

华东理工大学

《物理化学》期终模拟试题 (2)

一、概念题 (共 20 分, 每小题 1 分)

1. 对于 N_2O_5 的分解反应 $2\text{N}_2\text{O}_5 \longrightarrow 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$, 可分别用 $\nu_{\text{N}_2\text{O}_5}$ 、 ν_{NO_2} 、 ν_{O_2} 表示反应速率, 它们之间的关系为_____。
2. 反应 $\text{A} \longrightarrow \text{P}$, 在_____条件下 A 的消耗速率可以表示为 $\nu_{\text{A}} = -\frac{dc_{\text{A}}}{dt}$ 。
3. 反应 $2\text{A} \longrightarrow \text{P}$ 的速率常数 $k_{\text{A}} = 0.462 \text{ min}^{-1}$, 反应物 A 的初始浓度为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 则 A 的半衰期为_____。
4. 阿仑尼乌斯方程适用于各种类型的化学反应。_____ (对, 错)
5. 在边长为 a 的立方箱中运动的理想气体分子其质量为 m , 平动能为 $9h^2/8ma^2$, 则它所处平动能级的简并度为_____。
6. 写出麦克斯韦-玻尔兹曼(MB)分布公式_____。
7. 粒子因受激发而离开基态能级的数目越多, q_0 值愈大, 可见 q_0 的物理意义是_____。
8. 相空间中的每一个点, 代表_____的一个微观状态。(系统, 一个子)
9. 当系统的温度 $T = 0\text{K}$ 时, 能量标度的零点设在基态能级上的配分函数 $q_0 =$ _____。
10. 铺展系数的物理意义可用式 $\varphi = W_{\text{a}} - W_{\text{c}}$ 表示, 其中 W_{a} 为粘附功、 W_{c} 为_____。
11. 某固体颗粒与液体的接触角 $\theta < 90^\circ$, 则这种液体 _____ 润湿该固体颗粒。(能, 不能)
12. 根据表面相的热力学基本方程, 写出一个表面张力的热力学表示式_____。
13. 将 A、B、C 三根玻璃毛细管的一端分别浸入水中, 已知它们的半径 $r_{\text{A}} > r_{\text{B}} > r_{\text{C}}$, 设它们与水的接触角均为 0° 。哪根玻璃毛细管凹面上方水蒸气的压力最小? _____
14. 将少量肥皂加入水中, 则水的表面张力_____。(增大, 减小, 不变)
15. 过饱和蒸气的存在可用_____公式解释。(拉普拉斯, 开尔文, 兰缪尔)
16. 使用盐桥的目的是_____。
17. 电解质溶液是第二类导体, 它的导电是依靠_____。
18. 无论是强电解质还是弱电解质, 其摩尔电导率均随溶液浓度增大出现极值。_____ (对, 错)

19. 摩尔电导率 $\Lambda_m[\text{Al}(\text{NO}_3)_3]$ 与 $\Lambda_m[\frac{1}{3}\text{Al}(\text{NO}_3)_3]$ 间的关系为_____。
20. 电化学反应的热力学特征是_____。

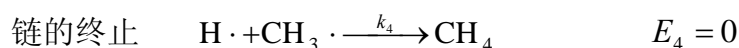
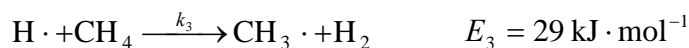
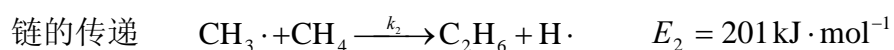
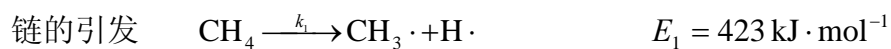
二、(14 分)

纯物质 A 在高温下的气相分解是一级反应，反应式为 $\text{A}(\text{g}) \longrightarrow 2\text{B}(\text{g})$ 。在一定温度下，将一定量的纯 A(g) 迅速放入一恒容反应器中，然后用实验测量 t 时刻容器内的总压 p 及 A 完全反应后的总压 p_∞ 。做了两个温度下的实验，数据列于下表中，假设气体是理想气体，反应的活化能 E_a 不随温度而变化，试求此活化能。

T/K	t/s	p/Pa
553	454	2.476
	∞	4.008
578	320	2.838
	∞	3.554

三、(12 分)

已知复合反应 $2\text{CH}_4(\text{g}) \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_6(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$ 按如下链反应机理进行，各基元反应的活化能也列于后：



- (1) 试用恒稳态处理法建立 $\text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$ 的动力学方程；(8 分)
- (2) 由各基元反应的活化能求复合反应的活化能 E_a 。(4 分)

四、(14 分)

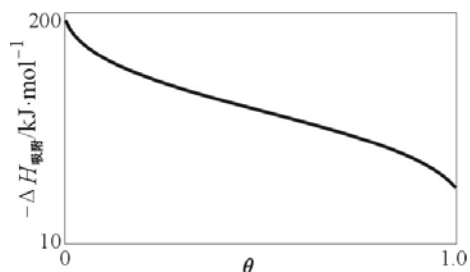
已知某分子的振动能级间隔 $\Delta\varepsilon_v = 5.942 \times 10^{-20} \text{ J}$ ，玻耳兹曼常数 $k = 13.81 \times 10^{-24} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ 。试计算：

- (1) 298K 时，某一振动能级与其相邻较低振动能级上的分子数之比。(5 分)
- (2) 若振动能级间隔为 $\Delta\varepsilon_v = 0.43 \times 10^{-20} \text{ J}$ ，温度仍为 298K，再做与(1)同样的计算。(5 分)
- (3) 上面计算结果说明，高能级上分布的分子数与振动能级间隔减小有何关系？(4 分)

五、(13 分)

(1) 273 K 时, 用木炭吸附 CO 气体。实验测得, 当 CO 的平衡压力分别为 24.0 和 41.2 kPa 时, 每 1kg 木炭吸附 CO 的平衡吸附量分别为 5.567×10^{-3} 和 $8.668 \times 10^{-3} \text{ dm}^3(\text{STP})$ 。设该吸附服从兰缪尔吸附等温式, 试计算当木炭表面覆盖率达 70% 时, 相应的 CO 的平衡压力是多少? (10 分)

(2) 实验测得, H_2 在洁净钨表面上的吸附热随表面覆盖率的变化如图中曲线所示。试简明回答产生这种现象的原因。(3 分)



六、(12 分)

(1) 已知 298 K 时 $1.00 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ NaCl 水溶液的离子平均活度因子 $\gamma_{\pm} = 0.659$, 计算该溶液的离子平均质量摩尔浓度、离子平均活度、电解质活度。(6 分)

(2) 设 $0.001 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ ZnSO_4 水溶液的离子平均活度因子与离子强度的关系服从德拜-休克尔极限公式, 计算 298 K 时该溶液的离子平均活度因子。(德拜-休克尔极限公式中 $A = 1.1709 \text{ mol}^{-1/2} \cdot \text{kg}^{1/2}$) (6 分)

七、(15 分)

电池 $\text{Zn} | \text{ZnCl}_2 (0.05 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}) | \text{AgCl}, \text{Ag}$ 的电池反应电势与温度的关系为 $E = 1.162 - 0.492 \times 10^{-3} T$ (E 的单位为伏)。

(1) 写出电极反应和电池反应; (5 分)

(2) 计算 25°C 时该电池反应的 $\Delta_r G_m$ 、 $\Delta_r S_m$ 、 $\Delta_r H_m$; (6 分)

(3) 若在电池可逆放电时所作的功及放热各多少?

期终模拟试题(2)参考答案

一、

1. $\nu_{\text{N}_2\text{O}_5}/2 = \nu_{\text{NO}_2}/4 = \nu_{\text{O}_2}$ 2. 恒容 3. 1.5 min 4. 错 5. 3
6. $N_j = \frac{N g_j e^{-\varepsilon_j/kT}}{q}$ 7. 粒子逃逸基态能级程度的度量 8. 系统 9. 1
10. 结合功 11. 能 12. $\sigma = \left(\frac{\partial G^{(\sigma)}}{\partial A_s}\right)_{T,p,n_j}$ 13. C 14. 减小
15. 开尔文 16. 减小液接电势 17. 离子的定向迁移和电极反应 18. 错
19. $\Lambda_m[\text{Al}(\text{NO}_3)_3] = 3\Lambda_m\left[\frac{1}{3}\text{Al}(\text{NO}_3)_3\right]$ 20. $\Delta G_{T,p} \leq W'$

二、解：

$$553 \text{ K 时, } p_0 = \frac{1}{2} p_\infty = 2.004 \text{ kPa} \quad \ln \frac{p_\infty - p_0}{p_\infty - p_t} = k_1 t, \quad \text{即} \ln \frac{p_0}{2p_0 - p_t} = k_1 t$$

$$k_1 = \frac{1}{454 \text{ s}} \ln \frac{2.004}{4.008 - 2.476} = 5.92 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

$$578 \text{ K 时, } p_0 = \frac{1}{2} p_\infty = 1.777 \text{ kPa} \quad k_2 = \frac{1}{320 \text{ s}} \ln \frac{1.777}{3.554 - 2.838} = 2.84 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

$$\begin{aligned} E_a &= R \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{k_2}{k_1} \\ &= \left(8.3145 \times \frac{553 \times 578}{578 - 553} \ln \frac{2.84 \times 10^{-3}}{5.92 \times 10^{-4}} \right) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 167 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

三、解：

$$(1) \frac{d[\text{CH}_3\cdot]}{dt} = k_1[\text{CH}_4] - k_2[\text{CH}_3\cdot][\text{CH}_4] + k_3[\text{H}\cdot][\text{CH}_4] - k_4[\text{H}\cdot][\text{CH}_3\cdot] = 0 \quad \text{①}$$

$$\frac{d[\text{H}\cdot]}{dt} = k_1[\text{CH}_4] + k_2[\text{CH}_3\cdot][\text{CH}_4] - k_3[\text{H}\cdot][\text{CH}_4] - k_4[\text{H}\cdot][\text{CH}_3\cdot] = 0 \quad \text{②}$$

$$\text{①} + \text{②}: k_1[\text{CH}_4] = k_4[\text{H}\cdot][\text{CH}_3\cdot]$$

$$\text{①} - \text{②}: k_2[\text{CH}_3\cdot] = k_3[\text{H}\cdot]$$

$$\text{解得} \quad \text{CH}_3\cdot = \sqrt{\frac{k_1 k_3 [\text{CH}_4]}{k_2 k_4}}$$

$$\frac{d[C_2H_6]}{dt} = k_2[CH_3\cdot][CH_4] = \sqrt{\frac{k_1 k_2 k_3}{k_4}} [CH_4]^{3/2}$$

$$(2) E_a = \frac{1}{2}(E_1 + E_2 + E_3 - E_4) = \frac{1}{2}(423 + 201 + 29 - 0) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 327 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

四、解：

$$(1) g_v = 1, \Delta \varepsilon_v = 5.942 \times 10^{-20} \text{ J 时}$$

$$\frac{n_j}{n_{j-1}} = \frac{1 \times e^{-\varepsilon_j/kT}}{1 \times e^{-\varepsilon_{j-1}/kT}} = e^{-\Delta \varepsilon_v/kT} = \exp\left(-\frac{5.942 \times 10^{-20}}{13.81 \times 10^{-24} \times 298}\right) = 5.36 \times 10^{-7}$$

$$(2) \Delta \varepsilon_v = 0.43 \times 10^{-20} \text{ J 时}$$

$$\frac{n_j}{n_{j-1}} = \exp\left(-\frac{0.43 \times 10^{-20}}{13.81 \times 10^{-24} \times 298}\right) = 0.352$$

(3) 振动能级间隔减小，高能级上分布的分子数增多。

五、解：

$$(1) \Gamma = \Gamma_\infty \frac{bp}{1+bp}, \quad \frac{\Gamma_1}{\Gamma_2} = \frac{p_1}{p_2} \times \frac{1+bp_2}{1+bp_1}$$

$$\frac{5.567 \times 10^{-3}}{8.668 \times 10^{-3}} = \frac{24.0}{41.2} \times \frac{1+b \times 41.2 \text{ kPa}}{1+b \times 24.0 \text{ kPa}}, \quad b = 6.96 \times 10^{-3} \text{ kPa}^{-1}$$

$$\text{将 } \theta = 0.7 \text{ 及 } b = 6.96 \times 10^{-3} \text{ kPa}^{-1} \text{ 代入 } \theta = \frac{bp}{1+bp}, \quad p = 335 \text{ kPa}$$

(2) 表面不均一，吸附的分子间有相互作用。

六、解：

$$(1) b_{\pm} = b = 1.00 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$a_{\pm} = \left(\frac{b_{\pm}}{b^{\circ}}\right) \gamma_{\pm} = 1.00 \times 0.659 = 0.659$$

$$a_B = a_{\pm}^{\nu} = 0.659^2 = 0.434$$

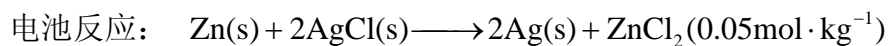
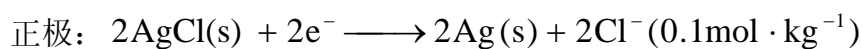
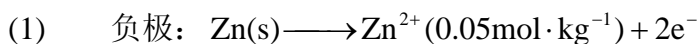
(2)

$$I = \frac{1}{2} \sum_i b_i z_i^2 = \frac{1}{2} [0.001 \times 2^2 + 0.001 \times (-2)^2] \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} \\ = 0.004 \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$\ln \gamma_{\pm} = A z_+ z_- \sqrt{I} = 1.171 \times 2 \times (-2) \times \sqrt{0.004} = -0.296$$

$$\gamma_{\pm} = e^{-0.296} = 0.744$$

七、解：



(2) $T = 298.15 \text{K}$ $E = 1.162 - 0.492 \times 10^{-3} T = 1.162 - 0.492 \times 10^{-3} \times 298.15 \text{V} = 1.015 \text{V}$

$$\Delta_r G_m = -zFE = -2 \times 96485 \times 1.015 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -195.9 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p = -0.492 \times 10^{-3} \text{V} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta_r S_m = zF \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p = 2 \times 96485 \times (-0.492 \times 10^{-3}) \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = -94.94 \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r H_m = \Delta_r G_m + T \Delta_r S_m = (-195.9 \times 10^3 - 298.15 \times 94.94) \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -224.2 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

(3) $W_R' = \Delta_r G_m = -195.9 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$Q = T \Delta_r S_m = \Delta_r H_m - W_R' = -28.31 \text{kJ}$$