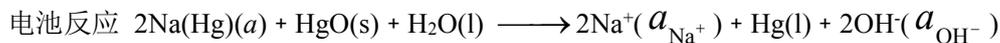
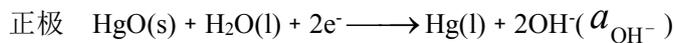
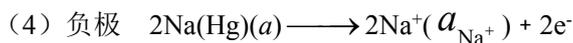
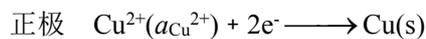
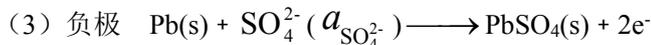
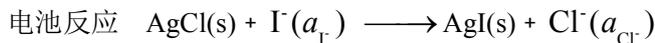
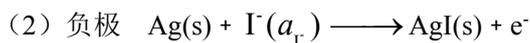
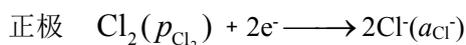
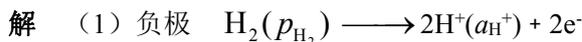
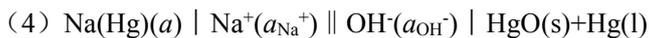
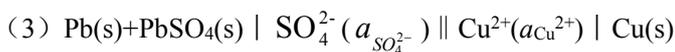
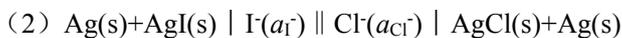


计算题及解答

例9-1 写出下列电池中各电极上的反应和电池反应



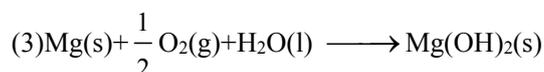
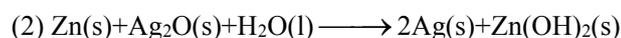
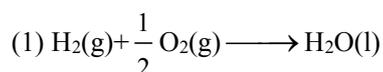
【点评】在电池表达式中规定最左边写负极，最右边写正极，因此若未作说明，我们通常默认电池按此规定表达。在写电极反应和电池反应时应遵循如下要求：

(1) 左侧的负极发生氧化反应，右侧的正极发生还原反应。两电极反应都必须满足质量守恒和电荷守恒，同时两电极反应中的得失电子数应相等。

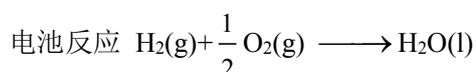
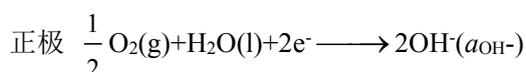
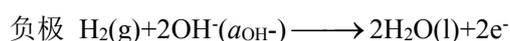
(2) 各参加反应的物种状态必须标出，气体还应标出压力，液体或固体还应标出浓度或活度。

(3) 在单液电池或有盐桥存在的电池中正极反应和负极反应相加的结果即为总电池反应。

例9-2 将下列化学反应设计成电池，并求出298.15K时电池的标准电动势

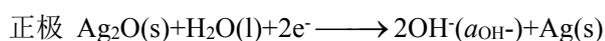
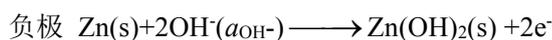


解 (1) $(\text{Pt})\text{H}_2(\text{g}) \mid \text{OH}^-(a_{\text{OH}^-}) \mid \text{O}_2(\text{g})(\text{Pt})$



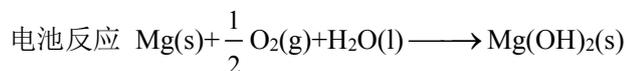
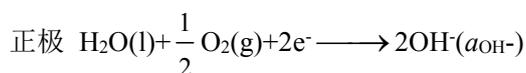
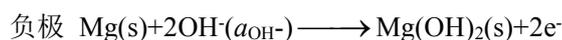
$$E^\ominus = E_+^\ominus - E_-^\ominus = \{0.401 - (-0.828)\} \text{V} = 1.229 \text{V}$$

(2) $\text{Zn}(\text{s}) \mid \text{Zn}(\text{OH})_2(\text{s}) \mid \text{OH}^-(a_{\text{OH}^-}) \mid \text{Ag}_2\text{O}(\text{s}), \text{Ag}(\text{s})$



$$E^\ominus = E_+^\ominus - E_-^\ominus = \{0.344 - (-1.245)\} \text{V} = 1.589 \text{V}$$

(3) $\text{Mg}(\text{s}) \mid \text{Mg}(\text{OH})_2(\text{s}) \mid \text{OH}^-(a_{\text{OH}^-}) \mid \text{O}_2(\text{g})(\text{Pt})$

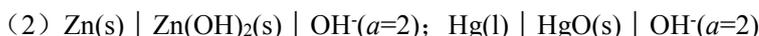
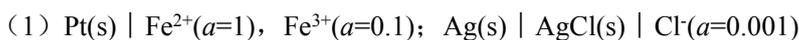


$$E^\ominus = E_+^\ominus - E_-^\ominus = \{0.401 - (-2.690)\} \text{V} = 3.091 \text{V}$$

【点评】将指定的过程(包括化学反应)设计成原电池是基本的要求，其关键是要设法从中分解出发生氧化作用的部分和发生还原作用的部分，连接两部分的电解液为相同电解液时优先考虑(此即单液电池)，若无法避免两部分使用不同电解液时，中间必须使用盐桥将其连接起来。电池表达式中规定最左边写负极，最右边写正极。

例9-3 根据标准电极电势及能斯特方程，计算298.15K时下列电极的电极电势，以及将第(1)

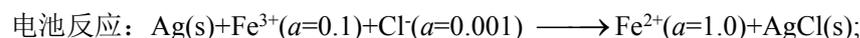
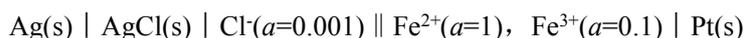
组内和第(2)内电极各自组成的电池的电动势，并写出电池反应。



解 (1) $E_{\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}^{2+}} = E_{\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}^{2+}}^{\ominus} - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Fe}^{2+}}}{a_{\text{Fe}^{3+}}} = \{0.771 - 0.0592 \lg \frac{1.0}{0.1}\} \text{V} = 0.712 \text{V}$

$$E_{\text{AgCl,Ag}|\text{Cl}^-} = E_{\text{AgCl,Ag}|\text{Cl}^-}^{\ominus} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-} = \{0.222 - 0.0592 \lg 0.001\} \text{V} = 0.400 \text{V}$$

组成的电池为



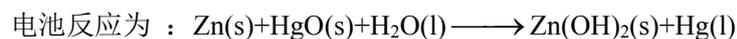
$$E = E_+ - E_- = \{0.712 - 0.400\} \text{V} = 0.312 \text{V}$$

(2)

$$E_{\text{Zn,Zn(OH)}_2|\text{OH}^-} = E_{\text{Zn,Zn(OH)}_2|\text{OH}^-}^{\ominus} - \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{OH}^-}^2 = \{-1.245 - 0.0592 \lg 2\} \text{V} = -1.263 \text{V};$$

$$E_{\text{Hg,HgO}|\text{OH}^-} = E_{\text{Hg,HgO}|\text{OH}^-}^{\ominus} - \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{OH}^-}^2 = \{0.0984 - 0.0592 \lg 2\} \text{V} = 0.0806 \text{V}$$

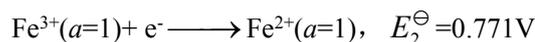
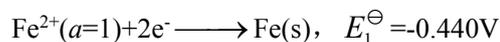
组成的电池为



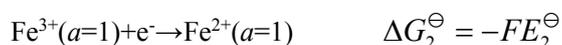
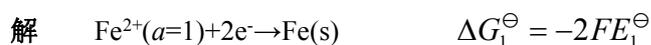
$$E = E_+ - E_- = \{0.0806 - (-1.263)\} \text{V} = 1.343 \text{V}$$

【点评】若连接正负极的电解液不同时，中间必须使用盐桥将其连接起来。

例9-4 试根据下列电极反应的 E^{\ominus} (电极)值



计算电极反应 $\text{Fe}^{3+}(a=1) + 3\text{e}^- \longrightarrow \text{Fe(s)}$ 的 E_3^{\ominus} 值。



$$(1)+(2)\text{得: } \text{Fe}^{3+}(a=1)+3\text{e}^{-}\rightarrow\text{Fe}(\text{s}) \quad \Delta G_3^{\ominus} = -3FE_3^{\ominus}$$

$$\Delta G_3^{\ominus} = \Delta G_1^{\ominus} + \Delta G_2^{\ominus}$$

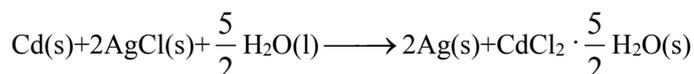
$$-3FE_3^{\ominus} = -2FE_1^{\ominus} - FE_2^{\ominus}$$

$$E_3^{\ominus} = \frac{2E_1^{\ominus} + E_2^{\ominus}}{3} = \left\{ \frac{-2 \times 0.440 + 0.771}{3} \right\} \text{V} = -0.036 \text{V}$$

【点评】 此题的解题过程是解决此类问题的典型思路，读者充分理解后可以触类旁通。

例9-5 298.15K时，电池 $\text{Cd}(\text{s}) \mid \text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}(\text{饱和溶液}) \mid \text{AgCl}(\text{s}) \mid \text{Ag}(\text{s})$ 的电动势为0.6753V，温度系数为 $-6.5 \times 10^{-4} \text{V} \cdot \text{K}^{-1}$ ，试计算此温度时电池反应的 $\Delta_r G_m$ 、 $\Delta_r H_m$ 、 $\Delta_r S_m$ 、 Q_R 值。

解 电池反应为



$$\Delta_r G_m = -zFE = \{-2 \times 96485 \times 0.6753\} \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} = -130.3 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

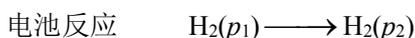
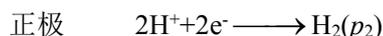
$$\Delta_r S_m = zF \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p = \{2 \times 96485 \times (-6.5 \times 10^{-4})\} \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = -0.125 \text{kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r H_m = -zFE + zFT \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p = \{-130.3 - 0.125 \times 298.15\} \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -167.7 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$Q_R = T\Delta_r S_m = \{298.15 \times (-0.125)\} \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -37.27 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

【点评】 此题集中体现了原电池热力学所能解决的问题，其关键在于写出给定电池的电池反应，有确定的 z 值后代入相关公式后即可求得结果。

例9-6 下列电池 $\text{Pt}(\text{s}) \mid \text{H}_2(p_1) \mid \text{H}_2\text{SO}_4(m) \mid \text{H}_2(p_2) \mid \text{Pt}(\text{s})$ ，假定 H_2 遵从的状态方程为 $pV_m = RT + ap$ ，其中 $a = 0.0148 \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ，且与温度、压力无关，当 H_2 的压力 $p_1 = 2026.5 \text{kPa}$ ， $p_2 = 101.325 \text{kPa}$ 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？



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

而
$$V_m = \frac{RT}{p} + a$$

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

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 $E = 0.0386\text{V}$

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

可得
$$\Delta_r S_m = zF \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p = R \ln \frac{p_1}{p_2} > 0, \quad Q_R = T \Delta_r S_m > 0$$

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 $\text{H}_2(p_1) \longrightarrow \text{H}_2(p_2)$ ，该过程的 $\Delta_r G_m = \int_{p_1}^{p_2} V_m dp$ 是

解题的关键，即当作 H_2 的等温变压过程来计算。

例9-7 已知反应 $\text{Cu}^{2+}(a_1) + \text{Cu}(s) \longrightarrow 2\text{Cu}^+(a_2)$ ，在 298.15K 时，平衡常数为 1.2×10^{-6} ， Cu^{2+} 的

$\Delta_f G_m^\ominus = 64.98\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，已知 CuI 的活度积为 1.1×10^{-12} ，试求：(1) $E_{\text{Cu}^+|\text{Cu}}^\ominus$ ；(2) $E_{\text{I}^-|\text{CuI}, \text{Cu}}^\ominus$

解 ()

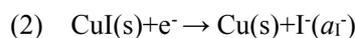
$$\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K^\ominus = \{-8.314 \times 298.15 \times \ln(1.2 \times 10^{-6})\} \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 33.78\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

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

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

$$-\Delta_r G_{\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^+}^\ominus = \Delta_r G_{\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}}^\ominus = -zFE_{\text{Cu}^+|\text{Cu}}^\ominus$$

$$E_{\text{Cu}^+|\text{Cu}}^\ominus = \frac{\Delta_r G_{\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^+}^\ominus}{F} = \left\{ \frac{49380}{1 \times 96485} \right\} \text{V} = 0.5118\text{V}$$



$$E_{\Gamma|\text{CuI,Cu}}^{\ominus} = E_{\text{Cu}^+|\text{Cu}}^{\ominus} + \frac{RT}{F} \ln K_{\text{sp}} = \{0.5118 + 0.0592 \lg(1.1 \times 10^{-12})\} \text{V} = -0.1961 \text{V}$$

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

例9-8 电池 $\text{Pt}(\text{s}) | \text{H}_2(p^{\ominus}) | \text{HCl}(m=0.1 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}, \gamma_{\pm}=0.7987) | \text{AgCl}(\text{s}) | \text{Ag}(\text{s})$ 在 298.15K 时的电动势 $E=0.3522 \text{V}$ ，试计算

- (1) 反应 $\text{H}_2(\text{g}) + 2\text{AgCl}(\text{s}) \longrightarrow \text{Ag}(\text{s}) + 2\text{HCl}(0.1 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})$ 的标准平衡常数；
- (2) 金属银在 $1 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ HCl 溶液中所能产生氢气的平衡压力。已知 $1 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 HCl 的 $\gamma_{\pm}=0.809$ 。

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

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

电池反应 $\text{H}_2(p^{\ominus}) + 2\text{AgCl}(\text{s}) \longrightarrow \text{Ag}(\text{s}) + 2\text{HCl}(a_{\text{HCl}})$

$$\text{因为 } E = E^{\ominus} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{HCl}}^2}{p_{\text{H}_2}/p^{\ominus}}$$

$$\text{所以 } E^{\ominus} = E + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{HCl}}^2}{p_{\text{H}_2}/p^{\ominus}} = \{0.3522 + 2 \times 0.0592 \lg(0.1 \times 0.7987)\} \text{V} = 0.2222 \text{V}$$

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

$$\text{即 } \lg K^{\ominus} = \frac{zFE^{\ominus}}{2.303RT} = \frac{2 \times 0.2222}{0.0592} = 7.5068$$

$$\text{所以 } K^{\ominus} = 3.21 \times 10^7$$

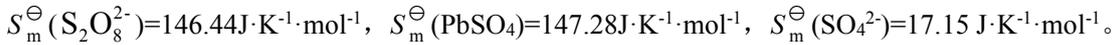
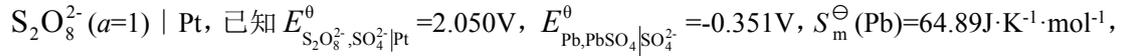
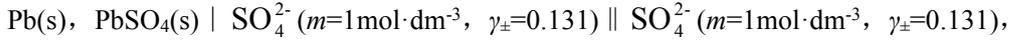
$$(2) \quad K^{\ominus} = \frac{a_{\text{HCl}}^2}{p_{\text{H}_2}/p^{\ominus}}$$

$$p_{\text{H}_2} = \frac{a_{\text{HCl}}^2 \cdot p^{\ominus}}{K^{\ominus}} = \frac{a_{\pm}^4 \cdot p^{\ominus}}{K^{\ominus}} = \left\{ \frac{(0.809 \times 1)^4 \times 100}{3.212 \times 10^7} \right\} \text{kPa} = 1.33 \times 10^{-3} \text{Pa}$$

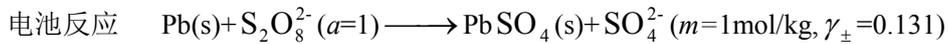
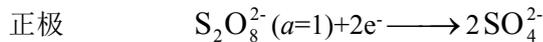
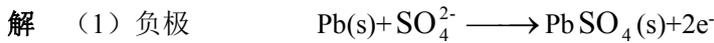
【点评】此题的解题关键是利用电池反应的能斯特方程求算 E^{\ominus} ，然后从

$\Delta_r G_m^{\ominus} = -RT \ln K^{\ominus} = -zFE^{\ominus}$ 以及 K^{\ominus} 的表达式进行计算。

例9-9 有一化学电池



计算298.15K时：(1)电池的电动势；(2)电池反应的平衡常数；(3)可逆电池的热效应 Q_{R} ；(4)电池以2V放电时的热效应 Q_{IR} 。



$$E = E^{\ominus} - \frac{0.0592}{2} \lg \frac{a_{\text{SO}_4^{2-}}}{a_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}}} = (E_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}, \text{SO}_4^{2-} \mid \text{Pt}}^{\ominus} - E_{\text{Pb}, \text{PbSO}_4 \mid \text{SO}_4^{2-}}^{\ominus}) - \frac{0.0592}{2} \lg(\gamma_{\pm} \frac{m_{\text{SO}_4^{2-}}}{m^{\ominus}})$$

式中, $m_{-} = m, \gamma_{-} \approx \gamma_{+} \approx \gamma_{\pm}$

$$E = \{2.050 - (-0.351) - \frac{0.0592}{2} \lg(1 \times 0.131)\} \text{V} = 2.427\text{V}$$

(2) $-RT \ln K^{\ominus} = \Delta_{\text{r}} G_{\text{m}}^{\ominus} = -zFE^{\ominus}$

$$\ln K^{\ominus} = \frac{zFE^{\ominus}}{RT} = \frac{2 \times 96485 \times (2.050 + 0.351)}{8.314 \times 298.15} = 187$$

$$K^{\ominus} = 1.64 \times 10^{81}$$

(3) $\Delta_{\text{r}} S_{\text{m}}^{\ominus} = S_{\text{m}}^{\ominus}(\text{SO}_4^{2-}) + S_{\text{m}}^{\ominus}(\text{PbSO}_4) - S_{\text{m}}^{\ominus}(\text{Pb}) - S_{\text{m}}^{\ominus}(\text{S}_2\text{O}_8^{2-})$

$$= \{17.15 + 147.28 - 64.89 - 146.44\} \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$= -46.90 \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$Q_{\text{R}} = T\Delta_{\text{r}} S_{\text{m}}^{\ominus} = \{298.15 \times (-46.90)\} \text{J}\cdot\text{mol}^{-1} = -1.40 \times 10^4 \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

(4) 假设可逆放电与不可逆放电达到相同的终态, 则 ΔU 这个状态函数的变化与具体过程是否可逆无关。

$$\Delta U = Q_{\text{R}} + W_{\text{R}} = Q_{\text{IR}} + W_{\text{IR}}$$

即 $Q_{\text{R}} - zE_{\text{R}}F = Q_{\text{IR}} - zE_{\text{IR}}F$

$$Q_{\text{IR}} = Q_{\text{R}} + zF(E_{\text{IR}} - E_{\text{R}})$$

$$= \{-1.4 \times 10^4 + 2 \times 96485(2 - 2.427)\} \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= -9.64 \times 10^4 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

【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 ，以及从 $\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K^\ominus = -zFE^\ominus$ 、 $Q_R = T\Delta_r S_m^\ominus$ 表达式进行计算。

例9-10 电池 $\text{Pt(s)} | \text{H}_2(p^\ominus) | \text{NaOH(稀)} | \text{Bi}_2\text{O}_3(\text{s}) | \text{Bi(s)}$ 在 291.15K 时的电动势 $E=384.6\text{mV}$ ，在 $283.15\text{K} \sim 308.15\text{K}$ ， $dE/dT=-0.39\text{mV} \cdot \text{K}^{-1}$ ，若 291.15K 时液态水的摩尔生成焓 $\Delta_f H_m^\ominus = -285.84\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，试求 $\text{Bi}_2\text{O}_3(\text{s})$ 在相同温度时的 $\Delta_f H_m$ 值。

解 电池反应为 $3\text{H}_2(p^\ominus) + \text{Bi}_2\text{O}_3(\text{s}) \longrightarrow 2\text{Bi(s)} + 3\text{H}_2\text{O(l)}$

$$\Delta_r H_m = 3\Delta_f H_m(\text{H}_2\text{O}) - \Delta_f H_m(\text{Bi}_2\text{O}_3)$$

$$\Delta_f H_m(\text{Bi}_2\text{O}_3) = 3\Delta_f H_m(\text{H}_2\text{O}) - \Delta_r H_m$$

而 $\Delta_r H_m = -zEF + zFT\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = zF\left[T\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p - E\right]$

$$= \{6 \times 96485 \times [291.15 \times (-0.00039) - 0.3846]\} \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= -288.3\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

所以 $\Delta_f H_m(\text{Bi}_2\text{O}_3) = \{3 \times (-285.84) - (-288.3)\} \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -569.2\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

【点评】此题的解题关键是 $\Delta_r H_m = -zEF + zFT\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$ 以及 $\Delta_r H_m = \sum_B \nu_B \Delta_f H_m(\text{B})$ 。

例9-11 已知在 $0 \sim 45^\circ\text{C}$ 范围内，下列电池的电动势与温度的关系如下



$$E/V = 0.9261 - 0.2948 \times 10^{-3} \times (t/^\circ\text{C} - 25)$$

已知 $\text{H}_2\text{O(l)}$ 的 $\Delta_f G_m^\ominus = -237.19\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ， $\Delta_f H_m^\ominus = -285.84\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。试求 25°C 时 HgO(s) 的 $\Delta_f G_m^\ominus(\text{HgO})$ 和 $\Delta_f H_m^\ominus(\text{HgO})$ 。

解 电池反应为 $\text{H}_2(p^\ominus) + \text{HgO(s)} \longrightarrow \text{Hg(l)} + \text{H}_2\text{O(l)}$

已知 $E/V = 0.9261 - 0.2948 \times 10^{-3} (t-25)$ ， $E_{298\text{K}} = E_{298\text{K}}^\ominus = 0.9261\text{V}$

则 $\Delta_r G_m^\ominus = -zFE^\ominus = \{-2 \times 96485 \times 0.9261\} \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} = -178.7\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$\Delta_f G_m^\ominus(\text{HgO}) = \Delta_f G_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}) - \Delta_r G_m^\ominus = \{-237.19 - (-178.7)\} \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -58.5\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{又 } \Delta_r S_m^\ominus = zF \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p = \{2 \times 96485 \times (-0.2948 \times 10^{-3})\} \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = -56.9 \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{则 } \Delta_r H_m^\ominus = \Delta_r G_m^\ominus + T \Delta_r S_m^\ominus = \{-178.7 \times 10^3 + 298.15 \times (-56.9)\} \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} = -195.7 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

所以可得

$$\Delta_r H_m^\ominus(\text{HgO}) = \Delta_r H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}) - \Delta_r H_m^\ominus = \{-285.84 - (-195.7)\} \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -90.14 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

【点评】 此题的解题关键是掌握 $\Delta_r G_m^\ominus = -zFE^\ominus$ 、 $\Delta_r G_m^\ominus = \sum_B \nu_B \Delta_f G_m^\ominus(\text{B})$ 及 $\Delta_r H_m^\ominus = \sum_B \nu_B \Delta_f H_m^\ominus(\text{B})$ 等可逆电池热力学的基本公式。

例9-12 电池 $\text{Zn(s)} \mid \text{ZnCl}_2(0.05 \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}) \mid \text{AgCl(s)} \mid \text{Ag(s)}$ 的电动势 $E/\text{V} = 1.015 - 4.92 \times 10^{-4}(T/\text{K} - 298.15)$ 。试计算在298.15K当电池有2mol电子的电量输出时，电池反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 、 $\Delta_r H_m^\ominus$ 、 $\Delta_r S_m^\ominus$ 和此过程的可逆热效应 Q_R 。

解 电池反应 $\text{Zn(s)} + 2\text{AgCl(s)} \longrightarrow 2\text{Ag(s)} + \text{ZnCl}_2(0.05 \text{mol/kg})$

$$T=298.15\text{K时}, E=1.015\text{V}, \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p = -4.92 \times 10^{-4} \text{V/K}$$

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

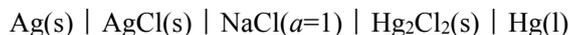
$$\Delta_r S_m^\ominus = zF \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p = \{2 \times 96485 \times (-4.92 \times 10^{-4})\} \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = -94.94 \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r H_m^\ominus = \Delta_r G_m^\ominus + T \Delta_r S_m^\ominus = \{-195.9 + 298.15 \times (-94.94 \times 10^{-3})\} \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -224.2 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$Q_R = T \Delta_r S_m^\ominus = \{298.15 \times (-94.94 \times 10^{-3})\} \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -28.3 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

【点评】 本题与9-11题所涉及的可逆电池热力学的基本公式是重点内容，必须牢固掌握，并理解它们的物理意义。

例9-13 在298.15K时，试从标准生成吉布斯自由能计算下列电池的电动势



已知 AgCl(s) 和 $\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s})$ 的 $\Delta_f G_m^\ominus$ 分别为 $-109.57 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $-210.35 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

解 负极 $\text{Ag(s)} + \text{Cl}^-(a_{\text{Cl}^-}) \longrightarrow \text{AgCl(s)} + e^-$

正极 $\frac{1}{2} \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) + e^- \longrightarrow \text{Hg(l)} + \text{Cl}^-(a_{\text{Cl}^-})$

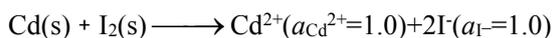
电池反应: $\text{Ag(s)} + \frac{1}{2} \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) \longrightarrow \text{AgCl(s)} + \text{Hg(l)}$

$$\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_f G_m^\ominus(\text{AgCl}) - \frac{1}{2} \Delta_f G_m^\ominus(\text{Hg}_2\text{Cl}_2) = \{-109.57 + \frac{1}{2} \times 210.35\} \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -4.395 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

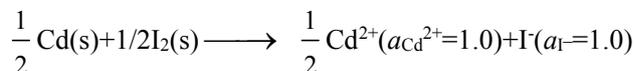
$$E = E^\ominus = \frac{-\Delta_r G_m^\ominus}{zF} = \left\{ \frac{4395}{1 \times 96485} \right\} \text{V} = 0.04555 \text{V}$$

【点评】 正确写出电池反应是解题的关键。

例9-14 试为下述反应设计一电池

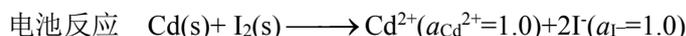
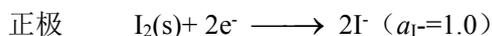
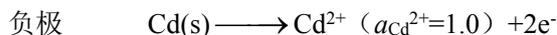
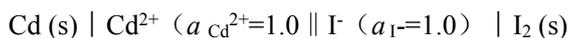


求电池在298.15K时的 E^\ominus 、反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 和平衡常数 K^\ominus 。如将反应写成



再计算 E^\ominus 、 $\Delta_r G_m^\ominus$ 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



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。

$$E^\ominus = E_{\text{I}_2|\text{I}^-}^\ominus - E_{\text{Cd}^{2+}|\text{Cd}}^\ominus = \{0.5355 - (-0.4029)\} \text{V} = 0.9384 \text{V}$$

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

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

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

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

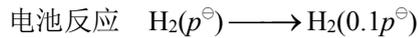
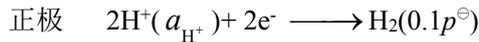
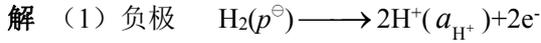
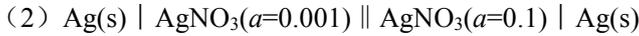
$$\Delta_r G_m^\ominus(2) = \frac{1}{2} \Delta_r G_m^\ominus(1) = -90.55 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

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

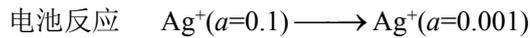
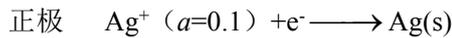
【点评】 对同一反应系统，当反应方程式间存在倍数关系时， $\Delta_r G_m^\ominus$ 与 K^\ominus 值发生变化，但 E

与 E^\ominus 值不变。

例9-15 计算下列浓差电池在298.15K时的电动势，并写出电池反应。



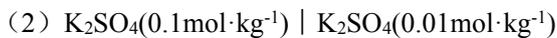
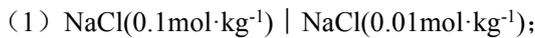
$$E = \frac{RT}{2F} \ln \frac{p^\ominus}{0.1p^\ominus} = \left\{ \frac{1}{2} \times 0.0592 \lg \frac{1}{0.1} \right\} \text{V} = 0.0296 \text{V}$$



$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{0.1}{0.001} = 0.1183 \text{V}$$

【点评】 书写正确的电池反应式是利用电池反应的能斯特方程计算电池电动势的关键。

例9-16 298.15K时，在 $0.01 \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $0.1 \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的NaCl溶液中， Na^+ 的平均迁移数是0.389。而在 $0.01 \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $0.1 \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的 K_2SO_4 溶液中， K^+ 的平均迁移数是0.487。试计算在298.15K时，下列各液体间的液接电势，设活度因子均为1。



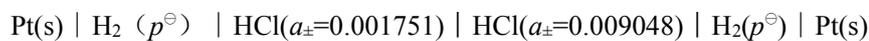
解

$$(1) E_1 = (t_+ - t_-) \frac{RT}{F} \ln \frac{m_{\text{左}}}{m_{\text{右}}} = [0.389 - (1 - 0.389)] \frac{RT}{F} \ln \frac{0.1}{0.01} = -0.0131 \text{V}$$

$$(2) E_1 = \left(\frac{t_+}{z_+} - \frac{t_-}{|z_-|} \right) \frac{RT}{F} \ln \frac{m_{\text{左}}}{m_{\text{右}}} = \left(\frac{0.487}{1} - \frac{1 - 0.487}{2} \right) \frac{RT}{F} \ln \frac{m_{\text{左}}}{m_{\text{右}}} = 0.0136 \text{V}$$

【点评】 通过计算，理解液接电池的物理意义。

例9-17 有迁移的浓差电池



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

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

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

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

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。

例9-18 已知298.15K时下述电池的实测电动势为0.0536V



在0.5 mol·kg⁻¹和0.05 mol·kg⁻¹的KCl溶液中， γ_{\pm} 值分别为0.649和0.812，计算Cl⁻的迁移数。

解 负极 $\text{Ag(s)} + \text{Cl}^{-}(0.5 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}) \longrightarrow \text{AgCl(s)} + e^{-}$

正极 $\text{AgCl(s)} + e^{-} \longrightarrow \text{Ag(s)} + \text{Cl}^{-}(0.05 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1})$

电池反应 $\text{Cl}^{-}(0.5 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}) \longrightarrow \text{Cl}^{-}(0.05 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1})$

$$E_{\text{浓差}} = -\frac{RT}{F} \ln \frac{0.05 \times 0.812}{0.5 \times 0.649} = 0.0534 V$$

实验测出的电动势 $E_{\text{实}}$ 是 $E_{\text{浓差}}$ 和接界电势 E_1 之和，即

$$E_1 = E_{\text{实}} - E_{\text{浓差}} = \{0.0536 - 0.0534\} V = 0.002 V$$

$$\text{而 } E_1 = (1 - 2t_+) \frac{RT}{F} \ln \frac{0.5 \times 0.649}{0.05 \times 0.812}$$

解得 $t_+ = 0.498$

【点评】本题与9-17同样是有迁移的浓差电池，利用 γ_{\pm} 值计算出 a_{\pm} 值是关键。

例9-19 在298.15 K时，电池



的正极Na(Hg)中Na的含量 $x = 0.0176$ 时，电池的电动势为0.8453V。以298.15K、101.325kPa的Na为标准态，计算Na(Hg)中Na的活度因子 γ_{Na} 。 γ_{Na} 如此之小说明了什么问题？

解 负极 $\text{Na(s)} \longrightarrow \text{Na}^{+} + e^{-}$

正极 $\text{Na}^{+} + e^{-} \longrightarrow \text{Na(Hg)}(x_{\text{Na}})$

电池反应 $\text{Na(s)} \longrightarrow \text{Na(Hg)}(x_{\text{Na}})$

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Na(Hg)}}}{a_{\text{Na(s)}}} = -\frac{RT}{F} \ln a_{\text{Na(Hg)}} = -0.0592 \lg(x \cdot \gamma_{\text{Na}})$$

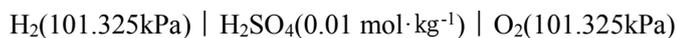
$$0.8453 = -0.0592 \lg(0.0176 \gamma_{\text{Na}})$$

解得 $\gamma_{\text{Na}} = 2.99 \times 10^{-13}$

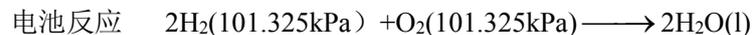
γ_{Na} 是如此小，说明试剂中Na的浓度很小，不会与H₂O反应。

【点评】 本题应理解钠-汞齐电极的标准态与金属钠电极的标准态相同，因而所给电池的 $E^\ominus = 0$ 。

例9-20 已知298.15K时，反应 $2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \longrightarrow 2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$ 的标准平衡常数为 9.7×10^{-81} ，水的蒸气压为3.199kPa，试求298.15K时电池



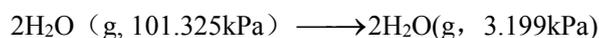
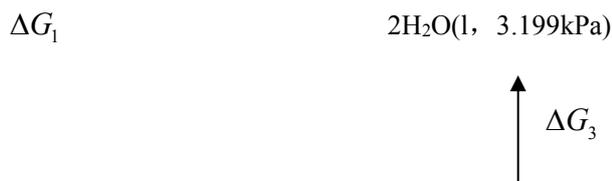
的电动势。298.15K时的平衡常数是根据高温下的数据间接求出的，由于氧电极上的电极反应不易达到平衡，不能测出精确数值，可通过上述方法来计算该电池的电动势。



设计如下过程

$$\Delta_r G$$





$$\Delta G_2$$

$$\Delta_r G = \Delta G_1 + \Delta G_2 + \Delta G_3 + \Delta G_4 = -RT \ln \frac{1}{K^\ominus} + 2RT \ln \left(\frac{3.199}{101.325} \right) + 0 + 0$$

$$\Delta_r G = -zFE = -4FE = RT \left[\ln \left(\frac{3.199}{101.325} \right)^2 + \ln K^\ominus \right]$$

$$\therefore E = \left\{ -\frac{RT}{4F} \ln \left[\left(\frac{3.199}{101.325} \right)^2 \times 9.7 \times 10^{-81} \right] \right\} \text{V} = 1.227 \text{V}$$

【点评】这是一道原电池和热力学联系的题目，其关键在于正确写出原电池的反应后，利用题给信息设计合适的途径完成变化。

例9-21 298.15K时反应



的 $\Delta_r H_m^\ominus = 222.67 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta_r G_m^\ominus = 223.47 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta_r C_p^\ominus = -36.40 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

(1) 导出平衡常数与温度的关系式，在此关系式中只出现温度 T 和具体数值；

(2) 对上述反应设计一电池测定平衡常数，说明要测量什么数据才可用以计算 K^\ominus ，并近似地作出求 K^\ominus 时用到的 E' 对 m 图，求出 E' 的表达式。假定 PbSO_4 完全不溶，而 Ag_2SO_4 完全可溶。

$$\begin{aligned} \text{解 (1)} \quad \Delta_r H_m^\ominus(T) &= \Delta_r H_m^\ominus(298.15\text{K}) + \int_{298.15\text{K}}^T \Delta_r C_p^\ominus dT \\ &= \{222.67 \times 10^3 - 36.4(T/\text{K} - 298.15)\} \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= \{233.52 \times 10^3 - 36.4T\} \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

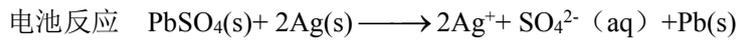
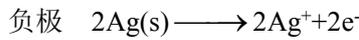
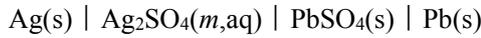
$$\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K^\ominus$$

$$\text{因} \quad \left(\frac{\partial \ln K^\ominus}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{RT^2},$$

则

$$\begin{aligned} \ln K_{298.15\text{K}}^{\ominus} &= -\frac{\Delta_r G_m^{\ominus}(T)}{RT} = \frac{-223.47 \times 10^3}{8.314 \times 298.15} = -90.2 \\ \ln K_T^{\ominus} &= \ln K_{298.15\text{K}}^{\ominus} + \frac{1}{R} \int_{298.15\text{K}}^T \frac{\Delta_r H_m^{\ominus}(T)}{T^2} \\ &= -90.2 + \frac{1}{8.314} \int_{298.15\text{K}}^T \left(\frac{223.5 \times 10^3}{T^2} - \frac{36.4}{T} \right) dT \\ &= -90.2 + \frac{1}{8.314} \left(\frac{223.5 \times 10^3}{298.15} - \frac{223.5 \times 10^3}{T/\text{K}} - \frac{36.4}{8.314} \ln \frac{T/\text{K}}{298.15} \right) \\ &= 28.99 - \frac{28.1 \times 10^3}{T/\text{K}} - 4.4 \ln T/\text{K} \end{aligned}$$

(2) 设计电池:



$$E = E^{\ominus} - \frac{RT}{zF} \ln(a_{\text{Ag}^+}^2 \cdot a_{\text{SO}_4^{2-}}) = E^{\ominus} + \frac{3RT}{2F} \ln[\gamma_{\pm}(4)^{1/3} \left(\frac{m}{m^{\ominus}}\right)] = E^{\ominus} - \frac{3RT}{2F} \left(\ln \frac{m}{m^{\ominus}} + 1/3 \ln 4 + \ln \gamma_{\pm} \right)$$

$$\text{令 } E + \frac{RT}{2F} \left(3 \ln \frac{m}{m^{\ominus}} + 1/3 \ln 4 \right) = E', \text{ 则 } E' = E^{\ominus} - \frac{3RT}{2F} \ln \gamma_{\pm}$$

$$\lg \gamma_{\pm} = -0.509 |z_+ z_-| \sqrt{I} \quad (25^\circ\text{C 水溶液})$$

$$\text{则 } \ln \gamma_{\pm} = -2.303 \times 0.509 \times 2 \times \sqrt{3m}$$

$$\text{即 } E' = E^{\ominus} + 0.156 \sqrt{m}$$

E' 对 \sqrt{m} 作图应得到一条直线, 外推到 $m \rightarrow 0$, $E' = E^{\ominus}$ 需要一组 m 的数值, 作直线外推法

求得 E^{\ominus} , 然后再求得 K^{\ominus} 。

【点评】这是一道原电池电动势测量的应用的题目, 其关键在于电池反应的能斯特方程中各物质的活度的正确表达。

例 9-22 电池 $\text{Pt(s)} \mid \text{H}_2(\text{g}) \mid \text{HCl(aq)} \mid \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) \mid \text{Hg(l)}$

(1) 写出电池反应;

(2) 已知 298.15K 时 $E^{\ominus} = 0.2688\text{V}$, $\Delta_f G_m^{\ominus}[\text{Cl}^-(\text{aq})] = -131.26 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 计算 $\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s})$ 的

$$\Delta_f G_m^{\ominus};$$

(3) 计算 298.15K 时反应 $\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) \longrightarrow \text{Hg}_2^{2+}(\text{aq}) + 2\text{Cl}^-(\text{aq})$ 的平衡常数 K^\ominus 。

已知 298.15K 时 $\Delta_f G_m^\ominus [\text{Hg}_2^{2+}(\text{aq})] = 152.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

解 (1) 负极 $\text{H}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^-$

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

电池反应 $\text{H}_2(\text{g}) + \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) \longrightarrow 2\text{Hg}(\text{l}) + 2\text{Cl}^-(\text{aq}) + 2\text{H}^+(\text{aq})$

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

又 $\Delta_f G_m^\ominus = 2\Delta_f G_m^\ominus [\text{Cl}^-(\text{aq})] - \Delta_f G_m^\ominus [\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s})]$

即 $-5.17 \times 10^4 = 2 \times (-131.26 \times 10^3) - \Delta_f G_m^\ominus [\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s})] / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

解得 $\Delta_f G_m^\ominus [\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s})] = -210.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$(3) \Delta_r G_m^\ominus = \Delta_f G_m^\ominus [\text{Hg}_2^{2+}(\text{aq})] + 2\Delta_f G_m^\ominus [\text{Cl}^-(\text{aq})] - \Delta_f G_m^\ominus [\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s})]$$

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

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

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

【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 $\Delta_f G_m^\ominus [\text{H}^+(\text{aq})] = 0$

例 9-23 一个原电池是由固态铝电极和固态的 Al-Zn 合金电极以及熔融的 $\text{AlCl}_3\text{-NaCl}$ 混合物作电解质形成，当铝在合金电极中的摩尔分数是 0.38，电池电动势在 653K 时为 7.43mV，试计算 Al(s) 在 Al-Zn(s) 合金中的活度。

解 组成的电池为 $\text{Al}(\text{s}) \mid \text{AlCl}_3\text{-NaCl}(\text{熔融}) \mid \text{Al-Zn}(\text{s})$

负极 $\text{Al}(\text{s}) \longrightarrow \text{Al}^{3+}(a_{\text{Al}^{3+}}) + 3\text{e}^-$

正极 $\text{Al}^{3+}(a_{\text{Al}^{3+}}) + \text{Zn}(\text{s}) + 3\text{e}^- \longrightarrow \text{Al-Zn}(\text{s})(x_{\text{Al}}=0.38)$

电池反应 $\text{Al}(\text{s}) + \text{Zn}(\text{s}) \longrightarrow \text{Al-Zn}(\text{s})(x_{\text{Al}}=0.38)$

假设 Al 在 Al-Zn 合金中的活度为 a_{Al} ，则类似于一个浓差电极，Al(s) 从纯金属 ($a_{\text{Al}}=1$) 转移到活度为 a_{Al} 的合金中。

$$E = -\frac{RT}{zF} \ln a_{\text{Al}}$$

$$\ln a_{\text{Al}} = \frac{-zEF}{RT} = \frac{-3 \times (7.43 \times 10^{-3}) \times 96485}{8.314 \times 653} = -0.3961$$

$$a_{\text{Al}} = 0.673$$

【点评】设计成一个浓差电池是解题的关键。

例9-24 略

例 9-25 在 298.15K 时，测得下述电池的 E 为 0.695V，



通入 $\text{H}_2(\text{g})$ 时，液面上总压为 100.5kPa，这时水的饱和蒸气压 3.20kPa，并已知液接电势为 -0.030V，求锌电极的 $E_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}}^\theta$ 。设 H_2 为理想气体。

解 电池反应为 $\text{Zn(s)} + 2\text{H}^+(a_{\text{H}^+}=0.02) \longrightarrow \text{Zn}^{2+}(a_{\text{Zn}^{2+}}=0.01) + \text{H}_2(p_{\text{H}_2})$

其中通入 H_2 的压力为 $p_{\text{H}_2} = \{100.5 - 3.20\} \text{kPa} = 97.3 \text{kPa}$

$$E = (E_{\text{H}^+|\text{H}_2}^\theta - E_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}}^\theta) - \frac{RT}{2F} \ln \frac{(p_{\text{H}_2}/p^\theta) a_{\text{Zn}^{2+}}}{a_{\text{H}^+}^2} + E_1$$

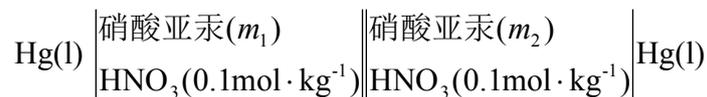
$$E_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}}^\theta = E_1 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{(p_{\text{H}_2}/p^\theta) a_{\text{Zn}^{2+}}}{a_{\text{H}^+}^2} - E$$

$$= \left\{ -0.03 - \frac{1}{2} \times 0.0592 \lg \frac{100}{0.02^2} - 0.695 \right\} \text{V}$$

$$= -0.766 \text{V}$$

【点评】本题应注意能斯特方程中理想气体的活度应表示为 p/p^θ 。

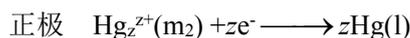
例 9-26 奥格(Ogg)对下述电池



在 291.15K 维持 $m_2/m_1=10$ 的情形下进行了一系列测定，求得电动势的平均值为 0.029V，试根据这些数据确定亚汞离子在溶液中是 Hg_2^{2+} 还是 Hg^+ 。

解 设亚汞离子在溶液中以 Hg_z^{z+} 的形式存在，

则负极 $z\text{Hg(l)} \longrightarrow \text{Hg}_z^{z+}(m_1) + ze^-$



电池反应为 $\text{Hg}_{z^{+}}(\text{m}_2) \longrightarrow \text{Hg}_{z^{+}}(\text{m}_1)$

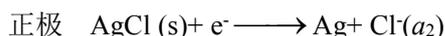
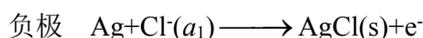
$$E = -\frac{RT}{zF} \ln \frac{m_1}{m_2}, z = \frac{RT}{EF} \ln \frac{m_2}{m_1} = \frac{8.314 \times 291.15}{0.029 \times 96485} \ln 10 \approx 2$$

所以溶液中的亚汞离子以 Hg_2^{2+} 形式存在。

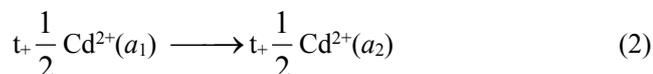
【点评】 本题是电化学的一个应用，在当时历史条件下，设计实验判断亚汞离子在溶液中的状态是难能可贵的。

例 9-27 用电动势法求 CdCl_2 溶液中离子的迁移数时，应组成怎样的电池？测定哪些数据？并列计算迁移数的公式。

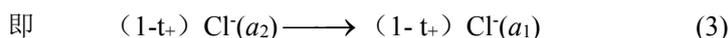
解 设计电池为 $\text{Ag}(\text{s}) | \text{AgCl}(\text{s}) | \text{CdCl}_2(\text{a}_1) | \text{CdCl}_2(\text{a}_2) | \text{AgCl}(\text{s}) | \text{Ag}(\text{s})$



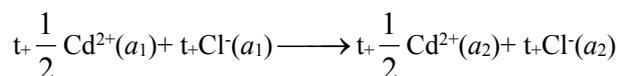
同时， Cd^{2+} 自溶液 a_1 迁入溶液 a_2



Cl^{-} 自溶液 a_2 迁入溶液 a_1 $t_- \text{Cl}^{-}(\text{a}_2) \longrightarrow t_- \text{Cl}^{-}(\text{a}_1)$



整个过程应包括电池反应和迁移过程，所以总的变化为(1)+(2)+(3)，即



相应的吉布斯自由能的变化为：

$$\begin{aligned} \Delta G &= \frac{1}{2} t_+ [\mu_{\text{Cd}^{2+}}^{\ominus} + RT \ln(a_{\text{Cd}^{2+}})_2 + 2 \mu_{\text{Cl}^{-}}^{\ominus} + 2RT \ln(a_{\text{Cl}^{-}})_2] - \frac{1}{2} t_+ [\mu_{\text{Cd}^{2+}}^{\ominus} + RT \ln(a_{\text{Cd}^{2+}})_1 + 2 \mu_{\text{Cl}^{-}}^{\ominus} \\ &\quad + 2RT \ln(a_{\text{Cl}^{-}})_1] \\ &= \frac{1}{2} t_+ RT \ln \frac{(a_{\text{Cd}^{2+}} a_{\text{Cl}^{-}}^2)_2}{(a_{\text{Cd}^{2+}} a_{\text{Cl}^{-}}^2)_1} = \frac{1}{2} t_+ RT \ln \frac{a_2}{a_1} = \frac{1}{2} t_+ RT \ln \frac{(\gamma_{\pm} m_{\pm})_2^3}{(\gamma_{\pm} m_{\pm})_1^3} \end{aligned}$$

故 $t_+ = \frac{2FE}{RT \ln \frac{a_1}{a_2}}$

【点评】用电动势法求 CdCl_2 溶液中的迁移数，必须满足：

- (1) 组成一个有迁移的浓差电池；
- (2) 要测定电池的电动势；
- (3) 要测定两种溶液的活度 a_1, a_2 或者平均活度系数 $(\gamma_{\pm})_1, (\gamma_{\pm})_2$ 。

例 9-28 利用 $\text{Hg(l)} \mid \text{Hg}_2\text{Cl}_2\text{(s)} \mid \text{KCl(饱和溶液)} \mid \text{醌氢醌}(a_{\text{H}^+}=x) \mid \text{Pt(s)}$ ，将浓度为 $0.1244\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 的 NaOH 溶液逐步滴加至 50cm^3 浓度为 $0.02114\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 的苯甲酸中，测得 NaOH 溶液的滴加量与之相对应的电动势如下：

$V_{\text{NaOH}}/\text{cm}^3$	0.00	1.07	2.46	4.77	6.73	7.48	7.82
E/V	0.2879	0.2603	0.2372	0.2078	0.1795	0.1638	0.1516

已知上述电池在 293.15K 时 $E=0.4568\text{V}$ ，试计算不同浓度溶液的 pH 值及 293.15K 时苯甲酸的平
均离解常数。

解 负极 $2\text{Hg(l)}+2\text{Cl}^- \longrightarrow \text{Hg}_2\text{Cl}_2\text{(s)}+2\text{e}^-$

正极 $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2+2\text{H}^++2\text{e}^- \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_4\text{(OH)}_2$

电池反应： $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2+2\text{Hg(l)}+2\text{Cl}^-+2\text{H}^+ \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_4\text{(OH)}_2+\text{Hg}_2\text{Cl}_2\text{(s)}$

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{C}_6\text{H}_4\text{(OH)}_2}}{a_{\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2} a_{\text{H}^+}^2 a_{\text{Cl}^-}^2}$$

由于 Cl^- 离子的活度在饱和 KCl 溶液中为一常数(假设为 1)；同时，溶液中的 $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$ 和 $\text{C}_6\text{H}_4\text{(OH)}_2$ 均来自醌氢醌的解离，因此两者的物质的量之比始终为 1:1，这样，它们两者的活度之比也为 1:1，故

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{a_{\text{H}^+}^2} = E^\ominus + 2.303 \frac{RT}{F} \lg a_{\text{H}^+} = E^\ominus - 2.303 \frac{RT}{F} \text{pH} \quad (1)$$

$$\text{即 } \text{pH} = \frac{E^\ominus - E}{2.303 \frac{RT}{F}} = \frac{0.4568 - E}{0.05817} \quad (2)$$

$$\text{甲苯酸的电离常数 } K = \frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{A}^-}}{a_{\text{HA}}} \quad (3)$$

弱酸离解产生的 a_{A^-} 远少于盐离解产生的 a_{A^-} ，可忽略不计，对于稀溶液，式(3)中的活度可以用浓度来代替，故式(3)可以写成

$$K = \frac{c_{\text{H}^+} c_{\text{A}^-}}{c_{\text{HA}}}$$

以表中第二组数据为例进行计算:

$$\text{pH} = \frac{0.4568 - 0.2603}{0.05817} = 3.38$$

$$c_{\text{H}^+} = 4.17 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$c_{\text{A}^-} = \{0.1244 \times 1.07 \times 10^{-3}\} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} = 1.33 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$c_{\text{HA}} = \{0.02114 \times 50 \times 10^{-3} - 1.33 \times 10^{-4}\} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} = 9.24 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$K = \frac{4.17 \times 10^{-4} \times 1.33 \times 10^{-4}}{9.24 \times 10^{-4}} = 6.00 \times 10^{-5}$$

同样进行计算各浓度时的pH值与K值。计算结果列表如下:

$V_{\text{NaOH}}/\text{cm}^3$	0.00	1.07	2.46	4.77	6.73	7.48	7.82
pH	2.90	3.38	3.78	4.28	4.77	5.04	5.25
$K \times 10^5$		6.00	6.76	6.58	6.46	6.68	6.51

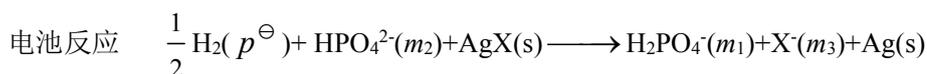
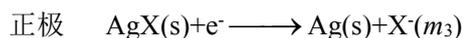
这样, 苯甲酸的平均离解常数为 6.50×10^{-5} 。

【点评】 由题意推导出题中的三个方程式是解题的思路。

例9-29 写出用有关物质浓度表述的下列电池电动势的表达式



将 H_3PO_4 二级离解反应的平衡常数 K 代入这一表达式, 并说明如何通过恒定温度下电动势的测定值求 K (设可用浓度代替活度)。



该电池的电动势为 $E = E_+^\ominus - E_-^\ominus - \frac{RT}{F} \ln \frac{m_1 m_3}{m_2}$

磷酸的二级电离平衡 $\text{H}_2\text{PO}_4^- \rightleftharpoons \text{HPO}_4^{2-} + \text{H}^+$

$$K = \frac{c_{\text{HPO}_4^{2-}}}{c_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}} = \frac{m_2 \cdot c_{\text{H}^+}}{m_1}$$

所以 $\frac{m_1}{m_2} = \frac{c_{\text{H}^+}}{K}$

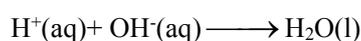
代入电动势的表达式得 $E = E_+^\ominus - E_-^\ominus - \frac{RT}{F} \ln \frac{c_{\text{H}^+} m_3}{K}$, 式中 E_+^\ominus 、 E_-^\ominus 可以查表得知,

c_{H^+} 、 m_3 可任意指定, 故可以由测得的 E 值计算 K 。

【点评】 正确写出给定电池的电池反应是本题的关键, 因为只有写对电池反应, 按照电池反应的能斯特方程计算的电动势才是正确的结果。

例9-30 已知水的离子积常数 K_w 在 293.15K 和 303.15K 时分别为 0.67×10^{-14} 和 1.45×10^{-14} , 试求:

(1) 在 298.15K、 p^\ominus 时, 下述中和反应的 $\Delta_r H_m^\ominus$ 和 $\Delta_r S_m^\ominus$ 的值 (设 $\Delta_r H_m^\ominus$ 与温度无关)。



(2) 298.15K 时 OH^- 的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 的值。已知下述电池的标准电动势 $E^\ominus = 0.927\text{V}$



并已知反应 $\text{Hg}(\text{l}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}, p^\ominus) \longrightarrow \text{HgO}(\text{s})$ 的 $\Delta_r G_m^\ominus(298.15\text{K}) = -58.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

解 (1) $\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$

$$K_w = a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{OH}^-}$$

$$d \ln K_w / dT = \Delta_r H_{m,1}^\ominus / RT^2$$

$$\ln \frac{K_w(T_2)}{K_w(T_1)} = \frac{\Delta_r H_{m,1}^\ominus}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\ln \frac{1.45 \times 10^{-14}}{0.67 \times 10^{-14}} = \frac{\Delta_r H_{m,1}^\ominus}{8.314} \left(\frac{1}{293.15} - \frac{1}{303.15} \right)$$

解得 $\Delta_r H_{m,1}^\ominus = 56.99 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

因此 $\Delta_r H_m^\ominus = -\Delta_r H_{m,1}^\ominus = -56.99 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

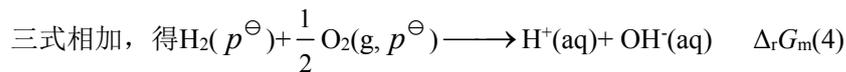
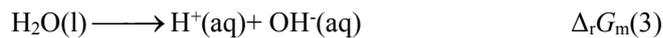
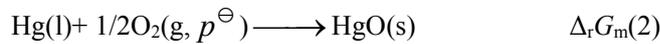
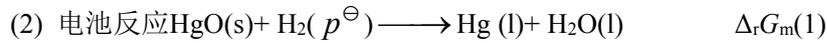
$$\begin{aligned} \Delta_r G_m^\ominus(293.15\text{K}) &= -RT_1 \ln \frac{1}{K_w(T_1)} = \{-8.314 \times 293.15 \ln \frac{1}{0.67 \times 10^{-14}}\} \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -79.52 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

同理可得到 $\Delta_r G_m^\ominus(303.15\text{K}) = -80.29 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$\Delta_r G_m^\ominus(298.15\text{K}) = \frac{1}{2} [\Delta_r G_m^\ominus(303.15\text{K}) + \Delta_r G_m^\ominus(293.15\text{K})] = -79.91 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S_m^\ominus = \frac{\Delta_r H_m^\ominus - \Delta_r G_m^\ominus}{T} = \left\{ \frac{(-56.99 + 79.91) \times 10^3}{298.15} \right\} \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 76.91 \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

-1



由于 $\Delta_r G_m^\ominus(\text{H}^+) = 0$

故 $\Delta_r G_m^\ominus(\text{OH}^-) = \Delta_r G_m(4) = \Delta_r G_m(1) + \Delta_r G_m(2) + \Delta_r G_m(3)$

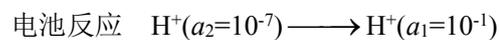
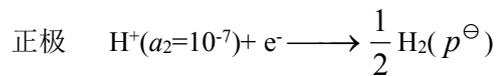
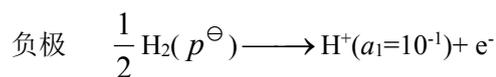
$$= \{-2 \times 96485 \times 0.927 \times 10^{-3} + 79.91 - 58.5\} \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= -157.5 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

【点评】 本题是综合性较强的题目, 除了电化学问题外, 还涉及许多热力学基本公式, 读者应注意电化学与热力学的密切联系。

例9-31 从血浆产生胃液, 要求 H^+ 从 $\text{pH}=7$ 的溶液迁移到 $\text{pH}=1$ 的环境中, 求在 37°C 为反抗浓度的迁移与 H^+ 相关的最小的吉布斯自由能变化 (提示: 设计一个浓差电池)。

解 设计一个浓差电池:



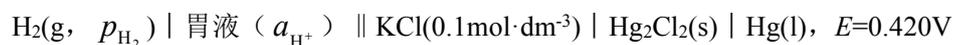
这样, 该过程的 $\Delta G = -FE = -F\left[0 - \frac{RT}{F} \ln(\text{a}_1/\text{a}_2)\right] = RT \ln(\text{a}_1/\text{a}_2)$

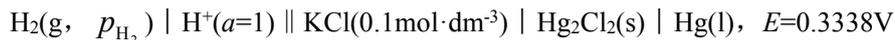
$$= \{8.314 \times (273.15 + 37) \times \ln(10^{-1}/10^{-7})\} \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= 3.561 \times 10^4 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

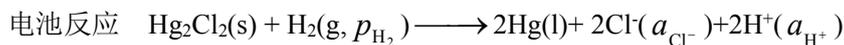
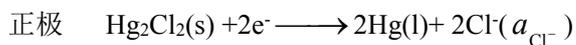
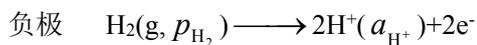
【点评】 设计浓差电池是解题的关键。

例9-32 从下列两个电池求胃液的 pH 。已知 298.15K 时,





解 对两个电池而言, 均有



$$\text{电池的电动势为 } E = E^\ominus - \frac{RT}{2F} \ln \left[\frac{(\text{a}_{\text{Cl}^-})^2 \times (\text{a}_{\text{H}^+})^2}{p_{\text{H}_2} / p^\ominus} \right]$$

$$\text{则对电池1有关系式 } 0.420\text{V} = E^\ominus - \frac{RT}{2F} \ln \left[\frac{(\text{a}_{\text{Cl}^-})^2 \times (\text{a}_{\text{H}^+})^2}{p_{\text{H}_2} / p^\ominus} \right] \quad (1)$$

$$\text{对电池2有关系式 } 0.3338\text{V} = E^\ominus - \frac{RT}{2F} \ln \left[\frac{(\text{a}_{\text{Cl}^-})^2 \times 1^2}{p_{\text{H}_2} / p^\ominus} \right] \quad (2)$$

由(1)、(2)式解得 $\text{a}_{\text{H}^+} = 0.0350$, 则 $\text{pH}(\text{胃液}) = 1.456$

【点评】 请读者考虑, 如果不给出第二个电池, 能否计算胃液的pH值? 需要什么条件?