

仿, B 的光谱数据如下:

IR:  $\nu_{\text{MAX}}(\text{cm}^{-1})$  3200—2700 和 1650

$^1\text{H NMR}$ :  $\delta$  (ppm) 1.3 (单峰, 1H), 7.0 (二重峰, 1H), 4.5 (二重峰, 1H),

2.8 (四重峰, 2H), 1.2 (三重峰, 3H)

(1) 写出 A、B 和 C 的结构式。

(2) 写出 A 可能的异构体构型式。

(3) 解释 B 溶于碱的原因并写出在碱溶液中分解的机理。

六、用简便合理的方法除去下列化合物中的少量杂质。

1、正溴丁烷中含少量的正丁醇和正丁醚

2、乙酸乙酯中含少量乙醇和乙酸

3、苯中含少量噻吩

4、苯胺中含少量硝基苯

5、苯甲醇中含少量苯甲醛

6、对硝基苯酚中含少量邻硝基苯酚

7、喹啉中含少量苯胺

## 物化部分

计算中可能用到的物理常数和换算因子

$\Pi=3.14$   $F=96500\text{C/mol}$   $C=2.998 \times 10^8 \text{ m/s}$   $R=8.314\text{J/(K.mol)}$   $h=6.626 \times 10^{-34} \text{ J.s}$

$34 \text{ J.s}$

$N_0=6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$   $1\text{A}=10^{-10}$

有关元素的原子量:  $\text{Ag}=107.9, \text{Pb}:207.2$   $\text{N}:14.01, \text{O}:16.00$

一、填空题 (本题 20 分)

1、一摩尔 He 气 (视为理想气体) 298K 及  $5 P^\circ$  压力经等温可逆膨胀为  $1 P^\circ$  压力, 体系做功  $W=()$  J。

2、氢气的焦耳—汤姆逊系数在 195K 以上为负值, 常温下氢气节流膨胀后, 温度( )。

3、25 °C 及  $P^\circ$  压力下, 由 2 摩尔 C (石墨) 和 2 摩尔氧气生成 2 摩尔  $\text{CO}_2$  (气体) 的热效应为 -788KJ, 则 C (石墨) 的标准燃烧焓和  $\text{CO}_2$  (气体) 的标准生成焓分别为 ( ) 千焦/摩尔和 ( ) 千焦/摩尔。

4、实际二元溶液中, 若 A 组分对拉乌尔定律产生正偏差, 则 B 组分对拉乌尔定律产生 ( ) 偏差。

5、用一半透膜将由 A 和 B 构成的二元溶液和纯 A 隔开, 半透膜只允许 A 分子通过。在一定温度下达渗透平衡时, 体系的相数  $\phi=()$ , 自由度  $f=()$ 。

6、 $\text{FeCl}_3$  和水能形成四种水合物:  $\text{FeCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ 、 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ 、 $\text{FeCl}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ 、 $2\text{FeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ , 它们都有相合熔点, 这个盐水体系的组分数为 ( )。

在  $\text{FeCl}_3$  与水的相图上, 有 ( ) 个低共熔点, 与冰共晶的水合物为 ( )。

7、298K 时, 用 Pb 做电极, 电解  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  溶液, 该溶液的浓度为每 1000g 水中含有  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  16.64g, 当与电解池串联的银库仑计中有 0.1658 g 银沉积后停止通电, 阳极部溶液质量为 62.50g, 经分析含  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  1.151 g, 则  $\text{Pb}^{2+}$  的迁移数为 ( )。

8、根据范霍夫规则,  $k_{T+10}/k_T = 2 \sim 4$ , 则在 298K~308K 之间, 服从此规则的化学反应的活化能的范围为 ( ) 千焦/摩尔。

9、化学反应  $A=B$ , 当以 A 的初始浓度为 0.1 摩尔/ $\text{dm}^3$  进行反应时, 测得速率常数  $k=0.4\text{dm}^{-3}/(\text{摩尔}\cdot\text{小时})$ , 则该反应在反应条件下的半衰期为 ( ) 小时。

10、在考虑电解质对溶胶的聚沉能力时, 首先考虑反号离子的影响, 在反号离子价数相同的情况下, 一般是比较同号离子的电价, 同号离子电价越大, 聚沉能力越 ( )。

## 二、选择题 (本题 28 分)

1、 $\Delta H=Q_p$  适用于下列那个过程 ( )

A 理想气体从 1013.25KPa 压力反抗恒定外压膨胀到 101.325KPa 压力。

B  $0^\circ\text{C}$ , 101.325KPa 压力下, 冰溶化成水。 C 电解硫酸铜水溶液

D A、B 和 C 三个过程。

2、 $0^\circ\text{C}$  时, 水和冰的密度分别为 1.00 千克/升和 0.917 千克/升,  $0^\circ\text{C}$  时, 冰变成水过程的  $(\alpha_w/\alpha_P)_T$  的变化值为 ( )

A  $1.63 \times 10^{-3} \text{ dm}^3/\text{mol}$  B  $1.63 \times 10^{-6} \text{ dm}^3/\text{mol}$  C  $-1.63 \times 10^{-3} \text{ dm}^3/\text{mol}$  D  $1.63 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$

3、在理想气体的 S—T 图中, 通过某点可分别做出等容线和等压线, 其斜率分别为  $(S/T)_V=X$  和  $(S/T)_P=Y$ , 则在该点两曲线的斜率大小关系为 ( )

A  $X < Y$  B  $X=Y$  C  $X > Y$  D 无法确定

4、300K 时, 分布在  $J=1$  转动能级上的分子数是  $J=0$  的能级上的  $3e^{-0.1}$  倍, 则分子转动特征温度是 ( )

A 10K B 15K C 30K D 300K

5、忽略 CO 和  $\text{N}_2$  的振动运动对熵的贡献的差别, 在 T 时,  $\text{N}_2$  和 CO 的摩尔熵的大小关系是 (近似认为  $I_{\text{CO}} \approx I_{\text{N}_2}$ ) ( )

A  $S_{\text{m}(\text{CO})} > S_{\text{m}(\text{N}_2)}$  B  $S_{\text{m}(\text{CO})} < S_{\text{m}(\text{N}_2)}$  C  $S_{\text{m}(\text{CO})} = S_{\text{m}(\text{N}_2)}$  D 无法确定

6、质量摩尔浓度为 m 的  $\text{H}_3\text{PO}_4$  溶液, 在  $\text{H}_3\text{PO}_4$  完全电离的情况下,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  的平均活度系数为  $\gamma_{\pm}$ , 则该条件下溶质活度为 ( )

A  $\alpha = 4m^4 \gamma_{\pm}^4$  B  $\alpha = 4m \gamma_{\pm}^4$  C  $\alpha = 27m \gamma_{\pm}^4$  D  $\alpha = 27m^4 \gamma_{\pm}^4$

7、某三维平动子的平动能  $\epsilon_i = 6h^2/(8mv^2)^{2/3}$ , 能级的简并度为 ( )

A 1 B 3 C 6 D 0

8、TK 下, 具有玻尔兹曼分布的体系, 某一能级上分子个数  $N_i$  在总分子数 N 中所占的比例为 ( )

A  $g_i e^{-\epsilon_i/KT} / (\sum g_i e^{-\epsilon_i/KT})$  B  $g_i e^{-\epsilon_i/KT}$  C  $\epsilon_i$  D  $\sum g_i e^{-\epsilon_i/KT}$

9、298K 时, 水与空气的界面张力为 0.07288N/m, 今欲在空气中使某水体系的表面

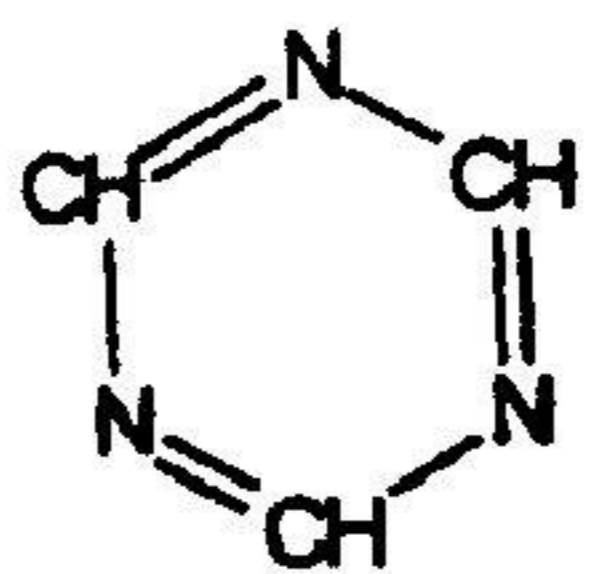
积增大 2 平方米, 则外界对体系所做的可逆功为 ( )

- A 0.07288J    B 0J    C 0.03644J    D 0.14576J

10、P ' d' 组态的光谱项为 ( )

- A  $^3F$ 、 $^3D$ 、 $^3P$ 、 $^1F$ 、 $^1D$ 、 $^1P$ , B  $^3F$ 、 $^1P$ , C  $^1F$ 、 $^3P$ , D  $^2F$ 、 $^2D$ 、 $^2P$ 。

11、对称三氮杂苯                      的分子点群为 ( )



- A  $C_{3v}$     B  $D_{6h}$     C  $D_{3h}$     D  $D_{3d}$

12、下列哪种点群的分子为极性分子 ( )

- A  $D_{nd}$     B  $T_d$     C  $O_h$     D  $C_{nv}$

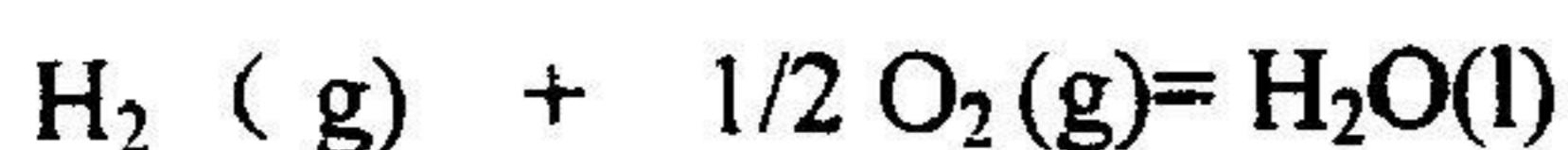
13、下列哪个或哪几个算符为线性算符 ( )

- A  $5x^2d^2/(dx^2)$     B  $\int dx$     C 二次方根    D  $\exp$

三、(本题 8 分) 一摩尔单原子理想气体于 273K,  $P^0$  压力下经绝热可逆膨胀至压力为  $0.5P^0$ , 计算此过程的  $Q$ 、 $W$ 、 $\Delta u$ 、 $\Delta H$ 、 $\Delta S$ 、 $\Delta F$ 、 $\Delta G$ 。(已知 273K,  $P^0$  压力下, 该气体的摩尔熵为 100J/K)

四、(本题 10 分) 25 °C 时电池

$Pt, H_2(g, P^0) | KOH(1M) | Ag_2O(s), Ag(s)$  的电动势为 1.172V, 氢和氧在相同溶液中构成的电池在氧和氢分压分别为  $P^0$  时的电动势为 1.229V, 若氢与氧气在上述 KOH 溶液中构成电池的电池反应为:



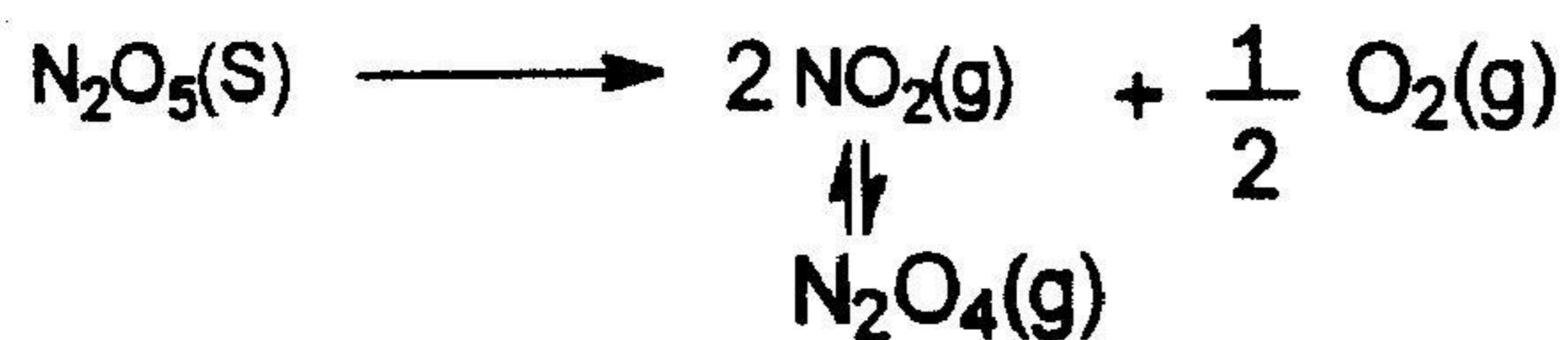
计算: (1)、两电池的标准电动势  $E^\circ$ ,

(2)、25 °C 时  $Ag_2O(s)$  的分解压, 并判断  $Ag_2O(s)$  能否在空气中自行分解?

(空气中氧=分压为  $0.21P^0$ )

(计算过程中各物质的活度系数与逸度系数均可看做 1)

五、(本题 8 分)  $N_2O_5$  是固态晶体物质, 具有很高的蒸气压, 在任何溶剂中都能完全分解, 在  $CCl_4$  溶剂中  $N_2O_5$  按下式分解



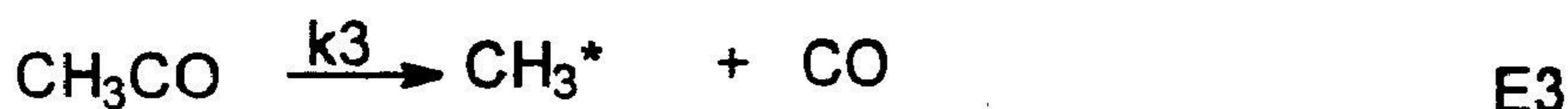
此反应为一级反应, 由于  $NO_2$  及  $N_2O_4$  均能完全溶于  $CCl_4$ , 只有  $O_2$  逸出。下表是一定量的  $N_2O_5$  (S) 在  $CCl_4$  中 30 °C 分解时, 在不同时刻收集到的  $O_2$  的体积, (标准状况下体积)

时间 (S)	0	2400	9600	16800	$\infty$
$V_{O_2}$ (毫升)	0	15.65	45.85	63.00	84.85

(1)、计算速率常数  $k$  及半衰期  $t_{1/2}$  (30 °C)

(2)此反应活化能为  $1.02 \times 10^5 \text{ J/mol}$ ，若欲在 2400 s 时收集  $\text{O}_2$  80.00ml (标准状况下体积)，则应在什么温度下进行上述分解反应)

六、(本题 6 分) 乙醛的分解反应  $\text{CH}_3\text{CHO} = \text{CH}_4 + \text{CO}$  是由下面几个步骤构成的



各步骤相应活化能分别为  $E_1$ 、 $E_2$ 、 $E_3$  和  $E_4$ ，试用稳态近似法导出  $d[\text{CH}_4]/(dt)$  表示的总的机理速率方程，并确定表观速率常数与各步骤速率常数的关系，给出表观活化能与各步骤活化能之间的关系。

七、(本题 10 分)

已知 D 的原子量  $M_D = 2.016$ ，设 DX 分子为刚性转子，核间距为  $r = 1.275 \text{ \AA}$ ，测得转动谱线间距  $\Delta \nu = 10.8750 \text{ cm}^{-1}$ 。试计算：

(1)、转动惯量  $I$ ，

(2)、X 的原子量  $M_X$ ，并指明 X 可能是哪一种元素的哪一种同位素。

八、(本题 10 分)

AgBr 晶体属于 NaCl 结构型，密度  $\rho = 6.47$ ，克式量  $M = 187.77$ 。试计算：

(1)、晶胞常数  $a$ ，

(2)、若用  $\lambda = 0.58 \text{ \AA}$  的  $\text{Pd K}_\alpha$  射线照射在 AgBr 粉末样品上，200 衍射的  $\theta$  为多少度？