

物理化学(下)课程电子教案

华南师范大学物理化学研究所

物理化学

电化学

电解质溶液
原电池 电解池

第10章 电解与极化作用

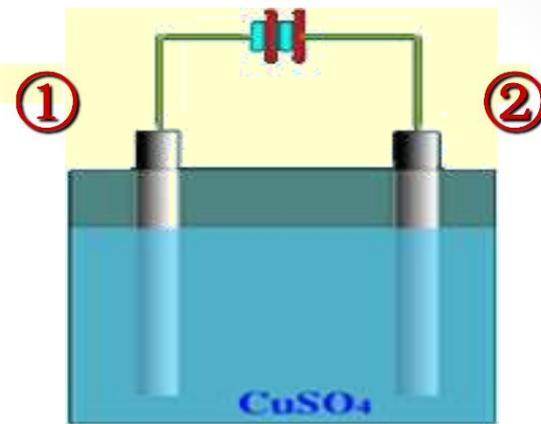
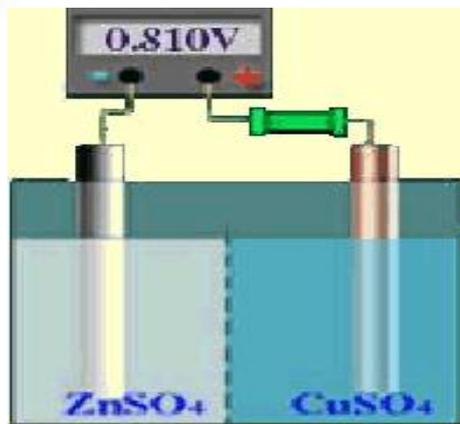
10.1 分解电压

10.2 极化作用

10.3 电解时电极上的竞争反应

10.4 金属的电化学腐蚀、防腐与金属的钝化

10.5 化学电源



$$E_{\text{Ox|Red}} = E^{\ominus}_{\text{Ox|Red}} - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{Red}}}{a_{\text{Ox}}}$$

$$E_{\text{分解}} = E_{\text{可逆}} + \Delta E_{\text{不可逆}} + IR$$

$$\Delta E_{\text{不可逆}} = \eta_{\text{阴}} + \eta_{\text{阳}}$$

$$E(\text{阴,析出电势}) = E(\text{阴,平}) - \eta(\text{阴})$$

$$E(\text{阳,析出电势}) = E(\text{阳,平}) + \eta(\text{阳})$$

$$E = E^{\ominus} - \frac{RT}{zF} \ln \prod_B a_B^{\nu_B}$$

$$= \left(E^{\ominus}_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}} - E^{\ominus}_{\text{H}^+|\text{H}_2} \right) - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{H}^+}^2 a_{\text{Cu}}}{a_{\text{H}_2} a_{\text{Cu}^{2+}}}$$

描述电流密度与电极电势之间的关系曲线称为**极化曲线**；
超电势的大小反映电极极化程度的强弱。

分解电压的求算；金属的析出与氢超电势；金属离子的分离；离子共同析出；电解工业：电镀、金属提纯、电解冶炼、电合成、阴极、阳极电解产品的制备。。。。。

1. 分解电压的计算

$$E(\text{分解}) = E(\text{阳.析出}) - E(\text{阴.析出})$$

2. 金属的析出与氢超电势

阴极上还原电势越正者，其氧化态越先还原析出；阳极上还原电势越负者，其还原态越先氧化析出 —— **共同原则**

由于氢超电势的存在，使金属活动顺序在氢以上的金属也能从溶液中析出来

——选择合适的电极材料，控制阴极上离子的析出

——可通过控制外加电压，防止氢气在阴极同时析出

3. 金属离子的分离

$$\Delta E = \frac{RT}{zF} \ln 10^{-7}$$

当 $z = 1$	$\Delta E > 0.41\text{V}$
$z = 2$	$\Delta E > 0.21\text{V}$
$z = 3$	$\Delta E > 0.14\text{V}$

10.4 金属的电化学腐蚀和防腐

金属腐蚀分两类：

(1) **化学腐蚀** 金属表面与介质如气体或非电解质液体等因发生化学作用而引起的腐蚀，称为**化学腐蚀**。化学腐蚀作用进行时无电流产生。

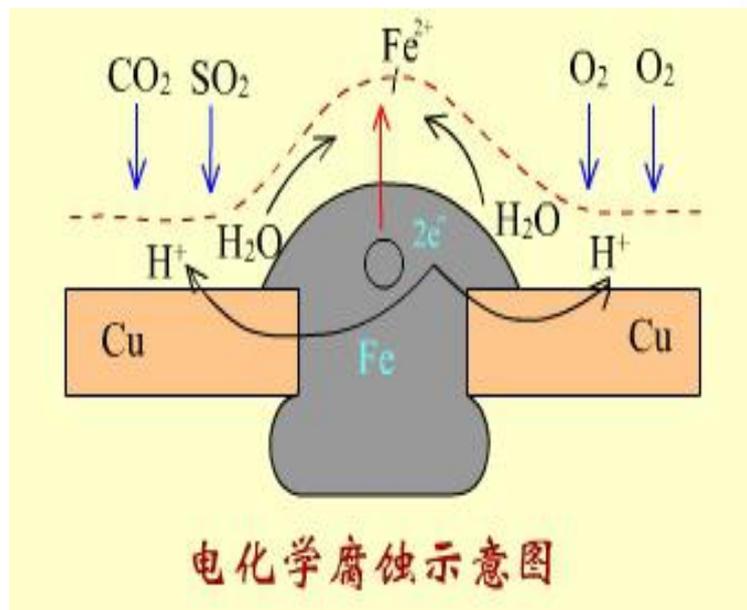
(2) **电化学腐蚀** 金属表面与介质如潮湿空气或电解质溶液等，因形成微电池，金属作为阳极发生氧化而使金属发生腐蚀。这种由于电化学反应引起的腐蚀称为**电化学腐蚀**。

金属的电化学腐蚀和防腐

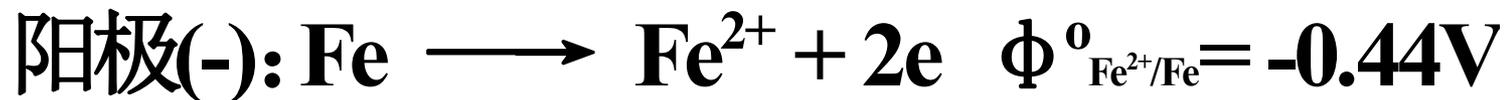
电化学腐蚀的例子：

铜板上的铁铆钉为什么特别容易生锈？

带有铁铆钉的铜板若暴露在空气中，表面被潮湿空气或雨水浸润，空气中的 CO_2 、 SO_2 和海边空气中的 NaCl 溶解其中，形成电解质溶液，这样组成了原电池，铜作阴极，铁作阳极，所以铁很快腐蚀形成铁锈。



腐蚀时阳极上的反应



铁锈的组成

铁在酸性介质中只能氧化成二价铁：

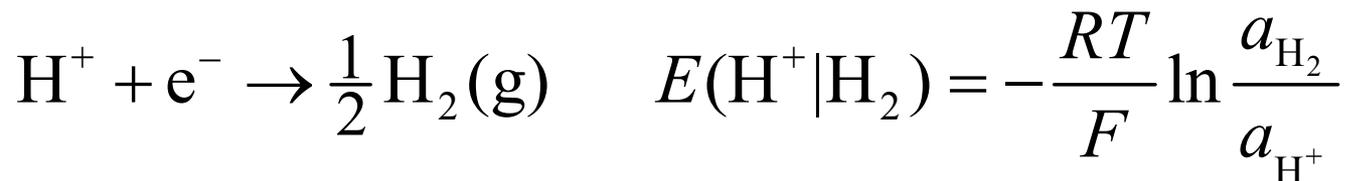


二价铁被空气中的氧气氧化成三价铁，三价铁在水溶液中生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀， $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 又可能部分失水生成 Fe_2O_3 。

所以铁锈是一个由 Fe^{2+} , Fe^{3+} , $\text{Fe}(\text{OH})_3$, Fe_2O_3 等化合物组成的疏松的混杂物质。

腐蚀时阴极上的反应

(1) 析氢腐蚀 酸性介质中 H^+ 在阴极上还原成氢气析出。



设 $a_{H_2} = 1$, $a_{H^+} = 10^{-7}$, 则 $E(H^+ | H_2) = -0.413 V$

铁阳极氧化, 当 $a(Fe^{2+}) = 10^{-6}$ 时认为已经发生腐蚀,

$$E(Fe^{2+} | Fe) = E^\ominus(Fe^{2+} | Fe) - \frac{RT}{zF} \ln \frac{1}{10^{-6}} = -0.617V$$

这时组成原电池的电动势为 $0.204V$, 是自发电池。

腐蚀时阴极上的反应

(2) 耗氧腐蚀

如果既有酸性介质，又有氧气存在，在阴极上发生消耗氧的还原反应：



$$E(\text{O}_2|\text{H}_2\text{O}, \text{H}^+) = E^\ominus - \frac{RT}{4F} \ln \frac{1}{a_{\text{O}_2} a_{\text{H}^+}^4} \quad E^\ominus = 1.229 \text{ V}$$

设 $a_{\text{O}_2} = 1$, $a_{\text{H}^+} = 10^{-7}$, 则 $E(\text{O}_2|\text{H}_2\text{O}, \text{H}^+) = 0.816 \text{ V}$

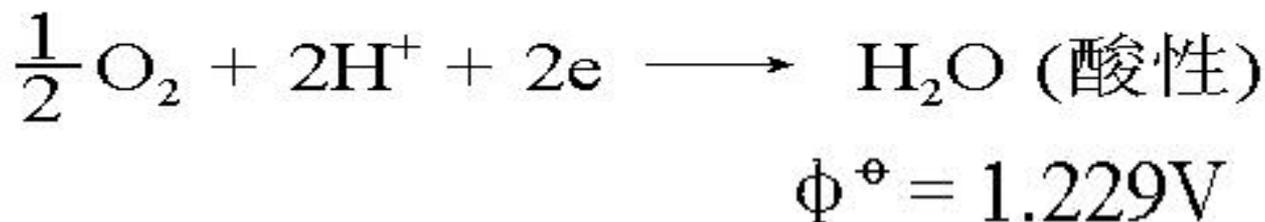
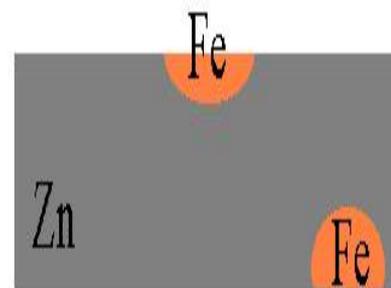
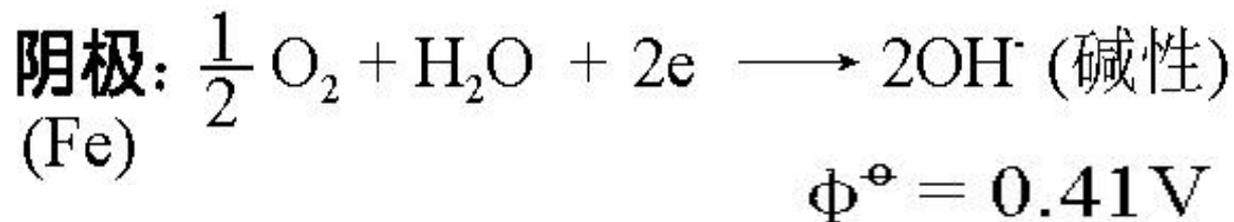
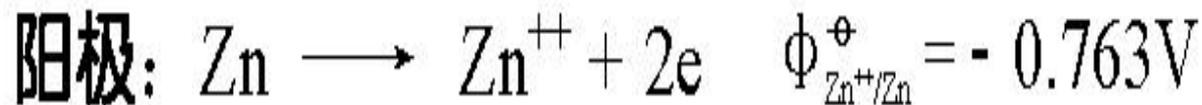
这时与 $E(\text{Fe}^{2+}|\text{Fe})$ (-0.617 V) 阳极组成原电池的电动势为 1.433 V 。显然耗氧腐蚀比析氢腐蚀严重得多。

比较： $a_{\text{H}_2} = 1$, $a_{\text{H}^+} = 10^{-7}$, 则

$$E(\text{H}^+|\text{H}_2) = -0.413 \text{ V}$$

为什么？

形成微电池的腐蚀（例 含铁杂质的粗锌）



设 $a_{\text{H}_2} = 1$, $a_{\text{H}^+} = 10^{-7}$, 则 $E(\text{H}^+|\text{H}_2) = -0.413\text{V}$

Zn 被腐蚀. 含铁杂质的粗锌在酸性溶液中既有化学腐蚀, 也有电化学腐蚀, 比纯锌腐蚀更快

形成微电池的腐蚀——对于不纯金属，由于金属的电势和杂质电势不同，构成了金属和杂质为电极的许多微电池，在有电解质存在下产生电化学腐蚀。

铁、碳及电解质溶液构成微型电池

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

碳为阴极：阴极上的反应：

酸性介质中 H^+ 在阴极上还原成氢气析出。

如果既有酸性介质，又有氧气存在，在阴极上发生消耗氧的还原反应。

杂质与金属形成的微电池使铁不断被溶解。
显然，溶液中有溶解氧存在时，腐蚀更严重。

微电池的应用——铁碳微电解处理含污废水

铁炭微电解法是利用Fe/C原电池反应原理处理废水的一种物化工艺. 将铁屑和碳颗粒浸没在废水中时，由于铁和碳之间的电极电位差，废水中会形成无数个微原电池。铁成为阳极，碳做阴极，电池反应过程如下：



若有曝气，即充氧和防止铁屑板结。还会发生下面的反应：



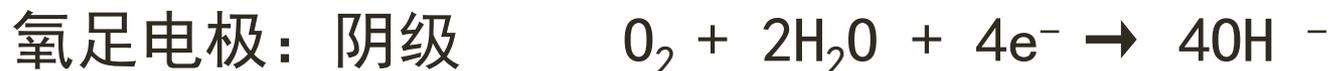
阴极过程也可以是有机的还原

反应中，产生的了新生态的 Fe^{2+} 和原子H，它们具有高化学活性能改变废水中许多有机物的结构和特性，使有机物发生断链、开环等作用。除此之外，电化学富集和物理吸附以及产生的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 吸附、共沉和絮凝促进了降解解效果。

形成浓差电池的腐蚀

金属表面不同部位电解质溶液浓度不均匀形成的浓差电池也能产生电化学腐蚀。

实验：如将两块金属铁电极放在稀NaCl 溶液中，在一个电极表面通氮气另一电极通空气，这时两电极间产生电势差并引起了电流的流动。该电池的电极反应为：



例子：同一根铁管，如局部处于氧浓度较低处（裂缝或螺纹连接处等）就构成浓差电池，氧气缺少的部分作为阳极被腐蚀）

关于电化学腐蚀

1. 所形成的腐蚀电池阳极反应一般都是金属的溶解过程



2. 阴极反应在不同条件下可以是不同的反应，最常见的有下列两种反应：

蓄

① H^{+} 离子还原成氢气的反应（析氢腐蚀）

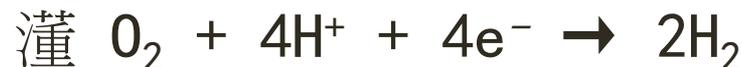


该反应通常容易发生在酸性溶液中和在氢超电势较小的金属材料上。灌

② 氧气还原成 OH^{-} 离子的反应（耗氧腐蚀）



在中性或碱性溶液中，以及溶液里溶解有足够量的氧气时，常发生此反应。若在酸性环境中，发生反应



酸性介质中的耗氧腐蚀, 金属腐蚀程度更为严重.

金属的防腐

1. 非金属防腐 在金属表面涂上油漆、搪瓷、塑料、沥青等，将金属与腐蚀介质隔开。

2. 金属保护层 在需保护的金属表面用电镀或化学镀的方法镀上Au, Ag, Ni, Cr, Zn, Sn等金属，保护内层不被腐蚀。

按防腐性质将保护层分为阳极保护层和阴极保护层

(1) 阳极保护膜:

镀上去的金属比被保护的金属有较低电势

例: Fe 上镀锌 (白铁), 当锌层破损后, 基底的铁作为阴极可继续受到保护

$$\phi^{\circ}_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0.763\text{V}, \quad \phi^{\circ}_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = -0.44\text{V}$$

(2) 阴极保护膜:

镀上去的金属电势更高

例: Fe 表面上镀 Sn(马口铁)

$$\phi^{\circ}_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}} = -0.136\text{V}, \quad \phi^{\circ}_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = -0.44\text{V}$$

Sn 为阴极, Sn 膜一旦破损, Fe 的腐蚀更快

(3)氧化膜:

使金属表面形成一层氧化膜

例: Al 表面的 Al_2O_3 膜

(Al 可在空气中氧化, 也可用 H_2SO_4 等处理使之生成 Al_2O_3 起保护作用)

Cr_2O_3 膜的保护作用历史悠久, 秦(二千年前)即使用 Cr_2O_3 膜

金属的防腐

(3) 电化学保护

1. 保护器保护 将被保护的金属如铁作阴极，较活泼的金属如Zn作牺牲性阳极。阳极腐蚀后定期更换。

2. 阴极电化学保护 外加电源组成一个电解池，将被保护金属作阴极，废金属作阳极。

3. 阳极电化学保护 用外电源，将被保护金属接阳极，在一定的介质和外电压作用下，使阳极钝化。

例如：

1. 保护器保护范例（保护阴极，牺牲阳极）

在金属表面贴上一块 ϕ 更低的金属，构成电池时，它作阳极而遭腐蚀

例：可在轮船四周焊上锌块来防腐，港口设备的金属上都有阳极保护装置

2. 电极化保护（钝化保护）

化学钝化：在表面上形成了一层稳定的保护膜，称为化学钝化。一切强氧化剂均可使金属钝化。

钝化的金属其电极电势向正方向移动，因此，不易发生氧化反应。

电化学钝化：把金属作为阳极，通过阳极极化使其钝化

将被保护金属作阳极，与另一辅助电极构成电解池，控制外加电压在该金属的钝化区之内，使其钝化得到保护

由于阳极钝化，阳极反应受到阻碍而使金属稳定，耐腐蚀性能提高了.钝化后的金属放置一段时间或经处理（刮表面）又可恢复活性.

例：铁制的化工设备都可用此法保护；铁在硫酸溶液中的阳极极化。

影响钝化的因素：

①碱性较酸性介质易钝化

②阴离子种类影响：含氧酸盐加速钝化，卤离子抑制钝化（易腐蚀）

③ $T \uparrow$ ，搅拌会抑制钝化

阴极电化学保护

将被保护金属作阴极，辅助电极作阳极（石墨、废铁等），外加电压使阴极得到保护而阳极成为牺牲品

例：水管、油管、酸液管道等

（4）加缓蚀剂 在可能组成原电池的被腐蚀体系中加缓蚀剂，改变介质的性质，降低腐蚀速度。

缓蚀剂降低腐蚀速度机理：通过减慢阴极（或阳极）过程速率，或覆盖电极表面，防止腐蚀发生

无机缓蚀剂

无机盐如铬酸盐，磷酸盐，亚硝酸盐等在中性水盐体系介质中能形成胶体离子向阳极迁移，与金属腐蚀的阳极溶解产物生成沉淀覆盖在阳极表面上，起到防腐作用—阳极缓蚀剂

例如：多磷酸钠可作硬质水的缓蚀剂（用于锅炉）。由于它与水中 Ca^{++} 形成胶体向阴极迁移，形成阴极缓蚀剂

有机缓蚀剂：

含N，S，O和三键的化合物如胺类，吡啶类，甲醛等它们在金属表面有较强的吸附性，可以是阴极或阳极或两极同时吸附，缓蚀效果较好。

有机缓蚀剂可以是阴极缓蚀剂;也可以是阳极缓蚀剂

气相缓蚀剂

在包装上加入某些易于挥发但挥发不是很快的物质,当金属器件表面由于由于温度或湿度的变化而形成水膜时,这些物质将溶解在水膜中,改变介质性质,防止金属锈蚀. **这种物质称为气相缓蚀剂**

(5) **制成耐蚀合金** 在炼制金属时加入其它组分,提高耐蚀能力。如在炼钢时加入Mn, Cr等元素制成不锈钢。

10.5 化学电源

目前人类广泛地使用着各种能源，如化学能、核能、地热能、日光能、风力能等，但最主要的还是化学能，包括各种草木燃烧、化石燃料、煤、石油、天然气，油页岩）。

- 在生产实践和日常生活中，化学能可被转换成热能（如加热、干燥、取暖等）：机械能（如爆炸）、光能（如照明）和电能（如发电厂、化学电池）等方式加以利用。
- 随着科学技术的发展，把化学能转化为电能加以利用的方式已日益占据主要地位。

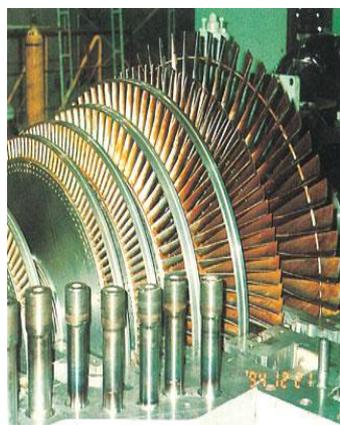
化学能转变为电能的具体途径有：

(1) 化学能 → 热能 → 机械能 → 电能。这是一般火力发电装置所经历的途径，由于热能到机械能的转换受卡诺公式的限制，加上其他转换过程的损失，所以转换效率不很高，大型火力发电站可以达到30%~50%，小型的火力发电装置只有10%~20%。

火力发电厂的能量利用



锅炉



汽轮机



发电机



冷却塔

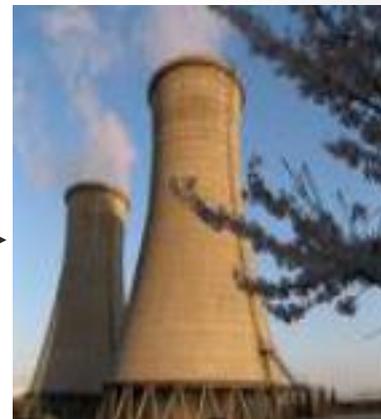
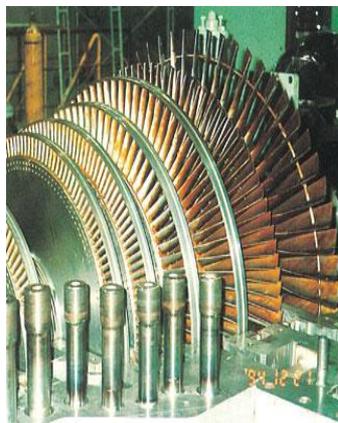
$$200^{\circ}\text{C} \quad \eta_{\text{R}} = \frac{T_{\text{h}} - T_{\text{C}}}{T_{\text{h}}} = \frac{(473 - 300)\text{K}}{473 \text{ K}} = 36\%$$

$$\eta_{\text{I}} < 20\%$$

1度电/1000g 煤

高煤耗、高污染 (S、N氧化物、粉尘和热污染)

火力发电厂的能量利用



400°C

$$\eta = \frac{T_h - T_c}{T_h} = \frac{673 - 300}{673} = 55\%$$

$\eta_I < 40\%$

1度电 / 500 g 煤

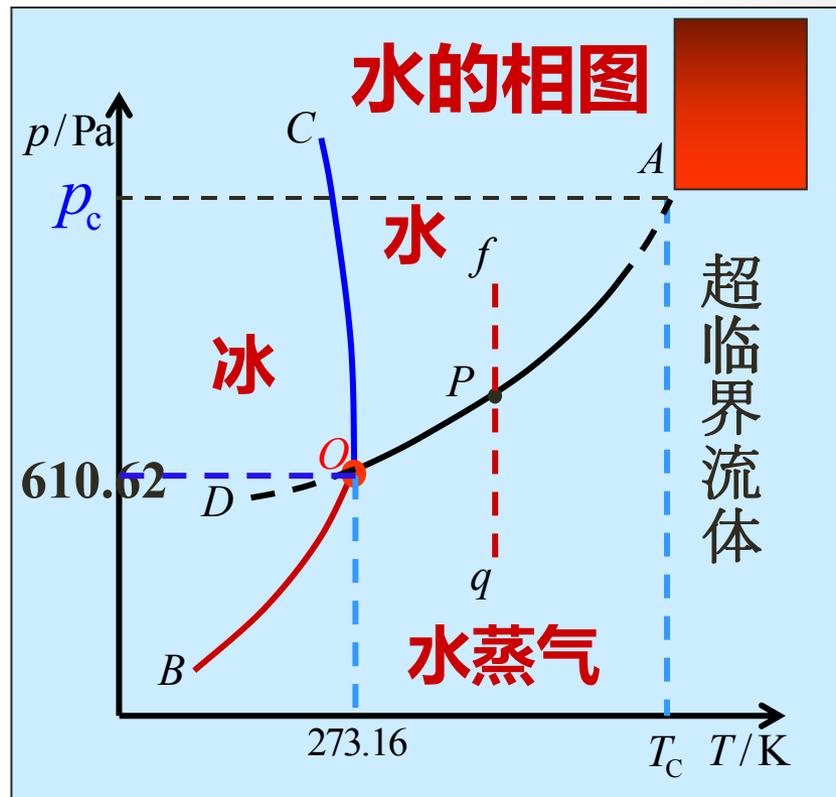
550°C

$$\eta = \frac{T_h - T_c}{T_h} = \frac{823 - 300}{823} = 63\%$$

$$T_c = 647 \text{ K}$$

$$p_c = 218 \times 10^5 \text{ Pa}$$

普通加压蒸汽的做功
能力很差



要利用亚临界状态的蒸汽

需要改进锅炉性能，增加脱硫、脱氮和除尘的设备

(2) **化学能** → **热能** → **电能** 。这是热电转换装置所采取的途径，如热电堆，热离子发电。其中第二步同样受卡诺公式的限制，效率一般只有20%~30 %。

(3) **化学能** → **电能** 。这就是化学电源中的转化过程，过程中不涉及热能的转换，化学能的利用效率高。

由于火力发电装置、内燃机等在使用化学能的过程中，常常放出大量CO。以及SO₂、CO、NO、烟尘等物质，污染环境，而化学电源工作过程中却没有这类问题。因此，化学电源的研制和应用受到了更大的重视。

10.5 化学电源

化学电源的特点

(1) 能量转换效率高

化学电源能量转换效率远远高于火力发电。从理论上讲可以达到100%。

(2) 污染相对较少

(3) 便于使用 具有可携带性、使用方便。

可以做成适合不同工作需要的多种性能的装置，从而为一些用于特殊目的的设备提供电能，这是其它供电方式无法比拟的。

化学电池的性能指标

- (1) **容量**——是指1安培电流持续通过1小时所给出的电量 ($I \cdot t$)。
- (2) **理论质量比能量**——是指1kg反应物所产生的电能 ($W \cdot h \cdot kg^{-1}$)。
- (3) **化学电源的寿命**——包括使用寿命, 充放寿命和贮存寿命。
- (4) **功率密度**——单位重量或单位体积的电池输出的功率 ($W/kg; W/dm^{-3}$)
- (5) **电池的开路电压与工作电压.**
电池电动势 > 开路电压 > 工作电压

几种常见电池的性能比较

电池类型	工作电压 (V)	比能量密度 (Wh/kg)	备注
铅酸电池	1.9	30	汽车电池，重量重且能量密度低
镉镍电池	1.2	40	环境污染，记忆效应。
氢镍电池	1.3	50	记忆效应
可充碱性电池	1.4	80	无记忆效应，高容量用于低功率设备
锂离子电池	3.7	130-180	薄、轻、无记忆效应、高容量，很好的荷电保持能力

化学电源分类

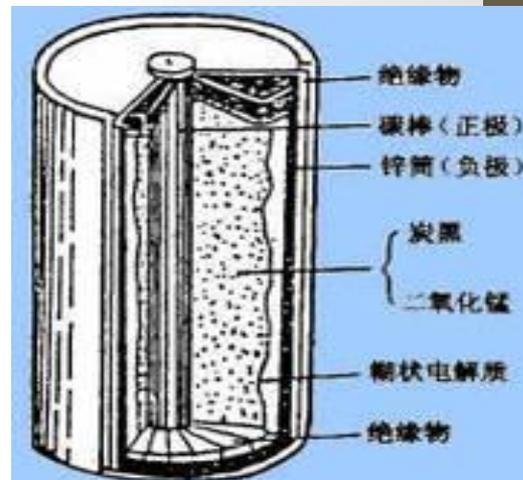
(1) **一次电池** 电池中的反应物质进行一次电化学反应放电之后，就不能再次利用，如干电池。这种电池造成严重的材料浪费和环境污染。

(2) **二次电池** 又称为蓄電池。这种電池放电后可以充电，使活性物质基本复原，可以重复、多次利用。如常见的鉛蓄電池和其它可充电電池等。

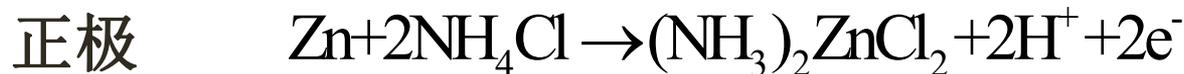
(3) **燃料電池** 又称为连续電池，一般以天然燃料或其它可燃物质如氢气、甲醇、天然气、煤气等作为负极的反应物质，以氧气作为正极反应物质组成燃料電池。

1. 一次电池

干电池也称一次电池，即电池中的反应物质在进行一次电化学反应放电之后就不能再次使用了。常用的有锌锰干电池、锌汞电池、镁锰干电池等



锌锰干电池 正极材料：MnO₂、石墨棒； 负极材料：锌筒； 电解质：NH₄Cl、ZnCl₂及淀粉糊状物
电池符号可表示为

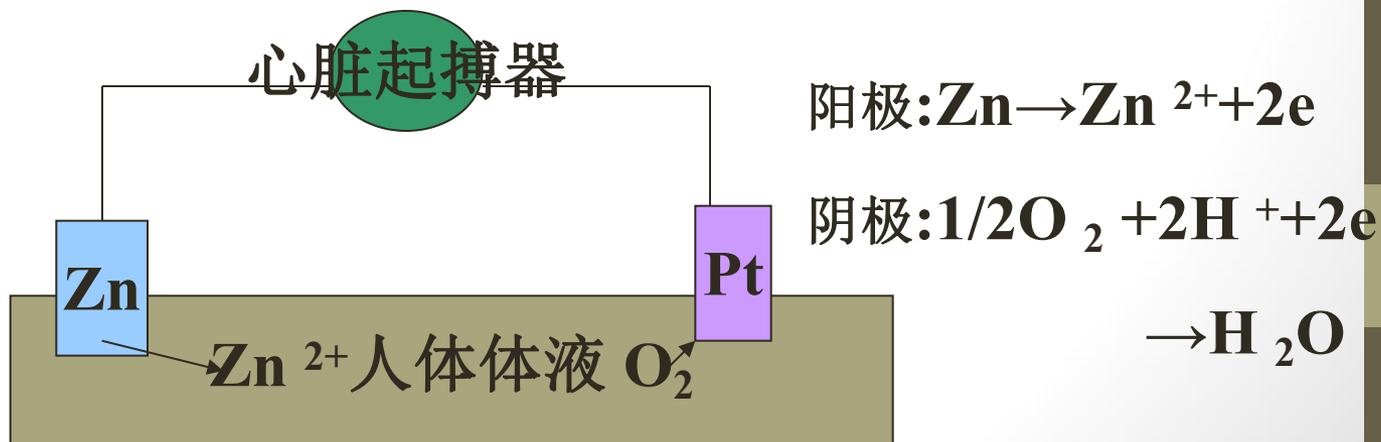


例：汞电池、银电池——（纽扣电池）

心脏起搏器的工作原理

正常人的心脏跳动是由心跳中枢控制，心跳中枢是天然起搏器，产生每秒约72次的脉冲，使心脏有规律的跳动。由于疾病、药物会创伤，神经传到刺痛受损，导致心律失调，甚至停跳。

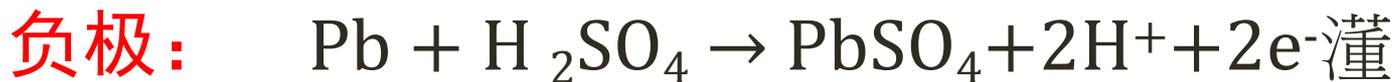
心脏起搏器式有微型电池驱动的电脉冲发生器，由它控制产生每秒约72次的电脉冲来控制心脏有规律的跳动。驱动人工心脏起搏器的电流只需 10^{-5} — 10^{-6} A。科学家设计人体电池供给起搏器能量。使用年限一年。



二次电池(可充电电池)

1. 铅酸蓄电池 (1860年)

铅酸蓄电池的构成如下： E^{\ominus}



铅蓄电池将析氧超电势大的 PbO_2 与析氢超电势大的 Pb 组合, 使电池具有高的电压.

铅酸蓄电池, 优点: 电动势较高, 内阻小, 使用温度范围大, 原料丰富, 价格低, 电量和电能效率高。缺点是: 板极强度差, 怕震动, 且笨重, 充电时有酸雾, 自放电强烈, 并有 H_2 放出。如不注意易引起爆炸。这种电池广泛用于汽车、拖拉机、小型运输车、实验室等。

2. 镉镍电池



$$E^\ominus = +0.490\text{V}$$



镹 电解液为碱液的碱性蓄电池广泛用作航天电源。这一类电池包括镍—镹蓄电池、银—镹蓄电池和银—锌蓄电池。其中银—锌电池是五十年代出现的一种高能电池，它的比能量高，为铅蓄电池的4~5倍，它能大电流放电，放电电压平稳，自放电较小，有良好的机械性能，缺点是原料价格贵，内部易短路。主要用在宇宙航行、人造卫星、火箭、导弹和高空飞行。

3. 锂离子电池

锂离子电池：具有石墨结构的碳材料——负极，
采用锂与过渡金属的复合氧化物——正极。

锂离子电池是一种可充电电池，它主要依靠锂离子在正极和负极之间移动来工作。在充放电过程中，Li⁺ 在两个电极之间往返嵌入和脱嵌：充电时，Li⁺从正极脱嵌，经过电解质嵌入负极，负极处于富锂状态；放电时则相反。一般采用含有锂元素的材料作为电极的**电池**。是现代高性能电池的代表。

正极反应：放电时锂离子嵌入；充电时锂离子脱嵌。

充电时： $\text{LiFePO}_4 \rightarrow \text{Li}_{1-x}\text{FePO}_4 + x\text{Li}^+ + x\text{e}^-$

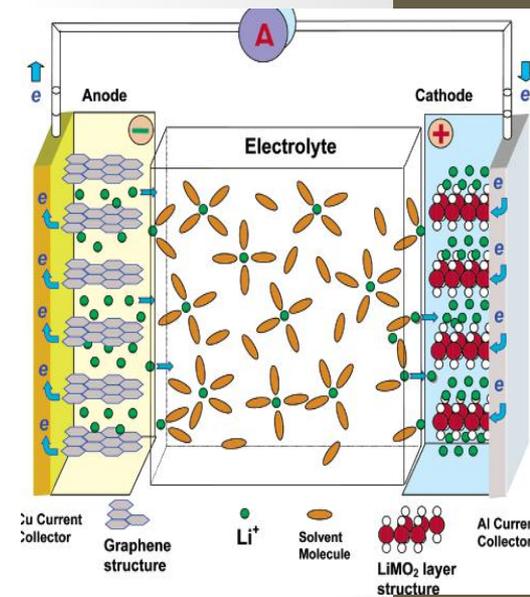
放电时： $\text{Li}_{1-x}\text{FePO}_4 + x\text{Li}^+ + x\text{e}^- \rightarrow \text{LiFePO}_4$

负极反应：放电时锂离子脱插，充电时锂离子插入。

充电时： $x\text{Li}^+ + x\text{e}^- + 6\text{C} \rightarrow \text{Li}_x\text{C}_6$

放电时： $\text{Li}_x\text{C}_6 \rightarrow x\text{Li}^+ + x\text{e}^- + 6\text{C}$

锂离子电池由于它的高容量、轻重量、高电压、无记忆效应、不污染环境等优点，很快为人们所接受，并迅速占领了电池市场。锂离子电池目前主要应用于移动电话、数码相机、笔记本电脑，摄像机和电动工具等便携式的电子产品，预计将来还将广泛应用于电动汽车、储备电源、军事航天等多种新兴的重要领域



3. 燃料电池

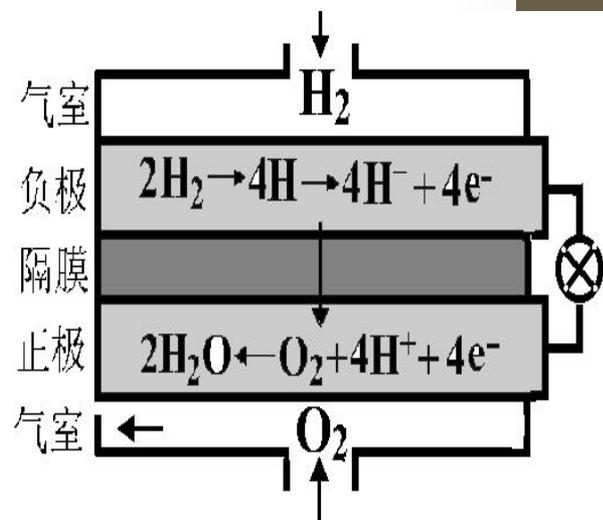
燃料电池是一种可连续工作、能把燃料氧化的化学能直接转化为电能电学装置。其特点是电极的反应物质（提供化学能的燃料和氧化剂）储存在电池的外部，可以根据需要连续加入，产物则随时排出。电极本身在工作时并不消耗和变化。而一般化学电源，反应物质在电池体内，因而容量受电池体积和重量的限制。燃料电池的能量转换效率不受卡诺循环限制，能量利用率高得多，反应比较安全可靠，不会产生严重的污染。

科学家预言，燃料电池将成为本世纪世界上获得电力的重要途径

氢氧燃料电池 $H_2 + O_2 = H_2O(1)$



燃料电池 (-) 燃料 || 电解质 || 氧化剂 (+)



特点：能量转换率高 减少大气污染 比能量高 高度稳定性

练习与思考(判断题):

1. 通常把溶解在水或其它溶剂中具有电离性质的物质称为电解质
2. 离子导体的电阻随温度的升高而增大
3. 凡是离子都带有电荷, 因此它在溶液中的移动现象都称为离子的电迁移现象.
4. 在电迁移过程中, 溶液中正、负离子传递的电量恰等于流过电极的电量.
5. 离子淌度或离子电迁移率即为离子的运动速率
6. 使用法拉第定律需注意温度和压力的条件
7. 若在通电的电解质溶液中正、负离子的移动速率不同, 电荷不同, 则他们分担导电任务的百分数也不相同

8. 因为溶液是电中性的, 溶液中正负离子所带的电量相等, 所以正负离子的迁移数也相等
9. 离子的迁移数与离子迁移的速率成正比, 当温度、浓度及某正离子的运动速率为一定时, 其迁移数也一定.
10. 离子的迁移数是指该离子分担导电任务的分数, 同一种离子在不同电解质中的迁移数总是相同
11. 溶液中所有正负离子的迁移数之和必定是1.
12. 在温度、电位梯度相同的情况下, 无限稀释的氯化钾、氯化氢、氯化钠三种溶液中, 氯离子的运动速率相同, 但氯离子的迁移数不同
13. 对只含有单一电解质所电离的正负离子溶液, 离子的淌度越大, 其迁移数也越大; 但在混合电解质溶液中, 离子淌度大的其迁移数不一定也大.

14. 一定温度下的稀溶液，电解质摩尔电导率随溶液浓度减少而减少。
15. 对于强电解质水溶液，其电导率随浓度的增加而增加。
16. 在水溶液中，带有相同电荷数的离子，其离子半径越大，则其迁移率和离子的摩尔电导率越小。
17. 离子的摩尔电导率与其价数有关，价数越高，离子的摩尔电导率越小，反之亦然。
18. 离子独立运动定律是指溶液中每一种离子是独立移动的，不受其他离子的影响。
19. 浓度极稀的强电解质溶液的摩尔电导率与其浓度的平方根基本成直线关系。

20. 在恒温、恒压、可逆的放电过程中，电池所吸收的热量等于 $T\Delta S$ 。
21. 电池的电动势随电池反应的计量系数不同而变化。
22. . 已知电池 $\text{Ag}|\text{Ag}^+||\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}$ 的
 $\phi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0.761$ 伏； $\phi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = 0.799$ 伏；能产生的标准电动势为1.560伏。
23. 当电池的标准电动势大于零时，表示电池反应能自发进行。
24. 某电池在可逆情况下放电，当 $(\partial E/\partial T)_p > 0$ 时，电池放热。
25. 恒温、恒压下， $\Delta G > 0$ 的反应不能进行。
26. 等温、等压的实际放电过程中，电池热效应 $Q_p = \Delta_r H_m$
27. 电池的电动势随电池反应的计量系数不同而不同。
28. 常用的甘汞电极有三种，即饱和甘汞电极、摩尔甘汞电极和0.1mol甘汞电极，因三者浓度不同，所以他们的标准电极电位不相等。

29. 电池在不可逆放电时端电压小于可逆电池电动势，在有电流通过电解池时，外加电压必大于可逆电池电动势。
30. 电极电势是指待测电极和标准氢电极构成电池的电动势，是一相对值。
31. 能斯特（Nernst）方程表达了可逆电池的电动势与温度及有关物质的浓度或活度的关系
32. 电解时两种离子同时析出的条件是两种离子的析出电位相等。
33. 在一定温度下，用相同铂电极电解1mol NaOH水溶液和H₂SO₄水溶液的理论分解电压不相同。
34. 超电势的大小反映了电极极化程度的强弱，浓差极化越大，阴极电位越来越正、阳极电位越来越负。
35. 为了控制氢气的析出，使金属活动顺序在氢以上的金属能从溶液中析出来，应选择氢超电势大的材料做电极。
36. 一贮水铁箱上被腐蚀了一个洞，今用一金属片焊接在洞外面以堵漏，为了延长铁箱的寿命，可选用金属铜片。

6. 将BaSO₄溶于下列溶液中，溶解度最大的是

(a) 0.1 mol·dm⁻³ NaCl 水溶液

(b) 0.1 mol·dm⁻³ Na₂SO₄ 水溶液

(c) H₂O

(d) 0.1 mol·dm⁻³ Cu(NO₃)₂ 水溶液

7. 在298 K时，当 H₂SO₄ 溶液的浓度从 0.01 mol·kg⁻¹ 增加到 0.1 mol·kg⁻¹ 时，其电导率 k 和摩尔电导率 L_m 的变化分别为

(A) k 减小， L_m 增加

(B) k 增加， L_m 增加

(C) k 减小， L_m 减小

(D) k 增加， L_m 减小

8. 有下面四种电解质溶液，浓度均为 0.01 mol·dm⁻³，现已按它们的摩尔电导率 L_m 的值，由大到小排了次序。请判定下面正确的是 ()

(A) NaCl > KCl > KOH > HCl

(B) HCl > KOH > KCl > NaCl

(C) HCl > NaCl > KCl > KOH

(D) HCl > KOH > NaCl > KCl

9. 有4个浓度都是 0.01 mol·kg⁻¹ 的电解质溶液，其中离子平均活度因子最大的是

(A) KCl

(B) CaCl₂

(C) Na₂SO₄

(D) AlCl₃

10. 用同一电导池，分别测定浓度为 (1) 0.01 mol·kg⁻¹ 和 (2) 0.1 mol·kg⁻¹ 的两个电解质溶液，其电阻分别为 1000 Ω 和 500 Ω ，则 (1) 与 (2) 摩尔电导率之比为

(A) 1: 5

(B) 5: 1

(C) 10: 5

(D) 5: 10

11. 下述表述不正确的是

- (a) 能斯特 (Nernst) 方程适用于可逆电池
- (b) 能斯特 (Nernst) 方程不适用于有极化存在的电池
- (c) 能斯特 (Nernst) 方程表达了可逆电池的电动势与温度及有关物质的浓度或活度的关系
- (d) 能斯特 (Nernst) 方程反映了原电池的电动势与温度的变化关系

12. 盐桥中的电解质, 除了不能和电极溶液发生化学反应外, 在下列条件中: (1)阴、阳离子的迁移速度很大; (2)阴、阳离子的浓度很大; (3)阴、阳离子的迁移速度几乎相等; (4)阴、阳离子的浓度很小。需满足的条件是

- (a) (1), (2) (b) (3), (4) (c) (1), (4) (d) (2), (3)

13. 某电池在298 K、标准压力下可逆放电的同时, 放出 100 J 的热量, 则该电池反应的焓变为:

- (A) $\Delta_r H = 100 \text{ J}$ (B) $\Delta_r H > 100 \text{ J}$ (C) $\Delta_r H < -100 \text{ J}$ (D) $\Delta_r H = -100 \text{ J}$

14. 一贮水铁箱上被腐蚀了一个洞, 今用一金属片焊接在洞外面以堵漏, 为了延长铁箱的寿命, 选用哪种金属片为好?

- (a)铜片 (b)铁片 (c)镀锡铁片 (d)锌片

15 电解时, 在阳极上首先发生氧化作用而放电的是

- (a)标准电极电势最大 (B)考虑极化后实际不可逆电极电势最大者
(D)标准电极电势最小者 (C)考虑极化后实际不可逆电极电势最小者

作业：



请你根据自己对电化课程所学内容的理解，对课程学习的基本内容做一简单总结，包括所涉及的基本定律及公式。并至少举出三个以上的例子说明电化原理、定律、公式的应用。

（请将作业写在作业纸上）