

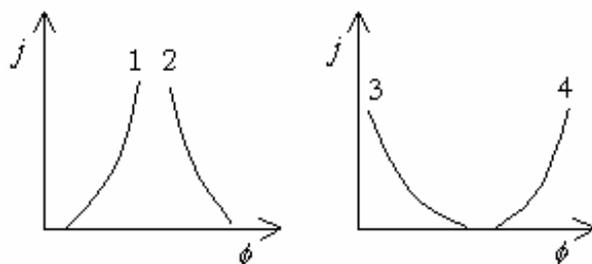
第九章 可逆电池的电动势及其应用

一、选择题

1. 已知: (1) $Cu / Cu^{2+}(a_2) // Cu^{2+}(a_1) / Cu$ 电动势为 E_1
 (2) $Pt / Cu^{2+}(a_2), Cu^+(a') // Cu^{2+}(a_1), Cu^+(a') / Pt$ 电动势为 E_2 , 则: ()
 (A) $E_1=1/2E_2$ (B) $E_1=E_2$ (C) $E_1=2E_2$ (D) $E_1 \geq E_2$
2. 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) 电池反应的平衡常数 $K_a=1$
 (D) 正极与负极的电极电势相等
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) $Pt|Fe^{3+}, Fe^{2+}$ (B) $Pt|Ti^{3+}, Ti^+$ (C) $Pt, H_2|H^+$ (D) $Pt|Sn^{4+}, Sn^{2+}$
5. 有三种电极表示式: (1) $Pt, H_2(p^\ominus) / H^+(a=1)$, (2) $Cu / Pt, H_2(p^\ominus) / H^+(a=1)$, (3) $Cu / Hg(l) / Pt, H_2(p^\ominus) / H^+(a=1)$, 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 $H^+ + OH^- = H_2O$ 设计成可逆电池, 选出下列电池中正确的一个 ()
 (A) $Pt | H_2 | H^+(aq) // OH^- | O_2 | Pt$
 (B) $Pt | H_2 | NaOH(aq) | O_2 | Pt$
 (C) $Pt | H_2 | NaOH(aq) // HCl(aq) | H_2 | Pt$
 (D) $Pt | H_2(p_1) | H_2O(l) | H_2(p_2) | Pt$
7. 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) 金属的本性和溶液中原有的金属离子浓度 (D) 金属与溶液的接触面积
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 $// H^+(pH) / H_2(p^\ominus), Pt$, 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) $pH = (E+x)/0.059$ (B) $pH = -(E+x)/0.059$
 (C) $pH = (0.059-x)/E$ (D) $pH = 0.059 x/E$
10. 下列电池中液接电势不能被忽略的是: ()
 (A) $Pt, H_2(p_1) / HCl(m_1) / H_2(p_2), Pt$
 (B) $Pt, H_2(p) / HCl(m_1) // HCl(m_2) / H_2(p), Pt$
 (C) $Pt, H_2(p) / HCl(m_1) ; HCl(m_2) / H_2(p), Pt$
 (D) $Pt, H_2(p) / HCl(m_1) / AgCl, Ag-Ag, AgCl / HCl(m_1) / H_2(p), Pt$

11. 298 K时, 应用盐桥将反应 $H^+ + OH^- = H_2O(l)$ 设计成的电池是: ()
- (A) $Pt, H_2 | OH^- || H^+ | H_2, Pt$ (B) $Pt, H_2 | H^+ || OH^- | H_2, Pt$
 (C) $Pt, O_2 | H^+ || OH^- | O_2, Pt$ (D) $Pt, H_2 | H^+ || OH^- | O_2, Pt$
12. 298 K 时, 已知 $\phi^\ominus(Fe^{3+}, Fe^{2+}) = 0.77 V$, $\phi^\ominus(Sn^{4+}, Sn^{2+}) = 0.15 V$, 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: $E/V = 1.01845 - 4.05 \times 10^{-5} (t/^\circ C - 20) - 9.5 \times 10^{-7} (t/^\circ C - 20)^2$
 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) $Tl(Hg)(a_1) | Tl^+(aq) | Tl(Hg)(a_2)$
 (B) $Na(Hg)(a) | NaCl(m_1) || NaCl(m_2) | Na(Hg)(a)$
 (C) $Na(Hg)(a) | NaCl(m_1) | AgCl(s) | Ag(s) - Ag(s) | AgCl(s) | NaCl(m_2) | Na(Hg)(a)$
 (D) $Ag(s) | AgCl(s) | NaCl(aq) | Na(Hg)(a) | NaCl(CH_3CN \text{ 溶液}) | Na(s)$
16. 298 K时, 电池反应为 $Zn(s) + Ni^{2+}(a_1=1) = Zn^{2+}(a_2) + Ni(s)$ 的电池的电动势为 0.54 V, 已知 $\phi^\ominus(Zn^{2+}, Zn) = -0.763 V$, $\phi^\ominus(Ni^{2+}, Ni) = -0.250 V$, 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 $Pt / H_2(p^\ominus) / H^+(a=1) // CuSO_4(0.01 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}) / Cu(s)$ 右边溶液中加入 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} Na_2SO_4$ 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,
 $\Lambda_m = \Lambda_m^\infty - A\sqrt{c}$, 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) $\phi(Zn^{2+}/Zn)(平) < \phi(Fe^{2+}/Fe)(平)$
 (B) $\phi(Zn^{2+}/Zn) < \phi(Fe^{2+}/Fe)$
 (C) $\phi(H^+/H_2)(平, Zn) < \phi(H^+/H_2)(平, Fe)$
 (D) $\phi(H^+/H_2)(Zn) < \phi(H^+/H_2)(Fe)$
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) $\phi^\ominus(Na^+/Na) < \phi^\ominus(H^+/H_2)$ (B) $\eta(Na) < \eta(H_2)$
 (C) $\phi(Na^+/Na) < \phi(H^+/H_2)$
 (D) H_2 在汞上析出有很大的超电势, 以至于 $\phi(Na^+/Na) > \phi(H^+/H_2)$

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) $Zn / Zn^{2+} // Cu^{2+} / Cu$ (B) $Zn / H_2SO_4 / Cu$
(C) $Pt, H_2(g) / HCl(aq) / AgCl + Ag$ (D) $Pb, PbSO_4 / H_2SO_4 / PbSO_4 + PbO_2$

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

1. 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 _____。

2. 电池 $Pt / H_2(101.325 \text{ kPa}) // HCl(\gamma_{\pm}, m) / Hg_2Cl_2 / Hg / Pt$ 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。

3. 测定电动势必须在 _____ = 0 条件下进行, 因此采用 _____ 法。

4. 写出 25°C 时, 电池 $Sb(s) / Sb_2O_3(s) / KOH(m), KCl(m') / H_2(g, p^\theta), Pt$ 的负极反应 _____, 以及电池的总反应 _____。

三、计算题

1. 在 298K 有电池: $Pt, H_2(P^\theta) / HI(m) / AuI(s) + Au(s)$, 已知当 HI 浓度 $m = 1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时, $E = 0.97 \text{ V}$; 当 $m = 3.0 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时, $E = 0.41 \text{ V}$, 电极 $Au^+ / Au(s)$ 的 ϕ^θ 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) AuI (s) 的活度积 K_a 。

2. 电池: $Ag / AgCl(s) / KCl(aq) / Hg_2Cl_2(s) / Hg(l)$ 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 。

3. 18°C 时, 测定了下列电池的一系列电动势 $E: Hg(l) / Hg_2Cl_2(s) / KCl(1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}) // \text{溶液S} / CaC_2O_4(s) / Hg_2C_2O_4(s) / Hg$ 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。

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。

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

- (1) 下述电池的 $E^\ominus = 0.9265 \text{ V}$
 $Pt, H_2(p^\ominus) / NaOH(a=1) / HgO(s) + Hg(l)$
- (2) $H_2(g) + 1/2 O_2(p^\ominus) = H_2O(l)$;
- (3) 已知 298K 下列物质的摩尔熵值

化合物	HgO (s)	O ₂ (g)	H ₂ O(l)	Hg (l)	H ₂ (g)
$S_m^\ominus / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	73.22	205.1	70.08	77.4	130.7

6. 298 K 时, 可逆电池 $Pt / H_2(p^\ominus) / H_2SO_4(aq) / O_2(p^\ominus) / Pt$ 的 $E = 1.23 \text{ V}$, 并已知 $\Delta_f H_m^\ominus[\text{H}_2\text{O}(l)] = -285.90 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 求下述单位反应:

$2H_2(g, p^\ominus) + O_2(g, p^\ominus) \rightarrow 2H_2O(l, p^\ominus)$, 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 $374.78 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

7. 298 K 时, 有如下两个反应:

- (a) $2Hg(l) + O_2(g) + 2H_2O(l) = 2Hg^{2+} + 4OH^-$
- (b) $2Hg(l) + O_2(\text{水中溶解态}) + 2H_2O(l) = 2Hg^{2+} + 4OH^-$

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 $O_2(g)$ 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?

8. 电池 $Cd | Cd(OH)_2(s) / NaOH(0.01 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}) / H_2(p^\ominus) / Pt$ 在 298 K 时 $E = 0 \text{ V}$, $\phi^\ominus(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) = 0.40 \text{ V}$ 。求 298K 时 $K_{sp}(\text{Cd}(\text{OH})_2)$ 的值。

9. 电池 $Pt | H_2(101.325 \text{ kPa}) | HCl(0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}) | Hg_2Cl_2(s) | Hg(s)$ 电动势 E 与温度 T 的关系为: $E/V = 0.0694 + 1.881 \times 10^{-3} T/K - 2.9 \times 10^{-6} (T/K)^2$

- (1) 写出正极、负极和电池的反应式;
- (2) 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_m 。

第九章 可逆电池的电动势及其应用参考答案

一、选择题

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

二、填空题

- $Zn(s) / ZnCl_2(m_1) // AgNO_3(m_2) / Ag(s)$, KNO_3 盐桥 (或 NH_4NO_3 盐桥)
- $E = E^\ominus - 0.1183 \lg(\gamma_{\pm} \times m/m^\ominus)$, $\lg \gamma_{\pm} = E^\ominus - [E + 0.1183 \lg(m/m^\ominus)]/0.1183$
- I, 对消
- $4.2Sb(s) + 6OH^-(m) = Sb_2O_3(s) + 3H_2O + 6e^-$, $2Sb(s) + 3H_2O = Sb_2O_3(s) + 3H_2(g, p^\ominus)$

三、计算题

- $\gamma_{\pm} = 1.818$ $K_{ap} = 9.79 \times 10^{-21}$
- $Q_r = 9718 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$
- $2Hg + 2Cl^- \longrightarrow Hg_2Cl_2 + 2e^-$ $a(Ca^{2+}) = 3.479 \times 10^{-3}$
- Fe(s) 首先氧化成 Fe^{2+} , Cd(s) 首先氧化成 Cd^{2+}
- $p(O_2) = 3.348 \times 10^{-16} \text{ Pa}$
- 过程 (1) 为自发过程, 又 $\because W = 0$ $-\Delta_r G_m - W_r > 0$ 过程为不可逆过程
(2) 此过程仍为不可逆过程
- (1) $Hg(l) | Hg^{2+} || OH^- | O_2(g), Pt$
(2), 能自发进行。
(3) $[Hg^{2+}] = 2.09 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ Hg^{2+} 浓度大于此值时不再反应。
- $K_{sp} = 3.266 \times 10^{-14}$
- (1) 正极反应: $Hg_2Cl_2(s) + 2e^- \rightarrow 2Hg(s) + 2Cl^-$
负极反应: $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$
电池反应: $Hg_2Cl_2(s) + H_2 \rightarrow 2Hg(s) + 2Cl^- + 2H^+$
(2) $Q_{r, m} = 10.27 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)