

“电解与极化”作业点评

1. 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

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

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

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

$$= E_{\text{阳, 可逆}} - E_{\text{阴, 可逆}} + \eta_{\text{阳}} + \eta_{\text{阴}} + IR$$

$$= \{1.229 - 0 + 0.708 + 0.118 + 1 \times 10^{-3} \times 100\} \text{V}$$

$$= 2.155\text{V}$$

【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。

2. 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

$$E_{\text{Ag}^+|\text{Ag, 析出}} = 0.7991\text{V} + \frac{RT}{F} \ln 0.05 = 0.7224\text{V}$$

$$E_{\text{Fe}^{2+}|\text{Fe, 析出}} = -0.4402\text{V} + \frac{RT}{2F} \ln 0.01 = -0.4994\text{V}$$

$$E_{\text{Cd}^{2+}|\text{Cd, 析出}} = -0.4029\text{V} + \frac{RT}{2F} \ln 0.001 = -0.4916\text{V}$$

$$E_{\text{Ni}^{2+}|\text{Ni, 析出}} = -0.250\text{V} + \frac{RT}{2F} \ln 0.1 = -0.280\text{V}$$

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

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

$$E_{\text{H}^+|\text{H}_2, \text{析出}} (\text{Ag 上}) = \{-0.1775 - 0.20\} \text{V} = -0.3775\text{V}$$

$$E_{\text{H}^+|\text{H}_2, \text{析出}} (\text{Ni 上}) = \{-0.1775 - 0.24\} \text{V} = -0.4175\text{V}$$

$$E_{\text{H}^+|\text{H}_2, \text{析出}} (\text{Fe 上}) = \{-0.1775 - 0.18\} \text{V} = -0.3575\text{V}$$

$$E_{\text{H}^+|\text{H}_2, \text{析出}} (\text{Cd 上}) = \{-0.1775 - 0.30\} \text{V} = -0.4775\text{V}$$

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。

3. 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

$$\begin{aligned} E_{\text{Ag}^+|\text{Ag}} &= E_{\text{Ag}^+|\text{Ag}}^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Ag}^+} = [0.7991 + \frac{RT}{F} \ln(1 \times 10^{-8})] \text{V} \\ &= 0.3255\text{V} \end{aligned}$$

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

$$\begin{aligned} 0.3255\text{V} &= E_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Cu}^{2+}} \\ &= 0.337\text{V} + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Cu}^{2+}} \end{aligned}$$

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。

4. 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。

$$\begin{aligned} \text{对于 } \text{Fe}^{2+} | \text{Fe} \text{ 电极, } E_{\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}} &= E_{\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}}^0 + \frac{0.0592}{2} \lg a_{\text{Fe}^{2+}} \\ &= \{-0.440 + 0.0592 \lg a_{\text{Fe}^{2+}}^{1/2}\} \text{V} \end{aligned}$$

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

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

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

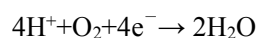
$$\frac{a_{\text{Fe}^{2+}}^{1/2}}{a_{\text{Fe}^{3+}}^{1/3}} = 6.61 \times 10^6$$

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

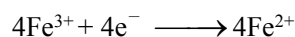
【点评】 若考虑 O_2 的影响, 会得到怎样的结果?

5. 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。



$$\begin{aligned} E_1 &= E_1^{\ominus} + \frac{RT}{4F} \ln \left(\frac{p_{\text{O}_2}}{p^{\ominus}} a_{\text{H}^+}^4 \right) \\ &= \left\{ 1.229 + \frac{0.0592}{4} \lg \left(\frac{p_{\text{O}_2}}{p^{\ominus}} a_{\text{H}^+}^4 \right) \right\} \text{V} \end{aligned}$$



$$\begin{aligned} E_2 &= E_2^{\ominus} + \frac{RT}{4F} \ln \left(\frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}} \right)^4 \\ &= \left\{ 0.771 + 0.0592 \lg \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}} \right\} \text{V} \end{aligned}$$

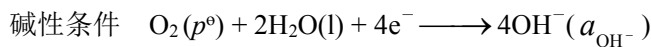
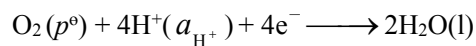
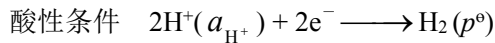
当 $E_1 = E_2$ 时, 则 $\lg \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}} = \frac{1.229 - 0.771}{0.0592} + \frac{1}{4} \lg 0.2 - \text{pH}$

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。

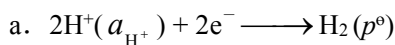
【点评】 综合例 10~12，能理解实验室在酸性条件下配制 Fe^{2+} 溶液，须放置铁钉的原理吗？

6. 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：

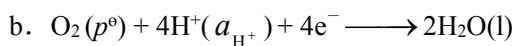


所谓金属腐蚀是指金属表面附近能形成离子的活度至少为 10^{-6} 。现有如下六种金属：Au、Ag、Cu、Fe、Pb 和 Al，在下列 pH 条件下哪些金属会被腐蚀？(1) pH=1 的强酸性溶液；(2) pH=14 的强碱性溶液；(3) pH=6 的微酸性溶液；(4) pH=8 的微碱性溶液。设温度为 298.15K，所需的 $E_{\text{电极}}^0$ 请自己查阅，所有的活度因子均为 1。

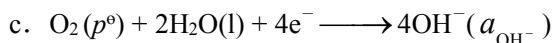
解 发生还原作用的电极电势分别为



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



$$E_{\text{b}} = E_{\text{O}_2|\text{H}^+, \text{H}_2\text{O}}^0 - \frac{RT}{F} \ln \frac{1}{a_{\text{H}^+}} = \{1.23 - 0.0592\text{pH}\} \text{V}$$



$$E_{\text{c}} = E_{\text{O}_2|\text{OH}^-, \text{H}_2\text{O}}^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{OH}^-} = E_{\text{O}_2|\text{OH}^-, \text{H}_2\text{O}}^0 - \frac{RT}{F} \ln \frac{K_{\text{w}}}{a_{\text{H}^+}} = \{1.23 - 0.0592\text{pH}\} \text{V}$$

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

$$\text{为} \quad E_{\text{M}^{z+}|\text{M}} = E_{\text{M}^{z+}|\text{M}}^0 + \frac{RT}{zF} \ln a_{\text{M}^{z+}}$$

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

则各假设电极的电极电势分别为:

$$\begin{aligned}
 E_{\text{Au}^{3+}|\text{Au}} &= \left\{ 1.420 - \frac{0.355}{3} \right\} \text{V} = 1.302 \text{V} \\
 E_{\text{Ag}^{+}|\text{Ag}} &= \left\{ 0.7994 - \frac{0.355}{1} \right\} \text{V} = 0.444 \text{V} \\
 E_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}} &= \left\{ 0.337 - \frac{0.355}{2} \right\} \text{V} = 0.160 \text{V} \\
 E_{\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}} &= \left\{ -0.440 - \frac{0.355}{2} \right\} \text{V} = -0.618 \text{V} \\
 E_{\text{Pb}^{2+}|\text{Pb}} &= \left\{ -0.1265 - \frac{0.355}{2} \right\} \text{V} = -0.304 \text{V} \\
 E_{\text{Al}^{3+}|\text{Al}} &= \left\{ -1.660 - \frac{0.355}{3} \right\} \text{V} = -1.778 \text{V}
 \end{aligned}$$

(1) 当 $\text{pH}=1$, 且无 $\text{O}_2(\text{g})$ 存在时, $E_a = -0.0592 \text{V}$, 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 $\text{pH}=1$, 且有 $\text{O}_2(\text{g})$ 存在时, $E_b = 1.17 \text{V}$, 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 $\text{O}_2(\text{g})$ 存在时的电池电动势均大大超过无 $\text{O}_2(\text{g})$ 存在时的电池电动势, 因此在酸性条件下、又有 $\text{O}_2(\text{g})$ 存在时, 耗氧腐蚀要比析氢腐蚀严重得多。

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

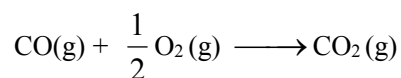
(3) 当 $\text{pH}=6$, 且无 $\text{O}_2(\text{g})$ 存在时, $E_a = (-0.0592 \times 6) \text{V} = -0.3552 \text{V}$, 这样 $E = E_a - E_{M^{z+}|M} > 0$ 的原电池对应的 Al 、 Fe 可能被腐蚀;

当 $\text{pH}=6$, 且有 $\text{O}_2(\text{g})$ 存在时, $E_b = (1.23 - 0.0592 \times 6) \text{V} = 0.875 \text{V}$, 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 $\text{pH}=8$ 时, $E_c = 0.756 \text{V}$, 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。

7. 将 CO 与 O_2 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 $W_{\text{电}} = \Delta_r G_m^\ominus = -257.19 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

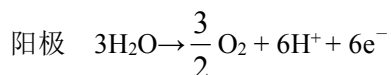
因此,卡诺机做功占燃料电池所做电功分数为

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

【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?

8. 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% H_2SO_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?

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



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

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

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

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

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

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

【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。