

第三章

1.自发形成的双电层和强制形成的双电层在性质和结构上有无不同？为什么？ 2.理想极化电极和不极化电极有什么区别？它们在电化学中有什么重要用途？ 答：当电极反应速率为 0，电流全部用于改变双电层的电极体系的电极称为理想极化电极，可用于界面结构和性质的研究。理想不极化电极是指当电极反应速率和电子反应速率相等时，极化作用和去极化作用平衡，无极化现象，通向界面的电流全部用于电化学反应，可用作参比电极。

3.什么是电毛细现象？为什么电毛细曲线是具有极大值的抛物线形状？

答：电毛细现象是指界面张力随电极电位变化的现象。溶液界面存在双电层，剩余电荷无论带正电还是负电，同性电荷间相互排斥，使界面扩大，而界面张力力图使界面缩小，两者作用效果相反，因此带电界面的张力比不带电时小，且电荷密度越大，界面张力越小，因此电毛细曲线是具有极大值的抛物线形状。

4.标准氢电极的表面剩余电荷是否为零？用什么办法能确定其表面带电状况？ 答：不一定，标准氢电极电位为 0 指的是氢标电位，是人为规定的，电极表面剩余电荷密度为 0 时的电位指的是零电荷电位，其数值并不一定为 0；因为形成相间电位差的原因除了离子双电层外，还有吸附双电层\

偶极子双电层\金属表面电位。可通过零电荷电位判断电极表面带电状况，测定氢标电极的零电荷电位，若小于 0 则电极带正电，反之带负电。

5.你能根据电毛细曲线的基本规律分析气泡在电极上的附着力与电极电位有什么关系吗？为什么有这种关系？（提示：液体对电极表面的润湿性越高，气体在电极表面的附着力就越小。）

6.为什么在微分电容曲线中，当电极电位绝对值较大时，会出现“平台”？ 7.双电层的电容为什么会随电极电位变化？试根据双电层结构的物理模型和数学模型以解释。

8. 双电层的积分电容和微分电容有什么区别和联系？ 9. 试述交流电桥法测量微分电容曲线的原理。 10. 影响双电层结构的主要因素是什么？为什么？

答：静电作用和热运动。静电作用使符号相反的剩余电荷相互靠近，贴于电极表面排列，热运动使荷电粒子外散，在这两种作用下界面层由紧密层和分散层组成。 11. 什么叫 ψ_1 电位？能否说 ψ_1 电位的大小只取决于电解质总浓度而与电解质本性无关？ ψ_1 电位的符号是否总是与双电层总电位的符号一致？为什么？

答：距离电极表面 d 处的电位叫 ψ_1 电位。不能，因为不同的紧密层 d 的大小不同，而紧密层的厚度显然与电解质本性有关，所以不能说 ψ_1 电位的大小只取决于电解质总浓度而与电解质本性无关。当发生超载吸附时 ψ_1 电位的符号与双电层总电位的符号不一致。

12. 试述双电层方程式的推导思路。推导的结果说明了什么问题？

13. 如何通过微分电容曲线和电毛细曲线的分析来判断不同电位下的双电层结构？答：

14. 比较用微分电容法和电毛细曲线法求解电极表面剩余电荷密度的优缺点。 15. 什么是特性吸附？哪些类型的物质具有特性吸附的能力？答：溶液中的各种粒子还可能因非静电作用力而发生吸附称为特性吸附。大部分无机阴离子，部分无机阳离子以及表面活性有机分子可发生特性吸附。

16. 用什么方法可以判断有无特性吸附及估计吸附量的大小？为什么？ 17. 试根据微分电容曲线和电毛细曲线的变化，说明有机分子的特性吸附有哪些特点？

答：1、吸附发生在零电荷电位附近的一定电位范围内，而且表面活性有机分子的浓度越高，发生吸附的电位范围越宽，界面张力下降的越多。 2、零电荷电位正移负移视情况而定 3、界面张力下降，且浓度上升，下降的程度越大 4、浓度上升，微分电容下降，两侧出现电容峰值。

18. 有机表面活性物质在电极上的特性吸附为什么有一定的吸附电位范围？无机离子发生特性吸附时，有没有一定的吸附电位范围？ 答：这种变化是由于表面活性有机分子的介电常数通常比水小，而分子体积比水大得多而引起的。无机离子吸附主要发生在比零电荷电位更正的范围内，即发生在带异号电荷的电极表面。 19. 利用电毛细曲线和微分电容曲线研究氢和氧的吸附时有什么困难？为什么？ 20. 试小结一下微分电容曲线上出现峰值的原因可能有哪些。 21. 什么是零电荷电位？为什么说它不是电极绝对电位的零点？

答：零电荷电位指的是电极表面剩余电荷密度为 0 时的电位，其数值并不一定为 0；因为形成相间电位差的原因除了离子双电层外，还有吸附双电层、偶极子双电层、金属表面电位。 22. 据你所知，可以用哪些方法确定某一个电极体系的零电荷电位？

第四章

1、什么是电极的极化现象？电极极化的原因是什么？试用产生极化的原因解释阴极极化和阳极极化的区别

答：有电流通过时电极电位偏离平衡电位的现象叫。。。原因：电子运动速率大于电极反应单位时间内阴极还原反应来不及消耗流入的电子，造成电子在阴极积累，阴极电极电位比平衡电位更负，而当氧化反应来不及补充流出的电子，造成正电荷的积累，阳极的电极电位比平衡电位更正

2、极化有哪些类型？为什么可以分成不同的类型

答：极化分为浓差极化和电极极化，按照控制步骤的不同来分类，浓差极化：液相传质步骤成为控制步骤时引起的电极极化叫浓差极化。电极极化：电化学反应步骤成为控制步骤时引起的电极极化叫电极极化。

3、比较电解池和原电池的极化图，解释两者不同的原因。 答：(看图) 原电池阴极为正极，阳极为负极，电解池刚好与之相反。

8、有人说。。。。。。 答：不对，平衡电位是指可逆电极的电位，必须先判断电极体系是否为可逆电极，若为非可逆电极，还需要根据稳定电位判断析出倾向。

9、假设。。。

答：不对，电极过程中各单元的速度快慢是相对的，若通过搅拌使液相传质步骤速率大大增加，控制步骤会相应的改变，极化的类型可能改变，但仍会发生极化。

10、有人说。。。

答：极化度。极化度表示电极极化的趋势，反映了电极过程进行的难易程度，极化度越大，电极极化的倾向越大，电极过程越不易进行。

11、名词解释 平衡电位：可逆电极的电极电位 标准电位：标准状态下的平衡电位 稳定电位：电荷交换速度平衡而物质交换速度不平衡时界面的电极电位 极化电位：有电流通过时离平衡电位的电极电位 过电位：在一定电流密度下，电极电位偏离平衡电位的差值

极化值：有电流通过时电极电位与静止电位的差值

第五章思考题

1. 在电极界面附近的液层中，是否总是存在着三种传质方式？为什么？每一种传质方式的传质速度如何表示？

答：电极界面附近的液层通常是指扩散层，可以同时存在着三种传质方式（电迁移、对流和扩散），但当溶液中含有大量局外电解质时，反应离子的迁移数很小，电迁移传质作用可以忽略不计，而且根据流体力学，电极界面附近液层的对流速度非常小，因此电极界面附近液层主要传质方式是扩散。三种传质方式的传质速度可用各自的电流密度 J 来表示。

2. 在什么条件下才能实现稳态扩散过程？实际稳态扩散过程的规律与理想稳态扩散过程有什么区别？

答：当电极反应所消耗的反应粒子数和扩散补充来的反应粒子数相等，就可以达到一种动态平衡状态，即扩散速度与电极反应速度相平衡。这时反应粒子在扩散层中各点的浓度分布不再随时间变化而变化，而仅仅是距离的函数；扩散层的厚度不再变化；离子的浓度梯度是一个常数，这就是稳态扩散过程。理想条件下，人为地把扩散区和对流区分开了，因此理想稳态扩散过程中，扩散层有确定的厚度；而实际情况下，扩散区与对流区是相互重叠、没有明显界限的，只能根据一定的理论来近似求得扩散层的厚度。二者在扩散层内都是以扩散作用为主。因此二者具有相似的扩散动力学规律，但推导实际情况下的稳态扩散动力学公式需要借用理想稳态扩散的动力学公式。

3. 旋转圆盘电极和旋转圆环圆盘电极有什么优点？它们在电化学测量中有什么重要用途？

答：旋转圆盘电极和旋转圆环圆盘电极上各点的扩散层厚度是均匀的，因此电极表面各处的电流密度分布均匀。这克服了平面电极表面受对流作用影响不均匀的缺点。它们可以测量并分析极化曲线，研究反应中间产物的组成及其电极过程动力学规律。

4. 试比较扩散层、分散层和边界层的区别。扩散层中有没有剩余电荷？

答：根据扩散传质理论，紧靠电极表面附近，有一薄层，此层内存在反应粒子的浓度梯度，这层叫做扩散层；电极表面的荷电粒子由于热运动而倾向于均匀分布，从而使剩余电荷不可能完全紧贴着电极表面分布，而具有一定的分散性，形成所谓分散层；靠近电极表面附近的液流层叫做边界层，越接近电极表面，其液流流速越小。

5. 假定一个稳态电极过程受传质步骤控制，并假设该电极过程为阴离子在阴极还原。试问在电解液中加入大量局外电解质后，稳态电流密度应增大还是减小？为什么？

答：当电解液中没有加入大量局外电解质，电迁移作用不能忽略，而该电极过程为阴离子在阴极还原，此时电迁移与扩散两者作用方向相反，起互相抵消的作用。因此在电解液中加入大量局外电解质后，扩散作用增大，稳态电流密度应增大。

6. 稳态扩散和非稳态扩散有什么区别？是不是出现稳态扩散之前都一定存在非稳态扩散阶段？为什么？

答：稳态扩散与非稳态扩散的区别，主要看反应粒子的浓度分布是否为时间的函数，即稳态扩散时 $c_i = f(x)$ ，非稳态扩散时 $c_i = f(x, t)$ 。稳态扩散出现之前都一定存在非稳态扩散阶段，因为反应初期扩散的速度比较慢，扩散层中各点的反应粒子是时间和距离的函数；而随着时间的推移，扩散的速度不断提高，扩散补充的反应粒子数与反应所消耗的反应粒子数相等，反应粒子在扩散层中各点的浓度分布不再随时间变化而变化，达到一种动态平衡状态。

7. 为什么在浓差极化条件下，当电极表面附近的反应粒子浓度为零时，稳态电流并不为零，反而得到极大值（极限扩散电流）？

答：当电极表面反应粒子浓度下降到零，则反应粒子的浓度梯度达到最大值，扩散速度也最大，整个电极过程由扩散步骤来控制，这时的浓差极化称为完全浓差极化。意味着扩散过来一个反应粒子，立刻就消耗在电极反应上了，扩散电流也就达到了极大值。

8. 试用数学表达式和极化曲线说明稳态浓差极化的规律。

答：

9. 什么是半波电位？它在电化学应用中有什么意义？

答：当电流密度等于极限扩散电流密度的二分之一时的电极电位，叫做半波电位。半波电位代表指定氧化-还原系统之特征性质，可以用来作为定性分析的依据。

10. 对于一个稳态电极过程，如何判断它是否受扩散步骤控制？

答：可以根据是否出现浓差极化的动力学特征，来判别电极过程是否由扩散步骤控制。浓差极化的动力学特征如下：①当电极过程受扩散步骤控制时，在一定的电极电位范围内，出现一个不受电极电位变化影响的极限扩散电流密度 j_d ，而且 j_d 受温度变化的影响较小，即 j_d 的温度系数较小。②浓差极化的动力学公式 P171。③电流密度 j 和极限电流密度 j_d 随着溶液搅拌强度的增大而增大。④扩散电流密度与电极表面的真实表面积无关，而与电极表面的表观面积有关。

11. 什么是过渡时间？它在电化学应用中有什么用途？

答：在恒电流极化条件下使电极表面反应粒子浓度降为零所需要的时间，称为过渡时间。通常也把过渡时间定义为：从开始恒电流极化到电极电位发生突跃所经历的时间。利用过渡时间，可以测定电极体系的动力学参数。

12. 小结平面电极在不同极化条件下非稳态扩散过程的特点。

答：①在完全浓差极化条件下，反应粒子表面浓度、扩散层有效厚度和扩散电流密度都随着时间而不断变化；②产物不溶时恒电位阴极极化下，反应粒子表面浓度不变，扩散层有效厚度和扩散电流密度都随着时间而不断变化；③在恒电流阴极极化下，电流密度恒定，反应粒子和产物粒子的表面浓度都是与 \sqrt{t} 呈线性关系；电极电位随时间变负；

答：在理论上，当仅存在扩散作用时，反应粒子浓度随时间不断发生变化，始终不能建立稳态扩散。然而在实际情况下，由于液相中不可避免地存在对流作用，非稳态扩散过程不会持续很长的时间，当非稳态扩散层的有效厚度接近或等于由于对流作用形成的对流扩散层厚度时，电极表面的液相传质过程就可以转入稳态。

14. 球形电极表面上的非稳态扩散过程与平面电极有什么不同？

答：平面电极只考虑了垂直于电极表面一维方向上的浓度分布，而对于球形电极，当扩散层的有效厚度大体上与电极表面曲率半径相当时，就要考虑三维空间的非稳态扩散。

15. 滴汞电极有哪些优点？它在电化学领域中都有什么重要用途？

答：滴汞电极属微电极，面积很小，具有均匀的表面性质，减少杂质粒子的吸附，因此在滴汞电极上进行的电极过程有较好的重现性；利用滴汞电极可以进行有关电极反应历程的研究，测定双电层结构及电极表面吸附行为等。

16. 在使用滴汞电极时，应了解它的哪些基本性质？

答：流速速度、滴下时间、汞滴面积、瞬间电流、平均电流。

17. 什么是依科维奇公式？为什么在推导该公式过程中要引入修正系数 $\sqrt{3}$ ？ 答：依科维奇公式是用于计算滴汞电极的瞬间电流的公式。推导该公式时由于要考虑到汞滴膨胀而引起的扩散层的减薄效应，所以要引入修正系数 $\sqrt{3}$

18. 什么叫极谱波？它在电化学领域中有什么重要用途？

答：在滴汞电极上把非稳态扩散性质平均化了的极化曲线，叫做极谱波。利用极谱波，可以判断参加反应的是何种物质，还可以进行定性的电化学分析并判断电极反应的进程。

13. 从理论上分析平面电极上的非稳态扩散不能达到稳态，而实际情况下却经过一定时间后可以达到稳态。这是为什么？

答：在理论上，当仅存在扩散作用时，反应粒子浓度随时间不断发生变化，始终不能建立稳态扩散。然而在实际情况下，由于液相中不可避免地存在对流作用，非稳态扩散过程不会持续很长的时间，当非稳态扩散层的有效厚度接近或等于由于对流作用形成的对流扩散层厚度时，电极表面的液相传质过程就可以转入稳态。

14. 球形电极表面上的非稳态扩散过程与平面电极有什么不同？

答：平面电极只考虑了垂直于电极表面一维方向上的浓度分布，而对于球形电极，当扩散层的有效厚度大体上与电极表面曲率半径相当时，就要考虑三维空间的非稳态扩散。

15. 滴汞电极有哪些优点？它在电化学领域中都有什么重要用途？

答：滴汞电极属微电极，面积很小，具有均匀的表面性质，减少杂质粒子的吸附，因此在滴汞电极上进行的电极过程有较好的重现性；利用滴汞电极可以进行有关电极反应历程的研究，测定双电层结构及电极表面吸附行为等。

16. 在使用滴汞电极时，应了解它的哪些基本性质？

答：流速速度、滴下时间、汞滴面积、瞬间电流、平均电流。

17. 什么是依科维奇公式？为什么在推导该公式过程中要引入修正系数 $\sqrt{3}$ ？ 答：依科维奇公式是用于计算滴汞电极的瞬间电流的公式。推导该公式时由于要考虑到汞滴膨胀而引起的扩散层的减薄效应，所以要引入修正系数 $\sqrt{3}$

18. 什么叫极谱波？它在电化学领域中有什么重要用途？

答：在滴汞电极上把非稳态扩散性质平均化了的极化曲线，叫做极谱波。利用极谱波，可以判断参加反应的是何种物质，还可以进行定性的电化学分析并判断电极反应的进程。

第六章思考题

1. 人们从实验中总结出的电化学极化规律是什么？电化学极化值的大小受哪些因素的影响？

答：人们从实验中总结出的最重要的电化学极化规律经验公式——塔菲尔公式 $\eta = a + b \log j$ 。极化值的大小和电极材料的性质、电极表面状态、溶液组成及温度等因素有关。

2. 试用位能图分析电极电位对电极反应 $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Cu}$ （一次转移两个电子）的反应速度的影响。

答：

3. 从理论上推导电化学极化方程式（巴特勒-伏尔摩方程），并说明该理论公式与经验公式的一致性。

答：

4. 电化学反应的基本动力学参数有哪些？说明它们的物理意义。

答：传递系数、交换电流密度和电极反应速度常数通常被认为是基本的动力学参数。传递系数 α 和 β 的物理意义是电极电位对还原反应活化能和氧化反应活化能影响的程度。交换电流密度表示平衡电位下氧化反应和还原反应的绝对速度，也可以说是平衡状态下，氧化态粒子和还原态粒子在电极/溶液界面的交换速度。电极反应速度常数是交换电流密度的一个特例，是指定条件——电极电位为标准电极电位和反应粒子浓度为单位浓度——下的交换电流密度。

5. 既然平衡电位和交换电流密度都是描述电极反应平衡状态的特征参数，为什么交换电流密度能说明电极反应的动力学特征？

答：对处于平衡态的电极反应来说，它既具有一定的热力学性质，又有一定的动力学特性。这两种性质分别通过平衡电位和交换电流密度来描述，二者之间并无必然的联系。交换电流密度表示平衡电位下氧化反应和还原反应的绝对速度，所以，交换电流密度本身就表征了电极反应在平衡状态下的动力学特性。

6. 为什么要引入电极反应速度常数的概念？它与交换电流密度之间有什么联系和区别？

答：交换电流密度的数值随反应物质的浓度改变而改变，所以应用交换电流密度描述电极体系的动力学性质时，必须注明各反应物的浓度，很不方便。为此，引入了与反应物质浓度无关的电极反应速度常数。电极反应速度常数是交换电流密度的一个特例，是指定条件——电极电位为标准电极电位和反应粒子浓度为单位浓度——下的交换电流密度。

7. 可以用哪些参数来描述电子转移步骤的不可逆性？这些参数之间有什么联系与区别？

答：可以用交换电流密度来描述电子转移步骤的可逆性。交换电流密度大，反应易于进行的电极反应，其可逆性也大，表示电极体系不容易极化。

8. ψ_1 电位的变化为什么会影响电化学反应步骤的速度？在什么条件下必须考虑这种影响？

答：电子转移步骤是在紧密层中进行的，影响反应活化能和反应速度的电位差是紧密层平面与电极表面之间的电位差，即紧密层电位（ $\phi - \psi_1$ ）。当 ψ_1 电位不能忽略时， ψ_1 电位变化就会影响电化学反应步骤的速度。在稀溶液中，尤其是电极电位接近于零电荷电位和发生表面活性物质特性吸附时， ψ_1 电位在整个双电层电位差中占有较大的比重。因此，在这条件下，不得不考虑 ψ_1 电位的变化对电化学反应步骤速度的影响。

9. 在 ZnSO_4 溶液中电解时阴极反应是 $\text{Zn}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Zn}$ 。在 ZnO 和 NaOH 混合

--溶液中电解时的阴极反应是 $\text{Zn(OH)}_2 + 4e^- \rightarrow \text{Zn} + 4\text{OH}^-$ 。在这两种溶液

中， ψ_1 电位的变化对阴极反应速度的影响是否相同？为什么？设传递系数

$\alpha \rightarrow 2$ 。

答：不相同。当阳离子在阴极还原时， ψ_1 电位变正，阴极反应速度减小；阴离子在阴极还原时，由于强烈的 ψ_1 效应而使电化学极化曲线表现出特殊形状。

10. 多电子转移步骤的动力学规律与单电子转移步骤的动力学规律是否一样？为什么？

答：多电子电极反应的动力学规律是由其中组成控制步骤的某一个单电子转移步骤（多为单电子反应）所决定的，因而它的基本动力学规律与单电子转移步骤（单电子电极反应）是一致的，基本动力学参数（传递系数和交换电流密度等）都具有相同的物理意义，仅仅由于反应历程的复杂程度不同，在数值上有所区别而已。

11. 当电极过程为电子转移步骤和扩散步骤共同控制时，其动力学规律有什么特点？

答：从电化学极化和浓差极化共存时的动力学公式中可以看出，混合控制时的过电位是由两部分组成的（电化学过电位和浓差过电位）。

12. 根据极化电流密度 j ，交换电流密度 j_0 和极限扩散电流密度 j_d 的相对大小，电极极化可能出现几种情况？各种情况下的稳态极化曲线的特征是什么？ 答： $j \leq j_0$ ， $j \leq j_d$ 时，电极几乎不发生极化，过电位很小，趋近于零； $j_0 \leq j \leq j_d$ 时，过电位基本上是由电化学极化引起的； $j \approx j_d \leq j_0$ 时，过电位是由浓差极化引起的； $j \approx j_d \geq j_0$ 时，过电位是由电化学极化和浓差极化共同作用的结果。

13. 对于 $j_0 \leq j_d$ 的电极体系，电极过程有没有可能受扩散步骤控制？为什么？ 答：有。当电流密度较大，趋近于极限扩散电流密度时，电极过程就受扩散步骤控制。

14. 什么是电子的隧道跃迁？在电极/溶液界面实现电子隧道跃迁的条件是什么？

答：通过隧道效应（电子的量子行为使它穿透位垒而出现在真空中，前后能量不变），使电子有可能在无辐射条件下实现在两相界面的转移，这种转移就叫隧道跃迁。实现电子隧道跃迁的条件是服从弗兰克-康东原理（电子只能在电子能级接近于相等的两个粒子间有效地跃迁）。

15. 什么是费米能级？它在电极反应中有什么重要意义？

答：费米能级通常被看做是反应电子的平均能级。费米能级的能量就是自由电子在金属中的电化学位。

16. 试根据量子理论，说明活化态和过电位的物理意义。

答：实现电子隧道跃迁所需要的激发态就是经典理论中的活化态。电极极化的实质是费米能级的移动。

第七章思考题

1. 研究氢电极过程和氧电极过程有什么实际意义？

答：在电化学研究和电化学测试中，标准氢电极的电极电位是公认的电极电位基准；氯碱工业、燃料电池、电镀、电解、金属腐蚀等过程都与氢电极和氧电极的反应过程有密切的关系，有些会带来危害，有些会带来好处。因此，为了合理地利用氢电极和氧电极过程为人类服务，有必要对氢电极过程和氧电极过程进行深入的研究。

2. 为什么氢电极和氧电极的反应历程在不同条件下，会有较大差别？

答：氢电极和氧电极的反应历程非常复杂。在电极过程中，存在各种中间步骤、中间产物。反应条件一旦改变，反应就会发生变化，控制步骤也可能发生变化，产物也因此不同。所以氢电极和氧电极的反应历程在不同条件下，会有较大差别。

3. 析氢过程的反应机理有哪几种理论？试推导出它们的动力学公式，并说明它们各自适用的范围。

答：迟缓放电机理、迟缓复合机理、电化学脱附机理。迟缓放电机理的理论推导是在汞电极上进行的，所得结论对汞电极上的析氢反应完全适用。该机理也同样适用于吸附氢原子表面覆盖度很小的 Pb、Cd、Zn 和 Ti 等高过电位金属。迟缓复合机理和电化学脱附机理只适用于对氢原子有较强吸附能力的低过电位金属和中过电位金属。

4. 举出实验依据说明在汞电极上，析氢过程是符合迟缓放电机理的。

答：用迟缓放电机理可以解释在汞上的析氢过电位与 pH 值之间的关系（实验曲线在 pH=7 附近发生转折，当 pH<7 时，pH 值升高，析氢过电位升高；而当 pH>7 时，pH 值升高，析氢过电位降低）。迟缓放电机理还可以解释，在稀浓度的纯酸

+溶液中，析氢过电位不随 H⁺ 离子浓度的变化而变化；在浓度较高的纯酸溶液中，

析氢过电位随 H⁺ 离子浓度升高而降低。

5. 氢的阳极氧化过程有什么特点？

答：一般认为，氢在浸于溶液中的光滑电极上进行氧化反应的历程，应包括以下几个单元步骤。①分子氢溶解于溶液中并向电极表面进行扩散。②溶解的氢分子在电极表面上离解吸附，形成吸附氢原子。③吸附氢原子发生电化学氧化。

6. 写出氧电极的阴极过程和阳极过程的总反应式。为什么它们的反应历程相当复杂？

答：阳极氧化 $2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$ ；阴极还原 $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$ （酸）
 $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 4\text{OH}^-$ （碱）。它们的反应历程相当复杂是因为有 4 个电子参加的多电子电化学反应，存在各种中间步骤、中间产物。

7. 氧阴极还原反应的基本历程如何？有什么特点？

答：可以分为两大类，①中间产物为 H_2O_2 或 HO_2^- ；②中间产物为吸附氧或表面氧化物。

第八章思考题

1. 金属的阳极过程有什么特点？

答：金属作为反应物发生氧化反应的电极过程称为金属的阳极过程，包括阳极活性溶解和钝化两种状态。大多数金属阳极在活性溶解时的交换电流是比较大的，所以阳极极化一般不大。阳极反应传递系数 β 往往比较大，即电极电位的变化对阳极反应速度的加速作用比阴极过程要显著，故阳极极化度一般比阴极极化要小。在一定条件下，金属阳极会发生钝化，此时阳极过程不符合电极过程的一般规律。

2. 什么是金属的钝化？可以通过哪些途径使金属发生钝化？

答：在一定的条件下，金属阳极会失去电化学活性，阳极溶解速度变得非常小，这一现象称为金属的钝化。两种途径使金属发生钝化，①借助外电源进行阳极极化使金属发生钝化，称为阳极钝化；②在没有外加极化的情况下，由于介质中存在氧化剂（去极化剂），氧化剂的还原引起了金属钝化，称为化学钝化或自钝化。

3. 画出典型的金属阳极钝化曲线，说明该曲线上的各个特征区和特征点的物理意义。

答：P275~276

4. 什么是过钝化现象？它与金属钝化膜破裂、发生小孔腐蚀的现象是一回事吗？为什么？

答：过钝化现象是电极上发生了新的电极反应，电流密度重新增大（之前因为钝化，电流密度急剧减小）。它跟金属钝化膜破裂、发生小孔腐蚀的现象不是一回事。钝化膜局部破坏处，金属将发生活性溶解，阳极电流密度重新增大，阳极极化曲线没有过钝化区。

5. 简要叙述金属钝化机理的成相膜理论和吸附理论的基本观点与主要实验依据。 答：成相膜理论认为当金属溶解时，可以生成致密的、与基体金属结合牢固的固态产物，这些产物形成独立的相，称为钝化膜或成相膜。成相膜理论最直接的实验依据是在某些钝化了的金属表面上可以观察到成相膜的存在，并可以测定膜的厚度与组成。吸附理论认为金属的钝化是由于在金属表面形成氧或含氧粒子的吸附层而引起的，这以吸附层至多只有单分子层厚，它可以是 O_2 -或 OH^- ，较多的人则认为是氧原子，即由于氧的吸附使金属表面的反应能力降低而发生钝化现象。吸附理论的主要实验依据之一是根据电量测量的结果，发现某些情况下为了使金属钝化，只需要在每平方厘米电极上通过十分之几毫库仑的电量。

6. 金属钝化后, 该金属电极上还有没有电流通过? 在什么条件下钝态金属可以重新活化?

答: 金属钝化后, 该金属电极上还有电流通过, 不过电流密度通常很小, 大约在 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 数量级。这一微小电流称为维钝电流。使钝态金属重新活化, 可以通过阴极电流的方法使钝化膜还原, 也可以加入活化剂来使金属重新活化。

7. 有哪些方法可以使处于活化—钝化不稳定状态的金属进入稳定钝化状态? 答: 增大阳极极化。

8. 影响金属阳极过程的主要因素有哪些? 任何影响阳极过程?

答: 金属本性的影响、溶液组成的影响(络合剂、活化剂、氧化剂、有机表面活性物质、溶液 pH、阳极电流密度)。

第九章思考题

1. 金属离子电沉积的热力学条件是什么? 分析金属离子在水溶液中沉积的可能性。

答: 金属离子的还原电位不要比氢离子还原电位更负, 否则氢在电极上大量析出, 金属离子很难沉积出来。

2. 金属电沉积包括哪些基本的单元步骤? 写出各单元步骤的表达式。 答: 液相传质、前置转化、电荷传递、电结晶。

3. 试从能量的角度分析金属离子放电的位置和进入晶格的途径。

答: 金属离子可以以两种方式并入晶格。①在生长点放电而就地并入晶格; ②在电极表面任一位置放电, 形成吸附原子, 然后扩散到生长点并入晶格。通常①过程需要的能量较大, 发生的几率很小; 而②过程所需的能量比较小, 发生的几率大些。

4. 简述电结晶形核理论的要点及形成晶体的要点。

答: ①电结晶时形成晶核要消耗电能, 因而在平衡电位下是不能形成晶核的, 只有当阴极极化到一定值(即阴极电位达到析出电位时), 晶核的形成才有可能。从物理意义上说, 过电位或阴极极化值所起的作用和盐溶液中结晶过程的过饱和度相同。②阴极过电位的大小决定

电结晶层的粗细程度，阴极过电位高，则晶核愈容易形成，晶核的数量也愈多，沉积层结晶细致；相反，阴极过电位愈小，沉积层晶粒愈粗大。

5. 简述晶体螺旋位错生长理论的要点及形成晶体的过程。

答：开始时，晶面上的吸附原子扩散到位错的扭结点，从扭结点开始逐渐把位错线填满，将位错线推进到另一位置，原有的位错线消失，新的位错线形成。吸附原子又在新的位错线上生长。位错线推进一周后，晶体就向上生长了一个原子层。如此反复旋转生长，晶体将沿位错线螺旋式长大。

6. 试述过电位在电结晶过程中的重要意义。

答：金属电结晶是一个电化学过程，形核和晶粒长大所需要的能量来自于界面电场，即电结晶的推动力是阴极过电位。阴极过电位的大小决定电结晶层的粗细程度，阴极过电位高，则晶核愈容易形成，晶核的数量也愈多，沉积层结晶细致；相反，阴极过电位愈小，沉积层晶粒愈粗大。

7. 与简单金属离子相比，金属络离子的阴极还原过程有何特点？

答：简单金属离子在水溶液中都是以水化离子形式存在的，而加入络合剂后，由于络合剂和金属离子的络合反应，使水化金属离子转变成不同配位数的络合离子，金属在溶液中的存在形式和在电极上放电的粒子都发生了变化。因而引起了该电极体系电化学性质的变化：金属电极的平衡电位向负移动。络合物不稳定常数越小，平衡电位负移越多。而平衡电位越负，金属阴极还原的初始析出电位也越负，即从热力学的角度，还原反应越难进行。一般是配位数较低的络离子在电极上得到电子而还原。

8. 金属电结晶过程是否一定要经过吸附原子的表面扩散这一步骤？在什么条件下该步会成为速度控制步骤？

答：不一定要经过吸附原子的表面扩散这一步骤。因为电结晶过程有两种形式，一是阴极还原的新生态吸附原子聚集形成晶核，晶核逐渐长大形成晶体；一是新生态吸附原子在电极表面扩散，达到某一位置并进入晶格，在原有金属的晶格上延续生长。阴极过电位大时，该步会成为速度控制步骤。

9. 金属电结晶过程是否一定要先形成晶核？晶核形成的条件是什么？

答：晶核形成的条件是有一定的过电位的存在。金属电结晶过程不一定要先形成晶核，因为电结晶有两种形式，一是电结晶形核过程，一是在已有的晶面上延续生长（表面扩散与并入晶格、晶体的螺旋位错生长）。