物理化学期末考题(A)答案 2001-01-12

一 （30 分）

1 （275.6×10^{-4}）

2 （5.25×10^{-4}）

3 （0.51），（5.81×10^{-3}）

4 $Pb\left|PbSO_4(s)\right|SO_4^{2-}(a_{SO_4^{2-}})\left\|Pb^{2+}(a_{Pb^{2+}})\right|Pb$

5 （$0.14 mol\cdot kg^{-1}$）

6 （$q=q^0e^{-\varepsilon_0/kT}$）

7 （$\sum g_ie^{-\varepsilon_i/kT}=e^{-\varepsilon_0/kT}\sum g_ie^{-\varepsilon_i^0/kT}$）

8 （0.356）

9 （$\sigma_{s-g}>\sigma_{l-g}+\sigma_{l-s}$）

10 （$\frac{-c}{RT}\frac{d\sigma}{dc}$）（正）

11 （6.315）

12 （20）

13 （发生反应的分子数/吸收的光量子数）

14 （高度分散的多相热力学不稳定系统）

15 （大于）（散射）

二 （29 分）

1 （20 分）

（a） $2A(g)+B(g)\rightarrow C(g)$

t＝0 $2P_{B0}$ P_{B0} 0

t $2P_B$ P_B $P_{B0}-P_B$

0 时刻： $3P_{B0}=40.kPa$， $P_{B0}=13.33.kPa$

t＝50s： $P_{总}=P_{B0}-P_B+3P_B=P_{B0}+2P_B=26.7kPa$，则 $P_B=6.685kPa$

已知速率方程：$\frac{-dP_B}{dt}=kP_AP_B=2kP_B^2$

积分： $\frac{1}{P_B}-\frac{1}{P_{B0}}=2kt$ （1）

代入已知数据得：$k=7.46\times10^{-4}kPa^{-1}\cdot s^{-1}$

t＝150s 时：　$P_B=\dfrac{1}{2kt+\dfrac{1}{P_{B0}}}=3.35kPa$

$P_{总}=P_{B0}+2P_B=20.0kPa$

（b）t＝25s，$P_{B0}=13.33kPa$，$P_B=6.685kPa$

由（1）式　$k_2=k_1\dfrac{t_1}{t_2}=7.46\times10^{-4}\times\dfrac{50}{25}=2k_1$

$$\ln\frac{k_2}{k_1}=\frac{-20\times10^3}{8.314}\left(\frac{1}{T_2}-\frac{1}{300}\right)$$

$T_2=328.4K$

2 （9 分）

（a）CH_4生成速率：$\dfrac{dC_{CH_4}}{dt}=k_2C_{CH_3\square}C_{H_2}+k_3C_{C_2H_6}C_{H\square}$　　（1）

稳态法处理中间产物$CH_3\square$，$H\square$

$$\begin{cases}\dfrac{dC_{CH_3\square}}{dt}=k_1C_{C_2H_6}+k_3C_{C_2H_6}C_{H\square}-k_2C_{CH_3\square}C_{H_2}-k_4C_{CH_3\square}^2=0\\ \dfrac{dC_{H\square}}{dt}=k_2C_{CH_3\square}C_{H_2}-k_3C_{C_2H_6}C_{H\square}=0\end{cases}$$

则 $\begin{cases}k_1C_{C_2H_6}=k_4C_{CH_3\square}^2\\ k_2C_{CH_3\square}C_{H_2}=k_3C_{C_2H_6}C_{H\square}\end{cases}$　代入（1）式

$$\frac{dC_{CH_4}}{dt}=\frac{2k_2k_1}{k_4}C_{C_2H_6}^{1/2}C_{H_2}\qquad(2)$$

（b）由（2）式　$k=\dfrac{2k_2k_1}{k_4}$

$$\ln k=\ln2+\ln k_2+\ln k_1-\ln k_4$$

$$\frac{d\ln k}{dT}=\frac{d\ln k_2}{dT}+\frac{d\ln k_1}{dT}-\frac{d\ln k_4}{dT}=\frac{Ea}{RT^2}$$

$\therefore \quad Ea = E_2 + E_1 - E_4$

三 （12 分）

1 （a）∵ $\Gamma = \Gamma_\infty \dfrac{bp}{1+bp}$

$\therefore \quad \dfrac{82.5}{93.8} = \dfrac{13.375b}{1+13.375b}$ $\qquad$ $\mathrm{b} = 0.546\mathrm{kPa}^{-1}$

（b） $\mathrm{P} = \dfrac{\Gamma}{b(\Gamma_\infty - \Gamma)} = \dfrac{73.58}{0.546(93.8-73.58)} = 6.665\mathrm{kPa}$

2 .$BaSO_4$的胶团结构：$\{(BaSO_4)_m \cdot nSO_4^{2-} \cdot 2(n-x)Na^+\}^{2x-} \cdot 2xNa^+$

电泳实验中胶粒向正极移动

∵是负胶团，∴$AlCl_3$聚沉值最小。

四 （11 分）

1 （6 分） $q_t = (\dfrac{2\pi mkT}{h^2})^{3/2} \cdot V$

其中 $\mathrm{V} = \dfrac{8.314 \times 298.15}{10^5} = 0.0248\mathrm{m}^3$

$\mathrm{m} = \dfrac{3.0 \times 10^{-3}}{6.023 \times 10^{23}} = 4.98 \times 10^{-26}\mathrm{kg}$

$q_t = 3.94 \times 10^{30}$

$$\mathrm{S_{m,t}} = \mathrm{R}\ln\frac{\mathrm{q_t}}{\mathrm{L}} + \frac{5}{2}\mathrm{R} = 151.3\mathrm{J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}}$$

2 （5 分）

1mol 理想气体向真空膨胀，其 $\Delta S = R\ln\dfrac{V_2}{V_1}$

由玻兹曼熵定理： $S = k\ln\Omega$

$$\Delta S = k\ln\Omega_2 - k\ln\Omega_1$$

$$= k\ln\frac{\Omega_2}{\Omega_1}$$

$\therefore \quad (\dfrac{V_2}{V_1})^L = \dfrac{\Omega_2}{\Omega_1}$

五 （18 分）

1 阳极反应： $Pb(s) + 2I^- \rightarrow PbI_2(s) + 2e^-$

阴极反应：$2AgI(s)+2e^- \rightarrow 2Ag(s)+2I^-$

电池反应：$Pb(s)+2AgI(s) \rightarrow PbI_2(s)+2Ag(s)$

2.

$$E=E^\theta-\frac{0.05916}{2}\lg\frac{a_{Ag}a_{PbI_2}}{a_{Pb}a_{AgI}}=E^\theta=E_+^\theta-E_-^\theta=-0.152+0.3657=0.2137V$$

$$\Delta_rG_m=-2FE=-2\times96485\times0.2137=-41.24kJ\cdot mol^{-1}$$

$$\Delta_rS_m=2F(\frac{\partial E}{\partial T})_P=-2\times96485\times1.38\times10^{-4}=-26.63J\cdot K^{-1}mol^{-1}$$

$\Delta_rH_m=\Delta_rG_m+T\Delta_rS_m=-49.18kJ\ mol^{-1}$

$Q_r=T\Delta_rS_m=-7.49kJ$

3. 电池反应：$PbI_2(s) \rightarrow 2I^-+Pb^{2+}$

阳极反应：$Pb(s) \rightarrow Pb^{2+}+2e^-$

阴极反应：$PbI_2(s)+2e^- \rightarrow 2I^-+Pb(s)$

$$E^\theta=\frac{0.05916}{2}\lg k_{sp}=E_+^\theta-E_-^\theta=-0.3657+0.126=-0.2379V$$

$k_{sp}=7.87*10^{-9}$