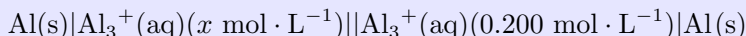


## Ex6 习题

相比于电化学复杂的理论知识,其应用反而比较简单,主要是Nernst方程的应用.

**Problem P.6.1** 浓差电池是电化学电池中的一种,其电动势取决于物质的浓度差。某铝离子的浓差电池为



测得该电池的电动势  $E = 0.0132 \text{ V}$ . 已知  $\varphi_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}}^\ominus = -1.662 \text{ V}$ . 本题的计算结果均保留三位有效数字.

**1-1** 计算  $x$  的取值.

**1-2** 若两极溶液的体积均为  $10.0 \text{ mL}$ , 计算电池放出  $50 \text{ C}$  电量时两极溶液中各自的  $\text{Al}^{3+}$  的浓度.

**1-3** 往电池负极溶液中加入过量的  $\text{NaOH}$  固体, 然后用  $\text{pH}$  计测得负极溶液中  $\text{pH} = 9.00$ , 用电压表测得电池的电动势  $E = 0.275 \text{ V}$ . 试计算  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  的稳定常数  $K_{\text{稳}}(\text{Al}(\text{OH})_4^-)$ .

**1-4** 假设  $\text{Al}_3^+$  与  $\text{F}^-$  形成的配合物只有  $\text{AlF}_6^{3-}$ , 现在向 **1-3** 的正极溶液中加入一定量的  $\text{KF}$  固体, 使  $\text{HF}$  的分析浓度为  $1.50 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 并且此时溶液  $\text{pH} = 4.00$ . 计算该电池在室温下的理论电动势. 已知

$$\lg K_{\text{稳}}(\text{AlF}_6^{3-}) = 19.84 \quad K_a(\text{HF}) = 6.6 \times 10^{-4}$$

### Solution.

**1-1** 我们在之前所述的电池都是涉及氧化还原反应的, 而这里的浓差电池却并不如此. 从净结果上看, 只是离子从浓度高的电极移动到了浓度低的电极. 究其原因, 是两边电极的电势不同,  $[\text{Al}^{3+}]$  高的电极电势高,  $[\text{Al}^{3+}]$  低的电极电势低, 从而在前者上发生  $\text{Al}^{3+}$  的还原, 后者上发生  $\text{Al}$  的氧化.

对于题中的电池而言, 右侧是阴极, 其电极电势

$$\varphi_{\text{right}} = \varphi_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}}^\ominus + \frac{RT}{3F} \ln [\text{Al}^{3+}]_{\text{right}}$$

左侧是阳极, 其电极电势

$$\varphi_{\text{left}} = \varphi_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}}^\ominus + \frac{RT}{3F} \ln [\text{Al}^{3+}]_{\text{left}}$$

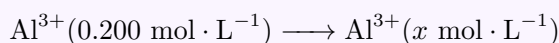
总的电动势即为

$$E = \varphi_{\text{right}} - \varphi_{\text{left}} = \frac{RT}{3F} \ln \frac{0.200}{x} = 0.0132 \text{ V}$$

代入数据,解得

$$x = 0.0428$$

如果我们将整个过程看作反应



这一反应的 $\Delta_r G_m$ 为

$$\Delta_r G_m = \mu_{\text{left}} - \mu_{\text{right}} = RT \ln \frac{x}{0.200}$$

再根据Nernst方程有

$$\Delta_r G_m = -\nu F E$$

同样可以得到

$$x = 0.0428$$

总结地来看,无论是分别计算浓差电池的各个电极的电势,还是整体地考虑电池电动势,都能得到一致的结果.

### 1-2 反应传递的电子的物质的量

$$n(e^-) = \frac{Q}{F} = \frac{50}{96485} \text{ mol} = 5.18 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

对应的 $\text{Al}^{3+}$ 浓度的变化

$$\Delta c(\text{Al}^{3+}) = \frac{n(e^-)}{3V} = \frac{5.18 \times 10^{-4}}{3 \times 10.0 \times 10^{-3}} = 0.0173 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

阳极发生氧化反应, $\text{Al}^{3+}$ 浓度增加,于是阳极的 $\text{Al}^{3+}$ 浓度为

$$c_{\text{left}}(\text{Al}^{3+}) = 0.0601 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

阴极则发生还原反应, $\text{Al}^{3+}$ 浓度减少,于是阴极的 $\text{Al}^{3+}$ 浓度为

$$c_{\text{right}}(\text{Al}^{3+}) = 0.183 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

### 1-3 不妨设负极此时 $\text{Al}^{3+}$ 的浓度为 $[\text{Al}^{3+}]$ ,于是与1-1同理有

$$\frac{RT}{3F} \ln \frac{0.200}{[\text{Al}^{3+}]} = 0.275 \text{ V}$$

解得

$$[\text{Al}^{3+}] = 2.26 \times 10^{-15} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

因此体系中的Al几乎全部以 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 的形式存在,即

$$[\text{Al}(\text{OH})_4^-] = 0.0428 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

而 $\text{pH} = 9$ 对应 $[\text{OH}^-] = 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,于是

$$\begin{aligned} K_{\text{稳}}(\text{Al}(\text{OH})_4^-) &= \frac{[\text{Al}(\text{OH})_4^-]}{[\text{Al}^{3+}][\text{OH}^-]^4} \\ &= \frac{0.0428}{2.26 \times 10^{-15} \times (10^{-5})^4} \\ &= 1.89 \times 10^{33} \end{aligned}$$

**1-4** 由于 $\text{AlF}_6^{3-}$ 的 $K_{\text{稳}}$ 很大,因此可以认为Al几乎全部以 $\text{AlF}_6^{3-}$ 形式存在,且由于**1-3**中加入过量NaOH,因此认为 $\text{F}^-$ 不水解.于是游离的HF的分析浓度

$$c(\text{HF}) = c_0(\text{HF}) - 6[\text{AlF}_6^{3-}] = (1.50 - 0.200 \times 6) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0.300 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

于是

$$[\text{F}^-] = \frac{K_a c(\text{HF})}{K_a + [\text{H}^+]} = \frac{6.6 \times 10^{-4}}{6.6 \times 10^{-4} + 10^{-4.00}} \times 0.300 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0.261 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

这样就有

$$\begin{aligned} [\text{Al}^{3+}] &= \frac{[\text{AlF}_6^{3-}]}{K_{\text{稳}}(\text{AlF}_6^{3-}) [\text{F}^-]^6} \\ &= \frac{0.200}{10^{19.84} \times (0.261)^6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \\ &= 9.14 \times 10^{-18} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \end{aligned}$$

于是电池现在的电动势为

$$\begin{aligned} E &= \frac{RT}{3F} \ln \frac{[\text{Al}^{3+}]_{\text{right}}}{[\text{Al}^{3+}]_{\text{left}}} \\ &= \frac{298.15 \times 8.314}{3 \times 96485} \ln \frac{9.14 \times 10^{-18}}{2.26 \times 10^{-15}} \\ &= -0.0472 \text{ V} \end{aligned}$$

电动势变成负值,表明电池的电流方向在此时发生改变。

## Problem P.6.2

**2-1** 氢电极的超电势被广泛地研究与讨论.迟缓放电理论认为电化学反应步骤是整个析氢过程的速率控制步,根据这一理论可以推导出表示超电势与电极电流密度之间关系的Tafel公式

$$\eta = a + b \ln j$$

其中 $\eta$ 为氢超电势(用电极实际电势减去理论电势表示,下同), $a, b$ 均为常数, $j$ 为电极电流密度.现有一金属M,通过设计M与稀酸反应的原电池,测量其不同电流密度下的氢超电

势,拟确定其在Tafel公式中 $a, b$ 的值.

$\eta/\text{V}$	-0.0741	-0.126	-0.162	-0.182	-0.221
$j/(\text{A} \cdot \text{m}^{-2})$	1720	4600	9130	13100	27500

直接给出金属M的 $a, b$ 的值.若另一金属N的 $a$ 值为0.414 V,预测M,N与稀盐酸反应的速率快慢(只考虑析氢反应).

**2-2** 过氧化锂电池有着超高的理论能量密度,但其充放电过程中氧还原/氧析出反应导致电池具有较大的超电势,且能量密度降低.南开大学化学学院团队为提高过氧化锂电池的能量效率,设计了光促的可逆过氧化锂电池.其采用氮化碳 $\text{C}_3\text{N}_4$ 作为光正极,利用光促显著提升氧还原/氧析出反应的速率,有效促进放电产物 $\text{Li}_2\text{O}_2$ 的形成与分解.(注意:本题中对光促电池模型作出了一定简化,假设A,B,C,D能量相对值均对应电池中单个电子转移.)

**2-2-1** 正极 $\text{C}_3\text{N}_4$ 吸收717.7 nm波长的光后由能量基态(记为A)转化为激发态(记为B).计算B与A之间的能量差(单位用eV表示),忽略能量损失.

**2-2-2** 此光促电池成功将电池放电电压提升至3.22 V,将电池充电电压降低至3.38 V.已知该电池理论平衡电位为2.96 V,假设放电过程中氧电极的超电势为-0.50 V,记完全充电体系状态为C,完全放电体系状态为D.若将A状态能量定为基准0.00 eV,给出状态C,D的能量(单位用eV表示),并给出充电过程中氧电极的超电势值.(提示:D状态可以通过吸收光能转化为B状态.)

**2-3** 中国科学院长春应用化学研究所提出并论证了通过Li-N<sub>2</sub>可充电电池固氮的可能性,设计了可用于固氮的Li-N<sub>2</sub>电池.其以金属Li作为负极,碳布作为正极,LiOTf的醚溶液作为电解液.

**2-3-1** 写出该Li-N<sub>2</sub>电池放电时正负极的电极反应方程式.

**2-3-2** 已知Li-N<sub>2</sub>电池的理论放电电压为0.54 V,碱性水溶液中Li-O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O电池的理论放电电压为3.4 V.分别计算Li-N<sub>2</sub>电池和Li-O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O电池的比容量(电池能储存的最大电荷量与放电产物质量的比值,单位用mA·h/g表示)与能量密度(电池能储存的最大能量与放电产物质量的比值,单位用mW·h/g表示).

### Solution.

**2-1** 按照题中数据和Tafel公式线性回归可得

$$a = 0.320 \quad b = -0.0529$$

回忆我们在电极反应动力学中的推导,可以知道超电势的大小实际上衡量了电极反应速率的快慢,其绝对值越大则说明反应速率越慢.这里发生金属的氧化反应,对应的超电势

应为负值.由于 $\mathbf{N}$ 的 $a$ 值比 $\mathbf{M}$ 更大,因此在相同的电流密度下 $\mathbf{N}$ 的超电势更小,反应的速率更快.

**2-2-1** 这一题是结构化学中的经典题目.我们只需计算在给定波长下单个光子的能量即可,有

$$\begin{aligned} E &= \frac{hc}{\lambda} = \frac{6.626 \times 10^{-34} \times 2.998 \times 10^8}{717.7 \times 10^{-9}} \text{ J} \\ &= 2.77 \times 10^{-19} \text{ J} = 1.73 \text{ eV} \end{aligned}$$

需要注意的是,国际单位制下 $\frac{hc}{\lambda}$ 的单位为J,代表一个光子的能量.如果要求换算为电子伏特eV,就将上面的值除以元电荷e;如果要求换算为 $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,就将上面的值乘以 $N_{\text{A}}$ .

**2-2-2**