

考試科目 物理化學 (含結構化學) 得 分           

專 業: 無機、分析、有機、物化、高分子

(請把所有的答案寫在答案紙上)

### 一. 選擇題 (共 20 分)

1. 1mol, 373K,  $p^{\circ}$  下的水經下列兩個不同過程達到 373K,  $p^{\circ}$  下的水氣 (1) 等溫等壓可逆蒸發; (2) 真空蒸發。  
這兩個過程中功和熱的關係為: ( $\Delta U = Q - W$ ) ( )  
 (A)  $W_1 > W_2$        $Q_1 > Q_2$   
 (B)  $W_1 < W_2$        $Q_1 < Q_2$   
 (C)  $W_1 = W_2$        $Q_1 = Q_2$   
 (D)  $W_1 > W_2$        $Q_1 < Q_2$
2. 對 273K ~ 277K 的水進行絕熱可逆壓縮 (已知: 水在 277K 時密度最大), 水的溫度將 ( )  
 (A) 上升              (B) 下降  
 (C) 不變              (D) 不確定
3. 恆溫時, B 溶解於 A 中形成溶液, 若純 B 的摩尔體積大於溶液中 B 的偏摩尔體積, 則增加壓力將使 B 在 A 中的溶解度如何變化? ( )  
 (A) 增大              (B) 減小  
 (C) 不變              (D) 不一定
4. 對於  $N$  個粒子構成的獨立可別粒子體系熵的表達式為 ( )  
 (A)  $S = Nk \ln q + NkT (\partial \ln q / \partial T)_{v,n}$   
 (B)  $S = k \ln(q^N / N!) + NkT (\partial \ln q / \partial T)_{v,n}$   
 (C)  $S = NkT^2 (\partial \ln q / \partial T)_{v,n}$   
 (D)  $S = Nk \ln q + NkT^2 (\partial \ln q / \partial T)_{v,n}$
5. 2mol  $\text{CO}_2$  的轉動能  $U_r$  為: ( )  
 (A)  $1/2 (RT)$               (B)  $RT$   
 (C)  $3/2 (RT)$               (D)  $2RT$

6. 在 400K 时, 液体 A 的蒸气压为  $4 \times 10^4 \text{ Pa}$ , 液体 B 的蒸气压为  $6 \times 10^4 \text{ Pa}$ , 两者组成理想液体混合物. 平衡时, 溶液中 A 的物质的量分数为 0.6, 则气相中 B 的物质的量分数为: ( )  
 (A) 0.60 (B) 0.50  
 (C) 0.40 (D) 0.31
7. 298K 时, 蔗糖水溶液与纯水达渗透平衡时, 整个体系的独立组分数、相数、自由度为 ( )  
 (A)  $C=2, \Phi=2, f^*=1$   
 (B)  $C=2, \Phi=2, f^*=2$   
 (C)  $C=2, \Phi=1, f^*=2$   
 (D)  $C=2, \Phi=1, f^*=3$
8. 有 4 个浓度都是  $0.01 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  的电解质溶液, 其中平均活度系数最大的是 ( )  
 (A) KCl (B)  $\text{CaCl}_2$   
 (C)  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (D)  $\text{AlCl}_3$
9. 一个反应的活化能是  $33 \text{ kJ/mol}$ , 当  $T=300 \text{ K}$  时, 温度每增加 1K, 反应速率常数增加的百分数约是: ( )  
 (A) 4.5% (B) 90%  
 (C) 11% (D) 50%
10. 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)  $a = 0.5$

## 二. 计算题 (共 50 分)

1. 苯在正常沸点 353K 下的  $\Delta_{\text{vap}} H_m^\circ = 30.77 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 今将 353K 及  $p^\theta$  下的  $1 \text{ mol C}_6\text{H}_6(\text{l})$  向真空等温蒸发为同温同压的苯蒸气(设为理想气体)。  
 (1) 求算在此过程中苯吸收的热量  $Q$  与做的功  $W$   
 (2) 求苯的摩尔蒸发熵  $\Delta_{\text{vap}} S_m^\circ$  及摩尔蒸发吉布斯自由能  $\Delta_{\text{vap}} G_m^\circ$   
 (3) 求环境的熵变  $\Delta S_{\text{环境}}$   
 (4) 应用有关原理判断上述过程是否为不可逆过程?  
 (5) 298K 时苯的蒸气压为多大?
2. 已知苯甲酸乙酯的正常沸点为 486K, 蒸发热  $\Delta_{\text{vap}} H_m^\circ = 44.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 求苯甲酸乙酯在减压到  $26.7 \text{ kPa}$  时的沸点。



考試科目 物理化學 (含結構化學)

得 分 \_\_\_\_\_

專 業: 無機、分析、有機、物化、高分子

3. 將裝有 288.9mg  $\text{N}_2\text{O}_4$  的玻璃小泡放入體積為  $500.0\text{cm}^3$  的石英容器中，將此容器抽成真空並放入恆溫槽中，然後打破玻璃小泡（其體積與石英容器相比可忽略不計）， $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$  分解成  $2\text{NO}_2(\text{g})$ 。當溫度為  $25^\circ\text{C}$  時測其平衡壓力為  $0.2143 \times 10^5 \text{Pa}$ ，當溫度為  $35^\circ\text{C}$  時測其平衡壓力為  $0.2395 \times 10^5 \text{Pa}$ 。試求反應的  $\Delta_r H_m^\circ$  及  $\Delta_r S_m^\circ$ （設反應的  $\Delta C_p = 0$ ， $\text{N}_2\text{O}_4$  的摩尔質量為  $92.0\text{g/mol}$ ）。

4. 電池  $\text{Hg} | \text{Hg}_2\text{Br}_2(\text{s}) | \text{KBr}(0.1) || \text{KCl}(0.1) | \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) | \text{Hg}$   
 的電動勢與溫度的函數關係為  $E/\text{V} = 0.1318 - 1.58 \times 10^{-5} (T/\text{K})$ ，  
 $\text{KBr}$  和  $\text{KCl}$  的濃度單位為  $\text{mol/cm}^3$

(1) 寫出電池的總反應並計算其在  $298\text{K}$  時的  $\Delta H_m$

(2) 已知  $298\text{K}$  時， $0.1\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  甘汞電極的還原電極電勢是  $0.3335\text{V}$ ，  
 $0.1\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{KBr}$  的離子平均活度係數是  $0.772$ ，試計算  $298\text{K}$  時  
 $\text{Hg}_2\text{Br}_2$  的溶度積。  $\varphi^\circ(\text{Hg}_2^{2+}, \text{Hg}) = 0.799\text{V}$ 。

5. 在溶液中 A 和 B 兩個化合物之間的反應對 B 是一級。在  $300\text{K}$  時，從動力學實驗得到如下結果： $[\text{B}]_0 = 1.0\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。

$[\text{A}]/(\text{mmol}/\text{dm}^3)$	1.000	0.692	0.478	0.29	0.158	0.110
$t/\text{s}$	0	20	40	70	100	120

(A) 試求 A 的反應級數，並計算這個反應的速率常數

(B) 如果 B 的初始濃度等於  $0.5\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ，A 的半衰期為多少？

(C) 如果活化能是  $83.6\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，當 A 和 B 的濃度都是  $0.1\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  時，試計算在  $323\text{K}$  時反應的速率。

6. 已知兩個非线性分子 A 和 B 反應生成非线性活化絡合物  $\text{AB}^*$ ，反應的穿透係數為 1，設  $k_B T/h = 10^{13}\text{s}^{-1}$ ，所有自由度中，每個平動自由度的配分函數都為  $10^8\text{cm}^{-1}$ ，每個轉動自由度配分函數為 10，每個振動自由度的配分函數為 1.1，A、B 和 AB 的电子態配分函數都為 1，求證該反應的速率常數為：

$$k = 9.7 \times 10^9 \exp(-\Delta E^\ddagger/RT) \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

## 结构化学

三、分别指出H原子在下列三组情况中,两个状态的物理性质有何区别:(1)  $\psi_{100}$ 和 $\psi_{200}$ ; (2)  $\psi_{200}$ 和 $\psi_{210}$ ; (3)  $\psi_{211}$ 和 $\psi_{21-1}$ 。(5分)

四、类H离子的两个复波函数 $\psi_{211}$ 和 $\psi_{21-1}$ 的 $R(r)$ 和 $\Theta(\theta)$ 部分为 $R_{21}(r) = \frac{1}{2\sqrt{6}}\left(\frac{r}{a_0}\right)^2 \frac{r}{a_0} e^{-\frac{r}{2a_0}}$ ,  $\Theta_{1\pm 1}(\theta) = \frac{\sqrt{3}}{2} \sin \theta$ , 试求相应的两个实波函数,并指出其惯用的轨道名称。(5分)

五、分别绘出 $O_2$ 分子和 $N_2$ 分子的电子组态,指出二者的能级次序有何区别,并说明其原因。(6分)

六、 $C_{2v}$ 群的特征标表如下,试验证表中数据之正确性; $H_2O$ 分子的对称性属 $C_{2v}$ 群,设分子平面为 $xz$ 平面,绘出以两个H原子的1s轨道(分别标记为 $1s_a$ 和 $1s_b$ )为基的一个表示及其特征标,并试用观察法将其约化;将O原子的五个原子轨道进行对称性分类。(6分)



考试科目 物理化学(含结构化学) 得分         

专 业: 无机. 有机. 分析. 物化. 高分子

$C_{2v}$	$\hat{E}$	$\hat{C}_2(z)$	$\hat{\sigma}_v(xz)$	$\hat{\sigma}_v(yz)$	基
$A_1$	1	1	1	1	$z, z^2, x^2, y^2$
$A_2$	1	1	-1	-1	$R_z, xy$
$B_1$	1	-1	1	-1	$x, xz$
$B_2$	1	-1	-1	1	$y, yz$

七、为使粉末照相实验中测量衍射角方便而使用所谓的标准相机, 这样一个反射的一对弧线间距的毫米数即为衍射角(布拉格角的两倍)的度数。试求标准相机的直径。(4分)

八、试推导体心立方的系统消光规律。(4分)