

物理化学期末考题(A) 2005-01-14

题号	1	2	3	4	5	6	7	总分
分数								

一、 概念题(20 分)

1. 稀的电解质水溶液的离子平均活度因子受多种因素影响。当温度一定时，主要影响因素有：_____和_____。
2. 质量摩尔浓度为 b 的 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 水溶液的离子强度是_____。
3. 用金属铂(Pt)作电极，电解 H_2SO_4 水溶液或 NaOH 水溶液，都可以得到 $\text{H}_2(\text{g})$ 和 $\text{O}_2(\text{g})$ 。这二者的理论分解电压的关系是_____ (填：相等，前者大于后者，或后者大于前者)。
4. 粒子的配分函数 q 是对一个粒子的_____与_____乘积的求和。
5. 固体表面对气体的吸附，依照固体表面分子与气体分子间作用力的不同，可以分为物理吸附和化学吸附，物理吸附的作用力是_____；化学吸附的作用力是_____。
6. 判断正误，正确的划“+”，错误的划“-”。
 - (1) 反应级数为分数的反应一定不是基元反应。 ()
 - (2) 在统计热力学中，所谓波尔兹曼分布就是平衡分布。 ()
 - (3) 在统计热力学中，定域子系统和离域子系统的 H 、 U 和 C_V 与配分函数关系式的表达式相同。 ()

(4) 在统计热力学中, 零点能的选择对 U 、 A 和 G 的值都有影响。 ()

(5) 在光化学反应中, 吸收的光子数一定等于发生反应的分子(粒子)数。

()

(6) 朗格缪尔吸附等温式即适用于单分子层吸附又适用于双分子层吸附。

()

(7) 当溶液表面产生正吸附时, 会使其表面张力增大。 ()

(8) 任何可溶性的强电解质溶液都可以作为盐桥使用。 ()

(9) 链反应过程一般都有自由基或自由原子生成。 ()

(10) 亲液溶胶的丁达尔效应比憎液溶胶更强。 ()

7. 液体在固体表面的润湿程度可用接触角来描述, 杨氏方程给出

$$\cos \theta = \frac{\gamma^s - \gamma^{ls}}{\gamma^l}, \text{ 用图表示: } \theta < 90^\circ \text{ (润湿) 时, 接触角与各界面的张力的}$$

关系是_____。

8. 在一平行反应 $A \begin{cases} \xrightarrow{k_1} B \\ \xrightarrow{k_2} C \end{cases}$ 中, 两基元反应对A来说都是一级的, 那

么在一定温度下, 任一时刻系统中 $c_B/c_C =$ _____。

二、(12 分)

电池 $\text{Pt} \mid \text{H}_2(101.325 \text{ kPa}) \mid \text{HCl}(0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}) \mid \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) \mid \text{Hg}$ 电动势与温

度的关系为 $E/V = 0.0694 + 1.881 \times 10^{-3} T/K - 2.9 \times 10^{-6} (T/K)^2$

- (1) 写出电极反应和电池反应;
- (2) 计算 25℃ 时该电池反应的 $\Delta_r G_m$ 、 $\Delta_r S_m$ 及 $\Delta_r H_m$;
- (3) 计算 25℃, 可逆放电时该反应的 $Q_{r,m}$ 。

三、(8 分)

AgBr 在水中溶解度极小, 其水溶液可视为无限稀释溶液。已知 25℃ 时, $\Lambda_m^\infty(\text{Ag}^+) = 61.92 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Lambda_m^\infty(\text{Br}^-) = 78.40 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ 纯水的电导率 $\kappa(\text{H}_2\text{O}) = 5.497 \times 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ 。

现在 25℃ 时测得 AgBr 的溶度积为 $K_{sp} = 6.30 \times 10^{-13}$, 试计算用纯水配制的 AgBr 饱和水溶液的电导率。

四、(10 分)

双光气分解反应: $\text{ClCOOCCl}_3(\text{g}) \rightarrow 2\text{COCl}_2(\text{g})$ 为一级反应, 将一定量的双光气引入到一个预先抽空的 280℃ 的刚性容器中, 751 秒后测得系统的压力为 2.710 kPa, 反应完了之后测得系统的压力为 4.008 kPa。305℃ 时重复实验, 320 秒时测得系统的压力为 2.838 kPa, 反应完了之后系统的压力为 3.554 kPa。

- (1) 求出这两次反应的初始压力;
- (2) 求出两温度下的速率常数 k_1 和 k_2 ;

(3) 求上述分解反应的表观活化能。

五、(15 分)

一些具有简单级数的化学反应的动力学方程可近似表达为

$$-\frac{dc_A}{dt} = kc_A^n, \text{ 其中 } n \text{ 为反应级数, 请完成下表:}$$

反应级数	速率方程		主要特征		
	微分式	积分式	k 的单位	c_A-t 的直线关系	$t_{1/2}$
0					
1					
2					

六、(10 分)

20℃时, 水的表面张力 $72.8 \text{ m}\cdot\text{Nm}^{-1}$, 汞的表面张力为 $483.0 \text{ mN}\cdot\text{Nm}^{-1}$, 而汞与水的界面张力为 $375.0\cdot\text{Nm}^{-1}$, 通过计算说明

(1) 水能否在汞表面展开;

(2) 汞能否在水表面展开

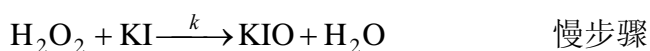
七、(5 分)

波尔兹曼常数 $k = 1.3807 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$, 普朗克常数 $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$

1. 某系统开始微态数为 Ω_1 , 当其系统熵变增加 $0.1 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ 时, 微态数为 Ω_2 , 计算 Ω_2/Ω_1 是多少?
2. 某气体A, 其分子的最低能级是非简并的($g_0=1$), 取分子基态的能量为能量的零点, 与其相邻的能级的能量 $\varepsilon = kT$, 简并度为 2, 计算这两个能级上的 N_1/N_0 是多少?
3. 某双原子分子的振动频率为 $\nu = 4 \times 10^{13} \cdot \text{s}^{-1}$, 计算该粒子的振动特征温度 θ_v 是多少K?

八、综合能力考察题(20 分)

1. (1)以KI为催化剂, H_2O_2 在水溶液中的分解反应分两步进行



恒温恒压下在时间 t 时, 分解出的 O_2 气体的体积为 V , 反应终了体积为

$$V_\infty, \text{ 试推导速率常数的表达式为: } k = \frac{2.3030}{t} \lg \frac{V_\infty}{V_\infty - V}$$

- (2)若KI的浓度增加 1 倍(H_2O_2 浓度不变), 则 k 如何变化?
- (3)当KI的浓度不变, H_2O_2 的浓度增加 1 倍, k 如何变化?
2. (1)给出弯曲液面的附加压力公式, 解释为什么平液面没有附加压力?
- (2)给出微小颗粒(液体或固体)的蒸汽压公式, 注明公式中各项的物理意义。

(3)常见的四种亚稳态是什么？

3. 量子力学给出：对于一维势箱中粒子的能级公式为 $E_n = \frac{n^2 h^2}{8ma^2}$ 和波函数

$$\psi_n(x) = \left(\frac{2}{a}\right)^{1/2} \sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right), \text{ 其中 } n \text{ 为量子数, 且 } n = 1, 2, 3 \dots$$

(1) 请给出能级公式中各项的物理意义；

(2) 用图示意 $n = 1, 2, 3$ 时 n 与 ψ_n 的关系和 n 与 ψ_n^2 的关系；

(3) 一维势箱中基态的能级 E_1 可能为零吗？

4. 扼要说明下列各概念

(1) 丁达尔效应

(2) 电泳和电渗

(3) 表面活性物质的临界胶束浓度

(4) 以 KI 为稳定剂的 AgI 的胶团结构(示处校核、胶粒、胶团及可滑动面的位置)

(5) 乳状液及其两种基本类型