

# 物理化学（下册）复习、练习题答案

## 选择题答案

电化学	动力学选择题	表面及胶体	相平衡
1、b	24、d	46、a	64、b
2、c	25、b	47、b	65、a
3、c	26、a	48、c	66、c
4、c	27、b	49、b	67、c
5、c	28、b	50、a	68、a
6、b	29、b	51、a	69、c
7、c	30、b	52、d	70、a
8、c	31、d	53、c	71、b
9、d	32、b	54、c	72、b
10、d	33、b	55、b	
11、a	34、b	56、a	
12、b	35、b	57、d	
13、a	36、c	58、c	
14、d	37、b	59、d	
15、d	38、c	60、c	
16、b	39、b	61、b	
17、c	40、b	62、b	
18、a	41、b	63、a	
19、c	42、b		
20、b	43、b		
21、c	44、b		
22、b	45、b		
23、c			

## 计算题部分：

### 电化学部分：

1、三种盐 NaCl、KCl 与 KNO<sub>3</sub> 分别溶于水，其极稀溶液的摩尔电导率  $\Lambda_m / (10^{-4} \text{ S m}^2 \text{ mol}^{-1})$

分别为：126 、150 和 145。且 NaCl 溶液中 Na<sup>+</sup> 迁移数为 0.39 。求 NaNO<sub>3</sub> 极稀溶液的摩尔电导率与此溶液中 Na<sup>+</sup> 的迁移数。

1、解：  $\Lambda_m (\text{NaNO}_3) = \Lambda_m (\text{KNO}_3) + \Lambda_m (\text{NaCl}) - \Lambda_m (\text{KCl})$

$$= 126 + 145 - 150 = 121 \times 10^{-4} \text{ S m}^2 \text{ mol}^{-1} \quad [2 \text{ 分}]$$

$\therefore$  在 NaCl 中  $t(\text{Na}^+) = 0.39$

$$\therefore \Lambda_m (\text{Na}^+) = \Lambda_m (\text{NaCl}) \times 0.39 = 49.14 \times 10^{-4} \text{ S m}^2 \text{ mol}^{-1} \quad [1 \text{ 分}]$$

在  $\text{NaNO}_3$  中,  $t(\text{Na}^+) = \Lambda_m(\text{Na}^+)/\Lambda_m(\text{NaNO}_3) = 49.14/121 = 0.406$

[2 分]

2、计算  $\text{AgBr}$  饱和水溶液在  $25^\circ\text{C}$  时的电导率。已知其在此温度下的溶度积  $K_{\text{SP}} = 4.81 \times 10^{-13} \text{ mol}^2 \cdot \text{dm}^{-6}$ ;  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{KBr}$ ,  $\text{KNO}_3$  的无限稀释摩尔电导率分别等于  $133.3 \times 10^{-4} \text{ S m}^2 \text{ mol}^{-1}$ ,  $151.9 \times 10^{-4} \text{ S m}^2 \text{ mol}^{-1}$ ,  $144.9 \times 10^{-4} \text{ S m}^2 \text{ mol}^{-1}$ , 所用水的电导率为  $4.40 \times 10^{-6} \text{ S m}^{-1}$ 。

2、解:  $c(\text{AgBr}) = K_{\text{SP}}^{1/2} = 6.94 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$

$$\Lambda_m^\infty(\text{AgBr}) = \Lambda_m^\infty(\text{AgNO}_3) + \Lambda_m^\infty(\text{KBr}) - \Lambda_m^\infty(\text{KNO}_3)$$

$$= 140.3 \times 10^{-4} \text{ S m}^2 \text{ mol}^{-1} \quad [2 \text{ 分}]$$

$$\kappa(\text{AgBr}) = \Lambda_m(\text{AgBr}) \times c(\text{AgBr}) = \Lambda_m^\infty(\text{AgBr}) \times c(\text{AgBr}) = 9.74 \times 10^{-6} \text{ S m}^{-1} \quad [2 \text{ 分}]$$

$$\kappa(\text{溶液}) = \kappa(\text{AgBr}) + \kappa(\text{H}_2\text{O}) = 1.414 \times 10^{-5} \text{ S m}^{-1} \quad [1 \text{ 分}]$$

3、某电池, 其反应为:  $\text{Pb(s)} + \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) = \text{PbCl}_2(\text{a}) + 2\text{Hg(l)}$ , 在  $25^\circ\text{C}$  电动势为  $0.5357\text{V}$ ; 温度升高  $1^\circ\text{C}$ , 电动势增加  $1.45 \times 10^{-4}\text{V}$ , 计算:

(1)  $1\text{mol Pb}$  溶解后, 电池最多能做多少功?

(2)  $25^\circ\text{C}$  时, 电池反应的  $\Delta H$  与  $\Delta S$ 。

(3)  $1\text{mol Pb}$  可逆溶解时, 电池吸热多少?

3、解: (1)  $W(\text{max}) = \Delta_r G_m = -zFE$

$$= -2 \times 96500 \times 0.5357 = -1.034 \times 10^5 \text{ J}$$

$$(2) (\partial E / \partial F)_p = 1.45 \times 10^{-4} \text{ V K}^{-1}$$

$$\Delta_r S_m = zF(\partial E / \partial F)_p$$

$$= 2 \times 96500 \times 1.45 \times 10^{-4} = 28.0 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\Delta_r H_m = \Delta_r G_m + zFT(\partial E / \partial F)_p$$

$$= -1.034 \times 10^5 + 28.0 \times 298 = -95.1 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}$$

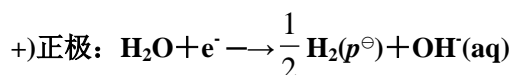
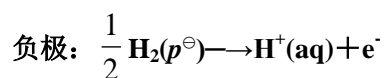
$$(3) Q_R = T\Delta_r S_m = 298 \times 28.0 = 8.34 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1} \quad [\text{各 } 1$$

分]

4、已知水的活度积常数  $K_w = 1 \times 10^{-14}$ , 求  $25^\circ\text{C}$  时电极  $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O}) | \text{H}_2$  的标准电极电势  $E^\ominus$ 。

4、解: 设计电池  $\text{H}_2(\text{g}, p^\ominus) | \text{H}^+(\text{aq}) || \text{OH}^-(\text{aq}) | \text{H}_2(\text{g}, p^\ominus)$

[2 分]



电池反应:  $\text{H}_2\text{O} = \text{H}^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$  [1 分]

$$\begin{aligned} E^\ominus &= E^\ominus [\text{OH}^-(\text{aq}) | \text{H}_2] - E^\ominus [\text{H}^+(\text{aq}) | \text{H}_2] = E^\ominus [\text{OH}^-(\text{aq}) | \text{H}_2] \\ &= RT/F \times \ln K_w = -0.828 \text{ V} \end{aligned} \quad [2 \text{ 分}]$$

5、已知 298 K 时,  $E^\ominus (\text{Hg}_2^{2+}|\text{Hg})=0.7959 \text{ V}$ ,  $E^\ominus (\text{Hg}_2^+|\text{Hg})=0.851 \text{ V}$ ,  $\text{Hg}_2\text{SO}_4(\text{s})$  的活度积为  $8.20 \times 10^{-7}$ 。试计算  $E^\ominus (\text{Hg}_2\text{SO}_4|\text{Hg})$  及  $E^\ominus (\text{Hg}_2^+|\text{Hg}_2^{2+}|\text{Pt})$ 。

5、解: (1)  $\text{Hg}_2\text{SO}_4(\text{s})$  溶解平衡式:  $\text{Hg}_2\text{SO}_4(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$   
设计成一电池反应, 则电池反应为:

负极:  $2\text{Hg}(\text{l}) \rightarrow \text{Hg}_2^{2+} + 2\text{e}^-$

正极:  $\text{Hg}_2\text{SO}_4(\text{s}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Hg}(\text{l}) + \text{SO}_4^{2-}$  [2 分]

$$E^\ominus = E^\ominus (\text{Hg}_2\text{SO}_4|\text{Hg}) - E^\ominus (\text{Hg}_2^{2+}|\text{Hg}) = (RT/2F) \ln K_{\text{SP}} \quad [2 \text{ 分}]$$

$$E^\ominus (\text{Hg}_2\text{SO}_4|\text{Hg}) = (0.02958 \lg 8.2 \times 10^{-7} + 0.7959) = 0.6159 \text{ V} \quad [2 \text{ 分}]$$

(2) 电极反应:  $\text{Hg}(\text{l}) \rightarrow \text{Hg}_2^+ + 2\text{e}^-$  (1)

$2\text{Hg}(\text{l}) \rightarrow \text{Hg}_2^{2+} + 2\text{e}^-$  (2)

(1)  $\times 2 -$  (2) 得:  $\text{Hg}_2^{2+} \rightarrow \text{Hg}_2^+ + 2\text{e}^-$  (3) [2 分]

$$\Delta_r G_m^\ominus, 3 = 2 \Delta_r G_m^\ominus, 1 - \Delta_r G_m^\ominus, 2$$

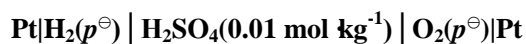
$$-2F E_3^\ominus = -4F E_1^\ominus + 2F E_2^\ominus$$

$$E_3^\ominus = (4E_1^\ominus - 2E_2^\ominus)/2 = 2E_1^\ominus - E_2^\ominus$$

$$= (0.851 \times 2 - 0.7959) \text{ V} = 0.9061 \text{ V}$$

$$E^\ominus (\text{Hg}_2^+|\text{Hg}_2^{2+}|\text{Pt}) = 0.9061 \text{ V} \quad [2 \text{ 分}]$$

6. 已知 298 K 时  $2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) = 2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$  反应的平衡常数为  $9.7 \times 10^{-81}$ , 这时  $\text{H}_2\text{O}$  的饱和蒸气压为 3200 Pa, 试求 298 K 时下述电池的电动势  $E$ 。



(298 K 时的平衡常数是高温下的数据间接求出的。由于氧电极上反应不易达到平衡, 不能测出  $E$  的精确值, 所以可通过上法来计算  $E$  值) (在计算过程中,  $\text{H}_2\text{SO}_4(0.01 \text{ mol kg}^{-1})$  的活度系数假设为 1, 所有的气体视为理想气体)

解 6: 电池反应  $2\text{H}_2(p^\ominus) + \text{O}_2(p^\ominus) \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}, 3.2 \text{ kPa})$  [2 分]

$$\begin{array}{ccc}
 \text{又} & \text{O}_2(p^\ominus) + 2\text{H}_2(p^\ominus) & \xrightarrow{\Delta_r G_m^\ominus} 2\text{H}_2\text{O}(l, 3.2 \text{ kPa}) \\
 & \uparrow \Delta G_3 & \quad \quad \quad \downarrow \Delta G_1 \\
 & | & \quad \quad \quad | \\
 & 2\text{H}_2\text{O}(g, p^\ominus) & \xleftarrow{\Delta G_2} 2\text{H}_2\text{O}(g, 3.2 \text{ kPa})
 \end{array} \quad [2 \text{ 分}]$$

$$\begin{aligned}
 \therefore -\Delta_r G_m &= \Delta G_1 + \Delta G_2 + \Delta G_3 \\
 &= 0 + zRT \ln(p_2/p_1) - RT \ln K^\ominus \\
 &= 473.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad [4 \text{ 分}] \\
 E &= -\Delta_r G_m^\ominus / zF = 1.227 \text{ V}
 \end{aligned}$$

7. 欲从镀银废液中回收金属银，废液中  $\text{AgNO}_3$  的浓度为  $1 \times 10^{-6} \text{ mol kg}^{-1}$  (设  $\gamma_{\pm} = 1$ )，还含有少量  $\text{Cu}^{2+}$ 。今以银为阴极，石墨为阳极用电解法回收银，要求银的回收率达 99%，试问阴极电位应控制在什么范围之内？ $\text{Cu}^{2+}$  离子浓度低于多少才不至使  $\text{Cu(s)}$  和  $\text{Ag(s)}$  同时析出？已知  $E^\ominus(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0.799 \text{ V}$ 、 $E^\ominus(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0.337 \text{ V}$ 。

$$\begin{aligned}
 \text{解 7: } E(\text{Ag}^+/\text{Ag}) &= E^\ominus(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + 0.05915 \lg a(\text{Ag}^+) \\
 &= 0.799 + 0.05915 \lg(10^{-6} \times 0.01) \\
 &= 0.3258 \text{ V} \quad \text{阴极电势应低于 } 0.3258 \text{ V} \quad [2 \text{ 分}]
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \text{在该阴极电位下, } 0.3258 &= E(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = E^\ominus(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) + RT/2F \ln a(\text{Cu}^{2+}) \\
 a(\text{Cu}^{2+}) &= 0.4181 \quad [\text{Cu}^{2+}] \text{ 要小于 } 0.4181 \text{ mol/kg} \quad [3 \text{ 分}]
 \end{aligned}$$

8. 298K、 $P^\ominus$  时，以 Pt 为阴极，C (石墨) 为阳极，电解含  $\text{CdCl}_2(0.01 \text{ mol kg}^{-1})$  和  $\text{CuCl}_2(0.02 \text{ mol kg}^{-1})$  的水溶液，若电解过程中超电势可忽略不计，试问：(设活度系数均为 1，已知  $E^\ominus(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) = -0.402 \text{ V}$ 、 $E^\ominus(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0.337 \text{ V}$ 、 $E^\ominus(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1.36 \text{ V}$ 、 $E^\ominus(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}, \text{H}^+) = 1.229 \text{ V}$ )

- (甲) 何种金属先在阴极析出？
- (乙) 第二种金属析出时，至少须加多少电压？
- (丙) 当第二种金属析出时，第一种金属离子在溶液中的浓度为若干？
- (丁) 事实上  $\text{O}_2(\text{g})$  在石墨上是有超电势的，若设超电势为 0.6V，则阳极上首先应发生什么反应？

$$\begin{aligned}
 \text{解 8: (1) } E(\text{Cd}) &= -0.402 + 0.05915/2 \lg 0.01 = -0.4612 \text{ V;} \\
 E(\text{Cu}) &= 0.337 + 0.05915/2 \lg 0.02 = 0.2868 \text{ V;} \\
 E(\text{H}_2) &= 0.05915 \lg 10^{-7} = -0.414 \text{ V} \text{ 。} \\
 \therefore \text{阴极上首先是 } \text{Cu}^{2+} &\text{ 还原成 Cu} \quad [2 \text{ 分}] \\
 \text{(2) } \text{H}_2\text{O} &\rightarrow 2\text{H}^+ + 1/2\text{O}_2 + 2\text{e}^-
 \end{aligned}$$

铜析出后,  $[\text{H}^+] = 2 \times 0.02 \text{ mol/kg}$

$$\begin{aligned} E(\text{O}_2) &= E^\ominus (\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) + \frac{RT}{F} \times \ln a(\text{H}^+) \\ &= 1.229 + 0.05915 \lg 0.04 = 1.1463 \text{ V} ; \end{aligned}$$

$$E(\text{Cl}_2) = 1.36 - 0.05915 \lg 0.06 = 1.4323 \text{ V}$$

$$\therefore E_{\text{分解}} = E(\text{O}_2) - E(\text{Cd}) = 1.6075 \text{ V}$$

[3 分]

$$(3) E(\text{Cd}) = E(\text{Cu})$$

$$-0.4612 = E^\ominus (\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) + 0.05915/2 \times \lg a(\text{Cu}^{2+})$$

$$[\text{Cu}^{2+}] = 0.103 \times 10^{-26} \text{ mol/kg}$$

[2 分]

$$(4) E(\text{O}_2) = E^\ominus (\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) + \eta$$

$$= 1.229 + 0.05915 \lg 10^{-7} + 0.6 = 1.415 \text{ V} ; E(\text{Cl}_2) = 1.4323 \text{ V}$$

阳极上先发生  $\text{H}_2\text{O}$  氧化反应

[2 分]