

期中复习 201001

## 选择题

(4169)电极  $\text{AgNO}_3(m_1)|\text{Ag(s)}$  与  $\text{ZnCl}_2(m_2)|\text{Zn(s)}$  组成电池时，可作为盐桥的是：



## 1. [筭] (C)

MH<sub>4</sub>Cl 和 KCl 造成 AgCl 沉淀；NaNO<sub>3</sub> 离子大小差异大；

(4857) 298 K、 $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$  的 HCl 溶液中，氢电极的热力学电势为 -0.06 V，电解此溶液时，氢在铜电极上的析出电势  $\phi_{\text{H}_2}$  为：( )

- (A) 大于 -0.06 V      (B) 等于 -0.06 V  
 (C) 小于 -0.06 V      (D) 不能判定

## 2. [答] (C)

热力学电势：平衡电势 动力学电势：平衡电势±过电势

氢析出:  $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$  阴极反应 还原电势

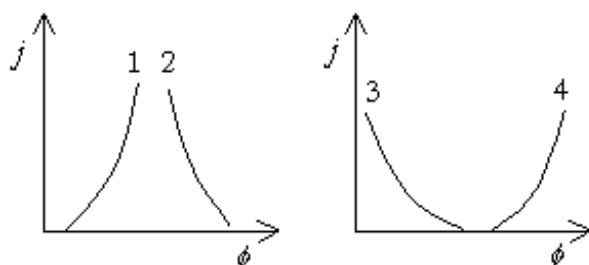
$$\phi_{IR} = \phi_R - \eta$$

(4342) 将反应  $2\text{Hg(l)} + \text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O(l)} = 2\text{Hg}^{2+} + 4\text{OH}^-$  设计成电池，当电池反应达到平衡时，电池的  $E$  必然是：( )



3. [答] (B)

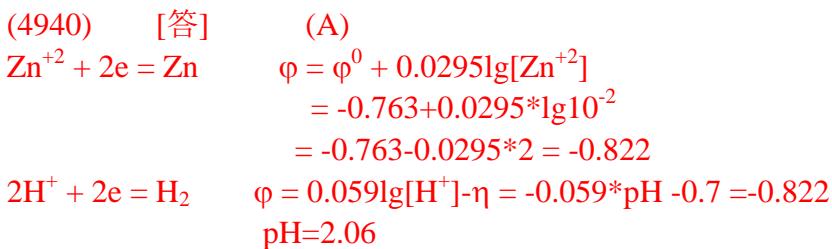
(4889) 下列示意图描述了原电池和电解池中电极的极化规律，其中表示原电池阳极的是：( )






#### 4. [答] (A)

(4940) 25℃时, H<sub>2</sub>在锌上的超电势为 0.7 V,  $\phi^\ominus(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0.763$  V, 电解一含有 Zn<sup>2+</sup>( $a=0.01$ )的溶液, 为了不使 H<sub>2</sub> 析出, 溶液的 pH 值至少应控制在 ( )



(4803) 电解混合电解液时，有一种电解质可以首先析出，它的分解电压等于下列差值中的哪一个？式中  $\phi_{\text{平}}$ ， $\phi_{\text{阴}}$  和  $\phi_{\text{阳}}$  分别代表电极的可逆电极电势和阴、阳极的实际析出电势。（ ）

- (A)  $\phi_{\text{平阳}} - \phi_{\text{平阴}}$  (B)  $\phi_{\text{阳}} + \phi_{\text{阴}}$   
 (C)  $\phi_{\text{阳}}(\text{最小}) - \phi_{\text{阴}}(\text{最大})$  (D)  $\phi_{\text{阳}}(\text{最大}) - \phi_{\text{阴}}(\text{最小})$

(4803) [答] (C)

(3807) 比较各种电解质的导电能力的大小，更合理的应为（ ）

- (A) 电解质的电导率值 (B) 电解质的摩尔电导率值  
 (C) 电解质的电导值 (D) 电解质的极限摩尔电导率值

(3807) [答](B)

(4197) 当电池的电动势  $E=0$  时，表示（ ）

- (A) 电池反应中，反应物的活度与产物活度相等  
 (B) 电池中各物质都处于标准态  
 (C) 正极与负极的电极电势相等  
 (D) 电池反应的平衡常数  $K_a=1$

(4197) [答] (C)

(4296) 一个充满电的蓄电池以 1.7 V 的输出电压放电，然后用 2.3 V 电压充电使其恢复原来状态，则在充放电全过程中，若以电池为体系，则功和热的符号为：( ) ( $\Delta U = Q - W$ )

- (A)  $W=0$   $Q=0$  (B)  $W>0$   $Q>0$   
 (C)  $W<0$   $Q>0$  (D)  $W<0$   $Q<0$

(4296) [答](D)

## 二、填空题

(3903) 水溶液中氢和氢氧根离子的电迁移率特别大，是因为通过\_\_\_\_\_传导。

(3903) [答] 氢键

(4295) 在恒温、恒压下，金属 Cd 与盐酸的反应为放热反应，其反应热效应绝对值为  $Q_1$ ，若在相同  $T, p$  条件下，将上述反应组成可逆电池，亦为放热，热效应绝对值为  $Q_2$ ，若两者始终态相同，则  $Q_1$  与  $Q_2$  的大小关系是\_\_\_\_\_。

(4295) [答]  $Q_1 > Q_2$

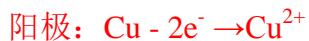
直接反应  $Q_1 = Q_p = \Delta_r H_m$

电池反应  $Q_2 = Q_r$

$$\Delta_r H_m = -zFE + zFT(\partial E/\partial T)_p = W_f + Q_r$$

(4909) 298K, 以 Cu 为电极, 电解  $1 \text{ mol dm}^{-3}$   $\text{CuSO}_4$  溶液( $\text{pH}=3$ ), 则在阴极上的电极反应 \_\_\_\_\_, 阳极上的电极反应 \_\_\_\_\_. 已知:  $\text{H}_2$  在 Cu 电极上,  $\eta = 0.5$  V,  $\phi^{\ominus}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0.337$  V,  $\text{O}_2$  在 Cu 电极上,  $\eta = 0$  V,  $\phi^{\ominus}(\text{O}_2/\text{H}^+, \text{H}_2\text{O}) = 1.229$  V。

(4909) [答]



$$\text{Cu}^{+2} + 2e^- = \text{Cu} \quad \varphi = \varphi^0 + 0.0295 \lg [\text{Cu}^{+2}] \\ = 0.337$$

$$2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2 \quad \varphi = -0.059 \text{pH} - \eta = -0.059 * 7 - 0.5 = -0.913$$

$$4\text{H}^+ + \text{O}_2 + 4e^- = \text{H}_2\text{O} \quad \varphi = \varphi^0 + 0.059 \lg [\text{H}^+] \\ = 1.229 - 0.059 * 7 + 0 = 0.816$$

(3915) 在  $10 \text{ cm}^3 1 \text{ mol dm}^{-3}$   $\text{KOH}$  溶液中加入  $10 \text{ cm}^3$  水, 其电导率将 \_\_\_\_\_, 摩尔电导率将 \_\_\_\_\_(填入增加、减小、不能确定)。

(3915) [答] 减小; 增加

$$\Lambda = \alpha - \beta c^{1/2}$$

(4071) 质量摩尔浓度为  $m$  的  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  溶液, 平均活度系数为  $\gamma_{\pm}$ , 则该电解质的活度  $a(\text{Na}_3\text{PO}_4)$  等于 \_\_\_\_\_。

$$(4071)[\text{答}] \quad a(\text{Na}_3\text{PO}_4) = 27 \left( \frac{m}{m^{\$}} \right)^4 (\gamma_{\pm})^4$$

(3900)  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  的摩尔电导率与其离子的摩尔电导率的关系是:

\_\_\_\_\_。

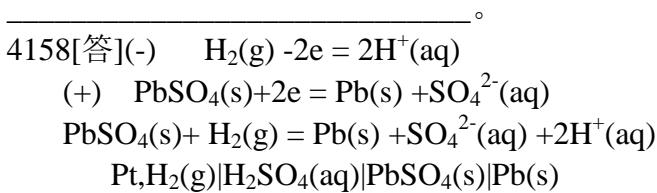
$$(3900)[\text{答}] \quad \Lambda_m^\infty(\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]) = 4\lambda_m^\infty(\text{K}^+) + \lambda_m^\infty([\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-})$$

(4192)

已知  $E_1(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}) = -0.036$  V,  $E_2(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.771$  V, 则  $E_3(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) =$  \_\_\_\_\_。

$$(4192)[\text{答}] \quad E_3 = \frac{1}{2}(3E_1 - E_2) = -0.4395 \text{ V}$$

(4158) 将反应  $H_2(g) + PbSO_4(s) \rightarrow Pb(s) + H_2SO_4(aq)$  设计成电池的表示式为:



(4170) 电极  $AgNO_3(m_1)|Ag(s)$  与  $ZnCl_2(m_2)|Zn(s)$  组成自发电池的书面表示式为: \_\_\_\_\_。选用的盐桥为: \_\_\_\_\_。

4170 [答] 电池  $Zn(s)|ZnCl_2(m_2)||AgNO_3(m_1)|Ag(s)$

盐桥: 饱和  $KNO_3$  (或  $NH_4NO_3$ )。

(4455) 已知  $Tl^+ + e^- = Tl$ ,  $\phi_I^0 = -0.34 V$   
 $Tl^{3+} + 3e^- = Tl$ ,  $\phi_2^0 = 0.72 V$

则  $Tl^{3+} + 2e^- = Tl^+$  的  $\phi_3^0 = \text{_____}$ 。

$$4455 \quad 2\phi_3 = 3\phi_2 - \phi_I \quad \phi_3 = 0.72 * 3/2 - (-0.34)/2 = 1.25 V$$

(4110) 常用的铅蓄电池, 工作时发生的电池反应为:



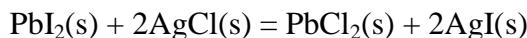
### 三、计算题

(4274) 下列两种可逆电池在 298 K 时的电动势分别为 0.4902 V 和 0.2111 V:

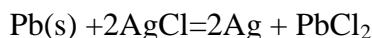
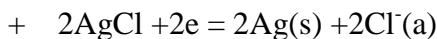


上述电池电动势的温度系数分别为:  $-1.86 \times 10^{-4} V K^{-1}$  和  $-1.27 \times 10^{-4} V K^{-1}$ 。

计算下列反应在 298 K 时的  $\Delta_rG_m^\circ$  和  $\Delta_rH_m^\circ$ .

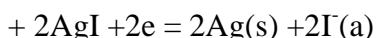
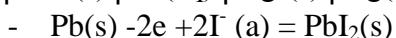


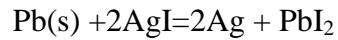
(4274) [答]



$$E^0 = E = 0.4902 V$$

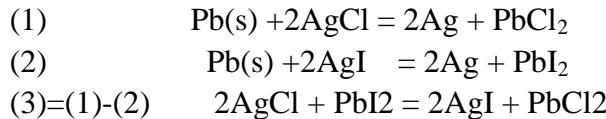
$$\Delta_rG_m^\circ = -zFE^0 = -2*96500*0.4902 = -94.61 \text{ kJ mol}^{-1}$$





$$E^0 = E = 0.2111 \text{ V}$$

$$\Delta_r G_m^\$ = -zFE^0 = -2*96500*0.2111 = -40.74 \text{ kJ mol}^{-1}$$



$$\Delta_r G_m^\$ (3) = \Delta_r G_m^\$ (1) - \Delta_r G_m^\$ (2) = -94.61 + 40.74 = -53.87 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_r H_m^\$ (1) = \Delta_r G_m^\$ (1) + zFT(\partial E/\partial T)_p \quad (1)$$

$$= -94.61 - 2*96500*298*1.86 \times 10^{-4} = -105.3 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_r H_m^\$ (2) = \Delta_r G_m^\$ (2) + zFT(\partial E/\partial T)_p \quad (2)$$

$$= -40.74 - 2*96500*298*1.27 \times 10^{-4} = -48.05 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_r H_m^\$ (3) = \Delta_r H_m^\$ (1) - \Delta_r H_m^\$ (2) = -105.3 + 48.05 = -57.25 \text{ kJ mol}^{-1}$$

(3695) 用银电极电解  $\text{AgNO}_3$  溶液，通电一定时间后，测知在阴极上析出 1.15 g 的银，并知阴极区溶液中  $\text{Ag}^+$  的总量减少了 0.605 g，求  $\text{AgNO}_3$  溶液中离子的迁移数  $t(\text{Ag}^+)$  及  $t(\text{NO}_3^-)$ 。

$$n(\text{终}) = n(\text{始}) - n(\text{电解}) + n(\text{迁移})$$

$$t(\text{Ag}^+) = n(\text{迁移})/n(\text{电解}) = [n(\text{终}) - n(\text{始}) + n(\text{电解})]/n(\text{电解})$$

$$= 1 - [n(\text{始}) - n(\text{终})]/n(\text{电解}) = 1 - 0.605/1.15 = 0.4739$$

$$t(\text{NO}_3^-) = 1 - t(\text{Ag}^+) = 0.5261$$

(3853) 已知  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{NaNO}_3$  在稀溶液中的摩尔电导率依次为：  
 $1.26 \times 10^{-2}$ ,  $1.45 \times 10^{-2}$ ,  $1.21 \times 10^{-2} \text{ S m}^2 \text{ mol}^{-1}$ 。已知  $\text{KCl}$  中  $t_+ = t_-$ ，设在此浓度范围内，摩尔电导率不随浓度而变化，试计算

(1) 以上各种离子的摩尔电导率；

(2) 假定  $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$   $\text{HCl}$  溶液的电阻是  $0.01 \text{ mol dm}^{-3}$   $\text{NaCl}$  溶液电阻的  $1/35$ （用同一电导池测定），试计算  $\text{HCl}$  的摩尔电导率。

(3853)

$$\begin{aligned} [\text{答}] \quad (1) \quad A_m(\text{KCl}) &= A_m(\text{KNO}_3) + A_m(\text{NaCl}) - A_m(\text{NaNO}_3) \\ &= 1.5 \times 10^{-2} \text{ S m}^2 \text{ mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$t_+ = \lambda_{m,+}/A_m$$

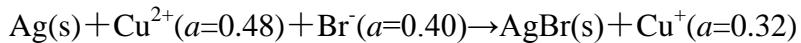
$$\lambda_m(\text{K}^+) = t_+ A_m(\text{KCl}) = 7.5 \times 10^{-3} \text{ S m}^2 \text{ mol}^{-1}$$

$$\lambda_m(\text{Cl}^-) = t_- A_m(\text{KCl}) = 7.5 \times 10^{-3} \text{ S m}^2 \text{ mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned}\lambda_m(Na^+) &= A_m(NaCl) - \lambda_m(Cl^-) = 5.1 \times 10^{-3} \text{ S m}^2 \text{ mol}^{-1} \\ \lambda_m(NO_3^-) &= A_m(KNO_3) - \lambda_m(K^+) = 7.0 \times 10^{-3} \text{ S m}^2 \text{ mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}(2) R &= \rho \times (l/A) = K_{cell}/k \\ A_m &= k/c \\ A_m(HCl)/A_m(NaCl) &= [(k/c(HCl))]/[(k/c(NaCl))] \\ &= Rc(NaCl)/[Rc(HCl)] = 3.5 \\ A_m(HCl) &= 3.5 A_m(NaCl) = 4.41 \times 10^{-2} \text{ S m}^2 \text{ mol}^{-1}\end{aligned}$$

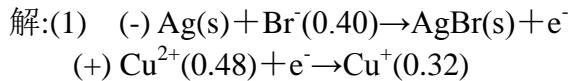
(4493) 已知某电池的  $E^\ominus = 0.058 \text{ V}$  (298 K), 其电池反应为:



(1) 写出两电极上发生的反应

(2) 写出电池的书面表达式

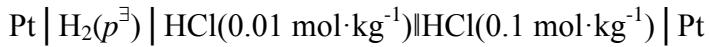
(3) 计算电池的电动势



$$(3) E = E^\ominus - (RT/F) \ln[a(Cu^+)/a(Cu^{2+}) \times a(Br^-)] = 0.045 \text{ V}$$

(4671)

已知下列电池在 298 K 时的  $E = 0.0558 \text{ V}$ ,  $m = 0.01 \text{ mol kg}^{-1}$  时,  $\gamma_\pm = 0.90$ , 求  $m = 0.1 \text{ mol kg}^{-1}$  时的  $\gamma_\pm$  值。



4671

解: 电池反应  $H^+(0.1 \text{ mol kg}^{-1}) \rightarrow H^+(0.01 \text{ mol kg}^{-1})$

$$E_C = RT/F \times \ln[0.1 \times \gamma_\pm / (0.01 \times 0.9)] = 0.0558 \text{ V}$$

$$\gamma_\pm = 0.79$$

(4959) 在 298 K 时, 有一含有  $Zn^{2+}$  和  $Cd^{2+}$  的浓度均为  $0.1 \text{ mol kg}^{-1}$  的溶液, 用电解沉积的方法把它们分离, 试问:

(1) 哪种离子首先在阴极析出? 用光亮 Pt 作阴极,  $H_2$  在 Pt 上的超电势为  $0.6 \text{ V}$ 。

(2) 第二种金属开始析出时, 前一种金属剩下的浓度为多少? 设活度系数均为 1.

$$\text{已知: } \phi^\ominus(Zn^{2+}/Zn) = -0.763 \text{ V}, \quad \phi^\ominus(Cd^{2+}/Cd) = -0.403 \text{ V}$$

4959 [答]

$$(1) \phi(Zn^{2+}/Zn) = \phi^\ominus(Zn^{2+}/Zn) + (RT/2F) \ln \alpha(Zn^{2+}) = -0.793 \text{ V}$$

$$\phi(Cd^{2+}/Cd) = \phi^\ominus(Cd^{2+}/Cd) + (RT/2F) \ln \alpha(Cd^{2+}) = -0.433 \text{ V}$$

$$\phi(H^+/H_2) = \phi^\ominus(H^+/H_2) + (RT/F)\ln\alpha(H^+) - \eta(H_2) = -1.014 \text{ V}$$

所以 Cd 首先在阴极析出

(2) 当 Zn 开始析出时

$$\phi(Cd^{2+}/Cd) = \phi^\ominus(Cd^{2+}/Cd) + (RT/2F)\ln\alpha(Cd^{2+}) = -0.793 \text{ V}$$

$$\alpha(Cd^{2+}) = 6.0 \times 10^{-14}, m(Cd^{2+}) = 6.0 \times 10^{-14} \text{ mol kg}^{-1}$$

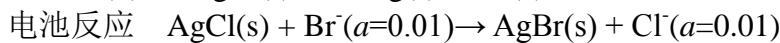
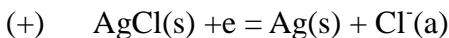
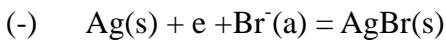
26. 在 298 K 时有下述电池：



试计算电池的  $E$ ，并判断该电池反应能否自发进行？

$$\text{已知 } \phi^\ominus(AgCl, Cl^-) = 0.2223 \text{ V}, \phi^\ominus(AgBr, Br^-) = 0.0713 \text{ V}$$

4237 [答]



$$E = E^\ominus - RT/F \times \ln[a(Cl^-)/a(Br^-)] = 0.2223 - 0.0713 = 0.1510 \text{ V}$$

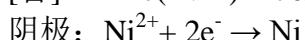
$$\Delta_f G_m = -zEF < 0 \text{ 反应自发进行}$$

(4913) 用镍作电极，镀镍溶液中  $NiSO_4 \cdot 5H_2O$  含量为  $270 \text{ g dm}^{-3}$ （溶液中还有  $Na_2SO_4, MgSO_4, NaCl$  等物质），已知氢在镍上的超电势为  $0.42 \text{ V}$ ，氧在镍上的超电势为  $0.1 \text{ V}$ ，问在阴极和阳极上首先析出（或溶解）的可能是哪种物质？

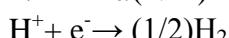
$$\text{已知 } 298 \text{ K 时, } \phi^\ominus(Ni^{2+}/Ni) = -0.25 \text{ V}, \phi^\ominus(Na^+/Na) = -2.714 \text{ V},$$

$$\phi^\ominus(Mg^{2+}/Mg) = -2.363 \text{ V}, \phi^\ominus(O_2/H_2O, Pt) = 1.23 \text{ V}, M_r(NiSO_4 \cdot 5H_2O) = 245.$$

4913 [答]  $c(Ni^{2+}) = 270/245 = 1.102 \text{ mol dm}^{-3}$

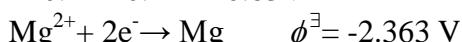


$$\phi_R = \phi^\ominus + RT/2F \times \ln a(Ni^{2+}) = -0.249 \text{ V} \quad \phi^\ominus = -0.25 \text{ V}$$

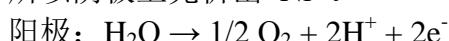


$$\phi_R = \phi^\ominus + RT/F \times \ln a(H^+)/[p(H_2)/p^\ominus]^{1/2} = -0.414 \text{ V} \quad a(H^+) = 10^{-7}$$

$$\phi_{IR} = \phi_R - \eta = -0.414 - 0.42 = -0.83 \text{ V}$$



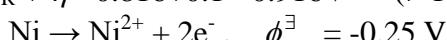
所以阴极上先析出 Ni。



$$\phi_R = \phi^\ominus + RT/2F \times \ln \{a(H^+)^2 [p(O_2)/p^\ominus]^{1/2}\} = 0.816$$

$$P_{O_2} = p^\ominus \quad a(H^+) = 10^{-7}$$

$$\phi_{IR} = \phi_R + \eta = 0.816 + 0.1 = 0.916 \text{ V} \quad (\neq 1.7 \text{ V} \text{ Pt 电极})$$



所以阳极上是 Ni 溶解

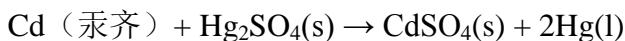
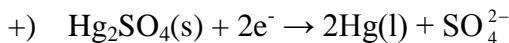
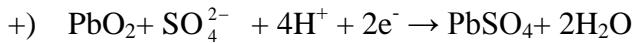
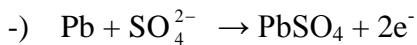
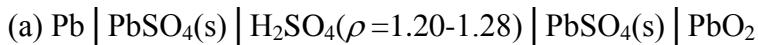
#### 四、问答题

设计下列电池，并写出电极、电池反应。

(A) 铅蓄电池

(B) 常用韦斯顿标准电池

5151 [答]



或  $\text{Cd}(12.5\% \text{汞齐}) \mid \text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}(\text{s}) \mid \text{CdSO}_4(\text{sat}) \mid \text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}(\text{s}) \mid \text{Hg}_2\text{SO}_4(\text{s}) + \text{Hg(l)}$

(3875) 有三种配合物 A、B、C，它们是硝基氨合钴(III)八面体配体的氯化物，可写为  $[\text{Co(III)}(\text{NH}_3)_x(\text{NO}_2)_y]\text{Cl}_z$ ，但其中有一个配合物  $y = 0$ ，三种配合物分别是 1-1 价、1-2 价、1-3 价电解质。请根据摩尔电导的测定值，并根据盎萨格理论  $\Lambda_m =$

$\Lambda_m^\infty - K \sqrt{c}$  确定 A、B、C 三种配合物的型式，并写出分子式。

已知

$c / \text{mol dm}^{-3}$	$\Lambda_m / (\text{S m}^2 \text{ mol}^{-1})$		
	A	B	C
0.00391	128.7	155.7	106.8
0.00781	123.1	147.9	102.9

3875[答]  $K$  值是电解质不同类型随浓度改变对电导的影响或者是在一定浓度范围内库仑引力强弱的反映。

根据盎萨格公式  $\Lambda_m = \Lambda_m^0 - Kc^{1/2}$

$$K = (\Lambda_{m,1} - \Lambda_{m,2}) / (\sqrt{c_2} - \sqrt{c_1})$$

由上式求得  $K_A = 216$      $K_B = 301$      $K_C = 150$

即  $K_B > K_A > K_C$  可得

B 3-1 型电解质  $[\text{Co(III)}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$

A 2-1 型电解质  $[\text{Co(III)}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_2)]\text{Cl}_2$

C 1-1 型电解质  $[\text{Co(III)}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}$

(4615) 在 25℃时，利用下述反应设计电池，怎样才能使该可逆电池的电动势变为零？



已知 25℃时,  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$  的标准电极电位为 0.337 V。

(4615) [答] 设计电池:



$$E = E^\ominus - RT/2F \times \ln[a^2(\text{H}^+)/a(\text{Cu}^{2+})]$$

$$= \phi^\ominus(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - 0.05916/2 \lg[a^2(\text{H}^+)/a(\text{Cu}^{2+})]$$

(1) 对  $\text{HCl}$  而言:  $a = (\gamma_\pm)^2(m/m^\ominus)^2$ , 若取  $a_+ = a_-$ ,  $\gamma_\pm = 1$

$$\text{则 } (a_+)^2 = (m/m^\ominus)^2$$

(2) 对  $\text{CuSO}_4$  而言:  $a = (\gamma_\pm)^2(m/m^\ominus)^2$ , 若取  $a_+ = a_-$ ,  $\gamma_\pm = 1$

$$\text{则 } a_+ = m/m^\ominus$$

$$E = \phi^\ominus(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - 0.02958 \lg[(m(\text{HCl}))^2/m(\text{CuSO}_4)]$$

欲使  $E = 0$  必须满足

$$(m(\text{HCl}))^2/m(\text{CuSO}_4) = 2.48 \times 10^{11}$$