

须知：全部答案一律写在答题纸上，答在试题纸上的不得分！请用蓝、黑色墨水或圆珠笔作答。

选择题 8 题 (共 16 分 每题 2 分)

反应 $A + BC \rightarrow AB + C$ 的焓变 $\Delta_r H_m > 0$, A, C 是自由基, $\epsilon_{AB}, \epsilon_{BC}$ 为键子 AB, BC 的摩尔键焓。以下哪个关系式可以近似估算该反应的活化能 E_a ?

- (A) $0.055\epsilon_{AB} + \Delta_r H_m$ (B) $0.055\epsilon_{AB}$
(C) $0.055\epsilon_{BC}$ (D) $0.055\epsilon_{BC} - \Delta_r H_m$

气体在固体表面上发生等温吸附过程, 熵如何变化?

- (A) $\Delta S > 0$ (B) $\Delta S < 0$
(C) $\Delta S = 0$ (D) $\Delta S \geq 0$

银锌电池 $Zn | Zn^{2+} || Ag^+ | Ag$ 的 $\phi^\ominus(Zn^{2+}/Zn) = -0.761 V$,

$\phi^\ominus(Ag^+/Ag) = 0.799 V$, 则该电池的标准电动 E^\ominus 是:

- (A) $1.180 V$ (B) $2.359 V$ (C) $1.560 V$ (D) $0.038 V$

通过电动势的测定, 可以求难溶盐的活度积, 今欲求 $AgCl$ 的活度积, 则应设计电池为

- (A) $Ag | AgCl | HCl(aq) || Cl_2(p) | Pt$
(B) $Pt | Cl_2 | HCl(aq) || AgNO_3(aq) | Ag$
(C) $Ag | AgNO_3(aq) || HCl(aq) | AgCl | Ag$
(D) $Ag | AgCl | HCl(aq) || AgCl | Ag$

在毛细管内装入润湿性液体, 当在毛细管左端加热时, 则管内液体将:

- (A) 向左移动 (C) 不移动
(B) 向右移动 (D) 因失去平衡而左右来回移动

6. 已知某溶液溶于水后, 溶液表面张力 γ 与活度 a 的关系为: $\gamma = \gamma_0 - A \ln(1 + ba)$, 其中 γ_0 为纯水表面张力, A 、 b 为常数, 则此溶液中溶质的表面过剩 Γ 与活度 a 的关系为:

(A) $\Gamma = -Aa / RT(1+ba)$

(B) $\Gamma = -Aba / RT(1+ba)$

(C) $\Gamma = -ba / RT(1+ba)$

(D) $\Gamma = Aba / RT(1+ba)$

7. 假定某原子的电子态有两个主要能级, 即基态和第一激发态, 能级差为 1.38×10^{-21} J, 其余能级可以忽略, 基态是二重简并的。则在 100 K 时, 第一激发态与基态上的原子数之比为:

- (A) 3 (B) 0.184 (C) 1 (D) 0.01

8. 在 298.15 K 和 101.325 kPa 时, 摩尔平动熵最大的气体是:

- (A) H_2 (B) CH_4 (C) NO (D) CO_2

二、简答题 5 题 (共 34 分)

9. (7 分)

若 S 是 T 和 V 的函数, 证明: $TdS = C_V dT + T \left[\frac{\partial p}{\partial T} \right]_V dV$

10. (7 分)

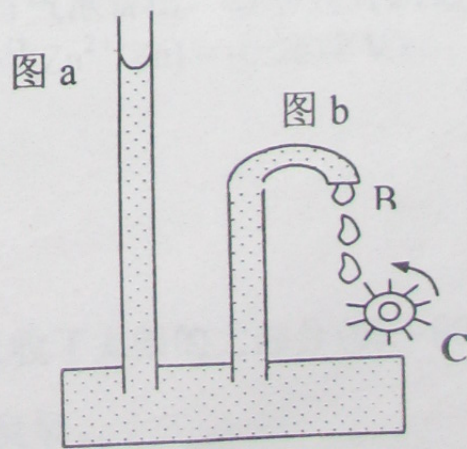
为了获得最大混合熵, 试问正庚烷和正己烷应以什么比例混合? (以物质的量分数计)

11. (6 分)

为何要用极限摩尔电导率讨论电解质溶液的电导能力?

12. (7 分)、

如图所示, 当一根毛细管插入水中时, 水能自动上升, 如图 a。于是有人将毛细管上部弯曲并设计成图 b 的装置, 他说水能自动上升, 然后自 B 端滴下, 推动涡轮 C 转动, 如此可以往复



请加以详细说明

近似条件下，上述反应 A, B, C 的浓度-时间曲线的示意图。

三、计算和问答题 共 5 题 (75 分)

14. (15 分)

CO_2 与 H_2S 在高温下有如下反应：



今在 610 K 时，将 $4.4 \times 10^{-3} \text{ kg}$ 的 CO_2 加入 2.5 dm^3 体积的空瓶中，然后再注入 H_2S 使总压为 1013.25 kPa，平衡后取样分析，其中水的物质的量分数为 0.02。同样重复上述实验，但温度维持在 620 K，平衡后取样分析，其中含水的物质质量分数为 0.03。假定气体为理想气体，试计算：

(1) 在 610 K 时的 K_p^\ominus ；

(2) 在 610 K 时的 $\Delta_r G_m^\ominus$ ；

(3) 反应的热效应 $\Delta_r H_m^\ominus$ ；

(4) 在 610 K 时，在反应器中充入不活泼气体，使压力加倍（保持反应器的体积不变），COS 的产率是增加，减小还是不变？若充入不活泼气体后保持压力不变而使体积加倍，COS 的产率是否受到影响？

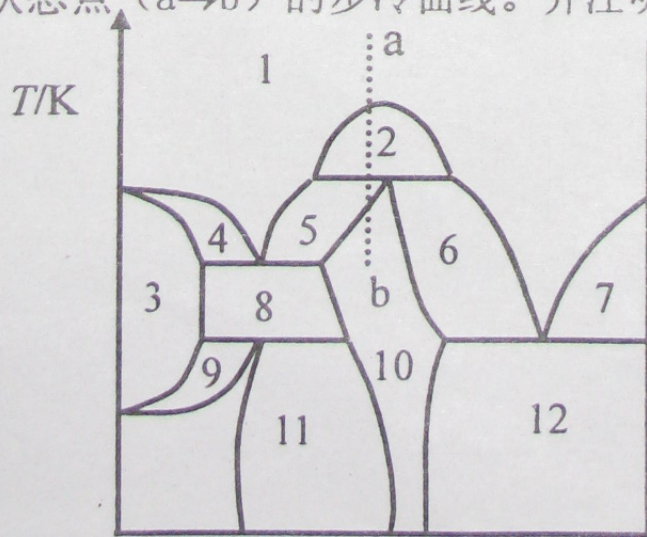
15. (15 分)

请在下列二组分金属等压固液 $T-x$ 图上完成下列几点：

(1) 指出各相区稳定存在时的相；

(2) 指出图中的三相线。在三相线上哪几个相成平衡？三者之间的相平衡关系如何？

(3) 绘出图中状态点 (a→b) 的步冷曲线。并注明各阶段时的相变化和自由度。



(1) 请从过渡态理论的有关公式 $k = \frac{k_B T}{h} \cdot K_c^\ddagger$ 出发并结合德拜-休克尔公式

$\lg \gamma_i = -AZ_i^2 \sqrt{I}$, 导出用于讨论电解质溶液反应 ($A + B \rightarrow [AB] \rightarrow P$) 中盐效应的公式 ($T=298K$):

$$\lg \frac{k}{k_0} = Z_A Z_B \sqrt{I} \quad \text{其中 } Z_A, Z_B \text{ 为 } A, B \text{ 所带电荷}$$

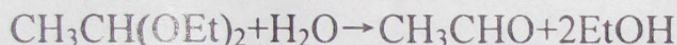
(2) pH 等于 3.42 的甲酸—甲酸钠缓冲溶液中已研究出 CO-血红蛋白的酸变性是甲酸钠浓度的函数, 该一级变性反应的半衰期如下:

NaOOCH / mol · dm ⁻³	0.007	0.010	0.015	0.020
t _{1/2} / min	20.2	13.6	8.1	5.9

试确定 CO-血红蛋白上的电荷。

17. (15分)

二乙基乙缩醛 (CH₃CH(OEt)₂) 在水溶液中按下列反应



进行水解。对于酸溶液中的乙缩醛来说, 反应是一级反应。当测定醋酸浓度不同, 但乙缩醛的初始浓度均为 0.20 mol · dm⁻³ 的两种溶液时, 发现一级反应速率常数 k 有下列数值:

(CH ₃ COOH) (mol · dm ⁻³)	k(秒 ⁻¹)
0.5	4.84 × 10 ⁻³
0.05	1.53 × 10 ⁻³

- (1) 对于氢离子来说, 该反应的反应级数是多少?
- (2) 上述计算需作何种假设? 若要作精确计算, 该如何设计实验?
- (3) 计算初始乙缩醛纯水溶液 (即没有加入酸) 分解 5% 所需要的时间。(已知乙酸的离解常数为 1.80 × 10⁻⁵)

18. (15分)

一溶液中含有 Fe²⁺ 和 Zn²⁺, 其活度均为 1。若 H₂ 在 Fe 上的超电势为 0.40 V, 为了能在阴极上顺利镀铁, 而在锌析出之前不至于有气泡冒出, 溶液允许的最大的 pH 值为何值? (已知: $\varphi^0(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0.4402 \text{ V}$, $\varphi^0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0.7628 \text{ V}$.)

四、综合题 1 题 25 分

19. (25分)

在海拔 20km-40 km 的高空, 少量臭氧 (~10⁻⁹) 吸收了太阳的大部分 (95~99%) 有害紫外辐射, 因此人们力图保护高空大气层中的臭氧。

- (1) 设在厚度为 1km 的平流层中臭氧的浓度为 8 × 10⁻⁹ mol · dm⁻³, 当波长为 305nm

的紫外光以入射光强 1×10^{14} 光子 $\cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ 辐射时, 量子效率为 0.94, 计算臭氧的分解速率。设摩尔消光系数为 $260 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

(2) 已知对臭氧分解反应, NO 及 Cl 能起催化作用且有如下动力学规律:

- (a) 在反应初始阶段对 $[\text{O}_3]$ 为一级;
- (b) 在反应后期, 对 $[\text{O}_3]$ 为二级, 对 $[\text{O}_2]$ 为负一级;
- (c) 在反应过程, 检测到的唯一中间物为自由原子 O。

请根据以上事实, 推测 O_3 分解反应历程。并解释致冷剂 CFCl_3 的存在有何危害?

(3) 为了减少致冷剂 CFCl_3 的使用, 许多国家正投入力量研究新的制冷技术, 如超声制冷技术、气体制冷技术、绝热去磁制冷技术等。

- (a) 请用热力学有关公式说明气体制冷原理;
- (b) 用温-熵图定性表示绝热去磁制冷原理。