

## 第6章 相平衡 第7章 电化学单元测验题

### 一. 填空题 (每空 3 分, 共 45 分)

1. 将固体  $\text{NH}_4\text{HCO}_3(s)$  放入真空容器中恒温至 400 K, 按下式分解达平衡  $\text{NH}_4\text{HCO}_3(s) \rightleftharpoons \text{NH}_3(g) + \text{H}_2\text{O}(g) + \text{CO}_2(g)$ ,  $C = \underline{\quad 1 \quad}$ ,  $F = \underline{\quad 0 \quad}$ 。

解:

$S$	$R$	$R'$	$C = S - R - R' = \underline{\quad 1 \quad}$	$P$	$F = C - P + 1 = \underline{\quad 0 \quad}$
4	1	2	$C = 4 - 1 - 2 = 1$	2	$F = 1 - 2 + 1 = 0$

2. 指出下列体系分别有几相?

空气  $\underline{\quad 1 \quad}$ , 金刚石和石墨混合物  $\underline{\quad 2 \quad}$ , 一块黄铜(30%的锌-铜合金)  $\underline{\quad 2 \quad}$ , 牛奶  $\underline{\quad 2 \quad}$ 。

3. 水的相图三相点 O 的自由度 F 为:  $\underline{\quad 0 \quad}$ 。

4. 由于 A, B 二组分对拉乌尔定律的负偏差很大, 故负偏差在 p-x 图上有最低点, 在 T-x 图上就有 最高点, 这点称为最高恒沸点。

5. 电化学中规定, 发生氧化反应的 电极为阳极, 发生还原反应的 电极为阴极, 电势高 电极为正极, 电势低 电极为负极。

6. 同时含  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  的  $\text{KCl}$  和  $0.01 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  的  $\text{BaCl}_2$  的水溶液, 其离子强度为  $\underline{0.13 \text{ mol/kg}}$ 。

解:  $I = \frac{1}{2} \sum b_B z_B^2 = \frac{1}{2} [0.1 \times (1)^2 + 0.01 \times (2)^2 + 0.12 \times (-1)^2] \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} = 0.13 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$

7. 质量摩尔浓度为  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  的  $\text{CaCl}_2$  水溶液, 其离子平均活度系数为 0.219, 则离子平均活度为  $\underline{0.0348}$ 。

### 二、选择题: (每题 2 分, 共 6 分)

1. 在 298K 时, 无限稀释的水溶液中下列离子的电导率最大的是 ( D )

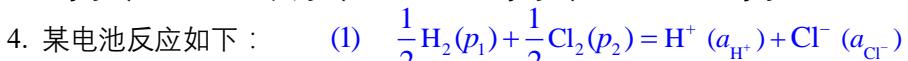
A :  $\frac{1}{2}\text{Ba}^{2+}$       B :  $\frac{1}{3}\text{La}^{3+}$       C :  $\text{NH}_4^+$       D :  $\text{H}^+$

2. 难溶盐电极、难溶氧化物电极可归类为: ( B )

A. 第一类电极    B. 第二类电极    C. 第三类电极    D. 第四类电极

3. 某电池反应为  $2\text{Hg(l)} + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O(l)} = 2\text{Hg}^{2+} + 4\text{OH}^-$ , 当电池反应达平衡时, 电池的 E 必然: ( A )

A. 等于零      B. 大于零      C. 小于零      D. 等于  $E^\theta$



关于两个电池反应的  $E$ ,  $K^\ominus$  和  $\Delta_r G_m$  的值与电池反应的关系正确的是 (C)

- A.  $E_1 = 0.5 E_2$ ,  $K_1^\ominus = K_2^\ominus$ ,  $\Delta_r G_m (1) = \Delta_r G_m (2)$ ,
- B.  $E_1 = E_2$ ,  $K_1^\ominus = \sqrt{K_2^\ominus}$ ,  $\Delta_r G_m (1) = \Delta_r G_m (2)$ ,
- C.  $E_1 = E_2$ ,  $K_1^\ominus = \sqrt{K_2^\ominus}$ ,  $\Delta_r G_m (1) = 0.5 \Delta_r G_m (2)$ ,
- D.  $E_1 = 0.5 E_2$ ,  $K_1^\ominus = \sqrt{K_2^\ominus}$ ,  $\Delta_r G_m (1) = 0.5 \Delta_r G_m (2)$ ,

5. 极化现象是电流通过电极时电极电势会偏离平衡电极电势，或由于电极反应进行缓慢而引起的电极电势偏离平衡电极电势，关于极化作用下列说法正确的是 (A)

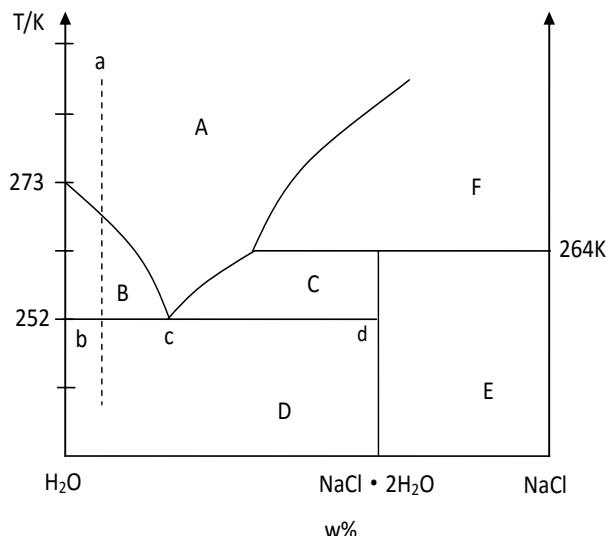
- A. 当  $v_{\text{扩}} < v_{\text{反}}$  时，而引起的电极电势对其平衡值的偏离现象为浓差极化
- B. 当  $v_{\text{反}} < v_{\text{电}}$  时，而引起的电极电势对其平衡值的偏离现象为浓差极化
- C. 阳极极化的结果是阳极电极电势变得更负
- D. 阴极极化的结果是阴极电极电势变得更正

三、相图分析：(每空 0.5 分，共 10.5 分，步令曲线绘制 4 分，共 15 分)

$\text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$  二组分体系，能形成不稳定化合物  $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，此化合物在 264 K 时分解，生成无水  $\text{NaCl}$  和质量分数为 27% 的  $\text{NaCl}$  水溶液。

(1) 分别写出相区 A、B、C、D、E、F 及线 bcd 中所存在的稳定相、相数及自由度数填于下表；

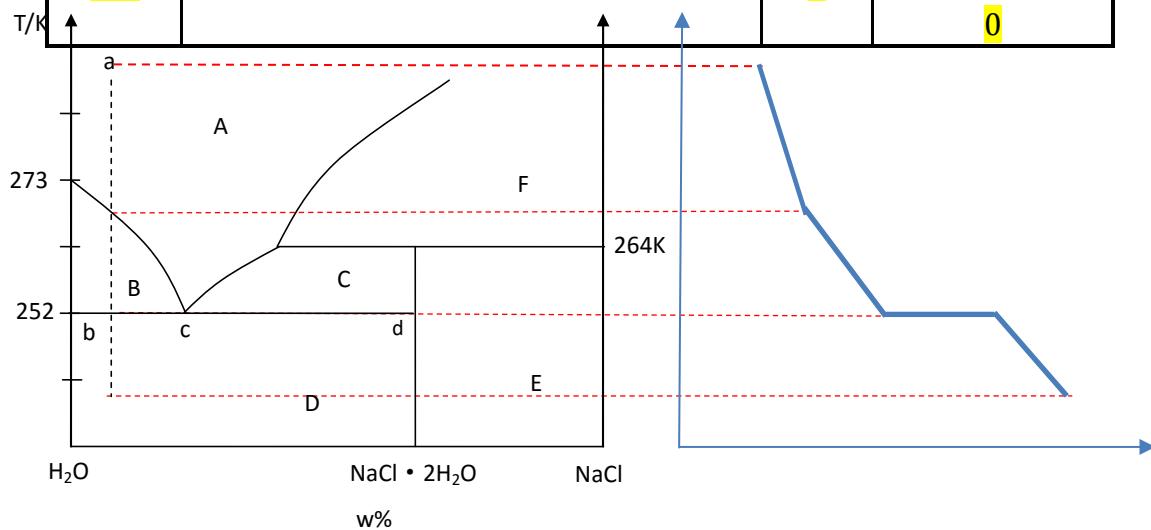
(2) 组成为 a 的溶液降温过程的步冷曲线；



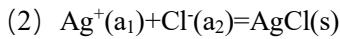
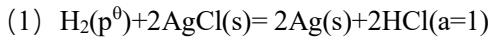
相区	相态	相数	自由度
A			
B			
C			

D			
E			
F			
bcd			

相区	相态	相数	自由度
A	I	1	$F = 3$ 或 $F^* = 2$
B	$H_2O(s) + l$	2	$F = 2$ 或 $F^* = 1$
C	$l + NaCl \cdot 2H_2O(s)$	2	$F = 2$ 或 $F^* = 1$
D	$H_2O(s) + NaCl \cdot 2H_2O(s)$	2	$F = 2$ 或 $F^* = 1$
E	$NaCl \cdot 2H_2O(s) + NaCl(s)$	2	$F = 2$ 或 $F^* = 1$
F	$l + NaCl(s)$	2	$F = 2$ 或 $F^* = 1$
bcd	$H_2O(s) + l + NaCl \cdot 2H_2O(s)$	3	$F = 1$ 或 $F^* = 0$



四 . 将下列反应设计成电池。(每题 4 分, 共 8 分)



答：(1) Pt(s)|H<sub>2</sub>(p<sup>0</sup>)|HCl(a=1)|AgCl(s)|Ag(s) (1分)

(2) Ag(s)|AgCl(s)|Cl<sup>-</sup>(a<sub>2</sub>)|Ag<sup>+</sup>(a<sub>1</sub>)|Ag(s) (1分)

## 五、计算题：(共 26 分)

1. (14 分) 电池 Pt | H<sub>2</sub>(g, 101.325 kPa) | HCl(0.1 mol · kg<sup>-1</sup>) | Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(s) | Hg 电动势 E 与温度 T 的关系为

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

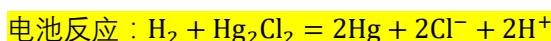
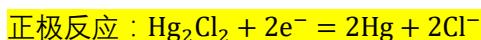
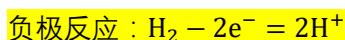
(1) 写出电极反应和电池反应；

(2) 计算 25°C 时该反应的 Δ<sub>r</sub>G<sub>m</sub>, Δ<sub>r</sub>S<sub>m</sub>, Δ<sub>r</sub>H<sub>m</sub> 及电池恒温可逆放电时过程的可逆热 Q<sub>r,m</sub>。

(3) 若反应在电池外在同样温度恒压进行，计算系统与环境交换的热。

解：

(1)



(2) 以 z = 2 进行计算。

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

$$= 0.0694 + 1.881 \times 10^{-3} \times 298.15 - 2.9 \times 10^{-6} (298.15)^2 = 0.3724$$

$$E = 0.3724 \text{ V}$$

$$\Delta_r G_m = -zEF = -2 \times 96485.34 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1} \times 0.3724 \text{ V} = -71.862 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

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

$$(\partial E / \partial T)_p = 1.881 \times 10^{-3} - 2.9 \times 10^{-6} \times 2 \times T = 1.5173 \times 10^{-4} \text{ V} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta_r S_m = zF(\partial E / \partial T)_p = 2 \times 96485.34 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1} \times 1.5173 \times 10^{-4} \text{ V} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$= 29.28 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\text{恒温下 } \Delta_r G_m = \Delta_r H_m - T \Delta_r S_m$$

$$\Delta_r H_m = \Delta_r G_m + T \Delta_r S_m$$

$$= -71.862 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + 298.15 \text{ K} \times 29.28 \times 10^{-3} \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = -62.13 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$Q_r = T \Delta_r S_m = 298.15 \text{ K} \times 29.28 \times 10^{-3} \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = 8.73 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$(3) Q_p = \Delta_r H_m = -62.13 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

2、(12分) 25°C时若将反应  $\text{Cu(s)} + 2\text{Ag}^+(\text{aq}) = \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{Ag(s)}$  组成原电池。

- (1) 写出该原电池的电极反应；
- (2) 计算该原电池的标准电动势  $E^\ominus$ ；
- (3) 写出原电池符号；
- (4) 当  $c(\text{Cu}^{2+}) = 0.010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $c(\text{Ag}^+) = 0.020 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  时，电池的电动势  $E$ 。

已知： $\varphi^\ominus(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0.3419 \text{ V}$ ,  $\varphi^\ominus(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0.7996 \text{ V}$ 。

解：



$$(2) E^\ominus = \varphi^\ominus(\text{Ag}^+/\text{Ag}) - \varphi^\ominus(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0.7996 \text{ V} - 0.3419 \text{ V} = 0.4577 \text{ V}$$



$$(4) T = 298.15 \text{ K},$$

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{zF} \ln \prod a_B^{\nu_B}$$

$$E = 0.4577 - \frac{8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298.15 \text{ K}}{2 \times 96485.34 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}} \ln \frac{[a(\text{Cu}^{2+})]}{[a(\text{Ag}^+)]^2}$$

$$E = 0.4577 - \frac{8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298.15 \text{ K}}{2 \times 96485.34 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}} \ln \frac{[0.01]}{[0.02]^2} = 0.4164 \text{ V}$$