

物理化学期末考题答案(A) 2004-01-09

一、 填空(20 分)

1. 升高, 降低

2. ΔH (<) Q_r

$$3. \quad q_t = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} V ; \quad q_r = \frac{T}{\Theta_r \sigma} = \frac{8\pi^2 IkT}{h^2 \sigma} ;$$

$$q_v = \frac{e^{-\Theta_v/2T}}{1 - e^{-\Theta_v/2T}} \quad \text{或} \quad q_v^0 = \frac{1}{1 - e^{-\Theta_v/T}}$$

4. 位置和动量; 位置与时间

5. $(p_{\text{凸}}) > (p_{\text{平}}) > (p_{\text{凹}})$;

6. ΔH (<) 0, ΔG (<) 0, ΔS (<) 0

7. 过饱和蒸气, 过热液体, 过冷液体, 过饱和溶液 ;

新相难以生成; 加入新相种子

8. 102.765 kPa

9. $E_a = E_c + (1/2)RT$, 在温度不太高, $E_c \gg (1/2)RT$ 时

10. 1; 3

11. (1)化学性质, 数量;

(2)到达平衡, 平衡;

(3)不改变, 也不会;

(4)选择

12. (1)外扩散, (2)内扩散, (3)吸附, (4)反应, (5)解吸, (6)内扩散, (7)外扩散; 扩散, 活化

13. 胶粒带电, 布朗运动, 溶剂化作用

14. $\{(\text{BaSO}_4)_m \text{nSO}_4^{2-} (2n - x)\text{Na}^+\}^{x+} \cdot x\text{Na}^+$

15. 哈密顿算符；本征方程；本征值；本征函数

二、(10 分)

1.

$$\begin{aligned}\frac{n_{i+1}}{n_i} &= \frac{e^{-\varepsilon_{i+1}/kT}}{e^{-\varepsilon_i/kT}} = e^{-(\varepsilon_{i+1}-\varepsilon_i)/kT} = e^{-\Delta\varepsilon/kT} \\ &= e^{-0.426 \times 10^{-20} / 1.381 \times 10^{-23} \times 298} = 0.355\end{aligned}$$

2.

离域子：

$$S_t = Nk \ln \frac{q_t^0}{N} + \frac{U_t^0}{T} + Nk$$

$$S_r = Nk \ln q_r^0 + \frac{U_r^0}{T}$$

$$S_v = Nk \ln q_v^0 + \frac{U_v^0}{T}$$

定域子： S_r ， S_v 与离域子相同，

$$S_t = Nk \ln q_t^0 + \frac{U_t^0}{T}$$

三、(8 分)

$$A_m = \frac{\kappa}{c} = \frac{3.68 \times 10^{-2}}{0.05 \times 10^3} = 7.36 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

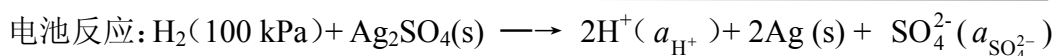
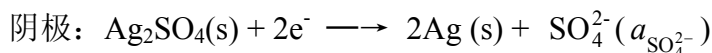
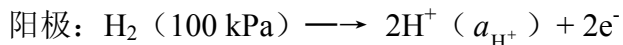
$$\begin{aligned}A_m^\infty &= A_m^\infty(\text{H}^+) + A_m^\infty(\text{CH}_3\text{COO}^-) = 349.82 \times 10^{-4} + 40.9 \times 10^{-4} \\ &= 390.72 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\alpha = \frac{A_m}{A_m^\infty} = \frac{7.36 \times 10^{-4}}{390.72 \times 10^{-4}} = 0.01884$$

$$K^\ominus = \frac{c\alpha^2}{(1-\alpha)c^\ominus} = \frac{0.05 \times 0.01884^2}{(1-0.01884) \times 1} = 1.809 \times 10^{-5}$$

四、(15 分)

解：(1)



$$\Delta G_{\text{m}}^{\ominus} = -2FE^{\ominus} = -2 \times 96485 \times 0.653 = -126.01 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\ln K^{\ominus} = -\frac{\Delta G_{\text{m}}^{\ominus}}{RT} = \frac{126.0 \times 10^3}{8.314 \times 298} = 50.860$$

$$K^{\ominus} = 1.225 \times 10^{22}$$

$$(2) \quad E = E^{\ominus} - \frac{RT}{2F} \ln a(\text{H}_2\text{SO}_4)$$

$$\ln a_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{2F(E - E^{\ominus})}{RT} = \frac{2 \times 96485(0.653 - 0.623)}{8.314 \times 298.15} = 2.335$$

$$a_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 10.334$$

$$\because a_{\text{H}_2\text{SO}_4} = a_{\pm}^3 = (\gamma_{\pm} b_{\pm} / b^{\ominus})^3$$

$$\therefore b_{\pm} = (a_{\text{H}_2\text{SO}_4})^{1/3} b^{\ominus} / \gamma_{\pm} = (10.334)^{1/3} / 0.7 = 3.112 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$\text{而 } b_{\pm} = (b_{\text{H}^+}^2 \cdot b_{\text{SO}_4^{2-}})^{1/3} = \{(2b)^2 \times b\}^{1/3} = 4^{1/3} b$$

$$\therefore b = b_{\pm} / 4^{1/3} = 3.112 / 4^{1/3} = 1.960 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

(3) 题给原电池的 E^{\ominus} 就是 $E^{\ominus}(\text{Ag}_2\text{SO}_4/\text{Ag})$

$$E^{\ominus}(\text{Ag}_2\text{SO}_4/\text{Ag}) = E^{\ominus}(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + \frac{0.05916}{2} \lg K_{sp}$$

$$\therefore \lg K_{sp} = 2\{E^{\ominus}(\text{Ag}_2\text{SO}_4/\text{Ag}) - E^{\ominus}(\text{Ag}^+/\text{Ag})\} / 0.05926 = -4.956$$

$$K_{sp} = 1.106 \times 10^{-5}$$

五、(15 分)

解：(1) c_{A0} 的 \downarrow 一倍， $t_{1/2}$ \uparrow 一倍， $t_{1/2} \propto 1/c_{A0}$ ， \therefore 是二级反应，

$$\text{有： } kt = \frac{1}{c_A} - \frac{1}{c_{A0}}$$

反应掉 c_{A0} 的 $1/3$ 时， $c_A = (2/3) c_{A0}$

$$k = \frac{1}{t_1} \left(\frac{1}{c_A} - \frac{1}{c_{A0}} \right) = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{(2/3)c_{A0}} - \frac{1}{c_{A0}} \right) = \frac{1}{4c_{A0}}$$

继续反应掉 $1/3$ ，则 $c_A = (1/3) c_{A0}$

$$kt_2 = \left(\frac{1}{(1/3)c_{A0}} - \frac{1}{c_{A0}} \right) \Rightarrow t_2 = 8 \text{ min}$$

所需时间 $\Delta t = t_2 - t_1 = 8 - 2 = 6 \text{ min}$

(2) 对同一反应，从同一 c_{A0} 出发，并到达相同转化率，有：

$$k_1 t_1 = k_2 t_2$$

$$\therefore \frac{k_2}{k_1} = \frac{t_1}{t_2} = 3$$

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

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

$$= -8.314 \ln 3 / \left(\frac{1}{323.15} - \frac{1}{298.15} \right) = 35.20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

六、(12 分)

对 A^* 作稳态近似

$$\frac{dc_{A^*}}{dt} = k_1 c_A^2 - k_{-1} c_{A^*} c_A - k_2 c_{A^*} = 0$$

$$c_{A^*} = \frac{k_1 c_A^2}{k_{-1} c_A + k_2}$$

$$\frac{dc_p}{dt} = k_2 c_{A^*} = \frac{k_1 k_2 c_A^2}{k_{-1} c_A + k_2}$$

高压时: $k_{-1} c_A \gg k_2$, $k_{-1} c_A + k_2 \approx k_{-1} c_A$

$$v_p = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} c_A = k' c_A \quad \text{为一级反应}$$

低压时: $k_{-1} c_A \ll k_2$, $k_{-1} c_A + k_2 \approx k_2$

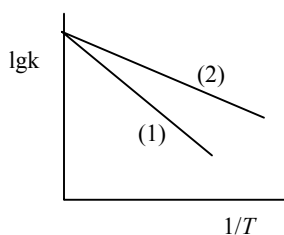
$$v_p = k_1 c_A^2 \quad \text{为二级反应}$$

七、综合能力测试题(20 分)

1.

	量子力学	统计热力学	热力学	动力学(宏观)
研究的对象	微观粒子	大量微观粒子	由大量微观粒子组成的宏观系统	宏观反应系统
主要研究内容	由薛定谔方程解出描述微观粒子运动的 Ψ 和能级 E_n	由微观粒子的性质出发,用统计的方法导出宏观系统性质	能量转化及过程方向和限度问题	浓度、温度等条件对反应速率的影响
最主要的二个物理量	Ψ , E_n	q , n_i	U , S	k , E_a

2. 解: (1) 根据 $\lg k = -\frac{E_a}{2.303RT} + \lg A$, 且 $E_{a1} > E_{a2}$, 有:



(2) 由图可知, $k_2 > k_1$

\therefore 两反应的反应物都为A, c_A 相同, 两反应级数相同,

\therefore 反应 (2) 的速率总是大于反应 (1)

(3) 由图可知, 升温对反应(1)有利, k_1 的增加比 k_2 快, 但由于 k_1 总是小于 k_2 , 所以单纯升温不可能使 B+C的浓度超过D+E。所以选择对反应(1)有利的催化剂才是根本的解决办法。

3. 5, 3, 2, 4, 1