

## 第 17 章 电化学

## 基本概念

1. 电池的正负极是怎样区分的\_\_\_\_\_。电池的阴阳极又是怎样定义的\_\_\_\_\_。原电池的正极又称阳极，负极又称阴极\_\_\_\_\_（是或非）。

在阳极发生氧化反应，在阴极发生还原反应\_\_\_\_\_（是或非）。

2. 何谓电池的电动势\_\_\_\_\_。

何谓电池反应的电势\_\_\_\_\_。

何谓液接电势\_\_\_\_\_。

怎样消除和减少液接电势\_\_\_\_\_。

3. 电化学势定义为  $\tilde{\mu}_i =$ \_\_\_\_\_。请写出电化学系统的一个热力学基本方程， $dG =$ \_\_\_\_\_及电化学平衡条件\_\_\_\_\_。

4. 若原电池的电池反应电势及其温度系数已实验测得，则电池反应的下列热力学函数变化与它们的关系为： $\Delta_r G_m =$ \_\_\_\_\_， $\Delta_r S_m =$ \_\_\_\_\_， $\Delta_r H_m =$ \_\_\_\_\_。若反应在电池中可逆进行，其吸收或放出的热是否就等于  $\Delta_r H_m$ 。\_\_\_\_\_（是或非）。

5. 试写出 Nernst 方程式\_\_\_\_\_，其中  $E^\circ$  的物理意义\_\_\_\_\_，它与电池反应的标准平衡常数关系为\_\_\_\_\_。

6. 试写出下列六个电极的电极反应和标准电势：

电极	电极反应	$E^\circ / V (25^\circ C)$
(1) $H^+   H_2, Pt$		
(2) $OH^-   H_2, Pt$		
(3) $H^+   O_2, Pt$		
(4) $OH^-   O_2, Pt$		
(5) $Ag^+   Ag$		
(6) $Cl^-   AgCl(s), Ag$		

指出上述电极中 (1) 与 (2)，(3) 与 (4) 和 (5) 与 (6) 的电极反应间有什么关系\_\_\_\_\_，由此可得哪些有用信息\_\_\_\_\_。

7. 微溶盐电极  $SO_4^{2-} | PbSO_4(s), Pb$  与金属电极  $Pb^{2+} | Pb$  的电极反应的标准电势之差  $E^\circ \{SO_4^{2-} | PbSO_4(s), Pb\} - E^\circ \{Pb^{2+} | Pb\} =$ \_\_\_\_\_。

8. 试判断下列原电池中，电极反应电势与氯离子活度无关的是哪些？

(1)  $Zn | ZnCl_2(a) | Cl_2(p), Pt$  (2)  $Zn | ZnCl_2(a_1) || KCl(a_2) | Hg_2Cl_2(s), Hg$

(3)  $Pt, H_2(p_1) / HCl(a) / Cl_2(p_2), Pt$  (4)  $Ag, AgCl / KCl(a) / Cl_2(p), Pt$

9. 浓差电池与化学电池有什么区别：\_\_\_\_\_，试举出电极浓差电池与溶液浓差电池各一例\_\_\_\_\_。

10. 何谓电极极化现象\_\_\_\_\_，试述产生极化的原因\_\_\_\_\_。

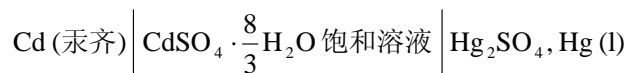
11. 试述超电势的定义\_\_\_\_\_，金属电极上析出气体的活化超电势与电流密度间服从怎样的关系式\_\_\_\_\_。对于一个电解池，其电解池的电势  $E_{\text{电解池}}(j) =$ \_\_\_\_\_，而对于一个原电池，其电池的电势  $E_{\text{原电池}}(j) =$ \_\_\_\_\_。

12. 电解一个含多种电解质的溶液时，阴极最先还原的正离子应是：

- |                    |                    |
|--------------------|--------------------|
| (1) 电极电势最高的正离子     | (2) 电极电势最低的正离子     |
| (3) 电极电势+超电势最高的正离子 | (4) 电极电势+超电势最低的正离子 |

## 计算题

1. 韦斯顿电池是一种标准电池，表示为



20℃时该电池的电池反应电势为 1.018646 V，若温度超过 20℃，每升高 1℃，电池反应电势降低  $4.06 \times 10^{-5} \text{ V}$ 。

(1) 写出该电池的电极反应和电池反应；

(2) 建立电池反应电势随温度变化的数学关系式；

(3) 计算 20℃时，电池每消耗 1 mol Cd 产生的系统  $H$ 、 $G$  的变化  $\Delta_r H_m$ ， $\Delta_r G_m$ ；

(4) 若电池在可逆条件下进行。计算系统放出或吸收的热量。

2. 已知下列电极在 25℃时的电极反应的标准电势数据： $E^\circ\{\text{H}^+|\text{H}_2, \text{Pt}\}=0$ ， $E^\circ\{\text{Cl}^-|\text{Cl}_2, \text{Pt}\}=1.3579 \text{ V}$ ， $E^\circ\{\text{Ag}^+|\text{Ag}\}=0.7994 \text{ V}$ ， $E^\circ\{\text{Cl}^-|\text{AgCl}, \text{Ag}\}=0.2222 \text{ V}$ 。试通过设计电池，计算 25℃时固态氯化银的标准生成吉氏函数及在 25℃时的分解压，写出电池反应式。

3. 电解池阳极区为金属铂片浸在浓度为  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  的 KBr 水溶液，阴极区为金属锌板插在  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  的  $\text{ZnCl}_2$  水溶液，溶液呈中性。已知 25℃时， $E^\circ\{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}\}=-0.762 \text{ V}$ ， $E^\circ\{\text{OH}^-|\text{O}_2\}=0.401 \text{ V}$ ， $E^\circ\{\text{Br}^-|\text{Br}\}=1.065 \text{ V}$ ，设活度可用浓度代替，并且只考虑  $\text{H}_2$  在 Zn 上的析出超电势为  $-0.726 \text{ V}$  及  $\text{O}_2$  在 Pt 上的析出超电势为  $0.480 \text{ V}$ 。试求 25℃下：

(1) 在阴极上首先析出的物质是什么？

(2) 析出 99% 溴时阳极的电势为多少？

(3) 当开始析出氧气时溶液中溴离子浓度为多少？