

一、选择题

1、298K, 当  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液的浓度从  $0.01\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  增加到  $0.1\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  时, 其电导率  $\kappa$  和摩尔电导率  $\Lambda_m$  将 **D**.

- A、 $\kappa$  减小,  $\Lambda_m$  增加      B、 $\kappa$  增加,  $\Lambda_m$  增加  
C、 $\kappa$  减小,  $\Lambda_m$  减小      D、 $\kappa$  增加,  $\Lambda_m$  减小

2、已知  $M_r(\text{Cu}) = 63.5$ , 在一精炼铜的电解池中通过 2000A 的电流, 1h 后, 在阴极析出铜的质量为 **D**.

- A、74.6g      B、78.9g      C、4738g      D、2369g

$$Q = I t$$

3600s

3、用同一电导池分别测定浓度为 (1)  $0.01\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  和 (2)  $0.1\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  的两个电解池溶液, 其电阻分别为  $1000\Omega$  和  $500\Omega$ , 则 (1) 和 (2) 的摩尔电导率之比  $\Lambda_m(1) : \Lambda_m(2)$  为 **B**.

- A、1:5      B、5:1      C、10:5      D、5:10

$$3. \lambda_m = \frac{K}{C} \quad K = G \cdot K_{\text{cell}}$$

$$\frac{\lambda_m(1)}{\lambda_m(2)} = \frac{R_2 / C_1}{R_1 / C_2} = 5:1$$

4、以下五种电解质溶液的浓度都是  $0.1\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ : (1)  $\text{NaNO}_3$ ; (2)  $\text{NaCl}$ ; (3)  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ; (4)  $\text{NaCl}$ ; (5)  $\text{H}_2\text{O}$ .  $\text{AgCl}(s)$  在体积相同的这些溶液中溶解的量由小到大排列次序正确的是 **D**.

- A、(5) < (4) < (1) < (2) < (3)  
B、(4) < (5) < (2) < (1) < (3)  
C、(4) < (5) < (3) < (1) < (2)  
D、(4) < (5) < (1) < (3) < (2)

I

$\text{NaCl}$  同离子效应

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  离子强度大于  $\text{NaNO}_3$

5、已知电极  $\text{Tl}^{3+}, \text{Tl}^+ | \text{Pt}$  的电极电势  $E_{\text{Tl}^{3+} | \text{Tl}^+}^\ominus = 1.250\text{V}$ , 电极  $\text{Tl}^+ | \text{Tl}(s)$  的电极电势  $E_{\text{Tl}^+ | \text{Tl}}^\ominus = -0.336\text{V}$ , 则电极  $\text{Tl}^{3+} | \text{Tl}(s)$  的电极电势  $E_{\text{Tl}^{3+} | \text{Tl}}^\ominus$  为 **B**.

- A、2.164V      B、0.721V      C、0.914V      D、1.586V

I

$$\Delta_r G_m(1) = -2 E_{\text{Tl}^{3+} | \text{Tl}^+} F$$

$$\Delta_r G_m(2) = -E_{\text{Tl}^+ | \text{Tl}} F$$

$$\Delta_r G_m(3) = -3 E_{\text{Tl}^{3+} | \text{Tl}} F$$

$$\Delta_r G_m(3) = \Delta_r G_m(1) + \Delta_r G_m(2)$$

6、298K 时以下两个电池反应都为  $Cu(s) + Cu^{2+}(a_2) = 2Cu^+(a_1)$ :

(1)  $Cu(s)|Cu^+(a_1)||Cu^+(a_1), Cu^{2+}(a_2)|Pt$

(2)  $Cu(s)|Cu^{2+}(a_2)||Cu^+(a_1), Cu^{2+}(a_2)|Pt$

则两个电池的  $E^\theta$  和  $\Delta_r G_m^\theta$  之间的关系为 **B**。 I 转移电子数不同

A、 $E^\theta$  和  $\Delta_r G_m^\theta$  都相同

B、 $E^\theta$  不同,  $\Delta_r G_m^\theta$  相同

C、 $E^\theta$  和  $\Delta_r G_m^\theta$  都不同

D、 $E^\theta$  相同,  $\Delta_r G_m^\theta$  不同

7、在标准压力下用铜电极电解  $CuCl_2$  的浓溶液, 已知  $E^\theta_{Cu^{2+}|Cu} = 0.34 V$ ,  $E^\theta_{O_2|H^+, H_2O} = 1.23 V$ ,

$E^\theta_{Cl_2|Cl^-} = 1.36$ , 若不考虑超电势, 在阳极上首先发生的反应是 **D**。

A、析出氧气

B、析出氯气

C、析出铜

D、铜电极氧化

8、298K 时, 已知  $E^\theta_{Au^+|Au} = 1.68 V$ ,  $E^\theta_{Au^{3+}|Au} = 1.50 V$ ,  $E^\theta_{Fe^{3+}|Fe^{2+}} = 0.77 V$ , 则反应  $2Fe^{2+} +$

$Au^{3+} = 2Fe^{3+} + Au^+$  的标准平衡常数  $K_a^\theta$  等于 **A**。

A、 $4.5 \times 10^{21}$

B、 $5.0 \times 10^{24}$

C、 $2.4 \times 10^{15}$

D、 $1.1 \times 10^{-20}$

8. 先求  $E^\theta_{Au^{3+}|Au^+}$  再用  $E^\theta_{Au^{3+}|Au^+} - E^\theta_{Fe^{3+}|Fe^{2+}} = E^\theta$

然后  $E^\theta = -\frac{RT}{2F} \ln K_a^\theta$

9 下列哪个可以计算  $K_{sp}^\theta(AgCl)$ : **D**

A   $Pt|Cl_2(p_{Cl_2})|HCl(m)||AgNO_3(a)|Ag(s)$

B   $Ag(s)|AgCl(s)|HCl(m)|Cl_2(p_{Cl_2})|Pt(s)$

C   $Ag(s)|AgCl(s)|HCl(m)||AgNO_3(a)|Pt(s)$

D  $Ag(s)|AgNO_3(a)||HCl(m)|AgCl(s)|Ag(s)$

10、下列描述不属于可逆电池特性的是 **D**。

A、充、放电时电流无限小

B、电池工作过程时热力学可逆过程

C、充、放电时互为逆反应

D、电池反应的  $\Delta_r G_m = 0$

## 二、计算题

1、浓度为 0.001 M 的  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  溶液，其  $\kappa = 2.6 \times 10^{-2} \text{S} \cdot \text{m}^{-1}$ ，此溶液中  $\text{Na}^+$  的摩尔电导  $\lambda(\text{Na}^+) = 50 \times 10^{-4} \text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(1) 计算  $\frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-}$  的摩尔电导；

(2) 如果此 0.001M 的  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  溶液被  $\text{CuSO}_4$  饱和，则电导率增加到  $7.0 \times 10^{-2} \text{S} \cdot \text{m}^{-1}$ ，并已知  $\frac{1}{2}\text{Cu}^{2+}$  的摩尔电导为  $60 \times 10^{-4} \text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ ，计算  $\text{CuSO}_4$  的溶度积常数。

$$\begin{aligned}\Lambda_m\left(\frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-}\right) &= [\Lambda_m(\text{Na}_2\text{SO}_4) - 2\Lambda_m(\text{Na}^+)] \times \frac{1}{2} \\ &= (260 \times 10^{-4} - 2 \times 50 \times 10^{-4}) \times \frac{1}{2} \text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 80 \times 10^{-4} \text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$(2) \quad \kappa' = \kappa(\text{总}) - \kappa = (7.0 - 2.6) \times 10^{-2} \text{S} \cdot \text{m}^{-1} = 4.4 \times 10^{-2} \text{S} \cdot \text{m}^{-1}$$

$$\Lambda_m' = \Lambda_m(\text{Cu}^{2+}) + \Lambda_m\left(\frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-}\right) = (60 + 80) \times 10^{-4} = 140 \times 10^{-4} \text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$c' = \frac{\kappa'}{1000 \Lambda_m'} = \frac{4.4 \times 10^{-2}}{1000 \times 140 \times 10^{-4}} = 1.5715 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$[\text{Cu}^{2+}] = 1.5715 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}, \quad [\text{SO}_4^{2-}] = 1.5715 \times 10^{-3} + 0.001$$

$$[\text{SO}_4^{2-}] = 1.5715 \times 10^{-3} + 0.001 = 2.5715 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

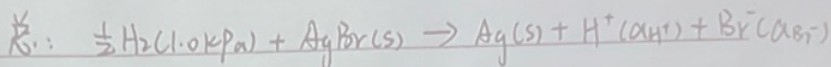
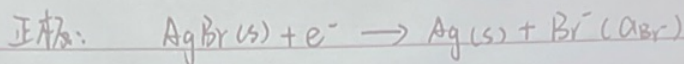
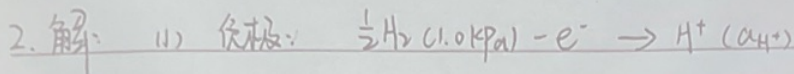
$$K_{sp} = [\text{Cu}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = 4.041 \times 10^{-6} \text{mol}^2 \cdot \text{dm}^{-6}$$

2、有电池  $\text{Pt}|\text{H}_2(1.0\text{kPa})|\text{HBr}(0.1\text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1})|\text{AgBr}(\text{s})|\text{Ag}(\text{s})$ , 已知在 298 K 时的电动势  $E = 0.165\text{ V}$ ,  $\text{AgBr}(\text{s})$  的活度积常数  $K_{\text{ap}}^{\ominus} = 1.0 \times 10^{-12}$ , 金属银电极的标准电极电势  $E_{\text{Ag}^+|\text{Ag}}^{\ominus} = 0.799\text{ V}$ 。

(1) 写出电极反应和电池反应。

(2) 计算电池的标准电动势  $E^{\ominus}$ 。

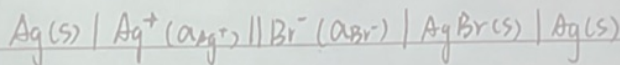
(3) 计算  $\text{HBr}(0.1\text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1})$  的平均活度因子  $\gamma_{\pm}$ , 设氢气是理想气体。



(2)  $E^{\ominus} = E^{\ominus}(\text{+}) - E^{\ominus}(\text{-}) = E_{\text{Br}^-|\text{AgBr}|\text{Ag}}^{\ominus} - E_{\text{H}^+|\text{H}_2}^{\ominus}$

$= E_{\text{Br}^-|\text{AgBr}|\text{Ag}}^{\ominus}$

为计算  $E_{\text{Br}^-|\text{AgBr}|\text{Ag}}^{\ominus}$  需设计一个电池反应, 即:



该电池反应为  $\text{AgBr}(\text{s}) \rightarrow \text{Ag}^+(\text{a}_{\text{Ag}^+}) + \text{Br}^-(\text{a}_{\text{Br}^-})$

该设计电池的标准电动势  $E_2^{\ominus}$  为:

$E_2^{\ominus} = E_{\text{Br}^-|\text{AgBr}|\text{Ag}}^{\ominus} - E_{\text{Ag}^+|\text{Ag}}^{\ominus} = \frac{RT}{zF} \ln K_{\text{ap}}^{\ominus}$

$E_{\text{Br}^-|\text{AgBr}|\text{Ag}}^{\ominus} = \frac{RT}{zF} \ln K_{\text{ap}}^{\ominus} + E_{\text{Ag}^+|\text{Ag}}^{\ominus}$

$= \frac{8.314 \times 298}{1 \times 96500} \ln(1.0 \times 10^{-12}) + 0.799 = 0.090\text{ V}$

$\therefore E^{\ominus} = E_{\text{Br}^-|\text{AgBr}|\text{Ag}}^{\ominus} = 0.090\text{ V}$

(3)  $E = E^{\ominus} - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{Ag}^+} a_{\text{Br}^-}}{a_{\text{H}_2}} = E^{\ominus} - \frac{RT}{zF} \ln \frac{(c_{\text{H}^+}/m^{\ominus})^2}{(p_{\text{H}_2}/p^{\ominus})^2}$

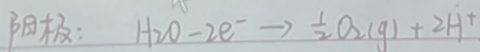
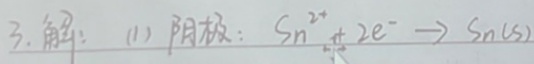
$0.165\text{ V} = 0.090\text{ V} - \frac{8.314 \times 298}{1 \times 96500} \ln \frac{c_{\text{H}^+}^2 \times 0.1^2}{(1.0/100)^2} \text{ V}$

$\Rightarrow \gamma_{\pm} = 0.734$

3、用 Pt 做电极电解  $\text{SnCl}_2$  水溶液，在阴极上因  $\text{H}_2$  有超电势故只析出  $\text{Sn}(\text{s})$ ，在阳极上析出  $\text{O}_2$ ，已知  $a(\text{Sn}^{2+}) = 0.10$ ， $a(\text{H}^+) = 0.010$ ，氧在阳极上析出的超电势为  $0.500 \text{ V}$ 。已知：  
 $\varphi^\ominus(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) = -0.140 \text{ V}$ ， $\varphi^\ominus(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1.23 \text{ V}$ 。

(1) 写出电极反应，计算实际分解电压；

(2) 若氢在阴极上析出时的超电势为  $0.500 \text{ V}$ ，试问要使  $a(\text{Sn}^{2+})$  降至何值时，才开始析出氢气？



$$\phi_{\text{阴}} = \varphi^\ominus(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) + \frac{RT}{2F} \ln a(\text{Sn}^{2+}) = -0.170 \text{ V}$$

$$\phi_{\text{阳}} = \varphi^\ominus(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) + \frac{RT}{2F} \ln a^2 \text{H}^+ + \eta(\text{O}_2) = 1.612 \text{ V}$$

$$E_{\text{分解}} = \phi_{\text{阳}} - \phi_{\text{阴}} = 1.612 + 0.170 = 1.782 \text{ V}$$

(2) 当  $\text{H}_2$  析出时，  $\varphi(\text{H}^+/\text{H}_2) = \eta(\text{H}_2) = \varphi(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn})$

$$\frac{RT}{2F} \ln a^2 \text{H}^+ - \eta(\text{H}_2) = \varphi^\ominus(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) + \frac{RT}{2F} \ln a(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn})$$

$$a(\text{H}^+) = 0.01 + [0.1 - \alpha(\text{Sn}^{2+})] \times 2 \quad \alpha(\text{Sn}^{2+}) \ll \alpha(\text{H}^+)$$

$$= 0.21$$

$$\Rightarrow \alpha(\text{Sn}^{2+}) = 2.9 \times 10^{-4}$$

1101C-08 201412-2500