

## 复 旦 大 学

6

## 年招收攻读硕士学位研究生入学考试试题

报考专业

无机化学  
分析化学  
有机化学  
物理化学 (含化学物理)  
高分子化学与物理  
放射化学  
环境化学

考试科目:

物理化学(含结构化学)

(共 5 页)

(一) 回答下列问题: (共14分)

1. 写出各式在什么条件下可以应用

(1)  $\Delta U = q$ ; (2)  $\Delta S \geq 0$ ; (3)  $\Delta G \leq 0$ ; (4)  $-\Delta A = w$ (5)  $\Delta G = \Delta A$ 2.  $C(s)$ ,  $CO(g)$ ,  $CO_2(g)$ ,  $O_2(g)$  在  $100^\circ C$  时达成平衡,

则此体系的物种数为 (a); 独立化学平衡关系式为 (b);

组分数为 (c); 相数为 (d); 自由度为 (e).

3. 根据能量均分定理, 在温度  $T$  时分子中的平动、转动和振动的每一自由度的能量分别是多少?

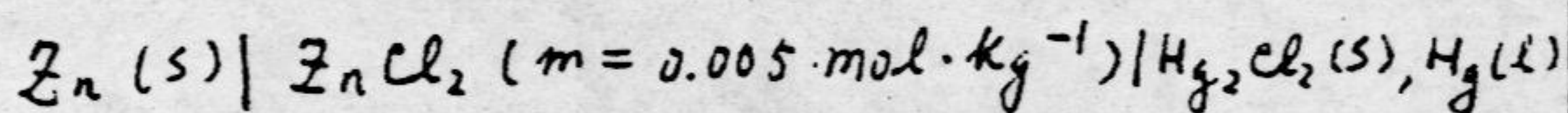
4. “在恒温恒压下, 化学反应总是向自由能降低的方向进行”应用此结论时, 还应有什么条件?

(二) (1) 试用自由能判据说明, 在  $100^\circ C$ ,  $1 \text{ atm}$ , 1 摩尔水蒸发为蒸汽是热力学可逆过程; (2) 已知上述过程的蒸发



热为  $4720 \text{ cal/mol}$ , 求其嫡变, 并用此结果说明过程的性质; (3) 求上述过程的功函变化  $\Delta A$ , 并说明能否用此结果说明过程的性质; (4) 若上述过程的终态是  $100^\circ\text{C}$ ,  $0.5 \text{ atm}$  的水蒸汽, 求此过程的  $\Delta U$  和  $\Delta G$ , 假定蒸汽为理想气体。(10分)

(三)  $25^\circ\text{C}$  时下列电池的电动势为  $1.227 \text{ V}$



求 (1) 此电池的标准电动势;

(2) 求  $\Delta G^\circ$  (设计算离子平均活度系数的极限公式中常数  $A = 0.509$  )。(12分)

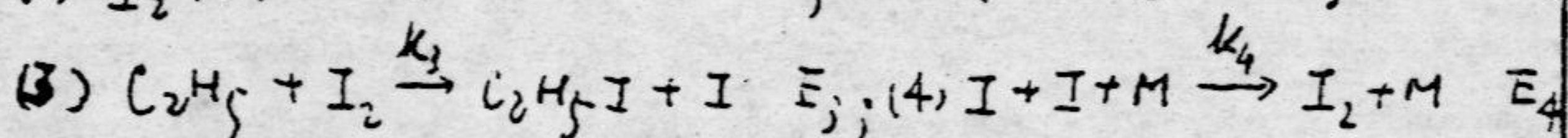
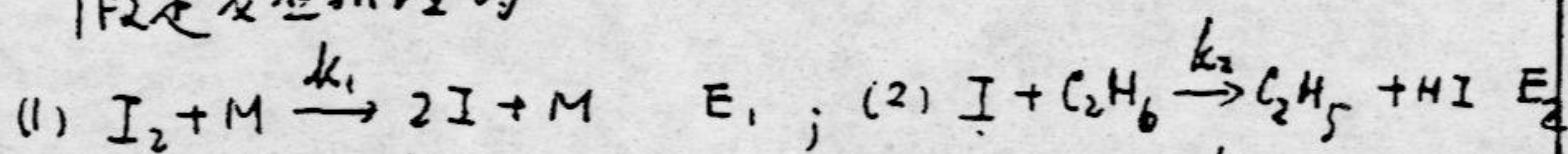
(四) 计算  $\text{SO}_2$  在  $298^\circ\text{K}$  的内能  $U$ , 假定平动能和转动能符合能量均分定理, 振动频率为  $\bar{\nu}_1 = 1151.4 \text{ cm}^{-1}$

$\bar{\nu}_2 = 517.7 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\bar{\nu}_3 = 1361.8 \text{ cm}^{-1}$ , 电子部分贡献可忽略不计。(12分)

(五) 在  $500-600 \text{ K}$ , 测得反应  $\text{I}_2 + \text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{I} + \text{HI}$

的速率方程为  $-\frac{dP_{\text{C}_2\text{H}_6}}{dt} = k_{\text{表}} P_{\text{I}_2}^{1/2} P_{\text{C}_2\text{H}_6}$

假定反应机理为





根据所给的反应机理

- (1) 导出具体的反应速率方程并得出表观速率的表达式;
- (2) 导出表观活化能  $E_a$  与基元反应活化能  $E_0$  之间的关系式。 (12分)

(六) 对于  $\text{He}$  原子, 分别回答下列问题: (12分)

- (1) 用原子单位写出  $\text{He}$  原子的电子运动定态薛定谔方程;
- (2) 用斯莱特行列式表示基态  $\text{He}$  原子的完全波函数;
- (3) 求基态  $\text{He}$  原子的光谱项和光谱支项;
- (4) 比较  $\text{He}$  和  $\text{He}^+$  的  $2s$  电子的能量高低, 并说明理由;
- (5) 若氦原子可能有以下两种不同激发态

$$(i) (1s)^1 (2s)^1; (ii) (1s)^1 (2s)^1$$

问哪种能态能量较低? 为什么?

(6) 已知  $\text{He}$  原子的第一电离能  $I_1 = 24.2 \text{ eV}$ , 第二电离能

$I_2 = 54.4 \text{ eV}$ , 试求在  $\text{He}$  原子中的电子-电子相互作用能。

(七) 由  $\text{H}_2\text{O}_2(\text{g})$  的生成热  $\Delta H_f = -133 \text{ kJ/mol}$ ,  $\text{OH}$  键能为  $427 \text{ kJ/mol}$ , 而  $\text{H}_2$  和  $\text{O}_2$  的解离能分别为  $436$  和  $498 \text{ kJ/mol}$ , 试求  $\text{O}-\text{O}$  键的键能。

(2) 已知  $\text{CH}_2\text{F}_2$  分子中  $\text{C}$  是不等性  $\text{sp}^3$  杂化, 试求  $\angle \text{HCH} = 112^\circ$



试求  $\angle FCF$  的值

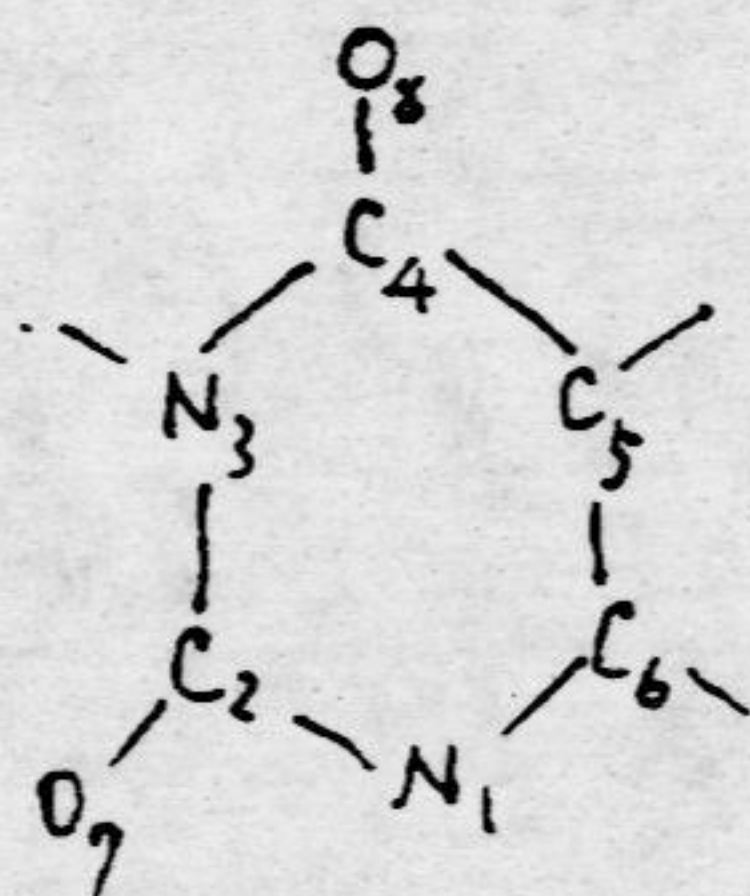
(3) 腺嘌呤是一个在生命科学中很有用的平展共轭分子，它具有如图所示的招牌结构的  $\sigma$  键骨架，并且具有  $\pi_n^m$  型共轭大  $\pi$  键，试问  $m, n$  分别是什么值，并用 HMO 方法处理的久期行列式

(假定所有  $\alpha_O = \alpha_N = \alpha_C = \alpha$

$\beta_{C-O} = \beta_{C-N} = \beta_{C-C} = \beta$ )

元素符号下标为原子编号，

(共 12 分)



(11) 某离子晶体经实验测定属立方晶系，晶胞参数  $a = 400 \text{ pm}$ 。在晶胞中顶角位置为  $\text{Mg}^{2+}$  占据，体心位置为  $\text{K}^+$  占据，所有棱心位置则为  $\text{F}^-$  所占据。

(1) 用分数坐标表示该离子在晶胞中的位置；

(2) 写出此晶体的化学表达式简式；

(3) 写出此晶体的点阵型式；

(4) 指出  $\text{Mg}^{2+}$  的配位数和  $\text{K}^+$  的配位数；

(5) 根据离子半径值  $R(\text{Mg}^{2+}) = 75 \text{ pm}$ ,  $R(\text{K}^+) = 133 \text{ pm}$  和  $R(\text{F}^-) = 133 \text{ pm}$ ，说明上述配位数是否合理？为什么？

(6)  $\text{K}^+$  和  $\text{F}^-$  离子联合组成了哪种形式的空位群？



- (2) 已知 HCl 的最低 = 基振动谱线的波数是  $2885.9$  和  $5668.0 \text{ cm}^{-1}$ . 试计算其谐振频率  $\tilde{\omega}$ , 非线性常数  $x$  零点能和力常数  $K$  的值 (共16分)

常用的物理常数:

光速  $c = 3.0 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$  普朗克常数  $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$

电子电量  $e = 1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$ , 电子质量  $m_e = 9.1 \times 10^{-31} \text{ kg}$

阿伏加德罗常数  $N_A = 6.023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

玻耳兹曼常数  $k = 1.381 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$

气体常数  $R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$