

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

$$\begin{aligned} p &= x(\text{苯})p^*(\text{苯}) + x(\text{甲苯})p^*(\text{甲苯}) \\ &= 0.5412 \times 136.12 + 0.4588 \times 54.22 = 98.54 \text{ kPa} \\ y(\text{苯}) &= \frac{x(\text{苯})p^*(\text{苯})}{p} = \frac{0.5412 \times 136.12}{98.54} = 0.7476 \end{aligned}$$

(2) 只剩最后一滴液体时，可认为气相的组成等于原始溶液的组成

$$\begin{aligned} y(\text{苯}) &= \frac{x(\text{苯})p^*(\text{苯})}{p^*(\text{甲苯}) + \{p^*(\text{苯}) - p^*(\text{甲苯})\}x(\text{苯})} \\ x(\text{苯}) &= \frac{y(\text{苯})p^*(\text{甲苯})}{p^*(\text{苯}) - \{p^*(\text{苯}) - p^*(\text{甲苯})\}y(\text{苯})} \\ &= \frac{0.5412 \times 54.22}{136.12 - \{136.12 - 54.22\} \times 0.5412} = 0.3197 \\ p &= p^*(\text{甲苯}) + \{p^*(\text{苯}) - p^*(\text{甲苯})\}x(\text{苯}) \\ &= 54.22 + \{136.12 - 54.22\} \times 0.3197 = 80.40 \text{ kPa} \end{aligned}$$

(3) 根据 (2) 的结果

$$\begin{aligned} p &= p^*(\text{甲苯}) + \{p^*(\text{苯}) - p^*(\text{甲苯})\}x(\text{苯}) \\ x(\text{苯}) &= \frac{p - p^*(\text{甲苯})}{p^*(\text{苯}) - p^*(\text{甲苯})} = \frac{92.00 - 54.22}{136.12 - 54.22} = 0.4613 \\ y(\text{苯}) &= \frac{x(\text{苯})p^*(\text{苯})}{p} = \frac{0.4613 \times 136.12}{92.00} = 0.6825 \end{aligned}$$

由杠杆原理知，

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

$$n(g)\{y(\text{苯}) - x_0(\text{苯})\} = n(l)\{x_0(\text{苯}) - x(\text{苯})\}$$

$$\frac{n(g)}{n(l)} = \frac{\{x_0(\text{苯}) - x(\text{苯})\}}{\{y(\text{苯}) - x_0(\text{苯})\}} = \frac{0.5412 - 0.4613}{0.6825 - 0.5412} = 0.5655$$

$$n(g) + n(l) = 200.0 \times \left\{ \frac{1}{78.114} + \frac{1}{92.141} \right\} = 4.7309$$

$$n(l) = \frac{4.7309}{1 + 0.5655} = 3.022 \text{ mol}, \quad n(g) = 4.7309 - n(l) = 1.7089 \text{ mol}$$

6.5 25 °C 丙醇(A) - 水(B)系统气-液两相平衡时两组分蒸气分压与液相组成的关系如下：

| | | | | | | | | | |
|------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| x_B | 0 | 0.1 | 0.2 | 0.4 | 0.6 | 0.8 | 0.95 | 0.98 | 1 |
| p_A/kPa | 2.90 | 2.59 | 2.37 | 2.07 | 1.89 | 1.81 | 1.44 | 0.67 | 0 |
| p_B/kPa | 0 | 1.08 | 1.79 | 2.65 | 2.89 | 2.91 | 3.09 | 3.13 | 3.17 |

- 画出完整的压力-组成图（包括蒸气分压及总压，液相线及气相线）；
- 组成为 $x_{B,0} = 0.3$ 的系统在平衡压力 $p = 4.16 \text{ kPa}$ 下，气-液两相平衡，求平衡时气相组成 y_B 及液相组成 x_B 。
- 上述系统 5 mol，在 $p = 4.16 \text{ kPa}$ 下达到平衡时，气相、液相的物质的量各为多少？气相中含丙醇和水的物质的量各为多少？
- 上述系统 10 kg，在 $p = 4.16 \text{ kPa}$ 下达平衡时，气相、液相的质量各为多少？

解：（略）

6.6 101.325 kPa 下水(A)-醋酸(B)系统的气-液平衡数据如下。

| | | | | | | |
|--------------------|-----|-------|-------|-------|-------|-------|
| $t/^\circ\text{C}$ | 100 | 102.1 | 104.4 | 107.5 | 113.8 | 118.1 |
|--------------------|-----|-------|-------|-------|-------|-------|

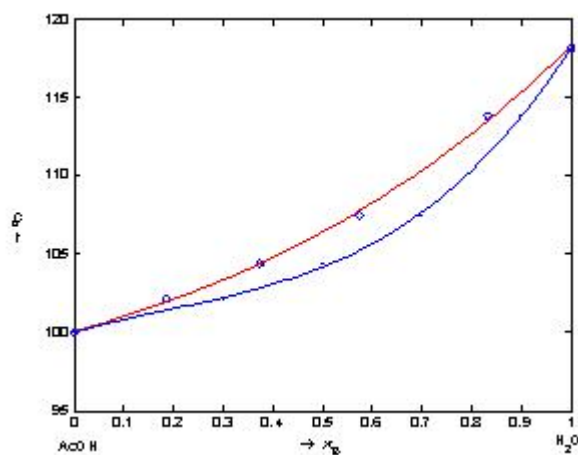
完整版，请访问 www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

| | | | | | | |
|-------|---|-------|-------|-------|-------|-------|
| x_B | 0 | 0.300 | 0.500 | 0.700 | 0.900 | 1.000 |
| y_B | 0 | 0.185 | 0.374 | 0.575 | 0.833 | 1.000 |

- (1) 画出气-液平衡的温度-组成图。
- (2) 从图上找出组成为 $x_B = 0.800$ 的气相的泡点。
- (3) 从图上找出组成为 $y_B = 0.800$ 的液相的露点。
- (4) 105.0 °C 时气-液平衡两相的组成是多少？
- (5) 9 kg 水与 30 kg 醋酸组成的系统在 105.0 °C 达到平衡时，气-液两相的质量各位多少？

解：(1) 气-液平衡的温度-组成图为



- (2) $x_B = 0.800$ 的气相的泡点为 110.3 °C。
- (3) $y_B = 0.800$ 的液相的露点为 112.7 °C。
- (4) 105.0 °C 时气-液平衡两相的组成 $x_B = 0.560$, $y_B = 0.414$ 。
- (5) 系统代表点

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

$$w_B = \frac{m_B}{m_A + m_B} = \frac{30}{39} = 0.7692$$

$$w_B(\text{液相}) = \frac{x_B M_B}{M_A + x_B(M_B - M_A)}$$
$$= \frac{0.560 \times 60.052}{18.015 + 0.560 \times (60.052 - 18.015)} = 0.8093$$

$$w_B(\text{气相}) = \frac{0.414 \times 60.052}{18.015 + 0.414 \times (60.052 - 18.015)} = 0.7019$$

$$m(g)\{0.8093 - 0.7692\} = m(l)\{0.7692 - 0.7019\}$$

$$\frac{m(l)}{m(g)} = 0.5958, m(g) = \frac{m_A + m_B}{1 + 0.5958} = \frac{39}{1.5958} = 24.44 \text{ kg}$$

$$m(l) = 39 - m(g) = 39 - 24.44 = 14.56 \text{ kg}$$

6.7 已知水-苯酚系统在 30 °C 液-液平衡时共轭溶液的组成 $w(\text{苯酚})$ 为：L₁（苯酚溶于水），8.75 %；L₂（水溶于苯酚），69.9 %。

(1) 在 30 °C，100 g 苯酚和 200 g 水形成的系统达液-液平衡时，两液相的质量各为多少？

(2) 在上述系统中若再加入 100 g 苯酚，又达到相平衡时，两液相的质量各变到多少？

解：(1) 系统代表点

$$w(\text{苯酚}) = 100 / (100 + 200) = 0.3333, \text{ 根据杠杆原理}$$

$$m_1\{w_1 - L_1\} = m_2\{L_2 - w\}$$

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{\{L_2 - w\}}{\{w_1 - L_1\}} = \frac{0.699 - 0.333}{0.333 - 0.0875} = 1.4908$$

$$m_2 = m / \{1 + 1.4908\} = 120.4 \text{ g}, m_1 = 300 - 120.4 = 179.6 \text{ g}$$

(3) 系统代表点 $w(\text{苯酚}) = 200 / (200 + 200) = 0.5$

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

$$\begin{aligned}m_1\{w_1 - L_1\} &= m_2\{L_2 - w\} \\ \frac{m_1}{m_2} &= \frac{\{L_2 - w\}}{\{w_1 - L_1\}} = \frac{0.699 - 0.5}{0.5 - 0.0875} = 0.4824 \\ m_2 &= m / \{1 + 0.4824\} = 269.8 \text{ g}, m_1 = 400 - 269.8 = 130.2 \text{ g}\end{aligned}$$

6.8 水-异丁醇系统液相部分互溶。在 101.325 kPa 下，系统的共沸点为 89.7 °C。

气(G)、液(L₁)、液(L₂)三相平衡时的组成 $w(\text{异丁醇})$ 依次为：70.0%；8.7%；85.0 %。

今由 350 g 水和 150 g 异丁醇形成的系统在 101.325 kPa 压力下由室温加热，问：

(1) 温度刚要达到共沸点时，系统处于相平衡时存在哪些相？其质量各为多少？

(2) 当温度由共沸点刚有上升趋势时，系统处于相平衡时存在哪些相？其质量各为多少？

解：相图见图 (6.7.2)。(1) 温度刚要达到共沸点时系统中尚无气相存在，

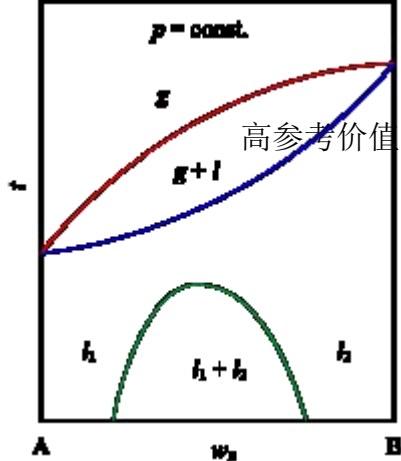
只存在两个共轭液相。系统代表点为

$$w_{B,0} = 150 / \{350 + 150\} = 0.3。根据杠$$

杆原理

$$\begin{aligned}m_1\{w_{B,0} - L_1\} &= m_2\{L_2 - w_{B,0}\} \\ \therefore \frac{m_1}{m_2} &= \frac{\{L_2 - w_{B,0}\}}{\{w_{B,0} - L_1\}} = \frac{0.8 - 0.3}{0.3 - 0.087} = 2.5822 \\ m_2 &= \frac{m}{1 + 2.5822} = \frac{500}{3.5822} = 139.6 \text{ g}, m_1 = 360.4 \text{ g}\end{aligned}$$

(2) 当温度由共沸点刚有上升趋势时，L₂消失，气相和 L₁ 共存，因此



高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

$$m(L_1)L_1 + m(G)w_g = 150; m(L_1) + m(G) = 500$$

$$m(G) = \frac{150 - 500L_1}{\{w_g - L_1\}} = \frac{150 - 500 \times 0.087}{0.7 - 0.087} = 173.7 \text{ g}$$

$$m(L_1) = 500 - 173.7 = 326.3 \text{ g}$$

6.9 恒压下二组分液态部分互溶系统气-液平衡的温度-组成图如附图，指出四个区域内平衡的相。

解：各相区已标于图上。

I_1 , B in A.

I_2 , A in B.

6.10 为了将含非挥发性杂质的甲苯提纯，在 86.0 kPa 压力下用水蒸气蒸馏。已知：在此压力下该系统的共沸点为 80 °C，80 °C 时水的饱和蒸气压为 47.3 kPa。试求：

- (1) 气相的组成（含甲苯的摩尔分数）；
- (2) 欲蒸出 100 kg 纯甲苯，需要消耗水蒸气多少千克？

解：沸腾时系统的压力为 86.0 kPa，因此

$$y(\text{甲苯}) = \frac{p(\text{甲苯})}{p} = \frac{p - p(\text{水})}{p} = \frac{86.0 - 47.3}{86.0} = 0.450$$

消耗水蒸气的量

$$m(\text{水}) = n(\text{水})M(\text{水}) = y(\text{水})nM(\text{水}) = \frac{y(\text{水})M(\text{水})m(\text{甲苯})}{y(\text{甲苯})M(\text{甲苯})}$$

$$m(\text{水}) = \frac{(1 - 0.450) \times 18.015 \times 100 \times 10^3}{0.450 \times 120.136} = 23.9 \times 10^3 \text{ g} = 23.9 \text{ kg}$$

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

6.11 液体 H_2O (A)， CCl_4 (B) 的饱和蒸气压与温度的关系如下：

| | | | | | | |
|--------------------|------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $t/^\circ\text{C}$ | 40 | 50 | 60 | 70 | 80 | 90 |
| p_A/kPa | 7.38 | 12.33 | 19.92 | 31.16 | 47.34 | 70.10 |
| p_B/kPa | 28.8 | 42.3 | 60.1 | 82.9 | 112.4 | 149.6 |

两液体成完全不互溶系统。

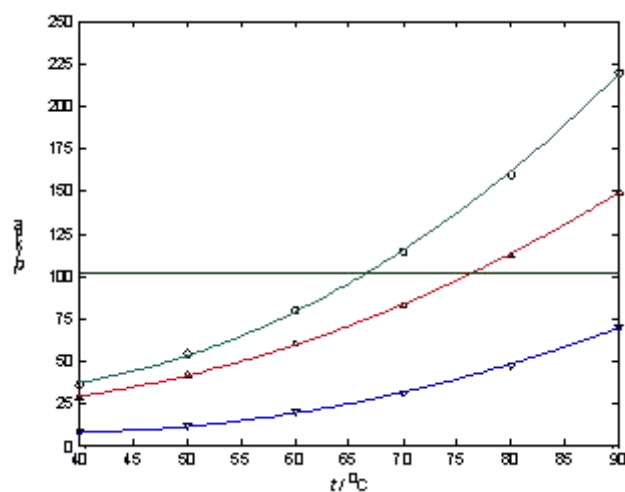
(1) 绘出 $\text{H}_2\text{O}-\text{CCl}_4$ 系统气、液、液三相平衡时气相中 H_2O ， CCl_4 的蒸气分压对温度的关系曲线；

(2) 从图中找出系统在外压 101.325 kPa 下的共沸点；

(3) 某组成为 y_B (含 CCl_4 的摩尔分数) 的 $\text{H}_2\text{O}-\text{CCl}_4$ 气体混合物在 101.325 kPa 下恒压冷却到 80 $^\circ\text{C}$ 时，开始凝结出液体水，求此混合气体的组成；

(4) 上述气体混合物继续冷却至 70 $^\circ\text{C}$ 时，气相组成如何；

(5) 上述气体混合物冷却到多少度时， CCl_4 也凝结成液体，此时气相组成如何？



(2) 外压 101.325 kPa 下的共沸点为 66.53 $^\circ\text{C}$ 。

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

(3) 开始凝结出液体水时，气相中 H_2O 的分压为 43.37 kPa，因此

$$p(CCl_4) = p - p(H_2O)$$

$$y(CCl_4) = \frac{p(CCl_4)}{p} = \frac{p - p(H_2O)}{p} = \frac{101.325 - 47.34}{101.325} = 0.533$$

(4) 上述气体混合物继续冷却至 70 °C 时，水的饱和蒸气压，即水在气相中的分压，为 31.16 kPa， CCl_4 的分压为 $101.325 - 31.16 = 70.165$ kPa，没有达到 CCl_4 的饱和蒸气压， CCl_4 没有冷凝，故

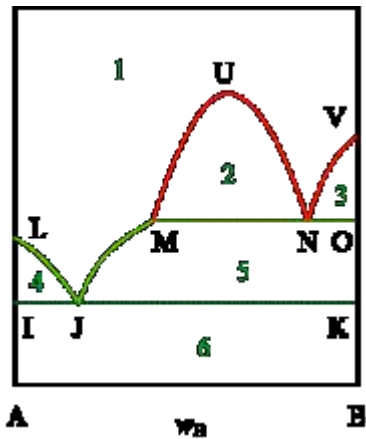
$$p(CCl_4) = p - p(H_2O)$$

$$y(CCl_4) = \frac{p(CCl_4)}{p} = \frac{p - p(H_2O)}{p} = \frac{101.325 - 31.16}{101.325} = 0.693$$

(5) 上述气体混合物继续冷却至 66.53 °C 时， CCl_4 也凝结成液体（共沸），此时 H_2O 和 CCl_4 的分压分别为 26.818 kPa 和 74.507 kPa，因此

$$y(CCl_4) = \frac{p(CCl_4)}{p} = \frac{74.507}{101.325} = 0.735$$

6.12 A - B 二组分液态部分互溶系统的液-固平衡相图如附图，试指出各个相区的相平衡关系，各条线所代表的意义，以及三相线所代表的相平衡关系。



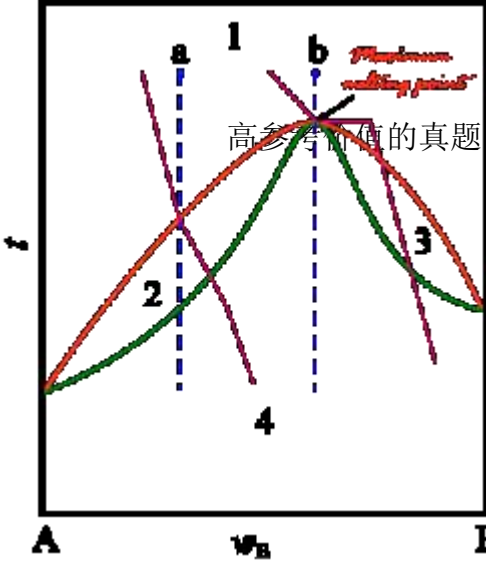
解：单相区，1：A 和 B 的混合溶液 I_1 。

二相区：

2, $I_1 + I_2$; 3, $I_2 +$

B(s); 4, $I_1 + A(s)$

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net



B(s); 6, A(s) + B(s)

5, $I_1 +$

三项线:

MNO,

$I_1 + B(s) \rightleftharpoons$

IJK, $A(s) + B(s) \rightleftharpoons$

LJ, 凝固点降低 (A), JM, 凝固点降低 (B),

NV, 凝固点降低 (B)

MUN, 溶解度曲线。

6.13 固态完全互溶、具有最高熔点的 A-B 二组分凝聚系统相图如附图。指出各相区的相平衡关系、各条线的意义并绘出状态点为 a, b 的样品的冷却曲线。

解：单项区：1 (A + B, 液态溶液, I)

4 (A + B, 固

态溶液, s)

二相区：

2 ($I_1 + s_1$), 3 ($I_2 + s_2$)

上方曲线，液相线，表示开始有固

溶体产生；下方曲线，固相线，表

示液态溶液开始消失。

冷却曲线如图所示

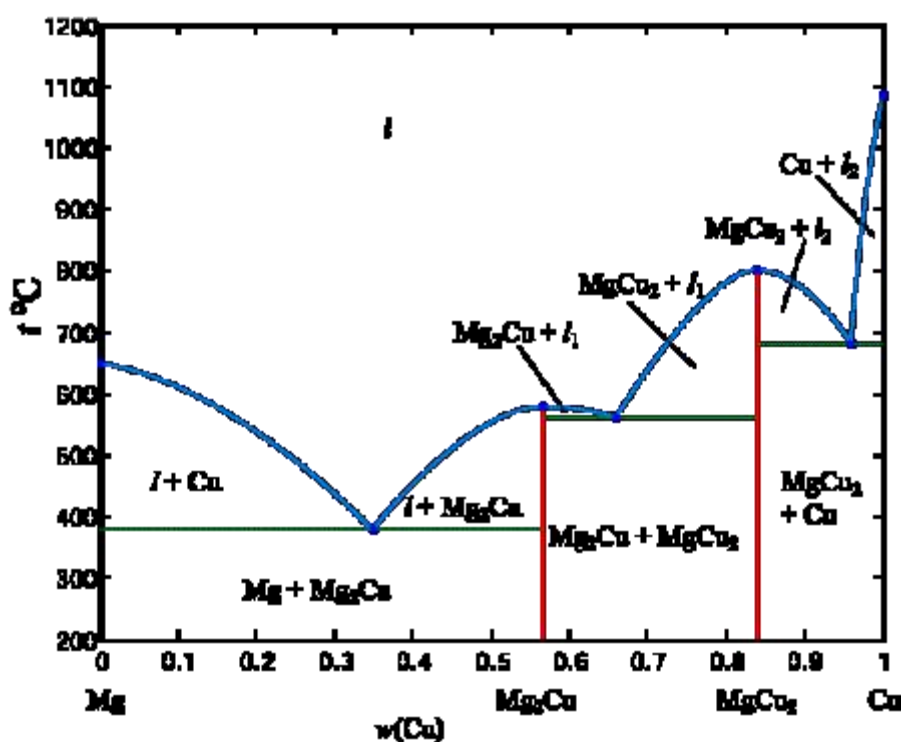
高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

6.18 利用下列数据，粗略地绘制出 Mg-Cu 二组分凝聚系统相图，并标出各区的稳定相。Mg 与 Cu 的熔点分别为 648 °C、1085 °C。两者可形成两种稳定化合物 Mg₂Cu，MgCu₂，其熔点依次为 580 °C、800 °C。两种金属与两种化合物四者之间形成三种低共熔混合物。低混合物的组成 $w(\text{Cu})$ 及低共熔点对应为：35%，380 °C；66%，560 °C；90.6%，680 °C。

解：两稳定化合物的 $w(\text{Cu})$ 分别为

$$w_1(\text{Cu}) = \frac{63.546}{2 \times 24.305 + 63.546} = 0.5666$$

$$w_2(\text{Cu}) = \frac{2 \times 63.546}{24.305 + 2 \times 63.546} = 0.8395$$

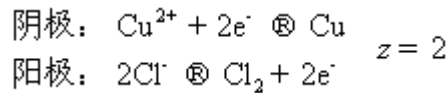


第七章 电化学

7.1 用铂电极电解 CuCl_2 溶液。通过的电流为 20 A，经过 15 min 后，问：(1) 在阴极上能析出多少质量的 Cu？(2) 在的 27 °C，100 kPa 下的 $\text{Cl}_2(\text{g})$ ？

解：电极反应为

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net



电极反应的反应进度为

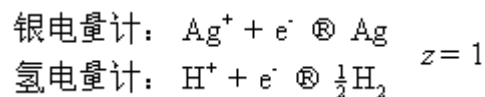
$$x = \frac{Q}{zF} = \frac{It}{zF}$$

因此:

$$\begin{aligned} m_{\text{Cu}} &= M_{\text{Cu}}x = \frac{M_{\text{Cu}}It}{zF} = \frac{63.546 \times 20 \times 15 \times 60}{2 \times 96485.309} = 5.928 \text{ g} \\ V_{\text{Cl}_2} &= \frac{xRT}{p} = \frac{20 \times 15 \times 60 \times 8.314 \times 300.15}{2 \times 96485.309 \times 100} = 2.328 \text{ dm}^3 \end{aligned}$$

7.2 在电路中串联着两个电量计，一为氢电量计，另一为银电量计。当电路中通电 1 h 后，在氢电量计中收集到 19 °C、99.19 kPa 的 $\text{H}_2(\text{g})$ 95 cm^3 ；在银电量计中沉积 Ag 0.8368 g 。用两个电量计的数据计算电路中通过的电流为多少。

解：两个电量计的阴极反应分别为



电量计中电极反应的反应进度为

$$x = \frac{Q}{zF} = \frac{It}{zF}$$

对银电量计

$$I = \frac{zFx}{t} = \frac{zF}{t} \frac{m_{\text{Ag}}}{M_{\text{Ag}}} = \frac{1 \times 96485.309 \times 0.8368}{3600 \times 107.868} = 0.2079 \text{ A}$$

对氢电量计

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

$$I = \frac{zFx}{t} = \frac{F 2pV}{t RT} = \frac{96485.309 \text{ C} \cdot 2 \cdot 99.19 \cdot 95 \cdot 10^{-3}}{3600 \cdot 8.314 \cdot 292.15} = 0.2080 \text{ A}$$

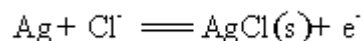
7.3 用银电极电解 AgNO_3 溶液。通电一定时间后，测知在阴极上析出 1.15g 的 Ag，并知阴极区溶液中 Ag^+ 的总量减少了 0.605g。求 AgNO_3 溶液中的 $t(\text{Ag}^+)$ 和 $t(\text{NO}_3^-)$ 。

解：解该类问题主要依据电极区的物料守恒（溶液是电中性的）。显然阴极区溶液中 Ag^+ 的总量的改变 Δm_{Ag} 等于阴极析出银的量 m_{Ag} 与从阳极迁移来的银的量 m'_{Ag} 之差：

$$\begin{aligned} \Delta m_{\text{Ag}} &= m_{\text{Ag}} - m'_{\text{Ag}} \\ m'_{\text{Ag}} &= m_{\text{Ag}} - \Delta m_{\text{Ag}} \\ t(\text{Ag}^+) &= \frac{Q_+}{Q} = \frac{m'_{\text{Ag}}}{m_{\text{Ag}}} = \frac{m_{\text{Ag}} - \Delta m_{\text{Ag}}}{m_{\text{Ag}}} = \frac{1.15 - 0.605}{1.15} = 0.474 \\ t(\text{NO}_3^-) &= 1 - t(\text{Ag}^+) = 1 - 0.474 = 0.526 \end{aligned}$$

7.4 用银电极电解 KCl 水溶液。电解前每 100g 溶液中含 KCl 0.7422g。阳极溶解下来的银与溶液中的 Cl^- 反应生成 $\text{AgCl}(\text{s})$ ，其反应可表示为 $\text{Ag} = \text{Ag}^+ + \text{e}^-$ ， $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- = \text{AgCl}(\text{s})$

总反应为



通电一定时间后，测得银电量计中沉积了 0.6136 g Ag，并测知阳极区溶液重 117.51 g，其中含 KCl 0.6659 g。试计算 KCl 溶液中的 $t(\text{K}^+)$ 和 $t(\text{Cl}^-)$ 。

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

解：先计算 $t(\text{Cl}^-)$ 是方便的。注意到电解前后阳极区中水的量不变，KCl 量的改变为

$$\frac{117.51 - 0.6659}{100 - 0.7422} \cdot 0.7422 - 0.6659 = 0.2078 \text{ g}$$

该量由两部分组成 (1) 与阳极溶解的 Ag^+ 生成 AgCl(s) ，(2) 从阴极迁移到阳极

$$n_{\text{Cl}^-} = \frac{0.6136}{M_{\text{Ag}}} - \frac{0.2078}{M_{\text{KCl}}} = \frac{0.6136}{107.868} - \frac{0.2078}{74.551} = 2.903 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$t(\text{Cl}^-) = \frac{Q_+}{Q} = \frac{n_{\text{Cl}^-} F}{n_{\text{Ag}^+} F} = \frac{n_{\text{Cl}^-} M_{\text{Ag}}}{m_{\text{Ag}}} = \frac{2.903 \cdot 10^{-3} \cdot 107.868}{0.6136} = 0.510$$

$$t(\text{K}^+) = 1 - t(\text{Cl}^-) = 1 - 0.510 = 0.490$$

7.5 用铜电极电解 CuSO_4 水溶液。电解前每 100 g CuSO_4 溶液中含 10.06 g CuSO_4 。通电一定时间后，测得银电量计中析出 0.5008 g Ag，并测知阳极区溶液重 54.565 g，其中含 CuSO_4 5.726 g。试计算 CuSO_4 溶液中的 $t(\text{Cu}^{2+})$ 和 $t(\text{SO}_4^{2-})$ 。

解：同 7.4。电解前后 CuSO_4 量的改变

$$\Delta m_{\text{CuSO}_4} = 5.726 - \frac{54.565 - 10.06}{100 - 10.06} \cdot 10.06 = 0.2632 \text{ g}$$

从铜电极溶解的 Cu^{2+} 的量为

$$n_{\text{d}} = \frac{n_{\text{Ag}}}{2} = \frac{m_{\text{Ag}}}{2M_{\text{Ag}}} = \frac{0.5008}{2 \cdot 107.868} = 2.321 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

从阳极区迁移出去的 Cu^{2+} 的量为

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

$$n_{\text{Cu}^{2+}} = n_{\text{d}} - Dn = 2.321 \times 10^{-3} - \frac{0.2632}{159.61} = 6.7198 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

因此，

$$t(\text{Cu}^{2+}) = \frac{Q_{+}}{Q} = \frac{2n_{\text{Cu}^{2+}}}{n_{\text{Ag}}} = \frac{2M_{\text{Ag}}n_{\text{Cu}^{2+}}}{m_{\text{Ag}}} = \frac{2 \times 107.868 \times 6.7198 \times 10^{-4}}{0.5008} = 0.289$$

$$t(\text{SO}_4^{2-}) = 1 - t(\text{Cu}^{2+}) = 1 - 0.289 = 0.711$$

7.6 在一个细管中，于 $0.03327 \text{ mol} \times \text{dm}^{-3}$ 的 GdCl_3 溶液的上面放入 $0.073 \text{ mol} \times \text{dm}^{-3}$ 的 LiCl 溶液，使它们之间有一个明显的界面。令 5.594 mA 的电流直上而下通过该管，界面不断向下移动，并且一直是很清晰的。 3976 s 以后，界面在管内向下移动的距离相当于 1.002 cm^3 的溶液在管中所占的长度。计算在实验温度 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 下， GdCl_3 溶液中的 $t(\text{Gd}^{3+})$ 和 $t(\text{Cl}^-)$ 。

解：此为用界面移动法测量离子迁移数

$$\frac{1}{3}t(\text{Gd}^{3+}) = \frac{V_c}{n} D \quad t(\text{Gd}^{3+}) = \frac{3V_c}{It/F} = \frac{3V_c F}{It}$$

$$\therefore t(\text{Gd}^{3+}) = \frac{3 \times 1.002 \times 10^{-3} \times 0.03327 \times 96485.309}{5.594 \times 10^{-3} \times 3976} = 0.434$$

$$t(\text{Cl}^-) = 1 - t(\text{Gd}^{3+}) = 1 - 0.434 = 0.566$$

7.7 已知 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 时 $0.02 \text{ mol} \times \text{dm}^{-3}$ KCl 溶液的电导率为 $0.2768 \text{ S} \times \text{m}^{-1}$ 。一电导池中充以此溶液，在 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 时测得其电阻为 $453 \text{ } \Omega$ 。在同一电导池中装入同样体积的质量浓度为 $0.555 \text{ g} \times \text{dm}^{-3}$ 的 CaCl_2 溶液，测得电阻为 $1050 \text{ } \Omega$ 。计算（1）电导池系数；（2） CaCl_2 溶液的电导率；（3） CaCl_2 溶液的摩尔电导率。

解：（1）电导池系数为

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

$$K_{\text{cell}} = kR = 0.2768 \times 453 = 125.4 \text{ m}^{-1}$$

(2) CaCl_2 溶液的电导率

$$k = \frac{K_{\text{cell}}}{R} = \frac{125.4}{1050} = 0.1194 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$$

(3) CaCl_2 溶液的摩尔电导率

$$L_{\text{m}} = \frac{k}{c} = \frac{110.983 \times 0.1194}{0.555 \times 10^3} = 0.02388 \text{ S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$$

7.8 已知 25 °C 时 $0.01 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ KCl 溶液的电导率为 $0.141 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ 。一电导池中充以此溶液，在 25 °C 时测得其电阻为 484 Ω 。在同一电导池中装入同样体积的浓度分别为 $0.0005 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ， $0.0010 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ， $0.0020 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 和 $0.0050 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 的 NaCl 溶液，测出其电阻分别为 10 910 Ω ，5494 Ω ，2772 Ω 和 1128.9 Ω 。试用外推法求无限稀释时 NaCl 的摩尔电导率。

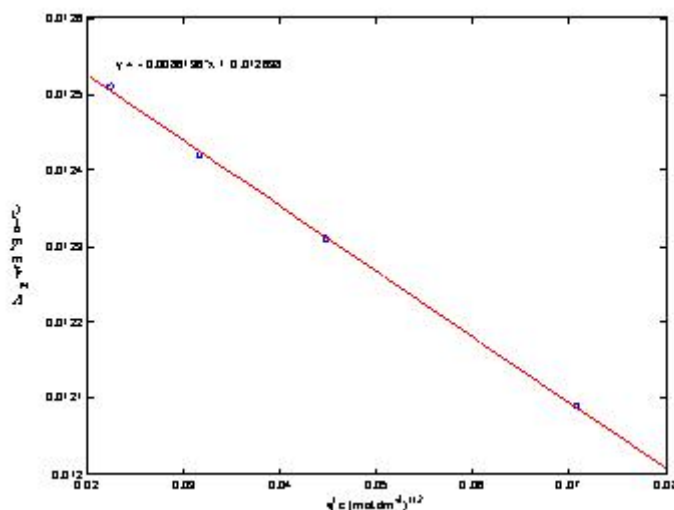
解： NaCl 的摩尔电导率为

$$L_{\text{m}} = \frac{k_{\text{NaCl}}}{c} = \frac{k_{\text{KCl}} R_{\text{KCl}}}{cR} = \frac{0.141 \times 484}{cR}$$

造表如下

| | | | |
|--|--|--|--|
| $0.0005 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ | $0.0010 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ | $0.0020 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ | $0.0050 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ |
| 10910 Ω | 5494 Ω | 2772 Ω | 1128.9 Ω |
| 0.01251 | 0.01242 | 0.01231 | 0.01209 |
| $/\text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ | $/\text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ | $/\text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ | $/\text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ |

作图如下



无限稀释时 NaCl 的摩尔电导率：根据 Kohlrausch 方程

$$L_m = L_m^\infty - A\sqrt{c} \text{ 拟合得到}$$

$$L_m^\infty = 0.01270 \text{ S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$$

7.9 已知 25 °C 时 $L_m^\infty(\text{NH}_4\text{Cl}) = 0.012625 \text{ S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ ， $t(\text{NH}_4^+) = 0.4907$ 。试计算 $L_m^\infty(\text{NH}_4^+)$ 及 $L_m^\infty(\text{Cl}^-)$ 。

解：离子的无限稀释电导率和电迁移数有以下关系

$$\begin{aligned} t_+^\infty &= \frac{z_+ L_{m,+}^\infty}{L_m^\infty}, t_-^\infty = \frac{z_- L_{m,-}^\infty}{L_m^\infty} \\ \therefore L_m^\infty(\text{NH}_4^+) &= \frac{t^\infty(\text{NH}_4^+) L_m^\infty(\text{NH}_4\text{Cl})}{z(\text{NH}_4^+)} \\ &= \frac{0.4907 \cdot 0.012625}{1} = 6.195 \cdot 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1} \\ L_m^\infty(\text{Cl}^-) &= \frac{t^\infty(\text{Cl}^-) L_m^\infty(\text{NH}_4\text{Cl})}{z(\text{Cl}^-)} = \frac{0.5093 \cdot 0.012625}{1} \\ &= 6.430 \cdot 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

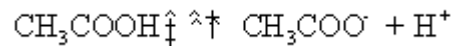
高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

7.10 已知 25 °C 时 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ CH_3COOH 溶液的电导率为 $3.8 \cdot 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ 。

计算 CH_3COOH 的解离度 α 及解离常数 K 。所需离子摩尔电导率的数据见表

7.3.2。

解： CH_3COOH 的解离反应为



查表知

$$L_m^\infty(\text{H}^+) = 349.82 \cdot 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}, L_m^\infty(\text{AcO}^-) = 40.9 \cdot 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$
$$\therefore L_m^\infty(\text{AcOH}) = L_m^\infty(\text{H}^+) + L_m^\infty(\text{AcO}^-) = 390.72 \cdot 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

因此，

$$\alpha = \frac{L_m(\text{AcOH})}{L_m^\infty(\text{AcOH})} = \frac{3.68 \cdot 10^{-2} / 1000 \cdot 0.05}{390.72 \cdot 10^{-4}} = 0.01884$$

$$K = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{AcO}^-)}{c[\text{AcOH}]} = \frac{\alpha^2 \cdot c}{1 - \alpha} = \frac{0.01884^2 \cdot 0.05}{1 - 0.01884} = 1.809 \cdot 10^{-5}$$

7.11 25 °C 时将电导率为 $0.141 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ 的 KCl 溶液装入一电导池中，测得其电阻

为 525 Ω 。在同一电导池中装入 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 NH_4OH 溶液，测得电阻为

2030 Ω 。利用表 7.3.2 中的数据计算 NH_4OH 的解离度 α 及解离常数 K 。

解：查表知 NH_4OH 无限稀释摩尔电导率为

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

$$\begin{aligned}L_m^\infty(\text{NH}_3\text{OH}) &= L_m^\infty(\text{NH}_4^+) + L_m^\infty(\text{OH}^-) \\ &= 73.4 \times 10^{-4} + 198.0 \times 10^{-4} = 271.4 \times 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

因此，

$$\begin{aligned}\alpha &= \frac{L_m(\text{NH}_4\text{OH})}{L_m^\infty(\text{NH}_4\text{OH})} = \frac{k(\text{KCl})R(\text{KCl})}{cR(\text{NH}_4\text{OH})} \frac{1}{L_m^\infty(\text{NH}_4\text{OH})} \\ &= \frac{0.141 \times 525}{0.1 \times 10^3 \times 2030} \frac{1}{271.4 \times 10^{-4}} = 0.01344\end{aligned}$$

$$K = \frac{c(\text{NH}_4^+)c(\text{OH}^-)}{c[\text{NH}_4\text{OH}]} = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha} = \frac{0.01344^2 \times 0.1}{1 - 0.01344} = 1.831 \times 10^{-5}$$

7.12 已知 25 °C 时水的离子积 $K_w = 1.008 \times 10^{-14}$ ，NaOH、HCl 和 NaCl 的 L_m^∞ 分别等于 $0.024811 \text{ S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ ， $0.042616 \text{ S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ 和 $0.0212645 \text{ S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ 。求 25 °C 时纯水的电导率。

解：水的无限稀释摩尔电导率为

$$\begin{aligned}L_m^\infty(\text{H}_2\text{O}) &= L_m^\infty(\text{HCl}) + L_m^\infty(\text{NaOH}) - L_m^\infty(\text{NaCl}) \\ &= 0.042616 + 0.024811 - 0.0212645 = 0.054777 \text{ S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

纯水的电导率

$$\begin{aligned}k(\text{H}_2\text{O}) &= cL_m(\text{H}_2\text{O}) = \alpha cL_m^\infty(\text{H}_2\text{O}) = \sqrt{K_w c} L_m^\infty(\text{H}_2\text{O}) \\ &= \sqrt{1.008 \times 10^{-14} \times 10^3} \times 0.054777 = 5.500 \times 10^{-6} \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}\end{aligned}$$

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

7.13 已知 25 °C 时 $\text{AgBr}(s)$ 的溶度积 $K_{sp} = 6.3 \times 10^{-13}$ 。利用表 7.3.2 中的数据计算 25 °C 时用绝对纯的水配制的 AgBr 饱和水溶液的电导率，计算时要考虑水的电导率（参见题 7.12）。

解：查表知 AgBr 的无限稀释摩尔电导率为

$$\begin{aligned} L_m^\infty(\text{AgBr}) &= L_m^\infty(\text{Ag}^+) + L_m^\infty(\text{Br}^-) \\ &= 61.92 \times 10^{-4} + 78.4 \times 10^{-4} = 140.32 \times 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

AgBr 饱和水溶液中 AgBr 的浓度为

$$c = \sqrt{K_{sp}}$$

因此，

$$\begin{aligned} k &= k(\text{AgBr}) + k(\text{H}_2\text{O}) = cL_m^\infty(\text{AgBr}) + k(\text{H}_2\text{O}) \\ &= c \sqrt{K_{sp}} L_m^\infty(\text{AgBr}) + k(\text{H}_2\text{O}) \\ &= 10^3 \sqrt{6.3 \times 10^{-13}} \times 140.32 \times 10^{-4} + 5.500 \times 10^{-6} \\ &= 1.664 \times 10^{-5} \text{ S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

7.14 已知 25 °C 时某碳酸水溶液的电导率为 $1.87 \times 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ ，配制此溶液的水的电导率为 $6 \times 10^{-6} \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ 。假定只考虑 H_2CO_3 的一级电离，且已知其解离常数 $K = 4.31 \times 10^{-7}$ ，又 25 °C 无限稀释时离子的摩尔电导率为 $L_m^\infty(\text{H}^+) = 349.82 \times 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ ， $L_m^\infty(\text{HCO}_3^-) = 44.5 \times 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ 。试计算此碳酸溶液的浓度。

解：由于只考虑一级电离，此处碳酸可看作一元酸，因此，

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

$$K = \frac{(ac)^2}{c - ac} \frac{1}{c} \Rightarrow c = ac + \frac{(ac)^2}{Kc}$$

$$Q_a = \frac{L_m^\ominus(\text{H}_2\text{CO}_3)}{L_m^\ominus(\text{H}_2\text{CO}_3)} = \frac{k(\text{H}_2\text{CO}_3)}{cL_m^\ominus(\text{H}_2\text{CO}_3)} \Rightarrow ac = \frac{k(\text{H}_2\text{CO}_3)}{L_m^\ominus(\text{H}_2\text{CO}_3)}$$

$$\therefore c = ac + \frac{(ac)^2}{Kc} = \frac{k(\text{H}_2\text{CO}_3)}{L_m^\ominus(\text{H}_2\text{CO}_3)} + \frac{k^2(\text{H}_2\text{CO}_3)}{L_m^\ominus(\text{H}_2\text{CO}_3)^2} \frac{1}{Kc}$$

$$k(\text{H}_2\text{CO}_3) = k - k(\text{H}_2\text{O}) = 1.87 \times 10^{-4} - 6 \times 10^{-6}$$

$$= 1.81 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$$

$$L_m^\ominus(\text{H}_2\text{CO}_3) = L_m^\ominus(\text{HCO}_3^-) + L_m^\ominus(\text{H}^+) = 349.82 \times 10^{-4} + 44.5 \times 10^{-4}$$

$$= 394.32 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\therefore c = \frac{1.81 \times 10^{-4}}{394.32 \times 10^{-4}} + \frac{1.81 \times 10^{-4}}{394.32 \times 10^{-4}} \frac{1}{4.31 \times 10^{-7} \times 10^3}$$

$$= 0.05376 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} = 5.348 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

7.15 试计算下列各溶液的离子强度：(1) $0.025 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ NaCl；(2) $0.025 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ CuSO₄；(3) $0.025 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ LaCl₃。

解：根据离子强度的定义

$$I = \frac{1}{2} \sum_B a_B b_B z_B^2$$

$$(1) I = \frac{1}{2} \{0.025 \times 1^2 + 0.025 \times (-1)^2\} = 0.025 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$(2) I = \frac{1}{2} \{0.025 \times 2^2 + 0.025 \times (-2)^2\} = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$(3) I = \frac{1}{2} \{0.025 \times 3^2 + 0.075 \times (-1)^2\} = 0.15 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

7.16 应用德拜-休克尔极限公式计算 25 °C 时 $0.002 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ CaCl₂ 溶液中 $g(\text{Ca}^{2+})$ 、 $g(\text{Cl}^-)$ 和 g_{\pm} 。

解：离子强度

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

$$I = \frac{1}{2} \{0.002' \cdot 2^2 + 0.004' \cdot (-1)^2\} = 0.006 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$\lg g(\text{Ca}^{2+}) = -0.509' \cdot 2^2 \cdot \sqrt{0.006} = -0.1577; g(\text{Ca}^{2+}) = 0.6955$$

$$\lg g(\text{Cl}^-) = -0.509' \cdot (-1)^2 \cdot \sqrt{0.006} = -0.03943; g(\text{Cl}^-) = 0.9132$$

$$\lg g_{\pm} = -0.509' \cdot 2' \cdot |1|^2 \cdot \sqrt{0.006} = -0.07885; g_{\pm} = 0.8340$$

7.17 应用德拜-休克尔极限公式计算 25 °C 时下列各溶液中的 g_{\pm} ：(1)

0.005 mol·kg⁻¹ NaBr；(2) 0.001 mol·kg⁻¹ ZnSO₄。

解：根据 Debye-Hückel 极限公式

$$\lg g_{\pm} = -Az_{\pm} |z_{\pm}| \sqrt{I}, \quad 25 \text{ °C 水溶液中}$$

$$A = 0.509 (\text{mol}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1})^{1/2}$$

$$(1) I = \frac{1}{2} \{0.005' \cdot 1^2 + 0.005' \cdot (-1)^2\} = 0.005 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$\lg g_{\pm} = -0.509' \cdot 1' \cdot (-1)' \cdot \sqrt{0.005} = -0.03599, g_{\pm} = 0.9205$$

$$(2) I = \frac{1}{2} \{0.001' \cdot 2^2 + 0.001' \cdot (-2)^2\} = 0.004 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$\lg g_{\pm} = -0.509' \cdot 2' \cdot (-2)' \cdot \sqrt{0.004} = -0.12877, g_{\pm} = 0.7434$$

7.18 25 °C 时碘酸钡 $\text{Ba}(\text{IO}_4)_2$ 在纯水中的溶解度为 $5.46' \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。假定可以应用德拜-休克尔极限公式，试计算该盐在 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 中 CaCl_2 溶液中的溶解度。

完整版，请访问 www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

解：先利用 25 °C 时碘酸钡 $\text{Ba}(\text{IO}_4)_2$ 在纯水中的溶解度求该温度下其溶度积。由于是稀溶液可近似看作 $b_{\text{B}} \gg c_{\text{B}}$ ，因此，离子强度为

$$\begin{aligned} I_0 &= \frac{1}{2} \sum_{\text{B}} b_{\text{B}} z_{\text{B}}^2 = \frac{1}{2} \{ 5.46 \times 10^{-4} \cdot (2)^2 + 1.092 \times 10^{-3} \cdot (1)^2 \} \\ &= 1.638 \times 10^{-3} \text{ mol} \times \text{kg}^{-1} \end{aligned}$$

$$\lg g_{\pm} = -0.509 \cdot 2 \cdot |1| \cdot \sqrt{1.638 \times 10^{-3}} = -0.04120, g_{\pm} = 0.9095$$

$$\begin{aligned} K_{\text{sp}} &= a(\text{Ba}^+) a^2(\text{IO}_4^-) = 4g_{\pm}^3 (b_0/b)^3 = 4 \cdot 0.9095^3 \cdot (1.638 \times 10^{-3})^3 \\ &= 4.8983 \times 10^{-10} \end{aligned}$$

设在 $0.01 \text{ mol} \times \text{dm}^{-3}$ 中 CaCl_2 溶液中 $\text{Ba}(\text{IO}_4)_2$ 的溶解度为 b ，则

$$\begin{aligned} I_0 &= \frac{1}{2} \sum_{\text{B}} b_{\text{B}} z_{\text{B}}^2 = \frac{1}{2} \{ 0.01 \cdot (2)^2 + 0.02 + 6b \} \\ &= 3(0.01 + b/b) \text{ mol} \times \text{kg}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \lg g_{\pm} &= -0.509 \cdot 2 \cdot |1| \cdot \sqrt{3 \{ 0.01 + (b/b) \}} \\ &= -1.7632 \sqrt{\{ 0.01 + (b/b) \}} \end{aligned}$$

$$b = \sqrt[3]{\frac{K_{\text{sp}}}{4} \frac{b^{\oplus}}{g_{\pm}}} = \sqrt[3]{\frac{4.8983 \times 10^{-10}}{4} \frac{b}{g_{\pm}}} = \frac{4.9659 \times 10^{-4} b}{g_{\pm}}$$

整理得到

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

$$\lg g_{\pm} = -1.7632 \sqrt{\{0.01 + 4.9659 \cdot 10^{-4} / g_{\pm}\}}$$

采用迭代法求解该方程得 $g_{\pm} = 0.6563$

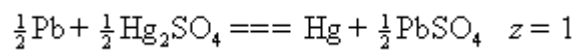
所以在 $0.01 \text{ mol} \times \text{dm}^{-3}$ 中 CaCl_2 溶液中 $\text{Ba}(\text{IO}_4)_2$ 的溶解度为

$$b = \sqrt[3]{\frac{K_{\text{sp}}}{4} \frac{b^3}{g_{\pm}}} = \frac{4.9659 \cdot 10^{-4} b}{0.6563} = 7.566 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \times \text{kg}^{-1}$$

$$c \gg 7.566 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \times \text{dm}^{-3}$$

7.19 电池 $\text{Pb} | \text{PbSO}_4(\text{s}) | \text{Na}_2\text{SO}_4 \times 10\text{H}_2\text{O}$ 饱和溶液 $| \text{Hg}_2\text{SO}_4(\text{s}) | \text{Hg}$ 在 25°C 时电动势为 0.9647 V ，电动势的温度系数为 $1.74 \cdot 10^{-4} \text{ V} \times \text{K}^{-1}$ 。(1) 写出电池反应；(2) 计算 25°C 时该反应的 $D_r G_m$ 、 $D_r S_m$ 、 $D_r H_m$ ，以及电池恒温可逆放电时该反应过程的 $Q_{r,m}$ 。

解：电池反应为



该反应的热力学函数变化为

$$D_r G_m = -zFE = -1 \cdot 96485.309 \cdot 0.9647 = -93.08 \text{ kJ} \times \text{mol}^{-1}$$

$$D_r S_m = zF \left[\frac{\partial E}{\partial T} \right]_p = 1 \cdot 96485.309 \cdot 1.74 \cdot 10^{-4} = 16.79 \text{ J} \times \text{mol}^{-1} \times \text{K}^{-1}$$

$$D_r H_m = D_r G_m + T D_r S_m = -93.08 \cdot 10^3 + 298.15 \cdot 16.79 = 88.07 \text{ kJ} \times \text{mol}^{-1}$$

$$Q_{r,m} = T D_r S_m = 298.15 \cdot 16.79 = 5.006 \text{ kJ} \times \text{mol}^{-1}$$

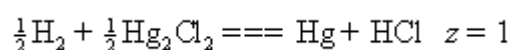
高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

7.20 电池 $\text{Pt}|\text{H}_2(101.325\text{ kPa})|\text{HCl}(0.1\text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1})|\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s})|\text{Hg}$ 电动势 E 与温度 T 的关系为

$$E/\text{V} = 0.0694 + 1.881 \cdot 10^{-3} T/\text{K} - 2.9 \cdot 10^{-6} (T/\text{K})^2$$

(1) 写出电池反应；(2) 计算 25 °C 时该反应的 $D_r G_m$ 、 $D_r S_m$ 、 $D_r H_m$ 以及电池恒温可逆放电时该反应过程的 $Q_{r,m}$ 。

解：(1) 电池反应为



(2) 25 °C 时

$$E = \{0.0694 + 1.881 \cdot 10^{-3} \cdot 298.15 - 2.9 \cdot 10^{-6} \cdot 298.15^2\} \text{V} = 0.3724 \text{ V}$$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = 1.881 \cdot 10^{-3} - 5.8 \cdot 10^{-6} \cdot 298.15 = 1.517 \cdot 10^{-4} \text{ V}\cdot\text{K}^{-1}$$

因此，

$$D_r G_m = -zFE = -1 \cdot 96485.309 \cdot 0.3724 = -35.93 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

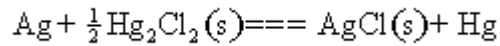
$$D_r S_m = zF \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = 1 \cdot 96485.309 \cdot 1.517 \cdot 10^{-4} = 14.64 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$D_r H_m = D_r G_m + TD_r S_m = -35.93 \cdot 10^3 + 298.15 \cdot 14.64 = -31.57 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$Q_{r,m} = TD_r S_m = 298.15 \cdot 14.64 = 4.365 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

7.21 电池 $\text{Ag}|\text{AgCl}(\text{s})|\text{KCl 溶液}|\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s})|\text{Hg}$ 的电池反应为

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net



已知 25 °C 时，此电池反应的 $D_r H_m = 5435 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，各物质的规定熵 $S_m / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 分别为：Ag(s), 42.55；AgCl(s), 96.2；Hg(l), 77.4；Hg₂Cl₂(s), 195.8。试计算 25 °C 时电池的电动势及电动势的温度系数。

解：该电池反应的热力学函数变化为

$$\begin{aligned} D_r S_m &= S_m(\text{Hg}, \text{l}) + S_m(\text{AgCl}, \text{s}) - S_m(\text{Ag}, \text{s}) - S_m(\text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{s})/2 \\ &= 77.4 + 96.2 - 42.55 - 195.8/2 = 33.15 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

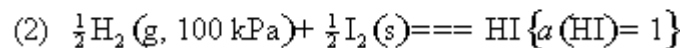
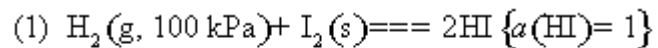
$$D_r G_m = D_r H_m - T D_r S_m = 5435 - 298.15 \times 33.15 = -4449 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

因此，

$$E = - \frac{D_r G_m}{zF} = \frac{4449}{1 \times 96485.309} = 0.04611 \text{ V}$$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p = \frac{D_r S_m}{zF} = \frac{33.15}{1 \times 96485.309} = 3.436 \times 10^{-4} \text{ V} \cdot \text{K}^{-1}$$

7.22 在电池 $\text{Pt} | \text{H}_2(\text{g}, 100 \text{ kPa}) | \text{HI 溶液} \{ \alpha(\text{HI}) = 1 \} | \text{I}_2(\text{s}) | \text{Pt}$ 中，进行如下两个电池反应：



应用表 7.7.1 的数据计算两个电池反应的

E^\ominus 、 $D_r G_m^\ominus$ 和 K 。

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

解：电池的电动势与电池反应的计量式无关，因此

$$E^{\ominus} = E \left\{ \text{I}^- | \text{I}_2(\text{s}) \right\} - E \left\{ \text{H}^+ | \text{H}_2(\text{g}) \right\} = 0.535 - 0 = 0.535 \text{ V}$$

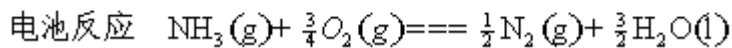
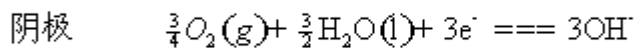
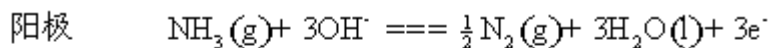
$$(1) D_r G_m^{\ominus} = -zFE = -2 \times 96485.309 \times 0.535 = -103.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$K^{\ominus} = \exp \left\{ -D_r G_m^{\ominus} / RT \right\} = \exp \left\{ 103.2 \times 10^3 / (8.314 \times 298.15) \right\} = 1.22 \times 10^{18}$$

$$(2) D_r G_m^{\ominus} = -zFE = -1 \times 96485.309 \times 0.535 = -51.62 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$K^{\ominus} = \exp \left\{ -D_r G_m^{\ominus} / RT \right\} = \exp \left\{ 51.62 \times 10^3 / (8.314 \times 298.15) \right\} = 1.11 \times 10^9$$

7.23 氨可以作为燃料电池的燃料，其电极反应及电池反应分别为



试利用物质的标准摩尔生成 Gibbs 函数，计算该电池在 25 °C 时的标准电动势。

解：查表知各物质的标准摩尔生成 Gibbs 函数为

| | $\text{NH}_3(\text{g})$ | $\text{O}_2(\text{g})$ | $\text{N}_2(\text{g})$ | $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ |
|---|-------------------------|------------------------|------------------------|--------------------------------|
| $D_f G_m^{\ominus} / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ | 16.4 | 0 | 0 | -237.14 |

电池反应的标准摩尔 Gibbs 函数为

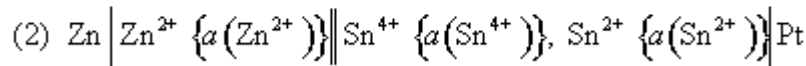
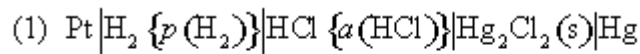
$$D_r G_m^{\ominus} = \frac{3}{2} D_f G_m^{\ominus} (\text{H}_2\text{O}, \text{l}) - D_f G_m^{\ominus} (\text{NH}_3, \text{g})$$

$$= \frac{3}{2} \times (-237.14) - 16.4 = -339.28 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

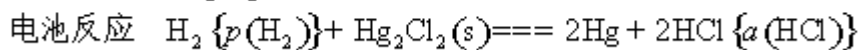
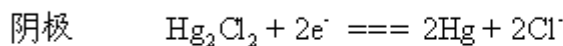
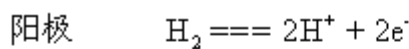
$$E^{\ominus} = -D_r G_m^{\ominus} / zF = 339.28 \times 10^3 / (3 \times 96485.309) = 1.172 \text{ V}$$

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

7.24 写出下列各电池的电池反应，并写出以活度表示的电动势公式。



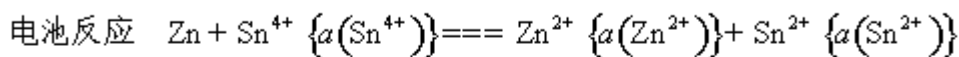
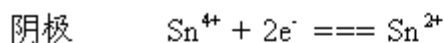
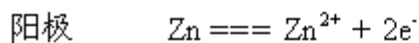
解：(1)



$$E = E^\ominus - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a^2(\text{Hg})a^2(\text{HCl})}{\{p(\text{H}_2)/p\}a(\text{Hg}_2\text{Cl}_2)}$$

$$E = 0.7959 - \frac{RT}{F} \ln a(\text{HCl})$$

(2)

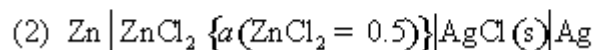
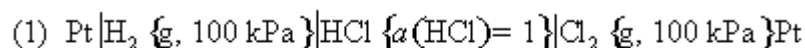


$$E = E^\ominus - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a(\text{Zn}^{2+})a(\text{Sn}^{2+})}{a(\text{Sn}^{4+})a(\text{Zn})}$$
$$= 0.15 - (-0.763) - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a(\text{Zn}^{2+})a(\text{Sn}^{2+})}{a(\text{Sn}^{4+})}$$

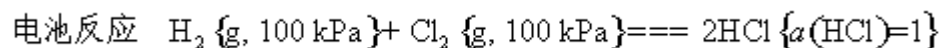
$$E = 0.913 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a(\text{Zn}^{2+})a(\text{Sn}^{2+})}{a(\text{Sn}^{4+})}$$

7.25 写出下列各电池的电池反应，应用表 7.7.1 的数据计算 25 °C 时各电池的电动势及各电池反应的摩尔 Gibbs 函数变，并指明各电池反应能否自发进行。

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net



解：(1)

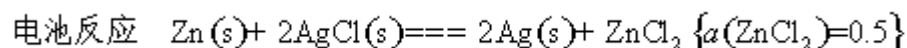


$$\begin{aligned} E &= E^\ominus - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a^2(\text{HCl})}{\{p(\text{H}_2)/p^\ominus\} \{p(\text{Cl}_2)/p^\ominus\}} \\ &= E^\ominus = 1.3580 \text{ V} \end{aligned}$$

$$D_r G_m^\ominus = -zFE^\ominus = -2 \times 96485.309 \times 1.3580 = -262.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$D_r G_m^\ominus < 0$ ，反应可自发进行。

(2)



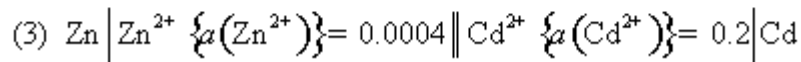
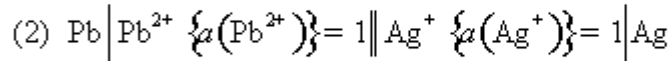
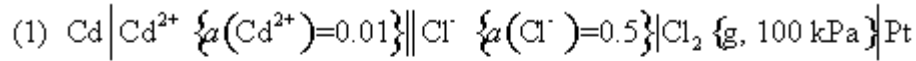
$$\begin{aligned} E &= E^\ominus - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a^2(\text{Ag})a(\text{ZnCl}_2)}{a(\text{Zn})a(\text{AgCl})} = \{0.2221 - (-0.763)\} - \frac{RT}{2F} \ln a(\text{ZnCl}_2) \\ &= 0.9851 - \frac{8.314 \times 298.15}{2 \times 96485.309} \ln 0.5 = 0.9940 \text{ V} \end{aligned}$$

$$D_r G_m^\ominus = -zFE^\ominus = -2 \times 96485.309 \times 0.9940 = -191.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$D_r G_m^\ominus < 0$ ，反应可自发进行。

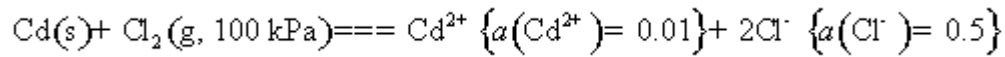
高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

7.26 写出下列各电池的电池反应。应用表 7.7.1 的数据计算 25 °C 时各电池的电动势、各电池反应的摩尔 Gibbs 函数变及标准平衡常数，并指明电池反应能否自发进行。



解：（1）电池反

应



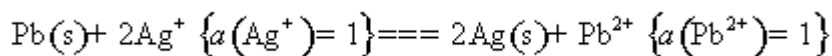
根据 Nernst 方程

$$\begin{aligned} E &= E^\ominus - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a(\text{Cd}^{2+})a^2(\text{Cl}^-)}{a(\text{Cd})\{p(\text{Cl}_2)/p\}} \\ &= \{1.358 - (-0.4028)\} - \frac{8.314 \cdot 298.15}{2 \cdot 96485.309} \ln \{0.01 \cdot 0.5^2\} \\ &= 1.8378 \text{ V} \end{aligned}$$

$$D_r G_m = -zFE = -2 \cdot 96485.309 \cdot 1.8378 = -354.63 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$K = \exp \left\{ \frac{zFE}{RT} \right\} = \exp \left\{ \frac{2 \cdot 96485.309 \cdot 1.7608}{8.314 \cdot 298.15} \right\} = 3.39 \cdot 10^{59}$$

（2）电池反应



高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

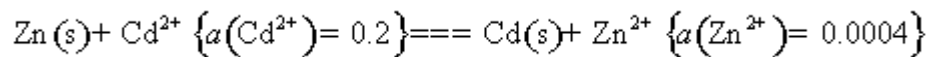
$$E = E^\ominus - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a(\text{Pb}^{2+})a^2(\text{Ag})}{a^2(\text{Ag}^+)a(\text{Pb}^{2+})}$$

$$= \{0.7994 - (-0.1265)\} = 0.9259 \text{ V}$$

$$D_r G_m = -zFE = -2 \times 96485.309 \times 0.9259 = -178.67 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$K = \exp\left\{\frac{zFE}{RT}\right\} = \exp\left\{\frac{2 \times 96485.309 \times 0.9259}{8.314 \times 298.15}\right\} = 2.01 \times 10^{31}$$

(3) 电池反应



$$E = E^\ominus - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a(\text{Zn}^{2+})a(\text{Cd})}{a(\text{Zn})a(\text{Cd}^{2+})}$$

$$= \{0.4028 - (-0.7630)\} - \frac{8.314 \times 298.15}{2 \times 96485.309} \ln \frac{0.0004}{0.2}$$

$$= 0.4400 \text{ V}$$

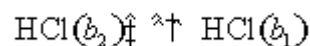
$$D_r G_m = -zFE = -2 \times 96485.309 \times 0.4400 = -84.91 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$K = \exp\left\{\frac{zFE}{RT}\right\} = \exp\left\{\frac{2 \times 96485.309 \times 0.3602}{8.314 \times 298.15}\right\} = 1.51 \times 10^{12}$$

7.27 写出下列各电池的电池反应和电动势的计算式。



解：该电池为浓差电池，其电池反应为



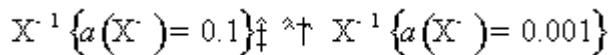
因此，

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

$$E = - \frac{RT}{F} \ln \frac{b_2}{b_1}$$

7.28 写出下列电池的电池反应。计算 25 °C 时的电动势，并指明反应能否自发进行。Pt | X₂(p) | X⁻{a(X⁻)= 0.1} || X⁻{a(X⁻)= 0.001} | X₂(p) | Pt (X 表示卤素)。

解：该电池为浓差电池（电解质溶液），电池反应为

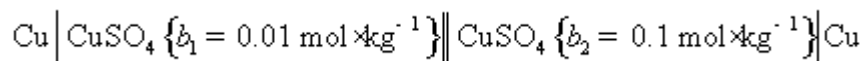


根据 Nernst 方程，

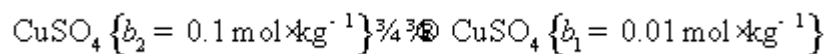
$$E = - \frac{RT}{zF} \ln \frac{0.001}{0.1} = \frac{8.314 \times 298.15}{1 \times 96485.309} \ln 100 = 0.1183 \text{ V}$$

由于 $\Delta_r G = -zFE < 0$ ，该电池反应可以自发进行。

7.29 应用表 7.4.1 的数据计算下列电池在 25 °C 时的电动势。



解：该电池为浓差电池，电池反应为



查表知，

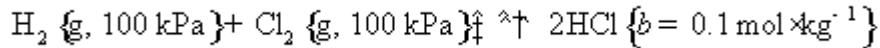
$$g_{\pm} \{ \text{CuSO}_4, 0.01 \text{ kg} \times \text{mol}^{-1} \} = 0.41, g_{\pm} \{ \text{CuSO}_4, 0.1 \text{ kg} \times \text{mol}^{-1} \} = 0.16$$

$$\begin{aligned} E &= - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_1}{a_2} = - \frac{RT}{2F} \ln \frac{\{g_{\pm,1} b_1/b\}}{\{g_{\pm,2} b_2/b\}} \\ &= - \frac{8.314 \times 298.15}{2 \times 96485.309} \ln \frac{0.41 \times 0.01}{0.16 \times 0.1} = 0.1749 \text{ V} \end{aligned}$$

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

7.30 电池 $\text{Pt} \left| \text{H}_2(\text{g}, 100 \text{ kPa}) \right| \text{HCl}(b = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}) \left| \text{Cl}_2(\text{g}, 100 \text{ kPa}) \right| \text{Pt}$ 在 25°C 时电动势为 1.4881 V ，试计算 HCl 溶液中 HCl 的平均离子活度因子。

解：该电池的电池反应为



根据 Nernst 方程

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a^2(\text{HCl})}{\{p(\text{H}_2)/p^\ominus\} \{p(\text{Cl}_2)/p^\ominus\}} = E^\ominus - \frac{RT}{F} \ln a(\text{HCl})$$

$$\ln a(\text{HCl}) = \exp \left\{ \frac{(E^\ominus - E)F}{RT} \right\} = \exp \left\{ \frac{(1.358 - 1.4881) \cdot 96485.309}{8.314 \cdot 298.15} \right\}$$

$$= 6.320 \cdot 10^{-3}$$

$$Qa(\text{HCl}) = (g_{\pm} \cdot b_{\pm} / b)^2 \quad g_{\pm}(\text{HCl}) = \frac{\sqrt{a(\text{HCl})}}{b_{\pm} / b}$$

$$g_{\pm}(\text{HCl}) = \frac{\sqrt{6.320 \cdot 10^{-3}}}{0.1} = 0.7950$$

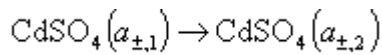
7.31 浓差电池 $\text{Pb} | \text{PbSO}_4(\text{s}) | \text{CdSO}_4(b_1, \gamma_{\pm,1}) || \text{CdSO}_4(b_2, \gamma_{\pm,2}) | \text{PbSO}_4(\text{s}) | \text{Pb}$ ，其中 $b_1 = 0.2 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$, $\gamma_{\pm,1} = 0.1$; $b_2 = 0.02 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$, $\gamma_{\pm,2} = 0.32$ ，已知在两液体交界处 Cd^{2+} 离子的迁移数的平均值为 $t(\text{Cd}^{2+}) = 0.37$ 。

1. 写出电池反应；

2. 计算 25°C 时液体接界电势 $E(\text{液界})$ 及电池电动势 E 。

解：电池反应

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net



由 7.7.6 式

$$E(\text{液界}) = (t_+ - t_-) \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\pm,1}}{a_{\pm,2}}$$

$$a_{\pm,1} = b_{\pm,1} \nu_{\pm,1} / \nu = 0.2 \cdot 0.1 = 0.02$$

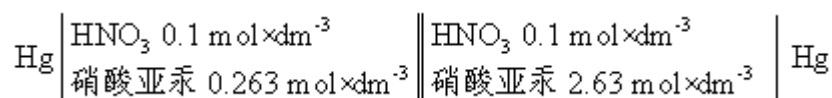
$$a_{\pm,2} = b_{\pm,2} \nu_{\pm,2} / \nu = 0.02 \cdot 0.32 = 0.0064$$

$$\begin{aligned} E(\text{液界}) &= (0.37 - 0.63) \frac{8.314 \times 298.15}{2 \times 96485.309} \ln \frac{0.02}{0.0064} \\ &= -0.003806 \text{ V} \end{aligned}$$

电池电动势

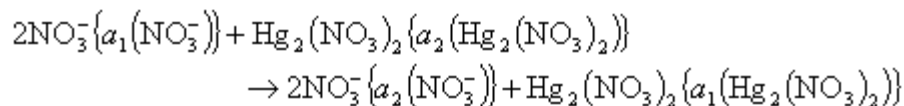
$$\begin{aligned} E &= E(\text{浓差}) + E(\text{液界}) = \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\pm,1}}{a_{\pm,2}} + (t_+ - t_-) \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\pm,1}}{a_{\pm,2}} \\ &= 2t_+ \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\pm,1}}{a_{\pm,2}} = \frac{8.314 \times 298.15}{96485.309} \ln \frac{0.02}{0.0064} = 0.01083 \text{ V} \end{aligned}$$

7.32 为了确定亚汞离子在水溶液中是以 Hg^+ 还是以 Hg_2^{2+} 形式存在，涉及了如下电池



测得在 18 °C 时的 $E = 29 \text{ mV}$ ，求亚汞离子的形式。

解：设硝酸亚汞的存在形式为 Hg_2^{2+} ，则电池反应为



高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

电池电动势为

$$E = - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_2^2(\text{NO}_3^-) a_1 \{ \text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \}}{a_1^2(\text{NO}_3^-) a_2 \{ \text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \}}$$

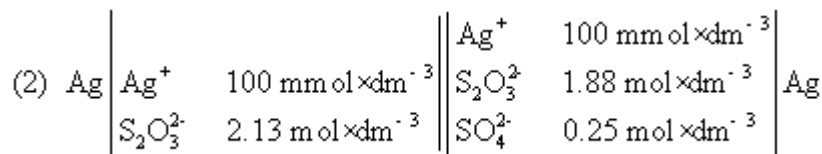
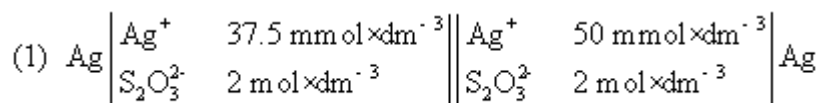
作为估算，可以取 $a_2(\text{NO}_3^-) = a_1(\text{NO}_3^-)$, $a_1(\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2) \approx c_1(\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2)/c^\ominus$,

$$a_2(\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2) \approx c_2(\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2)/c^\ominus。$$

$$\begin{aligned} E &= - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_2^2(\text{NO}_3^-) a_1 \{ \text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \}}{a_1^2(\text{NO}_3^-) a_2 \{ \text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \}} \\ &= - \frac{8.314 \cdot 298.15}{2 \cdot 96485.309} \ln \frac{0.263}{2.63} = 0.02888 \text{ V} = 29 \text{ mV} \end{aligned}$$

所以硝酸亚汞的存在形式为 Hg_2^{2+} 。

7.33 Ag^+ 与 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 生成配离子，其通式可表示为 $\text{Ag}_x(\text{S}_2\text{O}_3)_y^{(x-2y)+}$ ，其中 x, y 为正整数。为了研究在约 $2 \text{ mol} \times \text{dm}^{-3}$ 的硫代硫酸盐溶液中配离子的形式，在 16°C 时对如下两电池测得 $E_1 = 7.8 \text{ mV}$, $E_2 = 10.3 \text{ mV}$



求配离子的形式，设溶液中主要形成一种配离子。

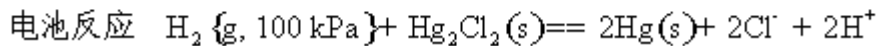
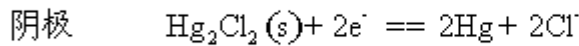
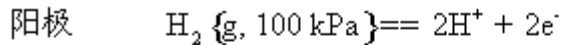
解：（略）

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

7.34 电池 $\text{Pt} | \text{H}_2(\text{g}, 100 \text{ kPa}) | \text{待测 pH 的溶液} || 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ KCl} | \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) | \text{Hg}$ 在

25 °C 时测得电池电动势 $E = 0.664 \text{ V}$ ，试计算待测溶液的 pH。

解：电极及电池反应为



查表知（表 7.8.1），在所给条件下甘汞电极的

电极电势为 0.2799 V ，则：

$$E = E_R - E_L = 0.2799 - \left\{ E_L + \frac{RT}{F} \ln a(\text{H}^+) \right\}$$

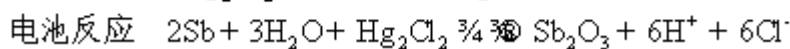
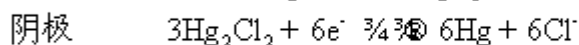
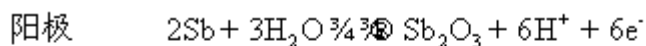
$$\text{pH} = -\lg a(\text{H}^+) = -\frac{\ln a(\text{H}^+)}{2.303} = -\frac{\{0.2799 - 0.664\} F}{2.303 RT}$$

$$= \frac{0.3841 \cdot 96485.309}{2.303 \cdot 8.314 \cdot 298.15} = 6.49$$

7.35 电池 $\text{Sb} | \text{Sb}_2\text{O}_3(\text{s}) | \text{某溶液} || \text{饱和 KCl} | \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) | \text{Hg}$ 在 25 °C，当某溶液为

pH = 3.98 的缓冲溶液时，测得电池的电动势 $E_1 = 0.228 \text{ V}$ ；当某溶液换成待测 pH 的溶液时，测得电池的电动势 $E_2 = 0.3451 \text{ V}$ 。试计算待测溶液的 pH。

解：电池反应



根据 Nernst 方程，电池电动势为

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

$$E = E^{\ominus} - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{H}^+}^2}{a_{\text{H}_2\text{O}}^3} = E + \frac{2.303RT}{F} \text{pH} + \frac{RT}{zF} \ln a_{\text{H}_2\text{O}}^3$$

设在两种情况下 H_2O 的活度相同，则

$$\Delta E = \frac{2.303RT}{F} (\text{pH}_2 - \text{pH}_1)$$

$$\therefore \text{pH}_2 = \text{pH}_1 + \frac{F\Delta E}{2.303RT} = 3.98 + \frac{96485.309 \times (0.3451 - 0.28)}{2.303 \times 8.314 \times 298.15} = 5.96$$

7.36 将下列反应设计成原电池，并应用表 7.7.1 的数据计算 25 °C 时电池反应的 $D_r G_m^{\ominus}$ 及 K 。

- (1) $2\text{Ag}^+ + \text{H}_2(\text{g}) == 2\text{Ag} + 2\text{H}^+$
- (2) $\text{Cd} + \text{Cu}^{2+} == \text{Cd} + \text{Cu}^{2+}$
- (3) $\text{Sn}^{2+} + \text{Pb}^{2+} == \text{Sn}^{4+} + \text{Pb}$

解：(1) $\text{Pt} | \text{H}_2(\text{p}) | \text{H}^+ || \text{Ag}^+ | \text{Ag}$

$$E^{\ominus} = E(\text{Ag}^+ | \text{Ag}) - E(\text{H}^+ | \text{H}_2(\text{g}) | \text{Pt}) = 0.7994 - 0 = 0.7994 \text{ V}$$

$$D_r G_m^{\ominus} = -zFE^{\ominus} = -2 \times 0.7994 \times 96485.309 = -154.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$K = \exp\left\{-\frac{D_r G_m^{\ominus}}{RT}\right\} = \exp\left\{\frac{154.3 \times 1000}{8.314 \times 298.15}\right\} = 1.06 \times 10^{27}$$

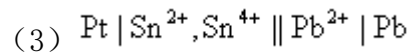
(2) $\text{Cd} | \text{Cd}^{2+} || \text{Cu}^{2+} | \text{Cu}$

$$E^{\ominus} = E(\text{Cu}^{2+} | \text{Cu}) - E(\text{Cd}^{2+} | \text{Cd}) = 0.34 - (-0.4028) = 0.7428 \text{ V}$$

$$D_r G_m^{\ominus} = -zFE^{\ominus} = -2 \times 0.7428 \times 96485.309 = -143.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

$$K = \exp\left\{-\frac{D_r G_m^\ddagger}{RT}\right\} = \exp\left\{-\frac{143.3 \times 1000}{8.314 \times 298.15}\right\} = 1.30 \times 10^{25}$$



$$E^\ddagger = E(\text{Pb}^{2+} | \text{Pb}) - E(\text{Sn}^{2+}, \text{Sn}^{4+} | \text{Pt}) = -0.1265 - 0.15 = -0.2765 \text{ V}$$

$$D_r G_m^\ddagger = -zFE = -2 \times (-0.2765) \times 96485.309 = 53.36 \text{ kJ} \times \text{mol}^{-1}$$

$$K = \exp\left\{-\frac{D_r G_m^\ddagger}{RT}\right\} = \exp\left\{-\frac{53.36 \times 1000}{8.314 \times 298.15}\right\} = 4.49 \times 10^{10}$$

7.37 (1) 应用表 7.7.1 的数据计算反应 $\text{Fe}^{2+} + \text{Ag}^+ \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + \text{Ag}$ 在 25 °C 时的平衡常数 K 。

(2) 将适量的银粉加入到浓度为 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 溶液中，计算平衡时 Ag^+ 的浓度（假设各离子的活度因子均等于 1）。

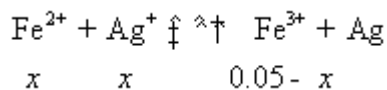
解：(1) 设计电池 $\text{Pt} | \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+} || \text{Ag}^+ | \text{Ag}$

$$E^\ddagger = E(\text{Ag}^+ | \text{Ag}) - E(\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+} | \text{Pt}) = 0.7994 - 0.770 = 0.0294 \text{ V}$$

$$D_r G_m^\ddagger = -zFE = -(0.0294) \times 96485.309 = 2.837 \text{ kJ} \times \text{mol}^{-1}$$

$$K = \exp\left\{-\frac{D_r G_m^\ddagger}{RT}\right\} = \exp\left\{-\frac{2.837 \times 1000}{8.314 \times 298.15}\right\} = 3.141$$

(2) 设平衡时 Fe^{2+} 的浓度为 x ，则

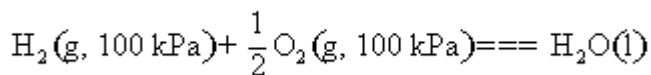


高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

因此， $\frac{(0.05-x)}{x^2} = K = 3.141$ ，解此二次方程得到 $x = 0.0439 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。

7.38 (1) 试利用水的摩尔生成 Gibbs 函数计算在 25 °C 于氢-氧燃料电池中进行下列反

应时电池的电动势。



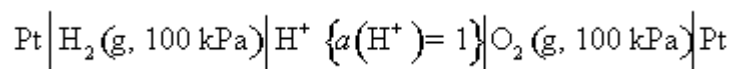
(2) 应用表 7.7.1 的数据计算上述电池的电动势。

(3) 已知 $D_f H_m \{\text{H}_2\text{O}(\text{l})\} = -285.83 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，计算 25 °C 时上述电池电动势的温度系数。

解：(1) 查表知 $D_f G_m \{\text{H}_2\text{O}(\text{l})\} = -237.129 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，因此，

$$E = - \frac{D_f G_m}{zF} = \frac{237.129 \cdot 10^3}{2 \cdot 96485.309} = 1.229 \text{ V}$$

(2) 设计电池



$$E^* = E_R - E_L = 1.229 - 0 = 1.229 \text{ V}$$

(3)

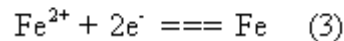
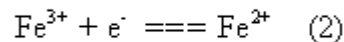
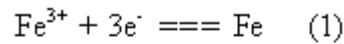
高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

$$\frac{\Delta_r G_m^\ominus}{zF} = \frac{D_r S_m^\ominus}{zF} = \frac{D_r H_m^\ominus - D_r G_m^\ominus}{zFT}$$

$$= \frac{\{285.83 - (-237.129)\} \cdot 10^3}{2 \cdot 96485.309 \cdot 298.15} = -8.46 \cdot 10^{-4} \text{ V} \cdot \text{K}^{-1}$$

7.39 已知 25 °C 时 $E(\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}) = -0.036 \text{ V}$ ， $E(\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}^{2+}) = -0.770 \text{ V}$ 。试计算 25 °C 时电极 $\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}$ 的标准电极电势 $E(\text{Fe}^{2+}|\text{Fe})$ 。

解：上述各电极的电极反应分别为



显然，(3) = (1) - (2)，因此，

$$D_r G_{m,3}^\ominus = D_r G_{m,1}^\ominus - D_r G_{m,2}^\ominus \quad (\text{与氢电极比较})$$

$$-2FE^\ominus(\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}) = -3FE^\ominus(\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}) + FE^\ominus(\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}^{2+})$$

$$E^\ominus(\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}) = \frac{1}{2} \{3E^\ominus(\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}) - E^\ominus(\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}^{2+})\}$$

$$= \frac{1}{2} \{3 \cdot 0.036 - 0.770\} = -0.439 \text{ V}$$

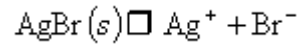
7.40 已知 25 °C 时 AgBr 的溶度积 $K_{sp} = 4.88 \times 10^{-13}$ ， $E^\ominus(\text{Ag}^+|\text{Ag}) = 0.7994 \text{ V}$ ， $E^\ominus(\text{Br}_2(l)|\text{Br}^-) = 1.065 \text{ V}$ 。试计算 25 °C 时

(1) 银-溴化银电极的标准电极电势 $E^\ominus(\text{AgBr}(s)|\text{Ag})$ ；

(2) $\text{AgBr}(s)$ 的标准生成吉布斯函数。

解：(1) 设计电池 $\text{Ag}|\text{Ag}^+||\text{Br}^-|\text{AgBr}(s)|\text{Ag}$ ，电池反应为

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net



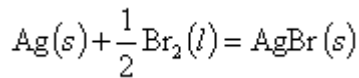
根据 Nernst 方程

$$E = E^\circ(\text{Br}^- | \text{AgBr}(s) | \text{Ag}) - E(\text{Ag}^+ | \text{Ag}) - \frac{RT}{F} \ln K_{\text{sp}}(\text{AgBr})$$

沉淀反应平衡时 $E = 0$ ，所以

$$\begin{aligned} E^\circ(\text{Br}^- | \text{AgBr}(s) | \text{Ag}) &= E(\text{Ag}^+ | \text{Ag}) + \frac{RT}{F} \ln K_{\text{sp}}(\text{AgBr}) \\ &= 0.7994 + \frac{8.314 \times 298.15}{96485.309} \ln(4.88 \times 10^{-13}) \\ &= 0.0711 \text{ V} \end{aligned}$$

(2) 设计电池 $\text{Ag} | \text{AgBr}(s) | \text{Br}^- || \text{Br}^- | \text{Br}_2(l) | \text{Pt}$ ，电池反应为



该反应为 $\text{AgBr}(s)$ 的生成反应，

$$\Delta_r G_m^\circ = -zFE^\circ = -96485.309 \times (1.065 - 0.0711) = -95.90 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

7.41 25 °C 时用铂电极电解 $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 H_2SO_4 。

(1) 计算理论分解电压；

(2) 若两电极面积均为 1 cm^2 ，电解液电阻为 100Ω ， $\text{H}_2(g)$ 和 $\text{O}_2(g)$ 的超电势 η 与电流密度的关系分别为

$$\begin{aligned} \eta\{\text{H}_2(g)\}/V &= 0.472 + 0.118 \lg(J/\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}) \\ \eta\{\text{O}_2(g)\}/V &= 1.062 + 0.118 \lg(J/\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}) \end{aligned}$$