

无机化学

一. 填空 (25分)

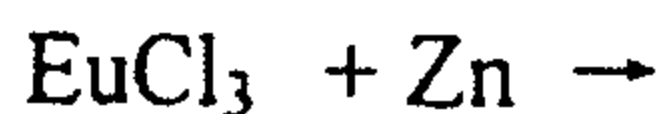
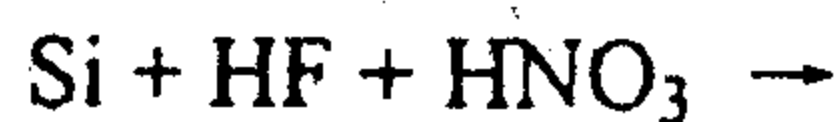
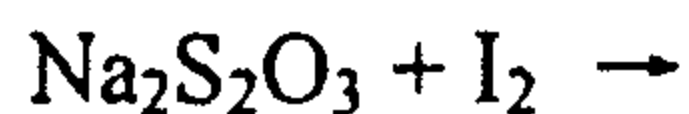
1. 按 C、N、O、F 的顺序, 中间用 >、< 号比较出它们第一电离势、第二电离势、第三电离势的大小: 第一电离势 C__N__O__F; 第二电离势 C__N__O__F; 第三电离势 C__N__O__F。
2. HF、CO 的分子轨道电子排布式分别为__和__; 分子中孤对电子数目分别为__和__; 键级分别为__和__。
3. 配离子 $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}$ 为一平面正方形结构, 该配合物中心原子为__, 配体为__, 配位原子为__, 中心原子的杂化方式为__, 配位原子的杂化方式为__, 配位原子与中心原子除生成配位键外还生成一种由__组成的__键。
4. 一种 Cu-Au 金属间化合物, 其晶胞结构为 Au 占据立方体的顶点, Cu 占据立方体的面心, 则该化合物的组成式为__, Cu 和 Au 的配位数分别为__和__。
5. 按质子酸碱理论, HPO_4^{2-} 的共轭酸与共轭碱分别是__和__, 已知在水溶液中 HPO_4^{2-} 的酸式电离常数和碱式电离常数分别为 3.6×10^{-13} 和 1.6×10^{-7} , 则对应共轭酸碱的电离常数分别为__和__。
6. 在 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 与 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$ 及 Na_4SiO_4 与 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 反应中, 将其看成酸碱反应, 前者均为碱, 后者均为酸, 其反应方程式分别为__和__。
7. $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 的吸收光谱其最大吸收峰波长较某已知 Fe^{3+} 的内轨配合物的短, 按晶体场理论, 该配离子中 Fe 的电子排布式为__, 其晶体场稳定化能为__。
8. Li_3N 、 Na_3N 、 LiN_3 、 NaN_3 中热稳定性最大的是__, 最小的是__。
9. 石墨晶体中存在有多种力, 它们分别是__。

二. 回答问题 (26分)

1. 已知硼砂及过硼酸钠的分子式分别是 $\text{Na}_2\text{H}_4\text{B}_4\text{O}_9$ 和 $\text{Na}_2\text{H}_4\text{B}_2\text{O}_8$, 分别画出其结构示意图, 指出其硼原子的杂化方式。
2. 比较 OF_2 、 OCl_2 及 ClO_2 的键角大小并解释之。
3. PbO_2 与浓 HCl 混合加热有大量 Cl_2 生成, 溶液变为深黄色 (A), 容器底部有白色沉淀 (B) 生成; 继续加热此深黄色溶液则逐渐变为浅黄色 (C) 并放出氯气, 稀释浅黄色溶液则有沉淀 (D) 生成, 试问 A、B、C、D 分别为何种物质, 写出有关反应方程式。
4. 在生产试剂 NaCl 工艺中, 为除去粗盐中的 SO_4^{2-} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} , 采用的方法是先加 BaCl_2 生成沉淀, 将此沉淀过滤掉, 然后在滤液中再加入 $\text{NaOH-Na}_2\text{CO}_3$ 混合试剂, 通过生成沉淀去除其它有关杂质离子。

试问: a.这两步操作分别去除的是何种离子, 写出有关反应方程式; b.这两步操作是否能简化为一步, 为什么?

5. 完成下列反应方程式:



三. 计算题 (19分)

1. 求溶解 $0.1\text{mol Mg}(\text{OH})_2$ 于 1 升硫酸铵中需硫酸铵的浓度至少应是多少?

$$K_{\text{sp}} \text{Mg}(\text{OH})_2 = 1.8 \times 10^{-11}, K_{\text{b}} \text{NH}_3 = 1.76 \times 10^{-5}.$$

2. 求 $2\text{mol/dm}^3 \text{NH}_3$ 水和 $0.2\text{mol/dm}^3 \text{CuSO}_4$ 溶液等体积混合该体系中自由 Cu^{2+} 浓度。

$$\varphi^\circ \text{Cu}^{2+}/\text{Cu} = 0.34\text{V}, \varphi^\circ \text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}/\text{Cu} = -0.30\text{V}.$$

3. 已知 Cu、Au 的升华热分别为 339 、 $385\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; 第一电离势分别为 746 、 $890\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; 一价离子的水合焓分别为 -582 、 $-644\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 以及 $\varphi^\circ \text{Cu}^+/\text{Cu}$ 为 0.521V , 若忽略过程中的熵变的不同对电极电势的差别产生的贡献, 估算 $\varphi^\circ \text{Au}^+/\text{Au}$ 及所对应的电极反应的平衡常数 K° 。

四. 下列各题每小题有一个或多个选项符合题意, 请将正确选项的编号填在题后的括号中(10分)

1. 用 0.10mol/L NaOH 滴定 0.10mol/L HAc 时的 pH 突跃范围为 $7.7-9.7$, 由此可知用 0.010mol/L NaOH 滴定 0.10mol/L HAc 时的 pH 突跃范围为 ()

A. $6.7-8.7$ B. $6.7-10.7$ C. $7.7-8.7$ D. $7.7-10.7$

2. 用配位(络合)滴定法测定白云石中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 含量时, 为了消除 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 的干扰, 最好的方法应为 ()

A. 控制酸度

B. 在溶液中加入 F^-

C. 选用别的氨羧络合剂

D. 沉淀分离

3. pM 为 12.00 的某金属离子溶液, 其浓度的有效数字位数为 ()

A. 四位

B. 三位

C. 两位

D. 根据实际分析需要确定

4. 在定量分析中通常采用“多次平行测定、取平均值”的方法确定待测组分的含量, 其目的是 ()

A. 消除系统误差

B. 消除偶然误差

C. 减少偶然误差

D. 提高分析结果的准确度

5. 下列电对为非对称电对的是 ()
- A. $Fe^{2+} - e = Fe^{3+}$ B. $Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e = 2Cr^{3+} + 7H_2O$
 C. $2Ce^{3+} - 2e = 2Ce^{4+}$ D. $I_3^- + 2e = 3I^-$
6. 以 $BaSO_4$ 作为称量形式测定 FeS_2 时, 其换算因数 F 的表达式为 ()
- A. $\frac{FeS_2}{BaSO_4}$ B. $\frac{BaSO_4}{FeS_2}$
 C. $\frac{2FeS_2}{BaSO_4}$ D. $\frac{FeS_2}{2BaSO_4}$
7. 理论塔板数 (n) 与半峰宽 ($Y_{1/2}$)、峰底宽 (Y) 及保留时间 (t_R) 之间的关系为 ()
- A. $n = 5.54 \left(\frac{t_R}{Y_{1/2}} \right)^2$ B. $n = 5.54 \left(\frac{t_R}{Y_{1/2}} \right)^{1/2}$
 C. $n = 16 \left(\frac{t_R}{Y} \right)^{1/2}$ D. $n = 16 \left(\frac{t_R}{Y} \right)^2$
8. 下列关于重量分析对沉淀形式的要求叙述正确的是 ()
- A. 沉淀形式的 K_{sp} 要尽可能的小 B. 沉淀形式应该有确定的化学组成
 C. 沉淀形式应易于转化为称量形式 D. 沉淀形式的摩尔质量应尽可能大
9. 如果要求终点误差为 $\pm 0.1\%$, 下列含有等浓度金属离子混合液中能通过控制酸度进行选择性滴定的是 ()
- A. Tb^{3+} ($\lg K_{TbY} = 17.67$), Cd^{2+} ($\lg K_{CdY} = 16.31$)
 B. $U(VI)$ ($\lg K_{UY} = 25.8$), Ag^+ ($\lg K_{AgY} = 7.32$)
 C. Er^{3+} ($\lg K_{ErY} = 18.85$), Be^{2+} ($\lg K_{BeY} = 9.3$)
 D. Co^{3+} ($\lg K_{CoY} = 36$), Tl^{3+} ($\lg K_{TlY} = 33.8$)
10. 某三元弱酸的 $pK_{a1} = 3.13$ 、 $pK_{a2} = 4.76$ 、 $pK_{a3} = 6.40$, 用 $[H^+] = \sqrt{K_{a1}C}$ 计算该三元弱酸溶液的酸度时其浓度 C (mol/L) 应满足 ()
- A. > 0.37 B. > 0.10 C. > 0.05 D. $0.05 - 0.10$

五. 填空(10分)

1. 在分析化学中, 确定待测组分含量 (x) 和其测量值 (y) 之间是否存在直线关系的方法叫_____。
2. 按照滴定方式, 滴定分析法可分为_____、_____、_____和_____四种。
3. 用指示剂确定终点时弱酸能被强碱准确滴定的条件为_____。当酸太弱时, 通过_____和_____两种方法仍可用强碱准确滴定。
4. 直接法写质子平衡方程 (质子条件) 时, 作为质子参考水准的物质应具备的条件是_____, 且质子参考水物质之一通常为_____。
5. 在 H_2SO_4 溶液中用 $KMnO_4$ 滴定 Fe^{2+} 时, 在化学计量点前由实验测试数据绘制的滴定曲线与理论滴定曲线无明显差别, 但化学计量点后两者存在着明显的差别, 其原因为_____。
6. 在莫尔 (Mohr) 法中, 凡是能与_____形成微溶性化合物或络合物的阴离子, 能与_____形成沉淀的阳离子均干扰测定。
7. 引起朗伯-比耳定律偏离的最主要的因素为_____和_____。
8. 对于少量测量数据, 其平均值的置信区间的表达式为_____, 分析化学中测量值出现在 $\mu \pm 1.96\sigma$ 区间的概率为_____。
9. 在溶剂萃取中, K_D 称为分配系数, 它对溶质的要求为_____。
10. 色谱图中相邻两色谱峰保留值之差与两峰底宽平均值之比称为_____, 它与两色谱峰的保留时间、峰底宽度之间的关系式为_____。

六. (10分) 称取化学纯的某弱酸 HA 0.8050 g 配成 100 mL 试液。用移液管移取此溶液 25.00 mL, 用 0.1000 mol/L NaOH 标准溶液滴定。当 HA 被中和 50% 时用电位法测得溶液的 $pH=5.00$, 化学计量点时溶液的 $pH_{sp}=8.85$, 用酚酞作指示剂滴定至终点时 $pH_{ep}=9.10$ 。若该弱酸的分子量为 74.08。试由以上数据计算:

1. 试样中 HA 的百分含量,
2. 滴定过程的终点误差。

分析(含无机)

一. 下列各题每小题有一个或多个选项符合题意, 请将正确选项的编号填在题后的括号中(10分)

- 用 0.10 mol/L NaOH 滴定 0.10 mol/L HAc 时的 pH 突跃范围为 7.7-9.7, 由此可知用 0.010 mol/L NaOH 滴定 0.10 mol/L HAc 时的 pH 突跃范围为 ()
A. 6.7-8.7 B. 6.7-10.7 C. 7.7-8.7 D. 7.7-10.7
- 用配位(络合)滴定法测定白云石中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 含量时, 为了消除 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 的干扰, 最好的方法应为 ()
A. 控制酸度 B. 在溶液中加入 F^-
C. 选用别的氨羧络合剂 D. 沉淀分离
- pM 为 12.00 的某金属离子溶液, 其浓度的有效数字位数为 ()
A. 四位 B. 三位 C. 两位 D. 根据实际分析需要确定
- 在定量分析中通常采用“多次平行测定、取平均值”的方法确定待测组分的含量, 其目的是 ()
A. 消除系统误差 B. 消除偶然误差
C. 减少偶然误差 D. 提高分析结果的准确度
- 下列电对为非对称电对的是 ()
A. $\text{Fe}^{2+} - e = \text{Fe}^{3+}$ B. $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$
C. $2\text{Ce}^{3+} - 2e = 2\text{Ce}^{4+}$ D. $\text{I}_3^- + 2e = 3\text{I}^-$
- 以 BaSO_4 作为称量形式测定 FeS_2 时, 其换算因数 F 的表达式为 ()
A. $\frac{\text{FeS}_2}{\text{BaSO}_4}$ B. $\frac{\text{BaSO}_4}{\text{FeS}_2}$
C. $\frac{2\text{FeS}_2}{\text{BaSO}_4}$ D. $\frac{\text{FeS}_2}{2\text{BaSO}_4}$
- 理论塔板数 (n) 与半峰宽 ($Y_{1/2}$)、峰底宽 (Y) 及保留时间 (t_R) 之间的关系为 ()
A. $n = 5.54 \left(\frac{t_R}{Y_{1/2}} \right)^2$ B. $n = 5.54 \left(\frac{t_R}{Y} \right)^{1/2}$
C. $n = 16 \left(\frac{t_R}{Y} \right)^{1/2}$ D. $n = 16 \left(\frac{t_R}{Y} \right)^2$

8. 下列关于重量分析对沉淀形式的要求叙述正确的是 ()
- A. 沉淀形式的 K_{sp} 要尽可能的小 B. 沉淀形式应该有确定的化学组成
C. 沉淀形式应易于转化为称量形式 D. 沉淀形式的摩尔质量应尽可能大
9. 如果要求终点误差为 $\pm 0.1\%$, 下列含有等浓度金属离子混合液中能通过控制酸度进行选择性的滴定的是 ()
- A. Tb^{3+} ($\lg K_{TbY} = 17.67$), Cd^{2+} ($\lg K_{CdY} = 16.31$)
B. $U(VI)$ ($\lg K_{UY} = 25.8$), Ag^+ ($\lg K_{AgY} = 7.32$)
C. Er^{3+} ($\lg K_{ErY} = 18.85$), Be^{2+} ($\lg K_{BeY} = 9.3$)
D. Co^{3+} ($\lg K_{CoY} = 36$), Tl^{3+} ($\lg K_{TlY} = 33.8$)
10. 某三元弱酸的 $pK_{a1} = 3.13$ 、 $pK_{a2} = 4.76$ 、 $pK_{a3} = 6.40$, 用 $[H^+] = \sqrt{K_{a1}C}$ 计算该三元弱酸溶液的酸度时其浓度 C (mol/L) 应满足 ()
- A. > 0.37 B. > 0.10 C. > 0.05 D. $0.05 - 0.10$

二. 填空(10分)

- 在分析化学中, 确定待测组分含量 (x) 和其测量值 (y) 之间是否存在直线关系的方法叫_____。
- 按照滴定方式, 滴定分析法可分为_____、_____、_____和_____四种。
- 用指示剂确定终点时弱酸能被强碱准确滴定的条件为_____。当酸太弱时, 通过_____和_____两种方法仍可用强碱准确滴定。
- 直接法写质子平衡方程 (质子条件) 时, 作为质子参考水准的物质应具备的条件是_____, 且质子参考水物质之一通常为_____。
- 在 H_2SO_4 溶液用 $KMnO_4$ 滴定 Fe^{2+} 时, 在化学计量点前由实验测试数据绘制的滴定曲线与理论滴定曲线无明显差别, 但化学计量点后两者存在着明显的差别, 其原因为_____。
- 在莫尔 (Mohr) 法中, 凡是能与_____形成微溶性化合物或络合物的阴离子, 能与_____形成沉淀的阳离子均干扰测定。
- 引起朗伯-比耳定律偏离的最主要的因素为_____和_____。
- 对于少量测量数据, 其平均值的置信区间的表达式为_____, 分析化学中测量值出现在 $\mu \pm 1.96\sigma$ 区间的概率为_____。
- 在溶剂萃取中, K_D 称为分配系数, 它对溶质的要求为_____。

10. 色谱图中相邻两色谱峰保留值之差与两峰底宽平均值之比称为_____，它与两色谱峰的保留时间、峰底宽度之间的关系式为_____。

三. (10分) 称取化学纯的某弱酸 HA 0.8050 g 配成 100 mL 试液。用移液管移取此溶液 25.00 mL, 用 0.1000 mol/L NaOH 标准溶液滴定。当 HA 被中和 50% 时用电位法测得溶液的 pH=5.00, 化学计量点时溶液的 $\text{pH}_{\text{sp}}=8.85$, 用酚酞作指示剂滴定至终点时 $\text{pH}_{\text{ep}}=9.10$ 。若该弱酸的分子量为 74.08。试由以上数据计算:

1. 试样中 HA 的百分含量,
2. 滴定过程的终点误差。

四. 1. (10分) 不考虑 ZnY 的副反应, 计算在 pH=10.0、总浓度为 0.20 mol/L $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$ 溶液中 ZnY 的条件稳定常数。

($K_{b,\text{NH}_3} = 1.8 \times 10^{-5}$, $\lg \alpha_{\text{Zn(OH)}} = 2.4$, $\lg K_{\text{ZnY}} = 16.50$, Zn^{2+} 与 NH_3 络离子的 $\lg \beta_1 - \lg \beta_4$ 分别为 2.37、4.81、7.31、9.46, $\lg \alpha_{\text{Y(H)}} = 0.45$)

2. (10分) Ag^+ 能与 Br^- 生成沉淀和 AgBr 、 AgBr_2^- 、 AgBr_3^{2-} 、 AgBr_4^{3-} 络合物, 问 $[\text{Br}^-]$ 为多大时, AgBr 的溶解度最小?

(Ag^+ 与 Br^- 络合物的 $\lg \beta_1 - \lg \beta_4$ 分别为 4.38、7.33、8.00 和 8.73。)

3. (10分) 称取含 NaIO_4 和 NaIO_3 的混合试样 2.054g, 溶解后转入 250 mL 容量瓶中并用水稀释至刻度。移取此试液 25.00 mL, 用硼砂溶液调成弱碱性后加入过量 KI, 此时 IO_4^- 被还原为 IO_3^- , 析出的 I_2 用 0.1012 mol/L $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液滴定, 用去 7.73 mL。另取 25.00 mL 试液, 用 HCl 调至酸性, 加入过量 KI, 析出的 I_2 用如上 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液滴定, 用去 43.38 mL。计算试样中 NaIO_4 和 NaIO_3 百分含量。(已知 NaIO_4 和 NaIO_3 的分子量分别为: 214.0、198.0)

五. (10分) 用萃取分光光度法测定某微量金属的含量时, 显色反应为 $mM_{\text{水}} + nL_{\text{水}} = M_nL_{m\text{水}}$, 络合物在有机相和水相的分配比为 D, 用 b cm 吸收池在其最大吸收波长处测得有机相中络合物的吸光度为 A, 试证明:

$$\lg A = \lg \varepsilon + \lg b + \lg D + m \lg [M']_{\text{水}} + n \lg [L']_{\text{水}} + \lg K_{M_nL_m} - m \lg \alpha_{M_{\text{水}}} - n \lg \alpha_{L_{\text{水}}}$$

六. 填空 (23分)

- 按 C、N、O、F 的顺序, 中间用 >、< 号比较出它们第一电离势、第二电离势、第三电离势的大小:
第一电离势 C N O F
第二电离势 C N O F
第三电离势 C N O F
- HF、CO 的分子轨道排布式分别为 _____ 和 _____, 分子中孤对电子数目分别为 _____ 和 _____, 键级分别为 _____ 和 _____。
- 配离子 $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}$ 为一平面正方形结构, 该配合物中心原子为 _____, 配体为 _____, 配位原子为 _____, 中心原子的杂化方式为 _____, 配位原子的杂化方式为 _____, 配位原子与中心原子除生成配位键外, 还生成一种由 _____ 组成 _____ 键。
- 一种 Cu-Au 金属间化合物, 其晶胞结构为 Au 占据立方体的顶点, Cu 占据立方体的面心。则该化合物的组成式为 _____, Cu 和 Au 的配位数分别为 _____ 和 _____。
- 石墨晶体中存在有多种力, 它们分别是 _____。
- $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 的吸收光谱, 其最大吸收峰波长较某已知 Fe^{3+} 的内轨配合物的短, 按晶体场理论, 该配离子中 Fe 的电子排布式为 _____, 其晶体场稳定化能为 _____。
- PbO_2 与浓 HCl 混合加热有大量氯气生成, 溶液变为深黄色 (A), 容器底部有白色沉淀 (B) 生成; 继续加热, 此深黄色溶液则逐渐变为浅黄色 (C), 并放出氯气, 稀释浅黄色溶液则有沉淀 (D) 生成。A、B、C、D 分别为 _____, 其中生成 A 的反应方程式为 _____, 生成 D 的反应方程式为 _____。

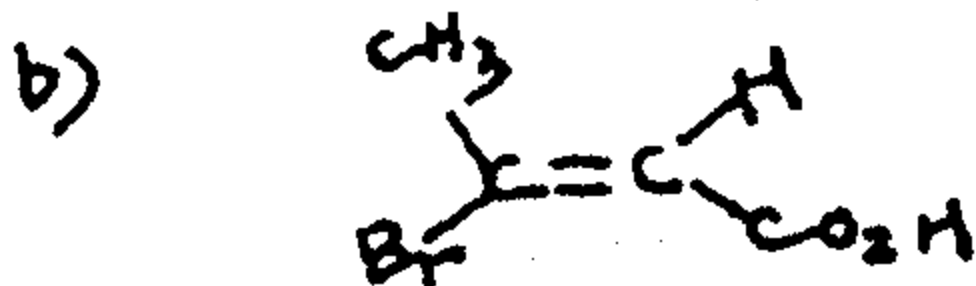
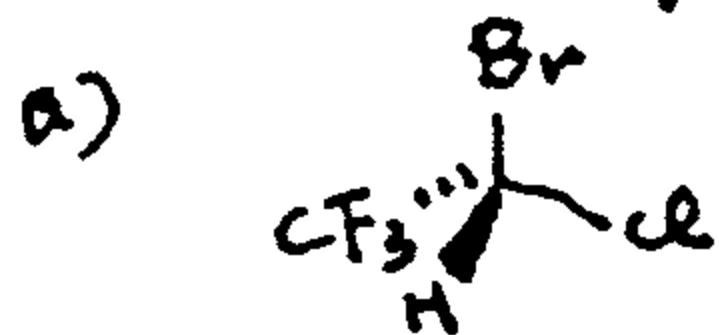
七. 计算题 (7分)

已知 Cu、Au 的升华热分别为 339、385 KJ mol^{-1} ; 第一电离势分别为 746、890 KJ mol^{-1} ; 一价离子的水合焓分别为 -582、-644 KJ mol^{-1} 以及 $\varphi_{\text{Cu}^+/\text{Cu}}^\ominus$ 为 0.521 伏。若忽略过程中由于熵变的不同对电极电势的差别产生的贡献, 估算 $\varphi_{\text{Au}^+/\text{Au}}^\ominus$ 及所对应的平衡常数 K^\ominus 。

有机化学

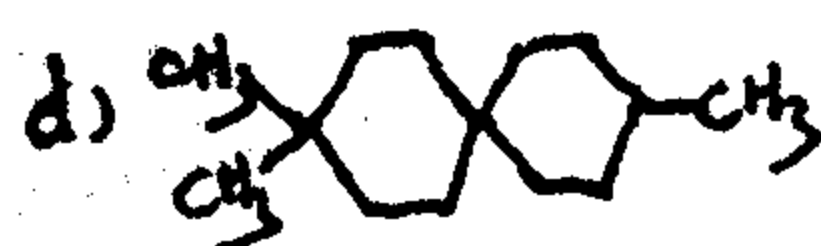
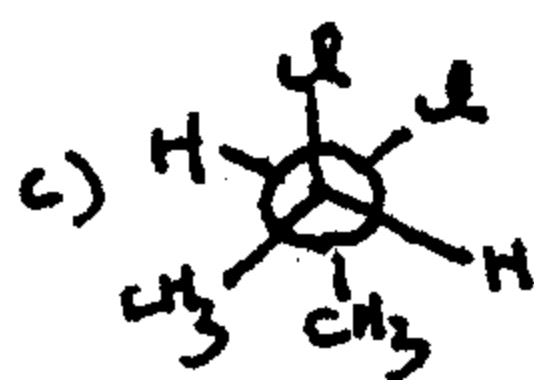
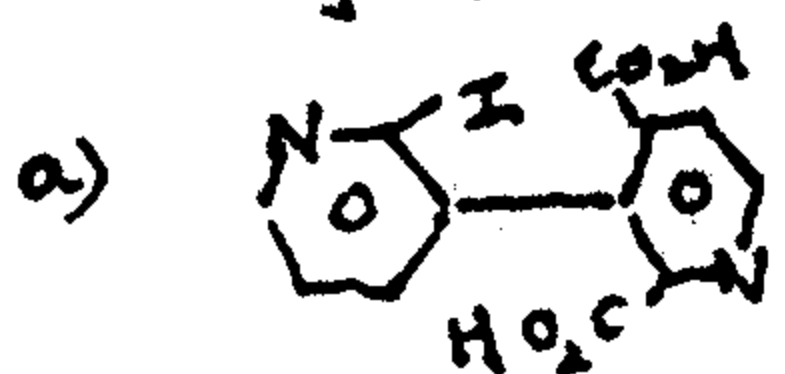
87. 按指定要求回答下列问题.

1. 用 IUPAC 命名法命名下列化合物

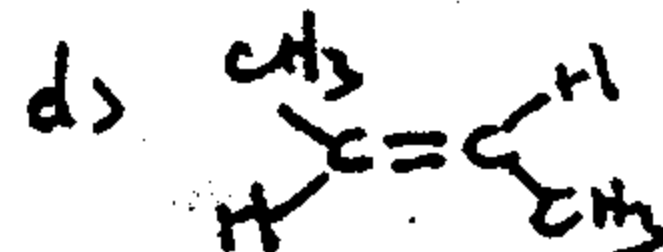


2. 写出 β-D-甲基吡喃葡萄糖苷的构象式

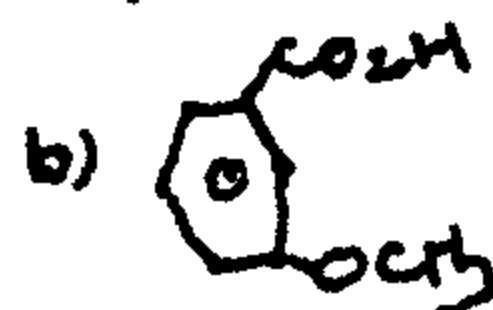
3. 下列一组化合物中, 具有光学活性的是:



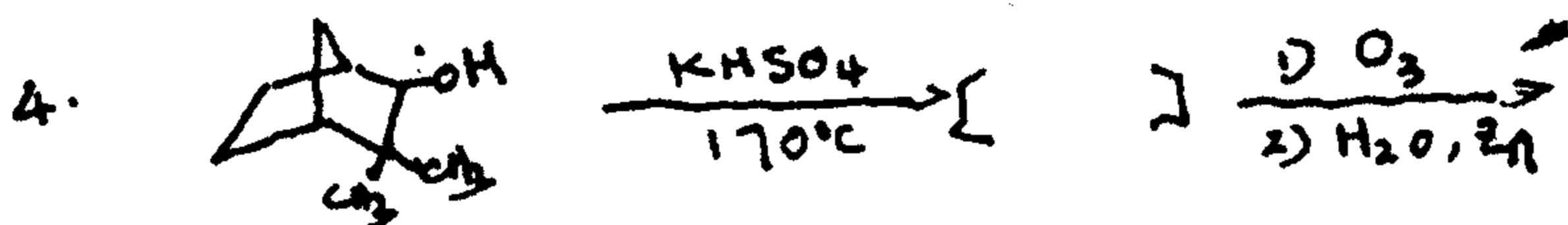
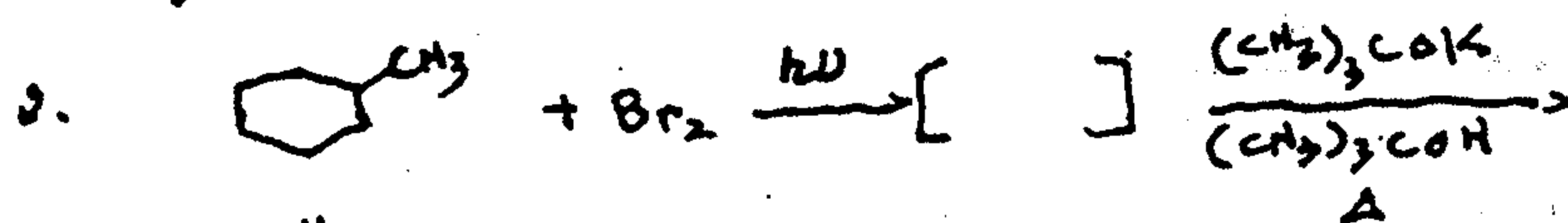
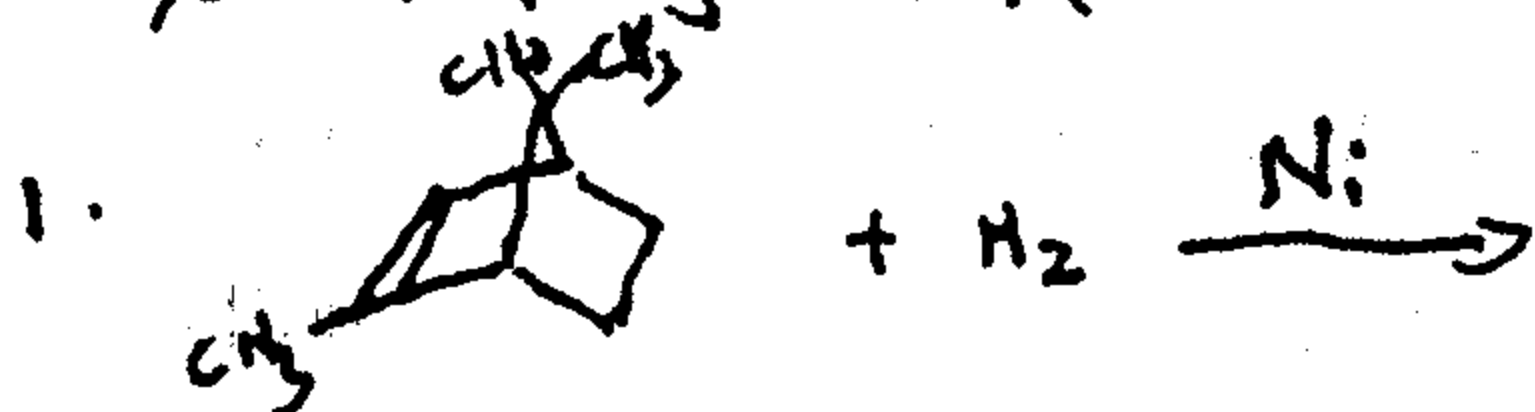
4. 下列一组化合物中, 偶极矩(μ)为零的化合物是:



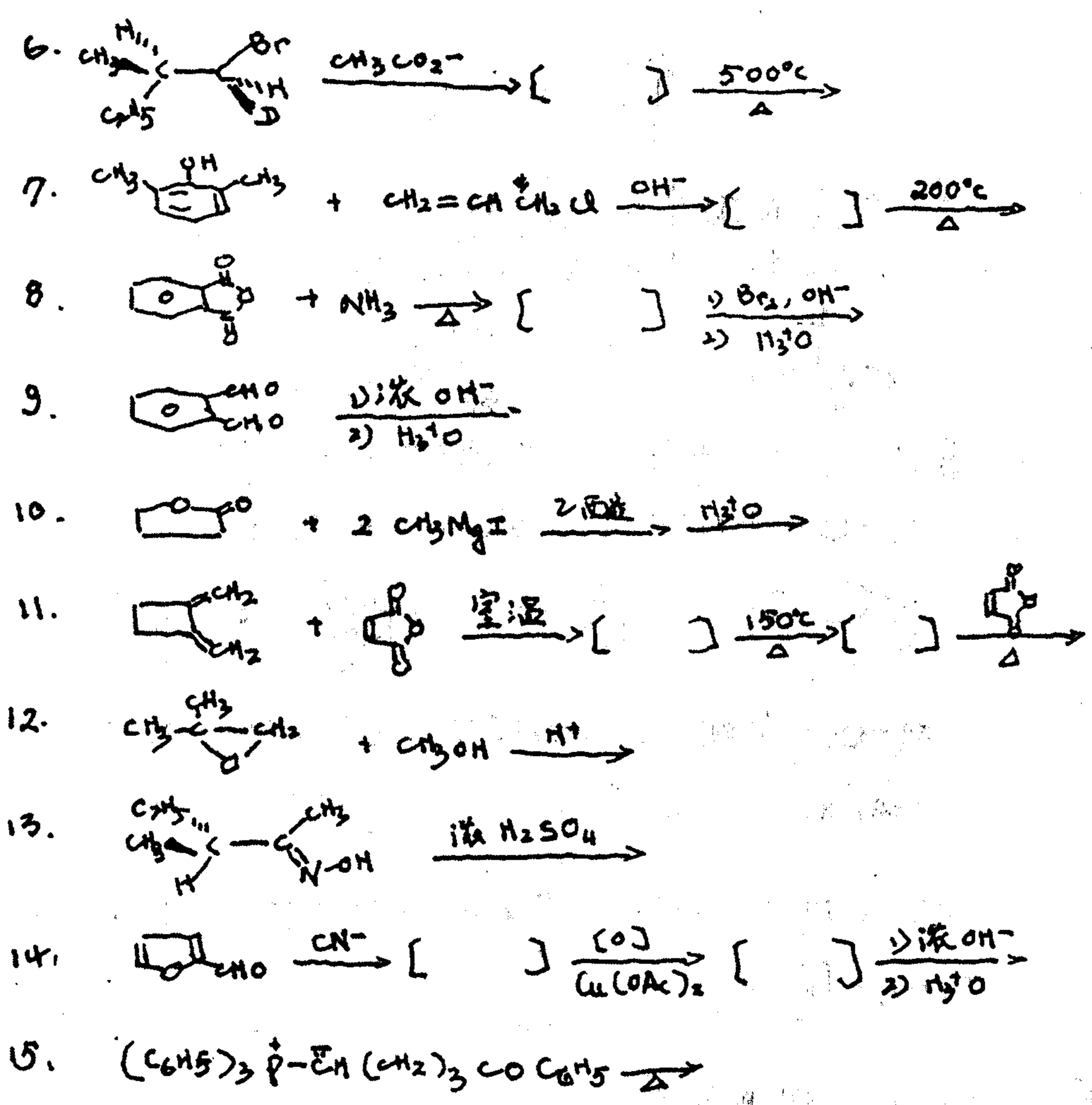
5. 将下列三个化合物按酸性自强至弱的顺序排列.



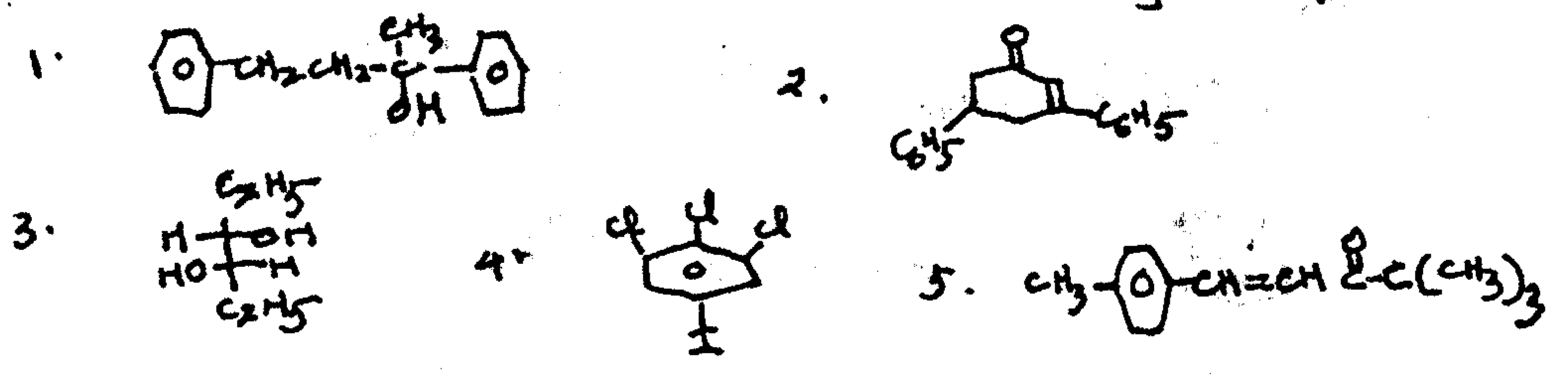
307. 完成下列反应式



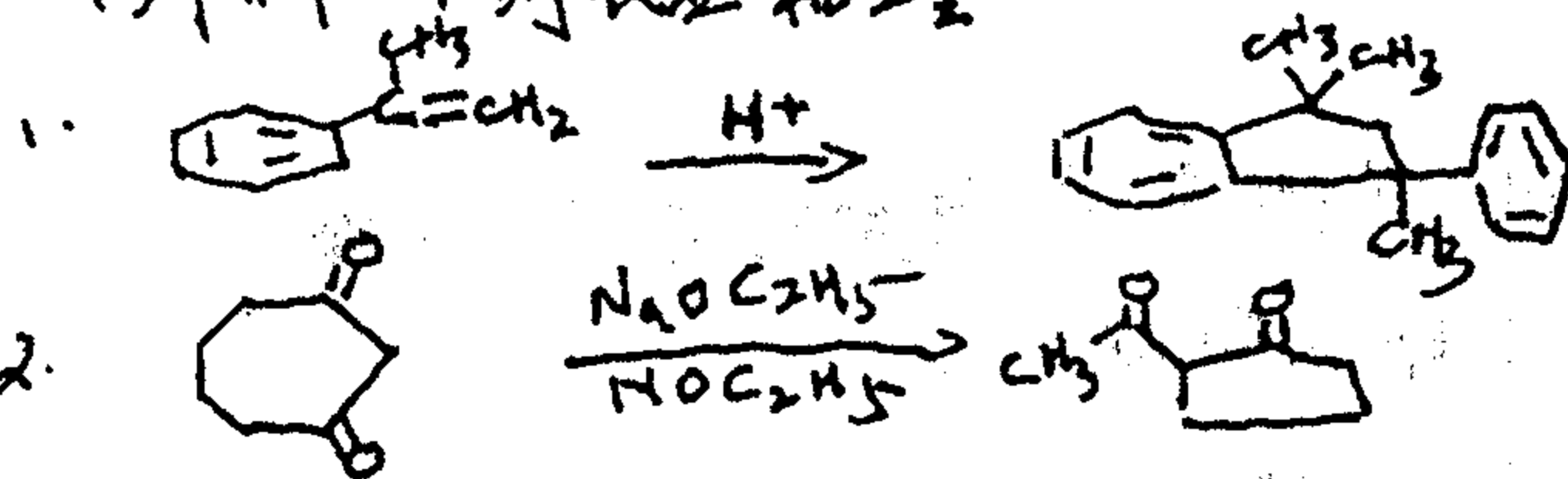
*14



25/三. 由苯. 甲苯. 丙二酸酐. 乙酰乙酸乙酯和不超过3个碳的简单有机原料及必要的无机试剂合成下列化合物.



15) 四. 解释下列反应机理



3. 1-甲基环己烯 (CC1=CCCCC1) 经 NBS (BrCC1=CC=CC=C1) 溴化, 得到 5 种溴代产物, 写出它们的结构式并加以解释.

16) 五. 测定结构

1. 一对光学活性异构体 A 和 B (C5H10O) 经 PCC (CrO3) 氧化后生成相同的光学活性体 E (C5H8O). E 在碱溶液中易发生消旋化, 用 D_2O/OD^- 处理后生成 d_3 标记的化合物 (C5H5d3O). 另一对非光学活性异构体 C 和 D (C5H10O), 经 PCC 氧化后生成非光学活性体 F (C5H8O), F 经 D_2O/OD^- 处理后生成 d_4 标记的化合物 (C5H4d4O). A, B, C 和 D 的 IR 光谱在 $3200-3600\text{ cm}^{-1}$ 有吸收, E 和 F 在 1775 cm^{-1} 有吸收. E 和 F 经 Wolff-Kishner-黄鸣龙法还原, 得到相同的烃 G (C5H10). 推测 A \rightarrow G 的结构式.

2. 根据给出的光谱数据推测化合物 W (C12H14O4) 的结构式, 并对光谱数据加以解释.

IR 光谱: $1725, 1600, 1580, 760\text{ cm}^{-1}$ 有吸收.

$^1\text{H NMR}$: δ_{H} : 1.4 (三重峰), 4.4 (四重峰), 7.7 (单峰) PPM

积分高度比为: 3:2:2

5. 六. 实验题

1. 至少列出3种实验室鉴定合成的有机化合物纯度的简便采用的方法。(非大型仪器)

2. 如何用简便采用的方法提纯下列混合物

1) 乙醚中含有微量的水

2) 溴乙烷中含有少量的正丁醇和正丁醚

3) 苯胺中含有少量硝基苯

4) 乙酸乙酯中含有少量的乙醇和乙酸

5) 苯甲醇中含有少量苯甲醛

物理化学

已知常数: $h=6.626 \times 10^{-34}$ J·s; 光速 $c=2.998 \times 10^8$ m·s⁻¹

第一部分 (必做题)

一. 填空 (本题共30分, 每小题2分)

1. 化学反应 $A + B = C + D$ 在298K时的反应热效应为 $\Delta_r H_m(298)$, A、B、C、D各物质的 C_p, m 分别为 a, b, c 和 d , 则任意温度各物质无相变时该化学反应的热效应 $\Delta_r H_m(T)$ 为 ()。
2. 1mol 单原子分子理想气体从 P_1, V_1, T_1 状态等容冷却到 P_2, V_1, T_2 状态, 其过程之 ΔU ()
 $0, \Delta S$ () $0, W$ () 0 . (填“=”、“<”和“>”号)
3. 某气体在300K时分布在两个能级, 第二能级比第一能级能量高400kJ/mol, 300K时, 第二能级上分布的分子个数 N_2 在体系总分子数 N 中所占的比例 $N_2/N =$ ()。 (第一能级能量为零)
4. 298K温度下, 将含1mol 溶剂A的溶液用加入溶质的办法使溶液中溶剂A的浓度从 $X_A=0.9$ 变为 $X_A=0.8$, 则该过程溶剂的自由能改变量 ΔG 为 () J。
5. I_2 在水和 CCl_4 中的分配达平衡 (无固体存在), 则该体系之组分数 $c =$ () 自由度 $f =$ ()。
6. 恒温时, 在A-B双液系中, 若增加A组分使其分压 P_A 上升, 则B组分在气相中的分压 P_B 将 ()。
7. 分解反应 $A(s) = B(g) + 2C(g)$, 反应平衡常数 K_p 和离解压 $P_{\text{离}}$ 的关系式为 ()。
8. $0.01 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的 $ZnSO_4, CuCl_2, KCl$ 和 $LaCl_3$ 溶液中平均活度系数最小的是 ()。
9. 用同一电导池分别测定浓度为 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} (\Lambda_m, 1)$ 和 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} (\Lambda_m, 2)$ 的两个电解质溶液, 其电阻分别为 1000Ω 和 500Ω , 则它们的摩尔电导率之比 $(\Lambda_m, 1: \Lambda_m, 2)$ 为 ()。
10. 298K时, $Ti^{3+}, Ti^{+} | Pt$ 的电极电势 $\Phi_1^{\ominus} = 1.250V$, $Ti^+ | Ti$ 的电极电势 $\Phi_2^{\ominus} = -0.336V$, 则相同活度下电极 $Ti^{3+} | Ti$ 的电极电势 $\Phi_3^{\ominus} =$ () V。
11. 在某化学反应中随时检测物质A的含量, 1小时后, 发现A已作用了75%, 若反应为一级反应, 则2小时后还没有作用的A为 () %。
12. 稀油酸钠水溶液的表面张力与溶质活度关系为: $\gamma = \gamma_0 - ba$, 其中 a 为活度; γ_0 为纯水的表面张力, 298K时 $\gamma_0 = 0.072 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$, b 为常数, 实验测得该油酸钠水溶液中油酸钠的表面超额

$\Gamma = 4.33 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2}$, 则该溶液的表面张力为 () $\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$.

13. 取某溶液60ml, 用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的NaCl溶液聚沉该溶胶, 当加入40ml该NaCl溶液时, 溶胶聚沉, 则NaCl对该溶胶的聚沉值为 ().

14. P^{θ} 压力下, H_2SO_4 水溶液与 $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{s})$ 达平衡, 则体系组分数为 (), 自由度 ().

15. N_2 分子转动特征温度 $\Theta_r = 2.89 \text{ K}$, 则298K时, 它的转动熵 S_r 为 ().

二、(8分) 某气体在温度不太低、压力不超过5MPa时的状态方程为 $PV_m = RT + aP$, 式中 a 是数值为 $2.0 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 的常数, 若有5mol该气体由1MPa, 27°C等温可逆膨胀到0.1MPa, 求该过程的 W 、 Q 、 ΔG .

三、(8分) 将石墨和 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 各1mol放入密闭容器内, 使其反应:



$y_{\text{H}_2} = 0.4577$; $y_{\text{CO}} = 0.4577$; $y_{\text{H}_2\text{O}(\text{g})} = 0.0846$, 又已知反应 $\text{H}_2(\text{g}) + 1/2\text{O}_2(\text{g}) = \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \dots\dots\dots \textcircled{2}$

的 $\Delta_r G_m^{\theta}$ 与 T 的关系为 $\Delta_r G_m^{\theta}(T) = -246850 + 55.96T$.

- 求: 1. 1000K时反应①的 K_p 及 K_p^{θ} ;
 2. 1000K时 $\text{CO}(\text{g})$ 和 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 的 $\Delta_f G_m^{\theta}$
 3. 反应①在1000K及111.458KPa时 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 的转化率.

四、(10分) 反应 $2\text{FeCl}_3 + \text{SnCl}_2 = 2\text{FeCl}_2 + \text{SnCl}_4$ 在25°C的水溶液中进行, FeCl_3 的初始浓度 $C_{A0} = 0.06250 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, SnCl_2 的初始浓度 $C_{B0} = 0.03125 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 测得 FeCl_3 的转化率 α_A 随时间的变化数据如下:

t (min)	1	3	7	11	40
α_A (%)	22.94	42.62	57.79	65.63	80.93

1. 证明该反应对 FeCl_3 为二级, 对 SnCl_2 为一级.
 2. 求该反应在25°C时以 $r = -dC_A/dt = k C_A^2 C_B$ 表示式中的速率常数 k .

五、(8分) 某金属 M 的氯化物 $M\text{Cl}_2$ 为一强电解质, 设下列电池 $M | M\text{Cl}_2(1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}) | \text{AgCl} | \text{Ag}$ 在0-60°C之间的电动势 E 与摄氏温度 t 的关系为 $E = 1.200 + 4.00 \times 10^{-3}t + 9.00 \times 10^{-7}t^2$ (V/°C). 25°C时的标准电极电势 $\Phi^{\theta}_{M^{2+}/M} = -0.9636\text{V}$; $\Phi^{\theta}_{\text{AgCl}/\text{Ag}} = 0.2223\text{V}$.

1. 写出电极反应及电池反应.
 2. 计算25°C时上述电池反应的 $\Delta_r G_m^{\theta}$ 、 $\Delta_r S_m^{\theta}$ 、 $\Delta_r H_m^{\theta}$.
 3. 计算25°C, $m = 1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的 $M\text{Cl}_2$ 水溶液中离子的 γ_{\pm} 、 a_{\pm} 及电解质的活度 $a_{(MCl_2)}$.

六、(6分) 已知 $O_2(g)$ 分子的振动波数为 1580.36cm^{-1} 。

求: 1. 振动特征温度, 2. 1000K时的振动配分函数 q_v (设基态振动能量为0)

第二部分 (选做题)

一、选择与填空 (10分)

1. He^+ 的2p轨道能为 ()

- (A) -54.4 eV (B) -37.2 eV (C) -27.2 eV (D) -13.6 eV

2. 重叠式乙烷分子的点群为 ()

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

3. N_2^+ 键长次序为 ()

- (A) $N_2^+(2\sigma_g) > N_2^+(1\pi_u) > N_2^+(1\sigma_u)$ (B) $N_2^+(1\pi_u) > N_2^+(2\sigma_g) > N_2^+(1\sigma_u)$
(C) $N_2^+(2\sigma_g) < N_2^+(1\pi_u) < N_2^+(1\sigma_u)$ (D) $N_2^+(1\pi_u) < N_2^+(2\sigma_g) < N_2^+(1\sigma_u)$

4. Au 显示出良好的延展性, 这是因为它的堆积形式为 ()

- (A) A_1 (B) A_2 (C) A_3 (D) A_4

5. 碘原子的基谱项为_____，基谱支项为_____。

6. 氢分子具有_____和_____两象性, 其分子轨道是描述氢分子中_____的波函数。

7. 一组平面点阵结构产生衍射的条件为_____方程, 该方程可表述为_____。

二、计算题 (10分)

已知CsCl为立方晶系 $a = 4.11\text{ \AA}$, Cl^- 为立方简单堆积, Cs^+ 填入其八面体空隙。

1. 写出该晶体的点阵形式、结构基元和点群。
2. 计算CsCl键键长。
3. 用X射线衍射法测定CsCl的晶体结构时, 其衍射图给出的衍射强度在 $(h+k+l)$ 为偶数时很强, 为奇数时很弱, 试计算说明之。

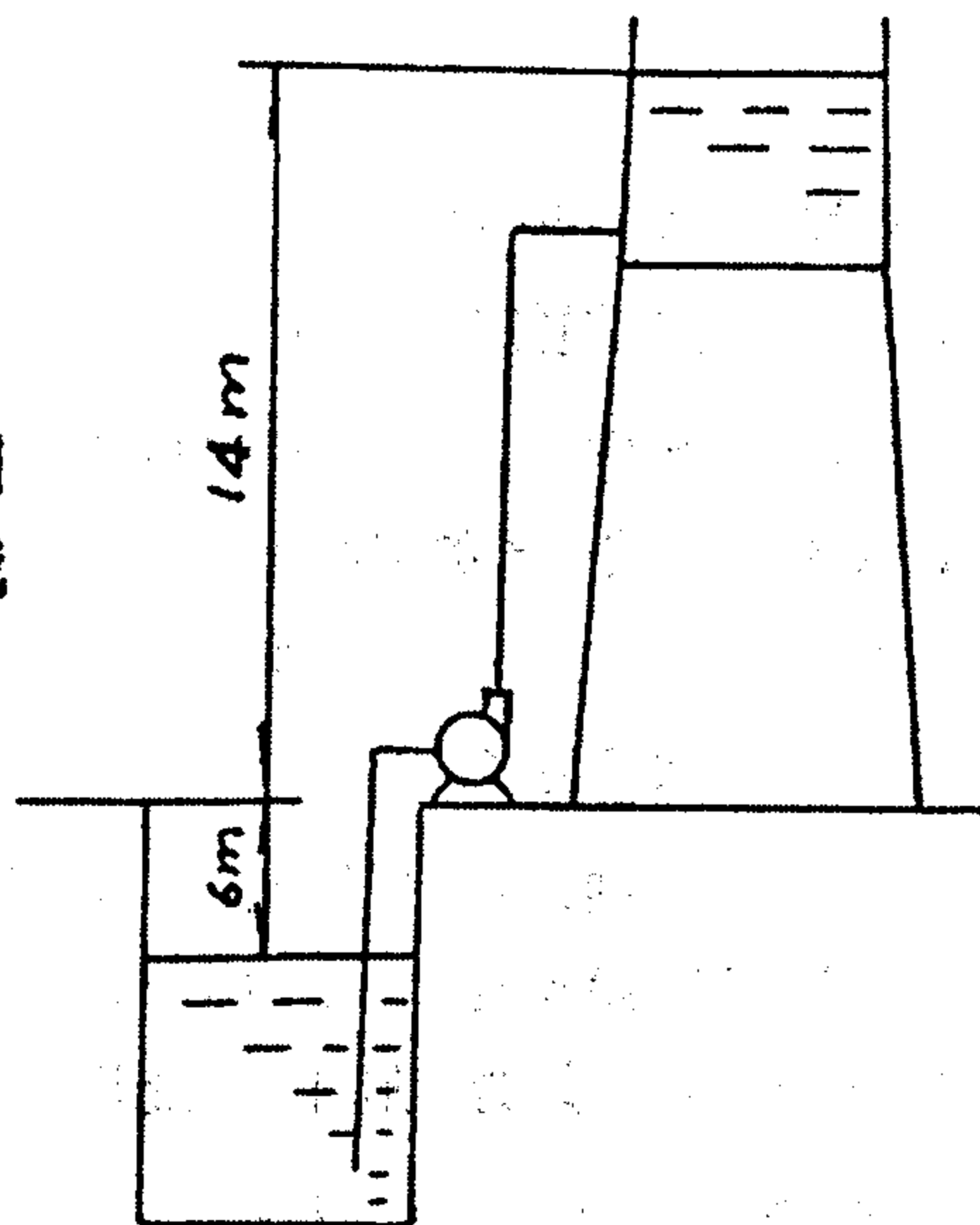
三、计算题 (10分)

用休克尔(HMO)近似处理环丙烯基。

1. 求 π 电子离域能。
2. 画出 π 电子能级示意图。
3. 说明环丙烯基、环丙烯基正离子、环丙烯基负离子三者的:
(1) 磁性, (2) 稳定性次序。

第三部分 (选做题)

1. (10分) 如图: 用泵将水以每小时68吨的流量从水井打入水塔。水塔的水面稳定, 它与水井水面的垂直距离为20m, 水井水面距地面6m, 从水井到水塔入口铺设管道长为250m, 管内径为100mm, 管线中所有局部阻力的当量长度为40m, 摩擦系数可用经验公式 $\lambda=0.32Re^{-0.2}$ 。水的粘度为 $1 \times 10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s}$, 密度为 $1000 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, 输送温度下水的饱和蒸汽压为250mmHg。泵吸入管线长为5m, 泵气蚀余量为2m, 泵入口管局部阻力系数 $\zeta=4.25$, 吸入管其它局部阻力可以不计。求:



(题1图)

- (1) 泵的扬程;
- (2) 将泵安装在水面上方4m处, 能否将水打上来?

2. (10分) 在常压连续精馏塔内分离某双组分混合液, 相对挥发度为2.5。原料中轻组分含量为0.6 (摩尔百分率, 下同), 泡点进料。要求塔顶产品中含轻组分为0.9, 采用 $D/F=5/8$, 操作回流比取最小回流比的1.6倍, 塔釜采用间接蒸汽加热。试求:

- (1) 回流比;
- (2) 自塔釜上升的蒸汽组成;
- (3) 提馏段操作线方程。

3. (10分) 一单程列管式换热器, 以 110°C 饱和蒸汽通入管间时, 能将室温(20°C)、常压(0.1MPa)下的空气 $1000\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$ 加热到 100°C (管内空气的雷诺准数大于 10^4)。现需将温度为 120°C 、压力为 0.6MPa 的空气 $400\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$ 在此换热器中用平均温度为 25°C 的冷水冷却至 40°C 。核算此换热器是否适用?

注: 空气比热可视为常数。

二〇〇一年 无机化学

1. $C < N > O < F$, $C < N < O > F$, $C > N < O < F$

2. $\sigma_{F1s}^2 \sigma_{F2s}^2 \sigma_{F2p_x-H1s}^2 \pi_{F2p_y}^2 \pi_{F2p_z}^2$
 $\sigma_{1s}^2 \sigma_{1s}^{*2} \sigma_{2s}^2 \sigma_{2s}^{*2} \pi_{2p_y}^2 \pi_{2p_z}^2 \sigma_{2p_x}^2$

3, 2; 1, 3

3. Cu^{2+} , CN^- , C , dsp^2 , sp , 9原子9电子, π_9^9 大 π

4. $AuCu_3$, 4, 12

5. $H_2PO_4^-$, PO_4^{3-} , 6.25×10^{-8} , 2.78×10^{-2}

6. $Na_4P_2O_7 + Na_2S_2O_7 = 2NaPO_3 + 2Na_2SO_4$

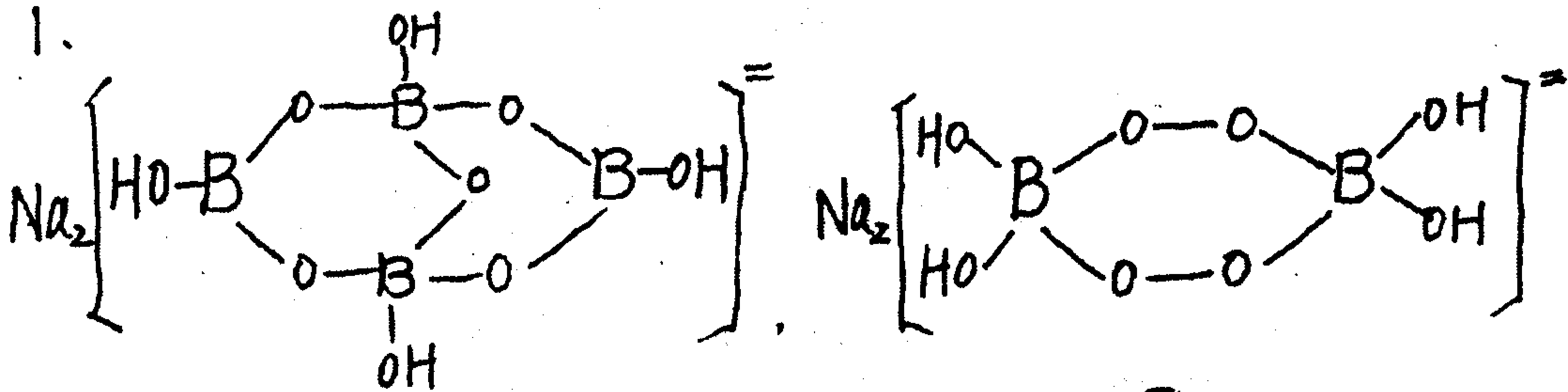
$Na_4SiO_4 + Na_4P_2O_7 = Na_2SiO_3 + 2Na_3PO_4$

7. $d_e^5 (t_{2g}^5)$, $-20Dq (-20Dq + 2p)$

8. Li_3N , LiN_3

9. 层内共价键, 金属键, 层间分子间力

= 1.



左右 sp^2 , 上下 sp^3 杂化

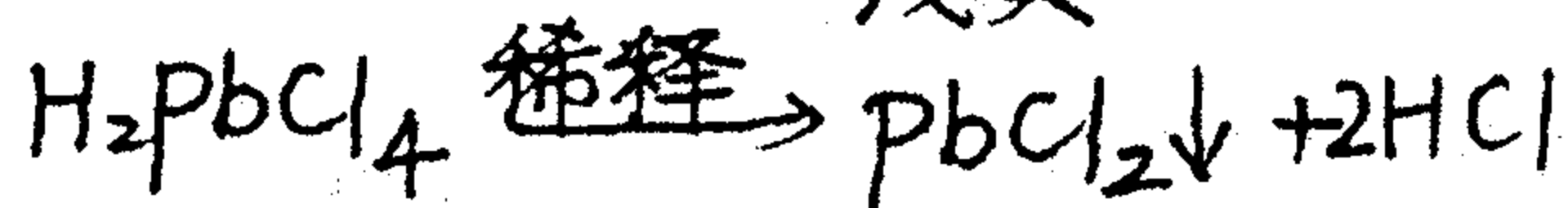
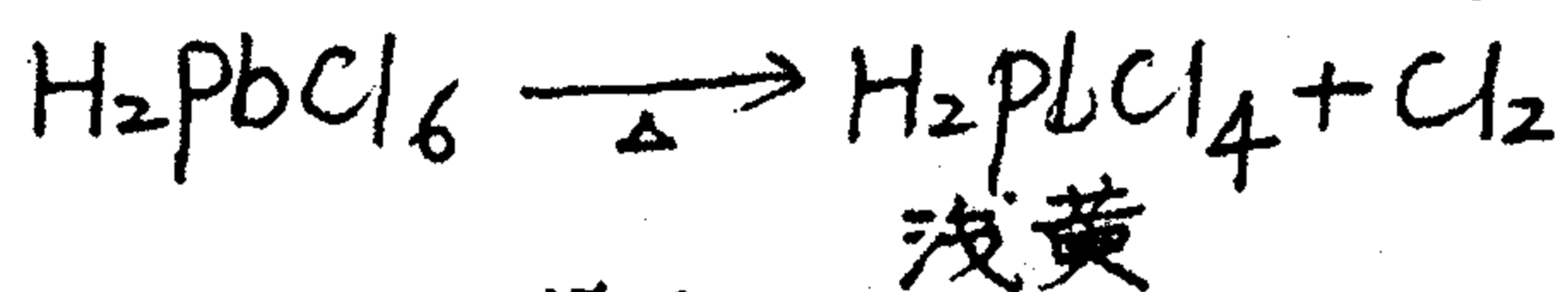
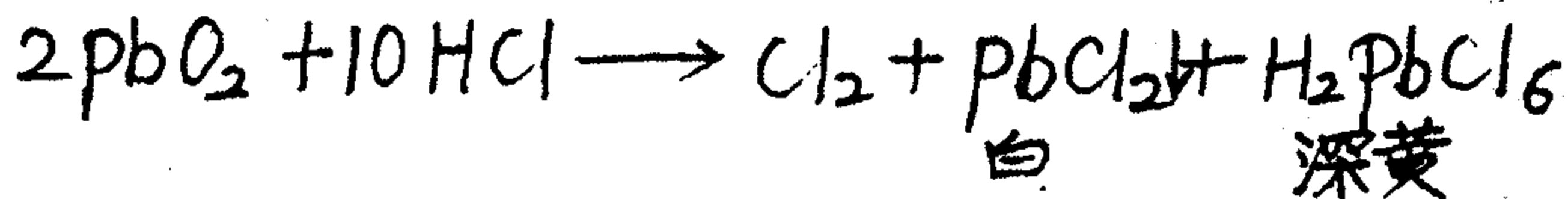
全部 sp^3 杂化

2. 键角 $\text{ClO}_2 > \text{OCl}_2 > \text{OF}_2$

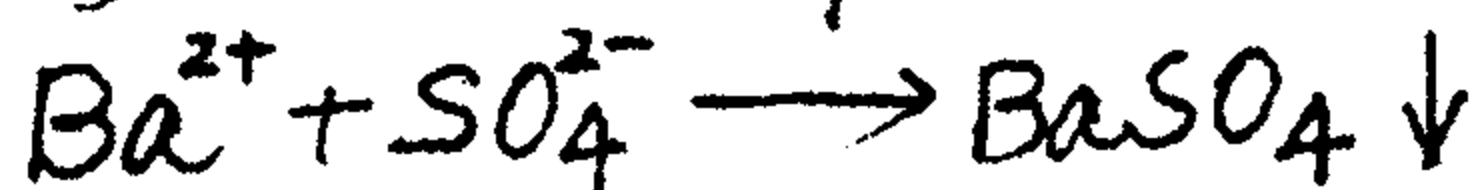
对于 OCl_2 , OF_2 中心原子均为 O, O 的杂化方式均为不等性 sp^3 杂化, 但 F 的电负性大于 Cl, 故其 OF_2 的键角较小.

对于 ClO_2 与 OCl_2 , 前者为不等性 sp^2 杂化, 且存在 $-\pi^5$ 大 π 键, 故其 ClO_2 的键角较大.

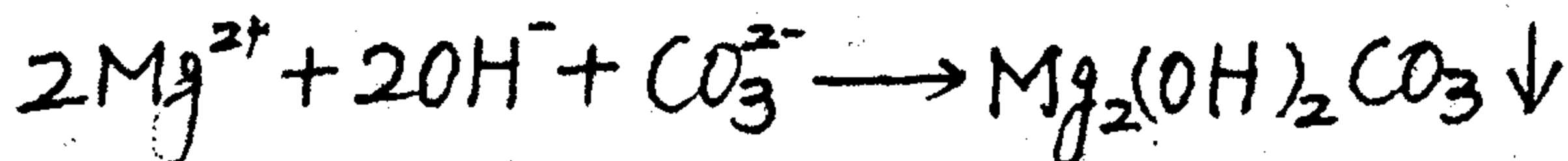
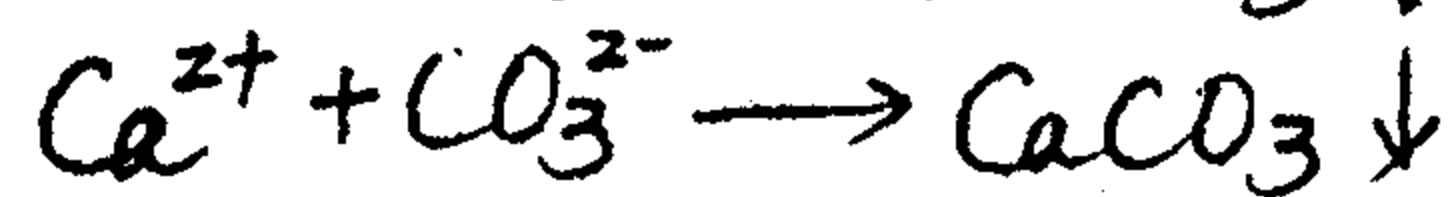
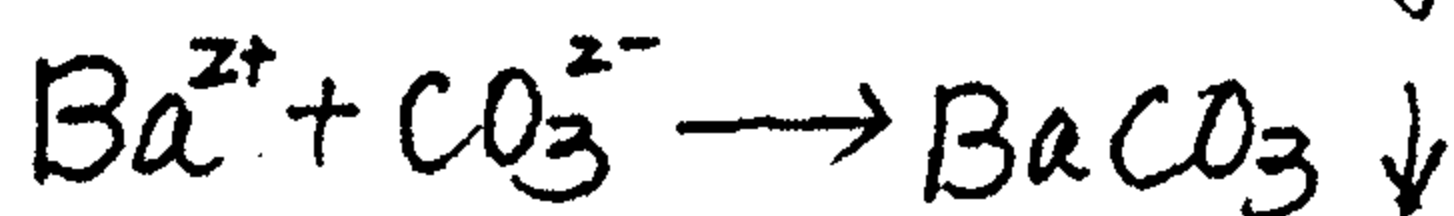
3. A. H_2PbCl_6 ; B. PbCl_2 ; C. H_2PbCl_4 ; D. PbCl_2



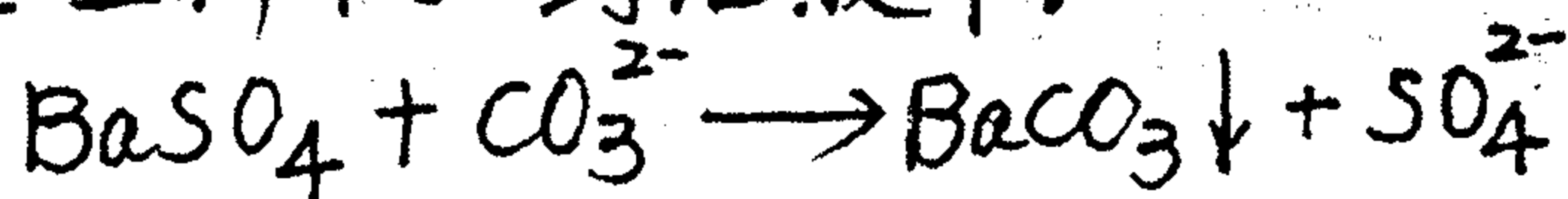
4. a. 第一步去除 SO_4^{2-}

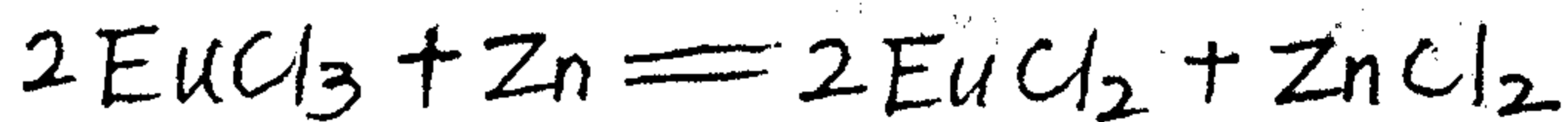
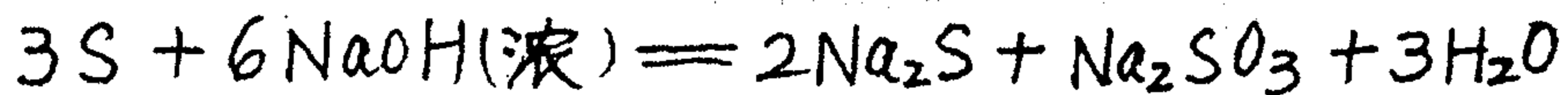
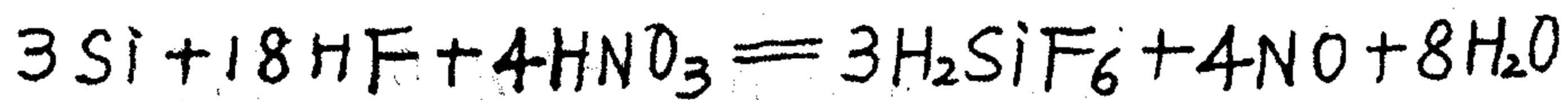


第二步去除 Ba^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+}



b. 不能. 会由于沉淀转化使第一步欲去除的 SO_4^{2-} 重新转入到溶液中.





$$\equiv 1. C_{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4} = 0.23 \text{ mol/L}$$

$$2. C_{\text{Cu}^{2+}} = 1.69 \times 10^{-22} \text{ mol/L}$$

$$3. K^{\ominus} = 8.00 \times 10^{-32}$$

$$\varphi^{\ominus} = 1.84 \text{ V}$$

2001 年 分析化学 参考答案

- 一. 1. A, 2. B, 3. C, 4. C. D, 5. B. D, 6. D, 7. A. D
8. A. C, 9. B. C, 10. A

二. 1. 回归分析法

2. 直接滴定, 返滴定, 间接滴定, 置换滴定

3. $K_a C_{HA}^{SP} \geq 10^{-8}$, 使弱酸强化, 非水滴定

4. 溶液中大量存在且参与质子转移, 水 (H_2O)

5. $MnO_4^- + 5e + 8H^+ \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$ 不可逆

6. Ag^+ , CrO_4^{2-}

7. 非吸收, 溶液本身的化学和物理因素

8. $\mu = \bar{x} \pm \frac{t_{\alpha, f, S}}{\sqrt{n}}$. 95.0

9. 在两相中的存在形式相同, 没有络合, 络合副反应

10. 分离度 (R_s) $R_s = \frac{2(t_{R2} - t_{R1})}{T_1 + T_2}$

三. 1. 解:

中和 50% 时, $pK_a = pH = 5.00$. $K_{a, HA} = 10^{-5.00}$, $K_{b, A^-} = 10^{-9.00}$

计量点对:

$$[OH^-]_{sp} = \sqrt{K_b C_{A^-}^{sp}} = \sqrt{K_b C_{HA}^{sp}}$$

$$C_{HA}^{sp} = \frac{(K_w / [H^+]_{sp})^2}{K_b} = \frac{(10^{-14.00} / 10^{-8.85})^2}{10^{-9.00}} = 0.05012 \text{ mol/L}$$

设中和 25.00 ml 此 HA 溶液需 0.1000 mol/L NaOH 溶液 V ml

$$(25.00 + V) \times 0.05012 = 0.1000V$$

$$V = 25.12 \text{ ml}$$

$$\text{HA}\% = \frac{4 \times 25.12 \times 0.1000 \times \frac{74.08}{1000}}{0.8050} \times 100\% = 92.47\%$$

2. 解:

$$\Delta \text{pH} = \text{pH}_{\text{ep}} - \text{pH}_{\text{sp}} = 9.10 - 8.85 = 0.25$$

$$\text{TE} = \frac{10^{\Delta \text{pH}} - 10^{-\Delta \text{pH}}}{\sqrt{K_t C_{\text{HA}}^{\text{sp}}}} \times 100\% = \frac{10^{0.25} - 10^{-0.25}}{\sqrt{\frac{10^{-5.00}}{10^{-14.00}} \times 0.05012}} \times 100\%$$

$$= 0.02\%$$

四. 1. 解:

$$[\text{NH}_3] = C_{\text{NH}_3} \delta_{\text{NH}_3} = C \frac{[\text{OH}^-]}{[\text{OH}^-] + K_b} = 0.20 \times \frac{10^{-4.0}}{10^{-4.0} + 1.8 \times 10^{-5}} = 0.17 \text{ mol/L}$$

$$\alpha_{\text{Zn}} \approx \alpha_{\text{Zn}(\text{NH}_3)} = 1 + \sum_{i=1}^4 \beta_i [\text{NH}_3]^i$$

$$= 1 + 10^{2.37} \times 0.17 + 10^{4.81} \times (0.17)^2 + 10^{7.31} \times (0.17)^3 + 10^{9.46} \times (0.17)^4$$

$$= 2.51 \times 10^6 = 10^{6.38}$$

$$\lg \alpha_{\text{Zn}} = 6.38$$

$$\lg K'_{\text{ZnY}} = \lg K_{\text{ZnY}} - \lg \alpha_{\text{Zn}} - \lg \alpha_{\text{Y}(\text{OH})} = 16.50 - 6.38 - 0.45 = 9.67$$

2. 解: 设 AgBr 的溶解度为 S. 则:

$$\begin{aligned}
 S &= [\text{Ag}^+] + [\text{AgBr}] + [\text{AgBr}_2^-] + [\text{AgBr}_3^{2-}] + [\text{AgBr}_4^{3-}] \\
 &= [\text{Ag}^+] + \beta_1 [\text{Ag}^+][\text{Br}^-] + \beta_2 [\text{Ag}^+][\text{Br}^-]^2 + \beta_3 [\text{Ag}^+][\text{Br}^-]^3 + \beta_4 [\text{Ag}^+][\text{Br}^-]^4 \\
 &= [\text{Ag}^+] (1 + \beta_1 [\text{Br}^-] + \beta_2 [\text{Br}^-]^2 + \beta_3 [\text{Br}^-]^3 + \beta_4 [\text{Br}^-]^4) \\
 &= \frac{K_{sp}}{[\text{Br}^-]} (1 + \beta_1 [\text{Br}^-] + \beta_2 [\text{Br}^-]^2 + \beta_3 [\text{Br}^-]^3 + \beta_4 [\text{Br}^-]^4) \\
 &= K_{sp} \left(\frac{1}{[\text{Br}^-]} + \beta_1 + \beta_2 [\text{Br}^-] + \beta_3 [\text{Br}^-]^2 + \beta_4 [\text{Br}^-]^3 \right) \\
 &\approx K_{sp} \left(\frac{1}{[\text{Br}^-]} + \beta_1 + \beta_2 [\text{Br}^-] \right)
 \end{aligned}$$

$$\frac{dS}{d[\text{Br}^-]} = K_{sp} \left(-\frac{1}{[\text{Br}^-]^2} + \beta_2 \right) = 0$$

$$[\text{Br}^-] = \frac{1}{\sqrt{\beta_2}} = \frac{1}{\sqrt{10^{7.33}}} = 2.16 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$\text{又 } \frac{d^2S}{d[\text{Br}^-]^2} = \frac{2K_{sp}}{[\text{Br}^-]^3} > 0$$

所以当 $[\text{Br}^-] = \frac{1}{\sqrt{\beta_2}} = 2.16 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 时, AgBr 的溶解度最大。

3. 解: $1 \text{ mol NaIO}_4 \rightleftharpoons 1 \text{ mol I}_2 \rightleftharpoons 2 \text{ mol Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

$$\text{NaIO}_4 \% = \frac{10 \times 0.1012 \times 7.73 \times 214.0 \times \frac{1}{2}}{2.054 \times 1000} \times 100\% = 40.75\%$$

$1 \text{ mol NaIO}_4 \rightleftharpoons 1 \text{ mol NaIO}_3 \rightleftharpoons 2 \text{ mol e} \rightleftharpoons 1 \text{ mol I}_2 \rightleftharpoons 2 \text{ mol Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

$$\text{NaIO}_3 \% = \frac{10 \times (43.38 - 7.73 \times 2) \times 0.1012 \times \frac{1}{6} \times 198.0}{2.054 \times 1000} \times 100\% = 45.40\%$$

五. 证明:

由络合反应 $m M_{水} + n L_{水} = M_m L_n_{水}$

得:

$$K_{M_m L_n} = \frac{[M_m L_n]_{水}}{[M]_{水}^m [L]_{水}^n} = \frac{[M_m L_n]_{水}}{\frac{[M']_{水}^m}{\alpha_{M_{水}}^m} \cdot \frac{[L']_{水}^n}{\alpha_{L_{水}}^n}}$$

$$[M_m L_n]_{水} = K_{M_m L_n} \cdot \frac{[M']_{水}^m [L']_{水}^n}{\alpha_{M_{水}}^m \alpha_{L_{水}}^n} \quad \dots \textcircled{1}$$

$$D = \frac{[M_m L_n]_{有}}{[M_m L_n]_{水}} \quad \dots \textcircled{2}$$

$$[M_m L_n]_{有} = D [M_m L_n]_{水} = D \cdot K_{M_m L_n} \frac{[M']_{水}^m [L']_{水}^n}{\alpha_{M_{水}}^m \alpha_{L_{水}}^n} \quad \textcircled{3}$$

将③代入 $A = \epsilon b C = \epsilon b [M_m L_n]_{有}$ 得:

$$A = \epsilon b D [M_m L_n]_{水} = \epsilon b D K_{M_m L_n} \frac{[M']_{水}^m [L']_{水}^n}{\alpha_{M_{水}}^m \alpha_{L_{水}}^n}$$

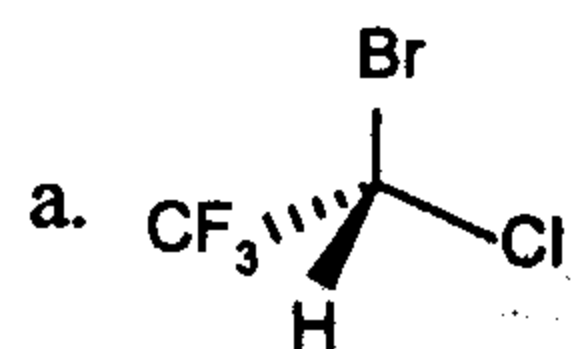
取对数得:

$$\begin{aligned} \lg A &= \lg \epsilon + \lg b + \lg D + \lg K_{M_m L_n} + m \lg [M']_{水} + n \lg [L']_{水} \\ &\quad - m \lg \alpha_{M_{水}} - n \lg \alpha_{L_{水}} \end{aligned}$$

有机化学

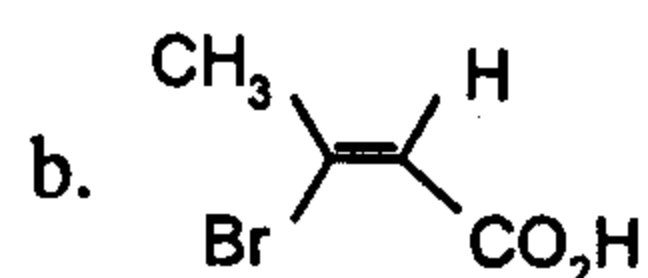
一. 按指定要求回答下列问题。

1. 用 IUPAC 命名下列化合物



IUPAC 名称: (S)-1-Bromo-1-chloro-2,2,2-trifluoroethane

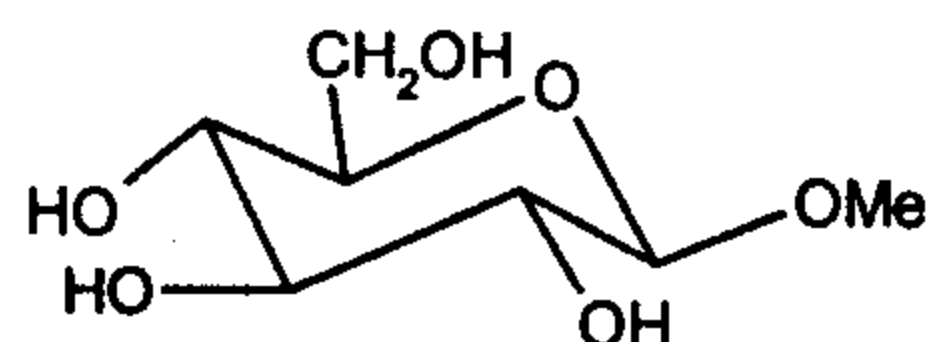
系统命名(CCS)名称: 1,1,1-三氟-2-氯-2-溴乙烷



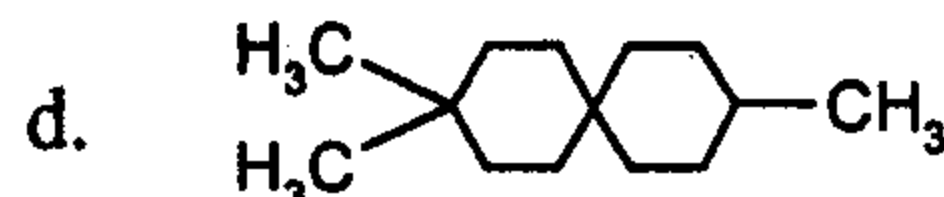
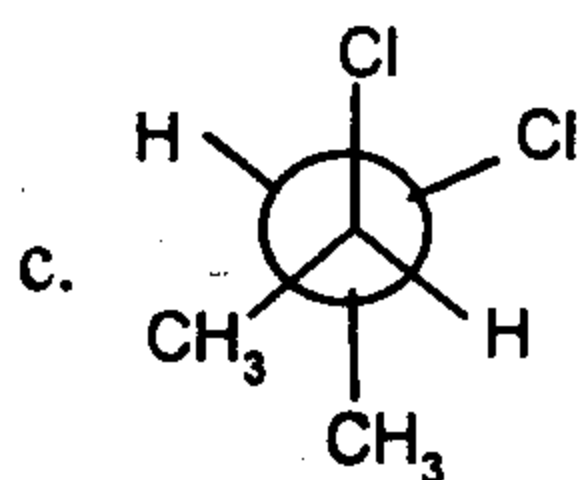
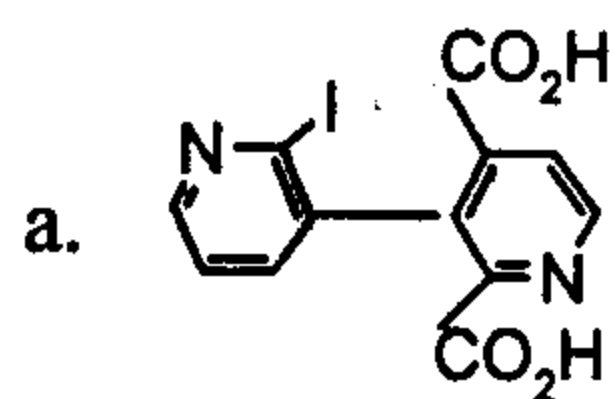
IUPAC 名称: (Z)-3-bromo-2-butenoic acid

系统命名(CCS)名称: (Z)-3-溴-2-丁烯酸

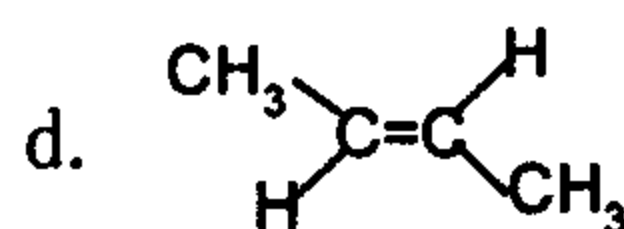
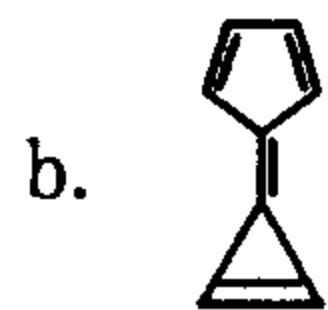
2. 写出 β -D-甲基吡喃葡萄糖苷的构象式



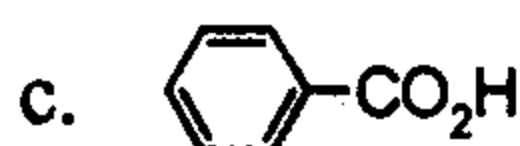
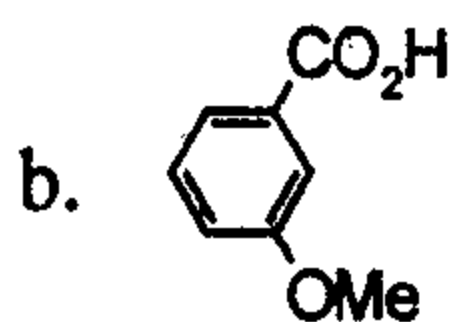
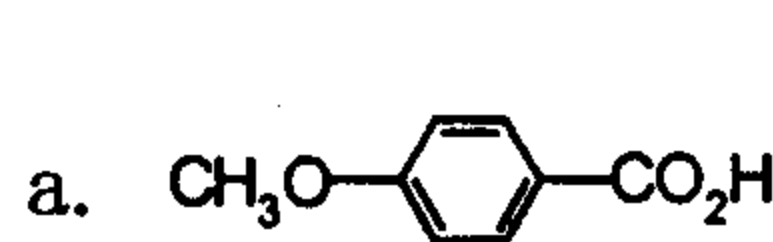
3. 下列一组化合物中, 具有光学活性的是 (a, c)



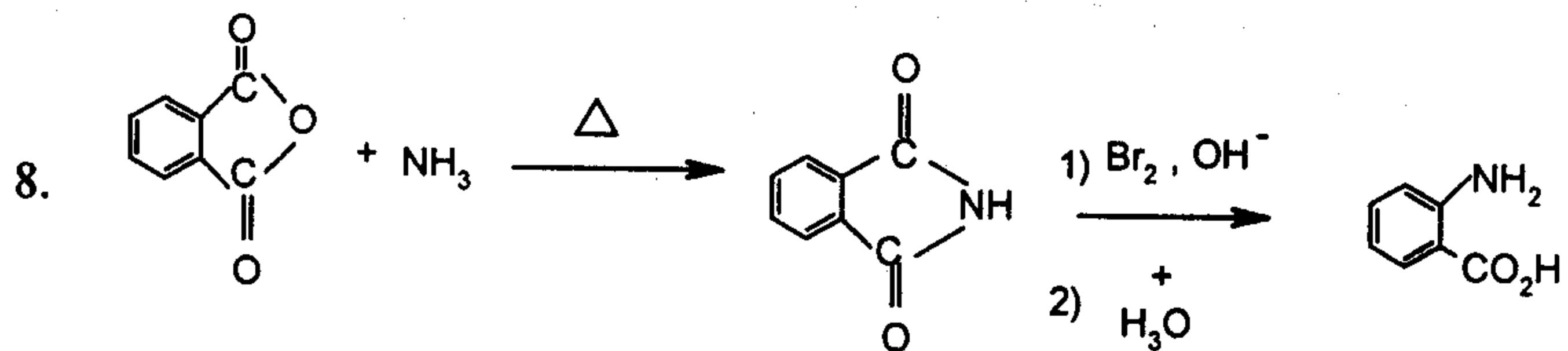
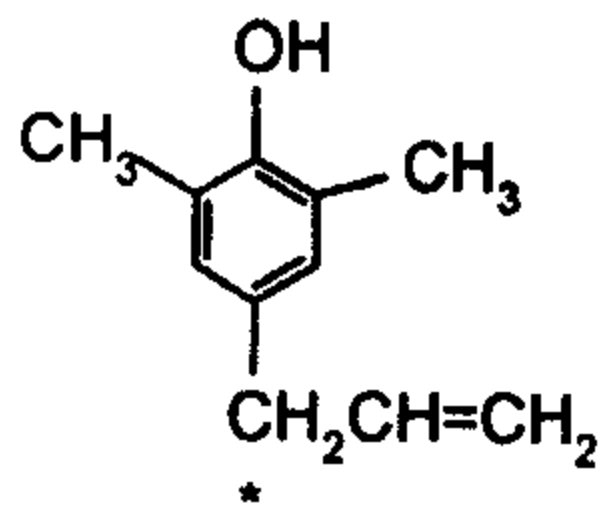
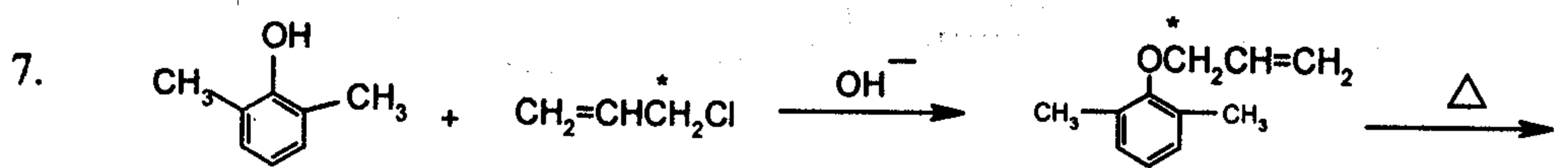
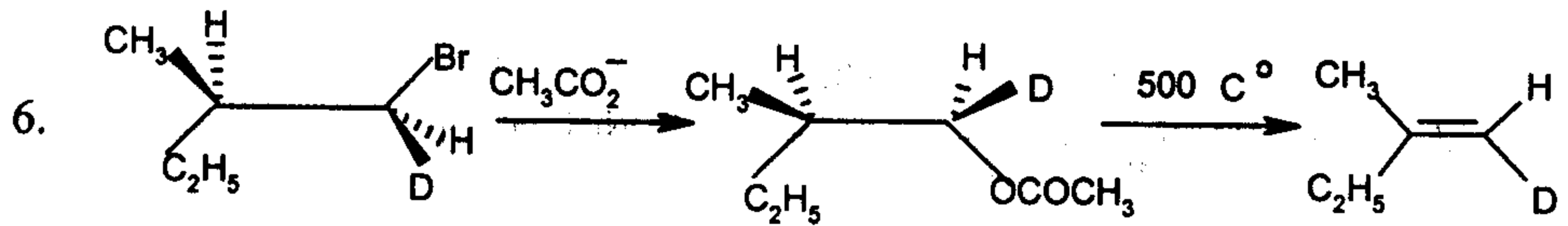
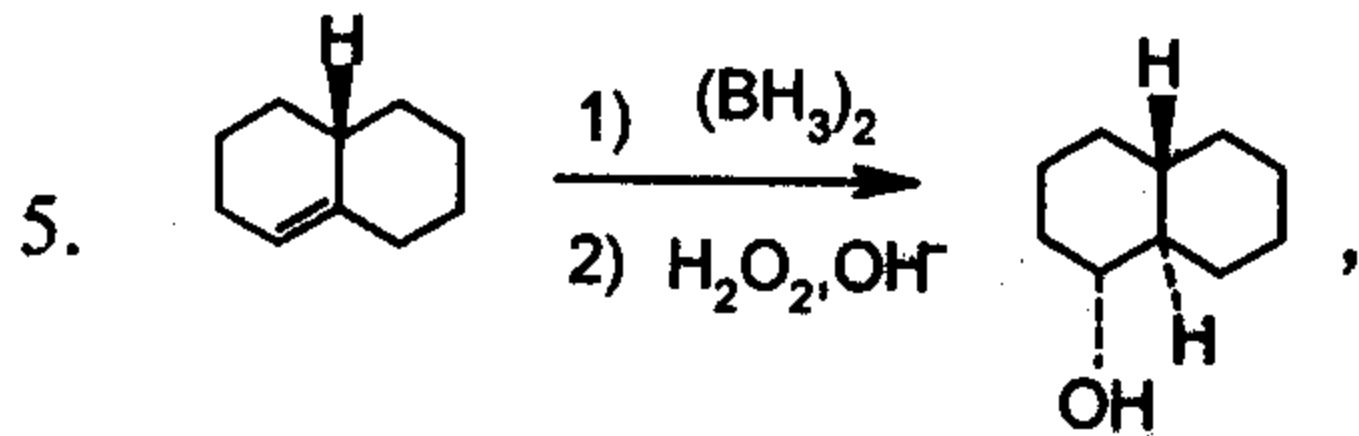
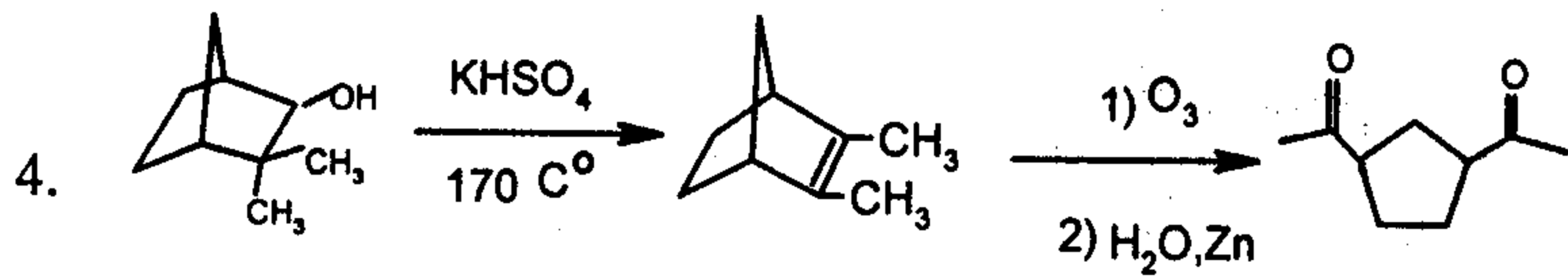
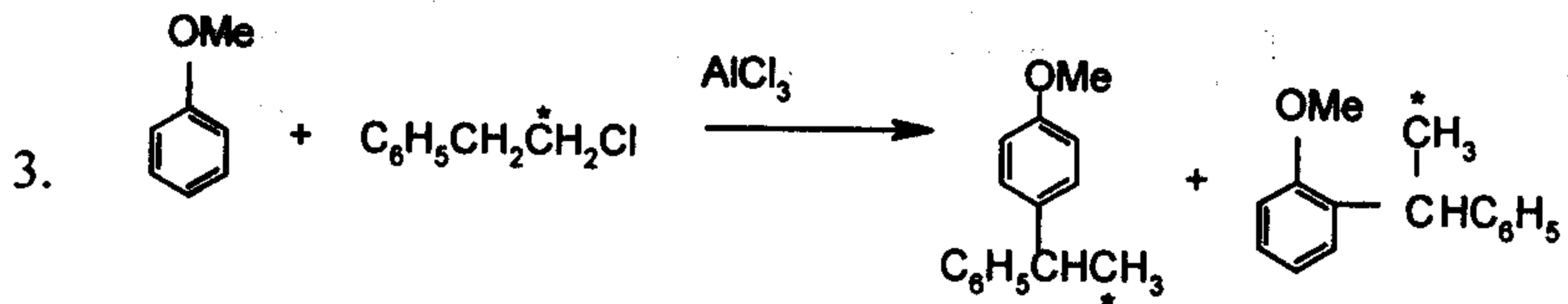
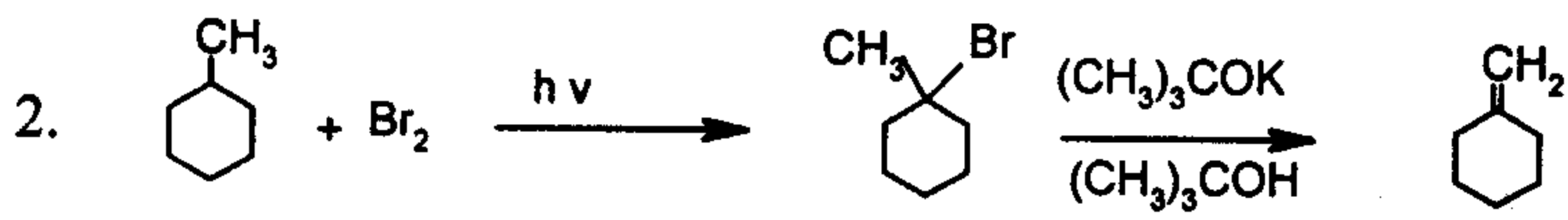
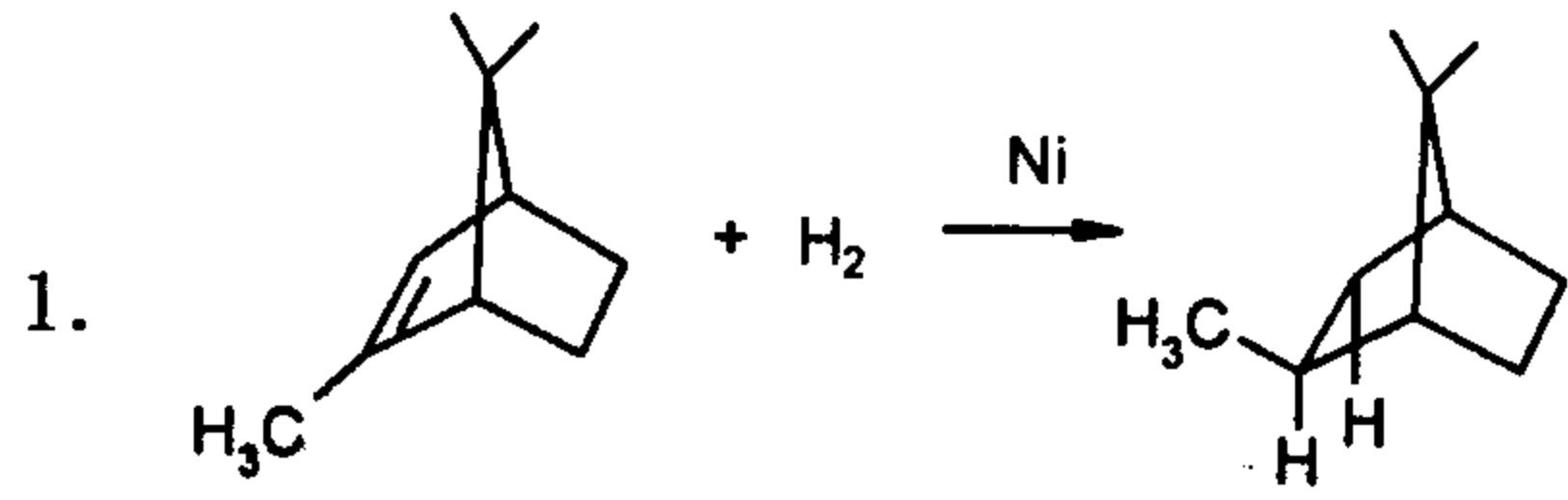
4. 下列化合物中偶极矩 (μ) 为零的是 (d)

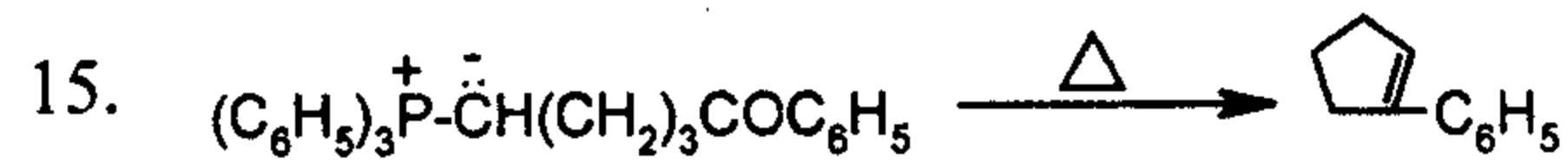
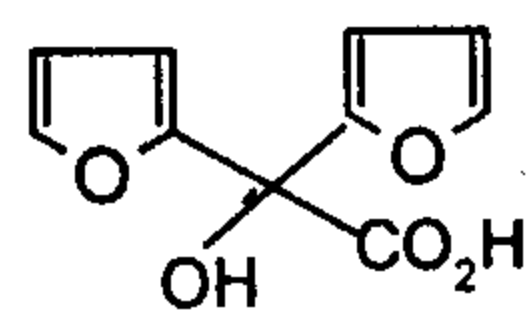
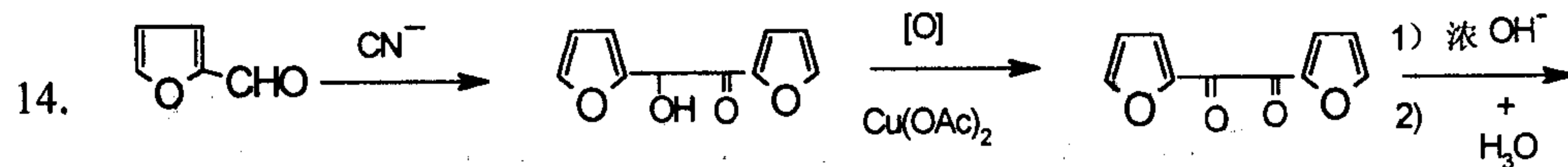
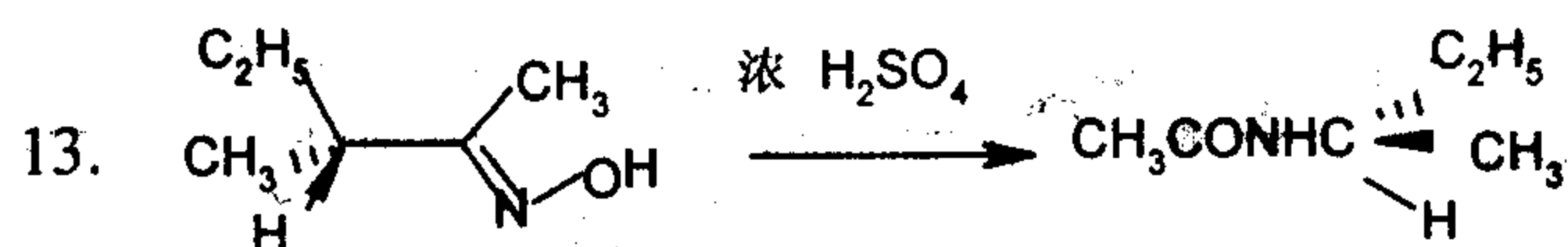
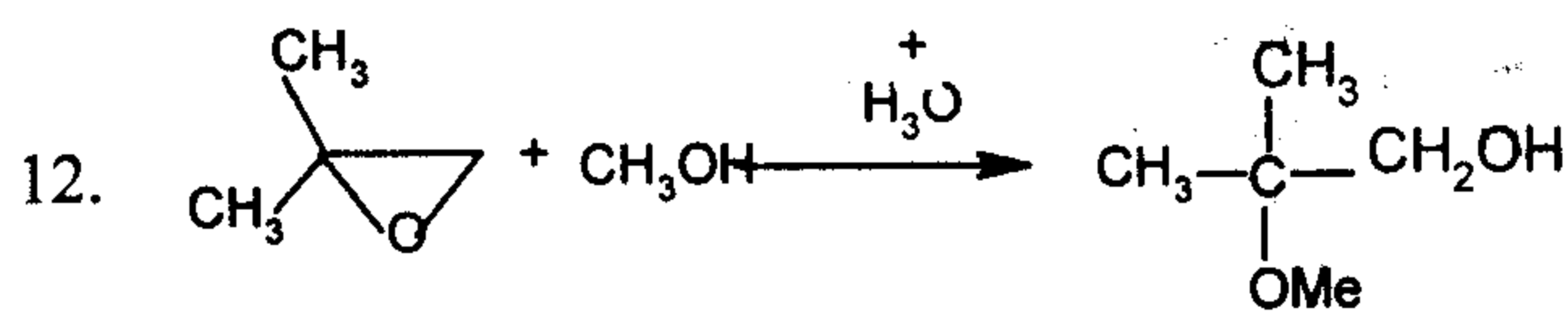
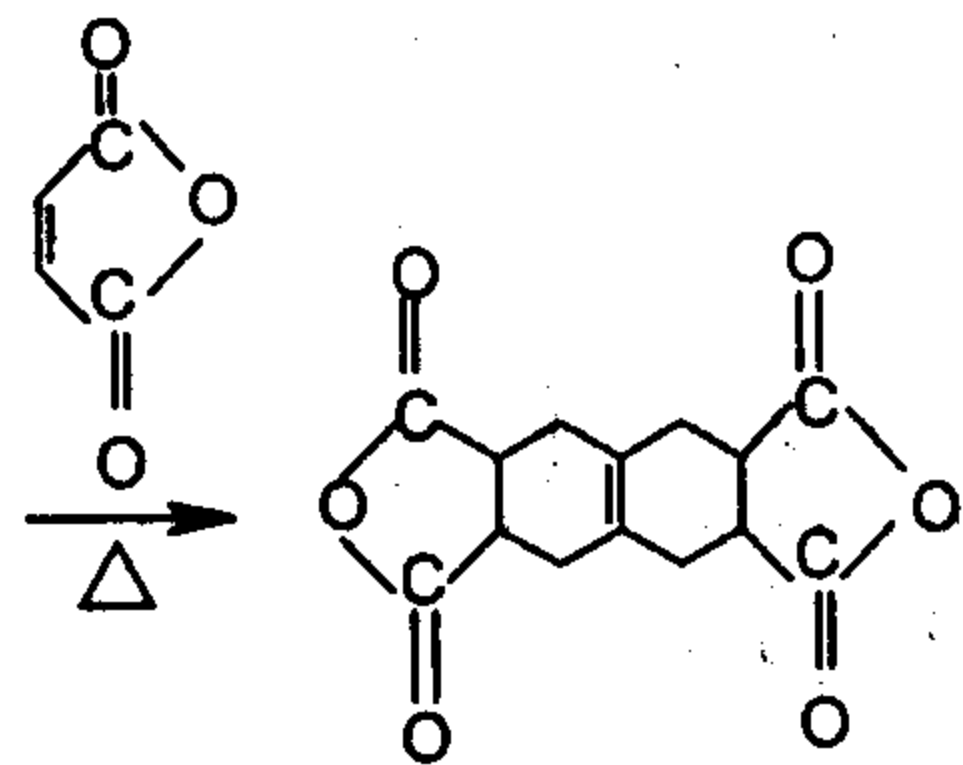
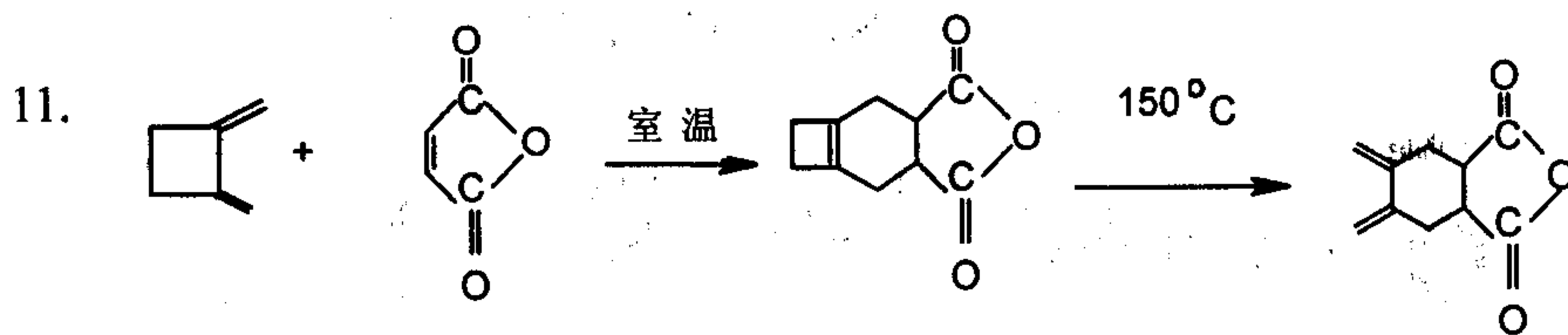
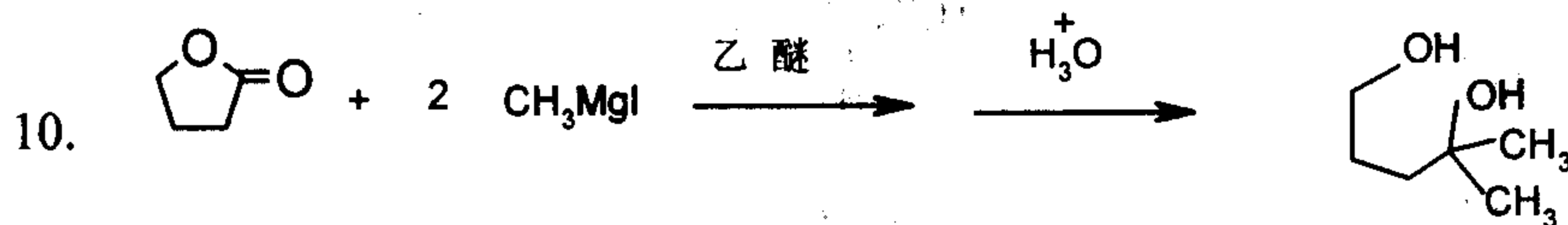
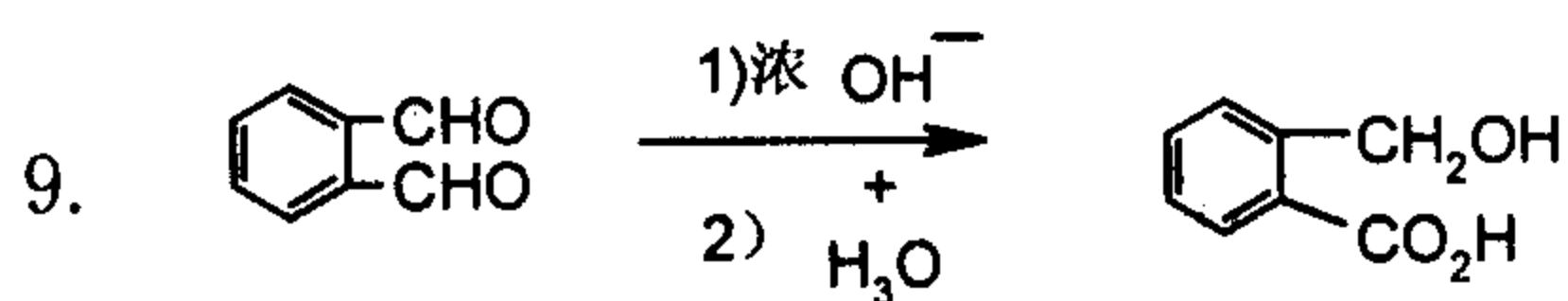


5. 将下列三个化合物, 按酸性自強至弱的顺序排列 (b > c > a)

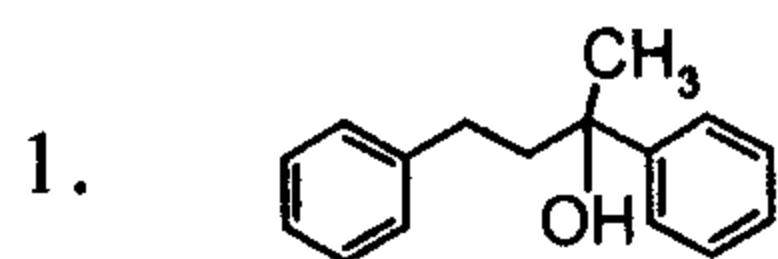


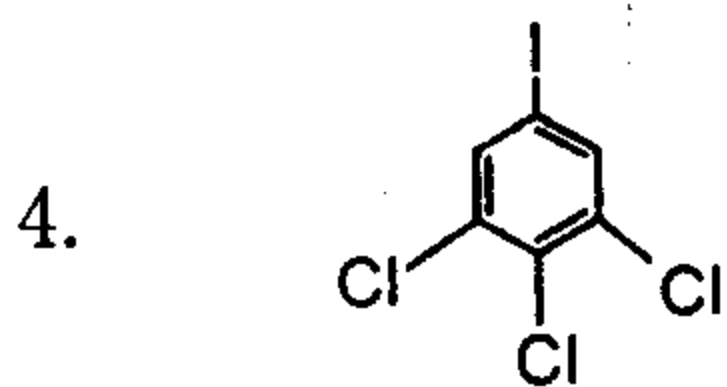
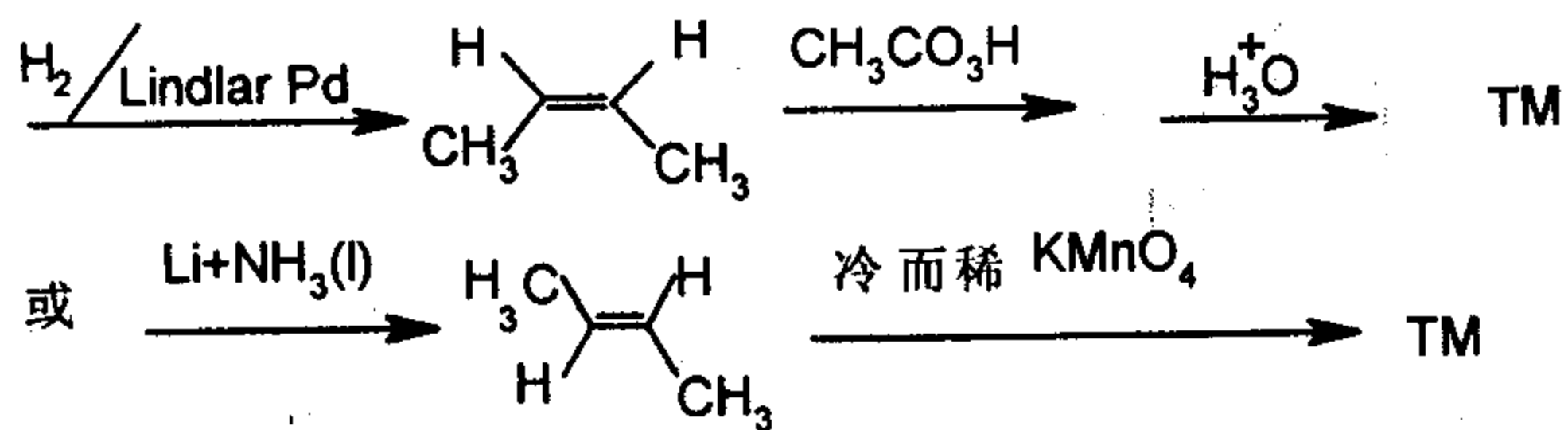
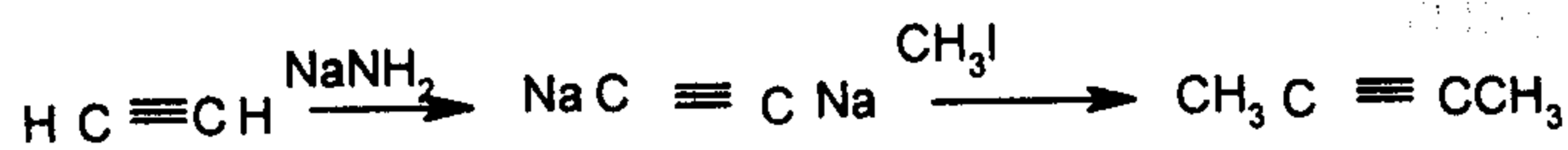
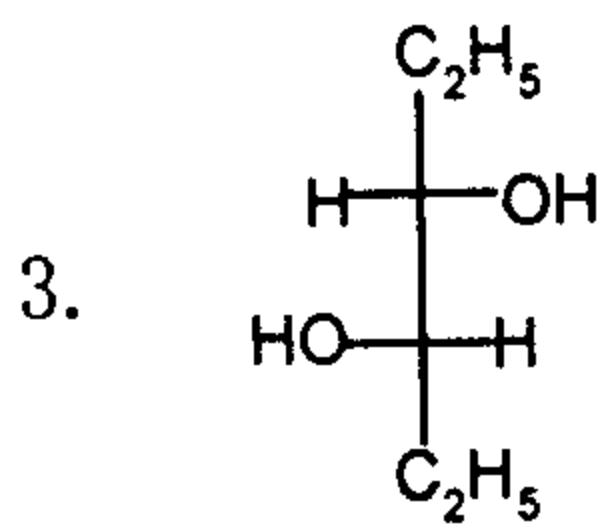
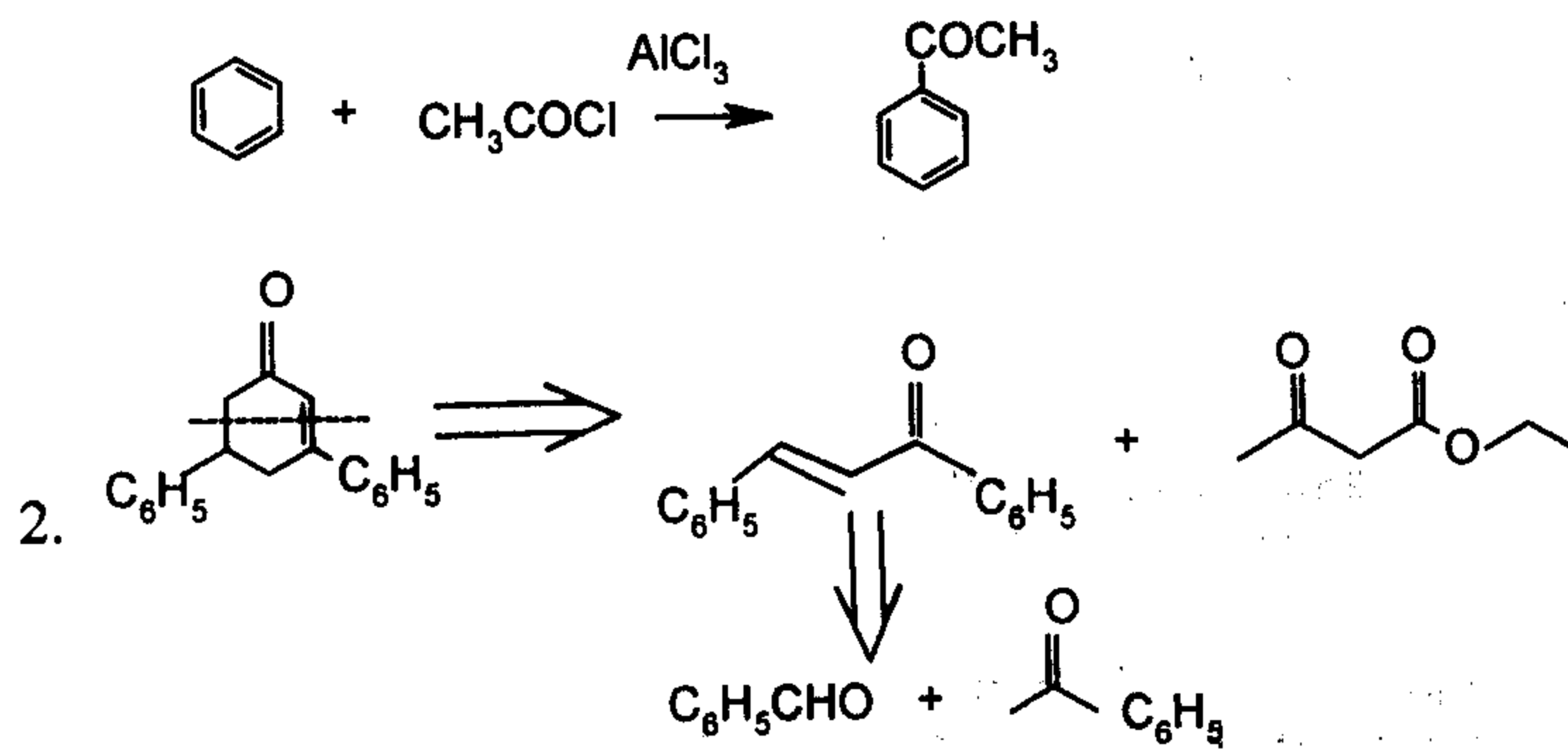
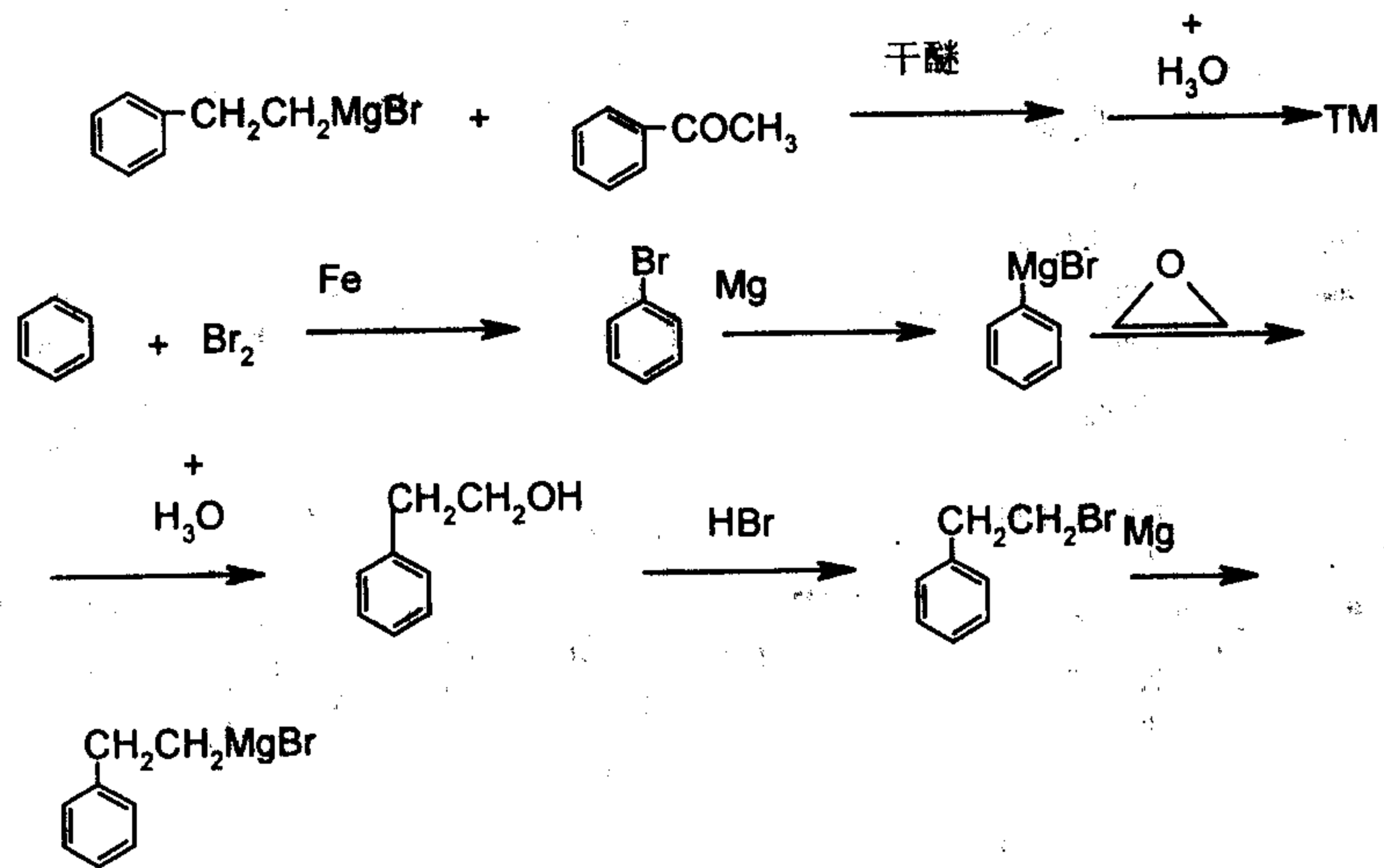
二、完成反应。

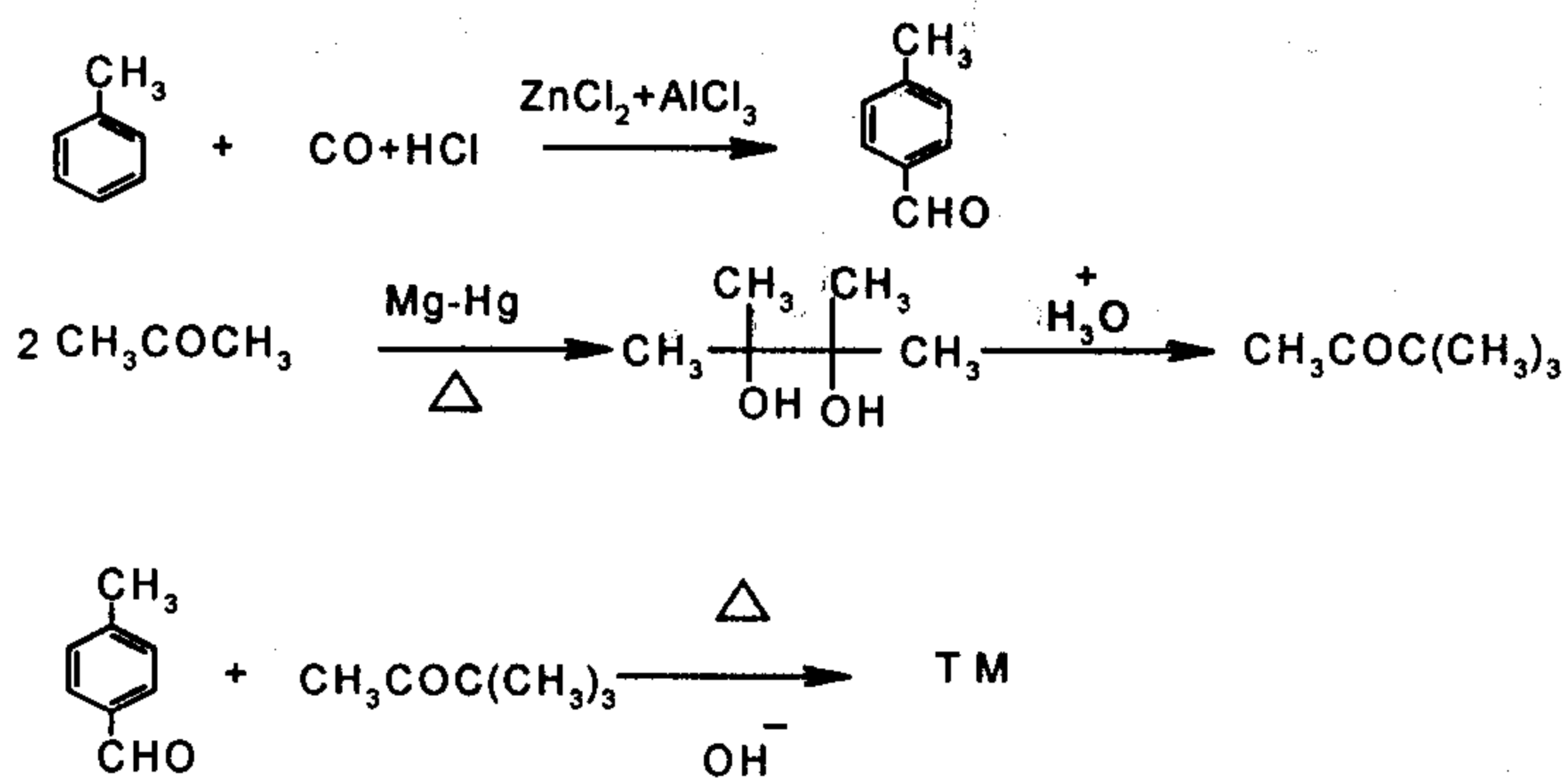
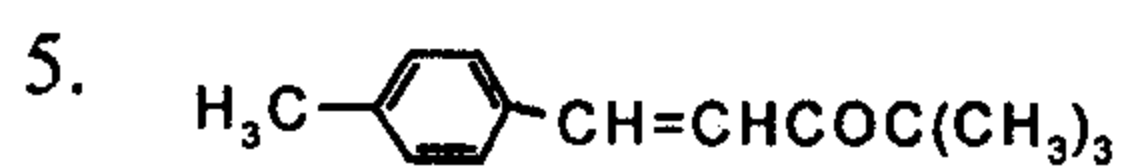
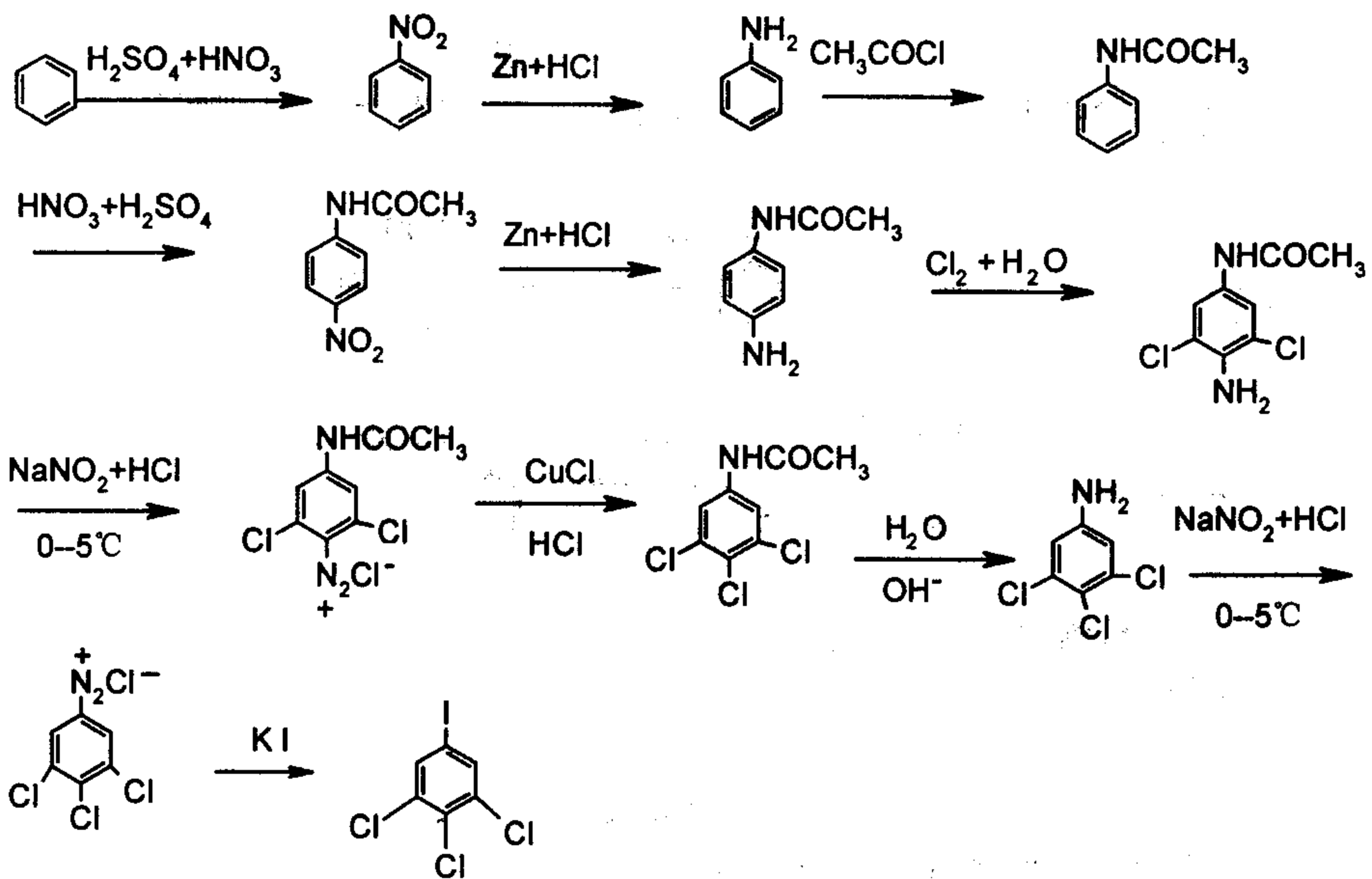




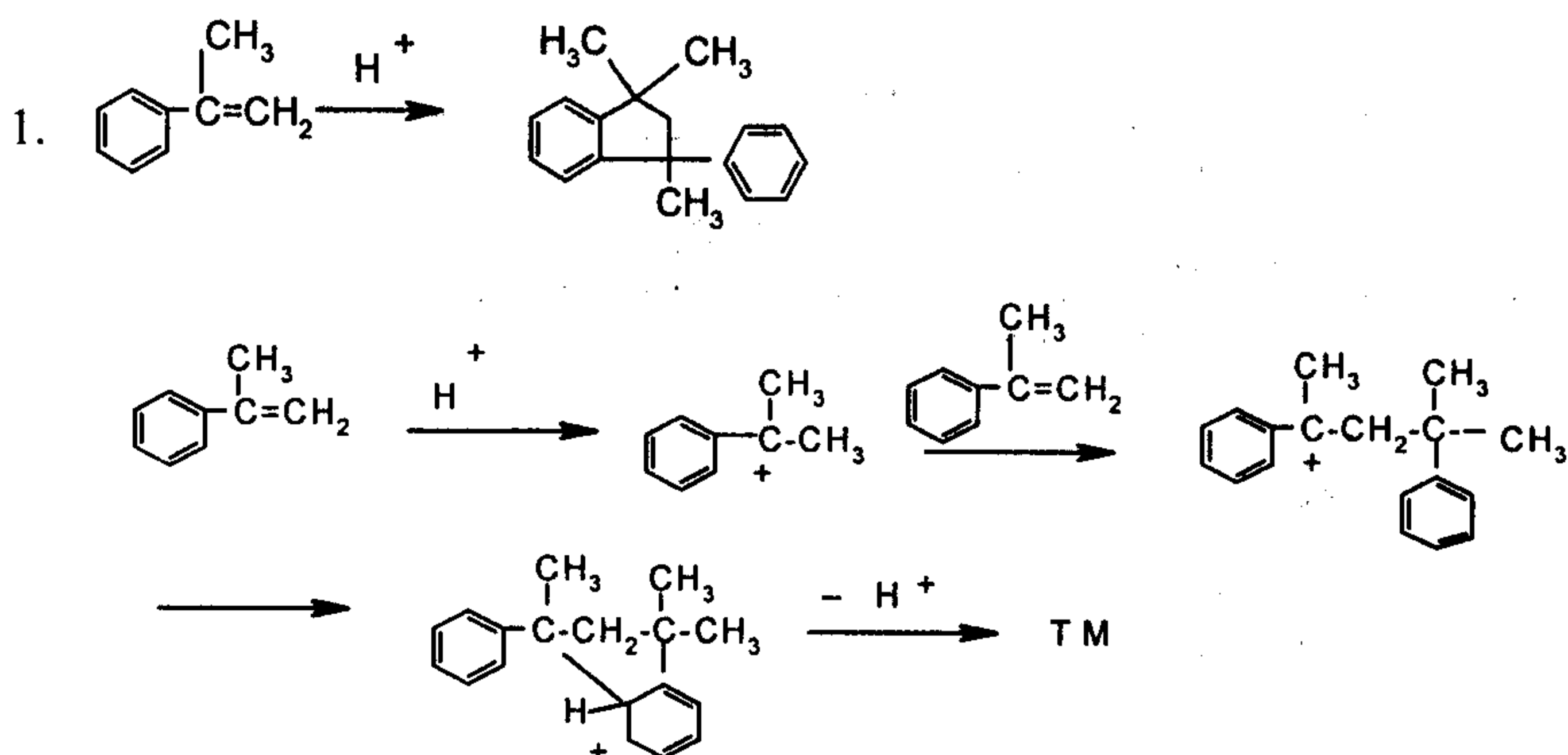
三. 由苯、甲苯、丙二酸二乙酯, 乙酰乙酸乙酯和不超过三个碳的简单有机原料及必要的无机试剂合成下列化合物。

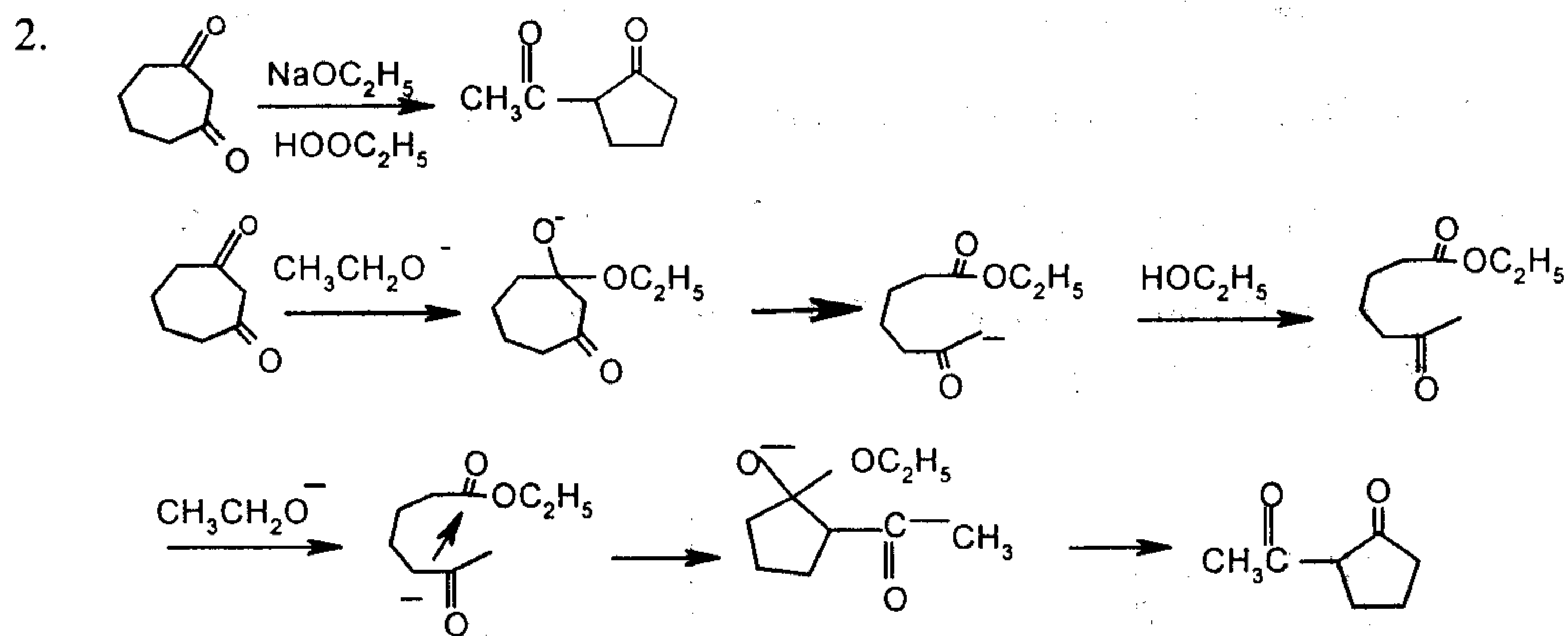




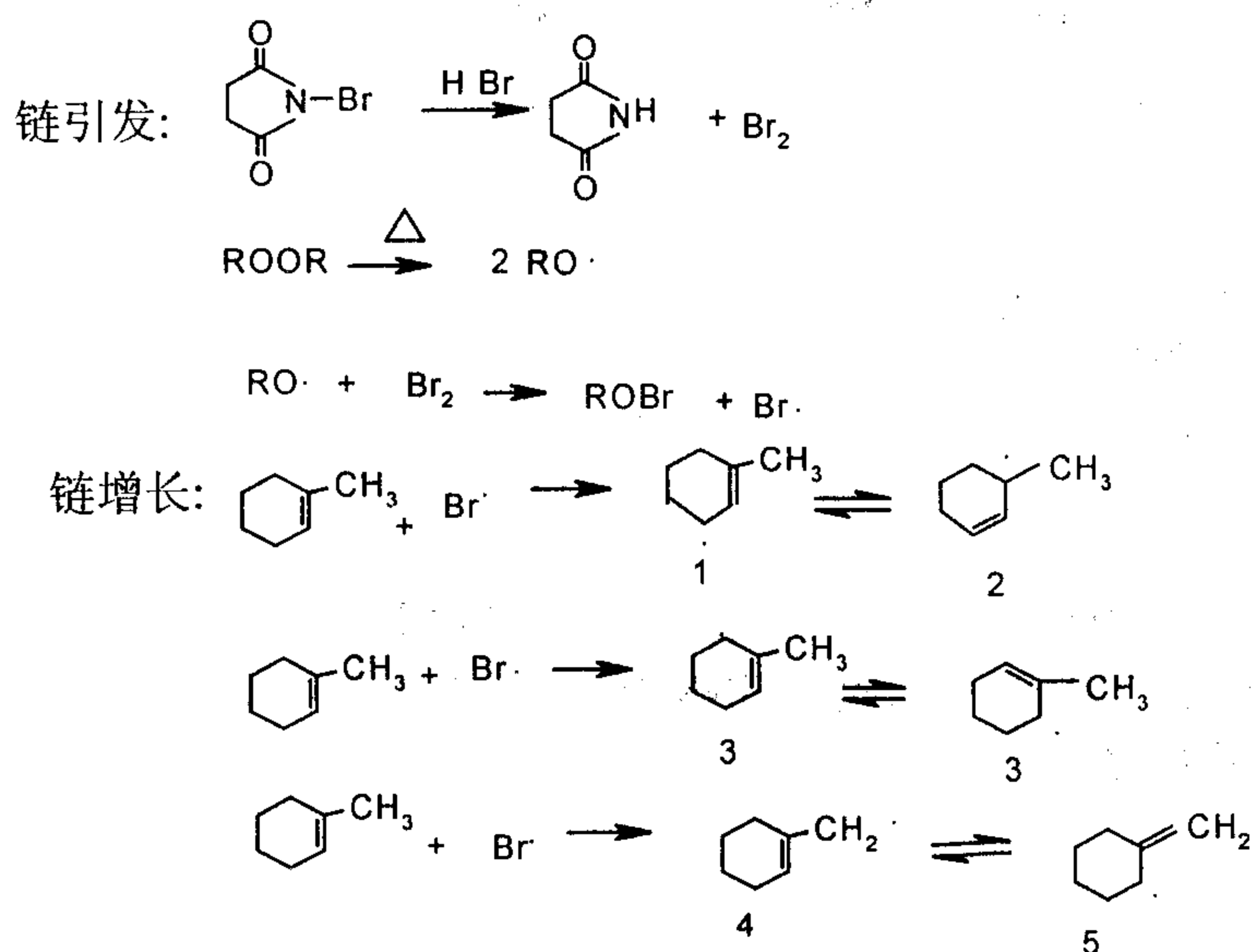


四. 解释反应机理。





3. 1-甲基环己烯 () 经 NBS () 溴化, 得到 5 种溴代产物, 写出它们的结构式并加以解释。



共有五种不同的烯丙基自由基, 产生五种产物



其他四种自由基也有类似反应

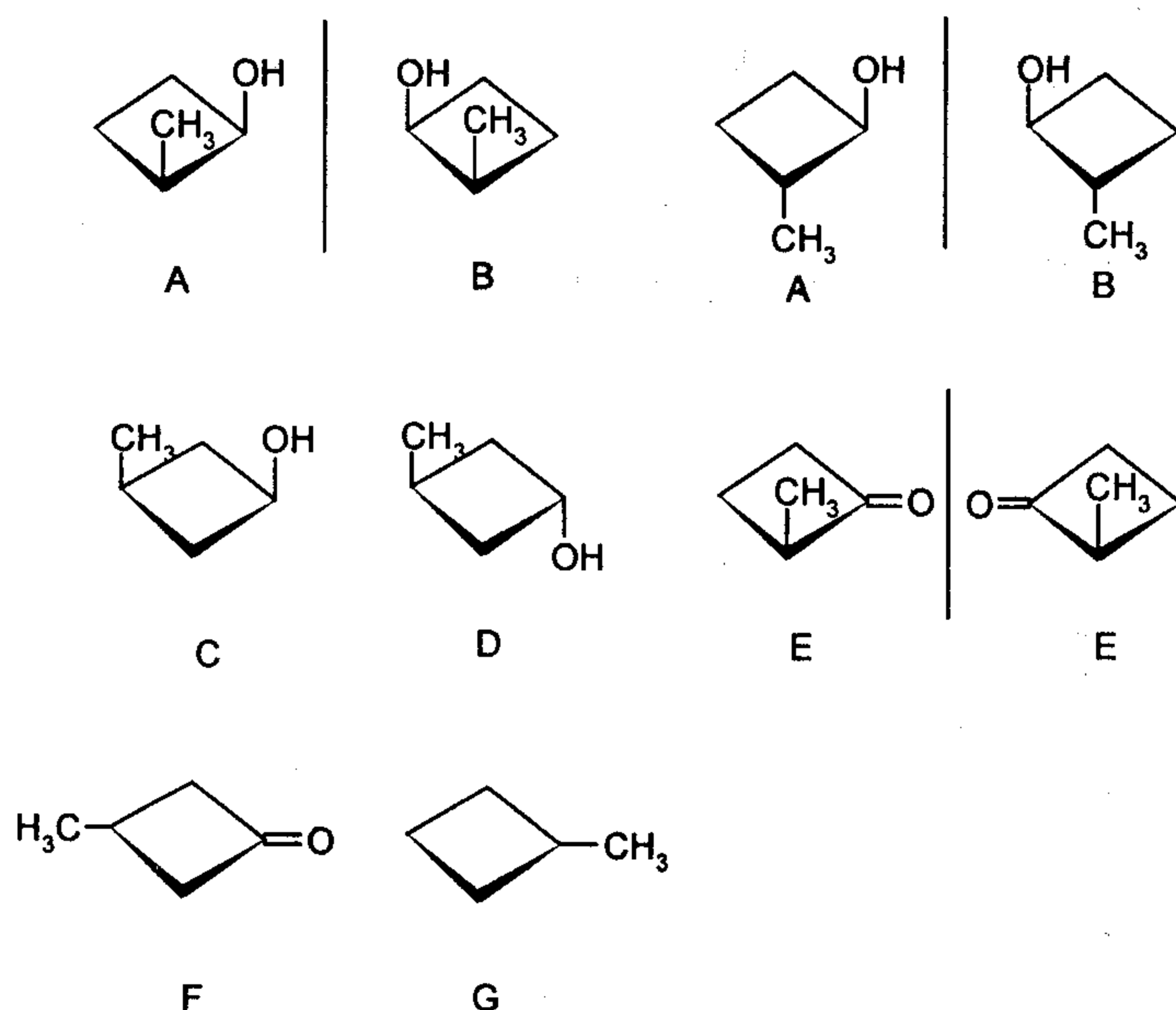
链终止 $2 \text{ Br} \cdot \longrightarrow \text{Br}_2$ 等.

五、推测结构。

1. 一对光学活性异构体 A 和 B ($\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$) 经 PCC () 氧化后生成相同的光学

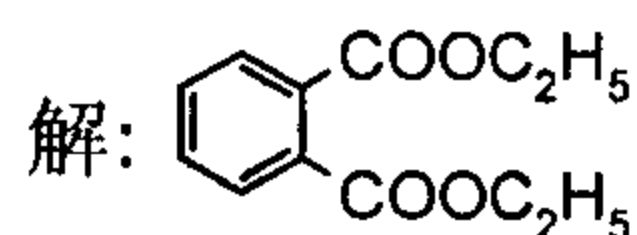
活性体 E (C_5H_8O)。E 在碱溶液中易发生消旋化,用 D_2O/OD^- 处理后生成 d_3 标记的化合物 ($C_5H_5d_3O$)。另一对非光学活性异构体 C 和 D ($C_5H_{10}O$),经 PCC 氧化后生成非光学活性体 F (C_5H_8O),F 经 D_2O/OD^- 处理后生成 d_4 标记的化合物 F ($C_5H_4d_4O$)。A,B,C 和 D 的 IR 光谱在 $3200-3600cm^{-1}$ 有吸收,E 和 F 在 $1775cm^{-1}$ 有吸收。E 和 F 经 Wolf-Kishner-黄鸣龙法还原,得到相同的烃 G (C_5H_{10})。推测 A-G 的结构式。

解:



2. 根据给出的光谱数据推测化合物 W ($C_{12}H_{14}O_4$) 的结构式,并对光谱数据加以解释。

IR 光谱: $1725, 1600, 1580, 760cm^{-1}$ 有吸收。 1H NMR: δ_H : 1.4 (三重峰), 4.4 (四重峰), 7.7 (单峰) ppm, 积分高度比为: 3 : 2 : 2。



六.实验题。

- 至少列出 3 种实验室鉴定合成的有机化合物纯度的简便实用的方法(非大型仪器)。
- 如何用简便实用的方法提纯下列混合物
 - 乙醚中含有微量的水
 - 溴丁烷中含少量的正丁醇和正丁醚
 - 苯胺中含有少量的硝基苯
 - 乙酸乙酯中含有少量的乙醇和乙酸
 - 苯甲醇中含有少量苯甲醛

(答案参见《有机化学实验》书)

= 001 年 物理化学.

1. $\Delta_r H_m(298) + \int_{298}^T (c+d-a-b) dT$

2. $\ll \ll =$ 3. 1.98×10^{-70} 4. 291.8 5. 3.3

6. 下降 7. $k_p = \frac{4}{27} P_3$ 8. $ZnSO_4$ 9. 5:1 10. 0.914

11. 6.25 12. 0.061 13. 0.04 14. 2.1 15. $41.1 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

解: $V_1 = \frac{5(RT_0 + aP_1)}{P_1} = \frac{5(8.314 \times 300 + 2 \times 10^{-6} \times 1 \times 10^6)}{1 \times 10^6} = 0.01248 \text{ m}^3$

$V_2 = \frac{5(RT + aP_2)}{P_2} = \frac{5(8.314 \times 300 + 2 \times 10^{-6} \times 0.1 \times 10^6)}{0.1 \times 10^6} = 0.12472$

$\therefore P V_m = RT + aP$

$\therefore P V = 5(RT + aP)$

$\therefore P = \frac{5RT}{V - 5a}$
 $V = \frac{5(RT + aP)}{P}$

$W = \int_{V_1}^{V_2} P dV = \int_{0.01248}^{0.1247} \frac{5RT}{V - 5a} dV = 28.715 \text{ kJ}$

$Q = W = 28.715 \text{ kJ}$

$\Delta G = \int_{P_1}^{P_2} V dp = \int_{1 \text{ MPa}}^{0.1 \text{ MPa}} \left(\frac{5RT}{P} + 5a \right) dp = -28.72 \text{ kJ}$

($a = 2 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)

$$4. \text{ 1. } K_x = \frac{0.4577^2}{0.0846} = K_p P^{-1} = 2.48$$

$$K_p = 250.904 \text{ kPa}$$

$$K_p^\ominus = K_p / p^\ominus = 2.48$$

$$2. \Delta_f G_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}) = -246850 + 55.96 \times 1000 = -190.89 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_f G_m^\ominus(\text{CO}) = -190890 - RT \ln 2.48 = -200.50 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$3. K_p = K_p^\ominus \cdot p^\ominus = 250.904 \text{ kPa}$$

$$K_x = \frac{K_p}{P} = \frac{250.904}{111.458} = 2.25$$

设 CO 的摩尔分数为 x .

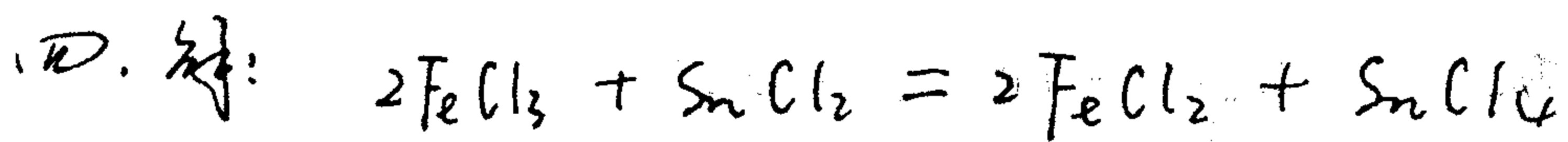
$$\text{则 } \frac{x^2}{1-2x} = 2.25 \quad \text{解得 } x = 0.4542$$

设 H_2O 转化了 $n \text{ mol}$.

$$\text{则 } \frac{1+n}{3+n} = 0.4542 \quad \text{解得 } n = 0.6643$$

$$\frac{0.6643}{1} \times 100\% = 66.43\%$$

$\therefore \text{H}_2\text{O}$ 的转化率为 66.43% .



$C_{A0} = 2C_{B0}$ 且在反应中按化学计量比反应

$$[\text{FeCl}_3] = 2[\text{SnCl}_2]$$

$$r = \frac{1}{-2} \frac{d[\text{FeCl}_3]}{dt} = k_3 [\text{FeCl}_3]^2 [\text{SnCl}_2]$$

$$\frac{d[\text{FeCl}_3]}{dt} = -k_3 [\text{FeCl}_3]^3$$

用 C_A 表示 $[\text{FeCl}_3]$ $C_A = C_{A0}(1-2)$

$$\int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A^3} = -\int k_3 dt$$

$$-\frac{1}{2} \left[\frac{1}{C_A^2} - \frac{1}{C_{A0}^2} \right] = -k_3 t$$

$$\frac{1}{C_{A0}^2} \left[\frac{1}{(1-2)^2} - 1 \right] = 2k_3 t$$

$$k_3 = \frac{1}{C_{A0}^2} \frac{22-2^2}{(1-2)^2} \cdot \frac{1}{2t}$$

代入数据

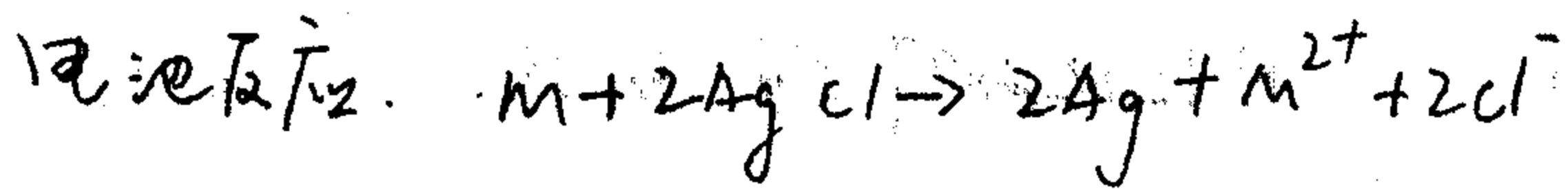
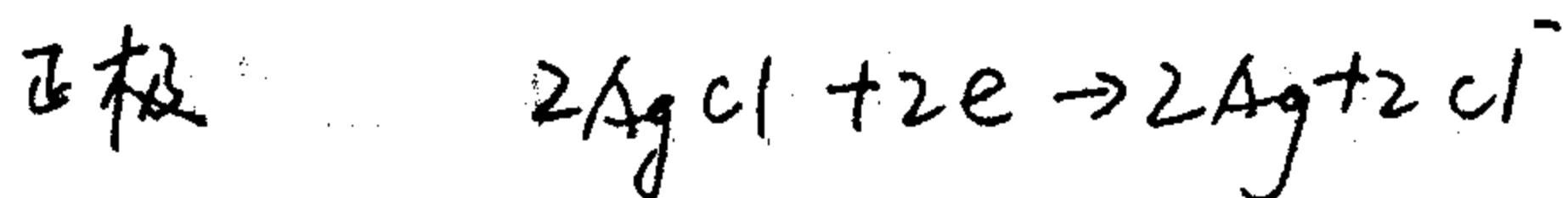
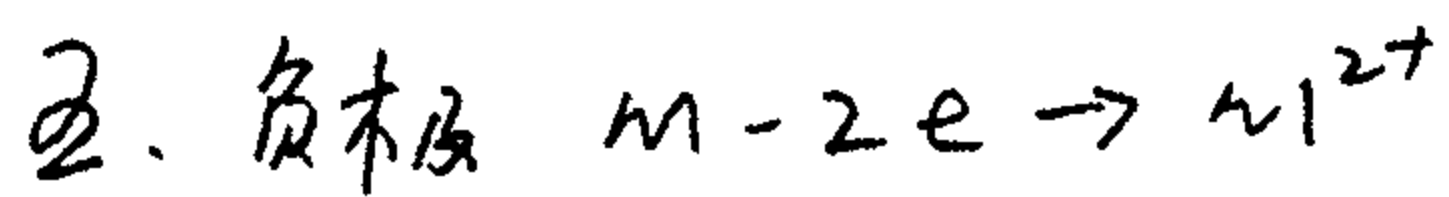
t (min)	1	3	7	11	40
k_3	85.06	86.92	84.35	86.87	84.79

k_3 近似为一常数, 说明反应级数, k_3 对

对 FeCl_3 为二级, 对 SnCl_2 为一级

$$\bar{k}_3 = 85.60 \quad (\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$$

$$k = 2k_3 = 171.2 \quad (\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$$



$$E = 1.2016 \text{ V}$$

$$\Delta_r G_m = -2 \times 1.2016 \times 96485 = -231.86 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S_m = 2F \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p = 2F \times (4 \times 10^{-5} + 2 \times 9 \times 10^{-7}) = 16.4 \text{ J mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta_r H_m = \Delta_r G_m + T \Delta_r S_m = -226.97 \text{ kJ mol}^{-1}$$

3. $0.2223 + 0.9636 - \frac{kT}{F} \ln \alpha(\text{MCl}_2) = 1.2016$

$$\alpha(\text{MCl}_2) = 0.5426$$

$$\alpha_{\pm} = \sqrt[3]{0.5426} = 0.8156$$

$$m_{\pm} = 4^{\frac{1}{3}} = 1.5874$$

$$\gamma_{\pm} = \frac{\alpha_{\pm} m^{\circ}}{m_{\pm}} = 0.5138$$

$$\text{7. } \theta^{\nu} = \frac{h\nu}{k} = \frac{6.63 \times 10^{-34} \times 4.74 \times 10^{13}}{1.38 \times 10^{-23}} = 2.27 \times 10^3$$

$$q^{\nu} = \frac{1}{1 - e^{-\frac{\theta^{\nu}}{T}}} = 1.1152$$

第 = 部分

1. D. 2. C. 3. B. 4. A. 5. $P, P_{\frac{1}{2}}$ 6. 波. 粒. 单电子

7. 布拉格. $2d \sin \theta = n\lambda$

1. 简单立方. 结构基元: CsCl 群 O_h

2. $\frac{\sqrt{3}}{2}a = \frac{\sqrt{3}}{2} \times 4.11 = 3.56 \text{ \AA}$

3. $F_H = \sum_{i=1}^n f_i \exp 2\pi i (hx_i + ky_i + lz_i)$

$= f_{\text{Cl}} \exp 2\pi i (h \cdot 0 + k \cdot 0 + l \cdot 0) + f_{\text{Cs}} \exp 2\pi i (\frac{1}{2}h + \frac{1}{2}k + \frac{1}{2}l)$

$= f_{\text{Cl}} + f_{\text{Cs}} \exp \pi i (h+k+l)$

当 $h+k+l = \text{偶}$ $F_H = f_{\text{Cl}} + f_{\text{Cs}}$

$= \frac{2}{4}$ $F_H = f_{\text{Cl}} - f_{\text{Cs}}$



$$\begin{cases} (\alpha - E)C_1 + \beta C_2 + \beta C_3 = 0 \\ \beta C_1 + (\alpha - E)C_2 + \beta C_3 = 0 \\ \beta C_1 + \beta C_2 + (\alpha - E)C_3 = 0 \end{cases} \quad \text{or} \quad \begin{cases} xC_1 + C_2 + C_3 = 0 \\ C_1 + xC_2 + C_3 = 0 \\ C_1 + C_2 + xC_3 = 0 \end{cases}$$

or $\begin{vmatrix} x & 1 & 1 \\ 1 & x & 1 \\ 1 & 1 & x \end{vmatrix} = 0$ $\begin{vmatrix} x & 1 \\ 1 & x \end{vmatrix} = 0$

$x = \pm 1$

$x^3 - 3x + 2 = (x-1)^2(x+2) = 0$

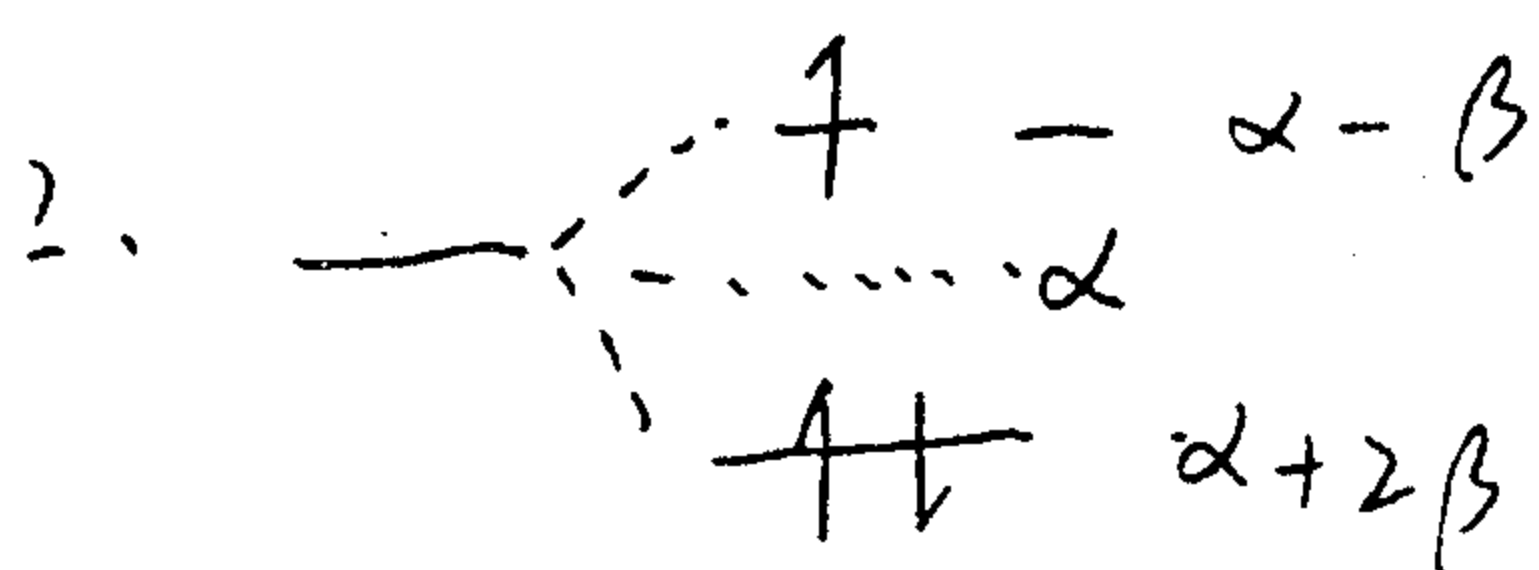
$$\begin{cases} x_1 = -2 & E_1 = \alpha + 2\beta \\ x_2 = 1 & E_2 = \alpha - \beta \\ x_3 = 1 & E_3 = \alpha - \beta \end{cases}$$

3. 电子的总能量:

$$E_{大\pi} = 2(\alpha + 2\beta) + (\alpha - \beta) = 3\alpha + 3\beta$$

$$E_{小\pi} = 2(\alpha + \beta) + \alpha = 3\alpha + 2\beta$$

$$\text{离域能} = E_{大\pi} - E_{小\pi} = 3\alpha + 3\beta - 3\alpha - 2\beta = \beta$$



3. 顺磁性: 环丙炔基 (π_3^3) 环丙炔基负离子 (π_3^4)

反磁性: 环丙炔基正离子.

稳定性 正离子 > 炔基 > 负离子.

