



## 5.4.1 电极极化和超电势

---

天津大学

邱海霞



# 电极的极化

- ◆当电极上无电流通过时,电极处于平衡状态

$$E_{\text{阴}} = E_{\text{阴,平}} \quad E_{\text{阳}} = E_{\text{阳,平}}$$

电流通过电极时,其电极电势偏离平衡电极电势,

这种现象称为 **电极的极化**

- ◆电极的极化是分解电压大于理论分解电压的原因

**极化的分类**      浓差极化      电化学极化

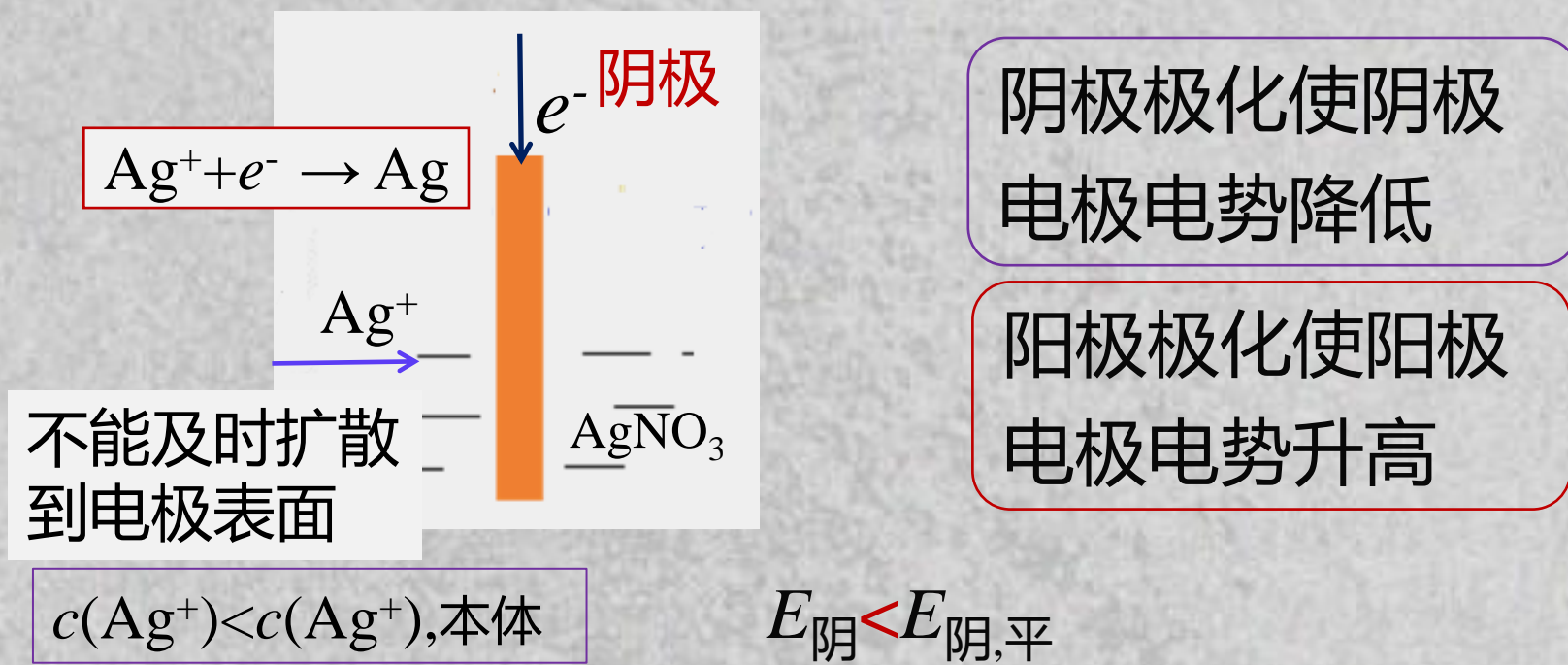




# 浓差极化

## 浓差极化

因电极附近与溶液本体的离子浓度不同而导致电极电势偏离平衡电极电势的现象



$$E_{\text{阴}} < E_{\text{阴,平}}$$

$$E(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = E^\ominus(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + 0.0592\text{V} \lg c(\text{Ag}^+)$$



# 影响浓差极化的因素

◆ 浓差极化的程度取决于电极表面离子浓度  
和本体溶液中离子浓度的差值

**离子扩散速率**      剧烈搅拌   升高温度

**离子的种类**      可有效消除浓差极化

**离子的浓度**

不同离子在相同条件下浓差极化程度不同

相同离子在不同离子浓度下浓差极化程度不同

**极谱分析**

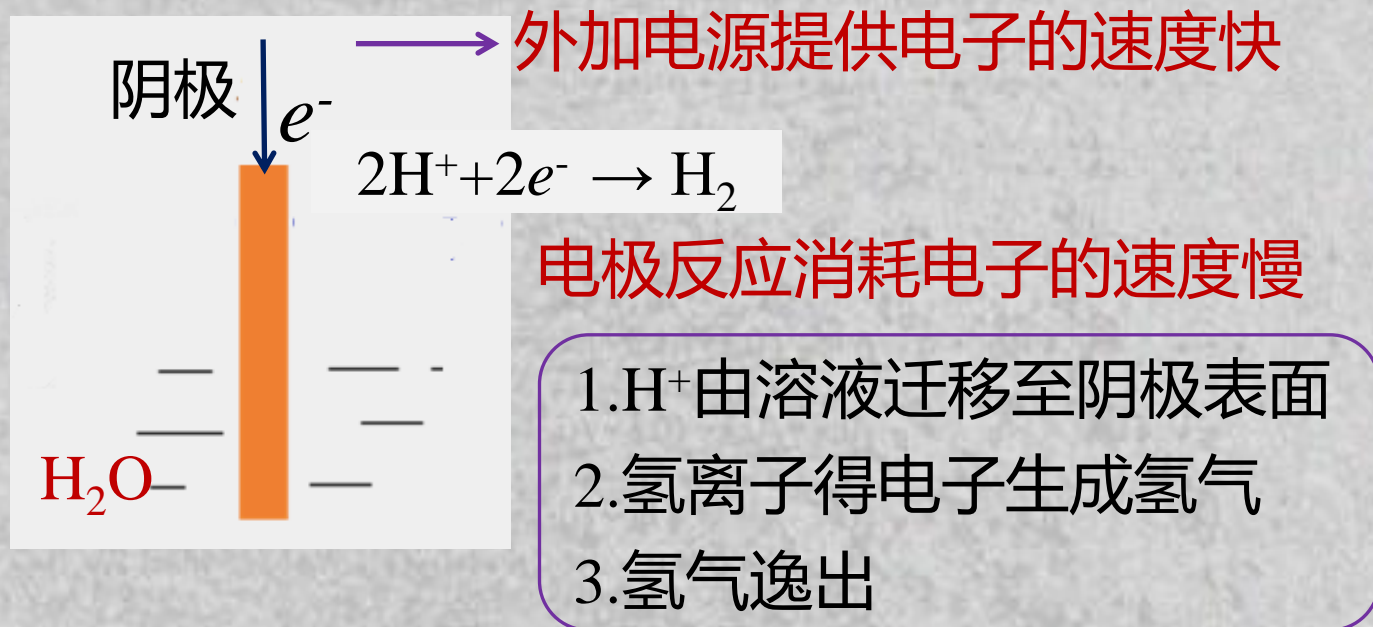
可对溶液中的多种金属离子进行定性和定量分析





# 电化学极化

◆ 电极反应本身的迟缓性而引起的实际电极电势偏离平衡电极电势的现象

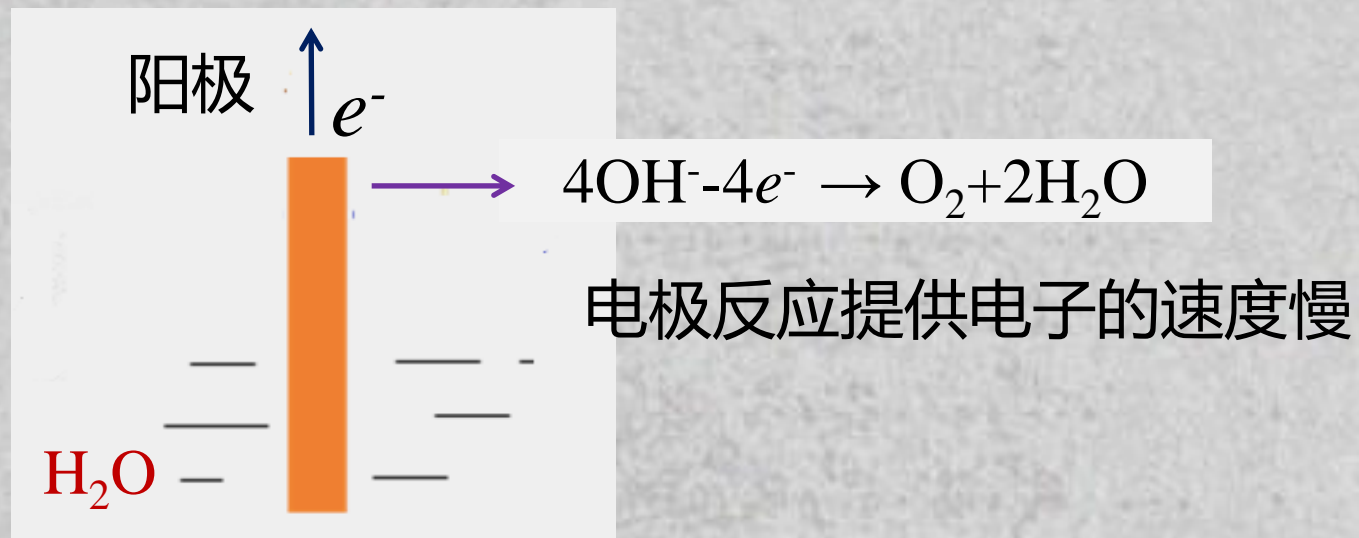


阴极表面电子数多于平衡态电子数,电极电势降低



# 电化学极化

外加电源移走电子的速度快



阳极表面电子数小于平衡态电子数,电极电势升高

电化学极化的结果

阴极电极电势降低, 阳极电极电势升高





# 电极极化

离子扩散速度    电极反应速度    电子传递速度

离子扩散速度 < 电极反应速度

浓差极化

电极反应速度 < 电子传递速度

电化学极化

电化学极化和浓差极化：

阴极电极电势降低    阳极电极电势升高

使实际分解电压大于理论分解电压

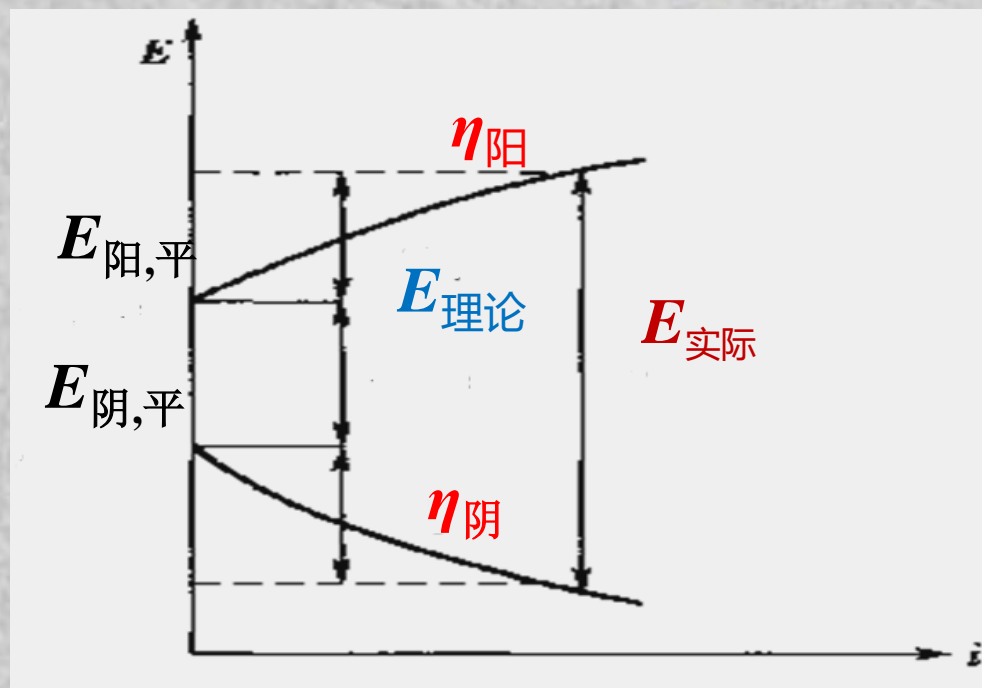


# 超电势

## 超电势

某一电流密度下的电极电势与其平衡电极电势之差的绝对值

符号  $\eta$



超电势、分解电压和电流密度的关系图





# 超电势的影响因素

## ◆ 电流密度

电流密度增加，电极的超电势增大。

## ◆ 电解产物

一般金属的超电势很小，  
气体的超电势较大，而氢、氧则更大。

## ◆ 电极材料

电极材料的性质、表面形态等