

们的 NMR 谱分别为:

A: $\delta = 1.05\text{ppm}$ (6H) 三重峰

$\delta = 2.47\text{PPM}$ (4H) 四重峰;

B: $\delta = 1.02\text{pp}$, (6H) 双重峰

$\delta = 2.13\text{ppm}$ (3H) 单峰

$\delta = 2.22\text{ppm}$ (1H) 七重峰;

C: $\delta = 1.02\text{ppm}$ (9H) 单峰

$\delta = 9.2\text{ppm}$ (1H) 单峰; $\delta\delta\delta$

写出 A、B、C 的结构式, 并对其 NMR 数据进行解释。

物理化学(含结构化学)

可能用到的物理常数、换算因子和数学公式:

$$F = 96500\text{C} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$h = 6.626 \times 10^{-27}\text{erg} \cdot \text{s} \quad 6.626 \times 10^{-34}\text{J} \cdot \text{s}$$

$$h = 1.38 \times 10^{-23}\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\text{中子质量 } m_n = 1.675 \times 10^{-27}\text{kg}$$

$$1\text{A} = 10^8 \text{ cm} = 10^{-10} \text{ m}$$

$$\int \sin \mu \cos \mu \, d\mu = \frac{\cos 2\mu}{4\mu}$$

一、选择填空题(本题 20 分)

1. 理想气体 A ($n_A = 298.15\text{K}, P_A, V$) 与 B ($n_B = 298.15\text{K}, P_B, V$) 混合 A ($n_A + n_B = 298.15\text{K}, P_A + P_B, V$), 则()

(A) $\Delta_{\text{mix}}S > 0, \Delta_{\text{mix}}G < 0$ (B) $\Delta_{\text{mix}}S = 0, \Delta_{\text{mix}}G = 0$

(C) $\Delta_{\text{mix}}S > 0, \Delta_{\text{mix}}G > 0$ (D) $\Delta_{\text{mix}}S > 0, \Delta_{\text{mix}}G = 0$

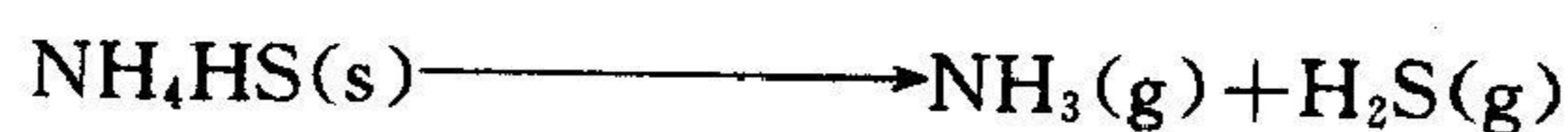
2. 两液体的饱和蒸压分别为 P_A^*, P_B^* , 它们混合后形成理想溶液, 液相组成为 X_A, X_B , 与之相平衡的气相组成为 y_A 和 y_B , 若 $P_A^* > P_B^*$, 则:()

(A) $X_A < X_B$ (B) $Y_A > Y_B$

(C) $Y_A > X_A$ (D) $Y_A < Y_B$

3. 将 3.0 g $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ (摩尔质量为 60) 和 17.1 g 某物质分别溶解到 1000 g H_2O 中, 实验测得 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 溶液的渗透压为该物质渗透压的两倍, 该物质的摩尔质量为 _____。

4. 298.15K 时, 将 $\text{NH}_4\text{HS}(\text{s})$ 放入一抽空的容器中, NH_4HS 依下反应分解:

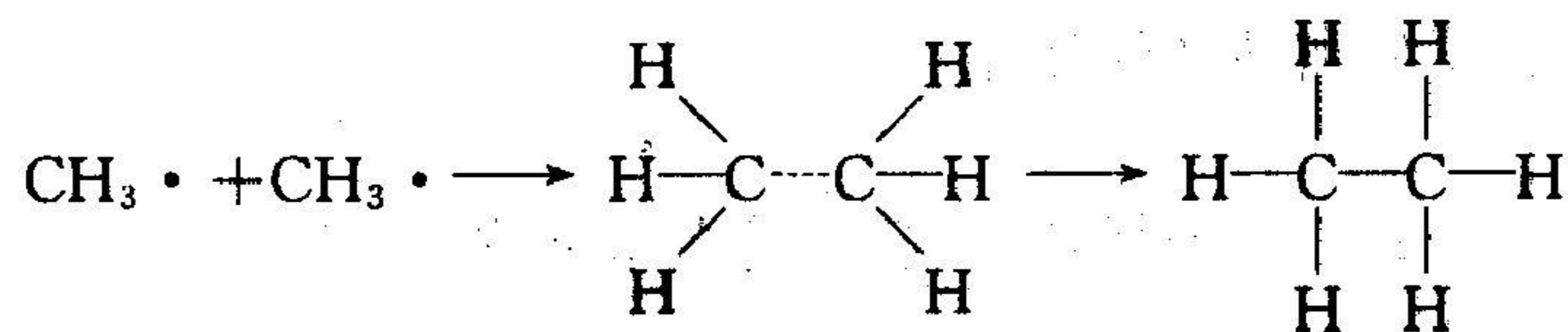


测得的其平衡分压分 66.66kPa, 则 $\Delta_r G_m^\ominus(298\text{K}) = \underline{\hspace{2cm}} \text{ J}$ 。

5. 25℃ 时 $\Lambda_m^\infty(\text{L} : \text{I}), \lambda_m^\infty(\text{H}^-), \Lambda_m^\infty(\text{LiCl})$ 的值分别为 $1.17 \times 10^{-2}, 3.50 \times 10^{-2}$ 和 $1.15 \times 10^{-2}, \text{s} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$, LiCl 中的 t_1 为 0.34, 当假设其中的电解质完全电离时, HI 中的 t_1 为:()

(A) 0.18 (B) 0.82 (C) 0.34 (D) 0.66

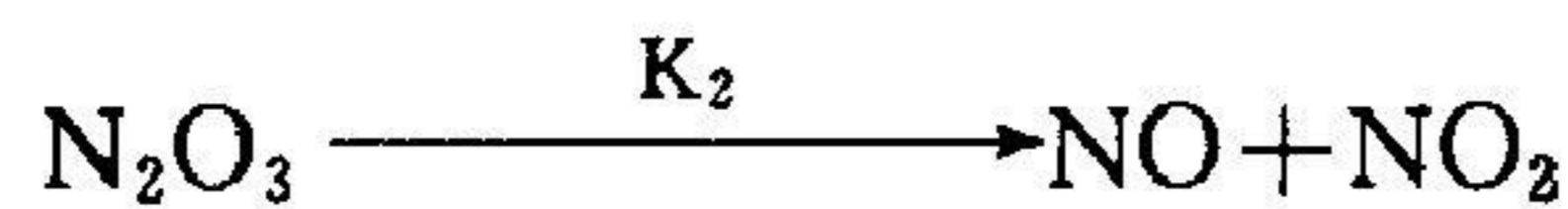
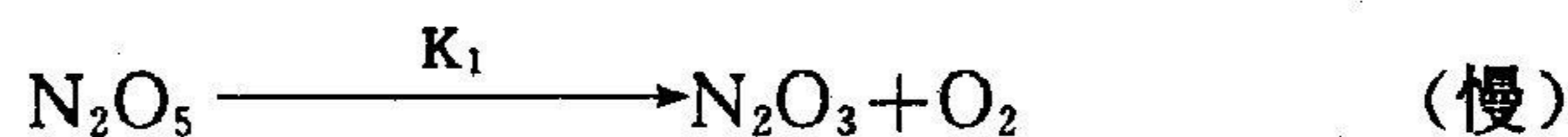
6. 双自由基反应:



活化络合物的振动自由度数目为: ()

- (A) 18 (B) 17 (C) 16 (D) 15

7. 设气体反应 $2\text{N}_2\text{O}_5 \longrightarrow 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$ 的历程为:



则总反应为 _____ 级反应, 若以 $\frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt}$ 表示总反应的速率, 则反应的速率常数 $K =$ _____。

8. 通电于含有相同浓度 $\text{Fe}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Ca}^{2+}$ 的电解质溶液中, 书知: $\varphi^\ominus(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = 0.4402\text{V}$, $\varphi^\ominus(\text{Ca}^{2+}/\text{Ca}) = 2.866\text{V}$, $\varphi^\ominus(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = 0.7628\text{V}$, $\varphi^\ominus(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0.337\text{V}$, 当不考虑过电位时, 在惰性电极上, 金属析出的顺序是: ()

- (A) $\text{Cu} \rightarrow \text{Fe} \rightarrow \text{Zn} \rightarrow \text{Ca}$ (B) $\text{Ca} \rightarrow \text{Zn} \rightarrow \text{Fe} \rightarrow \text{Cu}$
 (C) $\text{Ca} \rightarrow \text{Fe} \rightarrow \text{Zn} \rightarrow \text{Cu}$ (D) $\text{Ca} \rightarrow \text{Cu} \rightarrow \text{Zn} \rightarrow \text{Fe}$

9. 已知 20°C 时, 水—空气界面的表面张力为 $7.275 \times 10^{-2} \text{N} \cdot \text{m}^{-1}$, 当在 $20^\circ\text{C}, p^\ominus$ 下可逆地增大水的表面积 4cm^2 时, 体系的 ΔG 是: ()

- (A) $2.91 \times 10^{-5} \text{J}$ (B) $2.91 \times 10^{-1} \text{J}$
 (C) $-2.91 \times 10^{-5} \text{J}$ (D) $-2.91 \times 10^{-1} \text{J}$

10. 下列是三个离子化过程： $O_2 \rightarrow O_2^+ + e^-$ 、 $N_2 + e^- \rightarrow N_2^-$ 、 $NO \rightarrow NO^+ + e^-$ 。其键级变化分别是多少？分子的磁性如何变化？（ ）

(A) $+1/2, -1/2, +1/2$ ；顺磁性减小、变为顺磁性、变为反磁性

(B) $+1, -1, +1$ ；顺磁性增大、顺磁性减小、顺磁性增大

(C) $+1/2, +1/2, -1/2$ ；变为反磁性、变为顺磁性、变为反磁性

(D) $+1, 0, +1$ ；变为顺磁性、变为反磁性、变为顺磁性

11. 固体五氯化磷是 PCL_4^+ 的离子化合物，其蒸气是分子化合物。它们分别属于哪些群？（ ）

(A) D_{4h}, O_h, C_{5v} (B) C_{4v}, D_{4h}, C_{3v}

(C) T_d, O_h, D_{3h} (D) T_d, O_{6h}, D_{3h}

12. $BaTiO_3$ 在 $120^\circ C$ 以上为钙钛矿结构： $Ba^{2+}O^{2-}$ 、 Ti^{4+} 分别占据正方体的顶点、面心、体心。晶体属于哪种空间点阵型式？ Ba^{2+} 的 O^{2-} 配位数为多少？设晶胞边长为 a ， $Ba-O$ 距离为多长？（ ）

(A) 立方 P、8、 $\sqrt{3}a/2$ (B) 立方 P、12、 $\sqrt{2}a/2$

(C) 立方 F、6、 $a/2$ (D) 立方 I、8、 $\sqrt{3}a/2$

13. 由算符 \hat{F} 的一组非简并本征函数 $\{\Phi_i\}$ 构成线性组合 $\Psi = \sum_i \Phi_i$ ()

(A) 可由 $\hat{F}\Psi$ 求 \hat{F} 在 Ψ 上的本征值 F

(B) 可由 $\hat{F}\Psi$ 求 \hat{F} 在 Ψ 上的平均值 $\langle F \rangle$

(C) 可由 $\int \Psi^* \hat{F} \Psi d\tau$ 求 \hat{F} 在 Ψ 上的本征值 F

(D) 可由 $\int \Psi^* \hat{F} \Psi d\tau$ 求 \hat{F} 在 Ψ 上的平均值 $\langle F \rangle$

14. 从点阵中一个指定的原点到点阵点 mnp (平移群 $T_{mnp} = ma + nb + pc$) 之间的波程差和通过晶胞原点与晶胞中第 j 个原子 (坐标为 x_j, y_j, z_j) 的波程差分别为: ()

(A) $\Delta = (mh + nk + pl)\lambda$, $\Delta = (hx_j + ky_j + lz_j)\lambda$

(B) $\Delta = (m + n + p)\lambda$, $\Delta = (ax_j + by_j + cz_j)\lambda$

(C) $\Delta = (hx_i + ky_i + lz_i)\lambda$, $\Delta = (x_i + y_i + z_i)\lambda$

(D) $\Delta = (mx_i + ny_i + pz_i)\lambda$, $\Delta = (h + k + l)\lambda$

15. 二烷基砷 R_2AsH 中 $As-H$ 伸缩振动的红外谱带为 2080cm^{-1} , 其氘代产物的相应谱带大致在: ()

(A) 2085cm^{-1} (B) 1475cm^{-1}

(C) 728cm^{-1} (D) 2580cm^{-1}

16. 定域分子轨道适合于描述: ()

(A) 键长 (B) 电子光谱 (C) 电子能谱 (D) 分子磁性

17. 对于 d^2 组态, 下列哪一描述是正确的: ()

(A) 谱项为 $^3G, ^3F, ^3D, ^3P, ^3S, ^1G, ^1F, ^1D, ^1P, ^1S$

(B) 谱项为 $^3F, ^3P, ^1G, ^1D, ^1S$, 能量由高到低顺序为 $^3F > ^3P > ^1G > ^1D > ^1S$

(C) 谱项为 $^3F, ^3P, ^1G, ^1D, ^1S$, 基项为 3F

(D) 谱项为 $^3F, ^3P, ^1G, ^1D, ^1S$, 基项为 1G

18. $\pi_1 + \pi_1, \sigma + \pi + \pi$ 和 $\sigma + \pi + \pi + \delta$ 的键型分别存在于: ()

(A) B_2, C_2, N_2 (B) N_2, C_2, B_2

(C) N_2, F_2, NO (D) $B_2, N_2, (Cl_4Re \equiv ReCl_4)^{2-}$

19. 在三氟代乙酸乙酯 $CF_3COOCH_2CH_3$ 的 X 光电子能谱 (C 谱) 上, 结合能最大的是

哪一种基团上的 C 的内层电子: ()

- (A) $-\text{COO}-$ (B) CF_3- (C) $-\text{CH}_2-$ (D) $-\text{CH}_3$

二、(本题 10 分)气体的绝热自由膨胀(即 Joule 实验)是一恒内能的过程,膨胀后温度要降低,而且随着气体的压力趋于 0,温度的降低值也趋于 0(Joule 定律)。气体绝热自由膨胀过程中温度随体积变化的效应称为 Joule 效应,可用 Joule 系数 λ 来描述。

1. 证明:

$$\lambda = \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_u = \frac{P - T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V}{C_V}$$

2. 对范德华气体求得 λ 的表达式。

3. 范德华气体的 C_V 只是温度的函数。对双原子分子取 $C_{V,m} = \frac{5}{2}R$ 。试求出双原子分子气体由 V_i 绝热自由膨胀到 V_f 时温度的改变值 $T_f - T_i$ 。

三、(本题 12 分)设某气体服从 Berthelot 公式:

$$PV_m = RT \left\{ 1 + \frac{9}{128} \frac{P T_c}{P_c T} \left[1 - 6 \left(\frac{T_c}{T} \right)^2 \right] \right\}$$

已知: N_2 的 $T_c = 126\text{K}$, $P_c = 33.5 \times P^\circ$, $S_m(77.32\text{K}) = 152.19\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

1. 试求 $S_m(77.32\text{K}, P^\circ)$ 。

2. 试求 $\Delta_j H_m(77.32\text{K}, P^\circ)$

四、(本题 10 分)某体系由一摩尔理想气体分子组成,每个分子只有三个可及的能级,它们的能量及简并度分别为: $\epsilon_1=0, g_1=1; \frac{\epsilon_2}{K}=100K, g_2=3; \frac{\epsilon_3}{K}=300K, g_3=5$ 。

1. 计算 200K 时的 q ;
2. 分别计算 200K 和 $T \rightarrow \infty$ 时, ϵ_3 能级上的分子数;
3. 计算 200K 时的 F_m 。

五、(本题 13 分)有电池 $(Pt)Cl_2(P^\circ) | HCl(0.1m) | AgCl(s), Ag(Pt)$; 已知 $AgCl$ 在 $25^\circ C$ 时的标准生成焓为 $-127.03 kJ \cdot mol^{-1}$, $Ag, AgCl$ 和 $Cl_2(g)$ 在 $25^\circ C$ 时的标准熵依次为: $41.95, 96.10$ 和 $243.86 Jk \cdot mol^{-1}$ 。试计算 $25^\circ C$ 时:

1. 电池电动势;
2. 电池可逆操作时的热效应;
3. 电池的温度系数;
4. $AgCl$ 的分解压。

六、(本题 13 分)在医学上规定药物分解 10% 即认为失效,对应的时间称为有效期

$t_{0.9}$, 已知青霉素钠盐的有效期 $t_{0.9}$ 与药物的初始浓度无关; 在 24°C 下保存 7 天, 损失 78%; 在 4°C 下保存 7 天, 损失 8%。试求:

1. 青霉素钠盐分解反应的反应级数 n 及有效期 $t_{0.9}$;
2. 青霉素钠盐分解反应的活化能 E_a ;
3. 若要求保存 7 天不失效, 需在什么温度下储存?

七、(本题 10 分) 晶体对于中子德布罗意波的衍射类似于对 X 射线的衍射, 因此晶体可以用作单色器, 从一束能量各异的中子流中萃取出单一能量的中子。若有一块大晶体的某种晶面的面间距为 $d=1.8\text{\AA}$, 指定的布拉格角 $\theta=50^{\circ}$, 则萃取出三级衍射的中子动能 T 为多少?

八、(本题 12 分) 微观体系力学量的不确定度: $\Delta A = \sqrt{\langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2}$ 。对于一维无限深势阱中粒子的基态: $\varphi_1 = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{j\pi}{L} x$, ($j=1$), 已知: $\langle x^2 \rangle = \frac{L^2}{3} - \frac{L^2}{2\pi^2}$, $\langle x \rangle = \frac{L}{2}$, $\langle P^2 \rangle = \left[\frac{h\pi}{L} \right]$ 。试计算 $\langle P \rangle$ 和 $\Delta x \cdot \Delta P$, 说明是否与测不准原理相符。