

苏州大学 物理化学下（一）课程期末试卷 A 共 7 页

序号\_\_\_\_\_

考试形式 闭卷 2015 年 7 月（2012 级应化、师范、化学专业）

院系：材料与化学化工学部 年级：\_\_\_\_\_ 专业：\_\_\_\_\_

姓名：\_\_\_\_\_ 学号：\_\_\_\_\_ 成绩：\_\_\_\_\_

一、选择题（共 10 题 20 分）

1. 2 分

$p^\ominus$  和 298 K 下，把 Pb 和  $\text{Cu}(\text{Ac})_2$  溶液发生的反应安排为电池，当获得可逆电功

为 91.84 kJ 时，电池同时吸热 213.6 kJ，因此该过程有： ( )

(A)  $\Delta_r U > 0, \Delta_r S > 0$  (B)  $\Delta_r U < 0, \Delta_r S > 0$

(C)  $\Delta_r U > 0, \Delta_r S < 0$  (D)  $\Delta_r U < 0, \Delta_r S < 0$

2. 2 分

下列两电池的电动势之间的关系为： ( )

(1)  $\text{Pt} | \text{H}_2(p^\ominus) | \text{HCl}(0.001 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}) || \text{HCl}(0.01 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}) | \text{H}_2(p^\ominus) | \text{Pt}$

(2)  $\text{Pt} | \text{H}_2(p^\ominus) | \text{HCl}(0.001 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}) | \text{Cl}_2(p^\ominus) - \text{Cl}_2(p^\ominus) | \text{HCl}(0.01 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}) | \text{H}_2(p^\ominus) | \text{Pt}$

(A)  $E_1 = E_2$  (B)  $E_1 > E_2$

(C)  $E_1 < E_2$  (D) 无法判断

3. 2 分

用补偿法（对消法）测定可逆电池的电动势时，主要为了： ( )

(A) 消除电极上的副反应

(B) 减少标准电池的损耗

(C) 在可逆情况下测定电池电动势

(D) 简便易行

4. 2 分

1-1 级对峙反应  $\text{A} \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} \text{B}$  由纯 A 开始反应，当进行到 A 和 B 浓度相等的时间为：（正、逆向反应速率常数分别为  $k_1, k_2$ ） ( )

(A)  $t = \ln \frac{k_1}{k_2}$

(B)  $t = \frac{1}{k_1 - k_2} \ln \frac{k_1}{k_2}$

(C)  $t = \frac{1}{k_1 + k_2} \ln \frac{2k_1}{k_1 - k_2}$

(D)  $t = \frac{1}{k_1 + k_2} \ln \frac{k_1}{k_1 - k_2}$

5. 2 分

某双分子反应的速率常数为  $k$ ，根据阿伦尼乌斯公式  $k=A\exp(-E_a/RT)$ ，若指前因子的实验值很小。则说明： ( )

- (A) 表观活化能很大 (B) 活化熵有绝对值较大的负值  
(C) 活化熵有较大的正值 (D) 活化焓有绝对值较大的负值

6. 2 分

Lindemann 单分子反应机理是假定多原子分子被振动激发后 ( )

- (A) 立即分解 (B) 有一时滞  
(C) 发出辐射 (D) 引发链反应

7. 2 分

设某基元反应在 500 K 时实验活化能为  $83.14 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，则此反应的临界能为：

( )

- (A)  $81.06 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  (B)  $2.145 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$   
(C)  $162.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  (D)  $4.291 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

8. 2 分

过渡态理论的速率常数的公式为  $k = (k_B T / h) (q^\ddagger / q_A q_B) \exp(-\Delta E_0 / RT)$ ，下述说法正确的是 ( )

- (A)  $q^\ddagger$  不是过渡态的全配分函数  
(B)  $q_A, q_B$  是任意体积中分子的配分函数  
(C)  $q_A, q_B, q^\ddagger$  均是分子在基态时的配分函数  
(D)  $(k_B T / h)$  是过渡态  $M^\ddagger$  中任一个振动自由度配分函数

9. 2 分

对于有过量 KI 存在的 AgI 溶液，电解质聚沉能力最强的是： ( )

- (A)  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$   
(B)  $\text{MgSO}_4$   
(C)  $\text{FeCl}_3$   
(D)  $\text{NaCl}$

10. 2 分

使用瑞利 (Reyleigh) 散射光强度公式，在下列问题中可以解决的问题是： ( )

- (A) 溶胶粒子的大小  
(B) 溶胶粒子的形状  
(C) 测量散射光的波长  
(D) 测量散射光的振幅

## 二、填空题 ( 共 8 题 15 分 )

11. 2 分

无限稀释 LiCl 水溶液的摩尔电导率为  $115.03 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ ，在 298 K 时，测得 LiCl 稀溶液中  $\text{Li}^+$  的迁移数为 0.3364，则  $\text{Cl}^-$  离子的摩尔电导率  $\lambda_m(\text{Cl}^-)$  为：\_\_\_\_\_。

12. 2 分

在其他条件不变时，电解质溶液的摩尔电导率随溶液浓度的增加而\_\_\_\_\_ (填入增大、减小、先增后减)。

13. 2 分

将反应  $\text{Ag}_2\text{O}(\text{s}) = 2\text{Ag}(\text{s}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g})$  设计成电池的表示式为：\_\_\_\_\_。

14. 1 分

298 K 时分子能量大于  $20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  的百分数为\_\_\_\_\_。

15. 2 分

对于摩尔熵，用统计力学方法可计算不同运动形式的典型值如下， $S_m^\ominus(\text{平}) = 150 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，转动及振动每个自由度相应应有  $S_m^\ominus(\text{转}) = 30 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ， $S_m^\ominus(\text{振}) = 1 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，反应  $\text{A} + \text{BC}$  生成非线性过渡态时，其  $\Delta^\ddagger S_m^\ominus =$ \_\_\_\_\_。

16. 2 分

$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$  溶液，经光作用可使  $\text{Fe}^{3+}$  被还原，而  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  被氧化，已知  $\lambda = 313 \text{ nm}$ ， $\Phi = 1.24$  则欲使在 36.5 min 内产生  $1.3 \times 10^{-5} \text{ mol Fe}^{2+}$ ，吸收光强  $I_a$  应为\_\_\_\_\_。

17. 2 分

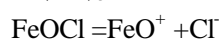
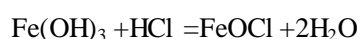
25°C 时，水的表面张力为  $0.07197 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ ，将一玻璃管插入水中，水面上升 5 cm，此毛细管半径为\_\_\_\_\_。

18. 2 分

用化学凝聚法制成  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  胶体的反应如下：



溶液中一部分  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  有如下反应：

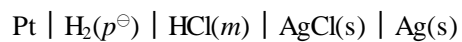


则  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  溶胶的胶团结构为\_\_\_\_\_。

### 三、计算题 ( 共 5 题 45 分 )

19. 5 分

下列电池在 298 K 时,  $E=0.3394\text{ V}$ ,  $m=0.134\text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,  $E^{\ominus}=0.2224\text{ V}$ , 试计算 HCl 在该浓度时的  $\gamma_{\pm}$ 。



20. 10 分

我们试验成功用电解法生产氧化亚铜, 其工艺条件如下:

电解液为 15% NaCl + 1-3  $\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$  NaOH 溶液, 阳极为电解铜, 阴极为紫铜, 电流密度为  $5\text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$ , 电解液温度为  $70^{\circ}\text{C}$ 。外加电压为 1.5 V, 通入电解槽的电流强度为 95 A, 电解 7 h, 得到 1.66 kg 氧化亚铜。

(1) 写出阳极、阴极反应和电解反应

(2) 计算电流效率(Cu 的相对原子量为 63.55)

(3) 计算电解反应的平衡常数。(已知  $\text{Cu}_2\text{O}$  和  $\text{H}_2\text{O(l)}$  的  $\Delta_f G_m^{\ominus}$  分别为 -142.26 和 -237.23  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )

21. 10 分

对某一特定的一级反应在 27°C 反应时, 经过 5 000 s 后, 反应物的浓度减少到初始值的一半, 在 37°C 时, 经过 1 000 s, 浓度就减半, 计算:

- (1) 27°C 时的反应速率常数
- (2) 在 37°C 反应时, 当反应物浓度降低到其初始值的四分之一时所需的时间
- (3) 该反应的活化能

22. 10 分

650 K 时, 双分子气相反应,  $A=0.0100 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  (指前因子) 且  $\Delta^\ddagger S_{\text{m}}=79.20 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。若选取压力为标准态压力  $p^\ominus$ , 则求  $\Delta^\ddagger S_{\text{m}}^\ominus$ 。

23. 10 分

水在 40℃下若以半径为  $r=1\times 10^{-3}$  m 的小液滴存在，试计算其饱和蒸气压增加的百分率。已知液滴的附加压力  $p_s=1.39\times 10^7$  N·m<sup>-2</sup>，水在 40℃的摩尔体积  $V_m=1.84\times 10^{-5}$  m<sup>3</sup>·mol<sup>-1</sup>。

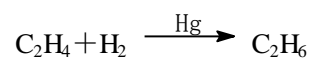
#### 四、问答题 ( 共 2 题 20 分 )

24. 10 分

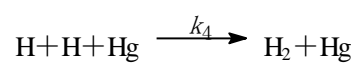
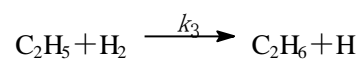
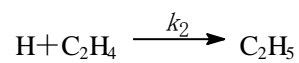
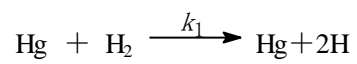
从 Langmuir 吸附等温式出发，证明当覆盖度很小时，将  $\ln(\theta/p)$  对  $\theta$  作图应得一直线，直线的斜率为 -1。如果在表面覆盖度很小时，将  $\ln(V/p)$  对  $V$  作图也应得一直线，此直线的斜率等于什么？（ $V$  为气体吸附的体积， $p$  为吸附平衡时的压力）  
（数学提示：因为  $x \ll 1$  时， $\ln(1-x)=-x$ ）

25. 10 分

汞蒸气存在下的乙烯加氢反应



按下反应历程进行：



求  $\text{C}_2\text{H}_6$  之生成速率表示式、表观活化能  $E_a$  与各元反应活化能的关系。

## 苏州大学 物理化学下（一）课程期末试卷答案

考试形式 闭卷 2015 年 7 月（2012 级应化、师范、化学专业）

### 一、选择题（共 10 题 20 分）

1. 2 分  
[答] (A)
2. 2 分  
[答] (A)
3. 2 分  
[答] (C)
4. 2 分  
[答] (C)
5. 2 分  
[答] (B)
6. 2 分  
[答] (B)
7. 2 分  
[答] (A)
8. 2 分  
[答] (A)
9. 2 分  
[答] (C)
10. 2 分  
[答] (A)

### 二、填空题（共 8 题 15 分）

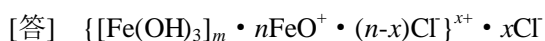
11. 2 分  
[答]  $76.33 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$
12. 2 分  
[答] 减小
13. 2 分 (4153)  
[答]  $\text{Pt}, \text{O}_2(\text{g}) | \text{OH}^-(\text{aq}) | \text{Ag}_2\text{O}(\text{s}) | \text{Ag}(\text{s})$
14. 1 分  
[答]  $3.12 \times 10^{-4}$   
 $N/N_0 = \exp(-E_c/RT)$
15. 2 分  
[答]  $-119 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
16. 2 分  
[答]  $4.8 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}$   
 $\text{dn}(\text{Fe}^{2+})/\text{dt} = 1.3 \times 10^{-5} \text{ mol}/(36.5 \times 60) = 5.9 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}$ ,  
 $I_a = [\text{dn}(\text{Fe}^{2+})/\text{dt}]/\Phi$



17. 2 分

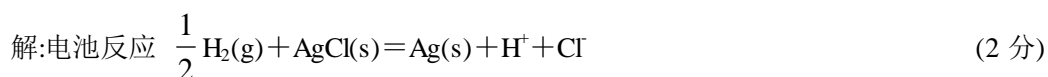
[答]  $r = \frac{2\gamma}{\rho gh} = 0.03 \text{ cm}$  (2 分)

18. 2 分



三、计算题 ( 共 5 题 45 分 )

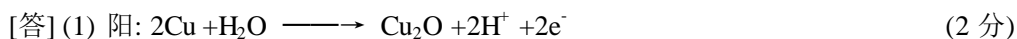
19. 5 分



$$E = E^\ominus - RT/F \times \ln[a(\text{H}^+) \cdot a(\text{Cl}^-)] = E^\ominus - RT/F \times \ln(m/m^\ominus)^2 - RT/F \times \ln \gamma_{\pm}^2$$

$\gamma_{\pm} = 0.887$  (3 分)

20. 10 分



(2) 理论产量  $W = (95 \times 7 \times 3600 / 96500) \times \frac{1}{2} \times 143.08 = 1775 \text{ g}$   
 电流效率 = 实际产量 / 理论产量 =  $1660 / 1775 = 0.935$  (3 分)

(3) 由  $\Delta_r G_m^\ominus$  数据, 算得  $E^\ominus = 0.5 \text{ V}$   
 电能效率 =  $0.935 \times 0.5 / 1.5 = 0.31$  (3 分)

21. 10 分

[答] (1)  $k_1 = 0.693 / (t_{\frac{1}{2}}) = 1.39 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  (3 分)

(2)  $k_2 = 0.693 / (t_{\frac{1}{2}}) = 6.93 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  (3 分)

(3)  $E_a = RT_1 T_2 / (T_2 - T_1) \times \ln(k_2 / k_1) = 124 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  (4 分)

22. 10 分

[答]  $A_c = (k_B T / h) e^2 (c^\ominus)^{-1} \exp(\Delta^\ddagger S_m / R)$

$\Delta^\ddagger S_m = 79.2 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

$A_p = (k_B T / h) e^2 (p^\ominus)^{-1} \exp(\Delta^\ddagger S_m^\ominus / R)$

$\Delta^\ddagger S_m^\ominus = \Delta^\ddagger S_m - R[\ln(A_c c^\ominus / A_p p^\ominus)]$  (5 分)

$A_p = A_c (RT)^{-1} = 1.85 \times 10^{-9} \text{ Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  (2 分)

$$\begin{aligned}
\Delta^\neq S_m^\ominus &= 79.2 - 8.314 \times \left[ \ln \frac{0.0100 \times 10^3}{1.85 \times 10^{-9} \times 1.01 \times 10^5} \right] \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \\
&= [79.2 - 8.314 \times (\ln 5.35 \times 10^4)] \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \\
&= (79.2 - 90.4) \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \\
&= -11.2 \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}
\end{aligned}
\tag{3 分}$$

23. 10 分

$$[\text{答}] \quad p_s = \frac{2\gamma}{r} \quad \rho V_m = M \tag{4 分}$$

$$\begin{aligned}
\ln \frac{p_r}{p_0} &= \frac{2\gamma M}{RT r \rho} = \frac{2 \times \frac{p_s r}{2} \times \rho V_m}{RT r \rho} = \frac{p_s V_m}{RT} \\
&= \frac{1.39 \times 10^7 \times 1.84 \times 10^{-5}}{8.314 \times 313.15} = 0.098 \ 22
\end{aligned}
\tag{4 分}$$

$$\frac{p_r}{p_0} = 1.103$$

$$\frac{p_r - p_0}{p_0} \times 100\% = 10.3\% \tag{2 分}$$

四、问答题 ( 共 2 题 20 分 )

24. 10 分

[答]

$$\theta = ap/(1+ap) \quad \theta/p = a(1-\theta)$$

$$\ln(\theta/p) = \ln a + \ln(1-\theta) = \ln a - \theta$$

( 因为  $\theta \ll 1$  时,  $\ln(1-\theta) = -\theta$  ) 以  $\ln \theta/p \sim \theta$  作图, 斜率为 -1 (5 分)

$$\theta = V/V_m \quad \ln[V/(V_m p)] = \ln a - V/V_m$$

$$\ln(V/p) = \ln V_m a - V/V_m$$

$$\ln(V/p) \sim V \text{ 作图, 斜率为 } -1/V_m \tag{5 分}$$

25. 10 分

[答] 由稳态近似可得  $[H] = (k_1/k_2)^{1/2} \cdot [H_2]^{1/2}$ ,

$$[C_2H_5] = (k_2/k_3)(k_1/k_4)^{1/2} [C_2H_4][H_2]^{1/2} \tag{4 分}$$

$$d[C_2H_6]/dt = k_3[H_2][C_2H_5] = k_2(k_1/k_4)^{1/2} [C_2H_4][H_2]^{1/2} \tag{3 分}$$

$$\therefore k(\text{表}) = k_2(k_1/k_4)^{1/2} \quad \therefore E_a = E_2 + \frac{1}{2}(E_1 - E_4) \tag{3 分}$$