



河南工业大学

Henan University of Technology

突出逻辑思维能力的 可逆电池热力学探究式教学研究

报告人：杨喜平副教授
河南工业大学

学校简介

- 1956年建校，国内贸易部，郑州粮食学院
- 1998年，转制为中央与河南省共建，郑州工程学院
- 2004年，与机械工业部的郑州工业高等专科学校合并组建河南工业大学

教学指导思想

2010年教育部启动“卓越计划”，该计划强调行业企业深度参与培养过程，注重强化培养学生的工程能力和创新能力。基础理论课程应该以“卓越计划”为导向，为培养卓越工程师提供**坚实的理论基础和科学创新的素质**。

教学指导思想

为此，我们在物理化学的教学中以学生学习为中心，对教学内容按照与工程实践和创新能力相结合进行吐故纳新，优化精选，教师以新颖或变化的教学方式的教学方式进行教学。

关注教与学协同改革，这是是教学改革的核心。
注意创设有效学习环境，促进深层学习，学会学习。

交流的主要内容

1

依据突出逻辑思维思想，制定三维教学目标

2

教法与学法

3

突出逻辑思维和实际应用具体过程

4

教学体会

交流的内容

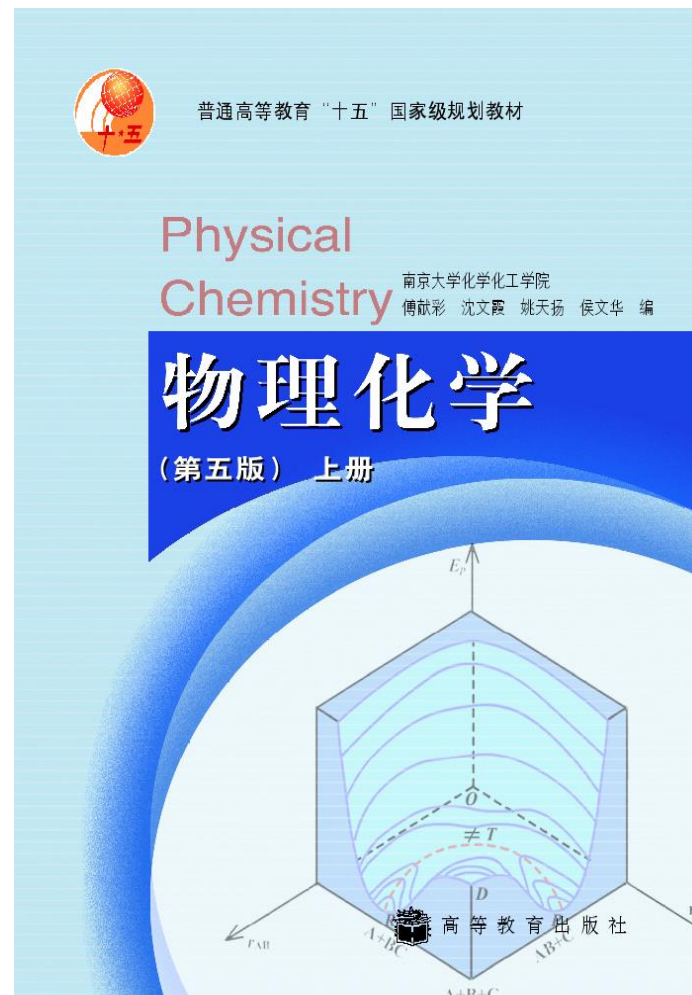
1

依据突出逻辑思维思想，制定三维教学目标

教材分析

➤ 《物理化学》（第五版），
南京大学，高等教育出版社，2005。

➤ 第二讲 可逆电池热力学，
是电化学的核心内容。



教学目标



知识与技能



过程与方法



情感态度与价值观

知识与技能

1. 熟练掌握原电池电动势与热力学函数的关系；
2. 了解化学反应在电池中进行跟在普通反应器中进行的不同。

(中国科学院指定考研参考书)

过程与方法

- 1、精心设计教学环节和课外拓展作业，充分调动学生学习的积极性；提高学生思考水平和学习层次；
- 2、鼓励、启发学生积极提问，大胆质疑，积极培养学生的创新精神。

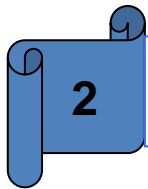
情感态度与价值观

- 1、培养学生对电化学的兴趣和爱好；引导关注国计民生的大问题——节能减排，开发清洁能源。
- 2、引导学生提问，大胆质疑，培养探索意识和思维能力。

重点难点

可逆电池电动势与吉布斯自由能变的关系

交流的内容



2

教法与学法

教法学法

- ❖ 对比法：化学反应在电池中进行跟在普通反应器中进行的不同
- ❖ 举例：补充例题，说明公式使用中注意的问题，并且使知识点系统化，网络化
- ❖ 合作讨论：思考与讨论；综合实验设计作业的完成
- ❖ 理论联系实际：火力发电、手机电池，燃料电池、锂离子电池等

交流的内容

3

突出逻辑思维能力的教学具体过程

教学过程

- ❖ 创设情境，引入新课
- ❖ 层层引导，学习新知
- ❖ 知识应用，拓展升华

化学能 \longrightarrow 热能 \longrightarrow 机械能 \longrightarrow 电能

$$\eta_I < 40\%$$

化学能 \longrightarrow 电能

$$\eta > 80\%$$

层层引导，学习新知

- 从热力学函数G的物理意义→电动势与电池反应吉布斯自由能变的关系
- 从热力学基本方程入手，通过分析和逻辑推理→讨论可逆电池反应的熵变、焓变和可逆过程热的计算。

补充例题（天大第五版，高教出版社）

298.15K时，电池

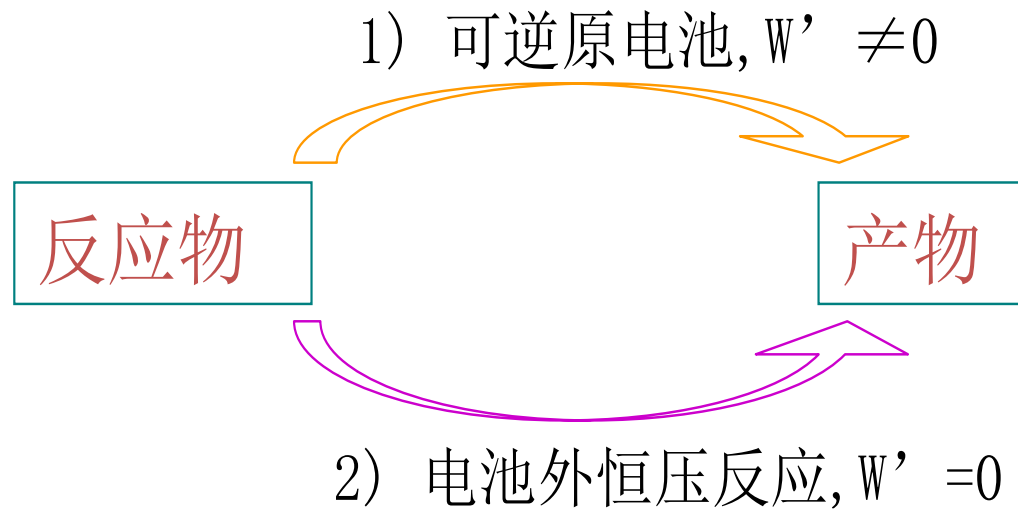
Ag | AgCl(s) | HCl(b) | Cl₂(g, 100kPa) | Pt的电动势
E=1.136V，电池的温度系数 $-5.95 \times 10^{-4} \text{V} \cdot \text{K}^{-1}$

1. 写出电极反应和电池反应；（增加）
2. 计算298.15K时该电池反应的吉布斯自由能变熵变、
恒温可逆放电时过程的热；
3. 若在同样温度下恒压进行，计算系统与
环境交换的热。
4. 试计算该反应的标准吉布斯自由能变、标准熵变、标准焓变及标准平衡常数。

增加，将知
识点系统化

知识的延伸--对例题的思考

在等温等压的同一个化学反应，在两种条件不同的条件下，哪些物理量的改变相同，哪些不同？为什么？



思考与讨论

- 氧化还原反应在电池中进行跟在普通反应器中进行有什么异同?

知识的应用-综合实验设计

氯化银在标准状态下的生成反应：



这个反应在常温进行缓慢，不能用量热法测定反应热，怎样用实验方法测定氯化银的标准摩尔生成热？（将基本知识的学习拓展到理论电化学）

以宿舍为单位，讨论出你们的方案，推选出代表，下次课安排时间给代表讲解。

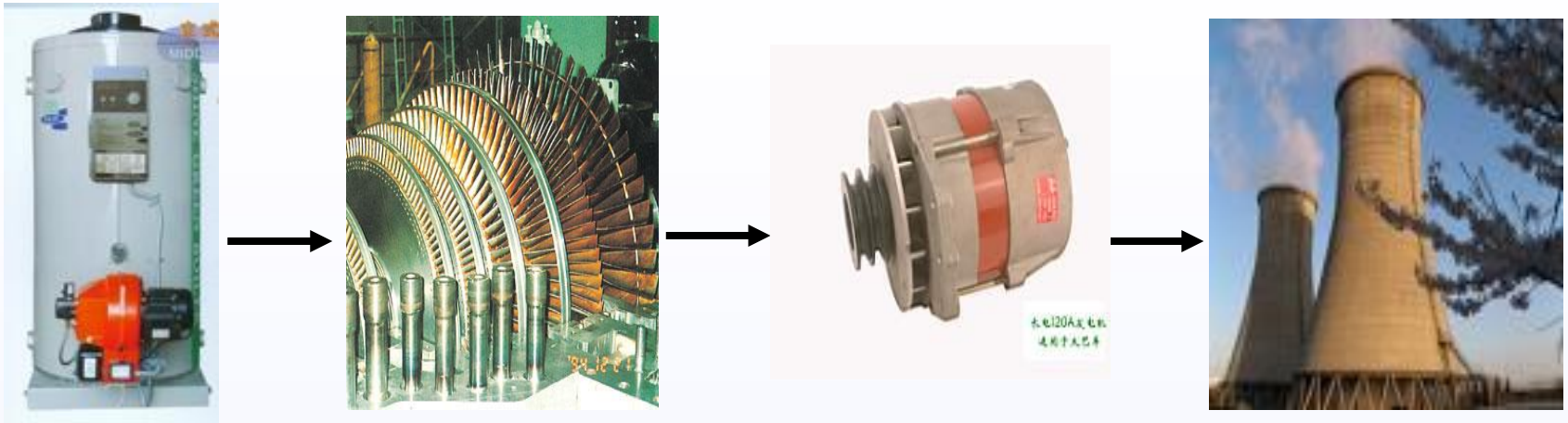
思考——质疑

由热力学基本方程得到对应系数关系式，应用于化学反应，得到

$$\Delta_r S_m = zF \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p$$

这部分内容在常见的经典物理化学教材均是这样处理的。你有没有不同看法？如何理解？

火力发电厂的热机效率



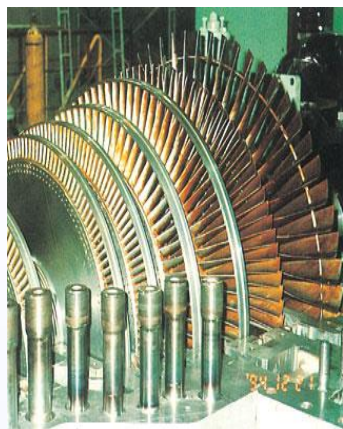
$$200^{\circ}\text{C} \quad \eta_{\text{R}} = \frac{T_{\text{h}} - T_{\text{C}}}{T_{\text{h}}} = \frac{(473 - 300)\text{K}}{473 \text{ K}} = 36\%$$

$$\eta_{\text{I}} < 20\% \quad 1\text{度电}/1000\text{g 煤}$$

高煤耗、高污染 (S、N氧化物、粉尘和热污染)



火力发电厂的热机效率



400°C

$$\eta_R = \frac{T_h - T_C}{T_h} = \frac{673 - 300}{673} = 55\%$$

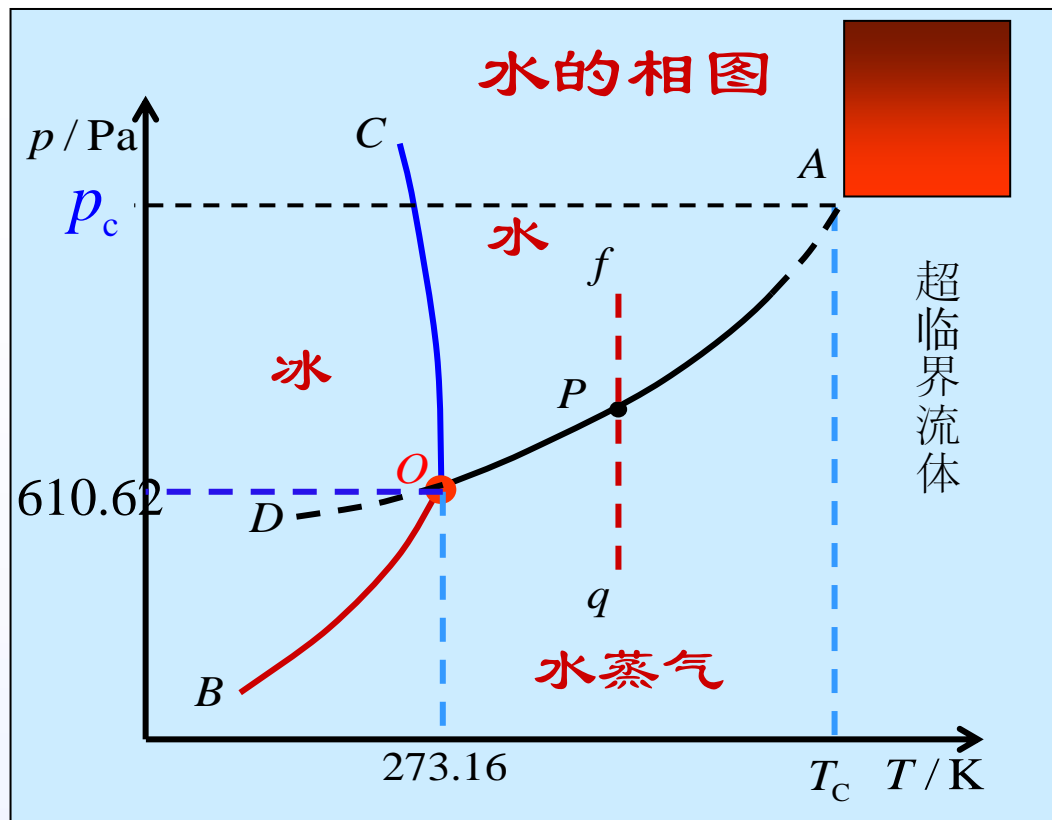
$$\eta_I < 40\% \quad \text{1度电/500 g 煤}$$

550°C

$$\eta_R = \frac{T_h - T_C}{T_h} = \frac{823 - 300}{823} = 63\%$$



$$T_c = 647 \text{ K}$$
$$= 373 \text{ }^\circ\text{C}$$
$$p_c = 218 \times 10^5 \text{ Pa}$$



要用亚临界、超临界甚至超超临界的蒸气

改进锅炉性能，增加脱硫、脱氮和除尘的设备



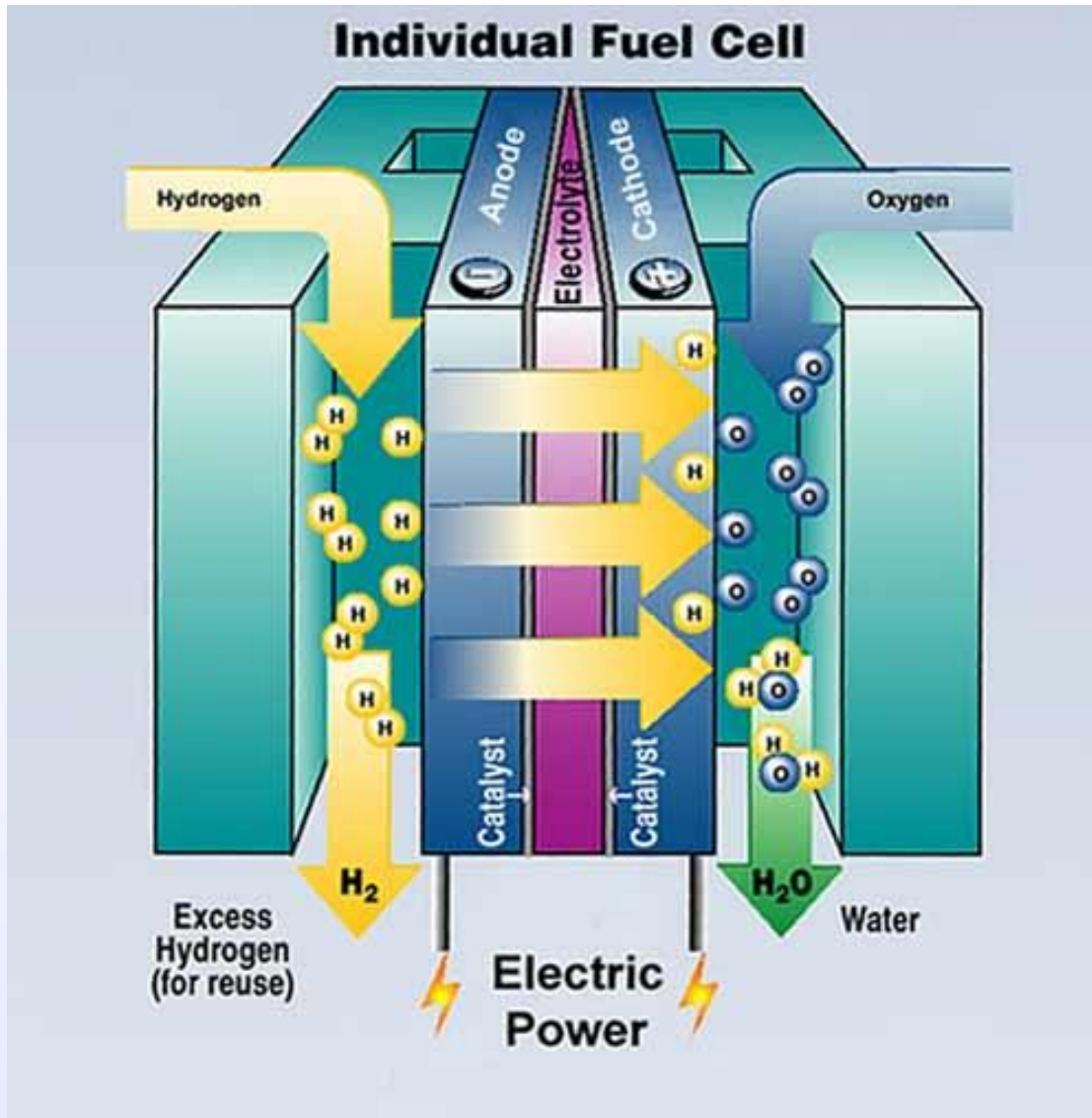
化学能 \longrightarrow 热能 \longrightarrow 机械能 \longrightarrow 电能

$$\eta_I < 40\%$$

化学能 \longrightarrow 电能

$$\eta > 80\%$$

氢氧燃料电池—节能减排典范





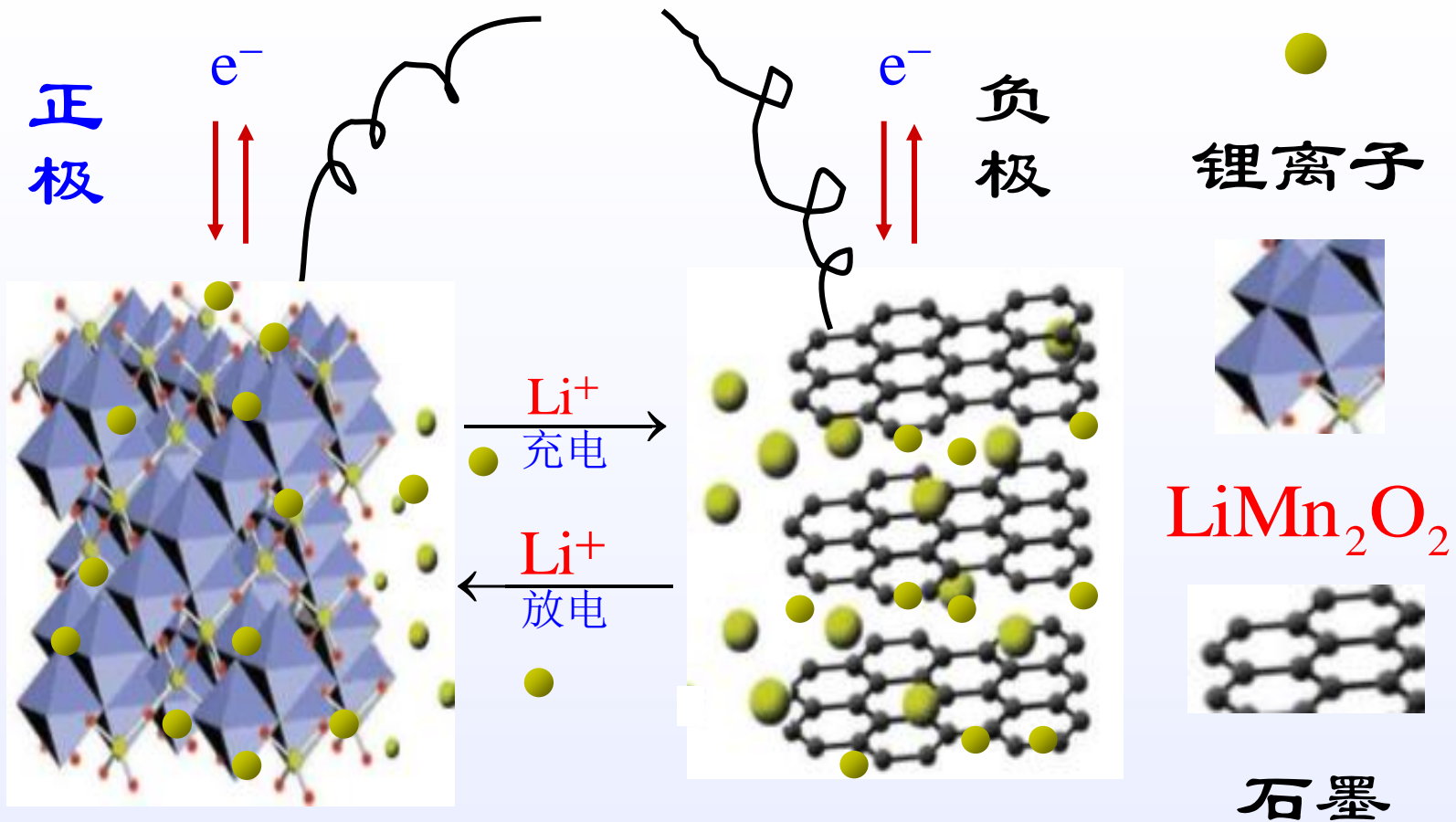
燃料电池



燃料电池的汽车生成的纯水



锂离子电池



摇椅电池



§ 9.6 可逆电池的热力学

可逆电池的电动势与电池反应吉布斯自由能的关系

由电动势 E 及其温度系数求反应的 $\Delta_r H_m$ 和 $\Delta_r S_m$

可逆电池电动势与电池反应吉布斯自由能

在等温、等压、可逆条件下，系统Gibbs自由能的改变量等于物系与环境所交换的最大非体积功

$$(d_r G)_{T,p,R} = \delta W_{f,\max} = -zEFd\xi$$

z 为电池反应中电荷的计量系数

E 为可逆电池电动势 F 为Faraday常量

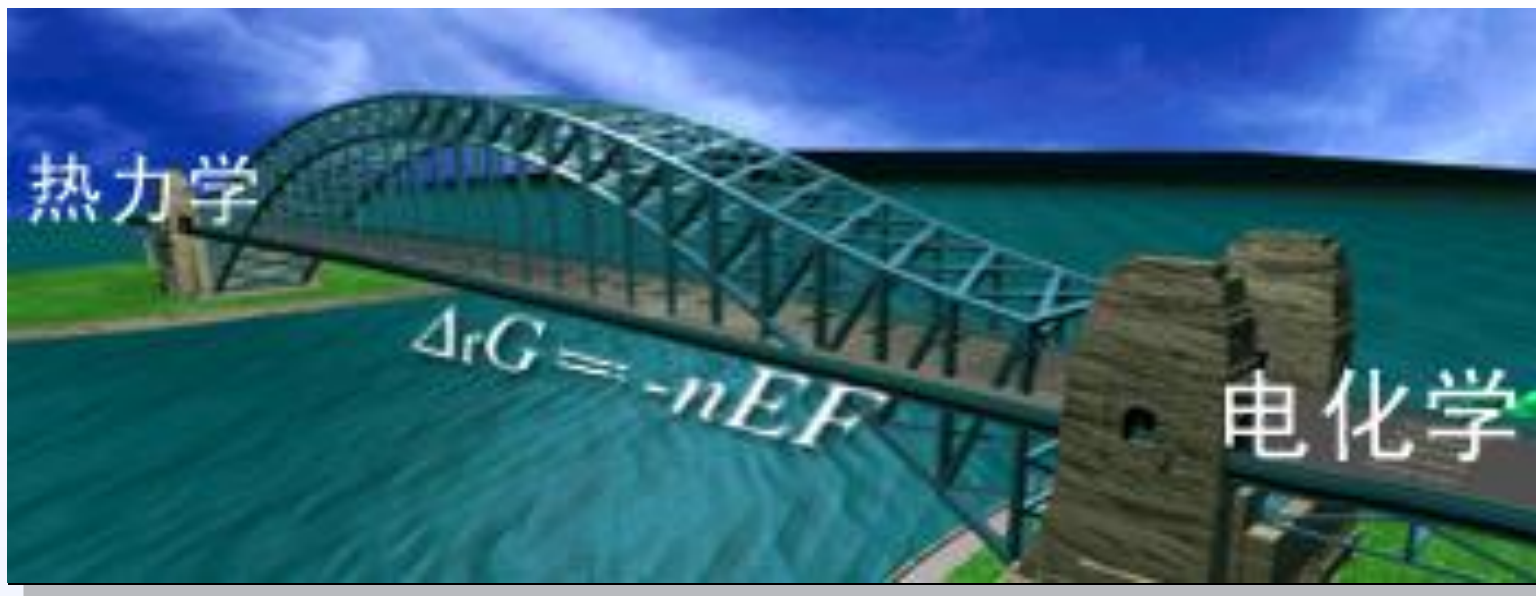
$d\xi$ 为反应进度 当 $d\xi = 1 \text{ mol}$

$$(\Delta_r G_m)_{T,p,R} = -zEF$$

这是联系热力学和电化学的重要公式



电化学与热力学的联系



重要公式:

$$(\Delta_r G)_{T,p} = W_{f,\max} = -nEF$$

$$(\Delta_r G_m)_{T,p} = -\frac{nEF}{\xi} = -zEF$$



- 一方面可由热力学函数计算电池的电动势，为工艺过程提供电化学理论——实用电化学；
- 另一方面可通过电化学实验来测定热力学函数，平衡常数等重要的热力学数据——理论电化学。



用可逆电池的实验值求热力学函数的变化值

实验测定： 可逆电池的电动势 E

可逆电池的标准电动势 E^\ominus

(1) 计算 Gibbs自由能的变化值

$$\Delta_{\text{r}} G_{\text{m}} = -zEF$$

$$\Delta_{\text{r}} G_{\text{m}}^\ominus = -zE^\ominus F$$

用电化学方法计算的热力学函数变化值比热化学方法更精确。但不是所有的反应都能设计成电池。

用可逆电池的实验值求热力学函数的变化值

(2) 计算反应的熵变和可逆热效应

$$dG = -SdT + Vdp \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -S$$

$$\left[\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T} \right]_p = -\Delta S \quad \Delta_r G_m = -zEF$$

$$\left[\frac{\partial(-zEF)}{\partial T} \right]_p = -\Delta_r S_m \quad \Delta_r S_m = zF \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p$$

$$Q_R = T\Delta_r S_m = zFT \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p$$

用可逆电池的实验值求热力学函数的变化值

(3) 计算反应的焓变

$$G = H - TS$$

等温条件下

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

反应进度为1 mol时

$$\Delta_r G_m = \Delta_r H_m - T\Delta_r S_m$$

$$\Delta_r H_m = \Delta_r G_m + T\Delta_r S_m = -zEF + zFT \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p$$



思考---质疑

由热力学基本方程 得到对应系数关系式，应用于化学反应，得到

$$\Delta_r S_m = zF \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p$$

有人说在可逆电池中不仅有非体积功，而且非体积功最大，因而上述推导过程是有问题的。你如何理解这一问题，有没有异议？



例 298.15K时，电池

Ag | AgCl(s) | HCl(b) | Cl₂(, 100kPa) | Pt 的电动势
E=1.136V，电动势的温度系数 $-5.95 \times 10^{-4} \text{V} \cdot \text{K}^{-1}$

电池反应为 $\text{Ag(s)} + 1/2\text{Cl}_2(\text{g}, 100\text{kPa}) = \text{AgCl(s)}$

1. 写出电极反应和电池反应；
2. 计算298.15K时该电池反应的摩尔吉布斯自由能变、熵变、焓变及电池恒温可逆放电时过程的可逆热。
3. 若反应在电池外在同样温度下恒压进行，计算系统与环境交换的热。
4. 计算该反应的标准摩尔吉布斯自由能变、标准摩尔熵变、标准焓变及标准平衡常数。



注意

$z=1$

解： (1) 负极 $\text{Ag(s)} + \text{Cl}^-(\text{a}) \rightarrow \text{AgCl(s)} + \text{e}^-$

正极 $\frac{1}{2} \text{Cl}_2(\text{g}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^-(\text{a})$

电池反应 $\text{Ag(s)} + \frac{1}{2} \text{Cl}_2(\text{g}, 100\text{kPa}) = \text{AgCl(s)}$

也可写成

负极 $2\text{Ag(s)} + 2\text{Cl}^-(\text{a}) \rightarrow 2\text{AgCl(s)} + 2\text{e}^-$

正极 $\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cl}^-(\text{a})$

电池反应 $2\text{Ag(s)} + \text{Cl}_2(\text{g}, 100\text{kPa}) = 2\text{AgCl(s)}$

强调： $z=1$, $z=2$; 物理量的大小关系

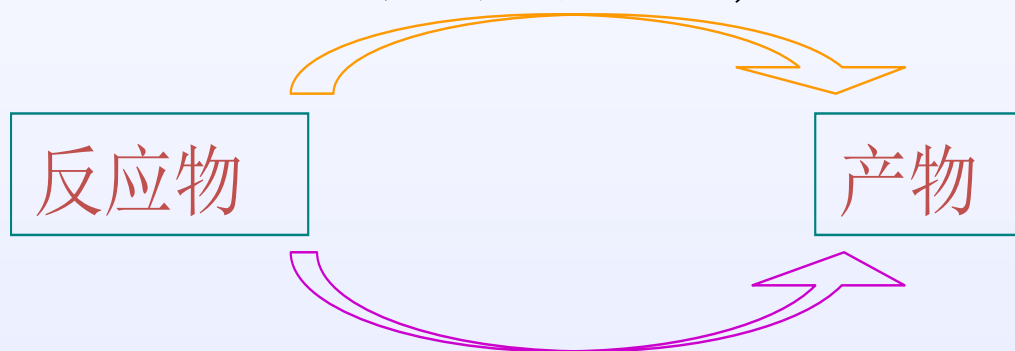
负极不能写成 $\text{Ag(s)} \rightarrow \text{Ag}^+$



对例题的思考与讨论

在等温等压发生的化学反应，在以下两种条件下进行，哪些物理量的改变相同，哪些不同？

1) 可逆原电池, $W' \neq 0$



2) 电池外恒压反应, $W' = 0$



在等温等压下发生的化学反应

	ΔG_m	ΔH_m	ΔS_m	Q	W	W'
可逆电池中常温下进行	-109.6 kJ·mol ⁻¹	-126.7 kJ·mol ⁻¹	-57.4 J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	-17.1 kJ·mol ⁻¹	0	-109.6 kJ·mol ⁻¹
烧瓶中常温进行	-109.7 kJ·mol ⁻¹	-126.7 kJ·mol ⁻¹	-57.8 J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	-126.7 kJ·mol ⁻¹	-1.24 kJ·mol ⁻¹	0



讨论

氧化还原反应在电池中进行跟在普通反应器中进行有什么不同？



在普通反应器中进行的氧化还原反应，氧化剂和还原剂的分子(或离子)直接接触，电子得失是在它们之间直接进行的。

而电化学反应：电子的得失通过外导线的传递，是间接进行的。

- (1) 从能量转换观点看：在普通反应器中自发进行，则化学能全部转化为热能，其数量等于体系的焓变 ΔH ；若在电池中进行，则化学能的很大一部分将转化为有用功——电能。



- (2) 从热力学角度看，在电解池中可以进行 $\Delta_r G > 0$ 的反应；而这些反应在普通反应条件下是不会自发进行的。
- (3) 从动力学角度看，在电解池内可以通过施加于电解池的外加电压，可以调整反应速度；这在普通反应器内是不可能的。
- (4) 在电池中进行反应，电子得失过程外，整个反应还包括扩散以及有关的前置、后置步骤，比较复杂；而反应在普通容器中进行时，多数为均相反应，过程比较简单。



综合实验设计

氯化银在标准状态下的生成反应是



这个反应在常温进行缓慢，不能用量热法测定反应热，怎样用实验方法测定氯化银的标准摩尔生成热？

以宿舍为单位，讨论出你们的方案，推选出代表，下次课安排时间给代表讲解。

谢谢大家

欢迎各位老师批评指正

E-mail: yangxiping@haut.edu.cn

电话: 18623717929