

## 复 旦 大 学

## 1997 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 4 页）

## (一) 简要解释下列名词

1. 热力学可逆过程
2. 体系的自由度
3. 配分函数
4. 麦克斯韦-玻耳兹曼分布
5. 稳态近似

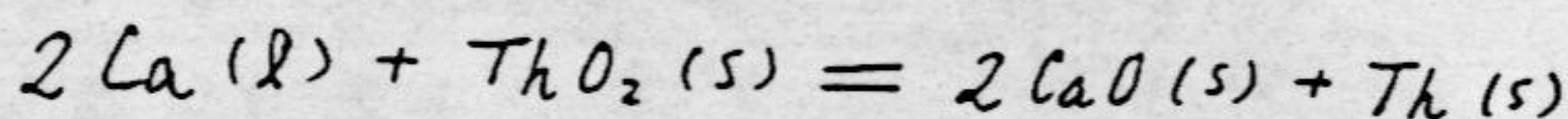
(15分)

(二) 1升理想气体在  $T = 300\text{K}$ , 压力为  $506.625\text{kPa}$ , 恒温可逆膨胀到体积为10升, 计算:

1. 所作的最大功
2.  $\Delta U, \Delta H, \Delta G, \Delta A$

(10分)

(三) 在压力为  $101.325\text{kPa}$  下, 反应



在电池内进行时, 在  $1375\text{K}$  和  $1275\text{K}$  的  $\Delta_r G_m$  分别是  $-20.92$  和  $-28.48\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

1. 计算电池反应在  $1375\text{K}$  时的  $K_a, \Delta_r G_m^\theta, \Delta_r H_m^\theta$  和  $\Delta_r S_m^\theta$ , 并计算电池在该温度恒温可逆操作时的  $Q$  和  $W_{\text{电}}$ .



2. 计算在  $101.325 \text{ kPa}$  时  $\text{Ca (l)}$  还原  $\text{ThO}_2(\text{s})$  所需的最低温度. (12分)

(四) 气体  $\text{AsH}_3$  分解为  $\text{As (s)}$  和  $\text{H}_2$  的速率是一级反应, 在一个真空容器中, 引入  $\text{AsH}_3$ , 当  $t=0$  时,  $P_0 = 1 \times 10^5$  在  $3 \text{ h}$  后,  $P = 874 \text{ mmHg}$ , 确定在无限长时间的  $P$  值,  $P$  对时间的变化如何? 写出速率常数和  $t_{1/2}$  (半衰期, 即反应一半所需时间) (11分)

(五)  $25^\circ\text{C}$  时在一个两相的溶液系统中, 组分 1 的平衡蒸气压可用下式表示

$$P_1 = 200 x_1 (1 + 2x_2^2 + 6x_2^3) \text{ (torr)}$$

1. 对组分 1, 计算拉乌尔定律常数 ( $P_1^*$ ) 和亨利定律常数 ( $K_{H,x}$ ).
2. 以纯溶剂为标准态, 计算当  $x_1 = 0.50$  时, 组分 1 的活度系数
3. 以符合亨利定律的纯溶剂为标准态, 计算  $x_1 = 0.50$  时组分 1 的活度系数. (12分)

(六) 对于  $\text{He}$  原子:

1. 写出  $\text{He}$  原子的 Schrödinger (薛定谔) 方程, 并说明方程中每一项的物理意义.
2. 比较  $\text{He}^+$  离子的  $2s$  和  $2p$  状态能量高低, 简述理由.



3. 已知  $\text{He}^+$  离子的 1s 态的波函数为

$$\psi_{1s} = \left(\frac{Z^3}{\pi a_0^3}\right)^{1/2} e^{-Zr/a_0}$$

计算 1s 电子离核的平均距离  $\langle r \rangle$ .

4. 已知  $\text{He}$  原子第一电离能  $I_1 = 24.59 \text{ eV}$ , 计算它的第一电离能  $I_2$ .

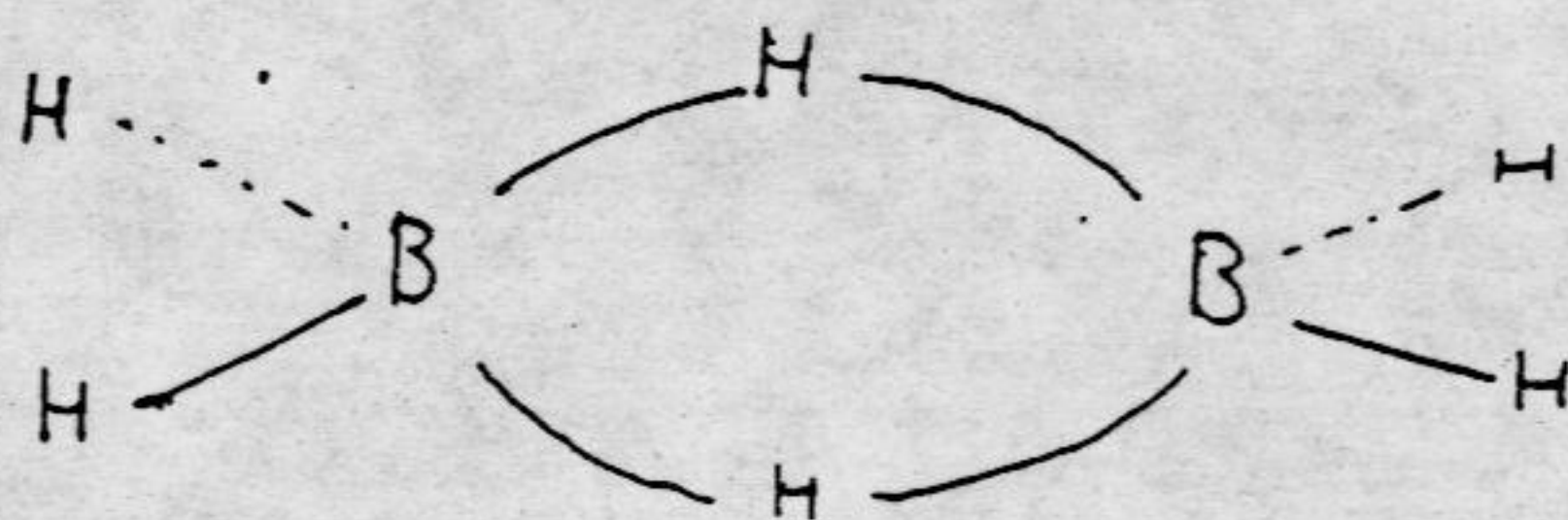
5. 根据上题结果, 计算  $\text{He}$  原子在 1s 轨道上两个电子之间的排斥能, 有效核电荷及屏蔽常数

(第 3 题可利用积分公式  $\int_0^\infty x^n e^{-ax} dx = \frac{n!}{a^{n+1}}$ )

(16分)

(七) 1. 下列 AB 型分子  $\text{NO}$ ,  $\text{CN}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{XeF}$  等中哪几个是负离子  $\text{AB}^-$  比中性分子更稳定, 而哪几个是正离子  $\text{AB}^+$  更稳定? 简述理由.

2. 在乙硼烷中 B 原子是用  $sp^3$  不等性杂化轨道和 H 形成桥键. 已知桥键之间的夹角为  $\angle \text{H-B-H} = 97^\circ$ , 求形成三中心桥键的 B 原子杂化轨道中 s 轨道成分是多少?



(12分)



(11) 试根据  $\text{NaCl}$ ,  $\text{CsCl}$ ,  $\text{CaF}_2$  和  $\text{ZnS}$  的实际结构,

填充下表:

(12分)

| 样品                | 负离子堆积形式  | 正离子占有空隙形式 | 空隙占有百分率 | 正负离子最短距离           | 晶胞参数               |
|-------------------|----------|-----------|---------|--------------------|--------------------|
| $\text{NaCl}$     |          |           | 100%    | $2.79 \text{ \AA}$ |                    |
| $\text{CsCl}$     |          |           |         |                    | $4.05 \text{ \AA}$ |
| $\text{CaF}_2$    |          | 立方体空      |         | $2.38 \text{ \AA}$ |                    |
| $\text{ZnS}$ (闪方) | 立方面心 (A) |           |         | $2.65 \text{ \AA}$ |                    |