

* 说明：全部答题包括填空、选择题必须答在考点下发的答题纸上，否则，一律无效。

试题名称：

普通化学

一、填空题（42 分）

1. 判断下列体系变化过程中是熵增大还是熵减小。

1) KNO_3 溶解于水_____

2) 干冰的升华_____

3) 活性炭吸附氧气_____

4) 高锰酸钾加热分解_____

5) 金属钠在氯气中燃烧生成 NaCl _____

2. 对一元弱酸或弱碱来讲，在温度不变时，其 K_a 或 K_b ①，与 ② 无关。若温度改变， K_a 与 K_b ③，但由于是在 ④ 中，热效应 ⑤，所以可不考虑 ⑥。 K_a 和 K_b 的相对大小，可衡量 ⑦，通常 K_a 在 ⑧ 之间，称为弱酸； K_a 在 ⑨ 时，称为极弱酸。多元弱酸是 ⑩ 解离的，其各级解离常数之间的大小关系是 ⑪。

3. 马口铁（镀锡铁）的表面镀层破裂后，在大气中是 ① 先被腐蚀，阳极反应式为 ②；白铁皮（镀锌铁）的表面镀层破裂后，在大气中是 ③ 先被腐蚀，阳极反应式为 ④。

4. 第 24 号元素的电子排布式为 ①，它的价电子构型为 ②，它属于第 ③ 周期，第 ④ 族。

5. 质子型溶剂 $\text{CH}_3\text{CN}(\text{l})$ 的自偶电离方程式为 ①，在 $\text{N}_2\text{O}_4(\text{l})$ 中 NOCl 与金属锡反应的方程式为 ②， $\text{KF}(\text{s})$ 放入 $\text{IF}_5(\text{l})$ 中可以增加 $\text{IF}_5(\text{l})$ 的导电性，它们的反应方程式为 ③。

6. SiF_4 中硅的原子轨道杂化方式为 ①，分子中键角为 ②，其空间构型为 ③。 $[\text{SiF}_6]^{2-}$ 中硅的原子轨道杂化方式为 ④，离子中的键角均为 ⑤，空间构型是 ⑥。

7. 离子极化的发生使键型由 ① 向 ② 转化，化合物的晶型也相应地由 ③ 向 ④ 转化，通常表现为化合物的熔、沸点 ⑤。

8. 某反应速率常数 $k = 1.6 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ ，则此反应为 ① 级反应，以 ② 对 ③ 作图得一直线，其斜率为 ④。

二、问答题 (58 分)

1. 以下说法是否恰当, 为什么?

- 1) 放热反应均是自发反应。
- 2) ΔS 为负值的反应均不能自发进行。
- 3) 冰在室温下自动融化成水, 是熵增的重要结果。

2. 某一稀溶液组成为在 1 kg 溶剂中含 m mol 溶质 A, 溶剂的沸点升高常数为 K_b , 该溶质 A 在溶液中发生二聚反应: $2A \rightleftharpoons A_2$, 试证明该反应的

$$K_T^\ominus \text{ 为 } K_T^\ominus = \frac{K_b(mK_b - \Delta t_b)}{(2\Delta t_b - mK_b)^2}$$

3. O_2 的键长比 O_2^+ 较长, 而 N_2 的键长比 N_2^+ 较短。分别写出它们的分子轨道表示式, 并解释上述现象。

4. 二甲亚砷 $(CH_3)_2SO$ 中 S 原子采取何种杂化类型, 说明 S-O 之间的成键情况。为什么它既可以作为 Lewis 酸, 又可以作为 Lewis 碱? 二甲亚砷作配体时为什么可以称为两可配体? 说明证明其为两可配体的实验方法和实验结论。

三、计算题 (50 分)

1. 298K 时, 在某溶液中含 Zn^{2+} 和 H^+ , 现用 Zn 阴极进行电解, 要让 $[Zn^{2+}]$ 降到 $10^{-7} M$ 时才允许 H_2 开始析出, 问需如何控制溶液的 pH?

已知 $\varphi_{Zn^{2+}/Zn}^\ominus = -0.7618 V$, $H_2(g)$ 在 Zn 上的超电势为 0.70 V。

2. 高温时, 有 $I_2(g) \rightleftharpoons 2I(g)$, 已知该反应在 1473 K 和 1173 K 时的平衡常数之比为 $K_{1473}^\ominus / K_{1173}^\ominus = 24.3$, 求 I—I 键的键能。

3. 锅炉中的锅垢中含有 $CaSO_4$, 可用 Na_2CO_3 溶液处理, 使之转化为疏松的可溶于酸的 $CaCO_3$ 沉淀。现欲将 0.01 mol 的固体 $CaSO_4$ 溶解在 1 L Na_2CO_3 溶液中, Na_2CO_3 的最初浓度最小应为多少? ($CaSO_4$ 的 $K_{sp} = 9.1 \times 10^{-6}$, $CaCO_3$ 的 $K_{sp} = 2.9 \times 10^{-9}$)

4. 为利用近海天然气矿中的甲烷在工业上生产醋酸或乙醇, 可以利用下面两个反应。



(1) 试计算在 298K 和 p^\ominus 条件下, 下列两反应的 K_p^\ominus , 并指出哪一个反应可行。

	$CH_{4(g)}$	$CO_{2(g)}$	$H_{2(g)}$	$H_2O_{(g)}$	$CH_3COOH_{(g)}$	$C_2H_5OH_{(g)}$
$\Delta_f H_m^\ominus (kJ \cdot mol^{-1})$	-74.81	-393.51	-	-241.82	-431.92	-235.3
$S_m^\ominus (J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1})$	186.15	213.6	130.57	188.72	282.84	282.59

(2) 计算 0°C 时, 反应 $CH_{4(g)} + CO_{2(g)} \longrightarrow CH_3COO_{(g)}$ 的 K_p^\ominus (假设 0°C~25°C, $\Delta_r H_m^\ominus$, $\Delta_r S_m^\ominus$ 基本不变。)

科目名称:

普通化学

一、填空题 (42 分, 每空 1 分)

- 1) >0 2) >0 3) <0 4) >0 5) <0
- ①保持不变; ②溶液浓度; ③均发生变化; ④水溶液; ⑤通常不大; ⑥温度的影响; ⑦酸碱的相对强弱; ⑧ $10^{-2} \sim 10^{-7}$; ⑨ $<10^{-7}$; ⑩分步解离; ⑪ $K_{a1}^{\ominus} > K_{a2}^{\ominus} > K_{a3}^{\ominus}$ 。
- ①Fe, ② $\text{Fe} - 2\text{e} \longrightarrow \text{Fe}^{2+}$; ③Zn, ④ $\text{Zn} - 2\text{e} \longrightarrow \text{Zn}^{2+}$ 。
- ① $1\text{s}^2 2\text{s}^2 2\text{p}^6 3\text{s}^2 3\text{p}^6 3\text{d}^5 4\text{s}^1$ 或 $[\text{Ar}] 3\text{d}^5 4\text{s}^1$; ② $3\text{d}^5 4\text{s}^1$; ③四; ④VIB。
- ① $2\text{CH}_3\text{CN}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CNH}^+ + \text{CH}_3\text{CN}^-$
② $2\text{NOCl} + \text{Sn} \rightleftharpoons \text{SnCl}_2 + 2\text{NO}$
③ $\text{KF} + \text{IF}_5 \rightleftharpoons \text{K}[\text{IF}_6]$
- ① sp^3 ; ② $109^\circ 28'$; ③正四面体; ④ $\text{sp}^3 \text{d}^2$; ⑤ 90° ; ⑥正八面体。
- ①离子键; ②共价键; ③离子晶体; ④分子晶体; ⑤降低。
- ①一; ② $\lg c^-$ (或 $\lg c$); ③ t ; ④ $-k/2.303$ (或 $-k$)。

二、问答题 (58 分)

1. (12 分)

恒压时, $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ 1) 不恰当。放热时, 只在 ΔS 很小时, $|\Delta H| > |T\Delta S|$ 时, 也即使得 $\Delta G < 0$, 才会自发进行。(4 分)2) 不恰当。只在放热反应时, 且 $|\Delta H| > |T\Delta S|$, 则 $\Delta G < 0$, 才会自发进行。(4 分)3) 恰当。冰的熔化为吸热过程, 但由于 $\Delta G < 0$ (自发), 则必定有 $S_{m, \text{H}_2\text{O}(\text{s})}^{\ominus} < S_{m, \text{H}_2\text{O}(\text{l})}^{\ominus}$, 即 $\Delta S > 0$, 所以确实是熵增的重要结果。(4 分)

2. (10 分)

证明:

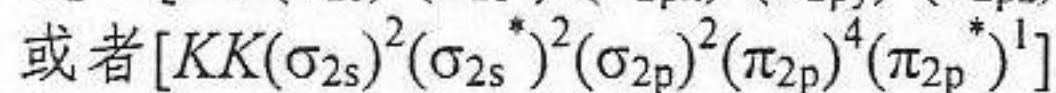
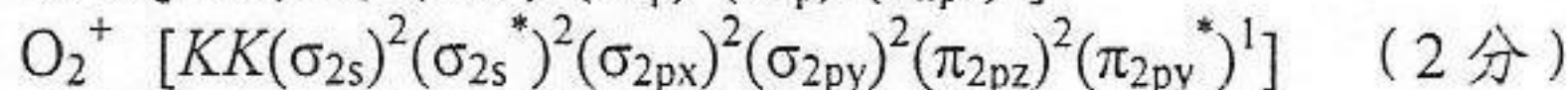
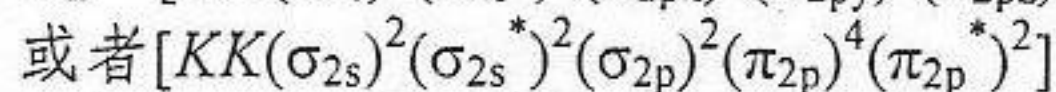
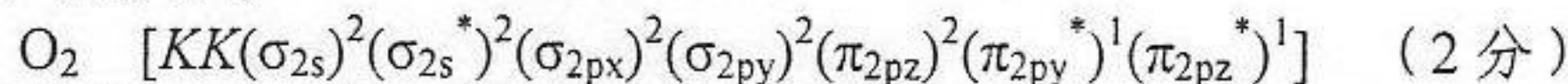
平衡时 $m-2x$ x 总浓度为 $m-x$ (2 分)

$$\Delta t_b = K_b(m-x) \quad x = m - \frac{\Delta t_b}{K_b} \quad (2 \text{ 分})$$

$$m-2x = m - 2\left(m - \frac{\Delta t_b}{K_b}\right) = 2\frac{\Delta t_b}{K_b} - m \quad (2 \text{ 分})$$

$$\therefore K_T^{\ominus} = \frac{m_{(\text{A}_2)}}{m_{(\text{A})}^2} = \frac{x}{(m-2x)^2} = \frac{m - \Delta t_b/K_b}{(2\Delta t_b/K_b - m)^2} = \frac{K_b(mK_b - \Delta t_b)}{(2\Delta t_b - mK_b)^2} \quad (4 \text{ 分})$$

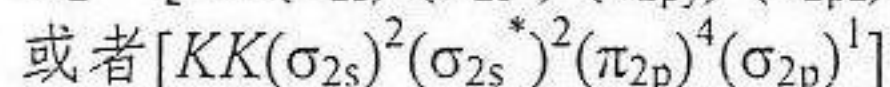
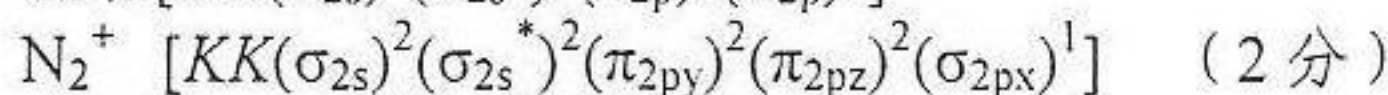
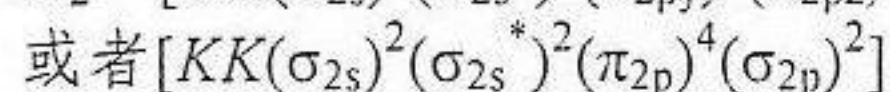
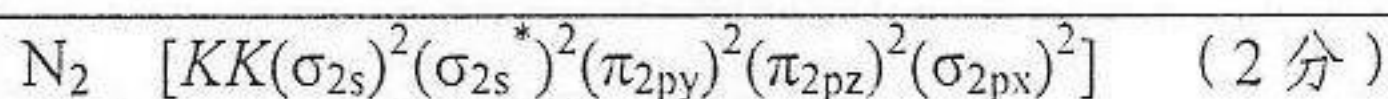
3. (12 分)

键级比为 2:2.5, 故 O_2 的键长比 O_2^+ 较长。 (2 分)

科目名称:

普通化学

共 3 页 第 1 页



键级比为 3 : 2.5, 故 N_2 的键长比 N_2^+ 较短。 (2 分)

4. (24 分)

S 原子 sp^3 杂化 (2 分), S—O 之间有 $\text{S} \rightarrow \text{O}$ 的 σ 配键 (2 分) 和 $\text{S} \leftarrow \text{O}$ 的 d-p π 键 (2 分)。在 $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ 中, S 原子有 3d 空轨道, 可以作为 Lewis 酸 (2 分); S、O 原子上都有孤对电子对, 可以作为 Lewis 碱 (2 分)。由于 S、O 原子都可以作配位原子, 所以二甲亚砷为两可配体 (2 分)。

可以用红外光谱来测定自由 $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{SO} \rightarrow \text{M}$ 和 $(\text{CH}_3)_2\text{SO} \leftarrow \text{M}$ 三种物

质的 $\nu_{\text{S-O}}$ (4 分), 若与自由的 $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ 相比, $\nu_{\text{S-O}}$ 蓝移 (4 分), 即为 S 原子配位 ($\text{M} \leftarrow \text{S}$), $\nu_{\text{S-O}}$ 红移即为 O 原子配位 ($\text{M} \leftarrow \text{O}$) (4 分)。

三、计算题 (50 分)

1. (10 分) 解:



$$\varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2} = \varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2}^\ominus + \frac{0.0592}{2} \lg \frac{[\text{H}^+]^2}{p_{\text{H}_2}} - \eta_{\text{H}_2} = 0 - 0.0592\text{pH} - 0.70 \quad (2 \text{ 分})$$

$$\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^\ominus + \frac{0.0592}{2} \lg [\text{Zn}^{2+}] = -0.7618 + \frac{0.0592}{2} \lg [10^{-7}] = -0.969 \text{ V} \quad (2 \text{ 分})$$

$[\text{Zn}^{2+}] = 10^{-7} \text{ M}$ 时, H_2 才析出, 则有:

$$-0.0592\text{pH} - 0.70 = -0.969, \text{pH} = 4.55 \quad (4 \text{ 分})$$

2. (10 分) 解:

$$\text{由 } \lg \frac{K_{T_2}^\ominus}{K_{T_1}^\ominus} = \frac{-\Delta_r H_m^\ominus}{2.303R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (2 \text{ 分}) \text{ 代入得: } \Delta_r H_m^\ominus = 152.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (3 \text{ 分})$$

$$\text{又 } \because \Delta_r H_m^\ominus = \sum E_{b(\text{反应物})} - \sum E_{b(\text{生成物})} \quad (2 \text{ 分})$$

$$\therefore E_{b(\text{I-I})} = \Delta_r H_m^\ominus = 152.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (3 \text{ 分})$$

3. (10 分) 解:



$$K = \frac{[\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{CO}_3^{2-}]} = \frac{K_{\text{sp}(\text{CaSO}_4)}}{K_{\text{sp}(\text{CaCO}_3)}} = 3.1 \times 10^3 \quad (5 \text{ 分})$$

$$[\text{SO}_4^{2-}] = 0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{[\text{SO}_4^{2-}]}{K} = \frac{0.01}{3.1 \times 10^3} = 3.2 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad (4 \text{ 分})$$

$\therefore \text{Na}_2\text{CO}_3$ 的最初浓度应为 $0.01 + 3.2 \times 10^{-6} \approx 0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。(1 分)

4. (20 分) 解:

(1) 对于反应(1)

$$\begin{aligned} \Delta_r H_m^\ominus &= \Delta_f H_{m, \text{CH}_3\text{COOH}(\text{g})}^\ominus - \Delta_f H_{m, \text{CO}_2(\text{g})}^\ominus - \Delta_f H_{m, \text{CH}_4(\text{g})}^\ominus \\ &= -431.92 + 393.51 + 74.81 = 36.4 \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \end{aligned} \quad (1 \text{ 分})$$

$$\begin{aligned} \Delta_r S_m^\ominus &= S_{m, \text{CH}_3\text{COOH}(\text{g})}^\ominus - S_{m, \text{CO}_2(\text{g})}^\ominus - S_{m, \text{CH}_4(\text{g})}^\ominus \\ &= 282.84 - 213.6 - 186.15 = -116.91 \text{ (J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}) \end{aligned} \quad (1 \text{ 分})$$

$$\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T \Delta_r S_m^\ominus = 36.4 - 298 \times (-116.91) \times 10^{-3} = 71.2 \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \quad (1 \text{ 分})$$

$$\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K_p^\ominus, \quad (1 \text{ 分}) \quad \therefore K_p^\ominus = 3.4 \times 10^{-13} \quad (1 \text{ 分})$$

对于反应(2)

$$\begin{aligned} \Delta_r H_m^\ominus &= \Delta_f H_{m, \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{g})}^\ominus - 2\Delta_f H_{m, \text{CH}_4(\text{g})}^\ominus - \Delta_f H_{m, \text{H}_2\text{O}(\text{g})}^\ominus \\ &= -235.3 - 2 \times (-74.81) - (-241.82) = 156.14 \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \end{aligned} \quad (1 \text{ 分})$$

$$\begin{aligned} \Delta_r S_m^\ominus &= S_{m, \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{g})}^\ominus + 2S_{m, \text{H}_2(\text{g})}^\ominus - 2S_{m, \text{CH}_4(\text{g})}^\ominus - S_{m, \text{H}_2\text{O}(\text{g})}^\ominus \\ &= 282.59 + 2 \times 130.57 - 2 \times 186.15 - 188.72 = -17.29 \text{ (J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}) \end{aligned} \quad (1 \text{ 分})$$

$$\Delta_r G_m^\ominus = 156.14 - 298 \times (-17.29) \times 10^{-3} = 161.3 \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \quad (1 \text{ 分})$$

$$\therefore K_p^\ominus = 5.3 \times 10^{-29} \quad (2 \text{ 分})$$

由于两个反应的 $\Delta_r H_m^\ominus > 0$, 且 $\Delta_r S_m^\ominus < 0$, \therefore 在任何温度下 $\Delta_r G_m^\ominus$ 都必定大于零, \therefore 该两个反应都不可行。(4 分)

$$(2) \Delta_r G_m^\ominus = 36.4 - 273 \times (-116.91) \times 10^{-3} = 68.3 \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \quad (2 \text{ 分})$$

$$\ln K_p^\ominus = -\frac{\Delta_r G_m^\ominus}{RT} = -\frac{68.3 \times 10^3}{8.314 \times 273} = -30.0918$$

$$\therefore K_p^\ominus = 8.54 \times 10^{-14} \quad (4 \text{ 分})$$

$$\text{或者 } \ln \frac{K_{p(1)}^\ominus}{K_{p(2)}^\ominus} = -\frac{\Delta_r H_m^\ominus}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\ln \frac{3.4 \times 10^{-13}}{K_{p(2)}^\ominus} = -\frac{36.4 \times 10^3}{8.314} \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{273} \right)$$

$$\text{解得 } K_{p(2)}^\ominus = 8.86 \times 10^{-14}$$