

电化学分析法

3. 解: $\phi^{\ominus}(\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg})=0.788\text{V}$, $\phi^{\ominus}(\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg})=0.2678\text{V}$

根据 nerst 方程式, 有:

$$\ln K_{sp} = \frac{2F}{RT} [\phi^{\ominus}(\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}) - \phi^{\ominus}(\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg})], \quad \text{其中 } R=8.3145,$$

$T=298.15$, $F=96500$

代入数据, 得: $K_{sp}=2.52 \times 10^{-18}$

4. 解: 据题意, 有 $0.05 \times 10^{-2} = 0.1 \times [\text{OH}^-]$, 故有 $[\text{OH}^-] = 5 \times 10^{-3} \text{M}$

5. 解: 根据 $E = \phi_{SCE} - \phi_G - Cons - \frac{RT}{F} \ln \alpha(\text{H}^+)$

$$\text{有, } E = Cons + 2.303 \frac{RT}{F} \text{pH}$$

而 $\text{pH} = \text{pH}_s + \frac{(E - E_s)F}{2.303RT}$, 由已知数据可求得, $\text{pH}=3.88$, 故有

$$3.88 = 4.01 + \frac{(E - 0.814) \times 96500}{2.303 \times 8.314 \times 298}, \quad \text{可求得 } E=0.806$$

注: 对于一元弱酸, 若 $K_a c > 20K_w$, 则 $[\text{H}^+] = \frac{-K_a \pm \sqrt{K_a^2 + 4cK_a}}{2}$,

则 $\text{pH}=3.91$, 可求得 $E=0.808$

若 $\frac{K_a}{c} < 2.5 \times 10^{-3}$, 则 $[\text{H}^+] = \sqrt{K_a c}$ 则 $\text{pH}=3.88$

6. 解: $n_{\text{Br}^-} = 0.05 \times 25 \times 10^{-3} = 1.25 \times 10^{-3} \text{mol}$

$n_{\text{Ag}^+} = 0.1 \times 20 \times 10^{-2} = 2 \times 10^{-3} \text{mol}$, 反应后剩余 Ag^+ 的浓度为:

$$[\text{Ag}^+] = \frac{(2.00 - 1.25) \times 10^{-3}}{45 \times 10^{-3}} \text{M}$$

故有: $\phi = \phi^{\ominus}(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + \frac{RT}{F} \ln [\text{Ag}^+] = 0.7991 + (-0.1051) = 0.6940 \text{V}$

$$7. \text{解: } \Delta E = S \lg \frac{C_x + \Delta c}{C_x}, \quad \text{即} \quad -(0.1170 - 0.1372) = 0.058 \lg \frac{C_x + \frac{1 \times 10^{-2}}{50}}{C_x}$$

可解得: $C_x = 1.626 \times 10^{-5} \text{ M}$, 故原水样中 F^- 的浓度为

$$2 \times 1.626 \times 10^{-5} = 3.252 \times 10^{-5} \text{ M}$$

8. 解: 1> 99.9%的铜沉积后, 剩余铜的浓度为

$$[\text{Cu}^{2+}] = 1.0 \times 10^{-3} \times 1.0 \times 10^{-3} = 1.0 \times 10^{-6} \text{ M}$$

$$\text{施加的电位为: } \phi_{\text{阴}} = 0.337 + \frac{0.059}{2} \lg 1 \times 10^{-6} = 0.160 \text{ V}$$

$$2> [\text{H}^+] = 0.1 \text{ M}, \text{ 故 } \phi_{\text{阳}} = 1.229 + \frac{0.059}{4} \lg \{[\text{H}^+]^4 \times 0.21\} = 1.160 \text{ V}$$

$$\text{所以, } E = 1.160 - 0.160 = 1.000 \text{ V}$$

9. 解: $\phi^{\ominus}(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0.7628 \text{ V}$, $\phi^{\ominus}(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) = -0.4029 \text{ V}$, 故 Cd^{2+} 先沉出。

$$\phi_{\text{Cd沉}} = -0.4029 + \frac{0.059}{2} \lg 10^{-6} = -0.5799 \text{ V}$$

$$\phi_{\text{Zn}} = -0.7628 + \frac{0.059}{2} \lg 0.05 = -0.8012 \text{ V}$$

$$12. \text{解: } m = \frac{MQ}{nF} = \frac{204.4 \times 10 \times 10^{-3} \times 102.0}{2 \times 96500} = 1.08 \times 10^{-3} \text{ g}$$

15. 解: 1> $I_{\text{dmax}} = 708nD^{1/2}m^{2/3}t^{1/6}C$

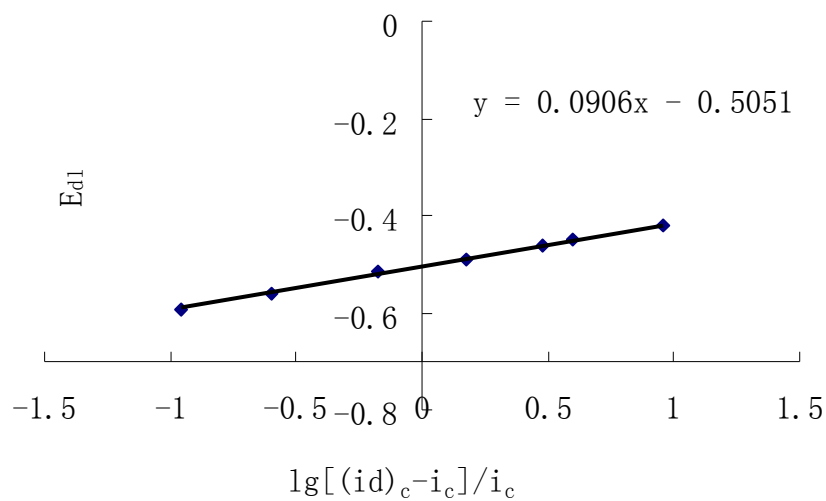
代入数据, 得: $708nD^{1/2} = 2.166$

$$2> E_{\text{dl}} = E_{1/2} + \frac{0.059}{n} \lg \frac{(id)_c - i_c}{i_c},$$

根据已知数据, 可得下表:

E_{dl}	-0.419	-0.451	-0.462	-0.491	-0.515	-0.561	-0.593
$\lg \frac{(id)_c - i_c}{i_c}$	0.954	0.602	0.481	0.176	-0.176	-0.602	-0.954

以 E_{dl} 对 $\lg \frac{(id)_c - i_c}{i_c}$ 作图，并拟合直线如下：



由直
线斜

率，知： $E_{1/2} = 0.0906 \text{ V}$

16. 解： $I_d = 607nD^{\frac{1}{2}}m^{\frac{2}{3}}t^{\frac{1}{6}}c$ ，代入数据，可得： $n = 3.93 \approx 4$

故电极反应方程式为： $O_2 + 4e + 4H^+ \rightarrow 2H_2O$

17. 解： $I_d \propto c$

$$\text{故： } \frac{12.3}{28.2} = \frac{c}{\frac{10c + 0.2 \times 10^{-3}}{10.2}}$$

解得： $c = 1.49 \times 10^{-5} \text{ M}$

18. 解： $t_x = -\frac{V\delta \lg(1-x)}{0.43DA}$

$$\text{故 } t_{50\%} = \frac{-10 \times 10^{-3} \times \lg(1-0.5)}{0.43 \times 10^{-5} \times 4.8 \times 10^{-2}} = 1.458 \times 10^4 \text{ s}$$

$$t_{100\%} = \infty$$

将汞电极视为球形，则有： $S = 4\pi R^2 = 4.8 \times 10^{-2} \text{ cm}^2$ ，得 $R = 0.0618 \text{ cm}$

$$\text{故 } V_H = \frac{4}{3} \times \pi \times R^3 = 9.882 \times 10^{-4} \text{ cm}^3$$

$$\text{故: } K_{50\%} = \frac{5}{9.882 \times 10^{-4}} = 5.06 \times 10^{-5}, K_{100\%} = 10.12 \times 10^{-5}$$