

华东理工大学《物理化学》(下) 单元测试卷 (五)

电化学

一、选择题 (每小题 1 分, 共 30 分)

1. 电池在恒温恒压条件下可逆放电, 则它吸收或放出的热量应为_____。
A: $\Delta_r H_m$; B: $\Delta_r G_m$; C: $T\Delta_r S_m$
2. 适用于恒温恒压下电化学过程的可逆性判据为_____。
A: $\Delta G \geq W'$; B: $\Delta G \leq 0$; C: $\Delta G \leq W'$
3. 关于阴极阳极和正极负极, 以下说法不准确的是_____。
A: 电势较高的电极称为正极, 反之为负极;
B: 在阴极上发生得到电子的还原反应, 反之发生失去电子的氧化反应;
C: 正极就是阳极, 负极就是阴极
4. 电化学反应的热力学特征是_____。
A: 反应中吉氏函数的变化值大于系统与环境间交换的电功;
B: 反应中吉氏函数的变化值小于系统与环境间交换的电功;
C: 反应中吉氏函数的变化值等于系统与环境间交换的电功
5. 已知 $H_2O(l)$ 的标准摩尔生成焓为 $-285.85 kJ \cdot mol^{-1}$, 标准摩尔生成吉氏函数为 $-237.14 kJ \cdot mol^{-1}$ 。若采用电解的方法使 $1 mol H_2O$ 分解产生氢气和氧气, 且反应进度 $\Delta \xi = 1 mol$, 以下说法正确的是_____。
A: 理论上输入的电功至多为 $237.14 kJ$;
B: 理论上输入的电功至少为 $237.14 kJ$;
C: 理论上与外界交换的热量为 $285.85 kJ$
6. 氢氧燃料电池的电池反应为 $H_2(p^\circ) + 0.5O_2(p^\circ) \rightarrow H_2O(l)$, 在 $298K$ 时 $E^\circ = 1.229V$, 则
电池反应的平衡常数 K° 为_____。
A: 1.0; B: 1.44×10^{20} ; C: 3.71×10^{41}
7. 若 $E^\circ\{Fe^{2+}|Fe\} = a$, $E^\circ\{Fe^{2+}, Fe^{3+}|Pt\} = b$, 则 $E^\circ\{Fe^{3+}|Fe\} =$ _____。
A: $(2a-b)/3$; B: $(2a+b)/3$; C: $(a+b)/2$
8. 电池反应 $0.5Cu + 0.5Cl_2 = 0.5Cu^{2+} + Cl^-$ 的标准电势为 E_1° , $Cu + Cl_2 = Cu^{2+} + 2Cl^-$ 的标准电势为 E_2° , 则 E_1° _____ E_2° 。
A: 大于; B: 等于; C: 小于
9. 若将氢氧(燃料)电池的电池反应写为 $H_2(g) + 0.5O_2(g) \rightarrow H_2O(l)$, 或写为 $2H_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2H_2O(l)$ 。相应电池反应的电势和化学反应的标准平衡常数分别为 E_1 、 E_2 和 K_1° 、 K_2° 。则它们间的关系为_____。
A: $E_1 = E_2$, $K_1^\circ = K_2^\circ$; B: $2E_1 = E_2$, $K_2^\circ = (K_1^\circ)^2$; C: $E_1 = E_2$, $K_2^\circ = (K_1^\circ)^2$

10. 使用盐桥的目的是_____。
A: 消除液接电势; B: 减小液接电势; C: 减小接触电势
11. 盐桥中使用的电解质不合适的是_____。
A: NH_4NO_3 ; B: KCl ; C: LiNO_3
12. 电解时, 阳极上首先析出的物质是_____。
A: 析出电极电势最高者; B: 电极反应电势最低者; C: 析出电极电势最低者
13. 电解时, 阴极上首先析出的物质是_____。
A: 析出电极电势最高者; B: 电极反应电势最高者; C: 析出电极电势最低者
14. 氢电极可写为 $\text{H}^+ | \text{H}_2, \text{Pt}$, 也可写为 $\text{OH}^- | \text{H}_2, \text{Pt}$, 以下说法错误的是_____。
A: $E^\circ \{ \text{H}^+ | \text{H}_2 | \text{Pt} \} = 0$; B: $E^\circ \{ \text{OH}^- | \text{H}_2 | \text{Pt} \} = 0$; C: $E^\circ \{ \text{OH}^- | \text{H}_2 | \text{Pt} \} = E \{ \text{H}^+ (a_{\text{H}^+} = K_w) | \text{H}_2 | \text{Pt} \}$
15. 关于浓差电池, 以下说法不正确的是_____。
A: 浓差电池包括电极浓差电池和溶液浓差电池;
B: 浓差电池中发生的变化是物理变化;
C: 浓差电池中发生的变化是化学变化
16. 浓差电池 $\text{Cd-Hg}(a_1) | \text{CdSO}_4(b) | \text{Cd-Hg}(a_2)$, 若要求电池电势 $E > 0$, 则: a_1 _____ a_2 。
A: $>$; B: $=$; C: $<$
17. 气体浓差电池: $(-) \text{Pt}, \text{H}_2(p_1) | \text{HCl}(b) | \text{H}_2(p_2), \text{Pt} (+)$, 已知 $p_1 > p_2$ 。则 $E =$ _____。
A: $\frac{RT}{2F} \ln \frac{p_2}{p_1}$; B: $\frac{RT}{2F} \ln \frac{p_1}{p_2}$; C: $\frac{RT}{F} \ln \frac{p_1}{p_2}$
18. 电极反应的标准电势小于零, 意味着_____。
A: 该电极比标准氢电极更容易发生还原的电极反应;
B: 该电极比标准氢电极更容易发生氧化的电极反应;
C: 组成电池时, 该电极一定发生氧化的电极反应
19. 已知 $E^\circ \{ \text{Fe}^{2+} / \text{Fe} \} = -0.4402\text{V}$, $E^\circ \{ \text{Ca}^{2+} / \text{Ca} \} = -2.866\text{V}$, $E^\circ \{ \text{Zn}^{2+} / \text{Zn} \} = -0.7628\text{V}$, $E^\circ \{ \text{Cu}^{2+} / \text{Cu} \} = 0.337\text{V}$ 。通电于含有 Fe^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 的电解质溶液中, 当不考虑超电势时, 在阴极上金属析出的顺序是_____。
A: $\text{Cu} \rightarrow \text{Fe} \rightarrow \text{Zn} \rightarrow \text{Ca}$; B: $\text{Cu} \rightarrow \text{Zn} \rightarrow \text{Fe} \rightarrow \text{Ca}$; C: $\text{Ca} \rightarrow \text{Cu} \rightarrow \text{Zn} \rightarrow \text{Fe}$
20. 某燃料电池的反应为 $\text{H}_2(\text{g}) + 0.5\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l})$, 在 298.15K 下 $\Delta_r H_m$ 和 $\Delta_r S_m$ 分别为 $-251.6\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 和 $-50\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$, 则该电池反应电势等于_____。
A: -1.2V ; B: 1.2V ; C: 2.4V
21. 298K 时, 应用盐桥将反应 $\text{H}^+ + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 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: $\text{Pt}, \text{H}_2 | \text{H}^+ || \text{OH}^- | \text{O}_2, \text{Pt}$
22. $\text{Cl}^- | \text{AgCl} | \text{Ag}$ 的标准电极电势与温度的关系为 $E^\circ / \text{V} = 0.23659 - 4.8564 \times 10^{-4}(t / ^\circ\text{C})$ 。当温度为 298.15K 时, 反应 $\text{AgCl}(\text{s}) + 0.5\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{Ag}(\text{s}) + \text{HCl}(\text{aq})$ 的标准摩尔反应吉氏函数 $\Delta_r G_m^\circ =$ _____。
A: 32.66kJ/mol ; B: 28.66kJ/mol ; C: -21.66kJ/mol
23. 下列电池中液接电势不能忽略的是_____。
A: $\text{Pt}, \text{H}_2(p_1) | \text{HCl}(m_1) | \text{H}_2(p_2), \text{Pt}$;
B: $\text{Pt}, \text{H}_2(p) | \text{HCl}(m_1) || \text{HCl}(m_2) | \text{H}_2(p), \text{Pt}$;
C: $\text{Pt}, \text{H}_2(p) | \text{HCl}(m_1) | \text{HCl}(m_2) | \text{H}_2(p), \text{Pt}$
24. $\text{Cu} | \text{Cu}^{2+}(a_2) || \text{Cu}^{2+}(a_1) | \text{Cu}$ 的电动势为 E_1 , $\text{Pt} | \text{Cu}^{2+}(a_2), \text{Cu}^+(a') || \text{Cu}^{2+}(a_1), \text{Cu}^+(a') | \text{Pt}$ 为 E_2 。它们间的关系为 _____。

A: $E_1=1/2E_2$; B: $E_1=2E_2$; C: $E_1=E_2$

25. 298 K 时, 在电池 $\text{Pt} | \text{H}_2(0.1\text{MPa}) | \text{H}^+(a=1) || \text{CuSO}_4(0.01 \text{ mol kg}^{-1}) | \text{Cu(s)}$ 右边溶液中加入 $0.1 \text{ mol kg}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ 溶液时(不考虑稀释效应), 则电池反应电势将_____。

A: 上升; B: 下降; C: 基本不变

26. 下列电池中, 电池反应电势与 Cl^- 离子活度无关的是_____。

A: $\text{Zn} | \text{ZnCl}_2(\text{aq}) | \text{Cl}_2(\text{g}) | \text{Pt}$;

B: $\text{Zn} | \text{ZnCl}_2(\text{aq}) || \text{KCl}(\text{aq}) | \text{AgCl(s)} | \text{Ag}$;

C: $\text{Ag} | \text{AgCl(s)} | \text{KCl}(\text{aq}) | \text{Cl}_2(\text{g}) | \text{Pt}$

27. 电池 $\text{Pt} | \text{H}_2(0.1\text{MPa}) | \text{KOH}(0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}) | \text{O}_2(0.1\text{MPa}) | \text{Pt}$ 的反应电势为 E_1 , 另一个电池 $\text{Pt} | \text{H}_2(0.1\text{MPa}) | \text{H}_2\text{SO}_4(0.01 \text{ mol kg}^{-1}) | \text{O}_2(0.1\text{MPa}) | \text{Pt}$ 的反应电势为 E_2 。则_____。

A: $E_1 < E_2$; B: $E_1 = E_2$; C: $E_1 > E_2$

28. 不能用于测定溶液 pH 值的电极是_____。

A: 氢电极; B: $\text{Cl}^- | \text{Ag} | \text{AgCl(s)}$ 电极; C: 玻璃电极

29. 如电池反应电势与温度呈线性关系, 且 $(\partial E / \partial T)_p = -0.85 \times 10^{-3} \text{ V} \cdot \text{K}^{-1}$ 。当 $T=298\text{K}$ 时, $E=1.229\text{V}$, 当 $T=273\text{K}$ 时, $E=$ _____V。

A: 1.229; B: 1.250; C: 1.350

30. 三种 KCl 浓度 (饱和, $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 和 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) 的甘汞电极的电极反应电势分别为 E_1, E_2, E_3 , 298 K 时三者的相对大小为_____。

A: $E_1 > E_2 > E_3$; B: $E_3 > E_1 = E_2$; C: $E_3 > E_2 > E_1$

二、(每小题 5 分, 共 10 分)

- 将水的生成反应 $\text{H}_2(0.1\text{MPa}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(0.1\text{MPa}) \rightarrow \text{H}_2\text{O(l)}$ 设计成电池, 已知 298.15K 时, 所设计电池的电池反应的标准电势为 1.229V, 并且在 298.15K 附近, 温度每升高 1K, 电池反应的电势下降 $0.85 \times 10^{-3} \text{ V}$ 。计算 $\text{H}_2\text{O(l)}$ 在 298.15K 时的标准摩尔生成焓 $\Delta_f H_m^\ominus$, 标准摩尔生成吉氏函数 $\Delta_f G_m^\ominus$ 和以上反应的标准摩尔反应熵 $\Delta_r S_m^\ominus$ 。
- 某电池的反应电势 E 与温度的关系为 $E/\text{V} = 1.229 - 1.881 \times 10^{-3} T/\text{K}$ 。求电池反应电势的温度系数并计算 298.15K、反应的电荷数 $z=1$, 电池反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 、 $\Delta_r S_m^\ominus$ 、 $\Delta_r H_m^\ominus$ 。

三、(此题总分 10 分)

25°C 时, 电池 $\text{Pt} | \text{H}_2(p^\ominus) | \text{H}_2\text{SO}_4(4 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}) | \text{Hg}_2\text{SO}_4(\text{s}) | \text{Hg(l)}$ 的电池反应的电势为 0.6120V, 电池反应的标准电势为 0.6152V。

- 写出该电池的电极反应和电池反应;
- 试求 H_2SO_4 溶液的平均活度因子 γ_\pm 。

四、(此题总分 10 分)

已知 25°C 时反应 $\text{H}_2(0.1\text{MPa}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(0.1\text{MPa}) \rightarrow \text{H}_2\text{O(l)}$ 的 $\Delta_r H_m^\ominus = -285.85 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta_r G_m^\ominus = -237.14 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

- 试写出燃料电池 $\text{Pt}, \text{H}_2(0.1 \text{ MPa}) | \text{H}^+(a_{\text{H}^+}) | \text{O}_2(0.1 \text{ MPa}), \text{Pt}$ 的电极反应, 并计算它的电池反应电势;

2. 计算 $\text{H}^+ | \text{O}_2, \text{Pt}$ 的电极反应的标准电势；
3. 求该电池在 5°C 时电池反应的电势。

五、(此题总分 10 分)

电池 $\text{Pt} | \text{H}_2(0.1\text{MPa}) | \text{HBr}(a_{\pm}=1) | \text{AgBr(s)} | \text{Ag}$ 在 25°C 时的电池反应电势 $E = 0.0713\text{V}$ ，
 电池反应电势的温度系数 $(\partial E / \partial T)_p = -5.0 \times 10^{-4} \text{V} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

1. 写出电极反应和电池反应；
2. 若有 1mol Ag 参加反应，试计算 25°C 时电池反应的 $\Delta_r G_m$ ， $\Delta_r S_m$ ， $\Delta_r H_m$ 。
3. 若 25°C 时 HBr 溶液的浓度 $b = 0.2\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ ，电池反应电势 $E = 0.0815\text{V}$ ，试求电解质 HBr 作为整体的活度 a_{HBr} 。

六、(此题总分 10 分)

电池 $\text{Zn} | \text{ZnCl}_2(0.05\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}) | \text{AgCl} | \text{Ag}$ 的电动势与温度的关系为：

$$E / \text{V} = 1.162 - 0.492 \times 10^{-3} (T / \text{K})$$

1. 写出电极反应和电池反应；
2. 25°C 时，若有 1mol Zn 参与反应，计算该电池反应的 $\Delta_r G_m$ 、 $\Delta_r S_m$ 、 $\Delta_r H_m$ ；
3. 若将电池短路，计算 1mol Zn 参与反应时，吸热或放热是多少？

七、(此题总分 10 分)

已知电池 $\text{Zn} | \text{Zn}^{2+}(a=0.1) || \text{Cu}^{2+}(a=0.01) | \text{Cu}$ ， $E^\ominus \{ \text{Cu}^{2+} | \text{Cu} \} = 0.3417\text{V}$ ，
 $E^\ominus \{ \text{Zn}^{2+} | \text{Zn} \} = -0.7620\text{V}$ 。

1. 试写出该电池的电极反应和电池反应；
2. 试求 25°C 时电池反应的电势；
3. 当 1mol Zn 发生反应时，计算电池反应的 $\Delta_r G_m$ 。

八、(此题总分 10 分)

试为反应 $\text{Zn(s)} + \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) \rightarrow 2\text{Hg(l)} + \text{ZnCl}_2(b=0.0050\text{mol kg}^{-1}, \gamma_{\pm}=0.700)$ 设计一个可逆电池。

1. 写出所设计的可逆电池的表示式；
2. 写出电极反应并计算 25°C 时电池反应的电势，已知电池反应的标准电势 $E^\ominus = 1.0306\text{V}$ ；
3. 25°C 该电池反应电势的温度系数 $(\partial E / \partial T)_p = -4.29 \times 10^{-4} \text{V} \cdot \text{K}^{-1}$ ，试求电池可逆放电并有 1mol Zn(s) 发生反应时，吸收或放出的热量。
4. 试计算上述反应的 $\Delta_r C_{p,m}$ 。