

北京师范大学  
2003 年招收攻读硕士学位研究生入学考试试题

专业：物理化学

科目代码：466

研究方向：物理化学各方向

考试科目：物理化学（含结构化学）

注：所有答题都写在答题纸上，并注明题号。

物理化学部分

(40 分) 一、简答下列各题（每题 4 分，共 10 题）

1. NO 是大气污染物之一，试用热力学原理判断，NO(g) 在常温常压下能否自发分解为 N<sub>2</sub>(g) 和 O<sub>2</sub>(g)（已知 298K、p<sup>θ</sup> 下 N<sub>2</sub>(g)，NO(g) 和 O<sub>2</sub>(g) 的解离焓分别为 941.7，631.8 和 493.7 kJ·mol<sup>-1</sup>）。
2. 若在不同温度下测得 N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(g) 的分解速率常数 k，你如何利用这些不同温度下的 k 值求出动力学中的一些重要的物理量？（至少举出 4 种，并写出计算的公式）。
3. 有人说表面张力就是比表面吉布斯自由能，这种说法是否正确？为什么？
4. 在  $E^{\theta} = (RT/nF) \ln K^{\theta}$  的关系式中，E<sup>θ</sup> 是电池达平衡时的电动势吗？K<sup>θ</sup> 是各物质处于标准态时的平衡常数吗？为什么？
5. 在不同的电导池中，对同一电解质溶液进行测量时，所得出的电导 G，电导率 K，摩尔电导率 λ<sub>m</sub> 是否都相同？K 和 λ<sub>m</sub> 在表示溶液导电能力方面有何不同？
6. 已知斜方硫变为单斜硫要吸热，在标准压力 p<sup>θ</sup> 时达成平衡的温度为 115℃，在 100 p<sup>θ</sup> 时达成平衡的温度为 120℃，问哪种晶型具有较大密度？
7. 试用化学平衡有关的原理解释：当打开冰镇啤酒瓶把啤酒倒入玻璃杯，杯中立即发出大量泡沫的现象。
8. 最近有人制造了一种燃料电池，一个电极通入空气，另一个电极通入汽油，电池的电解质是掺杂了 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 ZrO<sub>2</sub> 晶体，请说明人们为什么追求燃料电池氧化汽油而不在内燃机里燃烧汽油去产生动力的主要原因，你估计汽油燃料电池的最大障碍是什么？
9. 请用统计热力学的基本概念和原理，在分子水平上对热力学第一定律作出统计的解释。
10. 某化学反应若在 300 K、p<sup>θ</sup> 下在试管中进行时，放热 6×10<sup>4</sup>J，若在相同条件下通过可逆电池进行反应，则吸热 6×10<sup>3</sup>J，化学反应的熵变 ΔS<sub>环</sub> 为多少？在试管中进行时 ΔS<sub>环</sub> 为多少？该体系所能做的最大非膨胀功为多少？



2. 试证明气体的焦耳系数  $(\frac{\partial T}{\partial V})_U = \frac{p - T(\frac{\partial p}{\partial T})_V}{C_V}$ ; 并证明对理想气体  $(\frac{\partial T}{\partial V})_U = 0$ 。

结构化学部分

一. 回答下列问题 (40 分)

- (1) O 原子的基态光谱支项
- (2)  $\text{CH}_3^+$  离子中, C 与 H 成键的 C 原子杂化轨道的类型
- (3) 两个乙烯分子环加成为环丁烷时, 有利于反应的条件
- (4) 指出乙烯分子所属分子点群, 并指出所含对称元素和对称操作
- (5) 在正方形一维势箱运动的微观粒子, 当边长由 a 变为 2a 时, 能级怎样变化
- (6) 对于双原子分子  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HF}$  的振动, 哪些有红外活性
- (7) 给出用原子单位表示的  $\text{H}_2$  分子 Hamilton 算符
- (8) 某分子轨道表达式为  $\psi = \frac{1}{2}\phi_1 + C\phi_2$ , 若  $\phi_1$  和  $\phi_2$  是正交归一化的, 求当  $\psi$  归一化时的常数 C.

二. 导出  $p^1$  组态的光谱项和光谱支项, 画出无外加磁场和有外加磁场时的能级示意图。

(5 分)

三.  $\text{H}^{35}\text{Cl}$  的基本频带的精细结构如下图所示: ① 给出左边和右边分支频带的名称;

② 设终态转动量子数为  $J'$ , 给出 a, b, c, a', b', c' 对应的  $J'$  值 (5 分)

