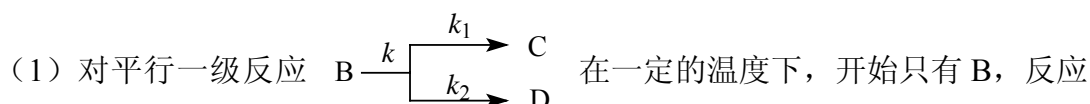


# 物理化学期末考题(A) 2002-01-16

题号	1	2	3	4	5	6	7	总分
分数								

## 一、填空题（15 分）

1. 在下列所给的空白处填以表达式、数值或文字说明：



时间  $t$  时的 C 和 D 的浓度用  $[C]$  和  $[D]$  表示，那么

a) 总反应的速率常数  $k$  与  $k_1$ 、 $k_2$  的关系为\_\_\_\_\_。

b)  $t$  时刻  $[C] / [D] =$ \_\_\_\_\_。

c) B 的半衰期  $t_{1/2}$  与  $k_1$ 、 $k_2$  的关系为\_\_\_\_\_。

(2)  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  的  $\text{CaCl}_2$  水溶液，若  $\gamma_{\pm} = 0.219$ ，则平均离子活度  $a_{\pm} =$ \_\_\_\_\_。

$0.01 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  的  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  水溶液的离子强度  $I =$ \_\_\_\_\_。

(3) 超电势的定义是\_\_\_\_\_，其产生的原因与两种极化现象有关，它们分别是\_\_\_\_\_；  
\_\_\_\_\_。

(4) 在下图中示意画出  $\sigma_{s-l}$ ， $\sigma_{g-l}$ ， $\sigma_{g-s}$  和  $\theta$ ：



(5) 江河入海处容易形成三角洲的重要原因是\_\_\_\_\_。

(6) 在  $U$ ， $V$ ， $N$  一定的系统中，温度为  $T$  时，粒子在  $\varepsilon_i$  能级上的统计权重为  $g_i$ ，在能级  $\varepsilon_j$  上的统计权重为  $g_j$ ，那么两能级上粒子数之比

$$\frac{N_i}{N_j} = \text{_____}。$$

(7)  $\text{As}_2\text{S}_3$  溶胶（稳定剂是  $\text{H}_2\text{S}$ ，只考虑发生一级电离），其胶团结构是：

\_\_\_\_\_。

(8) 催化剂在反应过程中，可以加快反应达到平衡的时间，其原因是降低反应的活化能，改变了反应途径后，自身在反应前后并无化学变化，除此之外，还有两个显著特点：

- (a) \_\_\_\_\_。
- (b) \_\_\_\_\_。
- (9) 兰格缪尔等温吸附式用表面覆盖率  $\theta$  与压力  $p$  的关系可表示为  $\theta =$  \_\_\_\_\_；  
若以  $\Gamma_\infty$  表示单分子层的饱和吸附量,  $\Gamma$  代表压力为  $p$  时的吸附量, 那么  $\Gamma$  与  $p$  的关系是 \_\_\_\_\_。
- (10) 最可几分布的微态数随粒子数增加而 \_\_\_\_\_, 该分布出现的几率随粒子数增加而 \_\_\_\_\_。

## 二、计算题和推证题 (60 分)

2. 电池  $\text{Zn} | \text{ZnCl}_2(0.05 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}) | \text{AgCl(s)}, \text{Ag}$  的电动势  $E$  与  $T$  的关系为  $E/V = 1.015 - 4.92 \times 10^{-4}(T/K - 298)$ , 试计算 298K 时有 2 mol 的电子电量输出时, 电池反应的  $\Delta_r G_m$ 、 $\Delta_r H_m$ 、 $\Delta_r S_m$  和  $Q_r$  (写出电池电极反应)

3. 298.15 K 时, 水的饱和蒸气压为 3.13 kPa, 水的表面张力为  $0.0718 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ , 密度为  $1000 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ , 试计算曲率半径为  $10^{-8} \text{ m}$  的凸液面和凹液面上的蒸气压, 根据计算结果排出  $p_{\text{平}}$ ,  $p_{\text{凸}}$ ,  $p_{\text{凹}}$  的大小顺序。

4. (1) 某隔离系统的熵值增加  $1 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$  时, 系统的微态数增加多少倍?

(2) 单原子理想气体的配分函数为  $q = \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} V$

(a) 根据  $p = - \left( \frac{\partial A}{\partial V} \right)_T = NkT \left( \frac{\partial \ln q}{\partial V} \right)_{T,N}$ , 推导其状态方程  $p = \frac{RT}{V_m}$

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

5. 某液相反应  $\text{A} \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} \text{B}$  为一级对行反应, 已知速率常数  $k_1$  与  $T$  的关系为:

$$\lg \frac{k_1}{\text{s}^{-1}} = \frac{-2000}{T/K} + 4.0, \text{ 该反应的平衡常数 } K \text{ 与 } T \text{ 的关系为: } \lg K^\theta = \frac{2000}{T/K} - 4.0. \text{ 反}$$

应开始时,  $c_{\text{A},0} = 0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,  $c_{\text{B},0} = 0.05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。

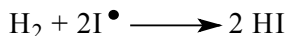
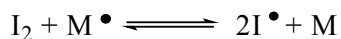
(1) 求逆反应的活化能;

(2) 400 K, 经 10s 时 A 和 B 的浓度。

### 三、分析能力考察题

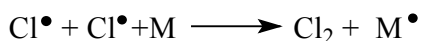
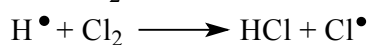
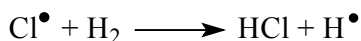
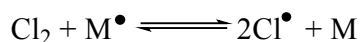
6.  $I_2$ 、 $Cl_2$ 、 $Br_2$ 三种卤素与 $H_2$ 的反应具有相同的化学反应式： $H_2 + X_2 \rightleftharpoons 2HX$ ，但它们的反应机理分别为：

(1)



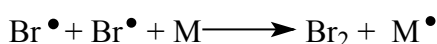
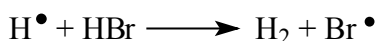
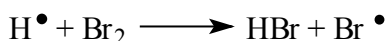
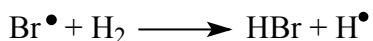
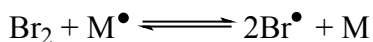
$$\text{总的反应速率 } v_1 = k_1[H_2][I_2]$$

(2)



$$\text{总的反应速率 } v_2 = k_2[H_2][Cl_2]^{1/2}$$

(3)



$$\text{总的反应速率 } v_3 = \frac{k_3[H_2][Br_2]^{1/2}}{1 + k_3[HBr]/[Br_2]}$$

就上述情况，谈谈你对基元反应、复杂反应、反应分子数、反应级数、链反应、反应机理及反应级数确定等内容的理解。

7. 对于 1-1 价型难溶盐  $AgCl$  在水中溶解度很难用普通化学方法测定，可分别用电导法和电势法来测量，请给出操作步骤，计算公式及需要查找的有关数据。

8. 简要回答下列问题

(1) 温度升高，复合反应  $A \xrightleftharpoons[k_{-1}, E_{a,-1}]{k_1, E_{a,1}} B$  正逆反应的速率都增大，为何平衡常数  $K$  随  $T$  而变化？

(2) 液滴会自动成球形，固体表面有吸附作用，溶液的表面也会有吸附现象，请给予热力学解释。