

60

复旦大学

复旦前而不衰

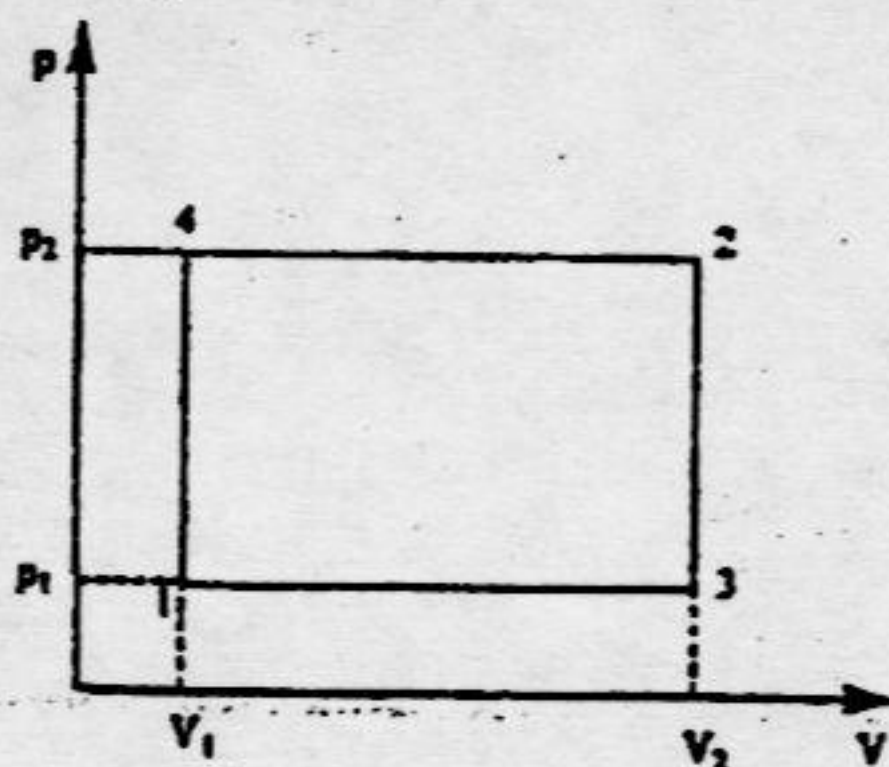
2003 年招收攻读硕士学位研究生入学考试试题

考试科目: 物理化学(含结构化学)

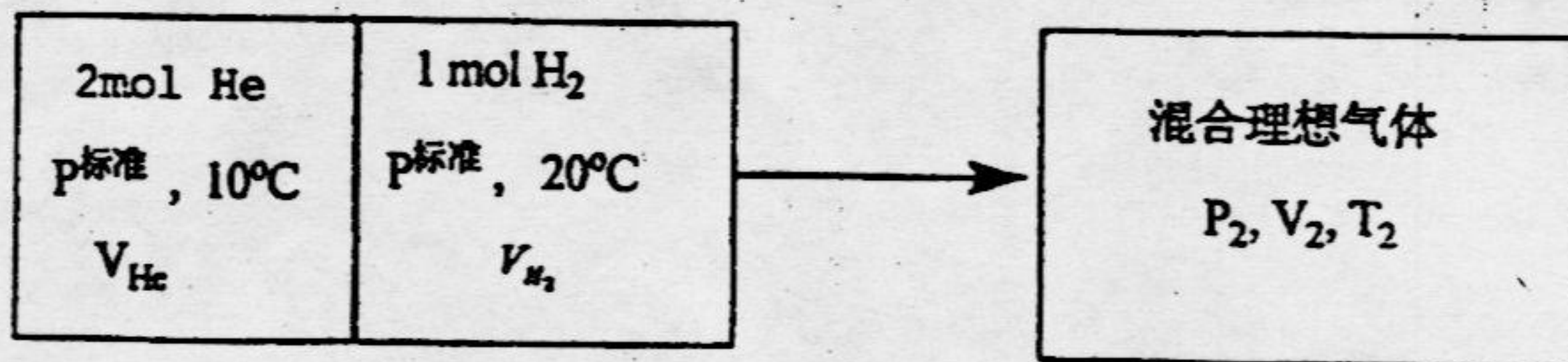
注意:答案请做在答卷纸上,做试题上一律无效。

(共 3 页)

(一)、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。



(二)、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 ΔS



(三)、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) TiCl₄ 和 SiCl₄ 的溶液以及它们的蒸气;
- (4) 常温和高温下的 Fe(s), FeO(s), Fe₂O₃(s), CO(g), CO₂(g);
- (5) 反应开始前, 只存在 (NH₄)₂CO₃, 反应达平衡时:
 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$

2003 物理化学

(四)、已知氢原子的第一电离能 $I_1 = 24.59 \text{ eV}$, 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。

(五)、在 CH_2F_2 分子中, 原子采用不等性 sp^3 杂化, 两个 $\text{C}-\text{H}$ 键等长, 两个 $\text{C}-\text{F}$ 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:

$$\cos\theta_{ij} = \frac{\sqrt{\alpha_i \alpha_j}}{\sqrt{1-\alpha_i} \sqrt{1-\alpha_j}}$$

(六)、 NiO 晶体为 NaCl 型结构, 将它在氧气中加热, 部分 Ni^{2+} 将被氧化成 Ni^{3+} , 成为 $\text{Ni}_x\text{O}(x < 1)$, 今有一批 Ni_xO 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 pm , 假定 NiO 在氧化过程中 O 的骨架形状不改变, (Ni 的原子量为 58.7)

(1) 计算 Ni_xO 的立方晶胞参数, d_{100} 和 d_{110} ;

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

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

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

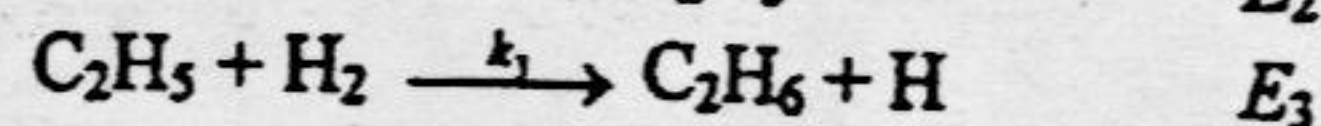
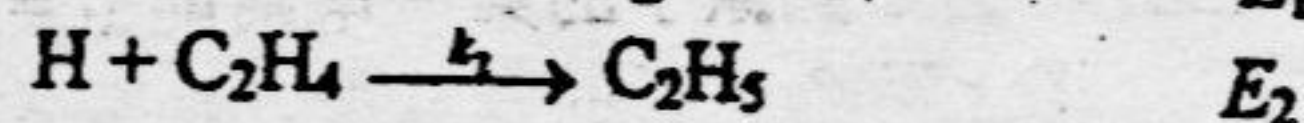
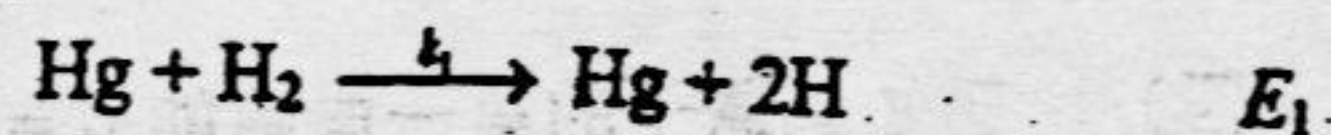
(七)、 N_2O 有一组间隔为 0.838 cm^{-1} 的等间距线组成的微波谱, 其振动频率为 2223.7 、 588.78 及 1284.91 cm^{-1} , 且都是红外活性的, 试推断 N_2O 的结构, 并说明其理由。

(八)、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, 那末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

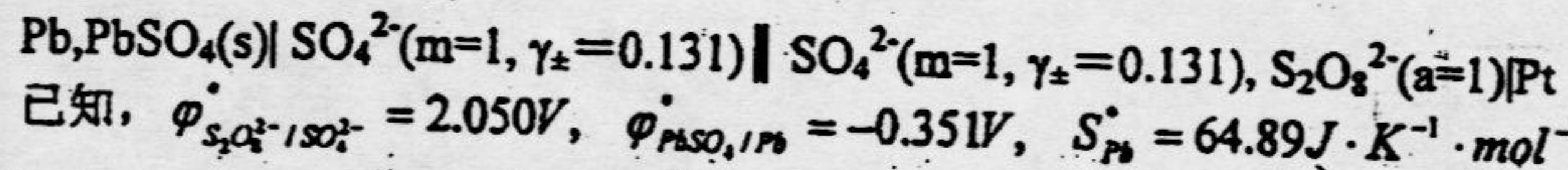
意称 “ T' ” 为温度。试证明此温度比绝对温度低, 并求在什么温度对应于 (1) 在 298 K 平衡时的粒子数分配倒转 (即上能级和下能级粒子数目对换); (2) 10 K 平衡时的粒子数分配倒转; (3) 所有粒子数全在上面的能级。已知 $\epsilon_1 > 0$, 取最低能级的能量为 0 , $\epsilon_0 = 0$ 。

(九)、由汞蒸气存在下的乙烯加氢反应: $C_2H_4 + H_2 \rightarrow C_2H_6$, 若按下面的机理进行:



- (1) 求出以 $[Hg]$, $[H_2]$ 和 $[C_2H_4]$ 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。

(十)、有一化学电池为



已知, $\varphi_{S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-}}^{\circ} = 2.050V$, $\varphi_{PbSO_4/Pb}^{\circ} = -0.351V$, $S_{Pb}^{\circ} = 64.89 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$

$S_{S_2O_8^{2-}}^{\circ} = 146.44 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$, $S_{PbSO_4}^{\circ} = 147.28 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$,

$S_{SO_4^{2-}}^{\circ} = 17.15 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$

计算 $25^{\circ}C$ 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 $2V$ 放电时的热效应 $q_{\text{不可}}$

(以上每题 15 分)