因子时：  （1）正反应是吸热反应的是 ；  （2）放热最多的反应的是 ；  （3）正反应速率常数最大的反应是 ；  （4）反应可逆程度最大的反应是 ；  （5）正反应的速率常数*k*随温度变化最大的是 。  **2．**催化剂加快反应速率的原因是 。  **3.** 已知原电池的电池反应为：，其电池符号为 。  **4．**4p亚层中轨道的主量子数为 ，角量子数为 ，该亚层的轨道最多可以有 种空间取向，最多可容纳 个电子。  **5．**下列分子或离子中键角由大到小排列的顺序是 。  ① NH3， ② H2O， ③ PCl4+， ④ HgCl2。  **6．**Na2[Ca(EDTA)]的名称是 ，其中心离子是 ，配体是 ，配位数是 。  **7．**分子间氢键一般具有 性和 性，一般分子间形成氢键，物质的熔、沸点 ，而分子内形成氢键，物质的熔、沸点往往 。（升高，下降或不变）  **三、问答题（共3小题，共20分）**  **1.**（8分）利用分子轨道理论写出N2, N22-和N22+的分子轨道表达式、键级、磁性；并从中得出启发：如果工业上要活化N2分子，从电子角度考虑一般可以采用哪两种策略？  **2.**（6分）用价层电子互斥理论推测氯化亚砜（SOCl2，结构如下）分子的中心原子价层电子对数、价层电子对构型、分子构型；并用价键理论(含杂化轨道理论)说明中心原子杂化类型和分子中化学键数目（即σ键、π键的数目）。  图示  描述已自动生成  **3.**（6分）2010年《美国化学会会志》上报道[Fe(II)(TPA)(SCN)2] 配合物磁矩具有温度依赖性质：在150K时，其磁矩为： 0.0 B.M；在300K时，其磁矩 4.90 B.M. （注释：TPA = 三(2-吡啶甲基)胺， 配位原子为4个N原子）请结合配合物价键理论回答以下问题：  ①画出该配合物中心离子在150K和300K外层电子排布方式式，并指出内轨型或外轨型。  ②指出该配合物的中心离子在150K和300K各采用何种杂化轨道成键，呈现何种磁性，并比较其热稳定性。  **四、计算题（共3小题，共20分）**  **1.**（6分）碱式碳酸铜加热分解得到氧化铜，如下所示：  Cu2(OH)2CO3 ( s ) = 2CuO (s) + CO2 ( g ) + H2O ( g )  ΔfHmθ/kJ.mol-1 －1051.4 －157.3 －393.5 －241.8  Smθ/J.mol-1 186.2 42.6 213.7 188.8  试根据上述数据计算：  （1）298K 下反应的ΔrGmθ, 并判断反应自发进行方向。  （2）反应正向进行所需最低温度。  2. （6分）过量的AgCl固体和0.02mol/L NH3.H2O的1L溶液混合，充分摇荡。计算溶液中Ag+，Cl-, OH- 离子的浓度. 假设溶液体积仍为1 L.  ( Ksp(AgCl)=1.0×10-10, K稳 ( Ag(NH3)2+ )=1.0 ×108, Kb( NH3.H2O )= 1.8×10-5 )    **3.**（8分） 氧气还原反应（Oxygen Reduction Reaction， 简称ORR）是燃料电池正极关键的反应，近年来引起科学工作者广泛关注。 据已报道结果，ORR常有两种不同机理：其一为4电子反应，且产物为H2O；其二为2电子反应，且产物为H2O2. 在酸性条件下，燃料电池正极两种不同机理的电极反应式。  4电子机理： O2 → H2O  2电子机理： O2 → H2O2  ( 注：Eθ(O2/H2O)=1.229 V, Eθ(O2/H2O2)=0.68 V， Kaθ(HAc) =1.76×10-5 )  请问： （1）分别写出两种机理的电极反应方程式。  （2）在298K、0.1mol/L HAc溶液下及空气气氛下，计算ORR反应两种不同机理的电极电势： E(O2/H2O)和E(O2/H2O2)。以标准氢电极作为燃料电池的负极，请从热力学角度上判断：在正极反应中，上述两种机理哪种更有可能发生。（注意：空气中氧气占20%） |

文本, 表格

描述已自动生成



**答 案**

**一、选择题 (本大题分18小题，1-14为单选题，每小题2分，*15-18为多选题，每空3分*，共40分)**

1、D 2、C 3、B 4、D 5、C 6、A 7、B 8、A 9、D 10、B

11、B 12、D 13、A 14、C 15、AC 16、AD 17、AD 18、BD

**二、填空题（本大题总计20分）**

1、 A ； D ； B ； C ； A 。

2、 降低反应活化能 。

3、

4、 4 ； 1 ； 3 ； 6 。

5、 ④③①② 。

6、 乙二胺四乙酸合钙（II）酸钠 ； Ca2+ ； EDTA ； 6 。

7、 方向性 ； 饱和性 ； 升高 ； 下降 。

**三、问答题 （共3小题，共20分）**

1、 答：

N2 [(σ1s)2(σ\*1s)2(σ2s)2 (σ\*2s)2 (π2p*y*)2 (π2p*z*)2(σ2p*x*)2] 反磁 键级=3 2分

N2+ [(σ1s)2(σ\*1s)2(σ2s)2 (σ\*2s)2 (π2p*y*)2 (π2p*z*)2(σ2p*x*)1] 顺磁 键级=2.5 2分

N2- [(σ1s)2(σ\*1s)2(σ2s)2 (σ\*2s)2 (π2p*y*)2 (π2p*z*)2(σ2p*x*)2(π2p*y*\*)1] 顺磁 键级=2.5 2分

N2＞N2+，N2＞N2- 1分

活化N2分子，可以：填充电子到N2反键轨道或降低N2成键轨道上面电子。 1分

1. n=(6-2\*1-2)/2=1 VP=3+1=4 3分

sp3杂化， 1分

三角锥型 1分

含有3个σ键和1个π键 1分

3. （1）Fe（II）离子的价层电子分布式 3d6

在150K，采用内轨型，排列为； 在300K时，采用外轨型，排列为。 （3分）

（2）在150K，采用d2sp3杂化方式成键，抗磁性；在300K采用sp3d2杂化方式成键，顺磁性。150K的结构较为稳定。 （3分）

**四、计算题 （共3小题，共20分）**

1、（6分）

（1）Δr*H*⊖m=（－157.3）\*2 + （－393.5）+ （－241.8）- （－1051.4 ）=101.5 kJ/mol

（1分）

Δr*S*⊖m=42.6\*2 + 213.7 +188.8 －186.2

=301.5J⋅mol−1⋅K−1 （1分）

Δr*G*⊖m = Δr*H*⊖m - TΔr*S*⊖m = 101.5 kJ/mol – 298\*301.5J⋅mol−1⋅K−1\*0.001=11.65 kJ/mol.

（1分）

反应向左进行，或逆向进行。 （1分）

（2） Δr*G*m < 0 ,

*T*> Δr*H*⊖m/Δr*S*⊖m =

=101.5kJ⋅mol−1/(301.5×10−3) = 336 K

最低温度336 K。 （2分）

2.

解：因为过量AgCl，所以平衡时，[Cl-] = [Ag(NH3)2+]，设为c；而[NH3] = 0.02-2c

(1分)

 （1分）

代入得：c=(0.02-2c)\*( Ksp(AgCl) × Kf(Ag(NH3)2+) )0.5

c=[Cl-]=1.7×10-3 mol/L （1分）

[NH3]=0.02-2c = 1.8×10-2 mol/L （1分）

 （1分）

=5.69×10-4 mol/L （1分）

3、（8分）

解：(1) 4电子：O2 + 4H+ +4e→ 2H2O (1分)

2电子：O2 + 2H+ +2e→ H2O2 (1分)

(2)

文本, 表格

描述已自动生成