

写出 A → G 的结构式及 A 酸催化生成 G 的反应机理。

六、实验室可由环己醇酸催化脱水制备环己烯



请简要回答下列问题：

- 1、粗产物环己烯中为什么要加入氯化钠使水层饱和？
- 2、作干燥剂用的 CaCl_2 加多或加少有什么影响？
- 3、在反应进行时为什么要控制加热速度，温度过高过低有什么不好？
- 4、本实验中为什么要采取边反应边蒸出产物的方法？等反应完全后再将产物分离是否可行？

(物理化学)

1、常用常数： $R=8.314\text{J/kmol}$, $k=1.38 \times 10^{-23}\text{J/k}$.

电子质量 $m_e=0.911 \times 10^{-30}\text{kg}$ 电子电荷 $e=-1.602 \times 10^{-23}$ 库仑， $h=6.626 \times 10^{-34}\text{J.S}$

2、原子量：He:4.0;H:1.0;I:126.9

一、判断下列说法是否正确，正确者在 () 内打“√”，错误者在 () 内打“×” (本题共 15 分)

- 1、气体的内能和焓仅仅是温度的函数。 ()
- 2、对 $\Delta C_p > 0$ 的反应， $[\quad] > 0$ ()
- 3、二元溶液中，若一个组分在某个浓度范围内服从拉乌尔定律，则另一个组分在该浓度范围内必然服从亨利定律。 ()
- 4、CO 与 N_2 具有相同的分子量，若近似认为两者转动惯量相同，则两个分子具有相同的转动配分函数值 (相同条件下) ()
- 5、根据熵判断据 $\Delta S=0$ 的过程为可逆过程，绝热体系中，由于 $Q=0$ 所以 $\Delta S=0$ ，故而任何绝热过程均为可逆过程。 ()
- 6、稀溶液的沸点一定高于纯溶剂。 ()
- 7、单组分体系，当气-液两相达平衡时，P-T 曲线的斜率 > 0 。 ()
- 8、 Na_2CO_3 (s) 和水可形成下列水合物： $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (S) $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (S) 和 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (S)，据此，当将水与 Na_2CO_3 (S) 混合时，体系为 5 相体系，组分数为 5。 ()
- 9、无限稀释时，HCl, KCl 和 NaCl 三种溶液在相同温度、相同浓度、相同电位梯度下，三种溶液中 Cl^- 的迁移速度相同，所以，三种溶液中 Cl^- 的迁移数也相同。 ()
- 10、对反应 $\text{A} \rightarrow \text{P}$ ，反应物反应掉 75% 所需的时间是反应掉 50% 所需时间的三倍，则该反应为二级反应。 ()

二、选择与填空 (本题共 33 分)

1、25 °C, P 下, 将 0.5mol 的 N₂ 与 0.5mol 的 O₂ (均为理想气体) 混合, 此过程的 $\Delta_{mix}V$ 与 $\Delta_{mix}G$

- a) $\Delta_{mix}V=0$ $\Delta_{mix}G < 0$ b) $\Delta_{mix}V > 0$ $\Delta_{mix}G=0$
 c) $\Delta_{mix}V=0$ $\Delta_{mix}G=0$ d) $\Delta_{mix}V < 0$ $\Delta_{mix}G < 0$

2、50 °C 时, 液体 A 的饱和蒸汽压为 0.8P°, 液体 B 的饱和蒸汽压为 1.6P° 在 P° 压力下, 混合 A、B 后的理想溶液的沸点为 50 °C, 则该溶液组成为 ()

- a) $x_A=0.35$, b) $x_A=0.75$, c) $x_A=0.50$, d) $x_A=0.10$

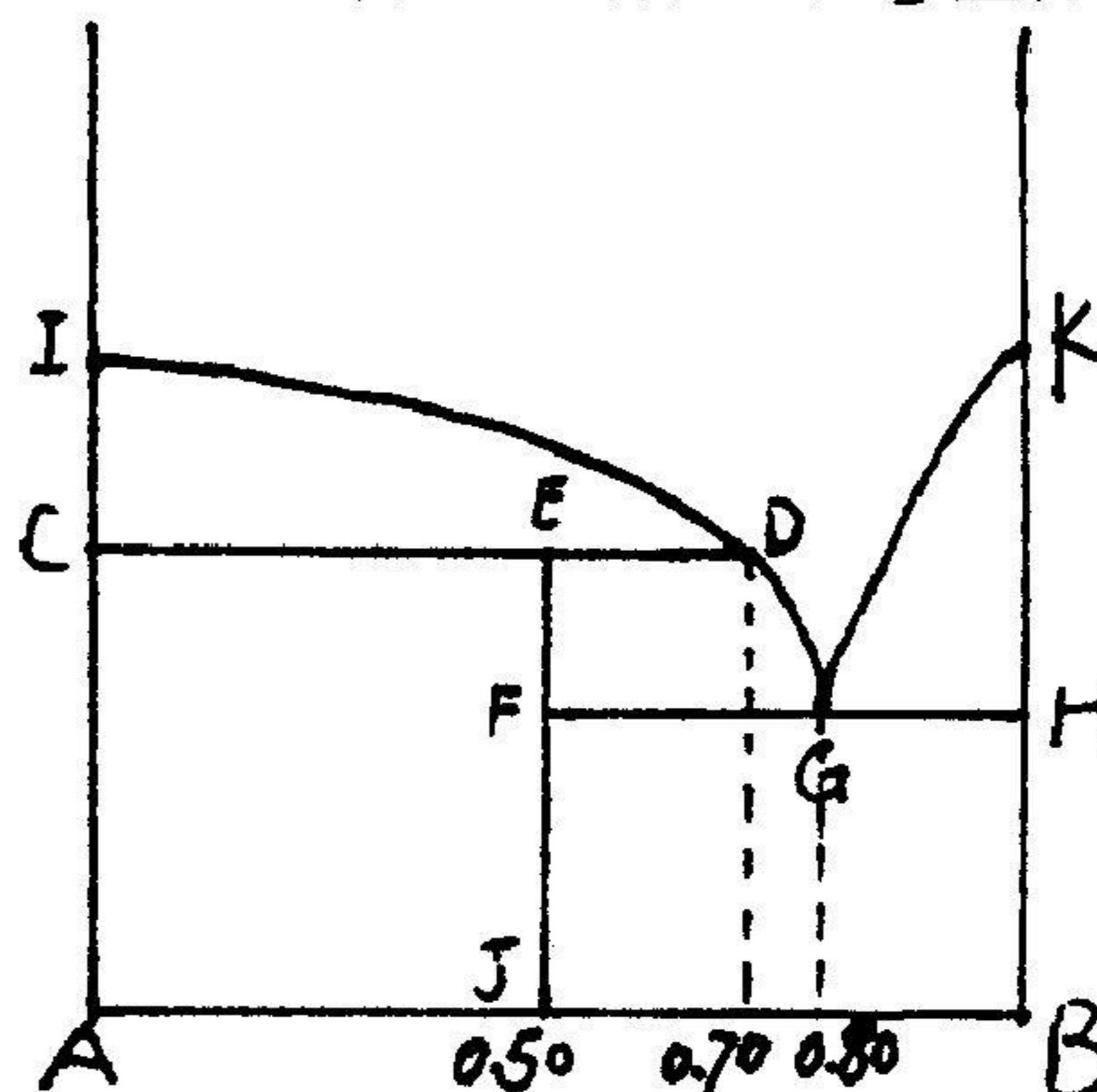
3、298K 时, 处于 1.0 立方米的容器中的 He 为理想气体, 若不考虑核自旋和电子运动, 则配分函数 q 为

- a) 7.72×10^{30} b) 3.86×10^{30} c) 1.98×10^{10} d) 3.91×10^{20}

4、某顺磁性物质, 固态晶相除受温度和压力的影响外, 还与磁场强度有关, 在一定温度和压力下的磁场中, 该物质最多可出现的相数为 ()

- a) 1 b) 2 c) 3 d) 4

5、某体系相图如右图所示, 其中 I 与 K 分别为 A 与 B 的熔点, 各点的 x_B 值标于图上, 则 CED 线为 () 相平衡共存, 各相分别为 ()



6、上题中, 当 $x_B=0.5$ 的溶液冷却到 CED 线以下的温度的过程中, 当冷却到 IDG 曲线时, 体系析出 (), 当冷却到 CED 线所表示的温度时, 体系发生 () 变化, 析出 ()

7、 $PCl_5(g)$ 分解反应, 在 473K 平衡时, 有 48.5% 分解, 在 573K 平衡时有 97% 分解, 此反应的 $\Delta_r H_m$

- a) 等于零 b) 小于零 c) 大于零 d) 无法判断

8、稀油酸钠水溶液的表面张力 γ 与溶质活度 a 呈线性关系, $\gamma = \gamma_0 - ba$, γ_0 为纯水的表面张力, 298K 时, $\gamma_0 = 0.072 N/m$, b 为常数, 实验测得 298K 时, 活度为 a 的油酸钠水溶液的表面吸附量为 $4.33 \times 10^{-6} mol/m^2$, 则该溶液的表面张力为: ()

- a) 0.072 N/m b) 0.102 N/m c) 0.025 N/m d) 0.061 N/m

9、 $A \rightarrow P$ 为一级反应, 速率常数为 k, 则反应物反应掉 1/n 所需的时间为 ()

10、分别用 $1.0 mol \cdot dm^{-3}$ 的 NaCl, $0.005 mol \cdot dm^{-3}$ 的 Na_2SO_4 和 $0.0033 mol \cdot dm^{-3}$ 的 Na_3PO_4 聚沉 20.0ml $Fe(OH)_3$ 溶胶, 使该溶胶聚沉至少需加的电解质的数量为: NaCl : 21.0ml; Na_2SO_4 : 125ml; Na_3PO_4 : 7.4 ml, 则各电解质对 $Fe(OH)_3$ 溶胶的聚沉值为: NaCl () Na_2SO_4 () Na_3PO_4 () $Fe(OH)_3$ 溶胶中胶粒带 () 电荷。

11、动能为 300 电子伏的电子，其德布罗意波长为多少 Pm($1\text{Pm}=10^{-12}\text{m}$, $1\text{ev}=1.602 \times 10^{-12}\text{erg}=1.602 \times 10^{-19}\text{J}$) ()

a)36Pm b)71Pm c)25Pm d)300Pm

12、下列算符中为线性算符的是 ()

a) $x, d/dx, d^2/dx^2$ b)log c)二次方根 d)sin,cos

13、Cl 原子的基态光谱支项为 ()

a) $^2P_{1/2}$ b) 3D_3 c) $^2P_{3/2}$ d) $^2S_{2/2}$

14、键型分别为 $\Pi_1 + \Pi_1$ 、 $\Pi + \Pi$ 的分子可能是

a)O₂ 和 N₂, b)B₂ 和 C₂ c)B₂ 和 N₂ d)O₂ 和 F₂

15、某分子的基频振动为 2330cm^{-1} , 紫外光电子能谱上 1873cm^{-1} 处的一组多重峰对应于哪一种电子的电离 ()

a) 强反键电子 b) 强成键电子, c) 价层非键电子 d) 内层电子

16、对称操作矩阵

$$\begin{bmatrix} 1/2 & -3^{0.5}/2 & 0 \\ 3^{0.5}/2 & 1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

代表

a) δ_{xy} 反映 b) 反演 c) C_6 旋转 d) 恒等操作

17、已知分子 A 既有旋光性又有偶极矩，其分子对称性属于下列点群之一，则它可能是 ()

a)D_{nd} b)C_n c)C_s d) T_d

18、NO₂⁺、NO₂、NO₂⁻ 的键角最可能的数值是 ()

a) 180°、132°、115° b) 115°、132°、180°

c) 152°、132°、110° d) 120°、135°、148°

19、若点阵中任何两个点阵点之间的波程差为整数倍波长，则平移群中的向量 a b c 应是 ()

a) 素格子的向量 b) 复格子中的素向量 c) 复格子中的复向量 d) 任意两个点阵点之间的向量

20、金属单质 Au 为立方晶系，每个晶胞中含 4 个原子，其空间占有率为 ()

a)68.02% b) 74.05% c) 34.01% d) 100%

21、立方 ZnS 与 NaCl 晶体的相同之处是 ()

a) 晶胞常数 b) 结构基元 c) 点阵型式 d) 结构型式

22、晶体中的离子极化通常导致 ()

a) 比起离子半径和，键长增加， b) 配位数降低

c) 化学键中共价成份减少 d) 晶格能减少

三、(本题共 12 分) 用 HMO 法求解烯丙基的 Π 型分子轨道及能量。根据这一理论，烯丙基及其正负离子的 Π 键键能顺序如何？哪些具有顺磁性？有人说，即使不求解，也可知烯丙基没有 $\Psi=0.5(\Phi_1+2^{0.5}\Phi_2-\Phi_3)$ 形式的 Π 型分子轨道，这是真的吗？为什么？

四、(本题 8 分)气相反应 $2\text{HI}(\text{g}) = \text{I}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$, $\Delta_r U^\circ(\text{o}) = 12300 \text{ J/mol}$, $\text{HI}(\text{g})$, $\text{H}_2(\text{g})$ 和 $\text{I}_2(\text{g})$ 的转动惯量分别为 0.431×10^{-40} 、 0.460×10^{-40} 和 $741.6 \times 10^{-40} \text{ Kg}\cdot\text{m}^2$ 不考虑核自旋效应、电子效应和激发态的振动能, (1) 计算 717K 时上述反应的平衡常数; (2) 717K 时将 HI 充到一定体积的容器中, 计算达平衡时三者分压之比 $P_{\text{HI}} : P_{\text{I}_2} : P_{\text{H}_2}$

五、(本题共 10 分)溶液中的反应 $\text{A} \rightarrow \text{B}$, A、B 在溶液中的活度系数均为 1.0, 已知 $\Delta_r G^\circ_{\text{m}}(\text{A}, \text{S}) = a$, $\Delta_r G^\circ_{\text{m}}(\text{B}, \text{S}) = b$, A、B 在该溶剂中的饱和浓度分别为 m_1' 和 m_2' . 求反应 $\text{A}(m_1) = \text{B}(m_2)$ 的 ΔG .

六、(本题共 10 分)某固体卤化物 MX 在水溶液中按下式电离



18 °C 和 25 °C 时 MX 的活度积分分别为 1.0×10^{-5} 和 1.5×10^{-5} ,

(1) 求 18 °C 和 25 °C 时下列电池的电动势



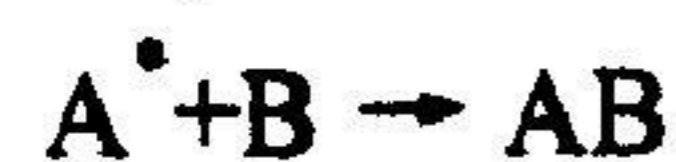
(2)、假设上述反应的 $\Delta C_p = 0$, 求电池反应的 ΔH 、 ΔS 。

七、(本题 12 分)气相反应 $\text{A}(\text{g}) + \text{B}(\text{g}) = \text{P}(\text{g})$, 25 °C 时实验测得 (1) 当 A 与 B 的初始分压 P_A^0 与 P_B^0 分别为 $0.50 P^0$ 和 $0.005 P^0$ 时, 反应的半衰期与 B 的初始分压无关; (2) 当 $P_A^0 = P_B^0 = 0.5 P^0$ 时, 半衰期与 $(P_A^0)^{-1}$ 或 $(P_B^0)^{-1}$ 成正比; (3) 35 °C, $P_A^0 = P_B^0 = 0.5 P^0$ 时, 半衰期减少到 25 °C 相同实验条件下的一半。

(1)、求反应级数

(2)、反应活化能

(3)、有人认为该反应机理为



请验证该机理是否正确?