

苏州大学 物理化学（一）下 课程第一次小测验

1. （25 分）298K 时，配制 AgBr 饱和水溶液的纯水电导率为 $5.5 \times 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ ，相同温度下 AgBr(s) 的溶度积 K_{sp} 为 6.3×10^{-13} ，求该 AgBr 饱和水溶液的电导率。已知 298K 时：

$$\Lambda_{\text{m}}^{\infty}(\text{Ag}^{+}) = 6.19 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}, \quad \Lambda_{\text{m}}^{\infty}(\text{Br}^{-}) = 7.84 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}。$$

2. （20 分）PbO₂(s) 可在 HNO₃ 的作用下将 Mn²⁺ 氧化成 MnO₄⁻，反应方程式为：
 $5 \text{PbO}_2 + 2 \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}^{+} \longrightarrow 2 \text{MnO}_4^{-} + 5 \text{Pb}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O}$

$$\text{已知 } \varphi^{\ominus}(\text{PbO}_2, \text{H}^{+}, \text{Pb}^{2+}) = 1.46 \text{ V}, \quad \varphi^{\ominus}(\text{MnO}_4^{-}, \text{H}^{+}, \text{Mn}^{2+}) = 1.51 \text{ V}$$

- (1) 将上述反应设计成可逆电池，并写出电极反应、电池反应进行验证。
(2) 何种情况下该反应能够自发进行？

3. （25 分）

在 298K 时，浓度为 $0.02 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的醋酸水溶液的摩尔电导率是 $1.62 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ ，而其极限摩尔电导率是为 $3.91 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。
计算：

- (1) $0.02 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的醋酸水溶液在 298K 时的 pH 值；
(2) 298K， $0.2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的醋酸水溶液的摩尔电导率和 pH。

4. （30 分）

298 K 时，有下列电池：

$\text{Pt(s)}, \text{Cl}_2(p^{\ominus}) | \text{HCl}(0.05 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}) | \text{AgCl(s)} | \text{Ag(s)}$ ，试求：

- (1) 电池的电动势；
(2) 电动势温度系数和有 2 mol 电子电量可逆输出时的热效应；
(3) AgCl(s) 的分解压。

已知 $\Delta_{\text{f}}H_{\text{m}}^{\ominus}(\text{AgCl}) = -127.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，Ag(s)，AgCl(s) 和 Cl₂(g) 的规定熵值 S_{m}^{\ominus}

分别为：42.7，96.1 和 $243.9 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

1. 298K时, 配制AgBr饱和水溶液的纯水电导率为 $5.5 \times 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$, 相同温度下AgBr(s)的溶度积 K_{sp} 为 6.3×10^{-13} , 求该AgBr饱和水溶液的电导率。已知298K时:

$$\Lambda_{\text{m}}^{\infty}(\text{Ag}^+) = 6.19 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}, \quad \Lambda_{\text{m}}^{\infty}(\text{Br}^-) = 7.84 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}。$$

解: $\Lambda_{\text{m}}^{\infty}(\text{AgBr}) = \Lambda_{\text{m}}^{\infty}(\text{Ag}^+) + \Lambda_{\text{m}}^{\infty}(\text{Br}^-) = 1.403 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$

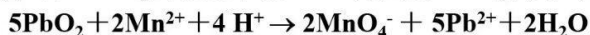
$$c(\text{AgBr})/\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} = (K_{\text{sp}})^{\frac{1}{2}} = 7.937 \times 10^{-7}$$

$$c(\text{AgBr}) = 7.937 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} = 7.937 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$$

$$\kappa(\text{AgBr}) = \Lambda_{\text{m}}(\text{AgBr})c(\text{AgBr}) \approx \Lambda_{\text{m}}^{\infty}(\text{AgBr})c(\text{AgBr}) = 1.114 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$$

$$\kappa(\text{AgBr溶液}) = \kappa(\text{AgBr}) + \kappa(\text{H}_2\text{O}) = 1.664 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$$

2. $\text{PbO}_2(\text{s})$ 可在 HNO_3 的作用下将 Mn^{2+} 氧化成 MnO_4^- , 反应方程式为:

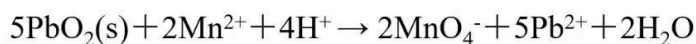
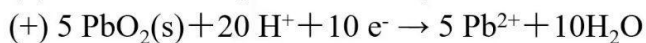
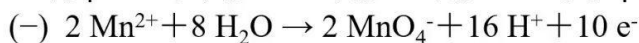
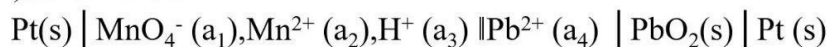


已知 $\varphi^{\ominus}(\text{PbO}_2, \text{H}^+, \text{Pb}^{2+}) = 1.46 \text{ V}$, $\varphi^{\ominus}(\text{MnO}_4^-, \text{H}^+, \text{Mn}^{2+}) = 1.51 \text{ V}$

(1) 将上述反应设计成可逆电池, 并写出电极反应、电池反应进行验证。

(2) 何种情况下该反应能够自发进行?

解: (1) 设计电池为



$$(2) E^{\ominus} = \varphi_{+}^{\ominus} - \varphi_{-}^{\ominus} = 1.46 \text{ V} - 1.51 \text{ V} = -0.05 \text{ V} < 0$$

处于标准态时电池为非自发, 所给反应不能自发进行, 只有调配离子浓度, 使 $E > 0$, 反应才能进行。

3. 在298K时, 浓度为 $0.02 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的醋酸水溶液的摩尔电导率是 $1.62 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$, 而其极限摩尔电导率为 $3.91 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。试计算:

(1) $0.02 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的醋酸水溶液在298K时的pH值;

(2) 298K, $0.2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的醋酸水溶液的摩尔电导率和pH。

解: (1) $\alpha = \frac{\Lambda(\text{HAc})}{\Lambda_{\text{m}}^{\infty}(\text{HAc})} = \frac{1.62 \times 10^{-3}}{3.91 \times 10^{-2}} = 0.0414$ $c(\text{H}^+) = c\alpha = 0.02 \times 0.0414 = 8.28 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

$$\text{pH} = -\lg \left[\frac{c(\text{H}^+)}{\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}} \right] = -\lg 8.28 \times 10^{-4} = 3.082$$

(2) $K_a^{\ominus} = \frac{\alpha^2}{1-\alpha} \left(\frac{c}{c^{\ominus}} \right) = \frac{0.0414^2}{1-0.0414} \times 0.02 = 3.576 \times 10^{-5}$ 当 $c=0.2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 时, $\alpha=0.0133$

$$\text{pH} = -\lg \left[\frac{c(\text{H}^+)}{\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}} \right] = -\lg(0.2 \times 0.0133) = 2.575$$

$$\Lambda_{\text{m}}(\text{HAc}) = \alpha' \Lambda_{\text{m}}^{\infty}(\text{HAc}) = 0.0133 \times 3.91 \times 10^{-2} = 5.20 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

4. 298 K时, 有下列电池:

$\text{Pt(s)} | \text{Cl}_2(p^{\ominus}) | \text{HCl}(0.05 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}) | \text{AgCl(s)} | \text{Ag(s)}$, 试求: (1) 电池的电动势; (2) 电动势温度系数和有2 mol电子电量可逆输出时的热效应; (3) AgCl(s) 的分解压。

已知 $\Delta_f H_{\text{m}}^{\ominus}(\text{AgCl}) = -127.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, Ag(s) , AgCl(s) 和 $\text{Cl}_2(\text{g})$ 的规定熵值 S_{m}^{\ominus}

分别为: 42.7, 96.1和 $243.9 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

解: (1) 电池反应为: $2\text{AgCl(s)} \rightarrow 2\text{Ag(s)} + \text{Cl}_2(p^{\ominus})$ $E = E^{\ominus} = -\frac{\Delta_r G_{\text{m}}^{\ominus}}{zF} = -\frac{\Delta_r H_{\text{m}}^{\ominus} - T \Delta_r S_{\text{m}}^{\ominus}}{zF}$

$$\Delta_r H_{\text{m}}^{\ominus} = -2 \times \Delta_f H_{\text{m}}^{\ominus}(\text{AgCl}) = 2.54 \times 10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S_{\text{m}}^{\ominus} = 2(42.70 + \frac{1}{2}(243.9) - 96.1) = 137.1 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \text{得 } E = -1.104 \text{ V}$$

(2) $Q_r = T \Delta_r S_{\text{m}}^{\ominus} = 298 \times 137.1 = 4.086 \times 10^4 \text{ J}$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta_r S_{\text{m}}^{\ominus}}{zF} = \frac{137.1}{193000} = 7.104 \times 10^{-4} \text{ V} \cdot \text{K}^{-1}$$

(3) $\ln K_p^{\ominus} = \frac{zE^{\ominus}F}{RT} = \frac{2 \times (-1.104) \times 96500}{8.314 \times 298} = -86.00$ $K_p^{\ominus} = 4.474 \times 10^{-38}$

$$\frac{p_{\text{Cl}_2}}{p^{\ominus}} = K_p^{\ominus} \Rightarrow p_{\text{Cl}_2} = 4.474 \times 10^{-38} \times 100000 = 4.474 \times 10^{-33} \text{ Pa}$$