

兰州大学 2003 年招收攻读硕士学位研究生考试试题

注意：答案请一律写在答题纸上，写在试题上无效。

招生专业：无机化学、分析化学

考试科目：无机化学及分析化学

可能用到的数据：

Co 的原子量 58.9, O 的原子量 16.0, N 的原子量 14.0, S 的原子量 32.1,
Cl 的原子量 35.5, H 的原子量 1.0, $K_{sp}(\text{PbSO}_4) = 1.82 \times 10^{-8} (\text{mol}^2 \cdot \text{L}^{-2})$

一、填空 (共 50 分)

- 按原子核外电子排布规则，元素周期表中第六周期元素核外电子填充的最高能级组是 $6s4f5d6p$ ，该周期共含 32 个元素，其中 ds 区元素是 Au, Hg，ds 区元素中含成单电子的元素其电子层排布式为 $(\text{Xe})4f^{14}5d^{10}6s^1$ 或 $1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}4s^24p^6$ 。
- C、O、N 中第一电离势最大的是 N，最小的是 C。
- Ti^{3+} 的半径为 69 pm, P^{3-} 的半径为 212 pm, 根据离子半径比对 AB 型晶体类型的影响, TiP 应属于 $2:1$ 型 (NaCl 、 CsCl 、 ZnS 中哪一种) 晶体, 其晶胞中所含正负离子数目分别是 4 和 4。
- PCl_3 、 ICl_4^- 、 XeOF_4 、 ReF_7 的中心原子轨道杂化方式分别为 (指明等性或不等性) sp^3 sp^3d^2 sp^3d^2 sp^3d^3 , 含孤对电子数目分别是 1 2 1 0, 其分子相应的空间构型分别是 三角锥 平面四方 四方锥 五角双锥。
 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 、 FeF_6^{3-} 、 $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 中金属离子(或原子)的杂化方式分别是 dsp^3 sp^3d^2 sp^3 。
- 下列分子或离子中是否存在大 Π 键, 若存在, 指出是何种形式的大 Π 键 (Π_n^m) 及其数目。
 BF_3 π_6^6 , CH_2O π_2^2 , N_2O_3 _____,
 SO_2 π_3^4 , CHCl_3 _____,
 $(\text{CN})_2$ $2\pi_4^4$ 。
- CN^- 、 HCl 的分子轨道电子排布式分别为 $(\sigma_{1s})^2(\sigma_{1s}^*)^2(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\pi_{2p_y})^2(\pi_{2p_z})^2(\sigma_{2p})^2$
和 $(\text{Cl}_{3s})^2(\text{Cl}_{3s})^2(\text{Cl}_{3p})^6(\text{Cl}_{3s})^1(\sigma_{\text{H-Cl}})^2(\text{Cl}_{3p_y})^2(\text{Cl}_{3p_z})^2$ 分子中孤对电子数目分别是 2 3, 键级分别是 3 1。
- 测得配离子 $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{4-}$ 的磁矩 $\mu = 1.8 \text{ B.M.}$, 其晶体场稳定化能为 -2000 cm^{-1} (或 -240 kJ/mol)。
- $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ 中 NH_3 被 CN^- 取代后, 其吸收光波长向 紫 (短波) 方向移动。

兰州大学 2003 年招收攻读硕士学位研究生考试试题

注意：答案请一律写在答题纸上，写在试题上无效。

招生专业：无机化学、分析化学

考试科目：无机化学及分析化学

9. $\text{Re}_2\text{Cl}_8^{2-}$ 、 $[\text{Re}_3\text{Cl}_9]$ 、 $[\text{Mo}_6\text{Br}_8]^{4+}$ 均为原子簇化合物，其 M—M 之间的键级分别为 4 2 1。

10. 已知 $\text{HCl}(\text{g})$ 在 298.15K 时的标准生成焓 ΔH_f° 为 $-92.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，反应 $\text{H}_2(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{HCl}(\text{g})$ 的活化能为 $226.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，其逆反应的活化能为 $410.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

11. $0.05 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 的邻苯二甲酸氢钾是实验室检定酸度计用的一种标准缓冲溶液，已知其 $\text{p}K_{a1} = 2.95$ ， $\text{p}K_{a2} = 5.41$ ，采用近似式求其 pH 值为 4.18。

12. 写出下列各物质的水解产物：

SCl_2 HCl , S , SO_2 , KO_3 KOH , O_2 , Mg_3B_2 $\text{Mg}(\text{OH})_2$, H_3BO_3
 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ BiONO_3 , HNO_3 POCl_3 HCl , H_3PO_4 。

二、完成下列各反应方程式 (共 15 分)

1. 硫化砷(III)溶于硫化钠溶液
2. 在液氨中氨基钠与氯化铵反应
3. 用 $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ 热分解制备海绵状铂
4. 二氧化钛与碳酸钡共熔
5. 白磷与氢氧化钠冷溶液作用
6. 硫代硫酸钠溶液中通入氧气提取金

三、回答问题 (共 13 分)

1. 实用的银—碘面体电池是以金属银为负极， RbI_3 为正极， RbAg_4I_5 为固体电解质，其电池反应为： $4\text{Ag} + 2\text{RbI}_3 \longrightarrow \text{RbAg}_4\text{I}_5 + \text{RbI}$ ，写出其电极反应式。
2. 画出戊硼烷-11 的平面结构示意图，指出其中存在哪些成键方式及以各种方式成键的数目。
3. 有一金属 M 溶于稀盐酸生成 MCl_2 ，其磁矩为 5.08 B.M.，在无氧条件下操作， MCl_2 遇 NaOH 溶液生成白色沉淀 A，A 接触空气就逐渐变绿，最后变为棕色沉淀 B；灼烧 B 则变为红棕色粉末 C，C 经不彻底还原生成黑色磁性物质 D；B 溶于稀盐酸生成溶液 E，E 能使 KI 淀粉试液变蓝，但在 E 中加入 NaF 或 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 则不能使 KI 淀粉试液变蓝，若向 B 的 NaOH 的悬浮液中通入 Cl_2 ，可得紫红色的溶液 F；加入 BaCl_2 析出红棕色固体 G。请指出 M、A、B、C、D、E、F、G 各为何物？写出

兰州大学 2003 年招收攻读硕士学位研究生考试试题
注意：答案请一律写在答题纸上，写在试题上无效。

招生专业：无机化学、分析化学

考试科目：无机化学及分析化学

其分子式。

四、计算题 (共 22 分)

1. 某配合物其组成分析为：Co~21.4%，N~25.4%，H~5.4%，O~23.2%，S~11.6%，Cl~13.0%。该配合物的水溶液与 AgNO_3 溶液作用不生成沉淀，但与 BaCl_2 溶液作用生成白色沉淀，写出此配合物的名称和结构式。(写出推导过程)

2. 下列反应，当 H_2SO_4 至少大于何种浓度时，方能使该反应正向进行？
 $\text{Pb(s)} + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{PbSO}_4(\text{s}) + \text{H}_2(\text{g}, 101.3 \text{ kPa})$

已知： $\phi_{\text{PbSO}_4/\text{Pb}}^\circ = -0.356 \text{ V}$

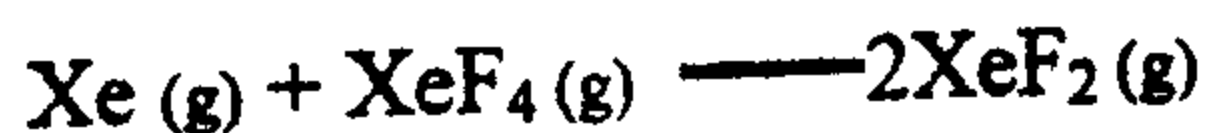
3. 在 253K 时 F_2 与 Xe 反应形成 XeF_2 和 XeF_4 的平衡常数 K_c 为：

a. $\text{Xe(g)} + \text{F}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{XeF}_2(\text{g}) \quad K_c(\text{a}) = 8.8 \times 10^4 (\text{L} \cdot \text{mol}^{-1})$

b. $\text{Xe(g)} + 2\text{F}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{XeF}_4(\text{g}) \quad K_c(\text{b}) = 1.07 \times 10^8 (\text{L}^2 \cdot \text{mol}^{-2})$

(1) 求反应 a 的 ΔG^θ

(2) 计算下列反应的平衡常数 K_c



(3) 实验室制备 XeF_2 ，为使生成 XeF_4 的量尽量少，与生成 XeF_2 的量其浓度比为 1:99，即 $[\text{XeF}_4]/[\text{XeF}_2] = 1/99$ 时，试求反应物初始浓度 $\text{Xe}:\text{F}_2$ 的最小比是多少？

五、填空题 (共 10 分)

1. 样本标准偏差在计算式的分母中引入 $n-1$ ，它被称为_____。它通常是指_____。当测量次数非常多时，自由度与测量次数的区别是_____。

2. 某三元酸的电离常数分别为： $K_{a1} = 1.0 \times 10^{-2}$ ， $K_{a2} = 1.0 \times 10^{-6}$ ， $K_{a3} = 1.0 \times 10^{-12}$ 。用 NaOH 标准溶液滴定该酸至第一化学计量点时，溶液的 $\text{pH} = \underline{\hspace{2cm}}$ ，可选用_____指示剂。滴定至第二个化学计量点时，溶液的 $\text{pH} = \underline{\hspace{2cm}}$ ，可选用_____作指示剂。

3. 在 $\text{pH} = 1.0$ 的 Bi^{3+} ， Pb^{2+} 均为 0.020 mol/L 的 HNO_3 溶液中，以二甲酚橙为指示剂，用 0.020 mol/L 的 EDTA 滴定其中的 Bi^{3+} 。此时 $\lg \alpha_{\text{Y(Pb)}} = \underline{\hspace{2cm}}$ ； Pb^{2+} 对 Bi^{3+} 的滴定是否产生干扰_____。($\lg K_{\text{BiY}} = 27.9$ ； $\lg K_{\text{PbY}} = \underline{\hspace{2cm}}$)

兰州大学 2003 年招收攻读硕士学位研究生考试试题

注意：答案请一律写在答题纸上，写在试题上无效。

招生专业：无机化学、分析化学

考试科目：无机化学及分析化学

$= 18.0$; $\text{pH} = 1.0$ 时, $\lg \alpha_{Y(H)} = 18.0$)

4. 用邻二氮菲比色法测定 Fe^{2+} 时, 摩尔吸光系数 $\epsilon = 1.0 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, 则桑德尔灵敏度为_____。 ($M_{\text{Fe}} = 55.85$)

六、选择题 (共 10 分, 注意有的答案多于 1 个)

1. 用计算器算得 $(9.25 \times 0.21334) \div (1.200 \times 100)$ 的结果能作为正确结果记入分析报告单的是: ()
A. 0.01645; B. 0.01644; C. 0.0164; D. 0.0165.
2. 下列哪些操作是错误的? ()
A. 用直接法配制 NaOH 标准溶液;
B. 把 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标准溶液装在碱式滴定管中;
C. 把 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液贮于棕色细口瓶中;
D. 用 EDTA 标准溶液滴定 Ca^{2+} 时, 滴定速度要快.
3. 与缓冲溶液缓冲容量大小有关的因素是: ()
A. 缓冲溶液的 pH 范围; B. 缓冲溶液的总浓度;
C. 缓冲溶液组分的浓度比; D. 外加的酸量; E. 外加的碱量;
4. 为了测定水中 Ca^{2+} , Mg^{2+} 的含量, 以消除少量 Fe^{3+} , Al^{3+} 干扰的方法中, 哪一种操作是正确的? ()
A. 于 $\text{pH}=10$ 的氨性溶液中直接加入三乙醇胺;
B. 于酸性溶液中加入 KCN , 然后调至 $\text{pH}=10$;
C. 于酸性溶液中加入三乙醇胺, 然后调至 $\text{pH}=10$ 的氨性溶液;
D. 加入三乙醇胺时, 不需要考虑溶液的酸碱性.
5. 下列有关 Mohr 法操作中的叙述, 哪些是错误的? ()
A. 指示剂 K_2CrO_4 的用量应当大些;
B. 被测卤离子的浓度不应太小;
C. 沉淀的吸附现象, 通过振摇应当可以减免;
D. 滴定反应应在中性或弱碱性条件下进行;
E. 此法测定碘离子时误差最小.

七、计算题和推导题 (共 30 分)

1. 一二元弱酸 H_2A 与二价金属离子 M^{2+} 形成的微溶化合物 MA , 现不考虑三离子的水解反应, 试推导该微溶化合物的溶解度公式.
2. 在酸性介质中, 用 $0.1000 \text{ mol/L } \frac{1}{5} \text{KMnO}_4$ 滴定 $0.1000 \text{ mol/L } \frac{1}{2} \text{U}^{4+}$, 设化学计量点的 $[\text{H}^+] = 1.00$.

兰州大学 2003 年招收攻读硕士学位研究生考试试题

注意：答案请一律写在答题纸上，写在试题上无效。

招生专业：无机化学、分析化学

考试科目：无机化学及分析化学

- (1) 试写出滴定反应的离子反应式。
 - (2) 如用 KMnO_4 的本色确定终点不太明显，还有何种方法可以指示终点？
 - (3) 已知 $\varphi_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^\circ = 1.51\text{V}$ ， $\varphi_{\text{UO}_2^{2+}/\text{U}^{2+}}^\circ = 0.334\text{V}$ ，试推导并计算化学计量点的电位。
3. 用吸光光度法测定混合溶液中的 X、Y 两种物质，先用 $1.0 \times 10^{-5} \text{mol/L}$ 的 X 物质在 400nm 和 450nm 处测得吸光度 A 分别为 0.250 和 0.060；然后用 $1.0 \times 10^{-6} \text{mol/L}$ 的 Y 物质测定，在 400nm 处无吸收，在 450nm 处测得 A 为 0.500；对 X、Y 混合溶液在 400nm 和 450nm 处测得 A 分别为 0.400 和 0.750。吸收池长度为 1cm。试计算该混合溶液中的 X、Y 浓度。

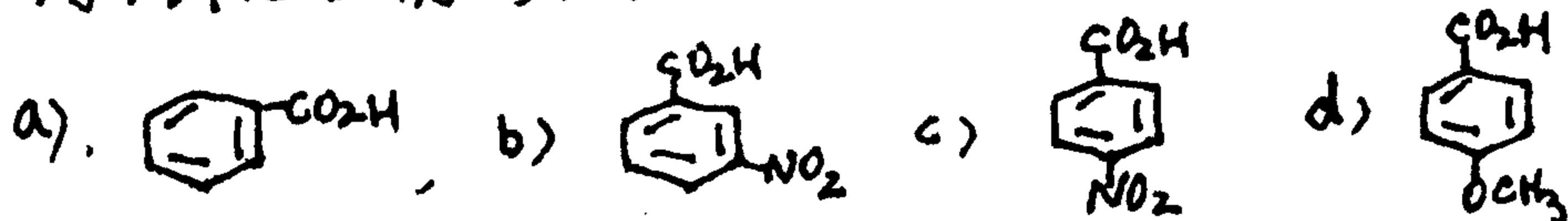
兰州大学 2003 年招收攻读硕士学位研究生考试试题
 注意：答案请一律写在答题纸上，写在试题上无效。

招生专业： 化学

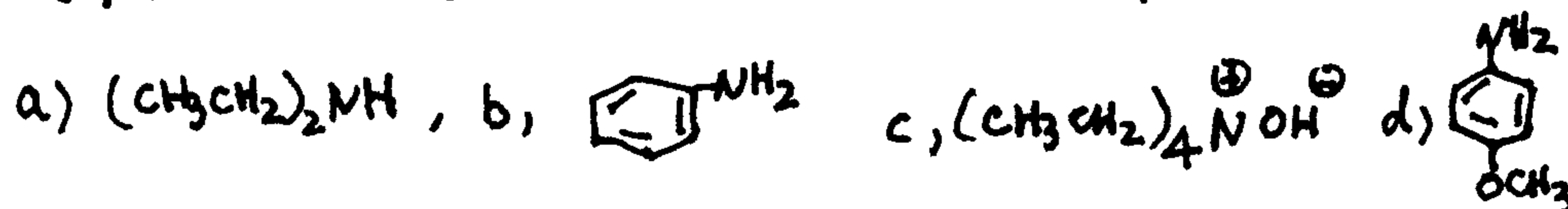
考试科目：有机化学

一. 按指定要求回答问题 (15分)

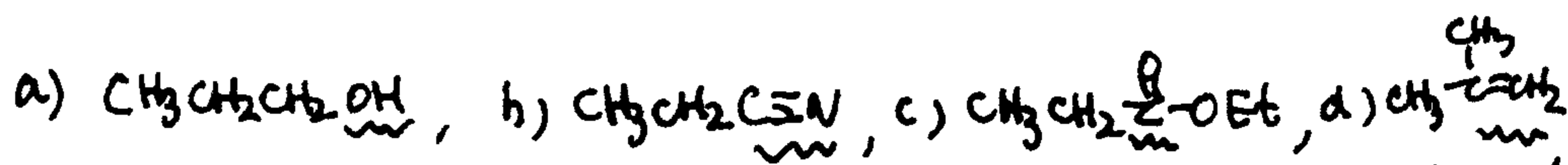
1, 将下列化合物按酸性从大到小依次排序



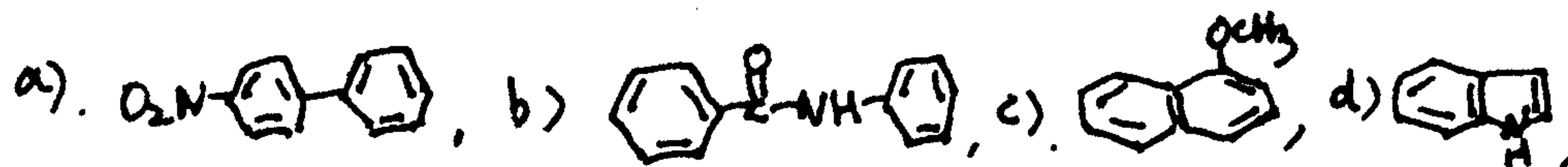
2, 将下列化合物按碱性从大到小依次排序



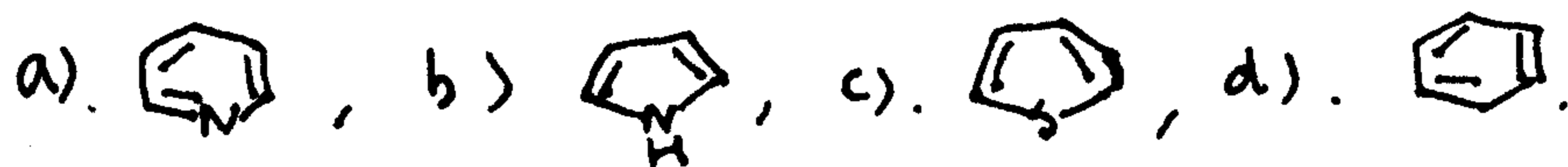
3, 写出下列化合物中官能团在 IR 光谱上特征吸收频率范围



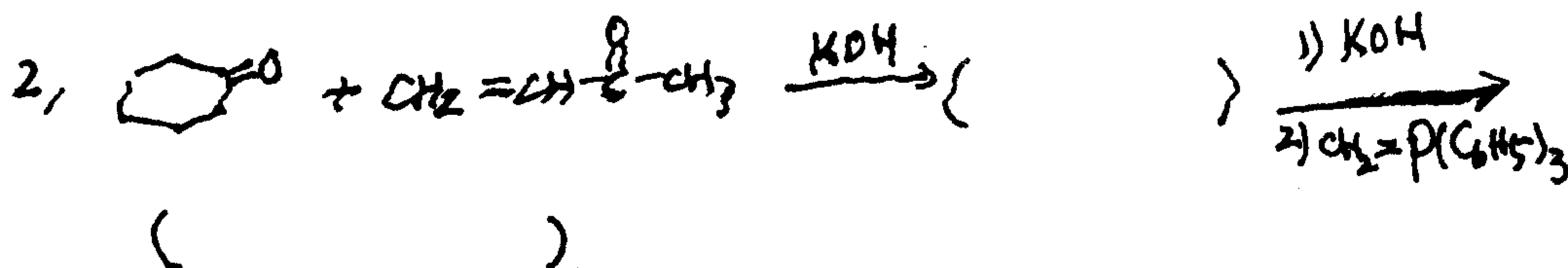
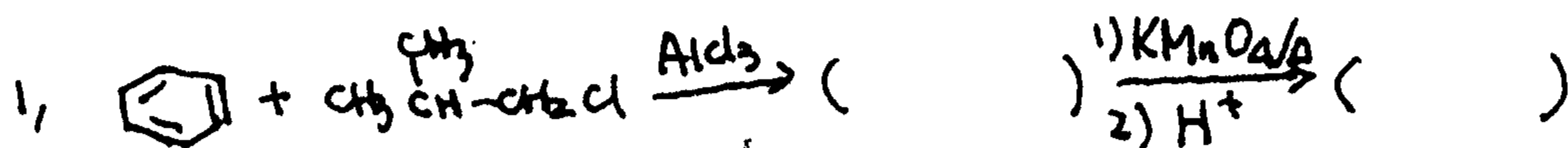
4, 用箭头标出下列化合物硝化反应主要产物的位置



5, 将下列化合物按亲电取代反应活性从大到小依次排序



二. 写出下列反应主要产物, 如有立体异构体, 须表明产物立体构型
 (42分)

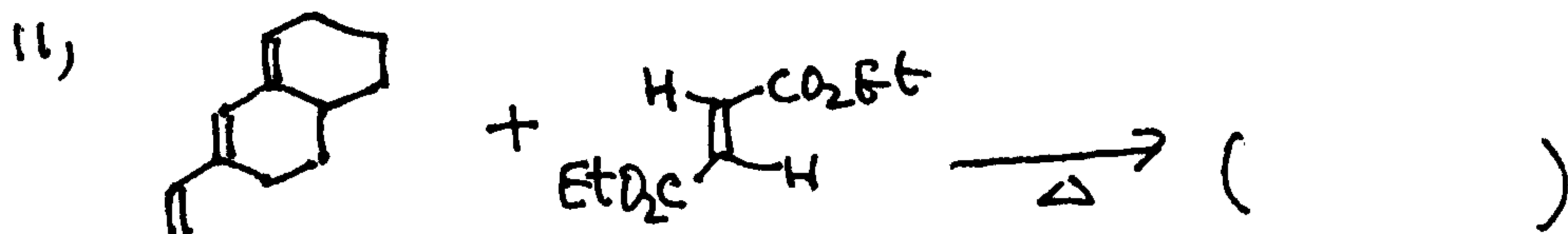
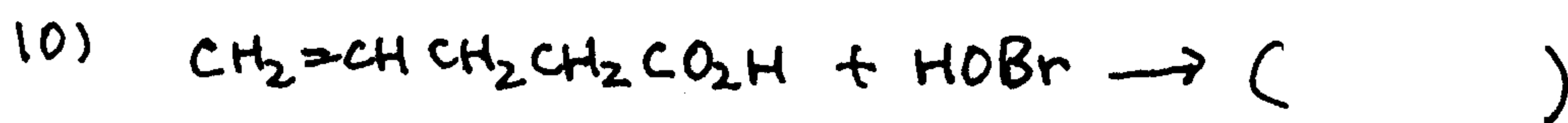
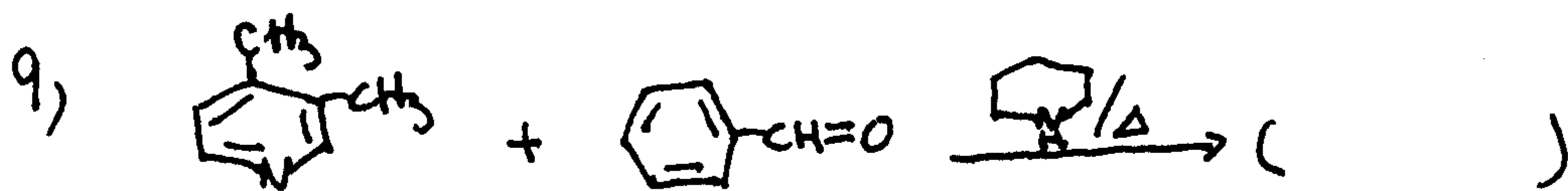
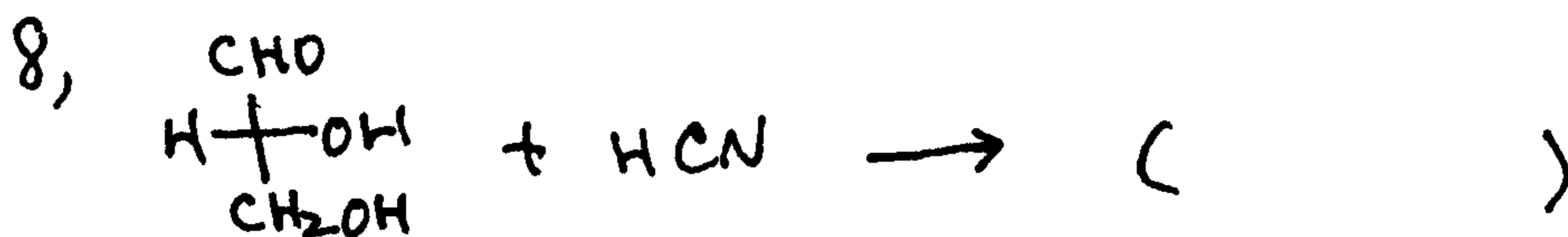
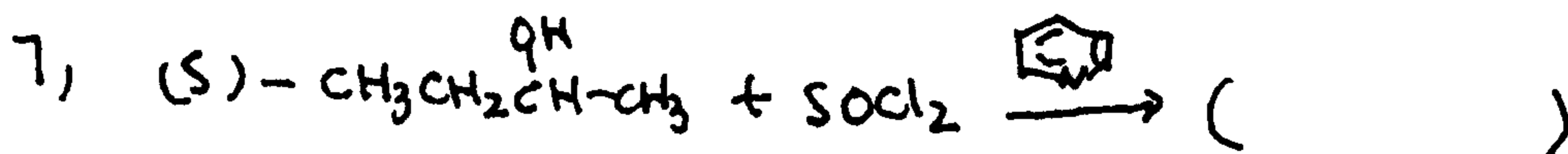
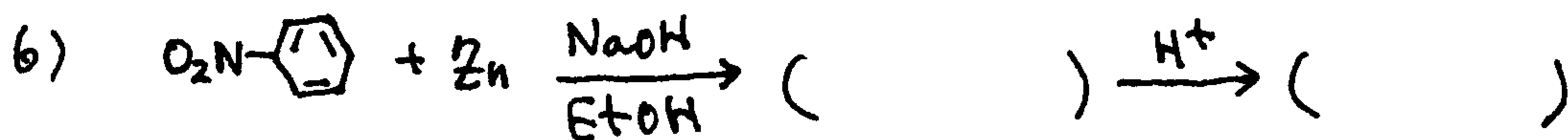
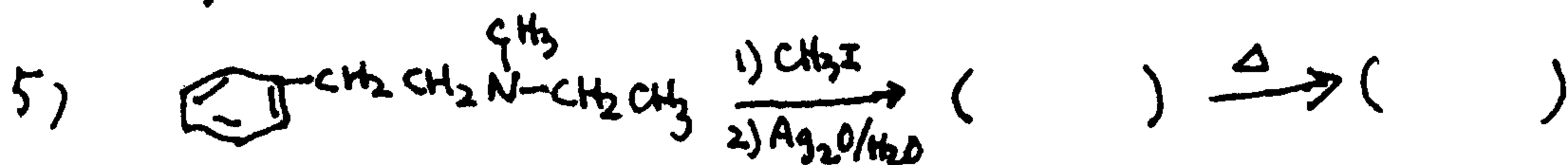
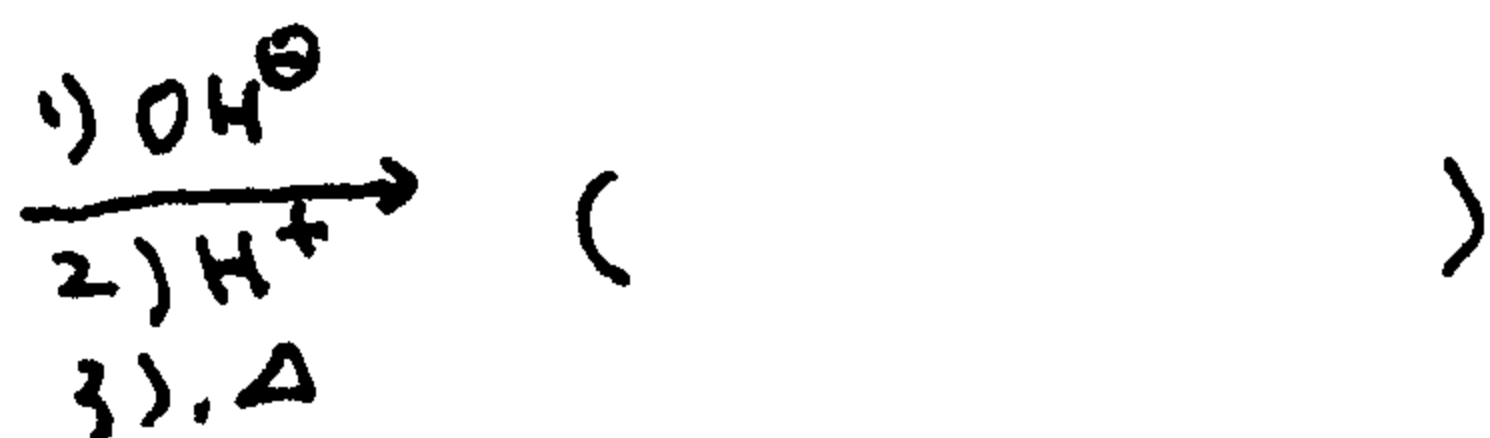
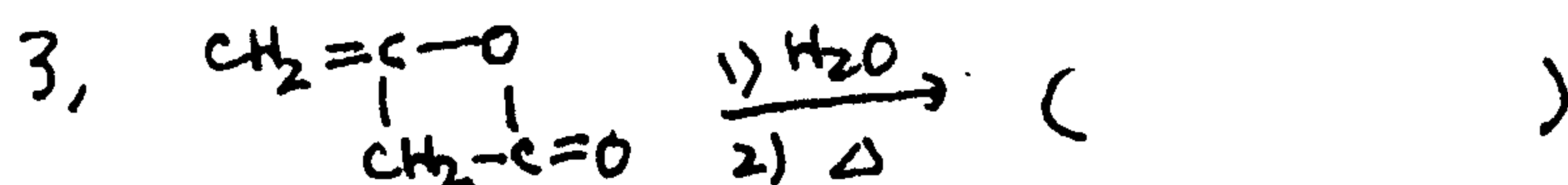


兰州大学 2003 年招收攻读硕士学位研究生考试试题

注意：答案请一律写在答题纸上，写在试题上无效。

招生专业： 化学

考试科目：有机化学

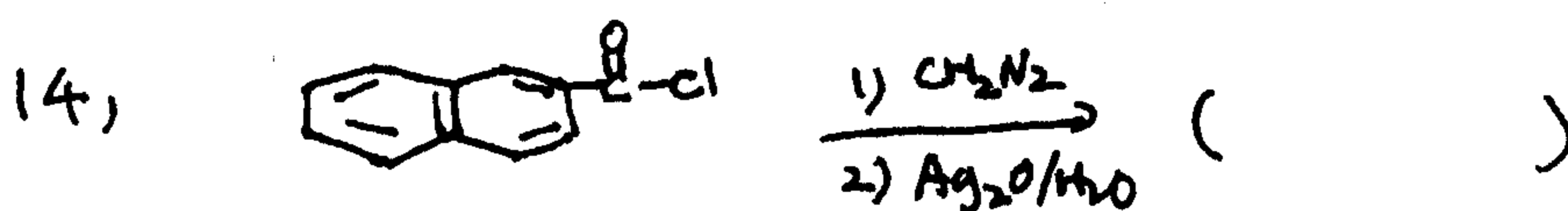
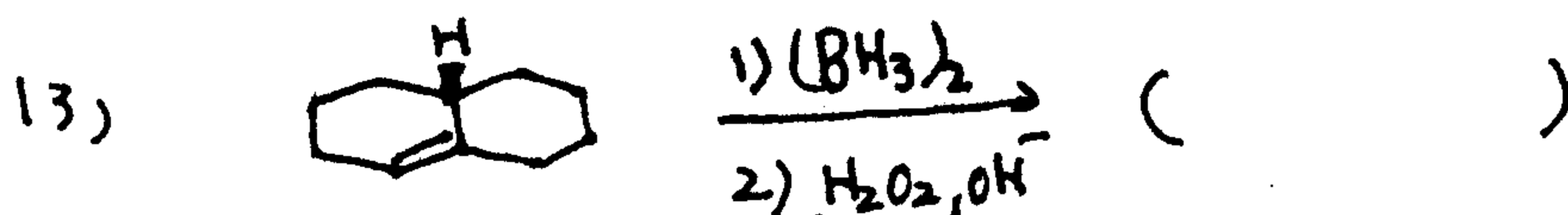
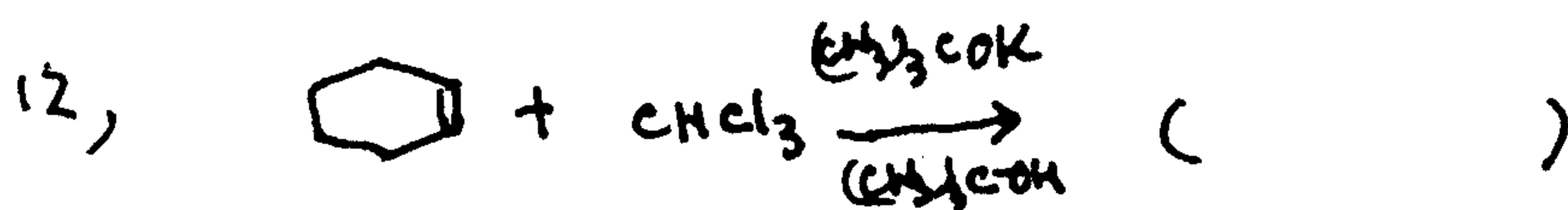


兰州大学 2003 年招收攻读硕士学位研究生考试试题

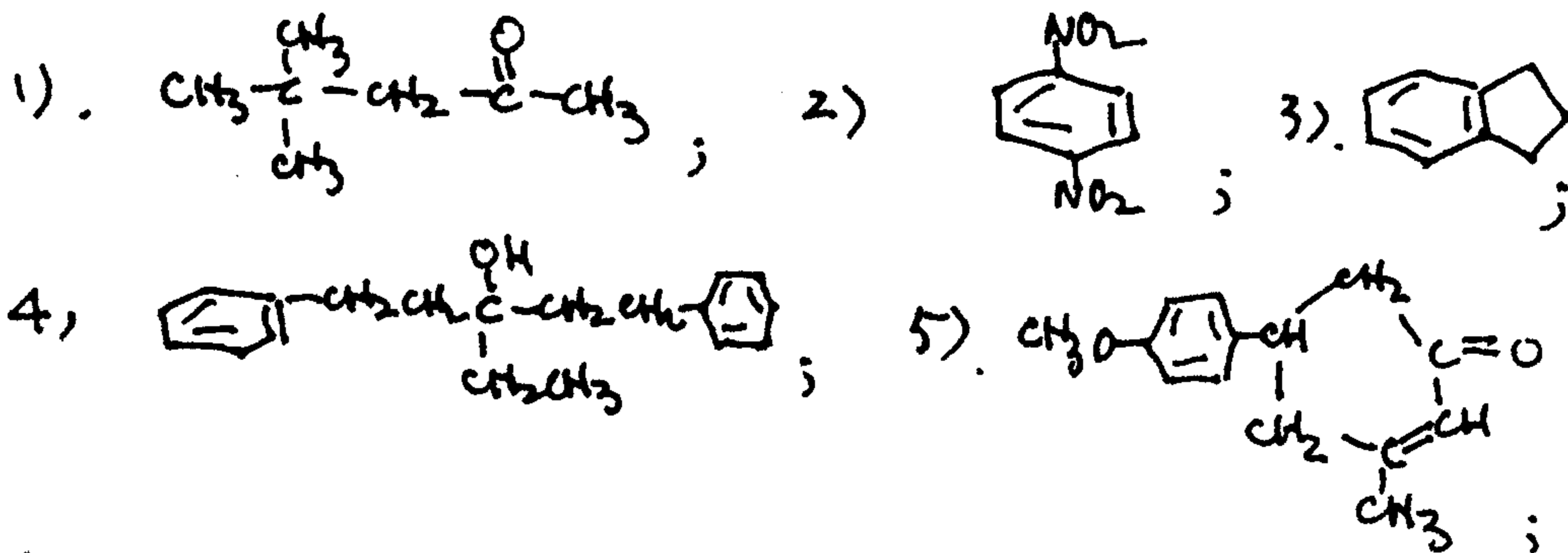
注意：答案请一律写在答题纸上，写在试题上无效。

招生专业：化学

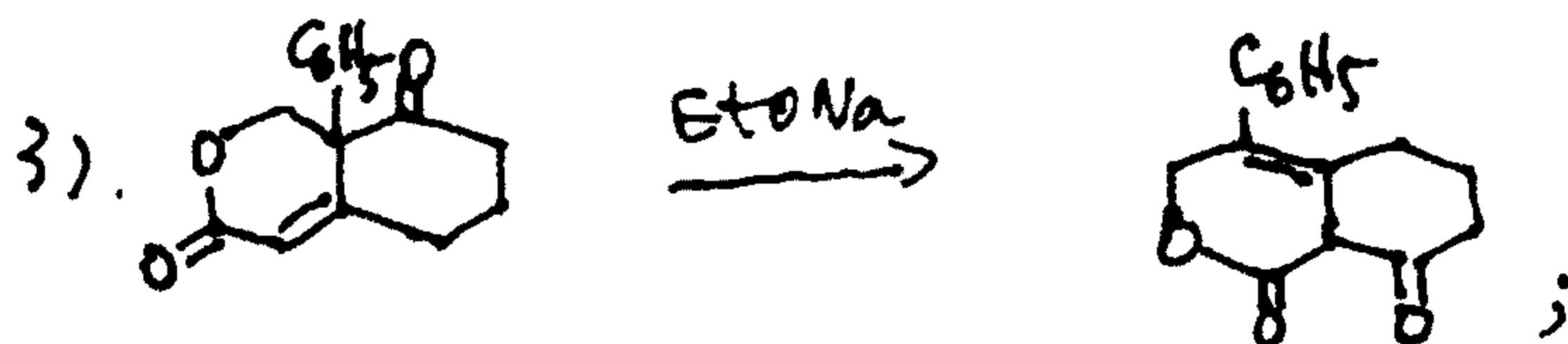
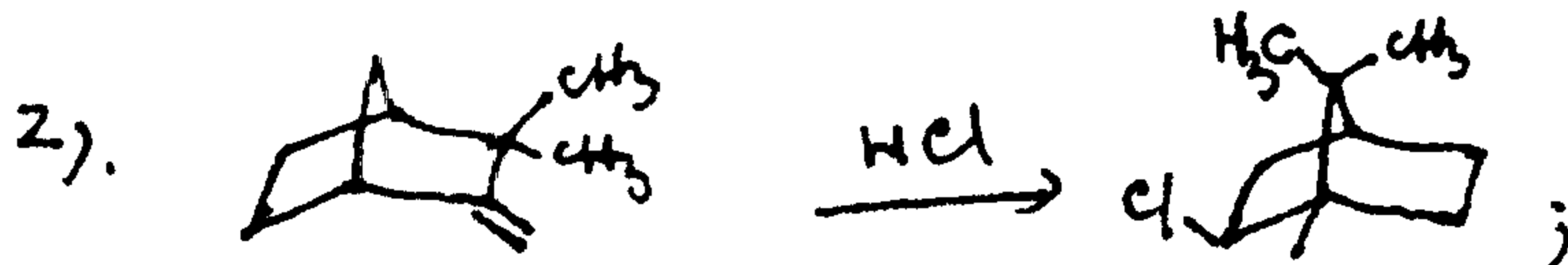
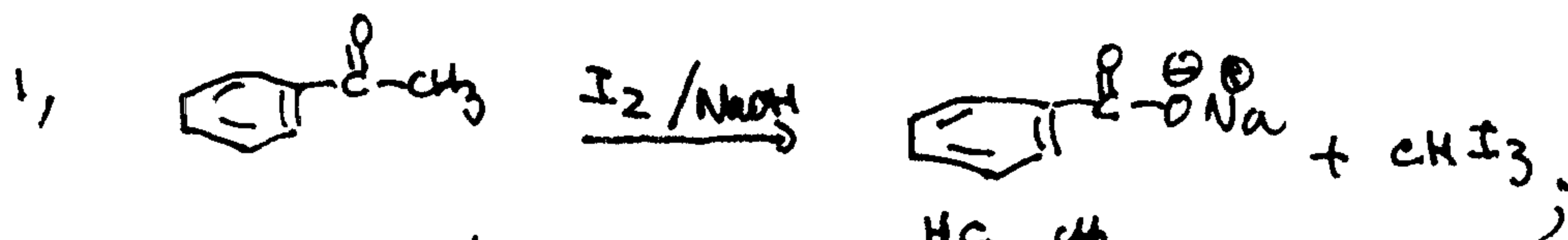
考试科目：有机化学



三. 由苯、甲苯、丙二酸、乙醇、乙酸、乙醛以及 C_4 以下有机原料(包括 C_4)和必要的无机试剂合成下列化合物(35分)



四. 解释下列反应机理(18分)



兰州大学 2003 年招收攻读硕士学位研究生考试试题

注意：答案请一律写在答题纸上，写在试题上无效。

招生专业：

化学

考试科目：有机化学

五：推测结构 (24分)

1. 二元酸 A 和 B 分子式均为 $C_4H_4O_4$ 。A 加热时易失水生成 C。分子式为 $C_4H_2O_3$ ，而 B 仅升华。但若将 B 置于试管中加热也能转化为 C。用浓和稀的 $KMnO_4$ 与 A 和 B 反应，则分别得到 D 和 E 分子式均为 $C_4H_6O_6$ 。试推断 A、B、C、D、E 的结构并写出有关反应方程式。

2. 化合物 A 和 B 分子式均为 C_9H_8O 。其 IR 光谱在 1715 cm^{-1} 均有强吸收。A、B 经 $KMnO_4$ 氧化均得到邻苯二甲酸。¹H NMR 谱表如下：

A: δ_H : 3.4 (单峰), 7.3 (多重峰) ppm;

B: δ_H : 2.5 (三重峰), 3.1 (三重峰), 7.3 (多重峰);
推测 A、B 的结构，并对光谱数据进行归属。

六 实验题 (16分)

1. 写出通过 Grignard 试剂制备三苯甲醇的反应方程式
2. 此反应对仪器和所用试剂、溶剂有何要求？
3. 在反应过程中，如何除去未反应的溴苯、联苯等副产物？
4. 如何鉴定最终产物三苯甲醇的纯度？

兰州大学 2003 年招收攻读硕士学位研究生考试试题

注意：答案请一律写在答题纸上，写在试题上无效。

招生专业：

考试科目：物理化学

1. 考生自带函数计算器及直尺等做图用具；

2. 需要用到的常数： $h=6.626 \times 10^{-34}$; $k=1.38 \times 10^{-23}$

一. 填空（本题共 40 分，每小题 2 分）

1. 取量均为 1mol 的三种理想气体 He、H₂ 及 CO₂，若都以温度为 T₁ 恒容加热到 T₂，则吸热最多的物质是（ ）。
2. 如同温度是热传导的推动力一样，化学位是（ ）传递的推动力；以焓表示的组分 i 的化学位 $\mu_i =$ （ ）。
3. 某气体的 $\mu_{i-T} > 0$ ，节流膨胀后温度（ ）；节流膨胀过程 $\Delta H =$ （ ）。
4. 克拉贝龙方程为讨论两相平衡时压力与温度之关系的方程，根据该方程，水的固-液两相平衡时 dP/dT （ ）0。
5. 313K 时，液体 A 的饱和蒸气压是液体 B 的饱和蒸气压的 21 倍，A 和 B 形成理想溶液，当气相中 A 和 B 的物质的量分数相等时，液相中 $X_A =$ （ ）。
6. 重结晶制取纯盐的过程中，析出 NaCl 固体的化学位与母液中 NaCl 的化学位（ ）。
7. 将 5gNaCl 与 5gMgSO₄ 分别加入 100ml 水中形成两种盐水溶液，

渗透压大的为含 () 的水溶液。

8. 完全互溶的双液系中, 在 $X_B=0.6$ 处, 平衡蒸气压有最高值, 则组成为 $X_B=0.4$ 的溶液在气液平衡时, $X_B(g)$ 、 $X_B(l)$ 和 $X_B(\text{总})$ 的大小顺序为 (); 将 $X_B=0.4$ 的溶液进行精馏时, 塔顶将得到 ()。

9. 在氢和石墨的体系中加入一种催化剂, 则氢和石墨能生成 n 种碳氢化合物, 此体系的独立组分数为 () (不考虑催化剂)。

10. 化学反应 $\text{CaCO}_3(s) \longrightarrow \text{CaO}(s) + \text{CO}_2(g)$, 在某高温下, 若设法将 CO_2 的压力总保持在某一个值, 使得 $\mu(\text{CaCO}_3) > \mu(\text{CaO}) + \mu(\text{CO}_2)$, 则 CaCO_3 将 ()。

11. 对化学反应 $Aa + Bb = Cc + Dd$, 当 A 和 B 的初始摩尔数之比 ($n_{A0} : n_{B0}$) 为 () 时, 反应混合物中产物的浓度最高

12. $\text{Pt}|\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}^+$ 电极上的反应为 $\text{Cu}^{2+} + e \rightarrow \text{Cu}^+$, 当有 $1F$ 的电量通过该电化学装置时, 发生反应的 Cu^{2+} 的物质的量为 ()。

13. 质量摩尔浓度为 b 的 MgSO_4 水溶液中 MgSO_4 的平均质量摩尔浓度 $\bar{m} =$ ()。

14. 某原电池的可逆电动势为 E_r , 若该原电池以一定量的电流放电, 两电极的电势差为 E , 则 E () E_r 。

15. 293K 时, 水的表面张力为 $7.228 \times 10^{-2} \text{N} \cdot \text{m}^{-1}$, 在此条件下, 用某种方法将 18.0 ml 的水分散为多个半径为 1mm 的球形小水滴, 则分散

后体系的表面 Gibbs 自由能为 () J。

16. 溶液中溶质在表面的浓度与本体浓度的差值为吸附量, 若 $dy/dc < 0$, 则吸附量 () 0, 称为 () 吸附。

17. 丁铎尔效应是由光的 () 作用而引起的。

18. 硝酸异丙烷在水溶液中被碱中和, 其反应速率常数可表示为 $\ln k = 2.303(-3163/T + 11.899)$, 该反应的活化能为 () KJ/mol。

19. 将某物质 A 放入反应器, 反应 3600s 时, A 消耗掉了 75%, 该反应为一级反应, 当反应 7200s 时, A 剩余 ()。

20. 体系达最概然分佈时, 体系具有最大的 (), 在此条件下, 体系的绝对熵值达到 ()。

二. (本题 15 分) 已知氢气在 25°C 时的标准熵为 130.6J/mol.K, 热容 $C_{p,m} = 28.87\text{J/mol.K}$, 把 0°C、 P° 下的氢气从 10dm³ 绝热可逆压缩到 1.0dm³, 计算终态的温度与压力, 并计算此过程的 ΔU 、 ΔH 、 ΔS 及 ΔG (氢气当理想气体处理)。

三. (本题 15 分) A 和 B 之间可形成稳定化合物 AB, 其熔点为 1023K, 并且分别在 A 的物质的量分数为 0.2 和 0.8 时, 分别与 A 和 B 形成两个低共熔混合物, 其低共熔点为 923K 和 850K。A 和 B 的熔点分别为 1073K 和 1123K。

(1) 粗略画出该体系的相图 (T-X 图)

(2) 在相图上标出各区的相态及自由度。

四. (本题 15 分) 298K 时, 电极 $\text{Ag}^+ + e \rightarrow \text{Ag}$ 的标准电极电势为 0.7991V, AgCl 的 $K_{\text{sp}} = 1.76 \times 10^{-10}$

(1) 求电极 $\text{AgCl} + e \rightarrow \text{Ag} + \text{Cl}^-$ 的标准电极电势。

(2) 求 298K 时电池 $\text{H}_2(101.325\text{kPa}) \mid \text{HCl}(m=1.0) \mid \text{AgCl}(\text{s}), \text{Ag}$ 的可逆电动势 ($A=0.509$)。

五. (本题 15 分) (1) 求电池



在 293K 时的电动势 (H_2 当理想气体处理)

(2) 求 293K 时上述电池的 $\Delta_r S_m$ 与 $\Delta_r H_m$ 。

六. (本题 15 分) 298K 时, 对气相反应 $\text{A}(\text{g}) + \text{B}(\text{g}) = \text{P}(\text{g})$ 进行动力学研究。第一次实验取 $P_{\text{A},0} = 1.00 \times 10^2 \text{Pa}$, $P_{\text{B},0} = 1.00 \times 10^4 \text{Pa}$, 依据所得数据, 以 $\ln P_{\text{A}}$ 对 t 作图得一直线, 并知 A 反应掉一半时需时间为 10 秒, 第二次实验取 $P_{\text{A},0} = P_{\text{B},0} = 5.00 \times 10^3 \text{Pa}$, 以 $\ln P_{\text{A}}$ 对 t 作图也得一直线。

(1) 已知该反应的速率方程形式为 $r = k P_{\text{A}}^\alpha P_{\text{B}}^\beta$, 求 k 、 α 及 β 。

(2) 第三次实验取 $P_{\text{A},0} = 1.00 \times 10^4 \text{Pa}$, $P_{\text{B},0} = 1.00 \times 10^2 \text{Pa}$, 预计 B 物质反应掉一半所需的时间。

七. (本题 15 分) 复相反应 $2\text{CuBr}_2(\text{s}) = 2\text{CuBr}(\text{s}) + \text{Br}_2(\text{g})$ 在 487K 的温度下达平衡时 Br_2 的平衡压力为 4660.95Pa。现有一个 0.01m^3 的容器, 其

中装有过量的 $\text{CuBr}_2(\text{s})$ ，加入 0.1mol 的 I_2 ，由于又发生了下述均相反应：
 $\text{Br}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) = 2\text{BrI}(\text{g})$ ，系统在 487K 的温度下达平衡的总压力为 75588.45Pa 。

(1) 求反应 $\text{Br}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) = 2\text{BrI}(\text{g})$ 在 487K 时的实验平衡常数 K_p 。

(2) 若此反应在 387K 时的实验平衡常数为 190 ，计算此反应的反应热。

八. (本题 10 分) 反应物 A 既可生成产物 B，同时可生成产物 C，即由 A 生成 B 和 C 的反应为平行反应。生成 B 的反应的速率常数为 k_1 ，活化能为 E_1 ；生成 C 的反应的速率常数为 k_2 ，活化能为 E_2 ；反应物 A 的总的反应速率常数为 k ，活化能为 E 。证明：

$$E = (k_1 E_1 + k_2 E_2) / (k_1 + k_2)$$

九. (本题 10 分) N_2 可看成是理想气体，氮的原子量为 14 ；转动惯量为 $1.394 \times 10^{-46} \text{kg} \cdot \text{m}^2$ 。

(1) 求 298K 时， 1mol N_2 在体积为 1m^3 的容器中运动时的平动配分函数值。

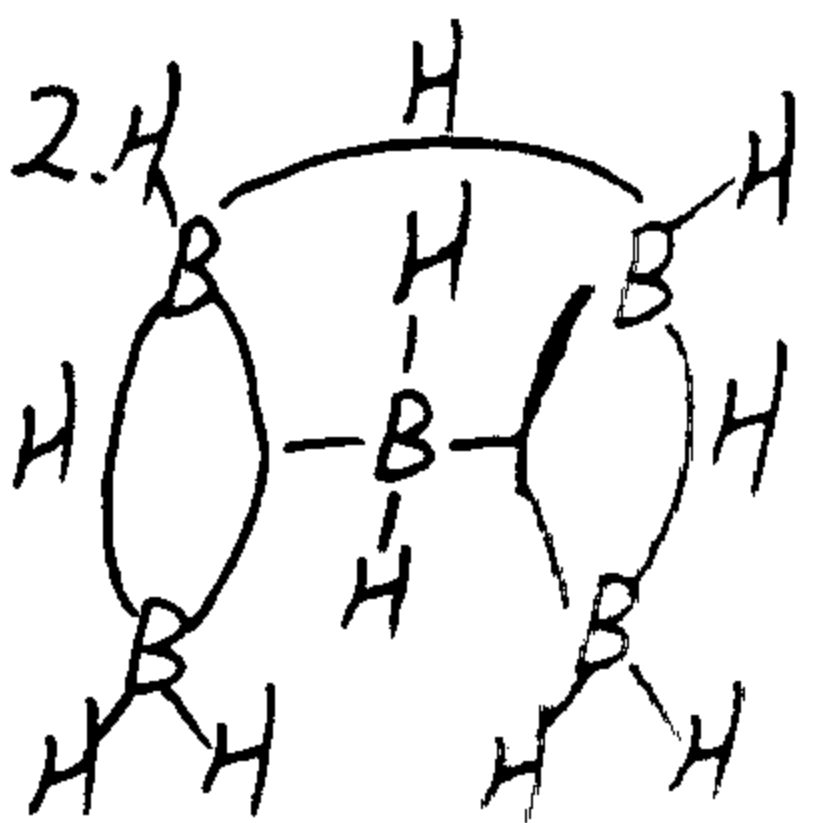
(2) 计算 $\text{N}_2(\text{g})$ 的转动特征温度。

一. 1. $6s^4 5d^6 p$; 32; Au, Hg; $[Xe] 4f^{14} 5d^{10} 6s^1$ 或 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^{10} 6s^1$ 2. N, C 3. ZnS; 4, 4 4. sp^3 ; $sp^3 d^2$; $sp^3 d^2$; $sp^3 d^3$; 1, 2; 8, 1, 0; 三角锥, 平面正方形, 四角锥, 五角双锥; dsp^3 ; $sp^3 d^2$; sp^3 5. π_4^6 ; π_2^2 ; π_5^6 ; π_3^4 ; 无; 2个 π_4^4 6. $(6s)^2 (6s^*)^2 (6p)^2 (6p^*)^2 (\pi_{2py}^2 \pi_{2pz}^2 \pi_{2px}^2)$; $(d_{xy})^2 (d_{yz})^2 (d_{zx})^2 (d_{xy}^2 d_{yz}^2 d_{zx}^2)$ 或 $(d_{xy})^2 (d_{yz})^2 (d_{zx})^2 (\pi_{dxy}^4 (\pi_{dyz}^2 \pi_{dzx}^2))$; 2, 3, 3, 1 7. $-200q + 2p$ (或 $-2\Delta_0 + 2p$) 8. 紫(短波) 9. 4, 2, 1 10. $410.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 11. 4.18 12. HCl, S, SO_2 , KOH, O_2 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, H_3BO_3 , H_2 (或 B_2H_6), BiONO_3 , HNO_3 , HCl, H_3PO_4

二. 完成反应方程式: 1) $\text{As}_2\text{S}_3 + 3\text{Na}_2\text{S} = 2\text{Na}_3\text{AsS}_3$; 2) $\text{NaNH}_2 + \text{NH}_4\text{Cl} = \text{NaCl} + 2\text{NH}_3$; 3) $3(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6 = 2\text{N}_2 + 3\text{Pt} + 2\text{NH}_3 + 18\text{HCl}$; 4) $\text{TiO}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{Na}_2\text{TiO}_3 + \text{CO}_2$;

5) $4\text{Au} + 8\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 3\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 4[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{2-} + 4\text{OH}^-$

三. 回答问题. 1) 负极反应: $4\text{Ag}^+ + \text{Rb}^+ + 5\text{I}^- = \text{RbAg}_4\text{I}_5 + 4\text{e}^-$; 正极反应: $2\text{RbI}_3 + 4\text{e}^- = \text{RbI} + \text{Rb}^+ + 5\text{I}^-$; 电池反应: $4\text{Ag}^+ + 2\text{RbI}_3 = \text{RbAg}_4\text{I}_5 + \text{RbI}$

2.  8个 B-H 键 (2C-2e)

3个 B-B 氢桥 (3C-2e) 键

1个 B-B 开放型硼桥 (3C-2e) 键

1个 B-B 闭舍型硼桥 (3C-2e) 键

3. M, 铁 (Fe); A, 氢氧化亚铁, $\text{Fe}(\text{OH})_2$; B, 氢氧化铁, $\text{Fe}(\text{OH})_3$; C, 氧化铁, Fe_2O_3 ; D, 四氧化三铁, Fe_3O_4 ;

铁, $\text{Fe}(\text{OH})_3$; C, 氧化铁, Fe_2O_3 ; D, 四氧化三铁, Fe_3O_4 ;

铁, $\text{Fe}(\text{OH})_3$; C, 氧化铁, Fe_2O_3 ; D, 四氧化三铁, Fe_3O_4 ;

E, 氯化铁, FeCl_3 ; F, 高铁酸钠 Na_2FeO_4 ; G, 高铁酸钡 Ba_2FeO_4

四. 解: 1) 配合物的组成比: $\text{Co}:\text{N}:\text{H}:\text{O}:\text{S}:\text{Cl} = \frac{21.4}{58.9}:\frac{25.4}{14}:\frac{5.4}{1}:\frac{23.2}{16}:\frac{11.6}{32}:\frac{13}{32.5}$

$= 0.363:1.81:5.4:1.45:0.363:0.366 \approx 1:5:15:4:1:1$, 配合物组成为 $\text{CoN}_5\text{H}_{15}\text{O}_4\text{SCl}$

加入 Ag^+ , 无 AgCl , 说明 Cl^- 在配合物外界; 加入 Ba^{2+} 有 BaSO_4 沉淀, 说明 SO_4^{2-} 在配合物外界, 而 N, H 在配合物中通常是 NH_3 , 由题中比例也可看出.

所以配合物结构式为 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{SO}_4$, 名称: 硫酸-氯五氨合钴(III)

解: 2) 电池反应离子方程式: $\text{Pb}(\text{s}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) = \text{PbSO}_4(\text{s}) + \text{H}_2(\text{g})$

负极反应: $\text{Pb} + \text{SO}_4^{2-} = \text{PbSO}_4 + 2\text{e}^-$; 正极反应: $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2$

设 H_2SO_4 浓度为 x , $\varphi_+ = \varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2}^\circ + \frac{0.0591}{2} \lg \frac{C_{\text{H}^+}}{P_{\text{H}_2}/P^\circ} = \frac{0.0591}{2} \lg (2x)^2$

$\varphi_- = \varphi_{\text{PbSO}_4/\text{Pb}}^\circ + \frac{0.0591}{2} \lg \frac{1}{C_{\text{SO}_4^{2-}}} = -0.356 - \frac{0.0591}{2} \lg C_{\text{SO}_4^{2-}}$

当 $\varphi_+ > \varphi_-$ 时, 反应正向进行, 则 $\frac{0.0591}{2} \lg 4x^2 > -0.356 - \frac{0.0591}{2} \lg x$

$$\frac{-511}{2} \lg 4x^3 > -0.356, \lg 4x^3 > -\frac{0.356 \times 2}{0.0591} = -12.0474, 3 \lg x > -12.0474 - \lg 4 = -12.6425$$

$$x > 6.075 \times 10^{-5} \therefore C_{H_2SO_4} > 6.075 \times 10^{-5} \text{ mol/l 反应正向进行}$$

$$\text{解 3) ① } K_{Pa} = K_{Ca}, RT^{\Delta n} = 8.8 \times 10^4 (8.314 \times 253)^{-1} = 41.84$$

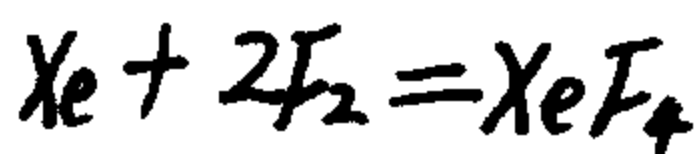
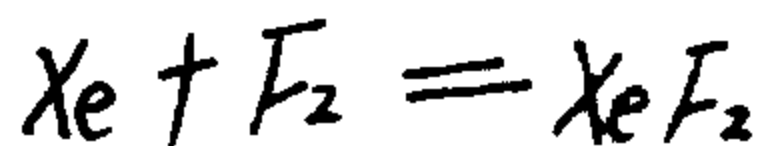
$$K_a^{\circ} = K_{Pa} \left(\frac{1}{p^{\circ}}\right)^{\Delta n} = 41.84 \times \left(\frac{1}{101.3}\right)^{-1} = 4.24 \times 10^3$$

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K^{\circ} = -8.314 \times 253 \ln 4.24 \times 10^3 = -17567.6 \text{ (J/mol)} = -17.57 \text{ kJ/mol}$$

$$\text{② 对于 } Xe(g) + XeF_4(g) = 2XeF_2(g) \text{ ③}$$

$$\text{③} = 2\text{②} - \text{①}, K_c = (8.8 \times 10^4)^2 / 1.07 \times 10^8 = 72.37$$

$$\text{③ 控制产物中 } C_{XeF_4} / C_{XeF_2} = 1/99 \text{ 求 } n_{Xe}, n_{F_2} = ?$$



平衡

$$n_{Xe} - x \quad y \quad 0.99x$$

$$n_{Xe} - x \quad y \quad 0.01x$$

$$\text{I) } K_1 = \frac{0.99x}{(n_{Xe} - x)y} = 8.8 \times 10^4$$

$$\text{II) } K_2 = \frac{0.01x}{(n_{Xe} - x)y^2} = 1.07 \times 10^8$$

$$\text{I) } \div \text{II) } \frac{0.99x}{(n_{Xe} - x)y} \div \frac{0.01x}{(n_{Xe} - x)y^2} = \frac{8.8 \times 10^4}{1.07 \times 10^8} \text{ 得 } y = 8.3 \times 10^{-6} \text{ 代入 ①}$$

$$\frac{0.99x}{(n_{Xe} - x) \times 8.3 \times 10^{-6}} = 8.8 \times 10^4 \quad n_{Xe} = 2.36x$$

$$n_{F_2} = 0.99n_{Xe} + 2 \times 0.01x = 1.01x$$

$$n_{Xe} : n_{F_2} = 2.36x : 1.01x = 2.34 \quad (\text{最小比})$$

分析化学部分答案

五. 填空题

1. 样本标准偏差在计算式的分母中引入 $n-1$ ，它被称为 自由度。它通常是指 独立偏差的个数。当测量次数非常多时，自由度与测量次数的区别 变得很小。
2. 某三元酸的电离常数为： $K_{a1} = 1.0 \times 10^{-2}$ ， $K_{a2} = 1.0 \times 10^{-6}$ ， $K_{a3} = 1.0 \times 10^{-12}$ 。用 NaOH 标准溶液滴定该酸至第一化学计量点时，溶液的 pH 为 4.04，可选用 甲基橙 指示剂。滴定至第二个化学计量点时，溶液的 pH = 8.94，可选用 酚酞 指示剂。

详解：第一计量点 NaH_2A 为产物

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_{a1} K_{a2} \cdot C}{C + K_{a1}}}$$

设初始 $C = 0.1$ ，则平衡时 $C = 0.05$ ，代入公式。

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+] = 4.04$$

第二计量点 Na_2HA 为产物

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_{a2} (K_{a3} C + K_w)}{K_{a2} + C}} \approx \sqrt{\frac{K_{a2} (K_{a3} C + K_w)}{C}}$$

因为 $K_{a2} \ll C$ ，忽略分母上 K_{a2} 。

初始 $C = 0.1$ ，则平衡 $C = 0.033$ 。

代入各个常数。

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+] = 8.94$$

3. 在 $\text{pH} = 1.0$ 的 Bi^{3+} ， Pb^{2+} 均为 0.020 mol/L 的 HNO_3 溶液中，以二甲酚橙为指示剂，用 0.020 mol/L 的 EDTA 滴定其中的 Bi^{3+} 。此时 $\lg \alpha_Y(\text{Pb}) = \underline{16.30}$ ； Pb^{2+} 对 Bi^{3+} 的滴定是否产生干扰 不干扰。（ $\lg K_{\text{BiY}} = 27.9$ ；

$$\lg K_{\text{PbY}} = 18.0；\text{pH} = 1.0 \text{ 时 } \lg \alpha_Y(\text{H}) = 18.0$$

详解： $\alpha_Y(\text{Pb}) = 1 + K_{Y(\text{Pb})} [\text{Pb}] = 1 + 10^{18} \times 0.02 = 2 \times 10^{16}$

$$\lg \alpha_Y(\text{Pb}) = 16.30$$

$$\begin{aligned}
 \lg K_{sp}' &= 19 \lg K_{sp} - 19 \alpha_Y - 19 \alpha_{Bi^{3+}} \\
 &= 19K - 19 \alpha_Y - 0 \\
 &= 19K - 19 (\alpha_{Y(Pb)} + \alpha_{Y(H)} - 1) \\
 &= 27.9 - 19 (10^{16.70} + 10^{18} - 1) \\
 &= 27.9 - 18 = 9.9 > 8. \quad \text{所以不干扰}
 \end{aligned}$$

用邻二氮菲比色法测定 Fe^{2+} 时, 摩尔吸光系数 $\epsilon = 1.0 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.
则桑德灵灵敏度为 $5.6 \times 10^{-3} \mu\text{g}/\text{cm}^2$

译解:
$$S = \frac{M}{\epsilon} = \frac{55.85}{1.0 \times 10^4} = 5.585 \times 10^{-3} (\mu\text{g}/\text{cm}^2)$$

$$= 5.6 \times 10^{-3} (\mu\text{g}/\text{cm}^2)$$

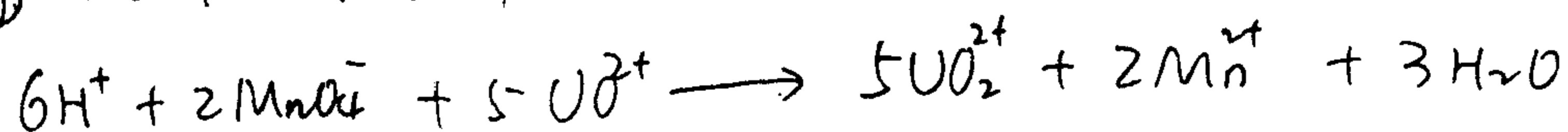
选择题

1. C
2. A B. D
3. A. B. C
4. C
5. A, E

计算题和推导题:

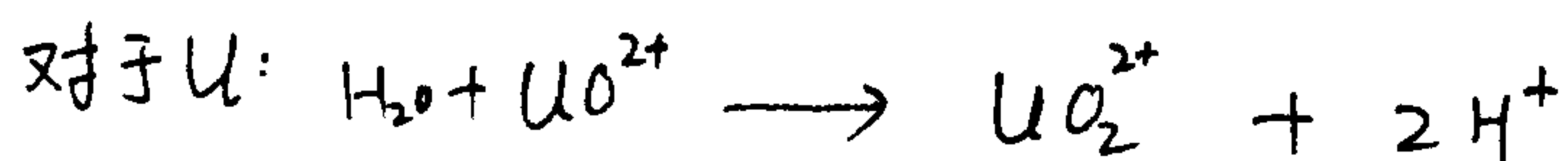
1. 解: $[M^{2+}] = S$
 $[A^{2-}] + [HA^-] + [H_2A] = S \quad K_{sp} = [M^{2+}] \cdot [A^{2-}]$
 $\alpha_{A(H)} = 1 + \beta_1 [H^+] + \beta_2 [H^+]^2$
 $K_{sp}' = K_{sp} \cdot \alpha_{A(H)}$
 $S = \sqrt{K_{sp}'} = \sqrt{K_{sp} \cdot \alpha_{A(H)}}$

2. 解: ① 确定反应之离子反应式为:

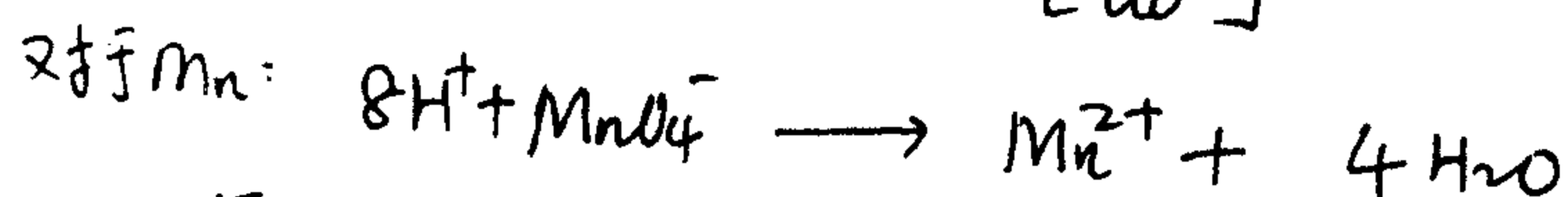


② 如用 KMnO_4 的本色确定终点不明显, 可以用 二苯胺磺酸钠, 或 1,10-邻二氮菲- $\text{Fe}(\text{II})$ 为指示剂.

③ 在化学计量点时, 两物质对的电位相等.



$$E_{\text{eq}} = E_{\text{U}}^{\ominus} + \frac{0.059}{2} \lg \frac{[\text{UO}_2^{2+}][\text{H}^+]^2}{[\text{UO}_2^{2+}]} \quad (1)$$



$$E_{\text{eq}} = E_{\text{Mn}}^{\ominus} + \frac{0.059}{5} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]} \quad (2)$$

(1) $\times 2 + (2) \times 5$ 得

$$\begin{aligned} 7E_{\text{eq}} &= 2E_{\text{U}}^{\ominus} + 5E_{\text{Mn}}^{\ominus} + 0.059 \lg \frac{[\text{UO}_2^{2+}][\text{H}^+]^2[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{UO}_2^{2+}] \cdot [\text{Mn}^{2+}]} \\ &= 2E_{\text{U}}^{\ominus} + 5E_{\text{Mn}}^{\ominus} + 0.059 \lg \frac{\frac{5}{2}[\text{Mn}^{2+}] \cdot [\text{H}^+]^{10} \cdot [\text{MnO}_4^-]}{\frac{5}{2}[\text{MnO}_4^-] [\text{Mn}^{2+}]} \\ &= 2E_{\text{U}}^{\ominus} + 5E_{\text{Mn}}^{\ominus} + 0.059 \lg [\text{H}^+]^{10} \end{aligned}$$

$$7E_{\text{eq}} = 2E_{\text{U}}^{\ominus} + 5E_{\text{Mn}}^{\ominus} + 0.59 \lg [\text{H}^+]$$

$$\therefore E_{\text{eq}} = \frac{2E_{\text{U}}^{\ominus} + 5E_{\text{Mn}}^{\ominus}}{7} + \frac{0.59}{7} \lg [\text{H}^+] = 1.174 (\text{V})$$

3. 解: 400nm 时 只有 X 有吸收

所以: $A = 0.250 = \sum_{400}^X b \times 1.0 \times 10^{-5}; b=1 \quad \therefore \sum_{400}^X = 0.250 \times 10^5$

混合液中在 400nm, Y 无吸收.

$$A = 0.400 = \sum_{400}^X b \cdot C_X = 0.250 \times 10^5 \times 1 \cdot C_X \quad \therefore C_X = 1.6 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

450nm 时:

对于 X: $A = 0.060 = \sum_{450}^X b \times 1.0 \times 10^{-5}, b=1, \quad \sum_{450}^X = 0.060 \times 10^5$

对于 Y: $A = 0.500 = \sum_{450}^Y b \times 1.0 \times 10^{-6} \quad b=1; \quad \sum_{450}^Y = 0.500 \times 10^6$

对于混合液:

$$A = 0.750 = \sum_{450}^X b \times C_X + \sum_{450}^Y b \cdot C_Y, \text{ 代入上述计算结果.}$$

$$C_Y = 1.3 \times 10^{-6} (\text{mol/L})$$

所以混合液中 X 的浓度为 $1.6 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$

Y 的浓度为 $1.3 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$

(3)

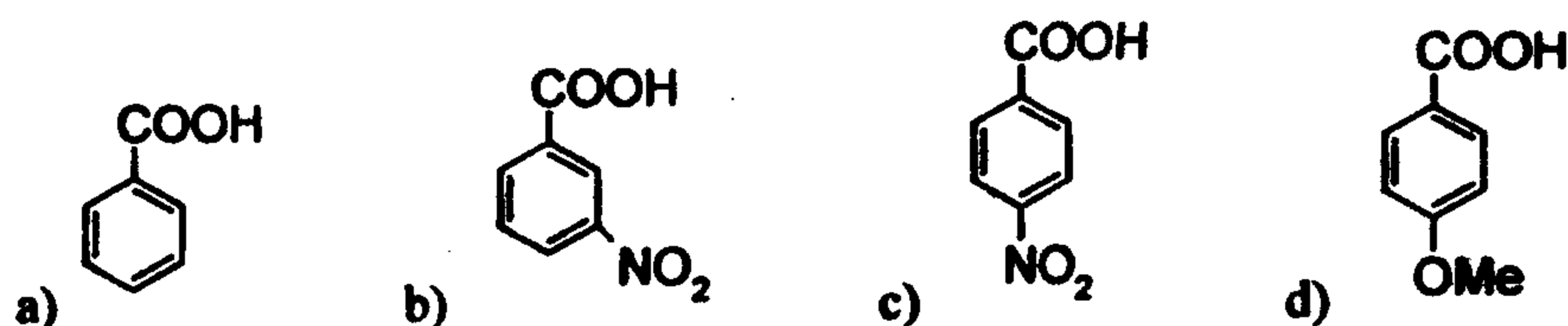
兰州大学 2003 年招收攻读硕士学位研究生考试试题及答案

招收专业：化学

考试科目：有机化学

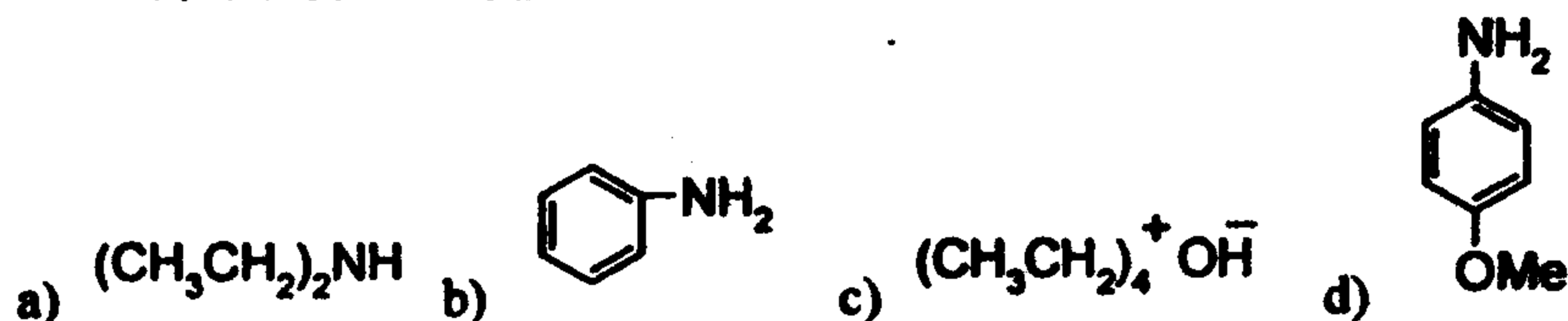
一. 按指定要求回答问题 (15 分)

1. 将下列化合物按酸性从大到小次序排序



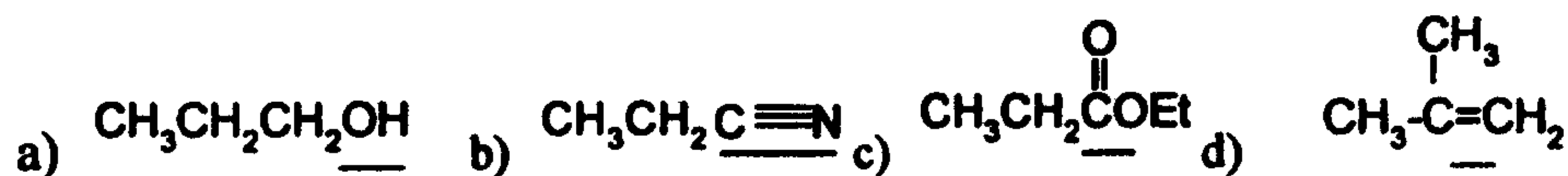
解: $c > b > a > d$

2. 将下列化合物按碱性从大到小次序排序



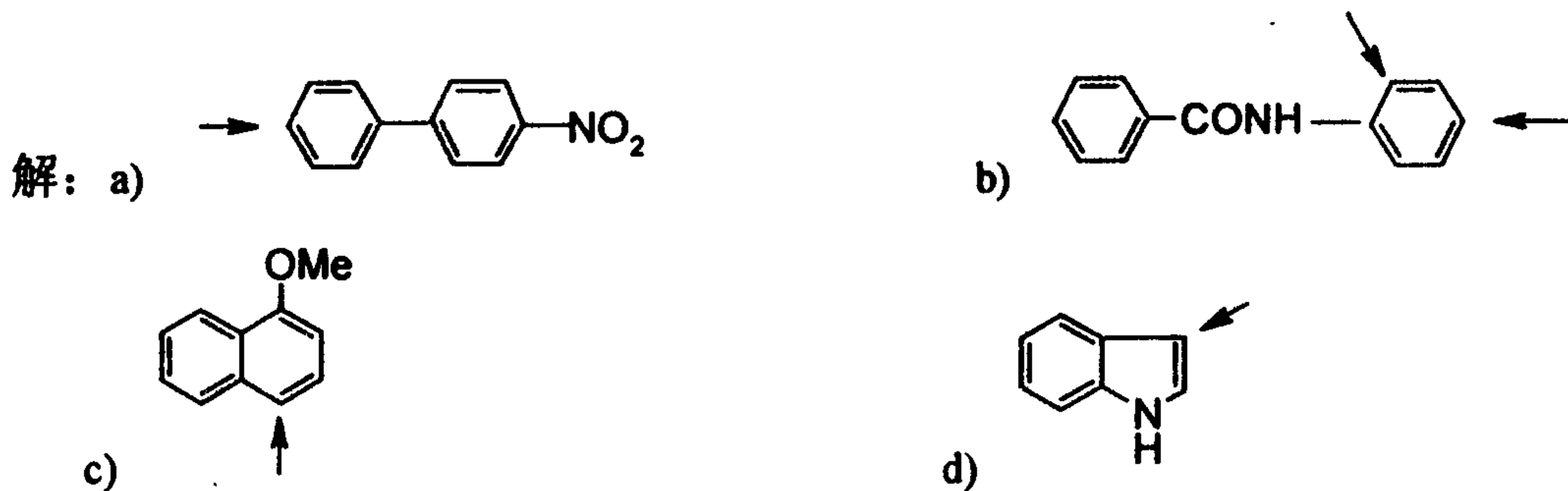
解: $c > a > d > b$

3. 写出下列化合物中官能团在 IR 光谱上特征吸收频率范围

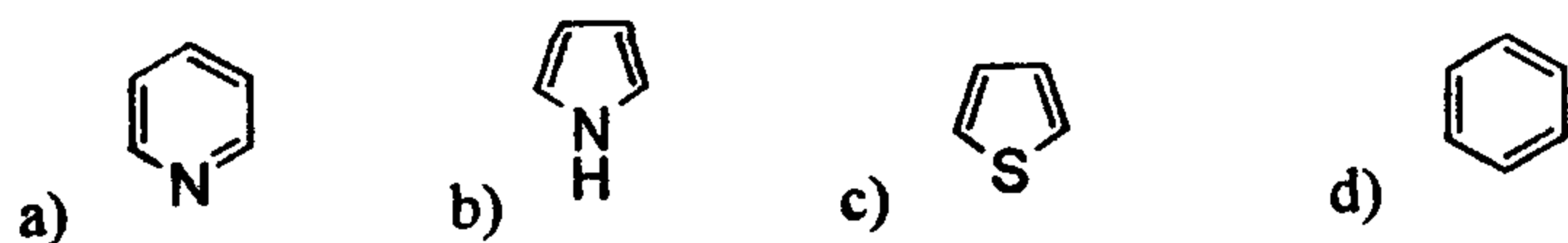


解: a) 3400cm^{-1} b) 2230cm^{-1} c) 1700cm^{-1} d) 1600cm^{-1}

4. 用箭头标出下列化合物硝化反应主要的位置

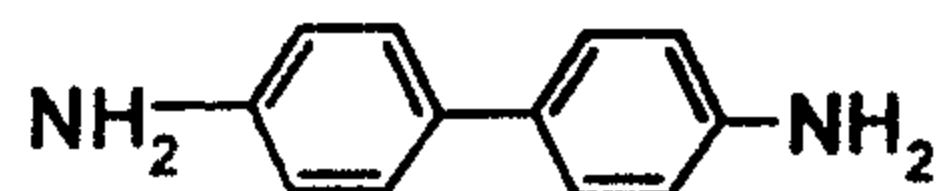
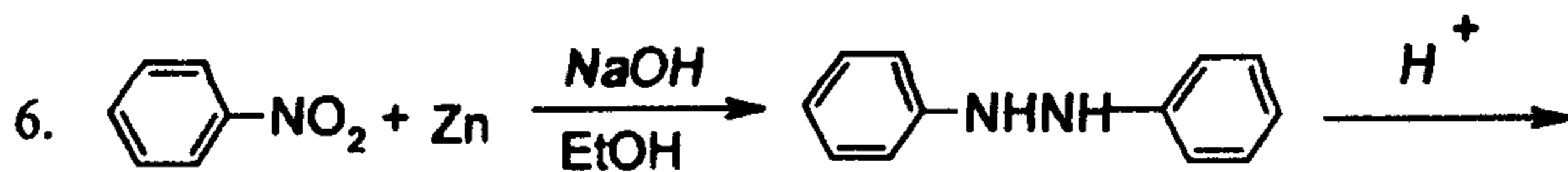
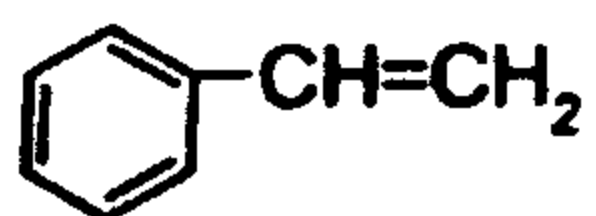
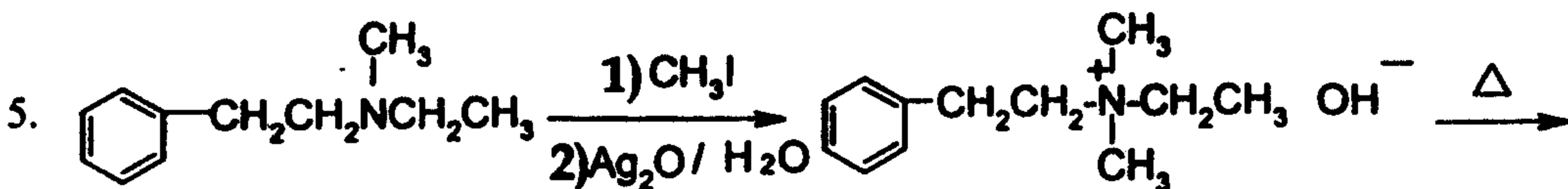
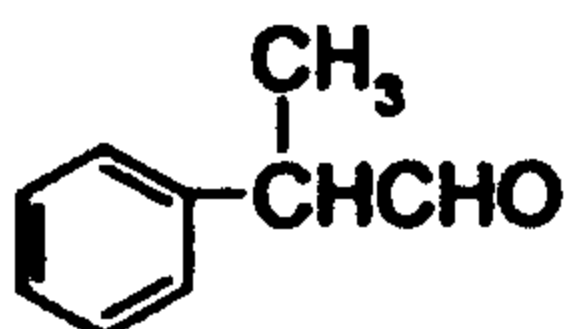
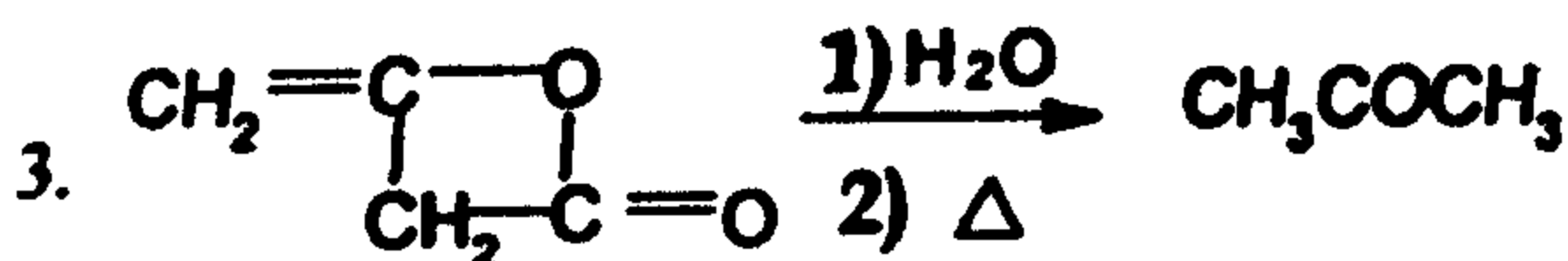
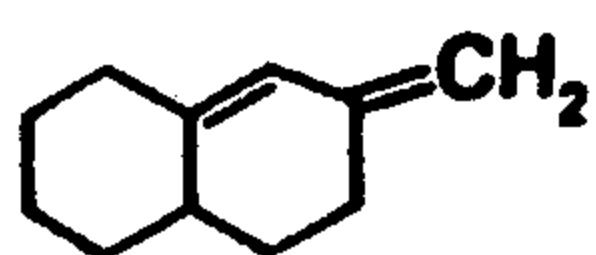
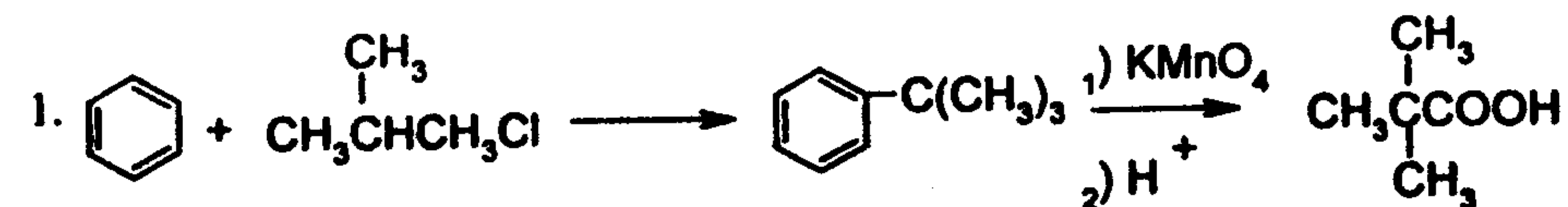


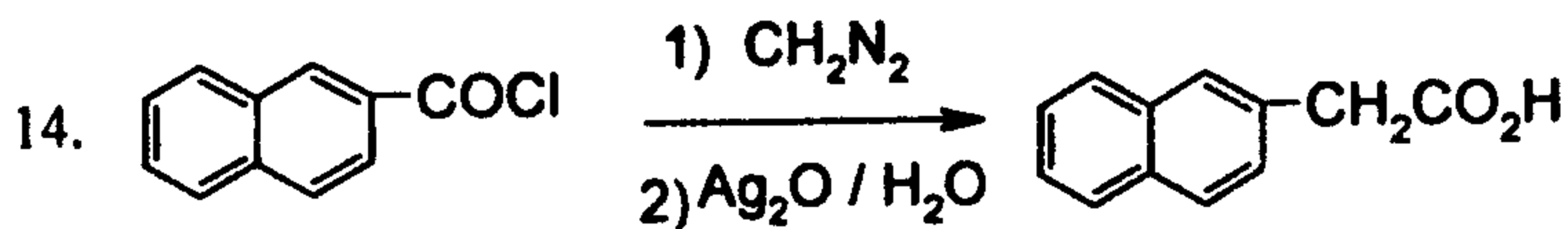
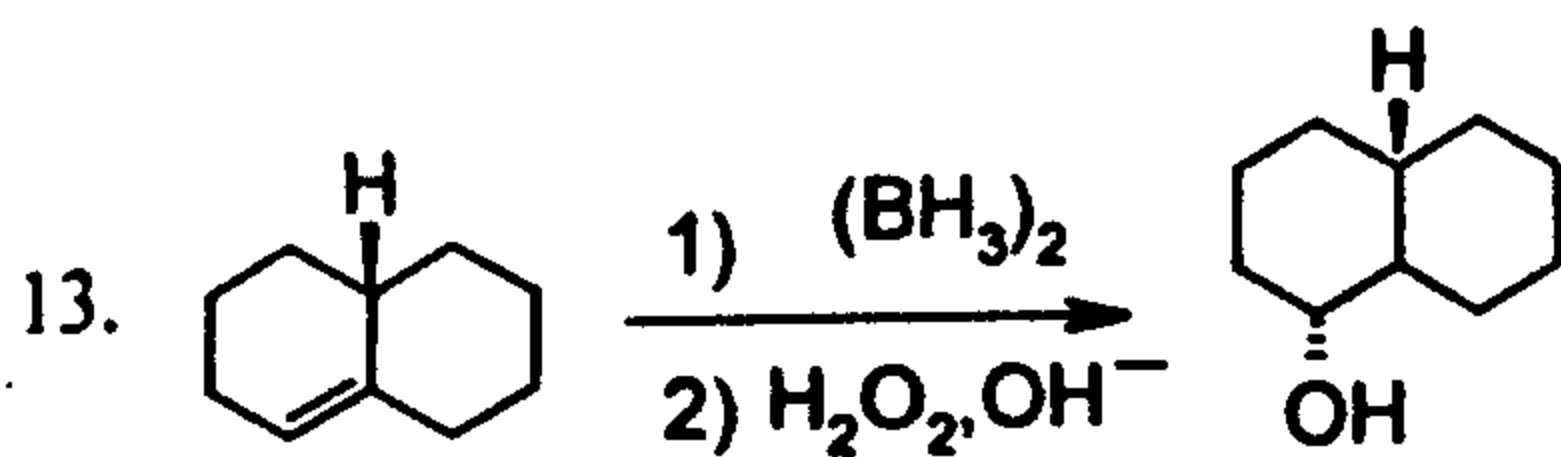
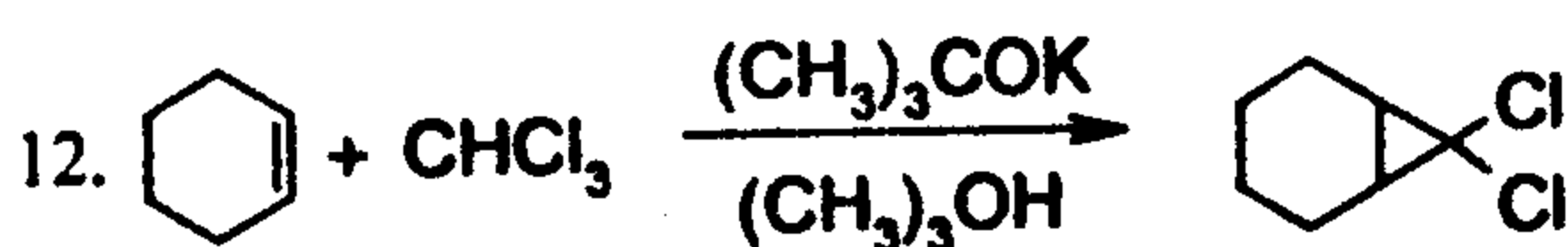
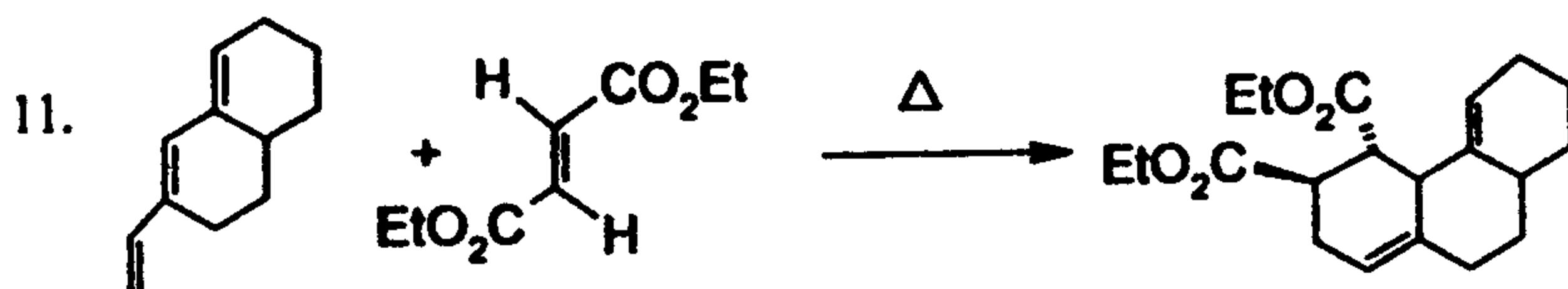
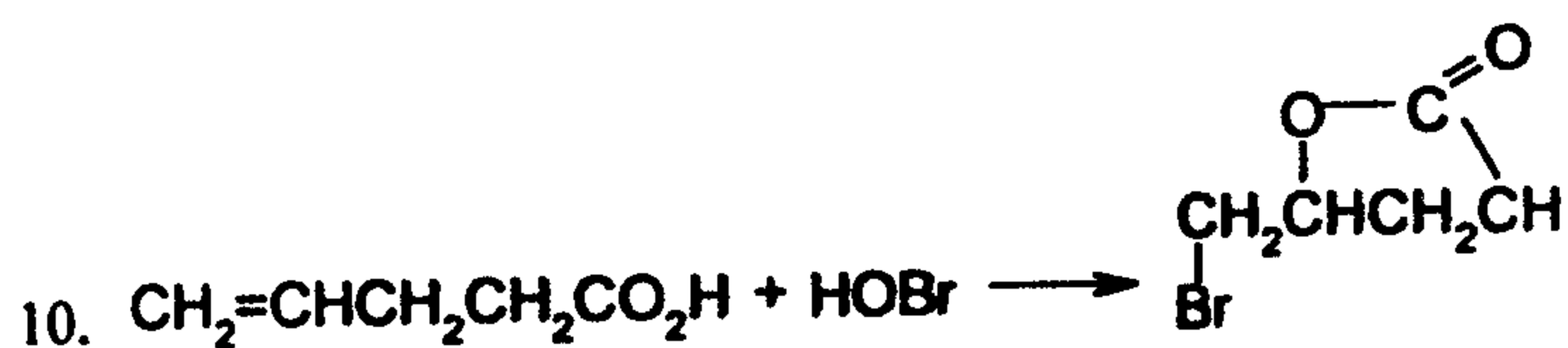
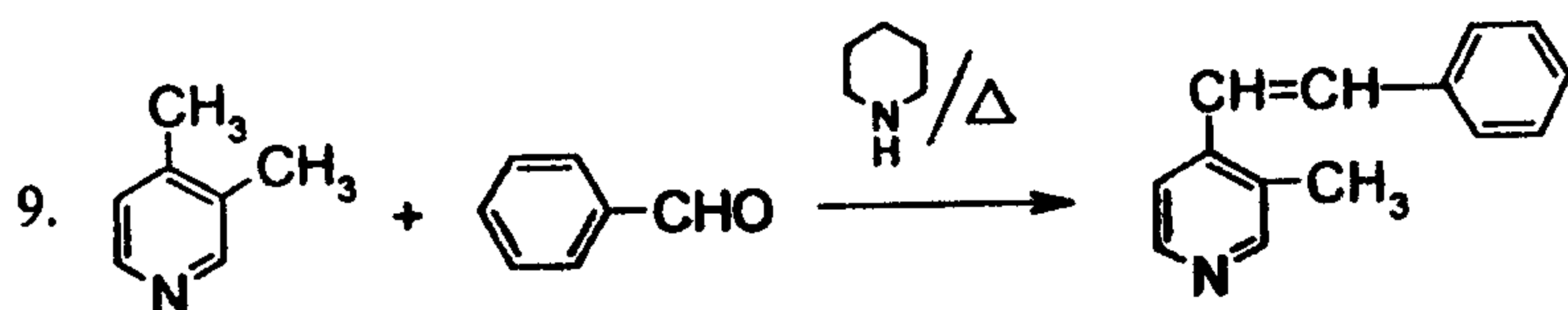
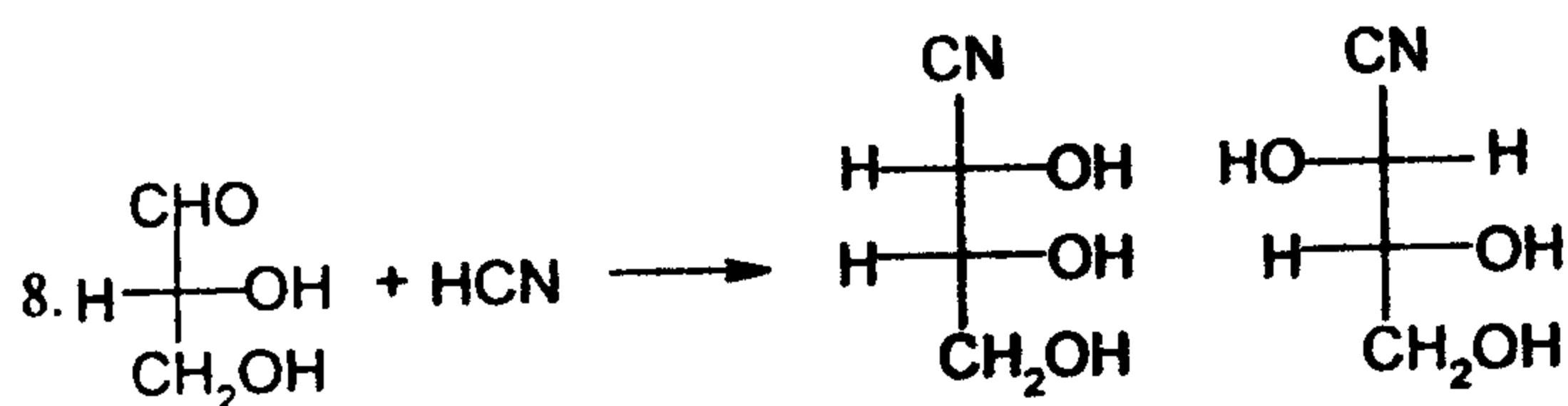
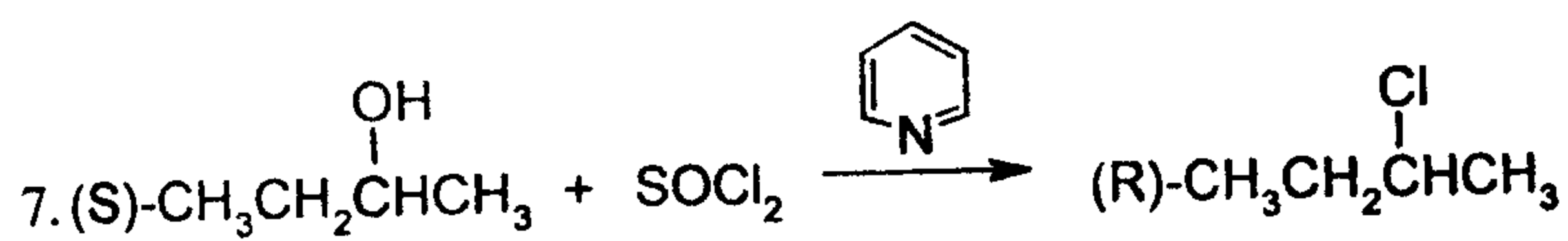
5. 将下列化合物按亲电反应活性从大到小依次排序



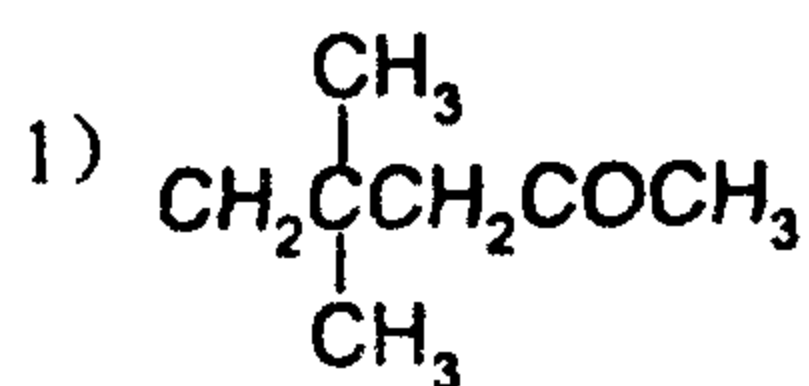
解: $b > c > d > a$

二. 写出下列反应主要产物, 如有立体异构体, 须表明产物的立体构型 (42 分)

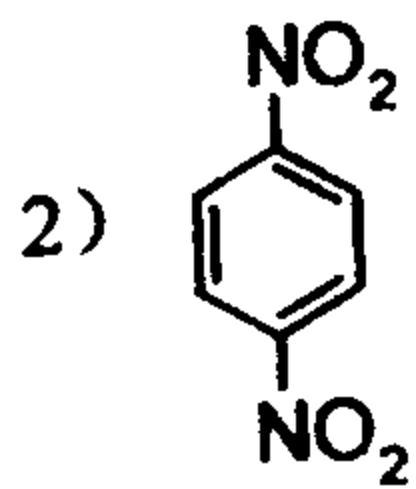
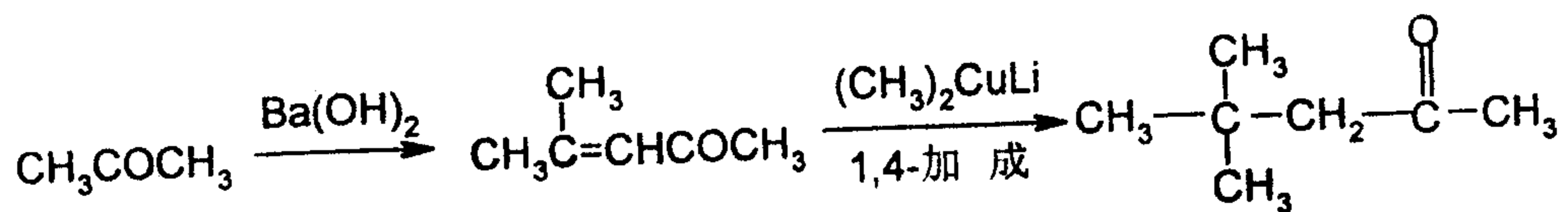




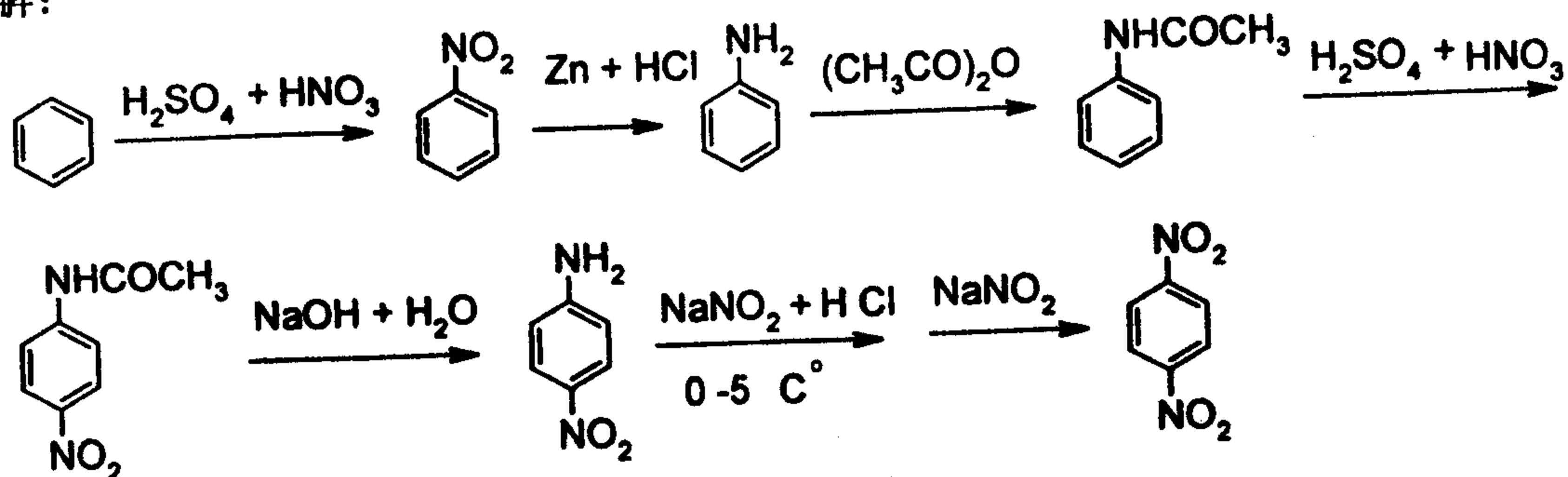
三. 由苯、甲苯、丙二酸二乙酯、乙酰乙酸乙酯以及 C_4 以下有机原料（包括 C_4 ）和必要的无机试剂合成以下化合物（35 分）



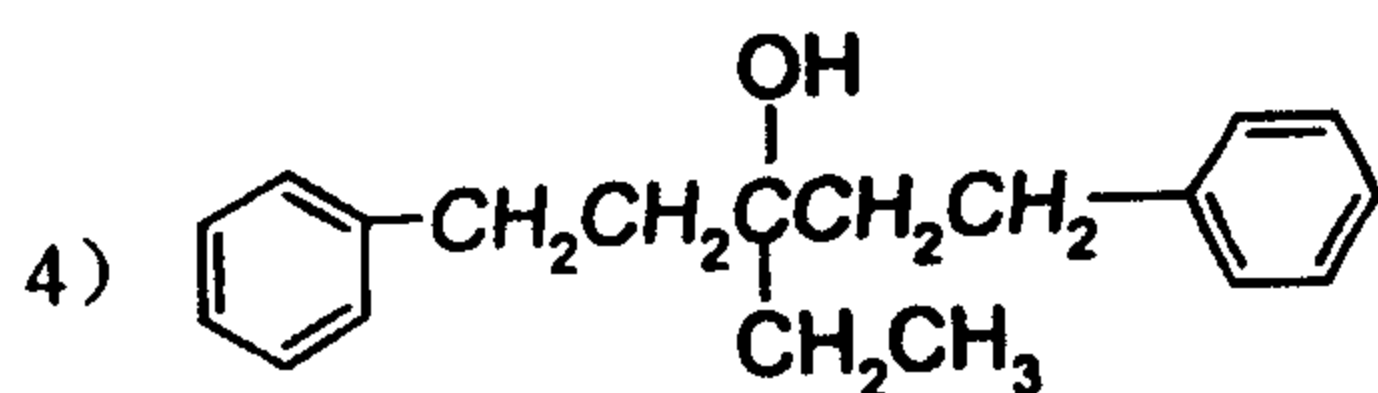
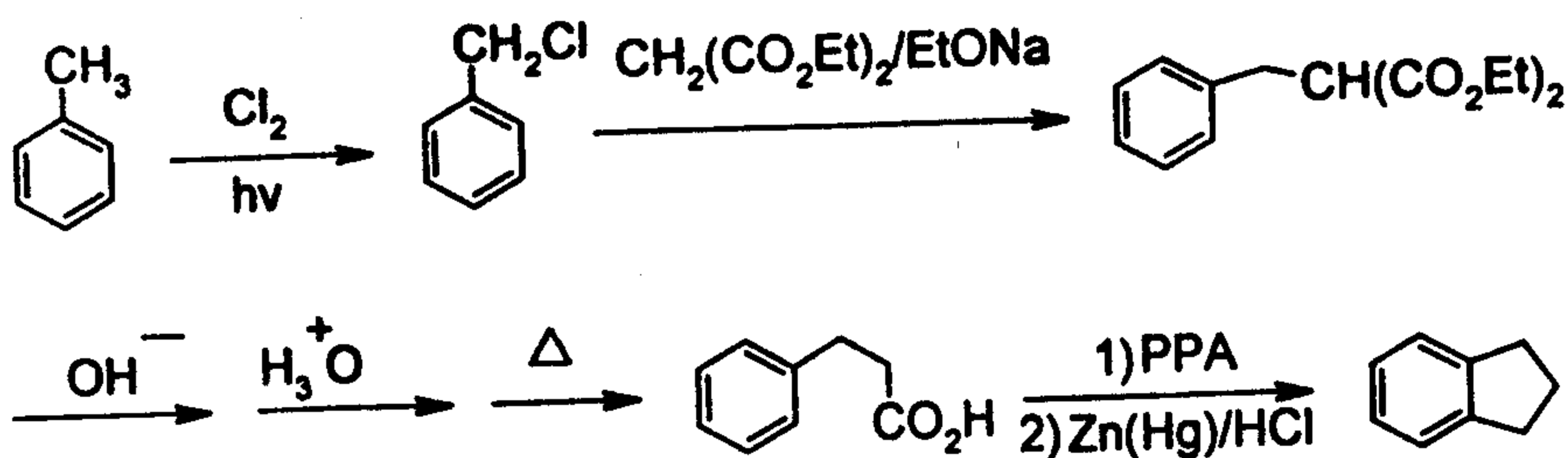
解:



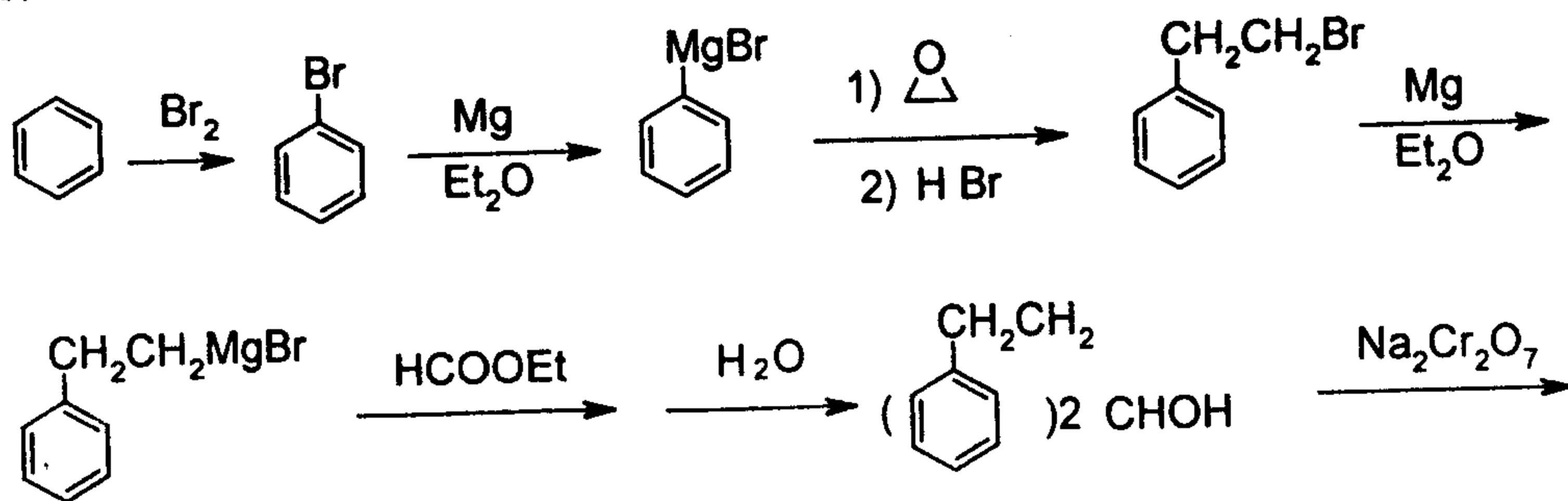
解:

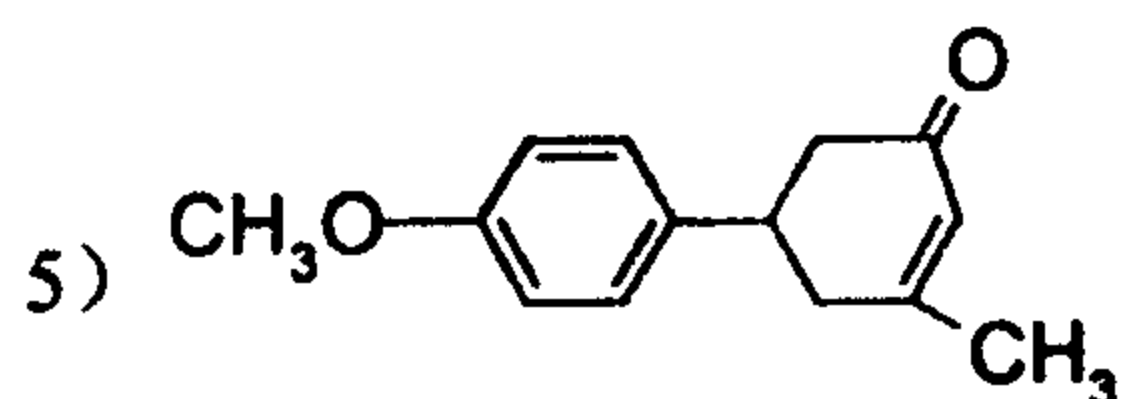
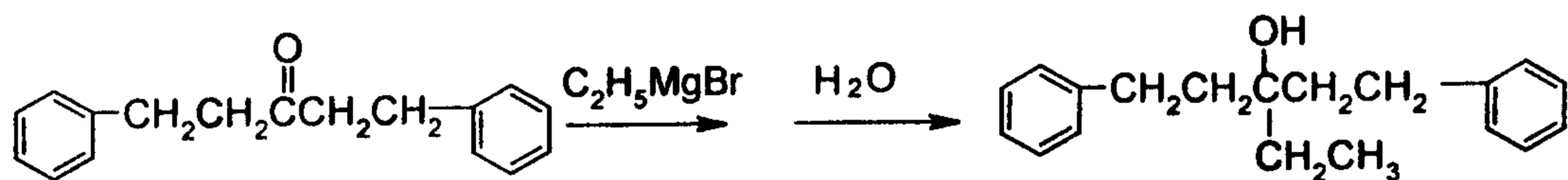


解:

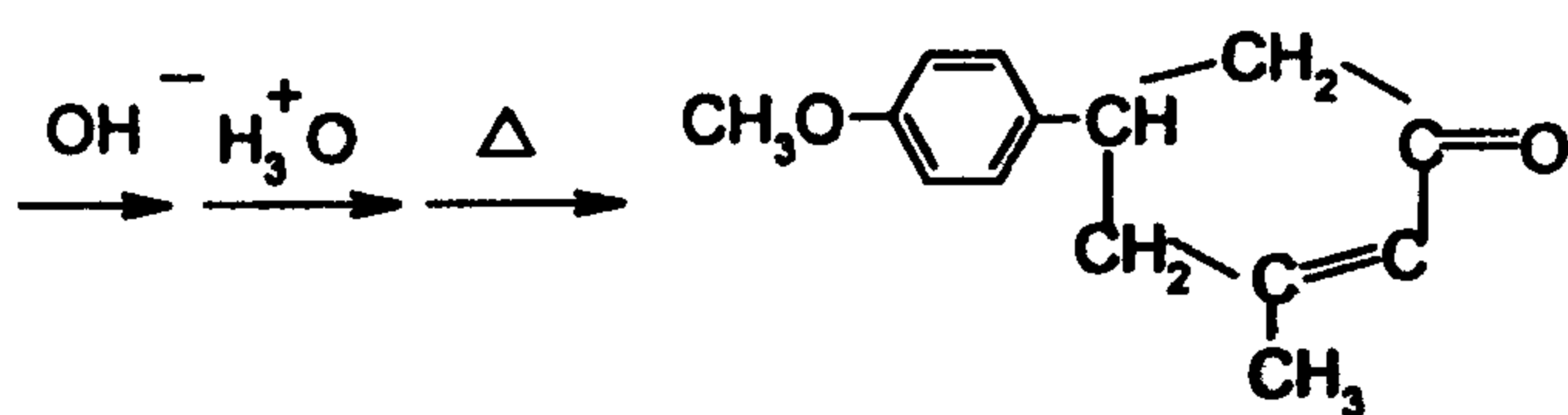
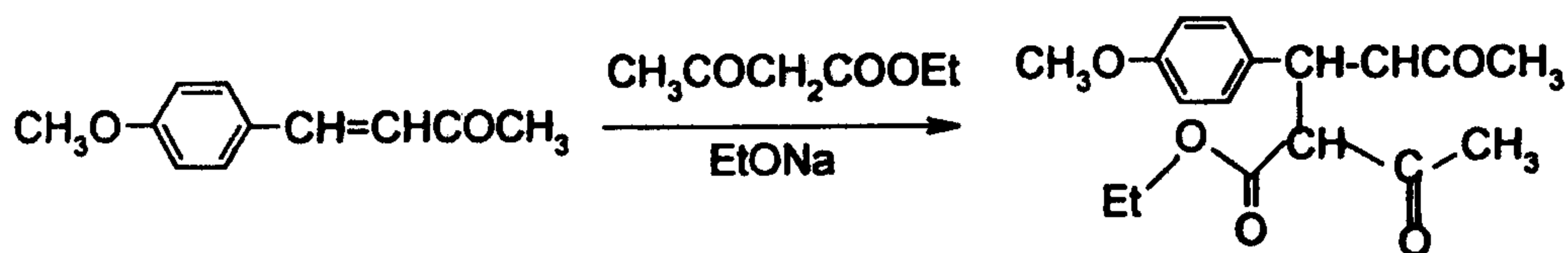
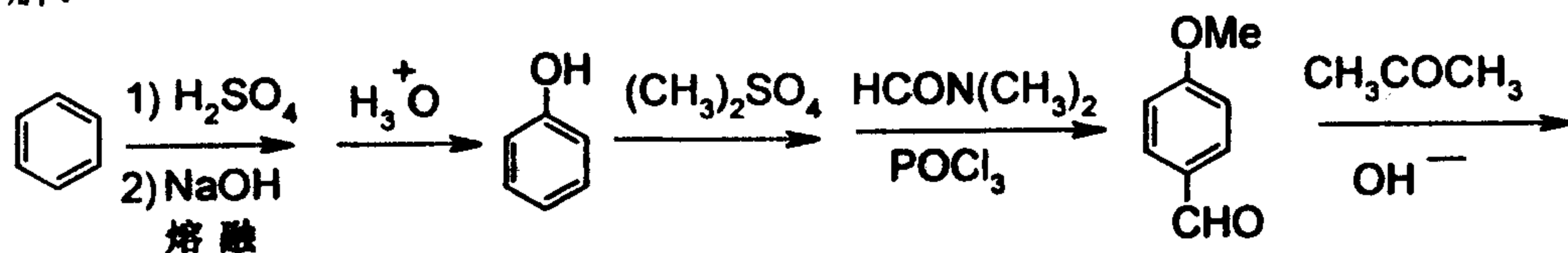


解:

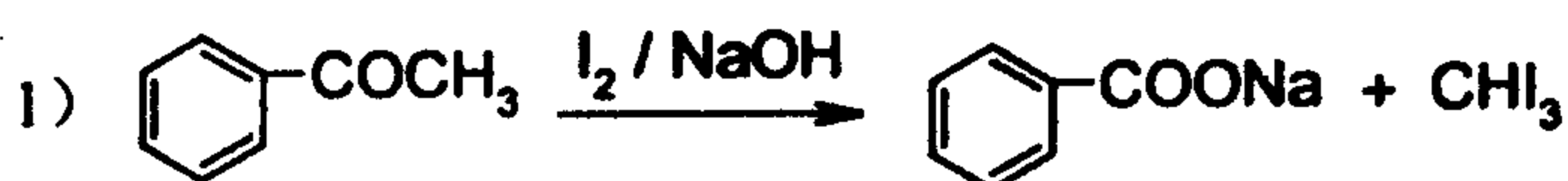




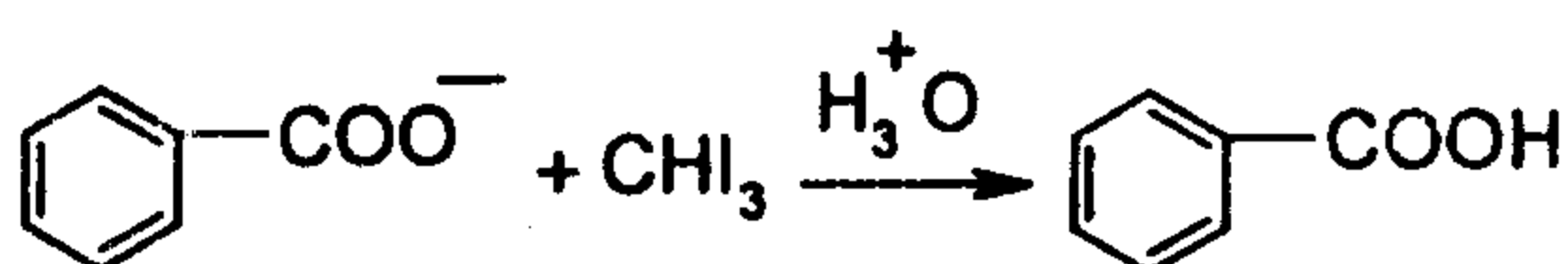
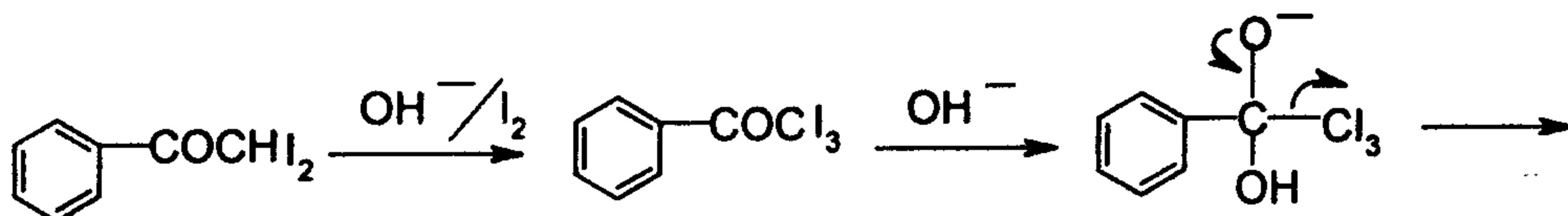
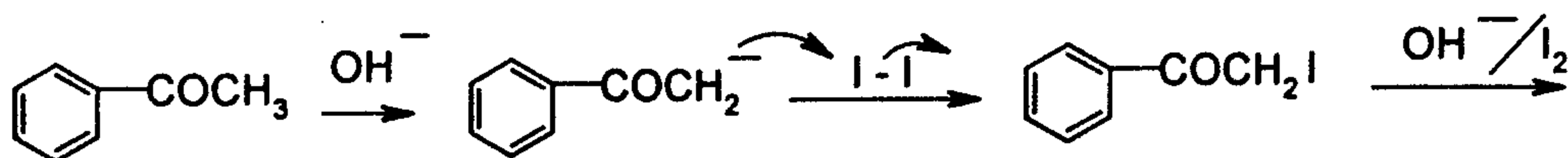
解:

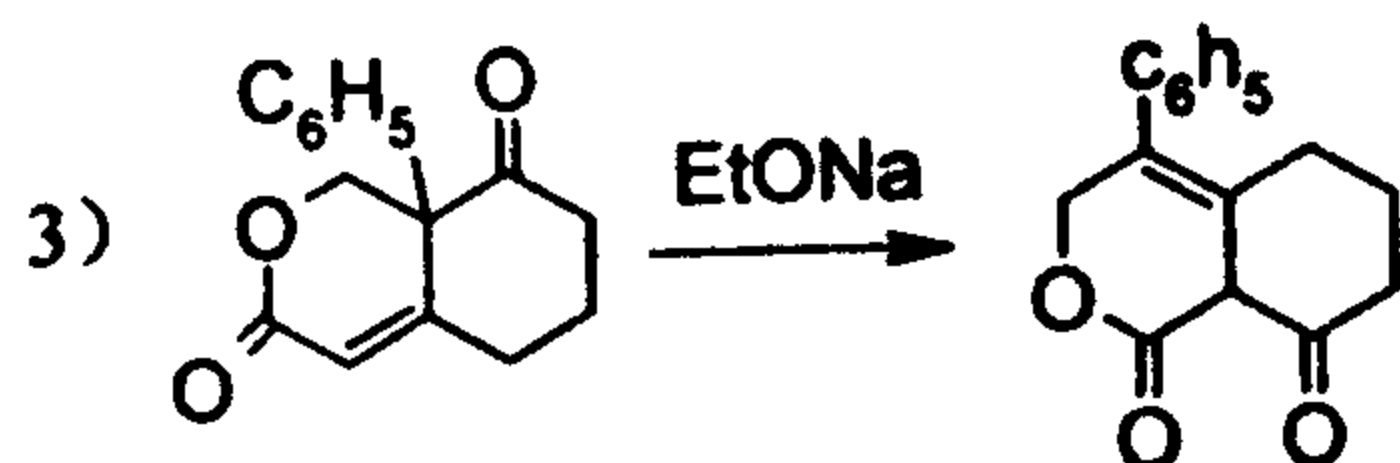
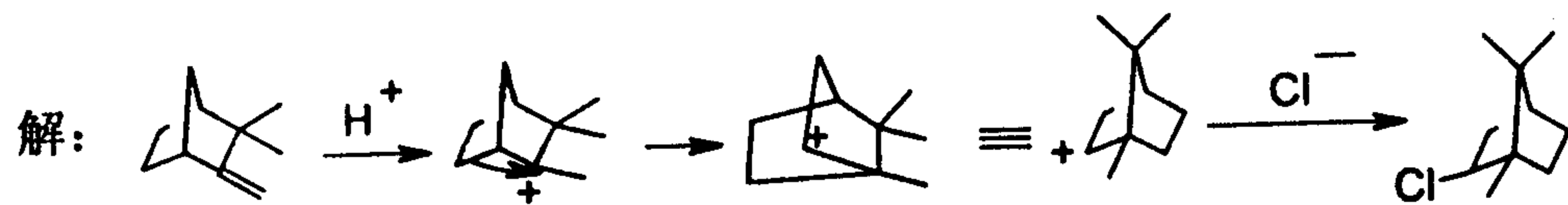
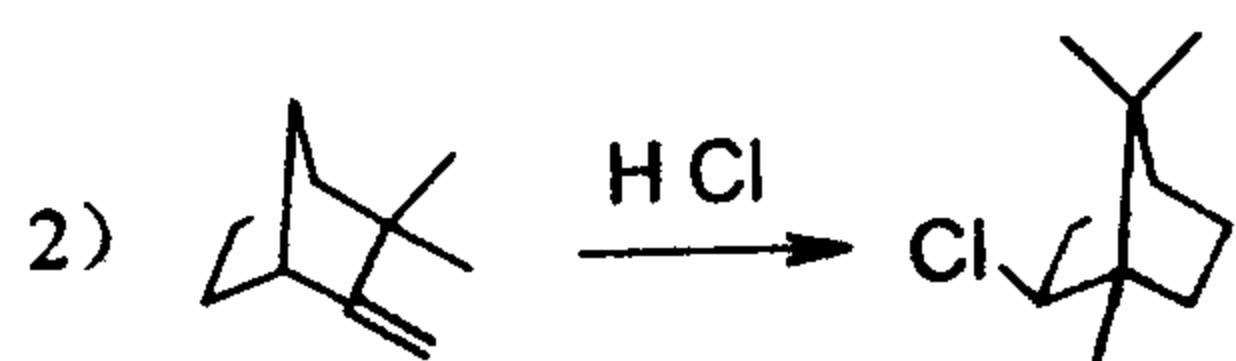


四. 解释下列反应机理

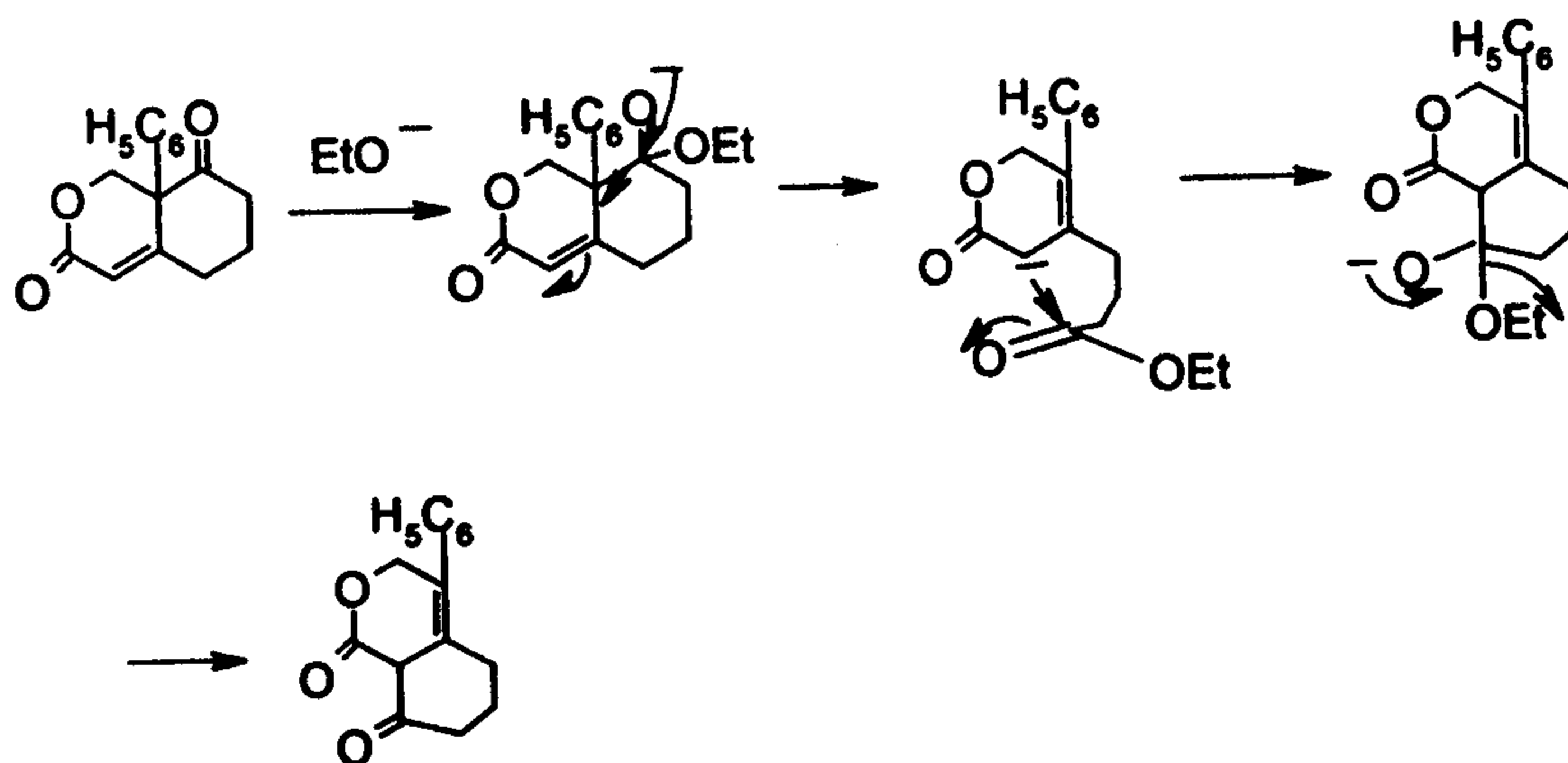


解:





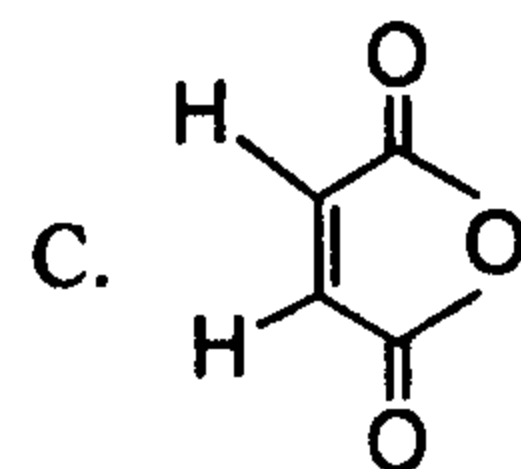
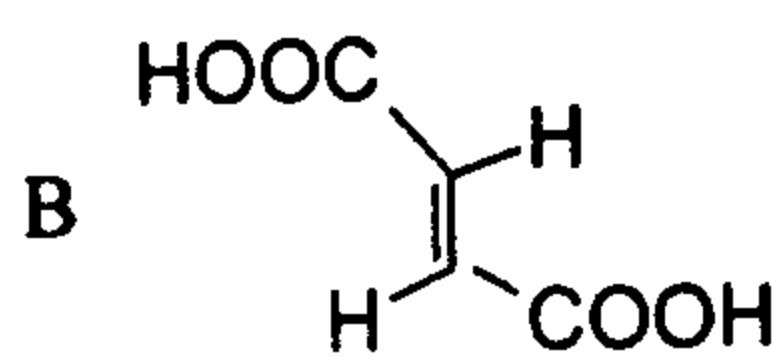
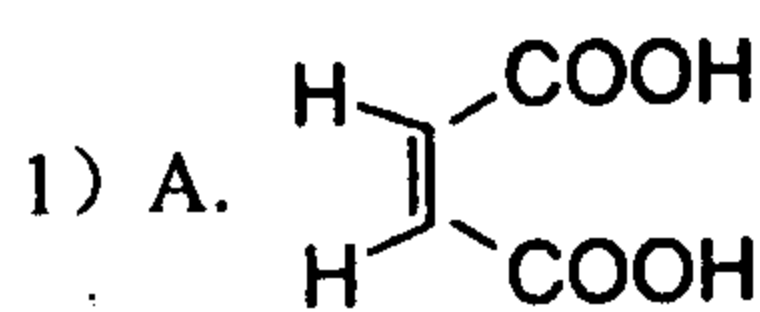
解:

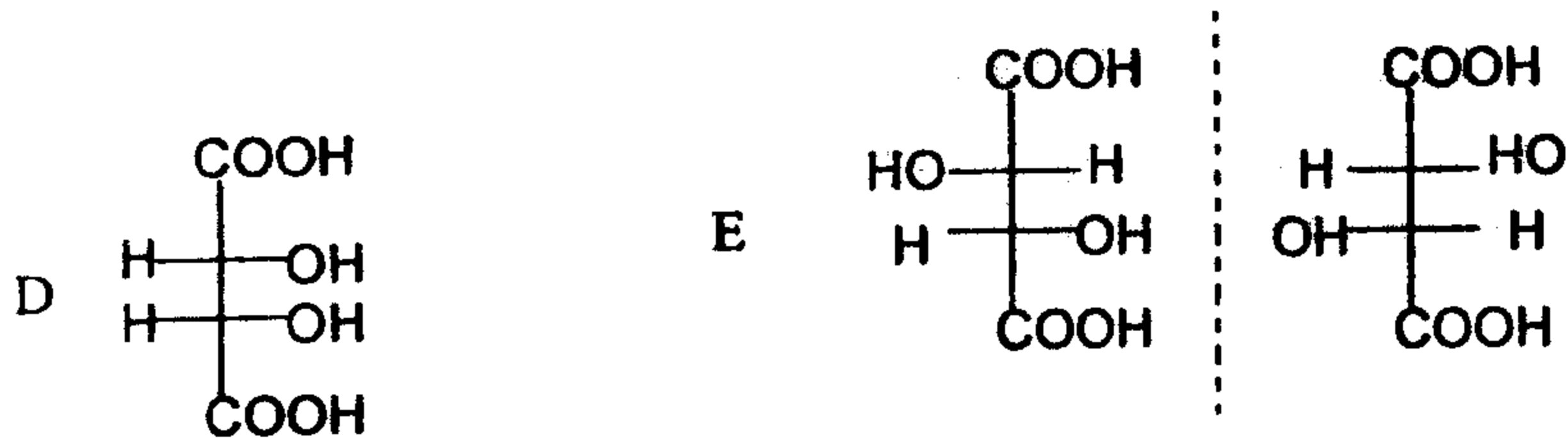


五. 推测结构 (24 分)

1. 二元酸 A 和 B 分子式均为 $C_4H_4O_4$ 。A 加热时易失水生成 C, 分子式为 $C_4H_2O_3$, 而 B 仅升华, 若将 B 置于封管中加热, 也能转化为 C。用冷而稀 $KMnO_4$ 与 A 和 B 反应, 则分别得到 D 和 E, 分子式均为 $C_4H_6O_6$, 试推断 A、B、C、D、E 的结构并写出有关反应式。

解:





2. 化合物 A 和 B 分子式均为 C_9H_8O ，其 IR 光谱在 1715cm^{-1} 均有一强吸收。A 和 B

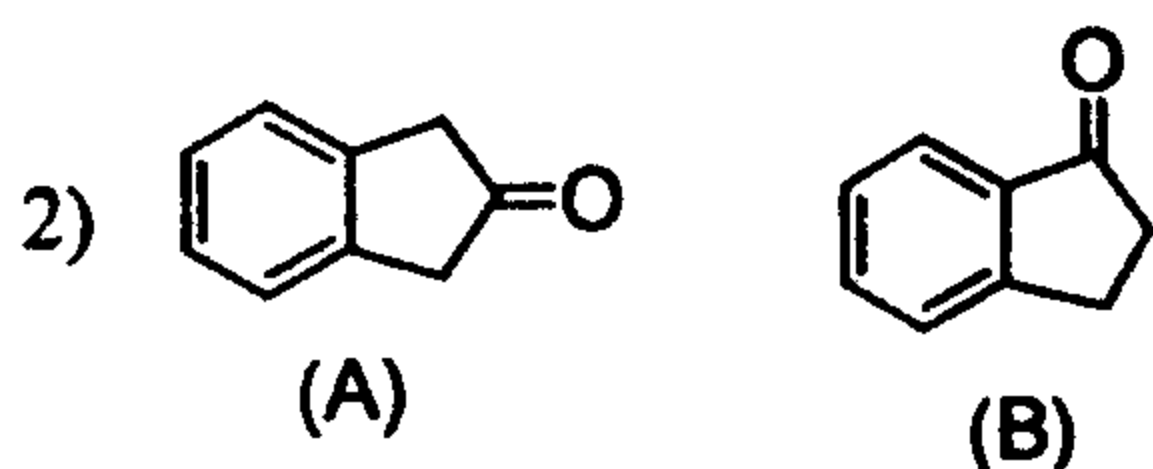
经 KMnO_4 氧化均得到邻苯二甲酸， ^1H NMR 谱数据如下：

A: δ (ppm) 3.4(单峰), 7.3 (多重峰)

B: δ (ppm) 2.5 (三重峰), 3.1 (三重峰), 7.3 (多重峰)

推断 A、B 的结构并对光谱数据进行归属。

解：



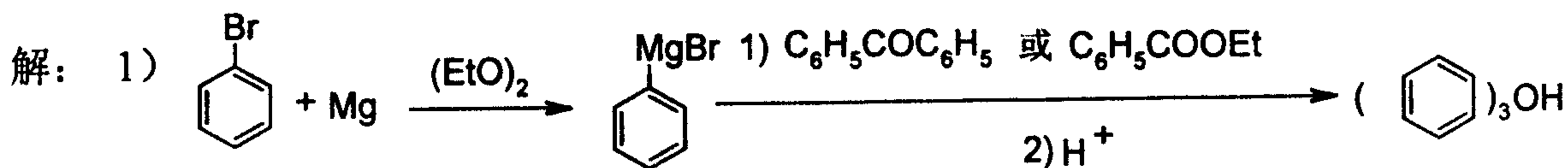
六. 试验题 (16 分)

1. 写出通过 Grignard 试剂制备三苯甲醇的反应式。

2. 此反应对仪器、使用试剂和溶剂有何要求？

3. 在纯化过程中，如何除去未反应的溴苯、联苯等副产物？

4. 如何鉴定最终产物三苯甲醇的纯度？



2) 所用仪器必须充分干燥，所用试剂和溶剂要干燥和重蒸处理，保证反应体系无水，反应装置所接通大气部位，要用干燥管隔绝空气中的水汽。

3) 水蒸汽蒸馏。

4) m.p 或薄层分析 (与标样对照)。

参考答案

- 一. 1. CO_2 , 2. 物质, $(\frac{\partial H}{\partial n_i})_{S, p, n_j}$, 3. 降低, 4. $\frac{1}{2}$, 5. $\frac{1}{2}$, 6. 相等, 7. NaCl , 8. $x_{\text{B(l)}} > x_{\text{B(s)}} > x_{\text{B(g)}}$, 9. 2, 10. 消失, 11. $a:b$, 12. 1mol , 13. b , 14. $<$, 15. 3.90×10^{-3} , 16. $>$, 正, 17. 散射或衍射, 18. 60.6, 19. 6.25%, 20. 微观状态数(热力学几率), 最大值.

二. 解: 已知 $T_1 = 273$, $p_1 = p^\ominus$, $V_1 = 10\text{dm}^3$, $V_2 = 1.0\text{dm}^3$
~~过程~~ $T_2 = T_1 (\frac{V_1}{V_2})^{\gamma-1}$, $C_{p,m} = 28.87$, $\therefore C_{v,m} = C_{p,m} - R = 20.56$

$\gamma = 1.4$, $\therefore T_2 = 273 (\frac{10}{1})^{1.4-1} = 685.7\text{K}$.

$n = \frac{p_1 V_1}{R T_1} = 0.4464\text{mol}$, $\therefore p_2 = \frac{n R T_2}{V_2} = 2.55 \times 10^6\text{Pa}$.

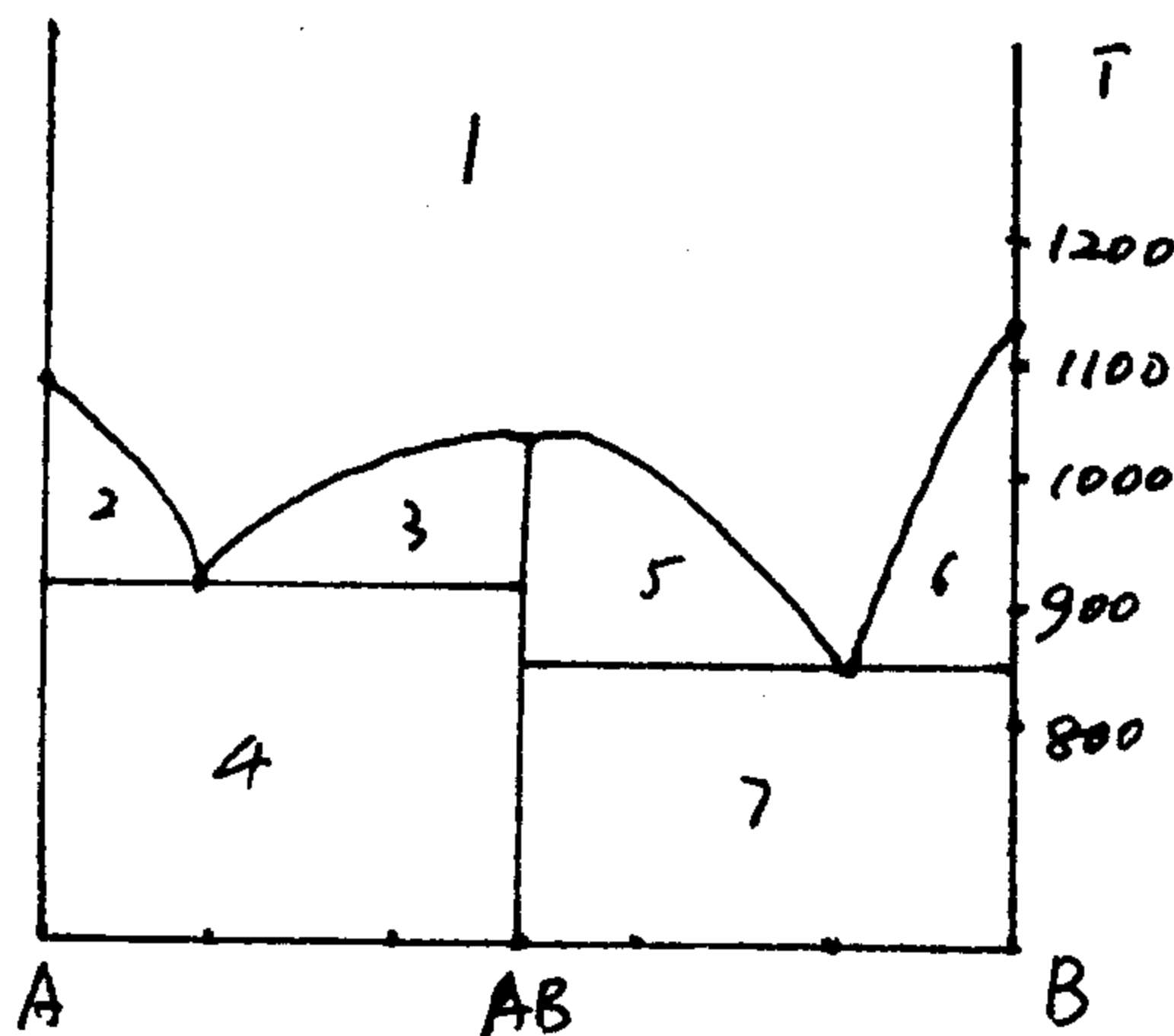
$\Delta U = C_v (T_2 - T_1) = 0.4464 \times 20.56 (685.7 - 273) = 3.781\text{kJ}$.

$\Delta H = n C_{p,m} (T_2 - T_1) = 5.319\text{kJ}$, $\Delta S = 0$

$\therefore \Delta G = \Delta H - S \Delta T$, $S_m^\ominus(273) = S_{m,298}^\ominus + \int_{298}^{273} \frac{C_{p,m}}{T} dT = 128.1$

$\therefore \Delta G = 5.319 - 128.1 \times (685.7 - 273) = -18.28\text{kJ} - 47.55\text{KJ}$

三.



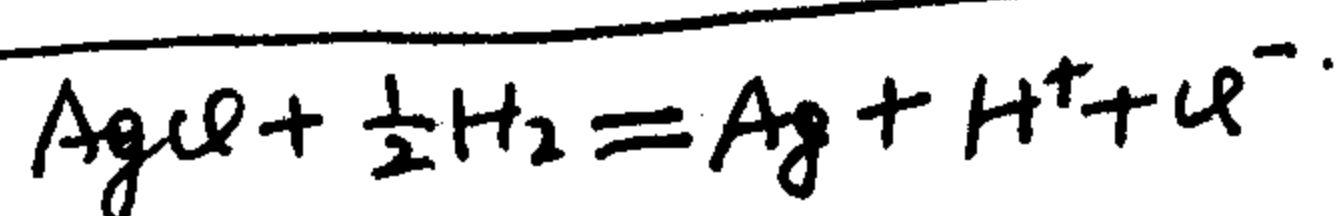
1. L $f^* = 2$
2. $A(s) + L$ $f^* = 1$
3. $AB(s) + L$ $f^* = 1$
4. $AB(s) + A(s)$ $f^* = 1$
5. $AB(s) + L$ $f^* = 1$
6. $B(s) + L$ $f^* = 1$
7. $AB(s) + B(s)$ $f^* = 1$

四. 解: (1) AgCl 的 K_{sp} 为 1.76×10^{-10} , $\text{AgCl} = \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$ 的平衡常数. \therefore 将上述设计成

电池有: $\text{Ag} | \text{Ag}^+ || \text{Cl}^- | \text{AgCl} | \text{Ag}$ $\therefore \Delta G_m^\circ = -2F E^\circ = -RT \ln K_{sp}$

$$\therefore E^\circ = \frac{RT}{2F} \ln K_{sp} = \frac{8.314 \times 298}{96500} \ln 1.76 \times 10^{-10} = -0.577$$

$$\therefore \varphi_{\text{AgCl}/\text{Ag}} = 0.7991 - 0.577 = 0.2224 \text{ V}$$



$$E = E^\circ - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{Cl}^-}}{P_{\text{H}_2}^{1/2}} = 0.2224 - \frac{8.314 \times 298}{96500} \ln \frac{a_{\pm}^2}{1}$$

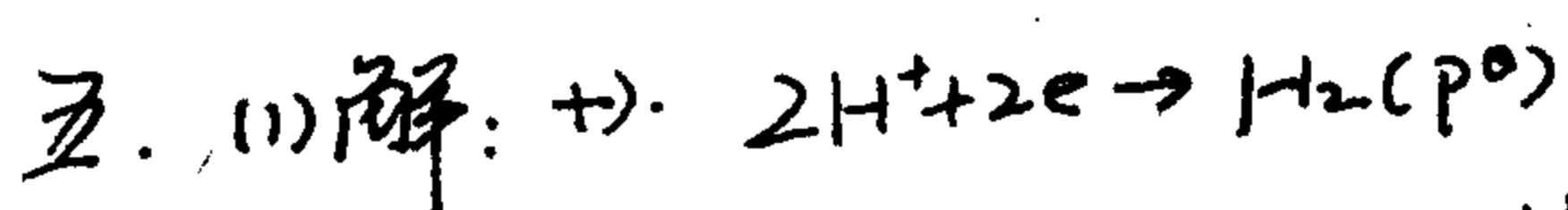
$$= 0.2224 - \frac{2 \times 8.314 \times 298}{96500} \ln m_{\pm}$$

$$m_{\pm} = \sqrt{1 \times 1} = 1$$

$$I = \frac{1}{2} \sum m_i z_i^2 = \frac{1}{2} (1 \times 1^2 + 1 \times 1^2) = 1$$

$$\lg \gamma_{\pm} = -A |z_+ z_-| \sqrt{I} = -0.509 \times 1 = -0.509 \quad \gamma_{\pm} = 0.3097$$

$$\therefore E = 0.2224 - \frac{2 \times 8.314 \times 298}{96500} \ln 0.3097 \times 1 = 0.1623 \text{ V}$$



$$\Delta G = \int_{20p^\circ}^{p^\circ} V dp = \int_{20p^\circ}^{p^\circ} \frac{RT}{p} dp = RT \ln \frac{p^\circ}{20p^\circ} = 8.314 \times 298 \ln \frac{1}{20} = -7297.6$$

$$\therefore E = \frac{-\Delta G}{2F} = \frac{7297.6}{2 \times 96500} = 0.0378 \text{ V}$$

(2) $E = \frac{-\Delta G}{2F} = -\frac{RT}{2F} \ln \frac{p^\circ}{20p^\circ}$ $\therefore \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = -\frac{R}{2F} \ln \frac{p^\circ}{20p^\circ}$

$$= -\frac{8.314}{2 \times 96500} \times \ln \frac{1}{20} = 1.29 \times 10^{-4} \text{ V/K}$$

$$\therefore \Delta rSm = zF \left(\frac{\partial z}{\partial T} \right)_p = 2 \times 96500 \times \left(\frac{\partial z}{\partial T} \right)_p = 24.98 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$$

$$\begin{aligned} \Delta rHm &= -zFz + zFT \left(\frac{\partial z}{\partial T} \right)_p = -2 \times 96500 \times 1.29 \times 0.0378 \\ &\quad + 2 \times 96500 \times 293 \times 1.29 \times 10^{-4} = -7295.4 + 7297.6 \\ &= 2.2 \text{ J/mol} \end{aligned}$$

六. 解(1): 根据第一次实验. $P_{B,0} \gg P_{A,0}$ $P_B \approx P_{B,0}$ 认为不变

$$\therefore r = k P_A^\alpha P_B^\beta = k' P_A^\alpha. \quad \ln P_A \sim t \text{ 为直线. 则 } \alpha = 1.$$

第一次实验. $P_{A,0} = P_{B,0}$. $\therefore P_A = P_B$

$$r = k P_A^\alpha P_A^\beta = k P_A^{(\alpha+\beta)}. \quad \text{又因: } \ln P_A \sim t \text{ 为直线, 则 } \alpha + \beta = 1. \text{ 即 } \beta = 0$$

$$\therefore \text{第一次实验中半衰期为 } 10 \text{ s}. \therefore k' = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} = \frac{0.693}{10} = 6.93 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}.$$

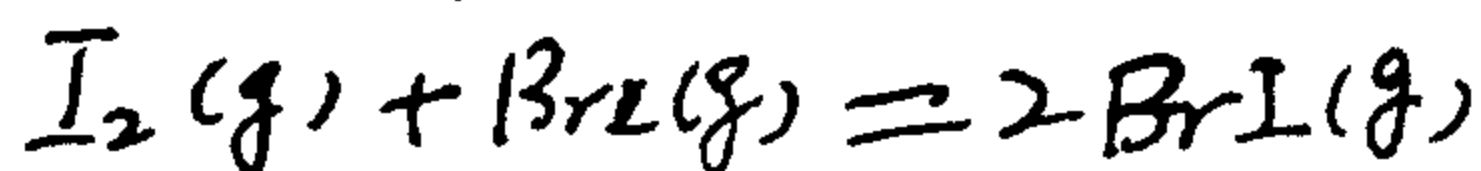
$$\text{从原方程知. } k' = k P_B^\beta. \therefore k = \frac{k'}{P_B^\beta} = k' = 6.93 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1} \quad (\beta = 0).$$

(2). 当第三次实验时 $r = k P_A P_B^0 = k P_A$.

$$\text{当 } P_B = 0.5 P_{B,0} \text{ 时. } P_A = 9.95 \times 10^3 \text{ Pa}.$$

$$\therefore t = \frac{1}{k} \ln \frac{P_{A,0}}{P_A} = \frac{1}{6.93 \times 10^{-2}} \ln \frac{1.00 \times 10^4}{9.95 \times 10^3} = 0.072 \text{ s}.$$

七. 解: 当体系达平衡时体系 Br₂ 的分压总保持在 4660.95 Pa
设 I₂ 的转化率为 α .



$t = 0 \text{ min}$ 0.1

0.1(1- α)

0

0.2 α

$$\therefore 75588.45 - 4660.95 = \frac{[0.1(1-\alpha) + 0.2\alpha] \cdot RT}{V}$$

解得 $\alpha = 0.752$

$$\therefore P_{I2} = \frac{0.1(1-\alpha)RT}{V} = 10050.86 \text{ Pa} \quad P_{HI} = \frac{0.2\alpha RT}{V} = 60895.7 \text{ Pa}$$

$$\therefore K_p = \frac{P_{Br2}}{P_{Br} P_{I2}} = 79.16$$

(2). $T_1 = 487 \text{ K}$. $K_{p1} = 79.16$ $T_2 = 387 \text{ K}$. $K_{p2} = 190$

$$\therefore \Delta_r H_m^\ominus = \frac{R \ln \left(\frac{K_{p2}}{K_{p1}} \right)}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} = -1.37 \times 10^4 \text{ J/mol}$$

八. 由于是平行反应: $-\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[B]}{dt} + \frac{d[C]}{dt}$

$$\therefore R[A] = R_1[A] + R_2[A]$$

$$\therefore R = R_1 + R_2 \quad \text{两边求导数(对温度)} \quad \cdot$$

$$\frac{dR}{dT} = \frac{dR_1}{dT} + \frac{dR_2}{dT}, \quad R \frac{d \ln R}{dT} = R_1 \frac{d \ln R_1}{dT} + R_2 \frac{d \ln R_2}{dT}$$

根据阿伦尼乌斯: $R \frac{\bar{E}}{RT^2} = R_1 \frac{\bar{E}_1}{RT^2} + R_2 \frac{\bar{E}_2}{RT^2}$

$$\therefore R\bar{E} = R_1\bar{E}_1 + R_2\bar{E}_2$$

$$\therefore \bar{E} = \frac{R_1\bar{E}_1 + R_2\bar{E}_2}{R} = \frac{R_1\bar{E}_1 + R_2\bar{E}_2}{R_1 + R_2} \quad \text{证毕}$$

九. 解: (1). $Q = \left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3/2} \cdot V$

$$= \left[\frac{2 \times 3.14 \times 28 \times 10^{-3} \times 1.38 \times 10^{-23} \times 298}{6.023 \times 10^{23} \times (6.626 \times 10^{-34})^2} \right]^{3/2} \times 1.0$$

$$= [273.46 \times 10^{19}]^{3/2} \times 1 = 1.43 \times 10^{32}$$

$$(2). \quad \textcircled{H}r = \frac{h^2}{8\pi^2 I R} = \frac{(6.626 \times 10^{-34})^2}{8 \times 3.14^2 \times 1.394 \times 10^{-46} \times 1.38 \times 10^{-23}}$$

$$= 2.784 \times 10^0 = 2.784 \text{ (K)}.$$