

下 期中

一、填空题（每小题 2 分，共 20 分）

- 1、298K, 当 H_2SO_4 溶液浓度从 $0.01\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 增加到 $0.1\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时, 其电导率 κ 和摩尔电导率 Λ_m 将:
(A) κ 减小, Λ_m 增加 (B) κ 增加, Λ_m 增加
(C) κ 减小, Λ_m 减小 (D) κ 增加, Λ_m 减小
- 2、下列对原电池的描述哪个是不准确的? ()
(A) 在阳极上发生氧化反应
(B) 电池内部由离子输送电荷
(C) 在电池外线路上电子从阴极流向阳极
(D) 当电动势为正值时电池反应是自发的
- 3、在用对消法测定电池的电动势时, 通常必须用到: ()
(A) 标准氢电极 (B) 甘汞电极
(C) 标准电池 (D) 活度为 1 的电解质溶液
- 4、一个电池反应确定的电池, 电动势 E 值的正负可以用来说明: ()
(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
- 5、某燃料电池的反应为: $\text{H}_2(\text{g}) + 1/2\text{O}_2(\text{g}) = \text{H}_2\text{O}(\text{g})$, 在 400K 时的 $\Delta_r H_m$ 和 $\Delta_r S_m$ 分别为 $-251.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $-50 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, 则该电池的电动势为 ()
(A) 1.2V (B) 2.4V (C) 1.4V (D) 2.8V
- 6、已知 $\varphi^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0.4402\text{V}$, $\varphi^\circ(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) = -0.4029\text{V}$, 将金属铁粉和镉粉丢入含 Fe^{2+} ($0.1\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$) 和 Cd^{2+} ($0.001\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$) 的溶液中, 铁粉和镉粉是否会溶解: ()
(A) 铁粉和镉粉皆会溶解 (B) 铁粉和镉粉皆不会溶解
(C) 铁粉溶解、镉粉不溶 (D) 镉粉溶解、铁粉不溶
- 7、常用的甘汞电极的电极反应: $\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) + 2\text{e}^- = 2\text{Hg}(\text{l}) + 2\text{Cl}^-(\text{aq})$, 设饱和甘汞电极、摩尔甘汞电极和 $0.1\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 甘汞电极的电极电势相应地为 φ_1 、 φ_2 、 φ_3 , 则 298K 时, 三者之相对大小是 ()
(A) $\varphi_1 > \varphi_2 > \varphi_3$ (B) $\varphi_1 < \varphi_2 < \varphi_3$
(C) $\varphi_2 > \varphi_1 > \varphi_3$ (D) $\varphi_3 > \varphi_1 = \varphi_2$
- 8、两半电池之间使用盐桥测得电动势为 0.059V, 当盐桥拿走, 使两溶液接触, 这时测得电动势为 0.048V, 则液接电势值为: ()
(A) -0.011 V (B) 0.011 V (C) 0.107 V (D) -0.107V
- 9、测定溶液的 pH 值的最常用的指示电极为玻璃电极, 它是 ()
(A) 第一类电极 (B) 第二类电极
(C) 氧化还原电极 (D) 氢离子选择性电极
- 10、用铜电极电解 CuCl_2 的水溶液, 在阳极上会发生: ()
(A) 析出氧气 (B) 析出氯气 (C) 析出铜 (D) 铜电极溶解

二、填空题（每小题 3 分，共 15 分）

- 1、测定电解质溶液电导时必须采用_____电源, 以防止_____。
- 2、 $0.001 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \text{KCl}$ 与 $0.001 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 混合水溶液的离子强度 $I =$ _____。
在 25°C 时, 该溶液中 KCl 的平均活度系数 $\gamma_{\pm} =$ _____。
已知常数 $A = 0.509 (\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})^{-1/2}$
- 3、将反应 $\text{Ag}_2\text{SO}_4(\text{s}) = 2\text{Ag}^+ + \text{SO}_4^{2-}$ 设计成可逆电池, 其书面表示式为_____。
- 4、某含有 Ag^+ 、 Ni^{2+} 、 Cd^{2+} (活度均为 1) 离子的 $\text{pH} = 2$ 的溶液, 电解时, H_2 与各金属在阴极析出的先后顺序为_____、_____、_____、_____。

已知 $\varphi^\circ(\text{Ag}^+ / \text{Ag}) = 0.799\text{V}$, $\varphi^\circ(\text{Ni}^{2+} / \text{Ni}) = -0.23\text{V}$, $\varphi^\circ(\text{Cd}^{2+} / \text{Cd}) = -0.402\text{V}$,

H_2 在 Ag 上超电势 $\eta = 0.20\text{V}$, 在 Ni 上, $\eta = 0.24\text{V}$, 在 Cd 上, $\eta = 0.30\text{V}$

5、298K 时, 已知 $\varphi^\circ(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) = 0.77\text{V}$, $\varphi^\circ(\text{Sn}^{4+} / \text{Sn}^{2+}) = 0.15\text{V}$, 将这两个电极排成自发电池时的表示式为 _____, $E^\circ =$ _____。

三、计算题 (1-3 题每题 10 分, 第 4 题 20 分, 共 50 分)

1、25°C 时, KCl 和 NaNO_3 溶液的极限摩尔电导率及离子的极限迁移数如下:

	$\Lambda_m^\infty / \text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$	$t_{\infty,+}$
KCl	1.4985×10^{-2}	0.4906
NaNO_3	1.2159×10^{-2}	0.4124

计算: (1) NaCl 溶液的极限摩尔电导率 $\Lambda_m^\infty(\text{NaCl})$

(2) NaCl 溶液中 Na^+ 的极限迁移数 $t_\infty(\text{Na}^+)$ 和极限淌度 $U_\infty(\text{Na}^+)$

2、298K、 p° 下, 以 Pt 为阴极, 电解含 FeCl_2 ($0.01\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$) 和 CuCl_2 ($0.02\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$) 的水溶液, 若电解过程中不断搅拌, 并设超电势可略去不计, 试问:

(1) 何种金属先析出? (2) 第二种金属析出时至少需施加多大电压?

(3) 当第二种金属析出时, 第一种金属离子的残余浓度为多少?

已知: $\varphi^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0.44\text{V}$, $\varphi^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0.337\text{V}$, $\varphi^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1.36\text{V}$

3、298K 时, 用 Pt 为电极来电解 $0.100\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{H}_2\text{SO}_4$ ($\gamma_\pm = 0.265$)。在电解过程中, 把 Pb 阴极与另一摩尔甘汞电极相连接, 当 Pb 阴极上氢开始析出时, 测得 $E_{\text{分解}} = 1.0685\text{V}$, 试求 H_2 在 Pb 电极上的超电势 (H_2SO_4 只考虑一级电离), 已知摩尔甘汞电极的氢标电势 $\varphi = 0.2800\text{V}$ 。

4、电池: $\text{Zn(s)} \mid \text{ZnCl}_2 (0.555\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}) \mid \text{AgCl(s)} \mid \text{Ag(s)}$, 在 298K 时, $E = 1.015\text{V}$, 已知 $(\partial E / \partial T)_p = -4.02 \times 10^{-4} \text{V} \cdot \text{K}^{-1}$, $\varphi^\circ(\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}) = -0.763\text{V}$, $\varphi^\circ(\text{AgCl} / \text{Ag}, \text{Cl}^-) = 0.222\text{V}$ 。

(1) 写出电池反应 (2 个电子得失) (2) 求反应的平衡常数

(3) 求 ZnCl_2 的 γ_\pm (4) 求该过程的 $\Delta_r G_m$ 、 $\Delta_r H_m$ 、 $\Delta_r S_m$ 和 Q_R

四、问答题 (每小题 5 分, 共 15 分)

1、画出下列电导滴定的示意图:

(1) 用 NaOH 滴定 $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ (2) 用 NaOH 滴定 HCl

(3) 用 AgNO_3 滴定 K_2CrO_4 (4) 用 BaCl_2 滴定 Ti_2SO_4

2、解释理论分解电压和实际分解电压, 并简要说明其不一致的原因。

3、设计一浓差电池以求 Ag - Cu 合金中 Cu 的活度, 要写出电池表达式、电池反应和电动势计算公式。

物理化学 (下) 课程期中样卷

一、填空题 (每小题 2 分, 共 20 分)

DCCCA DBADD

二、填空题 (每小题 3 分, 共 15 分)

1、交流; 极化 2、 $0.011 \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$; 0.88

3、 $\text{Ag(s)} \mid \text{Ag}^+(\text{aq}) \parallel \text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) \mid \text{Ag}_2\text{SO}_4(\text{s}) \mid \text{Ag(s)}$

4、Ag、Ni、 H_2 、Cd

5、 $\text{Pt} \mid \text{Sn}^{4+}, \text{Sn}^{2+} \parallel \text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+} \mid \text{Pt}$ $E^\circ = 0.62\text{V}$

三、计算题 (50 分)

1、 $\Lambda_m^\infty(\text{NaCl}) = \lambda_m^\infty(\text{Na}^+) + \lambda_m^\infty(\text{Cl}^-) = t_\infty(\text{Na}^+) \Lambda_m^\infty(\text{NaNO}_3) + t_\infty(\text{Cl}^-) \Lambda_m^\infty(\text{KCl})$
 $= 1.2647 \times 10^{-2} \text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ (5 分)

$$t_{\infty}(\text{Na}^+) = \lambda_m^{\infty}(\text{Na}^+) / \Lambda_m^{\infty}(\text{NaCl}) = 0.3965 \quad (2 \text{ 分})$$

$$U_{\infty}(\text{Na}^+) = \lambda_m^{\infty}(\text{Na}^+) / F = 5.200 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$$

$$2、(1) \varphi(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = \varphi^{\circ}(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) + (RT/2F) \ln a(\text{Fe}^{2+}) = -0.499\text{V} \quad (2 \text{ 分})$$

$$\varphi(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = \varphi^{\circ}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) + (RT/2F) \ln a(\text{Cu}^{2+}) = 0.287\text{V} \quad (2 \text{ 分})$$

所以 Cu 先析出

$$(2) \varphi(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = \varphi^{\circ}(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) - (RT/F) \ln a(\text{Cl}^-) = 1.43\text{V}$$

$$E_{\text{分解}} = \varphi_{\text{阳}} - \varphi_{\text{阴}} = 1.93\text{V} \quad (4 \text{ 分})$$

$$(3) \varphi(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = \varphi^{\circ}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) + (RT/2F) \ln a(\text{Cu}^{2+}) = -0.499\text{V}$$

$$a(\text{Cu}^{2+}) = 5.7 \times 10^{-29} \quad m(\text{Cu}^{2+}) = 5.7 \times 10^{-29} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \quad (2 \text{ 分})$$

3、氢刚在 Pb 电极上析出时，阴极电势为：

$$\varphi(\text{H}_2) = \varphi(\text{甘汞}) - E(\text{分解}) = 0.2800 - 1.0685 = -0.7885\text{V} \quad (2 \text{ 分})$$

而氢电极的平衡电势为：

$$\frac{p^{1/2}(\text{H}_2)/p^{\circ}}{a(\text{H}^+)}$$

$$\varphi(\text{H}^+/\text{H}_2) = \varphi^{\circ} - 0.059151 \lg \left(\frac{p^{1/2}(\text{H}_2)/p^{\circ}}{a(\text{H}^+)} \right) = 0.059151 \lg a(\text{H}^+) = -0.0933\text{V} \quad (4 \text{ 分})$$

$$\therefore \eta_{\text{阴}} = \varphi(\text{H}^+/\text{H}_2, \text{平}) - \varphi(\text{H}_2) = 0.6952\text{V}$$

$$\text{氢气逸出，其压力 } p(\text{H}_2) \geq p^{\circ} \quad (4 \text{ 分})$$

$$4、(1) \text{Zn(s)} + 2\text{AgCl(s)} = \text{Zn}^{2+}(a_{\pm}) + 2\text{Cl}^-(a_{\pm}) + 2\text{Ag(s)} \quad (3 \text{ 分})$$

$$(2) \ln K_a = 2 E^{\circ} F / RT \quad E^{\circ} = 0.985\text{V} \quad K_a = 2.1 \times 10^{33} \quad (3 \text{ 分})$$

$$(3) E = E^{\circ} - (RT/2F) \times \ln(a_{\pm} a^2)$$

$$1.015 = 0.985 - (RT/2F) \times \ln[0.555(2 \times 0.555)^2 \gamma_{\pm}^3]$$

$$\gamma_{\pm} = 0.520 \quad (5 \text{ 分})$$

$$(4) \Delta_r G_m = -zEF = -21.33\text{kJ/mol} \quad (2 \text{ 分})$$

$$\Delta_r H_m = -zEF + zFT(\partial E / \partial T)_p = -219.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (2.5 \text{ 分})$$

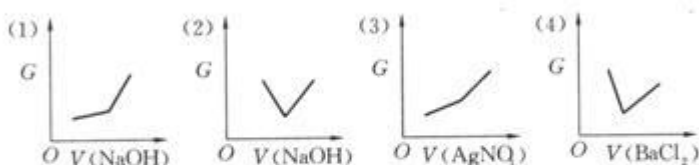
$$\Delta_r S_m = zF(\partial E / \partial T)_p = 77.59 \text{ J/k mol} \quad (2.5 \text{ 分})$$

$$Q_R = zFT(\partial E / \partial T)_p = -23.12 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (2 \text{ 分})$$

四、问答题 (20 分)

1、

解 以电导 G 或电导率为纵座标，所用滴定液的体积为横座标，所作示意图如下：



画这类示意图的思路是：如(1)题中 $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ 的电导很小，所以起点很低；随着 NaOH 的加入，溶液中增加了 $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$ 和 Na^+ ，所以电导随着增加；超过终点后，由于 OH^- 、 Na^+ 过量，所以电导很快增加，曲线转折点即为滴定终点。

(5 分)

2、理论分解电压：可逆电解时的分解电压，在数值上等于可逆电池的电动势。(2 分)

实际分解电压：实际电解时的最小分解电压，在数值上等于电流—电压曲线上直线部分外延到电流为零处的电压。(2 分)

两者不一致的原因：电流 $I \neq 0$ 时，电极的极化。(1 分)

$$3、\text{Cu(s)} | \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) | \text{Ag} - \text{Cu}(a(\text{Cu})) \quad (2 \text{ 分})$$

$$\text{电池反应：Cu(s)} + \text{Ag(s)} \longrightarrow \text{Cu} - \text{Ag}(a(\text{Cu})) \quad (2 \text{ 分})$$

$$E = (RT/2F) \ln [1/a(\text{Cu})] \quad (1 \text{ 分})$$