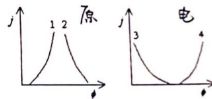


院系: 材料与化学化工学部 年级: 2016 级 专业: 化学
学号: 姓名: 成绩: 89

一、选择题 (共 15 题, 每题 2 分, 总分 30 分)

- 下列不同浓度的 NaCl 溶液中(浓度单位 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$), 哪个溶液的电导率最大? (D)
(A) 0.001 (B) 0.01
(C) 0.1 (D) 1.0
- 银锌电池 $\text{Zn(s)} | \text{Zn}^{2+}(a_1) || \text{Ag}^+(a_2) | \text{Ag(s)}$ 的 $\varphi'(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0.761 \text{ V}$,
 $\varphi'(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0.799 \text{ V}$, 则该电池的标准电动势 E° 是: (C)
(A) 1.180 V (B) 2.359 V
(C) 1.560 V (D) 0.038 V
- CaCl_2 摩尔电导率与其离子的摩尔电导率的关系是: (A)
(A) $\Lambda_m(\text{CaCl}_2) = \Lambda_m(\text{Ca}^{2+}) + 2\Lambda_m(\text{Cl}^-)$
(B) $\Lambda_m(\text{CaCl}_2) = \Lambda_m(\text{Ca}^{2+}) + \Lambda_m(\text{Cl}^-)$
(C) $\Lambda_m(\text{CaCl}_2) = \frac{1}{2} \Lambda_m(\text{Ca}^{2+}) + \Lambda_m(\text{Cl}^-)$
(D) $\Lambda_m(\text{CaCl}_2) = 2 [\Lambda_m(\text{Ca}^{2+}) + \Lambda_m(\text{Cl}^-)]$
- 铅蓄电池放电时发生的电池反应为: (C) **B**
(A) $\text{Pb(s)} + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) = \text{PbSO}_4(\text{s}) + 2\text{e}^-$
(B) $\text{Pb(s)} + \text{PbO}_2(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq}) = 2\text{PbSO}_4(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O(l)}$
(C) $2\text{PbSO}_4(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O(l)} = \text{Pb(s)} + \text{PbO}_2(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq})$
(D) $\text{PbO}_2(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq}) = \text{PbSO}_4(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O(l)}$
- 25°C 时, 电池反应 $\text{Ag} + \frac{1}{2} \text{Hg}_2\text{Cl}_2 = \text{AgCl} + \text{Hg}$ 的电池电动势为 0.0193 V, 反应时所对应的 ΔS_m 为 $32.9 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, 则电池电动势的温度系数 $(\partial E/\partial T)_p$ 为: (C)
(A) $1.70 \times 10^{-4} \text{ V} \cdot \text{K}^{-1}$
(B) $1.10 \times 10^{-4} \text{ V} \cdot \text{K}^{-1}$
(C) $3.40 \times 10^{-4} \text{ V} \cdot \text{K}^{-1}$
(D) $1.01 \times 10^{-4} \text{ V} \cdot \text{K}^{-1}$
- 一个可以重复使用的充电电池以 1.8 V 的输出电压放电, 然后用 2.2 V 的电压充电使电池恢复原状, 整个过程的功、热及体系的吉布斯自由能变化为 $(dU = \delta Q + \delta W)$: (D)
(A) $W < 0, Q > 0, \Delta G = 0$
(B) $W < 0, Q > 0, \Delta G < 0$
(C) $W > 0, Q < 0, \Delta G < 0$
(D) $W > 0, Q < 0, \Delta G = 0$

- 伽伐尼电池 $\text{Zn(s)} | \text{Zn}^{2+}(a_1) | \text{Cu}^{2+}(a_2) | \text{Cu(s)}$, 该电池的电动势 E : (D)
(A) 当 a_1 一定时, E 随 a_2 的增加而增加
(B) 当 a_1 一定时, E 随 a_2 的降低而增加
(C) E 随着 a_1 的下降和 a_2 的增加而下降
(D) E 随着 a_1 的下降和 a_2 的增加而增加
- 电极 $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^0/\text{Pt}$ 的电势为 $\varphi_1 = 1.250 \text{ V}$, 电极 Ti^{2+}/Ti 的电势 $\varphi_2 = -0.336 \text{ V}$, 则电极 $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^0$ 的电势 φ_3 为: (C)
(A) 0.305 V (B) 0.914 V
(C) 0.721 V (D) 1.568 V
- 下列对铁表面防腐方法中属于“电化学保护”的是: (C)
(A) 表面喷漆 (B) 电镀
(C) Fe 表面上镶嵌 Zn 块 (D) 加缓蚀剂
- 298 K, 0.1 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 HCl 溶液中, 氢电极的热力学电势为 -0.06 V, 电解此溶液时, 氢在铜电极上的析出电势 φ_{H_2} 为: (C)
(A) 大于 -0.06 V (B) 等于 -0.06 V
(C) 小于 -0.06 V (D) 不能判定
- 下列示意图描述了原电池和电解池中电极的极化规律, 其中表示原电池阴极的是: (B)



- (A) 曲线 1 (B) 曲线 2
(C) 曲线 3 (D) 曲线 4
- 通电子含有相同浓度的 Fe^{2+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} 的电解质溶液, 已知
 $\varphi^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0.440 \text{ V}$, $\varphi^\circ(\text{Ca}^{2+}/\text{Ca}) = -2.866 \text{ V}$
 $\varphi^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0.7628 \text{ V}$, $\varphi^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0.337 \text{ V}$
当不考虑超电势时, 在电极上金属析出的次序是: 阴 (A)
(A) $\text{Cu} \rightarrow \text{Fe} \rightarrow \text{Zn} \rightarrow \text{Ca}$
(B) $\text{Cu} \rightarrow \text{Ca} \rightarrow \text{Zn} \rightarrow \text{Fe}$
(C) $\text{Ca} \rightarrow \text{Zn} \rightarrow \text{Fe} \rightarrow \text{Cu}$
(D) $\text{Ca} \rightarrow \text{Cu} \rightarrow \text{Zn} \rightarrow \text{Fe}$

13. 金属活性排在 H_2 之前的金属离子, 如 Na^+ 能优先于 H^+ 在汞阴极上析出, 这是由于,

(A) $\varphi^0(Na^+/Na) < \varphi^0(H^+/H_2)$

(B) H_2 在汞上析出有很大的超电势, 以至于 $\varphi(Na^+/Na) > \varphi(H^+/H_2)$

(C) $\varphi(Na^+/Na) < \varphi(H^+/H_2)$

(D) 钠在汞上析出的超电势大于 H_2 在汞上析出的超电势

14. 400 K 时, 某气相反应的速率常数 $k_p = 10^{-3} (kPa)^{-1} \cdot s^{-1}$, 如速率常数用 k_c 表示, 则 k_c 应为:

(A) $3.326 (mol \cdot dm^{-3})^{-1} \cdot s^{-1}$

(B) $3.326 \times 10^{-4} (mol \cdot dm^{-3})^{-1} \cdot s^{-1}$

(C) $3.326 \cdot 10^3 (mol \cdot dm^{-3})^{-1} \cdot s^{-1}$

(D) $3.326 \times 10^{-7} (mol \cdot dm^{-3})^{-1} \cdot s^{-1}$

15. 某反应在指定温度下, 速率常数 k 为 $4.62 \times 10^{-2} min^{-1}$, 反应物初始浓度为 $0.1 mol \cdot dm^{-3}$, 该反应的半衰期应是:

(A) 150 min

(B) 15 min

(C) 30 min

(D) 条件不够, 不能求算

二、计算题 (共 5 题, 总分 70 分)

1. (10 分) 298 K 时, $CO_2(g)$ 饱和水溶液的电导率为 $1.87 \times 10^{-4} S \cdot m^{-1}$, 已知该温度下纯水的电导率为 $6.0 \times 10^{-4} S \cdot m^{-1}$, 假定只考虑碳酸的一级解离, 并已知该解离常数 $K_1^0 = 4.31 \times 10^{-7}$.

试求 $CO_2(g)$ 饱和水溶液的浓度。已知 $\Lambda_m^0(H^+) = 3.498 \times 10^{-2} S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$, $\Lambda_m^0(HCO_3^-) = 4.450 \times 10^{-2} S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$.

$$\begin{aligned} \text{解: } H_2CO_3 &= HCO_3^- + H^+ \\ \Lambda_m^0(H_2CO_3) &= \Lambda_m^0(HCO_3^-) + \Lambda_m^0(H^+) \\ &= 4.450 \times 10^{-2} + 3.498 \times 10^{-2} \\ &= 3.943 \times 10^{-2} S \cdot m^2 \cdot mol^{-1} \end{aligned}$$

$$\alpha = \frac{\Lambda_m(H_2CO_3)}{\Lambda_m^0(H_2CO_3)} = \frac{\Lambda_m(H_2CO_3)}{3.943 \times 10^{-2}}$$

$$K(H_2CO_3) + K_1(\text{纯水}) = K(CO_2 \text{ 饱和水溶液})$$

$$K(H_2CO_3) = 1.87 \times 10^{-4} - 6.0 \times 10^{-6} = 1.81 \times 10^{-4} S \cdot m^{-1}$$

$$\Lambda_m(H_2CO_3) = \frac{K(H_2CO_3)}{C} = \frac{1.81 \times 10^{-4}}{C}$$

$$\alpha = \frac{1.81 \times 10^{-4}}{3.943 \times 10^{-2} \times C} = \frac{4.59 \times 10^{-3}}{C}$$

$$K_1^0 = \frac{C}{1-\alpha} \alpha^2$$

$$4.31 \times 10^{-7} = \frac{C}{1-\frac{4.59 \times 10^{-3}}{C}} \times \left(\frac{4.59 \times 10^{-3}}{C}\right)^2$$

$$C = 48.88 mol \cdot m^{-3} = 0.04888 mol \cdot dm^{-3}$$

2. (10 分) 已知 25°C 时, $0.01 mol \cdot dm^{-3} BaCl_2$ 溶液的电导率为 $0.2382 S \cdot m^{-1}$, Ba^{2+} 的迁移数是 0.4375, 计算 Ba^{2+} 和 Cl^- 的电迁移率 (度)。以

$$\begin{aligned} \text{解: } \Lambda_m(BaCl_2) &= \frac{K}{C(BaCl_2)} = \frac{0.2382}{0.010 \times 10^3} = 0.02382 S \cdot m^2 \cdot mol^{-1} \\ t_- &= 1 - t_+ = 0.5625 \\ t_- &= \frac{z \Lambda_{m,-}}{\Lambda_m} \\ \Lambda_{m,-} &= \frac{0.5625 \times 0.02382}{2} = 6.70 \times 10^{-3} \\ t_+ &= \frac{\Lambda_{m,+}}{\Lambda_m} = \frac{\Lambda_{m,+}}{0.02382} = 0.4375 \\ \Lambda_{m,+} &= 0.01042 = u_+ \cdot z_+ \cdot F \\ u_+ &= \frac{0.01042}{2 \times 96500} = 5.40 \times 10^{-8} m^2 \cdot S^{-1} \cdot V^{-1} \\ u_- &= \frac{6.70 \times 10^{-3}}{1 \times 96500} = 6.94 \times 10^{-8} m^2 \cdot S^{-1} \cdot V^{-1} \end{aligned}$$

3. (15 分) 298 K 时, 以 Pt 为阳极, Fe 为阴极, 电解浓度为 $1 mol \cdot kg^{-1}$ 的 NaCl 水溶液 (活度因子为 0.66), 设电极表面有 Hdg 不断逸出时的电流密度为 $0.1 A \cdot cm^{-2}$, Pt 上逸出 $Cl_2(g)$ 的超电势可近似看作零。若 Tafel 公式为 $\eta = a + b \lg j / A \cdot cm^{-2}$, 且 Tafel 常数 $a = -0.73 V$, $b = 0.11 V$.

$\varphi^0(Cl_2/Cl^-) = 1.36 V$, 请计算实际的分解电压。(假设阳极上析出 $Cl_2(g)$)

$$\text{解: 阳: } 2Cl^- - 2e^- \rightarrow Cl_2$$

$$\text{阴: } 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$$

$$\begin{aligned} \text{阳: } \varphi(Cl_2/Cl^-) &= \varphi^0(Cl_2/Cl^-) - \frac{RT}{3F} \ln [Cl^-]^2 \\ &= 1.36 - \frac{0.014 \times 2.98}{96500} \times \ln(1 \times 0.66) \\ &= 1.37 V \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{阴: } \varphi(H^+/H_2) &= \varphi^0(H^+/H_2) + \frac{RT}{2F} \ln [H^+]^2 \\ &= \frac{8.314 \times 2.98}{96500} \times \ln 10^{-7} \\ &= -0.414 V \end{aligned}$$

$$\eta_{\text{阳}} = 0$$

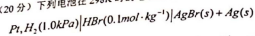
$$\eta_{\text{阴}} = a + b \lg j = -0.73 + 0.11 \lg 0.1 = -0.62 V$$

$$E_{\text{分解}} = E_{\text{可逆}} + \eta_{\text{阳}} + \eta_{\text{阴}}$$

$$= 1.37 - (-0.414) + 0.62$$

$$= 2.404 V$$

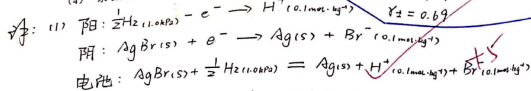
4. (20分) 下列电池在 298K 时的电动势 $E = 0.165V$



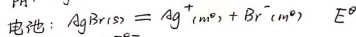
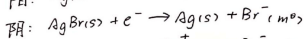
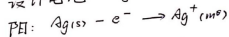
电池反应 (1 个电子得失) 的 $\Delta_r H_m^\ominus = 50 kJ \cdot mol^{-1}$, 已知 $AgBr(s)$ 的 $K_{sp} = 1.0 \times 10^{-12}$,

$$\varphi^\ominus(Ag^+ / Ag) = 0.799V$$

- (1) 写出电极反应和电池反应。
- (2) 计算电池的标准电动势。
- (3) 计算可逆电池产生 1mol 电子的电量时的热效应。
- (4) 求 0.1molHBr 溶液的平均活度因子。



(2) 设计电池 $Ag(s) | Ag^+(m^\ominus) || HBr(m^\ominus) | AgBr(s) + Ag(s)$



$$K_{sp} = \exp\left(\frac{zE^\ominus F}{RT}\right)$$

$$1.0 \times 10^{-12} = \exp\left(\frac{1 \times E^\ominus \times 96500}{8.314 \times 298}\right)$$

$$E^\ominus = -0.709V$$

$$E^\ominus = \varphi^\ominus(HBr, AgBr+Ag) - \varphi^\ominus(Ag^+/Ag)$$

$$-0.709 = \varphi^\ominus(HBr, AgBr+Ag) - 0.799$$

$$\varphi^\ominus(HBr, AgBr+Ag) = 0.090V$$

$$\therefore 题中电池的 $E^\ominus = \varphi^\ominus(HBr, AgBr+Ag) - \varphi^\ominus(H^+/H_2)$
 $= 0.090V$$$

$$(2) \Delta_r G_m = -zEF = -1 \times 0.165 \times 96500 = -15922.5 J \cdot mol^{-1}$$

$$\Delta_r H_m = \Delta_r G_m + Q$$

$$50 \times 10^3 = (-15922.5) + Q$$

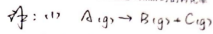
$$Q = 65922.5 J \cdot mol^{-1}$$

$$= 65.9225 kJ \cdot mol^{-1}$$

5. (15分) 物质 A 的热分解反应 $A(g) \rightarrow B(g) + C(g)$ 在密闭容器中恒温下进行, 测得其总压力变化如下

t/min	0	10	30	∞
p / 10 ³ Pa	1.30	1.95	2.28	2.60

- (1) 试确定反应的级数
- (2) 计算速率常数 k
- (3) 计算反应经过 40min 时的转化率



$$t=0 \quad p_0 \quad 0 \quad 0 \quad p_0 = p_\infty = 1.30 \times 10^{-5} Pa$$

$$t=10 \quad p_0 - p_x \quad p_x \quad p_x \quad p_0 + p_x = 1.95 \times 10^{-5} Pa$$

$$t=30 \quad p_0 - p_x \quad p_x \quad p_x \quad p_0 + p_x = 2.28 \times 10^{-5} Pa$$

$$t=\infty \quad 0 \quad p_0 \quad p_0 \quad p_\infty = 0.98 \times 10^{-5} Pa$$

假设为一二级反应, 则 $\frac{1}{p_0 - p_x} - \frac{1}{p_0} = k_2 t$

$$k_2 = \frac{1}{t} \cdot \frac{p_x}{p_0(p_0 - p_x)}$$

$$t=10 \text{ 时 } k_2 = \frac{1}{10} \times \frac{0.65 \times 10^{-5}}{1.30 \times 10^{-5} \times (1.30 - 0.65) \times 10^{-5}} = 7692$$

$$t=30 \text{ 时 } k_2 = \frac{1}{30} \times \frac{0.98 \times 10^{-5}}{1.30 \times 10^{-5} \times (1.30 - 0.98) \times 10^{-5}} = 7853$$

$$k_2 = \frac{1}{20} \times \frac{0.33 \times 10^{-5}}{0.65 \times 10^{-5} \times (0.65 - 0.33) \times 10^{-5}} = 7923$$

$\therefore k_2$ 近似为一常数, 反应级数为二级反应

$$(2) \bar{k}_2 = \frac{7692 + 7853 + 7923}{3} = 7826 Pa^{-1} \cdot min^{-1}$$

$$(3) \frac{1}{p_0 - p_x} - \frac{1}{p_0} = k_2 t$$

$$\frac{1}{1.30 \times 10^{-5} - p_x} - \frac{1}{1.30 \times 10^{-5}} = 7826 \times 40$$

$$p_x = 1.04 \times 10^{-5} Pa$$

$$转化率 = \frac{1.04 \times 10^{-5}}{1.30 \times 10^{-5}} \times 100\% = 80.27\%$$