

## 作业：电解质溶液（1）作业点评

1. 在 300 K 和 100 kPa 压力下，用惰性电极电解水以制备氢气。设所用直流电的强度为 5 A，设电流效率为 100%。如制备 1 m<sup>3</sup> 的 H<sub>2</sub>(g)，需通电多少时间？如制备 1 m<sup>3</sup> 的 O<sub>2</sub>(g)，需通电多少时间？已知在该温度下水的饱和蒸气压为 3 565 Pa。

解：

$$\begin{aligned} p_{\text{H}_2} &= p_{\text{O}_2} = p^\ominus - p_{\text{H}_2\text{O}} \\ &= (100 - 3.565) \text{ kPa} = 96.435 \text{ kPa} \end{aligned}$$

在 1 m<sup>3</sup> 中所含气体的物质的量为

$$\begin{aligned} n_{\text{H}_2} &= n_{\text{O}_2} = \frac{pV}{RT} \\ &= \frac{96.435 \text{ kPa} \times 1 \text{ m}^3}{8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 300 \text{ K}} = 38.66 \text{ mol} \end{aligned}$$

根据 Faraday 定律

$$\begin{aligned} n_{\text{B}} &= \frac{Q}{zF} & Q &= n_{\text{B}} z F = I t \\ t_{\text{H}_2} &= \frac{Q}{I} = \frac{n_{\text{B}} z F}{I} \\ &= \frac{38.66 \text{ mol} \times 2 \times 96\,500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}}{5 \text{ C} \cdot \text{s}^{-1}} = 1.49 \times 10^6 \text{ s} = 414.5 \text{ h} \end{aligned}$$

同理 
$$t_{\text{O}_2} = \frac{38.66 \text{ mol} \times 4 \times 96\,500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}}{5 \text{ C} \cdot \text{s}^{-1}} = 829.0 \text{ h}$$

[作业点评]：本题为法拉第定律的计算与应用。在放出的气体中饱和了水蒸气，首先要求出在该实验条件下放出气体的分压，然后计算其物质的量，再用 Faraday 定律计算所需的电量及通电的时间。由于还原相同体积的 H<sub>2</sub>(g) 和 O<sub>2</sub>(g) 所需的电量不同，所以两者所需的通电时间也不同，通电时间与所需的电量成正比。

法拉第定律是电化学上最早的定量的基本定律，揭示了通入的电量与析出物质之间的定量关系，该定律在任何温度、任何压力下均可以，且没有使用限制条件。

2. 用界面移动法测定 H<sup>+</sup> 的电迁移率时，751s 内界面移动 4.00×10<sup>-2</sup>m，迁移管两极间的距离为 9.60×10<sup>-2</sup>m，电势差为 16.0V，试计算 H<sup>+</sup> 的电迁移率。

解  $H^+$  的移动速率为

$$r(H^+) = \left\{ \frac{4.00 \times 10^{-2}}{751} \right\} m \cdot s^{-1} = 5.33 \times 10^{-5} m \cdot s^{-1}$$

由  $r(H^+) = U(H^+) \frac{dE}{dl}$  得

$$\begin{aligned} U(H^+) &= r(H^+) \left( \frac{dE}{dl} \right)^{-1} \\ &= \left\{ 5.33 \times 10^{-5} \times \left( \frac{16.0}{9.6 \times 10^{-2}} \right)^{-1} \right\} m^2 \cdot s^{-1} \cdot V^{-1} \\ &= 3.20 \times 10^{-7} m^2 \cdot s^{-1} \cdot V^{-1} \end{aligned}$$

【作业点评】 本题为界面移动法测定离子的电迁移率，准确理解离子在电场中移动的速率以及电迁移率的定义式是解题关键。

请思考：假设上述实验中被测溶液为 HCl，如果需要通过上述实验方法测定氢离子的迁移数，还需要什么实验数据？如何计算？

3. 在 Hittorf 法测定银离子迁移数的实验中，用纯银作电极， $AgNO_3$  溶液的浓度为 0.00739g/g(水)。通电一定时间后，阴极上有 0.078g 的  $Ag(s)$  析出，而阳极区内含 0.236g  $AgNO_3$  和 23.14g 水。求  $t(Ag^+)$  及  $t(NO_3^-)$ 。

解：阳极反应为： $Ag(s) - e^- \rightarrow Ag^+$ ，通过阴极上析出  $Ag(s)$  的量可以求出阳极区因电极反应而生成  $Ag^+$  的量 [ $M_r(Ag) = 107.9 g \cdot mol^{-1}$ ]

$$n(\text{电解}) = 0.078 / 107.9 = 7.229 \times 10^{-4} \text{ mol} \quad (\text{金属氧化下来的离子数，也等于电量数})$$

通电前阳极区  $Ag^+$  的量 [ $M_r(AgNO_3) = 169.9 g \cdot mol^{-1}$ ]

$$n(\text{前}) = 0.0739 \times 23.41 / 169.9 = 1.007 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

通电后阳极区  $Ag^+$  的量

$$n(\text{后}) = 0.236 / 169.9 = 1.389 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n(\text{迁移}) = n(\text{前}) - n(\text{后}) + n(\text{电解})$$

$$= 1.007 \times 10^{-3} - 1.389 \times 10^{-3} + 7.229 \times 10^{-4} = 3 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

$$t(Ag^+) = |n(\text{迁移})| / n(\text{电}) = 3 \times 10^{-4} / 7.229 \times 10^{-4} = 0.416$$

$$t(NO_3^-) = 1 - t(Ag^+) = 0.584$$

【作业点评】 本题为 Hittorf 法测定离子迁移数的计算与应用。通过 Hittorf 法测定离子迁移数，关键在于选择以阳极区或阴极区、阴离子或阳离子进行分析。因此，通过对实验数据、阴极、阳极区发生的反应、Hittorf 管中离子的迁移状况等进行分析，找出  $n(\text{电解})$ 、

$n$  (迁移)、 $n$ (前)、 $n$ (后) 之间的关系并计算  $n$  (迁移), 根据迁移数的定义

$$t(\text{Ag}^+) = |n(\text{迁移})| / n(\text{电}),$$

即可得到实验条件下离子的迁移数。本题目选择阳极区、阳离子进行分析, 以计算离子迁移数。