

思考题

1. 不同。强电解质需要利用 $\Lambda_m = \Lambda_m^\infty(1 - \beta\sqrt{c})$ 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 Debye-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: $E^\ominus, \Delta_r G_m^\ominus, K^\ominus$

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

6. 两电池反应 $\Delta_r G_m^\ominus$ 相等, E^\ominus 不一样, 第一个反应电子转移数为 1, 第二个为 2, 所以

$$E_1^\ominus = 2E_2^\ominus$$

7. (1) 由温度系数知温度升高, 电动势变小, $\Delta G = -nEF = -RT \ln K^\ominus$, 所以平衡常数变小

(2) 改为 Tl-Hg 之后, $E = E^\ominus - \frac{RT}{zF} \ln J$, 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 ($E = E^\ominus - \frac{RT}{zF} \ln J$), 标准电动势相等, $\frac{dE}{dT} = \frac{dE^\ominus}{dT} - \frac{R \ln J}{zF}$, 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

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

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

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

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

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

注意单位的一致性

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

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

4. H_2CO_3 的电导由 H^+ 和 HCO_3^- 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 $\alpha = 0.35\%$

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

$$5. \Lambda_m^\infty\left(\frac{1}{2}\text{CaF}_2\right) = \Lambda_m^\infty\left(\frac{1}{2}\text{CaCl}_2\right) + \Lambda_m^\infty(\text{NaF}) - \Lambda_m^\infty(\text{NaCl}) = 98 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}$$

$$\text{则解离度为 } \frac{38.6 - 1.5}{98 \times 2} = 0.189 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} = 1.89 \times 10^{-4} \text{ mol} / L$$

$$6. I = \frac{1}{2} \sum_B b_B z_B^2 \text{ 代入计算即可}$$

$$7. \text{ 注意 } \text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6 \text{ 体系里只存在两种离子, 分别是 } \text{K}^+ \text{ 和 } \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}, \text{ 代入 } I = \frac{1}{2} \sum_B b_B z_B^2 \text{ 和}$$

$$\ln \gamma_{\pm} = -1.171 |z_+ z_-| \sqrt{\{I\}} \text{ 即可。}$$

8. 计算时可以暂时忽略 CaCO_3 溶解对于离子强度的影响

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

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_{\pm} , 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_3 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:



$$K_{sp}^{\theta} = \gamma_{\pm}^2 C(\text{Ca}^{2+}) C(\text{CO}_3^{2-}) / (C^{\ominus})^2 = \gamma_{\pm}^2 C(\text{CaCO}_3) [C(\text{CaCO}_3) + C(\text{CO}_3^{2-})] / (C^{\ominus})^2$$

$C(\text{CaCO}_3)$ 表示溶解了的 CaCO_3 , 即是 CaCO_3 的溶解度。

对于题目中给出的混合溶液 (包含 50 mg/kg 的 Na_2CO_3 溶液), $I = 1.415 \times 10^{-3}$ mol/kg

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

所以可得:

$$\begin{aligned} K_{sp}^{\theta} &= \gamma_{\pm}^2 C(\text{Ca}^{2+}) C(\text{CO}_3^{2-}) / (C^{\ominus})^2 = \gamma_{\pm}^2 C(\text{CaCO}_3) [C(\text{CaCO}_3) + C(\text{CO}_3^{2-})] / (C^{\ominus})^2 \\ &= 0.838^2 \times S \times [S + 4.717 \times 10^{-4}] \end{aligned}$$

$$\text{解得: } S = 1.407 \times 10^{-5} \text{ mol/kg}$$

对于 100mg/kg 的 NaOH 溶液, $I = 0.0025 \text{ mol/kg}$

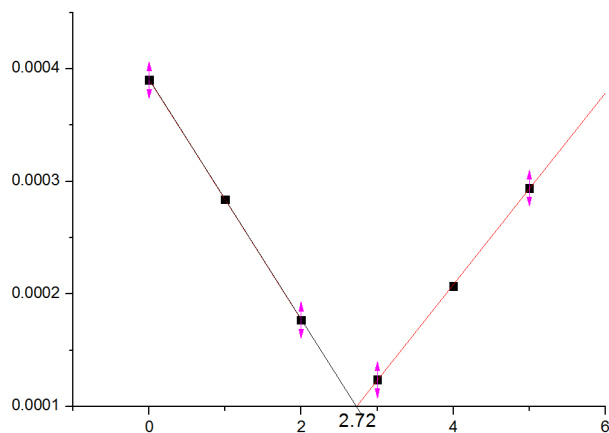
$$\text{由 } \ln \gamma_{\pm} = -1.171 |z_+ z_-| \sqrt{I}, \text{ 可得 } \gamma_{\pm} = 0.791$$

所以可得:

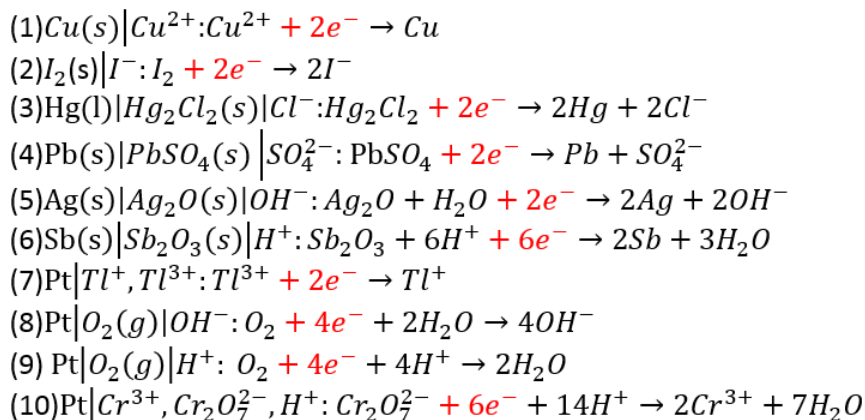
$$\begin{aligned} K_{sp}^{\theta} &= \gamma_{\pm}^2 C(\text{Ca}^{2+}) C(\text{CO}_3^{2-}) / (C^{\ominus})^2 = \gamma_{\pm}^2 C(\text{CaCO}_3) [C(\text{CaCO}_3) + C(\text{CO}_3^{2-})] / (C^{\ominus})^2 \\ &= 0.791^2 \times S \times S \end{aligned}$$

$$\text{解得: } S = 8.759 \times 10^{-5} \text{ mol/kg}$$

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

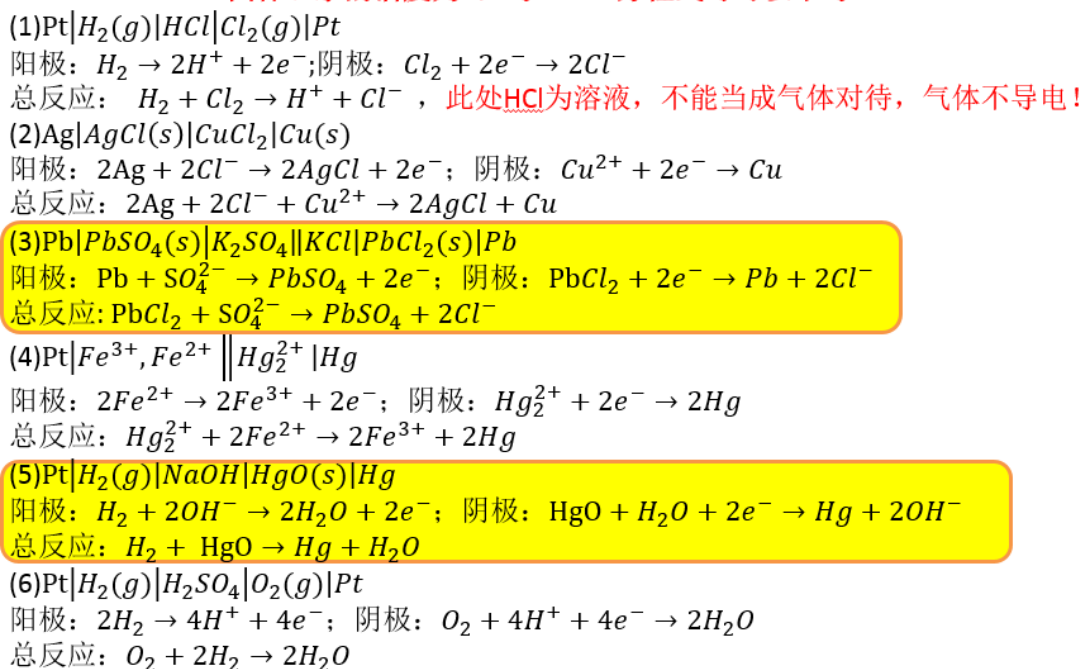


10.

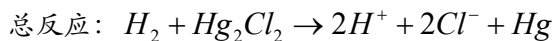
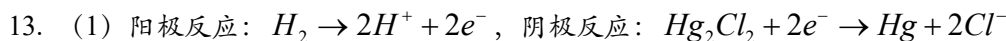


11.

固体、水的活度为1，写Nernst方程式时可以不写



12. 略



(2) 298K 时, $E=0.3724V$, 由 $\Delta_r G_m = -zEF$, $\Delta_r S_m = zF(\frac{\partial E}{\partial T})_p$, $\Delta_r G_m = \Delta_r H_m - T\Delta_r S_m$

分别计算各函数

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

(2) 按以下公式计算

$$\Delta_r G = -zEF = 4.05 \text{ kJ/mol}$$

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

$$\Delta_r H = 0$$

(3) $\Delta G, \Delta S, \Delta H$ 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

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

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

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

17. 有 ΔG 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: $2\text{Sb} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Sb}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^-$

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

由 E_1 计算出 E^\ominus , 接着代入 pH 计算 E_2 和 E_3 .

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