

H<sub>2</sub>

复旦大学

94 年招收攻读硕士学位研究生入学考试试题

报考专业:

考试科目:

无机化学 放射化学 物理化学(含热力学)  
分析化学 环境化学  
有机化学  
高分子化学与物理

(共 6 页)

(一) 回答下列问题: (共 20 分)

(1) 已知  $dA = -SdT - pdv$ , 则  $\left[\frac{\partial(A/T)}{\partial T}\right]_V =$

(2) 进行下述过程时, 体系的  $\Delta U$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$  和  $\Delta G$  何者为零?

(a) 循环过程 ( )

(b) 孤立体系中的任意过程 ( )

(c) 封闭体系中实际气体的节流过程 ( )

(d) 绝热可逆过程 ( )

(3) 在等温及不做其它功的条件下, 理想气体的状态发生变化时, 其  $\Delta A$  与  $\Delta G$  是否相等? 为什么?

(4) 体系发生一绝热不可逆过程, 是否可以设想一个绝热可逆过程来计算它的熵变?

(5) 理想气体在一定温度下进行可逆膨胀, 其自由能变化  $\Delta G$  和功函数变化是否相等? 如不相等, 则相差多少?



(6) 在恒温恒压下, 化学反应总是向自由能降低的一方向进行, 这一说法对吗? 为什么?

(7) 在恒温恒压下发生的不可逆电池反应, 其  $\Delta S$  的计算公式为下列哪一式?

(a)  $\Delta S = \Delta H/T$  (b)  $\Delta S = Q_{\text{实}}/T$  (c)  $\Delta S = (\Delta H - \Delta G)/T$

(8) 可直接用  $dH = Tds + vdp$  公式进行讨论的过程是

(a)  $80^\circ\text{C}$  的水蒸汽在  $1\text{ atm}$  下凝聚为水

(b)  $\text{H}_2$  和  $\text{H}_2$  混合气向真空容器中突然膨胀 (无  $\text{NH}_3$  生成)

(c)  $\text{H}_2(\text{g})$  进行绝热不可逆膨胀

(d) 电解含盐制取氯气和氢气

(9) 判断下列各量是大于、等于、小于零或不能确定

(a)  $\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$ ; (b)  $\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T$

(10)  $(n_1, p_1, T_1, V_1) \xrightarrow[\text{绝热不可逆膨胀}]{\text{理想气体}} (n_1, p_2, T_2, V_2)$

请写出三种不同的计算熵变公式

(=) (1) 用自由能判据说明, 在  $100^\circ\text{C}$ ,  $1\text{ atm}$ ,  $1\text{ mol}$  水蒸发为蒸汽是热力学可逆过程;

(2) 已知上述过程的蒸发热为  $9.72\text{ kcal/mol}$ , 求其熵变, 并用此结果说明过程的性质;

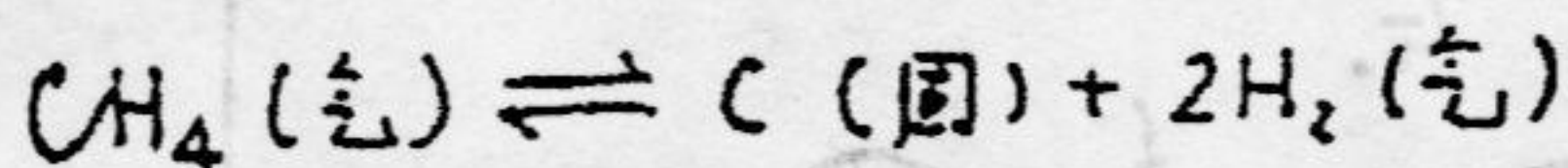
(3) 求上述过程的功函数变化  $\Delta A$ , 并说明能否用此结果说明过程的性质;

(4) 若上述过程的终态是  $100^\circ\text{C}$ ,  $0.5\text{ atm}$  的水蒸汽, 求此过程的  $\Delta U$  和  $\Delta G$ , 假设蒸汽为理想气体。 (15分)



H<sub>7</sub>

(三) 甲烷分解反应为



在 800°C 时的  $K_p$  为 23 大气压, 在 5 升容器中充有 3 摩尔甲烷, 计算:

(a) 平衡时各物的摩尔数;

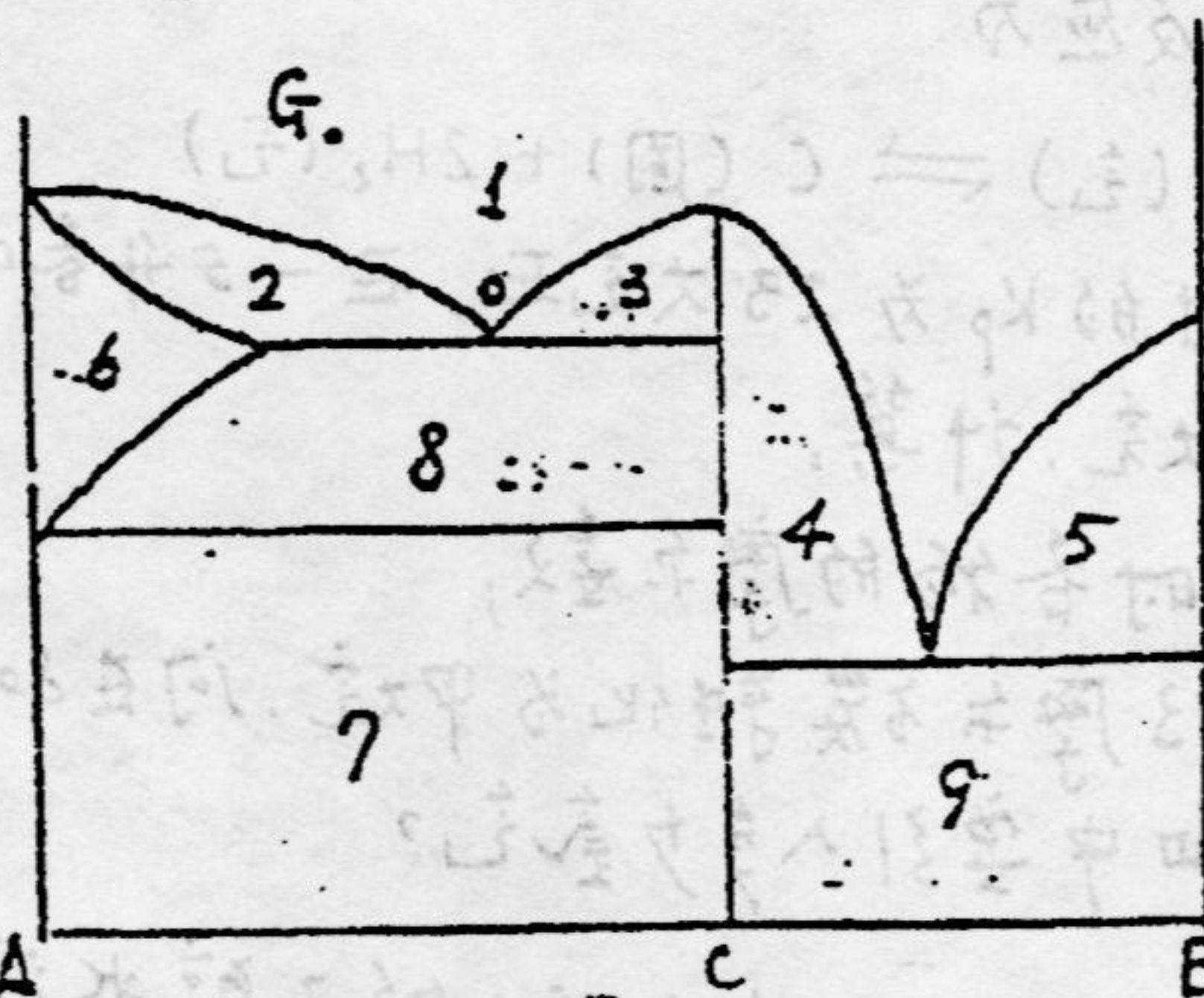
(b) 为使 3 摩尔碳转化为甲烷, 问在 800°C 的 5 升容器中要引入多少氢气? (10分)

(四) (1) 已知在  $X_{\text{H}_2\text{O}} = 0.6$  (25°C) 的乙醇水溶液, 水和乙醇的偏摩尔体积分别为 17 和 57  $\text{cm}^3/\text{mol}$ , 当 2 摩尔水与足量的乙醇混合成  $X_{\text{H}_2\text{O}} = 0.6$  的溶液时, 计算溶液体积的变化 (已知  $\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  的密度分别为 0.997 和 0.7893  $\text{g}/\text{cm}^3$ ).

(2) 把  $n_2$  摩尔的  $\text{NaCl}$  加到 1 公斤  $\text{H}_2\text{O}$  中, 溶液的体积为  $V(\text{cm}^3) = 1001.38 + 16.6253 n_2 + 1.7738 n_2^{3/2} + 0.1194 n_2^2$ , 计算在  $m=1.5$  和  $m=0$  (无限稀溶液) 中  $\text{NaCl}$  和  $\text{H}_2\text{O}$  的偏摩尔体积. (10分)



(五) (1) A-B 体系的相图如下: (10分)



(a) 标明各区域所具有的相。

(b) 叙述组成为 G 的混合物, 在冷却过程中的变化。

(2) A 和 B 组成一个凝聚体系, A 的熔点比 B 的高, 固相中不互溶而液相中不分层。A 和 B 能形成化合物  $A_2B$ , 它在比 B 的熔点稍低的温度分解为固相 A 和溶液相, 绘出这一体系的温度-组成图, 并指出图中各处代表什么相?

(六) (1) 是等地证明下列各体系能级变化情况

(a) 一维势箱的箱长  $L$  缩小成  $L/2$ ;

(b) 简谐振子质量  $m$  减轻成  $m/2$ ;

(c) 双粒子刚性转子的粒子距离  $R$  缩小成  $R/2$ ;

(2) 对下列情况各举一个量子力学体系例子, 即体系能级间隔 (a) 随能量  $E$  升高而增加;

(b) 随能量  $E$  升高而不变;

(c) 随能量  $E$  升高而减小。

(6分)



Hig

(七) (1) 已知氢原子基态波函数是

$$\psi_{1s} = \sqrt{\frac{1}{\pi a_0^3}} e^{-r/a_0}$$

计算电子在半径为  $a_0$  的球面内区域出现的概率；

(2) 已知氢原子的第一电离能  $I_1 = 24.6 \text{ eV}$ . 计算:

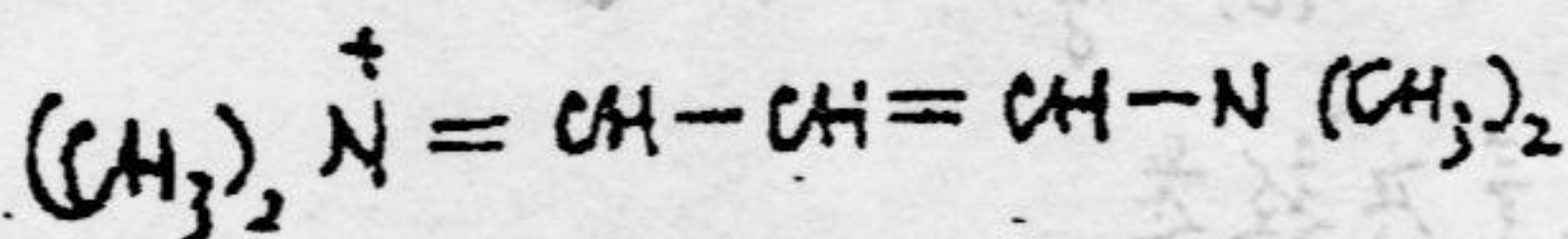
(a) 氢原子第一电离能;

(b)  $1s$  轨道中  $n=1$  电子的动能;

(c) 有效核电荷;

(d) 屏蔽常数. (9分)

(八) 应用自由电子分子轨道理论 (FEMO) 方法, 计算



离子的电子吸收带最长波的波长. 假定碳-碳和碳-氮的共轭键长为  $140 \text{ pm}$  (与苯分子相似). 离子中共轭链两端各加一个额外键长用以自由电子运动的箱长. (10分)

(九) (1) 用价电子互斥理论 (VSEPR) 预测下列分子的几何形状

(a)  $\text{XeF}_2$  (b)  $\text{PCl}_3$  (c)  $\text{BrF}_5$

(2) 试分析下列分子或离子键角大小顺序

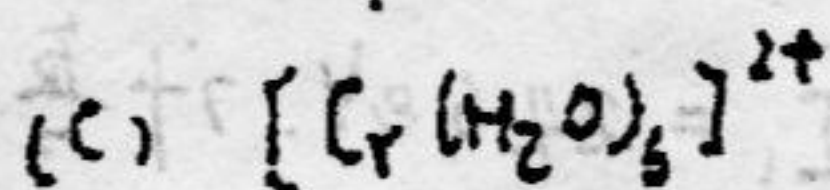
(a)  $\text{CH}_3\text{Cl}$

(b)  $\text{H}_2\text{C}=\text{CCl}_2$

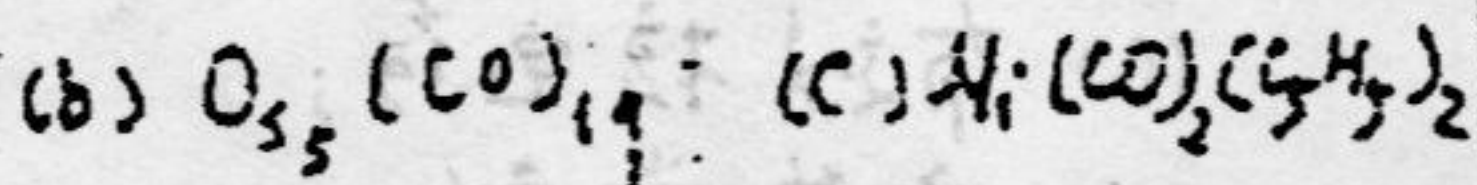
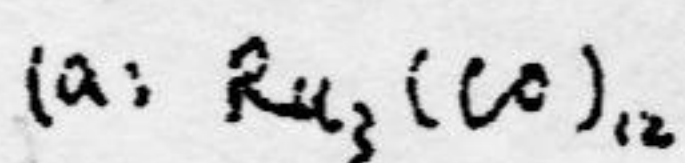
(c)  $\text{HC}\equiv\text{CCl}$



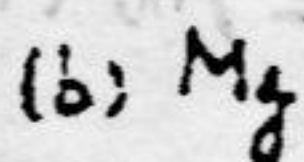
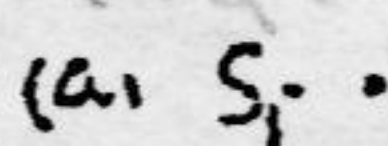
(3) 用晶体场理论说明下列配位离子中哪些是顺磁性？哪些不是？



(4) 试写出下列分子的结构式，使其符合18电子规则



(5) 写出下列原子的光谱基项 (基态光谱项)



(15分)

提供的电子序数是

$\text{Ru} : 44$

$\text{Os} : 76$