

化学专业《物理化学》下册期末考试试卷(1) (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)						

- 0.001 mol · kg⁻¹ K₃[Fe(CN)₆] 水溶液的离子强度为: ()
 (A) 6.0 × 10⁻³ mol · kg⁻¹ (B) 5.0 × 10⁻³ mol · kg⁻¹
 (C) 4.5 × 10⁻³ mol · kg⁻¹ (D) 3.0 × 10⁻³ mol · kg⁻¹
- 电导测定应用广泛, 但下列问题中哪个是不能用电导测定来解决的()
 (A) 求难溶盐的溶解度 (B) 求弱电解质的解离度
 (C) 求平均活度系数 (D) 测电解质溶液的浓度
- 298 K 时, 0.005 mol · kg⁻¹ 的 KCl 和 0.005 mol · kg⁻¹ 的 NaAc 溶液的离子平均活度系数分别为 $\gamma_{\pm, 1}$ 和 $\gamma_{\pm, 2}$, 则有 ()
 (A) $\gamma_{\pm, 1} = \gamma_{\pm, 2}$ (B) $\gamma_{\pm, 1} > \gamma_{\pm, 2}$ (C) $\gamma_{\pm, 1} < \gamma_{\pm, 2}$ (D) $\gamma_{\pm, 1} \geq \gamma_{\pm, 2}$
- 金属与溶液间电势差的大小和符号主要取决于: ()
 (A) 金属的表面性质 (B) 溶液中金属离子的浓度
 (C) 金属与溶液的接触面积 (D) 金属的本性和溶液中原有的金属离子浓度
- 金属活性排在 H₂ 之前的金属离子, 如 Na⁺ 能优先 H⁺ 在汞阴极上析出, 这是由于: ()
 (A) $\phi^0(\text{Na}^+/\text{Na}) < \phi^0(\text{H}^+/\text{H}_2)$ (B) $\eta(\text{Na}) < \eta(\text{H}_2)$
 (C) $\phi(\text{Na}^+/\text{Na}) < \phi(\text{H}^+/\text{H}_2)$
 (D) H₂ 在汞上析出有很大的超电势, 以至于 $\phi(\text{Na}^+/\text{Na}) > \phi(\text{H}^+/\text{H}_2)$
- 已知 $A_m^\infty(\text{H}_2\text{O}, 291\text{K}) = 4.89 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$, 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 × 10⁻⁹ S · m⁻¹ (B) 3.81 × 10⁻⁶ S · m⁻¹
 (C) 7.63 × 10⁻⁹ S · m⁻¹ (D) 7.63 × 10⁻⁶ S · m⁻¹
- 基元反应体系 aA + dD → gG 的速率表达式中, 不正确的是: ()

- (A) $-d[\text{A}]/dt = k_{\text{A}}[\text{A}]^a[\text{D}]^d$; (B) $-d[\text{D}]/dt = k_{\text{D}}[\text{A}]^a[\text{D}]^d$;
 (C) $d[\text{G}]/dt = k_{\text{G}}[\text{G}]^g$; (D) $d[\text{G}]/dt = k_{\text{G}}[\text{A}]^a[\text{D}]^d$ 。

- 某反应速率常数 $k = 2.31 \times 10^{-2} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, 反应起始浓度为 1.0 mol · dm⁻³, 则其反应半衰期为: ()
 (A) 43.29 s; (B) 15 s; (C) 30 s; (D) 21.65 s。
- 反应 A + B → C + D 的速率方程为 $r = k[\text{A}][\text{B}]$, 则反应: ()
 (A) 是二分子反应; (B) 是二级反应但不一定是二分子反应;
 (C) 不是二分子反应; (D) 是对 A、B 各为一级的二分子反应。
- 有关绝对反应速率理论的叙述中, 不正确的是: ()
 (A) 反应分子组实际经历途径中每个状态的能量都是最低;
 (B) 势能垒是活化络合物分子在马鞍点的能量与反应物分子的能量之差;
 (C) 活化络合物在马鞍点的能量最高;
 (D) 反应分子组越过马鞍点后可能返回始态。
- 在低于室温的温度下, 在固体表面上的气体吸附一般是什么形式: ()
 (A) 形成表面化合物; (B) 化学吸附; (C) 液化; (D) 物理吸附。
- 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。
- 同一体系, 比表面自由能和表面张力都用 γ 表示, 它们 ()
 A、物理意义相同, 数值相同
 B、量纲和单位完全相同
 C、物理意义相同
 D、前者是标量, 后者是矢量, 数值相同, 单位不同
- 在空间轨道站中, 漂浮着一个足够大的水滴, 当用一内壁干净、外壁油污的毛细管接触水滴时: ()
 A、水不进入毛细管
 B、水进入毛细管并达到一定高度
 C、水进入直到毛细管另一端
 D、水部分进入并从另一端出来, 形成两端有水球
- 涉及溶液表面超量的说法中正确的是: ()
 (A) 溶液表面发生吸附后表面自由能增加;

- (B) 溶质的表面张力一定小于溶剂的表面张力；
 (C) 定温下，表面张力不随浓度变化时，浓度增大，表面超量不变；
 (D) 饱和溶液的表面不会发生吸附现象。

得分	评卷人	复核人

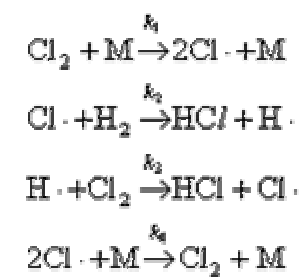
二、填空题（每空 1 分，共 10 分）

- 在 $10\text{cm}^3 1\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ KOH 溶液中加入 10cm^3 水，其电导率将_____，摩尔电导率将_____（填入增加、减小、不能确定）。
- 测定电解质溶液电导时必须采用_____电源，以防止_____。
- ^{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。
- 平行反应的总速率是所有平行发生的反应速率的_____。其决速步是平行反应中反应速率最_____（填快、慢）的一个。
- 当水中加入表面活性剂后，将发生 $\frac{dr}{dc}$ _____ 0，_____ 吸附。

得分	评卷人	复核人

三、证明题（共 10 分）

气相反应 $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{HCl}$ 的机理为



试证：

$$\frac{dc_{\text{HCl}}}{dt} = 2k_2 \left(\frac{k_1}{k_4} \right)^{1/2} c_{\text{H}_2} c_{\text{Cl}_2}^{1/2}$$

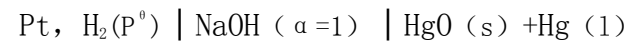
得分	评卷人	复核人

四、计算题（共 50 分）

1、（10 分）电池：Ag | AgCl(s) | KCl(aq) | Hg₂Cl₂(s) | Hg(l) 在 298 K 时的电动势 $E = 0.0455 \text{ V}$ ， $(\partial E / \partial T)_p = 3.38 \times 10^{-4} \text{ V} \cdot \text{K}^{-1}$ ，写出该电池的反应，并求出 $\Delta_r H_m$ ， $\Delta_r S_m$ 及可逆放电时的热效应 Q_r 。

2、（10 分）根据下列在 298K 和 p^θ 下的数据，计算 HgO(s) 在该温度时的分解压力。

(1) 下述电池的 $E^\theta = 0.9265 \text{ V}$



(2) $\text{H}_2(\text{g}) + 1/2 \text{O}_2(\text{P}^\theta) = \text{H}_2\text{O}(\text{l})$; $\Delta_r H_m^\theta = -285.85 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

(3) 已知 298K 下列物质的摩尔熵值

化合物	HgO (s)	O ₂ (g)	H ₂ O(l)	Hg (l)	H ₂ (g)
$S_m^\theta / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	73.22	205.1	70.08	77.4	130.7

3、（10 分）反应 $\text{A} + 2\text{B} \rightarrow \text{D}$ 的速率方程为

$$-\frac{dc_A}{dt} = kc_A^{0.5}c_B^{1.5}$$

(1) $c_{A,0} = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ， $c_{B,0} = 0.2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ；300 K 下反应 20 s 后

$c_A = 0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ，问继续反应 20 s 后 $c_A = ?$

(2) 初始浓度同上，恒温 400 K 下反应 20 s 后， $c_A = 0.003918 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ，求活化能。

4、(10分) 求在 283K 时, 可逆地使纯水表面增加 1.0m^2 的面积, 吸热 0.04J 。求过程的 ΔG 、 W 、 ΔU 、 ΔH 、 ΔS 和 ΔF 各为多少? 已知该温度下纯水的表面自由能为 $0.074\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$ 。

5、(10分) 在 101.325kPa 外压, 100°C 的水中产生一个半径为 10^{-5}m 的小气泡。已知该温度下水的表面张力为 $58.85 \times 10^{-3} \text{N}\cdot\text{m}^{-1}$, 密度 $1000\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$, 饱和蒸气压为 101.325kPa , 摩尔质量 $M = 18.02 \times 10^{-3}\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。求:

- (1) 小气泡内水的饱和蒸气压;
- (2) 小气泡内水的附加压力;

装
订
线
内
不
要
答
题

物理化学(下册)3卷 参考答案及评分细则

一、单项选择题(共30分,每小题2分)

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

二、填空题(共10分,每空1分)

1、减小,增加 2、交流,极化 3、 $k = 0.1318 \text{ a}^{-1}$ 5.4 mg 4、加和,快 5、<,正

三、证明题(共10分)证明:应用稳态近似法

$$\frac{dc_{\text{HCl}}}{dt} = k_2 c_{\text{Cl}} c_{\text{H}_2} + k_3 c_{\text{H}} c_{\text{Cl}_2} \quad (2 \text{分})$$

$$\frac{dc_{\text{Cl}}}{dt} = 2k_1 c_{\text{Cl}_2} c_{\text{M}} - k_2 c_{\text{Cl}} c_{\text{H}_2} + k_3 c_{\text{H}} c_{\text{Cl}_2} - 2k_4 c_{\text{Cl}}^2 c_{\text{M}} = 0 \quad (2 \text{分})$$

$$\frac{dc_{\text{H}}}{dt} = k_2 c_{\text{Cl}} c_{\text{H}_2} - k_3 c_{\text{H}} c_{\text{Cl}_2} = 0 \quad (2 \text{分})$$

$$\text{解得: } c_{\text{Cl}} = \left(\frac{k_1}{k_4}\right)^{1/2} c_{\text{Cl}_2}^{1/2}, c_{\text{H}} = \frac{k_2 c_{\text{Cl}} c_{\text{H}_2}}{k_3 c_{\text{Cl}_2}} = \frac{k_2}{k_3} \left(\frac{k_1}{k_4}\right)^{1/2} c_{\text{H}_2} c_{\text{Cl}_2}^{-1/2} \quad (2 \text{分})$$

$$\begin{aligned} \therefore \frac{dc_{\text{HCl}}}{dt} &= k_2 \left(\frac{k_1}{k_4}\right)^{1/2} c_{\text{Cl}_2}^{1/2} c_{\text{H}_2} + k_3 \frac{k_2}{k_3} \left(\frac{k_1}{k_4}\right)^{1/2} c_{\text{H}_2} c_{\text{Cl}_2}^{-1/2} c_{\text{Cl}_2} \\ &= 2k_2 \left(\frac{k_1}{k_4}\right)^{1/2} c_{\text{H}_2} c_{\text{Cl}_2}^{1/2} \end{aligned} \quad (2 \text{分})$$

四、计算题(共50分)

1、(10分) 电池反应: $\text{Ag}(s) + (1/2)\text{Hg}_2\text{Cl}_2(s) = \text{AgCl}(s) + \text{Hg}(l)$ (2分)

$$\begin{aligned} \Delta_r H_m^\theta &= -zF[E - T(\partial E/\partial T)_p] \\ &= -96500 \times (0.0455 - 298 \times 3.38 \times 10^{-4}) = -5329 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned} \quad (3 \text{分})$$

$$\Delta_r S_m^\theta = zF(\partial E/\partial T)_p = 96500 \times 3.38 \times 10^{-4} = 32.61 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (3 \text{分})$$

$$Q = T\Delta_r S_m^\theta = 298 \times 32.61 = 9718 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (2 \text{分})$$

2、(10分) 电池反应: $\text{HgO}(s) + \text{H}_2(\text{P}^\theta) = \text{Hg}(l) + \text{H}_2\text{O}(l)$ (1)

已知: $\text{H}_2(\text{g}) + 1/2 \text{O}_2(\text{P}^\theta) = \text{H}_2\text{O}(l)$ (2)

(1)-(2): $\text{HgO}(s) = \text{Hg}(l) + 1/2 \text{O}_2(\text{g})$ (3) (2分)

$$\Delta_r G_m^\theta(3) = \Delta_r G_m^\theta(1) - \Delta_r G_m^\theta(2) \quad (2 \text{分})$$

$$\Delta_r G_m^\theta(1) = -zEF = -2 \times 96500 \times 0.9265 = -178.81 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (2 \text{分})$$

$$\Delta_r G_m^\theta(2) = \Delta_r H_m^\theta(2) - T\Delta_r S_m^\theta(2) = [-285.85 - 298 \times (70.08 - 130.7 - 205.1/2) \times 10^{-3}] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -237.22 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G_m^\theta(3) = -178.81 + 237.22 = 58.42 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (2 \text{分})$$

$$\Delta_r G_m^\theta(3) = -RT \ln K^\theta \text{ 得 } K^\theta = 5.748 \times 10^{-11} = [p(\text{O}_2)/p^\theta]^{1/2}$$

$$p(\text{O}_2) = (K^\theta)^2 \times p^\theta = (5.748 \times 10^{-11})^2 \times 101325 \text{ Pa} = 3.348 \times 10^{-16} \text{ Pa} \quad (2 \text{分})$$

3、(10分) 反应过程中, A和B有数量关系 $c_B = 2c_A$, 方程化为

$$-\frac{dc_A}{dt} = kc_A^2, k = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{c_A} - \frac{1}{c_{A0}} \right) = \frac{1}{20} \left(\frac{1}{0.01} - \frac{1}{0.1} \right) = 4.5 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \quad (2 \text{分})$$

$$\frac{1}{c_A} = \frac{1}{c_{A0}} + kt = \frac{1}{0.1} + 4.5 \times 40 = 190 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$c_A = 0.00526 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^{-3} \quad (3 \text{分})$$

(2) 400 K 下

$$k = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{c_A} - \frac{1}{c_{A0}} \right) = \frac{1}{20} \left(\frac{1}{0.003918} - \frac{1}{0.1} \right) = 12.26 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \quad (2 \text{分})$$

$$E_A = -R \ln \frac{k_2}{k_1} / \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) = -R \ln \frac{12.25}{4.5} / \left(\frac{1}{400} - \frac{1}{300} \right) = 9.999 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (3 \text{分})$$

4、(10分) $\square G = \gamma dA = 0.074 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2} \times 1.0 \text{ m}^2 = 0.074 \text{ J}$ 5分

$$W_f = -\square G = -0.074 \text{ J} \quad 1 \text{分}$$

$$\square F = \square G = 0.074 \text{ J} \quad 1 \text{分}$$

$$\square U = Q - W_1 = 0.04 \text{ J} - (-0.074 \text{ J}) = 0.114 \text{ J} \quad 1 \text{分}$$

$$\square H = \square U = 0.114 \text{ J} \quad 1 \text{分}$$

$$\begin{aligned} \square S &= \frac{\square H - \square G}{T} = \frac{(0.114 - 0.074) \text{ J}}{283 \text{ K}} \\ &= 1.41 \times 10^{-4} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned} \quad 1 \text{分}$$

5、(10分) (1) 开尔文公式:

$$\begin{aligned} \ln \frac{p_r}{p} &= \frac{2\sigma M}{\rho R T r} = \frac{2 \times 58.85 \times 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1} \times 18.02 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}}{1000 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \times 8.3145 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 373 \text{ K} \times (-10^{-5} \text{ m})} \\ &= -6.839 \times 10^{-5} \end{aligned} \quad 6 \text{分}$$

$$p_r = 0.9999 \times p = 0.9999 \times 101.325 \text{ kPa} = 101.315 \text{ kPa}$$

(2) 附加压力由拉普拉斯(Laplace)方程计算:

$$\begin{aligned} \Delta p &= \frac{2\sigma}{r} = \frac{2 \times 58.85 \times 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}}{-10^{-5} \text{ m}} \\ &= -11770 \text{ Pa} \end{aligned} \quad 4 \text{分}$$

