

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) -0.107 V

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 $\text{Ag}_2\text{S}\text{O}_4(\text{s}) = 2\text{Ag}^+ + \text{SO}_4^{2-}$ 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 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 $\varphi^\circ(Ag^+ / Ag) = 0.799V$, $\varphi^\circ(Ni^{2+} / Ni) = -0.23V$, $\varphi^\circ(Cd^{2+} / Cd) = -0.402V$,
 H_2 在 Ag 上超电势 $\eta = 0.20V$, 在 Ni 上, $\eta = 0.24V$, 在 Cd 上, $\eta = 0.30V$
5、298K 时, 已知 $\varphi^\circ(Fe^{3+} / Fe^{2+}) = 0.77V$, $\varphi^\circ(Sn^{4+} / Sn^{2+}) = 0.15V$, 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 NaNO₃ 溶液的极限摩尔电导率及离子的极限迁移数如下:

	$A_m^\infty / S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$	$t_{\infty,+}$
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 A_m^∞ (NaCl)
(2) NaCl 溶液中 Na^+ 的极限迁移数 $t_\infty(Na^+)$ 和极限淌度 $U_\infty(Na^+)$

2、298K, p° 下, 以 Pt 为阴极, 电解含 $FeCl_2$ ($0.01mol \cdot kg^{-1}$) 和 $CuCl_2$ ($0.02mol \cdot kg^{-1}$) 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: $\varphi^\circ(Fe^{2+}/Fe) = -0.44V$, $\varphi^\circ(Cu^{2+}/Cu) = 0.337V$, $\varphi^\circ(Cl_2/Cl^-) = 1.36V$

3、298K 时, 用 Pt 为电极来电解 $0.100mol \cdot dm^{-3} H_2SO_4$ ($\gamma_\pm = 0.265$)。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 $E_{分解} = 1.0685V$, 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甘汞 $\varphi = 0.2800V$ 。

4、电池: $Zn(s) | ZnCl_2 (0.555mol \cdot kg^{-1}) | AgCl(s) | Ag(s)$, 在 298K 时, $E = 1.015V$, 已知($\partial E / \partial T$)
 $= -4.02 \times 10^{-4} V \cdot K^{-1}$, $\varphi^\circ(Zn^{2+} / Zn) = -0.763V$, $\varphi^\circ(AgCl / Ag, Cl^-) = 0.222V$ 。

- (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 C_6H_5OH (2) 用 $NaOH$ 滴定 HCl
(3) 用 $AgNO_3$ 滴定 K_2CrO_4 (4) 用 $BaCl_2$ 滴定 Tl_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、 $0.011 mol \cdot kg^{-1}$; 0.88

3、 $Ag(s) | Ag^+(aq) || SO_4^{2-}(aq) | Ag_2SO_4(s) | Ag(s)$

4、 Ag, Ni, H_2, Cd

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

三、计算题 (50 分)

1、 $A_m^\infty(NaCl) = \lambda_m^\infty(Na^+) + \lambda_m^\infty(Cl^-) = t_\infty(Na^+) A_m^\infty(NaNO_3) + t_\infty(Cl^-) A_m^\infty(KCl)$
 $= 1.2647 \times 10^{-2} S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$ (5 分)

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

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

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

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

所以 Cu 先析出

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

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

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

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

3、氢刚在 Pb 电极上析出时，阴极电势为：

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

而氢电极的平衡电势为：

$$\frac{p^{1/2}(\text{H}_2)/p^0}{\alpha(\text{H}^+)} \quad (4 \text{ 分})$$

$$\varphi(\text{H}^+/\text{H}_2) = \varphi^\circ - 0.05915 \lg \left(\frac{\alpha(\text{H}^+)}{p^0} \right) = 0.05915 \lg a(\text{H}^+) = -0.0933V \quad (4 \text{ 分})$$

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

氢气逸出，其压力 $p(\text{H}_2) \geq p^0$ (4 分)

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

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

$$(3) E = E^\circ - (RT/2F) \times \ln(a_+ a_-^2)$$

$$1.015 = 0.985 - (RT/2F) \times \ln [0.555(2 \times 0.555)^2 \gamma_\pm^3] \quad (5 \text{ 分})$$

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

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

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

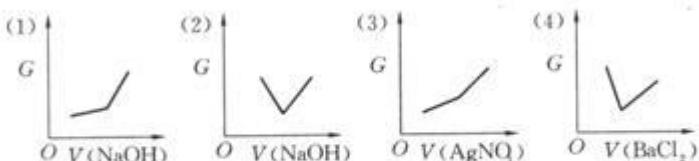
$$\Delta_r S_m = zF(\partial E / \partial T)_p = 77.59 \text{ J/k mol} \quad (2.5 \text{ 分})$$

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

四、问答题 (20 分)

1、

解 以电导 G 或电导率为纵坐标，所用滴定液的体积为横坐标，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、 $\text{Cu(s)} | \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) | \text{Ag} - \text{Cu}(\text{a}(\text{Cu}))$ (2 分)

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

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