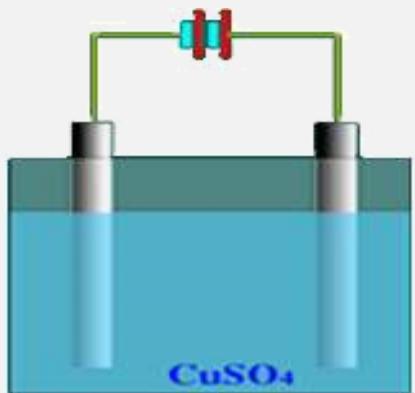


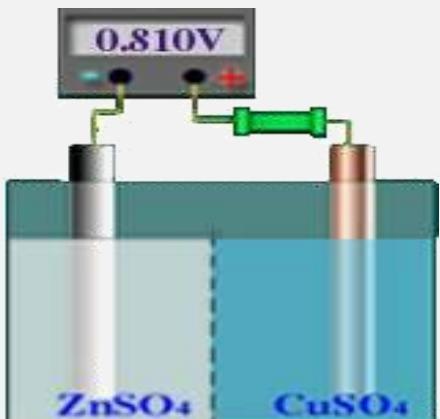
第六章 电化学基础与金属腐蚀



电解



纯电动汽车



金属腐蚀



主要内容

6.0 基本概念

6.1 氧化还原反应与氧化还原平衡

6.2 原电池与电极电势

6.3 化学电源

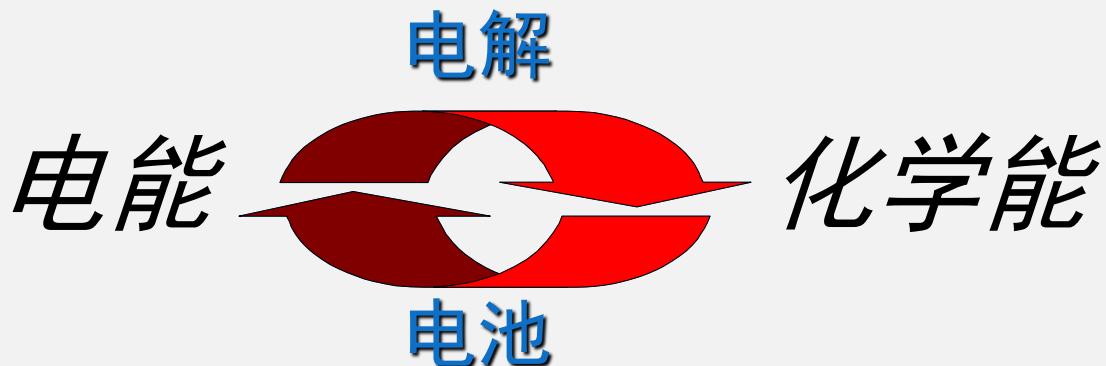
6.4 电解

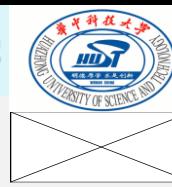
6.5 金属的腐蚀与防护



6.0.1 电化学研究对象

电化学主要是研究电能和化学能之间的相互转化及转化过程中有关规律的科学。（传统电化学的定义）





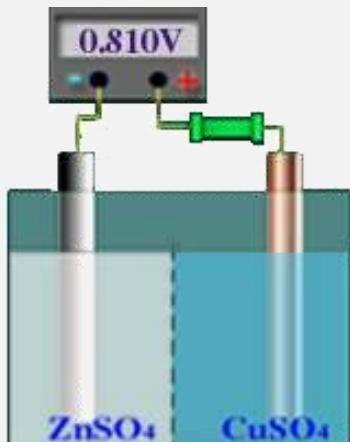
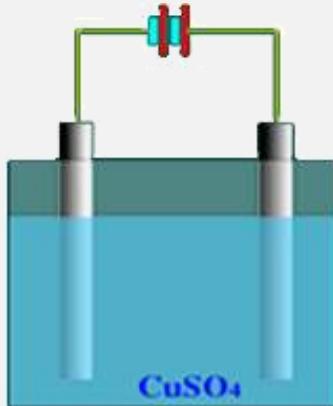
6.0.2 电化学的研究领域

电化学是一门重要的边缘学科，它与化学领域中其它学科、电子学、固体物理学、生物学等学科有密切的联系。产生了众多分支学科，如：

电分析化学、有机电化学、催化电化学、熔盐电化学、固体电解质电化学、量子电化学、半导体电化学、腐蚀电化学、生物电化学等。

6.0.3 电化学的应用

- ① **电解**: 电合成无机物和有机物；精炼和冶炼有色金属和稀有金属等。
- ② **电源**: 汽车、宇宙飞船、照明、通讯、生化和医学等方面都要用不同类型的化学电源。
- ③ **电化学分离技术**: 例如电渗析、电凝聚、电浮离等应用于工业生产或废水处理；



6.0.3 电化学的应用

- ④ **金属腐蚀和防护的研究**: 采取有效的保护措施, 例如电化学保护、缓蚀剂;
- ⑤ **表面精饰**: 包括电镀、阳极氧化、电泳涂漆等;
- ⑥ **电解加工**: 包括电成型(电铸)、电切削、电抛磨;
- ⑦ **电分析方法**: 在工农业、环境保护、医药卫生等方面的应用。



6.0.4 两类导体

1. 第一类导体

又称电子导体，如金属、石墨等。

- A. 自由电子作定向移动而导电
- B. 导电过程中导体本身不发生变化
- C. 温度升高，电阻也升高
- D. 导电总量全部由电子承担

6.0.4 两类导体

2. 第二类导体 又称离子导体，如电解质溶液、熔融电解质等。

- A. 正、负离子作反向移动而导电；
- B. 导电过程中有化学反应发生；
- C. 温度升高，电阻下降；
- D. 导电总量分别由正、负离子分担；

6.0.5. 正极、负极

正极：

电势高的极称为正极，电流从正极流向
(Positive electrode) 负极。

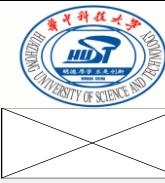
负极：

电势低的极称为负极，电子从负极流向
(Negative electrode) 正极。

6.0.6 阴极、阳极

阴极：发生还原作用的极称为阴极
(Cathode)

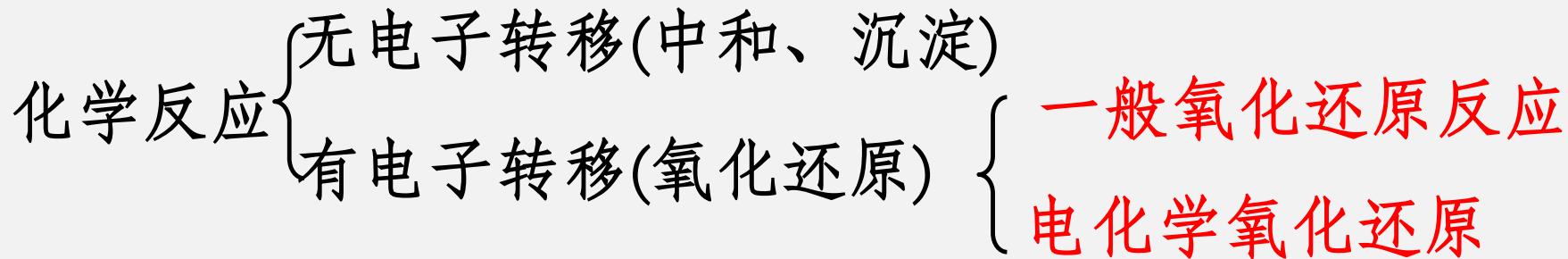
阳极：发生氧化作用的极称为阳极。
(Anode)



6.1 氧化还原反应

1. 氧化还原反应
2. 氧化还原电对
3. 氧化还原反应式的配平

6.1.1 氧化还原反应分类



氧化还原反应：有电子转移的反应。

氧化过程：物质失去电子（还原剂）， $Zn = Zn^{2+} + 2e^-$

还原过程：物质获得电子（氧化剂）， $Cu^{2+} + 2e^- = Cu$

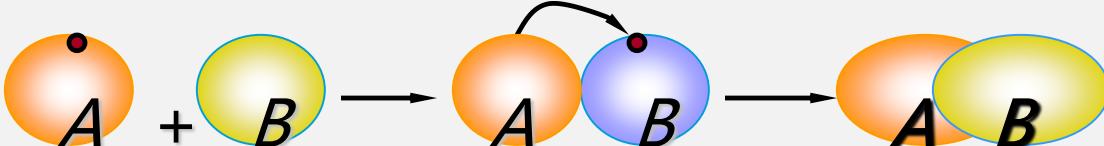
氧化还原： $Zn + Cu^{2+} = Zn^{2+} + Cu$

氧化还原平衡——满足一般化学反应的平衡与移动规律。

6.1.2 氧化还原反应与电子转移

a. 一般氧化还原化学反应 (电子的得失或共用电子对偏移)

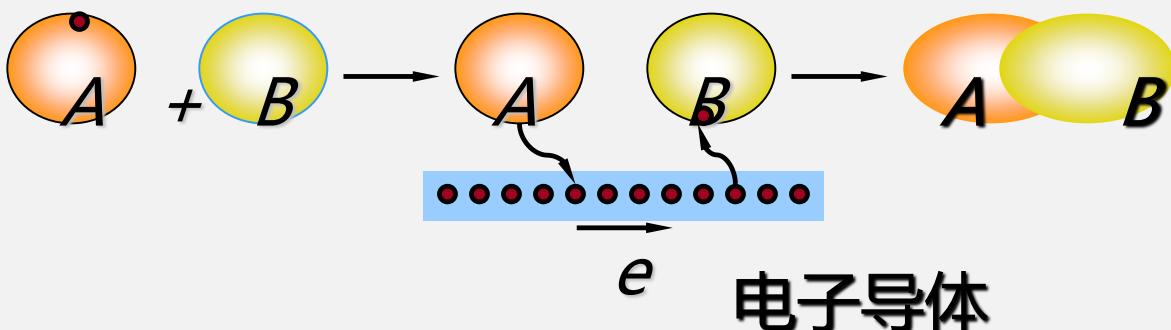
电子的得失:



共用电子对偏移: 如: $H_2(g) + Cl_2(g) = 2HCl(g)$

H_2 不失电子, Cl_2 不得电子, Cl_2 的电负性大于 H_2 , 共用电子对偏向 Cl_2 。

b. 电化学氧化还原反应 (电子的定向流动)



6.1.3 氧化/还原半反应

- 如 $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} \text{ (aq)} = \text{Zn}^{2+} \text{ (aq)} + \text{Cu}$
- 氧化半反应: $\text{Zn} - 2\text{e}^- = \text{Zn}^{2+}$
- 还原半反应: $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cu}$
- 氧化反应: 还原态 $- n\text{e}$ \longrightarrow 氧化态
- 还原反应: 氧化态 $+ n\text{e}$ \longrightarrow 还原态

6.1.4 氧化还原电对

同一元素的氧化态与还原态彼此依靠，相互转化的关系，是一个共轭关系。这种关系称为**氧化还原电对**，简称**电对**。

其表达为：**氧化态/还原态** 或 **Ox / Red**

例： $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$, Zn^{2+}/Zn , $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$,
 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, $\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2$, $\text{SO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{SO}_3$,

6.1.4 氧化还原电对

- 任何一个氧化还原反应都包含着两个电对,每个电对代表着一个半反应。
- 如电对 $\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2$ 分别在弱酸性和弱碱性介质中的还原半反应方程式。

电对符号

弱酸性 $\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2$



弱碱性 $\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2$



6.1.5 法拉第定律

Faraday's Law (又称电解定律)

电镀过程遵循的基本定律，描述电极上通过的电量与电极反应物重量之间的关系。

1. 在电极界面上发生化学变化物质的质量与通入的电量成正比。
2. 通电于若干个电解池串联的线路中，当所取的基本粒子的荷电数相同时，在各个电极上发生反应的物质，其物质的量相同，析出物质的质量与其摩尔质量成正比。

6.1.6 法拉第定律的数学表达式



取电子的得失数为 z , 通入的电量为 Q , 则电极上发生反应的物质的量 n 为:

$$n = \frac{Q}{zF} \quad \text{或} \quad Q = nzF$$

电极上发生反应的物质的质量 m 为:

$$m = nM = \frac{Q}{zF} M$$

6.1.7. 法拉第常数

法拉第常数F在数值上等于1 mol元电荷的电量。

已知元电荷电量为 $1.6022 \times 10^{-19} \text{ C}$

$$F = N_A \cdot e$$

$$= 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} \times 1.6022 \times 10^{-19} \text{ C}$$

$$= 96484.6 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1} \approx 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$$

法拉第(Michael Faraday, 1791-1867)是英国著名的自学成才的科学家，他发现的电解定律至今仍然指导着电沉积技术，是电化学中最基本的定律。



6.2 原电池与电极电势

6.2.1 基本概念

6.2.2 原电池

6.2.3 电极电势

6.2.4 能斯特方程

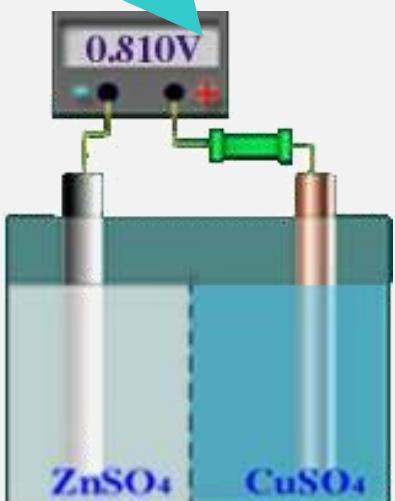
6.2.5 电极电势的应用

6.2.6 不可逆电极的反应过程

6.2.7 极化和超电势

6.2. 原电池与电极电势

定义：把氧化还原中电子的转移转变为电能的装置称为原电池。



Zn电极：



发生氧化作用，是**阳极**。电子由Zn极流向Cu极，Zn极电势低，是**负极**。

Cu电极：



发生还原作用，是**阴极**。电流由Cu极流向Zn极，Cu极电势高，是**正极**。

原电池：将氧化还原反应的半反应在两个电极上分别完成，将化学能直接转换成电能的装置。

6.2.1 原电池(galvanic cell)

原电池可将化学能转化为电能。

根据热力学原理：

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

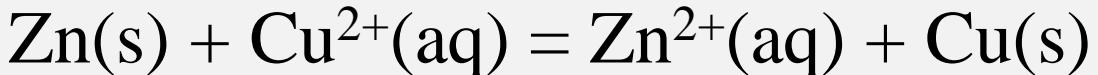
而 ΔG 即为系统做功的能力。

原电池在可逆条件下放电，所能输出的最大电功
(非体积功) $-W_{max}$ 为原电池中自发反应过程的 Δ

G_m 。

即： $-W_{max} = -\Delta_r G_m$

6.2.1.1 原电池与电功



物质的标准摩尔生成吉布斯函数

$\Delta_f G_m^\Theta (298.15K)$	0	65.52	-147.03	0	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
---------------------------------	---	-------	---------	---	---------------------------------

$$\Delta_r G_m^\Theta (298.15K) = -212.55 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

化学反应的标准摩尔吉布斯函数变

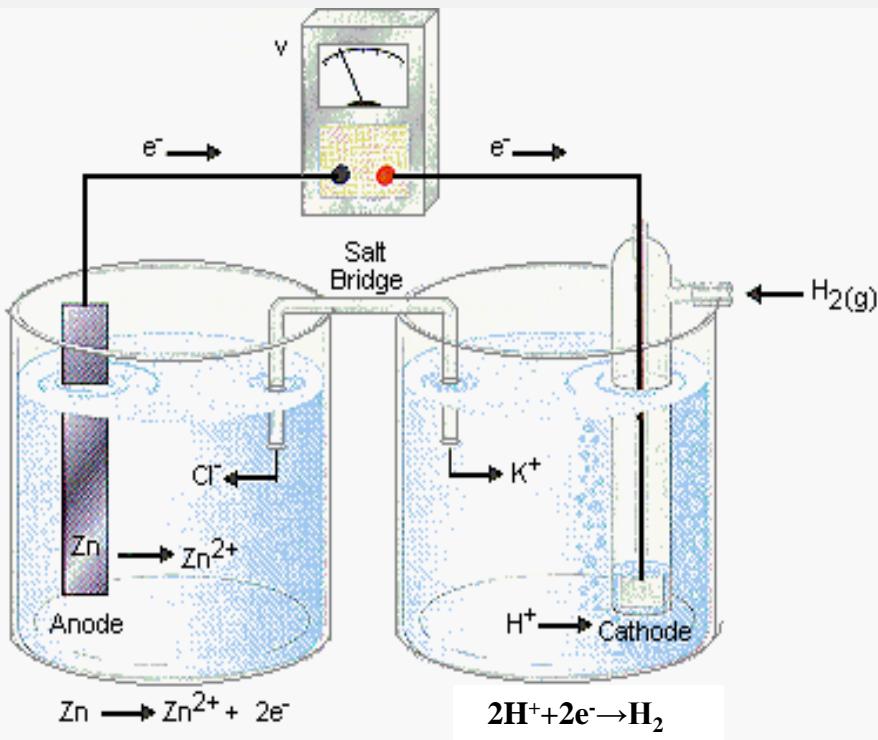
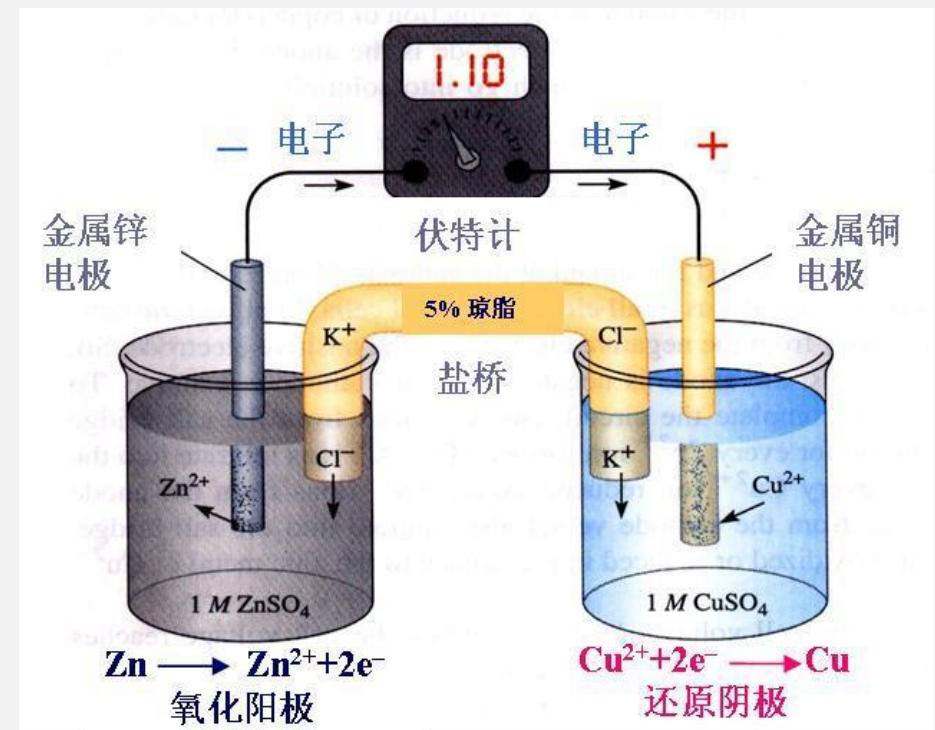
标准状态下，上述反应如果对环境做非体积功，则进行1mol反应时最大的非体积功为：

$$W_{\max} = \Delta_r G_m^\Theta (298.15K) = -212.55 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

原电池就是实现上述转化的装置！

注意：这里的原电池为理想电池！

6.2.1.2 原电池示意图



Cu-Zn原电池

Zn-氢电极 原电池

6.2.1.3 原电池的组成

原电池的组成

正极：电势较高的电极，电流流出，如Cu-Zn原电池中的Cu电极。

负极：电势较低的电极，电流流入，如Cu-Zn原电池中的Zn电极。

盐桥：连接电解质溶液的装置，使两个半电池保持电中性；

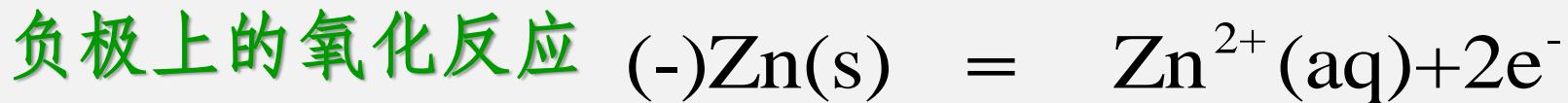
电解质：实现电流在系统内部的传送；

氧化还原反应：在电极界面上实现电子的得失，实现电流在两相之间的传送。

6.2.1.4 原电池的半反应式和图式

1) 原电池的半反应式

原电池中所进行的氧化还原反应是分别在两个电极上发生的，每个电极上进行或氧化或还原的半反应





6.2.1.4 原电池的半反应式和图式

Cu-Zn原电池的图示



1. 左边为负极，起氧化作用；
右边为正极，起还原作用。
2. “|”表示相界面，有电势差存在。
3. “||”表示盐桥，使液接电势降到可以忽略不计。
4. “|”表示半透膜。
5. 要注明温度，不注明就是298.15 K；要注明物态，气体要注明压力；溶液要注明浓度。
6. 气体电极和氧化还原电极要写出导电的惰性电极，通常是铂电极。

6.2.1.6 原电池热力学与电池电动势

根据化学热力学，在等温等压的可逆条件下，摩尔 Gibbs 函数变等于电池可能做的最大电功。

$$\Delta_r G_m = W_{\max} = -QE = -zEF$$

Q: 电量, E: 原电池电动势, z: 得失电子数, F: 法拉第常数。

对于自发电池: $\Delta_r G_m < 0, E > 0$

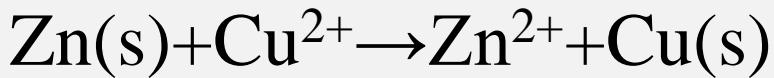
原电池的电动势E: 在没有外电流的条件下, 原电池两个电极间的电势差。

例如:



6.2.1.7 电池反应 K^Θ 与 E^Θ 关系

对于电池反应



根据化学热力学公式：

$$-RT \ln K^\Theta = \Delta_r G_m^\Theta(T) = -zFE^\Theta$$

标准状态下，原电池的电动势 E 称为标准电动势 E^Θ

所以

$$\ln K^\Theta = -zE^\Theta F / (RT)$$

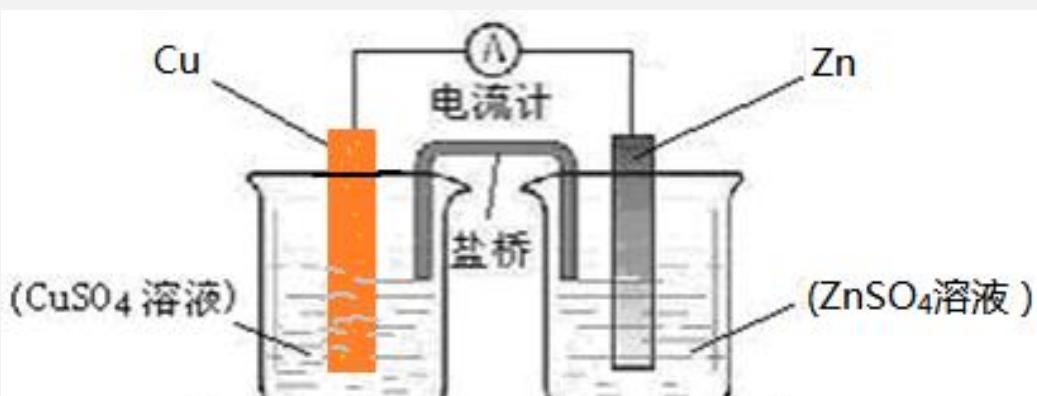
$$T=298.15\text{K} \quad \lg K^\Theta = -zE^\Theta / 0.0591$$

由于电池的电动势可以精确测量，从而利用上述公式
计算电池反应在任何温度 T 下的标准平衡常数 K^Θ 。

6.2.2 电极电势

将两个半电池用盐桥和导线连接，组成原电池，导线上会有电流流动，如下图。说明两个电极的电势不相等，存在电势差（电动势）。原电池两极间有电势差存在，表明每个电极均有一个电极电势。

电极电势是如何产生的？以Zn浸入ZnSO₄溶液为例说明。



6.2.2 电极电势

将一根Zn棒浸入 $ZnSO_4$ 溶液中，对 Zn^{2+} 离子存在着矛盾着的两个作用。

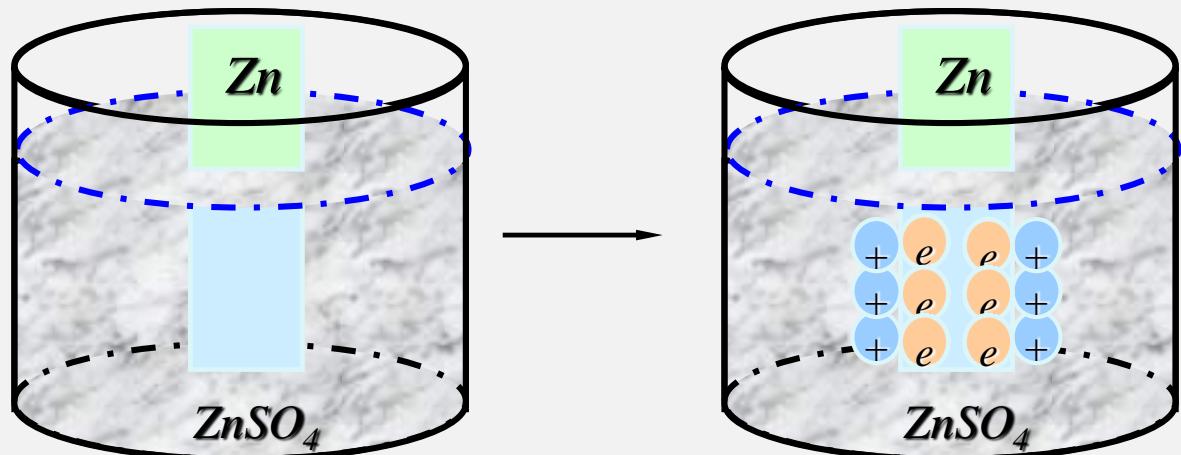
- ①金属晶格中自由电子对锌离子的静电吸引力。
- ②水分子对锌离子的水化作用，使 Zn^{2+} 离开金属。

实验表明，对 $Zn/ZnSO_4$ 体系，水化作用占主导，并最终建立起平衡：

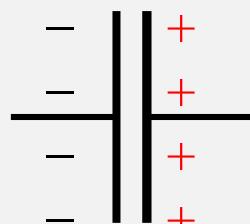


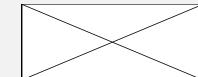
6.2.2 电极电势

电中性的金属Zn和 $ZnSO_4$ 溶液由于 Zn^{2+} 离子从金属表面溶解进入溶液后，在金属上留下的电子使金属带负电，溶液则由于 Zn^{2+} 离子增多而带正电。从而形成如下图所示的双电层结构。



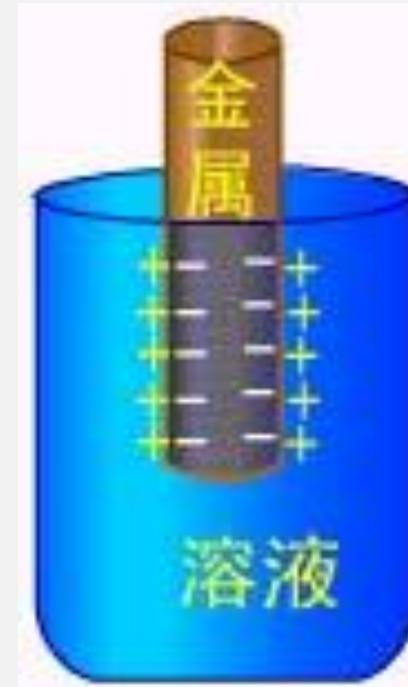
平板电容器



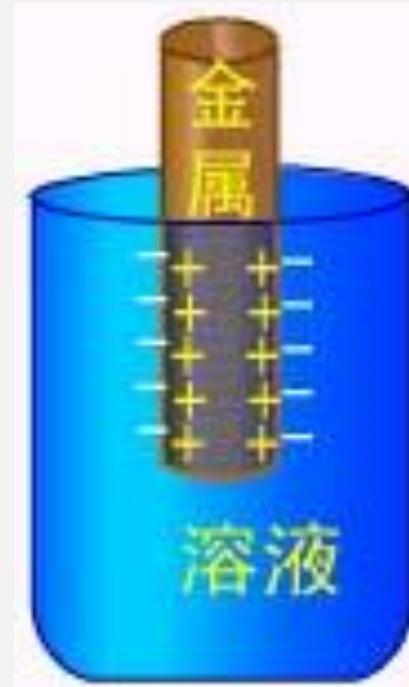


6.2.2.1 电极电势的形成

- 金属越活泼，金属晶体中的金属离子在水分子作用下，离开金属进入溶液的趋势就愈大，这样金属表面就会带负电荷；反之如金属惰性强，则溶液中的金属离子由于受到金属表面电子的吸引，反而会沉积在表面，这样金属表面就会带正电荷，如右图。
- 当溶解和沉积达到平衡后，在金属和溶液相界面上形成了一个带相反电荷的双电层 (electric double layer)，双电层的厚度很小 ($\sim 10^{-8}$ 厘米)，其间的电势差称为金属的电极电势 (electrode potential)，记为 φ 。



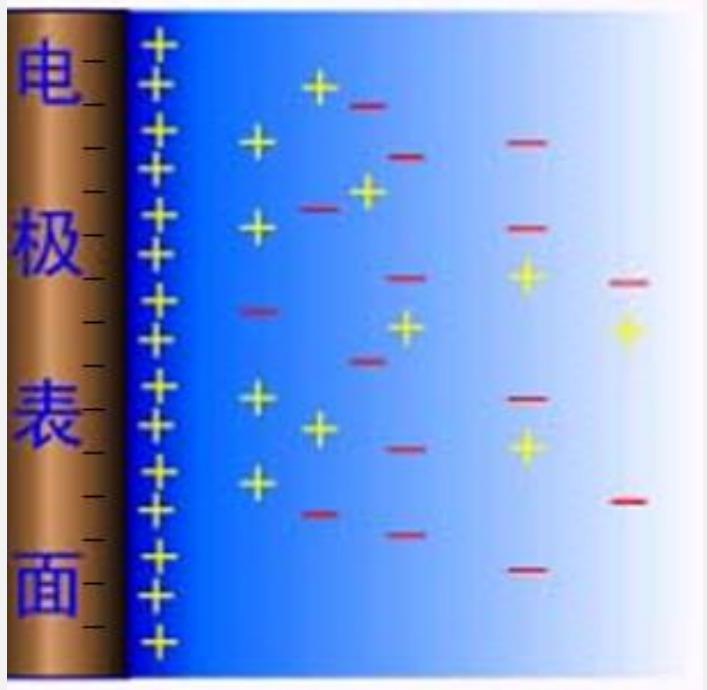
金属表面带负电



金属表面带正电



6.2.2.2 双电层理论



双电层理论 (electric double layer theory) 最早是由德国化学家能斯特 (H. W. Nernst) 提出的，并成功地解释了电极电势产生的原因。电极与溶液间形成双电层，相当于一个充了电的电容器，电极电势就产生于金属和它的盐溶液形成的双电层之间。

电极电势的值：



- 与金属本身的**活泼性**有关；
- 与溶液中**金属离子浓度**有关；
- 与**温度**有关。



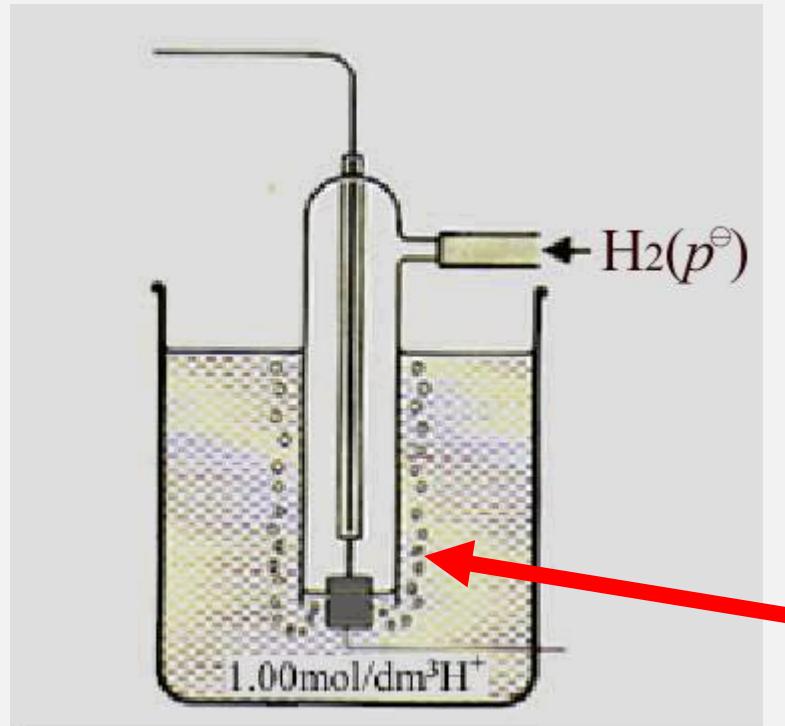
6.2.2.3. 标准电极电势

- 尽管原电池中每个电极均有一个电极电势，但电极电势的绝对值就像热力学中的焓和熵一样，是无法测量的。
- 如果选择某一电极作为标准，人为规定其电极电势为零，而把其它电极与此标准电极组成的原电池的电动势的相对大小，作为该电极的电极电势。
- 国际上规定标准氢电极为标准电极。

人们规定298.15K，各物质处于标准态，即溶液中离子浓度为 $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，气体分压为100.0 kPa时测得的电极电势为标准电极电势记为 φ^Θ 。

6.2.2.4 标准氢电极

标准氢电极



标准氢电极建立条件：

铂片吸附 H_2 达饱和氢电极，
 298.15 K , 100kPa , 纯 H_2 ,
 $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ H^+ 溶液。

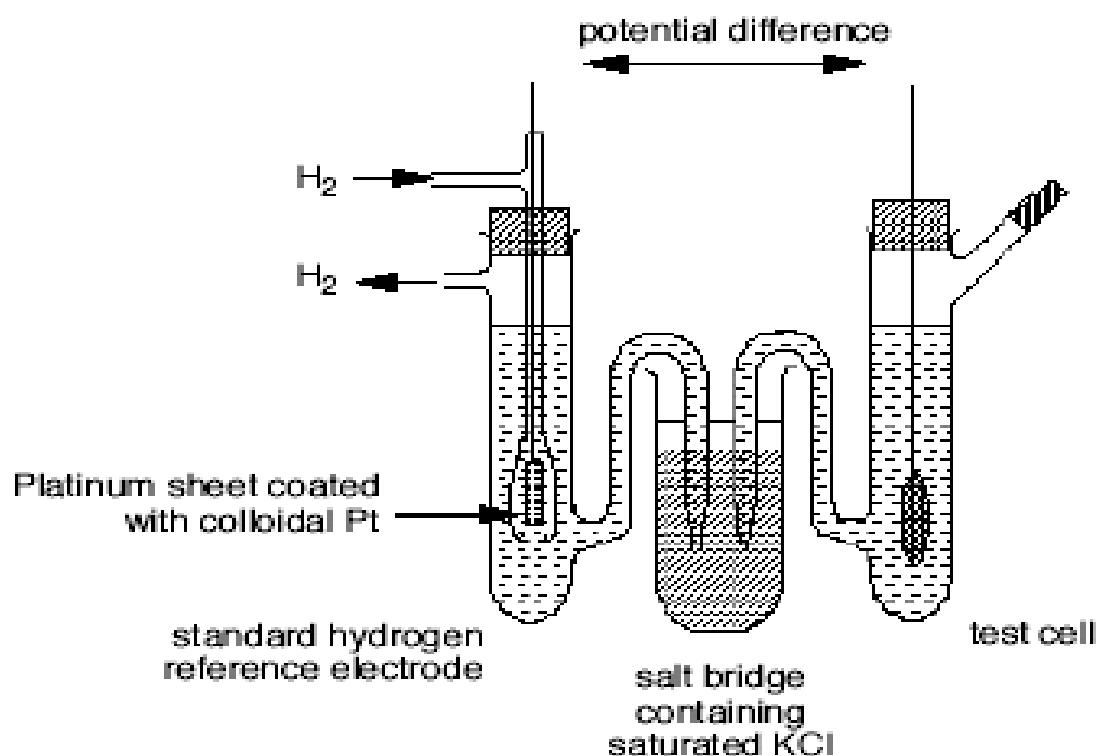


规定 $E^\ominus (\text{H}^+ \mid \text{H}_2) = 0$

将镀铂黑的金属铂插入标准 H^+ 浓度的酸溶液中，并不断通入 100KPa 的纯氢气流，这时溶液中建立起 $\text{H}^+ \longleftrightarrow \text{H}_2$ 的动态平衡。

6.2.2.4 标准电极电势

让待定电势的电极与标准氢电极一起构成如下的原电池： 标准氢电极 || 待定电极

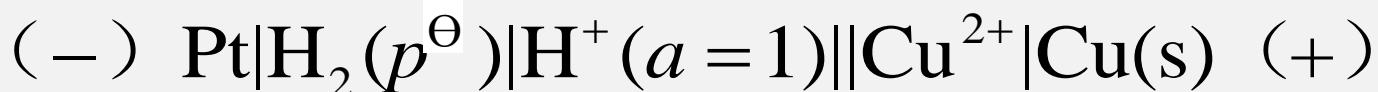


以标准氢电极为负极，待测电极为正极，构成的原电池的电动势就是待定电极的电极电势。

6.2.2.5 氢标电极电势的测量

原电池的电动势: $E = \varphi_{\text{正极}} - \varphi_{\text{负极}}$

设计如下电池:



阳极, 氧化 阴极, 还原

$$\begin{aligned} E &= \varphi_{+ (\text{Ox}|\text{Red})} - \varphi_{- (\text{Ox}|\text{Red})} = \varphi_{(\text{Cu}^{2+}|\text{Cu})} - \varphi_{(\text{H}^+|\text{H}_2)}^\Theta \\ &= \varphi_{(\text{Cu}^{2+}|\text{Cu})} \end{aligned}$$

以标准氢电极为负极, 待测电极为正极, 组成原电池, 因为 $\varphi_{(\text{H}^+|\text{H}_2)}^\Theta$ 为零, 所测电动势即为待测电极的氢标还原电极电势, 简称电极电势。

6.2.2.5 氢标电极电势的测量

- 若待定电极上实际进行的是还原反应（做正极），则电极电势为正值。
- 若待定电极上实际进行的是氧化反应（做负极），则电极电势为负值。

如下面的电池反应：



$$\varphi^\Theta(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) > 0 \quad \varphi^\Theta(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) < 0$$

标准电极电势 φ^Θ ：标准状态下的电极电势，298K

的数据可查表 (p156)。

6.2.2.6 二级标准电极——甘汞电极

氢标电极使用不方便，一般采用有稳定电极电势的电极作二级标准电极。

1) 甘汞电极 $Hg_2Cl_2(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2Hg(l) + 2Cl^-(aq)$

二级标准电极的电极电势可以采用如下原电池测试：

(-) Pt|H₂(p[⊖])|H⁺(a=1)||Cl[−](a_{Cl[−]})|Hg₂Cl₂(s)|Hg(+) (+)

其电极电势 $\varphi(Hg_2Cl_2 / Hg) = \varphi^{\circ}(Hg_2Cl_2 / Hg) - \frac{RT}{nF} \ln[c(Cl^-) / c^{\circ}]$

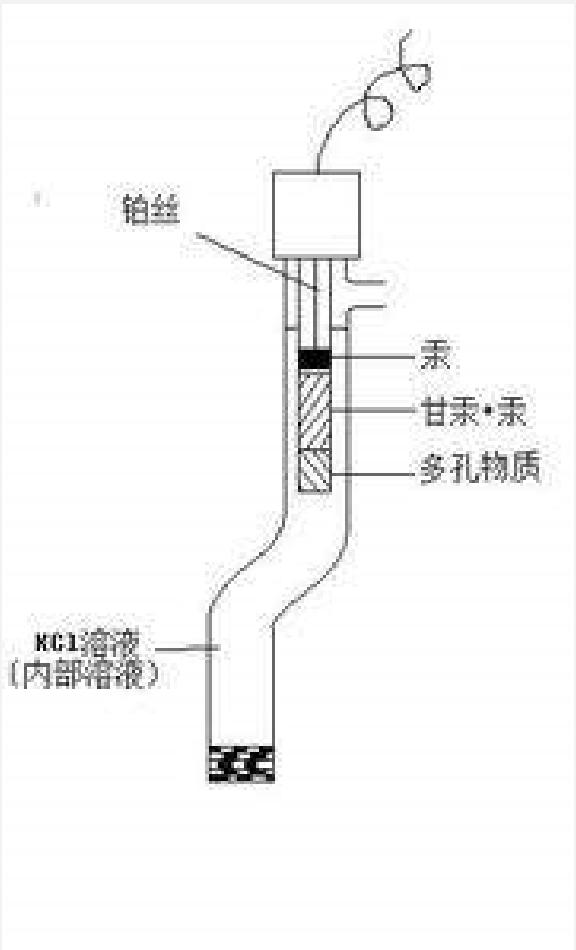
$$a_{Cl^-} \quad \varphi(Cl^- | Hg_2Cl_2(s) | Hg) / V$$

$$0.1 \quad 0.3337$$

$$1.0 \quad 0.2801$$

$$\text{饱和} \quad \text{0.2412}$$

6.2.2.6 甘汞电极



6.2.2.7 二级标准电极——氯化银电极

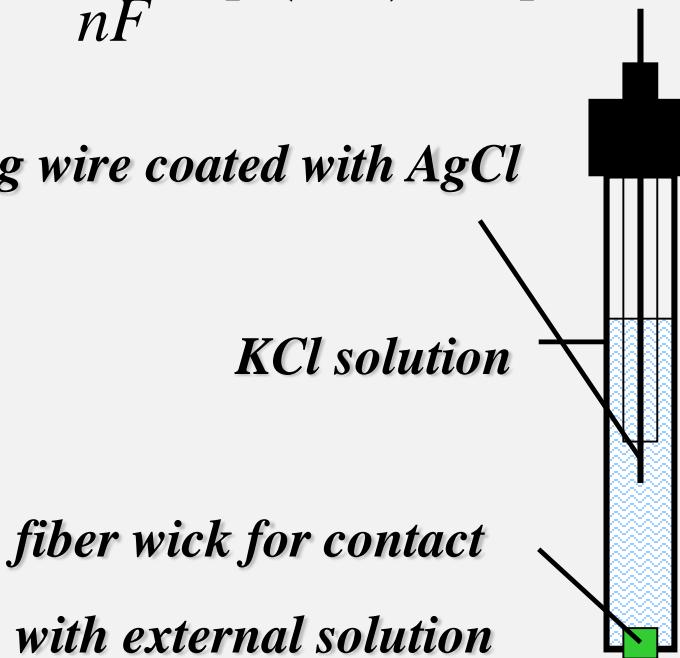
2) Ag-AgCl参比电极



Ag (s) | AgCl (s) | Cl⁻ (c)

$$\varphi(AgCl / Ag) = \varphi^\ominus(AgCl / Ag) - \frac{RT}{nF} \ln[c(Cl^-) / c^\ominus]$$

$$\varphi^\ominus(AgCl / Ag) = 0.2223V \quad Ag \text{ wire coated with AgCl}$$



6.2.2.8 铜电极的标准电极电势

例：以标准铜电极与饱和甘汞电极组成原电池，标准铜电极为正极，饱和甘汞电极为负极，测得原电池电动势为+0.1004V，求标准铜电极的电极电势。

解：该原电池以简式表示为：

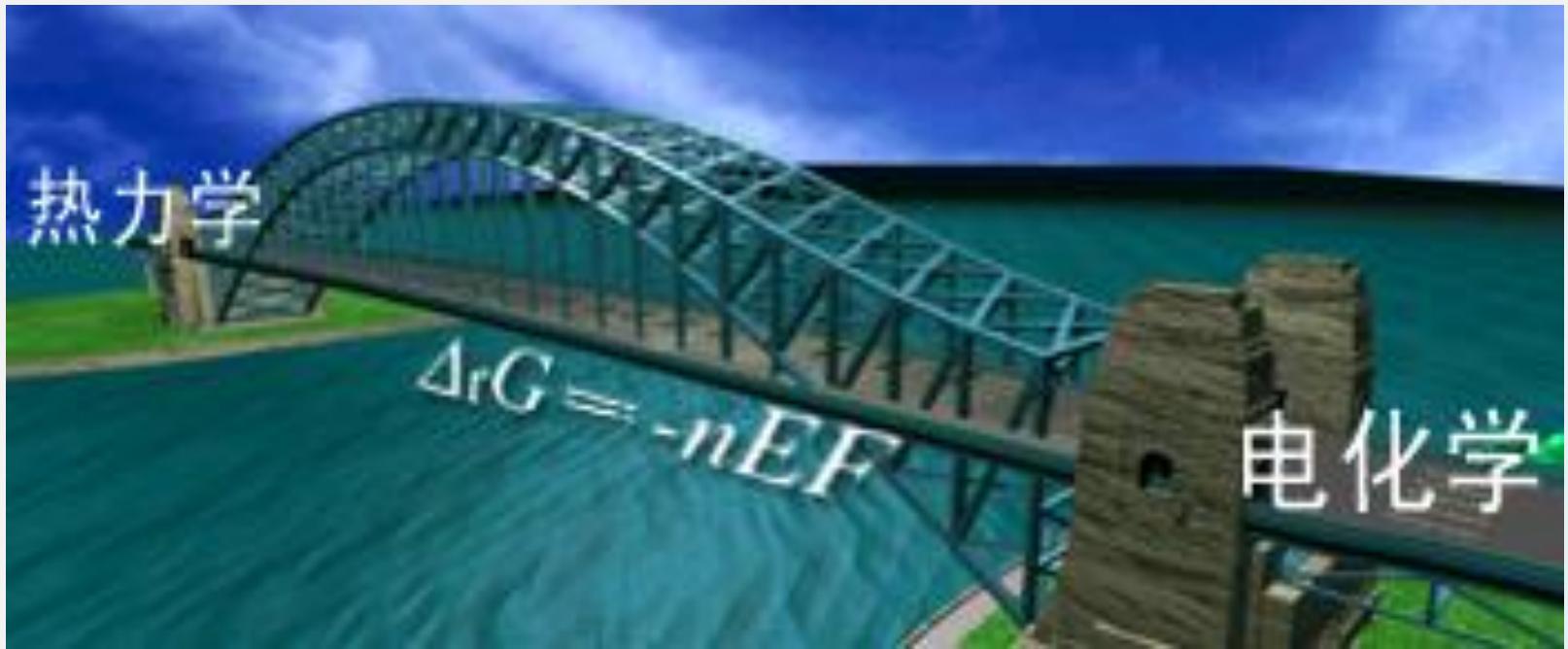


测得此原电池的电动势 $E^\Theta = +0.1004\text{V}$ ，则

$$\begin{aligned} E^\Theta &= \varphi_+^\Theta - \varphi_-^\Theta \\ &= \varphi^\Theta_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - 0.2415 \\ &= 0.1004 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \therefore \varphi^\Theta_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} &= E^\Theta + 0.2415 \\ &= 0.1004 + 0.2415 \\ &= 0.3419 \text{ V} \end{aligned}$$

6.2.2.9 电化学与热力学的联系



桥梁公式: $(\Delta_r G)_{T,P,R} = W_{f,max} = -zEF$

6.2.3. Nernst方程式

- 标准电极电势是在标准状态下测量的电极电势，但非标准态下的电极电势将随浓度（压力）、温度等因素而变化，此时采用能斯特（Nernst）公式计算：



Nernst公式
$$\varphi = \varphi^\ominus + \frac{RT}{zF} \ln \frac{(c_{\text{氧化态}} / c^\ominus)^b}{(c_{\text{还原态}} / c^\ominus)^a}$$

φ : 指定浓度下的电极电势

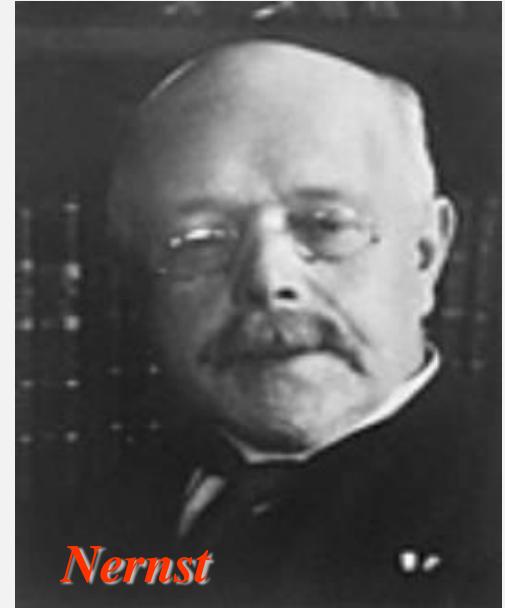
φ^\ominus : 标准电极电势

z : 电极反应中的得失电子数

6.2.3. Nernst方程式

298.15K 下, 能斯特方程可写为:

$$\varphi = \varphi^\ominus + \frac{0.0591}{z} \lg \frac{(c_{\text{氧化态}} / c^\ominus)^b}{(c_{\text{还原态}} / c^\ominus)^a}$$



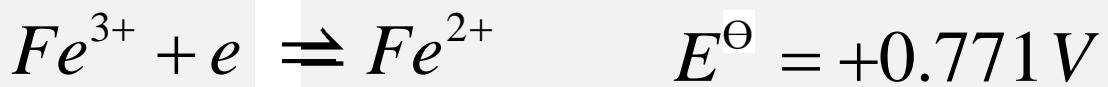
Nernst

注意:

- 1) 各物质浓度的指数等于其化学计量数绝对值;
- 2) 若电极反应式中有 H^+ 、 OH^- , 需配平方程式, 将所有参与反应物质的浓度带入计算;
- 3) 如果电对中的某一物质是固体或液体, 则它们的浓度均为常数, 常认为是 1。
- 4) 如果电对中的某一物质是气体, 其浓度用分压来表示。

6.2.3.1 电极电势的计算

1) 浓度对电极电势的影响



$$E = E^\ominus + \frac{0.0591}{1} \lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$



$$E = E^\ominus + \frac{0.0591}{2} \lg \frac{1}{[Br^-]^2}$$

2) 酸度对电极电势的影响



$$E = E^\ominus + \frac{0.0591}{4} \lg \frac{(p_{O_2} / p^\ominus) \times [H^+]^4}{1}$$

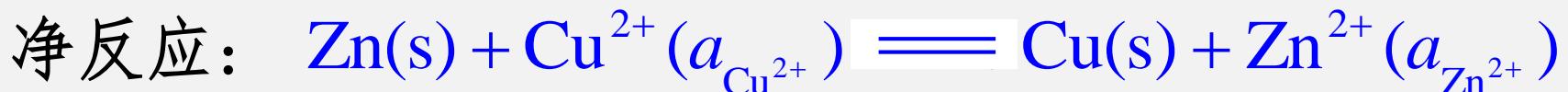
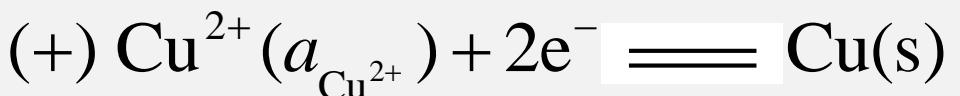


6.2.4 电动势测定的应用

- (1) 计算原电池的电动势
- (2) 氧化剂或还原剂相对强弱的比较
- (3) 判断氧化还原的方向
- (4) 求 K_{sp}^Θ $\& K_w^\Theta$ $\& K^\Theta$ (不稳定) 等
- (5) 测溶液的pH

6.2.4.1. 计算原电池的电动势

可以用能斯特方程分别计算正、负极的电极电势 φ ，再求电动势。例如计算Cu-Zn原电池的电动势 E 和 Δ_rG_m



方法一： $E = \varphi_{(\text{Ox}|\text{Red}) (+)} - \varphi_{(\text{Ox}|\text{Red}) (-)}$

$$= [\varphi_{(\text{Cu}^{2+}|\text{Cu})}^\Theta - \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{a_{\text{Cu}^{2+}}}] - [\varphi_{(\text{Zn}^{2+}|\text{Zn})}^\Theta - \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{a_{\text{Zn}^{2+}}}]$$

6.2.4.1 计算原电池的电动势



根据化学反应等温式:

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\Theta + RT \ln \frac{a_{\text{Zn}^{2+}}}{a_{\text{Cu}^{2+}}}, \text{ 而 } \Delta_r G_m = -2EF, \Delta_r G_m^\Theta = -2E^\Theta F$$

所以有 $E = E^\Theta - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Zn}^{2+}}}{a_{\text{Cu}^{2+}}}$ 其中 $E^\Theta = \varphi^\Theta_{(\text{Cu}^{2+}|\text{Cu})} - \varphi^\Theta_{(\text{Zn}^{2+}|\text{Zn})}$

两种方法, 结果相同.

查表可得: Cu-Zn原电池在标准状态下

$$E^\Theta = \varphi^\Theta(+) - \varphi^\Theta(-) = 0.3419 - (-0.7618) = 1.137V.$$

$$\Delta_r G_m^\Theta = -nFE^\Theta = -2 \times 96485 \times 1.137 = -219.407 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

6.2.4.2. 比较氧化还原能力的相对强弱

- ◆ 电极电势越正， 电对中氧化态物质的氧化能力越强；
- ◆ 电极电势越负， 电对中还原态物质的还原能力越强。

电对	电极反应	φ^θ / V
I_2/I^-	$I_2(s) + 2e^- = 2I^-(aq)$	0.536
Fe^{3+}/Fe^{2+}	$Fe^{3+}(aq) + e^- = Fe^{2+}(aq)$	0.771
Br_2/Br^-	$Br_2(l) + 2e^- = 2Br^-(aq)$	1.066

可见 I^- 是最强的还原剂，它可以还原 Fe^{3+} 和 Br_2 ； Br_2 是最强的氧化剂，它可以氧化 Fe^{2+} 和 I^- 。

6.2.4.3. 判断氧化还原反应的方向

设计一个原电池，使电池反应正好是所需判断的化学反应，然后按下列步骤进行：

- 1) 写出两个氧化还原对；
- 2) 查表得出各自的 φ^θ ；
- 3) 再根据能斯特方程求出实际状态下的 φ ，
- 4) 根据 φ 值即可进行判断。

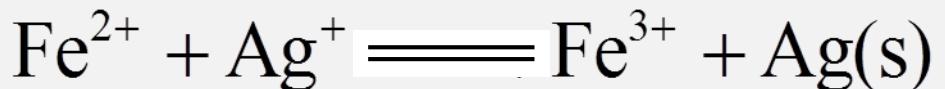
φ 值大的为正极，发生还原反应； φ 值小的为负极，发生氧化反应；组合写出总的电池反应，该反应即可自发进行。

6.2.4.3. 判断氧化还原反应的方向

例1：判断氧化还原的方向

已知： $\varphi^\ominus_{(\text{Ag}^+|\text{Ag})} = 0.799 \text{ V}$ $\varphi^\ominus_{(\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}^{2+})} = 0.771 \text{ V}$

试判断下述反应向哪方进行？



按下式排成电池，并设各离子的浓度均为1mol/L。

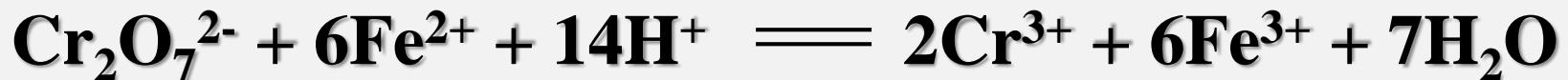
(-) Pt| $\text{Fe}^{2+}(1\text{mol/L}), \text{Fe}^{3+}(1\text{mol/L})$ || $\text{Ag}^+(1\text{mol/L})$ | Ag(s) (+)

电池电动势 $E = E^\ominus = 0.799\text{V} - 0.771\text{V} > 0$

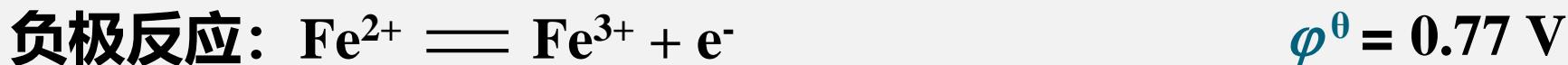
表明 Ag^+ 氧化性强于 Fe^{3+} , 反应正向进行。

6.2.4.3. 判断氧化还原反应的方向

例2. 标准状态下, 试判断下列反应的进行方向



解: 此反应由两个半反应组成:



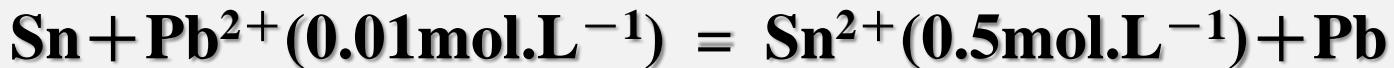
上述电池的电动势 $E = \varphi^+ - \varphi^- = 1.23 - 0.77 = 0.46 \text{ V} > 0$

所以 标准状态下该反应可以正向进行, 即 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 离子可以将 Fe^{2+} 离子氧化成 Fe^{3+} 离子。

6.2.4.3. 判断氧化还原反应的方向

例3. 当 $[Pb^{2+}] = 0.01\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[Sn^{2+}] = 0.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 金属锡能否从溶液中将 Pb^{2+} 还原出来? 已知 $\varphi^\Theta(Pb^{2+}/Pb) = -0.126\text{V}$, $\varphi^\Theta(Sn^{2+}/Sn) = -0.136\text{V}$ 。根据 E 的符号, 判断反应方向。

解: 按题意, 设计如下反应



$$\begin{aligned} E &= E^\Theta + 0.0591/2 \times \lg([Pb^{2+}]/[Sn^{2+}]) \\ &= [-0.126 - (-0.136)] + \frac{0.059}{2} \lg \frac{0.01}{0.5} = -0.04\text{V} \end{aligned}$$

$E < 0$, 反应不能正向进行, 即金属 Sn 不能还原 Pb^{2+} , 而在标准态下, $E^\Theta = 0.01\text{V} > 0$, 则反应能正向进行。

6.2.4.3. 判断氧化还原反应的方向

$$\Delta_r G_m = -zFE$$

$\Delta_r G_m < 0$, $E > 0$ **自发进行**

$\Delta_r G_m = 0$, $E = 0$ **平衡**

$\Delta_r G_m > 0$, $E < 0$ **逆向进行**

- 当标准电极电势差较大时（如大于0.2V），离子浓度对电极电势的影响不明显，则可直接用 φ^0 进行比较。
- 如果有 H^+ , OH^- 参加反应，pH值对电极电势的影响很大，故需要用 φ （需要计算）进行判断。

6.2.4.4. 氧化还原反应进行的程度

设计一个原电池，使电池反应正好是所需判断反应进行程度的化学反应：

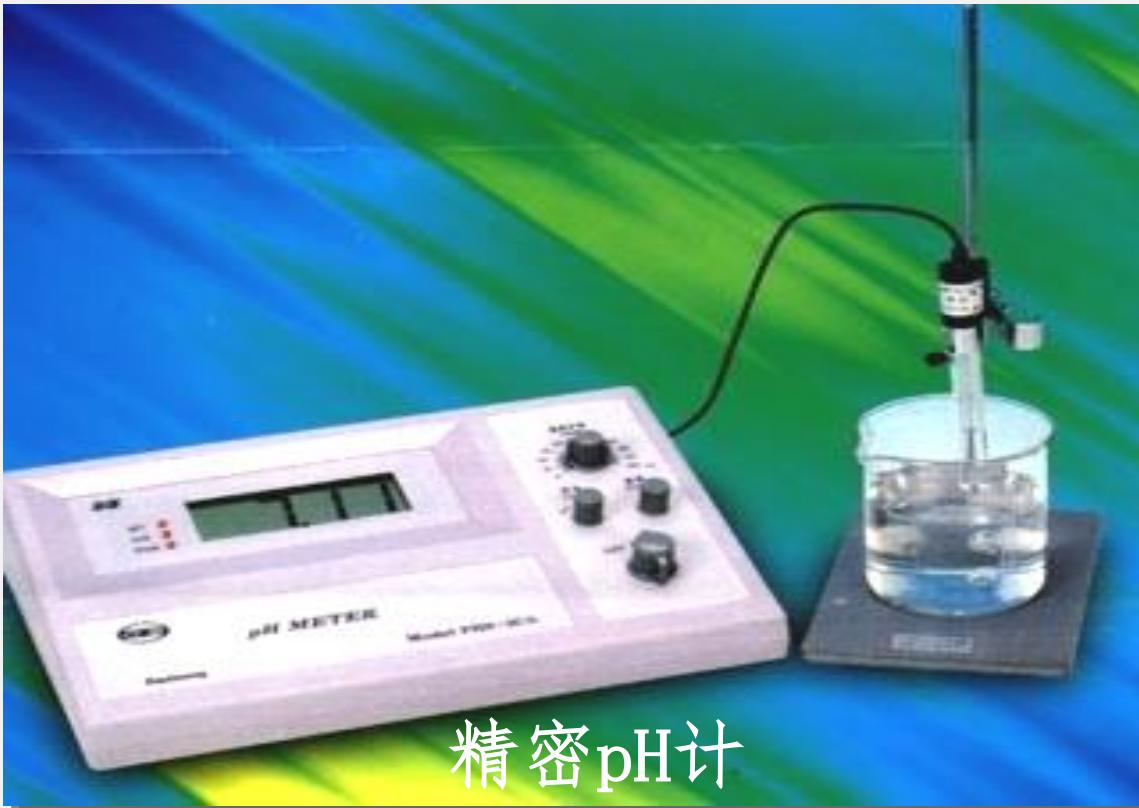
根据： $\Delta_r G_m^\Theta = -RT \ln K^\Theta = -zFE^\Theta$

$$\text{当温度 } T=298.15\text{K, } \ln K^\Theta = \frac{zFE^\Theta}{RT} = \frac{zE^\Theta}{0.0591}$$

可见，通过该原电池的 E^Θ 可以推算反应的平衡常数 K^Θ ，包括 K_{sp} ， K_a 或 K_b ，还可以计算该反应能够进行的程度，参见课本 p159 举例。

6.2.4.5. pH值的测定

- 以甘汞电极为参比电极, 玻璃电极为指示电极组, 成原电池测量仪器, 称为精密pH计, pH计可以精确到0.01个pH单位。





6.2.4.5. pH值的测定

精密pH计由高阻电压表、玻璃电极和参比电极组成，通过测量两电极间的电势差，即可计算出溶液的pH值，其测量原理为：

- **玻璃电极：** $\text{Ag} | \text{AgCl(s)} | \text{HCl(0.1mol.L}^{-1}\text{)} | \text{玻璃膜} | \text{待测溶液}$

$$\varphi_{glass} = \varphi_{glass}^{\theta} - 0.0591 \text{ pH}$$

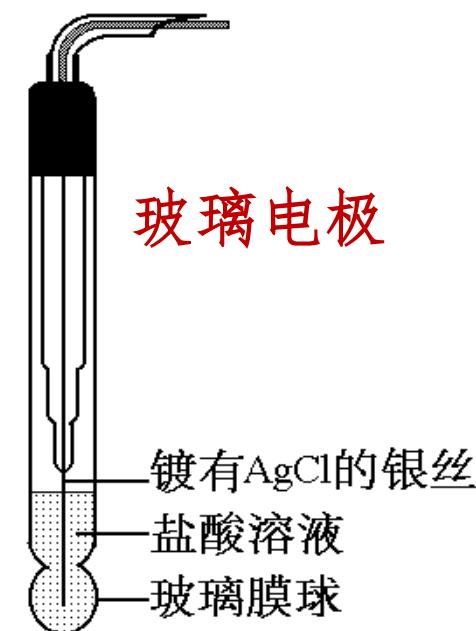
- **甘汞电极(SCE)：** $\text{Hg} | \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) | \text{KCl(饱和)}$

$$\varphi_{SCE} = \varphi_{SCE}^{\theta} + 0.0591/2 \lg(c_{Cl^-})^{-2}$$

$$\varphi_{SCE} = 0.2415V$$

两电极间的电动势：

$$\begin{aligned} E &= \varphi_{SCE} - \varphi_{glass} \\ &= 0.2415 - \varphi_{glass}^{\theta} + 0.0591 \text{ pH} \end{aligned}$$

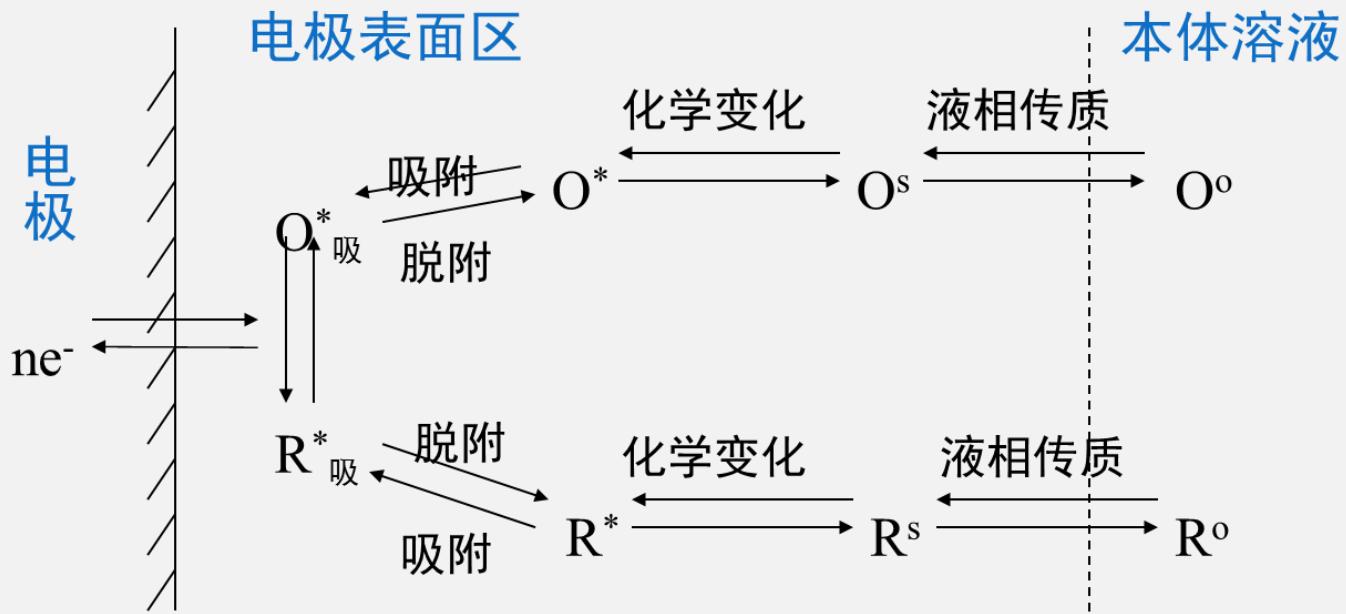


6.2.5 不可逆电极的反应过程

前面是用热力学的方法讨论原电池的电动势以及电极的平衡电极电势，判断电池反应的方向及限度问题。

电极过程动力学研究的是电池反应的速率和历程。

电极过程的基本历程：



控制步骤：速率最慢的步骤。

6.2.6 不可逆电极的反应过程

- (1) 反应物粒子从溶液本体向电极表面传递。这一步骤称为液相传质步骤。
- (2) 反应物粒子在电极表面或电极表面附近的液层中进行某种转化。(前置转化步骤)
- (3) “电极/溶液”界面上的电子传递，生成反应产物。这一步骤称为电化学步骤。
- (4) 反应产物在电极表面或表面附近的液层中进行某种转化，例如从表面上脱附或发生化学变化。(后置转化步骤)
- (5) a: 反应产物生成新相;
b: 反应产物从电极表面向溶液中或液态电极内传递，也称为液相传质步骤。

任何电极过程都包括1、3、5步。

6.2.5.1 电极过程中的速率表达

与气体或溶液中化学反应速率 ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) 表示方法不同，电极过程中的反应速率常用单位时间、单位面积上电子通过的数量来表示。单位为库仑 \cdot 米 $^{-2} \cdot \text{秒}^{-1}$ 或安培 \cdot 米 $^{-2}$ ，即电极上的电流密度。

对于电极过程中的各个子过程，分别有阳极方向的电流密度，阴极方向的电流密度，传质电流密度等来分别描述其各自的速率。

6.2.6 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阳极平衡电势 $\varphi_{\text{平衡, 阳}}$ 和阴极平衡电势 $\varphi_{\text{平衡, 阴}}$ 。

在有电流通过电极时，电极电势值偏离平衡电势的现象称为电极的极化。随着电极上电流密度的增加，电极电势偏离平衡电势也增大。极化分为浓差极化和电化学极化。

6.2.6.1 浓差极化

- ◆ **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。
- ◆ 阳极上的浓差极化使阳极极化电位大于其平衡电极电位，而阴极上的浓差极化使阴极极化电位负于其平衡电极电位，
- ◆ 用搅拌和升温的方法可以减少浓差极化。

6.2.6.2 电化学极化

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**（亦称为活化超电势），这种极化现象称为**电化学极化**。此时，电极表面的电化学过程的平衡状态被打破。

在电化学装置中（原电池或电解池），极化发生后，阳极的电极电势总是比平衡电极电势正，阴极的电极电势总是比平衡电极电势负。

6.2.6.2 超电势 (overpotential)

在一定的外电流密度下，电极电位与平衡电极电位的差值的**绝对值**。采用过电位来描述电极系统偏离平衡状态的程度。

阳极极化 ($E > E_{\text{平衡}}$, $\eta_a = E - E_{\text{平衡}}$)

电极电位变得比其平衡电极电位更正。

阴极极化 ($E < E_{\text{平衡}}$, $\eta_c = E_{\text{平衡}} - E$)

电极电位变得比其平衡电极电位更负。

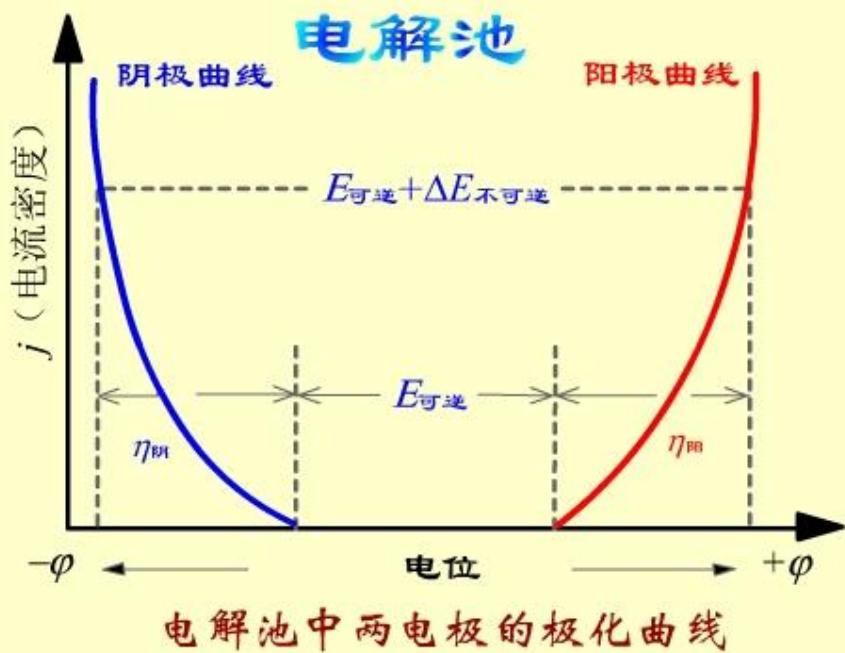
超电势是电极反应的推动力！

6.2.6.3 极化曲线

超电势或电极电势与电流密度之间的关系曲线称为极化曲线(polarization curve)，极化曲线的形状和变化规律反映了电化学过程的动力学特征。

(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。

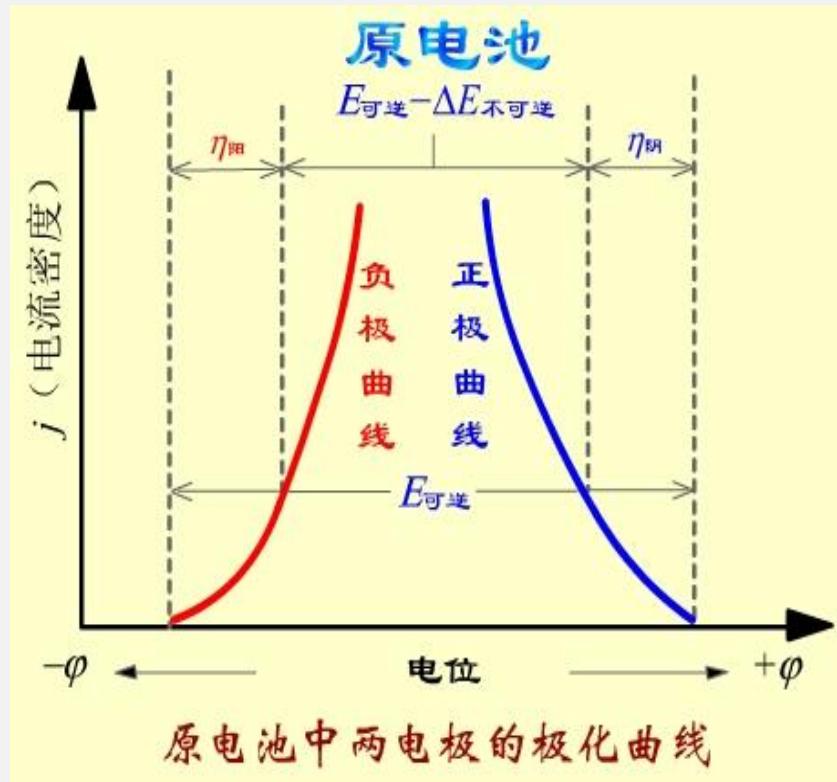


6.2.6 .3 极化曲线

(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。

但可以利用这种极化降低金属的电化学腐蚀速度。





6.3 化学电源

6.3.1 一次电池

6.3.2 二次电池

6.3.3 燃料电池

6.3.0.1 化学电源的定义

利用自发氧化还原反应将化学能直接转变为电能的装置叫做化学电源。

电能是使用最方便、最干净、转换效率高的能源。

化学电源是把化学能转化为电能效率最高(70%~90%)的能源转换器。

化学电源分为一次电池、二次电池、连续电池三类。

6.3.0.2 化学电源的分类

- (1) 一次电池 电池中的反应物质进行一次电化学反应放电之后，就不能再次利用，如干电池。这种电池造成严重的材料浪费和环境污染。
- (2) 二次电池 又称为蓄电池。这种电池放电后可以充电，使活性物质基本复原，可以重复、多次利用。如常见的铅酸蓄电池和其它可充电电池等。
- (3) 燃料电池 又称为连续电池，一般以天然燃料或其它可燃物质如氢气、甲醇、天然气、煤气等作为负极的反应物质，以氧气作为正极反应物质组成燃料电池。

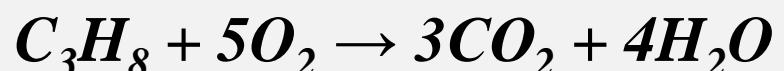
6.3.0.3 化学电源的能源转换效率

根据桥梁公式 $\Delta G = -zFE$

在等压条件下，反应的焓变 ΔH 相当于反应放出的热。

$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$ 。在室温下，化学电源的 $T \Delta S$ 很小，故 $\Delta G \approx \Delta H$ 。

其转换效率： $\Delta G / \Delta H \rightarrow 1$



转换效率： $\Delta G / \Delta H = 0.95$

在室温(298.15K)下，

$$\Delta G^\theta = -2107.95 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H^\theta = -2221.66 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

6.3.0.4 电池的电容量

电池的电容量简称**容量**，是指在一定的放电条件下（即在一定的温度和一定的放电电流下），它所能放出的**电量**。

在恒电流放电情况下，电容量等于工作电流与工作时间之乘积。单位：**Ah** 或 **mAh**。

6.3.0.5 化学电源的基本组成

①正极和负极：由活性物质和导电材料以及添加剂等组成，其主要作用是参与电极反应和导电，决定电池的电性能。

原则上正极与负极的电位相差越大越好，参加反应的物质的电化当量越小越好，（用很少的活性物质可得到更多的电量）。

②电解液：保证正、负极之间离子导电作用，有的参与成流反应或二次反应，有的只起导电作用。

电解质通常是水溶液，也有用有机溶剂、熔融盐和固体电解质。要求电解质的化学性质稳定和离子电导率高。

6.3.0.5 化学电源的基本组成

③ **隔膜**: 又叫隔离物, 防止正、负极短路, 但允许离子顺利通过。例如, 石棉纸、微孔橡胶、微孔塑料、尼龙、玻璃纤维。

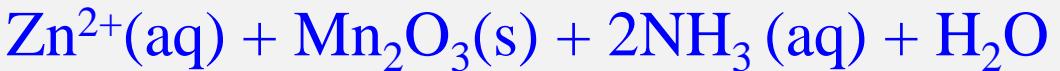
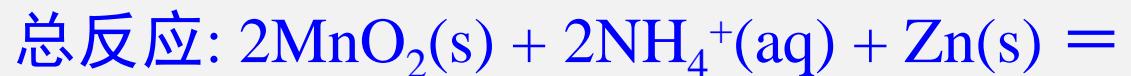
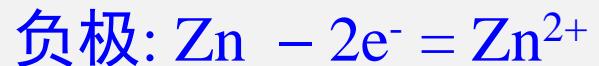
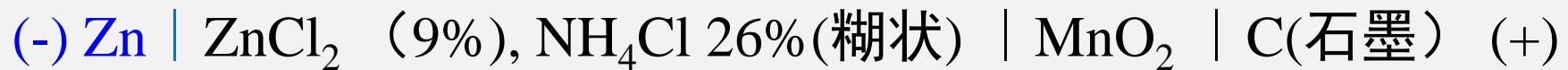
④ **外壳**: 起保护作用。除干电池由锌极兼作容器外, 其他都不用活性物质做容器。

要求外壳具有良好的机械强度、耐腐蚀、耐振动、抗冲击强度。

6.3.1 一次电池

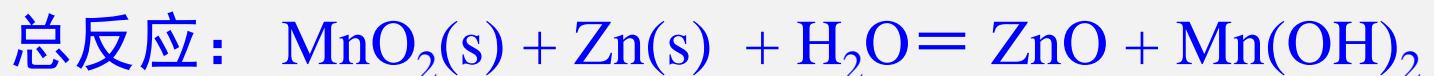
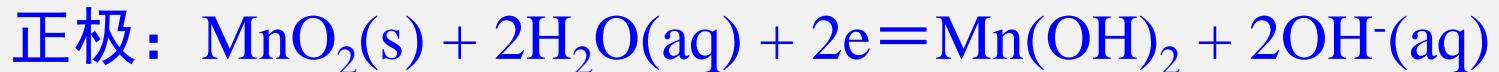
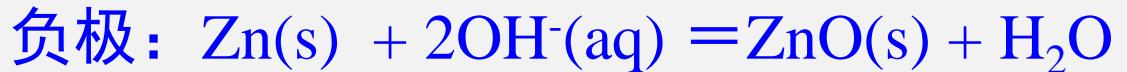
电池系列	负极	正极	典型工作电压/V
Zn-MnO ₂ (干)	Zn	MnO ₂	1.2
Zn-MnO ₂ (碱)	Zn	MnO ₂	1.15
Mg-MnO ₂	Mg	MnO ₂	1.7
Zn-HgO	Zn	HgO	1.2
Cd-HgO	Cd	HgO	0.85
Zn-Ag ₂ O	Zn	Ag ₂ O	1.5
Zn-O ₂ (空气)	Zn	O ₂	1.2
Li-MnO ₂	Li	MnO ₂	3.0
Li-SO ₂	Li	SO ₂	2.8
Li-SOCl ₂ (亚硫酰氯)	Li	SOCl ₂	3.6

6.3.1.1 酸性锌锰电池



**常称锌锰干电池，开路电位1.5 V，放电电压稳定；低温性能差，防漏性欠佳 ($\text{NH}_4^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O}$)；
NH₃被石墨吸附，引起极化，导致电池电位降低。**

6.3.1.2 碱性锌锰电池



碱性锌锰电池与锌锰干电池相比，放电性能和贮存性能都更好，价格较贵。

碱性锌锰电池所用的电极活性物质与普通锌锰干电池相同，但为Zn粉，结构也不同。

6.3.1.3 锌汞和银锌电池(纽扣电池)

锌汞电池



性能: 放电电压1.34 V, 用于小型装置的电池。

锌银电池(纽扣状和矩形)

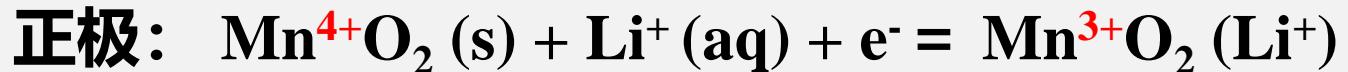
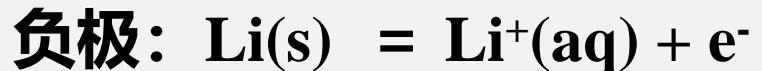


- 负极 $\text{Zn} + 2\text{OH}^- - 2\text{e}^- = \text{ZnO} + \text{H}_2\text{O}$
- 正极 $\text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = 2\text{Ag} + 2\text{OH}^-$
- 电池总反应为: $\text{Zn} + \text{Ag}_2\text{O} = \text{ZnO} + 2\text{Ag}$

性能: 放电电压1.6 V, 比能量大, 放电平稳, 用于小型装置(纽扣式)的电池。银锌电池也可作成二次电池, 但价格昂贵, 主要用于军事和国防工业。

6.3.1.4 锂金属电池

锂—二氧化锰电池(CR)



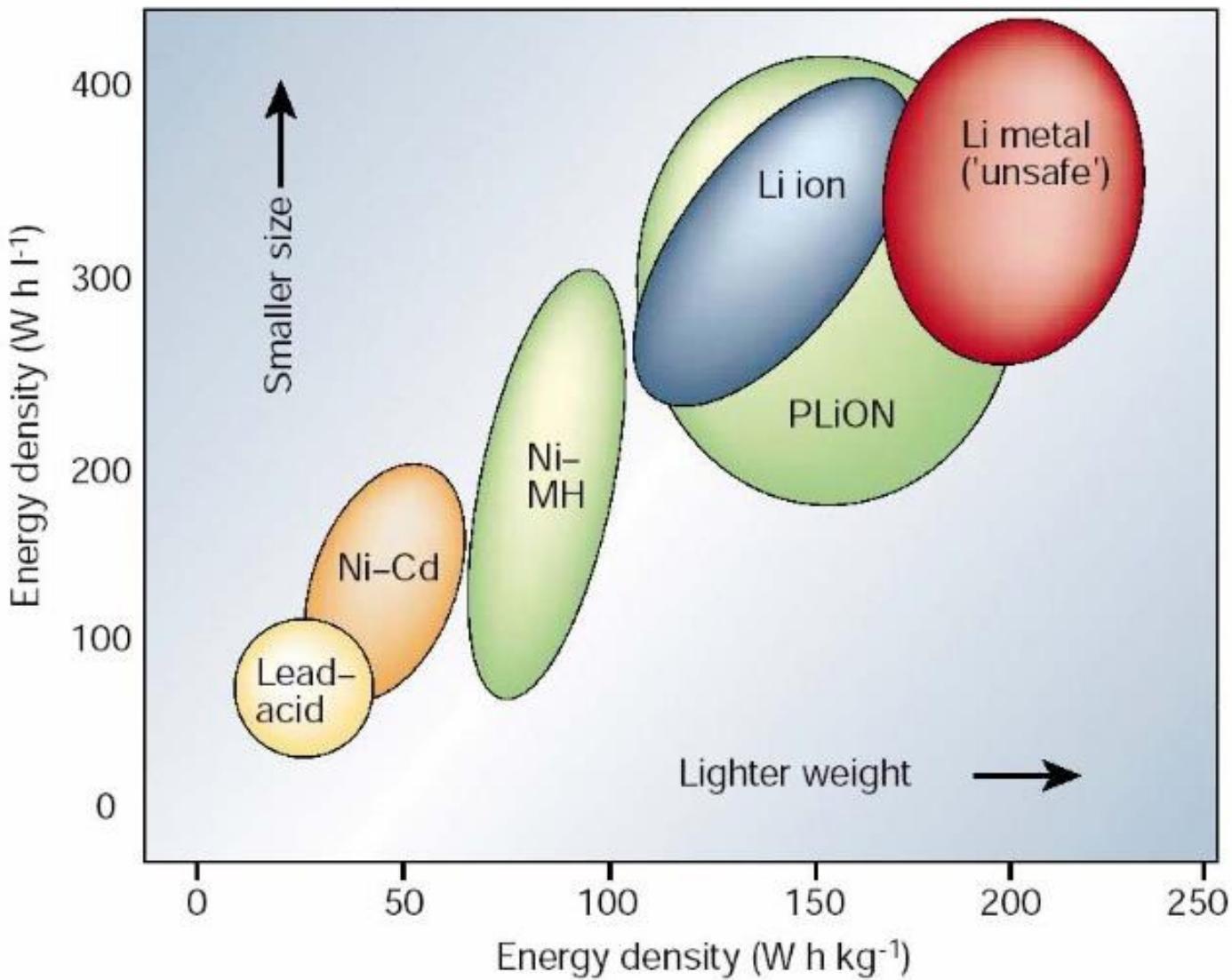
锂金属电池理论容量大（为锌的4.7倍）。①工作电压3V；②能量密度高；③工作温度范围大（-55~80℃）；④自放电速度小（可工作5~10年）；⑤具有优良的抗漏性能。

一般在台式电脑的主板上，有一个扣式的锂金属电池，提供微弱的电流，可以正常使用3年左右，

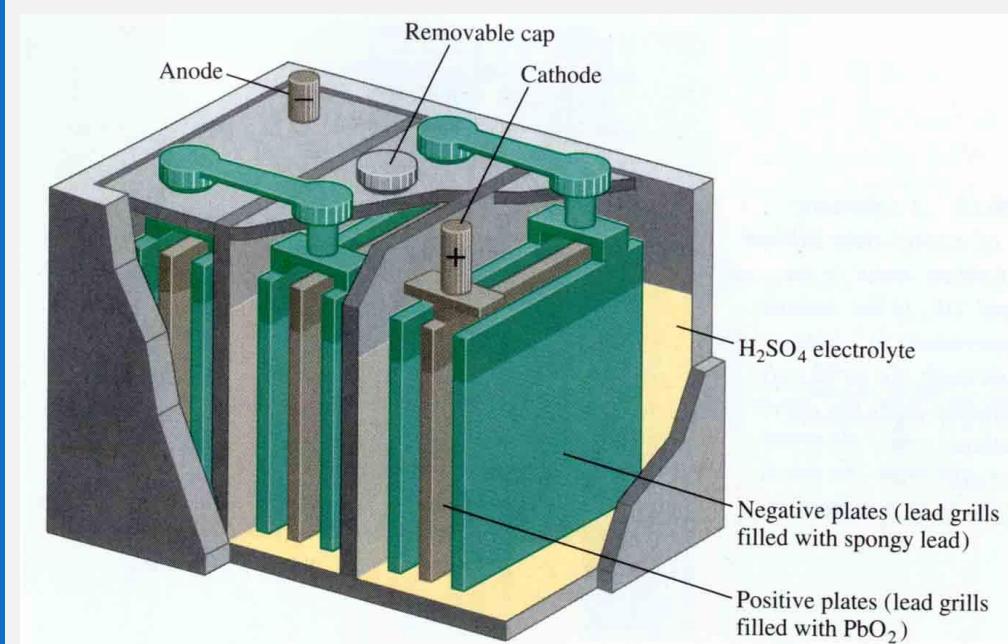
6.3.2. 二次电池

电池系列	负极	正极	典型工作电压/V
Pb-PbO ₂	Pb	PbO ₂	2.0
Fe-NiOOH(羟基氧化镍)	Fe	NiOOH	1.2
Cd-NiOOH	Cd	NiOOH	1.2
Zn-Ag ₂ O	Zn	Ag ₂ O	1.5
Zn-NiOOH	Zn	NiOOH	1.6
MH(金属氢化物)-NiOOH	MH	NiOOH	1.2
Cd-Ag ₂ O	Cd	Ag ₂ O	1.1
C ₆ Li _x -Li _{1-x} CoO ₂	C ₆ Li	Li _{1-x} CoO ₂	3.6

6.3.2.1 不同二次电池能量密度比较



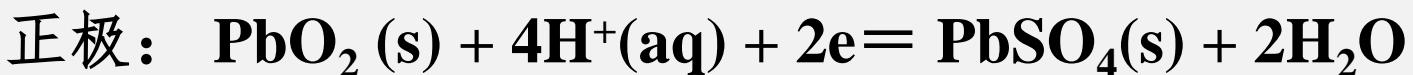
6.3.2.2 铅酸蓄电池



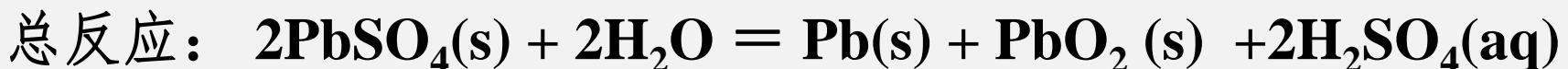
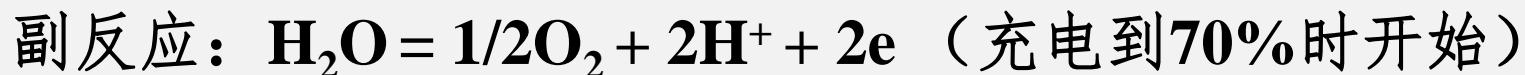
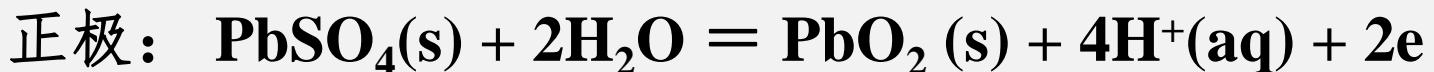
主要由正极板组、负极板组、电解液和容器等组成。正、负极板由板栅和活性物质构成。板栅除起支持活性物质外，还起导电作用。板栅一般使用铅锑合金，有时也用纯铅或铅钙合金。

- ①开路电压：电池的电动势为2.045V，额定电压为2.0V。
- ②放电特性：恒电流放电，终了电压1.8V左右。
- ③充电特性：10小时才能达到充电终期。
- ④寿命：循环寿命为200~400次，

6.3.2.2 铅酸蓄电池



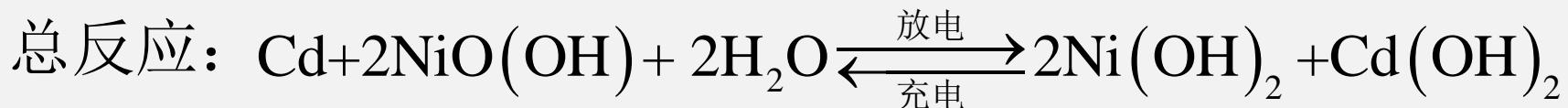
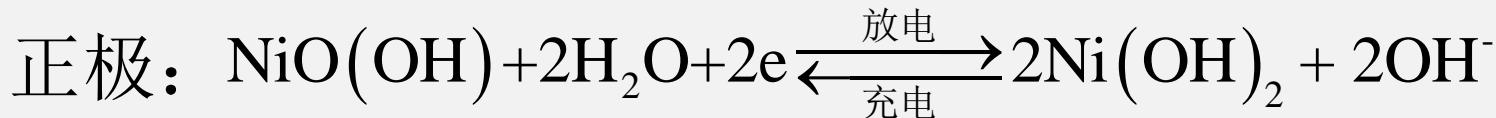
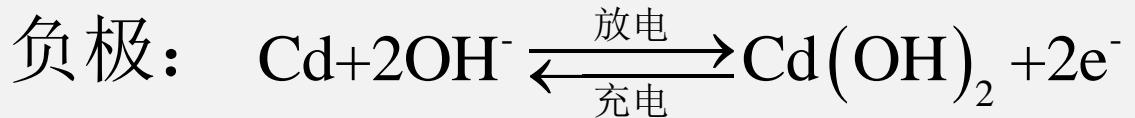
充电时：



6.3.2.3 镍镉电池



充放电时的电极反应:

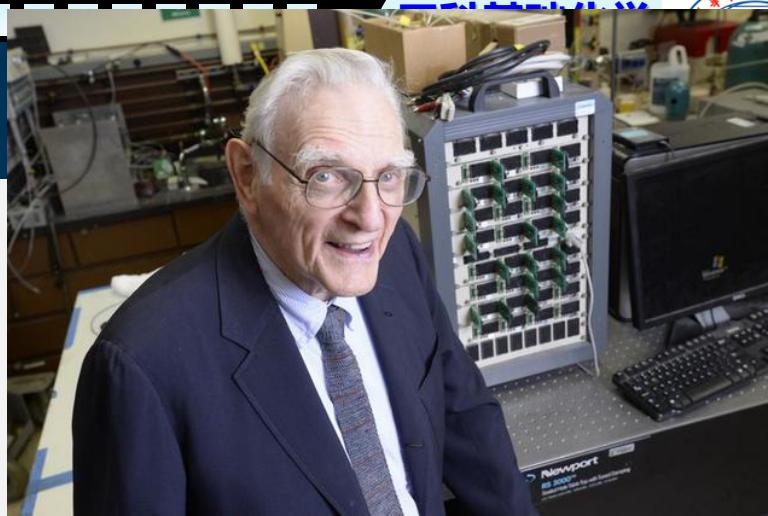


■开路电压为 1.38 V, 工作电压为1.25 V左右, 充电到1.40~1.45V 截止。此蓄电池不需维护, 携带方便, 放电电压平稳。在常温下循环次数可达1000~2000次。

6.3.2.4 锂离子电池

“锂电之父” -----John Goodenough

美国德州大学奥斯汀分校，
机械工程系教授



锂离子电池由日本索尼公司于1990年最先开发成功。它是把锂离子嵌入到碳中形成负极，取代传统锂电池的金属锂或锂合金负极。负极材料碳是石油焦炭和石墨。

为了与传统的锂电池区别，故把这种电池叫做锂离子电池（二次电池）。目前，锂离子电池的市场份额越来越大。

锂离子电池正极采用钴酸锂(LiCoO_2)或磷酸铁锂(LiFePO_4)，负极采用碳（人工石墨）。

6.3.2.4 锂离子电池

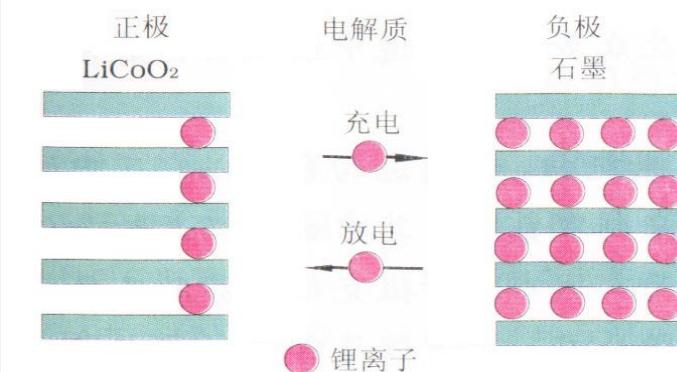
在充电时, Li^+ 的一部分会从正极中脱出, 嵌入到负极碳的层间去, 形成层间化合物。在放电时, 则进行此反应的逆反应。以上称为嵌入和脱嵌的两个过程是锂离子电池的工作原理, 故也称为摇椅电池(rocking chair batteries, RCB), Li^+ 在外部条件(充电或放电)的作用下, 往返于正负极之间。

正极: LiCoO_2
负极: 嵌入锂离子
的石墨层

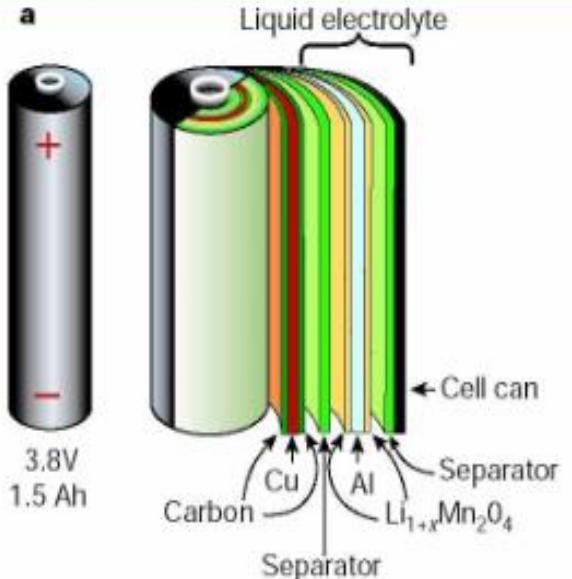
正极: $x\text{Li}^+ + \text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2 + xe \rightarrow \text{LiCoO}_2$ 锂离子电池充电放电示意图

负极: $\text{Li}_x\text{C}_6 \rightarrow x\text{Li}^+ + 6\text{C} + xe$

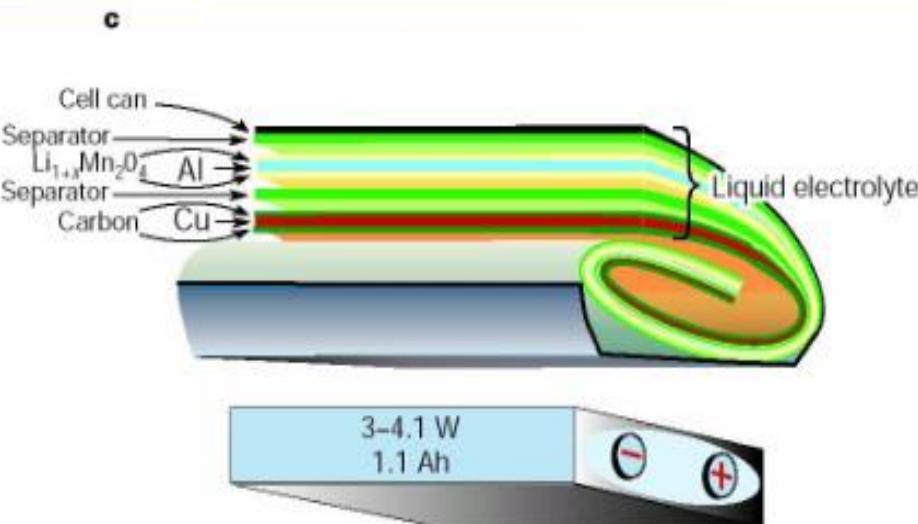
电池总反应: $\text{Li}_x\text{C}_6 + \text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2 \xrightleftharpoons[\text{充电}]{\text{放电}} \text{LiCoO}_2 + 6\text{C}$



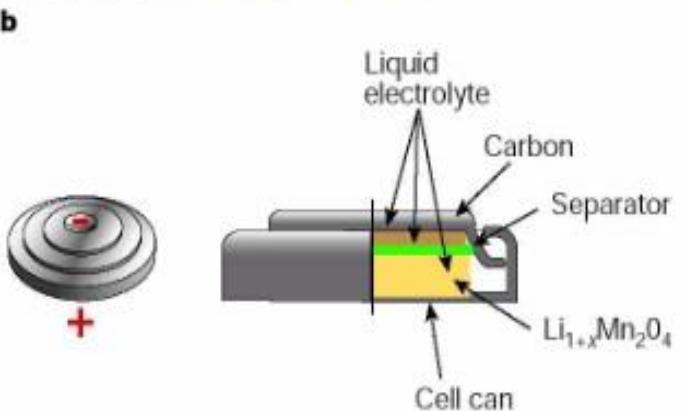
6.3.2.4 锂离子电池结构



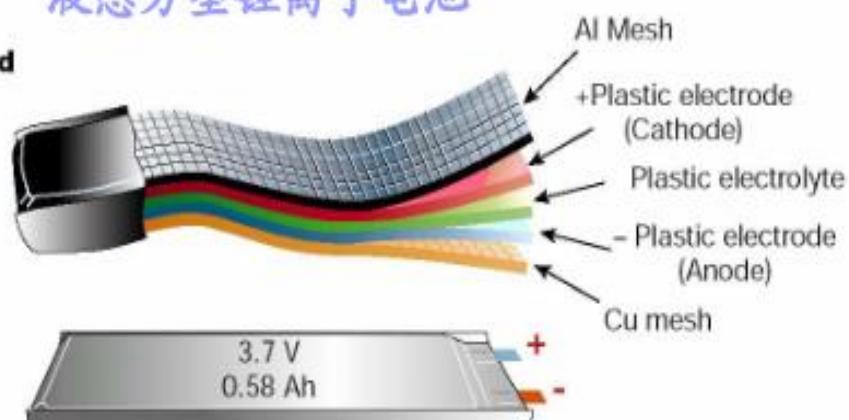
液态圆柱锂离子电池



液态方型锂离子电池



纽扣锂离子电池



柔性锂离子电池

6.3.2.4 锂离子电池的优点

- ①开路电压高(市售电池多为3.6V,而镍氢和镍镉二次电池的开路电压为1.2V);
- ②比容量大(是镍镉二次电池的2.5倍, 是镍氢二次电池的1.5倍);
- ③自放电率低(<8%/月, 远低于镍镉电池的30%和镍氢电池的40%);
- ④寿命长(通常都可以达到千次以上);
- ⑤没有记忆效应。

6.3.3 燃料电池

所谓燃料电池(FC, Fuel Cell), 是由燃料(氢、烃等)、氧化剂(氧气、空气等)、电极和电解质组成。利用燃料和氧化剂之间的氧化—还原反应, 可以从化学能直接产生电能。其本质为燃料的氧化反应。

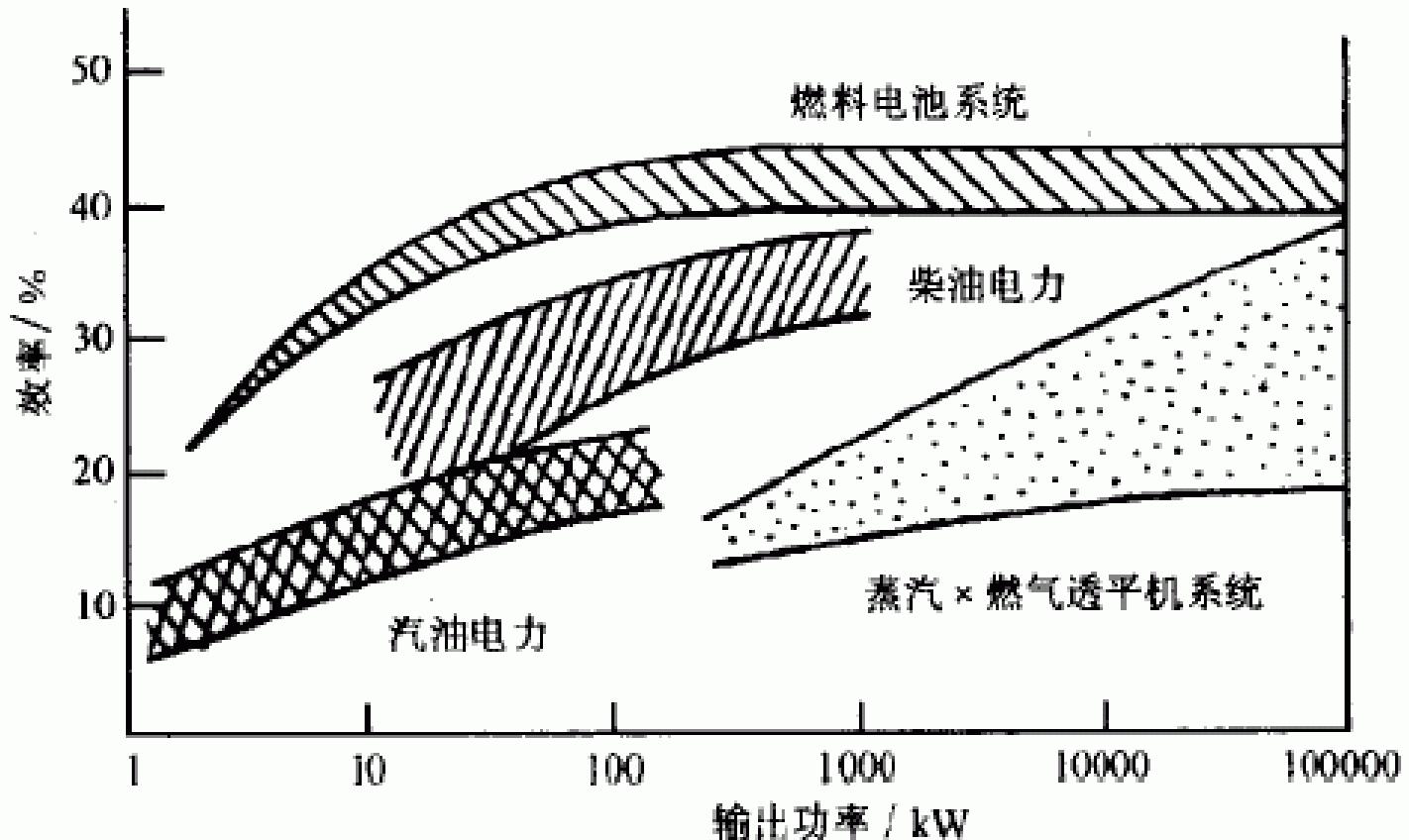
燃料电池与一般电池不同, 它所需的电极活性物质并不存在于电池内部, 而是全部由电池外部供给的。原则上只要不断供给化学原料, 燃料电池就能不断工作。所以又叫“连续电池”。

6.3.3.1 燃料电池的转换效率

燃料电池(Fuel Cell)发电是继水力、火力和核能发电之后的第4类发电技术。它是一种不经过燃烧直接以电化学反应方式将燃料的化学能转变为电能的高效发电装置。

$$\text{燃料电池实际转化效率}(\%) = \frac{nFE}{\Delta H} \times 100\%$$

6.3.3.1 燃料电池的转换效率



不同发电方式的发电效率与电厂规模的关系

燃料电池的能量利用效率高达 $50\% \sim 70\%$ 。

FC的主要类型

6.3.3 燃料电池

- 按照燃料类型可以分为：直接型、间接型和再生型。
- 按照电解质的种类又可以分为：碱性燃料电池(AFC)、磷酸燃料电池(PAFC)、熔融碳酸盐燃料电池(MCFC)、固体氧化物燃料电池(SOFC)、质子交换膜燃料电池(PEMFC)。

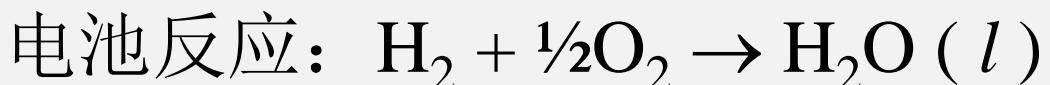


图为西屋公司在荷兰安装的SOFC示范电厂，可以提供110kW的电和64kW的热，发电效率达到46%，运行14000h.

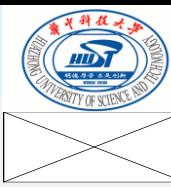
6.3.3.2 碱性氢氧燃料电池

燃料电池的热力学原理：

碱性氢氧燃料电池



$$E^\ominus = -\frac{\Delta G^\ominus}{nF} = \frac{237200}{2 \times 96500} = 1.229 \text{ V}$$



6.4 电解

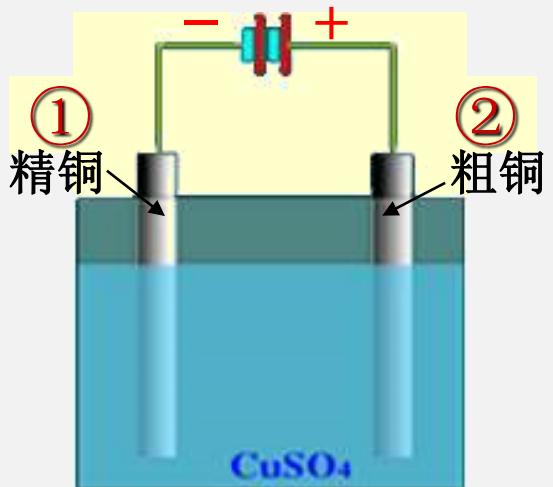
6.4.1 电解池

6.4.2 分解电压和超电势

6.4.3 电解池中两极的电解产物

6.4.4 电解的应用

6.4.1 电解池(electrolytic cell)



电极①：精铜

与外电源负极相接，是负极。
发生还原反应，是阴极。



电极②：粗铜

与外电源正极相接，是正极。
发生氧化反应，是阳极。

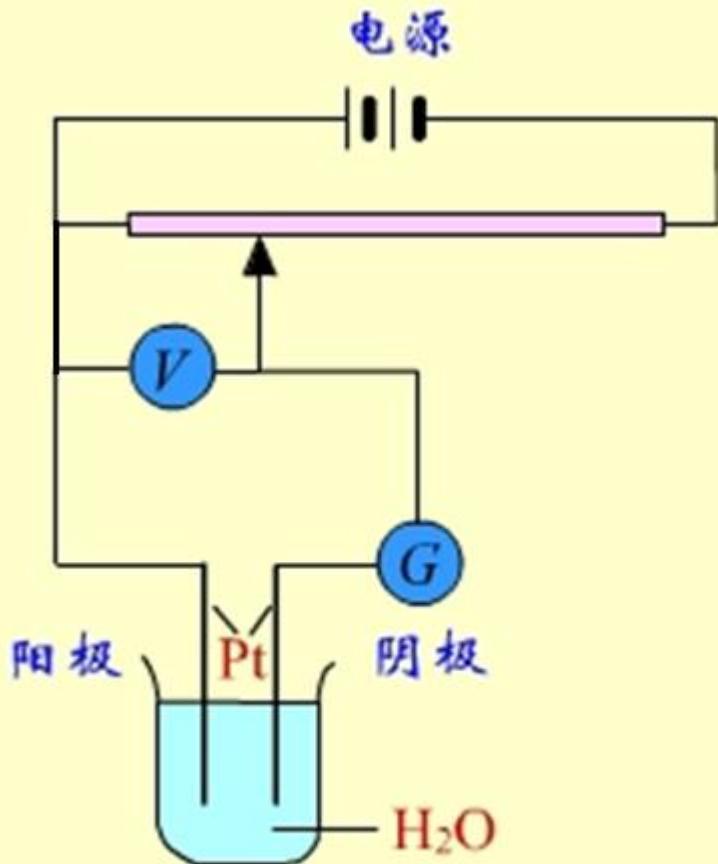


对于一些不能自发进行的反应，使用外加电能的方法迫使反应进行。即环境对体系做功。

6.4.2 分解电压

使用Pt电极电解 H_2O ，加入 NaOH 增加溶液导电性，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。

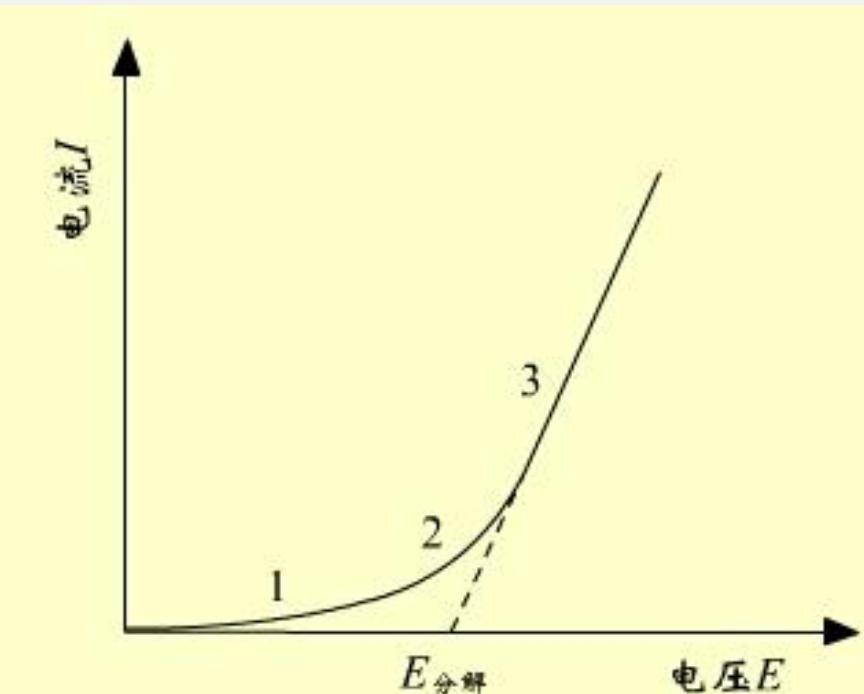


分解电压的测定

6.4.2.1 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 H_2 气和 O_2 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。

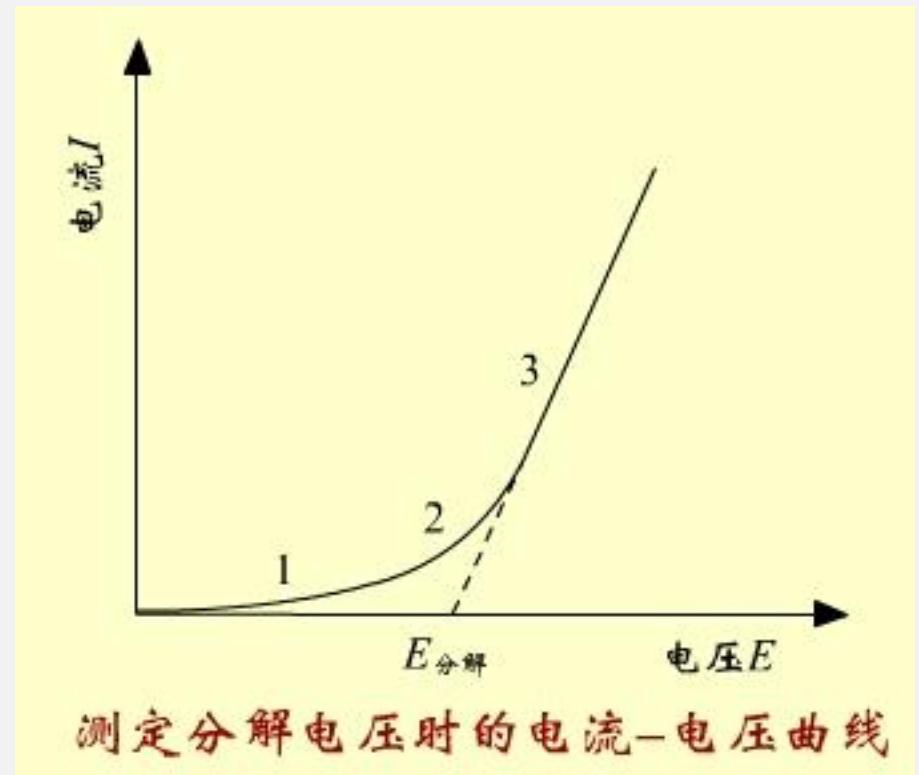


测定分解电压时的电流-电压曲线

6.4.2.1 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 (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。



6.4.2.2. 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，还要克服由于极化作用在阴、阳极上产生的超电势 $\eta_{\text{阳}}$ 和 $\eta_{\text{阴}}$ ，以及克服电解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。

$$E_{\text{分解}} = E_{\text{可逆}} + (\eta_{\text{阳}} + \eta_{\text{阴}}) + IR$$

电解水溶液时，由于 H_2 或 O_2 的析出，会改变 H^+ 或 OH^- 的浓度，计算电极电势时应把这个因素考虑进去。

6. 4. 3 阴极反应

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 $a_{H^+} = 10^{-7}$)。

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。电极电势最大的首先在阴极析出。

$$E(M^{z+}|M) = E^{\$}(M^{z+}, M) - \frac{RT}{zF} \ln \frac{1}{a_{M^{z+}}}$$

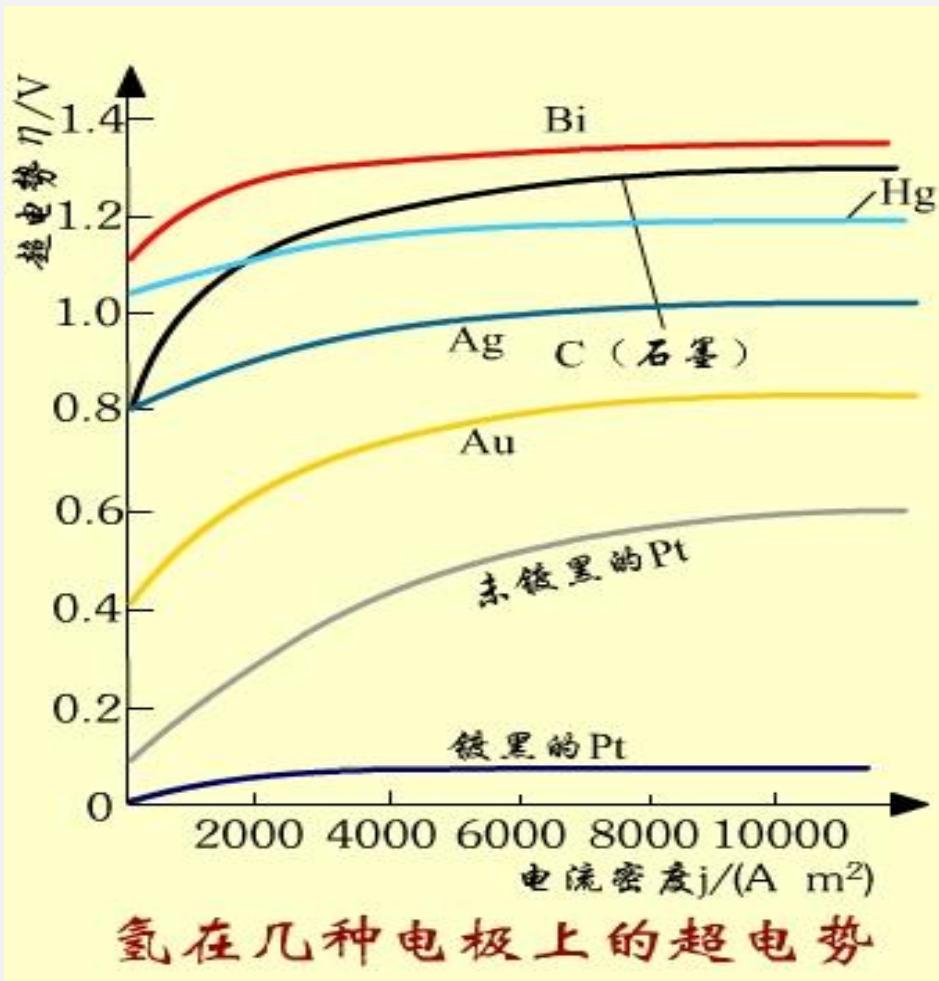
$$E(H^+|H) = -\frac{RT}{F} \ln \frac{1}{a_{H^+}} - \eta_{H_2}$$

6.4.3.1. 氢超电势

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。

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



6.4.3.2 氢超电势的影响

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。

6.4.3.3. 阳极反应

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 Cl^- , 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。电极电势最小的首先在阳极氧化。

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



6. 4. 4. 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H₂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。

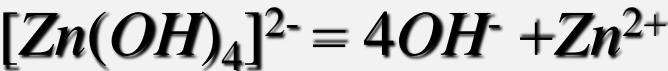
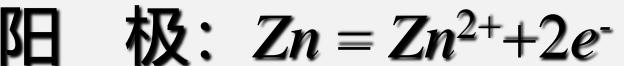
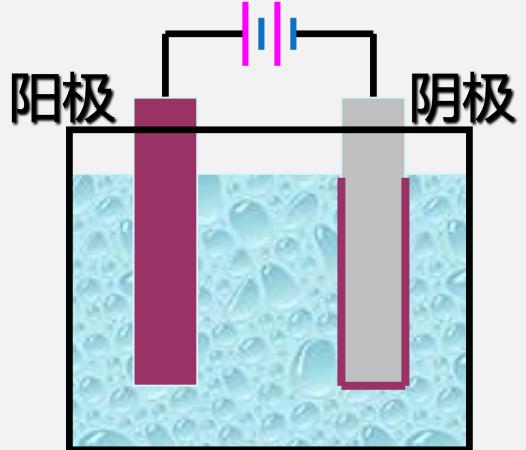
常见的电解制备有氯碱工业、由丙烯腈制乙二腈、用硝基苯制苯胺等。

6.4.4.1 电镀

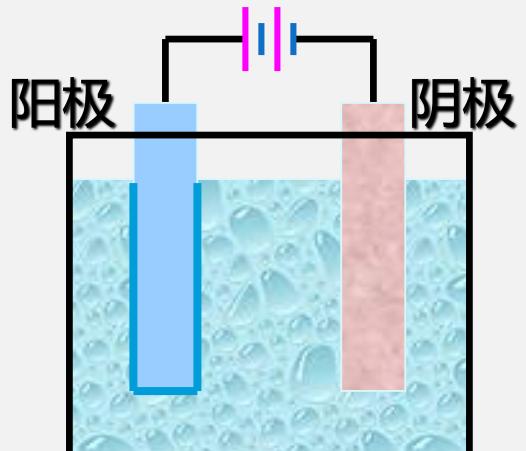
- 电镀是应用电解的方法将一种金属覆盖到另一种金属表面上的过程。常用镀锌，合金镀，复合材料镀，电刷镀，化学镀
- 通过加入配合剂以生成不同的配合物的方法，控制溶液中不同金属离子的浓度，使它们具有相等或相近的电势，这样两种或三种金属离子，可按设计者的要求，同时沉积在作为阴极的工件表面上，形成合金镀层。
- **条件：**形成合金镀层的各金属离子间电极电势数值相差不能太大。

6.4.4.1 电镀与阳极氧化

①电镀



②阳极氧化

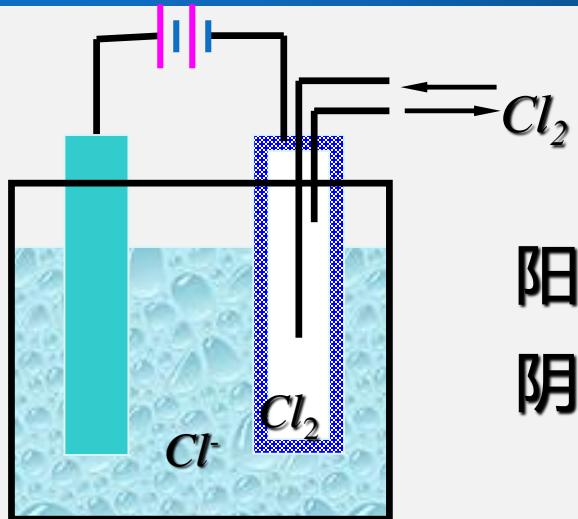


金属在电解液中作为阳极，使金属表面形成几十至百微米的氧化膜的过程。

特点：防蚀、耐磨、绝缘、吸附性强



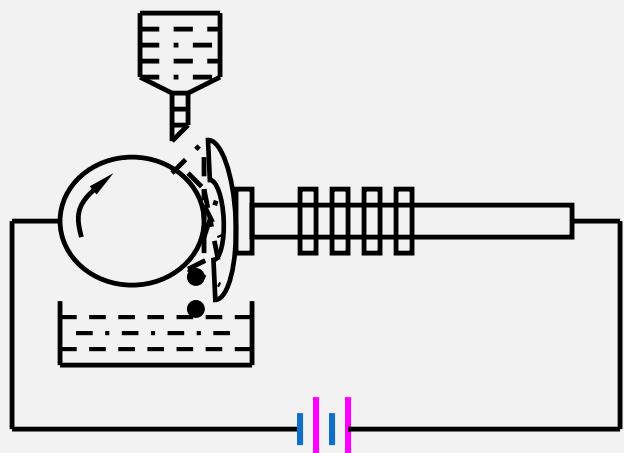
6.4.4.2 电化学合成与电刷镀



③电化学合成—如烯烃氯化



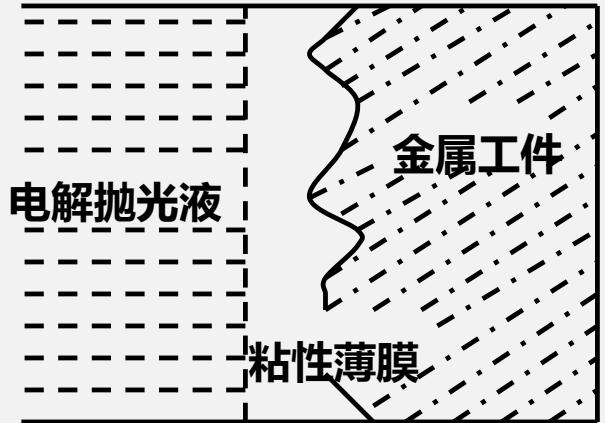
④电刷镀



电刷镀可对工件进行修补。

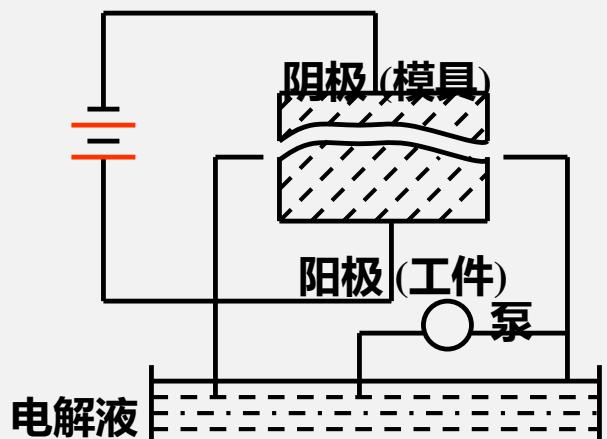
镀笔的棉花包套部分与工件接触，使电镀液刷于工件表面，将金属镀到工件上。

6.4.4.3 电化学抛光及电解加工



⑤电化学抛光

工件作为阳极，通电时，发生选择性溶解。凸处溶解速率将大于凹处，从而起到平整工件表面的作用。（粘性薄膜理论）



⑥电解加工

工件作阳极，模块(工具)作阴极。根据电流分布不均匀性，随着溶解进行，将工件加工成与模块的工作表面完全吻合。

6.5 金属的腐蚀与防护

6.5.1 化学腐蚀

6.5.2 电化学腐蚀

6.5.3 自然条件下的主要腐蚀类型

6.5.4 金属腐蚀的防止

6.5.0 金属腐蚀的危害

当金属与周围的介质接触时，由于发生**化学作用**或**电化学作用**而引起金属的破坏。金属腐蚀是一个热力学自发的过程。是高能量状态的金属单质向低能量状态的金属的化合物转化的过程，是普遍存在的自然现象。

金属腐蚀造成的损失：GNP的2~4%；1995年 1500亿元；2000年 2800亿元。除经济损失外，安全问题以及环境问题。充分利用现有防护技术可减少1/3的损失。

6.5.1 金属腐蚀的分类

(1) 化学腐蚀 金属表面与介质如气体或非电解质液体等因发生化学作用而引起的腐蚀，称为化学腐蚀。化学腐蚀作用进行时无电流产生。

如Ti在干燥的Cl₂中的腐蚀，钢铁在高温燃气中的腐蚀等。

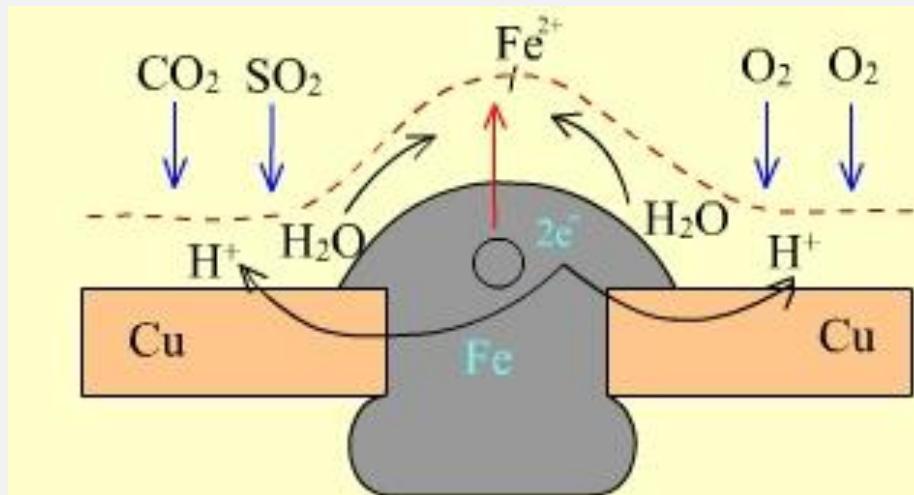
(2) 电化学腐蚀 金属表面与介质如潮湿空气或电解质溶液等，因形成微电池，金属作为阳极发生氧化而使金属发生腐蚀。这种由于电化学作用引起的腐蚀称为电化学腐蚀。

6.5.2 电化学腐蚀

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 CO_2 、 SO_2 和海边空气中的 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

6.5.2.1 电化学腐蚀原电池

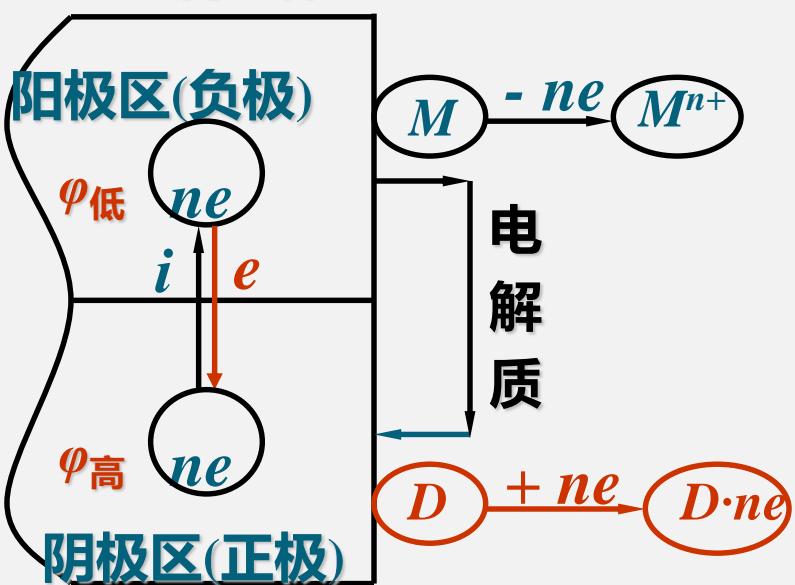
金属与电解质溶液接触时，由电化学作用而引起的腐蚀叫电化学腐蚀。金属在大气、土壤、海水、人体内以及绝大多数工业介质中的腐蚀都是电化学腐蚀。

电化学腐蚀的特点是形成微观腐蚀原电池。这种原电池是只能导致金属的腐蚀破坏，不能对外输出电能的短路的原电池。

6.5.2.3. 电化学腐蚀过程

- 腐蚀过程包括：**阴极过程、阳极过程和传质过程**。三个过程既相互独立又互相依存，任何一个过程受到抑制，整个腐蚀过程都将受到抑制。
- 一般金属的腐蚀破坏集中于阳极区，阴极区一般为金属中电位较正的杂质，不会发生可察觉的损失。

金属基体



6.5.2.3 电化学腐蚀过程

在腐蚀原电池中：

① **负极**上进行氧化反应（阳极）：金属失去电子，变成金属离子进入介质，被腐蚀；



② **正极**上进行还原反应（阴极）：腐蚀性物质获得电子被还原。

③ 正负极被金属基体短路，介质内部正负极之间有离子的迁移传送电流。

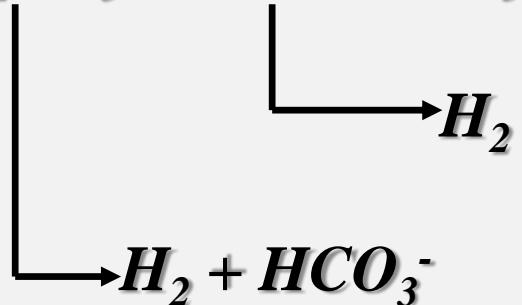
通常的腐蚀性物质是： H^+ （包括各种酸）， O_2 ， CO_2 ， H_2S 以及一些细菌（硫酸盐还原菌SRB）； H_2O 是一种载体。

6.5.2.4 金属腐蚀的阴极过程

大气、中\碱性溶液中吸氧腐蚀: $\frac{1}{2}O_2 + H_2O + 2e = 2OH^-$

酸性溶液中的析氢腐蚀: $2H^+ + 2e = H_2$

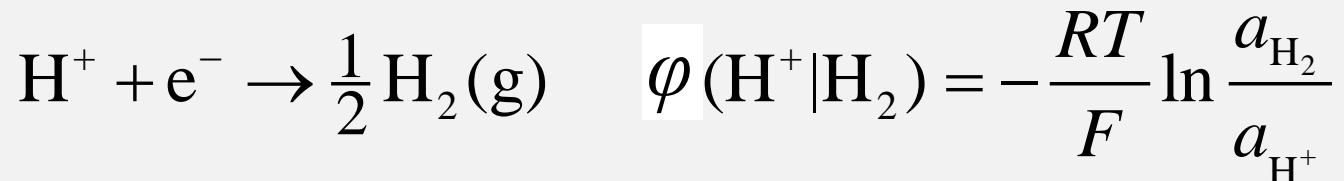
二氧化碳腐蚀: $CO_2 + H_2O = H_2CO_3 \leftrightarrow H^+ + HCO_3^-$



硫化氢腐蚀: $H_2S \rightleftharpoons HS^- + H^+ \rightarrow H_2$

6.5.2.4 金属腐蚀的阴极过程

(1) 析氢腐蚀 酸性介质中 H^+ 在阴极上还原成氢气析出。



设 $a_{\text{H}_2} = 1$, $a_{\text{H}^+} = 10^{-7}$, 则 $\varphi(\text{H}^+|\text{H}_2) = -0.413 \text{ V}$

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

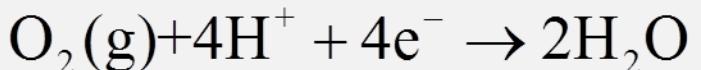
$$\varphi(\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}) = \varphi^\ominus(\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}) - \frac{RT}{zF} \ln \frac{1}{10^{-6}} = -0.617 \text{ V}$$

这时组成原电池的电动势为 0.204 V , 是自发电池。

6.5.2.4 金属腐蚀的阴极过程

(2) 耗氧腐蚀 (吸氧腐

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:



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

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

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

6.5.4、金属腐蚀的防止

(1) 合理选用耐腐蚀金属材料：正确选用对环境介质具有耐蚀性的材料，是腐蚀防护中最积极的措施。耐蚀合金的开发是提高金属材料耐蚀能力的重要途径。如在炼钢时加Mn、Cr、Ni等元素制成不锈钢。不锈钢的耐蚀性来源其表面的钝化膜。

(2) 介质处理：控制引起腐蚀的介质因素以减缓腐蚀。如加碱调整酸性介质的pH值使其增大以减缓析氢腐蚀；亚硫酸钠使溶液中的氧浓度降低以减缓吸氧腐蚀等。

6.5.4、金属腐蚀的防止

- (3) **非金属防腐层**: 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。
- (4) **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, 保护金属基体。
- (5) **缓蚀剂保护**: 在可能组成原电池的体系中加缓蚀剂, 改变介质的性质, 降低腐蚀速度。
- (6) **电化学保护**: 将被腐蚀金属通以极化电流, 被腐蚀金属发生极化以减缓腐蚀的保护技术。

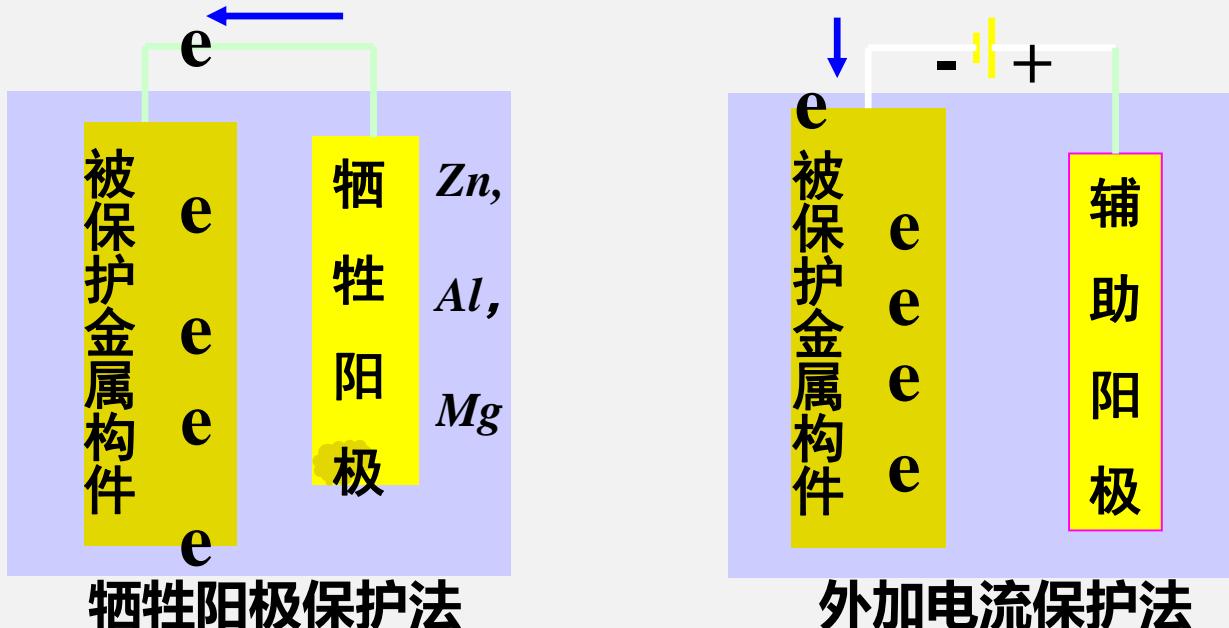
6.5.5. 电化学保护

1. **阳极保护法** 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。

2. **阴极保护法** 将被保护金属通以阴极电流, 使金属发生阴极极化, 从而达到减缓金属腐蚀的目的。

2.1 **牺牲阳极保护法** 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。

2.2 **外加电流法** 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。



6.5.5.1、牺牲阳极保护方法特点

- 1) 不需外加电源, 用于无电源和小规模、分散的保护对象。
- 2) 驱动电压低, 输出功率低, 保护电流小且不可调节。阳极有效保护距离小, 使用范围受介质电阻率的限制。但保护电流的利用率较高, 一般不会造成过保护, 对邻近金属设施干扰小。
- 3) 阳极数量较多, 电流分布比较均匀。但阳极重量大, 会增加结构重量, 且保护时间受牺牲阳极寿命的限制。
- 4) 系统可靠, 施工简单, 单次投资费用低, 不需专人管理。对无电源、介质电阻率低、条件变化不大、所需保护电流较小的小型系统, 宜选用牺牲阳极保护。

6.5.5.2、外加电流阴极保护特点

- 1) 需要外部直流电源。
- 2) 驱动电压高, 输出功率和保护电流大, 能人为调节、控制阴极保护电流, 阳极有效保护半径大。因此在恶劣的腐蚀条件或高电阻率的环境中也适用。但有可能造成过保护, 也可能对附近金属设施造成干扰。
- 3) 阳极数量少, 系统重量轻, 结构重量增加不多。难溶和不溶性辅助阳极消耗低、寿命长, 可作长期的阴极保护。但由于系统使用的阳极数量少, 保护电流可能分布不均匀。
- 4) 在恶劣环境中, 系统易受损伤。设备安装、施工、维护较复杂, 一次投资费用高。

➤海轮外壳、防波提、闸门、地下输油管、水管、煤气管、电缆等大多采用阴极保护法来保护。