

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 $A+B \rightleftharpoons C+D$ 在 298 K 时的反应热效应为 $\Delta_r H_m^\ominus(298\text{ K})$, A, B, C, D 各物质的 $C_{p,m}$ 分别 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. 1 mol 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, 其过程的 ΔU () ΔS () 0, W () 0。(填“=”, “<”, “>”号)
3. 某气体在 300 K 时分布在两个能级上, 第二能级比第一能级能量高 400 kJ/mol, 300 K 时, 第二能级上分布的分子个数 N_2 在系统总分子数 N 中所占的比例 $N_2/N =$ ()。(第一能级能量为零)
4. 298 K 温度下, 将含 1 mol 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 $x_A = 0.8$, 则该过程溶剂的自由能改变量 ΔG 为() J。
5. 已知 I_2 在水和 CCl_4 中的分配达平衡(无固体存在), 则该系统之组分数 $c =$ (), 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_A 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. 用同一电极池分别测定浓度为 $0.01\text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} (\Delta_{m,1})$ 和 $0.10\text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} (\Delta_{m,2})$ 的两个电解质溶液, 其电阻分别为 $1000\ \Omega$ 和 $500\ \Omega$, 则它们的摩尔电导率之比 $\Delta_{m,1} : \Delta_{m,2}$ 为()。
10. 298 K 时, $Ti^{3+}, Ti^{2+} | Pt$ 的电极电势 $\varphi^\ominus = 1.250\text{ V}$, $Ti^{2+} | Ti$ 的电极电势 $\varphi^\ominus = -0.336\text{ V}$, 则相同温度下电极 $Ti^{3+} | Ti$ 的电极电势 $\varphi^\ominus =$ () V。
11. 在某化学反应中随时检测物质 A 的含量, 1h 后, 发现 A 已作用了 75%, 若反应为一级反应, 则 2h 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: $\sigma = \sigma_0 - ba$, 其中 a 为活度; σ_0 为纯水的表面张力, 298 K 时 $\sigma_0 = 0.072\text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$, 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() $\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$ 。

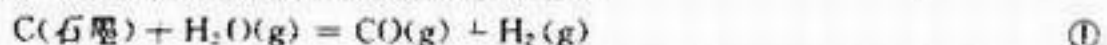
13. 取某溶液 60 ml, 用 $0.1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaCl 溶液聚沉该溶胶, 当加入 40 ml 该 NaCl 溶液时, 溶胶聚沉, 则 NaCl 对该溶胶的聚沉值为()。

14. p^\ominus 压力下, H_2SO_4 水溶液与 $H_2SO_4 \cdot H_2O(s)$ 达平衡, 则体系组分数为(), 自由度()。

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

二、(8 分) 某气体在温度不太低、压力不超过 5 MPa 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 5 mol 该气体由 1 MPa, 27 °C 等温可逆膨胀到 0.1 MPa, 求该过程的 $W, Q, \Delta G$ 。

三、(8 分) 将石墨和 $H_2O(g)$ 各 1 mol 放入密闭容器内, 使其发生反应



在 1000 K 及 101.325 kPa 时, 测得平衡组成为: $y_{H_2} = 0.4577$; $y_{CO} = 0.4577$; $y_{H_2O,g} = 0.0846$, 又已知反应

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_{2v} (B) D_{3d} (C) D_{3h} (D) D_{6h}

3. N_2^+ 键长次序为()。

- (A) $\text{N}_2^+(2\sigma_g) > \text{N}_2^+(1\pi_u) > \text{N}_2^+(1\sigma_u)$
 (B) $\text{N}_2^+(1\pi_u) > \text{N}_2^+(2\sigma_g) > \text{N}_2^+(1\sigma_u)$
 (C) $\text{N}_2^+(2\sigma_g) < \text{N}_2^+(1\pi_u) < \text{N}_2^+(1\sigma_u)$
 (D) $\text{N}_2^+(1\pi_u) < \text{N}_2^+(2\sigma_g) < \text{N}_2^+(1\sigma_u)$

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 $a=4.11 \times 10^{-10} \text{ m}$, 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。