



## 5.4.3 电极上放电反应的一般规律

---

天津大学

邱海霞



# 电极上的放电物质

电解质溶液：电解质的正、负离子  
水解离的正、负离子

**阴极：**电解质的正离子和水解离的 $\text{H}^+$

**阳极：**电解质的负离子和水解离的 $\text{OH}^-$

判断放电次序需综合考虑电极电势和超电势





# 析出电势

## 析出电势

考虑超电势后的实际电极电势

例如： $\text{H}^+$ 析出时， $\text{H}^+/\text{H}_2$ 电对的电极电势称为 $\text{H}^+$ 的析出电势

标准电极电势

析出电势

离子浓度

超电势



# 电极上放电反应的一般规律

## 阴极 还原反应

- ◆ 电解质的正离子
  - ◆ 水解离的 $\text{H}^+$
- 析出电势代数值较大的物质首先放电

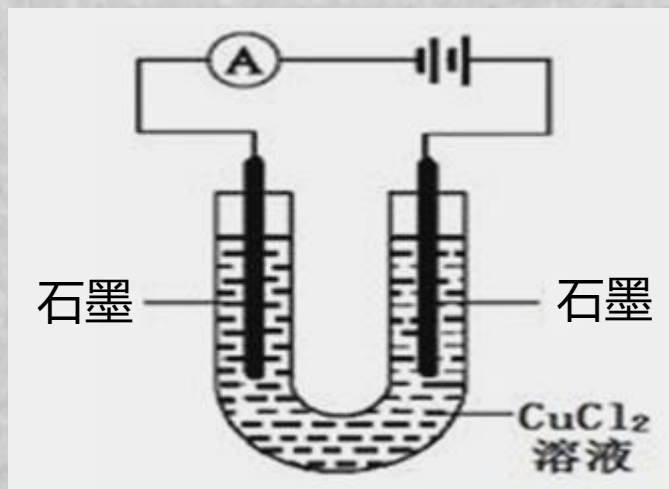
## 阳极 氧化反应

- ◆ 电解质的负离子
  - ◆ 水解离的 $\text{OH}^-$
- 析出电势代数值较小的物质首先放电





# $\text{CuCl}_2$ 水溶液的电解



**阴极**

$\text{Cu}^{2+}, \text{H}^+$

析出电势较大的物质首先放电

- ◆  $E^\ominus (\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) > E^\ominus (\text{H}^+/\text{H}_2)$
- ◆  $\text{H}_2$ 的超电势大于Cu, 使 $E(\text{H}^+/\text{H}_2)$ 变小

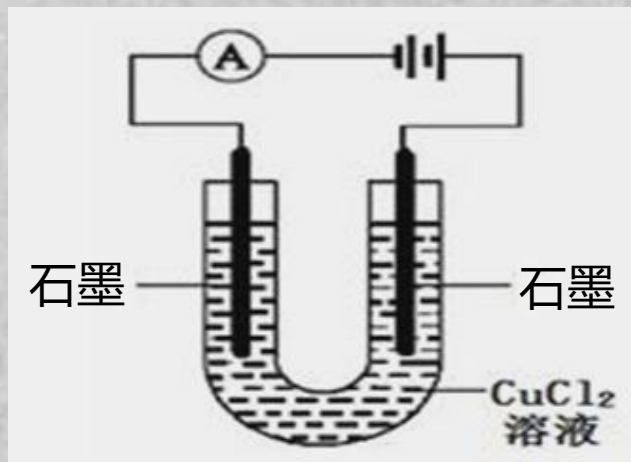
析出电势

$\text{Cu}^{2+} > \text{H}^+$

$\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cu}$



# $\text{CuCl}_2$ 水溶液的电解



**阳极**

$\text{Cl}^-$ ,  $\text{OH}^-$

析出电势较小的物质首先放电

◆  $E^\ominus(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) > E^\ominus(\text{O}_2/\text{OH}^-)$

◆  $\text{O}_2$ 的超电势大于 $\text{Cl}_2$ , 使 $E(\text{O}_2/\text{OH}^-)$  变大

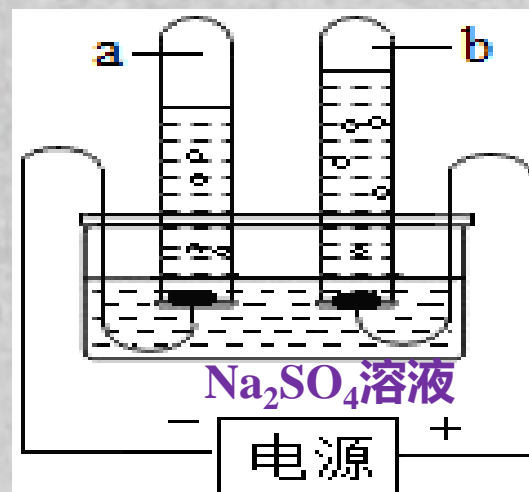
析出电势  $\text{OH}^- > \text{Cl}^-$       $2\text{Cl}^- - 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cl}_2\uparrow$

总反应为： $\text{CuCl}_2 \rightarrow \text{Cu} + \text{Cl}_2\uparrow$





# $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 水溶液的电解



**阴极**

$\text{Na}^+$ ,  $\text{H}^+$

析出电势代数值较大的物质首先放电

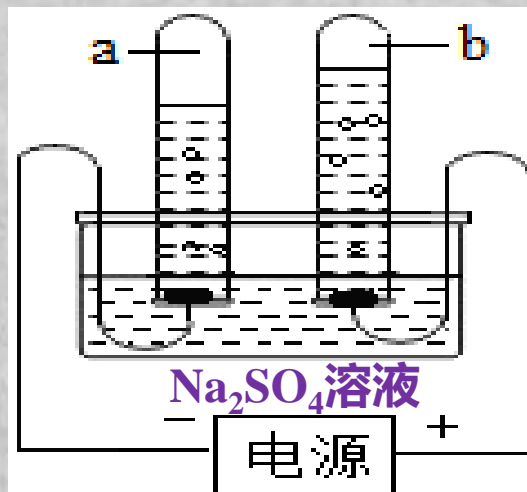
◆  $E^\ominus(\text{H}^+/\text{H}_2) > E^\ominus(\text{Na}^+/\text{Na})$  (-2.714V)

◆ 氢的超电势大于钠,使 $E(\text{H}^+/\text{H}_2)$ 变小

析出电势  $\text{H}^+ > \text{Na}^+$       $4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2$



# $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 水溶液的电解



阳极

$\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{OH}^-$

析出电势小的物质首先放电

◆  $E^\ominus(\text{O}_2/\text{OH}^-)(0.401\text{V}) < E^\ominus(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-})(1.96\text{V})$

◆ 氧的超电势较大, 使  $E(\text{O}_2/\text{OH}^-)$  变大

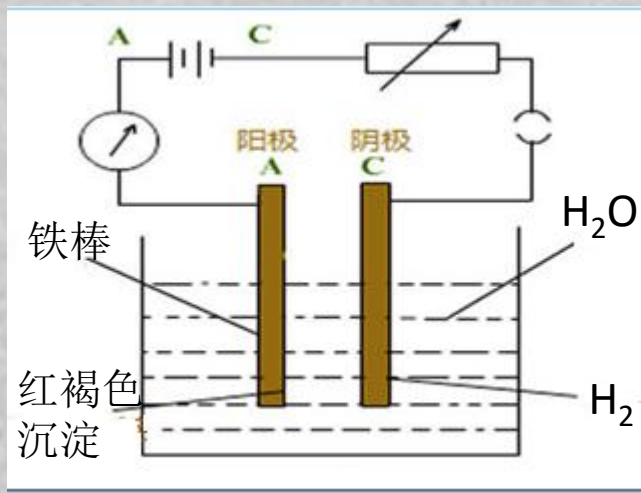
析出电势:  $\text{OH}^-$   $\text{SO}_4^{2-}$   $4\text{OH}^- - 4\text{e}^- \rightarrow \text{O}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$

总反应:  $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2\uparrow + 2\text{H}_2\uparrow$





# 阳极溶解



**阳极**  $\text{OH}^-$ ,  $\text{Fe}$

析出电势较小的物质首先放电

以铁棒为阳极电解水

- ◆  $E^\ominus(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) < E^\ominus(\text{O}_2/\text{OH}^-)$
- ◆ 氧的超电势较大,使 $E(\text{O}_2/\text{OH}^-)$  变大

析出电势  $\text{Fe} < \text{OH}^-$        $\text{Fe} - 2e^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$

用一般金属作阳极，通常发生阳极溶解



# H<sub>2</sub>的超电势

电解ZnSO<sub>4</sub>时

$$E^{\ominus}(\text{H}^+/\text{H}_2) > E^{\ominus}(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) \quad \text{阴极放电次序: } \text{H}^+ > \text{Zn}^{2+}$$

H<sub>2</sub>在锌电极上的超电势大，用锌作阴极，

析出电势  $\text{Zn}^{2+} > \text{H}^+$   $\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}$

ZnSO<sub>4</sub>的电解沉积 → 湿法冶炼Zn

H<sub>2</sub>在金属上的超电势大，使得应用电解法得到比氢气活泼的金属成为可能





# 阳极放电反应的一般规律

非金属元素的超电势数据不完整，接近中性或酸性溶液中，非金属阴离子在惰性电极上的放电次序：

$\text{I}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{OH}^-$ , 含氧酸根离子( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ )

析出倾向逐渐减弱



# 阴极放电反应的一般规律

- ◆ 用石墨作电极，电解很活泼金属的盐溶液时，在阴极上一般得到氢气
- ◆ 电解不活泼金属的盐溶液时，在阴极上一般得到相应的金属