



第4章 电化学与金属腐蚀

主讲教师：薛卫东教授

联系方式：xuewd@uestc.edu.cn

13982071680

电子科技大学材料与能源学院



本章学习要求

(1) 了解原电池的组成、半反应式以及电极电势的概念。能用能斯特方程计算电极电势和原电池电动势。

(2) 熟悉浓度对电极电势的影响以及电极电势的应用：能比较氧化剂还原剂的相对强弱，判断氧化还原反应进行的方向和程度。

(3) 了解电解池中电解产物一般规律，明确电化学腐蚀及其防止的原理。



目录

4.1 原电池

4.2 电极电势

4.3 电极电势在化学上的应用

4.4 化学电源

4.5 电解



引言：电化学的形成与发展简史

0、**电化学起源**：1791年，Luigi Galvani，意大利，“动物电”

1、**电化学形成时期**（18世纪—19世纪中叶）

标志：Volta电堆，1800；Faraday定律，1833

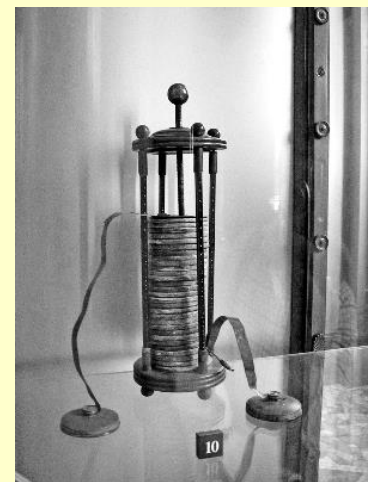
2、**经典电化学时期**（19世纪中叶—20世纪中叶）

标志：Nernst方程，1889；德拜-休克尔溶液理论，1923

3、**现代电化学时期**（20世纪中叶以后）

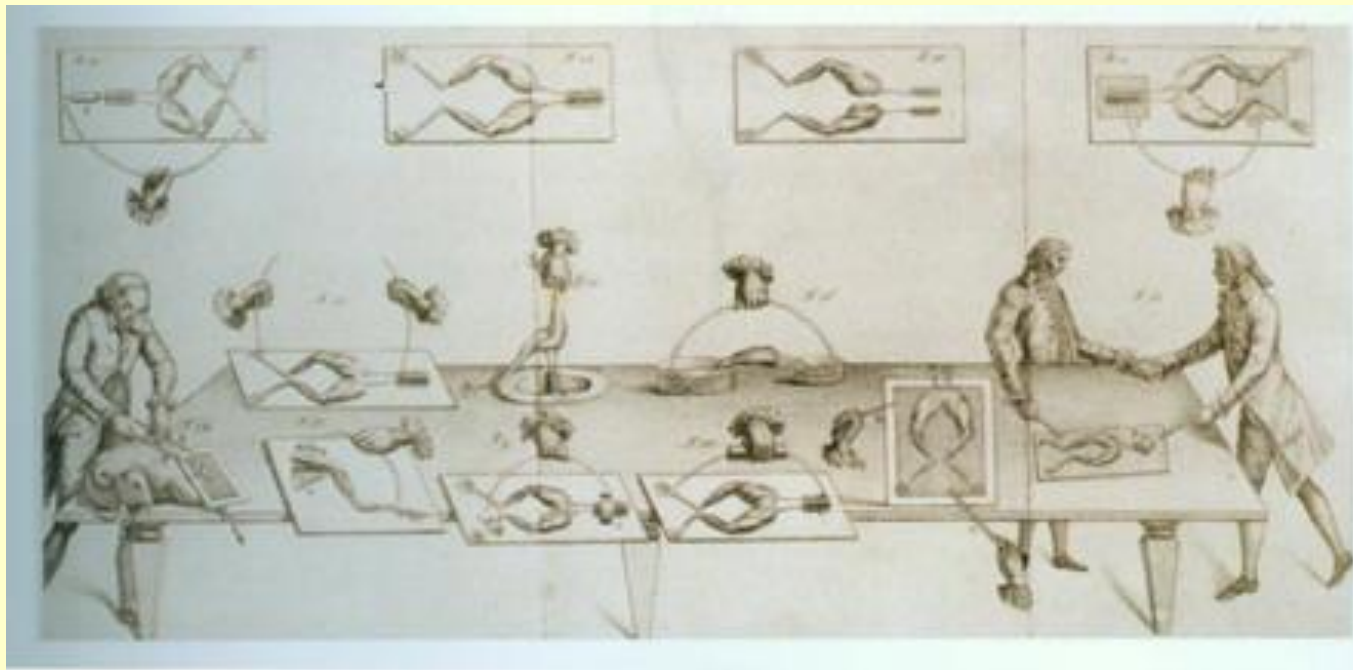
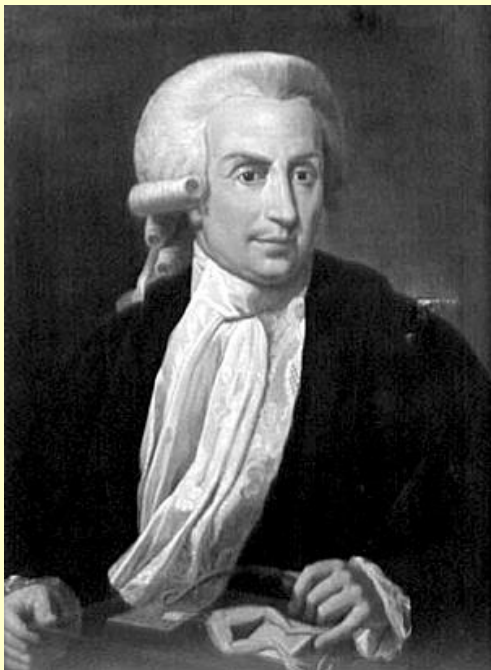
标志：电极反应动力学——弗鲁姆金

20世纪40年代后，dppymknh（弗鲁姆金）、Bockris（勃克利斯）和 Conway（康威）引入了电极过程动力学的新概念。



1800，Volta[意]电堆

伽伐尼实验



电化学起源：1791年，Luigi Galvani，意大利，“动物电”

电流生物学：电疗法、心电图

与电有关的英文单词：原电池, 自发电池galvanic cell、检流计galvanometer、电疗法galvanism、金属镀锌galvanizing



4.1 原电池

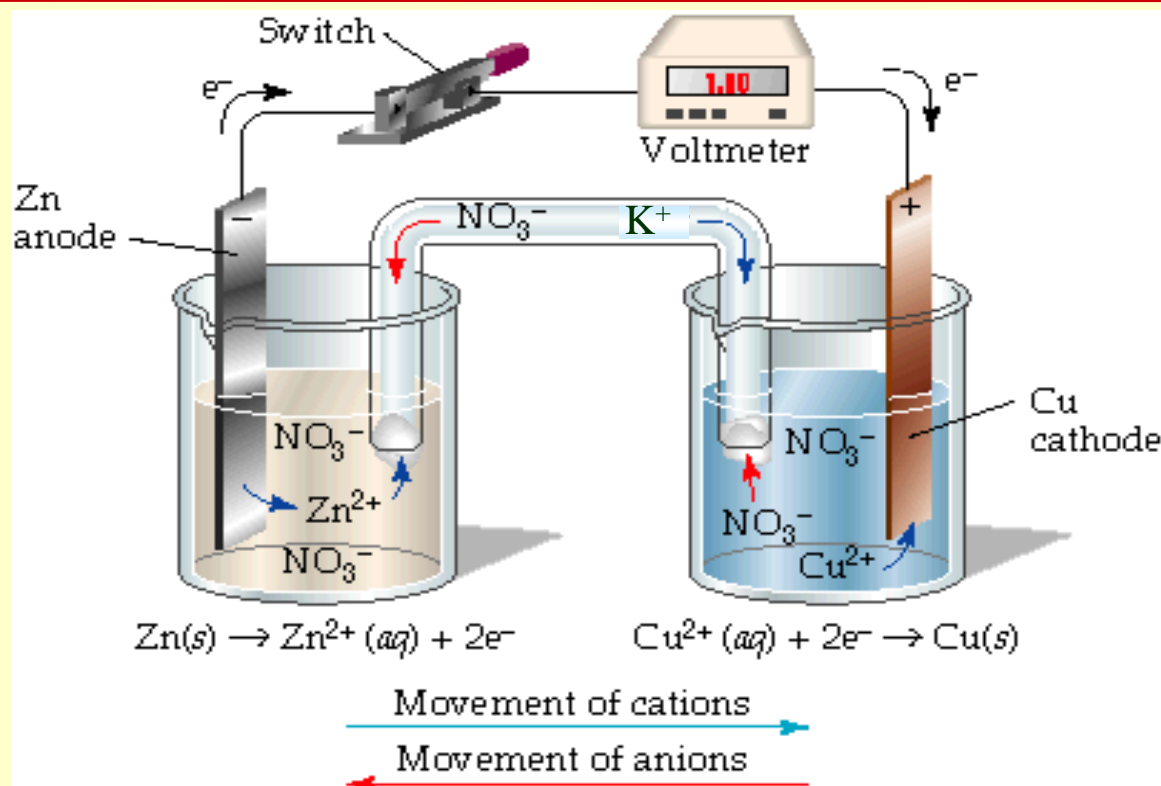
- **电化学：**研究化学反应和电现象之间关系的学科。
- **热化学研究对象：**热能与化学能之间的关系。
- **电化学研究对象：**电能与化学能之间的关系。

原电池：将氧化还原反应的**化学能**转变为**电能**的装置。



1836, J.F.Daniel[英]电池

原电池结构



盐桥的作用：

- 1、补充电荷、维持电荷平衡，导通两电极。
- 2、消除或减小液接电势。



4.1.1 原电池中的化学反应

1、原电池组成与反应

电池反应： $\text{Cu}^{2+} + \text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$

正极反应： $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}$

负极反应： $\text{Zn} - 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+}$

电 势： Zn —低, Cu —高

电 极 名： Zn —负极, Cu —正极

Zn —阳极, Cu —阴极



2、基本概念

(1)半电池（电极）：原电池是由两个半电池组成的；

■半电池中的反应就是半反应,即**电极反应**——又叫**电极**。

如： **电池反应** $\text{Cu(s)} + 2\text{Ag}^+(\text{aq}) = \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{Ag(s)}$

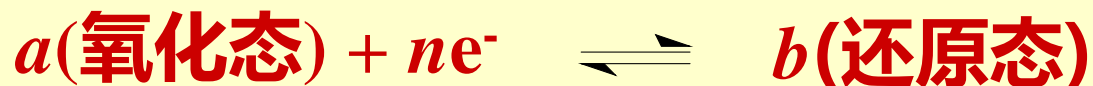
负极（氧化反应）： $\text{Cu(s)} = \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$

正极（还原反应）： $2\text{Ag}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- = 2\text{Ag(s)}$

■对于自发进行的电池反应，都可以把它分成两个部分(相应于两个电极的反应)，一个表示氧化剂的(被)还原，一个表示还原剂的(被)氧化。



(2)半反应（电极反应）涉及同一元素的氧化态和还原态：



式中： n 是按所写电极反应中电子的化学计量数

■每一个电极反应中都有两类物质：

★一类是可作还原剂的物质，称为还原态物质，如上面所写的半反应中的Zn、Cu、Ag等；

★另一类是可作氧化剂的物质，称为氧化态物质，如 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Ag^+ 等。



(3)氧化还原电对：是氧化态和相应的还原态物质所组成的电对，用符号“氧化态/还原态”表示。

■一般只把作为氧化态和还原态的物质用化学式表示出来，通常不表示电极液的组成。（见364页附录8）

★如，铜锌原电池中的两个半电池的电对可分别表示为 Zn^{2+}/Zn 和 Cu^{2+}/Cu 。

★又如： $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ， O_2/OH^- ， $\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}$ ， $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ 等。



(4) 任一自发的氧化还原反应都可以组成一个原电池。

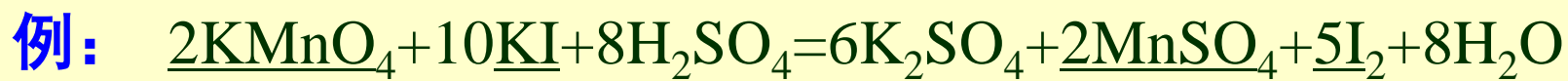
原电池装置可用图式（表达式）表示

规定：

- (1) 负极写在左边，正极写在右边，
- (2) 以双虚垂线($\vdots\vdots$)或双实垂线(\parallel)表示盐桥或隔膜，
- (3) 以单垂线($|$)表示两个相之间的界面。
- (4) 用 “,” 来分隔两种不同种类或不同价态溶液。
- (5) 每一种物质后面标注物态，s、l、g、aq（或浓度）等。

例如：Cu-Zn原电池可表示为：





- 电极名称： 负极（阳极） 正极（阴极）
- 电极反应： $2\text{I}^- - 2\text{e}^- = \text{I}_2$ $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$
- 氧化还原电对： I_2 / I^- $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$
- 电池表达式：
- $(-) \text{Pt} \mid \text{I}^-(c_1) \mid \text{I}_2 \parallel \text{MnO}_4^-(c_2), \text{Mn}^{2+}(c_3), \text{H}^+(c_4) \mid \text{Pt} (+)$



3、电极类型

(1)第一类电极

- ✦ 金属与其阳离子组成的电极: $\text{Zn}^{2+}(c) | \text{Zn}$
- ✦ 氢电极: $\text{H}^+(c) | \text{H}_2(p) | \text{Pt}$; $\text{OH}^-(a_-) | \text{H}_2(p), \text{Pt}$
- ✦ 氧电极: $\text{OH}^-(a_-) | \text{O}_2(p), \text{Pt}$; $\text{H}^+(a_+) | \text{O}_2(p), \text{Pt}$
- ✦ 卤素电极: $\text{Cl}^-(c) | \text{Cl}_2(p) | \text{Pt}$
- ✦ 汞齐电极: $\text{Na}^+(a_+) | \text{Na(Hg)}(a)$

(2)第二类电极

- ✦ 金属-难溶盐及其阴离子组成的电极: $\text{Cl}^-(c) | \text{AgCl} | \text{Ag}$
- ✦ 金属-氧化物电极: $\text{OH}^-(a_-) | \text{Ag}_2\text{O} | \text{Ag(s)}$; $\text{H}^+(a_+) | \text{Ag}_2\text{O(s)} | \text{Ag(s)}$

(3)第三类电极

- ✦ 氧化-还原电极: $\text{Fe}^{3+}(c_1), \text{Fe}^{2+}(c_2) | \text{Pt}$



小结:

- 原电池由两个电极反应组成（也称半电池反应）。
- 输出电子的一级称为负极，输入电子的一级称为正极。
- 每个电极处发生的反应称为电极反应。
- 在负极发生的是还原剂失去电子的氧化反应，
- 在正极发生的是氧化剂得到电子的还原反应。
- 电池反应的氧化剂是由正极电对中的氧化态物质充当的；
- 负极电对中的还原态物质就是电池总反应中的还原剂。
- 同一电极的氧化态与还原态组成一个氧化还原电对，每一个电极反应的变价元素是同一元素。
- 高价称为氧化态，低价称为还原态。
- 电极反应中的所有物质的浓度或分压均应在原电池图式中表示出来（水除外），无导体应加惰性电极（Pt）做导体。



问题：如何根据化学反应方程式设计电池？

■由电池反应设计成电池的步骤：

(1) 确定电池的电解质溶液（难点）

若有离子参加的反应比较直观，对总反应中没有离子出现的反应，需依据参加反应的物质找出相应的离子。

(2) 确定电极（需多练）

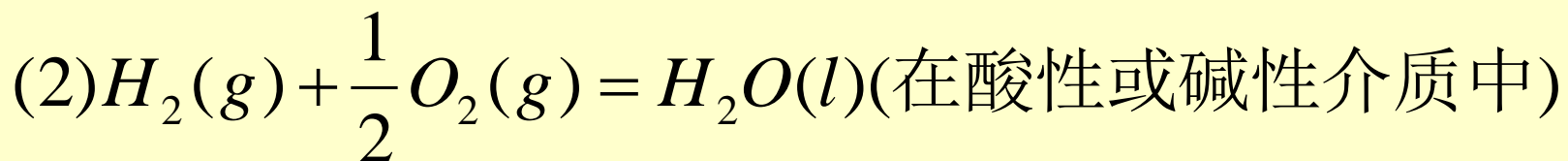
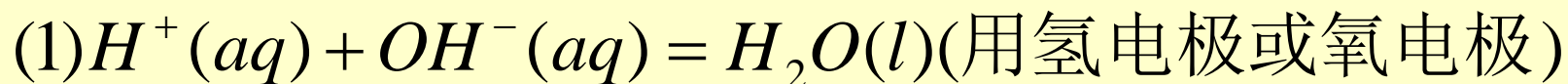
熟悉三类电极的组成及其对应的电极反应，把发生氧化作用的物质组成电极放在电池左边作负极（-），发生还原作用的物质放在右边作正极（+）。

(3) 复核（必须）

这一步很重要，主要是检验所设计的电池表达式是否正确。



课堂练习：将下例反应设计成电池



提示：与 H^+ 、 OH^- 对应的电极有：

