

物理化学试卷

班级_____ 姓名_____ 分数_____

一、选择题 (共 1 题 5 分)

1. 5 分 (4446)

4446

25℃，将含有 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 的水溶液与 Fe 粉一起振荡，使其达平衡，求出

$K = [\text{Fe}^{2+}]^3[\text{Fe}^{3+}]^{-2} = 8.98 \times 10^{40}$ ，其 $\phi^\ominus(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0.4402 \text{ V}$ ，则下列答案

正确的是： ()

(A) $\phi^\ominus(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.771 \text{ V}$ ， $\phi^\ominus(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = 0.3308 \text{ V}$

(B) $\phi^\ominus(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 1.6514 \text{ V}$ ， $\phi^\ominus(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = 0.8439 \text{ V}$

(C) $\phi^\ominus(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.771 \text{ V}$ ， $\phi^\ominus(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0.0365 \text{ V}$

(D) $\phi^\ominus(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 1.6514 \text{ V}$ ， $\phi^\ominus(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0.0365 \text{ V}$

二、填空题 (共 12 题 35 分)

2. 5 分 (4908)

4908

某含有 Ag^+ ， Ni^{2+} ， Cd^{2+} （活度均为 1）离子的 $\text{pH} = 2$ 的溶液，电解时， H_2 与各金属在阴极析出的先后顺序为 _____、_____、_____、_____。

(已知 $\phi^\ominus(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0.799 \text{ V}$ ， $\phi^\ominus(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) = -0.23 \text{ V}$ ， $\phi^\ominus(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) = -0.402 \text{ V}$ 。

H_2 在 Ag 上超电势 $\eta = 0.20 \text{ V}$ ，在 Ni 上， $\eta = 0.24 \text{ V}$ ，在 Cd 上， $\eta = 0.30 \text{ V}$)

3. 5 分 (7719)

7719

半透膜两边电解质的起始浓度为：

$c(\text{NaP})/\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{KCl})/\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
0.01	0.1

其中 NaP 电离出的 P^- 为不能透过半透膜的大离子，膜平衡的条件是_____。

4. 5 分 (4196)

4196

298 K 时，已知 $E^\ominus(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0.337 \text{ V}$ ， $E^\ominus(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0.7628 \text{ V}$ ，则电池

$\text{Zn(s)}|\text{Zn}^{2+}(a_1=1)||\text{Cu}^{2+}(a_2=1)|\text{Cu(s)}$ 的 $E=$ _____, 电池反应的平衡常数 $K_a=$ _____, 当电能耗尽时, 两离子的活度比 $a_1/a_2=$ _____。

5. 5 分 (7652)

7652

用渗透压法测大分子化合物的摩尔质量属于 _____ 均摩尔质量; 用光散射法得到的摩尔质量属于 _____ 均摩尔质量; 沉降速度法得到 _____ 均摩尔质量; 粘度法测得的称为粘均摩尔质量, 一般近似地认为它属于 _____ 均摩尔质量。

请填: (A) 质均 (B) 数均 (C) Z 均 或 (D) 平均

6. 2 分 (7010)

7010

植物的叶子一般是憎水性的, 所以在配制农药时常常要加 _____, 以增加药液对植物表面的润湿程度, 使药液能在植物叶子上铺展。

7. 2 分 (6682)

6682

液滴越小, 饱和蒸气压越 _____; 而液体中的气泡越小, 气泡内液体的饱和蒸气压越 _____。

8. 2 分 (6612)

6612

液态汞的表面张力

$$\gamma = 0.4636 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1} + 8.32 \times 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot T - 3.13 \times 10^{-7} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-2} \cdot T^2$$

在 400 K 时, 汞的 $(\partial U / \partial A)_{T,V} =$ _____。

9. 2 分 (6680)

6680

300 K 时, 水的表面张力 $\gamma = 0.0728 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$, 密度 ρ 为 $0.9965 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。在该温度下, 一个球形水滴的饱和蒸气压是相同温度平面水饱和蒸气压的 2 倍, 这个小水滴的半径是 _____。

*. 2 分 (6961)

6961

液体在固体表面的润湿程度以 _____ 衡量, 当 _____ 时称为不润湿。

11. 2 分 (6681)

6681

室温时, 水在一根粗细均匀的玻璃毛细管中, 将上升到高度 h , 如将毛细管折断至 $h/2$ 处, 水将沿壁升至 _____ 处, 此时管中水面的曲率半径将 _____。

12. 2 分 (7079)

7079

从吸附的角度考虑催化剂的活性取决于 _____, 一个好的催化剂应是 _____。

13. 1 分 (6813)

6813

凡能产生正吸附的物质, 其表面超额为 _____ 值, 溶液的表面张力随浓度的增加而 _____。

三、计算题 (共 5 题 50 分)

14. 15 分 (4090)

4090

25℃时, 碘酸钡 $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$ 在纯水中的溶解度为 $5.46 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 假定可以应用德拜—休克尔极限公式。试计算该盐在 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{CaCl}_2$ 溶液中的溶解度。

15. 10 分 (5978)

5978

反应 $2\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + 2\text{I}^- \rightleftharpoons 2\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} + \text{I}_2$, 速率方程为

$\frac{d[\text{I}_2]}{dt} = k[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]^2[\text{I}^-]^2[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]^{-1}$, 请提出一反应机理并验证是否合理。

16. 10 分 (6234)

6234

对于反应 $\text{H}_2(\text{g}) + \text{H}(\text{g}) \rightarrow \text{H}(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$, 通过统计力学方法, 可得指前因子 $A = 10^{8.94} T^{1/2} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ 。

(1) 已知反应的活化能 $E_a = 23.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 请计算该反应的 $\Delta^\ddagger H_m$ 及 $\Delta^\ddagger S_m$;

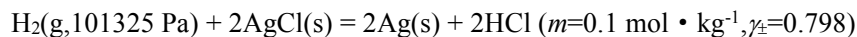
(2) 关于活化熵, 每个运动自由度的典型值 $S_m^\ominus(\text{转}) = 30 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, $S_m^\ominus(\text{振}) = 1 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, 而平

动活化熵 $S_m^\ominus(\text{平}) = 150 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, 以上均以 $c^\ominus = 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 为标准浓度。请计算反应的活化熵。

17. 10 分 (4634)

4634

试将反应:



设计成电池。上面原电池在 298 K 时的电动势 $E = 0.3522 \text{ V}$, 若上面的反应达平衡时,

HCl 溶液的浓度为 $1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}(\gamma_\pm=0.809)$, 试求氢气的平衡压力 (设氢气为理想气体)。

18. 5 分 (5440)

5440

298 K 时, $\text{I} + \text{I} + \text{Ar} \longrightarrow \text{I}_2 + \text{Ar}$, 已知: $k = 0.59 \times 10^{16} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$,

当 $[\text{I}]_0 = 2.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $[\text{Ar}] = 5.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 时, 求 $t_{1/2}$ 。

四、问答题 (共 2 题 10 分)

19. 5 分 (5486)

5486

已知反应 $A + B + C \rightarrow P$ ，其速率方程为 $-\frac{dc_A}{dt} = k c_A c_B c_C$ ，若反应起始浓度 $c_{A,0} = c_{B,0} = c_{C,0}$ ，请写出其速率方程积分式及半衰期表达式。

20. 5 分 (4951)

4951

当锌、铜分别从摩尔浓度的水溶液中沉积时，最小析出电势是多少？当浓度都是 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 时，相应析出电势是什么？设活度系数均为 1。

物理化学试卷

班级_____ 姓名_____ 分数_____

一、选择题 (共 1 题 5 分)

1. 5 分 (4716)

4716

298 K 时, 电池 $\text{Pt}, \text{H}_2 | \text{H}_2\text{SO}_4(m) | \text{Ag}_2\text{SO}_4 | \text{Ag}$ 的电动势为 0.627 V, $\frac{1}{2} \text{Ag}_2\text{SO}_4 + \text{e}^-$

$= \text{Ag} + \frac{1}{2} \text{SO}_4^{2-}$ 的电极电势为 0.627 V, 而 $\text{Ag}^+ + \text{e}^- = \text{Ag}$ 的电极电势 $E^\ominus(\text{Ag}^+ | \text{Ag}) = 0.799 \text{ V}$, 则 Ag_2SO_4

的活度积为: ()

- (A) 3.8×10^{-17} (B) 1.2×10^{-3}
(C) 2.98×10^{-3} (D) 1.53×10^{-6}

二、填空题 (共 12 题 35 分)

2. 5 分 (4908)

4908

某含有 Ag^+ , Ni^{2+} , Cd^{2+} (活度均为 1) 离子的 $\text{pH} = 2$ 的溶液, 电解时, H_2 与各金属在阴极析出的先后顺序为 _____、_____、_____、_____。

(已知 $\phi^\ominus(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0.799 \text{ V}$, $\phi^\ominus(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) = -0.23 \text{ V}$, $\phi^\ominus(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) = -0.402 \text{ V}$ 。

H_2 在 Ag 上超电势 $\eta = 0.20 \text{ V}$, 在 Ni 上, $\eta = 0.24 \text{ V}$, 在 Cd 上, $\eta = 0.30 \text{ V}$)

3. 5 分 (7652)

7652

用渗透压法测大分子化合物的摩尔质量属于 _____ 均摩尔质量; 用光散射法得到的摩尔质量属于 _____ 均摩尔质量; 沉降速度法得到 _____ 均摩尔质量; 粘度法测得的称为粘均摩尔质量, 一般近似地认为它属于 _____ 均摩尔质量。

请填: (A) 质均 (B) 数均 (C) Z 均 或 (D) 平均

4. 5 分 (4258)

4258

某电池在 p^\ominus 时电动势与温度的关系为 $E/\text{mV} = -68.00 - 0.312 (T/\text{K} - 298)$,

298 K 时电池的电动势 $E =$ _____, 当输出 2 mol 电子电量时, 电池反应的 $\Delta_r H_m =$ _____; $\Delta_r S_m =$ _____。当输出 1 mol 电子电量时, 电池的电动势 $E =$ _____; 电池反应的 $\Delta_r H_m =$ _____; $\Delta_r S_m =$ _____。

5. 5 分 (4643)

4643

可将反应 $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \longrightarrow \text{AgCl(s)}$ 设计成电池 _____ ,

已知 298 K 时电池的 $E^\ominus = 0.576 \text{ V}$, 则电池反应的 $\Delta_r G_m^\ominus (298.15 \text{ K}) =$ _____ ,

AgCl(s) 的活度积 $K_{\text{sp}} =$ _____ , 电池反应达平衡时, 电动势 E 等于 _____ 。

6. 2 分 (6978)

6978

在 293 K 时丙酮的表面张力为 $\gamma = 0.0233 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$, 密度 $\rho = 790 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, 将半径为 0.01 cm 的毛细管插入其中, 液面上升了 _____ m。

7. 2 分 (6961)

6961

液体在固体表面的润湿程度以 _____ 衡量, 当 _____ 时称为不润湿。

8. 2 分 (7156)

7156

气-固表面反应有两种反应历程, 其中 Langmuir - Hinshelwood 历程是研究 _____ 反应, Langmuir - Rideal 历程是研究 _____ 反应。

9. 2 分 (6610)

6610

界面吉布斯自由能和界面张力的相同点是 _____
不同点是 _____。

*. 2 分 (7079)

7079

从吸附的角度考虑催化剂的活性取决于 _____ , 一个好的催化剂应是 _____ 。

11. 2 分 (6977)

6977

700℃时, 液态铝合金表面张力为 $\gamma = 0.857 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$, 密度为 $2350 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, 现将一直径为 $1.0 \times 10^{-3} \text{ m}$ 的毛细管插入其中 (假定铝合金完全润湿毛细管壁), 则铝合金在毛细管内上升高度为 _____ 。

12. 2 分 (6814)

6814

若稀溶液表面张力 γ 与活度 a 的关系为 $\gamma_0 - \gamma = A + B \ln a$,
(γ_0 为纯溶剂表面张力, A、B 为常数), 则溶质在溶液表面的吸附量
 $\Gamma =$ _____ 。

13. 1 分 (7080)

7080

氧气在某固体表面上的吸附，温度 400 K 时进行得较慢，但在 350 K 时进行得更慢，这个吸附过程主要是化学吸附还是物理吸附？

三、计算题 (共 5 题 50 分)

14. 15 分 (3933)

3933

已知 25℃ 时，AgBr(s) 的溶度积 $K_{sp}=6.3 \times 10^{-13}$ ，同温下用来配制 AgBr 饱和水溶液的纯水电导率为 $5.497 \times 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ ，试求该 AgBr 饱和水溶液的电导率。已知 25℃ 时：

$$\Lambda_m^\infty(\text{Ag}^+) = 61.92 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}, \quad \Lambda_m^\infty(\text{Br}^-) = 78.4 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}.$$

15. 10 分 (5795)

5795

反应 $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{F}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})^{3+} + \text{F}^-$ 是酸催化反应，服从速率方程 $r=k[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{F}^{2+}]^a[\text{H}^+]^b$ ，下面列出了在指定温度和起始浓度条件下，络合物反应一半和四分之三的时间。

	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{F}^{2+}]_0/\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$[\text{H}^+]_0/\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	T/K	$t_{\frac{1}{2}}/\text{h}$	$t_{\frac{3}{4}}/\text{h}$
(a)	0.10	0.010	298	1.0	2.0
(b)	0.20	0.020	298	0.50	1.0
(c)	0.10	0.010	308	0.50	1.0

求：(1) 反应总级数；(2) 反应的 k 值(298 K)；(3) 反应的活化能。

16. 10 分 (6234)

6234

对于反应 $\text{H}_2(\text{g}) + \text{H}(\text{g}) \rightarrow \text{H}(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$ ，通过统计力学方法，可得指前因子 $A=10^{8.94}T^{1/2} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ 。

(1) 已知反应的活化能 $E_a=23.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，请计算该反应的 $\Delta^\ddagger H_m$ 及 $\Delta^\ddagger S_m$ ；

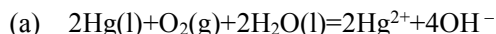
(2) 关于活化熵，每个运动自由度的典型值 $S_m^\ominus(\text{转})=30 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ， $S_m^\ominus(\text{振})=1 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，而平

动活化熵 $S_m^\ominus(\text{平})=150 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，以上均以 $c^\ominus=1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 为标准浓度。请计算反应的活化熵。

17. 10 分 (4164)

4164

298 K 时，有如下两个反应：



将反应(a)设计成电池，其 $E^\ominus = -0.453 \text{ V}$ 。工业排放的废汞，可与水中溶解氧发生

如(b)所示的反应，设废液呈中性，在液面上 $\text{O}_2(\text{g})$ 分压为 $0.21 \times p^\ominus$ ，活度系数均为 1。

(1) 写出反应(a)的电池表示式。

- (2) 当废液中的 $[\text{Hg}^{2+}]$ 为 $1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时，反应(b)能否自发进行？
 (3) $[\text{Hg}^{2+}]$ 在废液中浓度为多少时，不再与溶解 O_2 反应？

18. 5 分 (5670)

5670

在 80% 的乙醇中，某一氯烷烃的水解是一级反应，在不同温度下，测得其 k 值如下：

T/K	273	298	308	318
k/s^{-1}	1.06×10^{-5}	3.10×10^{-4}	9.86×10^{-4}	2.92×10^{-3}

求实验活化能及指前因子。

四、问答题 (共 2 题 10 分)

19. 5 分 (5791)

5791

试推导对峙反应 $\text{A} \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} \text{B}$ 正逆反应活化能与反应焓之间的关系。

20. 5 分 (4955)

4955

一溶液中含有 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ CuSO}_4$ 和 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ ，电解时，若 Cu^{2+} 还原至剩余浓度为 $10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ，试问阴极电位应为何值？已知 H_2 在 Cu 上的超电势为 0.23 V ，又阴极负电位还可以增加至何值而不致有 H_2 气析出？

物理化学试卷

班级_____ 姓名_____ 分数_____

一、选择题 (共 4 题 20 分)

1. 5 分 (4446)

4446

25°C, 将含有 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 的水溶液与 Fe 粉一起振荡, 使其达平衡, 求出

$K = [\text{Fe}^{2+}]^3[\text{Fe}^{3+}]^{-2} = 8.98 \times 10^{40}$, 其 $\phi^\ominus(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0.4402 \text{ V}$, 则下列答案

正确的是: ()

(A) $\phi^\ominus(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.771 \text{ V}$, $\phi^\ominus(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = 0.3308 \text{ V}$

(B) $\phi^\ominus(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 1.6514 \text{ V}$, $\phi^\ominus(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = 0.8439 \text{ V}$

(C) $\phi^\ominus(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.771 \text{ V}$, $\phi^\ominus(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0.0365 \text{ V}$

(D) $\phi^\ominus(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 1.6514 \text{ V}$, $\phi^\ominus(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0.0365 \text{ V}$

2. 5 分 (7149)

7149

试由管孝男速率方程式 $d\theta/dt = k_a p \theta^{-\mu} - k_d \theta^\gamma$ 导出弗伦德利希吸附等温式 $V = k p^{1/n}$ 式中 $n = \mu + \gamma$

3. 5 分 (7376)

7376

介电常数 ϵ 的量纲是: ()

(A) $\text{L M}^{-1} \text{T I}^{-2}$

(B) $\text{L}^{-1} \text{M T}^2 \text{I}^{-1}$

(C) $\text{L}^{-2} \text{M T}^3 \text{I}$

(D) $\text{L}^{-3} \text{M}^{-1} \text{T}^4 \text{I}^2$

4. 5 分 (4181)

4181

在 298 K 时, 下述电池电动势为 0.456 V,

$\text{Ag} + \text{AgI}(\text{s}) | \text{KI}(0.02 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}, \gamma_{\pm} = 0.905) || \text{KOH}(0.05 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}, \gamma_{\pm} = 0.820) | \text{Ag}_2\text{O}(\text{s}) | \text{Ag}(\text{s})$

当电池反应进行至电子传输量为 1 mol 时, 这时电池反应的平衡常数为: ()

(A) 5.16×10^7

(B) 1.9×10^{-8}

(C) 1.17×10^8

(D) 1.22×10^9

二、填空题 (共 4 题 20 分)

5. 5 分 (5841)

5841

反应 $A + 2B \rightarrow P$ 的反应机理如下： $A + B \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} C$ ， $C + B \xrightarrow{k_2} P$

其中 A，B 为反应物，P 为产物，C 为高活性中间物，则：

$dc_P/dt =$ _____，在 _____ 条件下，总反应表现为二级。

6. 5 分 (4643)

4643

可将反应 $Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl(s)$ 设计成电池 _____，

已知 298 K 时电池的 $E^\ominus = 0.576 V$ ，则电池反应的 $\Delta_r G_m^\ominus (298.15 K) =$ _____，

$AgCl(s)$ 的活度积 $K_{sp} =$ _____，电池反应达平衡时，电动势 E 等于 _____。

7. 5 分 (6611)

6611

从表面热力学的角度看，比表面吉布斯自由能表达式是 _____，其单位为 _____，从力学平衡角度看，表面张力是 _____，其单位为 _____。

8. 5 分 (7719)

7719

半透膜两边电解质的起始浓度为：

$c(NaP)/mol \cdot dm^{-3}$	$c(KCl)/mol \cdot dm^{-3}$
0.01	0.1

其中 NaP 电离出的 P^- 为不能透过半透膜的大离子，膜平衡的条件是 _____。

三、计算题 (共 5 题 50 分)

9. 15 分 (3940)

3940

25℃时，浓度为 $0.01 mol \cdot dm^{-3}$ 的 $BaCl_2$ 水溶液的电导率为 $0.2382 S \cdot m^{-1}$ ，而该电解质中的钡离子的迁移数 $t(Ba^{2+})$ 是 0.4375，计算钡离子和氯离子的电迁移率 $U(Ba^{2+})$ 和 $U(Cl^-)$ 。

*. 10 分 (4959)

4959

在 298 K 时，有一含有 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 的浓度均为 $0.1 mol \cdot kg^{-1}$ 的溶液，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， 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？设活度系数均为 1，

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

11. 10 分 (6121)

6121

实验测得 N_2O_5 分解反应在不同温度下速率常数数据如下：

T/K	298	308	318	328	338
$10^5 k/\text{s}^{-1}$	1.72	6.65	24.95	75.0	240

求 $k = A \exp(-E_a/RT)$ 中 A 与 E_a 的值，并求反应在 323K 时 $\Delta^\ddagger S_m^\ominus$ 、 $\Delta^\ddagger H_m^\ominus$ 、 $\Delta^\ddagger G_m^\ominus$ 。

已知：玻耳兹曼常数 $k_B = 1.3806 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ ，普朗克常数 $h = 6.6262 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ 。

12. 10 分 (6159)

6159

NO 高温均相分解是二级反应，反应为： $2\text{NO}(\text{g}) \rightarrow \text{N}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$ ，实验测得 1423 K 时速率常数为 $1.843 \times 10^{-3} \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ，1681 K 时速率常数为 $5.743 \times 10^{-2} \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。求：

(1) 反应活化熵 $\Delta^\ddagger S_m^\ominus$ ，活化焓 $\Delta^\ddagger H_m^\ominus$ ；

(2) 反应在 1500 K 速率常数。

已知：玻耳兹曼常数 $k_B = 1.3806 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ ，普朗克常数 $h = 6.6262 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ 。

13. 5 分 (5535)

5535

对峙反应 $\text{A} \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} \text{B}$ ，起始浓度为 $c_{\text{A},0}$ ，且 $c_{\text{B},0}=0$ ，此时初始速率为每分钟消耗 A 0.20%，

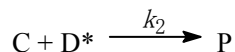
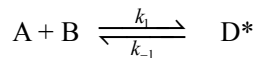
平衡时有 80% 的 A 转化为 B，求 k_1, k_2 。

四、问答题 (共 2 题 10 分)

14. 5 分 (5902)

5902

已知反应 $\text{A} + \text{B} + \text{C} \rightarrow \text{P}$ (产物)，其反应历程为：



D^* 为高活性中间物。求其以产物 P 表达的速率方程。并讨论在何种条件下，反应的表现活化能 $E_a = E_1 + E_2 - E_{-1}$ 。

15. 5 分 (4702)

4702

在电势 - pH 图上，水平线、垂直线和斜线各有什么含义？

物理化学试卷

班级_____ 姓名_____ 分数_____

一、选择题 (共 4 题 20 分)

1. 5 分 (4443)

4443

25℃ 电极的反应为 $\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2\text{O}_2$, 其标准电极电势为 0.68 V,

而 $\phi^\ominus(\text{OH}^-, \text{H}_2\text{O}/\text{O}_2) = 0.401\text{V}$, 则电极反应为 $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ 的电极,

在 25℃ 时的标准电极电势 ϕ^\ominus 为 : ()

- (A) 0.2576 V
- (B) 0.279 V
- (C) 1.081 V
- (D) 1.778 V

2. 5 分 (7149)

7149

试由管孝男速率方程式 $\text{d}\theta/\text{d}t = k_a p \theta^{-\mu} - k_d \theta^\gamma$ 导出弗伦德利希吸附等温式 $V = k p^{1/n}$ 式中 $n = \mu + \gamma$

3. 5 分 (7376)

7376

介电常数 ϵ 的量纲是:

()

- (A) $\text{L M}^{-1} \text{T I}^{-2}$
- (B) $\text{L}^{-1} \text{M T}^2 \text{I}^{-1}$
- (C) $\text{L}^{-2} \text{M T}^3 \text{I}$
- (D) $\text{L}^{-3} \text{M}^{-1} \text{T}^4 \text{I}^2$

4. 5 分 (4381)

4381

电池 $\text{Na(Hg)}(a) | \text{NaCl}(m_1) | \text{AgCl} + \text{Ag} - \text{Ag} + \text{AgCl} | \text{NaCl}(m_2) | \text{Na(Hg)}(a)$, $m_1 = 0.02 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$, $\gamma_{\pm,1} = 0.875$, $m_2 = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$, $\gamma_{\pm,2} = 0.780$, 在 298 K 时电池的电动势为: ()

- (A) 0.0384 V
- (B) 0.154 V
- (C) 0.0413 V
- (D) 0.0768 V

二、填空题 (共 4 题 20 分)

5. 5 分 (5841)

5841

反应 $\text{A} + 2\text{B} \rightarrow \text{P}$ 的反应机理如下: $\text{A} + \text{B} \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} \text{C}$, $\text{C} + \text{B} \xrightarrow{k_2} \text{P}$

其中 A，B 为反应物，P 为产物，C 为高活性中间物，则：

$\frac{dc_P}{dt} = \underline{\hspace{2cm}}$ ，在 $\underline{\hspace{2cm}}$ 条件下，总反应表现为二级。

6. 5 分 (4385)

4385

已知电池 $\text{Ag(s)}|\text{Ag}_2\text{SO}_4(\text{s})|\text{H}_2\text{SO}_4(0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1})|\text{H}_2(p^\ominus), \text{Pt}$ 在 298 K 时的 E_1 和 E_1^\ominus 分别为
 - 0.70 V 和 -0.63 V，(设各物质的活度与浓度无关，活度系数均为 1)，则在 308 K 时，
 $E_2 - E_2^\ominus$ 值为： $\underline{\hspace{2cm}}$ 。

7. 5 分 (6611)

6611

从表面热力学的角度看，比表面吉布斯自由能表达式是 $\underline{\hspace{2cm}}$ ，其单位为
 $\underline{\hspace{2cm}}$ ，从力学平衡角度看，表面张力是 $\underline{\hspace{2cm}}$ ，其单位为 $\underline{\hspace{2cm}}$ 。

8. 5 分 (7719)

7719

半透膜两边电解质的起始浓度为：

$c(\text{NaP})/\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{KCl})/\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
0.01	0.1

其中 NaP 电离出的 P^- 为不能透过半透膜的大离子，膜平衡的条件是 $\underline{\hspace{2cm}}$ 。
 $\underline{\hspace{2cm}}$ 。

三、计算题 (共 5 题 50 分)

9. 15 分 (3940)

3940

25℃时，浓度为 0.01, $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 BaCl_2 水溶液的电导率为 $0.2382, \text{S} \cdot \text{m}^{-1}$ ，而该电解质中的钡离子的迁移数 $t(\text{Ba}^{2+})$ 是 0.4375，计算钡离子和氯离子的电迁移率 $U(\text{Ba}^{2+})$ 和 $U(\text{Cl}^-)$ 。

*. 10 分 (4959)

4959

在 298 K 时，有一含有 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 的浓度均为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的溶液，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， 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？设活度系数均为 1，

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

11. 10 分 (6011)

6011

300 K 时，A 和 B 反应速率常数为 $1.18 \times 10^5 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ，反应活化能 E_a 为 40 kJ mol^{-1} 。

(a) 用简单碰撞理论估算，具有足够能量能引起反应的碰撞数占总碰撞数的比例是多少？

(b) 估算反应的概率因子为多少？

已知 A 和 B 分子的直径为 0.3 nm 和 0.4 nm，假定 A 和 B 的相对分子质量都为 50。

12. 10 分 (5686)

5686

673 K 时，将 $\text{NO}_2(\text{g})$ 通入反应器，压力为 26.66 kPa，发生反应 $\text{NO}_2(\text{g}) = \text{NO}(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2$ ，

经实验得到其速率常数与温度 T 关系为 $\ln(k/\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}) = -12.8867 \times 10^3 \text{ K}/T + 20.27$ ，
 请计算反应进行 45.7 s 时，反应器压力多大？该反应活化能多少？

13. 5 分 (5445)

5445

$2\text{HI}(\text{g}) \longrightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$ ，781 K 时，测得实验数据如下：

p_0/p	0.1	1
$t_{1/2}/\text{min}$	135	13.5

证明该反应为二级反应，并求速率常数(浓度以 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ，时间以 s 计)

四、问答题 (共 2 题 10 分)

14. 5 分 (5665)

5665

反应 $\text{A} + \text{B} + \text{C} \longrightarrow \text{D}$ 的机理为：



第一步反应基本保持平衡，且其焓变为 $\Delta_r H_m$ ，请写出 $k_2(T)$ 之表达式。

15. 5 分 (4212)

4212

判断下列两个电池的反应是否为可逆反应？其电动势与 KCl 的浓度是否有关？

(1) $\text{Ag} \mid \text{Ag}(\text{s}) \mid \text{KCl}(\text{aq}) \mid \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) \mid \text{Hg}(\text{l})$

(2) $\text{Hg}(\text{l}) \mid \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) \mid \text{KCl}(\text{aq}) \parallel \text{AgNO}_3(\text{aq}) \mid \text{Ag}$

物理化学试卷

班级_____ 姓名_____ 分数_____

一、选择题 (共 1 题 5 分)

1. 5 分 (4084)

4084

在 298 K 时, $0.002 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的 CaCl_2 溶液的平均活度系数 $\gamma_{\pm, 1}$ 与 $0.002 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的 CaSO_4 溶液的平均活度系数 $\gamma_{\pm, 2}$ 相比较是:

()

(A) $\gamma_{\pm, 1} > \gamma_{\pm, 2}$

(B) $\gamma_{\pm, 1} < \gamma_{\pm, 2}$

(C) $\gamma_{\pm, 1} = \gamma_{\pm, 2}$

(D) 无法比较

二、填空题 (共 12 题 35 分)

2. 5 分 (6258)

6258

根据产物分子的角度分布, 将反应分为直线模式和复合模式, 直线模式的特点是: 产物分子的角度分布为_____, 过渡态的寿命为_____; 复合模式的产物分子的角度分布是_____, 过渡态的寿命是_____, 至少应_____过渡态的一个转动周期。

3. 5 分 (5352)

5352

反应 $\text{A}(\text{g}) \rightarrow 2\text{B}(\text{g})$ 在一个恒容容器中进行, 反应的温度为 373 K, 测得不同时间系统的总压如下:

t / min	0	5	10	25	∞
p / kPa	35.597	39.997	42.663	46.663	53.329

$t = \infty$ 时, A 全部消失。

(1) 试导出 A 的浓度与系统总压的关系

(2) 求该二级反应的速率常数 k (单位用: $\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 表示)

4. 5 分 (3685)

3685

已知 $\lambda_{\text{m}}^{\infty}(\frac{1}{2}\text{Mg}^{2+}) = 53.06 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$, $\lambda_{\text{m}}^{\infty}(\text{Cl}^{-}) = 76.34 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$, 则 MgCl_2

溶液中 $t^{\infty}(\text{Mg}^{2+}) =$ _____, $t^{\infty}(\text{Cl}^{-}) =$ _____。

5. 5 分 (6112)

6112

判断下列问题的是非, 对的划 \checkmark , 错的划 \times 。

(1) 准单分子反应是一级反应;

()

- (2) 阿累尼乌斯活化能是指活化分子的最低能量与反应物分子的平均能量之差; ()
- (3) 零级反应的半衰期与初始浓度无关; ()
- (4) 临界能是指引起化学反应的碰撞分子对的相对平动能在质心连线分量的最低值; ()
- (5) 质量作用定律只适用于基元反应。 ()

6. 2 分 (5313)

5313

某反应速率常数 $k = 1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$, 反应物的起始浓度为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 该反应进行完全所需时间为 _____。

7. 2 分 (5632)

5632

对于平行反应, 改变各平行反应 K 值之比, 常采用方法有:

_____。

8. 2 分 (5837)

5837

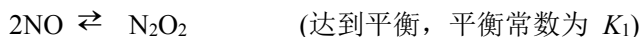


其表观活化能与基元反应活化能的关系为 _____, 因为 _____。

9. 2 分 (5229)

5229

$2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$ 的反应机理拟定为:



总包反应对 O_2 是 _____ 级; 对 NO 是 _____ 级。

*. 2 分 (5720)

5720

在恒温下, 加入催化剂能加快反应速率的原因是由于 _____。
而升高温度能增加反应速率的原因是由于 _____。

11. 2 分 (5451)

5451

反应 $A \longrightarrow B$, 对 A 而言为二级反应, $t_{\frac{1}{2}}$ 和 $t_{\frac{1}{4}}$ 分别代表反应物 A 消耗掉 50% 和 75% 所需时间, 其值比为 _____。

12. 2 分 (5454)

5454

某一级反应, 反应物质的 1% 发生变化需要 1 s, 要使反应物质的 99% 发生变化, 需要时间为_____。

13. 1 分 (5453)

5453

零级反应肯定___基元反应。(填是或不是)

三、计算题 (共 4 题 40 分)

14. 15 分 (4191)

4191

298 K 时, 有下列电池:

$\text{Pt}, \text{Cl}_2(p^\ominus) | \text{HCl}(0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}) | \text{AgCl(s)} | \text{Ag(s)}$, 试求:

(1) 电池的电动势;

(2) 电动势温度系数和有 1 mol 电子电量可逆输出时的热效应;

(3) AgCl(s) 的分解压。

已知 $\Delta_f H_m^\ominus(\text{AgCl}) = -1.2703 \times 10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$, Ag(s) , AgCl(s) 和 $\text{Cl}_2(\text{g})$ 的规定熵值 S_m^\ominus 分别为:

42.70, 96.11 和 $243.87 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

15. 10 分 (4813)

4813

298 K 时, 以 Pt 为阳极, Fe 为阴极, 电解浓度为 $1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的 NaCl 水溶液(活度系数为 0.66)。设电极表面有 $\text{H}_2(\text{g})$ 不断逸出时的电流密度为 $0.1 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$, Pt 上逸出 $\text{Cl}_2(\text{g})$ 的超电势可近似看作零。若 Tafel 公式为 $\eta = a + b \lg(j/1 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2})$, 且 Tafel 常数 $a = 0.73 \text{ V}$, $b = 0.11 \text{ V}$, $\phi^\ominus(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1.36 \text{ V}$, 请计算实际的分解电压。

16. 10 分 (6774)

6774

水在 40°C 下若以半径为 $r = 1 \times 10^{-3} \text{ m}$ 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 $p_s = 1.39 \times 10^7 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$, 水在 40°C 的摩尔体积 $V_m = 1.84 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

17. 5 分 (7369)

7369

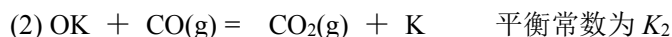
水与玻璃间的电动电势为 40 mV, 若在直径 0.001 m, 长为 0.10 m 的一根毛细管的两端施加 200 V 电压, 试求 25°C 时, 水的电渗速度, 已知 $\eta = 0.0011 \text{ Pa} \cdot \text{s}$, 水的相对介电常数 $\epsilon_r = 80$, $\epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}$ 。

四、问答题 (共 3 题 20 分)

18. 10 分 (7194)

7194

CO(g) 在铁催化剂上变换反应按以下机理进行:

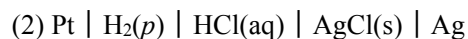


已知吸附热随表面覆盖率呈对数变化，并且第二步为控制步骤，试推导反应的速率方程式。

19. 5 分 (4213)

4213

分别写出下列两电池在作为原电池和电解池时的电池反应并判断是否有可能成为可逆电池。



20. 5 分 (7463)

7463

有一 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 溶胶，在加入 KCl 使其浓度为 $80 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 时恰能聚沉，加入 $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 浓度为 $0.4 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 时恰能聚沉。（1） $\text{Al}(\text{OH})_3$ 溶胶的电荷是正还是负？（2）为使该溶胶恰好聚沉，大约需要 CaCl_2 的浓度为若干？

物理化学试卷

班级_____ 姓名_____ 分数_____

一、选择题 (共 3 题 15 分)

1. 5 分 (7150)

7150

试由叶洛维奇速率方程式 $d\theta/dt = k_a p e^{-g\theta} - k_d e^{h\theta}$ 导出 乔姆金吸附等温式

$$\theta = 1/\alpha \ln(A_0 p) \quad \text{式中 } \alpha = g+h, \quad A_0 = k_a/k_d$$

2. 5 分 (6216)

6216

对于各种运动形式, 摩尔熵的典型值为 $S_m^\ominus(\text{平}) = 150 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, 转动及振动每个自由度的摩尔熵分别为 $S_m^\ominus(\text{转}) = 30 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, $S_m^\ominus(\text{振}) = 1 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, 则反应 $A+BC$ 生成线性过渡态时 $\Delta^\ddagger S_m^\ominus =$ _____。

3. 5 分 (3910)

3910

18℃时, 纯水的 $\Lambda_m^\infty(\text{H}_2\text{O}) = 4.89 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$, 此时水中 $m(\text{H}^+) = m(\text{OH}^-) = 7.8 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$

, 则 18℃时纯水的电导率 κ 为: ()

(A) $3.81 \times 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$

(B) $3.81 \times 10^{-8} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$

(C) $3.81 \times 10^{-7} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$

(D) $3.81 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$

二、填空题 (共 10 题 25 分)

4. 5 分 (6267)

6267

态-态反应 $A+BC(i) \xrightarrow{\nu} AB(j)+C$, 式中 ν 为相对运动速率, i, j 为内量子态, 则其微观反应速率方程可表示为_____, 微观反应速率常数与反应截面 $\sigma_{ij}(\nu)$ 之关系应为_____, 以产物 AB 表示的宏观反应速率为_____。

5. 5 分 (4014)

4014

25℃时, $0.02 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ CaCl}_2$ 和 $0.002 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ ZnSO}_4$ 混合液的离子强度为_____, 混合液中 Zn^{2+} 的活度系数为_____。

6. 2 分 (5310)

5310

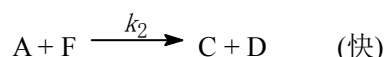
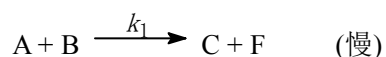
反应 $aA \rightarrow P$, 已知反应物消耗 $5/9$ 所需时间是它消耗 $1/3$ 所需时间的 2 倍, 则该反应的级数为 _____, 其计算式为 _____。

7. 2 分 (5228)

5228

实验测得反应: $2A + B \longrightarrow 2C + D$ 的速率方程为:

$r = k[A][B]$, 反应历程为:



则 k_1 与 k 的关系为 _____。

8. 2 分 (5674)

5674

在基元反应中, 实验活化能 E_a 的物理意义_____。

9. 2 分 (5450)

5450

丁二烯的液相聚合反应, 实验已确定对丁二烯为一级, 并测得在 323 K 时, 其速率常数为 $3.300 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$, 当丁二烯的转化率为 80% 时, 反应时间为_____。

*. 2 分 (5633)

5633

一般情况下, 连续反应的决速步是_____。

11. 2 分 (6366)

6366

$2\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{O}_2(\text{g})$ 被 I 催化, 已知 $E_a(\text{cat}) = 56.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $E_a(\text{uncat}) = 75.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 则 $k(\text{I}^-) / k(\text{uncat}) =$ _____。(T=298 K)

12. 2 分 (5211)

5211

$2A + B = 2C$ 已知反应某一瞬间, $r_A = 12.72 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$, 则 $r_B =$ _____, $r_C =$ _____。

13. 1 分 (5243)

5243

反应分子数只能是_____, 一般不会大于_____。

三、计算题 (共 4 题 40 分)

14. 15 分 (4349)

4349

电池 $\text{Ag(s)}|\text{AgBr(s)}|\text{HBr}(0.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1})|\text{H}_2(0.01 p^\ominus), \text{Pt}$, 298 K 时, $E=0.165 \text{ V}$, 当电子

得失为 1mol 时, $\Delta_r H_m = -50.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 电池反应平衡常数 $K^\ominus=0.0301$, $E^\ominus(\text{Ag}^+|\text{Ag})=0.800 \text{ V}$,

设活度系数均为 1。

- (1) 写出电极与电池反应;
- (2) 计算 298 K 时 AgBr(s) 的 K_{sp} ;
- (3) 求电池反应的可逆反应热 Q_R ;
- (4) 计算电池的温度系数。

15. 10 分 (4962)

4962

我们用电解法将间硝基苯磺酸还原为间氨基苯磺酸。电解条件为： 铅为阴极, 过
 氧化铅为阳极, 阳极液为 25% H_2SO_4 , 阴极液为间硝基苯磺酸的硫酸溶液, 电流密
 度为 $15 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$ 。电解温度 70°C , 通入 25 A 电流, 电解时间 2.5h, 槽电压为 2 V, 得到
 63 g 产品。

- (1) 写出电极反应式
- (2) 计算电流效率(为实际产量与理论产量之比)
- (3) 计算生产 1 kg 间氨基苯磺酸需要多少电能? ($96500 \text{ C} = 26.8 \text{ A} \cdot \text{h}$)

16. 10 分 (6778)

6778

将正丁醇蒸气在 298.15 K 时慢慢加压, 当开始形成半径为 $1 \times 10^{-9} \text{ m}$ 的微小液滴时, 蒸气压力为多大?
 已知正丁醇的正常沸点为 390 K, $\Delta_{\text{vap}} H_m = 43.822 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 298.15 K 时正丁醇的密度 $\rho = 806 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, 表
 面张力 $\gamma = 0.0261 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ 。

17. 5 分 (7274)

7274

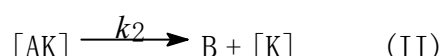
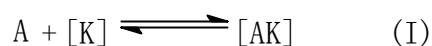
阿拉伯树胶最简式为 $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ 的 3% 水溶液, 在 298 K 时的渗透压为 2756 Pa, 试
 求溶质的平均摩尔质量及其聚合度。(已知单体的摩尔质量为 $0.162 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$)。

四、问答题 (共 3 题 20 分)

18. 10 分 (7161)

7161

某反应物 A 在催化剂上异构生成 B, 按以下机理进行:



其中第二步最慢为控制步骤, 并且 A 在催化剂上的吸附特别强, 实验测得 $k_2 = 5.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$,
 判断反应为几级, 求异构化反应的速率, 假设 A 的吸附服从 Langmuir 吸附等温式。

19. 5 分 (4140)

4140

欲测下列电池的电动势，与电位差计的(-)端相接的应是哪一极？为什么？

(左) $\text{Pt}|\text{Cl}_2(0.1p^\ominus)|\text{HCl}(\text{aq})|\text{Cl}_2(p^\ominus)|\text{Pt}$ (右)

20. 5 分 (7225)

7225

在稀的砷酸溶液中通入 H_2S 制备 As_2S_3 溶胶，稳定剂是 H_2S 。

- (1) 写出该胶团的结构，并指明胶粒的电泳方向
- (2) 电解质 NaCl , MgSO_4 , MgCl_2 , 对该胶体的聚沉能力何者最强？

物理化学试卷

班级_____ 姓名_____ 分数_____

一、选择题 (共 2 题 10 分)

1. 5 分 (4716)

4716

298 K 时, 电池 $\text{Pt}, \text{H}_2 | \text{H}_2\text{SO}_4(m) | \text{Ag}_2\text{SO}_4 | \text{Ag}$ 的电动势为 0.627 V, $\frac{1}{2} \text{Ag}_2\text{SO}_4 + \text{e}^-$

$= \text{Ag} + \frac{1}{2} \text{SO}_4^{2-}$ 的电极电势为 0.627 V, 而 $\text{Ag}^+ + \text{e}^- = \text{Ag}$ 的电极电势 $E^\ominus(\text{Ag}^+ | \text{Ag}) = 0.799 \text{ V}$, 则 Ag_2SO_4

的活度积为:

()

(A) 3.8×10^{-17}

(B) 1.2×10^{-3}

(C) 2.98×10^{-3}

(D) 1.53×10^{-6}

2. 5 分 (4400)

4400

在下列各电池中, 其电池电动势与氯离子的活度 $a(\text{Cl}^-)$ 无关的是: ()

(A) $\text{Zn} | \text{ZnCl}_2(\text{aq}) | \text{Cl}_2(p), \text{Pt}$

(B) $\text{Zn} | \text{ZnCl}_2(\text{aq}) | \text{KCl}(\text{aq}) | \text{AgCl}, \text{Pt}$

(C) $\text{Pt}, \text{H}_2(p_1) | \text{HCl}(\text{aq}) | \text{Cl}_2(p_2), \text{Pt}$

(D) $\text{Ag}, \text{AgCl} | \text{KCl}(\text{aq}) | \text{Cl}_2(p), \text{Pt}$

二、填空题 (共 9 题 30 分)

3. 5 分 (4711)

4711

298 K 时, 已知 $\text{Cu}^{2+} + \text{I}^- + \text{e}^- \rightarrow \text{CuI}$ 的 $E_1^\ominus = 0.86 \text{ V}$, $\text{Cu}^{2+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^+$ 的 $E_2^\ominus = 0.153 \text{ V}$, 为求 $\text{CuI}(\text{s})$

的 K_{sp} 应设计的电池为 _____,

$K_{\text{sp}} =$ _____。

4. 5 分 (7652)

7652

用渗透压法测大分子化合物的摩尔质量属于 _____ 均摩尔质量; 用光散射法得到的摩尔质量属于 _____ 均摩尔质量; 沉降速度法得到 _____ 均摩尔质量; 粘度法测得的称为粘均摩尔质量, 一般近似地认为它属于 _____ 均摩尔质量。

请填: (A) 质均 (B) 数均 (C) Z 均 或 (D) 平均

5. 5 分 (4258)

4258

某电池在 p^\ominus 时电动势与温度的关系为 $E/\text{mV} = -68.00 - 0.312 (T/\text{K} - 298)$,

298 K 时电池的电动势 $E =$ _____, 当输出 2 mol 电子电量时, 电池反应的 $\Delta_r H_m =$ _____; $\Delta_r S_m =$ _____。当输出 1 mol 电子电量时, 电池的电动势 $E =$ _____; 电池反应的 $\Delta_r H_m =$ _____; $\Delta_r S_m =$ _____。

6. 5 分 (4453)

4453

可将反应 $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \longrightarrow \text{AgCl(s)}$ 设计成电池为_____。

已知 25℃ 时电池的 $E^\ominus = 0.576 \text{ V}$, 则电池反应的 $\Delta_r G_m^\ominus (298.15 \text{ K}) =$ _____,

AgCl(s) 的活度积 $K_{\text{sp}} =$ _____, 电池反应达平衡时, 电动势 E 等于 _____。

7. 2 分 (6214)

6214

对于液相反应, 如 $k = A \exp(-E_a/RT)$, 则 A 的过渡态理论表达式应为_____。

8. 2 分 (6051)

6051

化学反应的简单碰撞理论中能发生化学反应的判据有两个, 即_____。

9. 2 分 (6052)

6052

简单碰撞理论的速率常数公式为 $k = AT^{\frac{1}{2}} \exp(-E_c/RT)$, 则该反应的实验活化能 E_a 应为_____。

*. 2 分 (6393)

6393

水溶液中至今发现最快的化学反应是_____, 正反应速率常数的数量级 (以 $\text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ 为量纲) 约为_____, 其主要原因为_____。

11. 2 分 (6263)

6263

排斥型势能面的鞍点靠近_____, 表示_____时释放能量。

三、计算题 (共 4 题 40 分)

12. 15 分 (3938)

3938

已知 25℃ 时, $0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ KCl 溶液的电导率为 $0.141 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$, 一电导池中充以此溶液, 在 25℃ 时测知其电阻为 484Ω 。在同一电导池中盛入同样体积的浓度分别为 0.0005, 0.0010, 0.0020 和 $0.0050 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 NaCl 溶液, 测出其电阻分别为 10910, 5494, 2772 和 1128.9Ω 。试用外推法求无限稀释

时 NaCl 的摩尔电导率 $\Lambda_m^\infty(\text{NaCl})$ 。

13. 10 分 (7039)

7039

在 -195.4°C 时，测得 11.33 g 镍箔吸附氮的数据如下：（假定服从 Langmuir 吸附等温式）

p/Pa	51.7	82.13
$V(\text{STP})/\text{cm}^3$	81.6	98.2

已知 N_2 已知分子的截面积为 $19 \times 10^{-20} \text{ m}^2$ ，求单层容量 Γ_∞ 及镍箔的比表面积。

14. 10 分 (5755)

5755

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

15. 5 分 (4810)

4810

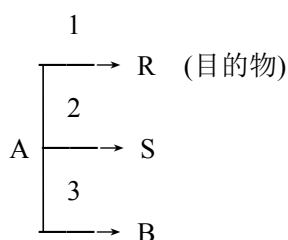
将 10 g 硝基苯还原为苯胺，理论上需要多少电量？若电解槽电压为 2 V，需消耗多少电能？已知： $M(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2)=123.113 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

四、问答题（共 3 题 20 分）

16. 10 分 (5667)

5667

A 的平行分解反应中，反应级数都相同



分别讨论：(1) $E_1 \geq E_2, E_3$ (2) $E_2 < E_2, E_3$ (3) $E_3 > E_1 > E_2$ 时，R 收率最大时的温度。

17. 5 分 (5116)

5116

求出 $T=298 \text{ K}$ 时，pH 与碱性腐蚀中吸氧反应电极电势的关系。已知

$$\phi^\ominus(\text{O}_2, \text{OH}^-)=0.401 \text{ V}。$$

18. 5 分 (3605)

3605

苏大《物理化学》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

用 Pt 为电极，通电子稀 CuSO_4 溶液，指出阴极部、中部、阳极部中溶液的颜色在通电过程中有何变化？若都改用 Cu 作电极，三个部分溶液颜色变化又将如何？

物理化学试卷

班级_____ 姓名_____ 分数_____

一、选择题 (共 1 题 5 分)

1. 5 分 (3611)

3611

$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 可由电解法制取, 阳极反应为: $2\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$, 阳极副反应为 O_2 的析出。阴极析氢效率为 100%, 已知电解产生 H_2 , O_2 的气体体积分别为 9.0 L 和 2.24 L (标准态下), 则生成 $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 的物质的量为:

()

(A) 0.1 mol

(B) 0.2 mol

(C) 0.3 mol

(D) 0.4 mol

二、填空题 (共 10 题 35 分)

2. 5 分 (4692)

4692

测得电池 $\text{Pt}, \text{H}_2(p^\ominus) | \text{HCl}(0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}) | \text{AgCl(s)} | \text{Ag(s)}$ 在 298 K 时的 $E = 0.3524 \text{ V}$, 又已知:

$E^\ominus(\text{AgCl} | \text{Ag}) = 0.2223 \text{ V}$, 则该 HCl 溶液的 $a_{\pm} =$ _____; $\gamma_{\pm} =$ _____, 溶液的 $\text{pH} =$ _____。

3. 5 分 (4256)

4256

某一电池反应 $\Delta_r S_m(298\text{K}) > 0$, 则 25℃时, 电池可逆工作时是吸热还是放热? _____ 热, 因为 _____, 而实际电池放电时是吸热还是放热? _____ 热。_____ 热量较可逆情况下哪个大? _____, 因为 _____。

4. 5 分 (4196)

4196

298 K 时, 已知 $E^\ominus(\text{Cu}^{2+} | \text{Cu}) = 0.337 \text{ V}$, $E^\ominus(\text{Zn}^{2+} | \text{Zn}) = -0.7628 \text{ V}$, 则电池

$\text{Zn(s)} | \text{Zn}^{2+}(a_1=1) || \text{Cu}^{2+}(a_2=1) | \text{Cu(s)}$ 的 $E =$ _____, 电池反应的平衡常数 $K_a =$ _____, 当电能耗尽时, 两离子的活度比 $a_1/a_2 =$ _____。

5. 5 分 (4476)

4476

(1) 电解质溶液的摩尔电导率随浓度的减小而 _____;

(2) 电池 $\text{M}_1(\text{s}) | \text{M}_1^+(a_1) | \text{M}^+(a_2) | \text{M}_2(\text{s})$ 的电动势除了电极与导线的接触电势外, 还由哪些界面电势组成 _____。

6. 5 分 (4851)

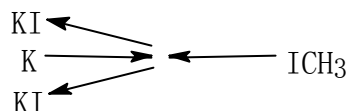
4851

电化学中电极反应的速度以 _____ 表示, 极化是 _____ 的现象, 极化主要有 _____, _____. 超电势是 _____。

7. 2 分 (6260)

6260

由实验测得绘制的通量-速度-角度分布图, 对于反应 $K + ICH_3 \rightarrow KI + CH_3$, 可得散射示意图为



由此可知: (1) 该反应属 _____ 散射; (2) 过渡态的构型为 _____; (3) 过渡态的寿命是 _____。

8. 2 分 (6171)

6171

两个反应有相同的反应级数和活化能, 然其活化熵差为 $50 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, 则两反应在任何温度下的速率常数比为 _____。

9. 2 分 (6498)

6498

人眼能看清景物需要最低的能量为 $1 \times 10^{-17} \text{ J}$, 相当于黄光 ($\lambda = 590$) 的光子数为 _____。

*. 2 分 (6033)

6033

$T = 1000 \text{ K}$ 时分子能量大于 $20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 的分率为 _____。

11. 2 分 (6269)

6269

微观反应动力学也称态-态反应, 这是因为其研究的是从 _____ 的反应物转变为 _____ 产物的过程速率, 其分子能量分布是 _____。

三、计算题 (共 4 题 40 分)

12. 15 分 (4053)

4053

有 Na_2HPO_4 和 NaH_2PO_4 两者的浓度均为 $0.025 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的磷酸盐缓冲溶液, 试计算在 25°C 时该缓冲溶液的 pH 值。磷酸的第二热力学解离常数 K_{a2} 为 6.34×10^{-8} , 并利用德-休克尔方程 $\lg \gamma_i = \frac{-Az_i^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}$ (其中 $A = 0.51 \text{ dm}^{1.5} \cdot \text{mol}^{-0.5}$) 估计活度系数。

13. 10 分 (6913)

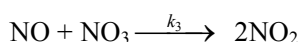
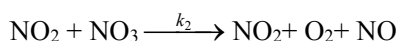
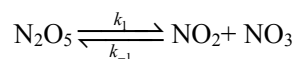
6913

25℃下配制了某浓度的苯基丙酸水溶液，用特制的刮片机在 0.030 m² 的溶液表面上刮下 2.3 g 溶液，经分析知表面层与本体溶液浓度差为 $8.5 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot (\text{lg 水})^{-1}$ ，已知 25℃ 时水的表面张力 $\gamma_0 = 0.0726 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ ，求溶液的表面吸附量 Γ 及溶液的表面张力。

14. 10 分 (5857)

5857

已知 N₂O₅ 的分解反应机理为：



(1) 用稳态近似法证明它在表观上是一级反应

(2) 在 298 K 时，N₂O₅ 分解的半衰期为 5 h 42 min，求表观速率常数和分解完成 80% 所需的时间。

15. 5 分 (4804)

4804

计算 298 K 时，电解池 Pt | HBr (0.05 mol · kg⁻¹, $\gamma_{\pm} = 0.860$) | Pt 的可逆分解

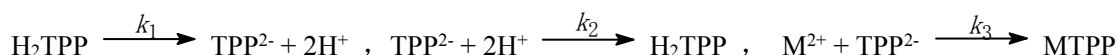
电压。已知： $\phi^{\ominus}(\text{Br}_2/\text{Br}^-) = 1.065 \text{ V}$ 。

四、问答题 (共 3 题 20 分)

16. 10 分 (5638)

5638

今研究金属离子 M²⁺ 与四苯基卟啉(H₂TPP)在水溶液中生成金属卟啉的动力学，拟定了如下反应历程：



(1) 请写出该反应的总反应方程；

(2) 求 MTPP 生成反应速率方程；

(3) 在什么条件下对 H₂TPP 为一级反应？

17. 5 分 (4956)

4956

在电流密度为 0.1 A · cm⁻² 条件下，H₂ 在 Pb, Zn 电极上的超电势分别为 0.4 V, 0.75 V，

已知： $\phi^{\ominus}(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0.126 \text{ V}$ ， $\phi^{\ominus}(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0.763 \text{ V}$ 。试写出在一混合溶液中插入 Ni 电极

作为阴极电解时，混合电解质溶液(各个离子浓度均为 1 mol · dm⁻³)中离子析出顺序。

18. 5 分 (3857)

3857

画出下列电导滴定的示意图

- (1) 用 NaOH 滴定 $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$
- (2) 用 NaOH 滴定 HCl
- (3) 用 AgNO_3 滴定 K_2CrO_4
- (4) 用 BaCl_2 滴定 Tl_2SO_4

物理化学试卷

班级_____ 姓名_____ 分数_____

一、填空题 (共 21 题 40 分)

1. 2 分 (5838)

5838

综合反应 $A \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$, 稳态近似处理的条件是 _____。

稳态浓度 $c_B =$ _____。

2. 2 分 (7079)

7079

从吸附的角度考虑催化剂的活性取决于 _____, 一个好的催化剂应是 _____。

3. 2 分 (4438)

4438

电池 $\text{Pt} | \text{H}_2(101.325 \text{ kPa}) || \text{HCl}(a_{\pm}, m) | \text{Hg}_2\text{Cl}_2 | \text{Hg} | \text{Pt}$

根据能斯特公式其电动势 $E =$ _____, 得到 $\lg a_{\pm} =$ _____。

因此可以用测定电池电动势的方法求电解质的离子平均活度系数。

4. 2 分 (6050)

6050

根据碰撞理论, 反应速率随温度而升高, 主要原因是_____。

5. 2 分 (5659)

5659

正反应是放热的对峙反应在一定转化率 x 时, 存在一最宜温度, 此时反应速率 r 与温度 T 的关系 $(\partial r / \partial T)_x =$ _____。

6. 2 分 (6977)

6977

700℃时, 液态铝合金表面张力为 $\gamma = 0.857 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$, 密度为 $2350 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, 现将一直径为 $1.0 \times 10^{-3} \text{ m}$ 的毛细管插入其中 (假定铝合金完全润湿毛细管壁), 则铝合金在毛细管内上升高度为_____。

7. 2 分 (4228)

4228

将反应 $\text{Sn}^{2+} + \text{Pb}^{2+} = \text{Sn}^{4+} + \text{Pb}$, 设计成可逆电池, 其电池表示式为 _____。

8. 2 分 (6496)

6496

Na 光谱的黄线 $\nu = 5.090 \times 10^{14} \text{ Hz}$, 则相当于光能 $E =$ _____。

9. 2 分 (5315)

5315

一级反应半衰期与反应物起始浓度关系_____。

在一定温度下, 某化学反应的平衡转化率为 33.3%, 在相同反应条件下, 当有催化剂存在时, 其反应的平衡转化率_____。

*. 2 分 (6814)

6814

若稀溶液表面张力 γ 与活度 a 的关系为 $\gamma_0 - \gamma = A + B \ln a$,
(γ_0 为纯溶剂表面张力, A、B 为常数), 则溶质在溶液表面的吸附量
 $\Gamma =$ _____。

11. 2 分 (6055)

6055

碰撞理论中, 速率常数 k 以 $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ 为量纲换算为以 $\text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ 为量纲时, 应乘以因子_____。

12. 2 分 (5209)

5209

反应 $2\text{N}_2\text{O}_5 \longrightarrow 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$ 在 328 K 时, $\text{O}_2(\text{g})$ 的生成速率为 $0.75 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ 。如其间任一中间物浓度极低, 难以测出, 则该反应的总包反应速率为_____ $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$, N_2O_5 之消耗速率为_____ $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$, NO_2 之生成速率为_____ $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

13. 2 分 (6609)

6609

一定体积的水, 当聚成一个大水球或分散成许多水滴时, 同温度下, 两种状态相比, 以下性质保持不变的有: ()

- (A) 表面能
- (B) 表面张力
- (C) 比表面
- (D) 液面下的附加压力

14. 2 分 (6264)

6264

吸引型势能面的鞍点靠近_____, 表示反应物_____时就释放能量。

15. 2 分 (5227)

5227

实验测得反应: $2\text{A} + \text{B} \longrightarrow 2\text{C} + \text{D}$ 的速率方程为:

$r = k[\text{A}][\text{B}]$, 以 $[\text{A}]_0 = 2[\text{B}]_0$ 开始实验, 可将方程式改写成 $r = k_a[\text{A}]^2$, 则

则 k_a 与 k 的关系为 _____。

16. 2 分 (6681)

6681

室温时, 水在一根粗细均匀的玻璃毛细管中, 将上升到高度 h , 如将毛细管折断至 $h/2$ 处, 水将沿壁升至 _____ 处, 此时管中水面的曲率半径将 _____。

17. 2 分 (6054)

6054

碰撞理论中, 速率常数以 $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ 为量纲换算为以 $\text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ 为量纲时, 应乘以因子_____。

18. 2 分 (7011)

7011

表面活性剂的结构特征是_____。

19. 2 分 (6680)

6680

300 K 时, 水的表面张力 $\gamma = 0.0728 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$, 密度 ρ 为 $0.9965 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。在该温度下, 一个球形水滴的饱和蒸气压是相同温度平面水饱和蒸气压的 2 倍, 这个小水滴的半径是 _____。

20. 1 分 (7007)

7007

苯不溶于水而能较好地溶于肥皂水是由于肥皂的 _____ 作用。

21. 1 分 (4235)

4235

化学反应: $\text{Ni(s)} + 2\text{H}_2\text{O(l)} = \text{Ni(OH)}_2\text{(s)} + \text{H}_2\text{(g)}$, 可以设计成电池为:

二、计算题 (共 4 题 40 分)

22. 15 分 (4191)

4191

298 K 时, 有下列电池:

$\text{Pt, Cl}_2(p^\ominus) | \text{HCl}(0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}) | \text{AgCl(s)} | \text{Ag(s)}$, 试求:

- (1) 电池的电动势;
- (2) 电动势温度系数和有 1mol 电子电量可逆输出时的热效应;
- (3) AgCl(s) 的分解压。

已知 $\Delta_f H_m^\ominus(\text{AgCl}) = -1.2703 \times 10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$, Ag(s) , AgCl(s) 和 $\text{Cl}_2\text{(g)}$ 的规定熵值 S_m^\ominus 分别为:

42.70, 96.11 和 $243.87 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

23. 10 分 (4963)

4963

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 g · dm⁻³ NaOH 溶液, 阳极为电解铜, 阴极为紫铜, 电流密度为 5 A · dm⁻², 电解液温度为 70℃。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) 试写出阳极和阴极反应

(2) 计算电流效率(Cu 的相对原子量为 63.55)

(3) 计算电能效率(已知 Cu₂O 和 H₂O(l)的Δ_rG_m[⊖] 分别为 -142.26 和 -237.23 kJ · mol⁻¹)

24. 10 分 (3848)

3848

298 K 时, 某一电导池中充以 0.1 mol · dm⁻³ 的 KCl 溶液 (其 $k = 0.14114 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$), 其电阻为 525 Ω, 若在电导池内充以 0.10 mol · dm⁻³ 的 NH₃ · H₂O 溶液时, 电阻为 2030 Ω。

(甲) 求该 NH₃ · H₂O 溶液的解离度;

(乙) 若该电导池充以纯水, 电阻应为若干?

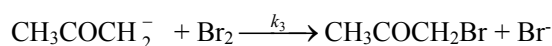
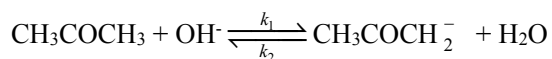
已知这时纯水的电导率为 $2 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ 。 $\lambda_{\text{m}}^{\infty}(\text{OH}^{-}) = 1.98 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$

$\lambda_{\text{m}}^{\infty}(\text{NH}_4^{+}) = 73.4 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

25. 5 分 (5907)

5907

据稳态假设推导符合下列机理的速率方程。



$$k_2 \gg k_3, \quad k_1 \gg k_3$$

CH₃COCH₂⁻ 是高活性中间物。

三、问答题 (共 3 题 20 分)

26. 10 分 (7241)

7241

新制备的溶胶为什么要进行净化? 在溶胶净化的方法中, 何谓渗析法、电渗析法、超过滤法和电超过滤法?

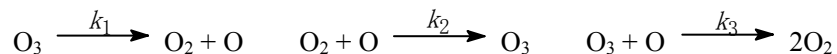
27. 5 分 (5551)

5551

气相中 O₃ 分解反应 $2\text{O}_3 \rightarrow 3\text{O}_2$, 其速率方程为

$$-\frac{1}{2} \frac{d[\text{O}_3]}{dt} = k \frac{[\text{O}_3]^2}{[\text{O}_2]}$$

试说明下列建议的反应机理在什么条件下，与题给的速率方程相符合。



28. 5 分 (6646)

6646

由热力学基本关系式，证明下式成立：

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

物理化学试卷

班级_____ 姓名_____ 分数_____

一、填空题 (共 21 题 40 分)

1. 2 分 (5311)

5311

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 _____。

2. 2 分 (6612)

6612

液态汞的表面张力

$$\gamma = 0.4636 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1} + 8.32 \times 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot T - 3.13 \times 10^{-7} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-2} \cdot T^2$$

在 400 K 时, 汞的 $(\partial U / \partial A)_{T, V} =$ _____。

3. 2 分 (4217)

4217

欲测量下列电池的电动势, 与电位差计负极端相连的是该电池的 p_1 端还是 p_2 端? ()



4. 2 分 (6388)

6388

反应 $2[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Br}]^{2+} + \text{Hg}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Br}]^{3+} + \text{HgBr}_2$, 随离子强度的增加反应速率 _____, 要使反应速率改变 25%, 则离子强度应为 _____。

5. 2 分 (5432)

5432

^{60}Co 广泛用于癌症治疗, 其半衰期为 5.26 a (年), 则其蜕变速率常数为:

_____, 某医院购得该同位素 20 mg, 10 a 后剩余 _____ mg。

6. 2 分 (6636)

6636

$T = 298 \text{ K}$ 时, 水-空气表面张力 $\gamma = 7.17 \times 10^{-2} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$,

$(\partial \gamma / \partial T)_{p, A} = -1.57 \times 10^{-4} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。在 T, p^\ominus 时, 可逆地增加 2 cm^2 表面,

对体系所作的功 $W =$ _____, 熵变 $\Delta S =$ _____。

7. 2 分 (4170)

4170

电极 $\text{AgNO}_3(m_1)|\text{Ag(s)}$ 与 $\text{ZnCl}_2(m_2)|\text{Zn(s)}$ 组成自发电池的书面表示式为:

_____。选用的盐桥为: _____。

8. 2 分 (6215)

6215

过渡态理论速率常数的统计力学表达式中过渡态的配分函数可分解为不同形式运动自由度的配分函数, n 个分子线性过渡态的 $q_{\text{线}}^{\ddagger}$ = _____, n 个分子非线性过渡态的 $q_{\text{非线}}^{\ddagger}$ = _____。

9. 2 分 (5231)

5231

反应 $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C}$ 的速率方程为: $-\text{d}c_{\text{A}}/\text{d}t = k_{\text{A}}c_{\text{A}}c_{\text{B}}/c_{\text{C}}$, 则该反应的总级数是 _____ 级。
若浓度为 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 时间以 s 为单位, 则速率常数 k_{A} 的单位是 _____。

*. 2 分 (6625)

6625

在恒温恒压下, 将一液体分散成小颗粒液滴, 该过程液体是吸热还是放热? _____

11. 2 分 (6032)

6032

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

12. 2 分 (5238)

5238

某反应的化学计量方程式为 $\frac{1}{2}\text{A} + \text{B} = \text{D} + \frac{1}{2}\text{S}$, 其速率方程为:

$$-\text{d}[\text{B}]/\text{d}t = 2k[\text{A}]^{1/2}[\text{B}],$$

假如化学计量式写成 $\text{A} + 2\text{B} = 2\text{D} + \text{S}$, 问这反应的速率方程为_____。

13. 2 分 (7010)

7010

植物的叶子一般是憎水性的, 所以在配制农药时常常要加 _____, 以增加药液对植物表面的润湿程度, 使药液能在植物叶子上铺展。

14. 2 分 (6270)

6270

因为在分子反应动力学领域创造性的成就而获得诺贝尔化学奖的科学家为 _____, _____。

15. 2 分 (5564)

5564

在下列反应历程中(P 是最终产物, C 是活性中间物)



如果 $k_2 \gg k_3$, 则生成 P 的速率方程 $d[P]/dt =$ _____。

16. 2 分 (6610)

6610

界面吉布斯自由能和界面张力的相同点是 _____
不同点是 _____。

17. 2 分 (6038)

6038

Br 的复合反应 $Br + Br \rightarrow Br_2^*$, $Br_2^* + M \rightarrow Br_2 + M$, 作为第三体的 M, 复杂分子较简单分子更有效, 因为_____。

18. 2 分 (6978)

6978

在 293 K 时丙酮的表面张力为 $\gamma = 0.0233 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$, 密度 $\rho = 790 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, 将半径为 0.01 cm 的毛细管插入其中, 液面上升了_____m。

19. 2 分 (6975)

6975

25℃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_____。

20. 1 分 (7080)

7080

氧气在某固体表面上的吸附, 温度 400 K 时进行得较慢, 但在 350 K 时进行得更慢, 这个吸附过程主要是化学吸附还是物理吸附?

21. 1 分 (6813)

6813

凡能产生正吸附的物质, 其表面超额为 _____ 值, 溶液的表面张力随浓度的增加而 _____。

二、计算题 (共 4 题 40 分)

22. 15 分 (6719)

6719

18℃时, 测定了下列电池的电动势 E:

$\text{Hg(l)}|\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s})|\text{KCl}(1\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3})||\text{溶液 S}|\text{CaC}_2\text{O}_4(\text{s})|\text{Hg}_2\text{C}_2\text{O}_4(\text{s})|\text{Hg(l)}$

若溶液 S 中含有 $0.1\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{ NaNO}_3$ 及 $0.01\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{ Ca(NO}_3)_2$ 时, $E_1 = 324.3\text{ mV}$; 当溶液 S 中含有 $0.1\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{ NaNO}_3$ 但含 Ca^{2+} 不同时, $E_2 = 311.1\text{ mV}$ 。

- (1) 写出电极反应和电池反应;
- (2) 计算在后一种情况下溶液 S 中 Ca^{2+} 的浓度。

23. 10 分 (4965)

4965

在 25°C 时, 用铜片作阴极, 石墨作阳极, 对中性 $0.1\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 的 CuCl_2 溶液进行电解, 若电流密度为 $10\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, (1) 问: 在阴极上首先析出什么物质? 已知在电流密度为 $10\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时, 氢在铜电极上的超电势为 0.584 V 。

(2) 问: 在阳极上析出什么物质? 已知氧气在石墨电极上的超电势为 0.896 V 。假定氯气在石墨电极上的超电势可忽略不计。已知:

$$\phi^\ominus(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})=0.337\text{ V}, \quad \phi^\ominus(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-)=1.36\text{ V}, \quad \phi^\ominus(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}, \text{OH}^-)=0.401\text{ V}。$$

24. 10 分 (3934)

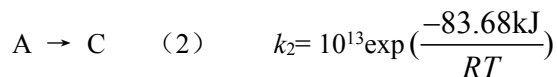
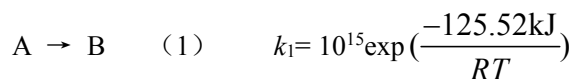
3934

已知 25°C 时, 纯水的电导率 $\kappa=5.50\times 10^{-6}\text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$, 无限稀释时 H^+ 及 OH^- 的摩尔电导率分别为 349.82×10^{-4} 及 $198.0\times 10^{-4}\text{ S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$, 纯水的密度 $\rho=997.07\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, 试求水的离子积 K_w 。

25. 5 分 (5586)

5586

已知平行反应



- 问:
- (a) 在什么温度下, 生成两种产物的速率相同?
 - (b) 在什么温度下, 生成 B 等于生成 C 的 10 倍?
 - (c) 在什么温度下, 生成 C 等于生成 B 的 10 倍?
 - (d) 通过以上分析, 可以对平行反应总结出什么规律?

三、问答题 (共 3 题 20 分)

26. 10 分 (7581)

7581

在聚氨酯和聚酰胺-6 等聚合物出现之前, 聚合物的分类有不同的方法。按主链结构分类、按性能和用途分类、按组成的变化分类, 各分成哪几种? 由于聚氨酯和聚酰胺-6 等聚合物的出现, 聚合物是按什么来分类的? 分成哪几类?

27. 5 分 (5399)

5399

对于一级反应，试证明在相同温度下，转化率达 99.9% 所需的时间约为转化率达 50% 所需的时间的 10 倍。

28. 5 分 (6746)

6746

请利用表面化学原理解释“新相难成”。

物理化学试卷

班级_____ 姓名_____ 分数_____

一、填空题 (共 17 题 40 分)

1. 5 分 (4860)

4860

(1) 设阳极和阴极的超电势均为 0.7 V , 还原电位均为 1.20 V , 则阳极电位等于_____, 阴极电位等于_____。

(2) 电池充电时, 充电电压比平衡电动势高、低还是相等_____。

2. 5 分 (4908)

4908

某含有 Ag^+ , Ni^{2+} , Cd^{2+} (活度均为 1) 离子的 $\text{pH}=2$ 的溶液, 电解时, H_2 与各金属在阴极析出的先后顺序为 _____、_____、_____、_____。

(已知 $\phi^\ominus(\text{Ag}^+/\text{Ag})=0.799\text{ V}$, $\phi^\ominus(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni})=-0.23\text{ V}$, $\phi^\ominus(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd})=-0.402\text{ V}$ 。

H_2 在 Ag 上超电势 $\eta=0.20\text{ V}$, 在 Ni 上, $\eta=0.24\text{ V}$, 在 Cd 上, $\eta=0.30\text{ V}$)

3. 2 分 (7680)

7680

质均相对分子质量 \bar{M}_w 和数均相对分子质量 \bar{M}_n 的关系一般为 \bar{M}_w _____ \bar{M}_n 。(注: 填 $>$ 、 $<$ 、 $=$ 或 \neq 符号。)

4. 2 分 (5433)

5433

N_2O_5 分解反应 $2\text{N}_2\text{O}_5 \longrightarrow 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$ 在 T, p 一定时, 测得 $d[\text{O}_2]/dt = (1.5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1})[\text{N}_2\text{O}_5]$, 反应单向进行基本能完全, 则该反应的半寿期 $t_{1/2} =$ _____ s 。

5. 2 分 (7261)

7261

超离心沉降速度法测大分子化合物摩尔质量时, 需要测出沉降系数 S , 单位是_____; 一个斯威德堡单位是_____。

6. 2 分 (5208)

5208

有一反应 $m\text{A} \rightarrow n\text{B}$ 是一简单反应, 其动力学方程为 $-dc_A/dt = kc_A^m$,

c_A 的单位为 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 时间单位为 s , 则:

(1) k 的单位为 _____

(2) 以 dc_B/dt 表达的反应速率方程和题中给的速率方程关系为 _____

7. 2 分 (7220)

7220

对于分散体系, 如果按照粒子的大小来区分, 则当粒子半径为 _____ 时, 称为分子(或离子)分散体系; 当 _____ 时, 称为胶体分散体系; 当 _____ 时, 称为粗分散体系。

8. 2 分 (5212)

5212

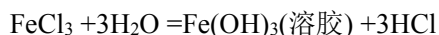
分别用反应物和生成物表示反应 $A+3B=2C$ 的反应速率, 并写出它们间关系为:

_____。

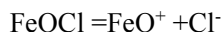
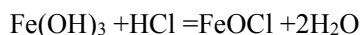
9. 2 分 (7238)

7238

用化学凝聚法制成 $Fe(OH)_3$ 胶体的反应如下:



溶液中一部分 $Fe(OH)_3$ 有如下反应:



则 $Fe(OH)_3$ 溶胶的胶团结构为 _____。

*. 2 分 (5634)

5634

对于平行反应, 一般地说: E_a 值小的反应, k 值随 T 变化率 _____, 升温对 E_a 值 _____ 的反应影响更大。

11. 2 分 (7555)

7555

乳状液可分 O/W 型和 W/O 型。一般说来, 若乳化剂是憎水性的, 形成的是 _____ 型乳状液; 若乳化剂是亲水性的, 形成的是 _____ 型乳状液。

12. 2 分 (5675)

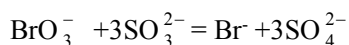
5675

阿伦尼乌斯公式 $k=A\exp(-E_a/RT)$ 中的 E_a , 称之为 _____。
 E_a 是一个与 _____ 常数。

13. 2 分 (5609)

5609

F.S.Willamson 和 E.King 发现反应:



的起始速率由 $k[\text{BrO}_3^-][\text{SO}_3^{2-}][\text{H}^+]$ 确定, 其逆反应按照热力学观点, 可能的
一个速率方程为_____。

14. 2 分 (5237)

5237

三分子反应 $2\text{NO} + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{NO}_2$ 的指前因子为 $10^9 \text{ cm}^6 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$,
可换算为_____ $\text{dm}^6 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ _____ $\text{cm}^6 \cdot \text{s}^{-1}$

15. 2 分 (5986)

5986

电子转移反应 $\text{V}^{3+} + \text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{V}^{4+} + \text{Fe}^{2+}$, 实验求得反应速率方程为 $r = k[\text{V}^{3+}][\text{Cu}^{2+}]$, 由此
可见 Cu^{2+} 在反应中起_____作用, 而反应物 Fe^{3+} 出现在反应历程的
_____阶段。

16. 2 分 (5431)

5431

采用 ^{32}P 标记的五氯化磷 $t_{1/2}$ 为 14.3 d, 经_____d 后, 放射性衰变
到起始值的 1/1000。

17. 2 分 (5210)

5210

O_3 分解反应为 $2\text{O}_3 \longrightarrow 3\text{O}_2$, 在一定温度下, 2.0 dm^3 容器中反应。
实验测出 O_3 每秒消耗 $1.50 \times 10^{-2} \text{ mol}$, 则反应速率为_____ $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$
氧的生成速率为_____ $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$, $d\xi/dt$ 为_____。
 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

二、计算题 (共 4 题 40 分)

18. 15 分 (4191)

4191

298 K 时, 有下列电池:

$\text{Pt}, \text{Cl}_2(p^\ominus) | \text{HCl}(0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}) | \text{AgCl(s)} | \text{Ag(s)}$, 试求:

- (1) 电池的电动势;
- (2) 电动势温度系数和有 1mol 电子电量可逆输出时的热效应;
- (3) AgCl(s) 的分解压。

已知 $\Delta_f H_m^\ominus(\text{AgCl}) = -1.2703 \times 10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$, Ag(s) , AgCl(s) 和 $\text{Cl}_2(\text{g})$ 的规定熵值 S_m^\ominus 分别为:

42.70, 96.11 和 $243.87 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

19. 10 分 (6232)

6232

丙黄原酸离子 A^- 在酸性缓冲溶液中反应, $\text{A}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{P}$, 30°C 时实验测得 $k_2 = 2.05 \times 10^{10} \exp(-8681 \text{ K}/T)$

$\text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ，求 30°C 时反应的活化焓、活化熵，其标准态是什么？

20. 10 分 (4093)

4093

25°C 时， TiCl_3 在纯水中的溶解度为 $1.607 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ，在 $0.100 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ NaCl}$ 溶液中的溶解度是 $3.95 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ， TiCl_3 的活度积是 2.022×10^{-4} ，试求在不含 NaCl 和含有 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ NaCl}$ 的 TiCl_3 饱和溶液中离子平均活度系数。

21. 5 分 (7091)

7091

当压力为 $4.8 \times p^\ominus$ ，温度为 190 K 时， N_2 在木炭上的吸附量可达 $9.21 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ，

但在 250 K 时，要达到相同的吸附量，则压力要增至 $32.0 \times p^\ominus$ ，计算 N_2 在木炭上的摩尔吸附焓。

三、问答题 (共 3 题 20 分)

22. 10 分 (7200)

7200

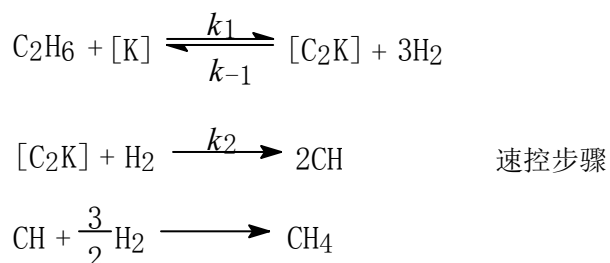
某多相催化反应 $\text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2 \xrightarrow{\text{Ni/SiO}_2} 2\text{CH}_4$ 在 464 K 时测得如下数据：

$p_{\text{H}_2} / \text{kPa}$	10	20	40	20	20	20
$p_{\text{C}_2\text{H}_6} / \text{kPa}$	3.0	3.0	3.0	1.0	3.0	10
r/r_0	3.10	1.00	0.20	0.29	1.00	2.84

r 为反应速率， r_0 为 $p_{\text{H}_2} = 20 \text{ kPa}$ ， $p_{\text{C}_2\text{H}_6} = 3.0 \text{ kPa}$ 时的反应速率。

(1) 若反应速率可表示为 $r = k p_{\text{H}_2}^\alpha p_{\text{C}_2\text{H}_6}^\beta$ ，求 α 、 β ；

(2) 证明反应历程可表示为：



23. 5 分 (7015)

7015

离子型表面活性剂可分为哪三类？请各举一例。

24. 5 分 (4703)

4703

常用的测定溶液 pH 的方法有哪几种？

物理化学试卷

班级_____ 姓名_____ 分数_____

一、填空题 (共 17 题 40 分)

1. 5 分 (4868)

4868

25℃时, 若 H^+ 离子在 Pt 极上放电的交换电流密度为 $0.79 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 问超电势为
(1) 10 mV , (2) 100 mV , (3) -5.0 V 时, 电极电流密度分别为 (1) _____;
(2) _____; (3) _____ $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$? 令 $\alpha = \frac{1}{2}$ 。

2. 5 分 (4967)

4967

1.00 mol $\cdot \text{dm}^{-3}$ 的 CdSO_4 溶液在 25℃时, 用面积各为 50 cm^2 的 Ni 阴极和 Pt 阳极在 0.05A 的恒电流下电解, 若 H^+ 活度为 1, 当阴极上刚析出 H_2 时, Cd^{2+} 的浓度将是 _____
_____。已知:

$\text{H}^+ + \text{e}^- \longrightarrow \frac{1}{2} \text{H}_2$ 在 Cd 上的超电势为 0.65 V, $\phi^\ominus (\text{Cd}^{2+} / \text{Cd}) = -0.403 \text{ V}$ 。

3. 2 分 (7219)

7218

以 KI 和 AgNO_3 为原料制备 AgI 溶胶时, 如果 KI 过量, 则制得的 AgI 胶团结构为:
_____ ; 若 AgNO_3 过量, 则制得的 AgI 胶
团结构为 _____。

4. 2 分 (5314)

5314

某一级反应在 35 min 内反应 30%, 则其速率常数为 _____, 在
5 h 后, 此反应物反应掉 _____ %。

5. 2 分 (7203)

7203

憎液溶胶在热力学上是 _____ 体系。

6. 2 分 (5664)

5664

在 300 K 时, 鲜牛奶 5 h 后即变酸, 但在 275 K 的冰箱里, 可保存 50 h, 牛
奶变酸反应的活化能是 _____。

7. 2 分 (7487)

7487

由等体积的 $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{KI}$ 和 $0.8 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{AgNO}_3$ 溶液制备的 AgI 溶胶, 分别加入 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, NaNO_3 , MgSO_4 和 FeCl_3 时, 其聚沉值最小者是_____。

8. 2 分 (5673)

5673

N_2O_5 热分解反应速率常数在 288 K 时, 为 $9.67 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$, $E_a = 100.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 338 K 时, 速率常数为_____。

9. 2 分 (7486)

7486

逐滴加入适量的盐酸稀溶液于 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 溶胶中, 溶胶产生的现象将是_____, _____。

*. 2 分 (5630)

5630

据总反应式写出的热力学实验平衡常数 $K(\text{热})$, 与根据反应历程推出的平衡常数 $K(\text{动})$, 其关系应为_____。

11. 2 分 (7718)

7718

起始时, 高分子化合物电解质 NaR 的浓度为 c_1 , KCl 溶液浓度为 c_2 , 将它们用半透膜隔开, 其膜平衡条件为_____。

12. 2 分 (5464)

5464

某反应, 其速率常数 k (在 313 K—473 K 范围内) 与温度 T 关系如下:

$k / \text{s}^{-1} = 1.58 \times 10^{15} \exp(-128.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} / RT)$, 则该反应的级数为_____。

343 K 时半衰期 $t_{\frac{1}{2}} =$ _____。

13. 2 分 (5207)

5207

气相基元反应 $2\text{A} \xrightarrow{k_1} \text{B}$ 在一恒容的容器中进行, p_0 为 A 的初始压力, p_t 为时间 t 时反应体系总压, 此反应速率方程 $\text{d}p_t / \text{d}t =$ _____。

14. 2 分 (5662)

5662

N_2 和 H_2 合成 NH_3 , 在 400°C 下, 动力学实验测定结果表明没有催化剂时, 其活化能为 $334.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 用 Fe 催化时, 活化能降至 $167.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

假定催化和非催化反应的指前因子相等, 则两种情况下, 反应速率常数之比值

$k_{\text{cat}}/k_0) = \underline{\hspace{2cm}}$ 。

15. 2 分 (5657)

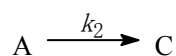
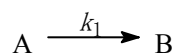
5657

经验规则“温度每增加 10 K, 反应速率增加 2 倍”。在 $T_1=298\text{ K}$ 和 $T_2=308\text{ K}$ 时, 符合这规则的活化能值 $E_a = \underline{\hspace{2cm}}$ 。

16. 2 分 (5629)

5629

对起始只有反应物的平行反应:



当反应级数相同时, 且 $[B]_0$, $[C]_0$ 均为零时, 其反应速率之比等于 $\underline{\hspace{2cm}}$ 。

17. 2 分 (5631)

5631

平行反应的总速率是所有平行发生的反应速率的 $\underline{\hspace{2cm}}$ 。其决速步是平行反应中反应速率最 $\underline{\hspace{2cm}}$ (填快, 慢) 的一个。

二、计算题 (共 4 题 40 分)

18. 15 分 (6719)

6719

18℃时, 测定了下列电池的电动势 E :



若溶液 S 中含有 $0.1\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{ NaNO}_3$ 及 $0.01\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{ Ca}(\text{NO}_3)_2$ 时, $E_1 = 324.3\text{ mV}$; 当溶液 S 中含有 $0.1\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{ NaNO}_3$ 但含 Ca^{2+} 不同时, $E_2 = 311.1\text{ mV}$ 。

(1) 写出电极反应和电池反应;

(2) 计算在后一种情况下溶液 S 中 Ca^{2+} 的浓度。

19. 10 分 (6413)

6413

反应 $A \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} B$, 已知 $K = 1.0 \times 10^3$, $\tau = 10\text{ }\mu\text{s}$, 推导 τ 与 k_1 , k_2 之关系式, 并求

k_1 , k_2 。

20. 10 分 (3853)

3853

已知 NaCl , KNO_3 , NaNO_3 在稀溶液中的摩尔电导率依次为:

1.26×10^{-2} , 1.45×10^{-2} , $1.21 \times 10^{-2}\text{ S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ 。已知 KCl 中 $t_+ = t_-$, 设在此浓度范围以内, 摩尔电导率不随浓度而变化, 试计算:

(1) 以上各种离子的摩尔电导率;

(2) 假定 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ HCl 溶液的电阻是 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ NaCl 溶液电阻的 $1/35$ (用同一电导池测定), 试计算 HCl 的摩尔电导率。

21. 5 分 (6984)

6984

298.15 K 时水银的表面张力为 $\gamma=0.49 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$, 密度为 $\rho=1.36 \times 10^4 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, 一玻璃管内装有 1 m 高的水银, 管底有一直径为 $2 \times 10^{-4} \text{ m}$ 的小孔, 试问水银是否会从小孔中流出? 已知水银对玻璃的接触角为 150° 。

三、问答题 (共 3 题 20 分)

22. 10 分 (6782)

6782

已知 27°C 及 100°C 时, 水的饱和蒸气压分别为 3.565 kPa 及 101.325 kPa , 密度分别为 $997 \text{ kg} \cdot \text{cm}^{-3}$ 及 $958 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, 表面张力分别为 $0.0718 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ 及 $0.0589 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$, 水的蒸发焓为 $\Delta_{\text{vap}}H_{\text{m}}=40.656 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(1) 若 27°C 水在半径为 $r=5.0 \times 10^{-4} \text{ m}$ 的毛细管内上升 0.028 m , 求水与毛细管壁的接触角。

(2) 27°C 时水蒸气在 $r=2 \times 10^{-9} \text{ m}$ 的毛细管内凝结的最低蒸气压为多少?

(3) 如以 $r=2 \times 10^{-6} \text{ m}$ 的毛细管作为水的助沸物, 则使水沸腾需过热多少度? (设水的沸点及水与毛细管壁的接触角与 27°C 时近似相等) 欲提高助沸效果, 毛细管半径应加大? 还是减小?

23. 5 分 (7165)

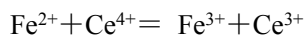
7165

为什么氨在钨表面上的分解反应为零级反应?

24. 5 分 (4241)

4241

将下列反应设计成电池, 根据电池 E 值判断该反应是否自发? 设离子活度都为 1。



已知 $\phi^\ominus(\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+})=0.771 \text{ V}$, $\phi^\ominus(\text{Ce}^{4+}, \text{Ce}^{3+})=-0.63 \text{ V}$ 。

物理化学试卷

班级_____ 姓名_____ 分数_____

一、选择题 (共 4 题 6 分)

1. 2 分 (6753)

6753

同一固体, 大块颗粒和粉状颗粒, 其熔点哪个高? ()

- (A) 大块的高 (B) 粉状的高
(C) 一样高 (D) 无法比较

2. 2 分 (6764)

6764

水平仪中有一个椭球形的液泡, 长短半轴分别为 0.8 和 0.3cm, 已知水的表面张力为 $0.07197\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$, 液泡的附加压力为: ()

- (A) 18Pa (B) 33Pa (C) 48Pa (D) 66Pa

3. 1 分 (6673)

6673

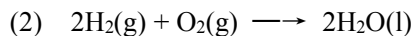
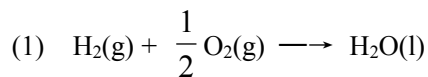
同一液体, 其弯曲液面的蒸气压 p_1 , 水平面液面的蒸气压 p_2 , 在相同温度和外压下: ()

- (A) $p_1 > p_2$
(B) $p_1 < p_2$
(C) $p_1 = p_2$
(D) $p_1 > p_2$ 或 $p_1 < p_2$

4. 1 分 (4428)

4428

某电池的电池反应可写成:



用 E_1 , E_2 表示相应反应的电动势, K_1 , K_2 表示相应反应的平衡常数, 下列各组关系正确的是: ()

- (A) $E_1 = E_2$ $K_1 = K_2$
(B) $E_1 \neq E_2$ $K_1 = K_2$
(C) $E_1 = E_2$ $K_1 \neq K_2$
(D) $E_1 \neq E_2$ $K_1 \neq K_2$

二、填空题 (共 17 题 34 分)

5. 2 分 (6961)

6961

液体在固体表面的润湿程度以_____衡量, 当_____时称为不润湿。

6. 2 分 (6364)

6364

今测定了过硫酸离子与碘离子在不同离子强度下的反应速率常数, 现取其中二点, 数据如下:

$I/10^{-3}\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	2.45	12.45
$k/\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	1.05	1.39

则 Z_A , Z_B 值为_____。 [$A=0.51(\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})^{-\frac{1}{2}}$]

7. 2 分 (7673)

7673

在下列两种情况下, 比较 \overline{M}_n , \overline{M}_w , \overline{M}_z 的大小。

- (1) 假如试样的分子大小是均匀的(单分散体系), 则_____
- (2) 假如试样的分子大小不均匀, 则_____

8. 2 分 (4243)

4243

298 K 时, 已知 $\phi^\ominus(\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}) = 0.77 \text{ V}$, $\phi^\ominus(\text{Sn}^{4+}, \text{Sn}^{2+}) = 0.15 \text{ V}$, 将这两个电极排

成自发电池时的表示式为_____, $E^\ominus =$ _____。

9. 2 分 (7156)

7156

气-固表面反应有两种反应历程, 其中 Langmuir - Hinshelwood 历程是研究
_____ 反应, Langmuir - Rideal 历程是研究
_____ 反应。

*. 2 分 (6256)

6256

反应 $\text{Br} + \text{HCl}(\nu) \xrightarrow{k_\nu} \text{HBr} + \text{Cl}$, 当 HCl 的振动量子数由 $\nu=0$ 增加到 $\nu=4$ 时, 反应速率 $k(\nu=4)/k(\nu=0) \approx 10^{11}$, 由此可判断逆反应 $\text{HBr} + \text{Cl} \rightarrow \text{Br} + \text{HCl}$ 需要_____激发。

11. 2 分 (7214)

7214

研究大分子化合物溶液的方法与研究溶胶的方法有许多相似之处, 这是因为_____。

12. 2 分 (4333)

4333

电池 $\text{Pt}, \text{H}_2(10 \text{ kPa}) \mid \text{HCl}(1.0 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}) \mid \text{H}_2(100 \text{ kPa}), \text{Pt}$ 是否为自发电池？ $E =$ _____ V。

13. 2 分 (7082)

7082

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

14. 2 分 (6495)

6495

H_2O 振动吸收频率之一为 $\omega = 3651 \text{ cm}^{-1}$ ，相当光能为 _____。

15. 2 分 (7606)

7606

缩聚反应中，链增长主要依赖 _____ 之间的反应来实现。

16. 2 分 (6815)

6815

在 298 K 时，正丁醇水溶液表面张力对正丁醇浓度作图，其斜率为 $-0.103 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{kg}$ ，正丁醇在浓度为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时的表面超额 Γ 为： _____。

17. 2 分 (6266)

6266

微观反应动力学提出，要使分子发生化学反应，要求：碰撞能量 _____，碰撞方位 _____，激发能量的形式 _____。

18. 2 分 (7321)

7321

在晴朗的白昼，由于蓝光波长 _____， _____ 作用显著，所以天空呈蔚蓝色。

19. 2 分 (6682)

6682

液滴越小，饱和蒸气压越 _____；而液体中的气泡越小，气泡内液体的饱和蒸气压越 _____。

20. 2 分 (6174)

6174

$\text{A} + \text{B} \rightarrow (\text{A}-\text{B})^\ddagger \rightarrow \text{产物}$ ，设 A 原子数为 n ，B 原子数为 m ，则计算速率常数时非线性活化络合体 Q^\ddagger 之自由度平动为 _____，转动为 _____，振动为 _____。

21. 2 分 (7317)

7317

超显微镜的原理就是利用显微镜来观察_____效应。用超显微镜不可能直接确切地看到_____和_____。

三、计算题 (共 4 题 40 分)

22. 15 分 (4191)

4191

298 K 时, 有下列电池:

$\text{Pt}, \text{Cl}_2(p^\ominus) | \text{HCl}(0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}) | \text{AgCl(s)} | \text{Ag(s)}$, 试求:

- (1) 电池的电动势;
- (2) 电动势温度系数和有 1mol 电子电量可逆输出时的热效应;
- (3) AgCl(s) 的分解压。

已知 $\Delta_f H_m^\ominus(\text{AgCl}) = -1.2703 \times 10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$, Ag(s) , AgCl(s) 和 $\text{Cl}_2(\text{g})$ 的规定熵值 S_m^\ominus 分别为:

42.70, 96.11 和 $243.87 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

23. 10 分 (3936)

3936

在工业上, 习惯把经过离子交换剂处理过的水称为“去离子水”。常用水的电导率来鉴别水的纯度。

25℃时纯水电导率的理论值为多少? 已知 $\Lambda_m^\infty(\text{H}^+) = 349.82 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Lambda_m^\infty(\text{OH}^-) = 198.0 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$, 水的离子积 $K_w(25^\circ\text{C}) = 1.008 \times 10^{-14}$ ($c^\ominus = 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)。

24. 10 分 (5794)

5794

反应 $2\text{NO}_2 + \text{O}_2 \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} 2\text{NO}_3$ 的反应速率常数如下:

$k_1 = 6.63 \times 10^5 (600 \text{ K}), 6.52 \times 10^5 (645 \text{ K}) \text{ mol}^{-2} \cdot \text{dm}^6 \cdot \text{s}^{-1}$

$k_{-1} = 83.9 (600 \text{ K}), 407 (645 \text{ K}) \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$

试求正逆反应活化能、两个温度下平衡常数以及 600 K 时恒容反应热。

25. 5 分 (4930)

4930

在 298 K, 当电流密度为 $10 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$ 时, $\text{H}_2(\text{g})$ 和 $\text{O}_2(\text{g})$ 在 Ag(s) 电极上的超电势分别为 0.87 和 0.98 V, 今用 Ag(s) 电极插入 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的 NaOH 溶液进行电解, 问在该条件下, 在两个银电极上首先发生什么反应? 此时外加电压为多少?

(设活度系数均为 1)

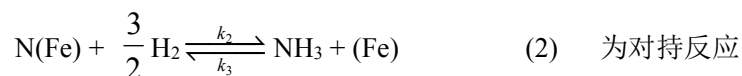
$\phi^\ominus(\text{Ag}_2\text{O}/\text{Ag}) = 0.344 \text{ V}$, $\phi^\ominus(\text{O}_2/\text{OH}^-) = 0.401 \text{ V}$ 。

四、问答题 (共 3 题 20 分)

26. 10 分 (5864)

5864

合成氨的反应机理：



试证明：

$$-\frac{d[\text{N}_2]}{dt} = \frac{k[\text{N}_2]}{(1 + \frac{K[\text{NH}_3]}{[\text{H}_2]^{\frac{3}{2}}})^2}$$

式中 $K = k_2/k_3$, k 为常数。

27. 5 分 (5111)

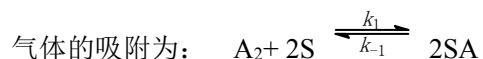
5111

在铁管的裂缝处或螺纹联结处特别容易受到腐蚀而生锈，这是什么原因？

28. 5 分 (7102)

7102

如果气体分子 A_2 吸附时解离成两个粒子，而且各占一个活性中心，试证明：此时 Langmuir 吸附等温式为 $\theta = a^{1/2}p^{1/2}/(1+a^{1/2}p^{1/2})$



物理化学试卷

班级_____ 姓名_____ 分数_____

一、选择题 (共 5 题 8 分)

1. 2 分 (6644)

6644

在临界温度时, 纯液体的表面张力

()

- (A) 大于零 (B) 小于零
(C) 等于零 (D) 无法确定

2. 2 分 (6643)

6643

纯液体温度升高时, 表面张力

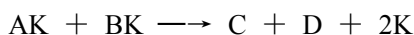
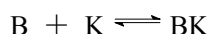
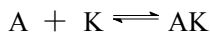
()

- (A) 随温度升高指数增大
(B) 随温度升高线性降低
(C) 随温度呈对数变化
(D) 不变

3. 2 分 (7184)

7184

在催化剂表面上进行的双分子气相反应, 其机理为:



若催化剂表面是均匀的, 表面反应为控制步骤, 且 A、B 的吸附皆弱, 则反应表现为几级?

()

- (A) 零级 (B) 一级
(C) 二级 (D) 无数级

4. 1 分 (7073)

7073

描述固体对气体吸附的 BET 公式是在 Langmuir 理论的基础上发展而得的, 它与 Langmuir 理论的最主要区别是认为:

()

- (A) 吸附是多分子层的
(B) 吸附是单分子层的
(C) 吸附作用是动态平衡
(D) 固体的表面是均匀的

5. 1 分 (4216)

4216

用补偿法(对消法)测定可逆电池的电动势时, 主要为了: ()

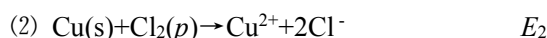
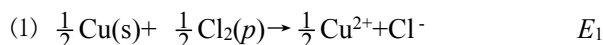
- (A) 消除电极上的副反应
- (B) 减少标准电池的损耗
- (C) 在可逆情况下测定电池电动势
- (D) 简便易行

二、填空题 (共 16 题 32 分)

6. 2 分 (4386)

4386

电池反应和电动势如下所示:



设(1)和(2)中各物质的活度均相同, 则 E_1 与 E_2 的关系为: _____。

7. 2 分 (6389)

6389

反应 $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{Br}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{Br}_2$, 随离子强度的增加, 反应速率_____, 若要改变反应速率 25%, 则离子强度应为_____。

8. 2 分 (7602)

7602

加聚反应中, 链的增长主要通过自由基或离子形式的_____与_____之间的反应来实现的。

9. 2 分 (4193)

4193

已知 $\text{Hg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Hg(l)}$ 的标准电极电势为 $E_1^\ominus(\text{Hg}^{2+}|\text{Hg})$, $\text{Hg}^{2+} + \text{e}^- \rightarrow \frac{1}{2} \text{Hg}_2^{2+}$ 的标准电极电势为

$E_2^\ominus(\text{Hg}_2^{2+}|\text{Hg}^{2+})$, 则 $\frac{1}{2} \text{Hg}_2^{2+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Hg(l)}$ 的电极电势表示式应为: $E_3^\ominus =$ _____。

*. 2 分 (6262)

已知: 玻耳兹曼常数 $k_B = 1.3806 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$, 普朗克常数 $h = 6.6262 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ 。

11. 2 分 (7259)

7259

沉降系数 (S) 的物理意义是_____, 在重力场中和离心场中的表达式分别是_____和_____。

12. 2 分 (4387)

4387

已知 $E^\ominus(\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}) = 0.337 \text{ V}$, $E^\ominus(\text{Cu}^+|\text{Cu}) = 0.521 \text{ V}$, 则 $E^\ominus(\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}^+) =$ _____。

13. 2 分 (7585)

7585

按照聚合反应机理来分, 聚合物可分为_____聚合物和_____聚合物两类。

14. 2 分 (6499)

6499

$K_3[Fe(C_2O_4)_3]$ 溶液, 经光作用可使 Fe^{3+} 被还原, 而 $C_2O_4^{2-}$ 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_____。

15. 2 分 (7222)

7222

对于 AgI 的水溶胶, 当以 $AgNO_3$ 为稳定剂时, 如果 ξ 电势为 0, 即等电态时的胶团结构为:_____。

16. 2 分 (3909)

3909

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 Li^+ 的迁移数为 0.3364, 则 Cl^- 离子的摩尔电导率 $\lambda_m(Cl^-)$ 为: _____

17. 2 分 (6491)

6491

CH_2CO 光照射分解为 C_2H_4 及 CO , 当吸收光强 $I_a = 4.8 \times 10^{-9}\text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}$, 且 $\Phi(C_2H_4) = 1$, $\Phi(CO) = 2$, 则 15.2 min 内产品的物质的量 $n(CO) =$ _____, $n(C_2H_4) =$ _____。

18. 2 分 (7490)

7490

在等体积相同浓度的 $AgNO_3$ 和 KI 混合液中, 加入适量的 HAc 和 $NaNO_3$, 则胶粒将优先吸附_____离子, 带_____电。

19. 2 分 (5717)

5717

某反应的表观活化能为 $50\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 在 300 K 下, 测其速率常数, 若要求 k 的测定误差在 1.5% 以内, 则恒温槽的控温精度为 _____, 因为 _____。

20. 2 分 (6307)

6307

对单分子反应速率理论, 在 Lindemann 理论基础上, Hinshelwood 提出了修正, 认为_____。

21. 2 分 (7556)

7556

乳状液有 O/W 型和 W/O 型, 牛奶是一种乳状液, 它被水稀释, 所以它属于_____型。

三、计算题 (共 4 题 40 分)

22. 15 分 (6719)

6719

18℃时, 测定了下列电池的电动势 E :



若溶液 S 中含有 $0.1\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{ NaNO}_3$ 及 $0.01\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{ Ca(NO}_3)_2$ 时, $E_1 = 324.3\text{ mV}$; 当溶液 S 中含有 $0.1\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{ NaNO}_3$ 但含 Ca^{2+} 不同时, $E_2 = 311.1\text{ mV}$ 。

(1) 写出电极反应和电池反应;

(2) 计算在后一种情况下溶液 S 中 Ca^{2+} 的浓度。

23. 10 分 (3636)

3625

用 0.1 A 的电流, 从 200 ml 浓度为 $0.1\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 的 AgNO_3 溶液中分离 Ag, 从溶液中分离出一半银所需时间为: ()

(A) 10 min

(B) 16 min

(C) 100 min

(D) 160 min

24. 10 分 (5474)

5474

有一反应 $m\text{A} \rightarrow n\text{B}$ 是一基元反应, 其动力学方程为 $-\frac{1}{m} \frac{dc_A}{dt} = kc_A^m$, c_A 单位是

$\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, 问:

(1) k 的单位是什么?

(2) 写出 B 的生成速率方程 $\frac{dc_B}{dt}$;

(3) 分别写出当 $m=1$ 和 $m\neq 1$ 时 k 的积分表达式。

25. 5 分 (4882)

4882

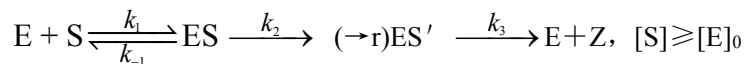
在 $1\text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的 HCl 中, 有两种不同的金属 Pt 和 Hg, 今维持两者的电势相等 (-0.40 V), 求 298 K 时, 1 h 内不同金属上 H_2 的析出量。已知在 Pt, Hg 上, 析出 H_2 的交换电流密度 j_0 分别是 7.9×10^{-4} 和 $0.79\times 10^{-12}\text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ (设传递系数 $\alpha=0.5$)。

四、问答题 (共 3 题 20 分)

26. 10 分 (6590)

6590

酶催化反应历程为:



其中 ES , ES' 可应用稳态近似, 请求催化速率常数 k_c 及 Michaelis 常数 $K(M)$ 之表达式, 其中只含有 k_1 、 k_{-1} 、 k_2 、 k_3 。

27. 5 分 (5110)

5110

用方程表示铁在潮湿空气中受到腐蚀而最终生成 $Fe(OH)_3$ 的过程。

28. 5 分 (6834)

6834

试判断苯在清洁的水面上能否铺展?

已知: $\gamma_{\text{苯-水}} = 35 \times 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$; $\gamma_{\text{苯}} = 28.9 \times 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$;

$\gamma_{\text{水}} = 72.7 \times 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$; 温度为 293 K

苯与水互溶达饱和后, $\gamma_{\text{水}} = 62.4 \times 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$; $\gamma_{\text{苯}} = 28.8 \times 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$

物理化学试卷

班级_____ 姓名_____ 分数_____

一、选择题 (共 9 题 16 分)

1. 2 分 (7148)

7148

若气体 A 在某催化剂上的吸附活化能 E_a 与覆盖度的关系为 $E_a = E_a^0 + \mu \ln \theta$,

μ 为常数, 则其吸附速率服从下列哪种方程式: ()

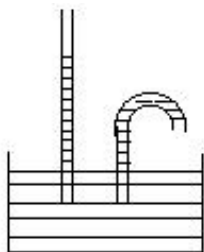
- (A) Langmuir 速率方程式 (B) Elovich 速率方程式
(C) Kwan 速率方程式 (D) 以上 A、B、C 皆可

2. 2 分 (6669)

6669

有两根半径相同的玻璃毛细管插入水中, 水面上升高度为 h , 其中一根在 $1/2 h$ 处使其弯曲向下, 试问水在此毛细管端的行为是: ()

- (A) 水从毛细管端滴下
(B) 毛细管端水面呈凸形弯月面
(C) 毛细管端水面呈凹形弯月面
(D) 毛细管端水面呈水平面



3. 2 分 (7062)

7062

兰缪尔吸附等温式所基于的一个假定是: ()

- (A) 吸附热是个常数
(B) 平整的固体表面
(C) 理想的气体行为
(D) 吸附和脱附的活化能均为零

4. 2 分 (7145)

7145

若气体 A 在催化剂上的吸附活化能 E_a 不随覆盖度 θ 变化, 则其吸附速率服从下列那种方程式? ()

- (A) Langmuir 速率方程式 (B) Elovich 速率方程式
(C) Kwan 速率方程式 (D) 以上 A、B、C 皆可

5. 2 分 (7026)

7026

已知某气体在一吸附剂上的吸附热随吸附量线性降低, 此种气体在吸附剂上的吸附满足: ()

- (A) Langmuir 等温式 (B) Freundlich 等温式
(C) Temkin 等温式 (D) 以上三种皆可

6. 2 分 (6954)

6954

对于亲水性表面, 其各界面张力之间关系是: ()

- (A) $\gamma_{s-l} > \gamma_{s-g}$
(B) $\gamma_{s-l} < \gamma_{s-g}$
(C) $\gamma_{s-l} = \gamma_{s-g}$
(D) 不能确定

7. 2 分 (6674)

6674

在空间轨道上运行的宇宙飞船中, 漂浮着一个足够大的水滴, 当用一根内壁干净、外壁油污的玻璃毛细管接触水滴时, 将会出现: ()

- (A) 水并不进入毛细管
(B) 水进入毛细管并达到管内一定高度
(C) 水进入毛细管并达到管的另一端
(D) 水进入毛细管并从另一端滴出

8. 1 分 (6607)

6607

298 K 时, 水-空气的表面张力 $\gamma = 7.17 \times 10^{-2} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$, 若在 298 K, 标准压力

p^\ominus 下, 可逆地增加 $4 \times 10^{-4} \text{ m}^2$ 水的表面积, 环境对体系应做的功 W 为: ()

$(\Delta U = Q - W)$

- (A) $-2.868 \times 10^{-5} \text{ J}$
(B) $2.868 \times 10^{-5} \text{ J}$
(C) $-7.17 \times 10^{-5} \text{ J}$
(D) $7.17 \times 10^{-5} \text{ J}$

9. 1 分 (4689)

4689

醌氢醌电极属于: ()

- (A) 第一类电极 (B) 第二类电极
(C) 离子选择电极 (D) 氧化-还原电极

二、填空题 (共 9 题 24 分)

*. 5 分 (3689)

3689

在希托夫法测定迁移数的实验中, 用 Ag 电极电解 AgNO_3 溶液, 测出在阳极部 AgNO_3 的浓度增加了 $x \text{ mol}$, 而串联在电路中的 Ag 库仑计上有 $y \text{ mol}$ 的 Ag 析出, 则 Ag^+ 的迁移数为_____。

11. 5 分 (4081)

4081

质量摩尔浓度为 m 的 H_2SO_4 水溶液, 其离子平均活度 a_{\pm} 与平均活度系数 γ_{\pm} 及 m 之间的关系是:

- ()
- (A) $a_{\pm} = \gamma_{\pm} m$
- (B) $a_{\pm} = \sqrt[3]{4} \gamma_{\pm} m$
- (C) $a_{\pm} = \sqrt[4]{27} \gamma_{\pm} m$
- (D) $a_{\pm} = 4\gamma_{\pm}^3 m^3$

12. 2 分 (4282)

4282

某化学反应在等温、等压下进行 (298 K , p^{\ominus}), 测得其热效应为 Q_1 , 若将此反应组成可逆电池在同样温度、压力下可逆放电 (反应的物质量与上面相同), 测得热效应为 Q_2 (n 为已知)。以上两过程功的差值为 _____, 电池的温度系数 $(\partial E / \partial T)_p =$ _____。

13. 2 分 (4909)

4909

以 Cu 为电极, 电解 $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ CuSO}_4$ 溶液 ($\text{pH} = 3$), 则在阴极上的电极反应 _____, 阳极上的电极反应 _____。

已知: H_2 在 Cu 电极上, $\eta = 0.5 \text{ V}$, $\phi^{\ominus}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0.337 \text{ V}$,

O_2 在 Cu 电极上, $\eta = 0 \text{ V}$, $\phi^{\ominus}(\text{O}_2/\text{H}^+, \text{H}_2\text{O}) = 1.229 \text{ V}$ 。

14. 2 分 (4157)

4157

将反应 $\text{Hg}_2^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{Hg}_2\text{SO}_4(\text{s})$ 设计成电池的表示式为:

_____。

15. 2 分 (4858)

4858

电池放电时, 随电流密度增加阳极电位变 _____, 阴极电位变 _____, 正

极变 _____, 负极变_____。

16. 2 分 (5157)

5157

酸性介质的氢-氧燃料电池, 其正极反应为_____,
负极反应为_____。

17. 2 分 (4949)

4949

电解工业中, 为了衡量一个产品的经济指标, 需要计算电能效率, 它的表达式是_____。

18. 2 分 (4888)

4888

超电势测量采用的是三电极体系, 即研究电极、辅助电极和参比电极, 其中辅助电极的作用是_____, 参比电极的作用是_____。

三、计算题 (共 4 题 40 分)

19. 15 分 (4709)

4709

试用电动势法求 $\text{Ag}_2\text{O}(\text{s})$ 在大气中的分解温度, 设大气压力为 101.3 kPa, 其中含 O_2 物质的量分数为 0.21。已知 298 K 时, $E^\ominus(\text{Ag}_2\text{O}|\text{Ag}) = 0.344 \text{ V}$, $E^\ominus(\text{O}_2|\text{OH}^-) = 0.401 \text{ V}$, $\Delta_f H_m^\ominus(\text{Ag}_2\text{O}) = -30.56 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 设 Ag_2O 的分解反应热不随温度变化。

20. 10 分 (5420)

5420

298 K 时, $\text{N}_2\text{O}_5(\text{g})$ 分解反应半衰期 $t_{1/2}$ 为 5.7 h, 此值与 N_2O_5 的起始浓度无关, 试求:

(甲) 该反应的速率常数

(乙) 作用完成 90% 时所需时间。

21. 10 分 (6058)

6058

A 和 B 的混和物在 300 K 时压力均为 13.33 kPa, $d_A = 0.3 \text{ nm}$, $d_B = 0.4 \text{ nm}$, 300 K 时平均相对速率 $v_R = 5.00 \times 10^2 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, $k = 1.18 \times 10^5 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, $E_a = 40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(1) 计算 Z_{AB} ;

(2) 计算 E_C 和 P (方位因子)。

22. 5 分 (7268)

7268

金溶胶的浓度为 0.5%, 设胶粒的半径为 $0.5 \times 10^{-7} \text{ m}$, 金的密度为 $1.92 \times 10^4 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, 试计算 0℃ 时, 该溶胶的渗透压。

四、问答题 (共 3 题 20 分)

23. 10 分 (5607)

5607

对同样的反应物, 常遇到一些平行的一级反应竞争发生, 因为从热力学上看来, 很多种产物都是可能产生的。试证明对于反应:



即使 k_1 和 k_2 的值不同, B 和 C 的半衰期却表观为相同的。

24. 5 分 (7451)

7451

以等体积的 $8 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{KI}$ 和 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{AgNO}_3$ 溶液混合制备 AgI 溶胶, 试写出该溶胶的胶团结构示意图, 并比较电解质 CaCl_2 , MgSO_4 , Na_2SO_4 , NaNO_3 对该溶胶聚沉能力的大小。

25. 5 分 (6833)

6833

已知 293 K 时, 水-空气的表面张力为 $0.0728 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$, 汞-水间的表面张力为 $0.375 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$, 汞-空气的表面张力为 $0.483 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ 。判断水能否在汞的表面上铺展开来?

物理化学试卷

班级_____ 姓名_____ 分数_____

一、选择题 (共 9 题 16 分)

1. 2 分 (7114)

7114

气体在固体表面上发生等温吸附过程, 熵如何变化? ()

- (A) $\Delta S > 0$ (B) $\Delta S < 0$
(C) $\Delta S = 0$ (D) $\Delta S \geq 0$

2. 2 分 (6849)

6849

将半径相同的三根玻璃毛细管分别插入水、乙醇水溶液和 NaCl 水溶液中, 三根毛细管中液面上升高度分别为 h_1 , h_2 , h_3 , 则: ()

- (A) $h_1 > h_2 > h_3$ (B) $h_1 > h_3 > h_2$
(C) $h_3 > h_1 > h_2$ (D) $h_2 > h_1 > h_3$

3. 2 分 (6668)

6668

将一毛细管端插入水中, 毛细管中水面上升 5 cm, 若将毛细管向下移动, 留了 3 cm 在水面, 试问水在毛细管上端的行为是: ()

- (A) 水从毛细管上端溢出
(B) 毛细管上端水面呈凸形弯月面
(C) 毛细管上端水面呈凹形弯月面
(D) 毛细管上端水面呈水平面

4. 2 分 (6679)

6679

气固相反应 $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$ 已达平衡。在其它条件不变的情况下, 若把 $\text{CaCO}_3(\text{s})$ 的颗粒变得极小, 则平衡将: ()

- (A) 向左移动
(B) 向右移动
(C) 不移动
(D) 来回不定移动

5. 2 分 (6812)

6812

纯水的表面张力为 γ_1 , 某溶质的表面张力为 γ_2 , 且 $\gamma_2 > \gamma_1$, 制成水溶液后, 溶质的表面浓度为 c_s , 本体浓度为 c , 则: ()

- (A) $c_s > c$
(B) $c_s < c$

(C) $c_s = c$

(D) $c_s = 0$

6. 2 分 (6660)

6660

汞不湿润玻璃, 其密度 $\rho = 1.35 \times 10^4 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, 水湿润玻璃, 密度 $\rho = 0.9965 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, 汞在内径为 $1 \times 10^{-4} \text{ m}$ 的玻璃管内下降 h_1 , 在直径为 $1 \times 10^{-3} \text{ m}$ 的玻璃管内下降 h_2 ; 水在直径为 $1 \times 10^{-4} \text{ m}$ 的玻璃管内上升 h_3 , 在直径为 $1 \times 10^{-3} \text{ m}$ 的玻璃管内上升 h_4 , 令 $h_1/h_2 = A$, $h_3/h_4 = B$, 则有: ()

(A) $A > B$

(B) $A < B$

(C) $A = B$

(D) 不能确定 A 与 B 的关系

7. 2 分 (7027)

7027

已知某气体在一吸附剂上吸附热随吸附量呈对数下降, 此种气体在吸附剂上的吸附满足: ()

(A) Langmuir 等温式 (B) Freundlich 等温式

(C) Temkin 等温式 (D) 以上三种皆可以

8. 1 分 (7107)

7107

吸附理论主要用来描述: ()

(A) 均相催化

(B) 多相催化

(C) 酸碱催化

(D) 酶催化

9. 1 分 (4490)

4490

已知 $\phi^\ominus(\text{Zn}^{2+}, \text{Zn}) = -0.763 \text{ V}$, 则下列电池反应的电动势为:



(A) -0.763 V

(B) 0.763 V

(C) 0 V

(D) 无法确定

二、填空题 (共 9 题 24 分)

*. 5 分 (3839)

3839

(1) 定温下, 比较 H^+ , $\frac{1}{3} \text{La}^{3+}$, OH^- , $\frac{1}{2} \text{SO}_4^{2-}$ 这四种离子在无限稀释水溶液条件下的摩尔电导率, 哪个最大?

(2) 相同温度下, 各种不同钠盐的水溶液中, 钠离子的迁移数是否相等?

11. 5 分 (3688)

3688

在希托夫法测定迁移数的实验中, 用 Pt 电极电解 AgNO_3 溶液, 在 100 g 阳极部的溶液中含 Ag^+ 的物质的量在反应前后分别为 $a \text{ mol}$ 和 $b \text{ mol}$, 在串联的铜库仑计中有 $c \text{ g}$ 铜析出, 则 Ag^+ 的迁移数计算式为: _____。 [$M_r(\text{Cu})=64$]

12. 2 分 (4201)

4201

写出 25°C 时, 电池 $\text{Sb(s)} \mid \text{Sb}_2\text{O}_3(\text{s}) \mid \text{KOH}(m), \text{KCl}(m') \mid \text{H}_2(\text{g}, p^\ominus), \text{Pt}$ 的
负极反应 _____, 正极反应 _____,
以及电池的总反应 _____。

13. 2 分 (4934)

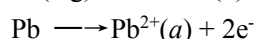
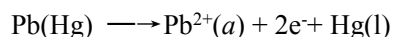
4934

已知 $\phi^\ominus(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0.440 \text{ V}$, $\phi^\ominus(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0.337 \text{ V}$, 在 $25^\circ\text{C}, p^\ominus$ 时,
以 Pt 为阴极, 石墨为阳极, 电解含有 $\text{FeCl}_2(0.01 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1})$ 和 CuCl_2
($0.02 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$) 的水溶液, 若电解过程不断搅拌溶液, 且超电势可忽略不计, 则最先析出的金属是 _____。

14. 2 分 (4441)

4441

下列两个反应:



其电极电势公式分别为 _____ 及 _____,

这两个反应相应的 ϕ 及 ϕ^\ominus 是否相同?

15. 2 分 (4890)

4890

采用三电极装置研究超电势时, 一般采用鲁金毛细管, 其作用为 _____,
采用搅拌其作用为 _____。

16. 2 分 (4801)

4801

电池 $\text{Pb(s)} \mid \text{H}_2\text{SO}_4(m) \mid \text{PbO}_2(\text{s})$, 作为原电池时, 负极是 _____, 正极是 _____; 作为电解池时, 阳极是 _____, 阴极是 _____。

17. 2 分 (4920)

4920

在锌电极上, H_2 的超电势为 0.75 V , 电解一含 Zn^{2+} 的浓度为 $1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$

的溶液, 为了不使 $\text{H}_2(\text{g})$ 析出, 问溶液的 pH 值应控制在 _____。

已知 25°C 时, $\phi^\ominus(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0.763 \text{ V}$ 。

18. 2 分 (4884)

4884

从能量的利用上看, 超电势的存在有其不利的方面。但在工业及分析等方面, 超电势的现象也被广泛的应用, 试举出二个利用超电势的例子 _____。

三、计算题 (共 4 题 40 分)

19. 15 分 (6719)

6719

18°C 时, 测定了下列电池的电动势 E :

$\text{Hg}(\text{l})|\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s})|\text{KCl}(1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3})||\text{溶液 S}|\text{CaC}_2\text{O}_4(\text{s})|\text{Hg}_2\text{C}_2\text{O}_4(\text{s})|\text{Hg}(\text{l})$

若溶液 S 中含有 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ NaNO}_3$ 及 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ Ca}(\text{NO}_3)_2$ 时, $E_1 = 324.3 \text{ mV}$; 当溶液 S 中含有 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ NaNO}_3$ 但含 Ca^{2+} 不同时, $E_2 = 311.1 \text{ mV}$ 。

(1) 写出电极反应和电池反应;

(2) 计算在后一种情况下溶液 S 中 Ca^{2+} 的浓度。

20. 10 分 (5360)

5360

气相反应 $2\text{NO}_2 + \text{F}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2\text{F}$, 当 2 mol NO_2 和 3 mol F_2 在 400 dm^3 的反应釜中混合, 已知 300 K 时, $k = 38 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 反应速率方程为: $r = k[\text{NO}_2][\text{F}_2]$ 。试计算反应 10 s 后, NO_2 , F_2 , NO_2F 在反应釜中物质的量。

21. 10 分 (6012)

6012

乙炔热分解反应是双分子反应, 其临界能为 $190.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 分子直径 $5 \times 10^{-8} \text{ cm}$, 求:

(a) 800 K 、 101325 Pa 下在单位时间、单位体积内分子碰撞数 Z ;

(b) 反应速率常数;

(c) 初始反应速率。

22. 5 分 (7663)

7663

有一单体和二聚体达成平衡的体系 $2\text{P} \rightleftharpoons \text{P}_2$, 已知单体的摩尔质量为 $M = 1.00$

$\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, 用渗透压法测出该体系的数均摩尔质量为 $\overline{M}_n = 1.25 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, 试求该平衡常数。

四、问答题 (共 3 题 20 分)

23. 10 分 (5435)

5435

A 和 B 按化学计量反应生成 P, 即 $A+B \longrightarrow P$ 。若混合 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ A 和 $10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ B, 发现 A 浓度的对数对时间作图是一直线。

(A) 问 A 的反应级数

(B) 写出与动力学和化学计量相一致的机理

(C) 按所写的机理, B 的反应级数是多少?

(D) A 消耗的半衰期是 100 s, 若 B 的浓度从 $10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 变到 $20 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 半衰期会是多少?

(E) 由(D)所给的半衰期, 计算 A 与 B 反应的速率常数并标明单位。

24. 5 分 (7562)

7562

乳化剂为什么能使乳状液稳定存在?

25. 5 分 (6645)

6645

由热力学关系式证明下式成立:

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