

化学专业《物理化学》下册期末考试试卷(2) (时间 120 分钟)

题号	一	二	三	四	五	六	七	八	得分
得分									

得分	评卷人	复核人

一、单项选择题 (每小题 2 分, 共 30 分)

- 在浓度为 c_1 的 HCl 与浓度 c_2 的 BaCl₂ 混合溶液中, H⁺ 离子迁移数可表示成: ()
 (A) $\lambda_m(\text{H}^+)/[\lambda_m(\text{H}^+) + \lambda_m(\text{Ba}^{2+}) + 2\lambda_m(\text{Cl}^-)]$
 (B) $c_1\lambda_m(\text{H}^+)/[c_1\lambda_m(\text{H}^+) + 2c_2\lambda_m(\frac{1}{2}\text{Ba}^{2+}) + (c_1 + 2c_2)\lambda_m(\text{Cl}^-)]$
 (C) $c_1\lambda_m(\text{H}^+)/[c_1\lambda_m(\text{H}^+) + c_2\lambda_m(\text{Ba}^{2+}) + \lambda_m(\text{Cl}^-)]$
 (D) $c_1\lambda_m(\text{H}^+)/[c_1\lambda_m(\text{H}^+) + 2c_2\lambda_m(\text{Ba}^{2+}) + 2c_2\lambda_m(\text{Cl}^-)]$
- 已知 $\Lambda_m^\infty(\text{H}_2\text{O}, 291\text{K}) = 4.89 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$, 此时 (291K) 纯水中的 $m(\text{H}^+) = m(\text{OH}^-) = 7.8 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$, 则该温度下纯水的电导率为 ()
 (A) $3.81 \times 10^{-9} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ (B) $3.81 \times 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$
 (C) $7.63 \times 10^{-9} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ (D) $7.63 \times 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$
- 在电极—溶液界面处形成双电层, 其中扩散层的厚度 δ 与溶液中相关离子浓度 m 的大小关系是: ()
 (A) m 增大, δ 增大 (B) m 增大, δ 变小
 (C) 两者无关 (D) 两者关系不确定
- 离子电迁移率的单位可以表示成 ()
 (A) $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ (B) $\text{m} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$ (C) $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$ (D) s^{-1}
- 对于给定离子 B, 应当满足下列条件中的哪几个, 才能使离子的摩尔电导率 Λ_m 和离子淌度 U_b 为常数。(a) 强电解质溶液; (b) 无限稀释溶液; (c) 一定温度下; (d) 一定溶剂下; (e) 一定的共存离子 ()
 (A) a, b, c, d (B) a, b, c, d, e
 (C) b, c, d (D) b, c, d, e
- 关于反应速率 r , 表达不正确的是: ()
 (A) 与体系的大小无关而与浓度大小有关
 (B) 与各物质浓度标度选择有关;
 (C) 可为正值也可为负值;
 (D) 与反应方程式写法无关。

- 关于反应级数, 说法正确的是()
 (A) 只有基元反应的级数是正整数; (B) 反应级数不会小于零;
 (C) 催化剂不会改变反应级数; (D) 反应级数都可以通过实验确定
- 有相同初始浓度的反应物在相同的温度下, 经一级反应时, 半衰期为 $t_{1/2}$; 若经二级反应, 其半衰期为 $t_{1/2}'$, 那么: ()
 (A) $t_{1/2} = t_{1/2}'$; (B) $t_{1/2} > t_{1/2}'$; (C) $t_{1/2} < t_{1/2}'$; (D) 两者大小无法确定
- 对自由基反应 $\text{A} + \text{B} - \text{C} \rightarrow \text{A} - \text{B} + \text{C}$, 已知摩尔等压反应热为 $-90 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, B—C 的键能是 $210 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 那么逆向反应的活化能 ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) 为()
 (A) 10.5 (B) 100.5 (C) 153 (D) 300
- 由气体碰撞理论可知, 分子碰撞次数: ()
 (A) 与温度无关; (B) 与温度成正比;
 (C) 与绝对温度成正比; (D) 与绝对温度的平方根成正比
- 一个化学体系吸收了光子之后, 将引起下列哪种过程: ()
 (A) 引起化学反应; (B) 产生荧光;
 (C) 发生无辐射跃迁; (D) 过程不能确定。
- 在液面上, 某一小面积 S 周围表面对 S 有表面张力, 下列叙述不正确的是 ()
 A、表面张力与液面垂直
 B、表面张力与 S 的周边垂直
 C、表面张力沿周边与表面相切
 D、表面张力的合力在凸液面指向液体内部 (曲面球心), 在凹液面指向液体外部
- 已知 20°C 时水~空气的界面张力为 $7.27 \times 10^{-2} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$, 当在 20°C 下可逆地增加水的表面积 4 cm^2 , 则系统的 ΔG 为 ()
 A、 $2.91 \times 10^{-5} \text{ J}$ B、 $2.91 \times 10^{-1} \text{ J}$ C、 $-2.91 \times 10^{-5} \text{ J}$ D、 $-2.91 \times 10^{-1} \text{ J}$
- 弯曲液面下的附加压力与表面张力的联系与区别在于 ()
 A、产生的原因与方向相同, 而大小不同
 B、作用点相同, 而方向和大小不同
 C、产生的原因相同, 而方向不同
 D、作用点相同, 而产生的原因不同
- 对大分子溶液发生盐析的现象, 不正确的说法是 ()
 A、加入大量电解质才能使大分子化合物从溶液中析出
 B、盐析过程与电解质用量无关
 C、盐析的机理包括电荷中和去极化两个方面
 D、电解质离子的盐析能力与离子价态关系不大

得分	评卷人	复核人

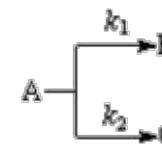
二、填空题（每空 1 分，共 10 分）

- 1、298K 时，当 H_2SO_4 溶液的浓度从 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 增加到 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时，其电导率 κ 将_____和摩尔电导率 Λ_m _____。（填增加、减少或不变）
- 2、有浓度都是 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的 KCl ， CaCl_2 ， Na_2SO_4 和 AlCl_3 四个电解质溶液，其中平均活度系数 γ_{\pm} 最大的是_____溶液；最小的是_____溶液。
- 3、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
- 4、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。
- 5、小晶粒的熔点_____大块固体熔点
小晶粒的溶解度_____大块固体溶解度
- 6、溶胶粒子的半径在_____之间

得分	评卷人	复核人

三、证明题（共 10 分）

对于级数相同的两平行反应：



若总反应的活化能为 E ，试证明：

$$E = \frac{k_1 E_1 + k_2 E_2}{k_1 + k_2}$$

得分	评卷人	复核人

四、计算题（共 50 分）

1、（10 分）在 298K 有电池： $\text{Pt}, \text{H}_2(\text{P}^\ominus) \mid \text{HI}(\text{m}) \mid \text{AuI}(\text{s}) + \text{Au}(\text{s})$ ，已知当 HI 浓度 $m=1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时， $E=0.97\text{V}$ ；当 $m=3.0 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时， $E=0.41\text{V}$ ，电极 $\text{Au}^+ \mid \text{Au}(\text{s})$ 的 ϕ^\ominus 为 1.68V ，试求：

- (1) HI 溶液的浓度为 $3.0 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时的 γ_{\pm} 。
- (2) $\text{AuI}(\text{s})$ 的活度积 K_{sp} 。

2、（10 分）. 298 K 时，有如下两个反应：(a) $2\text{Hg}(\text{l}) + \text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) = 2\text{Hg}^{2+} + 4\text{OH}^-$
 (b) $2\text{Hg}(\text{l}) + \text{O}_2(\text{水中溶解态}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) = 2\text{Hg}^{2+} + 4\text{OH}^-$ 将反应 (a) 设计成电池，其 $E = -0.453 \text{ V}$ 。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？

3、（10 分）偶氮甲烷分解反应 $\text{CH}_3\text{NNCH}_3(\text{g}) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6(\text{g}) + \text{N}_2(\text{g})$
 为一级反应。287 °C 时，一密闭容器中 $\text{CH}_3\text{NNCH}_3(\text{g})$ 初始压力为 21.332 kPa，1000 s 后总压为 22.732 kPa，求 k 及 $t_{1/2}$

5、(10分) 373K时,水的表面张力为 $0.0589\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$,密度为 $958.4\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$,问直径为 $1\times 10^{-7}\text{m}$ 的气泡内(即球形凹面上),在373K时的水蒸气压力为多少?在 101.325kPa 外压下,能否从373K的水中蒸发出直径为 $1\times 10^{-7}\text{m}$ 的蒸气泡?

4、(10分)把半径为 R 的毛细管插在某液体中,设该液体与玻璃间的接触角为 θ ,毛细管中液体所成凹面的曲率半径为 R' ,液面上升到 h 高度后达到平衡。试证明该液体的表面张力 γ 可近似地表示为 $\gamma = \frac{gh\rho R}{2\cos\theta}$,式中 g 为重力加速度, ρ 为液体的密度。

物理化学(下册)2卷 标准答案及评分细则

一、单项选择题(共30分,每小题2分)

1、B 2、B 3、A 4、C 5、C 6、C 7、D 8、D 9、B
10、D 11、D 12、A 13、A 14、C 15、B

二、填空题(共10分,每空1分)

1、增加,减少 2、KCl, AlCl₃ 3、143 d 4、小,大。
5、<, > 6、10⁻⁹至10⁻⁷m

三、证明题(共10分)

证明: 设两反应均为n级反应, 且指前因子相同, 则反应速率方程为

$$-\frac{dc_A}{dt} = (k_1 + k_2)c_A^n = kc_A^n$$

$$k = (k_1 + k_2) \Rightarrow A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) = A \left[\exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right) + \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right) \right] \quad (5 \text{分})$$

上式对T求导数

$$\frac{E}{RT^2} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) = \frac{1}{RT^2} \left[E_1 \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right) + E_2 \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right) \right]$$

$$kE = k_1 E_1 + k_2 E_2 \Rightarrow E = \frac{k_1 E_1 + k_2 E_2}{k} \quad (5 \text{分})$$

四、计算题(共50分)

1、(10分)(1) 电池反应: $1/2H_2(P^\ominus) + AuI(s) = H^+(a_{H^+}) + I^-(a_{I^-}) + Au(s)$

$$E = (\phi_{AuI, Au, I^-}^\ominus - \phi_{H^+, H_2}^\ominus) - \frac{RT}{F} \ln \left(\gamma_{\pm} \frac{m}{m^\ominus} \right)^2 \quad (2 \text{分})$$

$$m=1 \times 10^{-4} \text{时}, \gamma_{\pm} \approx 1, \phi_{AuI, Au, I^-}^\ominus = 0.97 + \frac{RT}{F} \ln(1 \times 10^{-4})^2 = 0.4971V \quad (2 \text{分})$$

$$m=3.0 \text{时}, 0.41 = 0.4971 - \frac{RT}{F} \ln(\gamma_{\pm} \times 3.0)^2$$

$$\gamma_{\pm} = 1.818 \quad (2 \text{分})$$

(2) 设计电池为: $Au(s) / Au^+(a_{Au^+}) // I^-(a_{I^-}) / AuI(s) + Au(s)$ (1分)

$$E^\ominus = \phi_{AuI, Au, I^-}^\ominus - \phi_{Au^+, Au}^\ominus = 0.4971 - 1.68 = -1.1829V$$

$$\ln K_{sp} = \frac{ZE^\ominus F}{RT} = \frac{1 \times (-1.1829) \times 96500}{8.314 \times 298} = -46.07$$

$$K_{sp} = 9.79 \times 10^{-21} \quad (3 \text{分})$$

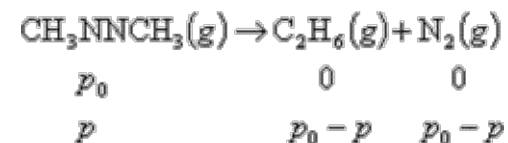
2、(10分)(1) $Hg(l) | Hg^{2+} || OH^- | O_2(g), Pt$ (4分)

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

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

$[Hg^{2+}] = 2.27 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ Hg^{2+} 浓度大于此值时不再反应。 (2分)

3、(10分) 解: 设在t时刻 $CH_3NNCH_3(g)$ 的分压为p,



1000s后

$$2p_0 - p = 22.732 \Rightarrow p = 2 \times 21.332 - 22.732 = 19.932 \text{ kPa} \quad (5 \text{分})$$

对密闭容器中的气相反应, 可以用分压表示组成:

$$\frac{p}{p_0} = \exp(-kt) \Rightarrow k = -\frac{1}{t} \ln \left(\frac{p}{p_0} \right) = -\frac{1}{1000} \ln \left(\frac{19.932}{21.332} \right) = 6.79 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = 1.02 \times 10^4 \text{ s} \quad (5 \text{分})$$

4、(10分) 证 $R/R' = \cos \theta, R' = \frac{R}{\cos \theta}$ 2分

$$p_s = \frac{2\gamma}{R'} = (\rho_l - \rho_g) gh \approx \rho_l gh \quad 3 \text{分}$$

$$\gamma = \frac{1}{2} R' \rho gh = \frac{\rho gh R}{2 \cos \theta} \quad 5 \text{分}$$

5、(10分)

$$\ln \frac{p}{p_0} = \frac{2\gamma M}{RT \rho R'}$$

$$= (2 \times 0.0589 J \cdot m^{-2} \times 18 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}) \div \quad 6 \text{分}$$

$$\left[8.314 J \cdot K^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 373 K \times 958.4 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \times (-0.5 \times 10^{-7} \text{ m}) \right]$$

$$= -0.01427$$

$$\frac{p}{p_0} = 0.9858 \quad 2 \text{分}$$

$p = 99.89 \text{ kPa}$
气泡内蒸汽压小于外压, 这么小的气泡蒸不出来 2分