

第 17 章 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 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 的标准摩尔生成焓为 $-285.85 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，标准摩尔生成吉氏函数为 $-237.14 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。若采用电解的方法使 $1 \text{ mol H}_2\text{O}(\text{l})$ 分解产生氢气和氧气，且反应进度 $\Delta \xi = 1 \text{ mol}$ ，以下说法正确的是：_____。

A: 理论上输入的电功至多为 $237.14 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ；

B: 理论上输入的电功至少为 $237.14 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ；

C: 理论上与外界交换的热量为 $285.85 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

6、氢氧燃料电池的电池反应为 $\text{H}_2(p^\circ) + 0.5\text{O}_2(p^\circ) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ ，在 298 K 时 $E^\circ = 1.229 \text{ V}$ ，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 $E^\circ\{\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}\} = a$ ， $E^\circ\{\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}|\text{Pt}\} = b$ ，则 $E^\circ\{\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}\} = a$ ：_____。

A: $(2a - b)/3$; B: $(2a + b)/3$; C: $(a + b)/2$

8、电池反应 $0.5\text{Cu} + 0.5\text{Cl}_2 = 0.5\text{Cu}^{2+} + \text{Cl}^-$ 的标准电势为 E_1° ， $\text{Cu} + \text{Cl}_2 = \text{Cu}^{2+} + 2\text{Cl}^-$ 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成 $\text{H}_2(\text{g}) + 0.5\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 或写成 $2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 。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^\ominus 、 K_2^\ominus 。则它们间的关系为：_____。

A: $E_1 = E_2$, $K_1^\ominus = K_2^\ominus$; B: $2E_1 = E_2$, $K_2^\ominus = (K_1^\ominus)^2$; C: $E_1 = E_2$, $K_2^\ominus = (K_1^\ominus)^2$

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 $\text{H}^+|\text{H}_2, \text{Pt}$ ，也可写成 $\text{OH}^-|\text{H}_2, \text{Pt}$ ，下列说法错误的是：_____。

A: $E^\ominus\{\text{H}^+|\text{H}_2, \text{Pt}\} = 0$; B: $E^\ominus\{\text{OH}^-|\text{H}_2, \text{Pt}\} = 0$;

C: $E^\ominus\{\text{OH}^-|\text{H}_2, \text{Pt}\} = E\{\text{H}^+(a_{\text{H}^+} = K_w)|\text{H}_2, \text{Pt}\}$

15、关于浓差电池，下列说法不正确的是：_____。

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 $\text{Cd}-\text{Hg}(a_1)|\text{CdSO}_4(b)|\text{Cd}-\text{Hg}(a_2)$ ，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 $E^\ominus\{\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}\} = -0.4402 \text{ V}$ ， $E^\ominus\{\text{Ca}^{2+}|\text{Ca}\} = -2.866 \text{ V}$ ， $E^\ominus\{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}\} = -0.7628 \text{ V}$ ，

$E^\ominus\{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}\} = 0.337 \text{ V}$ 。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 298.15 K 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: -1.2 V ; B: 1.2 V ; C: 2.4 V 。

21、298 K，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: $\text{Pt}, \text{H}_2 \mid \text{OH}^- \parallel \text{H}^+ \mid \text{H}_2, \text{Pt}$; B: $\text{Pt}, \text{H}_2 \mid \text{H}^+ \parallel \text{OH}^- \mid \text{H}_2, \text{Pt}$; C: $\text{Pt}, \text{H}_2 \mid \text{OH}^- \parallel \text{H}^+ \mid \text{O}_2, \text{Pt}$ 。

22、 $\text{Cl}^- \mid \text{AgCl} \mid \text{Ag}$ 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 298.15 K 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: 32.66 kJ/mol ; B: 28.66 kJ/mol ; C: -21.66 kJ/mol 。

23、下列电池中，液接电势不能忽略的是：_____。

A: $\text{Pt}, \text{H}_2(p_1) \mid \text{HCl}(m_1) \mid \text{H}_2(p_2), \text{Pt}$; 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: $\text{Pt}, \text{H}_2(p) \mid \text{HCl}(m_1) \text{M} \text{HCl}(m_2) \mid \text{H}_2(p), \text{Pt}$ 。

24、 $\text{Cu} \mid \text{Cu}^{2+}(a_2) \parallel \text{Cu}^{2+}(a_1) \mid \text{Cu}$ 的电动势为 E_1 ， $\text{Pt} \mid \text{Cu}^{2+}(a_2), \text{Cu}^+(a') \parallel \text{Cu}^{2+}(a_1), \text{Cu}^+(a') \mid \text{Pt}$ 为 E_2 。它们的关系为：_____。

A: $E_1 = \frac{1}{2} E_2$; B: $E_1 = 2E_2$; C: $E_1 = E_2$ 。

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

A: 上升； B: 下降； C: 基本不变。

26、下列电池种，电池反应电势与 Cl^- 离子活度无关的是：_____。

A: $\text{Zn} \mid \text{ZnCl}_2(\text{aq}) \mid \text{Cl}_2(\text{g}) \mid \text{Pt}$; B: $\text{Zn} \mid \text{ZnCl}_2(\text{aq}) \parallel \text{KCl}(\text{aq}) \mid \text{AgCl}(\text{s}) \mid \text{Ag}$;
C: $\text{Ag} \mid \text{AgCl}(\text{s}) \mid \text{KCl}(\text{aq}) \mid \text{Cl}_2(\text{g}) \mid \text{Pt}$ 。

27、电池 $\text{Pt} \mid \text{H}_2(0.1 \text{ MPa}) \mid \text{KOH}(0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}) \mid \text{O}_2(0.1 \text{ MPa}) \mid \text{Pt}$ 的反应电势为 E_1 ，另一个电池 $\text{Pt} \mid \text{H}_2(0.1 \text{ MPa}) \mid \text{H}_2\text{SO}_4(0.01 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}) \mid \text{O}_2(0.1 \text{ MPa}) \mid \text{Pt}$ 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: $\text{Cl}^- \mid \text{AgCl}(\text{s}) \mid \text{Ag}$ 电极； C: 玻璃电极。

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

$E = 1.229 \text{ V}$ ，当 $T = 273 \text{ K}$ 时， $E = \underline{\hspace{2cm}} \text{ V}$ 。

A: 1.229; B: 1.250; C: 1.350。

30、三种 KCL 浓度(饱和、 $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 、 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)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 $\underline{\hspace{2cm}}$ 。

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

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
C	C	C	B	B	C	B	B	C	B
11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
C	C	A	B	C	A	B	B	A	B
21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
A	C	C	A	C	C	B	B	B	C

二、(每小题 5 分，共 10 分)

1、将水的生成反应 $\text{H}_2(0.1 \text{ MPa}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(0.1 \text{ MPa}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 设计成电池，已知 298.15 K 时，所设计电池的电池反应的标准电势为 1.229 V，并且在 298.15 K 附近。温度每升高 1 K，电池反应的电势下降 $0.85 \times 10^{-3} \text{ V}$ 。计算 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 在 298.15 K 时的标准摩尔生成焓 $\Delta_f H_m^\circ$ 、标准摩尔生成吉氏函数 $\Delta_f G_m^\circ$ 和以上反应的标准摩尔反应熵 $\Delta_r S_m^\circ$ 。

2、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 298.15 K、反应的电荷数 $z = 1$ ，电池反应的 $\Delta_r G_m$ 、 $\Delta_r S_m$ 、 $\Delta_r H_m$ 。

解：1、 $\Delta_f G_m^\circ = -zFE^\circ = -2 \times 96485 \times 1.229 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = -237.16 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$\Delta_r S_m^\circ = zF \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p = 2 \times 96485 \times (-0.85 \times 10^{-3}) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = -164.02 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H_m^\circ = \Delta_f G_m^\circ + T \Delta_r S_m^\circ = [-237.16 + 298.15 \times (-164.02 \times 10^{-3})] = -286.06 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

2、 $\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p = -1.881 \times 10^{-3} \text{ V} \cdot \text{K}^{-1}$ ，

$$\Delta_r G_m = -zFE = -1 \times 96485 \times (1.229 - 1.881 \times 10^{-3} \times 298.15) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = -64.469 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S_m = zF \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p = 1 \times 96485 \times (-1.881 \times 10^{-3}) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = -181.5 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r H_m = \Delta_r G_m + T \Delta_r S_m = [-64.469 + 298.15 \times (-181.5 \times 10^{-3})] = -118.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

三、(10 分)

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

1、写出该电池的电极反应和电池反应;

2、试求 H_2SO_4 溶液的平均活度因子 γ_\pm 。

解: 1、负极: $\text{H}_2(p^\ominus) \rightarrow 2\text{H}^+(a_{\text{H}^+}) + 2\text{e}^-$

正极: $\text{Hg}_2\text{SO}_4(\text{s}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Hg} + \text{SO}_4^{2-}(a_{\text{SO}_4^{2-}})$

电池反应: $\text{Hg}_2\text{SO}_4(\text{s}) + \text{H}_2(p^\ominus) \rightarrow 2\text{Hg} + \text{H}_2\text{SO}_4(4 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1})$

2、 $E = E^\ominus - \frac{RT}{zF} \ln a_{\text{H}_2\text{SO}_4}$,

$$\ln a_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{2(E^\ominus - E)F}{RT} = \frac{2 \times (0.6152 - 0.6120) \times 96485}{8.3145 \times 298.15} = 0.249, \quad a_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 1.28$$

对于 H_2SO_4 , $a_{\text{H}_2\text{SO}_4} = a_\pm^3$, $a_\pm = a_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{1/3} = 1.086$, $\frac{b_\pm}{b^\ominus} = (\nu_+^{\nu_+} \cdot \nu_-^{\nu_-})^{1/\nu} \frac{b}{b^\ominus} = 4^{1/3} \times 4 = 6.35$

$$\gamma_\pm = \frac{a_\pm}{b_\pm/b^\ominus} = \frac{1.086}{6.35} = 0.171$$

四、(10 分)

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

$\Delta_f G_m^\ominus = -237.14 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

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。

解: 1、负极: $\text{H}_2(0.1 \text{ MPa}) \rightarrow 2\text{H}^+(a_{\text{H}^+}) + 2\text{e}^-$,

正极: $2\text{H}^+(a_{\text{H}^+}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(0.1 \text{ MPa}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l})$,

电池反应 $\text{H}_2(0.1 \text{ MPa}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(0.1 \text{ MPa}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l})$

$$E = E^\ominus = -\frac{\Delta_r G_m^\ominus}{zF} = \left[-\frac{-237.14}{2 \times 96485} \right] \text{V} = 1.229 \text{ V}$$

$$2、E^{\circ} = E^{\circ} \{ \text{H}^{+} | \text{O}_2 \} - E^{\circ} \{ \text{H}^{+} | \text{H}_2 \} = E^{\circ} \{ \text{H}^{+} | \text{O}_2 \} = 1.229 \text{ V}$$

$$3、\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial E^{\circ}}{\partial T} \right)_p = \frac{E^{\circ}}{T} + \frac{\Delta_r H_m^{\circ}}{zFT} = \left(\frac{1.229}{298.15} + \frac{-285.85 \times 10^3}{2 \times 96485 \times 298.15} \right) \text{V} \cdot \text{K}^{-1} = -8.46 \times 10^{-4} \text{V} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$E = [1.229 - 8.46 \times 10^{-4} \times (5 - 25)] \text{V} = 1.246 \text{ V}$$

五、(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 $E = 0.0713 \text{ V}$,

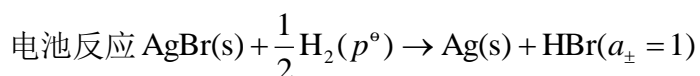
电池反应电势的温度系数 $\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p = -5.0 \times 10^{-4} \text{V} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

1、写出电极反应和电池反应；

2、若有 1 mol 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 溶液的浓度为 $b = 0.2 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ ，电池反应的电势 $E = 0.0815 \text{ V}$ ，试求电解质 HBr 作为整体的活度 a_{HBr} 。

解：1、负极： $\frac{1}{2} \text{H}_2(p^{\circ}) \rightarrow \text{H}^{+}(\text{aq}) + \text{e}^{-}$ ，正极： $\text{AgBr(s)} + \text{e}^{-} \rightarrow \text{Ag(s)} + \text{Br}^{-}(\text{aq})$



$$2、\Delta_r G_m = -zFE = -1 \times 96485 \times 0.0713 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = -6.88 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S_m = zF \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p = 1 \times 96485 \times (-5.0 \times 10^{-4}) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = -48 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r H_m^{\circ} = \Delta_r G_m^{\circ} + T \Delta_r S_m^{\circ} = [-6.88 + 298.15 \times (-48 \times 10^{-3})] = -21.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

3、 HBr 的平均离子活度 $a_{\pm} = 1$ 时， $E = 0.0713 \text{ V}$ ，所以 $E^{\circ} = E = 0.0713 \text{ V}$

当 HBr 溶液的浓度为 $b = 0.2 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时， $E^{\circ} = 0.0713 \text{ V}$ 不变， $E = E^{\circ} - \frac{RT}{zF} \ln a_{\text{HBr}}$

$$\ln a_{\text{HBr}} = (E^{\circ} - E) \frac{F}{RT} = \frac{(0.0713 - 0.0715) \times 96485}{8.3145 \times 298.15} = -0.397, \quad a_{\text{HBr}} = 0.672$$

六、(10 分)

电池 $\text{Zn} \mid \text{ZnCl}_2(0.05 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}) \mid \text{AgCl} \mid \text{Ag}$ 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、写出电极反应与电池反应；

2、25℃时，若有 1 mol Zn 参加反应，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 1 mol Zn 参加反应时，吸热或放热是多少？

解：1、负极： $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$

正极： $2\text{AgCl} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Ag} + 2\text{Cl}^-$

电池反应 $\text{Zn} + 2\text{AgCl} \rightarrow 2\text{Ag} + \text{Zn}^{2+} + 2\text{Cl}^-$

2、25℃时， $E = (1.162 - 0.492 \times 10^{-3} \times 298.15) \text{ V} = 1.015 \text{ V}$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p = -0.492 \times 10^{-3} \text{ V} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta_r G_m = -zFE = -2 \times 96485 \times 1.015 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = -195.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S_m = zF \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p = 2 \times 96485 \times (-0.492 \times 10^{-3}) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = -94.9 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r H_m^\circ = \Delta_r G_m^\circ + T \Delta_r S_m^\circ = [-195.9 + 298.15 \times (-94.9 \times 10^{-3})] = -224.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

3、 $Q = \Delta_r H_m^\circ = -224.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，放热

七、(10 分)

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

1、试写出该电池的电极反应和电池反应；

2、试求 25℃时电池反应的电势；

3、当 1 mol Zn 发生反应时，计算电池反应的 $\Delta_r G_m$ 。

解：1、负极： $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+}(a=0.1) + 2\text{e}^-$

正极： $\text{Cu}^{2+}(a=0.01) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$

电池反应 $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+}(a=0.01) \rightarrow \text{Cu} + \text{Zn}^{2+}(a=0.1)$

$$2、E = E^\circ - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{Zn}^{2+}}}{a_{\text{Cu}^{2+}}} = \left[0.3417 - (-0.7620) - \frac{0.05916}{2} \lg \frac{0.1}{0.01} \right] \text{ V} = 1.074 \text{ V}$$

$$3、\Delta_r G_m = -zFE = -2 \times 96485 \times 1.074 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = -206.478 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

八、(10 分)

试为反应 $\text{Zn(s)} + \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) \rightarrow 2\text{Hg(l)} + \text{ZnCl}(b = 0.0050 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}, \gamma_{\pm} = 0.700)$ 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℃ 时电池反应的电势，已知电池反应标准电势 $E^\circ = 1.0306 \text{ V}$ ；

3、25℃ 时该电池反应的电势温度系数 $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = -4.29 \times 10^{-4} \text{ V} \cdot \text{K}^{-1}$ ，试求电池可逆放电并有 1 mol Zn 发生反应时，吸收或放出的热量；

4、试计算上述反应的 $\Delta_r C_{p,m}$ 。

解：1、设计电池： $\text{Zn} \mid \text{ZnCl}_2(b = 0.0050 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}, \gamma_{\pm} = 0.700) \mid \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) \mid \text{Hg(l)}$

2、负极： $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$

正极： $\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Hg(l)} + 2\text{Cl}^-$

$$\begin{aligned} E &= E^\circ - \frac{RT}{zF} \ln a_{\text{Zn}^{2+}} a_{\text{Cl}^-}^2 = E^\circ - \frac{RT}{2F} \ln a_{\pm}^3 = E^\circ - \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{b_{\text{Zn}^{2+}} b_{\text{Cl}^-}^2}{b^\circ^3} \gamma_{\pm}^3 \right) \\ &= \left[1.0306 - \frac{0.05916}{2} \lg \left(\frac{0.0050 \times 0.0050^2}{1^3} \times 0.700^3 \right) \right] \text{ V} = 1.23 \text{ V} \end{aligned}$$

$$3、\Delta_r S_m = zF \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p = 2 \times 96485 \times (-4.29 \times 10^{-4}) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = -82.8 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$Q_R = T \Delta_r S_m = 298.15 \times (-82.8) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = -24.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$4、\text{因} \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p = -4.29 \times 10^{-4} \text{ V} \cdot \text{K}^{-1} \text{ 为常数, } \Delta_r C_{p,m} = \left(\frac{\partial \Delta_r H_m}{\partial T} \right)_p = -zF \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p + zF \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p = 0$$