

# 复旦大学

## 1998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  
高分子化学与物理  
放射化学  
环境化学  
材料物理

考试科目：物理化学（含结构化学）

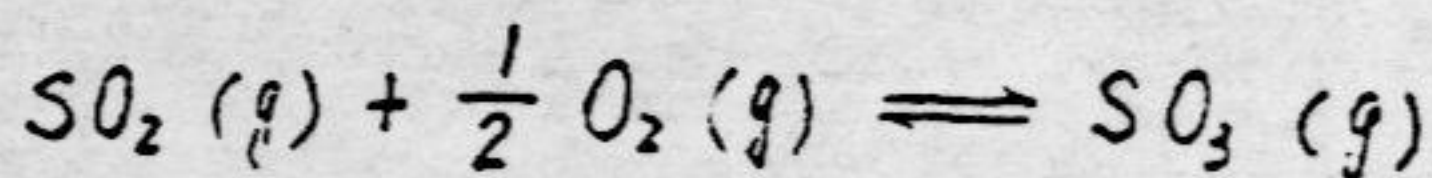
（共 5 页）

一、1 mol Ar 气从 25°C 加热到 125°C，相应的压力从 4.93 巴到 6.60 巴，假定该 Ar 气为 Vardar Waals 气体，其焦耳-汤姆孙系数  $\mu_{J.T} = \left(\frac{2a}{RT} - b\right) / C_p$  导出  $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T$  表示，并计算该过程的  $\Delta H$  值，已知

$$a = 1.363 \text{ dm}^6 \cdot \text{bar} \cdot \text{mol}^{-2}, \quad b = 0.03219 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1},$$

$$C_p = 20.786 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}, \quad 1 \text{ 巴} = 10^5 \text{ Pa} \quad (12 \text{ 分})$$

二、计算 100 巴和 25°C 时反应



的  $K_x$ ，已知  $\Delta G_{298K}^\ominus = -70.87 \text{ KJ}$ ， $\gamma(\text{SO}_2) = 0.059$ ，

$\gamma(\text{O}_2) = 0.95$  和  $\gamma(\text{SO}_3) = 0.022$ ，若原始的反应混合物中含 1.00 mol  $\text{SO}_2$  和 0.50 mol  $\text{O}_2$ ，求  $K_x$  与平衡转化率  $x$  之间的表示式。  
(12分)

三. (1) 一个粒子在一维箱中的能量表式为 (12分)

$$E_n = n^2 \frac{h^2}{8ma^2}$$

式中  $E_n$  是对应于整数  $n = 1, 2, 3, \dots$  的状态的能量,  $h$  是 plank 常数,  $m$  是粒子的质量,  $a$  是箱的长度.

(a) 若用  $E_i$  表示前四个能级的能量, 试写出它们的表示式;

(b) 若要满足总能量  $E_{\text{总}} = 81E_1$ , 试写出三个粒子的几种可能的分布, 试问  $(0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 1, 0, \dots)$  是一种可能的分布吗? 为什么?

(c) 计算三个粒子要满足总能量  $E_{\text{总}} = 81E_1$  的各个分布的热力学几率 ( $\Omega$ ), 及其中一种分布  $(1, 0, 0, 1, 0, 0, 0, 1, 0, \dots)$  出现的几率.

(2) 化学反应  $A \rightleftharpoons B$

分子 A 有三个等间隔的能态 (电子态), 能态间的能量

为  $E_A = 1 \times 10^{-22}$  J, 分子 B 有三个能态 (电子态), 是

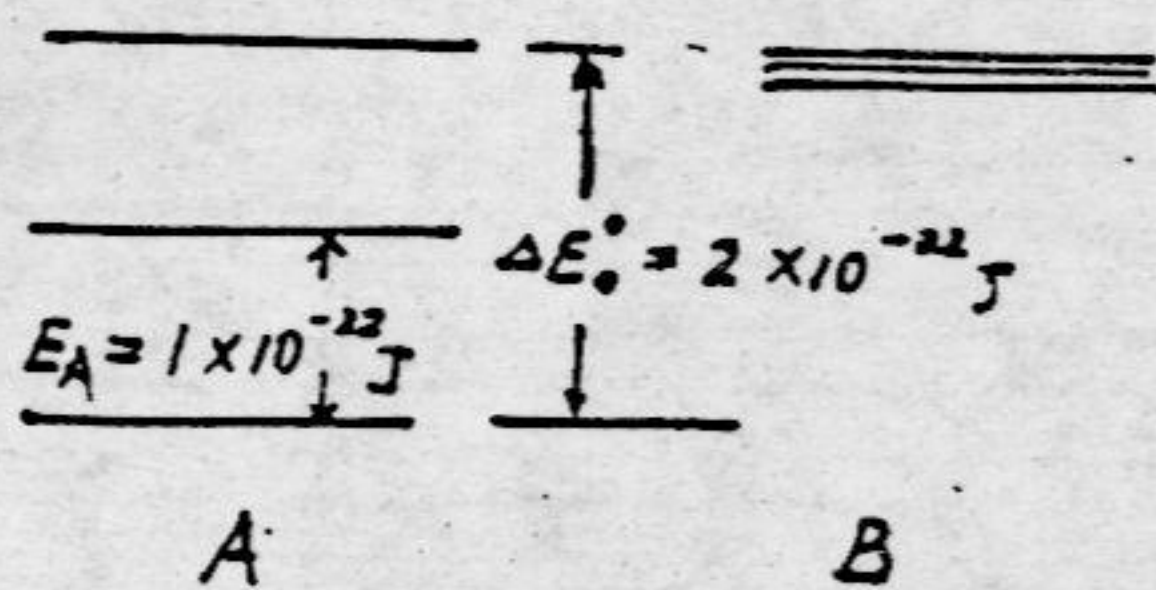
三重态, (即各个能态的能量相等), 它处于 A 的基态之上,

能量为  $\Delta E_0^0 = 2 \times 10^{-22}$  J,

情况如图所示. 计算  $25^\circ\text{C}$  的

反应的平衡常数  $K$ , 已知

$R = 1.3807 \times 10^{-23}$  J·K<sup>-1</sup>;



提示: 设 A 和 B 是单原子分子,

可以只考虑平动和电子配分函数, 又假设 A 和 B 的平动配分函数相等.

四. 已知  $25^{\circ}\text{C}$  时  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  标准半电池的还原电位为  $0.7991\text{V}$ , 实验给出  $\text{AgCl}$  的  $K_{\text{sp}} = 1.56 \times 10^{-10}$ , 计算  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  电极的标准半电池的还原电位。 (12分)

五. (1) 从下表数据

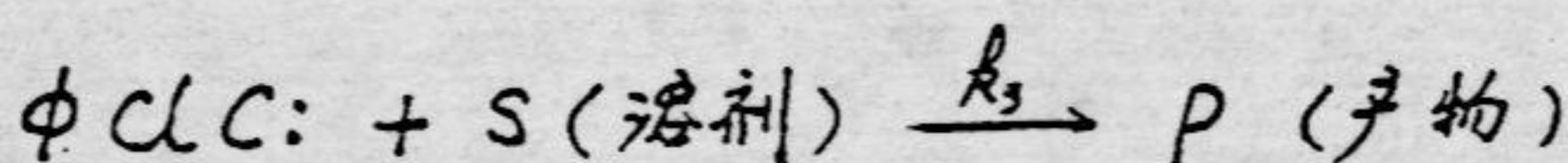
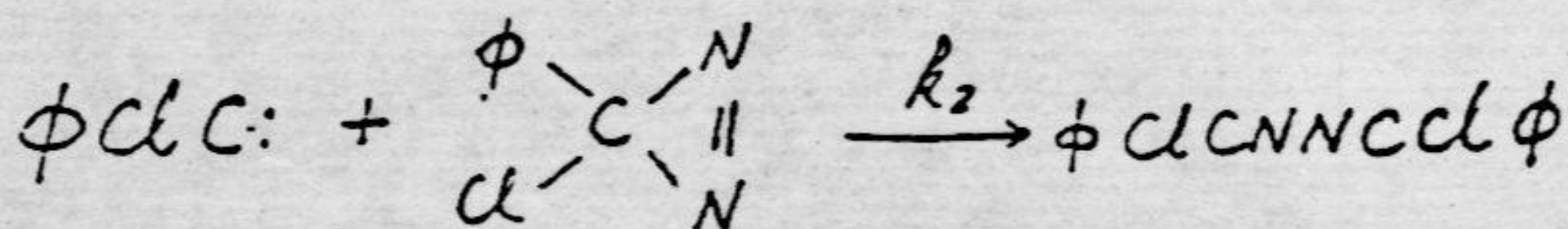
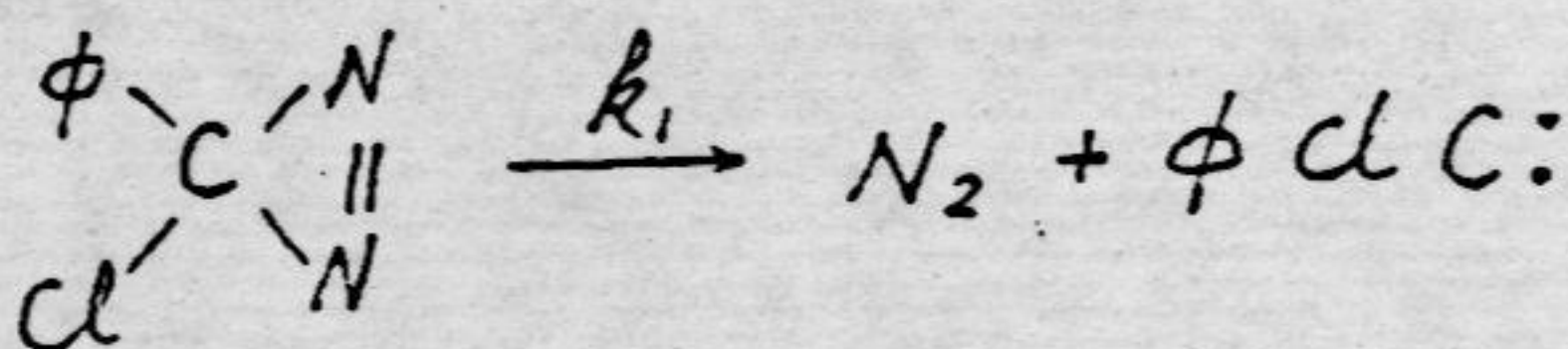
$-\frac{dC_A}{dt}/\text{M}\cdot\text{s}^{-1}$	0.05	0.10	0.20	0.40
$C_{A,0}/\text{M}$	1	1	2	2
$C_{B,0}/\text{M}$	1	2	1	2

计算速率方程

$$-\frac{dC_A}{dt} = k C_A^a C_B^b$$

中的反应级数  $a$  和  $b$  以及速率常数  $k$ 。

(2) 在环己烷中于  $90^{\circ}\text{C}$  3-氯-3-phenylazirine 的热分解机理为:



导出以  $-\frac{dC(\phi \text{C} \text{C} \text{N} \text{N})}{dt}$  表示的总包反应的速率方程,

若溶剂的浓度很高, 反应为几级?

(12分)

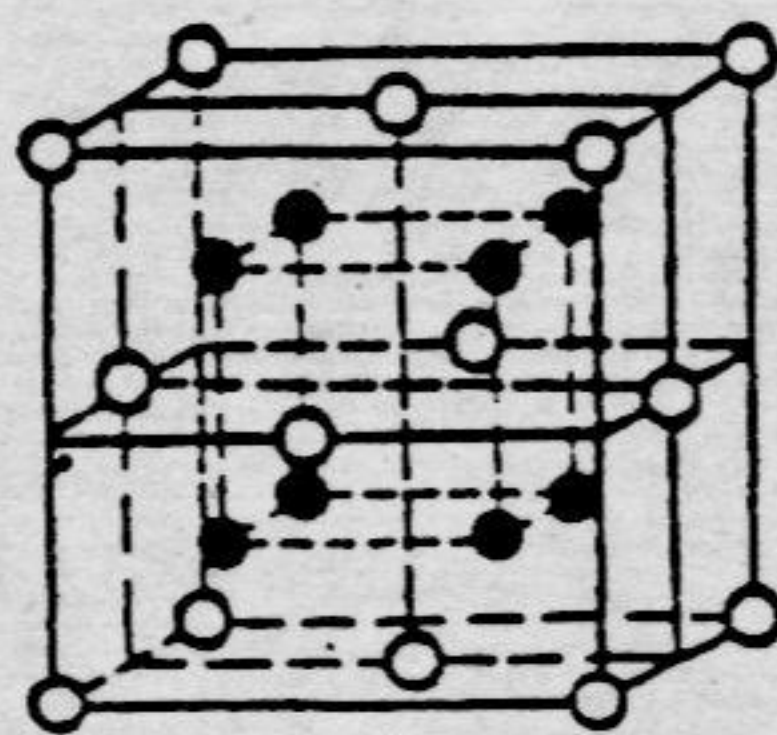
六. (1) 试求氢原子波函数  $\psi = C_1 \phi_{2,1,0} + C_2 \phi_{2,1,1} + C_3 \phi_{3,1,1}$  (波函数  $\psi$  和  $\phi$  都是归一化的) 所描述的状态的平均能量, 平均角动量, 能量  $-\frac{1}{8}$  原子单位状态出现的概率, 角动量为  $\sqrt{2}$  状态出现的概率, 以及角动量在 z 轴上分量为  $2\hbar$  出现的概率。

(2) 已知下列元素的原子序数 Mg (12), Co (27), Si (14) 求其基态的核外电子排布和光谱基项 (即基态光谱支项)。  
(14分)

七. (1) 在  $\text{CH}_2\text{F}_2$  分子中, C 原子采用不等性  $sp^3$  杂化, 两个 C-H 键等长, 两个 C-F 键也等长且  $\angle\text{HCH} = 112^\circ$  求  $\angle\text{FCF}$  以及  $\angle\text{HCF}$ . (已知杂化轨道夹角公式  $\cos\theta_{ij} = -\frac{\sqrt{\alpha_i \alpha_j}}{\sqrt{1-\alpha_i} \sqrt{1-\alpha_j}}$   $\alpha$  是杂化轨道中 s 轨道成份)

(2) 试用 HMO 法处理烯丙基自由基 ( $\text{CH}_2 = \text{CH} - \dot{\text{C}}\text{H}_2$ ), 求出分子轨道的能级, 并说明其自由基、阳离子和阴离子的电子排布及离域能。  
(14分)

八. (1)  $\text{Li}_2\text{O}$  是属立方晶系, 晶胞如右图所示



(a) 写出晶胞内所有原子的分数坐标;

(b) 分别标出 Li 和 O 的配位数和配位形式;

(c) 写出晶胞的点阵型式和所属分子点群。

(2) 钙钛矿具有边长为  $384 \text{ pm}$  的立方晶胞,  $\text{Ca}$ ,  $\text{Ti}$  和  $\text{O}$  原子分别处在它的顶角, 体心和面心位置上,

(a) 给出钙钛矿的化学计量式;

(b) 计算晶体密度 (原子量是  $\text{Ca}: 40.08$ ;  $\text{Ti}: 47.88$ ;  $\text{O}: 16.00$ )

(c) 分别说明  $\text{Ca}$  和  $\text{Ti}$  周围的  $\text{O}$  配位数并验证静电键规则。

(12分)