

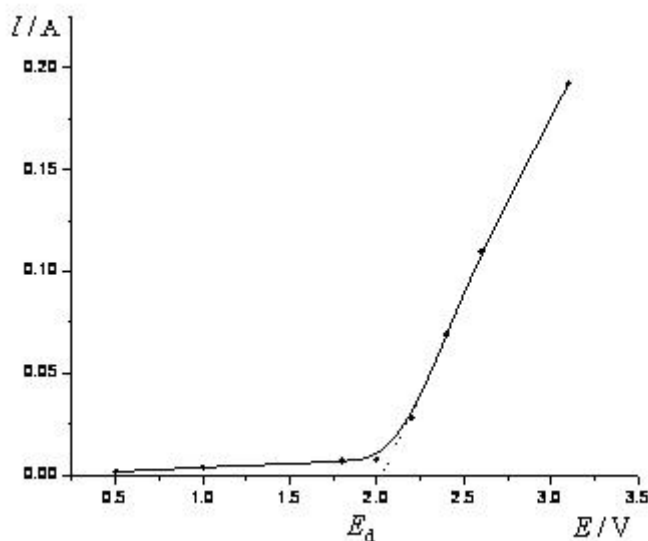
计算题及解答

例 10-1 在含有 CdSO_4 溶液的电解池两极上施加不同的电压,并测得相应的电流数据如下:

E/V	0.5	1.0	1.8	2.0	2.2	2.4	2.6	3.1
I/A	0.002	0.004	0.007	0.008	0.028	0.069	0.110	0.192

试用作图法求 CdSO_4 的分解电压。

解 根据表列数据作 $I \sim E$ 图,将该图的直线外推至 $I \rightarrow 0$ 便得到 CdSO_4 的分解电压为 2.02V。



【点评】此题为实际求算某一电解池分解电压的典型问题,通常的做法就是在实际电解装置中测一系列的电压对应的电流,通过作得的电流~电压曲线的直线部分外推得 $I \rightarrow 0$ 的电压即为所求。

例 10-2 298.15K, $p^\ominus$ 时用铂电极电解 $1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 的 H_2SO_4 溶液,若两电极面积均为 1cm^2 , 电解液电阻为 100Ω , $\text{H}_2(\text{g})$ 和 $\text{O}_2(\text{g})$ 的超电势 η 与电流密度 j 的关系式分别为

$$\eta_{\text{H}_2}/\text{V} = 0.472 + 0.118 \lg(j/\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$$

$$\eta_{\text{O}_2}/\text{V} = 1.062 + 0.118 \lg(j/\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$$

当通过的电流为 1mA 时,外加电压为多少?

解 当 $j = \left\{ \frac{1 \times 10^{-3}}{1} \right\} \text{A}\cdot\text{cm}^{-2} = 10^{-3} \text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时,

$$\eta_{\text{H}_2} = 0.118\text{V} \quad \eta_{\text{O}_2} = 0.708\text{V}$$

而 $E_{\text{阳,析出}} = E_{\text{阳,可逆}} + \eta_{\text{阳}}$

$$E_{\text{阴,析出}} = E_{\text{阴,可逆}} - \eta_{\text{阴}}$$

所以 $E_{\text{外加}} = E_{\text{阳,析出}} - E_{\text{阴,析出}} + IR$

$$\begin{aligned}
&= E_{\text{阳,可逆}} - E_{\text{阴,可逆}} + \eta_{\text{阳}} + \eta_{\text{阴}} + IR \\
&= \{1.229 - 0 + 0.708 + 0.118 + 1 \times 10^{-3} \times 100\} \text{V} \\
&= 2.155 \text{V}
\end{aligned}$$

【点评】此题为理论求算某一电解池分解电压的典型问题，通常的做法是，在已知超电势与电流密度的关系或已知在某一电流密度下超电势的具体数值，使用公式 $E_{\text{外加}} = E_{\text{阳,可逆}} - E_{\text{阴,可逆}} + \eta_{\text{阳}} + \eta_{\text{阴}} + IR$ 计算结果即为所求。

例 10-3 在 298.15K、 $p^{\ominus}$ 时，用铜电极电解浓度均为 $0.1 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 CuSO_4 和 ZnSO_4 混合液，当电流密度 $j = 0.01 \text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时，氢在铜上的超电势为 0.584V，而锌与铜析出的超电势都很小，可忽略不计。电解时阳极上析出 O_2 ，阴极上 Cu、Zn、 H_2 析出顺序如何？（设各物质的活度因子均为 1）

解 溶液中有 H^+ 、 Zn^{2+} 和 Cu^{2+} 离子可以在阴极上还原。各种离子还原的先后次序由析出电势的大小来决定，析出电势越正，越易还原。

$$E_{\text{阴,析出}} = E_{\text{阴,可逆}} - \eta_{\text{阴}}$$

对于氢气， $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g})$ ，设溶液 $\text{pH}=7$ ， $p_{\text{H}_2} = p^{\ominus}$

$$\begin{aligned}
E_{\text{H}^+|\text{H}_2, \text{析出}} &= E_{\text{H}^+|\text{H}_2}^{\ominus} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}^2}{p_{\text{H}_2}/p^{\ominus}} - \eta_{\text{H}_2} \\
&= \{-0.0592 \times 7 - 0.584\} \text{V} = -0.998 \text{V}
\end{aligned}$$

对于锌， $\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}$

$$E_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}, \text{析出}} = \{-0.763 + \frac{0.0592}{2} \lg 0.1\} \text{V} = -0.796 \text{V}$$

对于铜， $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$

$$E_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}, \text{析出}} = \{0.337 + \frac{0.0592}{2} \lg 0.1\} \text{V} = 0.307 \text{V}$$

计算表明： $E_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}, \text{析出}} > E_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}, \text{析出}} > E_{\text{H}^+|\text{H}_2, \text{析出}}$

所以铜首先析出，锌次之，氢最后析出。

【点评】此题为判断电解时阴极上析出物质的先后顺序问题，其关键在于按公式 $E_{\text{阴,析出}} = E_{\text{阴,可逆}} - \eta_{\text{阴}}$ 计算各可能在阴极上析出的物质的析出电势，析出电势越正者越先还原。

例 10-4 在 298.15K、 $p^{\ominus}$ 时，以 Pt 为阴极、C(石墨)为阳极，电解含 $\text{CdCl}_2(0.01 \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})$ 和 $\text{CuCl}_2(0.02 \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})$ 的水溶液。若电解过程中超电势可忽略不计(设活度因子均为 1)：(1)哪种

金属首先在阴极析出? (2)第二种金属析出时, 至少必须加多大电压? (3)当第二种金属析出时, 第一种金属离子在溶液中的浓度为多少? (4)事实上 $O_2(g)$ 在石墨上有超电势存在, 若 $\eta=0.6V$, 则阳极上首先发生什么反应?

解 (1)在阴极上可能放电的离子有 Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 和 H^+ , 它们的析出电势分别为

$$E_{Cd^{2+}|Cd, \text{析出}} = -0.402V + \frac{RT}{2F} \ln 0.01 = \{-0.402 + \frac{0.0592}{2} \lg 0.01\} V = -0.461V$$

$$E_{Cu^{2+}|Cu, \text{析出}} = 0.337V + \frac{RT}{2F} \ln 0.02 = \{0.337 + \frac{0.0592}{2} \lg 0.02\} V = 0.287V$$

$$E_{H^+|H_2, \text{析出}} = \frac{RT}{F} \ln 10^{-7} = \{0.0592 \lg 10^{-7}\} V = -0.414V$$

所以阴极上首先发生的反应为 Cu^{2+} 还原成 $Cu(s)$ 。

(2)在阳极上可能发生氧化反应的有 H_2O 和 Cl^- , 它们的析出电势分别为

$$E_{O_2|H_2O, \text{析出}} = 1.229V + \frac{RT}{F} \ln 10^{-7} = \{1.229 + 0.0592 \lg 10^{-7}\} V = 0.815V$$

$$E_{Cl_2|Cl^-, \text{析出}} = 1.360V - \frac{RT}{F} \ln 0.06 = \{1.360 - 0.0592 \lg 0.06\} V = 1.432V$$

这时 H_2O 总是先氧化放出 $O_2(g)$ 。在电解过程中, 随 Cu^{2+} 还原的同时将有相当数量的 H_2O 在阳极氧化, 溶液中的 H^+ 也同时增加。由 $H_2O \rightarrow 2H^+ + \frac{1}{2} O_2 + 2e^-$ 知, 溶液中的 $0.02 \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的 Cu^{2+} 几乎全部还原的同时, 将有 $2 \times 0.02 \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的 H^+ 产生。

$$E_{O_2|H_2O, \text{析出}} = 1.229V + \frac{RT}{F} \ln 0.04 = \{1.229 + 0.0592 \lg 0.04\} V = 1.146V$$

在 Cd^{2+} 开始析出时, 其析出电势为 $-0.461V$

所以 $E_{\text{分解}} = E_{\text{阳, 析出}} - E_{\text{阴, 析出}} = \{1.146 - (-0.461)\} V = 1.607V$

(3)当 Cd^{2+} 离子开始析出时, 两种离子的析出电势应相等, 即

$$E_{Cd^{2+}|Cd, \text{析出}} = E_{Cu^{2+}|Cu, \text{析出}}$$

$$-0.461V = 0.337V + \frac{RT}{2F} \ln a_{Cu^{2+}}$$

解得 $a_{Cu^{2+}} = 1.08 \times 10^{-27}$

因此 $[Cu^{2+}] = 1.08 \times 10^{-27} \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$

(4) $E_{O_2|H_2O, \text{析出}} = E_{O_2|H_2O, \text{可逆}} + \eta_{O_2}$

$$= E_{O_2|H_2O}^\theta + \frac{RT}{2F} \ln a_{H^+}^2 + \eta_{O_2}$$

$$= 1.229V + \frac{RT}{F} \ln 10^{-7} + 0.6V$$

$$= \{1.229 + 0.0592 \lg 10^{-7} + 0.6\} V$$

$$= 1.400V$$

而 $E_{\text{Cl}_2|\text{Cl}^-}$, 析出 = 1.432V, 所以仍应是 H_2O 先氧化放出 O_2 , 只有在 Cl^- 的浓度比较大时, 才有可能 Cl^- 先氧化放出 Cl_2 。

【点评】当多种离子在同一电极上析出时有一定的析出顺序, 其中后一种离子开始析出时的电势就是其前面析出的离子的残留浓度对应的析出电势。

例 10-5 在 298.15K、 $p^\ominus$ 时, 电解含有 $\text{Ag}^+(a_{\text{Ag}^+}=0.05)$ 、 $\text{Fe}^{2+}(a_{\text{Fe}^{2+}}=0.01)$ 、 $\text{Cd}^{2+}(a_{\text{Cd}^{2+}}=0.001)$ 、 $\text{Ni}^{2+}(a_{\text{Ni}^{2+}}=0.1)$ 和 $\text{H}^+(a_{\text{H}^+}=0.001)$, 并设 a_{H^+} 不随电解的进行而变化) 的混合溶液, 又已知 $\text{H}_2(\text{g})$ 在 Ag、Ni、Fe 和 Cd 上的超电势分别为 0.20V、0.24V、0.18V 和 0.30V。当外加电压从零开始逐渐增加时, 试用计算说明在阴极上析出物质的顺序。

解 在阴极上可能发生还原反应的阳离子的析出电势分别为

$$\begin{aligned} E_{\text{Ag}^+|\text{Ag}, \text{析出}} &= 0.7991\text{V} + \frac{RT}{F} \ln 0.05 = 0.7224\text{V} \\ E_{\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}, \text{析出}} &= -0.4402\text{V} + \frac{RT}{2F} \ln 0.01 = -0.4994\text{V} \\ E_{\text{Cd}^{2+}|\text{Cd}, \text{析出}} &= -0.4029\text{V} + \frac{RT}{2F} \ln 0.001 = -0.4916\text{V} \\ E_{\text{Ni}^{2+}|\text{Ni}, \text{析出}} &= -0.250\text{V} + \frac{RT}{2F} \ln 0.1 = -0.280\text{V} \end{aligned}$$

$$\text{而 } E_{\text{H}^+|\text{H}_2, \text{可逆}} = \frac{RT}{F} \ln 0.01 = -0.1775\text{V}$$

这样考虑 H_2 在各电极上的超电势, 其实际析出电势分别为

$$\begin{aligned} E_{\text{H}^+|\text{H}_2, \text{析出}} (\text{Ag 上}) &= \{-0.1775 - 0.20\}\text{V} = -0.3775\text{V} \\ E_{\text{H}^+|\text{H}_2, \text{析出}} (\text{Ni 上}) &= \{-0.1775 - 0.24\}\text{V} = -0.4175\text{V} \\ E_{\text{H}^+|\text{H}_2, \text{析出}} (\text{Fe 上}) &= \{-0.1775 - 0.18\}\text{V} = -0.3575\text{V} \\ E_{\text{H}^+|\text{H}_2, \text{析出}} (\text{Cd 上}) &= \{-0.1775 - 0.30\}\text{V} = -0.4775\text{V} \end{aligned}$$

所以根据在阴极上析出电势大的物质先析出的原则, 析出序为 Ag、Ni、 H_2 、Cd、Fe。

【点评】金属析出时, 往往忽略它在电极上的超电势, 而氢在金属上的超电势必须考虑。

例 10-6 298.15K 时, 以汞阴极电解硫酸溶液, 测得不同阴极超电势的电流密度如下

η / V	0.60	0.65	0.73	0.79	0.84	0.89	0.93	0.96
$j \times 10^7 / \text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$	2.9	6.3	28	100	250	630	1650	3330

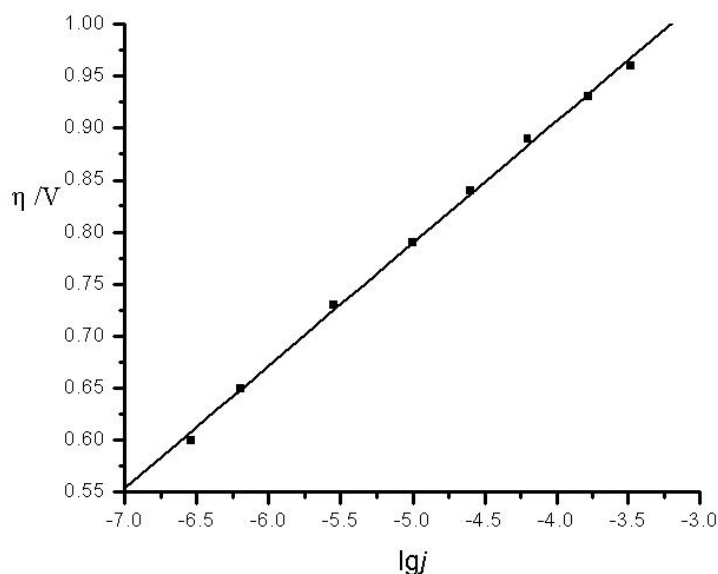
试写出阴极反应式, 并以 $\eta \sim \lg j$ 作图, 求塔菲尔常数 a 、 b 及传递系数 α 和交换电流密度 j_0 的值。

解 阴极反应 $\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \frac{1}{2} \text{H}_2$

列出作图所需数据:

η/V	0.60	0.65	0.73	0.79	0.84	0.89	0.93	0.96
$j \times 10^7/\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$	2.9	6.3	28	100	250	630	1650	3330
$\lg(j/\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$	-6.54	-6.20	-5.55	-5.00	-4.60	-4.20	-3.78	-3.48

根据表列数据作 $(\eta/\text{V}) \sim \lg(j/\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$ 图,



由图求得斜率为 0.117, 截距为 1.375

这样对照塔菲尔公式 $\eta = a + b \ln(j/[j])$ 可知:

$$a = 1.375 \text{ V}$$

$$2.303b = 0.117, \text{ 即 } b = 0.049 \text{ V}$$

$$\text{而 } \eta \approx -\frac{RT}{\alpha z F} \ln(j_0/[j]) + \frac{RT}{\alpha z F} \ln(j/[j])$$

$$\text{因此, } \alpha = \frac{RT}{bF} = \frac{0.0592}{0.117} = 0.506$$

$$\ln [j_0/(\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})] = \frac{-\alpha F a}{RT} = \frac{-0.506 \times 96485 \times 1.375}{8.314 \times 298.15} = -27.08$$

$$j_0 = 1.73 \times 10^{-12} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$$

【点评】当阴极极化很大时, $\eta \approx -\frac{RT}{\alpha z F} \ln(j_0/[j]) + \frac{RT}{\alpha z F} \ln(j/[j]) = a + b \ln(j/[j])$, 因

此, 利用 $\eta \sim \lg j$ 图的直线的斜率和截距便可求得 a 和 b , 再利用相关关系式便可求得 α 和 j_0 。

例 10-7 测得某电极反应的传递系数 $\alpha=0.5$, $z=1$, $T=298.15\text{K}$, 试分别计算当 $\eta=50\text{mV}$ 、 100mV 、 200mV 时, 应用塔菲尔公式时的相对误差。

解 由描述电流密度 j 与超电势 η 间关系的巴特勒—伏尔默方程

$$j_{\text{巴特勒—伏尔默}} = j_0 \{ \exp[(1-\alpha)zF\eta/RT] - \exp(-\alpha zF\eta/RT) \}$$

当 η 足够大时, $j_{\text{塔菲尔}} = j_0 \exp[(1-\alpha)zF\eta/RT]$

$\eta=50\text{mV}$ 时,

$$j_{\text{巴特勒—伏尔默}} = j_0 \left[\exp\left(\frac{0.5 \times 1 \times 96485 \times 0.05}{8.314 \times 298.15}\right) - \exp\left(\frac{-0.5 \times 1 \times 96485 \times 0.05}{8.314 \times 298.15}\right) \right] = 2.268j_0$$

$$j_{\text{塔菲尔}} = j_0 \exp[0.5 \times 1 \times 96485 \times 0.05 / (8.314 \times 298.15)] = 2.646j_0$$

相对误差为

$$\frac{(2.646 - 2.268)j_0}{2.268j_0} \times 100\% = 16.7\%$$

同理可得:

$$\eta = 100\text{mV} \text{ 时, } j_{\text{巴特勒—伏尔默}} = 6.87j_0$$

$$j_{\text{塔菲尔}} = 7.01j_0$$

$$\text{相对误差为 } \frac{(7.01 - 6.87)j_0}{6.87j_0} \times 100\% = 2.0\%$$

$\eta = 200\text{mV}$ 时, 相对误差为 0.04%

【点评】 计算结果表明, 只有当超电势 $\eta > 100\text{mV}$ 时, 相对误差才小于 2.1%, 此时 η 与 $\lg j$ 有线性关系, 塔菲尔公式方可适用。

例 10-8 欲从镀银废液中回收金属银, 废液中 AgNO_3 的浓度为 $1 \times 10^{-6} \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$, 还含有少量 Cu^{2+} 。今以银为阴极、石墨为阳极, 用电解法回收银, 要求银的回收率达 99%。阴极电势应控制在什么范围内? Cu^{2+} 浓度低于多少才不致使 Cu(s) 和 Ag(s) 同时析出? (设所有物质的活度因子均为 1。)

解 当 Ag^+ 的回收率达 99% 时, 残余的 Ag^+ 浓度为

$$m_{\text{Ag}^+} = \{(1 \times 10^{-6}) \times (1 - 99\%)\} \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} = 1 \times 10^{-8} \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

此时 Ag^+ 的析出电势为

$$\begin{aligned} E_{\text{Ag}^+|\text{Ag}} &= E_{\text{Ag}^+|\text{Ag}}^\theta + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Ag}^+} = [0.7991 + \frac{RT}{F} \ln(1 \times 10^{-8})] \text{V} \\ &= 0.3255 \text{V} \end{aligned}$$

故阴极电势要控制低于 0.3255V。在该电势下, Cu^{2+} 的浓度为

$$\begin{aligned} 0.3255 \text{V} &= E_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}}^\theta + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Cu}^{2+}} \\ &= 0.337 \text{V} + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Cu}^{2+}} \end{aligned}$$

解得 $a_{\text{Cu}^{2+}} = 0.409$, 则 $m_{\text{Cu}^{2+}}$ 应小于 $0.409 \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

【点评】 计算 Ag^+ 浓度达到最低值时的析出电势, 就是控制析出 Cu^{2+} 的电势。

例 10-9 298.15K 时, 在 $0.1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 的 HCl 溶液中, 汞电极上的氢超电势 η 与外电流密度 j 的关系, 可用实验式 $\eta/V=1.40+0.118\lg[j/(\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})]$ 表示。试计算系统的传递系数 α 和交换电流密度 j_0 。

解 将实验公式 $\eta/V=1.40+0.118\lg[j/(\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})]$

与塔菲尔公式 $\eta/V=a+b\ln(j/[j])$

比较可知 $a=1.40$, $2.303b=0.118$

而 $b=\frac{RT}{\alpha zF}$

则 $\alpha=\frac{RT}{bzF}=\frac{8.314\times 298.15\times 2.303}{0.118\times 1\times 96485}=0.502$

又 $a=-\frac{RT}{\alpha zF}\ln(j_0/[j])$

所以 $\ln(j_0/[j])=-\frac{a\alpha zF}{RT}=-\frac{1.40\times 0.502\times 1\times 96485}{8.314\times 298.15}=-27.36$

$$j_0=1.32\times 10^{-12}[j]=1.32\times 10^{-12}\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$$

【点评】 此题的解题关键同例 10-6。

例 10-10 298.15K 时, $\text{Cd}^{2+}|\text{Cd}$ 电极的 $E^\ominus=-0.403\text{V}$, 而 $\text{Pt}|\text{H}_2|\text{H}^+$ 电极的交换电流密度 $j_0=0.79\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, 在 $\text{Cd}^{2+}(a=1)$ 和 $\text{H}^+(a=1)$ 的溶液中, 需要多大电流密度, 才能使 Cd^{2+} 离子在铂电极上沉积出来? (H^+ 离子的传递系数 $\alpha=0.5$)

解 只有当阴极电势低于 -0.403V 时, Cd^{2+} 离子才能在阴极上还原沉积出 Cd 来。而 H^+ 离子的还原电势是 0.00V , 要使氢电极极化至 -0.403V , 则电流密度大大超过 H^+ 离子的交换电流密度才行。

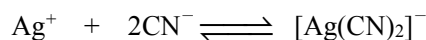
$$\begin{aligned}\text{由塔菲尔公式可得 } j &= j_0 \exp(z\alpha F\eta/RT) \\ &= \{0.79 \exp(1\times 0.5\times 0.403/0.0257)\} \text{mA}\cdot\text{cm}^{-2} \\ &= 2008 \text{mA}\cdot\text{cm}^{-2} \approx 2.01 \text{A}\cdot\text{cm}^{-2}\end{aligned}$$

所以只有当电流密度大于 $2.01\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 以上时, Cd^{2+} 离子才开始在阴极上还原沉积。

【点评】 在阴极上要析出比氢更活泼的金属, 必须设法抑制氢的析出, 基本方法是利用超电势的存在, 使氢更难析出。

例 10-11 在 298.15K, 原始浓度 Ag^+ 为 $0.1\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 CN^- 为 $0.25\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的溶液中形成了配离子 $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$, 其离解常数 $K_a=3.8\times 10^{-19}$, 试计算在该溶液中 Ag^+ 的浓度和 Ag(s) 析出电势。(设活度因子为 1)

解 设溶液中 Ag^+ 的浓度为 x , 则



配位之前浓度/ mol·kg ⁻¹	0.1	0.25	0
离解平衡时浓度/ mol·kg ⁻¹	x	$0.05+2x$	$0.1-x$

$$K_a = \frac{a_{\text{Ag}^+} a_{\text{CN}^-}^2}{a_{[\text{Ag}(\text{CN})_2^-]}} = \frac{x \times (0.05 + 2x)^2}{(0.1 - x)(m^\ominus)^2} = 3.8 \times 10^{-19}$$

因 x 很小, 所以

$$\frac{x \times 0.05^2}{0.1(m^\ominus)^2} = 3.8 \times 10^{-19}$$

解得 $x = 1.52 \times 10^{-17} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$

$$\begin{aligned} \text{因此 } E_{\text{Ag}^+|\text{Ag}} &= E_{\text{Ag}^+|\text{Ag}}^\ominus + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Ag}^+} \\ &= 0.7991 \text{ V} + \frac{RT}{F} \ln(1.52 \times 10^{-17}) \\ &= -0.1958 \text{ V} \end{aligned}$$

【点评】根据配位平衡常数计算平衡时 Ag^+ 浓度是关键。

例 10-12 铁在大气、水及土壤中都会腐蚀或者溶解成离子或者生成难溶氧化物(或氢氧化物)。如果不考虑 O_2 的影响, 则在 298.15K 时铁溶解是生成 Fe^{2+} 还是 Fe^{3+} ?

解 若 Fe 同时溶解成 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} , 那么它既是 $\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}$ 电极又是 $\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}$ 电极。

$$\begin{aligned} \text{对于 } \text{Fe}^{2+}|\text{Fe} \text{ 电极, } E_{\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}} &= E_{\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}}^\ominus + \frac{0.0592}{2} \lg a_{\text{Fe}^{2+}} \\ &= \{-0.440 + 0.0592 \lg a_{\text{Fe}^{2+}}^{1/2}\} \text{ V} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{对于 } \text{Fe}^{3+}|\text{Fe} \text{ 电极, } E_{\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}} &= E_{\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}}^\ominus + \frac{0.0592}{3} \lg a_{\text{Fe}^{3+}} \\ &= \{-0.036 + 0.0592 \lg a_{\text{Fe}^{3+}}^{1/3}\} \text{ V} \end{aligned}$$

当 $E_{\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}} = E_{\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}}$ 时,

$$\lg a_{\text{Fe}^{2+}}^{1/2} - \lg a_{\text{Fe}^{3+}}^{1/3} = \lg \frac{a_{\text{Fe}^{2+}}^{1/2}}{a_{\text{Fe}^{3+}}^{1/3}} = \frac{0.440 - 0.036}{0.0592} = 6.82$$

$$\frac{a_{\text{Fe}^{2+}}^{1/2}}{a_{\text{Fe}^{3+}}^{1/3}} = 6.61 \times 10^6$$

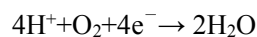
即平衡时, $a_{\text{Fe}^{2+}} \gg a_{\text{Fe}^{3+}}$, 因此 Fe 应当只溶解成 Fe^{2+} 。

【点评】若考虑 O_2 的影响, 会得到怎样的结果?

例 10-13 在 298.15K、 $p^\ominus$ 下, 酸性溶液中的 Fe^{2+} 离子在空气中会不会变成 Fe^{3+} ? 试通过计

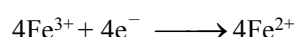
算说明。

解 空气中氧的分压 $p_{\text{O}_2} = 20.27\text{kPa}$ 。若能使 Fe^{2+} 氧化, 则在同一电极上进行着 Fe^{2+} 的氧化和 O_2 的还原。



$$E_1 = E_1^\ominus + \frac{RT}{4F} \ln \left(\frac{p_{\text{O}_2}}{p^\ominus} a_{\text{H}^+}^4 \right)$$

$$= \left\{ 1.229 + \frac{0.0592}{4} \lg \left(\frac{p_{\text{O}_2}}{p^\ominus} a_{\text{H}^+}^4 \right) \right\} \text{V}$$



$$E_2 = E_2^\ominus + \frac{RT}{4F} \ln \left(\frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}} \right)^4$$

$$= \left\{ 0.771 + 0.0592 \lg \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}} \right\} \text{V}$$

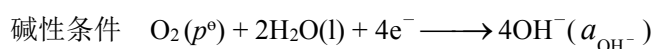
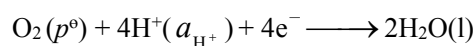
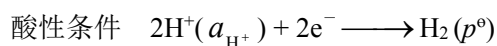
当 $E_1 = E_2$ 时, 则 $\lg \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}} = \frac{1.229 - 0.771}{0.0592} + \frac{1}{4} \lg 0.2 - \text{pH}$

pH	1	3	5	7
$\frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}}$	3.6×10^6	3.6×10^4	3.6×10^2	3.6

上述结果表明, 在 298.15K 、 $p^\ominus$ 下, Fe^{2+} 在空气中会被氧化成 Fe^{3+} , 酸度越大, 氧化越完全。

【点评】 综合例 10~12, 能理解实验室在酸性条件下配制 Fe^{2+} 溶液, 须放置铁钉的原理吗?

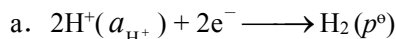
例 10-14 金属的电化学腐蚀是金属作原电池的阳极而被氧化, 在不同的 pH 条件下, 原电池中的还原作用可能有以下几种:



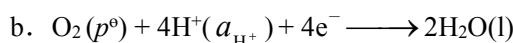
所谓金属腐蚀是指金属表面附近能形成离子的活度至少为 10^{-6} 。现有如下六种金属: Au、Ag、Cu、Fe、Pb 和 Al, 在下列 pH 条件下哪些金属会被腐蚀?(1) pH=1 的强酸性溶液; (2) pH=14

的强碱性溶液；(3) pH=6 的微酸性溶液；(4) pH=8 的微碱性溶液。设温度为 298.15K，所需的 $E_{\text{电极}}^0$ 请自己查阅，所有的活度因子均为 1。

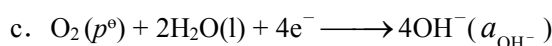
解 发生还原作用的电极电势分别为



$$E_{\text{a}} = -\frac{RT}{F} \ln \frac{1}{a_{\text{H}^+}} = \{-0.0592\text{pH}\} \text{V}$$



$$E_{\text{b}} = E_{\text{O}_2|\text{H}^+, \text{H}_2\text{O}}^\ominus - \frac{RT}{F} \ln \frac{1}{a_{\text{H}^+}} = \{1.23 - 0.0592\text{pH}\} \text{V}$$



$$E_{\text{c}} = E_{\text{O}_2|\text{OH}^-, \text{H}_2\text{O}}^\ominus - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{OH}^-} = E_{\text{O}_2|\text{OH}^-, \text{H}_2\text{O}}^\ominus - \frac{RT}{F} \ln \frac{K_{\text{w}}}{a_{\text{H}^+}} = \{1.23 - 0.0592\text{pH}\} \text{V}$$

金属发生氧化为负极，与发生还原的电极组成原电池，若电池的 E 大于零，则金属有可能被腐蚀。

金属负极电极反应的通式为 $\text{M}(\text{s}) \rightarrow \text{M}^{z+}(a_{\text{M}^{z+}}=10^{-6}) + z\text{e}^-$ ，其对应的电极电势表达式为

$$\begin{aligned} E_{\text{M}^{z+}|\text{M}} &= E_{\text{M}^{z+}|\text{M}}^\ominus + \frac{RT}{zF} \ln a_{\text{M}^{z+}} \\ &= E_{\text{M}^{z+}|\text{M}}^\ominus + \frac{1}{z} 0.0592 \lg 10^{-6} \\ &= E_{\text{M}^{z+}|\text{M}}^\ominus + \frac{0.355\text{V}}{z} \end{aligned}$$

则各假设电极的电极电势分别为：

$$E_{\text{Au}^{3+}|\text{Au}} = \{1.420 - \frac{0.355}{3}\} \text{V} = 1.302\text{V}$$

$$E_{\text{Ag}^+|\text{Ag}} = \{0.7994 - \frac{0.355}{1}\} \text{V} = 0.444\text{V}$$

$$E_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}} = \{0.337 - \frac{0.355}{2}\} \text{V} = 0.160\text{V}$$

$$E_{\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}} = \{-0.440 - \frac{0.355}{2}\} \text{V} = -0.618\text{V}$$

$$E_{\text{Pb}^{2+}|\text{Pb}} = \{-0.1265 - \frac{0.355}{2}\} \text{V} = -0.304\text{V}$$

$$E_{\text{Al}^{3+}|\text{Al}} = \{-1.660 - \frac{0.355}{3}\} \text{V} = -1.778\text{V}$$

(1)当 pH=1, 且无 $O_2(g)$ 存在时, $E_a = -0.0592V$, 这样 $E = E_a - E_{M^{z+}|M} > 0$ 的原电池对应的 Al、Fe、Pb 可能被腐蚀;

当 pH=1, 且有 $O_2(g)$ 存在时, $E_b = 1.17V$, 这样 $E = E_b - E_{M^{z+}|M} > 0$ 的原电池对应的是除 Au 外的金属, 它们均可能被腐蚀。

可见, 在可被腐蚀的情况下, 有 $O_2(g)$ 存在时的电池电动势均大大超过无 $O_2(g)$ 存在时的电池电动势, 因此在酸性条件下、又有 $O_2(g)$ 存在时, 耗氧腐蚀要比析氢腐蚀严重得多。

(2)当 pH=14 时, $E_c = 0.401V$, 除 Au、Ag 外, 其余金属均可能被腐蚀。

(3)当 pH=6, 且无 $O_2(g)$ 存在时, $E_a = (-0.0592 \times 6)V = -0.3552V$, 这样 $E = E_a - E_{M^{z+}|M} > 0$ 的原电池对应的 Al、Fe 可能被腐蚀;

当 pH=6, 且有 $O_2(g)$ 存在时, $E_b = (1.23 - 0.0592 \times 6)V = 0.875V$, 这样 $E = E_b - E_{M^{z+}|M} > 0$ 的原电池对应的是除 Au 外的金属, 它们均可能被腐蚀。

(4)当 pH=8 时, $E_c = 0.756V$, 除 Au 外的金属均可被腐蚀。

【点评】金属的电化学腐蚀的本质就是形成的原电池的电动势大于零, 因此此题的解题关键是在相应的 pH 等条件下的原电池的电动势的计算。

例 10-15 写出以下常用的可充电电池的电池反应和电池电动势的表达式, 并说明计算电动势 E 时需哪些数据

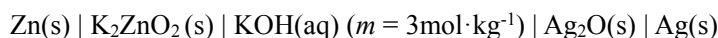
(1) 爱迪生(Edison)电池($E \approx 1.3V$)



(2) Ni-Cd 电池($E \approx 1.3V$)



(3) Ag-Zn 电池($E \approx 1.9V$)



解 (1) $Fe(s) + 2NiOOH(s) + 2H_2O(l) \longrightarrow Fe(OH)_2(s) + 2Ni(OH)_2(s)$

$$E = E_{NiOOH|Ni(OH)_2}^\theta - E_{Fe(OH)_2|Fe}^\theta$$

需以上两个标准电极电势数据。

(2) $Cd(s) + 2NiOOH(s) + 2H_2O(l) \longrightarrow Cd(OH)_2(s) + 2Ni(OH)_2(s)$

$$E = E_{NiOOH|Ni(OH)_2}^\theta - E_{Cd(OH)_2|Cd}^\theta$$

需以上两个标准电极电势数据。

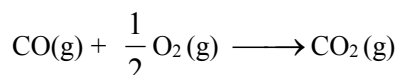
(3) $Zn(s) + Ag_2O(s) + 2K^+(a_{K^+}) + 2OH^-(a_{OH^-}) \longrightarrow K_2ZnO_2(s) + H_2O(l) + 2Ag(s)$

$$E = E_{\text{Ag}_2\text{O}|\text{Ag}}^\ominus - E_{\text{ZnO}_2^{2-}|\text{Zn}}^\ominus + \frac{RT}{F} \ln(a_{\text{K}^+} a_{\text{OH}^-})$$

除需 $E_{\text{Ag}_2\text{O}|\text{Ag}}^\ominus$ 和 $E_{\text{ZnO}_2^{2-}|\text{Zn}}^\ominus$ 数据, 还需 KOH 溶液的 $\gamma_{\pm}$ 数据。

【点评】 为了正确写出较复杂电池的电池反应, 应先写出各电极反应, 然后再综合成电池反应。

例 10-16 将 CO 与 O₂ 组成燃料电池, 已知 298.15K 时



的 $\Delta_r H_m^\ominus = -283.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta_r G_m^\ominus = -257.19 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 计算燃料电池的热效率。若将反应放出的热量利用工作于高温(1000K)和低温(300K)两热源间工作的卡诺机做功, 能做多少功? 该功占燃料电池所做电功的百分数为多少?

解 燃料电池的热效率为

$$\eta = \frac{\Delta_r G_m^\ominus}{\Delta_r H_m^\ominus} \times 100\% = \frac{-257.19}{-283.0} \times 100\% = 90.88\%$$

如用可逆热机做功, 则可做的功为

$$W = -\eta_R Q_p = -\eta_R (-\Delta_r H_m^\ominus) = \left\{ \left(\frac{1000 - 300}{1000} \right) \times (-283.0) \right\} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -198.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

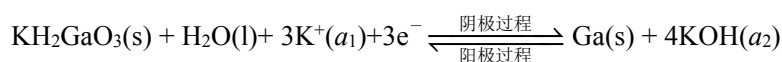
而燃料电池所做的电功为 $W_{\text{电}} = \Delta_r G_m^\ominus = -257.19 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

因此, 卡诺机做功占燃料电池所做电功分数为

$$\frac{198.1}{257.19} \times 100\% = 77.0\%$$

【点评】 若热机做功相当于燃料电池的电功值, 并保持低温热源温度 300K 不变, 则高温热源温度需提高多少? 由此能对热机效率作何评价?

例 10-17 提取镓的过程, 最终以镓酸钾(或钠)的形式富集于碱溶液中, 然后电解得金属镓。所以电解法是目前生产和精炼金属镓的一个重要环节。将镓酸钾的 KOH 溶液加热到 50℃, 以 Ni 片为阴极, Ni 片面积为 2cm², 以镓池为阳极, 镓池面积为 3cm², 通入电流 1.5A, 电解 10min, 槽电压 3V, 析出 0.18g 镓, 已知镓酸钾的电解反应为:



(1) 计算 Ga 阳极和 Ni 阴极上的电流密度和阴极上析出 Ga 的电流效率。

(2) 如果析出 Ga 的电流效率为 100%, 试估计析出 10g 的 Ga 需要通多少电量、耗电多少千瓦·时?

$$\text{解 (1)} \quad j_{\text{阴}} = \left\{ \frac{1.5}{2} \right\} \text{A} \cdot \text{cm}^{-2} = 0.75 \text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$$

$$j_{\text{阳}} = \left\{ \frac{1.5}{3} \right\} \text{A} \cdot \text{cm}^{-2} = 0.5 \text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$$

电解工业常用 $\text{A} \cdot \text{h}$ 表示电量的单位, 1 法拉第电量相当于 $26.8 \text{A} \cdot \text{h}$ 。

$$\text{故通入电量为} \quad Q_1 = \left\{ 1.5 \times \frac{10}{60} \right\} \text{A} \cdot \text{h} = 0.25 \text{A} \cdot \text{h}$$

$$\text{可析出 Ga 的理论量为} \quad m_1 = \left\{ \frac{0.25}{26.8} \times \frac{69.723}{3} \right\} \text{g} = 0.22 \text{g}$$

$$\text{电流效率为} \quad \eta = \frac{0.18}{0.22} \times 100\% = 81.8\%$$

$$(2) \quad Q_2 = \left\{ \frac{26.8}{69.723} \times 10 \right\} \text{A} \cdot \text{h} = 11.53 \text{A} \cdot \text{h}$$

$$\text{需耗电} \quad \{3 \times 11.53\} \text{W} \cdot \text{h} = 34.59 \text{W} \cdot \text{h} = 0.0346 \text{kW} \cdot \text{h}$$

【点评】电解过程遵循法拉第定律, 因此此类题目的关键在于知道用于某一具体电极反应的电量, 之后就是利用电极反应方程式的计算。

例 10-18 用有机电合成法将间硝基苯磺酸还原为间氨基苯磺酸的电解条件为: 铅为阴极, 过氧化铅(PbO_2)为阳极, 阳极液为 $25\% \text{H}_2\text{SO}_4$, 阴极液为间硝基苯磺酸的硫酸溶液, 电流密度为 $15 \text{A} \cdot \text{dm}^{-2}$ 。电解温度为 70°C , 通入 25A 电流, 电解 2.5h , 槽电压为 2V , 得到 63g 产品。(1)写出电极反应式; (2) 计算电流效率; (3)计算生产 1kg 间氨基苯磺酸需要耗电多少千瓦·时?

$$\text{解 (1)阴极} \quad \text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H} + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow \text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H} + 2\text{H}_2\text{O}$$

$$\text{阳极} \quad 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \frac{3}{2} \text{O}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^-$$

$$(2) \quad Q_{\text{消耗}} = It = \{25 \times 2.5 \times 3600\} \text{C} = 2.25 \times 10^5 \text{C}$$

$$Q_{\text{电解}} = zFn = \left\{ 6 \times 96485 \times \frac{63}{173} \right\} \text{C} = 2.11 \times 10^5 \text{C}$$

$$\eta = \frac{2.11 \times 10^5}{2.25 \times 10^5} \times 100\% = 93.8\%$$

$$(3) \quad Q_{\text{电解}} = \left\{ 6 \times 96485 \times \frac{1000}{173} \right\} \text{C} = 3.35 \times 10^6 \text{C}$$

$$\text{则需消耗电功为} \quad W_{\text{电}} = Q_{\text{电解}} E = \{2 \times 3.35 \times 10^6\} \text{J} = 6.70 \times 10^6 \text{J}$$

$$\text{其对应的耗电量为} \quad \frac{6.70 \times 10^6}{3.6 \times 10^6} \text{ kW} \cdot \text{h} = 1.86 \text{ kW} \cdot \text{h}$$

【点评】消耗 $1.86 \text{kW} \cdot \text{h}$ 的电量可生产 1kg 的产品, 这一结果可与 93.8% 的高电流效率相佐证。