

期中测试分析

1、总结本学期所学哪些量可测，哪些量不可测。

• 电解质

- 电阻、电导、电导率、摩尔电导率、电导池常数
- 活度、离子平均活度、平均活度因子、平均质量摩尔浓度、离子活度、离子活度系数、离子迁移数、离子电迁移速率
- 解离度、解离平衡常数、难溶盐溶解度、水的离子积

• 可逆电池

- 电极电势、电池电动势、电池反应涉及到的热力学状态函数
- 电池温度系数

• 电解池

- 超电势、分解电压

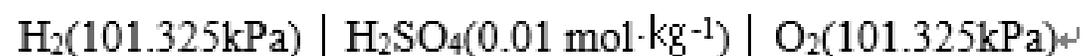
• 化学动力学基础（一）

- 反应速率、速率常数、反应分子数、反应级数、活化能

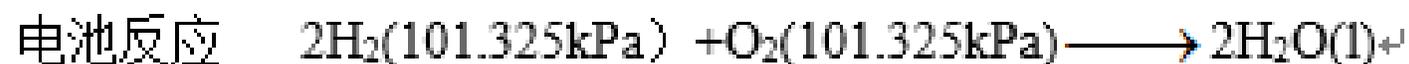
2、结合电解池的理论分解电压等于反电池电动势这一结论，谈谈如何理解电解时阴阳极发生电化学反应的顺序。

- 反电动势越小，电解反应越容易发生。
- 反电动势越小，则其正极电极电势越小，该正极是电解池的阳极产物形成的，因此，电解池的阳极电极电势越小，越优先反应。
- 对应的：反电动势的负极电极电势越大，反电动势越小，越容易反应。该负极是电解池的阴极产物形成的。

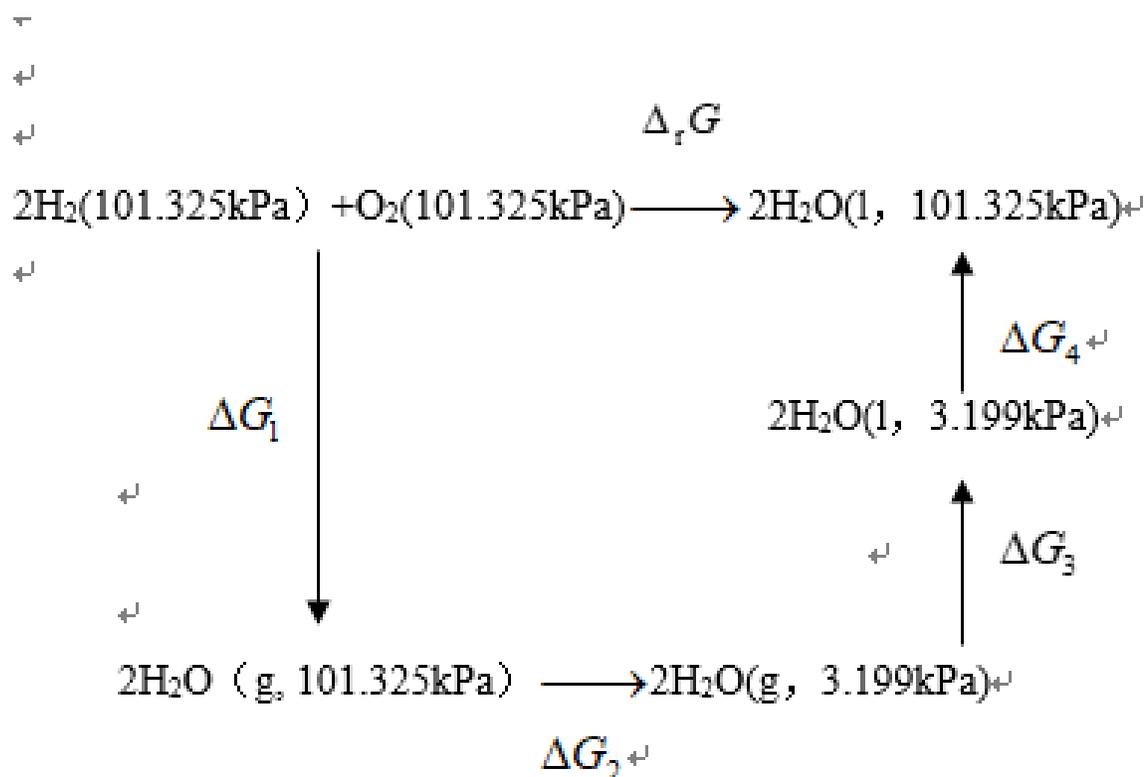
例9-20 已知298.15K时，反应 $2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \longrightarrow 2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$ 的标准平衡常数为 9.7×10^{-81} ，水的蒸气压为3.199kPa，试求298.15K时电池



的电动势。298.15K时的平衡常数是根据高温下的数据间接求出的，由于氧电极上的电极反应不易达到平衡，不能测出精确数值，可通过上述方法来计算该电池的电动势。



设计如下过程



$$\Delta_r G = \Delta G_1 + \Delta G_2 + \Delta G_3 + \Delta G_4 = -RT \ln \frac{1}{K^\theta} + 2RT \ln \left(\frac{3.199}{101.325} \right) + 0 + 0$$

$$\Delta_r G = -zFE = -4FE = RT \left[\ln \left(\frac{3.199}{101.325} \right)^2 + \ln K^\theta \right]$$

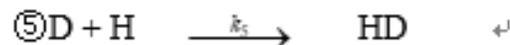
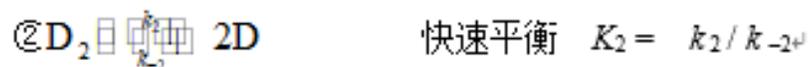
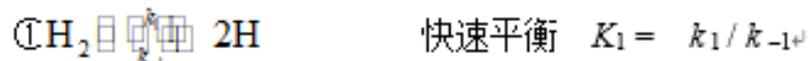
$$\therefore E = \left\{ -\frac{RT}{4F} \ln \left[\left(\frac{3.199}{101.325} \right)^2 \times 9.7 \times 10^{-81} \right] \right\} \text{V} = 1.227 \text{V}$$

【点评】这是一道原电池和热力学联系的题目，其关键在于正确写出原电池的反应后，利用题给信息设计合适的途径完成变化。

例7-11 反应 $\text{H}_2(\text{g}) + \text{D}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{HD}(\text{g})$ ，在恒容下用等物质的量的 H_2 和 D_2 反应，得以下实验数据

T/K	1008		946		
组别	1	2	3	4	5
p_0/Pa	533.3	1067	600	1067	4266
$t_{1/2}/\text{s}$	196	135	1330	1038	546

- (1) 求该反应的级数；
 (2) 若可能的反应历程为



对反应⑤中，由于 H 与 D 的浓度在系统中很小，故生成的 HD 可忽略不计。试写出反应的速率方程式，并验证 (1) 所得出的级数。

解 (1) 对上述反应, 假设, 且反应物起始浓度相等, 则 $t_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{k p_0^{n-1} (n-1)}$ †

$$n = 1 + \frac{\ln t_{1/2} - \ln t'_{1/2}}{\ln p_0' - \ln p_0} †$$

在 1008K 下, ①与②成一组, 用上式求出 $n = 1.54$ †

在 946K 下, ③与④成一组, 用上式求出 $n = 1.43$ †

④与⑤成一组, 用上式求出 $n = 1.46$ $\bar{n} = 1.48 \approx 1.5$ †

(2) 对①②平衡假设得 $p_H = (K_1 p_{H_2})^{1/2}$, $p_D = (K_2 p_{D_2})^{1/2}$ †

$$r = k_3 p_H p_{D_2} + k_4 p_D p_{H_2} = k_3 (K_1 p_{H_2})^{1/2} p_{D_2} + k_4 (K_2 p_{D_2})^{1/2} p_{H_2} †$$

由于是等分子反应, 用 $p_{D_2} = p_{H_2}$ 代入上式得 †

$$r = (k_3 K_1^{1/2} + k_4 K_2^{1/2}) p_{H_2}^{1.5} †$$

此速率方程与实验结果相符, 但仍需作进一步的实验证明该历程的正确性。 †

- (3) 利用阿伦尼乌斯公式求表观活化能。