

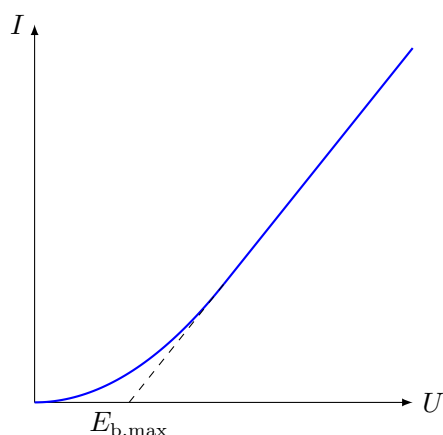
6E 电解与极化作用

我们在前面主要讨论了原电池,而并没有涉及化学电池中另一重要的类别——电解池.理论上,只需给电池外加大于其电动势的电压,就能使其变为电解池,而实际操作中往往要外加比理论值大得多的电压.这是由于电极的极化作用所致.本节,我们就来详细讨论电解池以及极化作用的原理.

6E.1 分解电压与极化作用

分解电压

我们以Pt电极电解HCl水溶液为例.调节施加的电压 U ,测定对应的电流 I ,得到电解时的 $U - I$ 曲线,如下图所示.



开始施加外电压时,尚没有 H_2 与 Cl_2 生成.继续增大外电压,在电极上开始有 H_2 与 Cl_2 生成,并形成与外加电压方向相反的原电池,从而形成反电动势.

Definition 6E.1.1 反电动势

电解时,电解产物附着在电极上产生的与外加电压方向相反的电势差 E_b 称为反电动势.

在产生气体的初期,电极上生成的 H_2 和 Cl_2 会由于浓度太低而直接向溶液扩散.只有当电压达到一定值时, H_2 和 Cl_2 的分压增大到与大气压相等,反电动势 E_b 达到最大值 $E_{b,max}$ (H_2 和 Cl_2 的分压至多与大气压相等),然后 H_2 和 Cl_2 就会从溶液中逸出.此后,电流满足欧姆定律,有

$$U - E_{b,max} = IR$$

因此电流 I 与外加电压 U 呈线性关系.由此不难知道,将 $U - I$ 图线的直线部分反向延长后与 U 轴的交点即为 $E_{b,max}$.

Hint.

实际上,上面的 $E - I$ 图没有十分精确的理论意义,由图得出的分解电压也并不十分精确,实验的重现性也并不好,但这一实验仍有相当的价值.

Definition 6E.1.2 分解电压

使给定电解过程连续稳定进行所必须施加的最小外加电压称为**分解电压**,即上文所说的 $E_{b,\max}$.

理论上,分解电压应当等于对应的原电池的可逆电动势 E_{rev} 然而,实验表明,用Pt电极电解几种酸或碱的溶液(产物为 H_2 和 O_2),分解电压都在1.7 V左右,这远高于理论电动势1.23 V.这也表明实际过程是在不可逆的条件下进行的.我们在下一小节就将讨论这一现象产生的原因.

极化与超电势

我们已经知道分解电压总是与理论的可逆电动势有差异.这是由于**电极的极化**所致.

Definition 6E.1.3 极化

在有电流通过时,电极的电势对理论值的偏离称作**极化作用**.

为了定量地描述极化现象,我们将电极电势的实际值对理论值的偏离称作**超电势**.

Definition 6E.1.4 超电势

把某一电流密度下电极的实际电势 φ_{re} 与理论电势 φ_{id} 之差称作电极的**超电势**,记作 η .

一般而言,电极的极化作用主要是由浓差极化和电化学极化造成的,超电势也主要由这两种效应贡献.我们先来讨论浓差极化.

浓差极化主要是电解时电极附近溶液和其余部分(远离电极的部分)浓度不同导致的.例如,用Cu电极电解 CuCl_2 溶液时,在阴极消耗 Cu^{2+} 的速率如果快于 Cu^{2+} 向阴极迁移的速度,那么电极附近的 Cu^{2+} 浓度就将降低,从而与远处的溶液形成电势差.

Definition 6E.1.5 浓差极化

浓差极化是指电极反应足够快速使得电极附近反应物浓度低,与溶液本体产生明显浓度差异而导致电极电位偏离平衡电位的现象.

Hint.

从定义上说,浓差极化**6C.3.1**的双电层是不同的概念.但似乎一些教材认为剧烈搅拌可以削弱扩散层从而减少浓差极化.总之,这两个概念有一定相似性,但笔者认为你还是清楚地知道两者应用的场景(浓差极化出现在电解过程中,双电层出现在电极与溶液平衡时).

尽管理论上,只要外加电压大于电池理论的电动势即可发生电解反应,但即使在搅拌得十分完全的情形下也很难做到如此.我们总是需要更高的电压使得电解顺利进行(这在气体参与的电极反应中尤为明显),这主要是由于电极反应大多是分步进行的,如果某一步反应的电子得失不够徐速,就会导致整个反应在电极表面受阻,从而使得电极电势偏离理论电势.我们把这一现象称为**电化学极化**.

Definition 6E.1.6 电化学极化

电化学极化是指由于电化学反应过程中电子得失不够快速,反应在电极表面受阻而导致电极电位偏离平衡电位的现象.

因此,电化学极化实际上与我们将在**Chapter 7**中讲到的化学反应动力学有密切的联系.

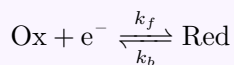
6E.2 超电势的量化表出

Butler-Volmer方程¹

根据基本的电化学知识和化学动力学知识,我们可以推导出超电势 η 与电流密度 i 之间的关系.

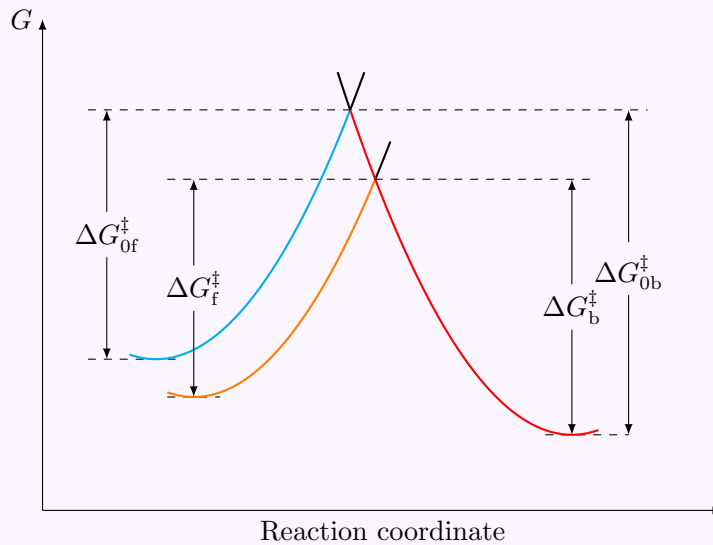
Derivation.

我们从最简单的单电子氧化还原反应开始.考虑反应



依照过渡态理论,我们可以简单地把这一过程的Gibbs自由能曲线与反应坐标的关系表示如下.

¹本小节内容不必掌握,仅作参考.作为提示,你可以在学习**Chapter 7**后再来学习此方程的推导.



其中蓝线为理论电势下Ox与 e^- 的Gibbs自由能,橙线为实际电势下Ox与 e^- 的Gibbs自由能.显然,在理论电势下,反应的历程为蓝线-红线,而在实际电势下,反应的历程为橙线-红线.我们现在将临近过渡态的区域放大,得到下图.