

# 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  $\text{AgBr}$  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  $\text{AgBr}(\text{s})$  的溶度积  $K_{\text{sp}}$  为  $6.3 \times 10^{-13}$ , 求该  $\text{AgBr}$  饱和水溶液的电导率。已知 298K 时:

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

2. (20 分)  $\text{PbO}_2(\text{s})$  可在  $\text{HNO}_3$  的作用下将  $\text{Mn}^{2+}$  氧化成  $\text{MnO}_4^-$ , 反应方程式为:  
$$5 \text{ PbO}_2 + 2 \text{ Mn}^{2+} + 4 \text{ H}^+ \longrightarrow 2 \text{ MnO}_4^- + 5 \text{ Pb}^{2+} + 2 \text{ H}_2\text{O}$$

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?

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:

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

已知  $\Delta_f H_m^\ominus(\text{AgCl}) = -127.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\text{Ag}(\text{s})$ ,  $\text{AgCl}(\text{s})$  和  $\text{Cl}_2(\text{g})$  的规定熵值  $S_m^\ominus$  分别为: 42.7, 96.1 和  $243.9 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

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 $K_{\text{sp}}$ 为 $6.3 \times 10^{-13}$ ，求该AgBr饱和水溶液的电导率。已知298K时：

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

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

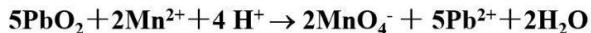
$$c(\text{AgBr})/\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} = (K_{\text{sp}})^{\frac{1}{2}} = 7.937 \times 10^{-7}$$

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

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

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

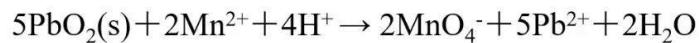
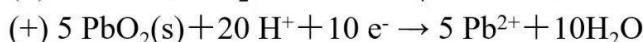
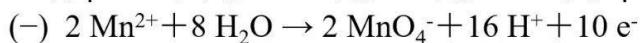
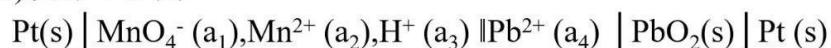
2. PbO<sub>2</sub>(s)可在HNO<sub>3</sub>的作用下将Mn<sup>2+</sup>氧化成 MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>，反应方程式为：



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

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

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

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

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

4. 298 K时，有下列电池：

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

已知 $\Delta_r H_m^\ominus(\text{AgCl}) = -127.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ， $\text{Ag(s)}$ ， $\text{AgCl(s)}$ 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： $2\text{AgCl(s)} \rightarrow 2\text{Ag(s)} + \text{Cl}_2(p^\ominus)$        $E = E^\ominus = -\frac{\Delta_r G_m^\ominus}{zF} = -\frac{\Delta_r H_m^\ominus - T\Delta_r S_m^\ominus}{zF}$

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

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

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

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

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

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