

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, 高分子化学

注意: (1) 科目可以使用无字典存储和编程功能的计算器
 (2) 所有答案均写在答卷纸上

一 填空题 (共22分)

1. 理想气体向真空膨胀, 该过程的 ΔU _____

ΔS _____

2. 范德瓦耳斯气体状态方程为 $(P + \frac{a}{V_m^2})(V_m - b) = RT$, 则偏微商

$(\partial S / \partial V)_T =$ _____

3. 有一相平衡体系, 含有下列物种: $NiO(s)$; $Ni(s)$; $H_2O(g)$; $H_2(g)$; $CO_2(g)$ 和 $CO(g)$. 该体系的独立组分数 C 为

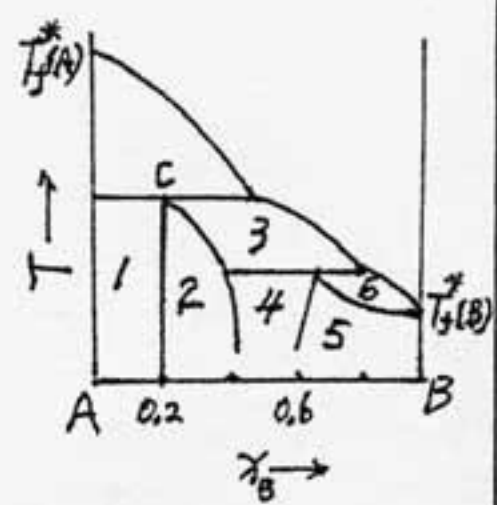
_____ 自由度 f 为 _____

4. 请写出右方固液平衡相图中 1~6 区的平衡相态.

1区 _____ 2区 _____

3区 _____ 4区 _____

5区 _____ 6区 _____

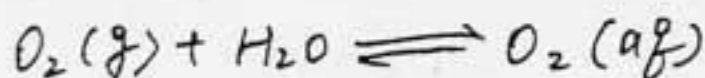


5 溶质B的相对活度的基准选择有下面两种:

$$(1) \lim_{x_B \rightarrow 1} \gamma_B = a_B \quad (2) \lim_{x_B \rightarrow 0} \gamma'_B = a'_B$$

若溶液上方蒸气看作理想气体, 在相同温度时上述两种相对活度的比值 $a_B/a'_B = \underline{\hspace{2cm}}$. 二种活度系数的比值 $\gamma_{x,B}/\gamma'_{x,B} = \underline{\hspace{2cm}}$

6 293.2 K 时, 氧气在水中溶解的亨利常数 $k_m = 3.93 \times 10^6$ kPa · kg · mol⁻¹. 则下述反应的经验平衡常数



K 为

7. 请写出与标准态选择有关的物理量, 和物理量的变化量

8. 已知 298 K 时水的离子积常数 $K_w = 1.008 \times 10^{-14}$ (mol · dm³)², NaOH, HCl 和 NaCl 的无限稀释摩尔电导率 Λ_m^∞ 分别为 0.02478, 0.042616 和 0.012645 S · m² · mol⁻¹; 则 298 K 时水的电导率 κ 为

9. 已知 $\phi^\ominus(Fe^{2+}, Fe) = -0.440$ V; $\phi^\ominus(Cu^{2+}, Cu) = 0.337$ V. 在 298 K, 1 × 10⁵ Pa 压力下以 Pt 为阴极, 石墨为阳极, 电解含有 FeCl₂ (0.01 mol · kg⁻¹) 和 CuCl₂ (0.02 mol · kg⁻¹) 的水溶液。

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. 分子化学

若电解过程不断搅拌溶液, 且忽略超电势, 则最先析出的金属是 _____

10. 300K时, 水的表面张力 $\gamma = 0.0728 \text{ N}\cdot\text{m}^{-2}$, 密度为 $0.9965 \times 10^3 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, 在该温度下一个球形水滴的饱和蒸气压是相同温度下平面水的饱和蒸气压的2倍. 该小水滴的半径 R 为 _____

二. 计算题 (共58分)

1. 将 298K, $1 \times 10^5 \text{ Pa}$, 1 dm^3 的 O_2 气 (视为理想气体), 经绝热不可逆压缩到 $5 \times 10^5 \text{ Pa}$. 为此环境付了 502J 的能量. 已知 298K, $1 \times 10^5 \text{ Pa}$ 下 O_2 的摩尔熵 $S_m(\text{O}_2) = 205.1 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$, $C_{p,m} = 29.29 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$. 求:

(1) 氧气的物质的量, 和终态温度

(2) 该过程的 ΔU , ΔS , ΔH , ΔG

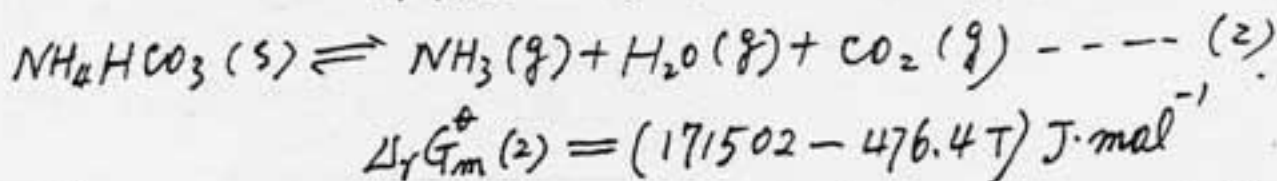
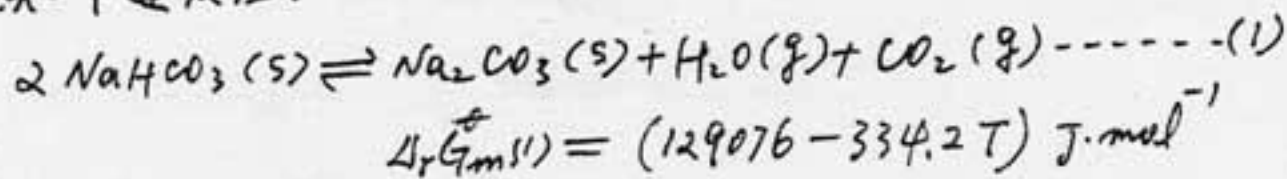
2. (1) 某分子的第一电子激发态比基态, 能量高 $400 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

问在何温度下, 第一电子激发态上的分子数占总分子数的10%.

(2) 已知 F_2 分子的平动配分函数为 5.536×10^{30} , 转动特征温度为 $1.24 K$. 求 $F_2(g)$ 在 $298.2 K$ 时的平动熵、转动熵及标准摩尔总熵. (忽略电子和振动项)

(3) N -一维谐振子组成的体系中, 求能量大于等于 E_u 的谐振子的数目表达式.

3. 已知下述反应:



(1) 计算 $298 K$ 时当 $NaHCO_3(s)$, $Na_2CO_3(s)$ 和 $NH_4HCO_3(s)$ 平衡共存时氨的分压 $p(NH_3)$

(2) 求指定分压 $p(NH_3) = 50662.6 \text{ Pa}$ 时, 使 $NH_4HCO_3(s)$, $Na_2CO_3(s)$ 和 $NaHCO_3(s)$ 平衡共存所需的温度. 若超过此温度, 物相将发生何种变化?

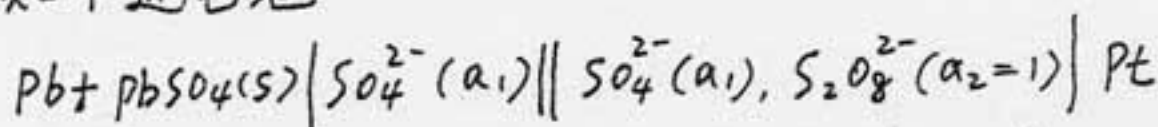
(3) 有人设想, 在 $25^\circ C$ 时利用 $NaHCO_3$, Na_2CO_3 和 NH_4HCO_3 共同放在一个密闭容器中, 以保存 NH_4HCO_3 免受更大分解. 这种设想能否成立? 为什么?

(4) 求上述相平衡体系中的相数, 和自由度.

考試科目 物理化學(含結構化學) 得分 _____

專業: 無機. 有機分析. 物化. 分子化學

4. 已知下述電池



電動勢的溫度係數 $(\partial E / \partial T)_P = -4.9 \times 10^{-4} \text{ V} \cdot \text{K}^{-1}$ 。且知該電池在 25°C 以 1 V 工作電壓不可逆放電時 (放電量為 1 F) 放熱 151.6 J 。已知 25°C 時 PbSO_4 的活度積 $K_{\text{sp}} = 1.67 \times 10^{-8}$ 。 $\phi^\ominus(\text{Pb}^{2+}, \text{Pb}) = -0.126 \text{ V}$; $\phi^\ominus(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}, \text{SO}_4^{2-}) = 2.01 \text{ V}$ 。

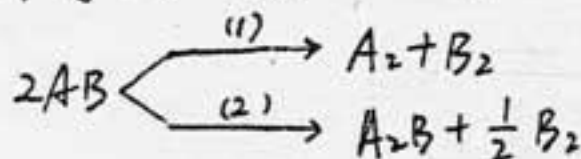
(1) 寫出電池反應

(2) 求算 $\phi^\ominus(\text{PbSO}_4, \text{Pb})$

(3) 求該可逆電池的電動勢

(4) 討論活度 $a_1(\text{SO}_4^{2-})$

5. 有一平行的二級反應如下:



若使 $4 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 AB 在 1300 K 恒容下反應 0.1 s 測得有 $0.70 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 A_2B 和 $1.24 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 A_2 生成。已知活化能 $E_1 = 85.00 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $E_2 = 120.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

(1) 求速率常数 k_1 和 k_2

(2) 该反应总活化能 E

6. $\text{CH}_3-\text{O}-\text{N}=\text{O}$ 通过 $\text{O}-\text{N}$ 键的旋转发生顺-反异构化反应。由核磁共振法测得，顺式向反式转化为单分子反应。其半衰期在 298K 时为 10^{-6} 秒。假定该反应 $\Delta_r^\ddagger S_m = 0$ 试求： 298K 时。

(1) 该反应的速率常数

(2) 该反应的旋转势垒高度 (即活化能)

已知：玻尔兹曼常数 $k_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$

普朗克常数 $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$

(结构化学在下一页)

考试科目 物理化学(含结构化学) 得分 _____

专业: 无机. 有机. 物化. 分析. 高分子

请自备计算器

结构化学部分 (共 20 分)

一、选择题: (每题 1 分, 共 8 分)

1. 对于 O 原子基态电子组态, 能量最低的光谱支项为:

- (1) 1S_0 (2) 3D_1 (3) 3P_2 (4) 3P_1

2. 氢原子 $3p_x$ 轨道的径向节面数为:

- (1) 0 (2) 1 (3) 2 (4) 3

3. 下列叙述正确的是:

- (1) 分子轨道是分子中电子的运动状态的严格描述。
 (2) 分子轨道的种类按其关于 xy 平面的反映对称性分为 $\sigma, \pi, \delta, \dots$ 。
 (3) 与原子中的情形不同, 分子中电子运动的总波函数在交换两个电子的位置时波函数的符号不改变
 (4) 上述三种叙述都不正确。

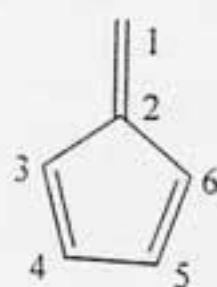
4. 关于分子轨道理论与价键理论, 下列叙述不正确的是:

- (1) 分子轨道理论选择单电子波函数为试探变分函数; 价键理论选择多电子波函数为试探变分函数。
 (2) 分子轨道理论与价键理论虽然从不同的角度出发, 但所得的结论是相同的, 即计算的分子电子运动的总能量是相同的。
 (3) 分子轨道与价键理论各有所长, 分子轨道理论在解释分子的光、电、磁等性质方面有优势; 价键理论在解释有关化学键的性质方面有优势。
 (4) 上述三种叙述都不正确。

5. 下列分子中 π 电子 HOMO 轨道为简并能级的是:

- (1) 苯 (2) H_3^+ (正三角形) (3) 丁二烯 (4) 环丁二烯 (长方形)

6. 在 HMO 近似下, 富烯的三个能量最低的 π 轨道为:



$$\psi_1 = 0.247\phi_1 + 0.523\phi_2 + 0.429(\phi_3 + \phi_6) + 0.385(\phi_4 + \phi_5)$$

$$\psi_2 = 0.5\phi_1 + 0.5\phi_2 - 0.5(\phi_4 + \phi_5)$$

$$\psi_3 = 0.602(\phi_3 - \phi_6) + 0.372(\phi_4 - \phi_5)$$

由此可以推断键长最大的化学键为:

- (1) 1-2 (2) 2-3 (2-6) (3) 3-4 (5-6) (4) 4-5

7. 下列配合物中磁矩近似为 2.8β 的为:

- (1) $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ (2) $[\text{MnF}_6]^{3-}$ (3) $[\text{NiF}_6]^{4-}$ (4) $\text{Ni}(\text{CO})_4$

8. C_{60} (富勒烯) 为一种从煤灰中提取出的纯碳簇状分子, 它不具有下列性质中的一种:

- (1) 芳香性
 (2) I_h 对称性
 (3) 所有碳原子的化学性质相同
 (4) 所有化学键的键长相同

二、完成下列计算: (每题 2 分, 共 6 分)

- (1) 波长为 600nm 的光子的能量为多少 kJ/mol
 (2) 氢原子的基态电子能量为 -13.6eV, 折合多少 kJ/mol

$$(e = 1.6022 \times 10^{-19} \text{ 库仑})$$

- (3) 氢原子 1s 轨道上的电子距原子核的平均距离。

$$\left(\psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{a_0} \right)^{3/2} e^{-\frac{r}{a_0}}, a_0 = 52.9 \text{ pm} \right)$$

三、请从电子结构的角度分析下列现象: (每题 2 分, 共 6 分)

- (1) O_2^+ 的键能大于 O_2
 (2) CoCl_2 吸湿后从蓝色变为红色
 (3) $\text{H}_2 + \text{I}_2 = 2\text{HI}$ 的反应不可能为基元反应。