思考题

- 1. 不同。强电解质需要利用 $\Lambda_m = \Lambda_m^\infty (1 eta \sqrt{c})$ 外推,弱电解质直接利用独立迁移规律相加即可
- 2. 离子强度是用来定量描述溶液中离子间的静电作用;活度系数是为了描述电解质溶液的不理想性的量,跟溶液中的阴阳离子都有关;用 Debey-Huckel 公式的限制条件是溶液越稀越好。
- 3. 考虑同离子效应和盐效应两方面得出溶解度大小顺序为(2)<(1)<(3)<(4)
- 4. (2) 是正确的。(1) HgO 在酸中不稳定; (3) 没有加入电解质
- 5. $Cd(s) | Cd^{2+}(aq) | | I^{-}(aq) | I_{2}(s) | Pt$

查数据得出: $E^{\Theta}, \Delta_{r}G_{m}^{\Theta}, K^{\Theta}$

改变反应方程式, $E_1^{\Theta}=E_2^{\Theta}, \Delta_r G_{m,1}^{\Theta}=2\Delta_r G_{m,2}^{\Theta}, K_1^{\Theta}=K_1^{\Theta 2}$

- 6. 两电池反应 $\Delta_{r}G_{m}^{\Theta}$ 相等, E^{Θ} 不一样,第一个反应电子转移数为 1,第二个为 2,所以 $E_{1}^{\Theta}=2E_{2}^{\Theta}$
- 7. (1) 由温度系数知温度升高,电动势变小, $\Delta G = -nEF = -RT \ln K^{\Theta}$,所以平衡常数变小
- (2) 改为 Tl-Hg 之后, $E=E^{\Theta}-\frac{RT}{zF}\ln J$,由于 Tl 的浓度改变,相比于纯态的标准态较小,所以J是一个大于 1 的数,因而还有温度升高,电动势变小,所以平衡常数变小
- 8. 电动势 E 不相等($E=E^{\Theta}-\frac{RT}{zF}\ln J$),标准电动势相等, $\frac{dE}{dT}=\frac{dE^{\Theta}}{dT}-\frac{R\ln J}{zF}$,所以不

相等。标准平衡常数相等, Gibbs 自由焓变不相等。

- 9. 查数据知 E<0, 所以不能进行
- 10. 存在过电势。

习题

1. (1)
$$20 \times 15 \times 60 \div (96500 \times 2) \times 64 = 5.9g$$

(2)
$$\frac{20 \times 15 \times 60}{96500} \times 300 \times 8.314 / 101.325 = 2.3L$$

2.
$$G = \kappa \frac{A}{l}$$
, 利用 KCl 的数据计算出 $\frac{A}{l}$

查数据有 $\Lambda_m(NaCl) = (50.11 + 76.34) \times 10^{-4} \, S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$, 再计算质量分数为 $1.00*10^4$ 时

NaCl 溶液的电阻:
$$\Lambda_m(NaCl) \cdot \frac{1000 \times 1 \times 10^{-4}}{23 + 35.5} \cdot \frac{A}{l} = \frac{1}{R}$$

注意单位的一致性

3. 同上题理,先由 $G = \kappa \frac{A}{l}$,利用 KCl 的数据计算出 $\frac{A}{l}$,再由 $\Lambda_m(NaCl) \times c \times \frac{A}{l} = \frac{1}{R}$ 计算不同浓度的摩尔电导率

(2) 由
$$\Lambda_m = \Lambda_m^{\infty} (1 - \beta \sqrt{c})$$
 拟合

4. H2CO3 的电导由 H⁺和 HCO3-产生, 所以解离度关系有

$$3.86 \times 10^{-3} = 0.0275 \times 1000 \times \alpha \times (350 \times 10^{-4} + 47 \times 10^{-4})$$

得出 $\alpha = 0.35\%$

解离常数为
$$K = \frac{(\alpha c)^2}{(1-\alpha)c}$$

5.
$$\Lambda_m^{\infty}(\frac{1}{2}CaF_2) = \Lambda_m^{\infty}(\frac{1}{2}CaCl_2) + \Lambda_m^{\infty}(NaF) - \Lambda_m^{\infty}(NaCl) = 98 \times 10^{-4} \, \text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}$$
则解离度为 $\frac{38.6 - 1.5}{98 \times 2} = 0.189 \, \text{mol} \cdot \text{m}^{-3} = 1.89 \times 10^{-4} \, \text{mol} / L$

6.
$$I = \frac{1}{2} \sum_{B} b_{B} z_{B}^{2}$$
 代入计算即可

7. 注意 K_3 Fe(CN) $_6$ 体系里只存在两种离子,分别是 K^+ 和 Fe(CN) $_6$ 3 -,代入 $I = \frac{1}{2} \sum_{B} b_B z_B^{\ 2}$ 和

$$\ln \gamma_{+} = -1.171 | z_{+} z_{-} | \sqrt{\{I\}} \text{ proj.}$$

8. 计算时可以暂时忽略 CaCO3 溶解对于离子强度的影响

需注意 Debey–Huckel 极限公式使用时, $\ln \gamma_{\pm} = -1.171 |z_{+}z_{-}|\sqrt{\langle I \rangle}$

对混合电解质溶液,可以求任意一对正负离子组成的电解质的γ_±, z₊, z₋是所要求的电解质的正负离子的电价,题目中要求的是 CaCO_s的活度,因此公式中使用的 z₋, z₋分别是钙离子和碳酸根离子的价态。

注意 I 是溶液的性质, 涉及溶液中所有离子。

具体步骤如下:

CaCO₃ → Ca²⁺ +CO₃ 2-

$$K_{sp}^{\theta} = \gamma_{\pm}^{2} C(Ca^{2+}) C(CO_{3}^{2-}) / (C^{\vartheta})^{2} = \gamma_{\pm}^{2} C(CaCO_{3}) [C(CaCO_{3}) + C(CO_{3}^{2-})] / (C^{\vartheta})^{2}$$

C(CaCO₃)表示溶解了的 CaCO₃, 即是 CaCO₃的溶解度。

对于题目中给出的混合溶液(包含 50 mg/kg 的 Na₂CO₃溶液), $I=1.415\times10^{\circ}$ mol/kg

由
$$\ln \gamma_{\pm} = -1.171 | z_+ z_- | \sqrt{I}$$
 , 其中 z+, z-均为 2, 可得 $\gamma_{\pm} = 0.838$

所以可得:

$$K_{sp}^{\theta} = \gamma_{\pm}^{2} C(Ca^{2+}) C(CO_{3}^{2-}) / (C^{9})^{2} = \gamma_{\pm}^{2} C(CaCO_{3}) [C(CaCO_{3}) + C(CO_{3}^{2-})] / (C^{9})^{2}$$

= 0.838² × S × [S + 4.717 × 10⁻⁴]

解得: S=1.407×10⁻⁵ mol/kg

对于 100mg/kg 的 NaOH 溶液, I=0.0025mo1/kg

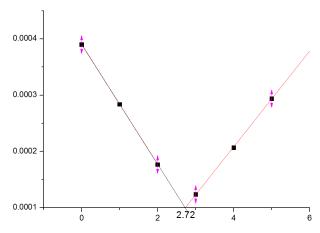
所以可得:

$$K_{sp}^{\theta} = \gamma_{\pm}^{2} C(Ca^{2+}) C(CO_{3}^{2-}) / (C^{\vartheta})^{2} = \gamma_{\pm}^{2} C(CaCO_{3}) [C(CaCO_{3}) + C(CO_{3}^{2-})] / (C^{\vartheta})^{2}$$

= 0.791² × S × S

解得: S=8.759×10⁻⁵ mol/kg

9. 滴定刚好完成的时候体系中是 NaCl 导电, 做曲线拟合电阻的极值点



```
(1)Cu(s)|Cu^{2+}:Cu^{2+} + 2e^{-} \to Cu
  (2)I_2(s)|I^-:I_2+2e^-\to 2I^-
  (3)Hg(l)|Hg_2Cl_2(s)|Cl^-:Hg_2Cl_2 + 2e^- \rightarrow 2Hg + 2Cl^-
  (4)Pb(s)|PbSO_4(s)|SO_4^{2-}: PbSO_4 + 2e^- \to Pb + SO_4^{2-}
  (5)Ag(s)|Ag_2O(s)|OH^-:Ag_2O + H_2O + 2e^- \rightarrow 2Ag + 2OH^-
  (6)Sb(s)|Sb_2O_3(s)|H^+:Sb_2O_3 + 6H^+ + 6e^- \rightarrow 2Sb + 3H_2O
  (7)Pt|Tl^+, Tl^{3+}: Tl^{3+} + 2e^- \rightarrow Tl^+
  (8)Pt|O_2(g)|OH^-: O_2 + 4e^- + 2H_2O \rightarrow 4OH^-
  (9) Pt|O_2(g)|H^+: O_2 + 4e^- + 4H^+ \rightarrow 2H_2O
  (10)Pt|Cr^{3+}, Cr_2O_7^{2-}, H^+: Cr_2O_7^{2-} + 6e^- + 14H^+ \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O_7^{2-}
11.
                     固体、水的活度为1,写Nernst方程式时可以不写
(1)Pt|H_2(g)|HCl|Cl_2(g)|Pt
阳极: H_2 \to 2H^+ + 2e^-;阴极: Cl_2 + 2e^- \to 2Cl^-
总反应: H_2 + Cl_2 \rightarrow H^+ + Cl^-, 此处HCl为溶液, 不能当成气体对待, 气体不导电!
(2)Ag|AgCl(s)|CuCl_2|Cu(s)
阳极: 2Ag + 2Cl^- \rightarrow 2AgCl + 2e^-; 阴极: Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu
总反应: 2Ag + 2Cl^- + Cu^{2+} \rightarrow 2AgCl + Cu
(3)Pb|PbSO_4(s)|K_2SO_4||KCl|PbCl_2(s)|Pb
 阳极: Pb + SO_4^{2-} \rightarrow PbSO_4 + 2e^-; 阴极: PbCl_2 + 2e^- \rightarrow Pb + 2Cl^-
总反应: PbCl<sub>2</sub> + SO<sub>4</sub><sup>2−</sup> → PbSO<sub>4</sub> + 2Cl<sup>−</sup>
(4)Pt|Fe^{3+}, Fe^{2+}| |Hg_2^{2+}| Hg
阳极: 2Fe^{2+} \rightarrow 2Fe^{3+} + 2e^{-}; 阴极: Hg_2^{2+} + 2e^{-} \rightarrow 2Hg
总反应: Hg_2^{2+} + 2Fe^{2+} \rightarrow 2Fe^{3+} + 2Hg
(5)Pt|H_2(g)|NaOH|HgO(s)|Hg
阳极: H_2 + 2OH^- \rightarrow 2H_2O + 2e^-; 阴极: HgO + H_2O + 2e^- \rightarrow Hg + 2OH^-
 总反应: H_2 + \text{HgO} \rightarrow Hg + H_2O
(6)Pt|H_2(g)|H_2SO_4|O_2(g)|Pt
阳极: 2H_2 \rightarrow 4H^+ + 4e^-; 阴极: O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O
总反应: O_2 + 2H_2 \rightarrow 2H_2O
12. 略
13. (1) 阳极反应: H_2 \to 2H^+ + 2e^-, 阴极反应: Hg_2Cl_2 + 2e^- \to Hg + 2Cl^-
          总反应: H_2 + Hg_2Cl_2 \rightarrow 2H^+ + 2Cl^- + Hg
     (2) 298K Ft, E=0.3724V, Et \Delta_r G_m = -zEF, \Delta_r S_m = zF(\frac{\partial E}{\partial T})_p, \Delta_r G_m = \Delta_r H_m - T\Delta_r S_m
```

14. (1)
$$E = -\frac{RT}{2F} \ln \frac{0.000625}{0.0165} = 0.042V$$

(2) 按以下公式计算

分别计算各函数

$$\Delta_x G = -zEF = 4.05kJ / mol$$

$$\Delta_r S = zF \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p / 2 = zF \cdot \left(-\frac{R}{zF} \ln J\right) / 2 = 13.60J / (mol \cdot K)$$

$$\Delta_r H = 0$$

(3) ΔG , ΔS , ΔH 不变, Q 为 0 (发生自由扩散, 总的热效应为 0)

15. (1) 利用
$$\ln K = \frac{zEF}{RT}$$
 直接计算

(2) 设
$$Ag^+$$
质量摩尔浓度为 x,则有 $\frac{0.05-x}{r^2} = K = 2.976$

16. 写出电化学反应方程式: $Zn+2AgCl \rightarrow Zn^{2+}+2Cl^-+Ag$, 所以电池电动势为:

$$E = E^{\Theta} - \frac{RT}{2F} \ln[\gamma_{\pm}^{3} \cdot b \cdot (2b)^{2}]$$
, 查数据得到 E^{Θ} , 计算得到 $\gamma_{\pm} = 0.72$

17. 有 Δ G 的 相 加 减 来 考 虑 , 新 反 应 为 第 一 个 反 应 减 去 第 二 个 反 应 , 所 以 有 $-z_3 \varphi_3 F = -z_1 \varphi_1 F + z_2 \varphi_2 F \ , \ \text{所 以 } \varphi_3 = 0.337 \times 2 - 0.521 = 0.153$

18. 能

19. 电化学反应方程式为: $2Sb + 3H_2O \rightarrow Sb_2O_3 + 6H^+ + 6e^-$

有
$$E = E^{\Theta} - \frac{RT}{zF} \ln J = E^{\Theta} - \frac{RT}{6F} \ln[H^+]^6 = E^{\Theta} + 0.0592 \, pH$$

由 E_1 计算出 E^{Θ} ,接着代入 pH 计算 E_2 和 E_3 .

20.
$$\Delta \varphi = -\frac{RT}{F} \ln \frac{c(F) + 10^{-5}}{c(F)}$$
, $\sharp \text{ th c=8.46*10-6mol/L}$