

华南师范大学

化学学院 2018—2019 学年第 (2) 学期期中考试
新能源材料与器件专业《物理化学 (下)》试卷 (A 卷)

年级_____ 班级_____ 姓名_____ 学号_____

一、单项选择 (15 小题, 每题 2 分, 共 30 分)

1、在 NiI_2 的水溶液中, 通过 24 125 C 的电量后, 沉积出金属镍 ($M_r=58.7$) 的质量最接近于: ()

A、 7.3 g B、 14.6 g C、 29.2 g D、 58.7 g

2、电解质溶液中离子迁移数 (t_i) 与离子淌度 (U_i) 成正比。当温度与溶液浓度一定时, 离子淌度是一定的, 则 25°C 时, $0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaOH}$ 中 Na^+ 的迁移数 t_1 与 $0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaCl}$ 溶液中 Na^+ 的迁移数 t_2 , 两者之间关系为 ()

A、 相等 B、 $t_1 > t_2$ C、 $t_1 < t_2$ D、 大小无法比较

3、电解质溶液的摩尔电导率可以看作是正、负离子的摩尔电导率之和, 这一规律只适用于 ()

(A) 强电解质 (B) 强电解质的稀溶液
(C) 无限稀溶液 (D) 物质的量浓度为 $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的溶液

4、对峙反应 $A \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} B$, 当温度一定时由纯 A 开始, 下列说法中哪一点不正确()

(A) 开始时 A 的反应消耗速率快;
(B) 反应的净速率是正逆二向反应速率之差;
(C) k_1/k_{-1} 的值是恒定的;
(D) 达到平衡时正逆二向的反应速率系(常)数相等。

5、在 Hittorff 法测定迁移数实验中, 用 Pt 电极电解 AgNO_3 溶液, 在 100 g 阳极部溶液中, 含 Ag^+ 的物质的量在反应前后分别为 a 和 $b \text{ mol}$, 在串联的铜库仑计中有 $c \text{ g}$ 铜析出, 则 Ag^+ 的迁移数计算式为($M_r(\text{Cu}) = 63.546$): ()

A、 $[(a - b)/c] \times 63.6$ B、 $[c - (a - b)]/31.8$

C、 $31.8(a-b)/c$

D、 $31.8(b-a)/c$

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

A、 A^+B^- 型 B、 $A_3^+B_2^-$ 型 C、 $A^{2+}B^{2-}$ 型 D、 $A^{3+}B_3^-$ 型

7、关于浓差电池，下述说法正确的是：()

A、反应物直接由一相迁入到另一相 B、标准电动势为零
C、电动势不能由能斯特方程计算 D、标准电动势不一定为零

8、复杂反应表观速率常数 k 与各基元反应速率常数间的关系为 $k = k_2(k_1/2k_4)^{1/2}$ ，则表观活化能与各基元活化能 E_i 间的关系为：

(A) $E_a = E_2 + 1/2(E_1 - 2E_4)$; (B) $E_a = E_2 + 1/2(E_1 - E_4)$;
(C) $E_a = E_2 + (E_1 - E_4)^{1/2}$; (D) $E_a = E_2 \times 1/2(E_1/2E_4)$ 。

9、298 K 时电池反应 $Ag + \frac{1}{2} Hg_2Cl_2 = AgCl + Hg$ 的 ΔS_m 为 $32.9 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，电池的 $E = 0.0193 \text{ V}$ ，则其温度系数 $(\partial E / \partial T)_p$ 为 ()

A、 $1.70 \times 10^{-4} \text{ V} \cdot \text{K}^{-1}$ B、 $3.4 \times 10^{-4} \text{ V} \cdot \text{K}^{-1}$
C、 $1.76 \times 10^{-2} \text{ V} \cdot \text{K}^{-1}$ D、 $1.1 \times 10^{-6} \text{ V} \cdot \text{K}^{-1}$

10、电池中使用盐桥的作用是：()

A、使电池变成无液体接界的可逆电池 B、基本消除电池中的液体接界电势
C、消除电池中存在的扩散现象 D、使液体接界电势为零

11、用补偿法（对消法）测定可逆电池的电动势时，主要为了：()

A、消除电极上的副反应 B、减少标准电池的损耗
C、在可逆情况下测定电池电动势 D、简便易行

12、恒温、恒压下，可逆电池放电过程的焓变和热效应的关系：()

A、 $\Delta H = Q$ B、 $\Delta H < Q$
C、 $\Delta H > Q$ D、 ΔH 与 Q 的关系不定

13、下列 4 组组成不同的混合溶液，当 $Pb(s)$ 插入各组溶液时，金属 Sn 有可能被置换出来的是：()

已知 $\phi (Sn^{2+}, Sn) = -0.136 \text{ V}$ ， $\phi (Pb^{2+}, Pb) = -0.126 \text{ V}$ 。

A、 $a(Sn^{2+}) = 1.0$ ， $a(Pb^{2+}) = 1.0$ B、 $a(Sn^{2+}) = 0.1$ ， $a(Pb^{2+}) = 1.0$

C、 $a(\text{Sn}^{2+})=1.0$, $a(\text{Pb}^{2+})=0.1$ D、 $a(\text{Sn}^{2+})=0.5$, $a(\text{Pb}^{2+})=0.5$

14、两半电池之间使用盐桥,测得电动势为 0.059 V,当盐桥拿走,使两溶液接触,这时测得电动势为 0.048 V,液接电势值为: ()

A、 -0.011 V B、 0.011 V C、 0.107 V D、 -0.107 V

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

A、0.2903 V B、 -0.2312 V C、 0.0231 V D、 -0.202 V

二、填空 (5 小题,共 10 分)

1、LiCl 的无限稀释摩尔电导率为 $115.03 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$,在 298 K 时,测得 LiCl 稀溶液中 Li^+ 的迁移数为 0.3364,则 Cl^- 离子的摩尔电导率 $\lambda_{\text{m}}(\text{Cl}^-)$ 为: ()

2、电池 $\text{Ag}, \text{AgCl}(\text{s}) | \text{CuCl}_2(\text{m}) | \text{Cu}(\text{s})$ 的电池反应是_____。

电池 $\text{Ag}(\text{s}) | \text{Ag}^+(\text{aq}) | \text{CuCl}_2(\text{aq}) | \text{Cu}(\text{s})$ 的电池反应是_____。

3、(1) 电解质溶液的摩尔电导率随浓度的减小而 _____ ;

(2) 电池 $\text{M}_1(\text{s}) | \text{M}_1^+(a_1) | \text{M} (a_2) | \text{M}_2(\text{s})$ 的电动势除了电极与导线的接触电势外,还由哪些界面电势组成 _____ 。

4、将反应 $\text{Hg}(\text{l}) + \text{Cl}^- (a_{\text{Cl}^-} = 1) + \text{Fe}^{3+} = \frac{1}{2} \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) + \text{Fe}^{2+}$ 设计成电池的表示式为:

_____。

5、电解 HNO_3 , H_2SO_4 , NaOH , $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 其理论分解电压均为 1.23 V。其原因是_____。

三、计算 (3 小题,共 30 分)

1、(8 分)欲从镀银废液中回收金属银,废液中 AgNO_3 的浓度为 $1 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ (设 $\gamma_{\pm} = 1$),还含有少量 Cu^{2+} 。今以银为阴极,石墨为阳极用电解法回收银,要求银的回收率达 99%,试问阴极电位应控制在什么范围之内? Cu^{2+} 离子浓度低于多少才不至使 $\text{Cu}(\text{s})$ 和 $\text{Ag}(\text{s})$ 同时析出? 已知 $\phi (\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0.799 \text{ V}$, $\phi (\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0.337 \text{ V}$ 。

2、(122分) 电池 $\text{Cu(s)} | \text{CuAc}_2(0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}) | \text{AgAc(s), Ag(s)}$, 在 298 K 时, 电动势 $E = 0.372 \text{ V}$, 当温度升至 308 K 时, $E = 0.374 \text{ V}$, 已知 298 K 时, $\varphi(\text{Ag}^+, \text{Ag}) = 0.800 \text{ V}$, $\varphi(\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}) = 0.340 \text{ V}$

(1) 写出电极的反应和电池反应

(2) 298 K 时, 当电池有 2F 电量流过, 这时 $\Delta_r G_m$ 、 $\Delta_r H_m$ 、 $\Delta_r S_m$ 为多少?

(3) 计算醋酸银 AgAc 的溶度积 K_{sp}

3、(10分) 某溶液在反应开始前含有的 NaOH 和 $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ 浓度均为 $1.00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 298 K 时分解 $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ 分数为 0.390 需时 10 min, 308 K 时分解分数为 0.550 需时 10 min。试求 288 K 时分解 $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ 的分数为 0.242 时需时多少? 已知反应为二级。

四、证明与简答题 (2 小题, 共 20 分)

1、(12分) 反应 $\text{A} + \text{B} + \text{C} \rightarrow \text{D}$ 的机理为:



第一步反应为快速平衡, 且其焓变为 $\Delta_r H_m$, 第二步为慢反应。

请分别利用稳态近似和快速平衡假设的方法推导反应的速率方程, 并写出总反应的表观活化能的表达式; 写出 $k_2(T)$ 之表达式 (阿仑尼乌斯公式)。

2、(8分) 通过计算, 判断在相同酸度下, 压力为 101.325 kPa 时, MnO_4^- 能否使浓度为 $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 Cl^- 氧化为 Cl_2 。已知半电池 $\text{MnO}_4^- | \text{Mn}^{2+}$ 在 $[\text{MnO}_4^-] = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $[\text{Mn}^{2+}] = 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $[\text{H}^+] = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 时的电极电势 ($\varphi(\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}) = 1.51 \text{ V}$), $\varphi(\text{Cl}_2 / \text{Cl}^-) = 1.36 \text{ V}$ 。