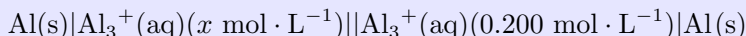


Ex6 习题

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 mL , 计算电池放出 50 C 电量时两极溶液中各自的 Al^{3+} 的浓度.

1-3 往电池负极溶液中加入过量的 NaOH 固体, 然后用 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 Al_3^+ 与 F^- 形成的配合物只有 AlF_6^{3-} , 现在向 **1-3** 的正极溶液中加入一定量的 KF 固体, 使 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 Al^{3+} 的还原, 后者上发生 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

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

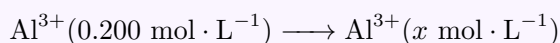
总的电动势即为

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

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 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, Al^{3+} 浓度增加,于是阳极的 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, Al^{3+} 浓度减少,于是阴极的 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 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 AlF_6^{3-} 的 $K_{\text{稳}}$ 很大,因此可以认为Al几乎全部以 AlF_6^{3-} 形式存在,且由于**1-3**中加入过量NaOH,因此认为 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 η 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.

η/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 中国科学院长春应用化学研究所提出并论证了通过 $\text{Li}-\text{N}_2$ 可充电电池固氮的可能性,设计了可用于固氮的 $\text{Li}-\text{N}_2$ 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.

2-2-1 写出该 $\text{Li}-\text{N}_2$ 电池放电时正负极的电极反应方程式.

2-2-2 已知 $\text{Li}-\text{N}_2$ 电池的理论放电电压为0.54 V,碱性水溶液中 $\text{Li}-\text{O}_2-\text{H}_2\text{O}$ 电池的理论放电电压为3.4 V.分别计算 $\text{Li}-\text{N}_2$ 电池和 $\text{Li}-\text{O}_2-\text{H}_2\text{O}$ 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 $\text{mA} \cdot \text{h/g}$ 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 $\text{mW} \cdot \text{h/g}$ 表示).

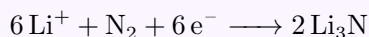
Solution.

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 N 的 a 值比 M 更大,因此在相同的电流密度下 N 的超电势更小,反应的速率更快.

2-2-1 放电时的净反应应当为 Li 与 N_2 的化合,根据两者的常见氧化态判断,应当生成 Li_3N .注意到电解液为 LiOTf ,因此在电解液中传递的离子为 Li^+ .这样,正极反应即为



负极反应即为



2-2-2 对于 $\text{Li}-\text{N}_2$ 电池而言,1 mol放电产物 Li_3N 对应3 mol电子,于是其比容量

$$C_{\text{Li}-\text{N}_2} = \frac{3F}{M(\text{Li}_3\text{N})} = 2308 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$$

能量密度

$$\rho_{\text{Li}-\text{N}_2} = \frac{3E_{\text{Li}-\text{N}_2}F}{M(\text{Li}_3\text{N})} = 1246 \text{ mW} \cdot \text{h/g}$$

同样地,对于Li-O₂-H₂O电池而言,1 mol放电产物LiOH对应1 mol电子,于是其比容量

$$C_{\text{Li-O}_2\text{-H}_2\text{O}} = \frac{F}{M(\text{LiOH})} = 1119 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$$

能量密度

$$\rho_{\text{Li-O}_2\text{-H}_2\text{O}} = \frac{E_{\text{Li-O}_2\text{-H}_2\text{O}} F}{M(\text{LiOH})} = 3805 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$$

对于电池而言,比容量和能量密度是十分重要的衡量电池性能的参数.