

第八章 可逆电池的电动势及应用

一、选择题

1. 298 K 时, 应用盐桥将反应 $\text{H}^+ + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O}(l)$ 设计成的电池是:
()
(A) $\text{Pt}, \text{H}_2 | \text{OH}^- || \text{H}^+ | \text{H}_2, \text{Pt}$ (B) $\text{Pt}, \text{H}_2 | \text{H}^+ || \text{OH}^- | \text{H}_2, \text{Pt}$
(C) $\text{Pt}, \text{O}_2 | \text{H}^+ || \text{OH}^- | \text{O}_2, \text{Pt}$ (D) $\text{Pt}, \text{H}_2 | \text{H}^+ || \text{OH}^- | \text{O}_2, \text{Pt}$
2. 金属与溶液间电势差的大小和符号主要取决于:
()
(A) 金属的表面性质 (B) 溶液中金属离子的浓度
(C) 金属与溶液的接触面积 (D) 金属的本性和溶液中原有的金属离子浓度
3. 以下关于玻璃电极的说法正确的是:
()
(A) 玻璃电极是一种不可逆电极
(B) 玻璃电极的工作原理是根据膜内外溶液中被测离子的交换
(C) 玻璃电极易受溶液中存在的氧化剂、还原剂的干扰
(D) 玻璃电极是离子选择性电极的一种
4. 在电极分类中, 何者不属于氧化-还原电极? ()
(A) $\text{Pt} | \text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}$ (B) $\text{Pt} | \text{Tl}^{3+}, \text{Tl}^+$ (C) $\text{Pt}, \text{H}_2 | \text{H}^+$ (D) $\text{Pt} | \text{Sn}^{4+}, \text{Sn}^{2+}$
5. 有三种电极表示式: (1) $\text{Pt}, \text{H}_2(p^\ominus) | \text{H}^+(a=1)$, (2) $\text{Cu} | \text{Pt}, \text{H}_2(p^\ominus) | \text{H}^+(a=1)$, (3) $\text{Cu} | \text{Hg}(l) | \text{Pt}, \text{H}_2(p^\ominus) | \text{H}^+(a=1)$, 则氢电极的电极电势彼此关系为:
()
(A) 逐渐变大 (B) 逐渐变小 (C) 不能确定 (D) 彼此相等
6. 将反应 $\text{H}^+ + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O}$ 设计成可逆电池, 选出下列电池中正确的一个。 ()
(A) $\text{Pt} | \text{H}_2 | \text{H}^+(\text{aq}) || \text{OH}^- | \text{O}_2 | \text{Pt}$
(B) $\text{Pt} | \text{H}_2 | \text{NaOH}(\text{aq}) | \text{O}_2 | \text{Pt}$
(C) $\text{Pt} | \text{H}_2 | \text{NaOH}(\text{aq}) || \text{HCl}(\text{aq}) | \text{H}_2 | \text{Pt}$
(D) $\text{Pt} | \text{H}_2(p_1) | \text{H}_2\text{O}(l) | \text{H}_2(p_2) | \text{Pt}$
7. 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 $K_s=1$
8. 常用醌氢醌电极测定溶液的 pH 值, 下列对该电极的描述不准确的是:
()
(A) 醌氢醌在水中溶解度小, 易于建立平衡
(B) 电极属于氧化-还原电极

- (C) 可在 pH=0-14 的广泛范围内使用
(D) 操作方便, 精确度高
9. 用下列电池测溶液 pH。参比电极 $\parallel \text{H}^+(\text{pH}) \mid \text{H}_2(p^\ominus), \text{Pt}$, 设参比电极的 ϕ^\ominus 为 x , $2.303RT/F=0.059$, 测得电动势为 E , 则 pH 值的计算式为:
()
(A) $\text{pH} = (E+x)/0.059$ (B) $\text{pH} = -(E+x)/0.059$
(C) $\text{pH} = (0.059-x)/E$ (D) $\text{pH} = 0.059 x/E$
10. 下列电池中液接电势不能被忽略的是:
()
(A) $\text{Pt}, \text{H}_2(p_1) \mid \text{HCl}(m_1) \mid \text{H}_2(p_2), \text{Pt}$
(B) $\text{Pt}, \text{H}_2(p) \mid \text{HCl}(m_1) \parallel \text{HCl}(m_2) \mid \text{H}_2(p), \text{Pt}$
(C) $\text{Pt}, \text{H}_2(p) \mid \text{HCl}(m_1) \parallel \text{HCl}(m_2) \mid \text{H}_2(p), \text{Pt}$
(D) $\text{Pt}, \text{H}_2(p) \mid \text{HCl}(m_1) \mid \text{AgCl}, \text{Ag}-\text{Ag}, \text{AgCl} \mid \text{HCl}(m_2) \mid \text{H}_2(p), \text{Pt}$
11. 已知: (1) $\text{Cu} \mid \text{Cu}^{2+}(a_2) \parallel \text{Cu}^{2+}(a_1) \mid \text{Cu}$ 电动势为 E_1
(2) $\text{Pt} \mid \text{Cu}^{2+}(a_2), \text{Cu}^+(a') \parallel \text{Cu}^{2+}(a_1), \text{Cu}^+(a') \mid \text{Pt}$ 电动势为 E_2 , 则: ()
(A) $E_1=1/2E_2$ (B) $E_1=2E_2$ (C) $E_1=E_2$ (D) $E_1 \geq E_2$
12. 298 K 时, 已知 $\phi^\ominus(\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+})=0.77 \text{ V}$, $\phi^\ominus(\text{Sn}^{4+}, \text{Sn}^{2+})=0.15 \text{ V}$, 当这两个电极组成自发电池时, E^\ominus 为:
()
(A) 1.39 V (B) 0.62 V (C) 0.92 V (D) 1.07 V
13. 某电池电动势与温度的关系为:
 $E/\text{V} = 1.01845 - 4.05 \times 10^{-5} (t/^\circ\text{C} - 20) - 9.5 \times 10^{-7} (t/^\circ\text{C} - 20)^2$
298 K 时, 电池可逆放电, 则: ()
(A) $Q > 0$ (B) $Q < 0$ (C) $Q = 0$ (D) 不能确定
14. 在电极—溶液界面处形成双电层, 其中扩散层的厚度 δ 与溶液中相关离子浓度 m 的大小关系是:
()
(A) m 增大, δ 增大 (B) m 增大, δ 变小
(C) 两者无关 (D) 两者关系不确定
15. 下列电池不属于浓差电池的是:
()
(A) $\text{Tl}(\text{Hg})(a_1) \mid \text{Tl}^+(\text{aq}) \mid \text{Tl}(\text{Hg})(a_2)$
(B) $\text{Na}(\text{Hg})(a) \mid \text{NaCl}(m_1) \parallel \text{NaCl}(m_2) \mid \text{Na}(\text{Hg})(a)$
(C) $\text{Na}(\text{Hg})(a) \mid \text{NaCl}(m_1) \mid \text{AgCl}(\text{s}) \mid \text{Ag}(\text{s}) - \text{Ag}(\text{s}) \mid \text{AgCl}(\text{s}) \mid \text{NaCl}(m_2) \mid \text{Na}(\text{Hg})(a)$
(D) $\text{Ag}(\text{s}) \mid \text{AgCl}(\text{s}) \mid \text{NaCl}(\text{aq}) \mid \text{Na}(\text{Hg})(a) \mid \text{NaCl}(\text{CH}_3\text{CN 溶液}) \mid \text{Na}(\text{s})$
16. 298 K 时, 电池反应为 $\text{Zn}(\text{s}) + \text{Ni}^{2+}(a_1=1) = \text{Zn}^{2+}(a_2) + \text{Ni}(\text{s})$ 的电池的电动

势为 0.54 V, 已知 $\phi^{\ominus}(\text{Zn}^{2+}, \text{Zn}) = -0.763 \text{ V}$, $\phi^{\ominus}(\text{Ni}^{2+}, \text{Ni}) = -0.250 \text{ V}$, 则 Zn^{2+} 的活度 a_2 为:

()

- (A) 0.08 (B) 0.06 (C) 0.12 (D) 0.04

17. 298 K 时, 在电池 $\text{Pt} | \text{H}_2(p^{\ominus}) | \text{H}^+(a=1) || \text{CuSO}_4(0.01 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}) | \text{Cu(s)}$ 右边溶液中加入 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ 溶液时(不考虑稀释效应), 则电池的电动势将: ()

- (A) 上升 (B) 下降 (C) 基本不变 (D) 无法判断

18. 科尔劳乌施(Kohlrausch)从实验中总结出电解质溶液的摩尔电导率与其浓度成线性关系, $A_m = A_m^{\infty} - A\sqrt{c}$, 这一规律适用于:

()

- (A) 弱电解质 (B) 强电解质的稀溶液
(C) 无限稀溶液 (D) 浓度为 $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的溶液

19. 在还原性酸性溶液中, Zn 的腐蚀速度较 Fe 为小, 其原因是:

()

- (A) $\phi(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})_{(\text{平})} < \phi(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe})_{(\text{平})}$
(B) $\phi(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) < \phi(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe})$
(C) $\phi(\text{H}^+/\text{H}_2)_{(\text{平}, \text{Zn})} < \phi(\text{H}^+/\text{H}_2)_{(\text{平}, \text{Fe})}$
(D) $\phi(\text{H}^+/\text{H}_2)_{(\text{Zn})} < \phi(\text{H}^+/\text{H}_2)_{(\text{Fe})}$

20. 一贮水铁箱上被腐蚀了一个洞, 今用一金属片焊接在洞外面以堵漏, 为了延长铁箱的寿命, 选用哪种金属片为好?

()

- (A) 铜片 (B) 铁片 (C) 镀锡铁片 (D) 锌片

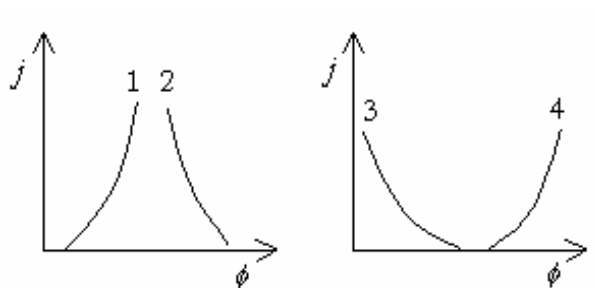
21. 金属活性排在 H_2 之前的金属离子, 如 Na^+ 能优先 H^+ 在汞阴极上析出, 这是由于:

()

- (A) $\phi^{\ominus}(\text{Na}^+/\text{Na}) < \phi^{\ominus}(\text{H}^+/\text{H}_2)$ (B) $\eta(\text{Na}) < \eta(\text{H}_2)$
(C) $\phi(\text{Na}^+/\text{Na}) < \phi(\text{H}^+/\text{H}_2)$
(D) H_2 在汞上析出有很大的超电势, 以至于 $\phi(\text{Na}^+/\text{Na}) > \phi(\text{H}^+/\text{H}_2)$

22. 下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:

()



- (A) 曲线 1 (B) 曲线 2 (C) 曲线 3 (D) 曲线 4
23. 电池在恒温、恒压及可逆情况下放电, 则其与环境的热交换为
()
(A) $\Delta_r H$ (B) $T\Delta_r S$ (C) 一定为零 (D) 与 $\Delta_r H$ 与 $T\Delta_r S$ 均无关
24. 极谱分析仪所用的测量阴极属于下列哪一种?
()
(A) 浓差极化电极 (B) 电化学极化电极
(C) 难极化电极 (D) 理想可逆电极
25. 对于 Weston 标准电池, 下列叙述不正确的是: ()
(A) 温度系数小 (B) 为可逆电池
(C) 正极为含 12.5% 镉的汞齐 (D) 电池电动势长期保持稳定不变
26. 若某电池反应的热效应是负值, 此电池进行可逆工作时, 与环境交换的热:
()
(A) 放热 (B) 吸热 (C) 无热 (D) 无法确定
27. 下列电池中, 哪个电池反应不可逆: ()
(A) $\text{Zn} / \text{Zn}^{2+} // \text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$ (B) $\text{Zn} / \text{H}_2\text{SO}_4 / \text{Cu}$
(C) $\text{Pt}, \text{H}_2(\text{g}) / \text{HCl}(\text{aq}) / \text{AgCl} + \text{Ag}$ (D) $\text{Pb}, \text{PbSO}_4 / \text{H}_2\text{SO}_4 / \text{PbSO}_4 + \text{PbO}_2$
28. 在恒温恒压条件下, 以实际工作电压 E' 放电过程中, 电池的反应热 Q 等于:
()
(A) $\Delta H - zFE'$ (B) $\Delta H + zFE'$ (C) $T\Delta S$ (D) $T\Delta S - zFE'$

二、填空题

- 用 Ag 棒插入 AgNO_3 溶液, 用 Zn 棒插入 ZnCl_2 溶液, 用盐桥相连, 组成自发电池的书面表示式为: _____, 所用的盐桥是_____。
- 电池 $\text{Pt} | \text{H}_2(101.325 \text{ kPa}) || \text{HCl}(\gamma_{\pm}, m) | \text{Hg}_2\text{Cl}_2 | \text{Hg} | \text{Pt}$ 根据能斯特公式其电动势 $E =$ _____, 得到 $\lg \gamma_{\pm} =$ _____。因此可以用测定电池电动势的方法求电解质的离子平均活度系数。
- 测定电动势必须在_____ = 0 条件下进行, 因此采用 _____ 法。
- 写出 25°C 时, 电池 $\text{Sb}(\text{s}) | \text{Sb}_2\text{O}_3(\text{s}) | \text{KOH}(m), \text{KCl}(m') | \text{H}_2(\text{g}, p^\ominus), \text{Pt}$ 的负极反应_____, 以及电池的总反应_____。

三、计算题

1. 在 298K 有电池: $\text{Pt}, \text{H}_2(\text{P}^\ominus) \mid \text{HI}(\text{m}) \mid \text{AuI}(\text{s}) + \text{Au}(\text{s})$, 已知当 HI 浓度 $\text{m}=1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时, $E=0.97\text{V}$; 当 $\text{m}=3.0 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时, $E=0.41\text{V}$, 电极 $\text{Au}^+ \mid \text{Au}(\text{s})$ 的 ϕ^\ominus 为 1.68V , 试求:

(1) HI 溶液的浓度为 $3.0 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时的 γ_{\pm} 。

(2) $\text{AuI}(\text{s})$ 的活度积 K_a 。

(答案 $\gamma_{\pm}=1.818$ $K_{ap}=9.79 \times 10^{-21}$)

2. 电池: $\text{Ag} \mid \text{AgCl}(\text{s}) \mid \text{KCl}(\text{aq}) \mid \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) \mid \text{Hg}(\text{l})$ 在 298 K 时的电动势 $E=0.0455 \text{ V}$, $(\partial E/\partial T)_p=3.38 \times 10^{-4} \text{ V} \cdot \text{K}^{-1}$, 写出该电池的反应, 并求出 $\Delta_r H_m$, $\Delta_r S_m$ 及可逆放电时的热效应 Q_r 。(答案 $Q_r=9718 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$)

3. 18°C 时, 测定了下列电池的一系列电动势 E : $\text{Hg}(\text{l}) \mid \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) \mid \text{KCl}(1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}) \parallel \text{溶液 S} \mid \text{CaC}_2\text{O}_4(\text{s}) \mid \text{Hg}_2\text{C}_2\text{O}_4(\text{s}) \mid \text{Hg}$ 若溶液中含有 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ NaNO}_3$ 及 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ Ca}(\text{NO}_3)_2$ 时, E_1 为 324.3 mV , 当溶液 S 中含有 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ NaNO}_3$ 但含 Ca^{2+} 量不同时, $E_2=311.1 \text{ mV}$ 。

(1) 写出电极反应和电池反应。

(2) 计算后一种溶液 S 中 Ca^{2+} 的活度。(答案 $2 \text{ Hg} + 2 \text{ Cl}^- \longrightarrow \text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2 \text{ e}^-$
 $a(\text{Ca}^{2+})=3.479 \times 10^{-3}$)

4. 在 298 K 时, 分别用金属 Fe 和 Cd 插入下述溶液中组成电池, 写出电池并判断何种金属首先被氧化?

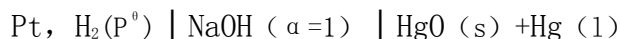
(1) 溶液中含 Fe^{2+} 和 Cd^{2+} 的浓度都是 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

(2) 溶液中含 Fe^{2+} 为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$, 而 Cd^{2+} 为 $0.0036 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

已知: $\phi^\ominus(\text{Fe}^{2+}, \text{Fe})=-0.4402 \text{ V}$, $\phi^\ominus(\text{Cd}^{2+}, \text{Cd})=-0.4029 \text{ V}$, 设所有的活度系数均为 1。(答案 Fe(s) 首先氧化成 Fe^{2+} , Cd(s) 首先氧化成 Cd^{2+})

5. 根据下列在 298K 和 p^\ominus 下的数据, 计算 $\text{HgO}(\text{s})$ 在该温度时的分解压力。

(1) 下述电池的 $E^\ominus=0.9265\text{V}$



(2) $\text{H}_2(\text{g}) + 1/2 \text{ O}_2(\text{P}^\ominus) = \text{H}_2\text{O}(\text{l})$;

(3) 已知 298K 下列物质的摩尔熵值

化合物	$\text{HgO}(\text{s})$	$\text{O}_2(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$\text{Hg}(\text{l})$	$\text{H}_2(\text{g})$
$S_m^\ominus/\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	73.22	205.1	70.08	77.4	130.7

(答案 $p(\text{O}_2)=3.348 \times 10^{-16} \text{ Pa}$)

6. 298 K 时, 可逆电池 $\text{Pt} \mid \text{H}_2(\text{P}^\ominus) \mid \text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq}) \mid \text{O}_2(\text{P}^\ominus) \mid \text{Pt}$ 的 $E=1.23 \text{ V}$, 并已知 $\Delta_r H_m^\ominus[\text{H}_2\text{O}(\text{l})] = -285.90 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 求下述单位反应:

$2\text{H}_2(\text{g}, \text{P}^\ominus) + \text{O}_2(\text{g}, \text{P}^\ominus) \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}, \text{P}^\ominus)$ 下, 按以下两种途径进行的 $\Delta_r U_m$ 、 $\Delta_r H_m$ 、 $\Delta_r S_m$ 、 $\Delta_r G_m$ 值, 并判断过程的自发方向及过程的性质。

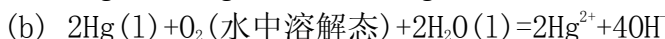
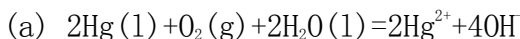
(1) 将氢和氧直接接触在烧杯中进行

(2) 组成电池进行反应, 并已知该单位反应时外作电功为 374.78

$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (答案过程 (1) 为自发过程, 又 $\because \neq 0$ $-\Delta_r G_m - W_f > 0$ 过程为不

可逆过程 (2) 此过程仍为不可逆过程)

7. 298 K 时, 有如下两个反应:



将反应(a)设计成电池, 其 $E = -0.453 \text{ V}$ 。工业排放的废汞, 可与水中溶解氧发生如(b)所示的反应, 设废液呈中性, 在液面上 $\text{O}_2(g)$ 分压为 $0.21 \times p^\ominus$, 活度系数均为 1。

(1) 写出反应(a)的电池表示式。

(2) 当废液中的 $[\text{Hg}^{2+}]$ 为 $1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时, 反应(b)能否自发进行?

(3) $[\text{Hg}^{2+}]$ 在废液中浓度为多少时, 不再与溶解 O_2 反应? (答案 (1) Hg

(1) $|\text{Hg}^{2+}||\text{OH}^-|\text{O}_2(g), \text{Pt}(2)$, 能自发进行。(3) $[\text{Hg}^{2+}] = 2.09 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$
 Hg^{2+} 浓度大于此值时不再反应。)

8. 电池 $\text{Cd} | \text{Cd}(\text{OH})_2(s) | \text{NaOH}(0.01 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}) | \text{H}_2(p^\ominus) | \text{Pt}$ 在 298 K 时 $E = 0 \text{ V}$, $\phi^\ominus(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) = 0.40 \text{ V}$ 。求 298K 时 $K_{\text{sp}}(\text{Cd}(\text{OH})_2)$ 的值。(答案 $K_{\text{sp}} = 3.266 \times 10^{-14}$)

9. 电池 $\text{Pt} | \text{H}_2(101.325 \text{ kPa}) | \text{HCl}(0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}) | \text{Hg}_2\text{Cl}_2(s) | \text{Hg}(s)$ 电动势 E 与温度 T 的关系为: $E/\text{V} = 0.0694 + 1.881 \times 10^{-3} T/\text{K} - 2.9 \times 10^{-6} (T/\text{K})^2$

(1) 写出正极、负极和电池的反应式;

计算 293K 时该反应的 $\Delta_r G_m$ 、 $\Delta_r S_m$ 、 $\Delta_r H_m$ 及电池恒温可逆放电时的热效应 Q_r 。

(答案 (1) 正极反应: $\text{Hg}_2\text{Cl}_2(s) + 2e^- \rightarrow 2\text{Hg}(s) + 2\text{Cl}^-$

负极反应: $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2e^-$

电池反应: $\text{Hg}_2\text{Cl}_2(s) + \text{H}_2 \rightarrow 2\text{Hg}(s) + 2\text{Cl}^- + 2\text{H}^+$

(2) $Q_{r,m} = 10.27 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)

第八章 参考答案

一、选择题

1A 2D 3D 4C 5D 6C 7C 8C 9B 10C 11A 12B 13B 14B 15D 16C 17C 18B 19D 20D 21D 22A
23B 24A 25C 26D 27B 28B

二、填空题

1. $\text{Zn}(s) | \text{ZnCl}_2(m_1) || \text{AgNO}_3(m_2) | \text{Ag}(s)$, KNO_3 盐桥 (或 NH_4NO_3 盐桥)

2. $E = E^\ominus - 0.1183 \lg(\gamma_{\pm} \times m/m^\ominus)$, $\lg \gamma_{\pm} = E^\ominus - [E + 0.1183 \lg(m/m^\ominus)]/0.1183$

3. I, 对消

4. $2\text{Sb}(s) + 6\text{OH}^-(m) = \text{Sb}_2\text{O}_3(s) + 3\text{H}_2\text{O} + 6e^-$, $2\text{Sb}(s) + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Sb}_2\text{O}_3(s) + 3\text{H}_2(g, p^\ominus)$