

**复旦大学**  
**2001 年招收攻读硕士学位研究生入学考试试题**  
**试题名称:物理化学**

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  $1.01325 \times 10^4 \text{ Pa}$ , 温度为 300K 时测得有 40% 的 A 解离; 在恒压下温度升高 10K, A 解离 41%, 求解体系的标准反应热。

3. (1)(10 分)有十个分子放在容器等容积的两部分, 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

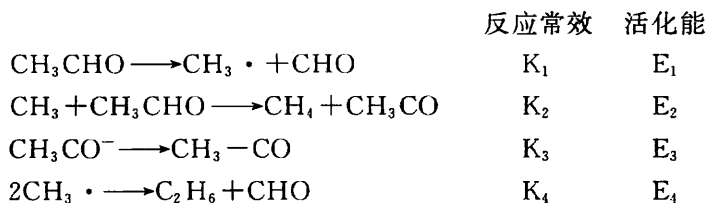
$$q = \sum_{i=0}^n g_i e^{(g_i - \epsilon_i) k_b T} \quad q' = \sum_{i=3}^n g_i e^{-g_i \epsilon_i T}$$

式中  $\epsilon_i$  和  $g_i$  分别是第  $i$  能级和最低能级的能量,  $g$  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?

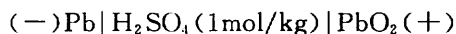
② $q$  和  $q'$  之间存在什么定量关系?

4. (10 分)乙醛热分解反应机理如下:



试写出以  $d[\text{CH}_4]/dt$  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



(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  $\text{PbSO}_4(\text{s})$ ,  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ ,  $\text{PbO}_2(\text{s})$  和  $\text{H}_2\text{SO}_4(1 \text{ mol/kg})$  的生成自由能  $\Delta_f G_m$  分别是  $-811.24$ ,  $-237.19$ ,  $-218.99$ ,  $-741.99 \text{ kJ/mol}$ , 求放电反应的  $\Delta_r G_m$  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)用行列形式写出基态 Li 原子的完全波函数。

(4)写出  $\text{Li}_2$  分子的电子轨道排布式。

(5)用分子轨道理论解释  $\text{Li}_2$  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  $A_1$  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  $3.8424\text{cm}^{-1}$  处,计算该分子的平衡核间距,在 CO 分子中能够看到  $2169.8\text{cm}^{-1}$  强吸收率,且非谐性常数是  $6.13 \times 10^{-2}$ ,计算 CO 的简正摆动频率,力常数和零点能(用  $\text{cm}^{-1}$  表示)。

**复旦大学**  
**2002 年招收攻读硕士学位研究生入学考试试题**  
**试题名称:物理化学**

**一、简答题(共 30 分,每小题 5 分):**

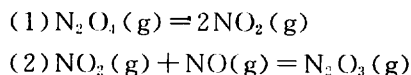
1. 什么是定域轨道? 什么是离域轨道? 两者的关系如何?
2. 试分别用分子轨道理论和价键理论解释  $B_2$  的稳定性及其磁性。
3. 写出晶体中可以独立存在的所有宏观对称元素。
4. 什么是 XPS 和 UPS? 简述其原理。
5. 何谓稳态近似,它适用于什么样的反应条件?
6. 配分函数的值与能量零点的选取有什么关系? 它们对哪些热力学函数计算值有影响,对哪些没有影响?

**二、计算题(共 70 分,每小题 10 分)**

1. 若某气体方程为  $pV = RT + ap$  ( $a > 1$ , 为常数)

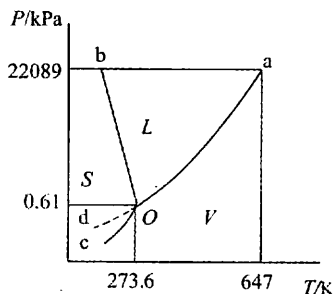
问其内能是否与气体体积有关? 焓是否与气体体积有关? 该气体经节流膨胀后温度是否变化?

2. 300K 下,两个体积均为  $1\text{dm}^3$  的容器通过一活塞相连。抽空容器并关闭活塞。在左容器中放入  $1.3\text{gN}_2\text{O}_4$ ,平衡后容器内压力为  $40\text{kPa}$ 。在右边容器内放入压力为  $37\text{kPa}$  的  $\text{NO}$ 。打开活塞使容器相通,反应平衡时气体压力为  $39\text{kPa}$ 。已知容器中可能的反应为



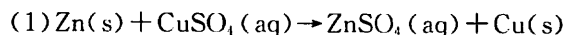
求它们的平衡常数。

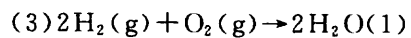
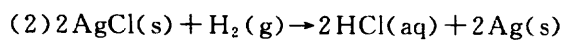
3. 下图为水的相图,请说明(1)三相点的温度比冰点温度略高的原因,并列相应计算式(不必计算), (2)过冷水出现的原因, (3)冰水平衡线斜率为负值的原因,列出计算式(不必计算), (4)可否不通过蒸发或沸腾,即液气界面将液体水转换为水蒸气,并在图中标出路线。



4. 气体  $\text{AsH}_3$  分解为  $\text{As}(\text{s})$  和  $\text{H}_2$  的速率适合一级反应规律,在一个真空容器中引入  $\text{AsH}_3$ ,当  $t=0$  时,  $p_0=760\text{mmHg}$ ,在 3 小时后,  $p_0=874\text{mmHg}$ ,确定在无限长时间的  $p$  值,  $p$  对时间的变化如何? 计算速率常数  $K$  和半衰期  $t_{1/2}$ 。

5. 根据下列反应方程式,设计出相应的原电池电动势的 Nernst 方程式:





6. 用直径为 57.3mm 的相机测得铜粉末的衍射数据如下:

$L/\text{mm}$  22.0 25.7 37.7 45.2 47.8 58.7 68.5 72.8

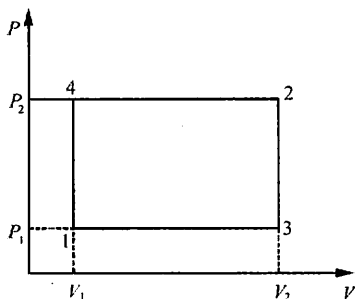
所用 X 射线为 Cu 的  $K_\alpha$  线 ( $\lambda = 154.8\text{pm}$ )。铜是立方晶系, 密度为  $8.92\text{gcm}^{-3}$ 。计算

(1) 铜的晶胞参数; (2) 每个晶胞中所含原子的数目。(10 分)

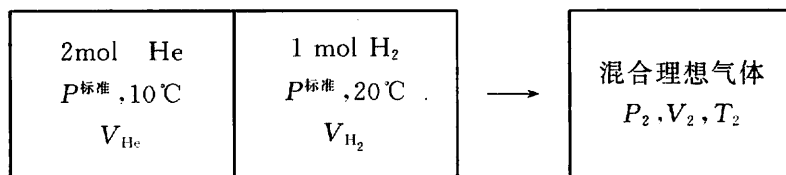
7. 证明  $p$  轨道上电子全充满时, 电子云呈球对称。

**复旦大学**  
**2003 年招收攻读硕士学位研究生入学考试试题**  
**试题名称: 物理化学**

1. 1 摩尔理想气体经下面图所示的两种不同的途径, 由始态 1 变成终态 2。已知  $p_1 = 101.315 \text{ kPa}$ ,  $V_1 = 22.4 \text{ dm}^3$ ,  $p_2 = 202.63 \text{ kPa}$ ,  $V_2 = 44.8 \text{ dm}^3$ , 气体热容为  $C_{v,m} = \frac{3}{2}R$ , 计算气体在这两种途径中从环境中吸收的热量。

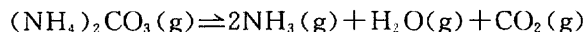


2. 如图所示的刚性绝热体系, 求抽出隔板达平衡后体系的熵变  $\Delta S$



3. 指出下列各体系的平衡相数、组分数和自由度:

- (1) 在指定压力下, 固体 NaCl 和它的饱和溶液;
- (2) 水蒸气, 固体 NaCl 和它的饱和溶液;
- (3) TiCl<sub>4</sub> 和 SiCl<sub>4</sub> 的溶液以及它们的蒸气;
- (4) 常温和高温下的 Fe(s), FeO(s), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(s), CO(g), CO<sub>2</sub>(g);
- (5) 反应开始前, 只存在 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 反应达平衡时:



4. 已知氮原子的第一电离能  $I_1 = 24.59 \text{ eV}$ , 计算 (1) 第二电离能; (2) 1s 轨道上两个电子的互斥能; (3) 有效核电荷; (4) 屏蔽常数。

5. 在 CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub> 分子中, 原子采用不等性 sp<sup>3</sup> 杂化, 两个 C—H 键等长, 两个 C—F 键也等长, 且  $\angle\text{HCH} = 112^\circ$ , 求  $\angle\text{FCF}$  和  $\angle\text{HCF}$ 。已知由两个杂化轨道组成化学键的夹角满足以下关系式:

$$\cos\theta_{ij} = \frac{\sqrt{a_i a_j}}{\sqrt{1-a_i} \sqrt{1-a_j}}$$

6. NiO 晶体为 NaCl 型结构, 将它在氧气中加热, 部分 Ni<sup>2+</sup> 将被氧化成 Ni<sup>3+</sup>, 成为 Ni<sub>x</sub>O ( $x <$

1), 今有一批  $\text{Ni}_x\text{O}$  测得密度为  $6.47\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ , 另由 X 射线衍射法测得  $d_{111}$  为  $240\text{pm}$ , 假定  $\text{NiO}$  在氧化过程中 O 的骨架形状不改变, ( $\text{Ni}$  的原子量为  $58.7$ )

(1) 计算  $\text{Ni}_x\text{O}$  的立方晶胞参数,  $d_{100}$  和  $d_{110}$ ;

(2) 计算  $x$  值, 写出标明  $\text{Ni}$  的价态的化学式 (如  $\text{Ni}_x^{3+}\text{Ni}_z^{2+}\text{O}$ );

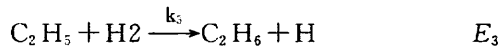
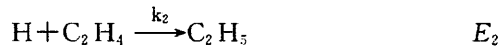
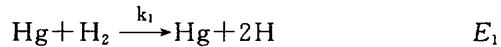
(3) 在  $\text{Ni}_x\text{O}$  晶体中,  $\text{O}^{2-}$  的堆积方式为?  $\text{Ni}$  在此堆积中占据哪种空隙? 占有率 (占有分数) 是多少?

(4) 在  $\text{Ni}_x\text{O}$  晶体中  $\text{Ni}-\text{Ni}$  最短距离是多少?

7.  $\text{N}_2\text{O}$  有一组间隙为  $0.838\text{cm}^{-1}$  的等间距线组成的微波谱, 其振动频率为  $2223.7$ 、 $588.78$  及  $1284.91\text{cm}^{-1}$ , 且都是红外活性的, 试推断  $\text{N}_2\text{O}$  的结构, 并说明其理由。

8. 现在研究一个特殊的双能级体系, 能级是非简并的, 假定靠人为的手段, 造成自旋能级上粒子数的反转, 那么高能态的电子就多于低能态的电子, 这是一种非平衡情况, 这种粒子的分布大大偏离了最可几分布, 假定我们仍然在形式上可用  $\frac{n_1}{n_0} = e^{-\epsilon_1/k_B T}$  来表示两能级上粒子数的比值, 我们随意称“ $T'$ ”为温度。试证明此温度比绝对温度低, 并求在什么温度对应于 (1) 在  $298\text{K}$  平衡时的粒子数分配倒转 (即上能级和下能级粒子数目对换); (2)  $10\text{K}$  平衡时的粒子数分配倒转; (3) 所有粒子数全在上面的能级。已知  $\epsilon_1 > 0$ , 取最低能级的能量为  $0$ ,  $\epsilon_0 = 0$ 。

9. 由汞蒸气存在下的乙烯加氢反应:  $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$ , 若按下面的机理进行:



(1) 求出以  $[\text{Hg}]$ ,  $[\text{H}_2]$  和  $[\text{C}_2\text{H}_4]$  表示的乙烷生成的速率方程;

(2) 导出表观活化能与基元反应活化能间的关系。

10. 有一化学电池为

$\text{Pb}, \text{PbSO}_4(\text{s}) | \text{SO}_4^{2-} (m=1, \gamma_{\pm} = 0.131) || \text{SO}_4^{2-} (m=1, \gamma_{\pm} = 0.131), \text{S}_2\text{O}_8^{2-} (a=1) | \text{Pt}$  已知  $\varphi_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-}} = 2.050\text{V}$ ,  $\varphi_{\text{PbSO}_4/\text{Pb}} = -0.351\text{V}$ ,  $S_{\text{Pb}}^{\circ} = 64.89\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $S_{\text{SO}_4^{2-}}^{\circ} = 17.15\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

计算  $25^{\circ}\text{C}$  时 (1) 电池的电动势; (2) 电池反应的平衡常数; (3) 可逆电池的热效应  $q_{\text{可}}$ ; (4) 电池以  $2\text{V}$  放电时的热效应  $q_{\text{不}}$

(以上每题 15 分)