

第十章 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 η 的说法错误的是: ()
(A) η 小于 1 (B) η 可以大于 1 (C) η 等于 1 (D) η 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_____极化程度。(填①增加②降低③阳极④阴极)

三、计算题

1. 用Pt做电极电解 SnCl_2 水溶液, 在阴极上因 H_2 有超电势故只析出 Sn(s) , 在阳极上析出 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: $\phi^\ominus(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn})=-0.140$ V, $\phi^\ominus(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})=1.23$ 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?
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 $E_{\text{分解}}=1.0685$ V, 试求 H_2 在Pb电极上的超电势(H_2SO_4 只考虑一级电离), 已知摩尔甘汞电极的氢标电势 $\phi_{\text{甘汞}}^\ominus=0.2800$ V。
3. 298 K, p^\ominus 时, 以 Pt为阴极, C (石墨) 阳极, 电解含 CdCl_2 ($0.01 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$) 和 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 $\phi^\ominus(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd})=-0.402$ V, $\phi^\ominus(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})=0.337$ V, $\phi^\ominus(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-)=1.36$ V, $\phi^\ominus(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}, \text{H}^+)=1.229$ 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 $O_2(g)$ 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？

4.298 K时，用Pt阳极Cu阴极电解 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ CuSO_4 溶液，电极的面积为 50 cm^2 ，电流保持在 $0.040 A$ ，并采取措施，使浓差极化极小。若电解槽中含 1 dm^3 溶液，试问至少电解多少时间后， H_2 才会析出？此时剩余 Cu^{2+} 的浓度为多少？设活度系数均为 1。已知氢在铜上之 $\eta = a + b \lg j$ ， $a = 0.80 V$ ， $b = 0.115 V$ ， $\phi^\ominus(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0.337 V$ 。

第十章 电解与极化作用参考答案

一、选择题

1B 2D 3D

二、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

三、计算题

1. (1) $E_{\text{分解}} = 1.78 \text{ V}$ (2) $\alpha(\text{Sn}^{2+}) = 2.9 \times 10^{-14}$

2. 0.6952 V

3. (1) 阴极上首先是 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 H_2O 氧化反应 。

4. $[\text{Cu}^{2+}] = 1.6 \times 10^{-28} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 电解需时: $t = 134 \text{ h}$