

2002 年 1 月 16 日 期末考试答案 (A)

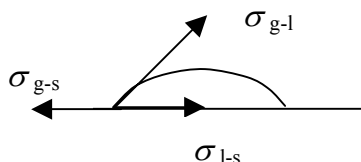
一 填空题

1. (1) a) $k_1 + k_2$ b) $\frac{k_2}{k_1}$ c) $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1 + k_2}$

(2) 3.476×10^{-2} $6.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$

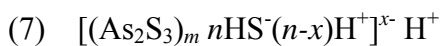
(3) 某一电流密度下的电极电势与其平衡电极电势之差的绝对值；电化学极化；浓差极化

(4)



(5) 江河中会有大量的 SiO_2 溶胶，遇到海水相当于加入电解质聚沉，形成三角洲。

(6) $\frac{g_i e^{-\varepsilon_i / kT}}{g_j e^{-\varepsilon_j / kT}}$



(8) a 不影响化学平衡

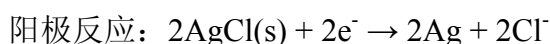
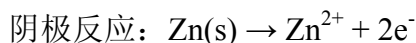
b 有选择性

(9) $\frac{bp}{1+bp}$ $\frac{p}{V} = \frac{1}{bV_m} + \frac{p}{V_m}$

(10) 增加 减少

二、计算和推证题

2. 解：



$T=298\text{K}$ 时， $E = 1.015 - 4.92 \times 10^{-4} \times (298 - 298) \text{ V} = 1.015 \text{ V}$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p = -4.92 \times 10^{-4} \text{ V} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta_r G_m = -zFE = 2 \times 1.015 \text{ V} \times 96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1} = -195.19 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S_m = zF \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p = 2 \times 96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1} \times (-4.92 \times 10^{-4} \text{ V} \cdot \text{K}^{-1}) = -94.94 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta_r H_m = \Delta_r G_m + T \Delta_r S_m = \{-195.19 + 298 \times (-94.94 \times 10^{-3})\} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -224.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r H_m = Q_r = T \Delta_r S_m = 298 \times (-94.94 \times 10^{-3}) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -28.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

3. 解:

$$\ln \frac{p_{\text{凸}}}{p_{\text{平}}} = \frac{2\sigma M}{RT\rho r} = \frac{2 \times 0.0718 \times 0.018}{8.314 \times 298.15 \times 1000 \times 10^{-8}} = 0.014 \quad \frac{p_{\text{凸}}}{p_{\text{平}}} = 1.11$$

$$p_{\text{凸}} = 1.11 \times 3.13 \text{ kPa} = 3.47 \text{ kPa}$$

$$\ln \frac{p_{\text{平}}}{p_{\text{凹}}} = \frac{2\sigma M}{RT\rho r} = \frac{2 \times 0.0718 \times 0.018}{8.314 \times 298.15 \times 1000 \times 10^{-8}} = 0.014 \quad \frac{p_{\text{平}}}{p_{\text{凹}}} = 1.11$$

$$p_{\text{凹}} = 3.13 / 1.11 \text{ kPa} = 2.83 \text{ kPa}$$

$$p_{\text{凸}} > p_{\text{平}} > p_{\text{凹}}$$

4. (1)

$$S_1 = k \ln \Omega_1 \quad S_2 = k \ln \Omega_2 \quad \Delta S = S_2 - S_1 = k \ln \frac{\Omega_2}{\Omega_1}$$

$$\ln \frac{\Omega_2}{\Omega_1} = \frac{1}{1.38 \times 10^{-23}} = 7.248 \times 10^{22}$$

$$(2) \quad p = NkT \left(\frac{\partial \ln q}{\partial V} \right)_T = NkT \left(\frac{\partial \ln V}{\partial V} \right)_T = \frac{NkT}{V} = \frac{N \cdot \frac{R}{L} \cdot T}{V} = \frac{nRT}{V} = \frac{RT}{V_m}$$

$$q = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} V \quad \ln q = \ln \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} + \ln V$$

$$\frac{\partial \ln q}{\partial T} = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{-3/2} \cdot \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \cdot \frac{3}{2} T^{1/2} = \frac{3}{2T}$$

$$U = NkT^2 \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_{N,V} = NkT^2 \cdot \frac{3}{2T} = \frac{3}{2} RT$$

5. 解 (1)

$$k = \frac{k_1}{k_{-1}} \quad \lg \frac{k}{s^{-1}} = \lg \frac{k_1}{s^{-1}} - \lg \frac{k_{-1}}{s^{-1}}$$

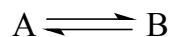
$$\lg \frac{k_{-1}}{s^{-1}} = \lg \frac{k_1}{s^{-1}} - \lg \frac{k}{s^{-1}} = -\frac{2000}{T} + 4.0 - \left(\frac{2000}{T} - 4.0 \right) = -\frac{4000}{T} + 8.0$$

$$2.303 \lg \frac{k_{-1}}{s^{-1}} = \ln \frac{k_{-1}}{s^{-1}} = -\frac{E_{a,-1}}{RT} + 2.303 \lg C$$

$$\text{比较上两式得: } E_{a,-1} = 4000 \times 2.303 \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = 76.59 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

(2) $T = 400\text{K}$ 时,

$$\lg \frac{k_1}{\text{s}^{-1}} = -\frac{2000}{T} + 4.0 \quad k_1 = 0.1 \text{ s}^{-1} \quad \lg \frac{k}{\text{s}^{-1}} = \frac{2000}{T} - 4.0 \quad k_1 = 0.1 \text{ s}^{-1}$$



$$t=0 \quad 0.5 \quad 0.05$$

$$t=t \quad 0.5-x \quad 0.05+x$$

$$\frac{dx}{dt} = k_1(0.5-x) - k_{-1}(0.05+x) = 0.1(0.5-x) - 0.01(0.05+x) = 0.0495 - 0.11x$$

移项，积分：

$$\int_0^x \frac{dx}{0.0495 - 0.11x} = \int_0^x dx \quad \ln \frac{0.0495}{0.0495 - 0.11x} = 0.11 t$$

$$\text{当 } t = 10 \text{ s 时, } \ln \frac{0.0495}{0.0495 - 0.11x} = 1.1 \quad x = 0.3 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$\text{此时, } c_A = 0.2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \quad c_B = 0.35 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

三、分析能力考察题

6. (1) 首先说明动力学方程不能从计量方程得出，需要由实验确定；

(2) 反应分子数是基元反应中相碰撞发生反应的分子的数目，它只能为正整数；

(3) 反应级数由实验测定，可以取正、负、零、整数或分数；

(4) 在基元反应中，反应级数与反应分子数相同；

(5) 相对于基元反应，复杂反应由若干个基元反应组成；

(6) 只有在基元反应中，质量作用定律才适用；

(7) 对于上述情况，第一个反应是二级反应，对 H_2 和 I_2 各为一级；第二个反应是1.5级反应，对 H_2 为一级，对 Cl_2 为0.5级；对于第三个反应无级数可言，速率既与反应物浓度有关，又与产物浓度有关；

(8) 链反应一般由链的引发、链的传递、链的终止步骤组成。

7. (1) 1-1型的难溶盐溶解度很小，故可认为 $\Lambda_m \approx \Lambda_m^\infty = \Lambda_+^\infty + \Lambda_-^\infty$ ，

根据 $c = \frac{\kappa}{\Lambda_m} = \frac{\kappa}{\Lambda_+^\infty + \Lambda_-^\infty}$ Λ_+^∞ 和 Λ_-^∞ 可查表；由于难溶盐的 Λ_m 很小，水的电导不可

忽略，故： $\kappa = \kappa_{\text{实验}} - \kappa_{\text{水}}$ 故 $c = \frac{\kappa_{\text{实验}} - \kappa_{\text{水}}}{\Lambda_+^\infty + \Lambda_-^\infty}$ $K_{\text{sp}} = c_+ c_- = c^2 = a^2$ ($\gamma_{\pm} \approx 1$)

(2) AgCl(s) 的溶解过程： $\text{AgCl(s)} \rightarrow \text{Ag}^+ (a_{\text{Ag}^+}) + \text{Cl}^- (a_{\text{Cl}^-})$

设计原电池：阳极反应 $\text{Ag(s)} \rightarrow \text{Ag}^+ (a_{\text{Ag}^+}) + \text{e}^-$

阴极反应 $\text{AgCl(s)} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag(s)} + \text{Cl}^- (a_{\text{Cl}^-})$

电池反应： $\text{AgCl(s)} \rightarrow \text{Ag}^+ (a_{\text{Ag}^+}) + \text{Cl}^- (a_{\text{Cl}^-})$

电池为 $-\text{Ag} | \text{Ag}^+ (a_{\text{Ag}^+}) || \text{Cl}^- (a_{\text{Cl}^-}) | \text{AgCl(s)}, \text{Ag} (+$

$$E = E^\theta - \frac{RT}{F} \ln(a_{\text{Ag}^+} a_{\text{Cl}^-}) = E_{\text{AgCl}}^\theta - E_{\text{Ag}}^\theta - RT \ln K_{\text{sp}} \quad \text{溶液平衡时, } \Delta_r G_m = 0 \quad E=0$$

$$\ln K_{\text{sp}} = \frac{E^0}{RT/F} \quad \text{查 } E_{\text{AgCl}}^0 \text{ 和 } E_{\text{Ag}}^0 \text{ 即可得 } K_{\text{sp}}$$

8. 简要回答问题:

(1) 对于反应: $A \xrightleftharpoons[k_{-1}, E_{a,-1}]{k_1, E_{a,1}} B$ 正、逆反应的活化能 $E_{a,1}$ 和 $E_{a,-1}$ 并不相等, 由阿累尼乌斯公式 $\frac{d \ln k}{dT} = -\frac{E_a}{RT^2}$ 可知, 随温度升高 k_1 和 k_{-1} 随温度的变化率不同, 活化能大的反应, 其速率常数随温度变化较快, 因为 $K = k_1 / k_{-1}$, 所以平衡常数 K 会随温度而变。

(2) 在一定的 T 、 p 下, 系统的吉布斯函数越低越稳定。 $G = \sigma A$ 液滴自动呈球形是因为相同体积时, 液滴的表面积最小。固体表面和液体表面有吸附作用是因为可通过吸附作用来降低表面的不对称性, 降低表面张力, 使吉布斯函数降低。