

## 物理化学期末考题(A) 2003-01-16

题号	1	2	3	4	5	6	7	总分
分数								

### 一、 填空(10 分)

1. 常见的亚稳态有四种，它们分别是：① \_\_\_\_\_ ② \_\_\_\_\_  
③ \_\_\_\_\_ ④ \_\_\_\_\_；

2. 朗缪尔单分子层吸附理论的基本假设是：

① \_\_\_\_\_；

② \_\_\_\_\_；

③ \_\_\_\_\_；

④ \_\_\_\_\_；

3. 波函数必须满足① \_\_\_\_\_；② \_\_\_\_\_；

③ \_\_\_\_\_才能称为品优波函数。

4. 量子力学在处理微观粒子运动时是基于四个基本假设，它们是：

① \_\_\_\_\_；

② \_\_\_\_\_；

③ \_\_\_\_\_；

④ \_\_\_\_\_；

5. 离子独立运动定律的数学表达式为 \_\_\_\_\_，  
它适用于 \_\_\_\_\_ 条件下的 \_\_\_\_\_ 和 \_\_\_\_\_。

6. 玻尔兹曼分布可表示为  $n_i =$  \_\_\_\_\_，

也可表示为  $n_j =$  \_\_\_\_\_。

7. 粒子的配分函数用  $q$  表示,  $q \stackrel{\text{def}}{=} \underline{\hspace{2cm}}$ ,

或  $q \stackrel{\text{def}}{=} \underline{\hspace{2cm}}$ 。

8. 乳状液一般分为两大类, ①  $\underline{\hspace{2cm}}$  型, 用符号  $\underline{\hspace{2cm}}$  表示; ②  $\underline{\hspace{2cm}}$  型, 用符号  $\underline{\hspace{2cm}}$  表示。

9.  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $0.1\text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}\text{ H}_2\text{SO}_4$  水溶液  $\gamma_{\pm} = 0.265$ , 则  $a_{\pm} = \underline{\hspace{2cm}}$ 。

10. 在稀的  $\text{AgNO}_3$  溶液中缓慢地滴加少量的  $\text{KI}$  稀溶液可得到  $\text{AgI}$  的正溶胶, 其胶团结构是  $\underline{\hspace{2cm}}$ 。若用  $\text{K}_2\text{SO}_4$  和  $\text{CaCl}_2$  溶液使之聚沉, 二者中聚沉能力大的是  $\underline{\hspace{2cm}}$ 。

## 二、选择题 (10 分) (将正确答案编号填在括号内)

1. 波函数  $\psi$  的模的平方  $|\psi|^2$  代表 ( )

- ① 微粒在空间某体积元出现的概率;
- ② 微粒在空间的运动轨迹;
- ③ 微粒在空间某体积元出现的概率密度。

2. 与宏观物体不同, 微观粒子运动的量子力学特征是 ( )

- ① 能量量子化;
- ② 具有波粒二象性;
- ③ 位置 (坐标) 和动量, 能量与时间原则上不能同时确定。

3. 与分子运动空间有关的配分函数是 ( )

- ① 振动配分函数  $q_v$ ; ② 平动配分函数  $q_t$ ; ③ 转动配分函数  $q_r$ 。

4. 一定量的纯理想气体在一定温度下改变其压力, 则 ( )

- ① 转动配分函数  $q_r$  变化;

② 平动配分函数  $q_t$  变化;

③ 振动配分函数  $q_v$  变化。

5. 对于定域子系统, 某分布  $D$  所拥有的微观状态数  $W_D$  为 ( )

①  $W_D = N! \prod_i \frac{n_i^{g_i}}{n_i!}$ ; ②  $W_D = N! \prod_i \frac{g_i^{n_i}}{n_i!}$ ; ③  $W_D = \prod_i \frac{n_i^{g_i}}{n_i!}$

6. 某反应的总的速率常数与各基元反应的速率常数有如下关系:

$k = k_2 (k_1/k_3)^{1/2}$ , 则表观活化能与基元反应的活化能关系为 ( )

①  $E_a = E_2 + \frac{1}{2}E_1 - E_3$ ; ②  $E_a = E_2 + \frac{1}{2}(E_1 - E_3)$ ; ③  $E_a = E_2 + (E_1 - 2E_3)^{\frac{1}{2}}$

7. 下面属于溶胶光学性质的有 ( )

① 沉降平衡; ② 电泳; ③ 丁达尔效应

8. 在下列电池中, 电池电动势与氯离子活度无关的是 ( )

①  $\text{Zn}|\text{ZnCl}_2(a_1)|\text{KCl}(a_2)|\text{AgCl(s)}|\text{Ag};$

②  $\text{Ag}|\text{AgCl(s)}|\text{KCl}(a_1)|\text{Cl}_2(\text{g})|\text{Pt};$

③  $\text{Hg}|\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s})|\text{KCl}(a_1)||\text{AgNO}_3(a_2)|\text{Ag}$

9. 溶液中发生吸附时, 溶质在表面层的浓度与本体浓度的关系是 ( )

① 前者大于后者; ② 前者小于后者; ③ 前者即可能大于又可能小于后者。

10. 某反应  $A \rightarrow B$ , 如果将  $A$  的浓度减少一半, 那么  $A$  的半衰期也缩短一半, 则该反应为 ( )

① 零级反应; ② 一级反应; ③ 二级反应。

三、(8 分)

25 °C 的同一电导池中, 若放入浓度为  $0.0200 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的  $\text{KCl}$  水溶液, 测得的电阻为  $82.4 \Omega$ ; 若改为放入浓度为  $0.0025 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的  $\text{K}_2\text{SO}_4$  水溶液, 测得电阻则为  $376 \Omega$ 。

若已知  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  、 $0.0200\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  的  $\text{KCl}$  水溶液的电导率  $\kappa(\text{KCl})=0.2786\text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ 。求： $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  、 $0.0025\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  的  $\text{K}_2\text{SO}_4$  水溶液的电导率  $\kappa(\text{K}_2\text{SO}_4)$  及摩尔电导率  $\Lambda_{\text{m}}(\text{K}_2\text{SO}_4)$  各为多少？

#### 四、(14 分)

$18\text{ }^{\circ}\text{C}$  下，电池： $-(\text{Ag}|\text{AgCl(s)}|\text{KCl溶液}||\text{AgNO}_3\text{溶液}|\text{Ag})+(+)$  中， $\text{KCl}$  溶液的  $b=0.05\text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ ， $\gamma_{\pm}=0.840$ ； $\text{AgNO}_3$  溶液的  $b=0.10\text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ ， $\gamma_{\pm}=0.723$ ；测得  $E=0.4312\text{ V}$ 。

- (1) 写出两个电极反应及电池反应；
- (2) 计算电池的标准电动势  $E^{\ominus}$ ；
- (3) 求该电池反应的标准平衡常数  $K^{\ominus}$
- (4) 求  $18\text{ }^{\circ}\text{C}$  时  $\text{AgCl}$  在水中的溶度积  $K_{\text{sp}}$ 。

#### 五、(8 分)

- (1) 用公式表示玻尔兹曼熵定理，指出式中各物理量所代表的意义。
- (2)  $\text{CO}$  是异核双原子。在  $0\text{ K}$  时，完整晶体中  $\text{CO}$  分子应当只有一种取向，系统的微态数  $\Omega=1$ ， $S_0=0$ 。但是在  $\text{CO}$  冷却至  $66\text{ K}$  凝固成晶体时， $\text{CO}$  和  $\text{OC}$  这两种取向的分子数近似相等。因晶体中分子很难转向，故冷却至  $0\text{ K}$  时晶体中  $\text{CO}$  分子仍然冻结在原来的不规则状态中。

求： $1\text{ mol CO}$  分子的晶体中，每一个分子均有上述两种取向时的微态数  $\Omega$  为多少？

这种不完整晶体在  $0\text{ K}$  时的摩尔熵值约为多少？

(已知： $Lk=R$ ， $L$  为阿伏加德罗常数， $k$  为玻尔兹曼常数)

六、(8 分)

0 °C、3.085 kPa下, 1 g活性碳能吸附在标准状况(0 °C、101.325 kPa)下的氮气 5.082 cm<sup>3</sup>; 而在 10.327 kPa下, 1 g活性碳则能吸附在标准状况下的氮气 13.053 cm<sup>3</sup>。若氮气在活性碳上为单分子层吸附, 计算朗缪尔吸附等温式中的吸附系数和饱和吸附量。

七、(8 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。将一定量的双光气迅速引入到一个 280 °C 的真空容器中, 经过 751 s 后测得系统的压力为 2.710 kPa, 经很长时间反应完了后系统压力为 4.008 kPa。305 °C 时重复上述实验, 经 320 s 后测得系统压力为 2.838 kPa, 反应完了后系统压力为 3.554 kPa。

- (1) 求 280 °C、305 °C 下以  $\text{COCl}_2$  表示的反应速率常数;
- (2) 求在此温度区间内反应的活化能  $E_a$ 。

八、(8 分)

乙醛的解离反应  $\text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}$  是由下面的几个步骤构成,



其中  $k_4$  是用  $\cdot\text{CH}_3$  表示的反应速率常数。试对链的传递物  $\cdot\text{CH}_3$ 、 $\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{O}$  用稳

态法，试导出下式  $\frac{d[\text{CH}_4]}{dt} = k_2 \left( \frac{k_1}{k_4} \right)^{1/2} [\text{CH}_3\text{CHO}]^{3/2}$

### 九、综合能力考查题(20 分)

1. 用学到的物理化学知识解释下面现象的基本原理

- ① 人工降雨；
- ② 用盐桥消除液体的接界电势；
- ③ 工业中常用喷雾干燥法处理物料。

2. 如果让您设计生产一个化工产品的工艺，应该查找或实验测定哪些热力学数据和动力学数据。(提示关键词：反应焓，平衡转化率，反应速率，活化能，催化剂)

3. 简要阐述热力学、量子力学和统计热力学在研究内容和方法上的主要区别和联系。