

2017~2018 年度第一学期《化学原理》期中考试试卷

班级_____ 姓名_____ 学号_____ 得分_____

一、单项选择题 (共 50 分, 每题 2 分)

1. 在同温同压下, 同体积的 N_2 和 H_2 进行比较, 下列说法中正确的是_____ (D)
 (A) 分子的数目: $N_2 < H_2$
 (B) 体系中方均根速率的数值: $N_2 > H_2$
 (C) 体系中最可几速率的数值: $N_2 > H_2$
 (D) 体系中具备最可几速率的分子份额: $N_2 > H_2$
2. 下列说法中正确的是_____ (C)
 (A) 实际气体在其压强比较低、温度比较高时为理想气体。
 (B) 等温等压下, 两种气体的相对扩散速率之比与它们摩尔质量的平均根成正比。
 (C) 理想气体分子的平均动能与气体温度成正比。
 (D) 理想气体分子的速率分布图与其能量分布图形态相同。
3. 预测 H_2 、 O_2 、 NO_2 、 SO_2 气体中, van der Waals 常量 a 最大的是_____ (D)
 (A) H_2 (B) O_2 (C) NO_2 (D) SO_2
4. 下列说法中正确的是_____ (C)
 (A) 永久气体永远不能被液化。
 (B) 沸点较高的气体, 则临界温度也一定高。
 (C) 沸腾现象在液体的内部和表面同时发生。
 (D) 过冷水的蒸汽压等于相同温度下冰的蒸汽压。
5. 下列表述中正确的是_____ (B)
 (A) 原子中的电子有确定的飞行轨道
 (B) 电子波函数的平方表示电子在空间某一点处出现的几率密度
 (C) 电子波函数的空间外形被称为电子云
 (D) 一个电子的行为可以用 n, l, m 三个量子数完全描述
6. 下列量子数中, 合理的是_____ (D)
 (A) 3, 0, 1, $-1/2$ (B) 2, 2, 0, $+1/2$
 (C) 4, 3, -4, $-1/2$ (D) 5, 2, 2, $+1/2$
7. 按类氢离子轨道能量计算公式, Li^{2+} 电子在 $n=1$ 轨道上的能量与 H 原子在 $n=1$ 轨道上的能量之比为_____ (C)
 (A) 3:1 (B) 6:1 (C) 9:1 (D) 1:3
8. 元素原子的电子排布, 有的出现“例外”, 主要是由于_____ (C)
 (A) 电子排布的三个原则不适用于该元素的原子。
 (B) 泡利不相容原理具有不足之处。
 (C) 通常使用的原子轨道能级图具有近似性。
 (D) 该元素原子的电子排布必须服从四个量子数的规定。
9. 下列关于波函数径向分布图的说法, 错误的是_____ (C)
 (A) 径向分布函数 $D(r)$ 代表在半径为 r 的单位厚度球壳内电子出现的概率。
 (B) 由径向分布图可以看出, 核外电子可认为是按层分布的。
 (C) 由径向分布图可以看出, $3s$ 电子云内部不存在节面。
 (D) 由径向分布图可以看出, 外层原子轨道存在钻穿效应。
10. 以下元素的原子半径递变规律是_____ (B)

- (A) Be<B<Na<Mg (B) B<Be<Mg<Na
(C) Be<B<Mg<Na (D) B<Be<Na<Mg
11. 根据原子轨道的 Cotton 能级图, 可以说明.....(B)
(A) 第四周期元素的 3d 轨道能级低于 4s。
(B) 第四周期的过渡金属被氧化时, 4s 轨道都先于 3d 轨道失去电子。
(C) 原子轨道的能量和原子序数有关, 各原子轨道均发生能级分裂。
(D) 钾原子的 1s 轨道能量与钙原子的 1s 轨道能量相等。
12. 下列关于原子半径的说法正确的是.....(C)
(A) 共价半径指同种元素的两个原子形成分子时, 核间距离的一半。
(B) 若一种元素同时具有共价半径和金属半径, 则其共价半径的数值较大。
(C) 若一种元素同时具有共价半径和金属半径, 则其共价半径的数值较小。
(D) 范德华半径的数值与共价半径和金属半径的数值相比较小。
13. O₃ 中的中心氧原子采用的杂化类型是.....(A)
(A) sp² (B) sp (C) sp³ (D) p 轨道成键
14. 下列离子或分子中, 具有反磁性的是.....(C)
(A) O₂ (B) O₂⁻ (C) O₂²⁻ (D) O₂⁺
15. 中心原子采用 sp³d 杂化轨道成键的分子, 空间构型可能是.....(B)
(A) 八面体, 四方锥, 平面正方形 (B) 直线形, T 形, 变形四面体
(C) 直线形, V 形, 平面正方形 (D) 变形四面体, 八面体, T 形
16. NO₃⁻ 离子中存在着.....(B)
(A) 一个 Π₄⁴ (B) 一个 Π₄⁶
(C) 一个 Π₄³ (D) 两个 Π₄⁵
17. 极性分子与非极性分子存在的吸引作用.....(C)
(A) 色散作用、取向作用 (B) 取向作用、诱导作用
(C) 色散作用、诱导作用 (D) 取向作用、诱导作用、色散作用
18. 在 CsCl 型的离子晶体中, 其晶胞的类型为.....(A)
(A) 简单立方 (B) 面心立方 (C) 六方 (D) 体心立方
19. 在周期表中, 第一电子亲和能具有最大值的元素是.....(B)
(A) 氟 (B) 氯 (C) 溴 (D) 氧
20. 根据下列配合物的磁矩, 指出属于外轨型配合物的是.....(C)
(A) [Fe(CN)₆]⁴⁻ (0 B.M.) (B) [Fe(EDTA)]Cl (1.8 B.M.)
(C) K₂[MnBr₄] (5.9 B.M.) (D) [Cr(NH₃)₆]Cl₃ (3.9 B.M.)
21. 下列影响配合物分裂能 Δ 大小的因素中, 正确的是哪一组.....(B)
(A) 配合物的几何构型: 八面体 > 正方形
(B) 配体种类: CN⁻ > H₂O > F⁻ > Cl⁻ > Br⁻ > I⁻
(C) 形成体的电荷: Fe³⁺ < Fe²⁺
(D) 中心原子 d 轨道的主量子数: 3d > 4d > 5d
22. 在 [AlCl₄]⁻ 中, Al³⁺ 所采用的杂化轨道预计为.....(B)
(A) sp (B) sp³ (C) dsp² (D) 没有杂化
23. 羰基配合物 [Fe(CO)₅] 的磁矩为 0, 它的空间构型为.....(C)
(A) 三角锥形 (B) 平面正方形 (C) 三角双锥形 (D) 四方锥形
24. 在八面体的 Co²⁺ 离子的配合物中, 高自旋状态和低自旋状态的晶体场稳定化能差值的绝对值为(不考虑电子成对能).....(B)
(A) 4Dq (B) 10Dq (C) 16Dq (D) 20Dq

25. 下列关于价键理论处理配合物的说法不妥的是_____ (D)
- (A) 并不是所有中心原子都能生成内轨型配合物
 (B) 并不是所有中心原子都能生成外轨型配合物
 (C) 中心原子用于形成配位键的原子轨道是杂化轨道
 (D) 正电荷高的中心离子形成的配合物都是内轨型配合物

二、填空题 (共 20 分, 每空 1 分)

- 当温度由 298K 升至 308K, 某液体的蒸气压增加了一倍, 则它的蒸发热为 52.8kJ/mol。
- 某气体的扩散速率是 Cl₂ 扩散速率的 2.10 倍, 则该气体在 298.15K 时的方均根速率为 680.05 m·s⁻¹。(Cl 的原子量为 35.45)
- 写出六方晶系的晶胞参数: a=b≠c, α=β=90°, γ=120°。
- H 原子的电子能级由量子数 n 决定, 而 Li 原子的电子能级由量子数 n 和 l 共同决定。
- P 和 S 中第一电离能较高的是 P。
- 请按照熔点由高到低的顺序, 重新排列下列分子: ① ② ③ ④。
① NaCl; ② MgCl₂; ③ AlCl₃; ④ SiCl₄。
- 原子轨道线性组合形成分子轨道需满足的原则是 对称性匹配、最大重叠、能量相近。
- O₂²⁻ 的分子轨道电子排布式为 (σ_{1s})²(σ_{1s}^{*})²(σ_{2s})²(σ_{2s}^{*})²(σ_{2px})²(π_{2py})²(π_{2pz})²(π_{2py}^{*})²(π_{2pz}^{*})², 键级为 反磁性。
- 下列各对分子间, 存在的分子间作用力类型分别是: a. H₂O 和 C₂H₅OH 分子间存在 取向力, 诱导力, 色散力, 氢键; b. N₂ 和 N₂ 分子间存在 色散力。
- Zn(NH₃)₄²⁺ 的中心离子所采取的杂化轨道应是 sp³ 杂化。
- 在电子构型为 d¹~d⁹ 的过渡金属离子中, 既能形成高自旋又能形成低自旋八面体配合物的离子, 其 d 电子构型是 d⁴~d⁷。
- 配离子 Ti(H₂O)₆³⁺ 可见光谱的最大吸收峰在 20300cm⁻¹, 则其 CFSE=-8120 cm⁻¹。
- 配体 F⁻、H₂O、CN⁻ 在光谱化学序列中的顺序是 F⁻<H₂O<CN⁻。
- [Fe(CN)₆]³⁻ 配离子的中心离子在晶体场中的 d 电子分布可表示为 t_{2g}⁵e_g⁰ (用符号表示)。
- 请按分裂能由大到小的顺序重新排列: ④②①③。
 ① [Co(NH₃)₆]²⁺; ② [Fe(CN)₆]⁴⁻; ③ [NiCl₄]²⁻; ④ [Ni(CN)₄]²⁺。

三、计算与简答 (共 20 分)

1. 利用 Born-Haber 循环, 求 MgCl_2 的晶格能。(已知 Mg 的升华热为 141 kJ/mol , Mg 原子的第一、第二电离能分别为 737.7 kJ/mol 、 1450.7 kJ/mol 。 Cl_2 的离解能是 244 kJ/mol , Cl 原子的电子亲和能是 -348.8 kJ/mol , MgCl_2 的生成热为 -641.62 kJ/mol)

$$\Delta_f H_m^\theta(\text{MgCl}_2) = \Delta_{\text{升华}} H_m^\theta(\text{Mg}) + \Delta_{\text{键能}} H_m^\theta(\text{Cl-Cl}) + 2\Delta_{\text{亲和}} H_m^\theta(\text{Cl}) + \Delta_{\text{电离1}} H_m^\theta(\text{Mg}) + \Delta_{\text{电离2}} H_m^\theta(\text{Mg}) + (-U)$$

$$U = 141 + 244 + (-348.8) \times 2 + (737.7 + 1450.7) - (-641.62) \\ = 2517.42 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

2. 请在同一图上画出氢原子 $3d$ 、 $4s$ 、 $4p$ 原子轨道的径向分布示意图。

3. 用晶体场理论判断配离子 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 是高自旋还是低自旋, 并计算配合物的磁矩 μ 以及晶体场稳定化能 (CFSE)。

解: 因 H_2O 是弱场配体, 所以 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 是高自旋配合物, 组态为 d^6 , 有 4 个单电子, $\mu = [n(n+2)]^{0.5} = [4(4+2)]^{0.5} = 4.9 \text{ B.M.}$

$$\text{CFSE} = 4 * (-4Dq) + 2 * 6Dq = -4Dq$$

因 CN^- 是强场配体, 所以 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 是低自旋配合物, 组态为 d^6 , 没有单电子, $\mu = 0 \text{ B.M.}$

$$\text{CFSE} = 6 * (-4Dq) = -24Dq$$