

化学制药专业中物理化学课后习题答案

第八章电化学

三. 思考题参考答案

1. 什么是正极？什么是负极？两者有什么不同？什么是阴极？什么是阳极？两者有什么不同？

答：比较电池中两个电极的电极电势，电势高的电极称为正极，电势低的电极称为负极。电流总是从电势高的正极流向电势低的负极，电子的流向与电流的流向刚好相反，是从负极流向正极。

根据电极上进行的具体反应，发生还原作用的电极称为阴极，发生氧化作用的电极称为阳极。在原电池中，阳极因电势低，所以是负极。阴极因电势高，所以是正极；在电解池中，阳极就是正极，阴极就是负极。

2. 电解质溶液的电导率随着电解质浓度的增加有什么变化？

答：要分强电解质和弱电解质两种情况来讨论。电解质溶液的电导率是指单位长度和单

HCl, H₂SO₄, NaOH 等，溶液浓度位截面积的离子导体所具有的电导。对于强电解质，如

24

越大，参与导电的离子越多，则其电导率会随着浓度的增加而升高。但是，当浓度增加到一定程度后，由于电解质的解离度下降，再加上正、负离子之间的相互作用力增大，离子的迁移速率降低，所以电导率在达到一个最大值后，会随着浓度的升高反而下降。对于中性盐，如 KCl 等，由于受饱和溶解度的限制，在到达饱和浓度之前，电导率随着浓度的增加而升高。

对于弱电解质溶液，因为在一定温度下，弱电解质的解离平衡常数有定值，所以在电解质的浓度增加的情况下，其离子的浓度还是基本不变，所以弱电解质溶液的电导率随浓度的变化不显著，一直处于比较低的状态。

3. 电解质溶液的摩尔电导率随着电解质浓度的增加有什么变化？

答：要分强电解质和弱电解质两种情况来讨论。电解质溶液的摩尔电导率是指，将含有 1 mol 电解质的溶液，置于相距为单位距离的两个电极之间所具有的电导。由于溶液中导电物质的量已给定，都为 1mol，所以，对于强电解质，当浓度降低时，正负离子之间的相互作用减弱，正、负离子的迁移速率加快，溶液的摩尔电导率会随之而升高。但不同的电解质，摩尔电导率随着浓度的降低而升高的程度也大不相同。当浓度降到足够低时，摩尔电导

率与浓度之间呈线性关系，可用公式表示为 $\Lambda_m = \Lambda_m^\infty - k c$ 。所以强电解质的无限稀释的摩尔电导率可以用外推到 $c \rightarrow 0$ 得到。

对于弱电解质溶液，因为在一定温度下，弱电解质的解离平衡常数有定值，在电解质的浓度下降的情况下，其离子的浓度基本不变，所以弱电解质溶液的摩尔电导率在一般浓度下，随浓度的变化不显著，一直处于比较低的状态。直到溶液的浓度很稀薄时，由于正负离子之间的相互作用减弱，摩尔电导率随着浓度的降低开始升高，但不成线性关系，当溶液很稀很稀时，摩尔电导率随着浓度的降低迅速升高，到 $c \rightarrow 0$ 时，弱电解质溶液的离子无限稀释的摩尔电导率与强电解质的一样。所以弱电解质的无限稀释的摩尔电导率可以用离子的无限稀释的摩尔电导率的加和得到，即 $\Lambda_m^\infty = \Lambda_m^\infty + \Lambda_m^\infty$ 。

4. 在温度、浓度和电场梯度都相同的情况下，氯化氢、氯化钾、氯化钠三种溶液中，氯离子的运动速度是否相同？氯离子的迁移数是否相同？

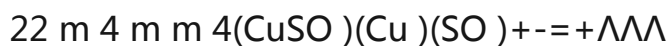
答：因为温度、浓度和电场梯度都相同，所以三种溶液中氯离子的运动速度是基本相同的，但氯离子的迁移数不可能相同。迁移数是指离子迁移电量的分数，因为氢离子、钾离子、钠离子的运动速度不同，迁移电量的能力不同，所以相应的氯离子的迁移数也就不同。

5. 为什么氢离子和氢氧根离子的电迁移率和摩尔电导率的数值比同类离子要大得多？答：因为氢离子和氢氧根离子传导电流的方式与其它离子不同，它们是依靠氢键来传递的，所以特别快。它们传导电流时，不是靠离子本身的迁移，而是依靠氢键和水分子的翻转来传导电荷的。如果在非水溶液中，氢离子和氢氧根离子就没有这个优势。

6. 强电解质如 4CuSO_4 , 2MgCl_2 等, 在其溶液的浓度不是太大的情况下, 电解质的摩尔电导率与它的离子摩尔电导率之间是什么关系?

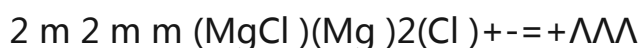
答: 在溶液不太浓时, 可以近似认为强电解质是完全解离的, 其摩尔电导率就等于离子摩尔电导率的加和。但对于组成离子的电价数大于1, 特别是在正、负离子的电价不对称时, 在选取基本单元时要注意使粒子的荷电量相同, 若粒子的荷电量不同时, 要在前面乘以因子, 使等式双方相等。现用以下例子来表明它们之间的关系:

对于 AB -型的对称电解质, 它们之间的关系比较简单, 如



$\Lambda\Lambda$

对于 2AB -型的不对称电解质, 由于正负离子的电价数不同, 要注意选取荷电量相同的粒子作为基本单元, 若荷电量不同, 要在前面乘以因子, 如



$\Lambda\Lambda$ 7. 在电解质溶液中, 如果有 i 种离子存在, 则溶液的总电导应该用如下的哪个计算式计算?

$$\Lambda = \sum_i \lambda_i$$

i

$\Lambda = \sum_i \lambda_i$ 答: 应该用(1)式计算。因为溶液的总电导等于各个离子电导的加和, 即

$$\Lambda = \sum_i \lambda_i$$

$$\Lambda = \sum_i \lambda_i$$

$\Lambda = \sum_i \lambda_i$ 在溶液中, 离子是以并联形式存在的, 而不是以串联形式存在的, 总的电阻不可能等于所有离子电阻的加和。

8. 标准电极电势是否就等于电极与周围活度为 1 的电解质溶液之间的电势差?

答: 不是。由于电极表面性质比较复杂, 电极与周围电解质溶液之间的真实电势差是无法测量的。现在把处于标准状态下的电极 (即

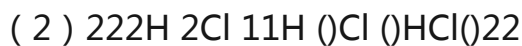
待测电极)与标准氢电极组成电池,将待测电极作还原极(即正极),并规定标准氢电极的电极电势为零,这样测出的电池电动势就作为待测电极的电极电势,称为标准氢标还原电极电势,简称为标准电极电势,用符号 Ox|Red E

表示。

9. 为什么标准电极电势的值有正有负?

答:因为规定了用还原电极电势,待测电极与氢电极组成电池时,待测电极放在阴极的位置,令它发生还原反应。但是比氢活泼的金属与氢电极组成电池时,实际的电池反应是金属氧化,氢离子还原,也就是说电池的书面表示式是非自发电池,电池反应是非自发反应,电动势小于零,所以电极电势为负值。如果是不如氢活泼的金属,则与氢电极组成的电池是自发电池,电极电势为正值。

10. 某电池反应可以写成如下两种形式,则所计算出的电动势 E,标准摩尔 Gibbs 自由能变化值和标准平衡常数的数值是否相同?



答:电动势 E 是电池的性质,不管电池反应中电子的计量系数是多少,电动势 E 总是相同的。如果从计算电池电动势的 Nernst 方程看,

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{zF} \ln a_v$$

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{zF} \ln a_v$$

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{zF} \ln a_v$$

a_v 项中的指数 B_v 之间,有固定的比例关系,所以电动势 E 有定值,即 $12E = E^\ominus$ 。

但是摩尔 Gibbs 自由能的变化值和标准平衡常数值却不同, r_m G_m 中的下标 “m” 是指反应进度为 1 mol 时的 Gibbs 自由能变化值,若化学方程式中的计量系数成倍数的关系,则当反应进度都等于 1 mol 时, r_m G_m 的值也成倍数的关系,即 r_{m,1} G_{m,1} = 2 r_{m,2} G_{m,2}。如果电池都处于标准状态,则标准摩尔 Gibbs 自由能变化值的关系也是 r_{m,1} G_{m,1} = 2 r_{m,2} G_{m,2}。}}

这个电池的反应就是 $2\text{H}_2\text{O}(l)$ 的生成反应，测定电池的标准可逆电动势 E

(或从标准电极电势表，查阅电极的标准电极电势，进行计算得到)，就可以计算 $2\text{H}_2\text{O}(l)$ 的标准摩尔生成 Gibbs 自由能 $\Delta_f G_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, l)$?

$\Delta_f G_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, l) = -zFE^\ominus = -13$. 设计合适的电池，计算 $24\text{HgSO}_4(s)$ 的溶度 (活度) 积常数 K_{sp}

。

答： $24\text{HgSO}_4(s)$ 的解离反应为 $2\text{Hg}^{2+} + 2\text{SO}_4^{2-}$ $24\text{HgSO}_4(s) \rightleftharpoons 2\text{Hg}^{2+} + 2\text{SO}_4^{2-}$

$+ 2\text{Hg}^{2+}$

$K_{sp} = a_{\text{Hg}^{2+}} a_{\text{SO}_4^{2-}}$ 是从第一类电极中来的，是由 $\text{Hg}(l)$ 氧化而来的，所以用 2Hg^{2+}

$2\text{Hg}^{2+} | \text{Hg}(l) | \text{Hg}^{2+}(a)$ 电极作阳极，再用一个难溶盐电极 24

$24\text{HgSO}_4(s) | \text{Hg}(l) | \text{Hg}^{2+}(a)$ 作阴极，因为 $24\text{HgSO}_4(s)$ 在还原时会放出 24SO_4^{2-} 。 2Hg^{2+} 和 24SO_4^{2-}

不能共存在一个容器内，中间要用盐桥隔开，所以设计的电池为 2Hg^{2+}

$2\text{Hg}^{2+} | 24\text{HgSO}_4(s) | \text{Hg}(l) | \text{Hg}^{2+}(a) || \text{SO}_4^{2-}(a) | \text{HgSO}_4(s) | \text{Hg}(l) | \text{Hg}^{2+}(a)$

该电池的净反应与 $24\text{HgSO}_4(s)$ 的解离反应一致 (读者可以自己检验一下)。

从标准电极电势表，查得两个电极的电极电势，得到电池的标准电动势 E^\ominus

，或用实验测定该电池处于标准态时的标准电动势 E^\ominus ，就可以计算难溶盐的活度积常数 K_{sp}

$\exp \frac{zE^\ominus}{RT} = K_{sp}$

14 . 为什么实际分解电压总要比理论分解电压高？

答：实际分解电压要克服三种阻力：

(1) 原电池的可逆电动势，这数值通常称为理论分解电压，其绝对值用 E^\ominus 表示；

(2) 由于两个电极上发生极化而产生的超电势 $a\eta$ 和 $c\eta$ ，通常称为不可逆电动势；

(3) 克服电池内阻必须消耗的电位降 IR 。所以实际分解电压为 $R a c E E I R \eta\eta = +$
++分解|| 这样，实际分解电压 E 分解一定大于理论分解电压 $R E$ ||。

15. 在电解池和原电池中，极化曲线有何异同点？

答：它们的相同点是：无论是在原电池还是在电解池中，随着电流密度的增加，阳极的实际析出电势不断变大，阳极的极化曲线总是向电势增大的方向移动；阴极的实际析出电势不断变小，阴极的极化曲线总是向电势减小的方向移动。

所不同的是，在电解池中，由于超电势的存在使实际分解电压变大，随着电流密度的增加，实际消耗的电能也不断增多。而在原电池中，由于超电势的存在，使电池的不可逆电动势小于可逆电动势，随着电流密度的增加，电池的不可逆电动势不断下降，对环境作电功的能力也下降。

16. 将一根均匀的铁棒，部分插入水中，部分露在空气中。经若干时间后，哪一部分腐蚀最严重？为什么？

答：在靠近水面的部分腐蚀最严重。因为在水下部分的铁棒，虽然有 $2CO(g)$ 和 $2SO(g)$ 等酸性氧化物溶于水中，使水略带酸性，但 H^+ 离子的浓度还是很低的，发生析氢腐蚀的趋势不大；铁棒露在空气中的部分，虽然与氧气接触，但无电解质溶液，构成微电池的机会较小；而在靠近水面的部分，既有氧气，又有微酸性的电解质溶液，所以很容易构成微电池，发生耗氧腐蚀，这样形成的原电池的电动势比在水中的析氢腐蚀的电动势大，因而这部分腐蚀最严重。

17. 以金属铂为电极，电解 Na_2SO_4 水溶液。在两极附近的溶液中，各滴加数滴石蕊试液，观察在电解过程中，两极区溶液颜色有何变化？为什么？

答：这实际是一个电解水的过程，硫酸钠仅仅起了导电的作用。电解时，在阳极上放出氧气，阳极附近氢离子的浓度变大，使石蕊试

液呈红色；在阴极上析出氢气，阴极附近氢氧根离子的浓度变大，使石蕊试液呈蓝色。

18. 为了防止铁生锈，分别电镀上一层锌和一层锡，两者防腐的效果是否一样？

答：在镀层没有被破坏之前，两种防腐的效果是一样的，镀层都起了将铁与环境中的酸性气体和水隔离的目的，防止微电池的形成，防止了铁被电化腐蚀。但是镀层一旦有破损，则两者的防腐效果就大不相同。

镀锡铁俗称马口铁，锡不如铁活泼。若将锡与铁组成原电池，则锡作阴极，称为阴极保护层，而铁作阳极，这样铁被腐蚀得更快。

镀锌铁俗称白铁，锌比铁活泼，组成原电池时，锌作阳极，称为阳极保护层，锌被氧化，而铁作阴极，仍不会被腐蚀。

19. 在氯碱工业中，电解 NaCl 的浓溶液，以获得氢气、氯气和氢氧化钠等化工原料。为什么电解时要用石墨作阳极？

答：若不考虑超电势的影响，在电解 NaCl 的水溶液时，根据电极电势的大小，在阳极上首先析出的是氧气，而不是氯气。由于氯气的工业价值比氧气高，所以利用氧气在石墨上析出时有很大的超电势，而氯气在石墨上析出的超电势很小，所以用石墨作阳极，在阳极上首先析出的是氯气，而不是氧气，可以利用氯气作为化工原料。

20. 氢-氧燃料电池在酸、碱性不同的介质中，它们的电池反应是否不同？在气体压力相同时，电池的电动势是否相同？

答：氢、氧燃料电池的电解质溶液可以是酸性，也可以是碱性，pH 在 1~14 的范围内，它们的电极反应虽不相同，但电池的净反应相同。在气体压力都等于标准压力时，其标准电动势都等于是 1.229 V。具体反应式和计算式如下：

(1) 假定是 pH 7 < 的酸性溶液

$2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ Pt | H₂(p) | H⁺(pH 7) | O₂(p) | Pt

负极，氧化 $2\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$

正极，还原 $\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$

电池净反应 (1) $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ E = 1.229 V

2O 21H ()O ()H O(l)2

p p + → 当 22H O p p p == 时 ,
++222

1O |H O,H H |H 1.229 V E E E E ==-- (2) 假定是 pH 7>的碱性溶液

222H 2O Pt |H ()|OH (pH 7) | O ()|Pt p p ->
负极, 氧化2

2H 2OH H ()2OH ()2H O(l)2e p a ---

+ → + 2OH |H 0.828 V E --- 正极, 还原22O 2OH 1O ()H O(l)2e

2OH ()2

p a ---++ → 2O |OH 0.401 V E --

电池净反应 (2) 222H 2O 21H ()O ()H O(l)2

p p +

→ 当 22H O p p p == 时 , 22

2O |OH OH |H (0.4010.828)V 1.229 V E E E E ---==--+= 四 . 概念题参考答案

概念题参考答案

1 . 按物质导电方式的不同而提出的离子型导体 , 下述对它特点的描述 , 哪一点是不正确的 ? ()

(A) 其电阻随温度的升高而增大 (B) 其电阻随温度的升高而减小

(C) 其导电的原因是离子的存在 (D) 当电流通过时在电极上有化学反应发生

答 : (A)。对于离子型导体 , 在温度升高时 , 离子的水合程度下降 , 溶液的黏度下降 , 电阻是变小的。

2 . 使 2000 A 的电流通过一个铜电解器 , 在 1 h 内 , 能得到铜的质量是 ()

(A) 10 g

(B) 100 g (C) 500 g

(D) 2 369 g 答 : (D)。用 Faraday 定律计算可得

(Cu)(Cu)Q m M zF

=

112000 A 3600 s 63.5 g mol⁻¹ 2 369 g 296500 C mol⁻¹ --?=??=??

3. 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 κ 和摩尔电导率 Λ_m 的变化分别为()

(A) κ 减小, Λ_m 增加 (B) κ 增加, Λ_m 增加

(C) κ 减小, Λ_m 减小 (D) κ 增加, Λ_m 减小

答: (D)。强电解质溶液的电导率, 随溶液浓度的增加而增加, 因为电导率只规定了电解质溶液的体积, 是单位立方体, 浓度大了, 导电离子多了, 电导率当然要增加。但是摩尔电导率只规定了电解质的量是 1 mol, 电极间的距离是单位距离, 但没有固定溶液的体积, 所以随溶液浓度的增加, 溶液体积变小, 离子间相互作用增加, 因而摩尔电导率减小。

4. 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) 的摩尔电导率之比为

()

(A) 1

5: (B) 5:1 (C) 105:

(D) 5:10 答: (B)。根据摩尔电导率的定义, $\kappa = \Lambda_m c$

$\Lambda_m = \kappa / c$, cell K | G A R

$\kappa = \Lambda_m c$, cell K 称为电导池常数, 同一电导池的电导池常数相同。所以电导率之比就等于电阻的反比, 代入摩尔电导率的定义式, 得

$\frac{\Lambda_m(1)}{\Lambda_m(2)} = \frac{\kappa(1)/c(1)}{\kappa(2)/c(2)} = \frac{500/0.01}{1000/0.1} = 5$

5. 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 Λ_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

答: (B)。这 4 种都是 1-1 价的强电解质, 当溶液的浓度相同时, 氢离子摩尔电导率最大, 其次是氢氧根离子, 因为氢离子和氢氧根离子是通过氢键导电的。钾离子的离子半径虽然要比钠离子的大, 但是

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：<https://d.book118.com/197035160025006036>