

苏州大学 物理化学下（一） 课程期末试卷 A 共 6 页

序号\_\_\_\_\_

考试形式 闭 卷 2016 年 6 月（2013 级应化、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

德拜-休克尔理论及其导出的关系式是考虑了诸多因素的，但下列因素中哪点是它不曾包括的？  
( )

- (A) 每一个离子都是溶剂化的
- (B) 强电解质在稀溶液中完全解离
- (C) 溶液与理想行为的偏差主要是由离子间静电引力所致
- (D) 每一个离子都被电荷符号相反的离子所包围

2. 2 分

一个可以重复使用的充电电池以 1.8 V 的输出电压放电，然后用 2.2 V 的电压充电使电池恢复原状，整个过程的功、热及体系的吉布斯自由能变化为：  
( )

- (A)  $W < 0$ ,  $Q < 0$ ,  $\Delta G < 0$
- (B)  $W > 0$ ,  $Q < 0$ ,  $\Delta G = 0$
- (C)  $W > 0$ ,  $Q > 0$ ,  $\Delta G < 0$
- (D)  $W < 0$ ,  $Q > 0$ ,  $\Delta G = 0$

3. 2 分

298 K 时,反应为  $\text{Zn(s)} + \text{Fe}^{2+}(\text{aq}) = \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + \text{Fe(s)}$  的电池的  $E^\ominus$  为 0.323 V,则其平

衡常数  $K^\ominus$  为: ( )

- (A)  $2.89 \times 10^5$
- (B)  $2.35 \times 10^2$
- (C)  $5.53 \times 10^4$
- (D)  $8.46 \times 10^{10}$

4. 2 分

298 K 时, 在下列电池  $\text{Pt} | \text{H}_2(p^\ominus) | \text{H}^+(a=1) || \text{CuSO}_4(0.01 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}) | \text{Cu(s)}$

右边溶液中加入 0.01 mol 的 KOH 溶液时, 则电池的电动势将: ( )

- (A) 降低
- (B) 升高
- (C) 不变
- (D) 无法判断

5. 2 分

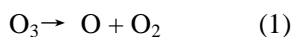
二级反应的速率常数的单位是:

( )

- (A)  $s^{-1}$
- (B)  $dm^6 \cdot mol^{-2} \cdot s^{-1}$
- (C)  $dm^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$
- (D)  $mol^{-1} \cdot s^{-1}$

6. 2 分

如果臭氧 ( $O_3$ ) 分解反应  $2O_3 \rightarrow 3O_2$  的反应机理是:



请你指出这个反应对  $O_3$  而言可能是:

( )

- (A) 0 级反应
- (B) 1 级反应
- (C) 2 级反应
- (D) 1.5 级反应

7. 2 分

均相反应  $A + B \xrightarrow{k_1} C + D$ ,  $A + B \xrightarrow{k_2} E + F$  在反应过程中具有

$\Delta[C]/\Delta[E] = k_1/k_2$  的关系,  $\Delta[C]$ ,  $\Delta[E]$  为反应前后的浓差,  $k_1$ ,  $k_2$  是反应 (1), (2) 的速率常数。下述哪个是其充要条件? ( )

- (A) (1), (2) 反应总级数相等
- (B) 反应前 C, E 浓度为零
- (C) (1), (2) 的反应物同是 A, B
- (D) (1), (2) 都符合质量作用定律

8. 2 分

两个活化能不相同的反应, 如  $E_2 > E_1$ , 且都在相同的升温度区间内升温, 则: ( )

- (A)  $\frac{d \ln k_2}{dT} < \frac{d \ln k_1}{dT}$
- (B)  $\frac{d \ln k_2}{dT} > \frac{d \ln k_1}{dT}$
- (C)  $\frac{dk_2}{dT} < \frac{dk_1}{dT}$
- (D)  $\frac{dk_2}{dT} > \frac{dk_1}{dT}$

9. 2 分

对大多数纯液体其表面张力随温度的变化率是:

( )

- (A)  $(\partial \gamma / \partial T)_p > 0$
- (B)  $(\partial \gamma / \partial T)_p < 0$
- (C)  $(\partial \gamma / \partial T)_p = 0$
- (D) 无一定变化规律

10. 2 分

BET 公式的最主要用途之一在于:

( )

- (A) 获得高压下的吸附机理
- (B) 获得吸附等量线
- (C) 测定固体的比表面
- (D) 获得吸附等压线

二、填空题 ( 共 6 题 12 分 )

11. 2 分

将反应  $\text{Ag}_2\text{SO}_4(\text{s}) = 2\text{Ag}^+ + \text{SO}_4^{2-}$  设计成电池,其书面表示式为:

\_\_\_\_\_。

12. 2 分

某反应物的转化率分别达到 50%, 75%, 87.5% 所需时间分别为  $t_{\frac{1}{2}}$ ,  $2t_{\frac{1}{2}}$ ,  $3t_{\frac{1}{2}}$ ,

则反应对此物质的级数为 \_\_\_\_\_。

13. 2 分

两个反应有相同的反应级数和活化能,两反应在任何温度下的速率常数比为 409, 则两反应的活化熵差为\_\_\_\_\_  $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

14. 2 分

反应  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]^{2+} + \text{NO}_2^- \rightarrow [\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]^{2+} + \text{Br}^-$ , 随离子强度的增加反应速率\_\_\_\_\_, 若要改变反应速率 25%, 离子强度应为\_\_\_\_\_。

15. 2 分

25℃时, 水的表面张力为  $0.07197 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ , 将一半径为 0.03cm 的毛细管插入水中, 0.03 cm 则水面上升为\_\_\_\_\_。

16. 2 分

一般说来, 化学吸附的吸附量随温度增高而 \_\_\_\_\_, 而物理吸附的吸附量随温度增高而 \_\_\_\_\_。

三、计算题 ( 共 5 题 54 分 )

17. 12 分

可逆电池:  $\text{Ag} \mid \text{AgCl(s)} \mid \text{KCl(aq)} \mid \text{Hg}_2\text{Cl}_2\text{(s)} \mid \text{Hg(l)}$

在 298 K 时的电动势  $E = 0.0455 \text{ V}$ ,  $(\partial E / \partial T)_p = 3.38 \times 10^{-4} \text{ V} \cdot \text{K}^{-1}$ , 写出该电池的反应, 当电池中有 1mol 电子的电量通过时, 求出  $\Delta_r H_m$ ,  $\Delta_r S_m$  及可逆放电时的热效应  $Q_R$ 。

18. 10 分

在 298 K 时, 有一含有  $\text{Zn}^{2+}$  和  $\text{Cd}^{2+}$  活度均为 0.1 的溶液 (pH=7), 用电解沉积的方法把它们分离, 试问:

- (1) 哪种离子首先在阴极析出? 用光亮 Pt 作阴极,  $\text{H}_2$  在 Pt 上的超电势为 0.6 V。
- (2) 第二种金属开始析出时, 前一种金属剩下的浓度为多少?

已知:  $\phi^\ominus (\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}) = -0.763 \text{ V}$ ,  $\phi^\ominus (\text{Cd}^{2+} / \text{Cd}) = -0.403 \text{ V}$

19. 10 分

反应  $\text{CD}_3 + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CD}_3\text{H} + \text{CH}_3$ ,  $A = 1.00 \times 10^8 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , 用过渡态理论计算 300 K 时, 该双分子元反应的活化熵, 并根据所得结果提出你的解释。

20. 12 分

已知 40°C 时, 半径为  $1 \times 10^{-3} \text{ m}$  小水滴的附加压力为  $1.39 \times 10^7 \text{ Pa}$ , 试计算该小水滴的饱和蒸气压增加的百分率。(40°C 水的摩尔体积  $1.84 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ )

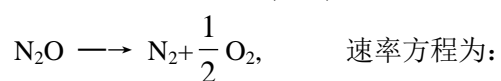
21. 10 分

两个等体积的  $0.200 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ NaCl}$  水溶液被一半透膜隔开，将摩尔质量为  $55.0 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$  的大分子化合物  $\text{Na}_6\text{P}$  置于膜的左边，其浓度为  $0.050 \text{ kg} \cdot \text{dm}^{-3}$ ，试求膜平衡时两边  $\text{Na}^+$  和  $\text{Cl}^-$  的浓度。

四、问答题（共 2 题 14 分）

22. 8 分

实验表明：氧化亚氮( $\text{N}_2\text{O}$ )均相分解的主反应的化学计量式为：



$-\text{d}[\text{N}_2\text{O}]/\text{d}t = k_1[\text{N}_2\text{O}]^2 / (1 + k_2[\text{N}_2\text{O}])$ , 式中:

$$k_1 = 10^{19.69} \exp(-342.3 \times 10^3/RT), \quad k_2 = 10^{8.69} \exp(-118.8 \times 10^3/RT)$$

(A) 问这反应的活化能是多少?

(B) 求极限情况下的活化能

23. 6 分 (7470)

7470

何谓感胶离子序? 何谓舒尔茨-哈代规则?

## 苏州大学 物理化学下（一）课程期末试卷 A 答案

### 一、选择题（共 10 题 20 分）

1. 2 分

[答] (A)

2. 2 分

[答] (B)

3. 2 分

[答] (D)

4. 2 分

[答] (A)

5. 2 分

[答] (C)

6. 2 分

[答] (B)

7. 2 分

[答] (D)

8. 2 分

[答] (B)

9. 2 分

[答] (B)

10. 2 分

[答] (C)

### 二、填空题（共 6 题 12 分）

11. 2 分

[答]  $\text{Ag(s)} \mid \text{Ag}^+(\text{aq}) \parallel \text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) \mid \text{Ag}_2\text{SO}_4(\text{s}), \text{Ag(s)}$

12. 2 分

[答] 一级

13. 2 分

[答]50

14. 2 分

[答] 减少  $I=3.77 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$

(2 分)

15. 2 分

[答] 5cm

(2 分)

16. 2 分

[答] 先增加, 后降低; 降低

三、计算题 (共 5 题 54 分)

17. 12 分

[答]

电池反应:  $\text{Ag(s)} + (1/2)\text{Hg}_2\text{Cl}_2\text{(s)} = \text{AgCl(s)} + \text{Hg(l)}$  (3 分)

$$\Delta_r H_m^\ominus = -zF[E - T(\partial E/\partial T)_p] = 5326 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (3 \text{ 分})$$

$$\Delta_r S_m^\ominus = zF(\partial E/\partial T)_p = 32.61 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (3 \text{ 分})$$

$$Q_r = T\Delta_r S_m = 9718 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (3 \text{ 分})$$

18. 10 分

[答] (1)  $\phi(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = \phi^\ominus(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) + (RT/2F)\ln\alpha(\text{Zn}^{2+}) = -0.793 \text{ V}$  (2 分)

$$\phi(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) = \phi^\ominus(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) + (RT/2F)\ln\alpha(\text{Cd}^{2+}) = -0.433 \text{ V} \quad (2 \text{ 分})$$

$$\phi(\text{H}^+/\text{H}_2) = \phi^\ominus(\text{H}^+/\text{H}_2) + (RT/F)\ln\alpha(\text{H}^+) - \eta(\text{H}_2) = -1.014 \text{ V} \quad (2 \text{ 分})$$

所以 Cd 首先在阴极析出

(2) 当 Zn 开始析出时

$$\phi(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) = \phi^\ominus(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) + (RT/2F)\ln\alpha(\text{Cd}^{2+}) = -0.793 \text{ V}$$

$$\alpha(\text{Cd}^{2+}) = 6.0 \times 10^{-14}, \quad m(\text{Cd}^{2+}) = 6.0 \times 10^{-14} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \quad (4 \text{ 分})$$

19. 10 分

[答]  $A = 1.00 \times 10^{11} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} = 1.00 \times 10^5 \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

$$\Delta^\ddagger S_m = R \ln \frac{Ah}{e^2 k_B T (c^\ominus)^{-1}} = -108.5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$\Delta^\ddagger S_m < 0$  说明生成了比反应物更紧凑的结构。

20. 12 分



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

$$\ln \frac{p_r}{p_0} = \frac{2\gamma M}{RT r \rho} = \frac{2 \times \frac{p_s r}{2} \times \rho V_m}{RT r \rho} = \frac{p_s V_m}{RT}$$

$$= \frac{1.39 \times 10^7 \times 1.84 \times 10^{-5}}{8.314 \times 313.15} = 0.098 \ 22 \quad (6 \text{ 分})$$

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

$$\frac{p_r - p_0}{p_0} \times 100\% = 10.3\% \quad (2 \text{ 分})$$

21. 10 分

[答]

根据膜平衡条件  $[\text{Na}^+]_{\text{内}} \times [\text{Cl}^-]_{\text{内}} = [\text{Na}^+]_{\text{外}} \times [\text{Cl}^-]_{\text{外}}$

有  $[\text{Na}^+]_{\text{内}} = 0.2 + 6 \times 9.091 \times 10^{-4} - x$

$[\text{Cl}^-]_{\text{内}} = 0.2 - x$  其中  $x$  代表膜内  $\text{NaCl}$  的浓度减小值

$[\text{Na}^+]_{\text{外}} = [\text{Cl}^-]_{\text{外}} = 0.2 + x \quad (2 \text{ 分})$

可求得:  $[\text{Na}^+]_{\text{内}} = 0.20432 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \quad (\text{各 } 2 \text{ 分})$

$[\text{Cl}^-]_{\text{内}} = 0.19887 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

$[\text{Na}^+]_{\text{外}} = [\text{Cl}^-]_{\text{外}} = 0.20113 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

四、问答题 ( 共 2 题 14 分 )

22.8 分

[答] (A) 因为速率方程不符合浓度乘积的形式, 因此反应级数概念不适用, 且有二个速率常数, 因此在所有情况下都不能用统一的  $E_a$  值来描述。 (2 分)

(B) 极限情况:  $1 \gg k_2[\text{N}_2\text{O}], \quad E_{a,1} = 342.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (3 \text{ 分})$

$1 \ll k_2[\text{N}_2\text{O}], \quad E_{a,2} = 223.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (3 \text{ 分})$

23. 6 分

[答] 价数相同的离子的聚沉能力也不尽相同。例如, 不同的一价阳离子所成的碱金属硝酸盐对负电性溶胶的聚沉能力可排成下面顺序:

$\text{H}^+ > \text{Cs}^+ > \text{Rb}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+ \quad (2 \text{ 分})$

而不同的一价阴离子所成的钾盐对带正电的溶胶的聚沉能力有如下次序:  $\text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{NO}_3^- > \text{I}^-$ 。同价离子聚沉能力的这一顺序称为感胶离子序。 (2 分)

对于给定的溶胶, 异电性离子为一、二、三价的电解质, 其聚沉值之比大约为  $(1/1)^6 : (1/2)^6 : (1/3)^6$ , 这表示聚沉值与异电性离子价数的六次方成反比, 称为舒尔茨-哈代规则。 (2 分)

