

考試科目名稱及代碼 物理化學(含結構化學) 1-359
 適用專業: 無機、分析、有機、物化和高分子化學

注意:

1. 所有答案必須寫在“南京大學研究生入學考試答題紙”上, 寫在試卷和其他紙上無效;

2. 本科目允許/不允許使用無字典存儲和編程功能的計算器。

一. 選擇題 (30分)

1. 苯與氧在絕熱剛性容器中燃燒 $C_6H_6(l) + 7.5O_2(g) = 6CO_2(g) + 3H_2O(g)$ 此過程的: ($\Delta U = Q - W$) ()

(A) $Q < 0, W = 0, \Delta U = 0, \Delta H = 0$ (B) $Q = 0, W = 0, \Delta U = 0, \Delta H = 0$

(C) $Q = 0, W = 0, \Delta U = 0, \Delta H > 0$ (D) $Q < 0, W > 0, \Delta U = 0, \Delta H < 0$

2. 從熱力學基本關係式可導出 $(\frac{\partial U}{\partial S})_V$ 等於: ()

(A) $(\frac{\partial H}{\partial S})_P$ (B) $(\frac{\partial F}{\partial V})_T$ (C) $(\frac{\partial G}{\partial T})_P$ (D) $(\frac{\partial U}{\partial V})_S$

3. A 與 B 可形成液體混合物, 400K 時, A 和 B 的飽和蒸氣壓分別為 40 kPa 和 60 kPa, 當液相中 A 的摩尔分數為 0.60 時, 則氣相中 B 的摩尔分數為: ()

(A) 0.60 (B) 0.50 (C) 0.40 (D) 0.30

4. $\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\theta + RT \ln Q_p$, 當選用不同的標準態時, 反應的 $\Delta_r G_m^\theta$ 改變, 則 $\Delta_r G_m$ 和 Q_p 將: ()

(A) 都改變

(B) 都不變

(C) Q_p 不變, $\Delta_r G_m$ 改變

(D) Q_p 改變, $\Delta_r G_m$ 不變

5. 有反應 $AB(g) \rightleftharpoons A(g) + B(g)$, $\Delta_r H_m > 0$ 。要使平衡向右移動, 應採用下列哪組措施: ()

(A) T, P 均下降

(B) T, P 均上升

(C) T 上升, P 下降

(D) T 下降, P 上升

6. 定温下, 水、苯和苯甲酸平衡共存的体系中, 可以同时共存的最大相数为: ()
- (A) 3相 (B) 4相 (C) 5相 (D) 6相
7. 298K时, HCl溶液的浓度从 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 增加10倍, 这时溶液的电导率 κ 和摩尔电导率 Λ_m 将:
- (A) κ 和 Λ_m 都减小 (B) κ 和 Λ_m 都增加
(C) κ 减小, Λ_m 增加 (D) κ 增加, Λ_m 减小
8. KCl稀溶液的电导率 Λ_m 与 K^+ , Cl^- 的淌度 U_+ , U_- 之间的关系为: ()
- (A) $\Lambda_m = U_+ + U_-$ (B) $\Lambda_m = \frac{U_+}{F} + \frac{U_-}{F}$
(C) $\Lambda_m = (U_+ + U_-)F$ (D) $\Lambda_m = z(U_+ + U_-)$
9. 298K时, $\varphi^\ominus(\text{Au}^+|\text{Au}) = 1.68 \text{ V}$, $\varphi^\ominus(\text{Au}^{3+}|\text{Au}) = 1.50 \text{ V}$, $\varphi^\ominus(\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}) = 0.77 \text{ V}$, 则反应 $2\text{Fe}^{2+} + \text{Au}^{3+} = 2\text{Fe}^{3+} + \text{Au}^+$ 的热力学平衡常数约等于: ()
- (A) 4.5×10^{21} (B) 5.0×10^{24}
(C) 2.4×10^{15} (D) 2.3×10^{-22}
10. 用铜电极电解 CuCl_2 水溶液, 不计过电势。已知 $\varphi^\ominus(\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}) = 0.34 \text{ V}$, $\varphi^\ominus(\text{O}_2, \text{H}_2\text{O}) = 1.23 \text{ V}$, $\varphi^\ominus(\text{Cl}_2, \text{Cl}^-) = 1.36 \text{ V}$, 电解时阳极上首先发生的反应是: ()
- (A) 析出氧气 (B) 析出氯气
(C) 析出氢气 (D) 铜电极溶解
11. 当反应物初始浓度为 $0.04 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 时, $t_{1/2} = 360 \text{ s}$; 初始浓度为 $0.24 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 时, $t_{1/2} = 60 \text{ s}$ 。则该反应的级数为: ()
- (A) 零级 (B) 一级 (C) 二级 (D) 三级
12. 有反应 $\text{A}(\text{g}) + \text{B}(\text{g}) = \text{C}(\text{g})$, A和B均为单原子分子, 在温度T时,

南京大学 2002 年攻读硕士学位研究生入学考试试题 (三小时)

考试科目名称及代码 物理化学(含结构化学)

适用专业：无机分析、有机、物化和高分子化学

注意：

1. 所有答案必须写在“南京大学研究生入学考试答题纸”上，写在试卷和其他纸上无效；

2. 本科目允许/不允许使用无字典存储和编程功能的计算器。

$k_B T/h = 10^{13} \text{ s}^{-1}$ 。设平动配分函数 $f_t = 10^8$ ，转动 $f_r = 10$ ，按过渡态理论计算得速率常数 $k/\text{s}^{-1} = B e^{-E_0/RT}$ ，B 值为：()

(A) 10^{-9} (B) 10^{-8} (C) 10^{-10} (D) 10^{-24}

13. 298K 时，某肥皂液的表面张力为 $0.025 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$ ，则直径为 $1 \times 10^{-4} \text{ m}$ 的肥皂泡上所受的附加压力为：()

(A) $1 \times 10^3 \text{ Pa}$ (B) $2 \times 10^3 \text{ Pa}$ (C) $3 \times 10^4 \text{ Pa}$ (D) $1 \times 10^4 \text{ Pa}$

14. 将洗发香波加入水中后，将发生：()

(A) $dy/dq_2 > 0$ ，正吸附 (B) $dy/dq_2 > 0$ ，负吸附

(C) $dy/dq_2 < 0$ ，正吸附 (D) $dy/dq_2 < 0$ ，负吸附

15. 用 AgNO_3 和 KBr 制备 AgBr 溶胶时，使 KBr 略过量。若用下列电解质使其聚沉，聚沉能力最强的是：()

(A) FeCl_3 (B) Na_2SO_4 (C) MgCl_2 (D) $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

二. (12分) 在 300K ， $5 \times 10^5 \text{ Pa}$ 时，有 1 mol 单原子理想气体经历下述三种途径变化 ($\Delta U = Q - W$)

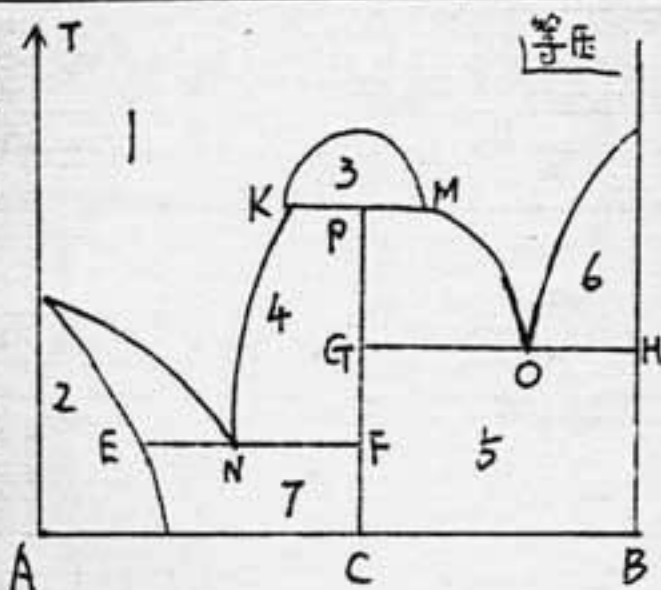
(1) 等温可逆膨胀至 $1 \times 10^5 \text{ Pa}$ ，求： Q ， W ， ΔU ， ΔH ， ΔS ， ΔF 和 ΔG ；

(2) 向真空膨胀至 $1 \times 10^5 \text{ Pa}$ ，求： Q ， W ， ΔU ， ΔH ， ΔS ， ΔF 和 ΔG ；

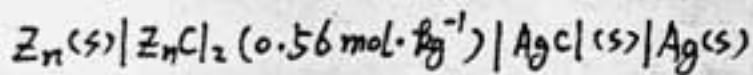
(3) 绝热可逆膨胀至 $1 \times 10^5 \text{ Pa}$ ，求： Q ， W ， ΔU ， ΔH 和 ΔS 。

三. (10分) A 与 B 可形成化合物，等压下的二组分相图如下所示：

- (1) 写出图中标示区域的相态和自由度
- (2) 找出所有三相线并标明共存的相
- (3) 简要叙述物质C的性质。



四. (10分) 298K时, 有如下电池



$$E = 1.015 \text{ V}, \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = -4.02 \times 10^{-4} \text{ V} \cdot \text{K}^{-1}$$

已知: $\varphi^\ominus(\text{Zn}^{2+} | \text{Zn}) = -0.763 \text{ V}$,

$$\varphi^\ominus(\text{Ag}^+ | \text{Ag}) = 0.799 \text{ V}, \text{AgCl}(s) \text{ 的 } K_{sp} = 1.7 \times 10^{-10}$$

- (1) 写出电子得失为2的电极反应和电池反应;
- (2) 计算上述电池反应进度为1mol时的 $\Delta_r G_m$, $\Delta_r S_m$ 和 $\Delta_r H_m$ 的值;
- (3) 计算电池反应的热力学平衡常数;
- (4) 计算 ZnCl_2 溶液的高子平均活度系数 γ_{\pm} 。

五. (10分) 已知反应 $C \rightarrow B$ 在一定温度范围内, 速率常数与温度的关系为:

$$\lg(k/\text{min}^{-1}) = -\frac{4000 \text{ K}}{T} + 7.0$$

- (1) 求该反应的阿仑尼乌斯公式中的指前因子A和活化能 E_a 的值;
- (2) 当反应到30s时, C转化了50%, 问此时的反应温度为多少;
- (3) 假定该反应为1-1级对峙反应, $C \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} B$, 开始只有C, 初浓度为 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 求30min后B的浓度。已知 $k_1 = 0.01 \text{ min}^{-1}$, 平衡常数 $K = 4$ 。

六. (8分) 298K和标准压力下, 1mol $\text{O}_2(g)$ 的体积为 V_m 。已知电子

基态的简并度为3, 基态能量为零, 忽略激发态的贡献。分别求:

- (1) 电子配分函数 q_e 和平动配分函数 q_t ;
- (2) 计算电子和平动对熵的贡献 $S_{m,e}$ 和 $S_{m,t}$ 。

已知: $k_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$, $h = 6.63 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ 。

考试科目名称及代码 物理化学 (结构化学部分)
适用专业: 无机分析, 有机, 物化, 高分子化学

注意:

1. 所有答案必须写在“南京大学研究生入学考试答题纸”上, 写在试卷和其他纸上无效;

2. 本科目允许/不准使用无字典存储和编程功能的计算器。

1. (4分) 对于处于激发状态的氢原子, 如果只考虑 $1s$ 和 $2s$ 轨道, 请完成下列问题:

- (1) 写出自旋单态的电子自旋-轨道波函数。并指出所属光谱项。
- (2) 写出自旋三态的电子自旋-轨道波函数。并指出所属光谱项。
- (3) 考虑电子的排斥作用, 写出两种状态的能量表达式, 并指出每一项的物理意义及其对能量的贡献 (正或负)。

2. (6分) 关于硫化氢分子, 完成下列问题:

- (1) 只考虑价层电子的相互作用, 利用 C_{2v} 群表讨论分子轨道的成键图像。
- (2) 以杂化轨道理论说明 H_2S 与 H_2O 键角的差别。
- (3) 通过对上述两步处理的分析, 说明杂化轨道理论与分子理论的区别与联系。

3. (5分)

- (1) 应用 Hückel 分子轨道理论计算烯丙基的分子轨道能级与波函数 (画图)。
- (2) 应用 Hückel 分子轨道理论计算乙烯的分子轨道能级与波函数 (画图)。
- (3) 利用上述结果, 讨论 O_3 与乙烯分子发生 $3+2$ 环加成反应的可能性。并画出前沿轨道 (HOMO、LUMO) 相互作用图。

4. (5分) 对于正八面体型配合物, 根据配位场理论, 中心离子的 d 轨道将分裂为 t_{2g} 和 e_g 两个能级。完成下列问题:

- (1) 上述两个能级的简并度各为多少?
- (2) d 电子在两个能级上的填充受到 Δ (能级分裂的大小), J (双电子库仑积分), K (双电子交换积分) 的影响分别如何? 请对 $d^1 \sim d^{10}$ 分别加以总结。
- (3) 说明以 CN^- 为配体的配合物一般为低自旋状态。
- (4) 说明 $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 是高自旋配合物, 而 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 是低自旋配合物。

C_{2v}	E	C2	σ_v	σ_v'	
A_1	1	1	1	1	z
A_2	1	1	-1	-1	
B_1	1	-1	1	-1	x
B_2	1	-1	-1	1	y