

物理化学期末考题(A) 2003-01-16 答案

一、填空题（10 分）

1. ① 过热液体；② 过饱和蒸汽；③ 过冷液体；④ 过饱和溶液。
2. ① 单分子层吸附；② 固体表面均匀；③ 被吸附的分子之间无作用力；④ 吸附是动态平衡。
3. ① 平方可积并且是归一化的；② 连续的；③ 单值的。
4. ① 定态的粒子，其运动状态可用定态波函数表示；② 描述微观粒子运动的定态波函数 ψ 必须满足薛定谔方程；③ 每一个宏观力学量均对应一个算符；④ 若波函数 ψ 不是力学量算符的本征函数，那么该力学量算符平均值按 $\langle \hat{O} \rangle = \frac{\int \psi^* \hat{O} \psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau}$ 计算。
5. $\Lambda_m^\infty = \nu_+ \Lambda_{m,+}^\infty + \nu_- \Lambda_{m,-}^\infty$ ；无限稀释；强电解；弱电解。
6. $n_i = \frac{N}{q} g_i e^{-\varepsilon_i/kT}$ 或 $n_j = \frac{N}{q} e^{-\varepsilon_j/kT}$
7. $q = \sum_i g_i e^{-\varepsilon_i/kT}$ 或 $q = \sum_j e^{-\varepsilon_j/kT}$
8. ① 水包油 o/w
② 油包水 w/o
9. 0.0421
10. $\{[\text{AgI}]_m \cdot n\text{Ag}^+ \cdot (n-x)\text{NO}_3^-\}^{x+} \cdot x\text{NO}_3^-$ ， K_2SO_4

一、 选择题（每题 1 分，共 10 分）

1. ③, 2. ①②③, 3. ②, 4. ②, 5. ②, 6. ②, 7. ③, 8. ②, 9. ③,

10. ①

三、(8 分)

解:

对 KCl 的水溶液:

$$\kappa(\text{KCl}) = G(\text{KCl}) K_{\text{cell}}$$

$$K_{\text{cell}} = \kappa(\text{KCl}) R(\text{KCl}) = 0.2786 \times 82.4 \text{ m}^{-1} = 22.96 \text{ m}^{-1}$$

对 K_2SO_4 溶液:

$$\kappa(\text{K}_2\text{SO}_4) = G(\text{K}_2\text{SO}_4) K_{\text{cell}}$$

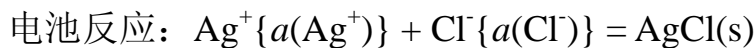
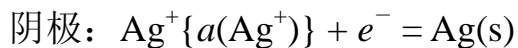
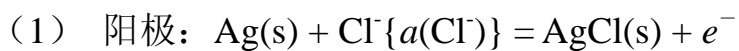
$$= \frac{1}{376} \times 22.96 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1} = 0.0611 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$$

$$\Lambda_{\text{m}}(\text{K}_2\text{SO}_4) = \frac{\kappa(\text{K}_2\text{SO}_4)}{c(\text{K}_2\text{SO}_4)}$$

$$= \frac{0.0611 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}}{2.5 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}} = 0.0244 \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

四、(14 分)

解:



$$(2) \quad a(\text{Ag}^{+}) = \gamma_{\pm} \frac{b^{+}(\text{Ag}^{+})}{b} = 0.723 \times 0.10 = 0.0723$$

$$a(\text{Cl}^{-}) = \gamma_{\pm} \frac{b^{-}(\text{Cl}^{-})}{b} = 0.840 \times 0.05 = 0.042$$

由能斯特方程得:

$$E = E^{\ominus} - \frac{0.05916}{1} \lg \frac{a(\text{AgCl})}{a(\text{Ag}^+)a(\text{Cl}^-)}$$

$$\begin{aligned} E^{\ominus} &= E + 0.05916 \lg \frac{1}{0.0723 \times 0.042} \\ &= 0.4312 - 0.05916 \lg (0.0723 \times 0.042) \\ &= 0.5801 \text{ V} \end{aligned}$$

$$(3) \Delta_r G_m^{\ominus} = -RT \ln K^{\ominus} = -zE^{\ominus}F$$

$$\begin{aligned} \ln K^{\ominus} &= \frac{zE^{\ominus}F}{RT} \\ K^{\ominus} &= 6.39 \times 10^9 \end{aligned}$$

$$(4) K_{\text{sp}} = \frac{1}{K^{\ominus}} = 1.56 \times 10^{-10}$$

五、(8 分)

解:

(1) $S = k \ln \Omega$, k 是玻尔兹曼常数, Ω 是系统的总微态数, S 为熵。

(2) 因为每个分子均有两种取向, 所以:

$$\Omega = 2^L$$

$$S = k \ln \Omega = kL \ln 2 = R \ln 2 = 5.76 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

六、(8 分)

解: 在 3.085 kPa 下, 由朗缪尔吸附等温式得:

$$\frac{V_1^a}{V_m} = \frac{bp_1}{1+bp_1} \quad (1)$$

在 10.327 kPa 下, 由朗缪尔吸附等温式得:

$$\frac{V_2^a}{V_m} = \frac{bp_2}{1+bp_2} \quad (2)$$

解方程(1)和(2)得到:

$$b = \frac{V_1^a p_2 - V_2^a p_1}{p_2 p_1 (V_2^a - V_1^a)} = \frac{5.082 \times 10.327 - 130.53 \times 3.085}{10.327 \times 3.085 (13.053 - 5.082)} = 0.0481 \text{ kPa}^{-1}$$

$$V_m = \left(\frac{1}{b p_1} + 1 \right) V_1^a = \left(\frac{1}{0.0481 \times 3.085} + 1 \right) \times 5.082 = 39.33 \text{ cm}^3/\text{g}$$

七、(14 分)

解：(1) $\text{ClCOOCCl}_3(\text{g}) \rightarrow 2\text{COCl}_2$

$t = 0$ 时	p_0	0
$t = t$ 时	p	$2(p_0 - p)$
$t = \infty$ 时	0	$p_\infty = 2p_0$

$$\text{所以 } p_{\text{总}} = p + 2p_0 - 2p = 2p_0 - p$$

$$p = 2p_0 - p_{\text{总}} = p_\infty - p_{\text{总}}$$

在 280°C 下，即 $T_1 = (280 + 273.15) \text{ K} = 553.15 \text{ K}$

根据一级反应积分式，得

$$k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{p_0}{p} = \frac{1}{t} \ln \frac{p_\infty / 2}{p_\infty - p_{\text{总}}} = \frac{1}{751} \ln \frac{4008 / 2}{4008 - 2710} = 5.78 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

$$k_1(\text{COCl}_2) = 2k_1 = 1.156 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

同理在 305°C 下，即 $T_2 = (305 + 273.15) \text{ K} = 578.15 \text{ K}$

$$k_2 = \frac{1}{t} \ln \frac{p_\infty / 2}{p_\infty - p_{\text{总}}} = \frac{1}{320} \ln \frac{3554 / 2}{3554 - 2838} = 2.84 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

$$k_2(\text{COCl}_2) = 2k_2 = 5.68 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

(2) 由阿仑尼乌斯公式

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$E_a = \frac{RT_2T_1}{T_2 - T_1} \ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{8.314 \times 578.15 \times 553.15}{578.15 - 553.15} \ln \frac{2.84 \times 10^{-3}}{5.79 \times 10^{-4}} = 169 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

八、(8 分)

解: $\frac{d[\text{CH}_4]}{dt} = k_2 [\cdot\text{CH}_3][\text{CH}_3\text{CHO}] \quad (1)$

由稳态近似得

$$\frac{d[\cdot\text{CH}_3]}{dt} = k_1[\text{CH}_3\text{CHO}] - k_2[\cdot\text{CH}_3][\text{CH}_3\text{CHO}] + k_3[\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{O}] - k_4[\cdot\text{CH}_3]^2 = 0 \quad (2)$$

$$\frac{d[\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{O}]}{dt} = k_2[\cdot\text{CH}_3][\text{CH}_3\text{CHO}] - k_3[\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{O}] = 0 \quad (3)$$

由(2)和(3)可得 $[\cdot\text{CH}_3] = \left\{ \frac{k_1}{k_4} [\text{CH}_3\text{CHO}] \right\}^{\frac{1}{2}}$ 代入方程(1)可得

$$\frac{d[\text{CH}_4]}{dt} = k_2 \left\{ \frac{k_1}{k_4} [\text{CH}_3\text{CHO}] \right\}^{\frac{1}{2}} [\text{CH}_3\text{CHO}] = k_2 \left(\frac{k_1}{k_4} \right)^{\frac{1}{2}} [\text{CH}_3\text{CHO}]^{\frac{3}{2}}$$

九、综合能力考察题

1)

① 液体接界电势是由于溶液中离子扩散速度不同而引起的。用高浓度的溶液做盐桥连接两液体，主要扩散作用出自盐桥，若盐桥中阴、阳离子有差不多的迁移数，则液体的接界电势就会降低到最小值。 KCl 的饱和溶液最适合盐桥的条件。但应注意，盐桥溶液不能与原溶液发生作用。

② 当云层中的水蒸汽达到饱和或过饱和状态时，在云层中利用飞机

喷洒微小的 AgI 颗粒，此时 AgI 颗粒就成为水的凝结中心，使新相（水滴）生成时所需的过饱和程度大大降低，云层中的水蒸汽就容易凝结成水滴而落向大地。

③ 根据开尔文公式可知，小的液滴和平面液体相比具有更大的饱和蒸汽压。用喷雾的办法形成很多小液体，从而可以使液体蒸发的更快。

2) ①热力学：要知道反应的可能性，需要知道各物质的标准摩尔吉布斯函数或 $\Delta_r G_m$ ；了解内部能量变化，则需知道各物质的标准摩尔生成焓或 $\Delta_r H_m$ ；为了解反应的限度，则要有平衡转化率或平衡常数，以及 $\Delta_r G_m$ ， $\Delta_r H_m$ 和平衡转化率随温度的变化关系。

②动力学：考虑反应速率问题，则需要知道反应的速率常数，反应级数；要了解反应速率与温度的关系，则需要知道反应的活化能 E_a 以及之前因子；为选择合适的催化剂，则需要知道催化剂所适用的温度、压力以及可能使其毒化的物质。

3) 热力学从宏观性质的角度研究化学变化的可能性，以及方向与限度问题。

量子力学从物质微观性质的角度，研究物质内部各粒子的运动状态，揭示物质变化的内在原因。

统计热力学是量子力学和热力学之间的桥梁。它用统计的方法对大量的微观粒子进行分析，从而得到宏观性质，主要研究的是物质的微观运动与宏观性质的关系。