

苏州大学 物理化学（一）下 课程期中试卷 共 4 页

考试形式 闭 卷 2020 年 4 月 30 日

院系：材料与化学化工学部 年级：\_\_\_\_\_ 专业：\_\_\_\_\_

学号：\_\_\_\_\_ 姓名：\_\_\_\_\_ 成绩：\_\_\_\_\_

**温馨提示：**

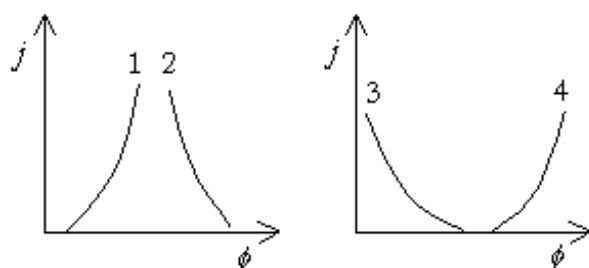
无需抄题，请将答案写在作业本或白纸上，务必**写清楚题号**！

**每页右上角都要写上序号、姓名和学号！**编好页码，如 3-1，表示一共 3 页，这是第一页；然后拍照上传，不按要求提交试卷将视为无效试卷！谢谢合作！

一、选择题（10\*2 分 = 20 分）

1. 按物质导电方式的不同而提出的第二类导体，下述对它特点的描述，哪一点是不正确的？  
(A) 其电阻随温度的升高而增大  
(B) 其电阻随温度的升高而减小  
(C) 其导电的原因是离子的存在  
(D) 当电流通过时在电极上有化学反应发生  
( A )
2. 已知 Cu 的相对原子量为 64，用 0.5 法拉第电量可从  $\text{CuSO}_4$  溶液中沉淀出多少 Cu？  
(A) 16 g (B) 32 g (C) 64 g (D) 127 g  
( A )
3. 在 298 K 时离子强度为  $0.015 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  的  $\text{ZnCl}_2$  的溶液中，其平均活度系数是：  
(A) 0.7504 (B) 1.133 (C) 0.7793 (D) 1.283  
( A )
4. 一个电池反应确定的电池， $E$  值的正或负可以用来说明：  
(A) 电池是否可逆 (B) 电池反应是否已达平衡  
(C) 电池反应自发进行的方向 (D) 电池反应的限度  
( C )
5. 在 298 K 将两个  $\text{Zn(s)}$  极分别浸入  $\text{Zn}^{2+}$  活度为 0.01 和 0.1 的溶液中，这样组成的浓差电池的电动势为：  
(A) 0.059 V (B) 0.0295 V  
(C) -0.059 V (D)  $(0.059 \lg 0.004) \text{ V}$   
( B )
6. 电解时，在阳极上首先发生氧化作用而放电的是：  
(A) 标准还原电势最大者  
(B) 标准还原电势最小者  
(C) 考虑极化后，实际上的不可逆还原电势最大者  
(D) 考虑极化后，实际上的不可逆还原电势最小者  
( D )

7. 下列示意图描述了原电池和电解池中电极的极化规律, 其中表示电解池阳极的是: ( B )



- (A) 曲线 1 (B) 曲线 2 (C) 曲线 3 (D) 曲线 4

8. 反应  $A \rightarrow \text{产物}$  为一级反应,  $2B \rightarrow \text{产物}$  为二级反应,  $t(A)$  和  $t(B)$  分别表示两反应的半衰期, 设  $A$  和  $B$  的初始浓度相等, 当两反应分别进行的时间为  $t = 2t(A)$  和  $t = 2t(B)$  时,  $A, B$  物质的浓度  $c_A, c_B$  的大小关系为: ( C )

- (A)  $c_A > c_B$  (B)  $c_A = c_B$  (C)  $c_A < c_B$  (D) 两者无一定关系

9. 某反应物起始浓度相等的二级反应,  $k = 0.1 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $c_0 = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 当反应率降低 9 倍所需时间为: ( A )

- (A) 200 s (B) 100 s (C) 30 s (D) 3.3 s

10. 在温度  $T$  时, 实验测得某化合物在溶液中分解的数据如下:

|   |      |      |      |
|---|------|------|------|
| 初浓度 $c_0 / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ | 0.50 | 1.10 | 2.48 |
| 半衰期 $t / \text{s}^{-1}$                     | 4280 | 885  | 174  |

则该化合物分解反应的级数为: ( D )

- (A) 零级 (B) 一级反应 (C) 二级反应 (D) 三级反应

## 二、计算题 ( 共 5 题 60 分 )

11. 15 分

在  $25^\circ\text{C}$  时,  $0.01 \text{ mol dm}^{-3}$  浓度的醋酸水溶液的摩尔电导率是  $16.20 \times 10^{-4} \text{ S m}^2 \text{ mol}^{-1}$ , 而无限稀释情况下的极限摩尔电导率是  $390.7 \times 10^{-4} \text{ S m}^2 \text{ mol}^{-1}$ . 计算:

- (1)  $0.01 \text{ mol dm}^{-3}$  的醋酸水溶液在  $25^\circ\text{C}$  时的 pH 值;  
 (2)  $25^\circ\text{C}$ ,  $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$  的醋酸水溶液的摩尔电导率和 pH.

$$(1) \alpha = \frac{\Lambda(\text{HAc})}{\Lambda_m^\infty(\text{HAc})} = 0.0415, \quad c(\text{H}^+) = c\alpha \quad (2 \text{ 分})$$

$$\text{pH} = -\lg \left[ \frac{c(\text{H}^+)}{\text{mol dm}^{-3}} \right] = 3.38 \quad (3 \text{ 分})$$

$$(2) K_a = \frac{\alpha^2}{1-\alpha} \left( \frac{c}{\text{mol dm}^{-3}} \right) = 1.80 \times 10^{-5} \quad (3 \text{ 分})$$

$$\text{当 } c = 0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ 时, } \alpha = 0.0133 \quad (2 \text{ 分})$$

$$\text{pH} = -\lg \left[ \frac{c(\text{H}^+)}{\text{mol dm}^{-3}} \right] = 2.88 \quad (2 \text{ 分})$$

$$\Lambda_m(\text{HAc}) = \alpha' \Lambda_m^\infty(\text{HAc}) = 0.520 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

12. 10 分

298 K 时, 对反应  $3\text{Sn}^{4+} + 2\text{Al} = 3\text{Sn}^{2+} + 2\text{Al}^{3+}$ , 已知标准电极电位

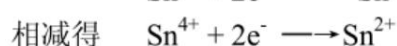
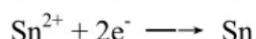
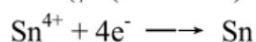
$$\varphi^\ominus(\text{Al}^{3+}/\text{Al}) = -1.66 \text{ V}, \quad \varphi^\ominus(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}) = 0.007 \text{ V}, \quad \varphi^\ominus(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) = -0.14 \text{ V}$$

- (1) 请根据上述反应设计一电池, 当离子活度皆为 0.1 时, 求电池的电动势.  
 (2) 通过计算说明上述正向反应在上面给定条件下能否自发进行, 反应的标准平衡常数多大?

[答] (1)  $\text{Al}(\text{s}) \mid \text{Al}^{3+}(a=0.1) \mid \text{Sn}^{4+}(a=0.1), \text{Sn}^{2+}(a=0.1) \mid \text{Pt}$  (2 分)

$$E = E^\ominus - RT/6F \times \ln[(a^3(\text{Sn}^{2+}))(a^2(\text{Al}^{3+}))/a^3(\text{Sn}^{4+})]$$

$$= (\varphi^\ominus(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^{4+}) + 1.66) - RT/6F \times \ln(0.1)^2$$
 (2 分)



$$\Delta_r G_m^\ominus(\text{Sn}^{2+}, \text{Sn}^{4+}) = \Delta_r G_m^\ominus(\text{Sn}, \text{Sn}^{4+}) - \Delta_r G_m^\ominus(\text{Sn}, \text{Sn}^{2+})$$

$$= -2F\varphi^\ominus(\text{Sn}^{2+}, \text{Sn}^{4+})$$

求得:  $\varphi^\ominus(\text{Sn}^{2+}, \text{Sn}^{4+}) = 0.154 \text{ V}$  代入上式得

$$E = 1.834 \text{ V}$$
 (3 分)

(2)  $E > 0$ , 正向反应能自发进行 (1 分)

$$\lg K^\ominus = zFE^\ominus/2.303RT = 182 \quad K^\ominus = 10^{182} \rightarrow \infty$$
 (2 分)

13. 15 分

298 K 时, 有下列电池:  $\text{Pt}, \text{Cl}_2(p) \mid \text{HCl}(0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}) \mid \text{AgCl}(\text{s}) \mid \text{Ag}(\text{s})$ , 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)  $\text{AgCl}(\text{s})$  的分解压。

已知  $\Delta_f H_m^\ominus(\text{AgCl}) = -1.2703 \times 10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\text{Ag}(\text{s})$ ,  $\text{AgCl}(\text{s})$  和  $\text{Cl}_2(\text{g})$  的规定熵值  $S_m^\ominus$  分别为: 42.70, 96.11 和  $243.87 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

[答] 电池反应为:



$$(1) \quad E = E^\ominus = -\frac{\Delta_r G_m^\ominus}{zF} = -\frac{\Delta_r H_m^\ominus - T\Delta_r S_m^\ominus}{zF}$$

$$\Delta_r H_m^\ominus = -\Delta_f H_m^\ominus(\text{AgCl}) = 1.2703 \times 10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S_m^\ominus = (42.70 + \frac{1}{2}(243.87) - 96.11) = 68.52 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$
 (5 分)

得  $E = -1.105 \text{ V}$

$$(2) \quad Q_r = T\Delta_r S_m^\ominus = 2.042 \times 10^4 \text{ J}$$
 (2 分)

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta_r S_m^\ominus}{zF} = 7.1 \times 10^{-4} \text{ V} \cdot \text{K}^{-1}$$
 (2 分)

$$(3) \quad \ln K_p^\ominus = \frac{zE^\ominus F}{RT} = -43.04; \quad K_p^\ominus = 2.03 \times 10^{-19}; \quad \left(\frac{p_{\text{Cl}_2}}{p^\ominus}\right)^{\frac{1}{2}} = K_p^\ominus$$

$$p_{\text{Cl}_2} = 4.2 \times 10^{-33} \text{ Pa}$$
 (4 分)

14. 10 分

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  $a = 0.73 \text{ V}$ ,

$b = 0.11 \text{ V}$ ,  $\varphi^\ominus(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1.36 \text{ V}$ , 请计算实际的分解电压。

$$\begin{aligned} [\text{答}] E_{\text{理论}} &= + - - = [(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) - \ln(\text{Cl}^-)] - [( \text{H}^+/\text{H}_2) + \ln(\text{H}^+)] \\ &= 1.36 - 0.01 - \ln 10^{-7} = 1.76 \text{ V} \end{aligned} \quad (3 \text{ 分})$$

$$\text{阴} = a + b \lg j = 0.73 + 0.11 \times \lg 0.1 = 0.62 \text{ V} \quad (2 \text{ 分})$$

$$\text{阳} = 0 \quad (2 \text{ 分})$$

$$E_{\text{分解}} = E_{\text{理论}} + \text{阴} + \text{阳} = 2.38 \text{ V} \quad (3 \text{ 分})$$

15. 10 分

二甲醚的气相分解反应是一级反应:



813 K 时, 把二甲醚充入真空反应球内, 测量球内压力的变化, 数据如下:

|                  |      |      |      |      |          |
|------------------|------|------|------|------|----------|
| $t / \text{s}$   | 390  | 777  | 1587 | 3155 | $\infty$ |
| $p / \text{kPa}$ | 40.8 | 48.8 | 62.4 | 77.9 | 93.1     |

请计算该反应在 813 K 时的反应速率常数  $k$  和半衰期  $t_{\frac{1}{2}}$ 。

$$\begin{aligned} [\text{答}] \quad & \text{CH}_3\text{OCH}_3(\text{g}) \longrightarrow \text{CH}_4(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) + \text{CO}(\text{g}) \quad \text{总压 } p_{\text{T}} \\ & \begin{array}{l} t = 0 \quad p_0 \quad 0 \quad 0 \quad 0 \quad p_0 \\ t = t \quad p \quad p_0 - p \quad p_0 - p \quad p_0 - p \quad 3p_0 - 2p \\ t = \infty \quad 0 \quad p_0 \quad p_0 \quad p_0 \quad 3p_0 \end{array} \\ & \therefore p = (3p_0 - p_{\text{T}})/2 \quad p_0 = \frac{1}{3} p_{\infty} = 31.0 \text{ kPa} \\ & k = \frac{1}{t} \ln \frac{2p_{\infty}}{3(p_{\infty} - p_t)} \quad \text{将 } t, p_t \text{ 数据分别代入, 求 } k \end{aligned}$$

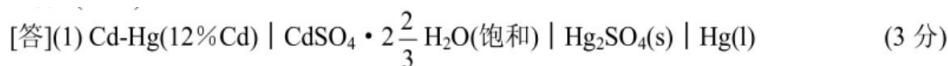
$$\text{求平均值 } k_{\text{平均}} = 4.41 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1} \quad (4 \text{ 分})$$

$$t_{\frac{1}{2}} = \ln 2 / k = 1.57 \times 10^3 \text{ s}$$

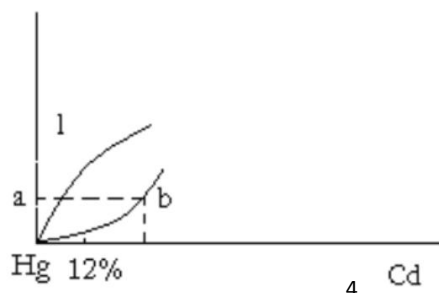
### 三、问答题 (共 2 题 20 分)

16. 10 分

为什么韦斯顿标准电池一般采用含 Cd 12.5% 的 Cd-Hg 齐? 请写出韦斯顿电池的表达式、电池反应和画出相应的相图来加以说明。



(3) 12% 的 Cd-Hg 齐处在 ab 线上, 虽含 Cd 量略有变化, 但 Cd-Hg 齐液相中的组成 (a 点) 保持不变。所以  $E$  稳定。 (4 分)



17. 10 分

有一反应  $m\text{A} \rightarrow n\text{B}$  是一基元反应，其动力学方程为  $-\frac{1}{m} \frac{dc_{\text{A}}}{dt} = kc_{\text{A}}^m$ ， $c_{\text{A}}$  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  $\frac{dc_{\text{B}}}{dt}$ ；

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

[答] (1) 若时间以 s 表示，则  $k$  单位为  $\text{dm}^{3(m-1)} \cdot \text{mol}^{1-m} \cdot \text{s}^{-1}$

$$(2) \quad \frac{dc_{\text{B}}}{dt} = -\frac{n}{m} \frac{dc_{\text{A}}}{dt} = nkc_{\text{A}}^m$$

$$(3) \quad m=1, \quad k = \frac{1}{mt} \ln \frac{c_{\text{A},0}}{c_{\text{A}}}$$

$$m \neq 1, \quad k = \frac{1}{t(m-1)} (c_{\text{A},0}^{1-m} - c_{\text{A}}^{1-m})$$