

《物理化学》(1)下 期中考试试题 2017-05-4

学号_____姓名_____成绩_____

1 (4 分)

计算由 NaCl、CuSO₄、LaCl₃ 各 0.025 mol 溶于 1 kg 水时所形成溶液的离子强度。

$$\begin{aligned} \text{解: } I &= \frac{1}{2} \sum_i b_i z_i^2 \\ &= \frac{1}{2} \times [0.025 \times 1^2 + 0.025 \times (-1)^2 + 0.025 \times 2^2 + 0.025 \times (-2)^2 \\ &\quad + 0.025 \times 3^2 + (3 \times 0.025) \times (-1)^2] \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} \\ &= 0.275 \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} \end{aligned}$$

2 (8分)

已知 25℃时 0.05mol·dm⁻³CH₃COOH 溶液的电导率为 3.68×10⁻²S·m⁻¹, 试计算 CH₃COOH 解离度 α 及解离常数 K^θ。(已知 H⁺和 Ac⁻离子的无限稀释下的极限摩尔电导率分别为 349.82×10⁻⁴ S·m²·mol⁻¹、40.9×10⁻⁴ S·m²·mol⁻¹)

$$\begin{aligned} [\text{答}] \quad \Lambda_m(\text{HAc}) &= k(\text{HAc})/c(\text{HAc}) = 7.36 \times 10^{-4} \text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1} \\ \Lambda_m^\infty(\text{HAc}) &= \lambda_m^\infty(\text{H}^+) + \lambda_m^\infty(\text{Ac}^-) = 3.9072 \times 10^{-2} \text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1} \\ \alpha &= \Lambda_m / \Lambda_m^\infty = 0.01884 && (\text{以上各 1 分}) \\ K^\ominus &= (c/c^\ominus) \alpha^2 / (1 - \alpha) = 1.809 \times 10^{-5} \end{aligned}$$

3 (6 分)

298K时, 一电导池中装有 0.01 mol·dm⁻³的 KCl 溶液($\kappa_s = 0.1411 \text{S} \cdot \text{m}^{-1}$), 测得电阻为 161.9 Ω; 若装以 0.050 mol dm⁻³的 (1/2)K₂SO₄ 溶液, 则所测电阻为 326 Ω, 求该电导池常数及 0.050 mol·dm⁻³的 (1/2)K₂SO₄ 溶液的电导率和摩尔电导率。

4 (8 分)

试计算下列溶液的平均离子活度和电解质活度。

(1) $0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的 MgCl_2 ($\gamma_{\pm}=0.528$);

(2) $0.001 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ ($\gamma_{\pm}=0.808$)。

$$\begin{aligned}(2) \quad b_{\pm} &= (\nu_+^{\nu_+} \nu_-^{\nu_-})^{1/(\nu_+ + \nu_-)} b \\ &= (1^1 \times 2^2)^{1/(2+1)} \times 0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \\ &= 0.1587 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}\end{aligned}$$

$$a_{\pm} = \gamma_{\pm} \frac{b_{\pm}}{b^{\ominus}} = 0.528 \times \frac{0.1587}{1} = 0.0838$$

$$a = (a_{\pm})^{\nu} = (0.0838)^3 = 5.88 \times 10^{-4}$$

$$\begin{aligned}(3) \quad b_{\pm} &= (\nu_+^{\nu_+} \nu_-^{\nu_-})^{1/(\nu_+ + \nu_-)} b \\ &= (3^3 \times 1^1)^{1/(3+1)} \times 0.001 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \\ &= 0.00228 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}\end{aligned}$$

$$a_{\pm} = \gamma_{\pm} \frac{b_{\pm}}{b^{\ominus}} = 0.808 \times \frac{0.00228}{1} = 0.00184$$

$$a = (a_{\pm})^{\nu} = (0.00184)^4 = 1.15 \times 10^{-11}$$

5 (6 分)

已知电池反应: $2\text{Fe}^{3+} + \text{Sn}^{2+} = 2\text{Fe}^{2+} + \text{Sn}^{4+}$

1 写出电池表达式和电极反应

2 $\varphi^{\ominus}(\text{Sn}^{4+} | \text{Sn}^{2+}) = 0.15 \text{ V}$, $\varphi^{\ominus}(\text{Fe}^{3+} | \text{Fe}^{2+}) = 0.771 \text{ V}$, 计算该电池在 298 K 时的标准电动势

3 计算反应的标准平衡常数

[答] (1) $\text{Pt} | \text{Sn}^{2+}(\text{aq}), \text{Sn}^{4+}(\text{aq}) || \text{Fe}^{3+}(\text{aq}), \text{Fe}^{2+}(\text{aq}) | \text{Pt}$ (2 分)

(-) $\text{Sn}^{2+}(\text{aq}) - 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Sn}^{4+}(\text{aq})$

(+) $2\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ (2 分)

(2) $E^{\ominus} = (\phi_+)^{\ominus} - (\phi_-)^{\ominus} = 0.62 \text{ V}$ (2 分)

(3) $\ln K^{\ominus} = zE^{\ominus}F/RT = 48.30$ $K^{\ominus} = 9.4 \times 10^{20}$ (4 分)

6 (8 分)

25°C, 电池 $\text{Ag(s)}|\text{AgCl(s)}|\text{HCl(m)}|\text{Cl}_2(\text{g}, 100\text{kPa})|\text{Pt(s)}$ 的电动势 $E=1.136\text{V}$, 电动势的温度系数为 $-5.95 \times 10^{-4}\text{V/K}$ 。电池反应为: $\text{Ag} + 1/2\text{Cl}_2(\text{g}, 100\text{kPa}) = \text{AgCl(s)}$ 。试计算该反应的 ΔG 、 ΔS 、 ΔH 及电池恒温可逆反应放电时过程的可逆热效应 Q_R 。

解: 电池反应 $\text{Ag(s)} + 1/2\text{Cl}_2(\text{g}, 100\text{kPa}) = \text{AgCl(s)}$ 在两极上得失电子数 $z=1$

$$\Delta_r G_m = -zFE = -1 \times 96484.6 \text{C} \cdot \text{mol}^{-1} \times 1.36 \text{V} \\ = -109.6 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S_m = zF \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p \\ = 1 \times 96484.6 \text{C} \cdot \text{mol}^{-1} \times (-5.95 \times 10^{-4} \text{V} \cdot \text{K}^{-1}) \\ = -57.4 \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r H_m = \Delta_r G_m + T \Delta_r S_m \\ = -109.6 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + 298.15 \text{K} \times (-57.4 \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}) \\ = -126.7 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$Q_{r,m} = T \Delta_r S_m \\ = 298.15 \text{K} \times (-57.4 \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}) \\ = -17.11 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

7 (4 分)

将下列反应设计成电解池

- (1) $\text{Zn(s)} + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq}) \rightarrow \text{H}_2(\text{p}) + \text{Zn SO}_4(\text{aq})$
- (2) $\text{Ag}^+(\text{a}_{\text{Ag}^+}) + \text{Cl}^-(\text{a}_{\text{Cl}^-}) \rightarrow \text{AgCl(s)}$

8 (8 分)

写出下列电池所对应的化学反应

- (1) $\text{Cd(s)}|\text{Cd}^{2+}(m_1)||\text{HCl}(m_2)|\text{H}_2(\text{g})|\text{Pt(s)}$
- (2) $\text{Pb-PbSO}_4(\text{s})|\text{K}_2\text{SO}_4(m_1)||\text{KCl}(m_2)|\text{PbCl}_2(\text{s})|\text{Pb(s)}$
- (3) $\text{Pt(s)}|\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}||\text{Hg}_2^{2+}|\text{Hg(l)}$
- (4) $\text{Pt(s)}|\text{H}_2(\text{g})|\text{NaOH}(m)|\text{HgO(s)}|\text{Hg(l)}$

9 (12 分)

298 K 时, 电池 $\text{Pt}|\text{H}_2(\text{p}^\ominus)|\text{NaOH}(m)|\text{HgO(s)}|\text{Hg(l)}$ 的 $E=0.9255 \text{ V}$, 已知 $\phi^\ominus(\text{OH}^-|\text{HgO}|\text{Hg})=0.0976\text{V}$, 试求水的离子积 K_w 。

10 (10 分)

在 298 K、 p^\ominus 压力时, 以 Pt 为阴极, C (石墨) 为阳极, 电解含 $\text{CdCl}_2(0.01 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1})$ 和 $\text{CuCl}_2(0.02 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1})$ 的水溶液。若电解过程中超电势可忽略不计, 设活度系数为 1, 试问:

- (1) 何种金属先在阴极析出?
- (2) 当第二种金属析出时, 第一种金属离子在溶液中的浓度为多少?

($\phi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\ominus = 0.337\text{V}$; $\phi_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}^\ominus = -0.4029\text{V}$; $\text{H}_2(\text{g})$ 在 Cu、Cd 上的超电势分别为 0.6 V 和 0.30 V。)

[答] (1) $(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) = -0.4612 \text{ V}$

$(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0.2868 \text{ V}$

$(\text{H}^+/\text{H}_2) = -0.413 \text{ V}$

所以阴极上首先是 Cu^{2+} 还原成 Cu。 (3 分)

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

铜析出后 $[\text{H}^+] = 2 \times 0.02 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$

$(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = (\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) + RT/2F \times \ln a_2(\text{H}^+) = 1.1463 \text{ V}$

所以 $E_{\text{分解}} = (\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) - (\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) = 1.6075 \text{ V}$ (3

分)

11 (8 分)

双分子反应 $2A(g) \xrightarrow{k} B(g) + D(g)$, 在 623K、初始浓度为 $0.400 \text{ mol dm}^{-3}$ 时, 半衰期为 105s, 请求出

(1) 反应速率系数 k ?

(2) A(g) 反应掉 90% 所需时间为多少?

(3) 若反应的活化能为 140 kJ mol^{-1} , 573K 时的最大反应速率为多少?

解: (1) $r = k[A]^2$, $t_{0.5} = 1/(2k[A]_0)$, $k = 0.012 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$

(2) $1/[A] - 1/[A]_0 = 2kt$, $t = 945 \text{ s}$

(3) $\ln(k/k') = (E_a/R)(1/T' - 1/T)$, 573K 时 $k = 0.00223 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$,
最大反应速率 $r_{\max} = k[A]_0^2 = 3.6 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$.

12 (6 分)

将纯 $BHF_2(g)$ 引入 298.15K 恒容容器内发生如下反应: $6BHF_2(g) \xrightarrow{k} B_2H_6(g) + 4BF_2(g)$
实验发现无论 $BHF_2(g)$ 的起始压力为多大, 反应经 1h 后反应物皆分解 15%。

(1) 确定反应级数。

(2) 求反应在 298.15K 速率常数 k 及半衰期。

解: (1) 由于反应了的反应物比例与其初始浓度无关, 反应为一级反应

(2) 对一级反应: $\ln \frac{p_0}{p} = kt$

$t=1h$ 时, $p = p_0(1-15\%)$, 代入上式即

$$\ln \frac{p_0}{p_0(1-15\%)} = k, \text{ 解得 } k=0.1625 h^{-1}$$

13 (7 分)

某对峙反应 $A \xrightarrow{k_1} B$; $B \xrightarrow{k_{-1}} A$; 已知 $k_1=0.006\text{min}^{-1}$, $k_{-1}=0.002\text{min}^{-1}$. 如果反应开始时只有 A, 问当 A 和 B 的浓度相等时, 需要多少时间?



$$t = 0 \quad [A]_0 \quad 0$$

$$t = \infty \quad [A]_e \quad [A]_0 - [A]_e$$

$$t = t \quad [A] \quad [A]$$

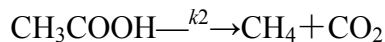
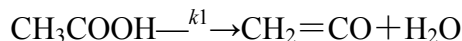
$$\text{当 } [A]=[B] \text{ 时, } [A]=0.5[A]_0$$

$$\frac{[A]_0 - [A]_e}{[A]_e} = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{0.006}{0.002} \Rightarrow [A]_e = \frac{1}{4}[A]_0$$

$$1-1 \text{ 对峙反应: } \ln \frac{[A] - [A]_e}{[A]_0 - [A]_e} = -(k_1 + k_{-1})t \Rightarrow \ln 3 = (k_1 + k_{-1})t \Rightarrow t = 137 \text{ min}$$

14 (5 分)

醋酸高温裂解制乙烯酮, 副反应生成甲烷



已知在 1189K 时 $k_1=4.65\text{s}^{-1}$, $k_2=3.74\text{s}^{-1}$. 试计算: 99% 醋酸发生反应需要的时间。

$$\ln(a/x) = (k_1 + k_2)t \quad x = (1 - 0.99)a = 0.01a$$

$$t = [\ln(a/0.01a)] / (k_1 + k_2) = (\ln 100) / (4.65 + 3.74) = 0.5489\text{s}$$