

物理化学试卷 答案

一、选择题 (共 1 题 5 分)

1. 5 分 (4446)

4446

[答] (C)

设计电池: $\text{Fe} \mid \text{Fe}^{2+} \parallel \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+} \mid \text{Pt}$

$\text{Fe} \mid \text{Fe}^{2+} \parallel \text{Fe}^{3+} \mid \text{Fe}$

二、填空题 (共 12 题 35 分)

2. 5 分 (4908)

4908

[答] Ag; Ni; H₂; Cd

3. 5 分 (7719)

7719

[答] $[\text{Na}^+]_{\text{内}}[\text{Cl}^-]_{\text{内}}=[\text{Na}^+]_{\text{外}}[\text{Cl}^-]_{\text{外}},$

(2.5 分)

$[\text{K}^+]_{\text{内}}[\text{Cl}^-]_{\text{内}}=[\text{K}^+]_{\text{外}}[\text{Cl}^-]_{\text{外}}$

(2.5 分)

4. 5 分 (4196)

4196

[答]

$E=E^{\ominus}=1.0998 \text{ V};$

(2 分)

$K_a=1.52 \times 10^{37}$

(2 分)

$a_1/a_2=1.52 \times 10^{37}$

(1 分)

5. 5 分 (7652)

7652

[答] (B)

(A)

(C)

(A)

6. 2 分 (7010)

7010

[答] 表面活性剂或称为润湿剂

(2 分)

7. 2 分 (6682)

6682

[答] 大，小。

8. 2 分 (6612)

6612

[答] $dU = TdS - pdV + \gamma dA$
 $(\partial U / \partial A)_{T, V} = T(\partial S / \partial A)_{T, V} + \gamma = -T(\partial \gamma / \partial T)_{A, V} + \gamma$
 $= 0.514 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$

9. 2 分 (6680)

6680

[答] $R' = 1.52 \times 10^{-9} \text{ m}$

*. 2 分 (6961)

6961

[答] 接触角 θ ， $\theta > 90^\circ$

11. 2 分 (6681)

6681

[答] 管端，变大。

12. 2 分 (7079)

7079

[答] 化学吸附的强度；中等强度的化学吸附。

13. 1 分 (6813)

6813

[答] 正，减小。

三、计算题 (共 5 题 50 分)

14. 15 分 (4090)

4090

[答] $I_0 = \frac{1}{2} \sum m_i z_i^2 = 3 \times 5.46 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$;

$\lg \gamma_{\pm,0} = -A |z_+ z_-| \sqrt{I_0} = -0.04120$, $\gamma_{\pm,0} = 0.90949$

$K_{sp}[(\text{Ba}(\text{IO}_3)_2)] = a(\text{Ba}^{2+})a(\text{IO}_3^-) = 4\gamma_{\pm,0}^3 \left(\frac{c_0}{c^\ominus}\right)^3 = 4.8981 \times 10^{-10}$ (5 分)

在 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ CaCl}_2$ 溶液中溶解度为 c ，则对应的 I ， γ_{\pm} 为：

$I \approx 3[0.01 + c / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}] \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$

$\lg \gamma_{\pm} = -0.509 \times 2 \times [3(0.01 + c / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})]^{1/2}$

$$K_{sp} = 4(c_0 / c^\ominus)^3 \gamma_{\pm 0}^3 = 4(c_0 / c^\ominus)^3 \gamma_{\pm}^3$$

利用逐步逼近法求得： $c=7.5659 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ (10 分)

15. 10 分 (5978)

5978

[答] 负指数意味着决速步前有一快平衡，且 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 在平衡右方。



$$d[\text{I}_2]/dt = k_2[\text{I}_2^-][\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}] = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} [\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]^2 [\text{I}^-]^2 [\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]^{-1} \quad (3 \text{ 分})$$

16. 10 分 (6234)

6234

[答] (1) $\Delta^\ddagger H_m = E_a - 2RT = 18.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (2 分)

$$\Delta^\ddagger S_m = R[\ln(hA / k_B T) - 2] = -67 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (4 \text{ 分})$$

$$(2) S_m(\text{H}) = 150 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}, S_m(\text{H}_2) = (150 + 2 \times 30 + 1) = 211 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$S_m^\ddagger(\text{H}_3) = (150 + 2 \times 30 + 3) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 213 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

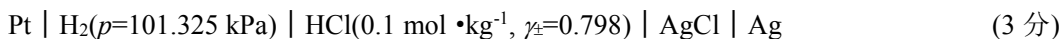
$$\Delta^\ddagger S_m = (213 - 150 + 211) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = -148 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (4 \text{ 分})$$

差别很大（二倍），后者是一般的方法， H_2 显然与典型值差别很大。

17. 10 分 (4634)

4634

[答] 设计电池：



$$E = E^\ominus - RT/zF \times \ln a^2(\text{HCl}) = E^\ominus - 0.05916 \lg(\gamma_{\pm} m / m^\ominus)^2$$

$$E^\ominus = E + 0.05916 \lg(\gamma_{\pm} m / m^\ominus)^2 = 0.2223 \text{ V} \quad (3 \text{ 分})$$

$$E^\ominus = RT/2F \times \ln[a^2(\text{HCl}) / (p(\text{H}_2)/p^\ominus)] \quad p(\text{H}_2) = 11.59 \text{ Pa} \quad (4 \text{ 分})$$

18. 5 分 (5440)

5440

[答] 由于 $[Ar]_0 \gg [I]_0$,

$$-\frac{1}{2} \frac{d[I]}{dt} = k[I]^2[Ar] = k'[I]^2 \quad k' = k[Ar]_0$$

$$t_{1/2} = \frac{\theta^{1-n} - 1}{a(n-1)k[A]_0^{n-1}} = \frac{2-1}{2(2-1) \times 0.59 \times 10^{16} \times 10^{-6} \times 5.0 \times 10^{-3} \times 2.0 \times 10^{-5}}$$

$$= 8.47 \times 10^{-4} \text{ s}$$

四、问答题 (共 2 题 10 分)

19. 5 分 (5486)

5486

[答] $-\frac{dc_A}{dt} = kc_A^3 \quad k = \frac{1}{2t} \left[\frac{1}{c_A^2} - \frac{1}{c_{A,0}^2} \right]$

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{3}{2kc_{A,0}^2}$$

(5 分)

20. 5 分 (4951)

4951

[答] 分别是 0.34 V 和 -0.76 V. 当浓度是 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $E(\text{平}) = E^\ominus + 0.06 \text{ V}$

故铜和锌的析出电位分别为 $0.34 \text{ V} + 0.06 \text{ V} = 0.40 \text{ V}$

和 $-0.76 \text{ V} + 0.06 \text{ V} = -0.70 \text{ V}$

物理化学试卷 答案

一、选择题 (共 1 题 5 分)

1. 5 分 (4716)

4716

[答] (D)

(5 分)

二、填空题 (共 12 题 35 分)

2. 5 分 (4908)

4908

[答] Ag; Ni; H₂; Cd

3. 5 分 (7652)

7652

[答] (B)

(A)

(C)

(A)

4. 5 分 (4258)

4258

[答] $E = -68.00 \text{ mV}$

$$\Delta_r H_m = -zFE + zFT(\partial E/\partial T)_p = -4.82 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S_m = zF(\partial E/\partial T)_p = -60.22 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$E = -68.00 \text{ mV}$$

$$\Delta_r H_m = -2.41 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S_m = -30.11 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

(各 1 分)

5. 5 分 (4643)

4643

[答] (1) 电池 Ag-AgCl(s) | KCl || Ag⁺(aq) | Ag(s)

(2 分)

$$(2) \Delta_r G_m^\ominus = -zFE^\ominus = -55.600 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

(以下各 1 分)

$$(3) K_{sp} = 1.8 \times 10^{-10}$$

$$(4) E = 0$$

6. 2 分 (6978)

6978

[答]
$$h = \frac{2\gamma}{\rho g r} = \frac{2 \times 0.0233}{790 \times 9.8 \times 1.0 \times 10^{-4}} \text{ m} = 0.06 \text{ m} \quad (2 \text{ 分})$$

7. 2 分 (6961)

6961

[答] 接触角 θ , $\theta > 90^\circ$

8. 2 分 (7156)

7156

[答] 两个吸附分子间的反应; 吸附分子与气态分子的反应。

9. 2 分 (6610)

6610

[答] 量纲和数值相同; 物理意义和单位不同。

*. 2 分 (7079)

7079

[答] 化学吸附的强度; 中等强度的化学吸附。

11. 2 分 (6977)

6977

[答]
$$h = \frac{2\gamma}{\rho g r} = 0.1488 \text{ m} \quad (2 \text{ 分})$$

12. 2 分 (6814)

6814

[答] $\Gamma = B/RT$

13. 1 分 (7080)

7080

[答] 化学吸附

三、计算题 (共 5 题 50 分)

14. 15 分 (3933)

3933

[答]

$$A_m^\infty(\text{AgBr}) = A_m^\infty(\text{Ag}^+) + A_m^\infty(\text{Br}^-) = 140.32 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1} \quad (3 \text{ 分})$$

$$c(\text{AgBr})/\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} = (K_{\text{sp}})^{\frac{1}{2}} = 7.937 \times 10^{-7} \quad (3 \text{ 分})$$

$$c(\text{AgBr}) = 7.937 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} = 7.937 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} \quad (3 \text{ 分})$$

$$\kappa(\text{AgBr}) = \Lambda_{\text{m}}^{\infty}(\text{AgBr})c(\text{AgBr}) = 1.113 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1} \quad (3 \text{ 分})$$

$$\kappa(\text{AgBr溶液}) = \kappa(\text{AgBr}) + \kappa(\text{H}_2\text{O}) = 1.663 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1} \quad (3 \text{ 分})$$

15. 10 分 (5795)

5795

[答] (1) 由(a), (b)

$$t_{\frac{3}{4}} = 2t_{\frac{1}{2}}, \quad a=1, \quad [\text{H}^+] \text{加倍后 } t_{\frac{1}{2}} \text{ 减半, 所以 } b=1$$

反应级数为二级 (4 分)

$$(2) \quad k' = k[\text{H}^+] = \ln 2 / 1.0 \text{ h} \quad k = 69.3 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{hr}^{-1} \quad (3 \text{ 分})$$

$$(3) \text{ 比较(a), (c)} \quad \ln 2 = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{298 \text{ K}} - \frac{1}{308 \text{ K}} \right)$$

$$E_a = 52.25 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (3 \text{ 分})$$

16. 10 分 (6234)

6234

$$[\text{答}] \quad (1) \quad \Delta^{\neq} H_{\text{m}} = E_a - 2RT = 18.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (2 \text{ 分})$$

$$\Delta^{\neq} S_{\text{m}} = R \left[\ln(hA / k_{\text{B}} T) - 2 \right] = -67 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (4 \text{ 分})$$

$$(2) \quad S_{\text{m}}(\text{H}) = 150 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}, \quad S_{\text{m}}(\text{H}_2) = (150 + 2 \times 30 + 1) = 211 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$S_{\text{m}}^{\neq}(\text{H}_3) = (150 + 2 \times 30 + 3) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 213 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta^{\neq} S_{\text{m}} = (213 - 150 + 211) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = -148 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (4 \text{ 分})$$

差别很大(二倍), 后者是一般的方法, H_2 显然与典型值差别很大。

17. 10 分 (4164)

4164

[答]

$$(1) \quad \text{Hg(l)} | \text{Hg}^{2+} || \text{OH}^- | \text{O}_2(\text{g}), \text{Pt} \quad (4 \text{ 分})$$

$$(2) \quad E = E^{\ominus} - \frac{RT}{4F} \ln \frac{(10^{-5})^2 (10^{-7})^4}{0.21} = 0.099 \text{ V} > 0, \text{ 能自发进行。} \quad (4 \text{ 分})$$

$$(3) \quad E = 0 = E^{\ominus} - \frac{RT}{4F} \ln \frac{[\text{Hg}^{2+}]^2 (10^{-7})^4}{0.21}$$

$$[\text{Hg}^{2+}] = 2.09 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \quad \text{Hg}^{2+} \text{ 浓度大于此值时不再反应。} \quad (2 \text{ 分})$$

18. 5 分 (5670)

5670

[答] 据 $\ln(k_2/k_1) = (E_a/R)(1/T_1 - 1/T_2)$ 计算数据如下：

T^{-1}/K^{-1}	3.66×10^{-3}	3.36×10^{-3}	3.25×10^{-3}	3.15×10^{-3}
$(T_1^{-1} - T_2^{-1})/K^{-1}$	0.310×10^{-3}	0.110×10^{-3}	0.10×10^{-3}	
$E_a/kJ \cdot mol^{-1}$	92.2	86.1	99.2	
$\langle E \rangle = 92.5 kJ \cdot mol^{-1}$				(3 分)
据 $k = A \exp(-E_a/RT)$	$A = 5.26 \times 10^{12} s^{-1}$			(2 分)

四、问答题 (共 2 题 10 分)

19. 5 分 (5791)

5791

[答]
$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{d(\ln k_1 - \ln k_{-1})}{dT} = \frac{E_a - E'_a}{RT^2} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (5 \text{ 分})$$

$$\Delta H = E_a - E'_a, \quad E'_a \text{ 为逆反应活化能。}$$

20. 5 分 (4955)

4955

[答] $\phi(Cu^{2+}/Cu) = \phi^\ominus(Cu) - (0.05916/2) \lg(1/[Cu^{2+}]) = 0.130 \text{ V}$ 此即阴极电位. (2 分)

设 H_2SO_4 二级电离, $[H^+] = 1 \text{ mol} \cdot dm^{-3}$, 则 $(\phi_r)(H_2) = \phi^\ominus(H_2) = 0$

$\phi_i(H_2) = (\phi_r)(H_2) - \eta = -0.23 \text{ V}$

即可加阴极电位为 -0.23 V 而不致有 H_2 析出 (3 分)

物理化学试卷 答案

一、选择题 (共 4 题 20 分)

1. 5 分 (4446)

4446

[答] (C)

设计电池: $\text{Fe} \mid \text{Fe}^{2+} \parallel \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+} \mid \text{Pt}$

$\text{Fe} \mid \text{Fe}^{2+} \parallel \text{Fe}^{3+} \mid \text{Fe}$

2. 5 分 (7149)

7149

[答] 吸附达平衡时 $d\theta/dt=0$

$$k_a p \theta^{-\mu} = k_d \theta^{\gamma} \quad (2 \text{ 分})$$

$$\theta^n = k_a/k_d \cdot p \quad n = \mu + \gamma$$

$$\therefore \theta = (k_a/k_d)^{1/n} p^{1/n} = k p^{1/n}$$

$$\text{其中 } k = (k_a/k_d)^{1/n} \quad (3 \text{ 分})$$

3. 5 分 (7376)

7376

[答] (D)

(5 分)

4. 5 分 (4181)

4181

[答] (C)

(5 分)

二、填空题 (共 4 题 20 分)

5. 5 分 (5841)

5841

[答] $d[\text{P}]/dt = k_1 k_2 [\text{A}][\text{B}]^2 / (k_{-1} + k_2 [\text{B}])$

$$k_{-1} \ll k_2 [\text{B}]$$

6. 5 分 (4643)

4643

[答] (1) 电池 $\text{Ag}-\text{AgCl}(\text{s}) \mid \text{KCl} \parallel \text{Ag}^+(\text{aq}) \mid \text{Ag}(\text{s})$ (2 分)

$$(2) \Delta_r G_m^\ominus = -zFE^\ominus = -55.600 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (\text{以下各 1 分})$$

$$(3) K_{\text{sp}} = 1.8 \times 10^{-10}$$

$$(4) E = 0$$

7. 5 分 (6611)

6611

[答] $(\partial G/\partial A)_{T,p,n_B}$ ， $\text{J} \cdot \text{m}^{-2}$ ；

作用在单位边界指向液体内部与表面相切的力； $\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$

8. 5 分 (7719)

7719

[答] $[\text{Na}^+]_{\text{内}}[\text{Cl}^-]_{\text{内}}=[\text{Na}^+]_{\text{外}}[\text{Cl}^-]_{\text{外}}$, (2.5 分)

$[\text{K}^+]_{\text{内}}[\text{Cl}^-]_{\text{内}}=[\text{K}^+]_{\text{外}}[\text{Cl}^-]_{\text{外}}$ (2.5 分)

三、计算题 (共 5 题 50 分)

9. 15 分 (3940)

3940

[答] $\Lambda_m(\frac{1}{2}\text{BaCl}_2) = \frac{\kappa}{2c} = 1.191 \times 10^{-2} \text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ (3 分)

$\Lambda_m(\frac{1}{2}\text{Ba}^{2+}) = \Lambda_m(\frac{1}{2}\text{BaCl}_2) \times t(\text{Ba}^{2+}) = 0.521 \times 10^{-2} \text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ (3 分)

$\Lambda_m(\text{Cl}^-) = \Lambda_m(\frac{1}{2}\text{BaCl}_2) \times t(\text{Cl}^-) = 0.670 \times 10^{-2} \text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ (3 分)

$U(\text{Ba}^{2+}) = \frac{\Lambda_m(\frac{1}{2}\text{Ba}^{2+})}{F} = 5.40 \times 10^{-8} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$ (3 分)

$U(\text{Cl}^-) = \frac{\Lambda_m(\text{Cl}^-)}{F} = 6.94 \times 10^{-8} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$ (3 分)

*. 10 分 (4959)

4959

[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)

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

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

所以 Cd 首先在阴极析出

(2) 当 Zn 开始析出时

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

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

11. 10 分 (6121)

6121

[答] $\ln k \propto 1/T$ 作图，或用代入法求平均值得到： $E_a = 103.1 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$A = 2.03 \times 10^{13} \text{s}^{-1}$ (4 分)

$$\text{当 } T = 323 \text{ K 时, } k = A \exp(-E_a/RT) = 4.304 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1} \quad (1 \text{ 分})$$

$$\Delta^\ddagger H_m = E_a - RT = 101 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (2 \text{ 分})$$

$$A = (k_B T/h) \exp(\Delta^\ddagger S_m^\ominus / R) \longrightarrow \Delta^\ddagger S_m^\ominus = 3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (2 \text{ 分})$$

$$\Delta^\ddagger G_m^\ominus = \Delta^\ddagger H_m^\ominus - T \Delta^\ddagger S_m^\ominus = 100 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (1 \text{ 分})$$

12. 10 分 (6159)

6159

[答] 由 T_1 , T_2 和 k_1 , k_2 的数据

$$\text{得 } E_a = 265.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$A = 9.94 \times 10^6 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$k(1500 \text{ K}) = 5.82 \times 10^{-3} \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$\text{所以 } \Delta^\ddagger H_m^\ominus = E_a - 2RT = 239.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (T \text{ 取平均温度})$$

$$A = (k_B T/h) e^2 \exp(\Delta^\ddagger S_m^\ominus / R)$$

$$\text{得 } \Delta^\ddagger S_m^\ominus = -141.3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (c^\ominus = 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}) \quad (\text{各 } 2 \text{ 分})$$

13. 5 分 (5535)

5535

$$[\text{答}] \quad r_0 = 0.20\% c_{A,0} / 60 \text{ s} = k_1 c_{A,0} \quad , \quad k_1 = 3.30 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1} \quad (3 \text{ 分})$$

$$k_1/k_2 = c_{B,e} / c_{A,e} = 0.80 c_{A,0} / (0.20 c_{A,0}) = 4 \quad , \quad k_2 = 8.2 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1} \quad (2 \text{ 分})$$

四、问答题 (共 2 题 10 分)

14. 5 分 (5902)

5902

$$[\text{答}] \quad d[P]/dt = k_2[C][D]$$

$$k_1[A][B] - k_{-1}[D^*] - k_2[C][D^*] = 0 \quad , \quad [D^*] = k_1[A][B] / (k_{-1} + k_2[C])$$

$$d[P]/dt = k_1 k_2 [A][B][C] / (k_{-1} + k_2[C]) \quad (4 \text{ 分})$$

$$\text{当 } k_{-1} \gg k_2[C] \text{ 时, } E_a = E_1 + E_2 - E_{-1} \quad (1 \text{ 分})$$

15. 5 分 (4702)

4702

[答]

水平线：是氧化还原反应，但与 pH 无关。

(1 分)

垂直线：不是氧化还原反应，但与 pH 有关；

(2 分)

斜线：既是氧化还原反应，又与 pH 有关。

(2 分)

物理化学试卷 答案

一、选择题 (共 4 题 20 分)

1. 5 分 (4443)

4443

[答] (D)

2. 5 分 (7149)

7149

[答] 吸附达平衡时 $d\theta/dt=0$

$$k_a p \theta^{-n} = k_d \theta^{\gamma} \quad (2 \text{ 分})$$

$$\theta^n = k_a/k_d \cdot p \quad n = \mu + \gamma$$

$$\therefore \theta = (k_a/k_d)^{1/n} p^{1/n} = k p^{1/n}$$

$$\text{其中 } k = (k_a/k_d)^{1/n} \quad (3 \text{ 分})$$

3. 5 分 (7376)

7376

[答] (D) (5 分)

4. 5 分 (4381)

4381

[答] (D) (5 分)

二、填空题 (共 4 题 20 分)

5. 5 分 (5841)

5841

$$[答] \quad d[P]/dt = k_1 k_2 [A][B]^2 / (k_{-1} + k_2 [B])$$

$$k_{-1} \ll k_2 [B]$$

6. 5 分 (4385)

4385

[答] -0.073 V (5 分)

7. 5 分 (6611)

6611

$$[答] \quad (\partial G / \partial A)_{T, p, n_B}, \quad \text{J} \cdot \text{m}^{-2};$$

作用在单位边界指向液体内部与表面相切的力; $\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$

8. 5 分 (7719)

7719

[答] $[\text{Na}^+]_{\text{内}}[\text{Cl}^-]_{\text{内}}=[\text{Na}^+]_{\text{外}}[\text{Cl}^-]_{\text{外}},$ (2.5 分)
 $[\text{K}^+]_{\text{内}}[\text{Cl}^-]_{\text{内}}=[\text{K}^+]_{\text{外}}[\text{Cl}^-]_{\text{外}}$ (2.5 分)

三、计算题 (共 5 题 50 分)

9. 15 分 (3940)

3940

[答] $\Lambda_{\text{m}}(\frac{1}{2}\text{BaCl}_2) = \frac{\kappa}{2c} = 1.191 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ (3 分)

$\Lambda_{\text{m}}(\frac{1}{2}\text{Ba}^{2+}) = \Lambda_{\text{m}}(\frac{1}{2}\text{BaCl}_2) \times t(\text{Ba}^{2+}) = 0.521 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ (3 分)

$\Lambda_{\text{m}}(\text{Cl}^-) = \Lambda_{\text{m}}(\frac{1}{2}\text{BaCl}_2) \times t(\text{Cl}^-) = 0.670 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ (3 分)

$U(\text{Ba}^{2+}) = \frac{\Lambda_{\text{m}}(\frac{1}{2}\text{Ba}^{2+})}{F} = 5.40 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$ (3 分)

$U(\text{Cl}^-) = \frac{\Lambda_{\text{m}}(\text{Cl}^-)}{F} = 6.94 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$ (3 分)

*. 10 分 (4959)

4959

[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)

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

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

所以 Cd 首先在阴极析出

(2) 当 Zn 开始析出时

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

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

11. 10 分 (6011)

6011

[答] (a) $\exp(-E_a/RT) = 1.08 \times 10^{-7}$

(b) $A(\text{sct}) = L\pi d^2(AB)(8RT/\pi\mu)^{1/2}$

$= 1.17 \times 10^8 \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

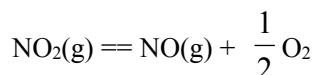
$A = k \exp(E_a/RT) = 1.09 \times 10^6 \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

$p = A/A(\text{sct}) = 9.3 \times 10^{-3}$ (各 2.5 分)

12. 10 分 (5686)

5686

[答] $k=3.07 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 二级反应 (2 分)



$$t=0 \quad p_0=26.66 \text{ kPa} \quad 0 \quad 0$$

$$t=t \quad p_0-p \quad p \quad \frac{1}{2}p \quad p_t=p_0+\frac{1}{2}p$$

$$\frac{1}{p_0} - \frac{1}{p_0-p} = -kt, \quad p=10.68 \text{ kPa}, \quad p_t=32.00 \text{ kPa} \quad (6 \text{ 分})$$

$$k=A\exp(-E_a/RT) \quad \text{与题式比较}$$

$$E_a/R=12.8867 \times 10^3 \text{ K}, \quad E_a=107.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (2 \text{ 分})$$

13. 5 分 (5445)

5445

$$[\text{答}] n=1+[\lg(t_{1/2}/t'_{1/2})]/\lg(p_0'/p_0)=2$$

$$k=\frac{1}{2}p_0 t_{1/2}=3.65 \times 10^{-7} \text{ Pa} \cdot \text{min}^{-1}$$

$$c=p/RT \quad k=1/(2 \times 13.5 \times 0.0156)=0.0396 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$$

四、问答题 (共 2 题 10 分)

14. 5 分 (5665)

5665

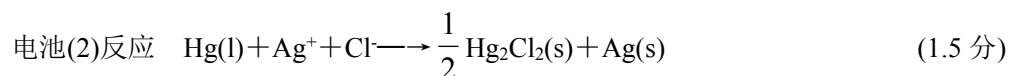
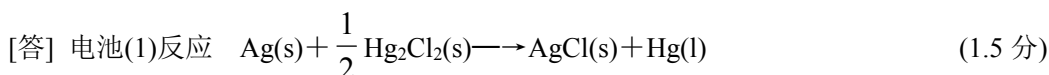
$$[\text{答}] [\text{AB}]=K_1[\text{A}][\text{B}], \quad r=k_2[\text{AB}][\text{C}]=k_2K_1[\text{A}][\text{B}][\text{C}] \quad (1 \text{ 分})$$

$$k_a=K_1k_2 \quad E_a=E_2+\Delta_r H_m \quad \therefore E_2=E_a-\Delta_r H_m \quad (2 \text{ 分})$$

$$k_2=A_a\exp[-(E_a-\Delta_r H_m)/RT] \quad (2 \text{ 分})$$

15. 5 分 (4212)

4212



相互不为逆反应。 E_1 与 KCl 浓度无关, E_2 有关。 (2 分)

物理化学试卷 答案

一、选择题 (共 1 题 5 分)

1. 5 分 (4084)

4084

[答] (B)

(5 分)

二、填空题 (共 12 题 35 分)

2. 5 分 (6258)

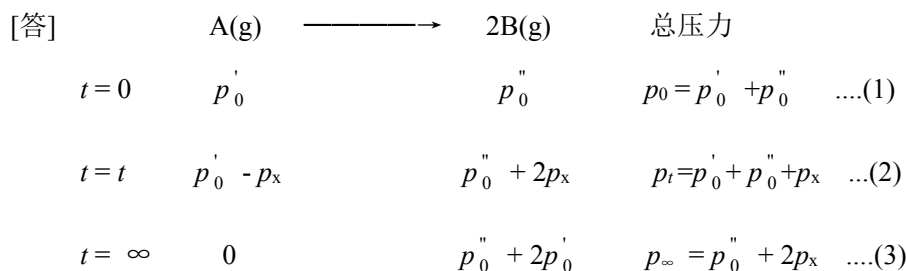
6258

[答] 各向异性 (或非对称性的), 短, 各向同性 (对称分布), 长, 大于

(5 分)

3. 5 分 (5352)

5352



(2) - (1) 得 $p_x = p_t - p_0$

(3) - (1) 得 $p_0' = p_\infty - p_0$

(3) - (2) 得 $p_0' - p_x = p_\infty - p_t$ (以上各 1 分)

二级反应: $1/c_A - 1/c_{0,A} = kt \dots(4) \quad \because c = n/V = p/RT$ (2 分)

$\therefore c_{0,A} = p_0'/RT = (p_\infty - p_0)/RT$

$c_A = (p_0' - p_x)/RT = (p_\infty - p_t)/RT$ (2 分)

将其代入 (4) 式, 整理得:

$$k = \frac{RT(p_t - p_0)}{t(p_\infty - p_t)(p_\infty - p_0)}$$

将各组数据代入上式, 计算平均值: $k_{\text{平均}} = 0.193 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (3 分)

4. 5 分 (3685)

3685

[答] $t^\infty(\text{Mg}^{2+}) = 0.410$

(3 分)

$$t^{\infty}(\text{Cl}^-) = 0.590$$

(2 分)

5. 5 分 (6112)

6112

- [答] (1) ×
(2) ×
(3) ×
(4) √
(5) √

6. 2 分 (5313)

5313

[答] $t = c_0 / k = 10^4 \text{ s}$

7. 2 分 (5632)

5632

[答] 加入选择性催化剂, 改变温度。

8. 2 分 (5837)

5837

[答] $k(\text{表}) = k_2 k_1 / k_{-1}$
 $E(\text{表}) = E_2 + E_1 - E_{-1}$

9. 2 分 (5229)

5229

[答] 总包反应对 O_2 是一级
对 NO 是二级

*. 2 分 (5720)

5720

[答] 改变反应的途径, 降低反应的活化能。增加活化分子的百分数。

11. 2 分 (5451)

5451

[答] $1/3$

12. 2 分 (5454)

5454

[答] $t = 455 \text{ s}$

13. 1 分 (5453)

5453

[答] 不是

三、计算题 (共 4 题 40 分)

14. 15 分 (4191)

4191

[答] 电池反应为:



$$(1) \quad E = E^\ominus = -\frac{\Delta_r G_m^\ominus}{zF} = -\frac{\Delta_r H_m^\ominus - T\Delta_r S_m^\ominus}{zF}$$

$$\Delta_r H_m^\ominus = -\Delta_f H_m^\ominus(\text{AgCl}) = 1.2703 \times 10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S_m^\ominus = (42.70 + \frac{1}{2}(243.87) - 96.11) = 68.52 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (5 \text{ 分})$$

$$\text{得 } E = -1.105 \text{ V}$$

$$(2) \quad Q_r = T\Delta_r S_m^\ominus = 2.042 \times 10^4 \text{ J} \quad (2 \text{ 分})$$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta_r S_m^\ominus}{zF} = 7.1 \times 10^{-4} \text{ V} \cdot \text{K}^{-1} \quad (2 \text{ 分})$$

$$(3) \quad \ln K_p^\ominus = \frac{zE^\ominus F}{RT} = -43.04; \quad K_p^\ominus = 2.03 \times 10^{-19}; \quad \left(\frac{p_{\text{Cl}_2}}{p^\ominus}\right)^{\frac{1}{2}} = K_p^\ominus$$

$$p_{\text{Cl}_2} = 4.2 \times 10^{-33} \text{ Pa} \quad (4 \text{ 分})$$

15. 10 分 (4813)

4813

[答]

$$\begin{aligned} E_{\text{理论}} &= \phi_+ - \phi_- = [\phi^\ominus(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) - \frac{RT}{F} \ln \alpha(\text{Cl}^-)] - [(\phi^\ominus(\text{H}^+/\text{H}_2) + \frac{RT}{F} \ln \alpha(\text{H}^+))] \\ &= 1.36 - 0.01 - \frac{8.314 \times 298}{96500} \ln 10^{-7} = 1.76 \text{ V} \end{aligned} \quad (3 \text{ 分})$$

$$\eta_{\text{阴}} = a + b \lg j = 0.73 + 0.11 \times \lg 0.1 = 0.62 \text{ V} \quad (2 \text{ 分})$$

$$\eta_{\text{阳}} = 0 \quad (2 \text{ 分})$$

$$E_{\text{分解}} = E_{\text{理论}} + \eta_{\text{阴}} + \eta_{\text{阳}} = 2.38 \text{ V} \quad (3 \text{ 分})$$

16. 10 分 (6774)

6774

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

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

$$= \frac{1.39 \times 10^7 \times 1.84 \times 10^{-5}}{8.314 \times 313.15} = 0.098 \quad 22 \quad (4 \text{ 分})$$

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

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

17. 5 分 (7369)

7369

[答] 根据公式： $u = \zeta \varepsilon_r \varepsilon_0 E / \eta = 3.26 \times 10^{-7} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$

四、问答题 (共 3 题 20 分)

18. 10 分 (7194)

7194

[答] $r = k_2 p_{\text{CO}} \theta_{\text{O}}$ (θ_{O} 为氧原子的覆盖率) (1) (2 分)

吸附热随覆盖率对数变化，则“氧原子分压 p_{O} ”与 θ_{O} 间满足弗兰德里希公式

$$\theta_{\text{O}} = k' p_{\text{O}}^{1/n} \quad (2) \quad (3 \text{ 分})$$

设有平衡存在 $\text{O}(\text{g}) + \text{K} = \text{OK}$ (平衡常数为 K_0)， $p_{\text{O}} = [\text{OK}] / (K_0 [\text{K}])$ (3)

而由第 1 步 $k_1 = [\text{OK}] p_{\text{H}_2} / ([\text{K}] p_{\text{H}_2\text{O}})$ (4)

比较两式则有 $p_{\text{O}} = k_1 / K_0 \cdot p_{\text{H}_2\text{O}} / p_{\text{H}_2}$ (5) (3 分)

将(2)(5)式代入(1)式得：

$$r = k_2 k' p_{\text{CO}} (k_1 / k_0)^{1/n} (p_{\text{H}_2\text{O}} / p_{\text{H}_2})^{1/n}$$

$$= k p_{\text{CO}} (p_{\text{H}_2\text{O}} / p_{\text{H}_2})^{1/n} \quad (2 \text{ 分})$$

19. 5 分 (4213)

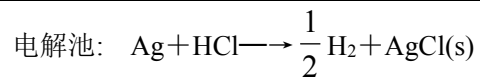
4213

[答](1) 原电池： $\text{Zn} + 2 \text{H}^+ \longrightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{H}_2$

电解池： $\text{Cu}(\text{s}) + 2 \text{H}^+ \longrightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{H}_2$

为不可逆电池。 (2 分)

(2) 原电池： $\frac{1}{2} \text{H}_2 + \text{AgCl}(\text{s}) \longrightarrow \text{Ag}(\text{s}) + \text{HCl}$



在充放电无限小时为可逆电池。 (3 分)

20. 5 分 (7463)

7463

[答] (1) Al(OH)_3 为正溶胶。 (2 分)

$$c(\text{CaCl}_2) = \frac{1}{2} c(\text{KCl}) = 40 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3} \quad (3 \text{ 分})$$

物理化学试卷 答案

一、选择题 (共 3 题 15 分)

1. 5 分 (7150)

7150

[答] 吸附达平衡时 $d\theta/dt=0$

$$k_a p e^{g\theta} = k_d e^{h\theta} \quad (2 \text{ 分})$$

$$e^{(h+g)\theta} = k_a/k_d p$$

$$\therefore \theta = 1/(h+g) \cdot \ln(k_a/k_d \cdot p) = 1/\alpha \cdot \ln(A_0 p) \quad (3 \text{ 分})$$

2. 5 分 (6216)

6216

[答] $-148 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ (5 分)

3. 5 分 (3910)

3910

[答] (A) (2 分)

二、填空题 (共 10 题 25 分)

4. 5 分 (6267)

6267

[答] $d[\text{AB}(j)]/dt = -d[\text{BC}(i)]/dt = k_{ij}[\text{A}][\text{BC}(i)]$ (2 分)

$$k_{ij} = v \sigma_{ij} (v) \quad (2 \text{ 分})$$

$$d[\text{AB}]/dt = \sum_j k_{ij}[\text{A}][\text{BC}(i)] \quad (1 \text{ 分})$$

5. 5 分 (4014)

4014

[答] $0.014 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$
 0.574

6. 2 分 (5310)

5310

[答] 1

$$\frac{t_{\theta_1}}{t_{\theta_2}} = \frac{\ln(1-\theta_1)}{\ln(1-\theta_2)}$$

7. 2 分 (5228)

5228

[答] $k_1 = k$

8. 2 分 (5674)

5674

[答] 活化分子的平均能量与反应物分子平均能量的差值。

9. 2 分 (5450)

5450

[答] $t = (1/k) \ln(c_0/c) = 48.78 \text{ min}$

*. 2 分 (5633)

5633

[答] 最慢(或最难进行)的一步反应。

11. 2 分 (6366)

6366

[答] 1975

$$k(\text{I}^-)/k(\text{uncat}) = \exp\{[E(\text{uncat}) - E(\text{I}^-)]/RT\}$$

12. 2 分 (5211)

5211

[答] $r_B = 6.36 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$, $r_C = 12.72 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$

13. 1 分 (5243)

5243

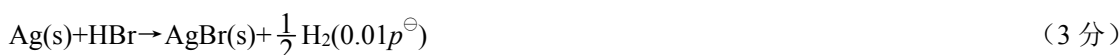
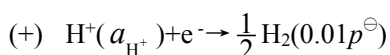
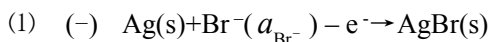
[答] 正整数 3

三、计算题 (共 4 题 40 分)

14. 15 分 (4349)

4349

[答]



(2) 可用设计电池求算:



$$E^\ominus = E^\ominus(\text{AgBr}|\text{Ag}) - E^\ominus(\text{Ag}^+|\text{Ag}) = -0.71 \text{ V}$$

$$[\text{由 } K^\ominus \text{ 求得, } E^\ominus = \frac{RT}{zF} \ln K^\ominus = -0.09 \text{ V} = -E^\ominus(\text{AgBr}|\text{Ag})]$$

$$K_{sp} = \exp\left(\frac{zE^{\ominus}F}{RT}\right) = \exp\left(\frac{1 \times (-0.71)F}{RT}\right) = 9.8 \times 10^{-13} \quad (5 \text{ 分})$$

$$(3) \quad Q_R = T\Delta_r S_m = \Delta_r H_m - \Delta_r G_m = -50.0 \text{ kJ} - (-zEF) = -34.08 \text{ kJ} \quad (3 \text{ 分})$$

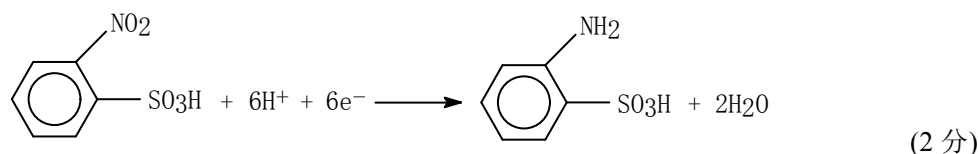
$$(4) \quad \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = \frac{Q_R}{zFT} = -1.19 \times 10^{-3} \text{ V} \cdot \text{K}^{-1} \quad (4 \text{ 分})$$

15. 10 分 (4962)

4962

[答]

(1)



$$(2) \quad \text{电流效率} = \text{实际产量} / \text{理论产量} = 0.94 \quad (5 \text{ 分})$$

$$(3) \quad W = [1000 / (173/6)] \times 2 \times 10^{-3} \times 26.8 / 0.94 = 1.98 \text{ 度} \quad (3 \text{ 分})$$

16. 10 分 (6778)

6778

[答] 298.15 K 时正丁醇的蒸气压为 p_0

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = \frac{43822}{8.314} \left(\frac{1}{390} - \frac{1}{298.15} \right) = -4.1635$$

$$p_0 = p_2 = 1.576 \text{ kPa}$$

$$\ln \frac{p_r}{p_0} = \frac{2\gamma M}{RT\rho r} = \frac{2 \times 0.0261 \times 0.074}{8.314 \times 298.15 \times 806 \times 1 \times 10^{-9}} = 1.9334$$

$$\therefore p_r = 10.89 \text{ kPa} \quad (10 \text{ 分})$$

17. 5 分 (7274)

7274

[答]

$$\text{平均摩尔质量 } M = cRT / \Pi = 26.97 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (3 \text{ 分})$$

$$\text{聚合度 } r = 166 \quad (2 \text{ 分})$$

四、问答题 (共 3 题 20 分)

18. 10 分 (7161)

7161

$$[\text{答}] \quad r = k_2 \theta_A \quad (2 \text{ 分})$$

$$\theta_A = \frac{a_A p_A}{1 + a_A p_A} \quad (2 \text{ 分})$$

$$r = \frac{k_2 a_A p_A}{1 + a_A p_A} \quad (2 \text{ 分})$$

$a_A p_A \gg 1$ ，上式可简化为

$$r = k_2 = 5.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1} \quad (2 \text{ 分})$$

反应为零级 (2 分)

19. 5 分 (4140)

4140

[答] 左端与(-)极相接。 (2 分)

电池反应为 $\text{Cl}_2(p^\ominus) \rightarrow \text{Cl}_2(0.1p^\ominus)$

$$E = \frac{RT}{2F} \ln \frac{p^\ominus}{0.1p^\ominus} > 0, \text{ 左端为负极。} \quad (3 \text{ 分})$$

20. 5 分 (7225)

7225

[答] (1) $[(\text{As}_2\text{S}_3)_m \cdot n\text{HS}^- \cdot (n-x)\text{H}^+]^{x-} \cdot x\text{H}^+$, (2 分)

胶粒带负电, 向正极移动 (1 分)

(2) MgSO_4 和 MgCl_2 差不多, 但同号离子 SO_4^{2-} 和 Cl^- 以低价为强,
 故最强的应是 MgCl_2 (2 分)

物理化学试卷 答案

一、选择题 (共 2 题 10 分)

1. 5 分 (4716)

4716

[答] (D)

(5 分)

2. 5 分 (4400)

4400

[答] (D)

(5 分)

二、填空题 (共 9 题 30 分)

3. 5 分 (4711)

4711

[答]

$\text{Cu(s)}|\text{CuI(s)}|\text{Cu}^{2+}, \text{I}^{-}||\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}^{+}|\text{Pt}$

(3 分)

$K_{\text{sp}}=1.0 \times 10^{-12}$

(2 分)

4. 5 分 (7652)

7652

[答] (B)

(A)

(C)

(A)

5. 5 分 (4258)

4258

[答] $E = -68.00 \text{ mV}$

$\Delta_{\text{r}}H_{\text{m}} = -zFE + zFT (\partial E / \partial T)_p = -4.82 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$\Delta_{\text{r}}S_{\text{m}} = zF (\partial E / \partial T)_p = -60.22 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

$E = -68.00 \text{ mV}$

$\Delta_{\text{r}}H_{\text{m}} = -2.41 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

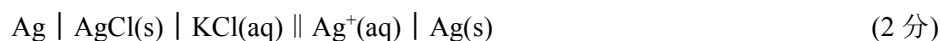
$\Delta_{\text{r}}S_{\text{m}} = -30.11 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

(各 1 分)

6. 5 分 (4453)

4453

[答]



$$\Delta_r G_m^\ominus = -zE^\ominus F = -55.60 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (1 \text{ 分})$$

$$K_{\text{sp}} = 1.8 \times 10^{-10} \quad (1 \text{ 分})$$

$$E = 0 \quad (1 \text{ 分})$$

7. 2 分 (6214)

6214

$$[\text{答}] \quad \left(\frac{k_B T}{h} \right) (c^\ominus)^{1-n} \exp \left(\frac{\Delta^\ddagger S_m}{R} \right) \quad (2 \text{ 分})$$

8. 2 分 (6051)

6051

[答] 在连心线方向上的相对平动能超过临界能；碰撞的方向必须一致 (2 分)

9. 2 分 (6052)

6052

$$[\text{答}] \quad E_a = E_c + RT/2 \quad (2 \text{ 分})$$

*. 2 分 (6393)

6393

[答] $\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ 10^{11} H^+, OH^- 是水溶液中迁移速率（或离子淌度）最大的离子。 (2 分)

11. 2 分 (6263)

6263

[答] 产物出口山谷一侧，产物分离 (2 分)

三、计算题 (共 4 题 40 分)

12. 15 分 (3938)

3938

[答]

$$\text{电导池常数: } K_{\text{cell}} = \kappa(\text{KCl})R = 68.244 \text{ m}^{-1} \quad (3 \text{ 分})$$

$$\text{NaCl 溶液电导率: } \kappa_1(\text{NaCl}) = K_{\text{cell}}/R_1 = 68.244 \text{ m}^{-1}/R_1 \quad (3 \text{ 分})$$

NaCl 溶液的摩尔电导率:

$$\Lambda_{m,i} = \frac{\kappa_i}{c_i} = \frac{68.244 \text{ m}^{-1}}{R_i c_i} \quad (4 \text{ 分})$$

根据上式算出不同浓度 c_i 时的 $\Lambda_{m,i}$ 及 $\sqrt{c_i}$ 值, 以 Λ_m 对 $\sqrt{c_i}$ 作图得一直线, 由其外推至 $\sqrt{c} = 0$ 时,

$$\text{得 } \Lambda_m^\infty = 0.0127 \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}。 \quad (5 \text{ 分})$$

13. 10 分 (7039)

7039

$$[\text{答}] \quad \frac{1}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_{\infty}} + \frac{1}{\Gamma_{\infty} a} \times \frac{1}{p}$$

$$\frac{1}{81.6} = \frac{1}{\Gamma_{\infty}} + \frac{1}{\Gamma_{\infty} a} \times \frac{1}{51.7}$$

$$\frac{1}{98.2} = \frac{1}{\Gamma_{\infty}} + \frac{1}{\Gamma_{\infty} a} \times \frac{1}{82.13}$$

以上两式联立解得 $\Gamma_{\infty} = 150 \text{ cm}^3$

$$A_m = \frac{\Gamma_{\infty} L}{V_m(\text{STP})m} A_c = \frac{150 \times 10^{-6} \times 6.02 \times 10^{23}}{0.0224 \times 11.33} \times 19 \times 10^{-20} \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$$

$$= 67.6 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1} \quad (10 \text{ 分})$$

14. 10 分 (5755)

5755

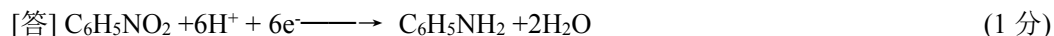
$$[\text{答}] \quad (1) k_1 = 0.693 / (t_{\frac{1}{2}}) = 1.39 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1} \quad (3 \text{ 分})$$

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

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

15. 5 分 (4810)

4810



$$Q = \frac{10}{123.113 / 6} \times 96500 \quad (2 \text{ 分})$$

$$W = QV = 4.703 \times 10^4 \times 2 = 9.406 \times 10^4 \text{ J} \quad (2 \text{ 分})$$

四、问答题 (共 3 题 20 分)

16. 10 分 (5667)

5667

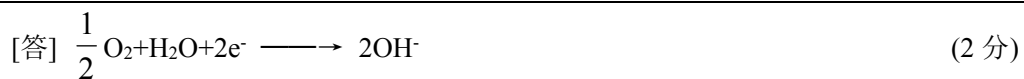
[\text{答}] (A) 假如 $E_1 \geq E_2, E_3$, 应采用高温。 (2 分)

(B) 假如 $E_1 < E_2, E_3$, 应采用最低的允许操作温度。 (2 分)

(C) 假如 $E_3 > E_1 > E_2$, 高温有利于反应 3, 低温有利于反应 2, 因此必须选择一合适的中间温度, 即对 T 微分取等于 0 的解。 (6 分)

17. 5 分 (5116)

5116



$$\phi(\text{O}_2/\text{OH}^-) = \phi^\ominus(\text{O}_2/\text{OH}^-) - (RT/F) \ln \alpha(\text{OH}^-)$$

$$= \phi^\ominus(\text{O}_2/\text{OH}^-) - (RT/F) \ln K_w + (RT/F) \ln \alpha(\text{H}^+)$$

$$\phi(\text{O}_2/\text{OH}^-) = 1.227 - 0.059 \text{pH} \quad (3 \text{ 分})$$

18. 5 分 (3605)

3605

[答](1) 以 Pt 为电极

阴极部变浅，中部不变，阳极部变浅 (3 分)

(2) 以 Cu 为电极

阴极部变浅，中部不变，阳极部变深 (2 分)

物理化学试卷 答案

一、选择题 (共 1 题 5 分)

1. 5 分 (3611)

3611

[答] (C)

(5 分)

二、填空题 (共 10 题 35 分)

2. 5 分 (4692)

4692

[答]

$$a_{\pm}=0.0793$$

(2 分)

$$\gamma_{\pm}=0.793$$

(2 分)

$$\text{pH}=1.10$$

(1 分)

3. 5 分 (4256)

4256

[答]

吸热, 因为 $Q_r = T\Delta_r S_m > 0$

(2 分)

吸热, $Q_r > Q_{\text{实际}}$, 因为 ΔU 相同, 可逆时做功多, 所以 Q_r 大

(3 分)

4. 5 分 (4196)

4196

[答]

$$E = E^{\ominus} = 1.0998 \text{ V};$$

(2 分)

$$K_a = 1.52 \times 10^{37}$$

(2 分)

$$a_1/a_2 = 1.52 \times 10^{37}$$

(1 分)

5. 5 分 (4476)

4476

[答]

(1) 增加

(2) M_1^+ 与 M_2^+ 间液接电势, M_1 、 M_2 与溶液间的界面电势

6. 5 分 (4851)

4851

[答]

电流密度; 电极电位偏离平衡电位或静止电位; 浓差极化, 电化极化, 有电流通过时, 电极电位对平衡电位的偏离。

7. 2 分 (6260)

6260

[答] (1) 向后, (2) 直线型, (3) 短的

(2 分)

8. 2 分 (6171)

6171

[答] $\exp(50/8.314) = 409$

9. 2 分 (6498)

6498

[答] 30 个光子

$$1 \times 10^{-17} / (6.626 \times 10^{-34} \times 2.998 \times 10^8 / 590 \times 10^{-9}) = 30$$

*. 2 分 (6033)

6033

[答] 0.0902

$$N/N_0 = \exp(-E_c/RT)$$

11. 2 分 (6269)

6269

[答] 指定能态, 另一能态, 非玻耳兹曼

(2 分)

三、计算题 (共 4 题 40 分)

12. 15 分 (4053)

4053

[答] $\text{H}_2\text{PO}_4^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HPO}_4^{2-}$

$$K_{a2} = \frac{a(\text{H}^+)a(\text{HPO}_4^{2-})}{a(\text{H}_2\text{PO}_4^-)} = a(\text{H}^+) \frac{\gamma(\text{HPO}_4^{2-})}{\gamma(\text{H}_2\text{PO}_4^-)} \quad (5 \text{ 分})$$

$$I = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2 = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$\frac{\gamma(\text{HPO}_4^{2-})}{\gamma(\text{H}_2\text{PO}_4^-)} = 0.429 \quad (5 \text{ 分})$$

$$\text{pH} = -\lg a(\text{H}^+) = -\lg \frac{6.34 \times 10^{-8}}{0.429} = 6.83 \quad (5 \text{ 分})$$

13. 10 分 (6913)

6913

$$[\text{答}] \quad \Gamma = \frac{8.5 \times 10^{-8} \times 2.3}{0.030} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} = 6.52 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2}$$

$$\pi = \gamma_0 - \gamma = \frac{n^\delta}{A} RT = \Gamma RT$$

$$\gamma = \gamma_0 - \Gamma RT = (0.072 - 6.52 \times 10^{-6} \times 8.314 \times 298.15) \text{ N} \cdot \text{m}^{-1} = 0.0558 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1} \quad (10 \text{ 分})$$

14. 10 分 (5857)

5857

[答] (1) 由稳态近似法得 $[\text{NO}_3] = k_1[\text{N}_2\text{O}_5]/[(2k_2+k_{-1})[\text{NO}_2]]$

$$r = d[\text{O}_2]/dt = k_2[\text{NO}_2][\text{NO}_3] = k[\text{N}_2\text{O}_5]$$

$$k = k_1 k_2 / (2k_2 + k_{-1}) \quad (5 \text{ 分})$$

$$(2) k = 2.03 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

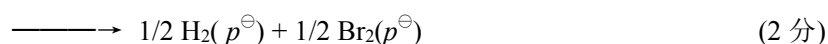
$$t = \frac{1}{k} \ln \frac{1}{1-x_A} = 793 \text{ min} \quad (5 \text{ 分})$$

15. 5 分 (4804)

4804

[答]

电解反应： $\text{H}^+(0.05 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}, \gamma_{\pm}=0.860) + \text{Br}^-(0.05 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}, \gamma_{\pm}=0.860)$



$$E_{\text{分解}} = \phi_{\text{右}} - \phi_{\text{左}}$$

$$= (\phi^\ominus(\text{Br}_2/\text{Br}^-) - \phi^\ominus(\text{H}^+/\text{H}_2)) - RT/F \times \ln(a(\text{H}^+)a(\text{Br}^-)) = 1.227 \text{ V} \quad (3 \text{ 分})$$

四、问答题 (共 3 题 20 分)

16. 10 分 (5638)

5638

[答] (1) $\text{M}^{2+} + \text{H}_2\text{TPP} \rightarrow \text{MTPP} + 2\text{H}^+$ (2 分)

(2) $r = d[\text{MTPP}]/dt = k_1 k_3 [\text{M}^{2+}][\text{H}_2\text{TPP}] / (k_2 [\text{H}^+]^2 + k_3 [\text{M}^{2+}])$ (4 分)

(3) 当 $[\text{H}^+]$ 一定，且 $k_3 [\text{M}^{2+}] \gg k_2 [\text{H}^+]^2$ 时， $r = k_1 [\text{H}_2\text{TPP}]$ (4 分)

17. 5 分 (4956)

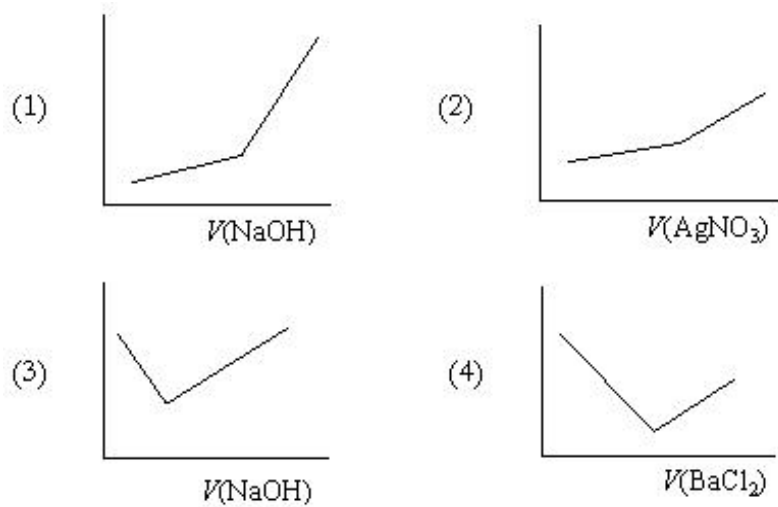
4956

[答] Pb^{2+} ， H^+ ， Zn^{2+}

18. 5 分 (3857)

3857

[答] (如图)



物理化学试卷 答案

一、填空题 (共 21 题 40 分)

1. 2 分 (5838)

5838

[答] $k_2 \gg k_1$, $k_{-1} \gg k_1$ 或 $k_2 + k_{-1} \gg k_1$
 $[B]_{ss} = k_1 / (k_{-1} + k_2) \times [A]$

2. 2 分 (7079)

7079

[答] 化学吸附的强度; 中等强度的化学吸附。

3. 2 分 (4438)

4438

[答]

$$E = E^\ominus - 0.1183 \lg(\gamma_{\pm} \times m/m^\ominus)$$

$$\lg \gamma_{\pm} = E^\ominus - [E + 0.1183 \lg(m/m^\ominus)] / 0.1183$$

4. 2 分 (6050)

6050

[答] 活化分子比例增加

或 有效碰撞分数增加

或 相对平动能在连心线上分量大于 E_c 的碰撞增多

(2 分)

5. 2 分 (5659)

5659

[答] 0

(2 分)

6. 2 分 (6977)

6977

[答] $h = \frac{2\gamma}{\rho g r} = 0.1488 \text{ m}$

(2 分)

7. 2 分 (4228)

4228

[答] $\text{Pt} \mid \text{Sn}^{2+}, \text{Sn}^{4+} \parallel \text{Pb} \mid \text{Pb}$

8. 2 分 (6496)

6496

[答] $3.373 \times 10^{-19} \text{ J}$

$$E = h\nu = (6.626 \times 10^{-34} \times 5.090 \times 10^{14}) \text{ J} = 3.373 \times 10^{-19} \text{ J}$$

9. 2 分 (5315)

5315

[答] (1) 与初始浓度无关

(2) 等于 33.3%

*. 2 分 (6814)

6814

[答] $\Gamma = B/RT$

11. 2 分 (6055)

6055

[答] $10^{-6} L$

(2 分)

12. 2 分 (5209)

5209

[答] 0.75×10^{-4} , 1.50×10^{-4} , 3.00×10^{-4}

(1 分) (0.5 分) (0.5 分)

13. 2 分 (6609)

6609

[答] (B)

14. 2 分 (6264)

6264

[答] 反应物入口山谷一侧，互相靠近

(2 分)

15. 2 分 (5227)

5227

[答] $k_a = \frac{1}{2} k$

16. 2 分 (6681)

6681

[答] 管端，变大。

17. 2 分 (6054)

6054

[答] $10^3 L$ (L 为阿佛加德罗常数)

(2 分)

18. 2 分 (7011)

7011

[答] 两亲性

(2 分)

19. 2 分 (6680)

6680

[答] $R' = 1.52 \times 10^{-9} \text{ m}$

20. 1 分 (7007)

7007

[答] 增溶

21. 1 分 (4235)

4235

[答] $\text{Ni(s)} \mid \text{Ni(OH)}_2\text{(s)} \mid \text{NaOH(aq)} \mid \text{H}_2\text{(g)} \mid \text{Pt}$

二、计算题 (共 4 题 40 分)

22. 15 分 (4191)

4191

[答] 电池反应为：



$$(1) \quad E = E^\ominus = -\frac{\Delta_r G_m^\ominus}{zF} = -\frac{\Delta_r H_m^\ominus - T \Delta_r S_m^\ominus}{zF}$$

$$\Delta_r H_m^\ominus = -\Delta_f H_m^\ominus(\text{AgCl}) = 1.2703 \times 10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S_m^\ominus = (42.70 + \frac{1}{2}(243.87) - 96.11) = 68.52 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (5 \text{ 分})$$

$$\text{得 } E = -1.105 \text{ V}$$

$$(2) \quad Q_r = T \Delta_r S_m^\ominus = 2.042 \times 10^4 \text{ J} \quad (2 \text{ 分})$$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta_r S_m^\ominus}{zF} = 7.1 \times 10^{-4} \text{ V} \cdot \text{K}^{-1} \quad (2 \text{ 分})$$

$$(3) \quad \ln K_p^\ominus = \frac{zE^\ominus F}{RT} = -43.04; \quad K_p^\ominus = 2.03 \times 10^{-19}; \quad \left(\frac{p_{\text{Cl}_2}}{p^\ominus}\right)^{\frac{1}{2}} = K_p^\ominus$$

$$p_{\text{Cl}_2} = 4.2 \times 10^{-33} \text{ Pa} \quad (4 \text{ 分})$$

23. 10 分 (4963)

4963

[答] (1) 阳: $2\text{Cu} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Cu}_2\text{O} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ (2 分)

阴: $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2$ (2 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)

24. 10 分 (3848)

3848

[答] (1) $k(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = k(\text{KCl}) \times R(\text{KCl}) / R(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 3.65 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$

$\Lambda_m(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = k(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) / c = 3.65 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$

$\Lambda_m^\infty(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = \lambda_m^\infty(\text{NH}_4^+) + \lambda_m^\infty(\text{OH}^-) = 2.714 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$

$\alpha = \Lambda_m / \Lambda_m^\infty = 0.01345$ (各 2 分)

(2) $R(\text{H}_2\text{O}) = R(\text{KCl})k(\text{KCl})/k(\text{H}_2\text{O}) = 3.705 \times 10^5 \Omega$ (2 分)

25. 5 分 (5907)

5907

[答] 令 B 代表 $[\text{CH}_3\text{COCH}_2^-]$, A 代表 $[\text{CH}_3\text{COCH}_3]$

$\text{dB}/\text{dt} = 0 = k_1[\text{OH}^-]\text{A} - k_2\text{B} - k_3\text{B}[\text{Br}_2]$

$r = k_3\text{B}[\text{Br}_2] = k_1k_3\text{A}[\text{Br}_2][\text{OH}^-]/(k_2 - k_3[\text{Br}_2])$ (5 分)

由于 $k_2 \gg k_3$

$r = \frac{k_1k_3}{k_2} \text{A}[\text{Br}_2][\text{OH}^-]$

三、问答题 (共 3 题 20 分)

26. 10 分 (7241)

7241

[答] 新制备的溶胶往往含有过多的电解质或其他杂质, 不利于溶胶的稳定存在, 故需要将其除去或部分除去, 以使溶胶得以稳定存在。 (2 分)

由于胶粒不能透过半透膜, 而一般低分子杂质及离子可通过半透膜, 将待净化的溶胶与溶剂用半透膜隔开, 溶胶一侧的杂质及离子就穿过半透膜进入溶剂一侧, 不断更换新鲜溶剂, 即可达到净化目的, 这种方法称为“渗析法”。 (3 分)

为了加快渗析速度, 可在半透膜两侧施加电场, 促使电解质迁移加快, 这就是“电渗析法”。 (2 分)

用孔径细小的半透膜在加压或吸滤的情况下使胶粒与介质分开, 这种方法称为“超过滤”

法”。 (2 分)

如果超过滤时在半透膜两侧加上一定电压，则称为“电超过滤法”。 (1 分)

27. 5 分 (5551)

5551

[答] 据 $d[O]/dt=0$ 可得 $[O]=k_1[O_3]/(k_2[O_2]+k_3[O_3])$ (2 分)

$$\begin{aligned} -d[O_3]/dt &= k_1[O_3] - k_2[O][O_2] + k_3[O_3][O] \\ &= 2k_1k_3[O_3]^2/(k_2[O_2] + k_3[O_3]) \end{aligned} \quad (2 \text{ 分})$$

当反应后期 $k_3[O_3] \ll k_2[O_2]$ 时， $r = (k_1k_3/k_2)([O_3]^2/[O_2])$ ，与实验速率方程相吻合。 (2 分)

28. 5 分 (6646)

6646

[证] $dG = -SdT - Vdp + \gamma dA + \sum_B \mu_B dn_B$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial A} \right)_{T,p,n} = - \left(\frac{\partial \gamma}{\partial T} \right)_{A,p,n} \quad (5 \text{ 分})$$

物理化学试卷 答案

一、填空题 (共 21 题 40 分)

1. 2 分 (5311)

5311

[答] 一级

2. 2 分 (6612)

6612

[答] $dU = TdS - pdV + \gamma dA$
 $(\partial U/\partial A)_{T, V} = T(\partial S/\partial A)_{T, V} + \gamma = -T(\partial \gamma/\partial T)_{A, V} + \gamma$
 $= 0.514 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$

3. 2 分 (4217)

4217

[答]

电池反应 $\text{H}_2(p_1) \longrightarrow \text{H}_2(p_2)$

$p_2 > p_1$ 则 $E = -RT/2F \ln(p_2/p_1) < 0$

为测出电动势, p_2 端做负极才行, 故与电位差计 (-) 端相连的是电池的 p_2 端

4. 2 分 (6388)

6388

[答] 增加 $I = 5.66 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$

(2 分)

5. 2 分 (5432)

5432

[答] $k = 0.1318 \text{ a}^{-1}$

$$\lg \frac{x}{20} = -\frac{kt}{2.303} = \frac{-0.693 \times 10}{2.303 \times 5.26} = -0.57 \quad x = 5.4 \text{ mg}$$

6. 2 分 (6636)

6636

[答] $W = -\gamma dA = -14.34 \times 10^{-6} \text{ J}$

$\Delta S = 3.14 \times 10^{-3} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$

7. 2 分 (4170)

4170

[答] $\text{Zn(s)}|\text{ZnCl}_2(m_2)||\text{AgNO}_3(m_1)|\text{Ag(s)}$; 饱和 KNO_3 (或 NH_4NO_3) 盐桥。

(2 分)

8. 2 分 (6215)

6215

[答] $f_t^3 f_r^2 f_v^{3n-6}$, $f_t^3 f_r^3 f_v^{3n-7}$ (2分)

9. 2分 (5231)

5231

[答] 一级； s^{-1}

*. 2分 (6625)

6625

[答] 吸热 (2分)

11. 2分 (6032)

6032

[答] 3.12×10^{-4}
 $N/N_0 = \exp(-E_c/RT)$

12. 2分 (5238)

5238

[答] 因为化学计量关系式不应该影响速率方程，所以此反应的速率方程不变。 (2分)

13. 2分 (7010)

7010

[答] 表面活性剂或称为润湿剂 (2分)

14. 2分 (6270)

6270

[答] 赫希巴赫 (Herschbach)，波兰尼 (Polanyi)，李远哲 (2分)

15. 2分 (5564)

5564

[答] $k_1 k_3 [A][B]/k_2$

16. 2分 (6610)

6610

[答] 量纲和数值相同；物理意义和单位不同。

17. 2分 (6038)

6038

[答] 复杂分子具有更多的振动自由度，转移能量更有效

18. 2分 (6978)

6978

[答] $h = \frac{2\gamma}{\rho g r} = \frac{2 \times 0.0233}{790 \times 9.8 \times 1.0 \times 10^{-4}} \text{ m} = 0.06 \text{ m}$ (2 分)

19. 2 分 (6975)

6975

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

20. 1 分 (7080)

7080

[答] 化学吸附

21. 1 分 (6813)

6813

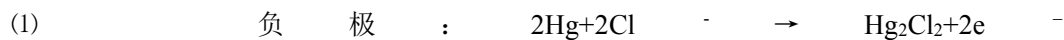
[答] 正，减小。

二、计算题 (共 4 题 40 分)

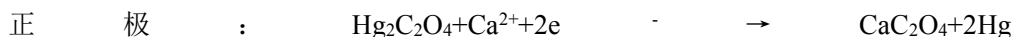
22. 15 分 (6719)

6719

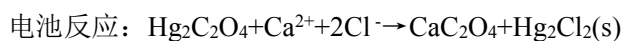
[答]



(2 分)



(2 分)



(2 分)

(2) $E = E^\ominus - \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{a_{\text{Cl}^-}^2 a_{\text{Ca}^{2+}}} = E^\ominus + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Cl}^-}^2 + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Ca}^{2+}}$

$$E^\ominus + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Cl}^-}^2 = E - \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Ca}^{2+}} = 0.3821 \text{ V}$$

(3 分)

$$\frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Ca}^{2+}} = E - (E^\ominus + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Cl}^-}^2) = (0.311 - 0.3821) \text{ V} = -0.071 \text{ V}$$

$$a_{\text{Ca}^{2+}} = 3.479 \times 10^{-3}$$

若不考虑活度系数，则 $c_{\text{Ca}^{2+}} = 3.479 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

(6 分)

23. 10 分 (4965)

4965

[答] 阴极: $\phi(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = \phi^{\ominus}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) + (RT/F)\ln\alpha(\text{Cu}^{2+}) = 0.308 \text{ V}$. (2 分)

$\phi(\text{H}^+/\text{H}_2) = \phi^{\ominus}(\text{H}^+/\text{H}_2) + (RT/F)\ln\alpha(\text{H}^+) - \eta(\text{H}_2) = -0.998 \text{ V}$ (2 分)

所以在阴极上首先析出 Cu (1 分)

阳极: $\phi(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = \phi^{\ominus}(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) - (RT/F)\ln\alpha(\text{Cl}^-) = 1.40 \text{ V}$ (2 分)

$\phi(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}, \text{OH}^-) = \phi^{\ominus}(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}, \text{OH}^-) - (RT/F)\ln\alpha(\text{OH}^-) + \eta(\text{O}_2) = 1.71 \text{ V}$ (2 分)

所以在阳极上首先析出 Cl_2 (1 分)

24. 10 分 (3934)

3934

[答]

$M_r(\text{H}_2\text{O}) = 18.015 \times 10^{-3}$

$c(\text{H}_2\text{O}) = \frac{\rho}{M} = \frac{997.07 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}}{18.015 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}} = 55.347 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ (2 分)

$\Lambda_m = \frac{\kappa}{c} = 9.9373 \times 10^{-11} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ (3 分)

$\alpha = \frac{\Lambda_m(\text{H}_2\text{O})}{\Lambda_m^{\infty}(\text{H}_2\text{O})} = 1.814 \times 10^{-9}$ (3 分)

$K_w = [\alpha(\frac{c}{c^{\ominus}})]^2 = 1.008 \times 10^{-14}$ (2 分)

25. 5 分 (5586)

5586

[答] (A) $r_B/r_C = k_B/k_C = 1$ $T = 1093 \text{ K}$
 (B) $k_B/k_C = 10$ $T = 2186 \text{ K}$
 (C) $k_B/k_C = 0.1$ $T = 729 \text{ K}$ (各 1 分)
 (D) 升高温度对生成 B 的反应 (E_a 大) 有利 (2 分)

三、问答题 (共 3 题 20 分)

26. 10 分 (7581)

7581

[答] 按主链结构分有碳链聚合物 (主链全由碳原子)、杂链聚合物 (主链中不含碳原子) 等几种; (2 分)

按性能和用途分有塑料、合成橡胶和合成纤维等几种; (3 分)

按组成的变化来分有加聚物 (其化学组成与单体基本相同) 和缩聚物 (其化学组成与单体不太相同, 聚合过程中有小分子副产物生成) 之分。 (2 分)

在聚氨酯和聚酰胺-6 出现之后, 对分类方法进行了修正, 是按聚合反应机理来分类的, 它可分为链式聚合物和逐步聚合物两类。 (3 分)

27. 5 分 (5399)

5399

[答] 令转化率为 y

据 $t_y = 1/k \times \ln 1/(1-y)$

即可证得

28. 5 分 (6746)

6746

[答] 新相形成之际, 无论是晶体或液滴, 半径极小, 因而比表面大, 表面自由能大, 附加压力亦大。根据开尔文公式, 小液滴饱和蒸气压或小晶体的溶解度比大的大, 蒸汽泡中的蒸气压小等, 从而可解释各种过饱和现象。

物理化学试卷 答案

一、填空题 (共 17 题 40 分)

1. 5 分 (4860)

4860

[答]

(1) 1.9 V ; 0.5 V

(3 分)

(2) 高

(2 分)

2. 5 分 (4908)

4908

[答] Ag; Ni; H₂; Cd

3. 2 分 (7680)

7680

[答] >

(2 分)

4. 2 分 (5433)

5433

[答] $t_{1/2} = 0.693 / k = 2310 \text{ s}$

5. 2 分 (7261)

7261

[答] s

$1 \times 10^{-13} \text{ s}$

6. 2 分 (5208)

5208

[答] (1) $\text{mol}^{1-m} \cdot \text{dm}^{3(m-1)} \cdot \text{s}^{-1}$

(2) $\frac{1}{n} \frac{dc_B}{dt} = -\frac{1}{m} \frac{dc_A}{dt} = \frac{k}{m} c_A^m = k' c_A^m$

7. 2 分 (7220)

7220

[答] $r < 10^{-9} \text{ m}$, $10^{-7} < r < 10^{-9} \text{ m}$, $r > 10^{-7} \text{ m}$

写出任何二个给 2 分

8. 2 分 (5212)

5212

[答] $r_A = \frac{1}{3} r_B = \frac{1}{2} r_C$

9. 2 分 (7238)

7238



*. 2 分 (5634)

5634

[答] 小, 大。

11. 2 分 (7555)

7555

[答] W/O; O/W

12. 2 分 (5675)

5675

[答] 实验活化能, T 无关。

13. 2 分 (5609)

5609

[答] $k = \frac{[\text{Br}^-][\text{SO}_4^{2-}]^3}{[\text{BrO}_3^-][\text{SO}_3^{2-}]^3}$, $r_f = k_1[\text{BrO}_3^-][\text{SO}_3^{2-}][\text{H}^+]$

则 $r_b = k_{-1}[\text{SO}_4^{2-}]^3[\text{Br}^-][\text{SO}_3^{2-}]^2[\text{H}^+]$ (2 分)

14. 2 分 (5237)

5237

[答] 10^3 (1 分) 2.76×10^{-39} (1 分)

15. 2 分 (5986)

5986

[答] 催化剂 在决速步后 (2 分)

16. 2 分 (5431)

5431

[答] 143 d

$$t = - \frac{t_{1/2} \ln[N(t) / N_0]}{\ln 2}$$

17. 2 分 (5210)

5210

[答] 0.75×10^{-2} , 2.25×10^{-2} , 1.50×10^{-2} .

(0.5 分) (0.5 分) (1 分)

二、计算题 (共 4 题 40 分)

18. 15 分 (4191)

4191

[答] 电池反应为:



$$(1) \quad E = E^\ominus = -\frac{\Delta_r G_m^\ominus}{zF} = -\frac{\Delta_r H_m^\ominus - T \Delta_r S_m^\ominus}{zF}$$

$$\Delta_r H_m^\ominus = -\Delta_f H_m^\ominus(\text{AgCl}) = 1.2703 \times 10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S_m^\ominus = (42.70 + \frac{1}{2}(243.87) - 96.11) = 68.52 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (5 \text{ 分})$$

得 $E = -1.105 \text{ V}$

$$(2) \quad Q_r = T \Delta_r S_m^\ominus = 2.042 \times 10^4 \text{ J} \quad (2 \text{ 分})$$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta_r S_m^\ominus}{zF} = 7.1 \times 10^{-4} \text{ V} \cdot \text{K}^{-1} \quad (2 \text{ 分})$$

$$(3) \quad \ln K_p^\ominus = \frac{zE^\ominus F}{RT} = -43.04; \quad K_p^\ominus = 2.03 \times 10^{-19}; \quad \left(\frac{p_{\text{Cl}_2}}{p^\ominus}\right)^{\frac{1}{2}} = K_p^\ominus$$

$$p_{\text{Cl}_2} = 4.2 \times 10^{-33} \text{ Pa} \quad (4 \text{ 分})$$

19. 10 分 (6232)

6232

$$[\text{答}] \quad \Delta^\ddagger H_m = E_a - RT = 8681 \times R - RT = 69.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (2 \text{ 分})$$

$$k_2 = A \exp(-E_a / RT) = \frac{k_B T}{h} (c^\ominus)^{1-n} e \exp\left(\frac{\Delta^\ddagger S_m}{R}\right) \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

$$A = \frac{k_B T}{h} (c^\ominus)^{1-n} e \exp\left(\frac{\Delta^\ddagger S_m}{R}\right)$$

$$\Delta^\ddagger S_m = R \ln(h A c^\ominus / k_B T e) = -56.0 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (7 \text{ 分})$$

$$\text{标准态浓度为 } c^\ominus = 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \quad (1 \text{ 分})$$

20. 10 分 (4093)

4092

[答] $m_{\pm} = (m_+^{\nu+} \cdot m_-^{\nu-})^{\frac{1}{\nu}} = [(2m)^2 (2m)^3]^{1/5} = 108^{1/5} m$ (2 分)

所以: $a[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3] = a_+^2 a_-^3 = a_{\pm}^5 = \left(\frac{\gamma_{\pm} m_{\pm}}{m^{\ominus}}\right)^5 = 108 \gamma_{\pm}^5 \left(\frac{m}{m^{\ominus}}\right)^5$ (3 分)

4903

[答] $K_{\text{sp}} = a(\text{Tl}^+)a(\text{Cl}^-) = \frac{\gamma_{\pm}^2 c(\text{Tl}^+)c(\text{Cl}^-)}{(c^{\ominus})^2}$ (4 分)

在不含 NaCl 的 TlCl 饱和溶液中:

$$c(\text{Tl}^+) = c(\text{Cl}^-) = 1.607 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$\gamma_{\pm} = \sqrt{\frac{K_{\text{sp}} \times (c^{\ominus})^2}{c(\text{Tl}^+)c(\text{Cl}^-)}} = 0.885$$
 (3 分)

在含 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ NaCl 的 TlCl 饱和溶液中:

$$c(\text{Tl}^+) = 3.95 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$c(\text{Cl}^-) = 0.1040 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$\gamma_{\pm} = 0.702$$
 (3 分)

21. 5 分 (7091)

7091

[答]

$$\ln p_2/p_1 = -\Delta H / R \times (1/T_1 - 1/T_2) \quad (Q_a = -\Delta H_a)$$
 (3 分)

$$\Delta H_m = -12.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$
 (2 分)

三、问答题 (共 3 题 20 分)

22. 10 分 (7200)

7200

[答] (1) 用第三组数据

$$\frac{r_1}{r_3} = \frac{3.10}{0.20} = \left(\frac{10}{40}\right)^{\alpha} \quad \alpha = -2$$
 (2 分)

用后三组数据

$$\frac{r_4}{r_6} = \frac{0.29}{2.84} = \left(\frac{1.0}{10}\right)^{\beta} \quad \beta = 1$$
 (2 分)

$$(2) \quad r = k_2 p_{\text{H}_2} \theta_{\text{C}_2} \quad (2 \text{ 分})$$

$$\theta_{\text{C}_2} = \frac{k_1}{k_{-1}} \frac{p_{\text{C}_2\text{H}_6}}{p_{\text{H}_2}^3} \quad (2 \text{ 分})$$

$$r = k_2 \frac{k_1}{k_{-1}} p_{\text{H}_2} \frac{p_{\text{C}_2\text{H}_6}}{p_{\text{H}_2}^3} = k p_{\text{C}_2\text{H}_6} p_{\text{H}_2}^{-2} \quad (2 \text{ 分})$$

23. 5 分 (7015)

7015

- | | | |
|--------------------|---------------------------|-------|
| [答] (1) 阴离子型, 如羧酸盐 | R-COONa | (2 分) |
| (2) 阳离子型, 如伯胺盐 | R-NH ₂ · HCl | (2 分) |
| (3) 两性型, 如氨基酸型 | R-NHCH ₂ -COOH | (1 分) |

24. 5 分 (4703)

4703

[答]

- (1) 氢电极法;
- (2) 醌氢醌电极法;
- (3) 玻璃电极法;
- (4) pH 计;
- (5) pH 试纸。

得全分 5 分

对三个

物理化学试卷 答案

一、填空题 (共 17 题 40 分)

1. 5 分 (4868)

4868

[答] $j = j_e \{ \exp(-\alpha \eta F/RT) - \exp([1-\alpha] \eta F/RT) \}$.

(1) $0.31 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ (2 分)

(2) $5.41 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ (2 分)

(3) $1.39 \times 10^{42} \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ (1 分)

2. 5 分 (4967)

4967

[答] $4.5 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ (5 分)

3. 2 分 (7219)

7218

[答] $[(\text{AgI})_m \cdot n\text{I}^- \cdot (n-x)\text{K}^+]^{x-} \cdot x \text{K}^+$

$[(\text{AgI})_m \cdot n\text{Ag}^+ \cdot (n-x)\text{NO}_3^-]^{x+} \cdot x \text{NO}_3^-$

4. 2 分 (5314)

5314

[答] $k = 1/t \ln(c_0/c) = 1.7 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$

$\ln 1/(1-x) = kt$

$x = 0.95 = 95\%$

5. 2 分 (7203)

7203

[答] 不稳定的、不可逆 (2 分)

6. 2 分 (5664)

5664

[答] $63.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$\ln(k_2/k_1) = \ln(50/5) = (E_a/8.314)(1/275 - 1/300)$

7. 2 分 (7487)

7487

[答] FeCl_3 (2 分)

8. 2 分 (5673)

5673

[答] $4.87 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$

9. 2 分 (7486)

7486

[答] 溶胶先沉淀 然后逐渐溶解

(2 分)

*. 2 分 (5630)

5630

[答] $K = k_1 / k_{-1}$ $K(\text{热}) = K^{\nu}(\text{动})$ ν 为正整数

11. 2 分 (7718)

7718

[答] $[\text{K}^+]_{\text{内}}/[\text{K}^+]_{\text{外}} = [\text{Na}^+]_{\text{内}}/[\text{Na}^+]_{\text{外}} = [\text{Cl}^-]_{\text{外}}/[\text{Cl}^-]_{\text{内}}$

(2 分)

12. 2 分 (5464)

5464

[答] 级数为 1, $t_{\frac{1}{2}} = \ln 2 / k = 1.87 \times 10^4 \text{ s}$

13. 2 分 (5207)

5207

[答] $-k(2p_i - p_0)^2$

14. 2 分 (5662)

5662

[答] $k(\text{cat})/k_0 = \exp \{[-E(\text{cat}) - E]/RT\} = 10^{13}$ (2 分)

15. 2 分 (5657)

5657

[答] $52.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

16. 2 分 (5629)

5629

[答] k_1 / k_2 或 $[\text{B}] / [\text{C}]$

17. 2 分 (5631)

5631

[答] 加和, 快。

二、计算题 (共 4 题 40 分)

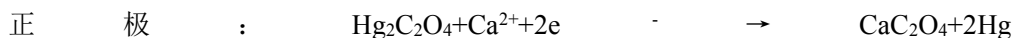
18. 15 分 (6719)

6719

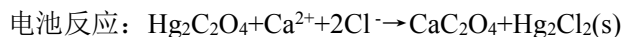
[答]



(2分)



(2分)



(2分)

$$(2) E = E^\ominus - \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{a_{\text{Cl}^-}^2 a_{\text{Ca}^{2+}}} = E^\ominus + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Cl}^-}^2 + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Ca}^{2+}}$$

$$E^\ominus + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Cl}^-}^2 = E - \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Ca}^{2+}} = 0.3821 \text{ V}$$

(3分)

$$\frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Ca}^{2+}} = E - (E^\ominus + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Cl}^-}^2) = (0.311 - 0.3821) \text{ V} = -0.071 \text{ V}$$

$$a_{\text{Ca}^{2+}} = 3.479 \times 10^{-3}$$

若不考虑活度系数，则 $c_{\text{Ca}^{2+}} = 3.479 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

(6分)

19. 10分 (6413)

6413

[答] $\tau^{-1} = k_1 + k_2$ (4分)

且 $K = k_1 / k_2$ 解联立方程 (2分)

求得 $k_1 = 1 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$, $k_2 = 1 \times 10^2 \text{ s}^{-1}$ (4分)

20. 10分 (3853)

3853

[答] (1) $\Lambda_{\text{m}}(\text{KCl}) = \Lambda_{\text{m}}(\text{KNO}_3) + \Lambda_{\text{m}}(\text{NaCl}) - \Lambda_{\text{m}}(\text{NaNO}_3)$
 $= 1.5 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$

$$t_+ = \lambda_{\text{m},+} / \Lambda_{\text{m}}$$

$$\lambda_{\text{m}}(\text{K}^+) = t_+ \Lambda_{\text{m}}(\text{KCl}) = 7.5 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\lambda_{\text{m}}(\text{Cl}^-) = t_- \Lambda_{\text{m}}(\text{KCl}) = 7.5 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\lambda_{\text{m}}(\text{Na}^+) = \Lambda_{\text{m}}(\text{NaCl}) - \lambda_{\text{m}}(\text{Cl}^-) = 5.1 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\lambda_{\text{m}}(\text{NO}_3^-) = \Lambda_{\text{m}}(\text{KNO}_3) - \lambda_{\text{m}}(\text{K}^+) = 7.0 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

(2) $R = \rho \times (l/A) = K_{\text{cell}}/k$

$$\Lambda_{\text{m}} = k/c$$

$$\Lambda_{\text{m}}(\text{HCl}) / \Lambda_{\text{m}}(\text{NaCl}) = [(k/c(\text{HCl}))] / [(k/c(\text{NaCl}))]$$

$$= R c(\text{NaCl}) / [R c(\text{HCl})] = 3.5 \quad (3 \text{ 分})$$

$$\Lambda_{\text{m}}(\text{HCl}) = 3.5 \Lambda_{\text{m}}(\text{NaCl}) = 4.41 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1} \quad (2 \text{ 分})$$

21. 5 分 (6984)

6984

$$[\text{答}] \quad r = -\frac{2\gamma \cos \theta}{\rho gh} = -\frac{2 \times 0.49 \cos 150^\circ}{1.36 \times 10^4 \times 9.8 \times 1} \text{ m} = 6.4 \times 10^{-6} \text{ m}$$

当小孔半径小于 $6.4 \times 10^{-6} \text{ m}$ 时水银不会流出, 现小孔较大, 水银会流出。 (5 分)

三、问答题 (共 3 题 20 分)

22. 10 分 (6782)

6782

$$[\text{答}] \quad (1) \quad \cos \theta = \frac{hr \rho g}{2\gamma} = \frac{0.028 \times 5 \times 10^{-4} \times 997 \times 9.80}{2 \times 0.0718} = 0.9526$$

$$\theta = 17.7^\circ \quad (3 \text{ 分})$$

$$(2) \quad \ln \frac{p_r}{p_0} = \frac{2\gamma M \cos \theta}{RT r \rho} = \frac{2 \times 0.0718 \times 18.02 \times 10^{-3} \cos 17.7^\circ}{-8.314 \times 300.15 \times 2 \times 10^{-9} \times 997} = -0.4954$$

$$p_r = 2.17 \text{ kPa} \quad (3 \text{ 分})$$

$$(3) \quad \text{助沸毛细管中空气泡的半径为 } r = \frac{2 \times 10^{-6} \text{ m}}{\cos \theta} = 2.1 \times 10^{-6} \text{ m}$$

$$p_r = p_0 + p_s = (101.325 + \frac{2 \times 0.0589}{2.1 \times 10^{-6}} \times 10^{-3}) \text{ kPa} = 157.42 \text{ kPa}$$

$$\ln \frac{p_r}{p_0} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right)$$

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{T_0} - \frac{R}{\Delta_{\text{vap}} H_m} \ln \frac{p_r}{p_0} = 0.002590$$

$$T = 386.1 \text{ K} \quad \text{过热 } 13^\circ \text{C} \quad (3 \text{ 分})$$

欲提高助沸效果, 应加大毛细管半径。 (1 分)

23. 5 分 (7165)

7165

$$[\text{答}] \quad \theta = ap / (1+ap) \quad (1 \text{ 分})$$

$$\gamma = k\theta = kap / (1+ap) \quad (2 \text{ 分})$$

当 $ap \gg 1$ 时, $\gamma = k$ 为零级反应 (2 分)

24. 5 分 (4241)

4241

[答]设计的电池为:



$$E = \phi_+ - \phi_- = -1.401 \text{ V}, \quad \Delta_r G_m > 0, \text{ 为非自发反应。}$$

苏州大学化学考研全套课程，考研真题、考点重点、典型题独家视频讲解
考研真题、期末试题、考研题库、教案讲义、考研笔记等，全部免费赠送！
资料、视频更新：www.e-studysky.com；QQ：1489600923；Tel：18801294486

物理化学试卷 答案

一、选择题 (共 4 题 6 分)

1. 2 分 (6753)

6753

[答] (A)

2. 2 分 (6764)

6764

[答] (B)

(2 分)

3. 1 分 (6673)

6673

[答] (D)

4. 1 分 (4428)

4428

[答] (C)

二、填空题 (共 17 题 34 分)

5. 2 分 (6961)

6961

[答] 接触角 θ , $\theta > 90^\circ$

6. 2 分 (6364)

6364

[答] 2

据 $\lg k = \lg k_0 + 1.02 Z_A Z_B \sqrt{I} / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

$$Z_A Z_B = [\lg(k_2/k_1)] / [1.02(\sqrt{I_2} - \sqrt{I_1})] = 0.122 / [1.02 \times (0.1116 - 0.0495)]$$

$$= 1.93 \approx 2$$

7. 2 分 (7673)

7673

[答] (1) $\overline{M}_n = \overline{M}_w = \overline{M}_z$ (1 分)

(2) $\overline{M}_n < \overline{M}_w < \overline{M}_z$ (1 分)

8. 2 分 (4243)

4243

[答] $\text{Pt} \mid \text{Sn}^{4+}, \text{Sn}^{2+} \parallel \text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+} \mid \text{Pt}$ $E^{\ominus} = 0.62 \text{ V}$

9. 2 分 (7156)

7156

[答] 两个吸附分子间的反应；吸附分子与气态分子的反应。

*. 2 分 (6256)

6256

[答] 平动 (2 分)

11. 2 分 (7214)

7214

[答] 大分子的单个分子大小与胶体分散相颗粒的大小相近，或具有溶胶的特有的分散程度。

12. 2 分 (4333)

4333

[答] 非自发， $E = -0.0295 \text{ V}$

13. 2 分 (7082)

7082

[答] 降低；先增加，后降低

14. 2 分 (6495)

6495

[答] $7.253 \times 10^{-20} \text{ J}$

$$\begin{aligned} E &= h\nu = hc/\lambda = hc\omega = (6.626 \times 10^{-34} \times 2.998 \times 10^8 \times 3651 \times 10^2) \text{ J} \\ &= 7.253 \times 10^{-20} \text{ J} \end{aligned}$$

15. 2 分 (7606)

7606

[答] 功能基 (2 分)

16. 2 分 (6815)

6815

[答] $4.16 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2}$

17. 2 分 (6266)

6266

[答] 要足够高，要恰当，要符合反应的需求 (2 分)

18. 2 分 (7321)

7321

[答] 短 散射

(每空 0.5 分)

19. 2 分 (6682)

6682

[答] 大, 小。

20. 2 分 (6174)

6174

[答] 3; 3; $3(n+m)-7$ (0.5 分; 0.5 分; 1 分)

21. 2 分 (7317)

7317

[答] 丁铎尔 胶粒的大小 形状

(共 2 分, 错一个扣 0.5 分)

三、计算题 (共 4 题 40 分)

22. 15 分 (4191)

4191

[答] 电池反应为:



$$(1) \quad E = E^\ominus = -\frac{\Delta_r G_m^\ominus}{zF} = -\frac{\Delta_r H_m^\ominus - T\Delta_r S_m^\ominus}{zF}$$

$$\Delta_r H_m^\ominus = -\Delta_f H_m^\ominus(\text{AgCl}) = 1.2703 \times 10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S_m^\ominus = (42.70 + \frac{1}{2}(243.87) - 96.11) = 68.52 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (5 \text{ 分})$$

$$\text{得 } E = -1.105 \text{ V}$$

$$(2) \quad Q_r = T\Delta_r S_m^\ominus = 2.042 \times 10^4 \text{ J} \quad (2 \text{ 分})$$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta_r S_m^\ominus}{zF} = 7.1 \times 10^{-4} \text{ V} \cdot \text{K}^{-1} \quad (2 \text{ 分})$$

$$(3) \quad \ln K_p^\ominus = \frac{zE^\ominus F}{RT} = -43.04; \quad K_p^\ominus = 2.03 \times 10^{-19}; \quad \left(\frac{p_{\text{Cl}_2}}{p^\ominus}\right)^{\frac{1}{2}} = K_p^\ominus$$

$$p_{\text{Cl}_2} = 4.2 \times 10^{-33} \text{ Pa} \quad (4 \text{ 分})$$

23. 10 分 (3936)

3936

[答] 由 25℃ 时水的离子积 $K_w=1.008 \times 10^{-14}$ 可得：

$$c=c(\text{H}^+)=c(\text{OH}^-)=K_w^{1/2}=1.004 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$$

$$\Lambda_m(\text{H}_2\text{O}) = \Lambda_m^\infty(\text{H}_2\text{O}) = \Lambda_m^\infty(\text{H}^+) + \Lambda_m^\infty(\text{OH}^-) = (349.28 \times 10^{-4} + 198.0 \times 10^{-4}) \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= 547.82 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1} \quad (4 \text{ 分})$$

$$\kappa(\text{H}_2\text{O}) = \Lambda_m^\infty(\text{H}_2\text{O})c = 547.82 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1} \times 1.004 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$= 5.500 \times 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1} \quad (3 \text{ 分})$$

故经离子交换剂处理过的水，其电导率愈接近此值，表明水的纯度愈高。一般能达到 10^{-6} 的数量级，即为高纯度的水。 (3 分)

24. 10 分 (5794)

5794

[答] $K=k_1/k_{-1}$ $K(600 \text{ K})=7.90 \times 10^3 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3$

$$K(645 \text{ K})=1.60 \times 10^3 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \quad (3 \text{ 分})$$

$$E_a=1.19 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (2 \text{ 分})$$

$$E_a' = 112.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (1 \text{ 分})$$

$$\Delta U = \Delta H + RT = -109.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (4 \text{ 分})$$

25. 5 分 (4930)

4930

[答]

$$\phi(\text{Na}^+/\text{Na}) = -2.813 \text{ V} \quad (1 \text{ 分})$$

$$\text{阴极: } \phi(\text{H}^+/\text{H}_2) = -RT/F \ln 1/a(\text{H}^+) - \eta(\text{H}_2) = -1.58 \text{ V} \quad (1 \text{ 分})$$

故阴极上首先是 H^+ 还原成 H_2 (1 分)



$$\phi(\text{O}_2/\text{OH}^-) = \phi^\ominus(\text{O}_2/\text{OH}^-) - RT/F \times \ln a(\text{OH}^-) + \eta(\text{O}_2)$$

$$= 1.499 \text{ V} \quad (2 \text{ 分})$$



$$\phi(\text{Ag}_2\text{O}/\text{Ag}) = \phi^\ominus(\text{Ag}_2\text{O}/\text{Ag}) + RT/F \ln 1/a(\text{OH}^-)$$

$$= 0.4622 \text{ V} \quad (2 \text{ 分})$$

故 Ag 在阳极上氧化成 Ag_2O (1 分)

$$E_{\text{分解}} = \phi_{\text{阳}} - \phi_{\text{阴}} = 2.0422 \text{ V} \quad (2 \text{ 分})$$

四、问答题 (共 3 题 20 分)

26. 10 分 (5864)

5864

[答] $-d[\text{N}_2]/dt = k_1[\text{N}_2][(\text{Fe})]^2$

$$= k_1 [N_2] \{[(Fe)] + [N(Fe)]\}^2 \left\{1 + K \frac{[NH_3]^{\frac{3}{2}}}{[H_2]^{\frac{3}{2}}}\right\}^{-2}$$

$$= k_1' [N_2] \left\{1 + K \frac{[NH_3]^{\frac{3}{2}}}{[H_2]^{\frac{3}{2}}}\right\}^{-2} \quad (6 \text{ 分})$$

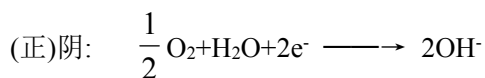
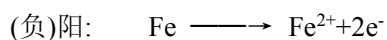
因为催化剂单位表面活性中心为常数，即

$$([(Fe)] + [N(Fe)]) = \text{常数} \quad (4 \text{ 分})$$

27. 5 分 (5111)

5111

[答] 这是由于局部处于氧浓度较低处而形成浓差电池。



28. 5 分 (7102)

7102

[答]

达平衡时, $k_1 p(1-\theta)^2 = k_{-1} \theta^2 \quad (1 \text{ 分})$

令 $k_1/k_{-1} = a$

$\theta/(1-\theta) = a^{1/2} \cdot p^{1/2} \quad (2 \text{ 分})$

$\theta = a^{1/2} \cdot p^{1/2} / (1 + a^{1/2} \cdot p^{1/2}) \quad (2 \text{ 分})$

物理化学试卷 答案

一、选择题 (共 5 题 8 分)

1. 2 分 (6644)

6644

[答] (C)

(2 分)

2. 2 分 (6643)

6643

[答] (B)

(2 分)

3. 2 分 (7184)

7184

[答] (C)

4. 1 分 (7073)

7073

[答] (A)

5. 1 分 (4216)

4216

[答] (C)

二、填空题 (共 16 题 32 分)

6. 2 分 (4386)

4386

[答] $E_1=E_2$

(2 分)

7. 2 分 (6389)

6389

[答] 减少 $I=1.51 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$

(2 分)

8. 2 分 (7602)

7602

[答] 活性中心 单体

(每空 1 分)

9. 2 分 (4193)

4193

[答] $E_3^{\ominus}=2E_1^{\ominus}-E_2^{\ominus}$

(2 分)

*. 2 分 (6262)

6262

[答] 向前散射, 向后散射, 前后对称散射

(2 分)

11. 2 分 (7259)

7259

[答] 单位加速度的沉降速度;

7259

$$S = (dx/dt) / g$$

$$S = (dx/dt) / W^2 X$$

式中 g 为重力加速度, W 为角速度, X 为粒子与转轴的距离。

12. 2 分 (4387)

4387

[答] 0.153 V

(2 分)

13. 2 分 (7585)

7585

[答] 链式 逐步

(每空 1 分)

14. 2 分 (6499)

6499

[答] $4.8 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}$

$$dn(\text{Fe}^{2+})/dt = 1.3 \times 10^{-5} \text{ mol} / (36.5 \times 60) = 5.9 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1},$$

$$I_a = [dn(\text{Fe}^{2+})/dt] / \Phi$$

15. 2 分 (7222)

7222

[答] $[(\text{AgI})_m \cdot n\text{Ag}^+ \cdot n\text{NO}_3^-]$

16. 2 分 (3909)

3909

[答] $76.33 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$

(2 分)

17. 2 分 (6491)

6491

[答] $8.8 \times 10^{-6} \text{ mol}$, $4.4 \times 10^{-6} \text{ mol}$ 。

$$n(\text{CO}) = (2.0 \times 15.2 \times 60 \times 4.8 \times 10^{-9}) \text{ mol} = 8.8 \times 10^{-6} \text{ mol}$$

$$n(\text{C}_2\text{H}_4) = n(\text{CO})/2$$

18. 2 分 (7490)

7490

[答] Ac^- 负

(2 分)

19. 2 分 (5717)

5717

[答] $0.2 \text{ K} \quad dT = RT^2/E_a \times dk/k$

20. 2 分 (6307)

6307

[答] 反应所需能量除碰撞传能外，还来自于分子内能量的重新分布。

(2 分)

21. 2 分 (7556)

7556

[答] O/W

三、计算题 (共 4 题 40 分)

22. 15 分 (6719)

6719

[答]

(1) 负 极 : $2\text{Hg} + 2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\text{e}^-$

(2 分)

正 极 : $\text{Hg}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{Ca}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{CaC}_2\text{O}_4 + 2\text{Hg}$

(2 分)

电池反应: $\text{Hg}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{Ca}^{2+} + 2\text{Cl}^- \rightarrow \text{CaC}_2\text{O}_4 + \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s})$

(2 分)

$$(2) \quad E = E^\ominus - \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{a_{\text{Cl}^-}^2 a_{\text{Ca}^{2+}}} = E^\ominus + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Cl}^-}^2 + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Ca}^{2+}}$$

$$E^\ominus + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Cl}^-}^2 = E - \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Ca}^{2+}} = 0.3821 \text{ V}$$

(3 分)

$$\frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Ca}^{2+}} = E - (E^\ominus + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Cl}^-}^2) = (0.311 - 0.3821) \text{ V} = -0.071 \text{ V}$$

$$a_{\text{Ca}^{2+}} = 3.479 \times 10^{-3}$$

若不考虑活度系数，则 $c_{\text{Ca}^{2+}} = 3.479 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

(6 分)

23. 10 分 (3636)

3625

[答] (B)

(2 分)

3626

[答]

$$(1) \quad m(\text{Cu}) = \frac{M(\text{Cu})It}{zF} = 5.927 \times 10^{-3} \text{ kg} \quad (4 \text{ 分})$$

$$(2) \quad n(\text{Cl}_2) = \frac{It}{zF} = 93.26 \times 10^{-3} \text{ mol} \quad (3 \text{ 分})$$

$$V(\text{Cl}_2) = \frac{nRT}{p} = 2.327 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \quad (3 \text{ 分})$$

24. 10 分 (5474)

5474

[答] (1) 若时间以 s 表示，则 k 单位为 $\text{dm}^{3(m-1)} \cdot \text{mol}^{1-m} \cdot \text{s}^{-1}$ (2 分)

$$(2) \quad \frac{dc_B}{dt} = -\frac{n}{m} \frac{dc_A}{dt} = -nkc_A^m \quad (2 \text{ 分})$$

$$(3) \quad m=1, \quad k = \frac{1}{mt} \ln \frac{c_{A,0}}{c_A} \quad (2 \text{ 分})$$

$$m \neq 1, \quad k = \frac{1}{t(m-1)} (c_{A,0}^{1-m} - c_A^{1-m}) \quad (4 \text{ 分})$$

25. 5 分 (4882)

4882

[答]

$$j \cong j_0 \exp\left(\frac{-\alpha \eta F}{RT}\right) = j_0 \exp\left(\frac{0.5 \times 0.40 \times 96500}{8.314 \times 298}\right) = 2416 j_0 \quad (2 \text{ 分})$$

$$W(\text{H}_2) = \frac{j \times 3600}{96500} \times \frac{M(\text{H}_2)}{2} \quad (1 \text{ 分})$$

$$\text{Pt: } W = \frac{7.9 \times 10^{-4} \times 2416 \times 3600}{96500} \times \frac{2}{2} = 0.0712 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \quad (1 \text{ 分})$$

$$\text{Hg: } W = \frac{0.79 \times 10^{-12} \times 2416 \times 3600}{96500} \times \frac{2}{2} = 7.12 \times 10^{-11} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \quad (1 \text{ 分})$$

四、问答题 (共 3 题 20 分)

26. 10 分 (6590)

6590

[答] $k_1[E][S] - (k_{-1} + k_2)[ES] = 0 \quad k_2[ES] - k_3[ES'] = 0$ (2 分)

$$[E]_0 = [E] + [ES] + [ES'] = [ES] \left\{ \frac{k_{-1} + k_2}{k_1[S]} + 1 + \frac{k_2}{k_3} \right\}$$

$$r = k_2[ES] = k_2[E]_0 / \left(\frac{k_{-1} + k_2}{k_1[S]} + 1 + \frac{k_2}{k_3} \right)$$

$$= \frac{\{k_2 k_3 / (k_2 + k_3)\} [E]_0 [S]}{\frac{k_{-1} + k_2}{k_1} \frac{k_3}{k_2 + k_3} + [S]} \quad (3 \text{ 分})$$

当 $[S] \gg [E]_0$

$$r = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} [E]_0 = k_c [E]_0 \quad \text{所以} \quad k_c = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} \quad (3 \text{ 分})$$

$$K(M) = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1} \frac{k_3}{k_2 + k_3} \quad (2 \text{ 分})$$

27. 5 分 (5110)

5110



28. 5 分 (6834)

6834

[答]

开始时，铺展系数大于零，能铺展 (3 分)

$$S = 0.0088 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$$

互溶后， $S = -0.0014 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1} < 0$ 停止铺展 (2 分)

物理化学试卷 答案

一、选择题 (共 9 题 16 分)

1. 2 分 (7114)

7114

[答] (B)

2. 2 分 (6849)

6849

[答] (C)

(2 分)

3. 2 分 (6668)

6668

[答] (C)

4. 2 分 (6679)

6679

[答] (B)

5. 2 分 (6812)

6812

[答] (B) 溶质是非表面活性物质。

6. 2 分 (6660)

6660

[答] (C)

7. 2 分 (7027)

7027

[答] (B)

(2 分)

8. 1 分 (7107)

7107

[答] (B)

9. 1 分 (4490)

4490

[答] (B)

(2 分)

二、填空题 (共 9 题 24 分)

*. 5 分 (3839)

3839

[答] (1) H^+ 最大
 (2) 不等

11. 5 分 (3688)

3688

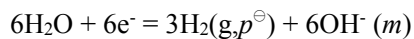
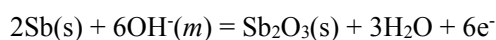
[答] $31.8(a-b)/c$

(5 分)

12. 2 分 (4201)

4201

[答]



13. 2 分 (4934)

4934

[答]

$$\phi(Fe^{2+}/Fe) = \phi^\ominus + RT/2F \times \ln 0.01 = -0.4992 V$$

$$\phi(Cu^{2+}/Cu) = \phi^\ominus + RT/2F \times \ln 0.02 = 0.2868 V$$

最先析出的是 Cu

14. 2 分 (4441)

4441

[答]

$$\phi(Pb^{2+}/Pb(Hg)) = \phi^\ominus(Pb^{2+}/Pb) - RT/2F \times \ln[a(Pb(Hg))/a(Pb^{2+})]$$

$$\phi(Pb^{2+}/Pb) = \phi^\ominus(Pb^{2+}/Pb) - RT/2F \times \ln[a(Pb(s))/a(Pb^{2+})]$$

ϕ 不相同, ϕ^\ominus 相同

15. 2 分 (4890)

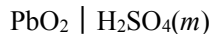
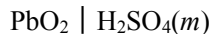
4890

[答] 降低电阻超电势; 降低浓差超电势.

16. 2 分 (4801)

4801

[答]



17. 2 分 (4920)

4920

[答]

若 $\phi(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) > \phi(\text{H}^+/\text{H}_2)$ 时，则 Zn 析出，而 H_2 不能析出，即
 $-0.763 - 0.05917/2 \times \lg(1/10^{-5}) > (-0.0591\text{pH} - 0.75)$
 $\text{pH} > 2.72$

18. 2 分 (4884)

4884

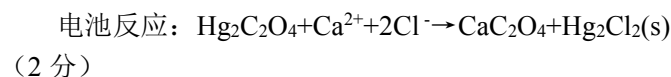
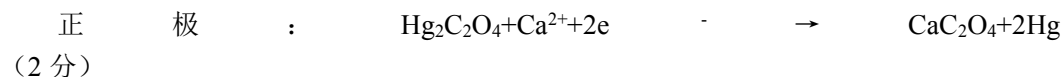
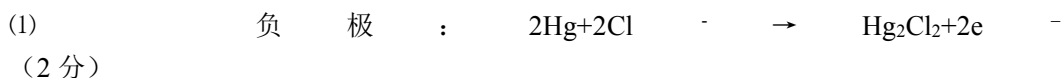
[答] 极谱分析的滴汞电极，铅蓄电池的充电，氯碱工业，电镀杂质的分离等。

三、计算题 (共 4 题 40 分)

19. 15 分 (6719)

6719

[答]



$$(2) E = E^\ominus - \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{a_{\text{Cl}^-}^2 a_{\text{Ca}^{2+}}} = E^\ominus + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Cl}^-}^2 + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Ca}^{2+}}$$

$$E^\ominus + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Cl}^-}^2 = E - \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Ca}^{2+}} = 0.3821 \text{ V}$$

(3 分)

$$\frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Ca}^{2+}} = E - (E^\ominus + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Cl}^-}^2) = (0.311 - 0.3821) \text{ V} = -0.071 \text{ V}$$

$$a_{\text{Ca}^{2+}} = 3.479 \times 10^{-3}$$

若不考虑活度系数，则 $c_{\text{Ca}^{2+}} = 3.479 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

(6 分)

20. 10 分 (5360)

5360

[答] $2\text{NO}_2(\text{g}) + \text{F}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{NO}_2\text{F}(\text{g})$

$t=0$ a b 0

$t=t$ $a-x$ $b-(x/2)$ x

可得积分速率方程

$$\frac{1}{2b-a} \ln \left[\frac{a(b-\frac{1}{2}x)}{b(a-x)} \right] = kt \quad (5 \text{ 分})$$

$$x = 4.9 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \quad (2 \text{ 分})$$

$$n(\text{NO}_2\text{F}) = V \cdot x = 1.96 \text{ mol} \quad (1 \text{ 分})$$

$$n(\text{NO}_2) = 0.04 \text{ mol} \quad (1 \text{ 分})$$

$$n(\text{F}_2) = 2.02 \text{ mol} \quad (1 \text{ 分})$$

21. 10 分 (6012)

6012

[答] (a) $Z(\text{AA}) = 2L^2 \pi d^2 (RT/\pi \mu)^{-1/2} c_A^2$
 $= 3.77 \times 10^{34} \text{ 次} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1} \quad (4 \text{ 分})$

(b) $k = 2L\pi d^2 (RT/\pi \mu)^{1/2} \exp(-E_a/RT)$
 $= 1.03 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} = 0.103 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \quad (4 \text{ 分})$

(c) $r = kc^2 = 2.39 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1} = 2.39 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1} \quad (2 \text{ 分})$

22. 5 分 (7663)

7663

[答] 设单体的物质的量为 $n_1 = 1.00 \text{ mol}$, 二聚体为 n_2 , $M_2 = 2M$

$$\overline{M}_n = \sum n_i M_i / (\sum n_i) = (1.00 \text{ mol} \times M + n_2 \times 2M) / (1.00 \text{ mol} + n_2)$$

解得 $n_2 = 0.33 \text{ mol} \quad (2 \text{ 分})$

$$K = [\text{P}_2]/[\text{P}]^2 = n_2/n_1^2 = 0.33 \quad (3 \text{ 分})$$

四、问答题 (共 3 题 20 分)

23. 10 分 (5435)

5435

[答] (A) A 的反应级数为一级。 (1 分)

(B) $\text{A} + \text{B} \longrightarrow \text{P} \quad (2 \text{ 分})$

(C) B 的反应级数为一级。 (2 分)

(D) $\ln \frac{[\text{A}]_0}{[\text{A}]} = k't = k[\text{B}]t \quad (3 \text{ 分})$

分)

$$10 \times 100 = 20 \times t'_{1/2} \quad t'_{1/2} = 50 \text{ s}$$

$$(E) k = \frac{0.693}{10 \times 100} = 6.93 \times 10^{-4} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1} \quad (2 \text{ 分})$$

24. 5 分 (7562)

7562

[答] 乳化剂之所以能使乳状液稳定，主要有以下几种因素：

(1) 在分散相的液滴周围形成牢固的保护膜； (1.5 分)

(2) 降低了界面张力； (1.5 分)

(3) 形成了双电层。 (1 分)

根据体系的不同，可以是上述因素的一种或几种同时起作用。 (1 分)

25. 5 分 (6645)

6645

[证]
$$dU = TdS - pdV + \gamma dA + \sum_B \mu_B dn_B$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial A} \right)_{T,V,n} = T \left(\frac{\partial S}{\partial A} \right)_{T,V,n} + \gamma$$

又
$$dF = -SdT - pdV + \gamma dA + \sum_B \mu_B dn_B$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial A} \right)_{T,V,n} = - \left(\frac{\partial \gamma}{\partial T} \right)_{A,V,n}$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial A} \right)_{T,V,n} = \gamma - \left(\frac{\partial \gamma}{\partial T} \right)_{A,V,n} \quad (5 \text{ 分})$$

物理化学试卷 答案

一、选择题 (共 9 题 16 分)

1. 2 分 (7114)

7114

[答] (B)

2. 2 分 (6849)

6849

[答] (C)

(2 分)

3. 2 分 (6668)

6668

[答] (C)

4. 2 分 (6679)

6679

[答] (B)

5. 2 分 (6812)

6812

[答] (B) 溶质是非表面活性物质。

6. 2 分 (6660)

6660

[答] (C)

7. 2 分 (7027)

7027

[答] (B)

(2 分)

8. 1 分 (7107)

7107

[答] (B)

9. 1 分 (4490)

4490

[答] (B)

(2 分)

二、填空题 (共 9 题 24 分)

*. 5 分 (3839)

3839

[答] (1) H^+ 最大
(2) 不等

11. 5 分 (3688)

3688

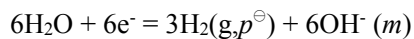
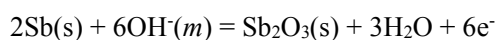
[答] $31.8(a-b)/c$

(5 分)

12. 2 分 (4201)

4201

[答]



13. 2 分 (4934)

4934

[答]

$$\phi(Fe^{2+}/Fe) = \phi^\ominus + RT/2F \times \ln 0.01 = -0.4992 \text{ V}$$

$$\phi(Cu^{2+}/Cu) = \phi^\ominus + RT/2F \times \ln 0.02 = 0.2868 \text{ V}$$

最先析出的是 Cu

14. 2 分 (4441)

4441

[答]

$$\phi(Pb^{2+}/Pb(Hg)) = \phi^\ominus(Pb^{2+}/Pb) - RT/2F \times \ln[a(Pb(Hg))/a(Pb^{2+})]$$

$$\phi(Pb^{2+}/Pb) = \phi^\ominus(Pb^{2+}/Pb) - RT/2F \times \ln[a(Pb(s))/a(Pb^{2+})]$$

ϕ 不相同, ϕ^\ominus 相同

15. 2 分 (4890)

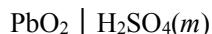
4890

[答] 降低电阻超电势; 降低浓差超电势.

16. 2 分 (4801)

4801

[答]



17. 2 分 (4920)

4920

[答]

若 $\phi(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) > \phi(\text{H}^+/\text{H}_2)$ 时，则 Zn 析出，而 H_2 不能析出，即
 $-0.763 - 0.05917/2 \times \lg(1/10^{-5}) > (-0.0591\text{pH} - 0.75)$
 $\text{pH} > 2.72$

18. 2 分 (4884)

4884

[答] 极谱分析的滴汞电极，铅蓄电池的充电，氯碱工业，电镀杂质的分离等。

三、计算题 (共 4 题 40 分)

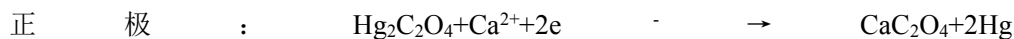
19. 15 分 (6719)

6719

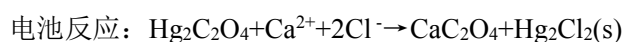
[答]



(2 分)



(2 分)



(2 分)

$$(2) E = E^\ominus - \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{a_{\text{Cl}^-}^2 a_{\text{Ca}^{2+}}} = E^\ominus + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Cl}^-}^2 + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Ca}^{2+}}$$

$$E^\ominus + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Cl}^-}^2 = E - \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Ca}^{2+}} = 0.3821 \text{ V}$$

(3 分)

$$\frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Ca}^{2+}} = E - (E^\ominus + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Cl}^-}^2) = (0.311 - 0.3821) \text{ V} = -0.071 \text{ V}$$

$$a_{\text{Ca}^{2+}} = 3.479 \times 10^{-3}$$

若不考虑活度系数，则 $c_{\text{Ca}^{2+}} = 3.479 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

(6 分)

20. 10 分 (5360)

5360

[答] $2\text{NO}_2(\text{g}) + \text{F}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{NO}_2\text{F}(\text{g})$

$$\begin{array}{cccc} t=0 & a & b & 0 \\ t=t & a-x & b-(x/2) & x \end{array}$$

可得积分速率方程

$$\frac{1}{2b-a} \ln \left[\frac{a(b-\frac{1}{2}x)}{b(a-x)} \right] = kt \quad (5 \text{ 分})$$

$$x = 4.9 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \quad (2 \text{ 分})$$

$$n(\text{NO}_2\text{F}) = V \cdot x = 1.96 \text{ mol} \quad (1 \text{ 分})$$

$$n(\text{NO}_2) = 0.04 \text{ mol} \quad (1 \text{ 分})$$

$$n(\text{F}_2) = 2.02 \text{ mol} \quad (1 \text{ 分})$$

21. 10 分 (6012)

6012

[答] (a) $Z(\text{AA}) = 2L^2 \pi d^2 (RT/\pi \mu)^{1/2} c_A^2$
 $= 3.77 \times 10^{34} \text{ 次} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1} \quad (4 \text{ 分})$

(b) $k = 2L\pi d^2 (RT/\pi \mu)^{1/2} \exp(-E_a/RT)$
 $= 1.03 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} = 0.103 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \quad (4 \text{ 分})$

(c) $r = kc^2 = 2.39 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1} = 2.39 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1} \quad (2 \text{ 分})$

22. 5 分 (7663)

7663

[答] 设单体的物质的量为 $n_1 = 1.00 \text{ mol}$ ，二聚体为 n_2 ， $M_2 = 2M$

$$\overline{M}_n = \sum n_i M_i / (\sum n_i) = (1.00 \text{ mol} \times M + n_2 \times 2M) / (1.00 \text{ mol} + n_2)$$

解得 $n_2 = 0.33 \text{ mol} \quad (2 \text{ 分})$

$$K = [\text{P}_2]/[\text{P}]^2 = n_2/n_1^2 = 0.33 \quad (3 \text{ 分})$$

四、问答题 (共 3 题 20 分)

23. 10 分 (5435)

5435

[答] (A) A 的反应级数为一级。 (1 分)

(B) $\text{A} + \text{B} \longrightarrow \text{P} \quad (2 \text{ 分})$

(C) B 的反应级数为一级。 (2 分)

(D) $\ln \frac{[\text{A}]_0}{[\text{A}]} = k't = k[\text{B}]t \quad (3 \text{ 分})$

分)

$$10 \times 100 = 20 \times t'_{1/2} \quad t'_{1/2} = 50 \text{ s}$$

(E) $k = \frac{0.693}{10 \times 100} = 6.93 \times 10^{-4} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1} \quad (2 \text{ 分})$

24. 5 分 (7562)

7562

[答] 乳化剂之所以能使乳状液稳定，主要有以下几种因素：

(1) 在分散相的液滴周围形成牢固的保护膜； (1.5 分)

(2) 降低了界面张力； (1.5 分)

(3) 形成了双电层。 (1 分)

根据体系的不同，可以是上述因素的一种或几种同时起作用。 (1 分)

25. 5 分 (6645)

6645

[证]
$$dU = TdS - pdV + \gamma dA + \sum_B \mu_B dn_B$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial A} \right)_{T,V,n} = T \left(\frac{\partial S}{\partial A} \right)_{T,V,n} + \gamma$$

又
$$dF = -SdT - pdV + \gamma dA + \sum_B \mu_B dn_B$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial A} \right)_{T,V,n} = - \left(\frac{\partial \gamma}{\partial T} \right)_{A,V,n}$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial A} \right)_{T,V,n} = \gamma - \left(\frac{\partial \gamma}{\partial T} \right)_{A,V,n} \quad (5 \text{ 分})$$