

## 第九章 电解与极化作用

### 一、选择题

1. 电解金属盐的水溶液时，在阴极上： ( )
  - (A) 还原电势愈正的粒子愈容易析出
  - (B) 还原电势与其超电势之代数和愈正的粒子愈容易析出
  - (C) 还原电势愈负的粒子愈容易析出
  - (D) 还原电势与其超电势之和愈负的粒子愈容易析出
2. 电解时，在阳极上首先发生氧化作用而放电的是： ( )
  - (A) 标准还原电势最大者
  - (B) 标准还原电势最小者
  - (C) 考虑极化后，实际上的不可逆还原电势最大者
  - (D) 考虑极化后，实际上的不可逆还原电势最小者
3. 下列关于燃料电池效率  $\eta$  的说法错误的是： ( )
  - (A)  $\eta$  小于 1
  - (B)  $\eta$  可以大于 1
  - (C)  $\eta$  等于 1
  - (D)  $\eta$  不可能大于 1

### 二、填空题

1. 酸性介质的氢-氧燃料电池，其正极反应为\_\_\_\_\_，负极反应为\_\_\_\_\_。
2. 电解过程中，极化作用使消耗的电能\_\_\_\_\_；在金属的电化学腐蚀过程中，极化作用使腐蚀速度\_\_\_\_\_。
3. 从能量的利用上看，超电势的存在有其不利的方面。但在工业及分析等方面，超电势的现象也被广泛的应用，试举出二个利用超电势的例子\_\_\_\_\_，\_\_\_\_\_。
4. 超电势测量采用的是三电极体系，即研究电极、辅助电极和参比电极，其中辅助电极的作用是\_\_\_\_\_，参比电极的作用是\_\_\_\_\_。
5. 氢气在金属电极上析出时，根据条件不同，超电势随电流密度变化关系分别可用  $\eta = \omega j$  或  $\eta = a + b \lg j$  表示，前者适用于\_\_\_\_\_情况，而后者适用于\_\_\_\_\_情况。
6. 为了防止金属的腐蚀，在溶液中加入阳极缓蚀剂，其作用是\_\_\_\_\_极极化程度。(填①增加②降低③阳④阴)

### 三、计算题

1. 用 Pt 做电极电解  $\text{SnCl}_2$  水溶液，在阴极上因  $\text{H}_2$  有超电势故只析出  $\text{Sn}(s)$ ，在阳极上析出  $\text{O}_2$ ，已知  $\alpha_{\text{Sn}^{2+}}=0.10$ ， $\alpha_{\text{H}^+}=0.010$ ，氧在阳极上析出的超电势为

0.500 V, 已知:  $\phi^{\ominus}(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) = -0.140 \text{ V}$ ,  $\phi^{\ominus}(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1.23 \text{ V}$ 。

(1) 写出电极反应, 计算实际分解电压。

(2) 若氢在阴极上析出时的超电势为 0.500 V, 试问要使  $\alpha_{\text{Sn}^{2+}}$  降至何值时, 才开始析出氢气? (答案 (1)  $E_{\text{分解}} = 1.78 \text{ V}$  (2)  $\alpha(\text{Sn}^{2+}) = 2.9 \times 10^{-14}$ )

2. 298 K 时, 用 Pb 为电极来电解  $0.100 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$  ( $\gamma_{\pm} = 0.265$ )。在电解过程中, 把 Pb 阴极与另一摩尔甘汞电极相联接, 当 Pb 阴极上氢开始析出时, 测得  $E_{\text{分解}} = 1.0685 \text{ V}$ , 试求  $\text{H}_2$  在 Pb 电极上的超电势 ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  只考虑一级电离), 已知摩尔甘汞电极的氢标电势  $\phi_{\text{甘汞}} = 0.2800 \text{ V}$ 。(答案 0.6952 V)

3. 298 K,  $p^{\ominus}$  时, 以 Pt 为阴极, C (石墨) 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, (设活度系数均为 1, 已知  $\phi^{\ominus}(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) = -0.402 \text{ V}$ ,  $\phi^{\ominus}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0.337 \text{ V}$ ,  $\phi^{\ominus}(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1.36 \text{ V}$ ,  $\phi^{\ominus}(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}, \text{H}^+) = 1.229 \text{ V}$ ) (不考虑水解) 试问:

(1) 何种金属先在阴极析出?

(2) 第二种金属析出时, 至少须加多少电压?

(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若干?

(4) 事实上  $\text{O}_2(\text{g})$  在石墨上是有超电势的, 若设超电势为 0.6 V, 则阳极首先应发生什么反应? (答案 (1) 阴极上首先是  $\text{Cu}^{2+}$  还原成 Cu。(2)  $E_{\text{分解}} = 1.6075 \text{ V}$  (3)  $[\text{Cu}^{2+}] = 0.103 \times 10^{-26} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  (4) 阳极上先发生  $\text{H}_2\text{O}$  氧化反应。)

4. 298 K 时, 用 Pt 阳极 Cu 阴极电解  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ CuSO}_4$  溶液, 电极的面积为  $50 \text{ cm}^2$ , 电流保持在 0.040A, 并采取措施, 使浓差极化极小。若电解槽中含  $1 \text{ dm}^3$  溶液, 试问至少电解多少时间后,  $\text{H}_2$  才会析出? 此时剩余  $\text{Cu}^{2+}$  的浓度为多少? 设活度系数均为 1。已知氢在铜上之  $\eta = a + b \lg j$ ,  $a = 0.80 \text{ V}$ ,  $b = 0.115 \text{ V}$ ,  $\phi^{\ominus}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0.337 \text{ V}$ 。(答案  $[\text{Cu}^{2+}] = 1.6 \times 10^{-28} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  电解需时:  $t = 134 \text{ h}$ )

## 第九章电解与极化作用参考答案

### 一、选择题

1B 2D 3D

### 一、填空题

1. 正:  $\frac{1}{2} \text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2\text{O}$ , 负:  $\text{H}_2 - 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{H}^+$

2. 增加; 减少

3. 极谱分析的滴汞电极, 铅蓄电池的充电, 氯碱工业, 电镀杂质的分离等。

4. 提供电流, 使研究电极极化; 测量超电势值。

5. 低超压, 高超压

6. ①③