

复旦大学

2001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

考试科目：物理化学（含结构化学）

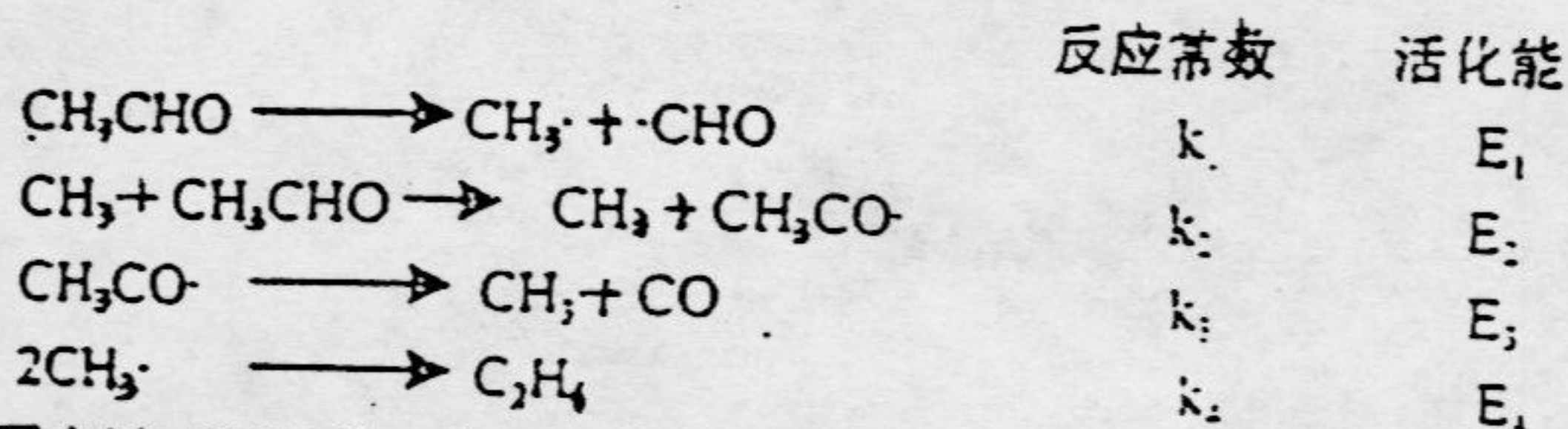
(共 2 页)

1. (10分) 某气体状态方程为  $PV = RT + BP$  ( $B > 0$ ), 问 (1) 绝热向真空膨胀, 该气体的温度有无变化? (2) 经节流膨胀后, 它的温度又如何变化?
2. (10分) 某物质 A 按下式解离成 B 和 C:  $2A = B + C$   
若 A、B 和 C 均为理想气体, 在总压力为  $1.01325 \times 10^5$  Pa, 温度为 300K 时测得有 40% 的 A 解离; 在恒压下温度升高 10 K, A 解离 41%, 求该体系的标准反应热。
3. (1) (10分) 有十个分子放在容器等容器的两部分, 问有几种宏观态? 每种宏观态各具有多少种微观态? 每种微观态出现的概率是多少?
- (2) (10分) 按照不同的能量零点标度, 可以给出两种不同形式的配分函数

$$q = \sum_{i=0}^{\infty} g_i e^{-\epsilon_i / k_B T}, \quad q' = \sum_{i=0}^{\infty} g_i e^{-\epsilon_i' / k_B T}$$

式中  $\epsilon_i$  和  $\epsilon_0$  分别是第  $i$  能级和最低能级的能量,  $g_i$  为  $\epsilon_i$  能级的简并度。回答:

- (1) 在  $q$  和  $q'$  中最低能级的能量分别是多少?
- (2)  $q$  和  $q'$  之间存在什么定量关系?
4. (10分) 乙醛热分解反应机理如下:



试写出以  $d[\text{CH}_3]/dt$  表示的速率方程式, 及反应的表现活化能与各基元反应活化能的关系。

5. (10分) 常用可充式铅蓄电池电池表式为  
 (-) Pb | H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1 mol/kg) | PbO<sub>2</sub> (+)
- (1) 写出电池放电时电极反应和总反应。
  - (2) 写出电池充电时电极反应和总反应。
  - (3) 已知在 25°C 时 PbSO<sub>4</sub>(s), H<sub>2</sub>O(l), PbO<sub>2</sub>(s) 和 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1 mol/kg) 的生成自由能  $\Delta_f G^\ominus$  分别是 -811.24, -237.19, -218.99, -741.99 kJ/mol, 求放电反应的  $\Delta_r G^\ominus$  和电池标准电动势。
6. (20分) 对 Li 原子, 解答下列问题:
- (1) 原子单位写出它的哈密顿算符和每一项的物理意义。
  - (2) 写出基态 Li 原子的光谱项和光谱支项。
  - (3) 用行列式形式写出基态 Li 原子的完全波函数。
  - (4) 写出 Li<sub>2</sub> 分子的电子轨道排布式。
  - (5) 用分子轨道理论解释 Li<sub>2</sub> 分子能够稳定存在的原因。
  - (6) 用能带理论解释金属 Li 的导电性。
7. (10分) 单晶硅具有和金刚石相同的 A<sub>1</sub> 型圆球密堆积结构。试计算该结构中原子 (圆球) 的空间占有率。
8. (10分) 对 CO 分子, 转动光谱中  $J = 0 \rightarrow 1$  的跃迁发生在 3.8424 cm<sup>-1</sup> 处, 计算该分子的平衡核间距, 在 CO 分子中能够看到 2169.8 cm<sup>-1</sup> 强吸收峰, 且非谐性常数是  $6.13 \times 10^{-3}$ , 计算 CO 的简正振动频率, 力常数和零点能 (用 cm<sup>-1</sup> 表示)。