

7. 从热力学基本关系式可导出 $(\partial U/\partial S)_T$ 等于: (A) $(\partial H/\partial S)_p$ (B) $(\partial F/\partial V)_T$ (C) $(\partial U/\partial V)_S$ (D) $(\partial G/\partial T)_p$
8. 粒子的配分函数 q 是: (A) 一个粒子的 (B) 对一个粒子的玻耳兹曼因子取和 (C) 粒子的简并度和玻耳兹曼因子的乘积取和 (D) 对一个粒子的所有可能状态的玻耳兹曼因子取和
9. 正常沸点时液体气化为蒸气的过程在定压下升高温度时体系的 $\Delta_{\text{vap}}G^\ominus$ 值应如何变化? (A) $\Delta_{\text{vap}}G^\ominus = 0$ (B) $\Delta_{\text{vap}}G^\ominus \geq 0$ (C) $\Delta_{\text{vap}}G^\ominus < 0$ (D) $\Delta_{\text{vap}}G^\ominus > 0$
10. 盐桥的作用是: (A) 将液接电势完全消除 (B) 将不可逆电池变成可逆电池 (C) 使液接电势降低到可以忽略不计 (D) 相当于用一根导线将两个电解质溶液沟通
11. LiCl 的无限稀释摩尔电导率为 $115.03 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$, 在 298K 时, 测得 LiCl 稀溶液中 Li^+ 的迁移数为 0.3364, 则 Cl^- 离子的摩尔电导率 $\lambda_m(\text{Cl}^-)$ 为: (A) $76.33 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ (B) $113.03 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ (C) $38.70 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ (D) $76.33 \times 10^2 \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$
12. 某放射性同位素的半衰期为 5 天, 则经 15 天后, 所剩的同位素的量是原来的: (A) 1/3 (B) 1/4 (C) 1/8 (D) 1/16
13. 298K 时两个级数相同的反应 I、II, 活化能 $E_1 = E_2$, 若速率常数 $k_1 = 10k_2$, 则两反应之活化熵相差: (A) $0.6 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ (B) $10 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ (C) $19 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ (D) $190 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
14. 在 298K 时, 已知 A 液的表面张力是 B 液的一半, 其密度是 B 液的两倍。如果 A、B 液分别用相同的毛细管产生大小相同的气泡时, A 液的最大气泡压力差等于 B 液的: (A) 1/2 倍 (B) 一倍 (C) 二倍 (D) 四倍

15. BET 吸附等温式中 V_m 为:

- (A) 饱和吸附量 (B) ☒ 平衡吸附量
(C) 铺满第一层的吸附量 (D) 常数, 无物理意义

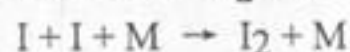
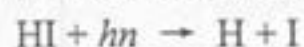
16. 298K, 标准压力下, 两瓶含萘的苯溶液, 第一瓶为 2 dm^3 (溶有 0.5 mol 萘), 第二瓶为 1 dm^3 (溶有 0.25 mol 萘), 若以 μ_1 和 μ_2 分别表示两瓶中萘的化学势, 则

- (A) $\mu_1 = 10\mu_2$ (B) $\mu_1 = 2\mu_2$ (C) $\mu_1 = (1/2)\mu_2$ (D) ☒ $\mu_1 = \mu_2$

17. 在碰撞理论中校正因子 P 小于 1 的主要因素是:

- (A) 反应体系是非理想的 (B) ☒ 空间的位阻效应
(C) 分子碰撞的激烈程度不够 (D) 分子间的作用力

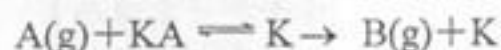
18. 已知 HI 的光分解反应机理是:



则该反应的量子效率为:

- (A) 1 (B) ☒ 2 (C) 4 (D) 10

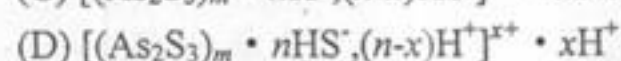
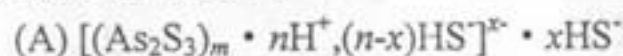
19. 低压下, 气体 A 在表面均匀的催化剂上进行催化转化反应, 其机理为:



第一步是快平衡, 第二步是速控步, 则该反应表现为几级?

- (A) 零级 (B) ☒ 一级 (C) 二级 (D) 无级数

20. 在稀的砷酸溶液中, 通入 H_2S 以制备硫化砷溶胶(As_2S_3), 该溶胶的稳定剂是 H_2S , 则其胶团结构式是:



21. 对于有过量的 KI 存在的 AgI 溶胶, 下列电解质中聚沉能力最强者是:

- (A) NaCl (B) $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$
(C) MgSO_4 (D) ☒ FeCl_3 $I^- \propto$

22. 乙醇水溶液表面张力 $\gamma = (72 - 0.5a + 0.2a^2) \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$, 若表面超额 $\Gamma > 0$, 则活度

- (A) $a > 1.25$ (B) $a = 0.25$ (C) $a < 1.25$ (D) $a = 0.5$

23. P 原子最稳定的光谱支项为

- (A) ☒ $^4\text{S}_{3/2}$ (B) $^1\text{S}_0$ (C) $^4\text{D}_{3/2}$ (D) $^3\text{P}_0$

八、(该题 10 分)
度为 (1)

24. 在 A_3 紧密堆积中, 球数数: 四面体空隙: 八面体空隙数为
(A) 2:1:2 (B) 1:2:1 (C) 1:1:2 (D) 2:2:1

25. 硝基苯分子中存在何种离域 π 键

(A) π_6^6 (B) π_9^9 (C) π_9^{10} (D) π_3^4

二、(该题 10 分) 1 mol NH_3 始态的温度为 $25^\circ C$, 压力为 p^\ominus , 然后在恒压下加热, 使其体积增大至原来的三倍。试计算 Q , W , ΔH , ΔU 和 ΔS 。

已知: $C_{p,m} = \{25.90 + 33.00 \times 10^{-3}(T/K) - 30.46 \times 10^{-7}(T/K)^2\} J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$, 假设在这样条件下的 NH_3 可当作理想气体。

三、(该题 10 分) 电池 $Hg | Hg_2Br_2(s) | Br^- | AgBr(s) | Ag$ 在 p^\ominus 下 298K 附近时, 该电池电动势与温度的关系是: $E/mV = 68.04 + 0.312(T/K - 298)$

写出通过 1F 电量时电极反应与电池反应, 求算在 p^\ominus 和 $25^\circ C$ 时该电池反应的 $\Delta_r G_m$ 、 $\Delta_r H_m$ 、 $\Delta_r S_m$, 若通过 2F 电量则电池作电功为多少?

四、(该题 8 分) 293 K, 苯(1)的蒸气压是 13.332 kPa, 辛烷(2)的蒸气压为 2.6664 kPa, 现将 1 mol 辛烷溶于 4 mol 苯中, 形成的溶液是理想溶液。计算:

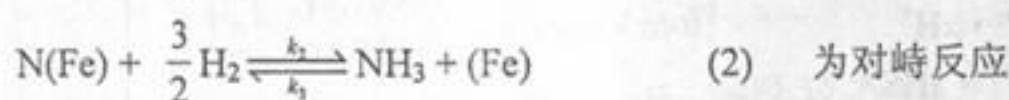
(1) 总蒸气压;

(2) 气相组成;

(3) 将气相完全冷凝至气液平衡时, 气相组成如何?

五、(该题 5 分) 证明: $(\partial T / \partial V)_S = -(T/C_V)(\partial p / \partial T)_V$, 并对于理想气体得出: $(\partial T / \partial V)_S = ?$

六、(该题 10 分) 合成氨的反应机理:



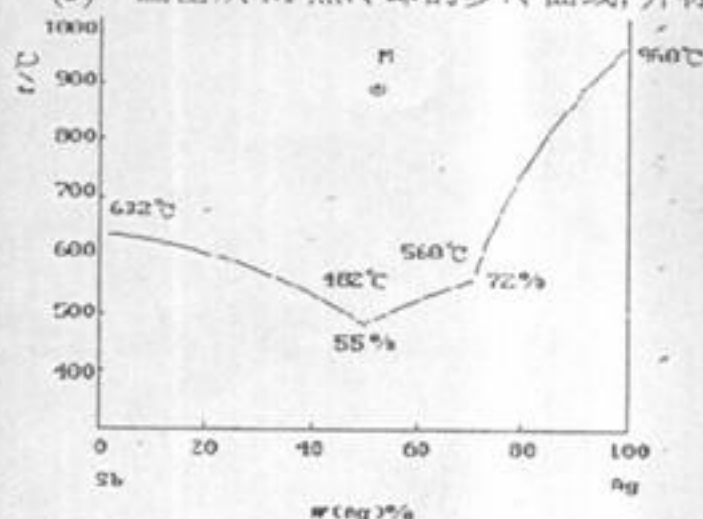
试证明:
$$-\frac{d[N_2]}{dt} = \frac{k[N_2]}{(1 + \frac{K[NH_3]}{[H_2]})^2}$$

式中 $K = k_3/k_2$, k 为常数。

七、(该题 7 分) 药物阿斯匹林水解为一级反应, 在 $100^\circ C$ 时的速率常数为 $7.92 d^{-1}$, 活化能为 $56.43 kJ \cdot mol^{-1}$ 。求 $17^\circ C$ 时, 阿斯匹林水解 30% 需多少时间?

八、(该题 10 分) 已知 Ag 与 Sb 能形成化合物 Ag_3Sb , Sb 能溶于固体 Ag 中, 其最大溶解度为 15% Sb(质量分数)。

- (1) 试完成下述 Ag-Sb 相图, $M_r(\text{Ag})=107.88; M_r(\text{Sb})=121.76$;
- (2) 标明各相平衡区域的相态;
- (3) 画出从 M 点冷却的步冷曲线, 并标明每段的相态。



九、(该题 10 分) 对于氢原子的 $\psi(3p_x)$ 态, 请回答:

1. 轨道能 $E=?$
2. 角动量 $M=?$
3. 角动量在 z 方向的分量 $M_z=?$
4. 径向节面是多少?
5. 角向节面是多少?
6. 画出径向分布函数的示意图。
7. 画出角度分布函数的示意图。

十、(该题 10 分) 用前线轨道理论讨论 $\text{H}_2+\text{Cl}_2 \longrightarrow 2\text{HCl}$ 反应的可能反应机理。

十一、(该题 8 分) O_3 分子的键角为 116.8° , 若用杂化轨道 $\psi=c_1\phi_{2s}+c_2\phi_{2p}$ 来描述中心氧原子的成键轨道, 试按键角与轨道成分的关系式 $\cos\theta=-c_1^2/c_2^2$, 计算:

1. 成键杂化轨道中 c_1 和 c_2 的值。
2. ϕ_{2s} 和 ϕ_{2p} 轨道在杂化轨道中所占的比重。

十二、(12 分, 每题 4 分) 有一 AB 型晶胞, 晶胞参数 $a=b=1\text{unit}, c=2\text{unit}, \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$, A 和 B 的分数坐标分别为:

A $0, 0, 0; 1/2, 1/2, 0;$
B $0, 1/2, 1/2; 1/2, 0, 1/2$

1. 画出晶胞示意图;
2. 该晶体属于什么晶系? 特征对称元素是什么?
3. 该晶体属于什么点阵型式? 什么点群?