

第 17 章 电化学

思考题解答

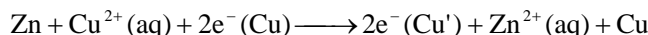
1. 电动势、电池的电势、电池反应的电势是否一回事，电极电势和电极反应的电势是否一回事，它们间有什么区别和联系。

解：电池的电动势是指电池输出电流为零时，电池两极间的内电势差，它等于电池中各相界面上的电势差的代数和。电池反应的电势由参与电池反应物质的化学势定义，见式(17-37)，它是电池中由化学反应产生的对电池电动势的贡献部分，只决定于所研究反应的性质和状态，与组成电池的形式和结构无关。在理想的情况下，即完全消除了液接电势，电池的电动势等于电池反应的电势。电池的电势则是泛指在各种情况下（平衡或不平衡）电池两极间的电势差。

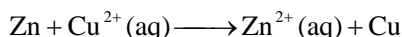
电极反应电势是指在理想情况下（即完全消除液接电势）将所研究的电极作为正极，标准氢电极作为负极组成的电池的电池反应电势。电极电势则泛指平衡与非平衡时电极的电势，而电极反应的电势专指平衡时电流为零时的电势。

2. 设有一电池，开路下进行微小可逆过程， $\sum_B \nu_B \tilde{\mu}_B = 0$ ，闭路下进行微小可逆过程， $\sum_B \nu_B \tilde{\mu}_B = -zFE$ 。为什么一样的 $\sum_B \nu_B \tilde{\mu}_B$ ，结果却不相同。

解：电池在开路下进行微小可逆过程，负极上多出了电子，正极上少了电子，因为正负极具有不同的电势，故不能相互抵消，例如丹尼尔电池的电池反应式为



电池在闭路下进行微小可逆过程，负极上产生的电子经过负载到达正极，参加了正极的电极反应，故电池反应式中不出现电子，例如丹尼尔电池的电池反应式为



两种情况下， $\sum_B \nu_B \tilde{\mu}_B$ 形式上相同，实际上是不同的，前者在求和中包含了电子在 Cu 和 Cu' 上的电化学势，后者则没有，所以结果当然

不相同, 其差别正在于

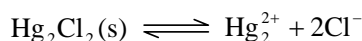
$$z\tilde{\mu}_e^{(\text{Cu})} - z\mu_e^{(\text{Cu})} = zFE$$

3. (1) 甘汞电极 $\text{Cl}^-(\text{aq})|\text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg}$ 也可表示为 $\text{Hg}_2^{2+}(\text{aq})|\text{Hg}$, 氧电极 $\text{OH}^-(\text{aq})|\text{O}_2, \text{Pt}$ 也可表示为 $\text{H}^+(\text{aq})|\text{O}_2, \text{Pt}$, 为什么。

(2) $\text{OH}^-(\text{aq})|\text{O}_2, \text{Pt}$ 可否表示为 $\text{OH}^-(\text{aq})|\text{H}_2, \text{Pt}$ 。 $\text{H}^+(\text{aq})|\text{O}_2, \text{Pt}$ 可否表示为 $\text{H}^+(\text{aq})|\text{H}_2, \text{Pt}$ 。

(3) $E^\circ\{\text{SO}_4^{2-}|\text{PbSO}_4, \text{Pb}\}$ 与 $E^\circ\{\text{Pb}^{2+}|\text{Pb}\}$ 间有什么联系。

解: (1) 在甘汞电极 $\text{Cl}^-(\text{aq})|\text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg}$ 中, Hg_2Cl_2 是微溶盐, 在水溶液中以 Hg_2^{2+} 和 Cl^- 的形态存在, 且有平衡



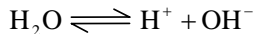
$$a_{\text{Hg}_2^{2+}} \cdot a_{\text{Cl}^-}^2 = K_{\text{sp}}^\circ$$

其中 Hg_2^{2+} 离子与金属 Hg 组成了电极 $\text{Hg}_2^{2+}|\text{Hg}$, 其电极反应电势与甘汞电极的相等, 即

$$\begin{aligned} E\{\text{Cl}^-|\text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg}\} &= E^\circ\{\text{Cl}^-|\text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg}\} - \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Cl}^-}^2 \\ &= E^\circ\{\text{Hg}_2^{2+}|\text{Hg}\} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{a_{\text{Hg}_2^{2+}}} = E\{\text{Hg}_2^{2+}|\text{Hg}\} \end{aligned}$$

故 $\text{Cl}^-|\text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg}$ 也可表示为 $\text{Hg}_2^{2+}|\text{Hg}$ 。

在氢电极 $\text{OH}^-(\text{aq})|\text{O}_2, \text{Pt}$ 中, 水溶液内除 OH^- 外, 还有 H^+ , 且存在平衡



$$a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{OH}^-} = K_{\text{w}}^\circ$$

其中 H^+ 和 O_2 组成了电极 $\text{H}^+(\text{aq})|\text{O}_2, \text{Pt}$ 。两者的电极反应电势相等, 即

$$\begin{aligned} E\{\text{OH}^-|\text{O}_2, \text{Pt}\} &= E^\circ\{\text{OH}^-|\text{O}_2, \text{Pt}\} - \frac{RT}{4F} \ln \frac{a_{\text{OH}^-}^4}{p_{\text{O}_2}/p^\circ} \\ &= E^\circ\{\text{H}^+|\text{O}_2, \text{Pt}\} - \frac{RT}{4F} \ln \frac{1}{a_{\text{H}^+}^4 (p_{\text{O}_2}/p^\circ)} = E\{\text{H}^+|\text{O}_2, \text{Pt}\} \end{aligned}$$

故 $\text{OH}^-(\text{aq})|\text{O}_2, \text{Pt}$ 也可表示为 $\text{H}^+(\text{aq})|\text{O}_2, \text{Pt}$ 。

(2) $\text{OH}^-(\text{aq})|\text{O}_2, \text{Pt}$ 、 $\text{H}^+(\text{aq})|\text{O}_2, \text{Pt}$ 中参与反应的物质是 O_2 , 而

$\text{OH}^-(\text{aq})|\text{H}_2, \text{Pt}$ 、 $\text{H}^+(\text{aq})|\text{H}_2, \text{Pt}$ 中参与反应的物质是 H_2 ，故 $\text{OH}^-(\text{aq})|\text{O}_2, \text{Pt}$ 不能表示为 $\text{OH}^-(\text{aq})|\text{H}_2, \text{Pt}$ ， $\text{H}^+(\text{aq})|\text{O}_2, \text{Pt}$ 不能表示为 $\text{H}^+(\text{aq})|\text{H}_2, \text{Pt}$ 。

(3) 电极 $\text{SO}_4^{2-}|\text{PbSO}_4, \text{Pb}$ 可表示为 $\text{Pb}^{2+}|\text{Pb}$ ，两者的电极反应电势相等，故有

$$E^\circ\{\text{SO}_4^{2-}|\text{PbSO}_4, \text{Pb}\} - \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{SO}_4^{2-}} = E^\circ\{\text{Pb}^{2+}|\text{Pb}\} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{a_{\text{Pb}^{2+}}}$$

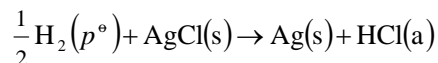
而

$$a_{\text{Pb}^{2+}} \cdot a_{\text{SO}_4^{2-}} = K_{\text{sp}}^\circ$$

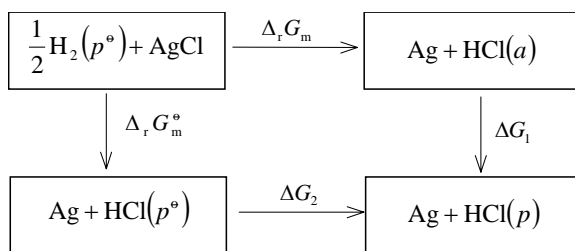
$$\begin{aligned} \therefore E^\circ\{\text{SO}_4^{2-}|\text{PbSO}_4, \text{Pb}\} &= E^\circ\{\text{Pb}^{2+}|\text{Pb}\} + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Pb}^{2+}} \cdot a_{\text{SO}_4^{2-}} \\ &= E^\circ\{\text{Pb}^{2+}|\text{Pb}\} + \frac{RT}{2F} \ln K_{\text{sp}}^\circ \end{aligned}$$

4. 利用 17.7 节例 10 的电池，设计一个测定 HCl 稀溶液上 HCl 蒸气压的方法。

解：该电池反应为



按相平衡时气相中 HCl 的化学势与溶液中 HCl 的化学势相等，可设计如下过程：



$$\Delta_r G_m + \Delta G_1 = \Delta_r G_m^\circ + \Delta G_2$$

$$\Delta G_1 = 0, \quad \Delta G_2 = RT \ln \left(\frac{p}{p^\circ} \right)$$

即

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\circ + RT \ln \left(\frac{p}{p^\circ} \right)$$

$$\therefore p = p^\circ \exp\left(\frac{\Delta_r G_m - \Delta_r G_m^\circ}{RT}\right)$$

式中 $\Delta_r G_m = -zFE$, $\Delta_r G_m^\circ = \sum_B \nu_B \Delta_f G_m^\circ(B)$ 。

5. 为什么在电极反应标准电势的定义式(17-54)中用氢电极, 而在电极反应电势的定义式(17-55)中用标准氢电极。

解: 任意电极作为正极, 与作为负极的氢电极组成原电池

—) 氢电极 || 指定电极 (+

液接电势已消除, 其电池反应的标准电势, 即定义为该电极上电极反应的标准电势, 由于指定的是电池反应的标准电势, 这意味着任意电极和氢电极中所有物质均处于标准状态, 相当于以标准的任意电极作为正极, 与作为负极的标准氢电极组成液接电势已消除的原电池。因而在定义中对原电池就不再加上“标准”字样, 否则将有画蛇添足之嫌。

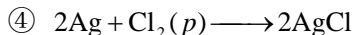
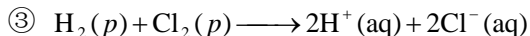
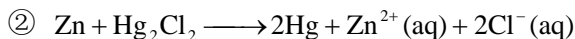
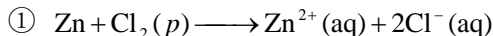
至于电极反应电势, 由于是采用相应原电池的电池反应电势(不是标准电势)来定义, 当然必须指出原电池中使用标准氢电极。

6. 试指出下列原电池中, 其电池反应电势与氯离子浓度有关的是哪几个。

① $\text{Zn}|\text{ZnCl}_2\text{溶液}|\text{Cl}_2(p), \text{Pt}$ ② $\text{Zn}|\text{ZnCl}_2\text{溶液}||\text{KCl溶液}|\text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg}$

③ $\text{Pt}, \text{H}_2(p)|\text{HCl溶液}|\text{Cl}_2(p), \text{Pt}$ ④ $\text{Ag}, \text{AgCl}|\text{KCl溶液}|\text{Cl}_2(p), \text{Pt}$

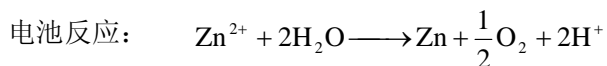
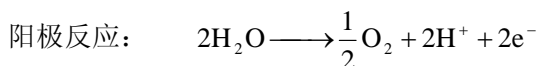
解: 各电池的电池反应为:



由能斯特方程可知电池①、②、③的电池反应电势与氯离子浓度有关。

7. 17.15 节的例题中, 如在电解 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的 ZnSO_4 溶液时, 不采取措施保持中性, 结果如何。

解: 阴极反应: $4\text{OH}^- \longrightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$



因为阳极反应产生 H^+ ，如果不采取措施，将使溶液的酸性越来越强，这就会使 H_2 在阴极析出。下面计算 H_2 析出时溶液中 Zn^{2+} 的浓度，设为 $x \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ ，则 H^+ 的浓度为 $2(0.1-x) \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ ，

$$E\{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}\} = E^\circ\{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}\} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{x} = \left(-0.762 + \frac{0.05916}{2} \lg x\right) \text{V}$$

$$\begin{aligned} E\{\text{H}^+|\text{H}_2\} &= E^\circ\{\text{H}^+|\text{H}_2\} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{a_{\text{H}^+}^2} + \eta_c \\ &= \left\{0 + \frac{0.05916}{2} \lg [2(0.1-x)]^2 - 0.746\right\} \text{V} \end{aligned}$$

$$E\{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}\} = E\{\text{H}^+|\text{H}_2\}$$

$$\text{即} \quad \frac{0.05916}{2} \lg \frac{x}{[2(0.1-x)]^2} = -0.746 + 0.762 = 0.016$$

$$\frac{x}{2(0.1-x)^2} = 3.47$$

解得

$$x = 0.044$$

即 H_2 析出时溶液中 Zn^{2+} 的浓度为 $0.044 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。如果要让 Zn 继续析出，则因同时有 H_2 析出而消耗了更多的电能。

8. 试对双电层模型和离子氛概念作一个比较。

解：双电层模型中的古艾-恰普曼模型，即扩散双电层模型，与离子氛概念非常类似。其区别在于前者是在带有电荷的电极表面附近，正负离子在溶液中的分布，后者是在中心离子的周围，正负离子在溶液中的分布。两者的理论处理很相似，都是采用玻耳兹曼分布与泊松方程相结合，前者得到的扩散双电层厚度 x_{DL} 与后者得到的离子氛厚度 κ^{-1} 也很相似。

至于其他几个双电层模型，其中亥姆霍兹模型是一种平板电容器模型，则过于简化，与离子氛概念有原则差异。斯特恩模型除采用扩散双电层概念外，还加了一个紧密吸附层，在离子氛模型中也可采纳，即在中心离子紧邻，有由于化学键力结合的其他离子。格拉哈姆模型还考虑到被吸附的离子溶剂化被去除，这在离子氛模型中是否可以应用值得探讨。

9. 电极反应的绝对电势和电极反应的电势间有什么关系。

解: 电极反应的绝对电势与电极反应的电势间相差一个标准氢电极的绝对电势, 即

$$E_{\text{abs}}(\text{S}|\text{M}) = E(\text{S}|\text{M}) + E_{\text{abs}}(\text{SHE})$$

式中 $\text{S}|\text{M}$ 代表任意电极, SHE 代表标准氢电极。目前研究结果是

$$E_{\text{abs}}(\text{SHE}) \approx 4.6\text{V}$$

10. 比较电解时的图 17-25 和放电时的图 17-26 的异同。

解: 比较两图可得如下结论:

(1) 无论是对电解还是放电, 随电池电流密度增加, 阳极电势总是增加, 阴极电势总是减小。

(2) 电解时, 阴极是负极, 电势低, 阳极是正极, 电势高, 所以随电解电流密度增加, 电解所需外加电势越来越高。

(3) 放电时, 阴极是正极, 电势高, 阳极是负极, 电势低, 所以随放电电流密度增加, 电池输出电势越来越小。

11. 讨论塔菲尔方程与化学动力学中阿仑尼乌斯方程的关系。

解: 将阿仑尼乌斯方程 $\frac{d \ln\{k\}}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}$ 改写如下

$$\ln\{k\} = -\frac{E_a}{RT} + C$$

$$E_a = RTC - RT \ln\{k\} = a' + b' \ln\{k\}$$

塔菲尔方程则为

$$|\eta| = a + b \ln\{j\}$$

由于在电化学反应中, 电流密度的大小代表了电极反应速率的快慢, 与电极反应速率(或速率系数)成正比, 因此塔菲尔方程中的 $|\eta|$ 对电极反应速率的影响相当于阿仑尼乌斯方程中 E_a 对反应速率的影响。理论分析表明, 超电势正是通过影响活化能而影响电极反应速率的。

12. 电解铜时, 电解液用 CuSO_4 水溶液, 阳极用粗铜, 电解时消耗, 阴极则得精铜。已知 $\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}$ 电极活化超电势很小, 电解池两边又用的是相同的铜电极, 因此电解几乎可以不消耗能量或极少的能量, 对不对。

解: 不对。在实际电解过程中, 需要一定的速率, 而电流密度愈高, 超电势的绝对值愈大, 对铜电极来说, 活化超电势虽然不高, 但传质超电势不容忽视, 因此往往要外加比分解电势高得多的电解电势, 以增加电解过程的不可逆程度, 从而消耗额外的电能。另一方面, 除了电池反

应的电势和超电势以外，电池本身的电阻也是不可忽略的。