

兰州大学一九九七年招收攻读硕士学位研究生考试试题

无机部分

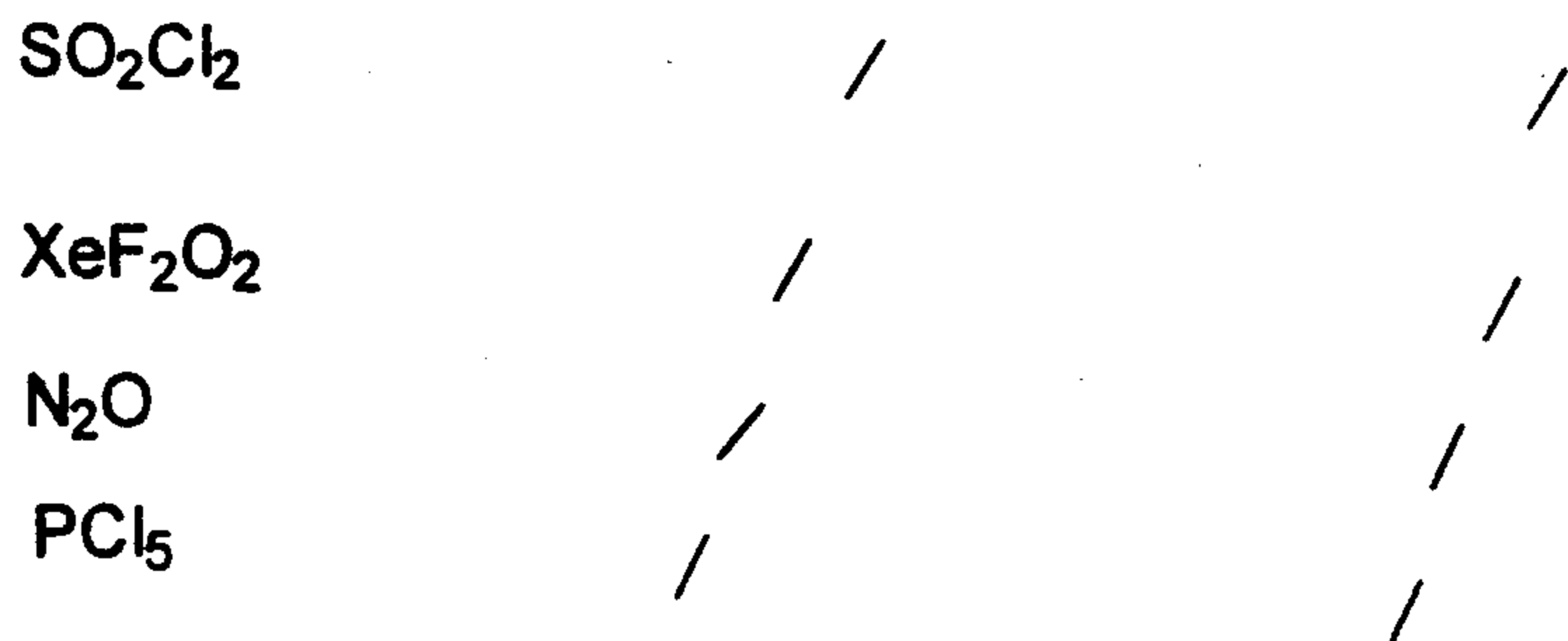
一、填空 (19 分)

- 1、原子序数为 82 的元素, 外围电子组态为__,它是__周期, __族, __区的元素, 元素符号为__。它所表现的主要氧化态有__, 由于__原因, 其中__氧化态较稳定。
- 2、CO 和 O₂ 的分子轨道电子排布式分别为__, __, 其键级分别为__, __, 具有顺磁性的物质为__。
- 3、在水溶液中, Co²⁺ 显粉红色, Pr³⁺ 显淡绿色, MnO₄⁻ 显紫红色, 它们分别是电子发生了__, __, __跃迁。
- 4、配离子[Co(NH₃)₆]³⁺中, Co³⁺的 d 轨道分裂能 $\Delta_0=23000\text{cm}^{-1}$, 成对能=22000 cm⁻¹, 其该配离子中心原子 d 电子排布为__, 配离子的自旋状态为__, 晶体场稳定化能等于__ Dq。[Fe(En)₃]²⁺ 的磁距 $\mu=5.01\mu_0$, 该离子为__轨型配合物。
- 5、某一化学反应, 正反应活化能 Ea(+) 大于逆反应活化能 Ea(-), 该反应为__热反应, 反应的 $\Delta H=$ __, 提高系统温度有利于平衡向__反应方向移动。
- 6、CaF₂ 的单位晶胞中, Ca²⁺ 为立方面心, 该晶胞中含 F 的质点数目是__。
- 7、同核元素单键键能最大的是__, 元素单质中键能最大的是__。
- 8、下列化合物中, 分别存在哪种特殊类型的化学键 (3c — 2l 键, 3c — 4e 键, d — p 反馈 π 键, d — π^* 反馈 π 键, 超键, π_m 大 π 键)



- 9、在水溶液中, 酸性强度, HClO₄__ HNO₃, 这是因为__在醋酸溶液中, 酸性强度, HClO₄__ HNO₃ 这是因为__。

- 10、写出下列分子中心原子的杂化类型/分子的几何构型/分子有无极性。



二、选择题 (8 分)

- 11、不与 Na₂S 溶液反应的物质是 () a) SnS b) HgS c) Sb₂ S₃ d) [Ag(S₂

$\text{O}_3)_2]^{3-}$

12、欲配制 $\text{PH}=9$ 的缓冲溶液，可选下列哪组物质（）

A $\text{HAC} \sim \text{NaAC} (\text{pK}_{\text{HAC}} = 4.74)$ b) $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \sim \text{NH}_4\text{Cl} (\text{pK}_{\text{NH}_3} = 4.74)$

C $\text{NaHCO}_3 \sim \text{Na}_2\text{CO}_3 (\text{pK}_{\text{HCO}_3} = 10.25)$ D $\text{HCl} \sim \text{NaCl}$

13、已知 $\Phi^\circ_{\text{Cl}_2/\text{Cl}} = 1.36\text{V}$, $\Phi^\circ_{\text{I}_2/\text{I}} = 0.54\text{V}$, 欲将 I^- , Cl^- (均为 1mol/l) 混合溶液中 I^- 氧化成 I_2 , 而 Cl^- 不被氧化, 选择下列哪种离子作氧化剂（）

A $\text{Br}^- (\Phi^\circ_{\text{Br}_2/\text{Br}} = 1.08\text{V})$ B $\text{Fe}^{3+} (\Phi^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0.771\text{V})$ C $\text{MnO}_4^- (\Phi^\circ_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = 1.51\text{V})$ D $\text{Ni}^{2+} (\Phi^\circ_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} = -0.25\text{V})$

14、下列哪个物质的氧化能力最强（）

A H_3PO_4 , B H_3SbO_4 , C H_3AsO_3 , D H_3AsO_4

15、下列哪个物质的热稳定性最差（）

A ZnCO_3 , B CaCO_3 , C FeCO_3 , D Na_2CO_3

16、下列哪个分子的键角最小（）

A NH_3 , B NCl_3 , C NF_3 , D NO_3^-

17、下列哪个物种的键长最大（）

A O_2 , B O_2^+ , C O_2^- , D O_2^{2-}

18、下列哪个原子的电子亲合势最大（）

A N, B O, C P, D S

19、下列哪个离子的还原能力最强（）

A Fe^{2+} , B Fe^{3+} , C Co^{2+} , D Ni^{2+}

20、下列哪个物质符合 18e 规则（）

A $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$, B $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$, C $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$, D $\text{Ca}(\text{NH}_3)_4^{2+}$

三、问答题（14分）

21、解释 BX_3 作为路易斯酸其酸性顺序为 $\text{BF}_3 < \text{BCl}_3 < \text{BBr}_3$ 。

22、解释在酸性溶液中， I_2 不能明显地氧化 Fe^{2+} ，但有大量 F^- 存在时， I_2 却能将 Fe^{2+} 氧化。

23、 AlCl_3 和 AuCl_3 均为二聚体，试从中心原子杂化方式上说明二者几何构型上的差异。24、 NCl_3 和 BCl_3 的水解产物各是什么？解释二者水解过程为何不同。

25、有一橙红色晶体 A，加热分解生成灰绿色固体 B 和气体 C，B 与 NaOH 溶液作用生成绿色溶液 D， HCl 酸化 D，先出现蓝灰色沉淀 E，再加酸，沉淀 E 溶解生成绿色（或紫色）溶液 F，F 也可以由 B 直接加 HCl 而得到。D 可以被 H_2O_2 氧化成黄色溶液 G，用 H_2SO_4 酸化 G，G 又变成橙色溶液 H，H 在酸性介质中能跟 H_2O_2 作用，在戊醇中生成蓝色 I，推测 A、B、C、D、E、F、G、H、I 为何物。

四、完成并配平下列化学方程式（16分）

26、硝酸亚铁热分解。

27、钛铁矿用硫酸浸取。

28、金溶于王水。

29、硫酸铜溶液中加入氰化钾溶液。

30、含 Mn^{2+} 的酸性溶液中加入 NaBiO_3 固体。

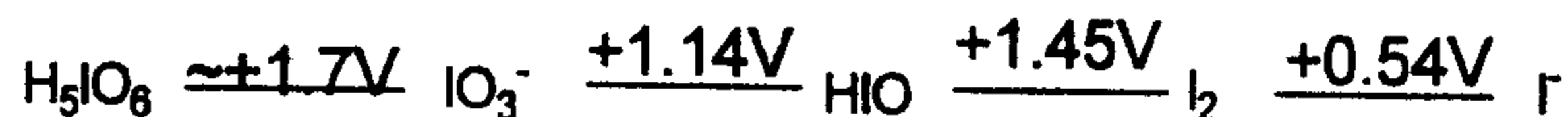
31、醋酸酸化的 Co^{2+} 溶液中加入亚硝酸钾溶液并微热。

32、 $\text{XeF}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$

33、 $\text{SnCl}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$

五、算题 (8 分)

34、已知酸性溶液中, 碘的电势图 Φ° 是



在热力学上, 碘在酸性介质中, 哪些物种不能稳定存在, 为什么? 写出有关反应方程式并计算其平衡常数。求 $\Phi^\circ_{\text{IO}_3^-/\text{AgI}}$ ($\Phi^\circ_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = 1.23\text{V}$, $K_{\text{sp}}(\text{AgI}) = 1.5 \times 10^{-16}$)

六、选择题 (5 分)

35、能用强碱通过指示剂确定终点进行滴定, 且误差小于 0.2% 的是 ()

A 0.1mol/l HF, $k_{\text{aHF}} = 3.53 \times 10^{-4}$

B 0.1mol/l HCN, $k_{\text{aHCN}} = 4.93 \times 10^{-10}$

C 0.1mol/l NH_4Cl Kb, $\text{NH}_3 = 1.77 \times 10^{-5}$

D 0.1mol/l NaAc, $k_{\text{aHAc}} = 1.76 \times 10^{-5}$

36、 $\text{PM} = 12.01$ 的某金属离子 M^{n+} 溶液 H 中 $[\text{M}^{n+}]$ 的有效数值为 ()

A 1, B 2, C 3, D 4,

37、用 EDTA 测定某铝矿样中铝的百分含量时, 应选用 ()

A 直接滴定法, B 间接滴定法, C 置换滴定法, D 返滴定法

38、用 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 法测定铁矿石中铁的含量时, 将经过预还原法处理且加入 $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_3\text{PO}_4$ 的样品溶液放置 5 分钟后用 (0.1000/6) mol/l $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标准溶液滴定, 则分析结果将 ()

A 高于真实值, B 无法估计, C 低于真实值, D 无影响

39、在酸碱滴定中选择指示剂时, 可不考虑的因素是 ()

A 滴定突跃范围大小, B 指示剂的变色范围

C 指示剂的颜色变化, D 指示剂分子量大小

七、填空 (5 分)

40、用 0.1000mol/l NaOH 滴定 0.04mol/l H_2CO_3 时, 其滴定曲线上能出现__个明显地 PH 突跃; 用 0.1000mol/l HCl 滴定 0.1000mol/l Na_2CO_3 时, 其滴定曲线应出现__明显地 PH 突跃 ($\text{pK}_{\text{a1}}(\text{H}_2\text{CO}_3) = 6.37$, $\text{pK}_{\text{a2}}(\text{H}_2\text{CO}_3) = 10.25$)

41、Q 检验法是决定可疑值可否舍弃的常用方法之一。设 $x_1, x_2, x_3, \dots, x_{n-2}, x_{n-1}, x_n$ 为从小到大排列的一组测定值。若欲判断 x_1 可否舍弃, 则 Q 的计算公式为__; 若欲判断 x_n 可否舍弃时则 Q 的计算公式为__。

42、设金属离子 M^{n+} 与指示剂 In 形成的络合物的稳定常数为 K_{MIn} , 则在指示剂的理论变色点时, $[\text{M}^{n+}] = \underline{\hspace{1cm}}$ 。

43、对于 $\text{ox}_1 + \text{Red}_2 \rightleftharpoons \text{ox}_2 + \text{Red}_1$ 的氧化还原反应, 设两个半反应转移电子的数

目分别为 n_1 , n_2 , 克式量电位分别为 $E_{ox1/Red1}^{01}$, $E_{ox2/Red2}^{01}$, 则其化学计量点的电位 E_{eq} (即 E_{sp}) = __; 其平衡常数 K 的表达式为__。

44、形成晶形沉淀的条件是__; 形成无定形沉淀的条件可简述为__。

45、若物质 A 在有机相中的分配比为 D , 萃取达平衡时水相和有机相的体积比分别为 V_w 和 V_o , 则萃取效率 $E\%$ = __。

八、计算或证明 (25 分)

46、有两种纯物质 M, N 及其混合物溶液, 分别测得吸光度如下:

溶液	C/(mol/l)	b/cm	$A_{\lambda 1}$	$A_{\lambda 2}$
M	5.00×10^{-4}	1	0.053	0.430
N	1.00×10^{-3}	1	0.950	0.050
M+N	未知	1	0.640	0.370

求混合液中 M 和 N 的浓度。

48、 Ag^+ 能与 Cl^- 生成 $AgCl$ 沉淀和 $AgCl$, $AgCl_2^-$ 络合物。试计算 $AgCl$ 沉淀溶解度最小时对应的 $[Cl^-]$ 。($K_{sp, AgCl} = 1.8 \times 10^{-10}$, Ag^+ 的氯络合物的 $\beta_1 = 1.1 \times 10^{-3}$ $\beta_2 = 1.1 \times 10^{-5}$)

48、试证明用 NaOH 滴定弱酸 HB (酸离解常数为 K_a) 时的终点误差 (TE) 的计算公式为 $TE\% = [(K_w)^{0.5} * (10^{\Delta PH} - 10^{-\Delta PH})] / (K_a * C_{eq, HB}^{0.5}) \times 100\%$

式中 $\Delta PH = PH_{ep} - PH_{eq}$, $C_{eq, HB}$ 为 HB 在化学计量点的分析浓度。

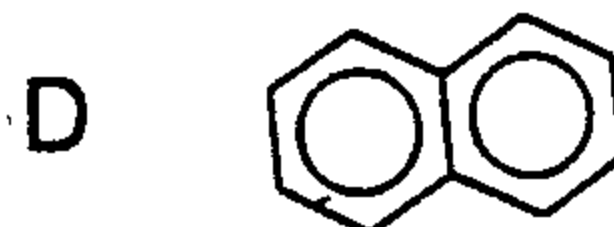
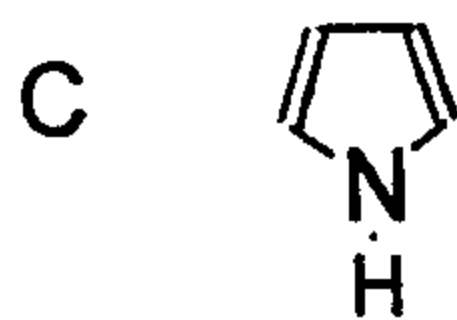
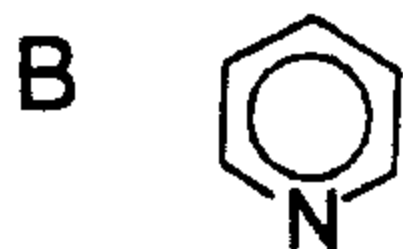
有机部分

一、按指定的要求回答下列问题。

1、下列烯烃亲电加成反应活性最高的是 () 最低的是 ()

a) $CH_3CH=CH_2$ b) $C_6H_5CH=CH_2$ c) $CH_2=CHCl$ d) $CH_3OCH=CH_2$

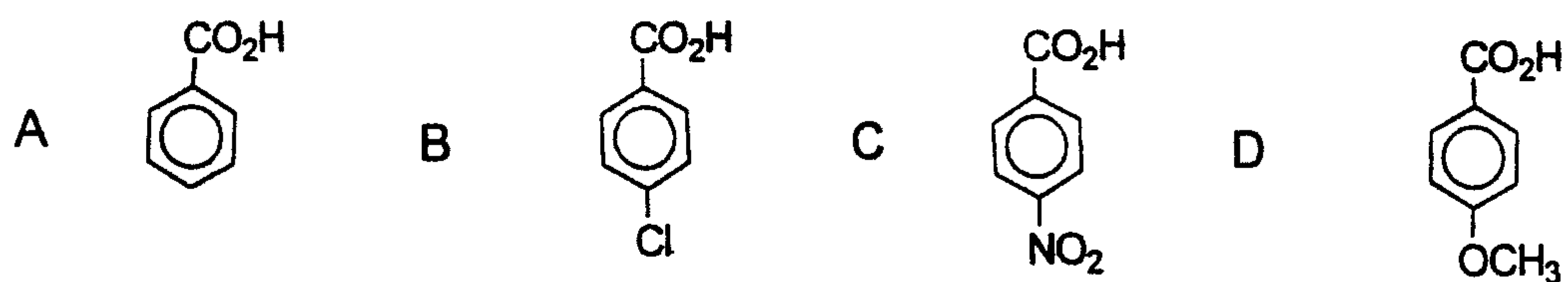
2、下列一组化合物, 按亲电取代反应活性自大到小的顺序是 ()



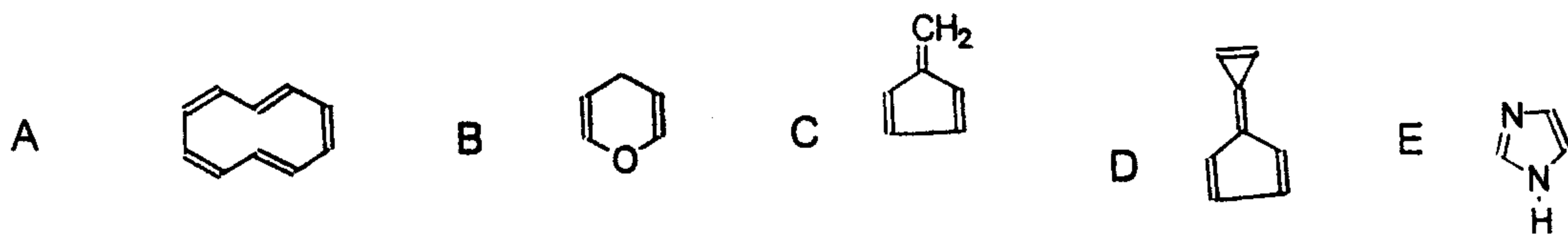
3、下列一组化合物与 $AgNO_3$ — 乙醇溶液反应速度自大到小的顺序是 ()

A $CH_2=CClCH_2CH_3$ B $CH_2=CHCH(Cl)CH_3$ C $CH_2=CHCH(Br)CH_3$ D $CH_2=CHCH_2CH_2Cl$

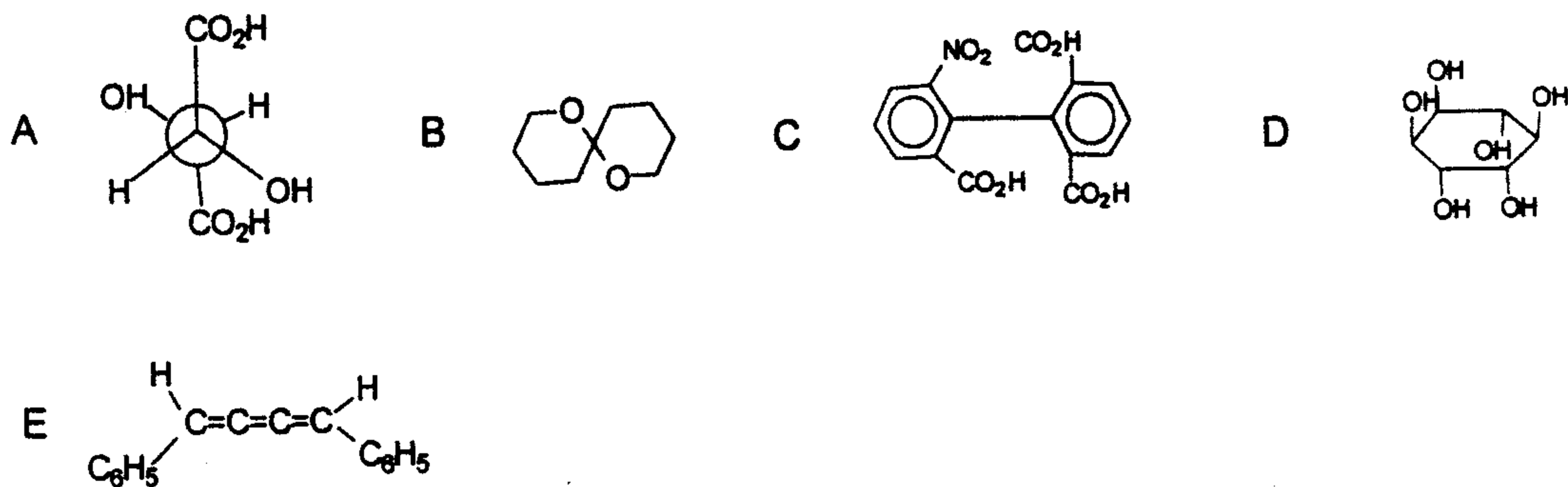
4、下列一组化合物中酸性最强的是 (), 最弱的是 ()



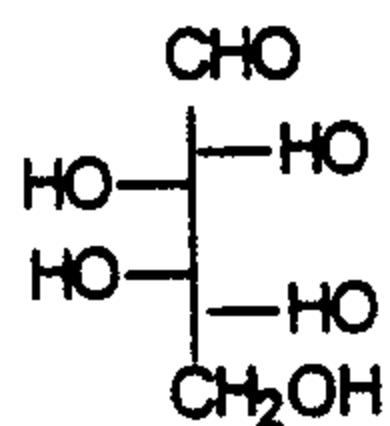
5、下列一组化合物中具有 HUCKEL 芳香性的是 ()



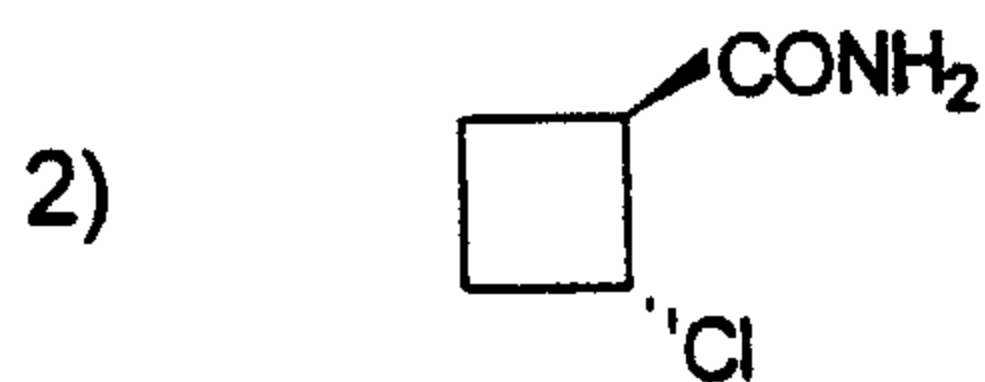
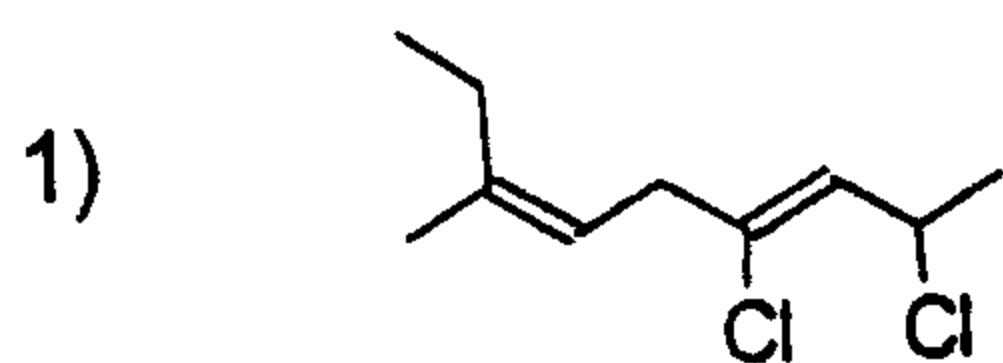
6、下列一组化合物中能拆分为对应体的是 ()



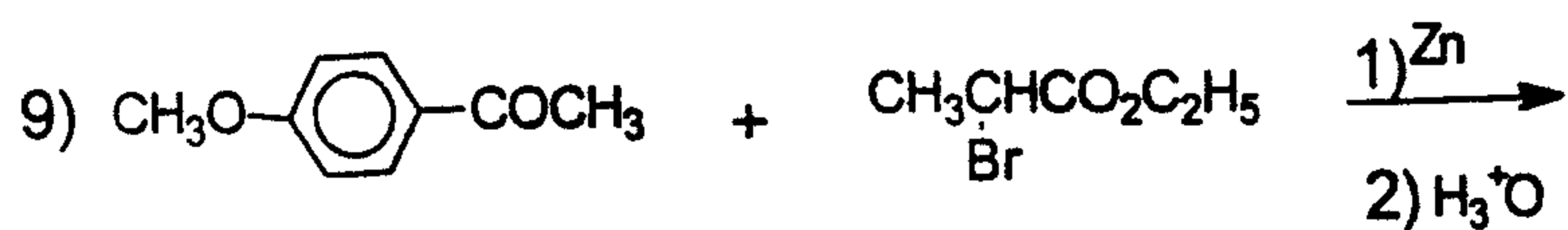
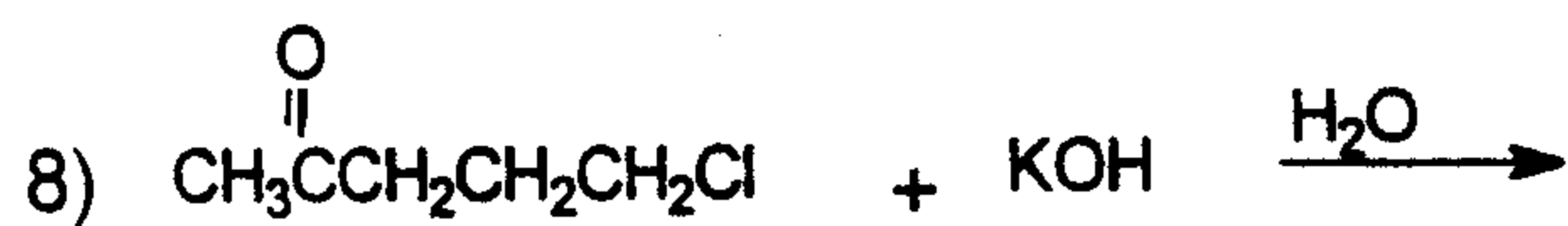
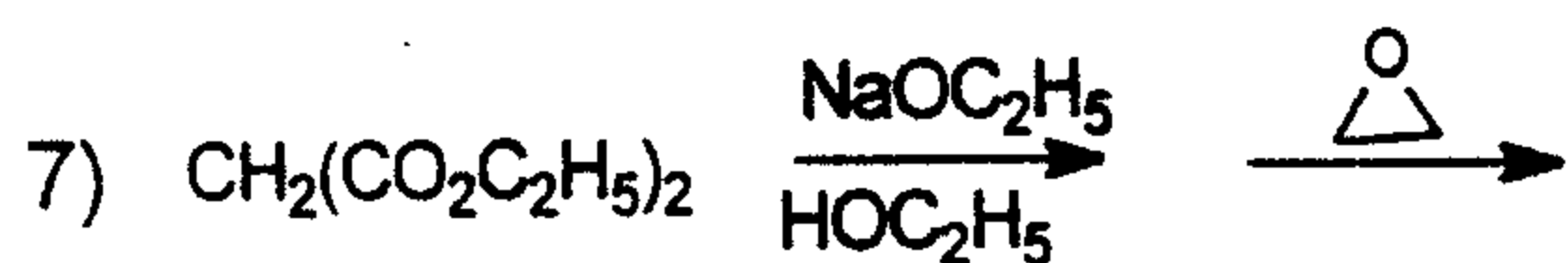
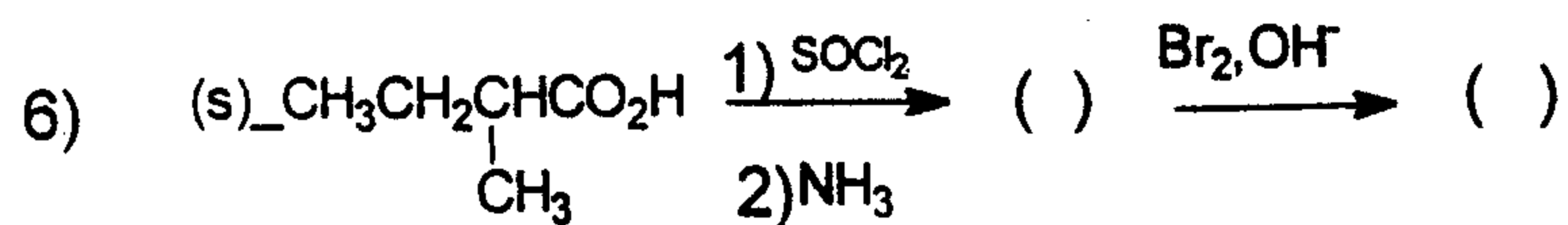
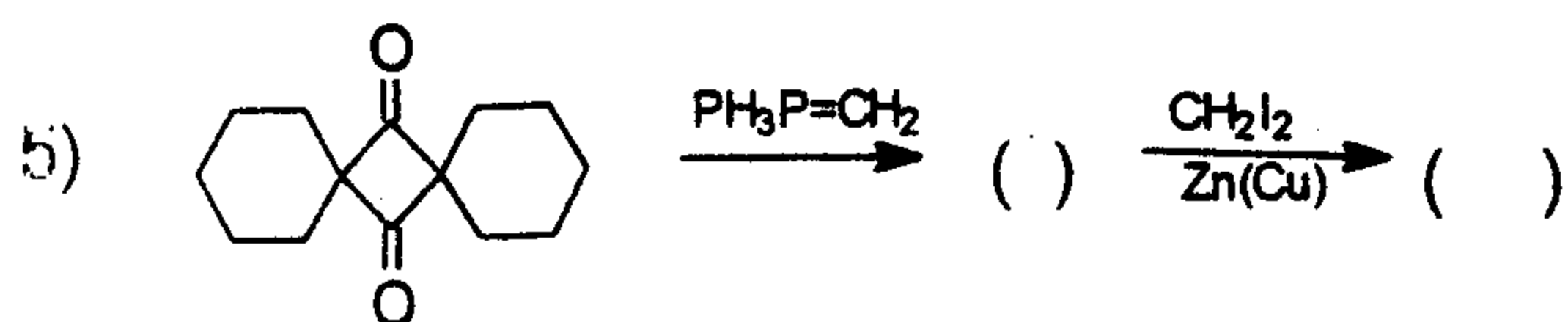
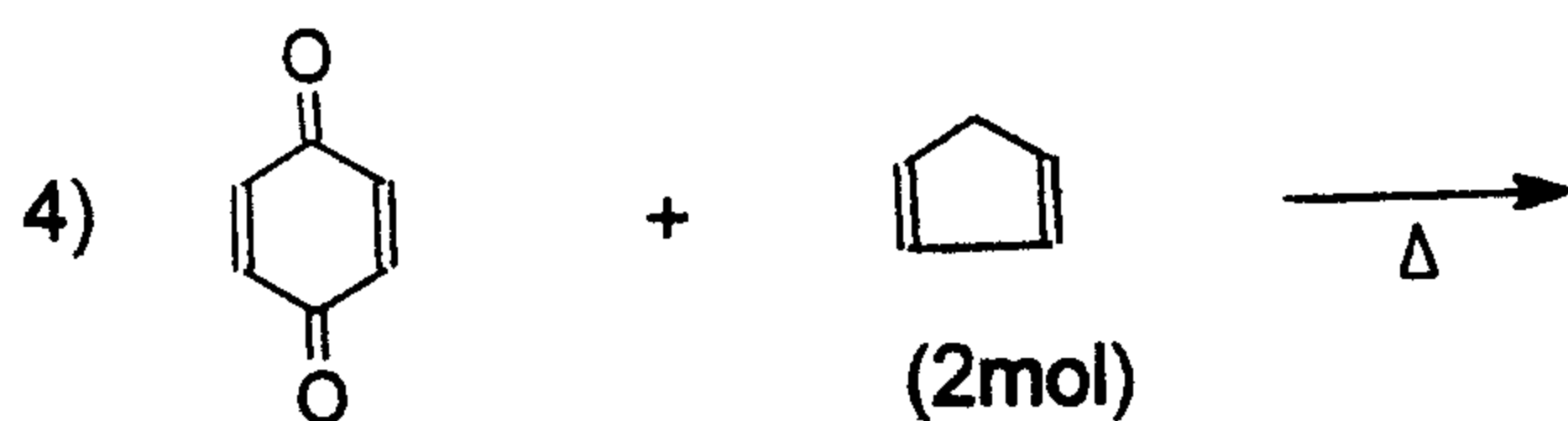
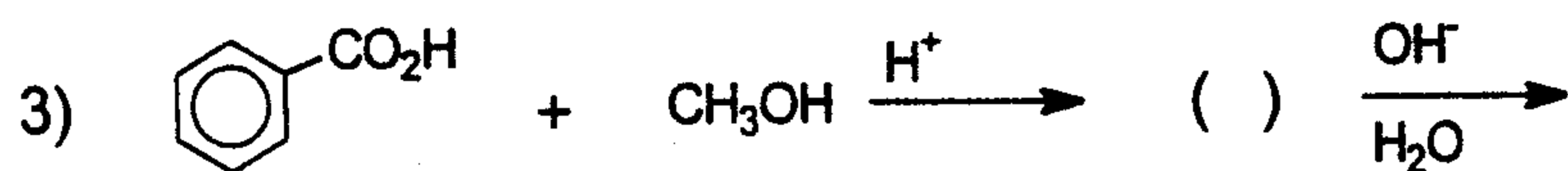
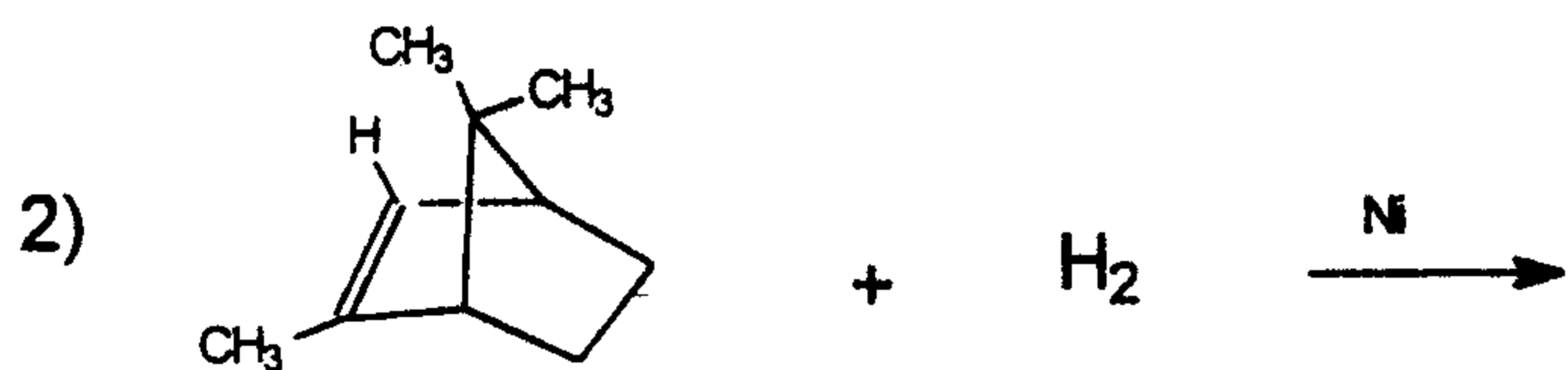
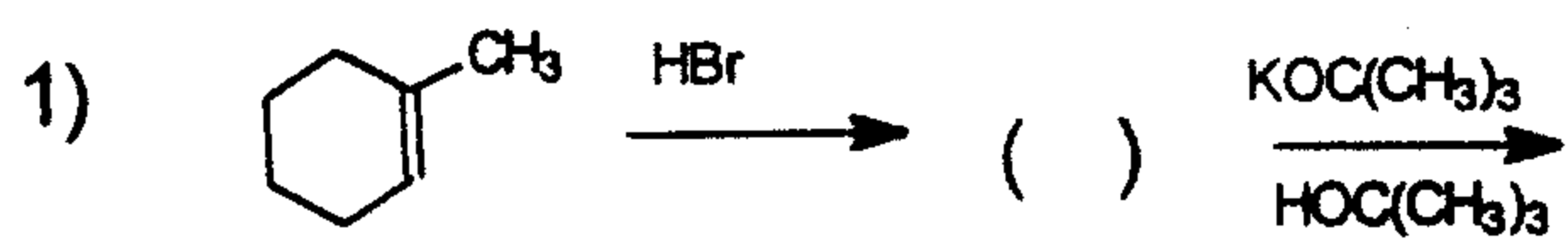
7、D—(+)—半乳糖的 Fisher 投影式如下，写出 β—D—吡喃半乳糖的 Haworth 式和稳定构象式。



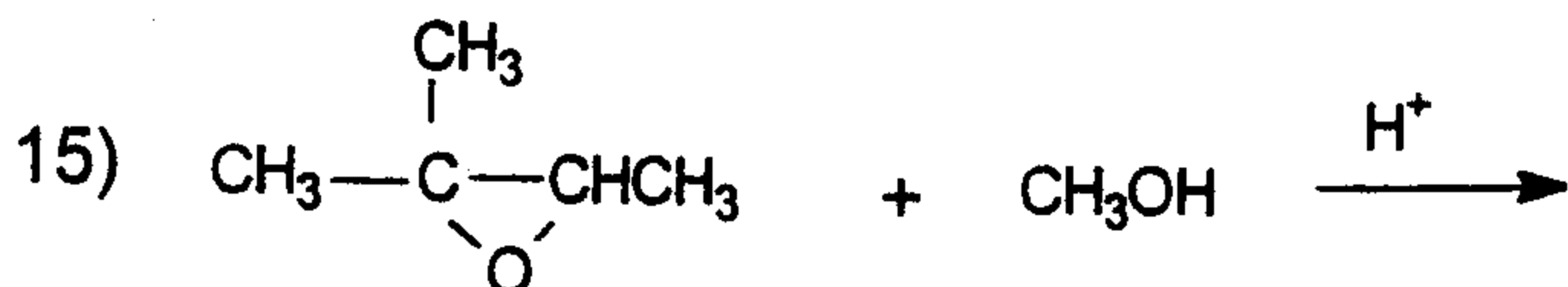
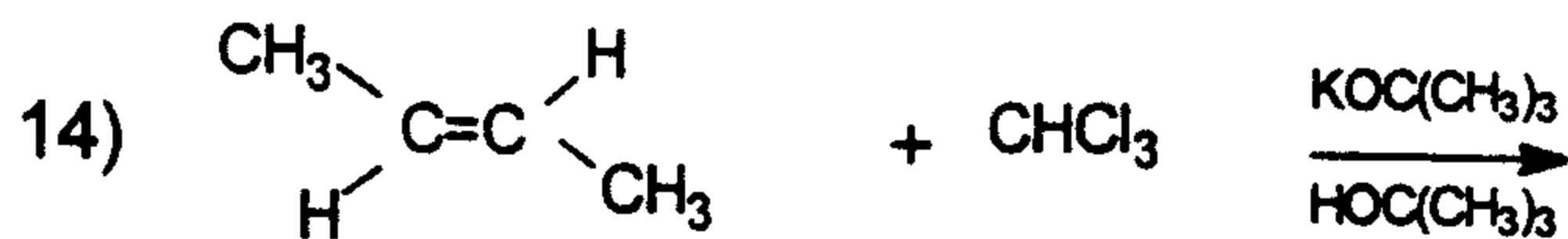
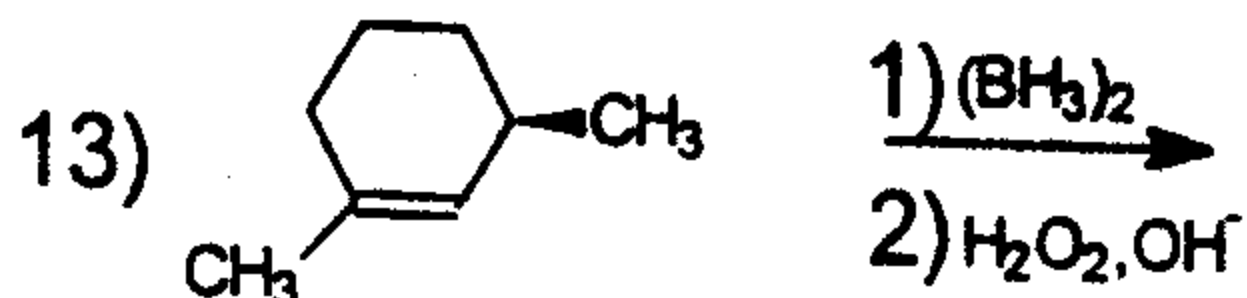
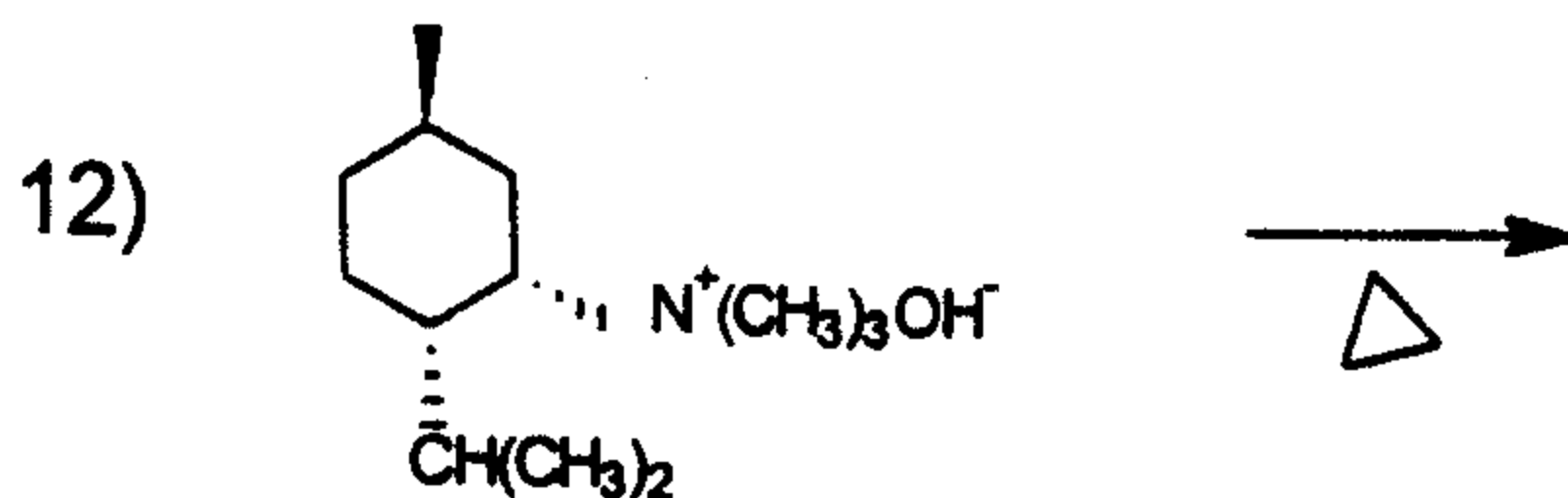
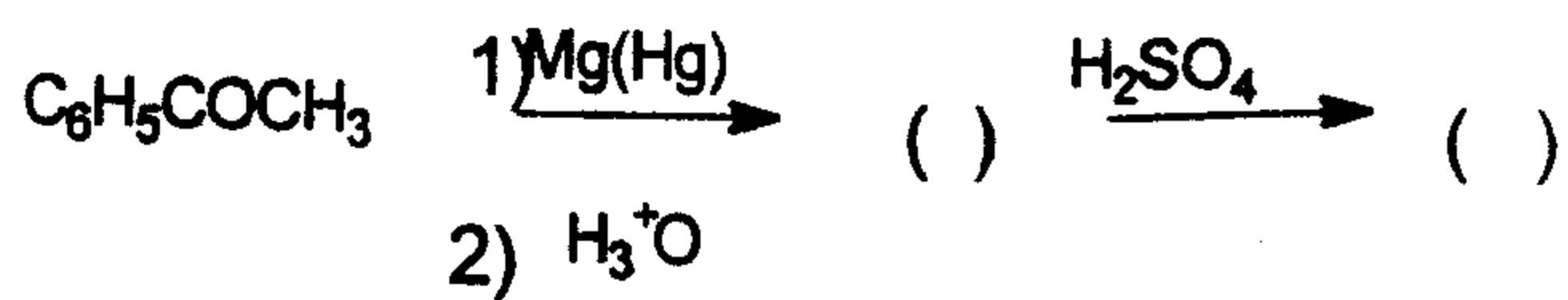
8、用 IUPAC 系统命名下列化合物



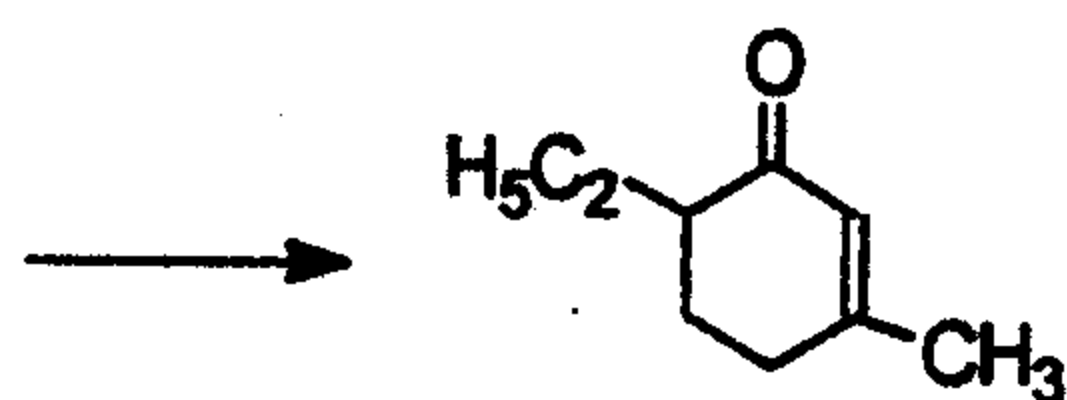
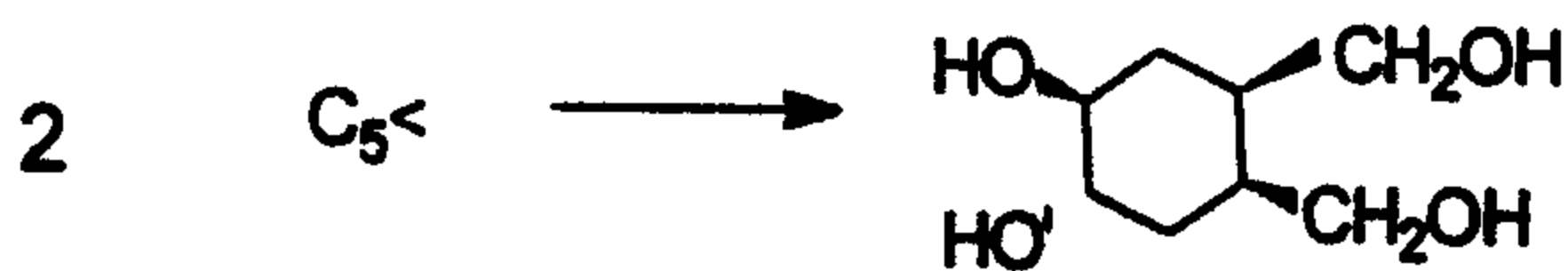
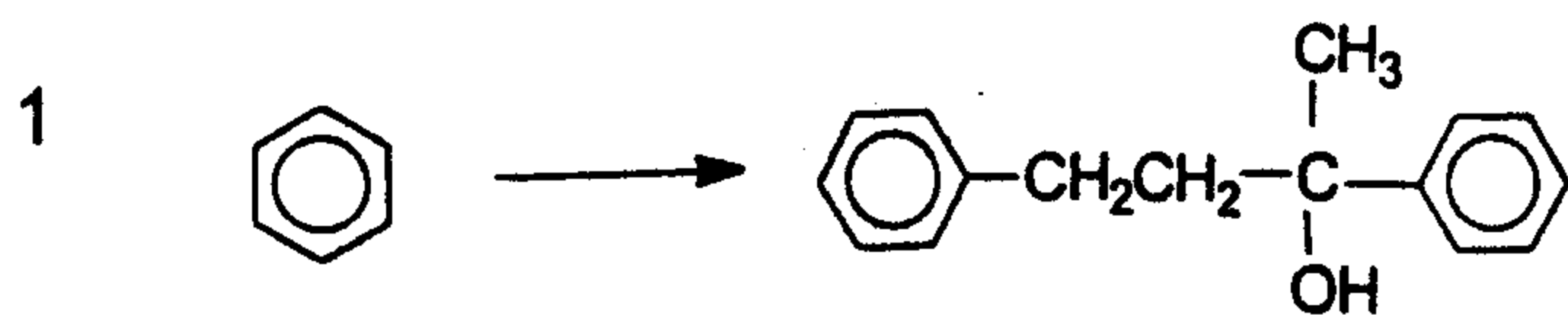
二、写出下列反应的主要产物，如有立体异构体注明产物的构型



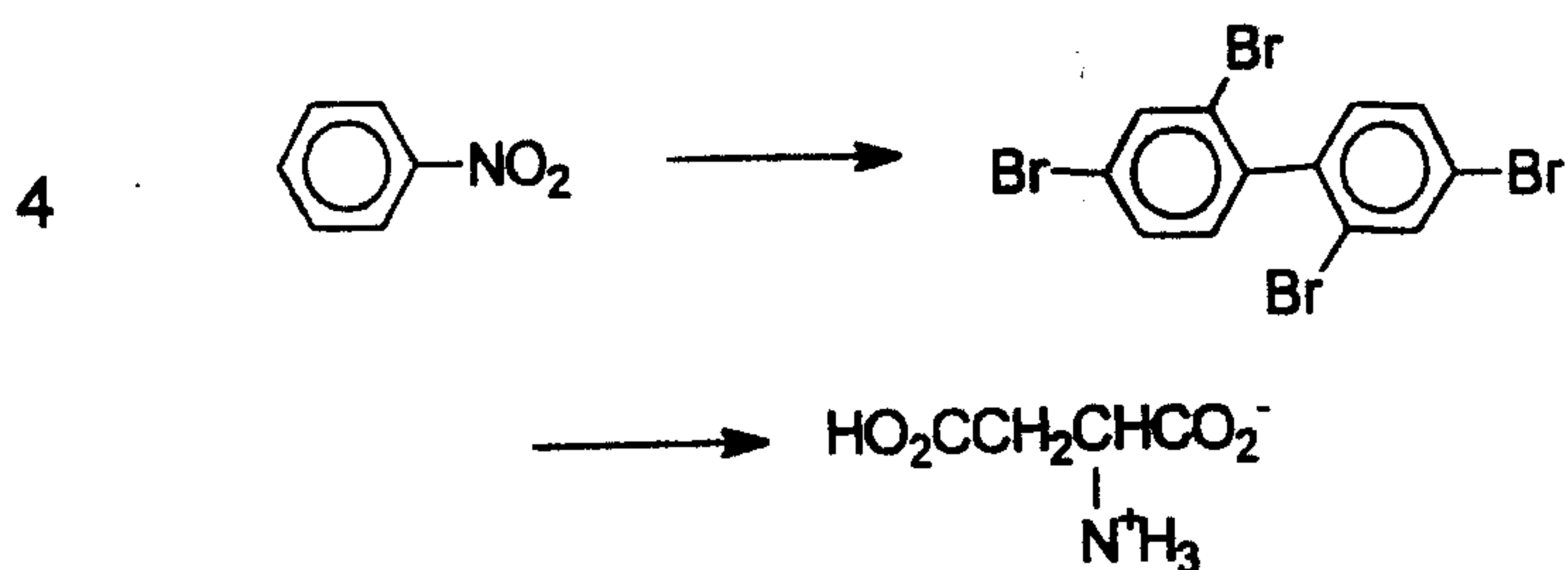
10)



三、由指定的原料及必要的无机、有机试剂合成下列化合物

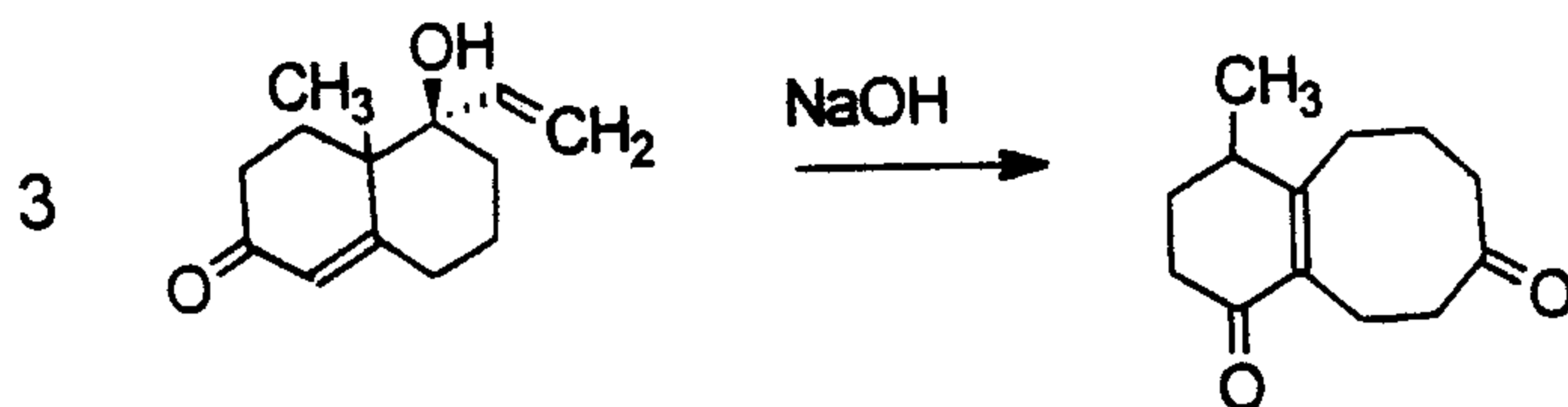
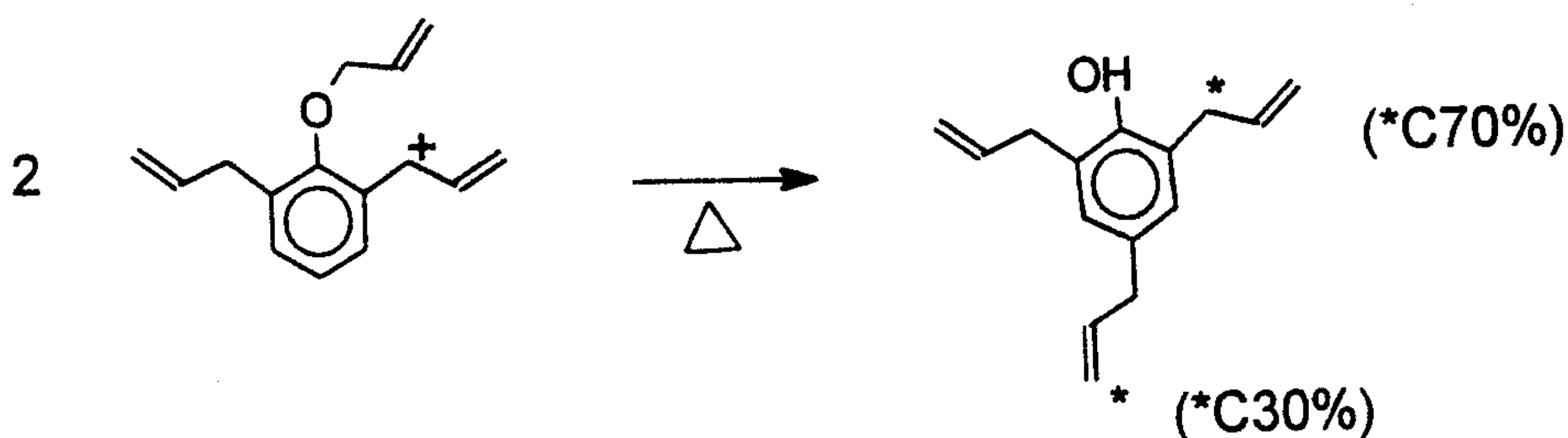
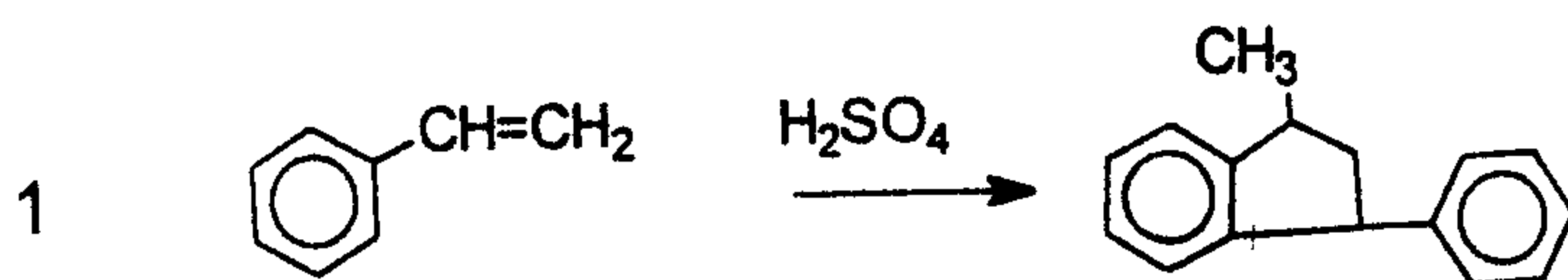


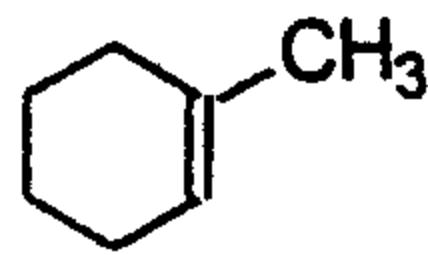
3、乙酰乙酸乙酯



5、丙二酸二乙酯

四、解释下列反应机理（任选三题）



4、1-甲基环己烯 () 在过氧化物存在下，与 NBS (N 溴代丁二酰亚胺) 反应，得到 5 种单溴代产物。写出 5 种产物的结构并加以解释。

五、推测结构

1、化合物 A ($\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$)，可与乙酰氯反应，但与 HIO_4 无反应，A 的光谱数据如下：

IR: $\nu_{\text{MAX}}(\text{cm}^{-1})$ 3350(宽), 1470, 1380, 1050.

^1H NMR: δ (ppm) 1.2(单峰, 12H), 1.5 (单峰, 4H), 1.9 (单峰, 2H)

试推测 A 的结构并对光谱数据的归属加以解释。

2、一非共轭双烯 (C_9H_{10})，核磁共振谱表明有 3 个烯键氢，A 与过量的臭氧反应，接着还原水解产生 2 摩尔乙醛及化合物 B ($\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$)。B 溶于稀碱，接着在碱溶液分解产生化合物 C ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$) 和甲酸盐。C 可与苯肼反应，与次溴酸钠溶液作用后产生碘

仿, B 的光谱数据如下:

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

^1H NMR: δ (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

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

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

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 $W = (\quad) \text{ J}$ 。

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 (\quad) 。

3、25 $^\circ\text{C}$ 及 P° 压力下, 由 2 摩尔 C (石墨) 和 2 摩尔氧气生成 2 摩尔 CO_2 (气体) 的热效应为 -788KJ, 则 C (石墨) 的标准燃烧焓和 CO_2 (气体) 的标准生成焓分别为 (\quad) 千焦/摩尔和 (\quad) 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 (\quad) 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 $\phi = (\quad)$, 自由度 $f = (\quad)$ 。

6、 FeCl_3 和水能形成四种水合物: $\text{FeCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O(s)}$ 、 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O(s)}$ 、 $\text{FeCl}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O(s)}$ 、 $2\text{FeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O(s)}$, 它们都有相合熔点, 这个盐水体系的组分数为 (\quad) 。

在 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 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 $\text{A}=\text{B}$, 当以 A 的初始浓度为 0.1 摩尔/ 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°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°C 时, 水和冰的密度分别为 1.00 千克/升和 0.917 千克/升, 0°C 时, 冰变成水过程的 $(a_u/a_P)_T$ 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 $(S/T)_P=Y$, 则在該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 N_2 的振动运动对熵的贡献的差别, 在 T 时, 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 H_3PO_4 溶液, 在 H_3PO_4 完全电离的情况下, H_3PO_4 的平均活度系数为 γ_{\pm} , 则该条件下溶质活度为 ()

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

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 ϵ_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

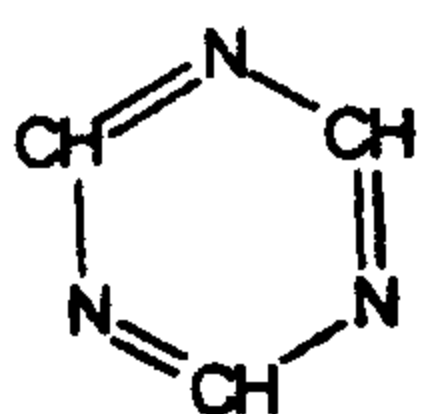
积增大 2 平方米, 则外界对体系所做的可逆功为 ()

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

10、 $P^1 d^1$ 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}

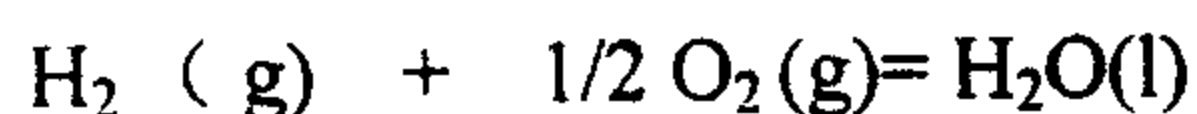
13、下列哪个或哪几个算符为线性算符 ()

- A $5x^2 d^2 / (dx^2)$ 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 、 Δu 、 ΔH 、 ΔS 、 ΔF 、 ΔG 。(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:



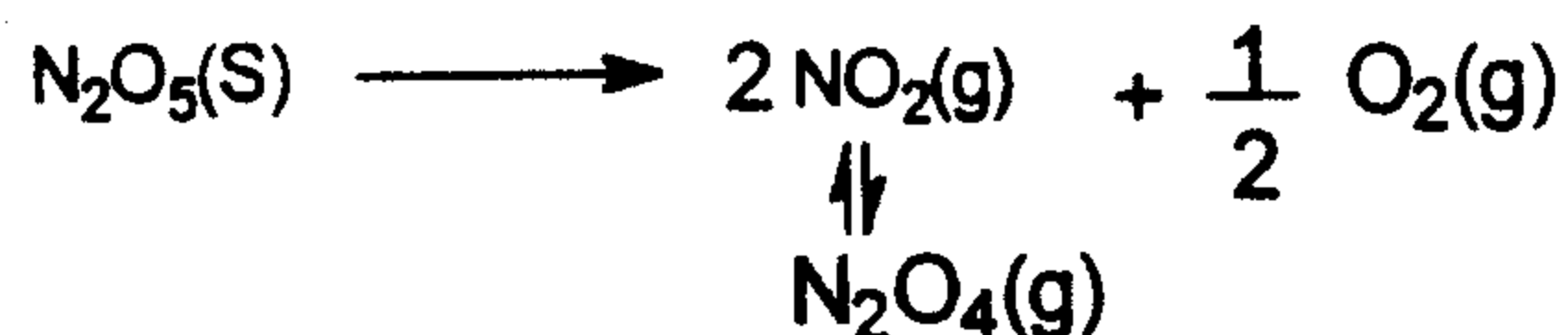
计算: (1)、两电池的标准电动势 E° ,

(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



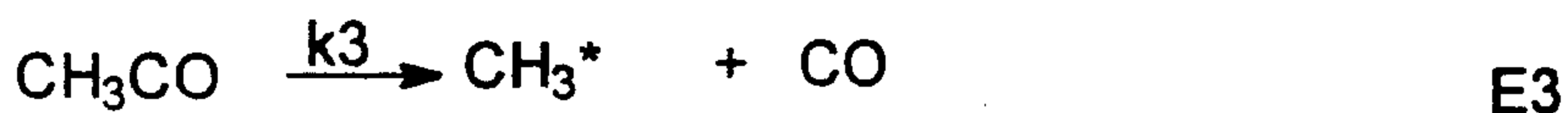
此反应为一级反应, 由于 NO_2 及 N_2O_4 均能完全溶于 CCl_4 , 只有 O_2 逸出。下表是一定量的 N_2O_5 (S) 在 CCl_4 中 30 °C 分解时, 在不同时刻收集到的 O_2 的体积, (标准状况下体积)

时间 (S)	0	2400	9600	16800	∞
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 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) 乙醛的离解反应 $\text{CH}_3\text{CHO} = \text{CH}_4 + \text{CO}$ 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 Pd K_α 射线照射在 AgBr 粉末样品上，200 衍射的 θ 为多少度？