

复旦大学

2004 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 4 页)

1. 理想气体的化学势定义式为

$$\mu = \mu^\theta(T, p = p^\theta) + RT \ln \frac{p}{p^\theta}$$

按照新的国家标准,标准态由原来的 101.325kPa (1 个大气压) 变为 100kPa, 问采用新旧两种标准时,其标准态化学势的关系如何 (8 分)? 理想气体在同一状态 (即同一温度 T 、压力 p) 时,若采用两种不同标准态,其化学势的关系如何? (4 分)

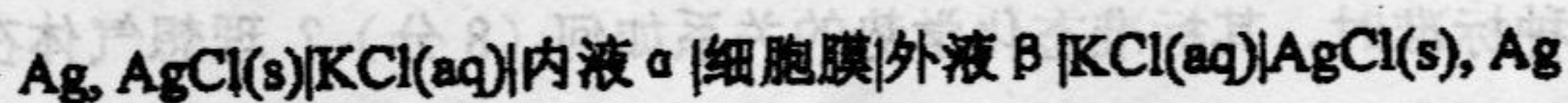
2. 水的三相点 (气液固三相并存) 的压力是 615.5Pa, 温度是 0.01°C (273.16K), 正常熔点在一个大气压 (101.325kPa) 的空气环境中测定, 为 0.00°C (273.15K), 试分析二者温度差别的可能的原因。写出分析根据, 不必具体计算 (12 分)。

3. 反应 $\text{CaCO}_3(\text{s, 方解石}) \rightarrow \text{CaCO}_3(\text{s, 文石})$, 298K 时, $\Delta_r G_m^\theta = 1393 \text{ J mol}^{-1}$, 又知方解石在 298K 和 101325Pa 时密度分别为 2.710 和 2.944 g cm^{-3} 。计算在 298K 需要多少压力才能使方解石转变为文石 (8 分)? 若时间足够长, 方解石能否完全转换为文石 (4 分)?

4. 计算 $\text{N}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{N}(\text{g})$ 反应在 5000K 的平衡常数。 N_2 分子的基本振动频率 $\nu = 7.0728 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$, 转动惯量 $I = 1.403 \times 10^{-39} \text{ g cm}^2$, 解离能 $D_0 = 1.562 \times 10^5 \text{ J}$ 。 N_2 分子与 N 分子的电子基态的简并度分别为 1 和 4。 $K = 1.38 \times 10^{-23} \times 6.023 \times 10^{23} \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, $h = 6.625 \times 10^{-34} \text{ J s}$, $N_0 = 6.023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$, $p = 101.325 \text{ kPa} = 101325 \text{ N m}^{-2}$ 。对于 1mol 气体, 在 $p = 101.325 \text{ kPa}$ 时, 分子的平动配分函数为 $1.54 \times 10^{22} \text{ M}^{3/2} \text{ T}^{5/2}$ 。(12分)

5. 写出气固相催化反应中双分子反应的两种基本机理 Langmuir-Hinshelwood 机理和 Eley-Rideal 机理含义 (7分), 并推导其表达式 (8分)。如何从反应速率-反应物分压曲线判别双分子反应属于哪种机理 (5分)?

6. 写出氢离子选择电极测溶液 pH 值的电化学原理 (7分); 膜电势是生物体中离子由于浓度不同在细胞膜两边扩散形成双电层导致的电势差, 推导膜电势表达式 (7分); 将细胞内、外液体组成如下电池



假定静止神经细胞内液 α 中 K^+ 的浓度是细胞外的 35 倍, 假定活度系数为 1, 计算膜电势 (8分)。

7. 用波长为 229nm ($\text{Cr K}\alpha$) 的 x-射线照射立方 CuZn 晶体的粉末, 2θ 值是 45.8° 、 66.7° 、 84.7° 、 102.0° 。如果第一条线的衍射指标是 (100), 计算晶胞参数并确定其余各衍射角所对应的衍射指标 (hkl 值)。(6分)

8. Cu 的晶体具有立方构型。如果铜的原子量是 63.546, 密度是 8.92 g cm^{-3} , 晶格常数是 361.53pm, 问铜的空间点阵形式是什么 (简单立方、立方面心还是立方体心)? (6分)

9. 对 H^{35}Cl 分子, 其远红外光谱出现在大约 $\tilde{\nu} = 200\text{cm}^{-1}$ 的地方, 谱线间隔是 20.89cm^{-1} 。此外, H^{35}Cl 分子的部分红外光谱数据如下: 2886.0cm^{-1} ($0 \rightarrow 1$), 5668.0cm^{-1} ($0 \rightarrow 2$), 8346.8cm^{-1} ($0 \rightarrow 3$)。计算该分子的转动惯量、平衡核间距、振动基频和非谐性常数。(6分)

10. 写出下列电子组态的光谱项: 1) p^5 ; 2) d^1 ; 3) δ^1 ; 4) π^3 (6分)

11. 有三个实波函数: ϕ_1 、 ϕ_2 和 ϕ_3 , 它们满足正交归一关系。对函数

$$\psi = \phi_1 - \frac{1}{\sqrt{2}}\phi_2 + \frac{1}{\sqrt{3}}\phi_3 \text{ 进行归一化。 (6分)}$$

12. 氢原子电子波函数中的角项部分可以表示为: $Y(\theta, \phi) = \Theta(\theta)\Phi(\phi)$ 。其中,

$$\Phi = Ae^{im\phi}。证明 m 一定是整数, 并求归一化系数 A。 (6分)$$

13. 下列哪些分子有偶极矩? 用群论判断并说明理由。1) 苯; 2) 乙烯; 3) 乙烷;

4) CO_3^{2-} (正三角形构型) (6分)

14. 氢原子有一个本征函数: $\psi = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{1}{2\pi}} \left(\frac{1}{a}\right)^{3/2} re^{-r/2a} \cos\theta$ 。计算该状态下电子到

原子核的平均距离 (对 $b > 0$, 有 $\int_0^\infty x^n e^{-bx} dx = n!/b^{n+1}$, 这里 n 是正整数)。

(6分)

15. 分别用价键理论和分子轨道理论预测 H_2^+ 的稳定性。(6分)

16. 设 p_1, p_2, \dots, p_6 分别是苯分子中六个碳原子的 $2p_z$ 原子轨道。苯分子的三个电子占有 π 分子轨道波函数是(没有归一化): $p_1 + p_2 + p_3 + p_4 + p_5 + p_6$, $p_2 + p_3 - p_5 - p_6$ 和 $2p_1 + p_2 - p_3 - 2p_4 - p_5 + p_6$ 。指出哪一个轨道的能量最低, 为什么?(6分)