

复 旦 大 学

99 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
有机化学
物理化学（含：化学物理）
高分子化学与物理

考试科目：物理化学（含结构化学）

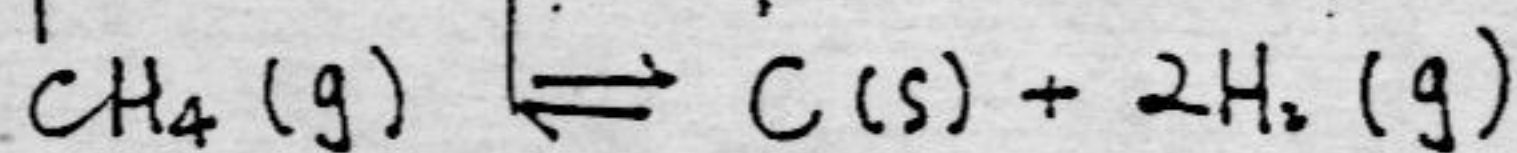
（共 6 页）

常数 $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ $k = 1.381 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$
 $c = 2.998 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$

- 一. 2 mol 氧气在 298 K 时从 1.00 bar, 49.5 dm³ 经恒温可逆膨胀到 75.0 dm³. 假定该氧气的行为服从范德瓦耳斯状态方程: $(p + \frac{an^2}{V^2})(V - nb) = nRT$, 计算该过程的 q , w , ΔU 和 ΔH . 已知 $a = 1.380 \text{ dm}^6 \cdot \text{bar} \cdot \text{mol}^{-2}$
 $b = 0.0319 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$.

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T \approx n \left(b - \frac{2a}{RT}\right) \quad (12 \text{ 分})$$

- 二. 甲烷分解为石墨和氢气的反应是:



已知 298 K 时 $\Delta_f H_m^\ominus [\text{CH}_4(\text{g})] = -74.85 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$\Delta_f S_m^\ominus [\text{CH}_4(\text{g})] = -80.67 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1};$$

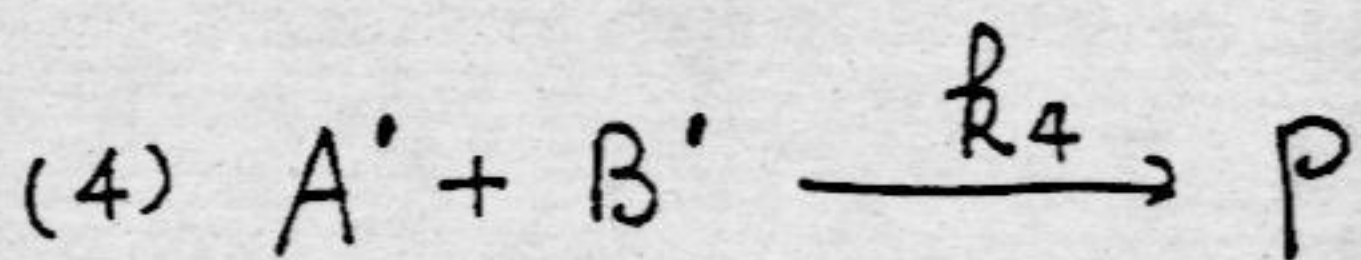
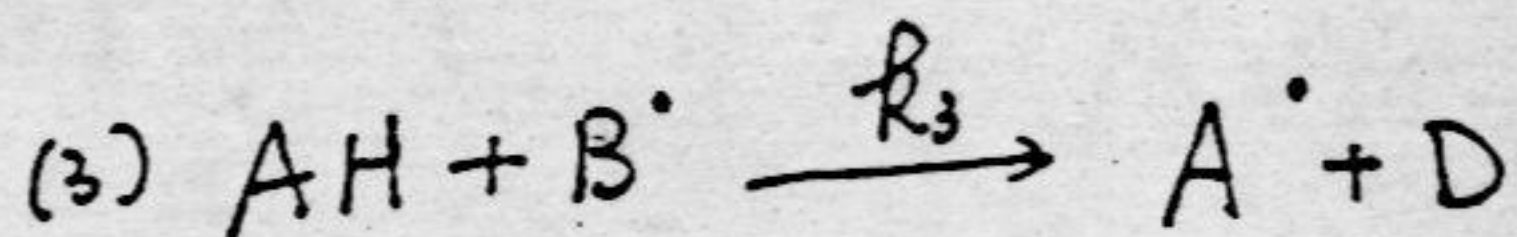
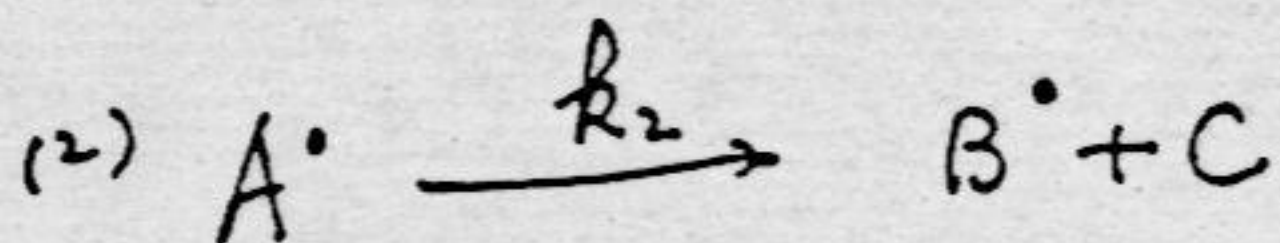
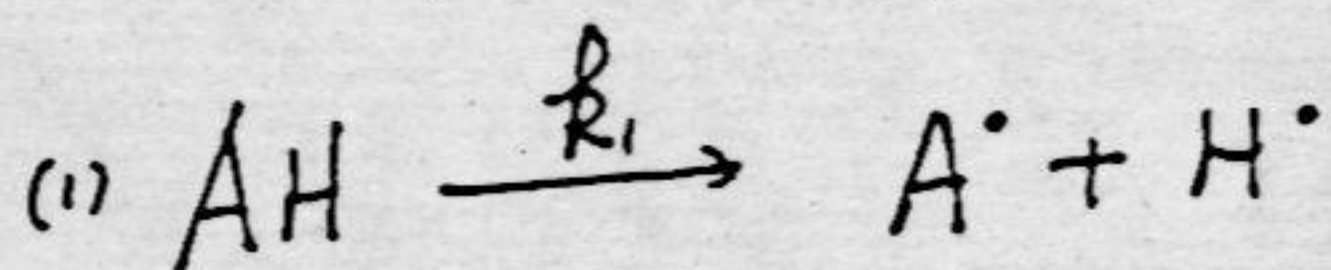
(a) 计算298K时该反应的平衡常数 K_p^\ominus ;

(b) 如 $\Delta_f H$ 与温度无关, 计算50°C时该反应的 K_p^\ominus ;

(c) 298K, 总压为0.010 bar时甲烷的解离度 α .

(12分)

三 某反应按以下历程进行:



(a) 指出反应的引发, 增长和终止阶段

(b) 试导出反应速率方程, 并指出反应对AH为几级反应.

(12分)

四. 以 Te 原子的基态 (简并度为 5) 为能量零点, 其第一激发态 (简并度为 1) 的能量为 4707 cm^{-1} ; 第二激发态 (简并度为 3) 能量为 4751 cm^{-1} , 第三激发态 (简并度为 5) 能量为 10559 cm^{-1} 。用直接求和的方法计算在 5000 K 时

(a) 一个 Te 原子的电子配分函数;

(b) 在基态和第二电子激发态的 Te 原子分别占粒子总数的分数;

(c) 电子对气态 Te 原子标准熵的贡献。

(12分)

五. 电池 $\text{Pt}, \text{H}_2(\text{g}, p^\ominus) | \text{HCl}(\text{aq}) | \text{AgCl}(\text{s}), \text{Ag}(\text{s})$
 的反应方程式为:



在 25°C , HCl 浓度为 $0.010 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时测得
 电池的 $E = 0.4658 \text{ V}$

a) 写出电池的能斯特方程;

b) 求该反应的 $\Delta_r G$

c). 假定 Debye - Hückel 极限公式运用, 试
 计算 $\phi_{\text{AgCl}, \text{Ag}}^\ominus$.

(12分)

六. 已知氢原子有一波函数

$$\psi = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}a_0^3} \left(\frac{r}{a_0}\right) \exp\left[-\frac{r}{2a_0}\right] \cos\theta$$

- 求:
1. 该轨道的能量 E ;
 2. 轨道角动量 $|M|$;
 3. 轨道角动量与 z 轴的夹角;
 4. 该轨道能量和 ψ_{1s} 是否一样? 为什么?
 5. 写出该轨道上电子离原子核平均距离的计算式 (不必具体计算);
 6. 若氢原子核外电子在该轨道中, 试写出原子光谱项.
- (14分)

七. 一个分子, 包含核和电子的薛定谔方程是 $\hat{H}\psi(R, r) = E\psi(R, r)$, 这里 R, r 分别是原子核和电子的坐标.

1. 经过 Born-Oppenheimer 近似 (即 B.O. 近似或绝热近似) 后, $\hat{H}\psi(R, r) = E\psi(R, r)$ 被分离成两个部分:

$\hat{H}_N\psi_N(R) = E_N\psi_N(R)$ (核运动方程) 和 $\hat{H}_e\psi_e(r) = E_e(R)\psi_e(r)$ (电子运动方程). 试写出 B.O. 近似的基本内容;

2. 电子运动方程 $\hat{H}_e \psi_e(r) = E_e(r) \psi_e(r)$ 经单电子独立近似和 LCAO-MO 近似后, 用变分法得到久期行列式 $|H_{ij} - E S_{ij}| = 0$ 。对有机共轭分子, 经 Hückel 近似后, 上述久期行列式简化为 Hückel 行列式。试写出 Hückel 近似的主要内容;
3. 写出环丙烯自由基的 Hückel 行列式及所属点群;
4. 求环丙烯自由基的离域能。 (12分)

八 硅和金刚石有相同的结构, 硅的共价半径是 1.17 \AA , 硅的原子量是 28.1。

1. 写出硅的点阵型式和晶胞参数;
2. 用分数坐标标出硅晶胞中各原子的位置;
3. 每个晶胞中含几个硅原子? 相应的晶格中含几个点阵点?
4. 硅的配位数是多少? 硅原子的空间占有率是多少?
5. 单晶硅的密度是多少? (14分)