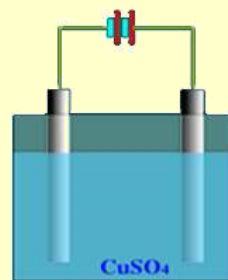


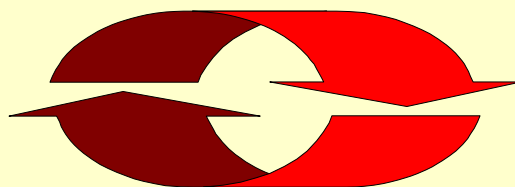
# 第九章 电化学

## 电 化 学



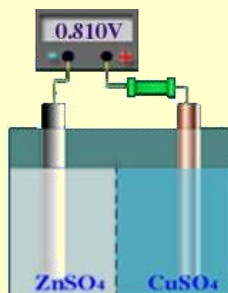
电解

电能



化学能

电池



# 目录

## ◆ 电解质溶液

- 电化学的基本概念和法拉第定律
- 离子的电迁移和迁移数
- 电解质溶液的电导率
- 强电解质溶液理论简介

## ◆ 可逆电池

- 原电池
- 原电池热力学
- 电极种类和电极电势
- 电池电动势测定的应用

## ◆ 电解和极化

- 电极的极化和超电势
- 浓差极化和极限电流
- 分解电压

# 电解与极化

9.11 电极的极化和超电势

9.12 极化作用浓差极化和极限电流

9.13 分解电压

9.14 电解时电极上的反应

9.15 金属的电化学腐蚀与防腐

9.16 化学电源

## 9.11 电极的极化和超电势

9. 11. 1 电极反应速率

9. 11. 2 电池反应热力学

9. 11. 3 极化曲线的测量

## 9.11.1 电极反应速率

实际电池过程（原电池和电解池）都有电流通过系统。根据法拉第定律，电极上有电流通过时，就会伴随着物质的沉积、析出和溶解等过程发生。**电极反应速率**是单位时间、单位电极面积上通过的电量，即**电流密度**

$$\text{电流强度} \quad I = \frac{Q}{t} \quad \text{电流密度} \quad j = \frac{I}{A} = \frac{Q}{tA}$$

式中， $Q$ 、 $t$ 、 $A$ 、 $I$ 、 $j$ 分别表示电量、通电时间、电极面积、电流强度和电流密度。 $j$ 的单位是 $\text{A} \cdot \text{m}^{-2}$ 。

## 9.11.1 电极反应速率

$$j = \frac{I}{A} = \frac{Q}{tA}$$

$$I_+ = Ar_+c_+z_+F = Au_+c_+z_+EF$$

将电流强度与离子迁移速率的关系式代入上式中，得到电流密度与阴、阳离子电迁移率、电荷数、浓度及电场强度的关系，即：

$$j = (u_+ + u_-)z_+c_+EF$$

上式表明，**电极反应速率**与电解质溶液中阴、阳离子的**电迁移率**及**电荷数（价数）**成正比，与**电场强度**成正比，与**电解质溶液的浓度**成正比。提高温度，电极反应的速率也增加。

## 9.11.2 电极的极化和超电势

### 极化 (polarization)

当电极上无电流通过时，电极处于平衡状态，这时的电极电势分别称为平衡电极电势  $\varphi_e$ ，阳极平衡电势  $E(\text{阳}, \text{平})$  和阴极平衡电势  $E(\text{阴}, \text{平})$ 。

在有电流通过时，随着电极上电流密度的增加，电极电势偏离平衡电极电势的程度越来越大，这种电极电势偏离平衡电极电势的现象称为电极的极化。

# 极化的类型

根据极化产生的不同原因，通常把极化大致分为两类：

浓差极化和电化学极化。

**(1) 浓差极化** 在电解过程中，电极附近某离子浓度由于电极反应而发生变化，本体溶液中**离子扩散**的速度又赶不上弥补这个变化，就导致电极附近溶液的浓度与本体溶液间有一个浓度梯度，这种**浓度差别引起的电极电势的改变称为浓差极化**。

**(2) 电化学极化** 电极反应总是分若干步进行，若其中一步**反应速率**较慢，需要较高的活化能，为了使电极反应顺利进行所额外施加的电压称为**电化学超电势**，这种极化现象称为**电化学极化**。



# 超电势 (overpotential)

在某一电流密度下，电极电势与平衡电极电势之间的差值称为**超电势**。

$$\eta = |\varphi - \varphi_e|$$

**阳极**上由于超电势使电极**电势变大**，**阴极**上由于超电势使电极**电势变小**。

$$\varphi_{\text{阳}} > \varphi_e$$

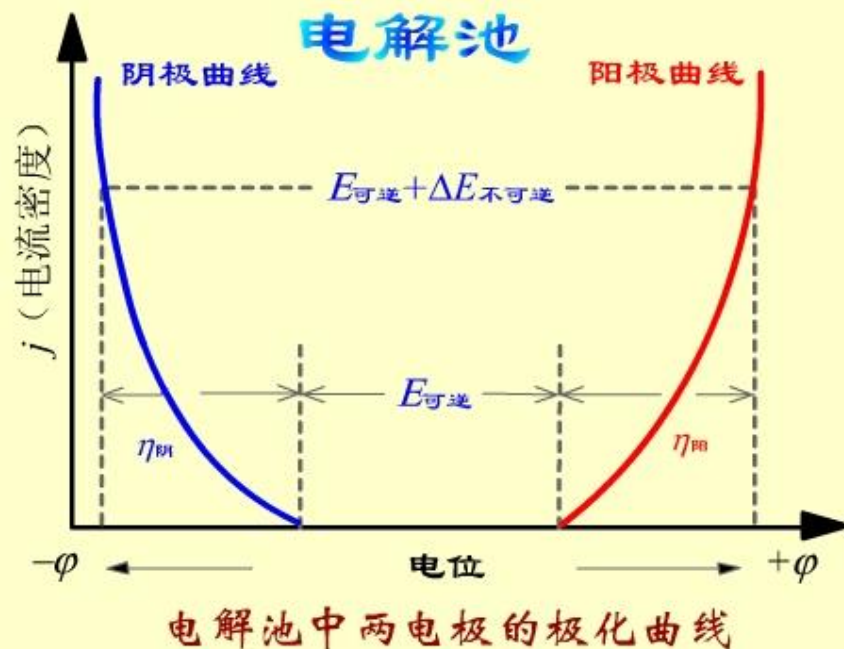
$$\varphi_{\text{阴}} < \varphi_e$$

# 极化曲线 (polarization curve)

电极电势与电流密度之间的关系曲线称为极化曲线，极化曲线的形状和变化规律反映了电化学反应的动力学特征。

## (1) 电解池中两电极的极化曲线

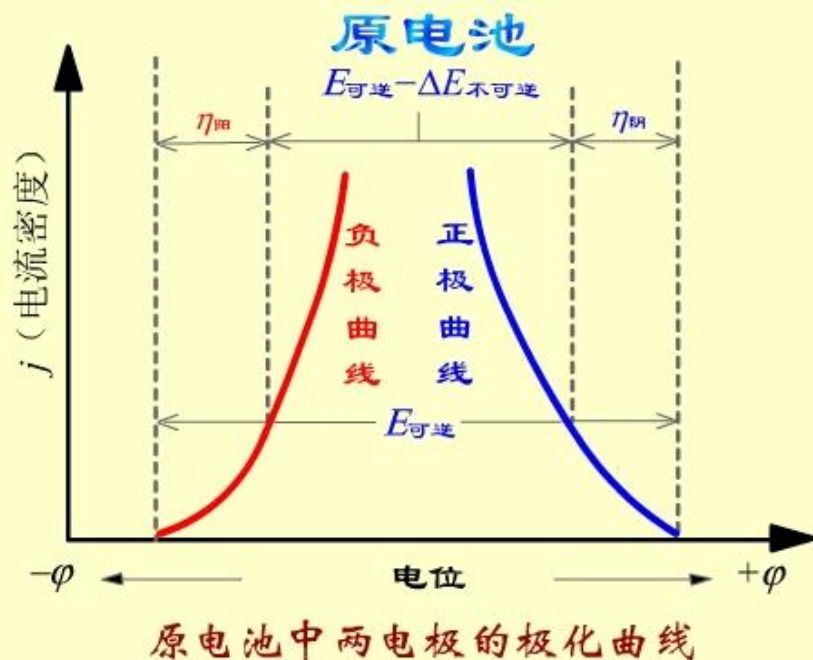
随着电流密度的增大，两电极上的超电势也增大，**阳极**析出电势**变大**，**阴极**析出电势**变小**，使外加的电压增加，额外消耗了电能。



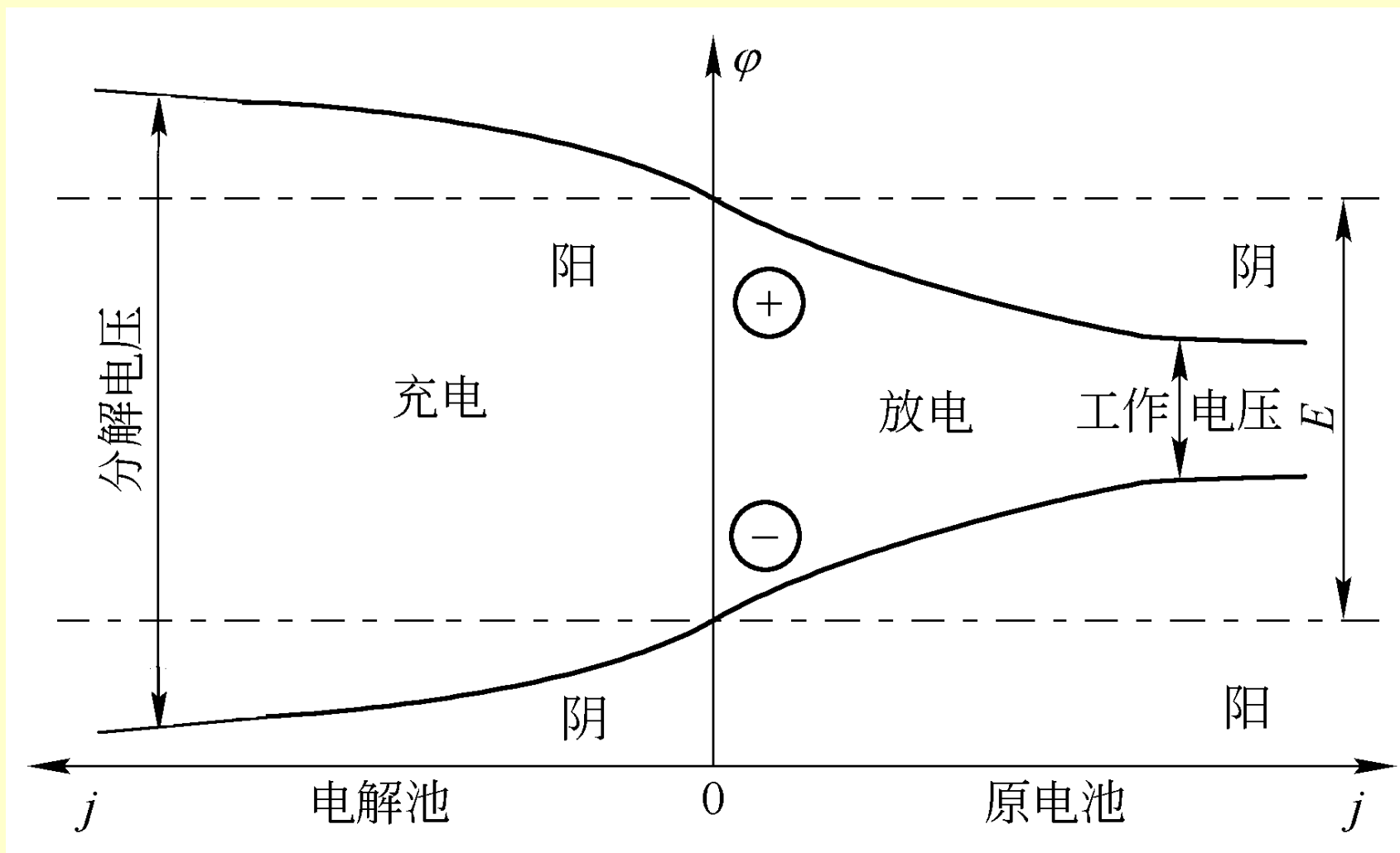
# 极化曲线 (polarization curve)

## (2) 原电池中两电极的极化曲线

原电池中，**负极是阳极**，**正极是阴极**。随着电流密度的增加，**阳极析出电势变大**，**阴极析出电势变小**。由于极化，使原电池的作功能力下降。

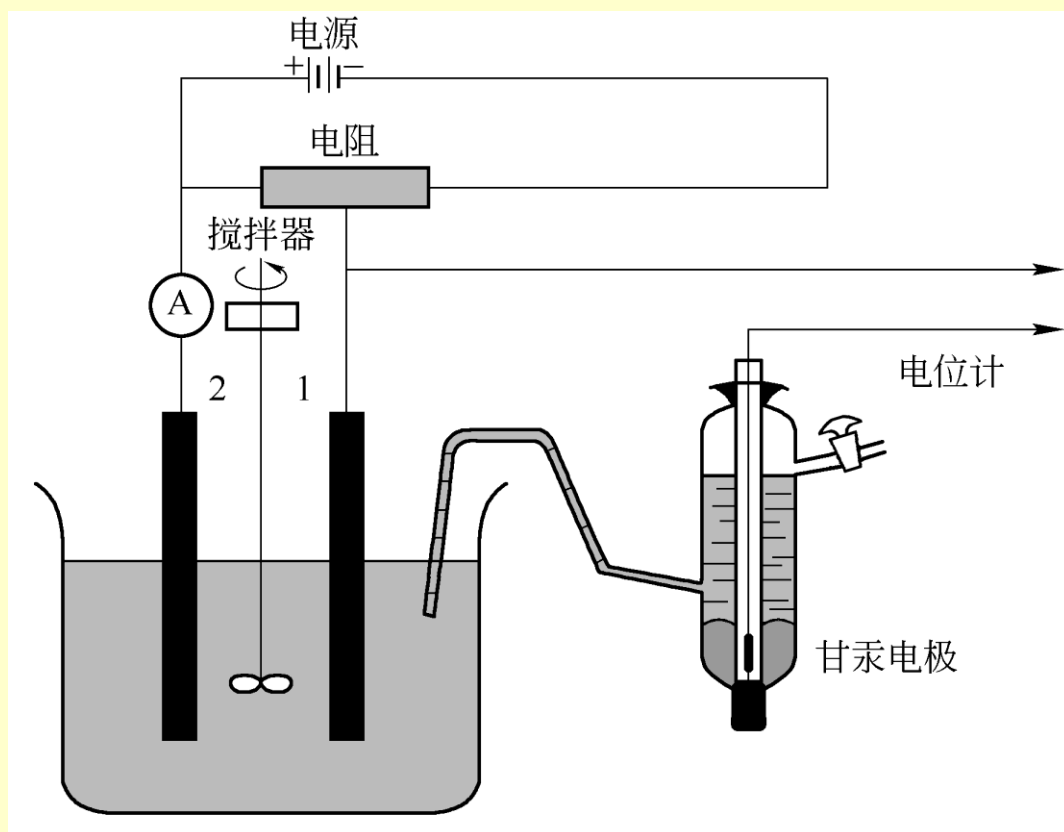


**极化的结果：电流效率降低。**



## 9.11.3 极化曲线的测量

下图为电极极化曲线的测量装置示意图。测量极化曲线时采用三个电极系统，待测电极（1）、辅助电极（2）和参比电极。



例：以补偿法用电位差计测定可逆电池的电动势时，电位差计上的接触按钮键（其作用是使标准化或测量电路呈通路或断路）只能瞬间接通。若接通时间长将引起电极极化现象产生，其后果是：

测定电池体系离开平衡状态，测得的电动势值不正确

## 9.13 氢超电势

Zn比 $H_2$ 更活泼，电解时， $H^+$ 应优先于 $Zn^{2+}$ 被还原，为何工业上镀锌能够成功？

电解质溶液通常用水作溶剂，在电解过程中， $H^+$ 在阴极会与金属离子竞争还原。

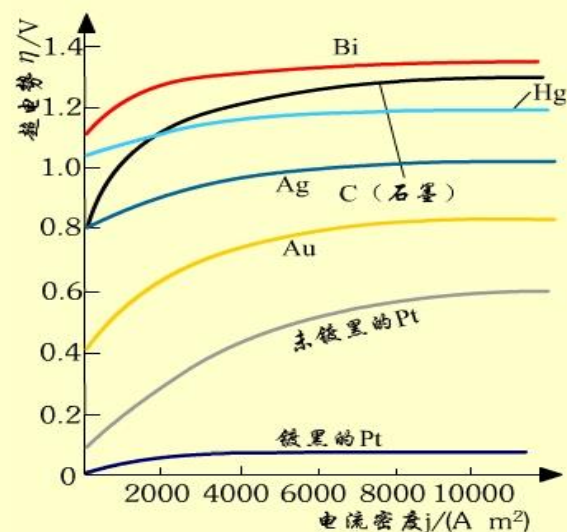
利用氢在电极上的超电势，可以使比氢活泼的金属先在阴极析出，这在电镀工业上是很重要的。

例如，只有控制溶液的pH，利用氢气的析出有超电势，才使得镀Zn，Sn，Ni，Cr等工艺成为现实。

# 氢气在几种电极上的超电势

金属在电极上析出时超电势很小，通常可忽略不计。而气体，特别是氢气和氧气，超电势值较大。

氢气在几种电极上的超电势如图所示。可见在石墨和汞等材料上，超电势很大，而在金属Pt，特别是镀了铂黑的铂电极上，超电势很小，所以标准氢电极中的铂电极要镀上铂黑。



氢在几种电极上的超电势

影响超电势的因素很多，如电极材料、电极表面状态、电流密度、温度、电解质的性质、浓度及溶液中的杂质等。



## 9.14 分解电压

对于电解过程，应施加多大的电压才能使电解发生？

**理论分解电压** 使某电解质溶液能连续不断发生电解时所必须外加的最小电压，在数值上等于该电解池作为可逆电池时的**可逆电动势**

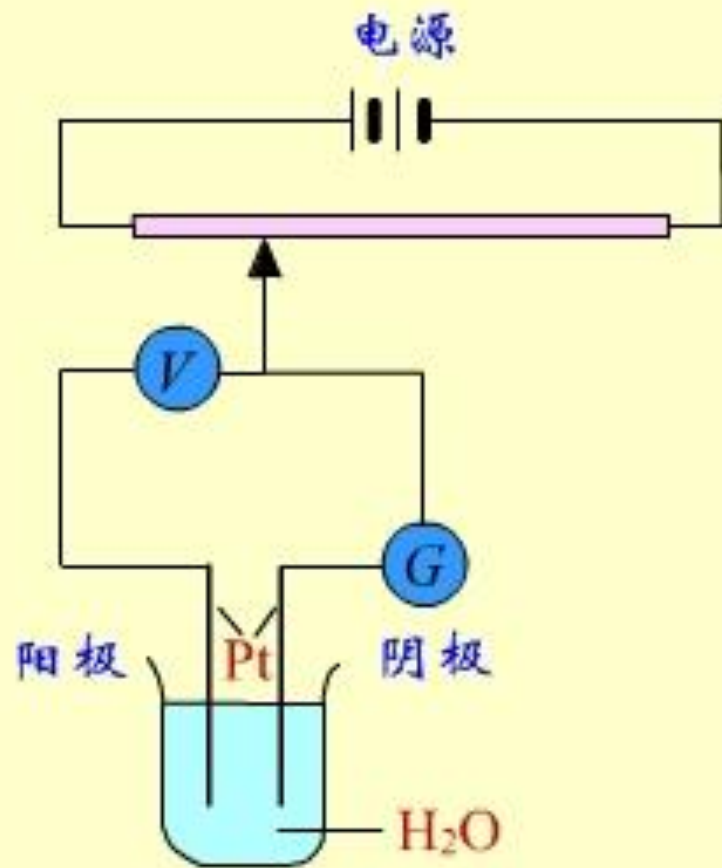
$$E(\text{理论分解}) = E(\text{可逆})$$

**产生原因：**电解产物反应自发进行，构成原电池，产生与外加电压相反的电动势，部分抵消了外加电压。

# 分解电压的测定

使用Pt电极电解 $\text{H}_2\text{O}$ ，加入中性盐用来导电，实验装置如图所示。

逐渐增加外加电压，由安培计G和伏特计V分别测定线路中的电流强度 $I$ 和电压 $E$ ，画出 $I$ - $E$ 曲线。

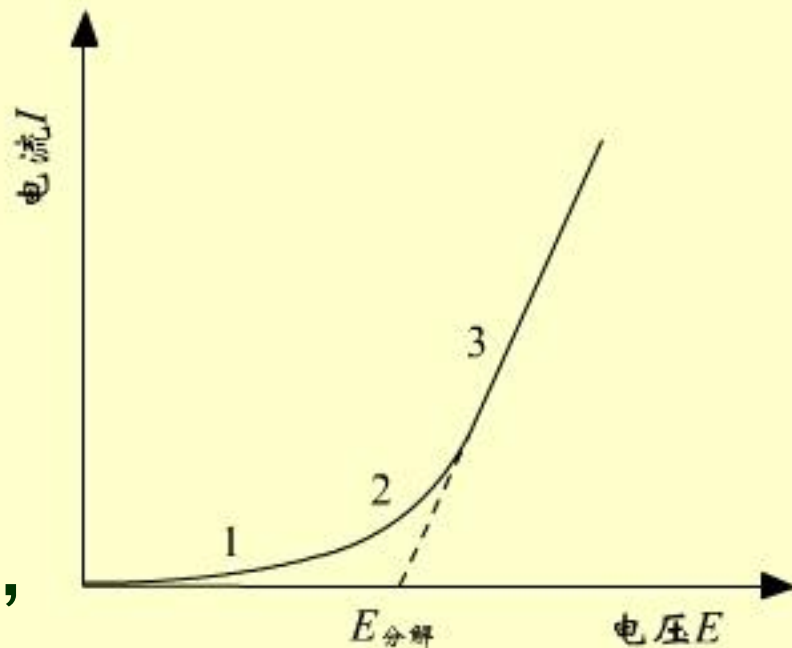


分解电压的测定

# 分解电压的测定

外加电压很小时，几乎无电流通过，阴、阳极上无 $\text{H}_2$ 气和氧气放出。

随着 $E$ 的增大，电极表面产生少量氢气和氧气，但压力低于大气压，无法逸出。所产生的氢气和氧气构成了原电池，外加电压必须克服这反电动势，继续增加电压， $I$ 有少许增加，如图中1-2段。

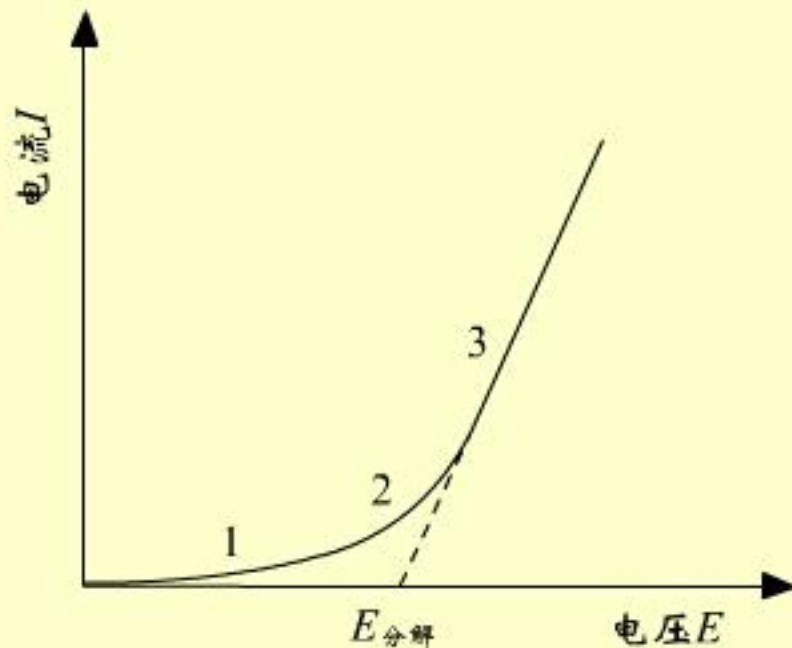


测定分解电压时的电流-电压曲线

# 分解电压的测定

当外压增至2-3段，氢气和氧气的压力等于大气压力，呈气泡逸出，反电动势达极大值  $E_{b,max}$ 。

再增加电压，使  $I$  迅速增加。将直线外延至  $I=0$  处，得  $E(\text{分解})$  值，这是使电解池不断工作所必需外加的最小电压，称为分解电压。



测定分解电压时的电流-电压曲线

# 实际分解电压

要使电解池顺利地进行连续反应，除了克服作为原电池时的可逆电动势外，还要克服由于极化在阴、阳极上产生的超电势 $\eta_{(\text{阴})}$ 和 $\eta_{(\text{阳})}$ ，以及克服电池电阻所产生的电位降 $IR$ 。这三者的加和就称为实际分解电压。

$$E(\text{分解}) = E(\text{可逆}) + \Delta E(\text{不可逆}) + IR$$

$$\Delta E(\text{不可逆}) = \eta_{(\text{阳})} + \eta_{(\text{阴})}$$

显然分解电压的数值会随着通入电流强度的增加而增加。

## 9.15 电解时电极上的反应

**阴极上的反应** 电解时阴极上发生还原反应。发生还原的物质通常有(1)金属离子, (2)氢离子 (中性水溶液中  $a_{\text{H}^+} = 10^{-7}$  )。

判断在阴极上首先析出何种物质, 应把可能发生还原物质的电极电势计算出来, 同时考虑它的超电势。电极电势越正的离子优先在阴极析出。

$$\varphi_{(\text{M}^{Z+}|\text{M})} = \varphi^{\ominus}_{(\text{M}^{Z+}|\text{M})} - \frac{RT}{zF} \ln \frac{1}{a_{\text{M}^{Z+}}} - \eta_{\text{阴}}$$

$$\varphi_{(\text{H}^+|\text{H})} = -\frac{RT}{F} \ln \frac{1}{a_{\text{H}^+}} - \eta_{\text{H}_2}$$

**阳极上的反应** 电解时阳极上发生氧化反应。发生氧化的物质通常有：（1）阴离子，如  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{OH}^-$  等，（2）阳极本身发生氧化。

判断在阳极上首先发生什么反应，应把可能发生氧化物质的电极电势计算出来，同时要考虑它的超电势。电极电势越负的金属优先在阳极溶解。

$$\phi_{(\text{A}|\text{A}^{z-})} = \phi^{\ominus}_{(\text{A}|\text{A}^{z-})} - \frac{RT}{zF} \ln a_{\text{A}^{z-}} + \eta(\text{阳})$$

**分解电压** 确定了阳极、阴极析出的物质后，将两者的析出电势相减，就得到了实际分解电压。因为电解池中阳极是正极，电极电势较高，**所以用阳极析出电势减去阴极析出电势。**

$$\text{分解电压} = E(\text{阳极, 析出}) - E(\text{阴极, 析出})$$

电解水溶液时，由于 $\text{H}_2$ 或 $\text{O}_2$ 的析出，会改变 $\text{H}^+$ 或 $\text{OH}^-$ 的浓度，计算电极电势时应把这个因素考虑进去。



## 利用电解实现金属离子的分离

如果溶液中含有多个析出电势不同的金属离子，可以控制外加电压的大小，使金属离子分步析出而达到分离的目的。

为了使分离效果较好，后一种离子反应时，前一种离子的活度应减少到 $10^{-7}$ 以下，这样要求两种离子的析出电势相差一定的数值。

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

$$\text{当 } z = 1 \quad \Delta E > 0.41\text{V}$$

$$z = 2 \quad \Delta E > 0.21\text{V}$$

$$z = 3 \quad \Delta E > 0.14\text{V}$$

## 电解的应用

阴极产品：电镀、金属提纯、保护、产品的美化（包括金属、塑料）和制备 $H_2$ 及有机物的还原产物等。

阳极产品：铝合金的氧化和着色、制备氧气、双氧水、氯气以及有机物的氧化产物等。

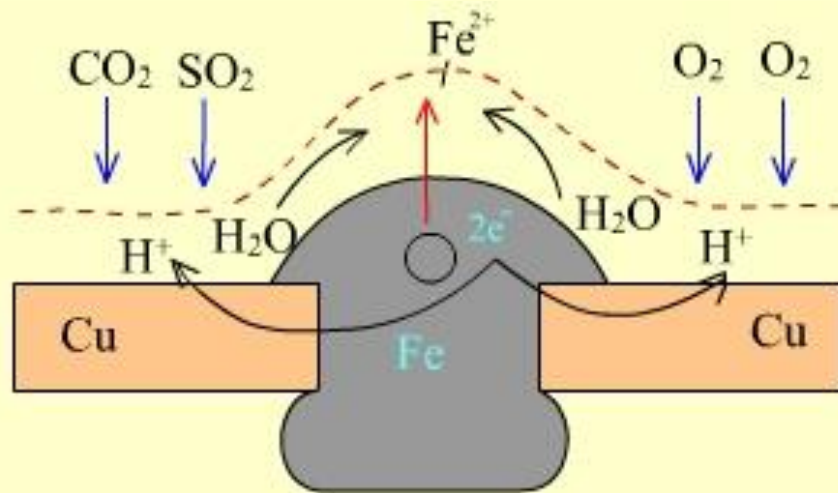
常见的电解制备有氯碱工业、由丙烯腈制乙二醇、用硝基苯制苯胺等。

# 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？

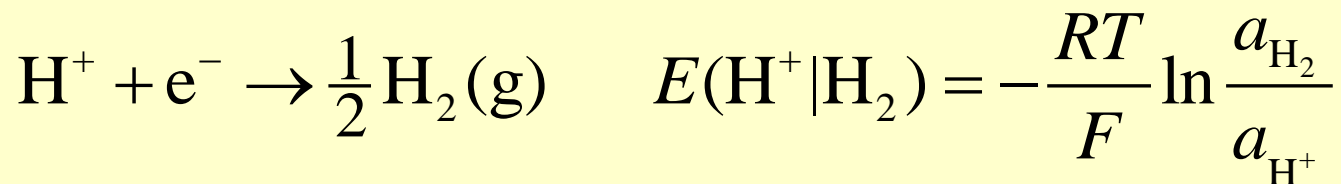
带有铁铆钉的铜板若暴露在空气中，表面被潮湿空气或雨水浸润，空气中的 $\text{CO}_2$ 、 $\text{SO}_2$ 和海边空气中的 $\text{NaCl}$ 溶解其中，形成电解质溶液，这样组成了原电池，铜作阴极，铁作阳极，所以铁很快腐蚀形成铁锈。



电化学腐蚀示意图

# 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  $E(H^+ | H_2) = -0.413 \text{ V}$

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

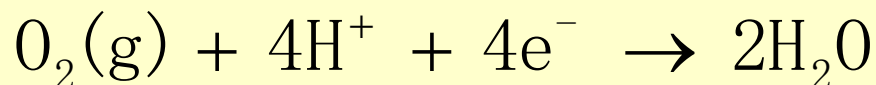
$$E(Fe^{2+} | Fe) = E^\ominus(Fe^{2+} | Fe) - \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{10^{-6}} = -0.617 \text{ V}$$

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：



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

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

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

# 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。

# 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。

# 金属的防腐

(4) 加缓蚀剂      在可能组成原电池的体系上加缓蚀剂，改变介质的性质，降低腐蚀速度。

(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。



例：在298.15 K、 $p^\ominus$ 压力时，以Pt为阴极，石墨为阳极，电解含有 $\text{FeCl}_2(b=0.01 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1})$ 和 $\text{CuCl}_2(b=0.02 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1})$ 的水溶液。若电解过程下搅拌溶液，并假设超电势均可忽略不计，设电解质溶液的pH保持为7.0。试问：

(1) 阴极上首先析出何种金属？(2) 第二种金属析出时，外加电压至少为多少？

已知 $E^\ominus(\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}) = -0.440 \text{ V}$ ， $E^\ominus(\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}) = 0.337 \text{ V}$ ， $E^\ominus(\text{H}^+|\text{O}_2|\text{Pt}) = 1.229 \text{ V}$ 。

解：（1）电解时，电极电势更正/负<sup>✓</sup>的离子优先在阴极析出。

$$\begin{aligned} E(\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}) &= E^\ominus(\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}) - \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{a_{\text{Fe}^{2+}}} \\ &= -0.440 + \frac{8.314 \times 298.15}{2 \times 96500} \ln 0.01 = -0.4991 \text{ V} \end{aligned}$$

$$E(\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}) = E^\theta(\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}) - \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{a_{\text{Cu}^{2+}}}$$

$$= 0.337 + \frac{8.314 \times 298.15}{2 \times 96500} \ln 0.02 = 0.2868\text{V}$$

$$pH = -\lg a(\text{H}^+) = 7 \quad a_{\text{H}^+} = 10^{-7}$$

$$E(\text{H}^+|\text{H}_2) = E^\theta(\text{H}^+|\text{H}_2) - \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{a_{\text{H}^+}^2}$$

$$= 0 + \frac{8.314 \times 298.15}{96500} \ln 10^{-7} = -0.4141\text{V}$$

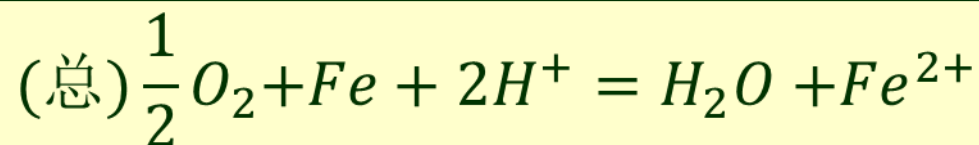
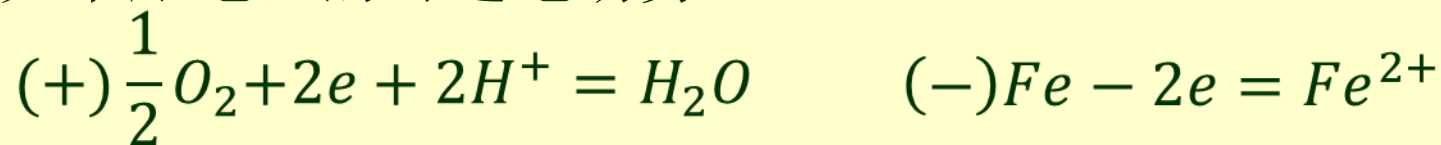
$$E(\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}) > E(\text{H}^+|\text{H}_2) > E(\text{Fe}^{2+}|\text{Fe})$$

故阴极上首先析出Cu。

(2) Fe(s)开始析出时, H<sub>2</sub>O先被电解, 阴极已有H<sub>2</sub>析出, 阳极析出O<sub>2</sub>。电极反应为:

$$2H^+ + 2e = H_2 \quad O^{2-} - 2e = \frac{1}{2}O_2$$

电解反应的产物自发反应, 形成原电池, 若要Fe析出, 必须超过如下原电池的可逆电动势:



$$E(+) = E(H^+|O_2|Pt) = E^\theta(H^+|O_2|Pt) - \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{a_{H^+}^2}$$

$$= 1.229 + \frac{8.314 \times 298.15}{96500} \ln 10^{-7} = 0.8150V$$

$$E(-) = E(Fe^{2+}|Fe) = -0.4991V \quad \text{E(外)} = E(+) - E(-) = 1.3141V$$

# 本章重点难点

- (1) 掌握电解质溶液中离子的**传输性质**：电迁移率、迁移数、电导率、摩尔电导率等。
- (2) 掌握**离子强度**的概念，学会计算电解质溶液中组分的平均活度系数与活度。
- (3) 重点掌握**原电池热力学**，掌握**电池电动势的计算**和应用。
- (4) 掌握**极化**的概念，学会计算**分解电压**，理解电极电势与电解时离子析出先后顺序的关系。