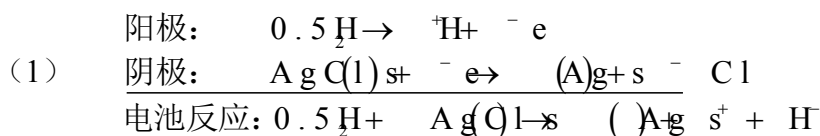


## 2014~2015 物理化学（下）2B 答案

### 一、填空题（22 分）

1.  $108^{1/5} = 2.55$  , 15;      2.  $<$  ;      3. 位置, 动量;
4.  $U = NkT^2 \left( \frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_V$  ,       $S = k \ln \Omega$  或  $S = k \ln W_B$
5. 提高,  $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1 + k_2}$  ,  $e^{-4.5105}$  (或  $1.10 \times 10^{-2}$ );
6. 在光化初级过程中系统每吸收一个光子则活化一个分子, 1, 3
- (7 题 3 分, 8-10 题各 2 分)
7.  $\Gamma = -\frac{c}{RT} \cdot \frac{d\gamma}{dc}$  , 降低, 正, 高于
8. 时间, 平衡状态, 反应途径, 反应活化能
9. 高度分散性、多相性和热力学不稳定性
10. 溶胶的滑动面与溶液本体之间的电势差, 降低, 等电点, 极易发生聚沉

### 二、(15 分)



(2) 
$$E = E^\ominus - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} a_{\text{Cl}^-} = E^\ominus - \frac{2RT}{F} \ln a_{\pm}$$
  

$$= 0.2221 - 2 \times 0.05916 \lg a_{\pm} = \mathbf{0.3521}$$
  

$$a_{\pm} = \mathbf{0.07967}, \quad \gamma_{\pm} = \frac{a_{\pm}}{b_{\pm}/b^\ominus} = 0.07967 / \mathbf{0.7967}$$

$$\Delta_r G_m = -zFE = -96480 \times 0.3521 = \mathbf{-33.97 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$$

$$\ln K^\ominus = \frac{-\Delta_r G_m^\ominus}{RT} = \frac{zFE^\ominus}{RT} = \frac{96485 \times 0.2221}{8.314 \times 298.15} = \mathbf{8.645}, \quad K^\ominus = \mathbf{5.682 \times 10^3}$$

(3)

$$\begin{aligned} \Lambda_m^\infty(\text{AgCl}) &= \Lambda_m^\infty(\text{Ag}^+) + \Lambda_m^\infty(\text{Cl}^-) = (61.9 \times 10^{-4} + 76.31 \times 10^{-4}) = \mathbf{138.21 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{mol}^{-1}} \\ c(\text{AgCl}) &= \kappa / \Lambda_m^\infty = 1.83 \times 10^{-4} / 138.21 \times 10^{-4} = 132.4 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} = \mathbf{1.324 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}} \\ K_{\text{sp}} &= (c/c^\ominus)^2 = (1.324 \times 10^{-5})^2 = \mathbf{1.753 \times 10^{-10}} \end{aligned}$$

因上述电池的标准电动势就等于 AgCl 的标准电极电势, 所以:

$$E^{\ominus}(\text{Ag}^+|\text{Ag}) = E^{\ominus}(\text{Cl}^-|\text{AgCl}|\text{Ag}) - \frac{RT}{F} \ln K_{\text{sp}}$$

$$= (0.2221 - 0.05916 \lg 1.753 \times 10^{-10}) \text{V} = \mathbf{0.7993 \text{ V}}$$

三 (15 分)

1. (1) 由于  $\hat{H}\psi = 0.5\hat{H}\psi_1 + 0.866\hat{H}\psi_3 \neq E\psi$ ，所以  $\psi$  不是能量算符  $\hat{H}$  的本征态。

(2) 由于  $\psi$  是本征态  $\psi_1$  和  $\psi_3$  的线性组合，而且是归一化的，所以能量测量的可能值为

$$E_1 = \frac{h^2}{8ma^2}, \quad E_3 = \frac{9h^2}{8ma^2}$$

其概率分别为：  $0.5^2 = 0.25$ ，  $0.866^2 = 0.75$

$$(3) \quad \langle E \rangle = 0.25E_1 + 0.75E_3 = \frac{7h^2}{8ma^2}$$

$$2. (1) \quad m = M/L = 2 \times 16 \times 10^{-3} / 6.023 \times 10^{23} = \mathbf{5.313 \times 10^{-26} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}}$$

$$q_t = \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} V = \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} \frac{nRT}{p}$$

$$= \frac{(2\pi \times 5.313 \times 10^{-26} \times 1.381 \times 10^{-23} \times 298.15)^{3/2}}{(6.626 \times 10^{-34})^3} \frac{8.314 \times 298.15}{10^5}$$

$$= \mathbf{4.345 \times 10^{30}}$$

$$q_r = \frac{T}{\Theta_r \sigma} = \frac{298.15}{2.092 \times 2} = \mathbf{71.26}$$

(2)

$$S_{m,t} = Nk \ln \frac{q_t^0}{L} + \frac{U_t^0}{T} + Nk = R \ln \frac{q_t^0}{L} + \frac{3}{2}R + R$$

$$= R \ln \frac{4.345 \times 10^{30}}{6.023 \times 10^{23}} + \frac{5}{2}R = \mathbf{152.08 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}$$

$$S_{m,r} = Nk \ln q_r^0 + \frac{U_r^0}{T} = R \ln q_r^0 + R = R \ln 71.26 + R = \mathbf{43.78 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}$$

$$S_m = S_{m,t} + S_{m,r} + S_{m,v} = 152.08 + 43.78 + 0 = \mathbf{195.86 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}$$

#### 四、(15 分)

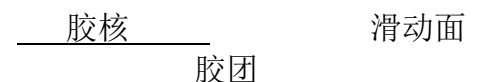
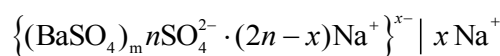
1. 根据  $V^a = V_m^a \frac{bp}{1+bp}$ , 有:

$$73.58 = V_m^a \frac{6.667b}{1+6.667b} \quad (1), \quad 82.5 = V_m^a \frac{13.334b}{1+13.334b} \quad (2)$$

两式相除(2)/(1)有:  $1.1212(1+13.334b) = 2(1+6.667b)$ , 解出  $b = 0.5436 \text{ kPa}^{-1}$

$$V_m^a = \frac{V_1^a(1+bp_1)}{bp_1} = \frac{73.58(1+0.5436 \times 6.6672)}{0.5436 \times 6.6672} = 93.80 \text{ dm}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$$

2. (1) 胶粒



(2) 因胶粒带负电, 起聚沉作用的是正离子, 故聚沉能力  $\text{AlCl}_3 > \text{MgSO}_4 > \text{Na}_3\text{PO}_4$ 。

#### 五、(15 分)



1. (1) 开始:  $c_{A,0}$       0  
 $t$  时:  $c_A$        $c_B$   
 平衡时:  $c_{A,e}$        $c_{A,e}$

因  $k_1 = k_{-1}$ , 平衡时有  $K = k_1/k_{-1} = 1 = c_{B,e}/c_{A,e}$ , 所以  $c_{A,e} = c_{B,e} = 0.5c_{A,0}$ ;

(2) A 转化 10% 时,  $c_A = 0.9c_{A,0}$ , 有:

$$t = \frac{1}{(k_1 + k_{-1})} \ln \frac{c_{A,0} - c_{A,e}}{c_A - c_{A,e}} = \frac{1}{2 \times 1.9 \times 10^{-6}} \ln \frac{c_{A,0} - 0.5c_{A,0}}{0.9c_{A,0} - 0.5c_{A,0}} = 58722 \text{ s}^{-1} = 978.8 \text{ min}^{-1}$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{(k_1 + k_{-1})} = \frac{\ln 2}{2 \times 1.9 \times 10^{-6}} = 1.824 \times 10^5 \text{ s} = 3040 \text{ min} = 50.67 \text{ h}$$

2. 因对任意  $n$  级反应来说, 当初始浓度  $c_{A,0}$  相同并到达相同转化率时,  $c_A$  必相同, 因此有:

$$k_1 t_1 = k_2 t_2, \text{ 所以: } k_2/k_1 = t_1/t_2 = 15/3 = 5$$

$$\text{根据 } \ln \frac{k_2}{k_1} = -\frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right), \text{ 有:}$$

$$\ln 5 = -\frac{E_a}{8.314} \left( \frac{1}{333.15} - \frac{1}{313.15} \right), \text{ 解出 } E_a = 69.80 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

3. (1) 由活化能可知  $k_{-1} \gg k_2$ , 前面的正逆反应为快速平衡, 故有:

$$K = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[\text{I}\cdot]^2}{[\text{I}_2]}, \text{ 有: } [\text{I}\cdot]^2 = \frac{k_1[\text{I}_2]}{k_{-1}}$$

$$\frac{d[\text{HI}]}{dt} = k_2[\text{H}_2][\text{I}\cdot]^2 = \frac{k_2 k_1}{k_{-1}} [\text{H}_2][\text{I}_2] = k[\text{H}_2][\text{I}_2]$$

(2) 因  $k = k_2 k_1 / k_{-1}$ , 所以  $E_a = E_{a,1} + E_{a,2} - E_{a,-1} = 150.6 + 20.9 - 0 = 171.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

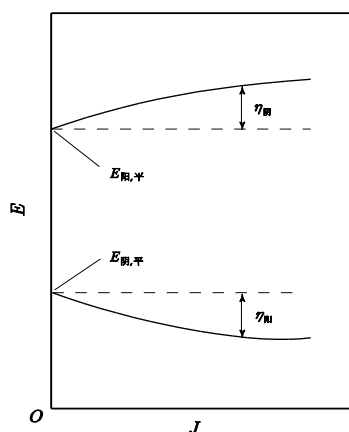
## 六、综合题 (20 分)

1.

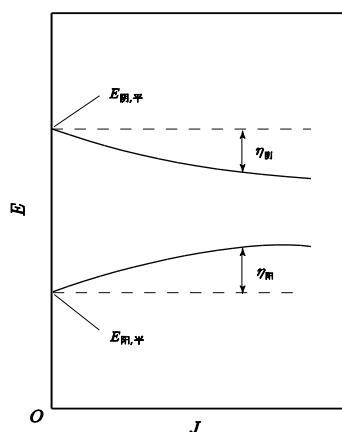
(1) 极化可分为浓差极化和电化学极化两种。浓差极化是由于溶液中离子扩散速度慢造成的, 电化学极化是由于电极反应速率慢造成的。

(2) 极化会使得阳极电极电势升高, 阴极电极电势降低。

(3) 使电解池的分解电压升高, 使原电池的端电压降低。



(a) 电解池



(b) 原电池

2. 在正常相平衡条件下应该凝结而未凝结的蒸气称为过饱和蒸气。根据开尔文公式  $RT \ln(p_r/p) = 2\gamma V_m/r$  可知, 半径越小的液滴饱和蒸气压越高, 所以开始形成小液滴的饱和蒸气压高于正常液体的饱和蒸气压。可通过喷入小微粒提供半径较大的凝结中心的方法予以消除, 如人工降雨即是向过饱和蒸气的云中喷入  $\text{AgI}$  微粒, 提高较大的凝结中心达到下雨的目的。

在正常相平衡条件下应该沸腾而未沸腾的液体称为过热液体。根据拉普拉斯方程  $\Delta p = 2\gamma/r$  可知, 半径越小的气泡附加压力越大, 因此开始形成微小气泡时需要更高的内部蒸气压, 故会导致液体过热。可通过加入多孔物质等提供较大的气泡中心予以防止, 如液体蒸馏时可加入碎瓷片等在加热过程中提供半径较大的空气泡使液体在正常沸点沸腾, 防止暴沸。

## 3. (1)

级数	速率方程积分式	特征		
		直线关系	$t_{1/2}$	$k_A$ 的单位
1	$\ln(c_{A,0}/c_A) = k_A t$	$\ln c_A \sim t$	$\ln 2/k_A$	$s^{-1}$
2	$\frac{1}{c_A} - \frac{1}{c_{A,0}} = k_A t$	$\frac{1}{c_A} \sim t$	$\frac{1}{k_A c_{A,0}}$	$(\text{mol} \cdot \text{m}^{-3})^{-1} \text{s}^{-1}$
$n$	$\frac{1}{n-1} \left( \frac{1}{c_A^{n-1}} - \frac{1}{c_{A,0}^{n-1}} \right) = k_A t$	$\frac{1}{c_A^{n-1}} \sim t$	$\frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)k_A c_{A,0}^{n-1}}$	$(\text{mol} \cdot \text{m}^{-3})^{1-n} \cdot \text{s}^{-1}$

(2) 根据  $n$  级反应  $t_{1/2}$  公式，两组数据相除有：

$$\frac{t'_{1/2}}{t''_{1/2}} = \left( \frac{c''_{A,0}}{c'_{A,0}} \right)^{n-1}, \quad \text{两边取对数有：} \quad n = \frac{\lg(t'_{1/2} / t''_{1/2})}{\lg(c''_{A,0} / c'_{A,0})} + 1$$

代入两组数据可解出  $n$ 。