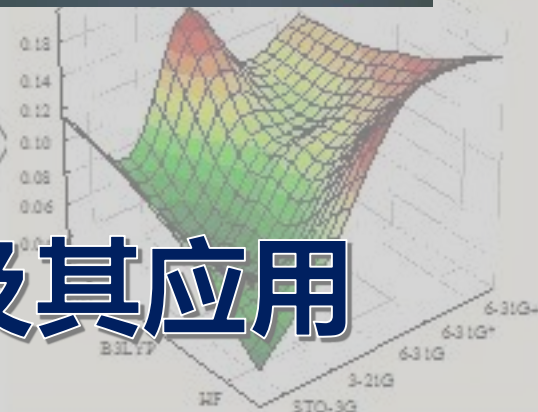
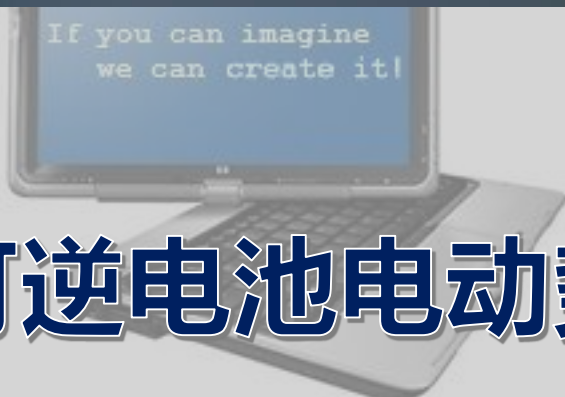
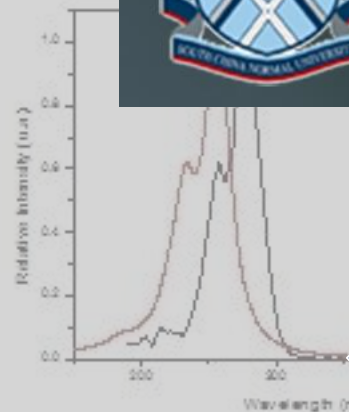


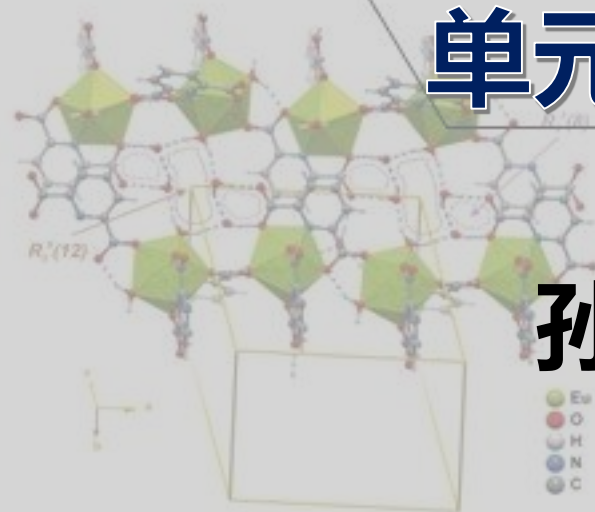


物理化学 Physical Chemistry



第9章 可逆电池电动势及其应用

单元测验讲评



孙艳辉

- 1. 在标准氢电极的定义中，以下说法不正确的
- A. 物质活度均为1的电极
- B. 在Pt电极上选择 H^+ 反应，故属离子选择电极
- C. 电极电势为零是人为规定的
- D. 只能做负极，起氧化反应

答案 (D)

分析：A正确。B选项正确。因为标准氢电极是 H^+ 在Pt电极上的反应，是氢离子选择电极。C正确。D不正确。因为任何电极都有可能做一个电池的正极，也可能做负极。

- 2. 电池反应
- (1) $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$
- (2) $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + 1/2\text{O}_2$
- 在298 K时标准电动势分别为 E_1^θ , E_2^θ , 这两者关系为:
- A. $E_1^\theta = -2E_2^\theta$
- B. $E_1^\theta = E_2^\theta$
- C. $E_1^\theta = 2E_2^\theta$
- D. $-E_1^\theta = E_2^\theta$

答案: D

反应(1)和(2)互为逆反应。虽然计量系数不同, 但电池电动势与计量系数无关。因此, 答案为D.

- 3. 电池电动势的能斯特方程式中的电池电动势是指 ()
- A. 其内部各相间界面电势差的代数和
- B. 电池的输出电压
- C. 正极与负极的电极电势之差
- D. 电子在电池内定向移动的动力

答：A.

分析：电池电动势本质上是指其内部各相间界面电势差的代数和。

但是计算时往往用正极与负极的电极电势之差再考虑液接电势后的值。C选项没有明确液接电势的情况。所以，只能选A。

- 4. 电池反应中，当各反应物及产物达到平衡时，电池电动势为：
 - ()
 - a. 不一定
 - b. $(RT/zF)\ln Ka$
 - c. 等于零
 - d. E^\ominus

分析：这是一道有争议的题目。

有人认为选项c，即电化学反应达到平衡， $\Delta G = 0$ ， $E=0$ 。

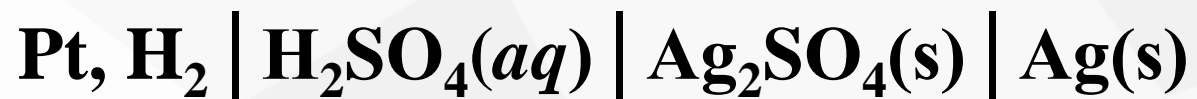
但是，平衡或可逆的条件为等温、等压、非体积功为0。

所以，当 $W_f \neq 0$ 时，该判据不适用。

有人认为，所研究的可逆电池本身就是电极反应处于平衡的。在电解与极化一章，关于极化作用的定义：当有电流通过电极时，电极电势偏离其平衡值的现象。

可见：可逆电池或可逆电解池中，电极电势指的是平衡电极电势若按此，反应达到平衡时，电池电动势就是E。

8. 已知 298 K 时, $\varphi^\theta(\text{Ag}^+, \text{Ag}) = 0.799 \text{ V}$, 下列电池的 E^θ 为 0.627 V .



则 Ag_2SO_4 的活度积为: ()

a. 1.2×10^{-3}

b. 2.98×10^{-3}

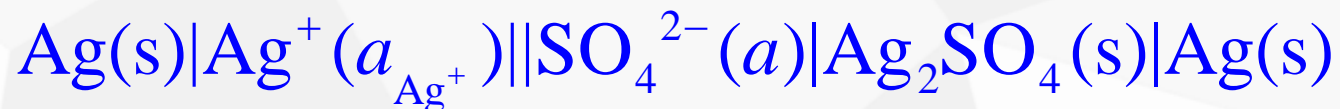
c. 3.8×10^{-17}

d. 1.52×10^{-6}

■ 解题思路:

(1) 求 Ag_2SO_4 的活度积, 即求反应 $\text{Ag}_2\text{SO}_4 = \text{Ag}^+ + \text{SO}_4^{2-}$ 的平衡常数。

(2) 通过电池电动势法来求, 则为上述反应设计电池如下:



(3) 需要求上述电池的标准电动势 E^\ominus 。

(4) 关键求正极难溶盐电极的标准电极电势 $\varphi^\ominus (\text{SO}_4^{2-} | \text{Ag}_2\text{SO}_4(\text{s}) | \text{Ag})$ 。

(5) 该值可以通过题目所给电池的标准电动势获得, 即0.627 V。

(6) 因此, 所设计的电池的 $E^\ominus = 0.627 - 0.799 = -0.172 \text{ V}$

(7) 所受到的附加压力愈大。

(8) 求得 $K_{\text{ap}}^\ominus = \exp\left(\frac{zE^\ominus F}{RT}\right) = 1.52 \times 10^{-6}$



(10) 两半电池之间使用盐桥，测得电动势为 0.059 V，当盐桥拿走，使两溶液接触，这时测得电动势为 0.048 V，则液接电势值为：

()

a. -0.011 V

b. -0.107 V

c. 0.011 V

d. 0.107 V

$$E(\text{无盐桥}) - E(\text{ej}) = E(\text{有盐桥})$$