

苏州大学 _____ 物理化学一（下） _____ 课程

期 末 试 卷（A） 卷 共 8 页

考试形式 _____ 闭卷 _____ 2017 年 6 月

学院（部） _____ 年级 _____ 专业 _____

学号 _____ 姓名 _____ 成绩 _____

题目	第一题	第二题	第三题		...
得分					

一、选择题（每题 2 分，共 20 分）

得分	
----	--

- 1、胶体粒子的 ζ 电势是指（ ）
- (A) 胶粒固体表面与本体溶液之间的电势差
(B) 双电层中紧密层与扩散层的分界处与本体溶液之间的电势差
(C) 扩散层与本体溶液之间的电势差
(D) 固体与液体之间可以相对移动的界面与本体溶液之间的电势差
- 2、对于略过量的 KI 存在的 AgI 溶胶，下列电解质中聚沉能力最强的是（ ）
- (A) NaCl (B) $K_3[Fe(CN)_6]$
(C) $MgSO_4$ (D) $FeCl_3$
- 3、气相色谱法测定多孔固体的比表面，通常是在液氮温度下使样品吸附氮气，然后在室温下脱附，这种吸附属于下列哪一类吸附（ ）
- (A) 物理吸附 (B) 化学吸附
(C) 混合吸附 (D) 无法确定
- 4、液体在毛细管中上升(或下降)的高度与下列因素无关的是（ ）
- (A) 温度 (B) 大气压力
(C) 液体密度 (D) 重力加速度

5、电导率仪准确测定乙酸的电离平衡常数 ()

- (A) 仪器记录的是电导或电导率并不影响实验结果
- (B) 不需要标定电导池常数
- (C) 不需要校正纯水的电导率数值
- (D) 不需要测定多个不同浓度溶液的电导率数据

6、在碰撞理论中,校正因子 P 小于 1 的主要原因是 ()

- (A) 反应体系是非理想的
- (B) 空间的位阻效应
- (C) 分子的碰撞频率不够
- (D) 分子间的作用力

7、汽车尾气中的氮氧化合物在大气平流层中破坏奇数氧(O_3 和 O)的反应机理为



在此机理中, NO 的作用是 ()

- (A) 总反应的产物
- (B) 总反应的反应物
- (C) 催化剂
- (D) 反应中间体

8、当某反应物的初始浓度为 $0.04 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 时,反应的半衰期为 360s,初始浓度为 $0.024 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 时,半衰期为 600s,则此反应级数为 ()

- (A) 二级
- (B) 1.5 级
- (C) 一级
- (D) 零级

9、法拉第常数的单位是 ()

- (A) 能量 J
- (B) 电荷量 C
- (C) $C \cdot \text{mol}^{-1}$
- (D) 物质的量 mol

10、低压下,气体 A 在表面均匀的催化剂上进行催化转化反应,其机理为:



第一步是快平衡,第二步是速控步,则该反应的半衰期为: ()

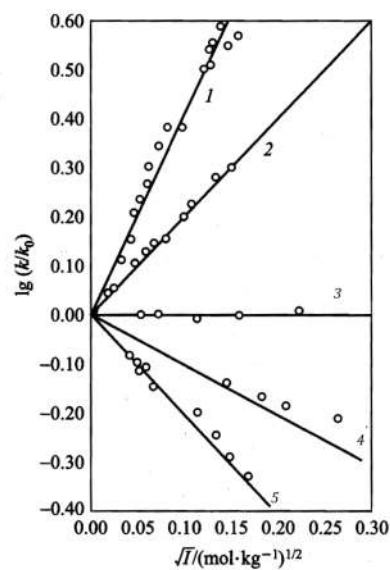
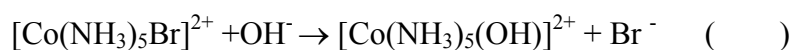
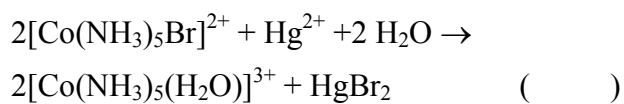
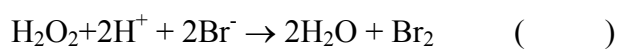
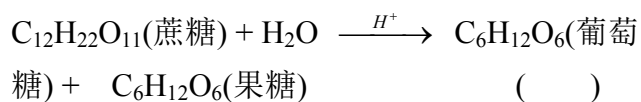
- (A) $t_{1/2} = 1/(k p_{A_0})$
- (B) $t_{1/2} = 0.693/k$
- (C) $t_{1/2} = p_{A_0}/(2k)$
- (D) 无法确定

二、问答题（共 12 分）

得分

11、(5 分)

离子强度影响离子反应速率的效应被称为原盐效应。图示为若干离子反应的 $\lg(k/k_0)$ 对 \sqrt{I} 图。请在括号填入图中数字所代表的反应：



12、(7 分)

写出一般的气固催化反应所包含的步骤。

三、计算题（共 68 分）

得分	
----	--

13、（10 分）

已知电池 $\text{Pt} | \text{H}_2(\text{p}^\theta) | \text{HCl}(0.1 \text{ mol.kg}^{-1}, \gamma_{\pm} = 0.796) | \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) | \text{Hg}(\text{l})$

的电动势与温度 T 的关系为 $E/\text{V} = 0.0694 + 1.881 \times 10^{-3}(T/\text{K}) - 2.9 \times 10^{-6}(T/\text{K})^2$

(1) 写出电池反应； (2) 计算 298.15K 时该反应的 $\Delta_r G_m$ ， $\Delta_r S_m$ ， $\Delta_r H_m$ 以及电池恒温可逆放电时反应过程的热 Q_R 。

14、（6 分）

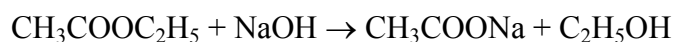
从双分子反应的阈能 E_c 计算下列各有效碰撞分数值 q

(1) $T=300\text{K}$, $E_{c,1}=100 \text{ kJ.mol}^{-1}$, $E_{c,2}=120 \text{ kJ.mol}^{-1}$, 求 $q_1=?$, $q_2=?$

(2) $T=500\text{K}$, $E_{c,2} - E_{c,1} = 10 \text{ kJ.mol}^{-1}$, 求 $q_2 / q_1 = ?$

15、(10 分)

298.15K, 溶液反应



为二级反应, 速率常数为 $6.47 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$, 将等体积的酯液和碱液混合, 求混合多长时间 90% 的酯被皂化?

(1) 混合前二液体的浓度均为 $0.02 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。

(2) 混合前酯液浓度为 $0.02 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 碱液浓度为 $0.04 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。

16、(6 分)

293K 云层中水蒸气的饱和度(p_r/p_0)等于 4 时开始下雨, 此时水的表面张力等于 $0.0729 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$, 密度为 $997 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, 计算最初生成的小雨滴的半径和每个雨滴中的水的分子数。

17、(6 分)

CHCl_3 在活性炭上的吸附符合朗格缪尔吸附等温式，273K 时饱和吸附量 $93.8 \text{ dm}^3(\text{STP})\text{kg}^{-1}$ ， CHCl_3 分压为 13.4kPa 时的吸附量是 $82.5 \text{ dm}^3(\text{STP})\text{kg}^{-1}$ ，求：

(1) 朗格缪尔吸附等温式中吸附系数；(2) 吸附量达饱和吸附量一半时 CHCl_3 的平衡压力。

18、(8 分)

电泳实验中 Sb_2S_3 溶胶（球形胶粒）在 210V 电压下，溶胶界面向正极移动 3.2cm，通电时间为 36.2min，两电极间距离为 38.5cm，介质黏度 $\eta = 1.03 \times 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ ，相对介电常数 $\epsilon_r = 81.1$ ，真空介电常数 $\epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}$ ，求 ζ 电势。

19、(6 分)

在半透膜的一侧装入浓度为 $10\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$ 的高分子电解质(Na_{15}P)水溶液,膜的另一侧装入等体积的浓度为 $50\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$ 的 NaCl 水溶液, 25°C 时, 计算唐南平衡时膜两侧 NaCl 的浓度和渗透压。

20、(5 分)

在电渗实验中, KCl 溶胶通过石英隔膜的体积流量是 $1.63\text{cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$, 电渗电流为 20mA , 溶液黏度 $\eta = 1.0 \times 10^{-3} \text{Pa}\cdot\text{s}$, 电导率 $\kappa = 0.02\Omega^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$, 介电常数为 $7.17 \times 10^{-10} \text{F}\cdot\text{m}^{-1}$, 计算 ζ 电势。

21、(11 分)

298K、 p^θ 时，铁容器内盛 pH=4.0 的溶液，假定容器内 Fe^{2+} 浓度为 $10^{-6}\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 时已经发生腐蚀。已知： $\varphi^\theta(\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}) = -0.4402\text{V}$ ； H_2 在铁上析出的超电势服从 Tafel 关系式，参数 $a=0.76\text{V}$ ， $b=0.05\text{V}$ 。

- (1) 写出铁容器发生析氢腐蚀过程的阳极和阴极反应，及各半反应的电势。
- (2) 当 H_2 在铁上析出的超电势为 0.40V 时，铁容器是否发生腐蚀？
- (3) 铁的腐蚀电位是如何定义的？计算对应的腐蚀电流。

苏州大学 _____ 物理化学一（下） _____ 课程

期 末 试 卷（A）卷 参 考 答 案 共 页

考试形式 _____ 闭卷 _____ 2017 年 6 月

学院（部） _____ 年级 _____ 专业 _____

学号 _____ 姓名 _____ 成绩 _____

题目	第一题	第二题	第三题		...
得分					

一、选择题（每题 2 分，共 20 分）

得分	
----	--

1、胶体粒子的 ζ 电势是指（ ）

- (A) 胶粒固体表面与本体溶液之间的电势差
(B) 双电层中紧密层与扩散层的分界处与本体溶液之间的电势差
(C) 扩散层与本体溶液之间的电势差
(D) 固体与液体之间可以相对移动的界面与本体溶液之间的电势差
(A) φ_0 ; (B) φ_δ ; (D) ζ

2、对于略过量的 KI 存在的 AgI 溶胶，下列电解质中聚沉能力最强的是（ ）

- (A) NaCl (B) $K_3[Fe(CN)_6]$
(C) $MgSO_4$ (D) $FeCl_3$

3、气相色谱法测定多孔固体的比表面，通常是在液氮温度下使样品吸附氮气，然后在室温下脱附，这种吸附属于下列哪一类吸附（ ）

- (A) 物理吸附 (B) 化学吸附
(C) 混合吸附 (D) 无法确定

4、液体在毛细管中上升(或下降)的高度与下列因素无关的是（ ）

- (A) 温度 (B) 大气压力

- (C) 液体密度 (D) 重力加速度

5、电导率仪准确测定乙酸的电离平衡常数 ()

- (A) 仪器记录的是电导或电导率并不影响实验结果
(B) 不需要标定电导池常数
(C) 不需要校正纯水的电导率数值
(D) 不需要测定多个不同浓度溶液的电导率数据

6、在碰撞理论中, 校正因子 P 小于 1 的主要原因是 ()

- (A) 反应体系是非理想的 (B) 空间的位阻效应
(C) 分子的碰撞频率不够 (D) 分子间的作用力

7、汽车尾气中的氮氧化合物在大气平流层中破坏奇数氧(O_3 和 O)的反应机理为



在此机理中, NO 的作用是 ()

- (A) 总反应的产物 (B) 总反应的反应物
(C) 催化剂 (D) 反应中间体

8、当某反应物的初始浓度为 $0.04 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 时, 反应的半衰期为 360s, 初始浓度为 $0.024 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 时, 半衰期为 600s, 则此反应级数为 ()

- (A) 二级 (B) 1.5 级
(C) 一级 (D) 零级

9、法拉第常数的单位是 ()

- (A) 能量 J (B) 电荷量 C
(C) $C \cdot \text{mol}^{-1}$ (D) 物质的量 mol

10、低压下, 气体 A 在表面均匀的催化剂上进行催化转化反应, 其机理为:



第一步是快平衡, 第二步是速控步, 则该反应的半衰期为: ()

- (A) $t_{1/2} = 1/(k p_{A_0})$ (B) $t_{1/2} = 0.693/k$
(C) $t_{1/2} = p_{A_0}/(2k)$ (D) 无法确定

二、问答题（共 12 分）

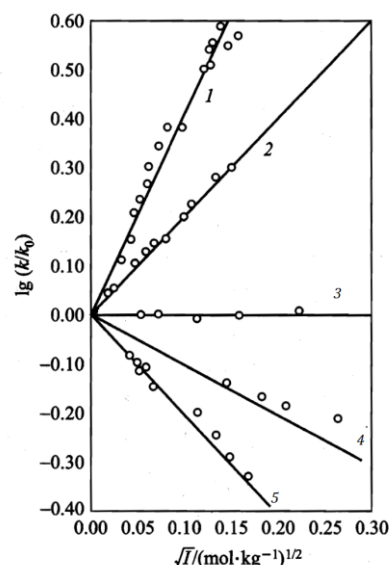
得分

11、(5 分)

离子强度影响离子反应速率的效应被称为原盐效应。图示为若干离子反应的 $\lg(k/k_0)$ 对 \sqrt{I} 图。请指出图中数字所代表的下述反应：

答：

- 3, $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}(\text{蔗糖}) + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{H}^+} \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{葡萄糖}) + \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{果糖})$
- 4, $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{Br}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{Br}_2$
- 1, $2[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]^{2+} + \text{Hg}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]^{3+} + \text{HgBr}_2$
- 5, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]^{2+} + \text{OH}^- \rightarrow [\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{OH})]^{2+} + \text{Br}^-$
- 2, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{I}^- \rightarrow 2\text{SO}_4^{2-} + \text{I}_2$



12、(7 分)

指出气固催化反应一般所包含的步骤。

气-固催化反应一般包含如下几个步骤：

- (1) 气体分子向催化剂外表面扩散（外扩散）
- (2) 扩散到催化剂表面的气体分子向催化剂内孔扩散（内扩散）
- (3) 反应物分子在催化剂内表面吸附（表面吸附）
- (4) 吸附分子在催化剂表面反应（表面反应）
- (5) 反应物分子从催化剂内表面脱附（表面脱附）
- (6) 脱附分子向催化剂外表面扩散（内扩散）
- (7) 产物分子向气体本体扩散（外扩散）

三、计算题（共 68 分）

得分

13、(10 分)

已知电池 $\text{Pt} | \text{H}_2(\text{p}^\ominus) | \text{HCl}(0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}, \gamma_{\pm} = 0.796) | \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) | \text{Hg}(\text{l})$

的电动势与温度 T 的关系为

$$E/V = 0.0694 + 1.881 \times 10^{-3}(T/K) - 2.9 \times 10^{-6}(T/K)^2$$

(1) 写出电池反应

(2) 计算 298.15K 时该反应的 $\Delta_r G_m$, $\Delta_r S_m$, $\Delta_r H_m$ 以及电池恒温可逆放电时反应过程的热 Q_R 。

答:

(1) 阳极反应: $(1/2)H_2 \rightarrow H^+ + e$

阴极反应: $(1/2)Hg_2Cl_2 + e \rightarrow Hg + Cl^-$

电池反应: $(1/2)H_2 + (1/2)Hg_2Cl_2 = Hg + HCl(aq)$

$$E = (0.0694 + 1.881 \times 10^{-3} \times 298.15 - 2.9 \times 10^{-6} \times 298.15^2) V = 0.3724 V$$

$$\square \partial E / \partial T = (1.881 \times 10^{-3} - 2 \times 2.9 \times 10^{-6} \times 298.15) V \cdot K^{-1} = 1.52 \times 10^{-4} V \cdot K^{-1}$$

$$(2) \square \Delta_r G_m = -nFE = (-1 \times 96485 \times 0.3724 \times 10^{-3}) kJ \cdot mol^{-1} = -35.93 kJ \cdot mol^{-1}$$

$$\square \Delta_r S_m = nF(\partial E / \partial T) = (1 \times 96485 \times 1.52 \times 10^{-4}) J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1} = 14.67 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$$

$$\square \Delta_r H_m = \Delta_r G_m + T \Delta_r S_m = (-35.93 + 298.15 \times 14.67 \times 10^{-3}) kJ \cdot mol^{-1} = \square -31.56 kJ \cdot mol^{-1}$$

$$Q_R = T \Delta_r S_m = 298.15 \times 14.67 \times 10^{-3} kJ \cdot mol^{-1} = 4.37 kJ \cdot mol^{-1}$$

14、(6 分)

从双分子反应的阈能 E_c 计算下列各有效碰撞分数值 q

(1) $T=300K$, $E_{c,1}=100 kJ \cdot mol^{-1}$, $E_{c,2}=120 kJ \cdot mol^{-1}$, 求 $q_1=?$, $q_2=?$

(2) $T=500K$, $E_{c,2} - E_{c,1} = 10 kJ \cdot mol^{-1}$, 求 $q_2 / q_1 = ?$

答

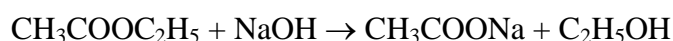
$$(1) q_1 = \exp(-100 \times 10^3 / 8.314 \times 300) = 3.87 \times 10^{-18}$$

$$q_2 = \exp(-120 \times 10^3 / 8.314 \times 300) = 1.27 \times 10^{-21}$$

$$(2) q_2 / q_1 = \exp(-10 \times 10^3 / 8.314 \times 500) = 0.090$$

15、(10 分)

298.15K, 溶液反应



为二级反应, 速率常数为 $6.47 dm^3 \cdot mol^{-1} \cdot min^{-1}$, 将等体积的酯液和碱液混合, 求混合多长时间 90% 的酯被皂化?

(1) 混合前二液体的浓度均为 $0.02 mol \cdot dm^{-3}$ 。

(2) 混合前酯液浓度为 $0.02 mol \cdot dm^{-3}$, 碱液浓度为 $0.04 mol \cdot dm^{-3}$ 。

答

$$(1) \quad c_{A0} = c_{B0} = 0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$\text{速率方程为} \quad 1/c_A - 1/c_{A0} = kt$$

$$t = (1/kc_{A0}) \times (1/0.1 - 1) = 9/(6.47 \times 0.01) = 139.1 \text{ min}$$

$$(2) \quad c_{A0} = 0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \quad c_{B0} = 0.02 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} = 2c_{A0}$$

$$c_A = 0.1c_{A0} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \quad c_B = 1.1c_{A0}$$

$$\text{速率方程为} \quad \ln(c_B/c_A) - \ln(c_{B0}/c_{A0}) = (c_{B0} - c_{A0}) kt$$

$$t = [\ln(1.1/0.1) - \ln 2] / (0.01 \times 6.47) = 26.3 \text{ min}$$

16、(6 分)

293K 云层中水蒸气的饱和度(p_r/p_0)等于 4 时开始下雨, 此时水的表面张力等于 $0.0729 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$, 密度为 $997 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, 计算最初生成的小雨滴的半径和每个雨滴中的水的分子数。

答

根据开尔文公式:

$$\ln 4 = \frac{2\sigma M}{RT\rho r}, \text{ 水滴半径: } r = \frac{2\sigma M}{RT\rho \ln 4} = \frac{2 \times 0.0729 \times 0.018}{8.314 \times 293 \times 997 \times 1.386} \text{ m} = 0.78 \times 10^{-9} \text{ m},$$

每个水滴中的分子数:

$$N = \frac{(4/3)\pi r^3 \rho L}{M} = \frac{1.333 \times 3.14 \times (0.78 \times 10^{-9})^3 \times 997 \times 6.02 \times 10^{23}}{0.018} = 66 \text{ (个)}.$$

17、(6 分)

CHCl_3 在活性炭上的吸附符合朗格缪尔吸附等温式, 273K 时饱和吸附量 $93.8 \text{ dm}^3(\text{STP}) \text{ kg}^{-1}$, CHCl_3 分压为 13.4 kPa 时的吸附量是 $82.5 \text{ dm}^3(\text{STP}) \text{ kg}^{-1}$, 求:

(1) 朗格缪尔吸附等温式中吸附系数；(2) 吸附量达饱和吸附量一半时 CHCl_3 的平衡压力。

答

(1) 朗格缪尔吸附等温方程式

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{bp}{1+bp}, \quad \text{可重排为: } \frac{\Gamma_{\infty}}{\Gamma} = 1 + \frac{1}{bp},$$

将已知数据代入

$$\frac{93.8}{82.5} = 1 + \frac{1}{b \times 13.4 \text{ kPa}}, \quad \text{可得吸附平衡常数 } b = 0.545 \text{ kPa}^{-1}$$

(2) 当 $\Gamma / \Gamma_{\infty} = 1/2$ 时,

$$2-1 = 1/bp \quad p = 1/b = 1.83 \text{ kPa}$$

18、(8 分)

电泳实验中 Sb_2S_3 溶胶（球形胶粒）在 210V 电压下，溶胶界面向正极移动 3.2cm，通电时间为 36.2min，两电极间距离为 38.5cm，介质黏度 $\eta = 1.03 \times 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ ，相对介电常数 $\epsilon_r = 81.1$ ，真空介电常数 $\epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}$ ，求 ζ 电势。

答

$$\text{胶粒电泳速度: } v = (3.2 \times 10^{-2} / 36.2 \times 60) \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} = 1.47 \times 10^{-5} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$\text{电场强度: } E = (210 / 0.385) \text{ V} \cdot \text{m}^{-1} = 545.5 \text{ V} \cdot \text{m}^{-1}$$

$$\text{介电常数: } D = 81.1 \times 8.854 \times 10^{-12} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1} = 7.18 \times 10^{-10} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}$$

$$\text{电动电势: } \zeta = \frac{3\eta v}{2DE} = \frac{3 \times 1.03 \times 10^{-3} \times 1.47 \times 10^{-5}}{2 \times 7.18 \times 10^{-10} \times 545.5} \text{ V} = 0.058 \text{ V}。$$

19 (6 分)

在半透膜的一侧装入浓度为 $10 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ 的高分子电解质 (Na_{15}P) 水溶液，膜的另一侧装入等体积的浓度为 $50 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ 的 NaCl 水溶液， 25°C 时，计算唐南平衡时膜两侧 NaCl 的浓度和渗透压。

答 渗透平衡时

(半透膜)		
膜内	$[P^{15-}] = 10 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$	
	$[Na^+] = (150 + x) \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$	$[Na^+] = (50 - x) \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$
	$[Cl^-] = x \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$	$[Cl^-] = (50 - x) \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$
		膜外

膜两边化学势相等，即NaCl的活度积相等： $(150+x)x=(50-x)^2$ ，

即 $x=10$ ；

所以 $[NaCl]_{\text{内}}=10 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ ， $[NaCl]_{\text{外}}=40 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ ，

渗透压为 $\Pi=cRT=(10+160+10-40-40) \times 8.314 \times 298.15 \text{ Pa} = 247.8 \text{ kPa}$

20、 (5 分)

在电渗实验中，KCl 溶胶通过石英隔膜的体积流量是 $1.63 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ ，电渗电流为 20mA，溶液黏度 $\eta = 1.0 \times 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ ，电导率 $\kappa = 0.02 \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ ，介电常数 $D = 7.17 \times 10^{-10} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}$ ，计算 ζ 电势。

答： 电动电势为

$$\zeta = \frac{\eta \kappa Q}{DI} = \frac{1.0 \times 10^{-3} \times 0.02 \times 1.63 \times 10^{-6}}{7.17 \times 10^{-10} \times 20 \times 10^{-3} \times 60} \text{ V} = 0.038 \text{ V}$$

21 (11 分)

298K、 p^θ 时，铁容器内盛 pH=4.0 的溶液，假定容器内 Fe^{2+} 浓度为 $10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ 时已经发生腐蚀。已知： $\varphi^\theta(\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}) = -0.4402 \text{ V}$ ； H_2 在铁上析出的超电势服从 Tafel 关系式，参数 $a=0.76 \text{ V}$ ， $b=0.05 \text{ V}$ 。

- (1) 写出铁容器发生析氢腐蚀过程的阳极和阴极反应，及各半反应的电势。
- (2) 当 H_2 在铁上析出的超电势为 0.40V 时，铁容器是否发生腐蚀？
- (3) 铁的腐蚀电位是如何定义的？计算对应的腐蚀电流。

答：

(1) 铁析氢腐蚀反应

阳极反应： $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$

$$\begin{aligned}\varphi(\text{Fe}^{2+} | \text{Fe}) &= \varphi^{\theta}(\text{Fe}^{2+} | \text{Fe}) - \frac{RT}{2F} \ln\left(\frac{1}{a(\text{Fe}^{2+})}\right) \\ &= -0.4420 - \frac{8.314 \times 298}{2 \times 96485} \ln\left(\frac{1}{10^{-6}}\right) = -0.619\text{V}\end{aligned}$$

阴极反应： $2\text{H}^{+} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{H}_2(\text{g})$

$$\begin{aligned}\varphi(\text{H}^{+} | \text{H}_2) &= 0 - \frac{RT}{2F} \ln\left(\frac{1}{a(\text{H}^{+})^2}\right) - \eta \\ &= -\frac{8.314 \times 298}{96485} \ln\left(\frac{1}{10^{-4}}\right) - \eta = -0.2365\text{V} - \eta \\ \eta/(V) &= a + b \ln\left(\frac{j}{[j]}\right) = 0.76 + 0.05 \ln\left(\frac{j}{[j]}\right)\end{aligned}$$

$$[j] = 1 \text{ A.cm}^{-2}$$

$$(2) \eta = 0.4\text{V}, \quad \varphi(\text{H}^{+} | \text{H}_2) = -0.2365 - 0.4 = -0.6365\text{V}$$

$$\text{腐蚀反应电动势: } E = \varphi(\text{H}^{+} | \text{H}_2) - \varphi(\text{Fe}^{2+} | \text{Fe}) = -0.6365 + 0.619 = -0.0175\text{V}$$

腐蚀反应不能发生。

(3) 腐蚀电位 $\varphi(\text{H}^{+} | \text{H}_2) = \varphi(\text{Fe}^{2+} | \text{Fe})$

$$\varphi(\text{Fe}^{2+} | \text{Fe}) = -0.619\text{V} = -0.2365\text{V} - (a + b \ln\left(\frac{j}{[j]}\right))$$

$$\text{腐蚀电流} \quad -0.619\text{V} = -0.2365\text{V} - 0.76\text{V} - 0.05 \ln\left(\frac{j}{[j]}\right)\}$$

$$(0.619 - 0.2365 - 0.76) / 0.05 = \ln\left(\frac{j}{[j]}\right)$$

$$j = 5.26 \times 10^{-4} \text{ A.cm}^{-2}$$