

95

复旦大学

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

考试科目:

物理化学 (含结构化学)

(含化学物理)

高分子化学 物理

放射化学

环境化学

(共 4 页)

- (一) 在 298 K 时, 1 mol  $N_2$  从 101.325 kPa 绝热可逆压缩到 1013.25 kPa, 求  $Q, W, \Delta U, \Delta H, \Delta A, \Delta G, \Delta S$  和  $\Delta S_{\text{环}}$ . 已知:  $N_2$  的  $C_{p,m} = \frac{7}{2}R \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ , 且知在 298 K, 101.325 kPa 下, 1 mol  $N_2$  的  $\Delta_{\text{环}}$  为  $191.5 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ .

(14 分)

- (二) 甲烷分解反应



在 800°C 时的  $K_p$  为 23.2 kPa, 在 5 升容器中  
含 3 mol 甲烷, 计算

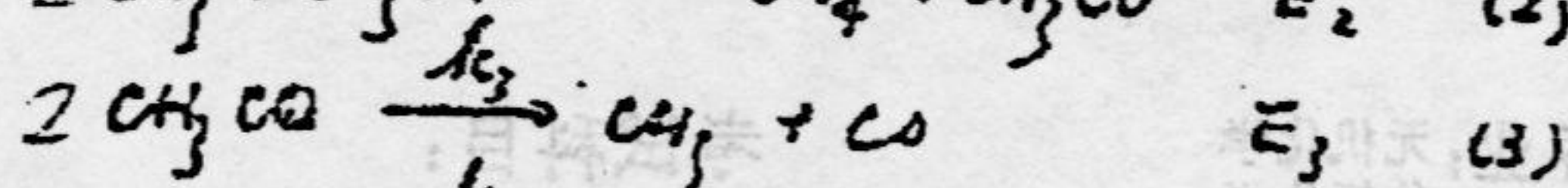
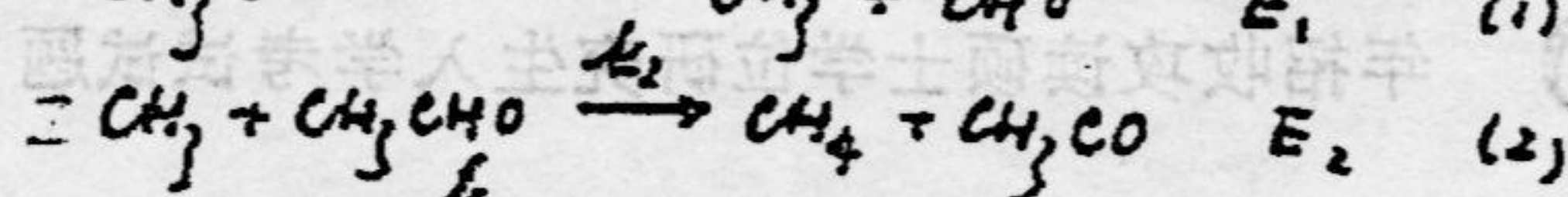
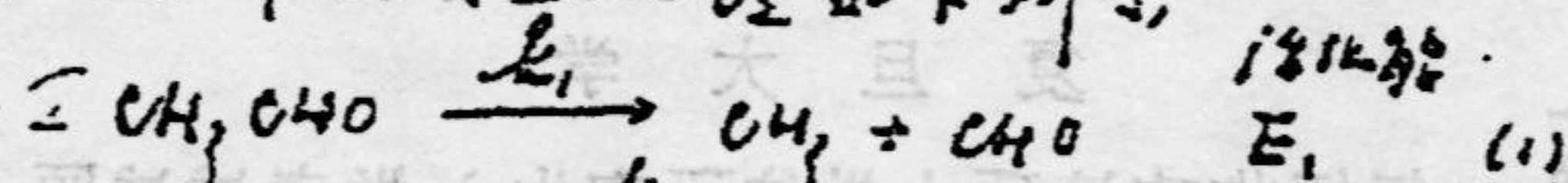
(1) 平衡时 各物的量 (以 mol 表示)

(2) 为使 3 mol 碳转化为甲烷, 问在 800°C 的  
5 升容器中要加入多少氧气?

(14 分)



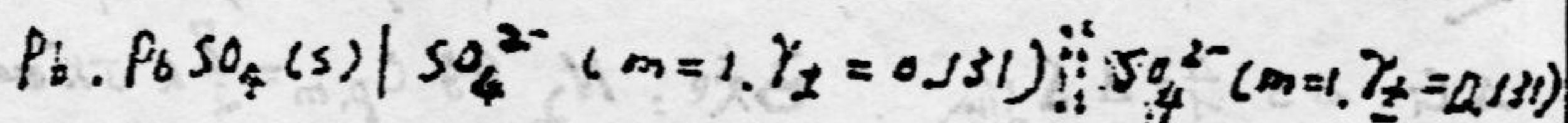
(三) 乙醛热分解的反应机理如下所示:



试导出用  $d[\text{CH}_4]/dt$  表示的速率方程表达式  
及反应的表观活化能  $E_a$  与各基元反应的活化能之间的关系。

(10分)

(四) 有一化学电池



$$\text{已知 } \varphi_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-}} = 2.05 \text{ V} \quad \varphi_{\text{PbSO}_4/\text{Pb}} = -0.351 \text{ V}$$

$$S_{\text{Pb}}^{\ominus} = 64.8 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \quad S_{\text{SO}_4^{2-}}^{\ominus} = 146.3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$S_{\text{PbSO}_4}^{\ominus} = 147.1 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \quad S_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}}^{\ominus} = 171.1 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

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; (4) 电池以 2 伏放电的热效应。

(12分)

(五) (1) 写出麦克斯韦-玻耳兹曼分布公式并说明物理意义。

(2) 第一电子激发态的能量差为  $400 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。计算若有 10% 分子激发到第一电子激发态, 问所需温度为多少 (已知  $g_0 = g_1 = 1$ )

(10分)



I,

(7)

(六) (1) 在波长为  $\lambda$  的一维势箱中电子, 跃迁到最低能级附近频率为  $5 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$ , 求势箱长度  $\lambda$  值。

(2)  $\text{H}_2$  分子基组态为  $(\sigma_{1s})^2$ , 其激发态有

(a)  $(\sigma_{1s})^1 (\sigma_{1s}^*)^1$ ; (b)  $(\sigma_{1s})^1 (\sigma_{1s}^{*2})^1$ ; (c)  $(\sigma_{1s})^2 (\sigma_{1s}^{*2})^2$

试比较 (a), (b), (c) 三态能级高低, 说明理由。

基态最低激发态是哪种情况? 试说明理由。

(10分)

(七) (1) 实验测得甲烷的键角  $\text{CH}_4$  中键角有  $\angle \text{HCH} = 109^\circ$ 。试计算其中碳原子的  $\text{sp}^3$  杂化轨道中  $\text{C-H}$  键的  $\text{C}$  原子轨道成分各为多少?

(2) 利用键长  $\mu_{\text{HCl}} = 1.27 \times 10^{-30} \text{ C.m}$  和

$\mu_{\text{CCl}_4} = 4.9 \times 10^{-30} \text{ C.m}$  估计下列分子

偶极矩: (1)  $\text{CH}_3\text{Cl}$ ; (2)  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ;

(3)  $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CH}_2$ ; (4)  $\text{ClHC}=\text{CHCl}$  (顺式)

(设碳原子  $\text{sp}^2$  杂化具有正四面体键角,  $\text{sp}^2$  杂化具有  $120^\circ$  键角)

(3) 推测  $\text{BeCl}_2$  分子的几何形状。试说明理由。

(12分)



(1)  $\text{NaOH}$  晶体具有  $\text{NaCl}$  型结构. 立方晶胞参数  $a = 428 \text{ pm}$ ,  
 $\text{Na}^+$  半径为  $102 \text{ pm}$ . 估计  $\text{OH}^-$  离子半径. 晶体中除  
 $\text{OH}^-$  离子外,  $\text{Na}^+$  是什么结构型式. 沿  $a, b, c$  三次轴方向  
 隔层排布  $\text{Na}^+$ ; 若使层与层仍保持紧密堆积, 那么层下  
 的  $\text{Na}^+$  是什么结构型式.

(2) 对石墨晶体的晶胞. 沿  $a, b, c$  三次轴方向截取  
 三幅透射图. 三幅图上分别量得层线间距分别为  
 $H_1 = 0.658 \text{ nm}$ ,  $H_2 = 0.708 \text{ nm}$ ,  $H_3 = 1.097 \text{ nm}$ .  
 ( $H_1$  代表第一层线到 0 层线距离,  $H_2$  则是第二层线到  
 0 层线距离). 透射机波长为  $5.00 \text{ nm}$ . 入射 X 射线  
 $\lambda = 154 \text{ pm}$ . 求  $a, b, c$  值.

(3)  $\text{NO}$  的红外光谱在  $1676 \text{ cm}^{-1}$  有强谱带, 计算  
 $\text{NO}$  基谱带的频率  $\nu$ , 振动周期  $T$ , 力常数  $K$   
 和振动能级  $E$ .

常用物理常数:

光速  $c = 3.0 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$  普朗克常数  $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$

电子电荷  $e = 1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$  电子质量  $m_e = 9.1 \times 10^{-31} \text{ kg}$

阿伏伽德罗常数  $N_A = 6.023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

玻尔兹曼常数  $k = 1.381 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$

气体常数  $R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

(18分)