原电池电动势测定及其应用作业（2）作业点评

1.已知反应$Cu^{2+}(a_1)+Cu(s)\longrightarrow 2Cu^{+}(a_2)$，在298.15K时，平衡常数为$1.2\times10^{-6}$，$Cu^{2+}$的$\Delta_f G_m^{\ominus}$=64.98kJ·mol^{-1}，已知CuI的活度积为1.1×10^{-12}，试求：(1) $E^{\theta}_{Cu^{+}|Cu}$；(2) $E^{\theta}_{I^{-}|CuI,Cu}$

解（1）

$$\Delta_r G_m^{\ominus}=-RT\ln K^{\ominus}=\{-8.314\times298.15\times\ln(1.2\times10^{-6})\}\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}=33.78\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G_m^{\ominus}=2\Delta_f G_m^{\ominus}(Cu^{+})-\Delta_f G_m^{\ominus}(Cu^{2+})$$

$$\Delta_f G_m^{\ominus}(Cu^{+})=[\Delta_r G_m^{\ominus}+\Delta_f G_m^{\ominus}(Cu^{2+})]/2=\{(33.78+64.98)/2\}\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}=49.38\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$-\Delta_r G^{\ominus}_{Cu\to Cu^{+}}=\Delta_r G^{\ominus}_{Cu^{+}\to Cu}=-zFE^{\ominus}_{Cu^{+}\to Cu}$$

$$E^{\theta}_{Cu^{+}|Cu}=\frac{\Delta_r G^{\theta}_{Cu\to Cu^{+}}}{F}=\{\frac{49380}{1\times96485}\}\text{V}=0.5118\text{V}$$

(2) $CuI(s)+e^{-}\rightarrow Cu(s)+I^{-}(a_{I^{-}})$

$$E^{\theta}_{I^{-}|CuI,Cu}=E^{\theta}_{Cu^{+}|Cu}+\frac{RT}{F}\ln K_{sp}=\{0.5118+0.0592\lg(1.1\times10^{-12})\}\text{V}=-0.1961\text{V}$$

【点评】此题的解题关键是$\Delta_r G_m^{\ominus}=-RT\ln K^{\ominus}=-zFE^{\ominus}$以及$\Delta_r G_m^{\theta}=\sum_B \nu_B\Delta_f G_m^{\theta}(B)$

2.电池Pt(s)｜$H_2(p^{\ominus})$｜HCl(m=0.1mol·dm^{-3}, $\gamma_{\pm}$=0.7987)｜AgCl(s)｜Ag(s)在298.15K时的电动势E=0.3522V，试计算

（1）反应$H_2(g)+2AgCl(s)\longrightarrow Ag(s)+2HCl(0.1mol\cdot dm^{-3})$的标准平衡常数；

（2）金属银在1mol·dm^{-3}HCl溶液中所能产生氢气的平衡压力。已知1mol·dm^{-3}的HCl的$\gamma_{\pm}$=0.809。

解 （1）负极 $H_2(p^{\ominus})\longrightarrow 2H^{+}(a_{H^{+}})+2e^{-}$

正极 $2AgCl(s)+2e^{-}\longrightarrow 2Ag(s)+2Cl^{-}(a_{Cl^{-}})$

电池反应 $H_2(p^{\ominus})+2AgCl(s)\longrightarrow Ag(s)+2HCl(a_{HCl})$

因为 $E=E^{\ominus}-\frac{RT}{2F}\ln\frac{a^2_{HCl}}{p_{H_2}/p^{\ominus}}$

所以 $E^{\ominus}=E+\dfrac{RT}{2F}\ln\dfrac{a_{\mathrm{HCl}}^2}{p_{\mathrm{H_2}}/p^{\ominus}}=\{0.3522+2\times0.0592\lg(0.1\times0.7987)\}\mathrm{V}=0.2222\mathrm{V}$

而 $\ln K^{\ominus}=\dfrac{zFE^{\ominus}}{RT}$

即 $\lg K^{\ominus}=\dfrac{zFE^{\ominus}}{2.303RT}=\dfrac{2\times0.2222}{0.0592}=7.5068$

所以 $K^{\ominus}=3.21\times10^7$

(2) $K^{\ominus}=\dfrac{a_{\mathrm{HCl}}^2}{p_{\mathrm{H_2}}/p^{\ominus}}$

$$p_{\mathrm{H_2}}=\frac{a_{\mathrm{HCl}}^2\cdot p^{\ominus}}{K^{\ominus}}=\frac{a_{\pm}^4\cdot p^{\ominus}}{K^{\ominus}}=\{\frac{(0.809\times1)^4\times100}{3.212\times10^7}\}\mathrm{kPa}=1.33\times10^{-3}\,\mathrm{Pa}$$

【点评】此题的解题关键是利用电池反应的能斯特方程求算 $E^{\ominus}$，然后从 $\Delta_{\mathrm{r}}G_{\mathrm{m}}^{\ominus}=-RT\ln K^{\ominus}=-zFE^{\ominus}$ 以及 $K^{\ominus}$ 的表达式进行计算。

3. 试为下述反应设计一电池

$$\mathrm{Cd(s)+I_2(s)\longrightarrow Cd^{2+}}(a_{\mathrm{Cd^{2+}}}=1.0)+2\mathrm{I^-}(a_{\mathrm{I^-}}=1.0)$$

求电池在298.15K时的$E^{\ominus}$、反应的$\triangle_{\mathrm{r}}G_{\mathrm{m}}^{\ominus}$和平衡常数$K^{\ominus}$。如将反应写成

$$\frac{1}{2}\mathrm{Cd(s)+1/2I_2(s)\longrightarrow}\ \frac{1}{2}\mathrm{Cd^{2+}}(a_{\mathrm{Cd^{2+}}}=1.0)+\mathrm{I^-}(a_{\mathrm{I^-}}=1.0)$$

再计算$E^{\ominus}$、$\triangle_{\mathrm{r}}G_{\mathrm{m}}^{\ominus}$和$K^{\ominus}$，以此了解反应方程式的写法对这些物理量的影响。

解 设计电池如下

$$\mathrm{Cd\,(s)\,|\,Cd^{2+}}(a_{\mathrm{Cd^{2+}}}=1.0\,\|\,\mathrm{I^-}(a_{\mathrm{I^-}}=1.0)\,|\,\mathrm{I_2\,(s)}$$

负极 $\mathrm{Cd(s)\longrightarrow Cd^{2+}}(a_{\mathrm{Cd^{2+}}}=1.0)+2\mathrm{e^-}$

正极 $\mathrm{I_2(s)+\,2e^-\longrightarrow\,2I^-}(a_{\mathrm{I^-}}=1.0)$

电池反应 $\mathrm{Cd(s)+\,I_2(s)\longrightarrow Cd^{2+}}(a_{\mathrm{Cd^{2+}}}=1.0)+2\mathrm{I^-}(a_{\mathrm{I^-}}=1.0)$

电池反应与所给的化学反应方程式一致，说明所设计的电池是正确的。

$$E^{\theta}=E_{\mathrm{I_2|I^-}}^{\theta}-E_{\mathrm{Cd^{2+}|Cd}}^{\theta}=\{0.5355-(-0.4029)\}\mathrm{V}=0.9384\mathrm{V}$$

$$\Delta_r G_m^\theta = -zFE^\theta = \{-2\times 96485\times (0.9384)\}\text{J}\cdot\text{mol}^{-1} = -181.1\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\ln K^\theta = \frac{-\Delta_r G_m^\theta}{RT} = \frac{181100}{8.314} = 73.10$$

$$K^\theta = 5.58\times 10^{31}$$

如果反应式的各项系数均缩小至原来的一半，$E^\ominus$ 的值保持不变，而

$$\Delta_r G_m^\ominus(2) = \frac{1}{2}\Delta_r G_m^\ominus(1) = -90.55\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$K^\ominus(2) = \sqrt{K^\ominus(1)} = 7.47\times 10^{15}$$

【点评】对同一反应系统，当反应方程式间存在倍数关系时，$\Delta_r G_m^\theta$ 与 K^θ 值发生变化，但E与 $E^\ominus$ 值不变。

4. 下列电池Pt(s)｜$H_2(p_1)$｜$H_2SO_4(m)$｜$H_2(p_2)$｜Pt(s)，假定H_2遵从的状态方程为$pV_m=RT+ap$，其中a=0.0148dm^3·mol^{-1}，且与温度、压力无关，当H_2的压力p_1=2026.5kPa，p_2=101.325kPa时：(1)计算以上电池在298.15K时的电动势；(2)当电池可逆放电时，是吸热还是放热？为什么？

解 (1) 负极　　$H_2(p_1) \longrightarrow 2H^+ + 2e^-$

正极　　$2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2(p_2)$

电池反应　　$H_2(p_1) \longrightarrow H_2(p_2)$

因　　$-2FE = \Delta_r G_m = \int_{p_1}^{p_2} V_m dp$，

而　　$V_m = \frac{RT}{p} + a$

所以　　$-2FE = \int_{p_1}^{p_2} (\frac{RT}{p} + a)dp$

即　　$E = \frac{RT}{2F}\ln\frac{p_1}{p_2} + \frac{a}{2F}(p_1 - p_2)$

代入数据可求得　E=0.0386V

(2) 由　　$-\Delta_r S_m = (\frac{\partial \Delta_r G_m}{\partial T})_p = -zF(\frac{\partial E}{\partial T})_p$

可得　$\Delta_{\mathrm{r}}S_{\mathrm{m}}=zF(\frac{\partial E}{\partial T})_p=R\ln\frac{p_1}{p_2}>0,\ Q_{\mathrm{R}}=T\Delta_{\mathrm{r}}S_{\mathrm{m}}>0$

所以，该电池可逆放电时吸热。

【点评】此题的电池反应为H_2的扩散过程，即$H_2(p_1)\longrightarrow H_2(p_2)$，该过程的$\Delta_{\mathrm{r}}G_m=\int_{p_1}^{p_2}V_{\mathrm{m}}dp$是解题的关键，即当作$H_2$的等温变压过程来计算。

5. 有迁移的浓差电池

Pt(s)｜H_2（$p^{\ominus}$）｜HCl($a_{\pm}$=0.001751)｜HCl($a_{\pm}$=0.009048)｜$H_2(p^{\ominus})$｜Pt(s)

测得298.15K时电动势为0.01428V，计算液接电势和H^+的迁移数。

解　$E_1=E_{有液接}-E_{无液接}$={0.01428+0.0592lg(0.00175/0.009048)}V=-0.02795V

又 $E_1=(2t_+-1)\frac{RT}{F}\ln\frac{(a_{\pm})_1}{(a_{\pm})_2}$　　($a_2>a_1$时)

所以　$2t_++1=\frac{-0.02795}{0.0592\lg\frac{0.001751}{0.009048}}=0.6619$

即 $2t_+$=1.6619

因此　t_+=0.8310

【点评】有液体接界电势存在的电池的电动势必须考虑液体接界电势的贡献。

6. 电池 Pt(s) ｜H_2 (g)｜HCl(aq)｜Hg_2Cl_2(s)｜Hg(l)

(1) 写出电池反应；

(2) 已知 298.15K 时 $E^{\ominus}$=0.2688V，$\Delta_{\mathrm{f}}G_{\mathrm{m}}^{\ominus}$ [Cl^- (aq)]=-131.26 kJ·mol^{-1}，计算 Hg_2Cl_2(s)的 $\Delta_{\mathrm{f}}G_{\mathrm{m}}^{\ominus}$；

(3) 计算 298.15K 时反应 $Hg_2Cl_2(s)\longrightarrow Hg_2^{2+}(aq)+2Cl^-(aq)$的平衡常数$K^{\ominus}$。

已知 298.15K 时 $\Delta_{\mathrm{f}}G_{\mathrm{m}}^{\ominus}$ [Hg_2^{2+}(aq)]=152.0 kJ·mol^{-1}。

解 （1）负极　$H_2(g)\longrightarrow 2H^+(aq)+2e^-$

正极　$Hg_2Cl_2(s)+2e^-\longrightarrow 2Hg(l)+2Cl^-(aq)$

电池反应　$H_2(g) + Hg_2Cl_2(s) \longrightarrow 2Hg(l)+2Cl^-(aq)+ 2H^+(aq)$

(2) $\Delta_r G_m^{\ominus} = -zFE^{\ominus} = \{-2 \times 96485 \times 0.2680\}\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} = -5.17 \times 10^4 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$

又　$\Delta_r G_m^{\theta} = 2\Delta_f G_m^{\theta}[Cl^-(aq)] - \Delta_f G_m^{\theta}[Hg_2Cl_2(s)]$

即　$-5.17 \times 10^4 = 2 \times (-131.26 \times 10^3) - \Delta_f G_m^{\theta}[Hg_2Cl_2(s)]/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

解得　$\Delta_f G_m^{\theta}[Hg_2Cl_2(s)] = -210.8\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

(3) $\Delta_r G_m^{\ominus} = \Delta_f G_m^{\ominus}[Hg_2^{2+}(aq)] + 2\Delta_f G_m^{\ominus}[Cl^-(aq)] - \Delta_f G_m^{\ominus}[Hg_2Cl_2(s)]$

$= \{152.0 + 2 \times (-131.26) - (-210.8)\}\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 100.3\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$\ln K^{\ominus} = \frac{-\Delta_r G_m^{\ominus}}{RT} = \frac{-100300}{8.314 \times 298.15} = -40.48$$

$$K^{\ominus} = 2.63 \times 10^{-18}$$

【点评】本题涉及电池反应中各物质的不同状态（g、l、s、aq），计算时应注意。另外，稀溶液中 H^+ 的标准生成吉布斯自由能 $\Delta_f G_m^{\theta}\left[H^+(aq)\right] = 0$