

期 中 评 讲

选 择 题

1. 某电解质溶液浓度 $m = 0.05 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$, 其离子强度为 $0.15 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$, 该电解质是: (B)

(A) A^+B^- 型

(B) $\text{A}_2^+\text{B}^{2-}$ 型

(C) $\text{A}^{2+}\text{B}^{2-}$ 型

(D) $\text{A}^{3+}\text{B}_3^-$ 型

1. (A): $\frac{1}{2} \times 0.05 \times (1^2 + 1^2) = 0.05$

(B): $\frac{1}{2} \times 0.05 \times 2 \times 1^2 + \frac{1}{2} \times 0.05 \times 2 \times 2^2 = 0.15$

(C): $\frac{1}{2} \times 0.05 \times 2^2 \times 2 = 0.2$

(D): $\frac{1}{2} \times 0.05 \times 3^2 + \frac{1}{2} \times 0.05 \times 3 \times 1^2 = 0.3$

2. 德拜-休克尔理论用于解释: (B)

(A) 非理想气体引力

(B) 强电解质行为

(C) 氢键

(D) 液体的行为

3. 某电池反应为 $\text{Zn(s)} + \text{Mg}^{2+}(a=0.1) = \text{Zn}^{2+}(a=1) + \text{Mg(s)}$ 用实验测得该电池的电动势 $E=0.2312 \text{ V}$, 则电池的 E^\ominus 为: (D)

(A) 0.2903 V

(B) -0.2312 V

(C) 0.0231 V

(D) -0.202 V

$$3. \quad E = E^\ominus - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{Zn}^{2+}}}{a_{\text{Mg}^{2+}}} \Rightarrow E^\ominus = E + \frac{RT}{zF} \ln 10$$

$$= E + 0.0296$$

$$\because E = 0.2312 \text{ V} \Rightarrow E^\ominus = 0.2608 \text{ V} \quad \checkmark$$

$$\text{又} \because E = -0.2312 \text{ V (自发)} \Rightarrow E^\ominus = -0.202 \text{ V} \quad \checkmark$$

4. 298 K 时, 反应为 $\text{Zn(s)} + \text{Fe}^{2+}(\text{aq}) = \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + \text{Fe(s)}$ 的电池的 E^\ominus 为 0.323 V,

则其平衡常数 K^\ominus 为:

(B)

(A) 2.89×10^5

(B) 8.46×10^{10}

(C) 5.53×10^4

(D) 2.35×10^2

$$4. \quad \ln K^\ominus = \frac{Z E^\ominus F}{RT} = \frac{2 \times 0.323 \times 96500}{8.314 \times 298} = 25.16 \Rightarrow K^\ominus = 8.46 \times 10^{10}$$

5. 25 °C 时, $\varphi^{\ominus}(\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}) = 0.771 \text{ V}$, $\varphi^{\ominus}(\text{Sn}^{4+}, \text{Sn}^{2+}) = 0.150 \text{ V}$, 反应

$2\text{Fe}^{3+}(a=1) + \text{Sn}^{2+}(a=1) = \text{Sn}^{4+}(a=1) + 2\text{Fe}^{2+}(a=1)$ 的 $\Delta_r G_m^{\ominus}$ 为 (C)

(A) $-268.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

(B) $-177.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

(C) $-119.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

(D) $119.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

5. $\therefore \text{Sn}$ 在负极: $E^{\ominus} = 0.771 - 0.150 = 0.621 \text{ V}$

$$\Delta G^{\ominus} = -Z E^{\ominus} F = -2 \times 0.621 \times 96500 = -119.9 \text{ kJ/mol}$$

6. 25℃时, H_2 在锌上的超电势为 0.7 V, $\varphi^\ominus (Zn^{2+}/Zn) = -0.763$ V, 电解一含有 $Zn^{2+}(a=0.01)$ 的溶液, 为不使 H_2 析出, 溶液的 pH 值至少应控制在 (A)

- (A) pH > 2.06
- (B) pH > 2.72
- (C) pH > 7.10
- (D) pH > 8.02

$$\begin{aligned}
 6. \quad \varphi_{Zn^{2+}/Zn} &= \varphi_{Zn^{2+}/Zn}^\ominus + \frac{RT}{zF} \ln a_{Zn^{2+}} \\
 &= -0.763 + \frac{8.314 \times 298}{2 \times 96500} \ln 0.01 \\
 &= -0.763 - 0.0591 \\
 &= -0.8221 \text{ V}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} - \eta_{H_2} &= -0.05916 \text{ pH} - 0.7 < -0.8221 \\
 \Rightarrow \text{pH} &> 2.06
 \end{aligned}$$

7. 电解金属盐的水溶液时, 在阴极上 : (B)

- (A) 还原电势愈正的粒子愈容易析出
- (B) 还原电势与其超电势之代数和愈正的粒子愈容易析出
- (C) 还原电势愈负的粒子愈容易析出
- (D) 还原电势与其超电势之和愈负的粒子愈容易析出

8. 下列对铁表面防腐方法中属于"电化保护"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

9. 某具有简单级数的反应, $k = 0.1 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 起始浓度为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 当反应速率降至起始速率 $1/4$ 时, 所需时间为: (D)

- (A) 0.1 s
(B) 333 s
(C) 30 s
(D) 100 s

9. $r = k_2 [A][B]$
 $r' = \frac{1}{4} r = k_2 [A]'[B]'$
 即 $[A]' = \frac{1}{2} [A]$
 $[B]' = \frac{1}{2} [B]$
 即求半衰期时间 $t_{1/2} = \frac{1}{k_2 a} = \frac{1}{0.1 \times 0.1} = 100 \text{ s}$

10. 反应 $A \xrightarrow{k_1} B$ (I); $A \xrightarrow{k_2} D$ (II), 已知反应 I 的活化能 E_1 大于反应 II 的活化能 E_2 , 以下措施中哪一种不能改变 B 和 D 的比例? (B)

- (A) 提高反应温度
(B) 延长反应时间
(C) 加入适当催化剂
(D) 降低反应温度

计 算 题

1. 本题 10 分

在 298K 时, 饱和 AgCl 水溶液的电导率是 $2.68 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$, 而形成此溶液的水的电导率是 $8.60 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$, 硝酸、盐酸及硝酸银水溶液在 298 K 时极限摩尔电导率(用 $\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ 表示)分别是 4.21×10^{-2} , 4.26×10^{-2} , 1.33×10^{-2} , 计算在此温度下 AgCl 在水中的溶解度。

$$[\text{答}] \quad \kappa(\text{AgCl}) = \kappa(\text{溶液}) - \kappa(\text{水}) = 1.82 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$$

$$\Lambda_{\text{m}}^{\infty}(\text{AgCl}) = \Lambda_{\text{m}}^{\infty}(\text{AgNO}_3) + \Lambda_{\text{m}}^{\infty}(\text{HCl}) - \Lambda_{\text{m}}^{\infty}(\text{HNO}_3) = 1.38 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned} c &= \frac{\kappa(\text{AgCl})}{\Lambda_{\text{m}}(\text{AgCl})} \approx \frac{\kappa(\text{AgCl})}{\Lambda_{\text{m}}^{\infty}(\text{AgCl})} = 1.32 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} = 1.32 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \\ &= 1.89 \times 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3} \end{aligned}$$

2. 本题 10 分

在乙酸乙酯皂化反应中, 当酯和 NaOH 起始浓度相等时, 测定结果如下: 在 4 min 时, 碱的浓度为 $5.30 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 第 6 min 时, 浓度为 $4.58 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 已知该反应为二级, 求反应的速率常数 k (初始浓度为 $8.04 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)。

$$[\text{答}] \quad k = \frac{1}{t} \frac{x}{a(a-x)}, \quad k_1 = 0.0160 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{min}^{-1},$$

$$k_2 = 0.0156 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{min}^{-1}, \quad \bar{k} = 0.0158 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$$

3. 本题 10 分

NH_2NO_2 在碱性溶液中分解为气态 N_2O 和液态水, 反应为一级反应。当把 50.0 mg NH_2NO_2 加入到 288 K 具有一定碱性的缓冲溶液中, 经 70 min 后有 6.19 ml N_2O 气体放出 (已换算成 288 K, p^\ominus 下的干燥体积), 求 288 K 时 NH_2NO_2 在此溶液中发生分解反应的半衰期。

[答] 初始 NH_2NO_2 的量 $n_0 = 0.0500 / 62.0 = 8.07 \times 10^{-4} \text{ mol}$

生成 N_2O 量 $n' = pV/RT = 2.62 \times 10^{-4} \text{ mol}$

剩余 NH_2NO_2 量 $n = (8.07 - 2.62) \times 10^{-4} \text{ mol}$

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{[\text{NH}_2\text{NO}_2]_0}{[\text{NH}_2\text{NO}_2]} = 0.0056 \text{ min}^{-1}$$

$$t_{\frac{1}{2}} = \ln 2 / k = 124 \text{ min}$$

4. 本题 15 分

298 K 时有反应: $\text{H}_2(p^\ominus) + 2\text{AgCl(s)} = 2\text{Ag(s)} + 2\text{HCl(0.1 mol kg}^{-1}\text{)}$

- (1) 将此反应设计成可逆电池;
- (2) 计算 $\text{HCl(0.1 mol kg}^{-1}\text{)}$ 的 γ_{\pm} , 已知 $E = 0.3522 \text{ V}$, $\varphi^\ominus(\text{AgCl}|\text{Ag}) = 0.2223 \text{ V}$;
- (3) 计算电池反应的平衡常数 K^\ominus ;
- (4) 当 Ag(s) 插在 HCl 为 1.0 mol kg^{-1} , $\gamma_{\pm} = 0.809$ 的溶液中时, 求 H_2 的平衡分压。

[答] (1) $\text{Pt, H}_2(p^\ominus) | \text{HCl(0.1 mol kg}^{-1}\text{)} | \text{AgCl(s)} | \text{Ag(s)}$;

$$(2) E = E^\ominus - (RT/2F) \ln a_{\text{HCl}}^2 = E^\ominus - (RT/2F) \ln (0.1^2 \times \gamma_{\pm}^2); \quad \gamma_{\pm} = 0.796$$

$$(3) K^\ominus = \exp(zE^\ominus F/RT) = 3.32 \times 10^7;$$

$$(4) K^\ominus = a_{\text{HCl}}^2 / a_{\text{H}_2} = (1 \times 0.809)^4 / (p_{\text{H}_2} / p^\ominus) = 3.32 \times 10^7$$

$$p_{\text{H}_2} = 1.31 \times 10^{-3} \text{ Pa}$$

5. 本题 15 分

用镍作电极，镀镍溶液中 $\text{NiSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 含量为 $270 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$ （溶液中还有 Na_2SO_4 , MgSO_4 , NaCl 等物质），已知氢在镍上的超电势为 0.42 V ，氧在镍上的超电势为 0.1 V ，问在阴极和阳极上首先析出（或溶解）的可能是哪种物质？

（已知 298 K 时， $\phi^\ominus (\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) = -0.25 \text{ V}$ ， $\phi^\ominus (\text{Na}^+/\text{Na}) = -2.714 \text{ V}$ ，

$\phi^\ominus (\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}) = -2.363 \text{ V}$ ， $\phi^\ominus (\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}, \text{Pt}) = 1.23 \text{ V}$ ， $M_r (\text{NiSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 245$ ）。

5. 15 分 (4913)

[答]

阴极: $\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni}$

$$\phi_{\text{可逆}} = \phi^\ominus + \frac{RT}{2F} \times \ln a(\text{Ni}^{2+}) = -0.25 \text{ V}$$

$\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow (1/2)\text{H}_2$

$$\phi_{\text{可逆}} = \phi^\ominus + \frac{RT}{F} \times \ln a(\text{H}^+)/[p(\text{H}_2)/p^\ominus]^{1/2} = -0.414 \text{ V}$$

$$\phi_{\text{不可逆}} = \phi_{\text{可逆}} - \eta = -0.83 \text{ V}$$

$\text{Na}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Na} \quad \phi^\ominus = -2.714 \text{ V}$

$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mg} \quad \phi^\ominus = -2.363 \text{ V}$ 所以阴极上先析出 Ni 。

阳极: $\text{H}_2\text{O} \rightarrow 1/2 \text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$

$$\phi_{\text{不可逆}} = \phi_{\text{可逆}} + \eta = 0.916 \text{ V}$$

$\text{Ni} \rightarrow \text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^-$, $\phi^\ominus = -0.25 \text{ V}$ 所以阳极上是 Ni 溶解

问 答 题

1. 本题 10 分

实验表明, 铜能溶解于 NaCN 溶液中, 反应是:

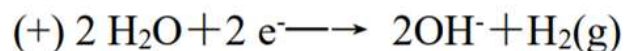
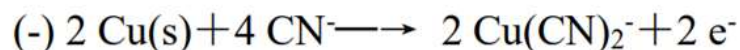


(1) 将该反应设计成可逆电池并写出电极和电池反应加以检验。

(2) 问在什么情况下反应才能自发进行?

已知: $\phi^\ominus(\text{Cu(CN)}_2^-, \text{Cu, CN}^-) = -0.43 \text{ V}$, $\phi^\ominus(\text{H}_2\text{O, OH}^-, \text{H}_2) = -0.83 \text{ V}$

[答](1) 电池为 $\text{Cu(s)} \mid \text{CN}^-, \text{Cu(CN)}_2^- \parallel \text{OH}^- \mid \text{H}_2 \mid \text{Pt}$



电池反应与已知的相同。

(2) $E^\ominus = \phi_{\text{右}}^\ominus - \phi_{\text{左}}^\ominus = -0.40 \text{ V}$ 小于零, 在标准态时电池非自发。

只有增加反应物浓度, 降低产物浓度, 使 $\Delta G < 0$, $E > 0$ 。反应才能自发进行。

2. 本题 10 分

反应 $A + B \rightarrow P$ 之速率方程为 $-\frac{dc_A}{dt} = kc_Ac_B$, 当将反应物按计量数进料时, 试简述该反应的特征。

[答] (1) $\frac{1}{c} - t$ 作图为一 直线

$$(2) \quad t_{\alpha} \propto \frac{1}{c_0}$$

(3) k 的单位为[浓度 · 时间]⁻¹