



# 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](mailto: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

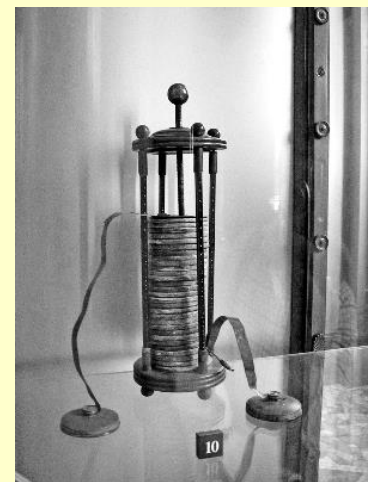
2、**经典电化学时期**（19世纪中叶—20世纪中叶）

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）

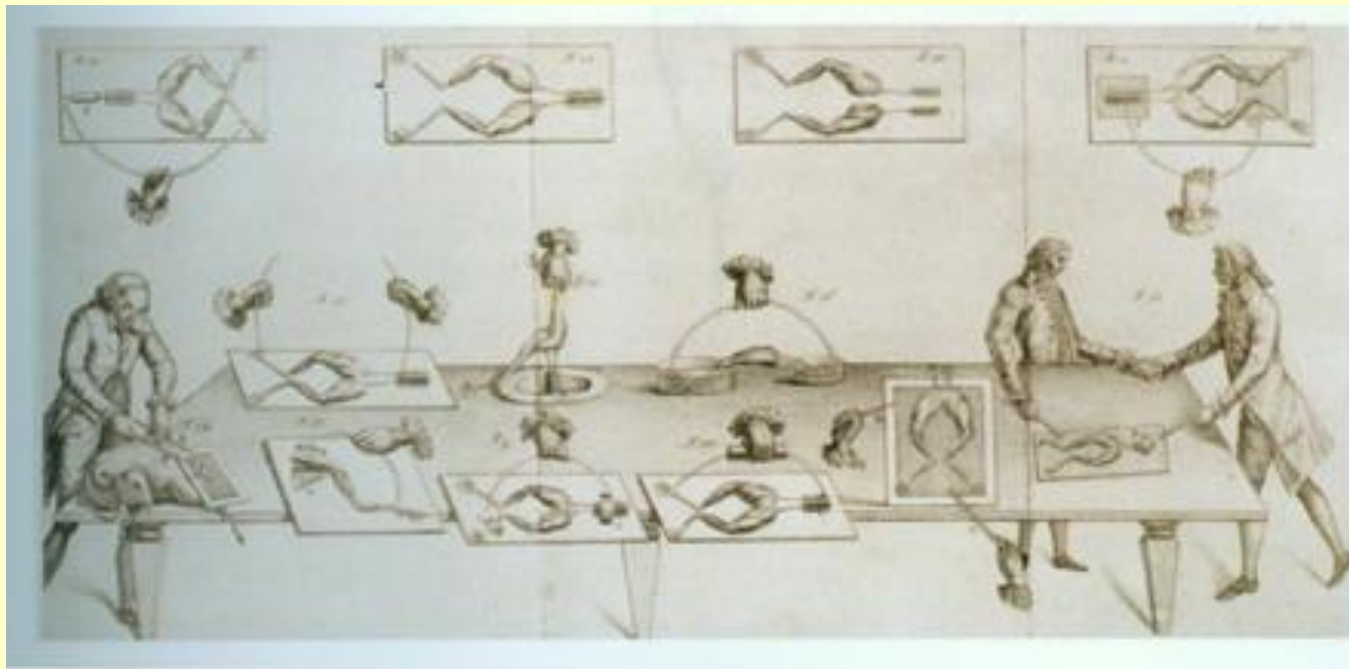
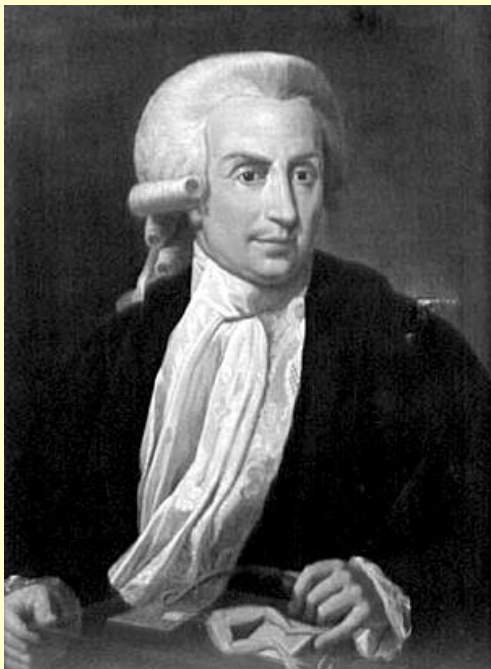
标志：电极反应动力学——弗鲁姆金

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

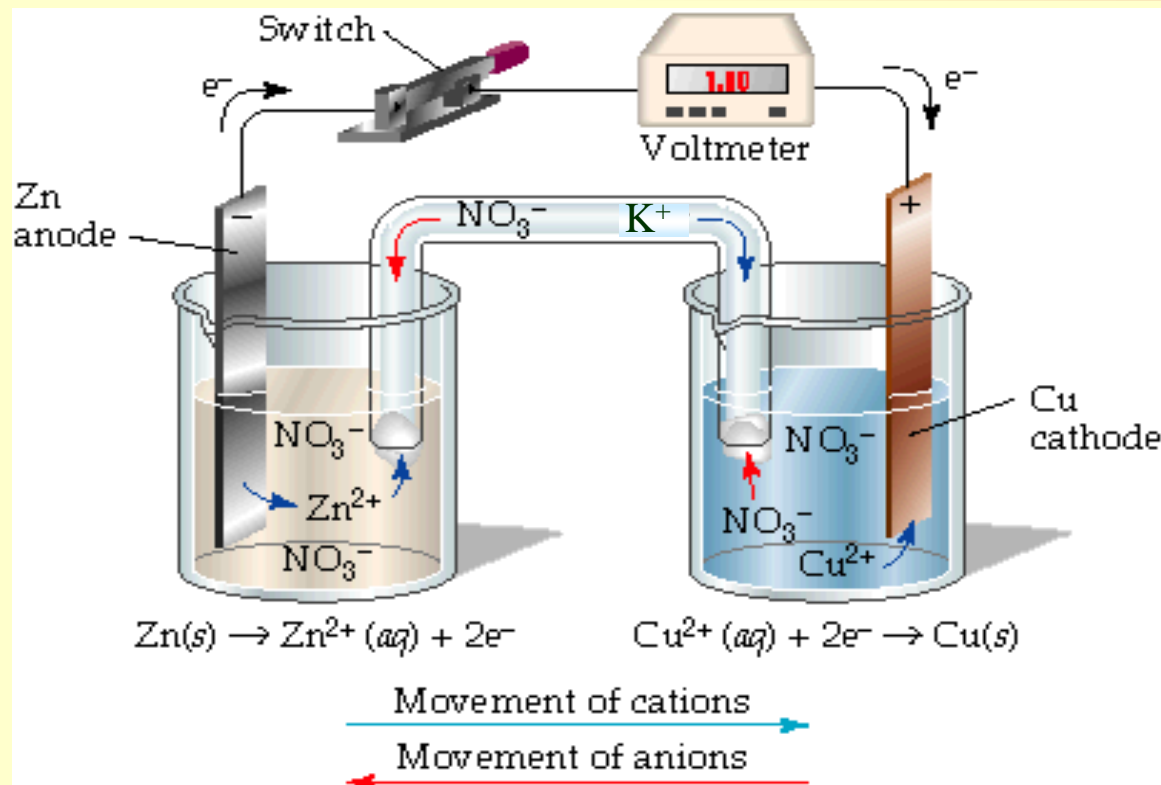
- **电化学：**研究化学反应和电现象之间关系的学科。
- **热化学研究对象：**热能与化学能之间的关系。
- **电化学研究对象：**电能与化学能之间的关系。

**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： $\text{Zn}$ —低,  $\text{Cu}$ —高

电 极 名： $\text{Zn}$ —负极,  $\text{Cu}$ —正极

$\text{Zn}$ —阳极,  $\text{Cu}$ —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**  $\text{Cu(s)} + 2\text{Ag}^+(\text{aq}) = \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{Ag(s)}$

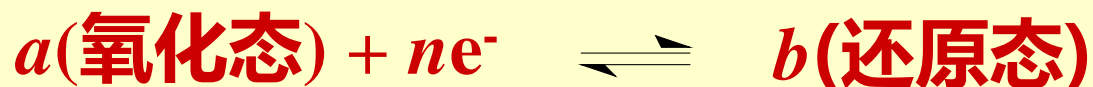
**负极（氧化反应）：**  $\text{Cu(s)} = \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$

**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<sup>2+</sup>、Cu<sup>2+</sup>、Ag<sup>+</sup>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  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$  和  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$ 。

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



(4) 任一自发的氧化还原反应都可以组成一个原电池。

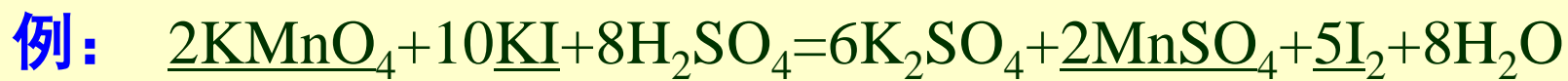
原电池装置可用图式（表达式）表示

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：  $\text{I}_2 / \text{I}^-$                        $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$
- 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（+）。

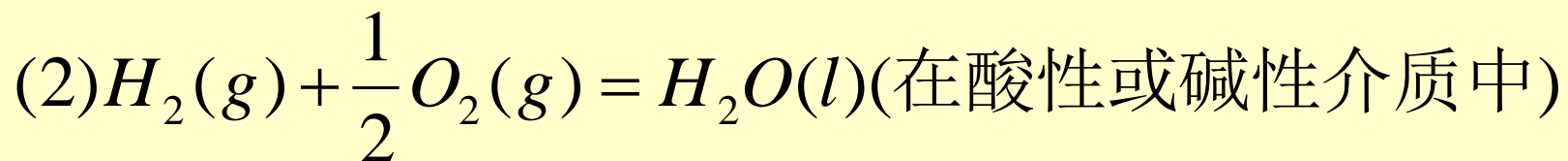
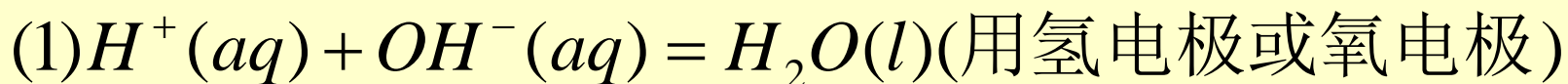
### (3) 复核（必须）

这一步很重要，主要是检验所设计的电池表达式是否正确。

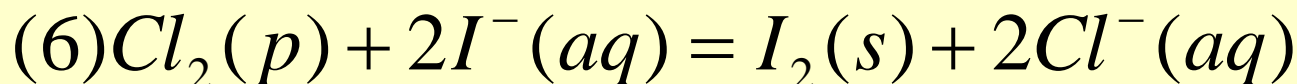
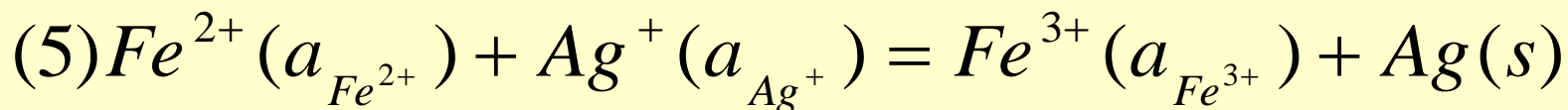
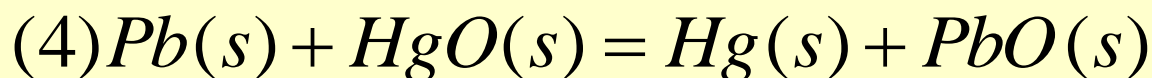
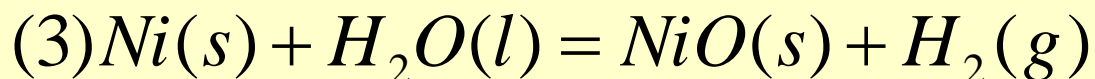




## 课堂练习：将下例反应设计成电池



提示：与 $H^+$ 、 $OH^-$ 对应的电极有：

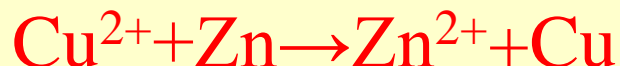




## 4.1.2 原电池的热力学

### 1. 电池反应的 $\Delta G_m$ 与电动势 $E$ 的关系

对电动势为  $E$  的电池反应：



根据标准摩尔生成焓和标准摩尔生成吉布斯函数，  
可求得(298.15K时)：

$$\Delta_r H_m^\ominus = -217.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G_m^\ominus = -212.69 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



由于  $\Delta_r G_m$  是系统可用来做非体积功的那部分能量  
在原电池中, 非体积功  $w'$  即为电功  $w_e$

$$\Delta_r G_m = w'_{\max} = -QE = -nFE$$

$$\therefore \boxed{\Delta_r G_m = -nFE} \quad \text{或} \quad \boxed{\Delta_r G_m^\ominus = -nFE^\ominus}$$

从热力学的化学反应等温式中, 可得到下式:

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[c(\text{产物})/c^\ominus]^b}{[c(\text{反应物})/c^\ominus]^a}$$

上式称为**电动势的能斯特 (W.Nernst) 方程**, **电动势是强度性质**, 其值与反应中化学计量数的选配无关。



# 电池反应的 $K^\ominus$ 与标准电动势 $E^\ominus$ 的关系

已知 $K^\ominus$ 与 $\Delta_r G_m^\ominus$ 的关系如下:

$$\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K^\ominus$$

而  $\Delta_r G_m^\ominus = -nFE^\ominus$  可得:  $\ln K^\ominus = \frac{nFE^\ominus}{RT}$

当 $T=298.15\text{K}$ 时:  $\lg K^\ominus = \frac{nE^\ominus}{0.05917\text{V}}$

■ 电化学方法实际上是热力学方法的具体运用。

## 4.2 电极电势

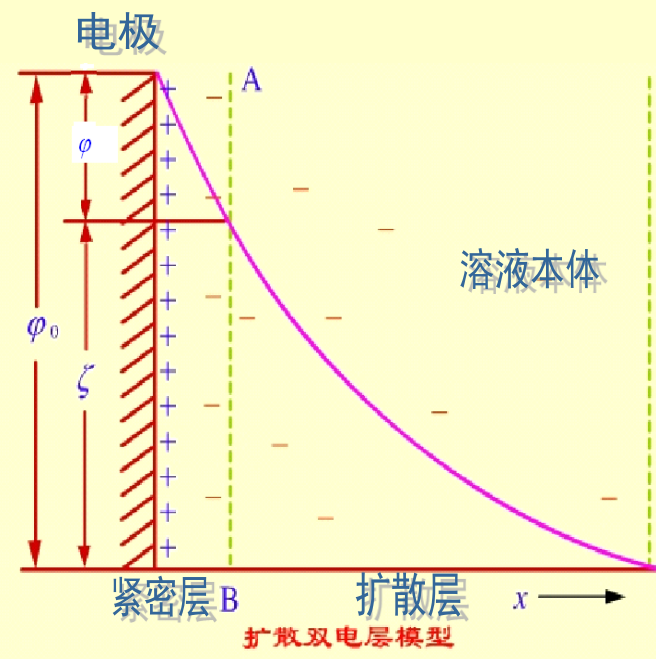
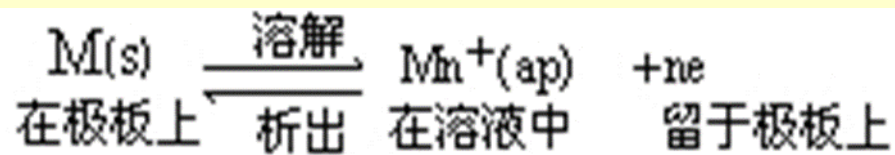
### 4.2.1 标准电极电势 (standard electrode potential)

■ **电极电势**: 原电池能够产生电流, 表明原电池两极间存在电势差, 即每个电极都有一个电势。用符号:  $\varphi$  (氧化态/还原态) 表示。

如:  $\varphi(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$ ;  $\varphi(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})$ ;

$\varphi(\text{O}_2/\text{OH}^-)$ ;  $\varphi(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+})$ ;

$\varphi(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-)$  等。



# 铜锌半电池产生电极电势的比较

半电池:

Zn

Cu

金属活泼性:

大

小

金属溶解的趋势:

大

小

金属离子沉积于极板的趋势:

小

大

金属极板上积累电子的多少:

多

少

电极电势:

较低 (负) 较高 (正)

电子移动方向:

负极  $e \rightarrow$  正极

电流的方向:

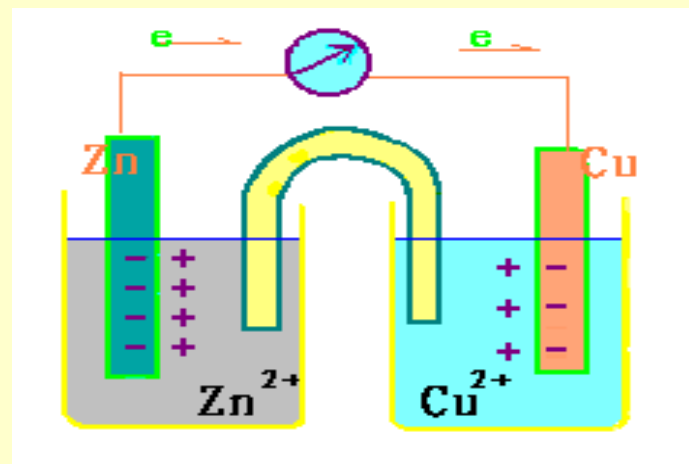
负极  $\leftarrow$  正极

电极电势的符号:

$\phi(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$   $\phi(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})$

原电池电动势:

$E = \phi_{\text{正极}} - \phi_{\text{负极}}$





电池的电动势  $E$ ：是两电极的  $\varphi$  值差值。

$$E = \varphi_{(\text{正极})} - \varphi_{(\text{负极})}$$

■ 电极电势  $\varphi$  的绝对值无法测定。

解决办法：

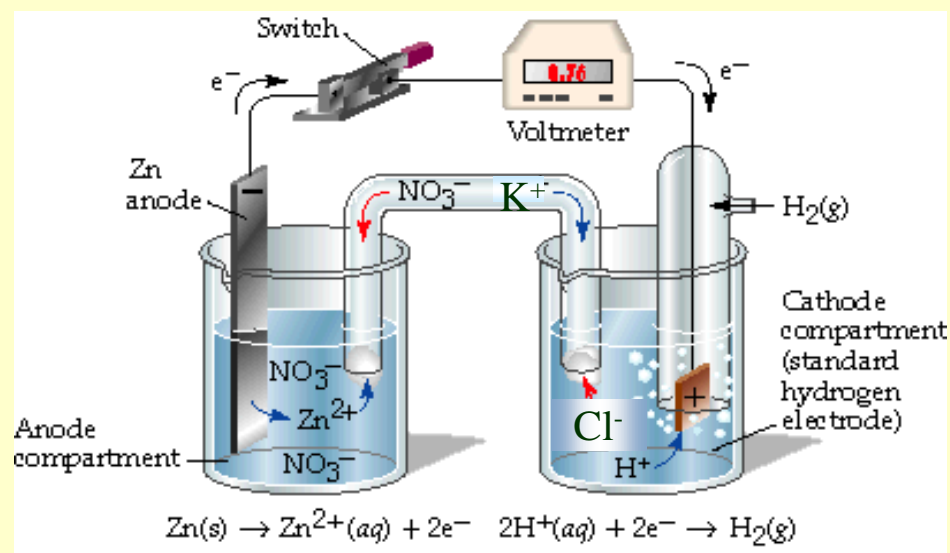
国际统一(人为)规定：标准氢电极的电极电势  $\varphi^\ominus$  为零。

$$\varphi^\ominus (\text{H}^+ / \text{H}_2) = 0\text{V}$$

**标准氢电极:**将镀有一层疏松铂黑的铂片插入 $a(\text{H}^+) = 1$ 的酸溶液中。在 $298.15\text{K}$ 时不断通入 $p(\text{H}_2) = 100\text{kPa}$ 的纯氢气流, 这样组成的电极称为标准氢电极。

•在 $\varphi$ 右上角加“ $\ominus$ ”以示“标准”, 用电对“ $\text{H}^+/\text{H}_2$ ”表示“氢电极”。

**未知 $\varphi$ 的测定:**标准氢电极与待测电极组成原电池后, 测其电池反应的电动势 $E$ 。



$$p(\text{H}_2) = 100\text{kPa}$$





**附例4.1：**  $\text{Zn-H}_2$ 在标准条件下组成电池， $\text{Zn}$ 为负极，在 $25^\circ\text{C}$ 时测得电池的电动势 $E^\ominus = 0.7618\text{V}$ 。求  $\varphi^\ominus(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = ?$

解：根据  $E^\ominus = \varphi_{(\text{正极})} - \varphi_{(\text{负极})}$        $0.7618\text{V} = 0\text{V} - \varphi(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$

可求出待测电极  $\varphi^\ominus(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$ 的标准电极电势

**得**  $\varphi^\ominus(\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}) = -0.7618\text{V}$

**测试条件：**

- 电极电势的**电对**处于可逆平衡状态；
- 整个原电池中**无电流**通过。

这种电极电势称为**可逆电势**或**平衡电势**。

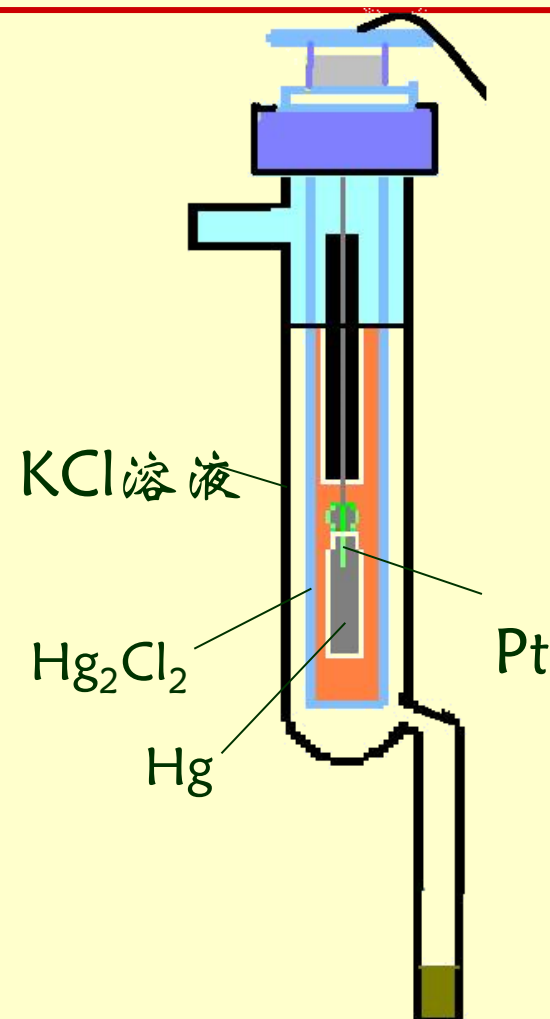
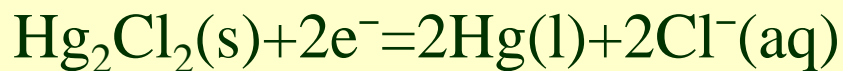
- 使用标准氢电极不方便,
- 常用易于制备、使用方便且电极电势稳定的甘汞电极或氯化银电极等作为电极电势的对比参考, 称为**参比电极**。

如: 右图的**甘汞电极**:



当 $c(\text{KCl})$ 为饱和**溶液**时,

$$\varphi = 0.2412\text{V}$$





# 标准电极电势表（298.15K时、标准状态下）

还原能力逐渐增强

电对	电极反应	$\phi^\ominus/V$
Na <sup>+</sup> /Na	$\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{e}^- = \text{Na}(\text{s})$	-2.71
Zn <sup>2+</sup> /Zn	$\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- = \text{Zn}(\text{s})$	-0.7618
H <sup>+</sup> /H <sub>2</sub>	$2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- = \text{H}_2(\text{g})$	0
Cu <sup>2+</sup> /Cu	$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- = \text{Cu}(\text{s})$	0.3419
O <sub>2</sub> /OH <sup>-</sup>	$\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- = 4\text{OH}^-(\text{aq})$	0.401
F <sub>2</sub> /F <sup>-</sup>	$\text{F}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- = 2\text{F}^-(\text{aq})$	2.866

氧化能力逐渐增强



# 表的物理意义和注意事项

(1) 表中  $\varphi^\ominus$  代数值按从小到大顺序编排。

$\varphi^\ominus$  代数值越大，表明电对的氧化态越易得电子，即氧化态就是越强的氧化剂； $\varphi^\ominus$  代数值越小，表明电对的还原态越易失电子，即还原态就是越强的还原剂；

如：  $\varphi^\ominus(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1.3583\text{V}$ ,

$\varphi^\ominus(\text{Br}_2/\text{Br}^-) = 1.066\text{V}$ ,

$\varphi^\ominus(\text{I}_2/\text{I}^-) = 0.5355\text{V}$ 。

可知： $\text{Cl}_2$  氧化性较强，而  $\text{I}^-$  还原性较强。



## (2) $\varphi^\ominus$ 代数值与电极反应中化学计量数的选配无关

$\varphi^\ominus$ 代数值是反映物质得失电子倾向的大小，它与物质的数量无关。

如： $\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Zn}$  与  $2\text{Zn}^{2+} + 4\text{e}^- = 2\text{Zn}$   $\varphi^\ominus$ 数值相同

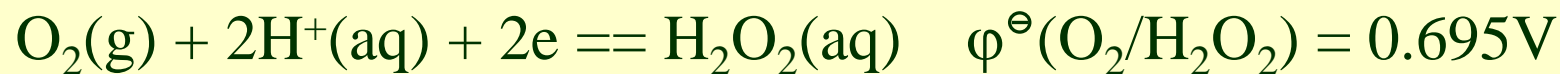
## (3) $\varphi^\ominus$ 代数值与半反应的方向无关。

IUPAC规定：表中电极反应以还原反应表示（故有称之谓“还原电势”），无论电对物质在实际反应中的转化方向如何，其 $\varphi^\ominus$ 代数值不变。

如 $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cu}$ 与 $\text{Cu} = \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$   $\varphi^\ominus$ 数值相同



(4) 查阅标准电极电势数据时，要注意电对的具体存在形式、状态和介质条件等都必须完全符合。





## 4.2.2 电极电势的能斯特方程式

对于任意给定的电极，电极反应通式为



离子浓度对电极电势的影响，可从热力学推导而得如下结论：

$$\varphi = \varphi^\ominus + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[c(\text{氧化态}) / c^\ominus]^a}{[c(\text{还原态}) / c^\ominus]^b} \quad (4.4a)$$

$T=298.15\text{K}$ 时：

$$\varphi = \varphi^\ominus + \frac{0.05917\text{V}}{n} \lg \frac{[c(\text{氧化态}) / c^\ominus]^a}{[c(\text{还原态}) / c^\ominus]^b} \quad (4.4b)$$

式(4.4a)和(4.4b)称为电极电势的能斯特方程



# 讨论:

- ①  $n$  为半反应中得失的电子数;
- ②  $a$ [氧]或 $b$ [还]皆以半反应中各物质的化学计量数为指数;
- ③ 电极反应中某物质若是气体, 则用相对分压 $p/p^\ominus$ 表示。
- ④ 纯液体、纯固体不表示在式中。

例如:  $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 4\text{OH}^-$  能斯特方程式表示为:

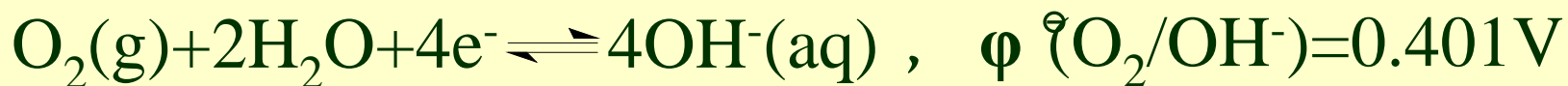
$$\varphi(\text{O}_2 / \text{OH}^-) = \varphi^\ominus + \frac{0.05917\text{V}}{4} \lg \frac{[p(\text{O}_2) / p^\ominus]}{[c(\text{OH}^-) / c^\ominus]^4}$$





附例4.2 计算OH<sup>-</sup>浓度为0.100mol·dm<sup>-3</sup>时，氧的电极电势  $\varphi(\text{O}_2/\text{OH}^-)$ 。已知：  $p(\text{O}_2)=101.325\text{kPa}$ ， $T=298.15\text{K}$ 。

解：从附录8中可查得氧的标准电极电势：



当  $c(\text{OH}^-)=0.100\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  时，氧的电极电势为：

$$\varphi(\text{O}_2/\text{OH}^-) = \varphi^\ominus + \frac{0.05917\text{V}}{4} \lg \frac{[p(\text{O}_2)/p^\ominus]}{[c(\text{OH}^-)/c^\ominus]^4}$$



$$= 0.401\text{V} + \frac{0.05917\text{V}}{4} \lg \frac{[101.325\text{kPa} / 100\text{kPa}]}{[0.0100\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} / 1\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}]^4}$$
$$= 0.460\text{V}$$

若把电极反应式写成  $\frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = 2\text{OH}^-$  , 可以通过计算予以说明。根据电极反应式, 此时电极电势的计算式为:

$$\varphi(\text{O}_2 / \text{OH}^-) = \varphi^\ominus + \frac{0.05917\text{V}}{2} \lg \frac{[p(\text{O}_2) / p^\ominus]^{\frac{1}{2}}}{[c(\text{OH}^-) / c^\ominus]^2} = 0.460\text{V}$$

**结论:** 电极反应书写方式对电极电势的数值无影响。



附例4.3：计算当， $c(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})=0.0100\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ， $c(\text{Cr}^{3+})=1.00\times 10^{-6}\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 时，重铬酸钾溶液中的 $\varphi(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+})$ 值。

解：半反应式为： $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}+14\text{H}^++6\text{e}^-=2\text{Cr}^{3+}+7\text{H}_2\text{O}$

Nernst方程为：

$$\begin{aligned}\varphi(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) &= \varphi^\ominus + \frac{0.0591\text{V}}{6} \lg \frac{[c(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})/c^\ominus] \cdot [c(\text{H}^+)/c^\ominus]^{14}}{[c(\text{Cr}^{3+})/c^\ominus]^2} \\ &= 1.23\text{V} + \frac{0.0591}{6} \lg \frac{(0.01) \times (10^{-5})^{14}}{(10^{-6})^2} \text{V} \\ &= 0.640\text{V}\end{aligned}$$

说明：介质的酸碱性对含氧酸盐氧化性的影响较大。



## 4.3 电极电势在化学上的应用

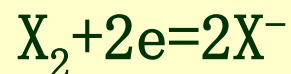
### 4.3.1 氧化剂和还原剂相对强弱的比较

■  $\varphi$ 值大的氧化态物质是强氧化剂；

■  $\varphi$ 值小的还原态物质是强还原剂。

■ 判断卤素单质及卤素阴离子做氧化剂及还原剂时，氧化能力与还原能力的大小次序。

解：卤素单质做氧化剂时，发生的电极反应是：



从 $\varphi$ 表中查到有关数据是：

单质卤素氧化能力次序： $F_2 > Cl_2 > Br_2 > I_2$

卤阴离子还原能力次序： $F^- < Cl^- < Br^- < I^-$ 。

$$E^\ominus (F_2/F^-) = +2.85V$$

$$E^\ominus (Cl_2/Cl^-) = +1.36V$$

$$E^\ominus (Br_2/Br^-) = +1.080V$$

$$E^\ominus (I_2/I^-) = +0.535V$$



附例4.4 下列三个电极中在标准条件下哪种物质是最强的氧化剂？若其中 $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ 的电极改为在 $\text{pH}=5.00$ 的条件下，它们的氧化性相对强弱次序将怎样改变？已知

$$\varphi^\ominus(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1.507\text{V} \quad \varphi^\ominus(\text{Br}_2/\text{Br}^-) = 1.066\text{V}$$
$$\varphi^\ominus(\text{I}_2/\text{I}^-) = 0.5355\text{V}$$

解：(1)在标准状态下可用 $\varphi^\ominus$ 的大小进行比较。 $\varphi^\ominus$ 值的相对大小次序为：

$$\varphi^\ominus(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) > \varphi^\ominus(\text{Br}_2/\text{Br}^-) > \varphi^\ominus(\text{I}_2/\text{I}^-)$$

$\varphi$ 所以在上述物质中 $\text{MnO}_4^-$ 是最强的氧化剂， $\text{I}^-$ 是最强的还原剂，即氧化性的强弱次序是 $\text{MnO}_4^- > \text{Br}_2 > \text{I}_2$

(2) **pH=5.0时**，根据计算得 $\varphi(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1.034\text{V}$ 。此时电极电势相对大小次序为 $\varphi(\text{Br}_2/\text{Br}^-) > \varphi(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) > \varphi(\text{I}_2/\text{I}^-)$

这就是说，当 $\text{KMnO}_4$ 溶液的酸性减弱成 $\text{pH}=5.00$ 时，氧化性强弱的次序变为 $\text{Br}_2 > \text{MnO}_4^- > \text{I}_2$



## 4.3.2 氧化还原反应方向的判断

■ 当  $\varphi(\text{正}) > \varphi(\text{负})$  时, 则:  $E > 0$ , 自发

即: 作为氧化剂电对的电极电势代数值大于作为还原剂电对的电极电势代数值时, 就能满足反应自发进行的条件。

电动势  $E$  判据:

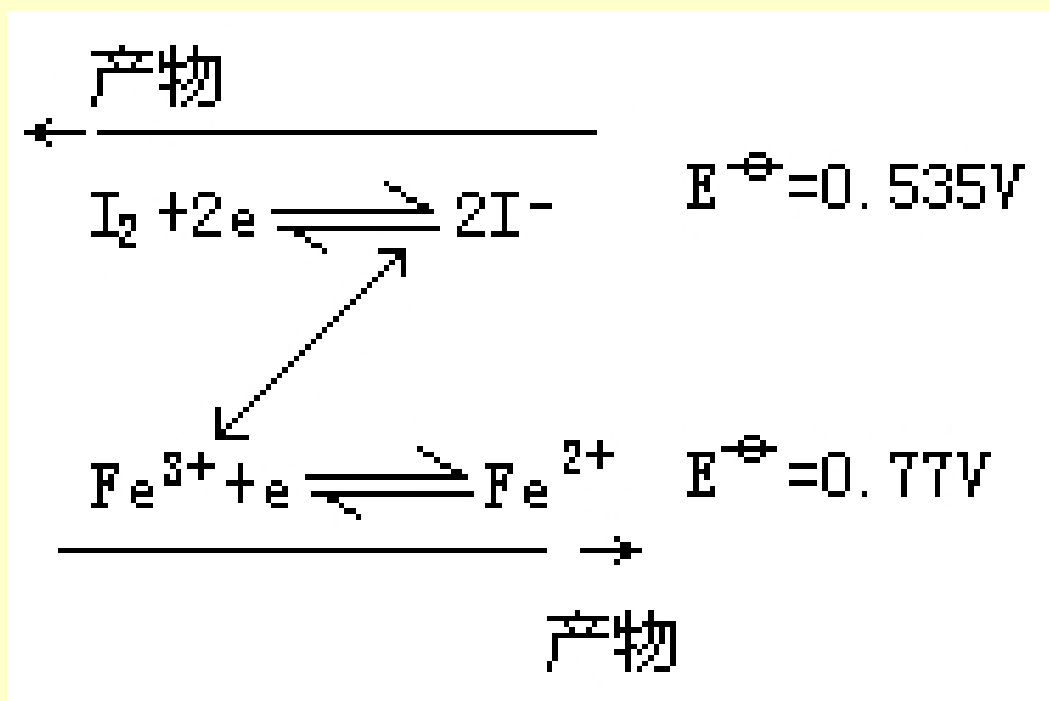
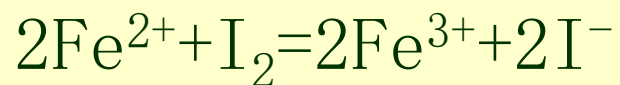
$E > 0$  即  $\Delta G < 0$       反应正向自发

$E = 0$  即  $\Delta G = 0$       反应处于平衡状态

$E < 0$  即  $\Delta G > 0$       反应正向非自发(逆过程可自发)



## 判断下反应的进行方向





- **例：确定下列反应是否自发、趋势**
- A、 $2\text{KI} + \text{Cl}_2 = \text{I}_2 + 2\text{KCl}$
- B、 $2\text{KBr} + \text{Cl}_2 = \text{Br}_2 + 2\text{KCl}$
- C、 $2\text{KF} + \text{Cl}_2 = \text{F}_2 + 2\text{KCl}$
- **已知：**  $\text{I}_2 + 2\text{e} = 2\text{I}^-$  ,  $\phi^0 = 0.535\text{V}$  ;  $\text{Br}_2 + 2\text{e} = 2\text{Br}^-$  ,  $\phi^0 = 1.066\text{V}$
- $\text{Cl}_2 + 2\text{e} = 2\text{Cl}^-$  ,  $\phi^0 = 1.36\text{V}$  ;  $\text{F}_2 + 2\text{e} = 2\text{F}^-$  ,  $\phi^0 = 2.87\text{V}$
- **解：** A、 $E = 1.36 - 0.535 = 0.825\text{V}$
- B、 $E = 1.36 - 1.065 = 0.294\text{V}$
- C、 $E = 1.36 - 2.87 = -1.49\text{V}$  非自发
- **结论：** A、B均自发，C非自发。
- **趋势：** A大于B





- **例、在含有 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{I}^-$ 的混合溶液中，为使 $\text{I}^-$ 氧化成 $\text{I}_2$ 而不使 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 氧化，在常用的氧化剂 $\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$ 和 $\text{KMnO}_4$ 中选谁？**

- 已知：  $E^0(\text{MnO}_4/\text{Mn}^{2+}) = 1.51\text{V}$  ,
- $E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.77\text{V}$

$$E^{\oplus}(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = +1.36\text{V}$$

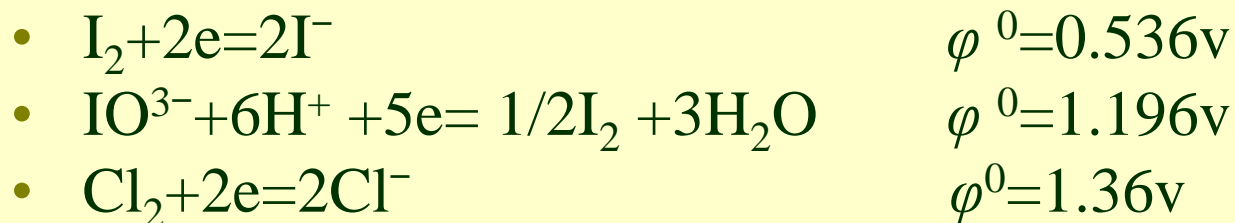
$$E^{\oplus}(\text{Br}_2/\text{Br}^-) = +1.080\text{V}$$

$$E^{\oplus}(\text{I}_2/\text{I}^-) = +0.535\text{V}$$

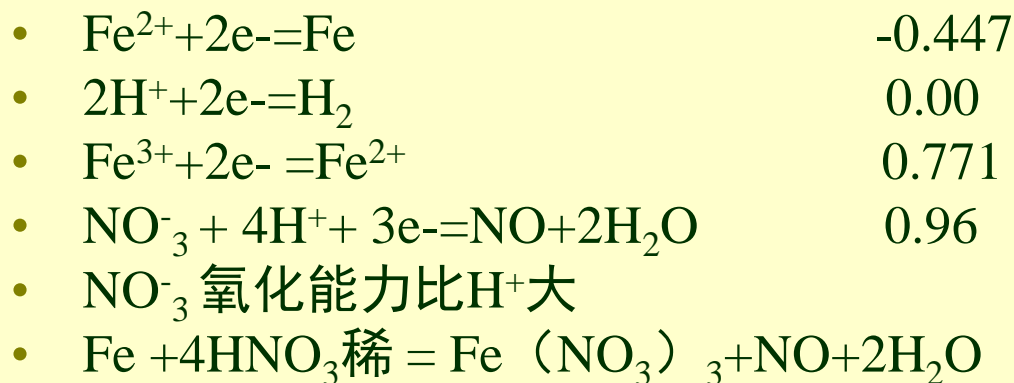
- ■  $\text{KMnO}_4$ ：氧化所有的，
- ■  $\text{Fe}^{3+}$ ：只氧化 $\text{I}^-$ ，



- **例：**氯气通入碘化钾淀粉溶液开始出现蓝色，继续通入兰色反而消失，为什么？

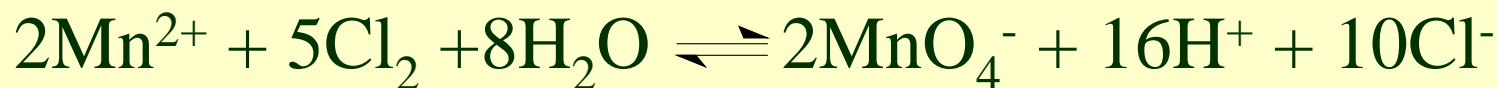


- **例：**铁与稀硝酸能发生反应么？若能，产物？能否得到 $\text{H}_2$





**例：试判断以下反应在 $\text{H}^+$ 浓度为 $1.00 \times 10^{-5} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 溶液中进行时的方向(其余物质处于标准态)。**



**解：**若用标准电极电势作为判据，

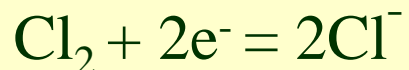
$\varphi^\ominus(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+})$ 值(1.507V)大于 $\varphi^\ominus(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-)$ 值(1.358V)，似乎氧化态物质 $\text{Cl}_2$ 与还原态物质 $\text{Mn}^{2+}$ 不能发生反应。

**介质( $\text{H}^+$ 浓度)对该反应影响：**

当 $c(\text{H}^+) = 10^{-5} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 时，由于其它物质均处于标准状态，则根据能斯特方程式计算可得：



半反应式为：

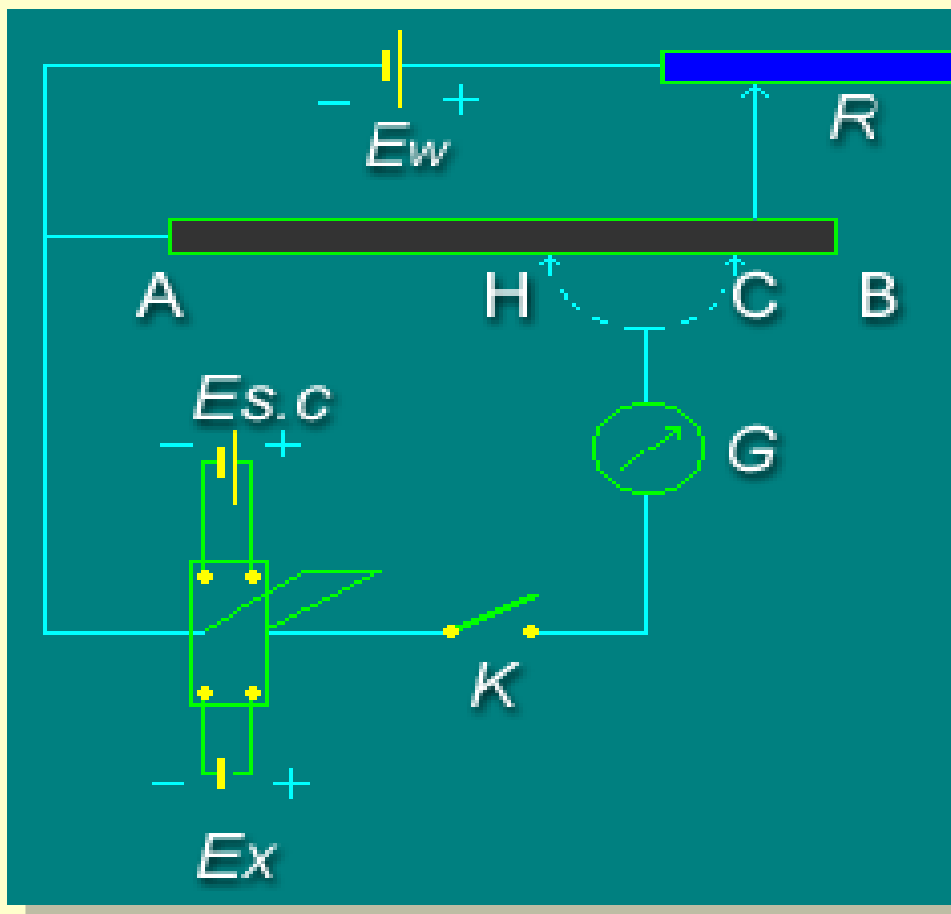


可见,  $c(\text{H}^+)$  对  $\varphi(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-)$  无影响, 对  $\varphi(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+})$  有重大影响。

$$\begin{aligned}\varphi(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) &= \varphi^\ominus(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) \\ &+ \frac{0.05917\text{V}}{5} \lg \frac{[\text{c}(\text{MnO}_4^-)/\text{c}^\ominus] \cdot [\text{c}(\text{H}^+)/\text{c}^\ominus]^8}{\text{c}(\text{Mn}^{2+})/\text{c}^\ominus} \\ &= 1.034\text{ V}\end{aligned}$$



# 对消法测定电动势的原理图



$$E = (R_0 + R_i)I, \quad R_i \text{ 是内阻}$$

$$U = R_0 I$$

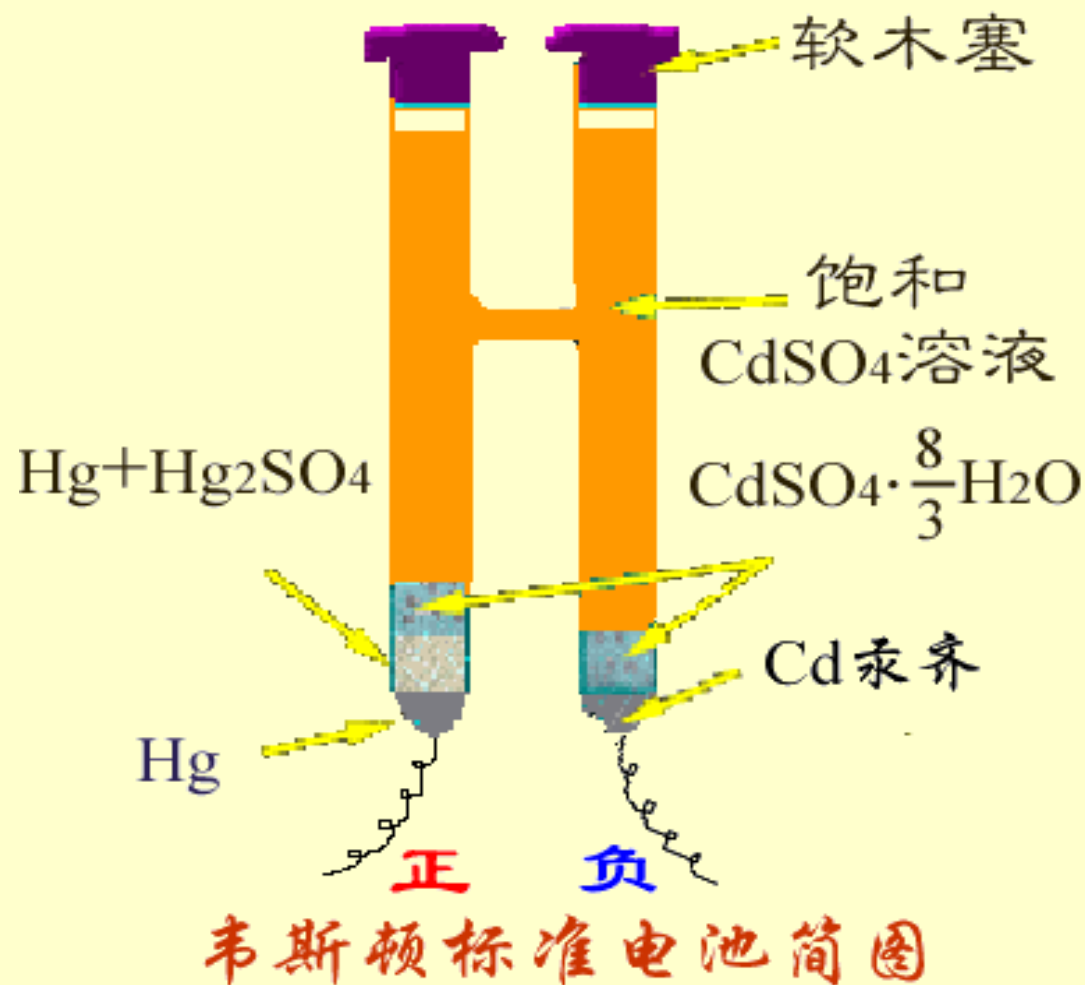
当  $R_0 \rightarrow \infty$  时, 有  $R_0 \gg R_i$ ,

$R_0 + R_i \rightarrow R_0$ , 故  $E \approx U$

$$\text{或 } \frac{U}{E} = \frac{R_0}{R_0 + R_i} \approx 1$$

$$E_x = E_{s.c} \frac{AH}{AC}$$

# 标准电池结构图



标准电池是电动势已知、并且稳定不变的辅助电池。该电池不是工作电池，仅限于校正电池电动势之用。

标准电池使用时应注意：

(1) 不能让它充、放电，只能瞬间接触。

(2) 标准电池不能倾倒。



### 4.3.3 反应进行程度的衡量

**氧化还原反应进行的程度:** 就是氧化还原反应在达到平衡时, **生成物相对浓度与反应物相对浓度之比**, 可由氧化还原反应标准平衡常数 $K$  的大小来衡量。

可由公式:  $\lg K^\ominus = \frac{nE^\ominus}{0.05917V}$  求得

$$\Delta_r G_m^\ominus = -nFE^\ominus$$

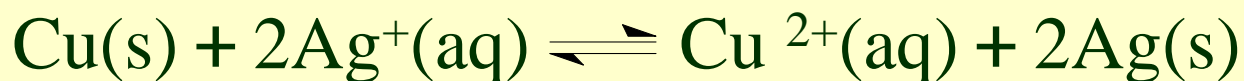
$$\ln K^\ominus = \frac{nFE^\ominus}{RT}$$

$$\lg K^\ominus = \frac{nE^\ominus}{0.05917V}$$

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[c(\text{产物})/c^\ominus]^b}{[c(\text{反应物})/c^\ominus]^a}$$



**例：** 计算下列反应在298.15K时的标准平衡常数 $K^\ominus$



**解：** 先设想按上述氧化还原反应所组成的一个标准条件下的原电池：

负极  $\text{Cu(s)} = \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$        $\varphi^\ominus(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0.3419\text{V}$

正极  $2\text{Ag}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- = 2\text{Ag(s)}$        $\varphi^\ominus(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0.7996\text{V}$





可求出  $E^{\ominus} = \varphi_{(\text{正极})}^{\ominus} - \varphi_{(\text{负极})}^{\ominus}$

$$= 0.7996\text{V} - 0.3419\text{V} = 0.4577\text{V}$$

根据公式:  $\lg K^{\ominus} = \frac{nE^{\ominus}}{0.0591\text{V}} = \frac{2 \times 0.4577\text{V}}{0.05917\text{V}} = 15.47$

得:  $K^{\ominus} = 3.0 \times 10^{15}$

上述结果表明: 该反应进行的程度是相当彻底的。但实际情况如何, 还要涉及到反应速率问题。

●这类溶液中离子间氧化还原反应较瞬即完成的离子互换反应稍慢些。



## 4.4 化学电源

- **化学电源：** 氧化还原反应自发的将化学能直接转变为电能的装置。
- **化学电源的组成：** 化学电源由电极、电解质、隔膜、外壳等组成。
- **化学电源的分类**

- ★ **按活性物质的保存方式分类**

- (1) 活性物质保持在电极上
- (2) 活性物质连续供给电极

- ★ **按电解质种类分类**

- (1) 碱性电池，电解质为碱性溶液的电池。
- (2) 酸性电池，电解质为酸性溶液的电池。
- (3) 中性电池，电解质为中性溶液的电池。
- (4) 有机电解质电池，电解质为有机电解质电池。



## ★按化学电源的工作性质及贮存方式分类

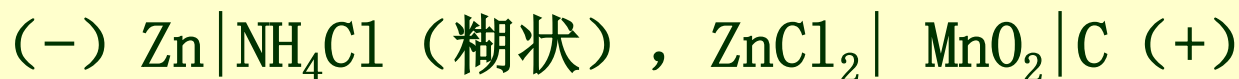
### (1) 一次电池

**特征：**反应不可逆，即：两极上的活性物质只能利用一次。

**特点：**小型、携带方便，放电电流不大。一般用于仪器及各种电子器件。

**应用：**

锌-锰干电池（电解质不流动）



锌-汞电池





## (2) 二次电池（蓄电池）

**特征：**两极反应均为可逆反应。

**特点：**可循环使用。

**应用：**

铅酸蓄电池  $(-) \text{Pb} | \text{H}_2\text{SO}_4 | \text{PbO}_2 (+)$

镉-镍蓄电池  $(-) \text{Cd} | \text{KOH} | \text{NiO}(\text{OH}) | \text{C} (+)$

铁-镍蓄电池  $(-) \text{Fe} | \text{KOH} | \text{NiO}(\text{OH}) | \text{C} (+)$

锌-空气蓄电池  $(-) \text{Zn} | \text{KOH} | \text{O}_2(\text{空气}) | \text{C} (+)$

氢镍电池  $(-) \text{Ti-Ni} | \text{H}_2 | \text{KOH} | \text{NiO}(\text{OH}) | \text{C} (+)$



### (3) 贮备电池（激活电池）

**特征：**正负极活性物质在贮存期间不直接接触，使用时激活。

**激活方式：**海水激活Mg-AgCl电池、电解液激活 Zn-Ag<sub>2</sub>O贮备电池、热激活Ca/LiCl-KCl/WO<sub>3</sub>、Ca/LiCl-KCl/CaCrO<sub>4</sub> 电池

### (4) 燃料电池（连续电池）

**特征：**正负极本身不包含活性物质，活性物质贮存在电池系统之外，只要将活性物质连续地注入电池，电池就能够长期不断地进行放电。

**特点：**不能“储电”，只能“发电”。

**应用：**燃料电池种类繁多，可按温度，电解质、结构特点及燃料进行分类。

氢-氧燃料电池       $(-) \text{C} | \text{H}_2 | \text{KOH} | \text{O}_2 | \text{C} (+)$

肼-空气燃料电池       $(-) \text{N}_2\text{H}_4 | \text{KOH} | \text{O}_2(\text{空气}) (+)$

## 4.4.1、一次电池

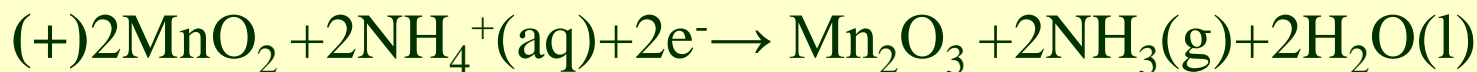
——放电后不能充电或补充化学物质使其复原的电池。

### 1. 锌-锰干电池

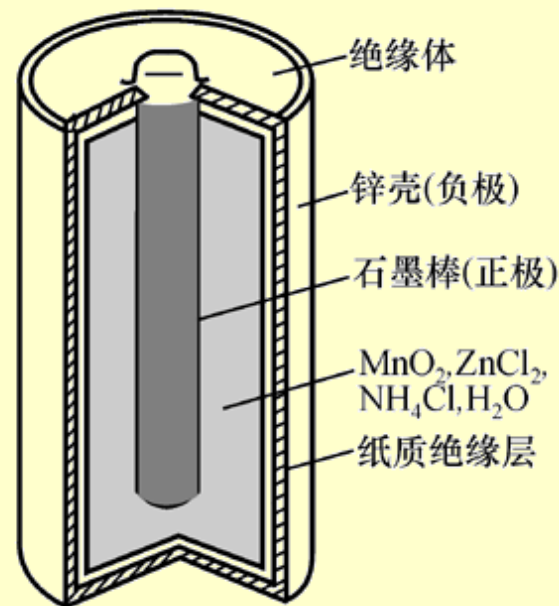
电池符号：



电极反应：



电动势1.5V。它携带方便。但反应不可逆，寿命有限。



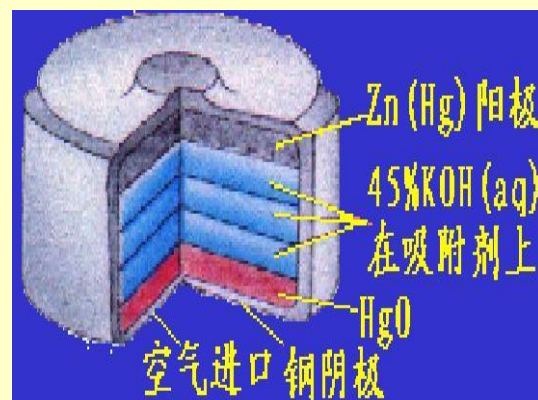
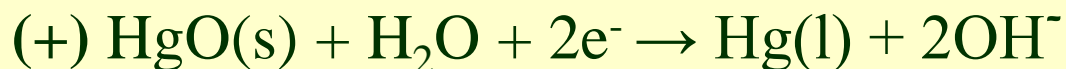


## 2 锌-氧化汞电池

电池符号:



电极反应:



**特点:** 体积小能量高, 贮存性能优良, 放电电压最平稳。

**应用:** 自动曝光照相机、助听器、医疗仪器、电路板上固定偏置电压及一些军事装备中。

**缺点:** 使用汞不利于环保。



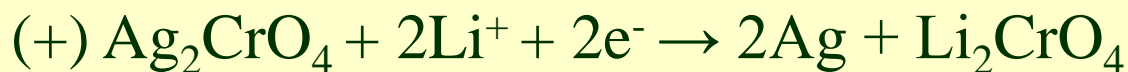
### 3 锂-铬酸银电池

——以**锂**为**负极**的还原剂，**铬酸银**为**正极**的氧化剂，其**导电介质**为含有**高氯酸锂**( $\text{LiClO}_4$ )的**碳酸丙烯酯**(PC)**溶液**。

电池符号：



电极反应：(-)  $\text{Li} - \text{e}^- \rightarrow \text{Li}^+$



**优点：**单位体积所含能量高，稳定性好，电池电压高(2.8—3.6V)。



## 4.4.2 二次电池

——放电后通过充电使其复原的电池。

### ❖ 铅蓄电池

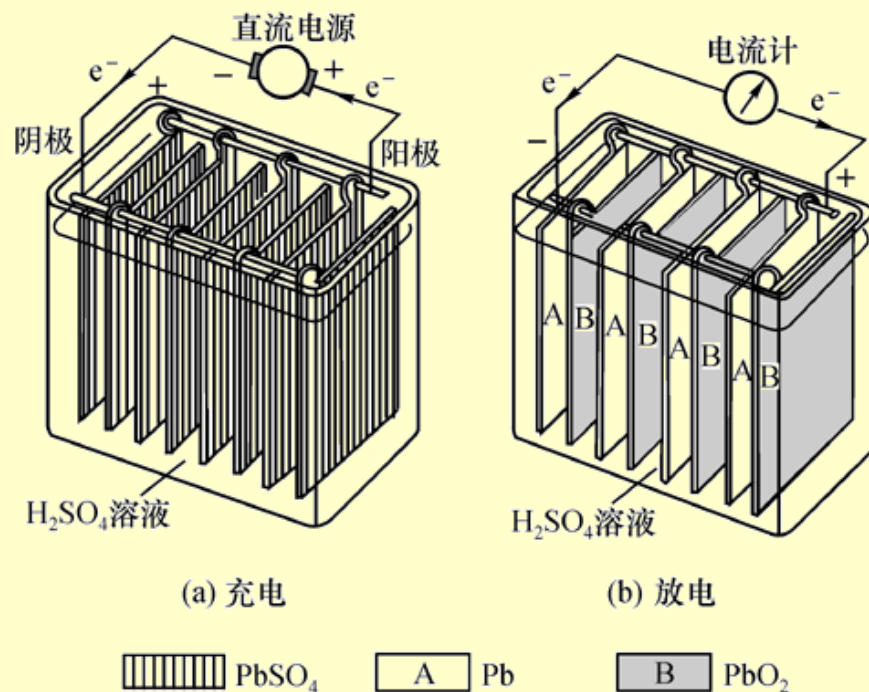
电池符号  $(-)\text{Pb}|\text{H}_2\text{SO}_4|\text{PbO}_2(+)$

电极反应：

负极： $\text{Pb} + \text{SO}_4^{2-} - 2\text{e}^- = \text{PbSO}_4$

正极： $\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{e}^- = \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$

总反应式  $\text{Pb} + \text{PbO}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \xrightleftharpoons[\text{充电}]{\text{放电}} 2\text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$





## 4.4.3 连续电池

**连续电池**——在放电过程中可以不断地输入化学物质，通过反应把化学能转变成电能，**连续产生电流的电池。**

■ **能量转换率很高，**

理论上可达100%。实际转化率约为70%-80%。

■ **燃料：**氢、甲烷、肼、烃、甲醇、煤气、天然气等

■ **氧化剂：**氧气、空气等、

■ **电极**

■ **电解质溶液**等组成。

■ **氢氧燃料电池：**

氢——输入负极作还原活性物质，

氧——连续不断输入正极，作氧化活性物质，

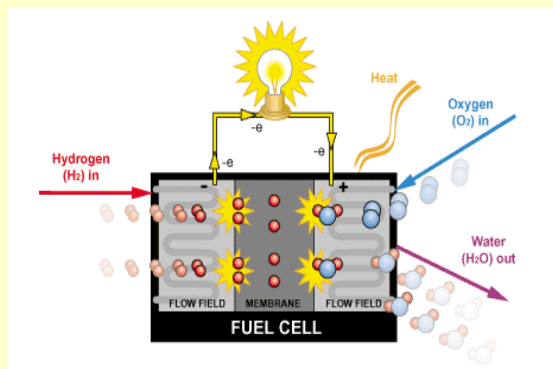
反应——连续产生电流。

# 氢-氧燃料电池、第四类发电

- 优点：**
- a. 能量转换效率高，运行寿命长。
  - b. 无噪声，无污染
  - c. 可连续大功率供电

**本田思域：磷酸型氢燃料电池**

**甲醇-氧燃料电池：很有前途**



本田燃料电池汽车FCX——“心脏”



目前混合动力思域的发动机

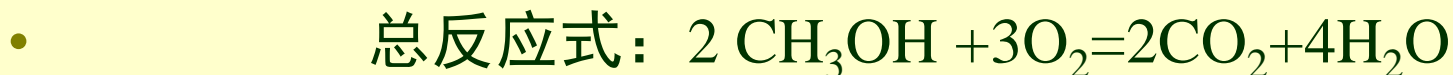
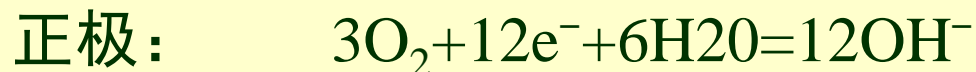


**燃料电池汽车——我国和世界正在大力发展的绿色汽车**

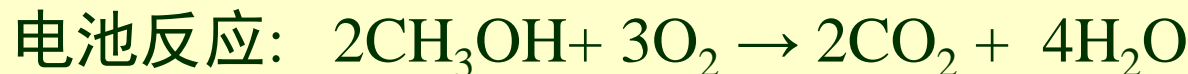
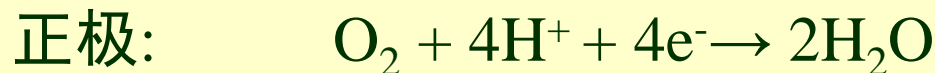
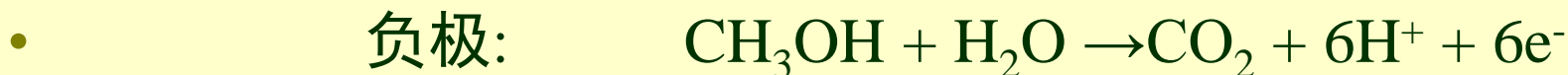


- 电极反应:

- 碱性条件:



- 酸性条件:





## 《节能与新能源汽车国家规划（2012—2020）》

2020年：

- 电池模块的质量密度达到300瓦时/公斤以上；
- 成本降至1.5元/瓦时以下。

## “十三五”计划--新能源汽车重点研发专项（2016—2020）

- 产业化的锂离子电池能量密度达到300 Wh/kg以上，成本降至0.8元/Wh以下；
- 新型锂离子电池能量密度达到400 Wh/kg以上，新体系电池能量密度达到500 Wh/kg以上。

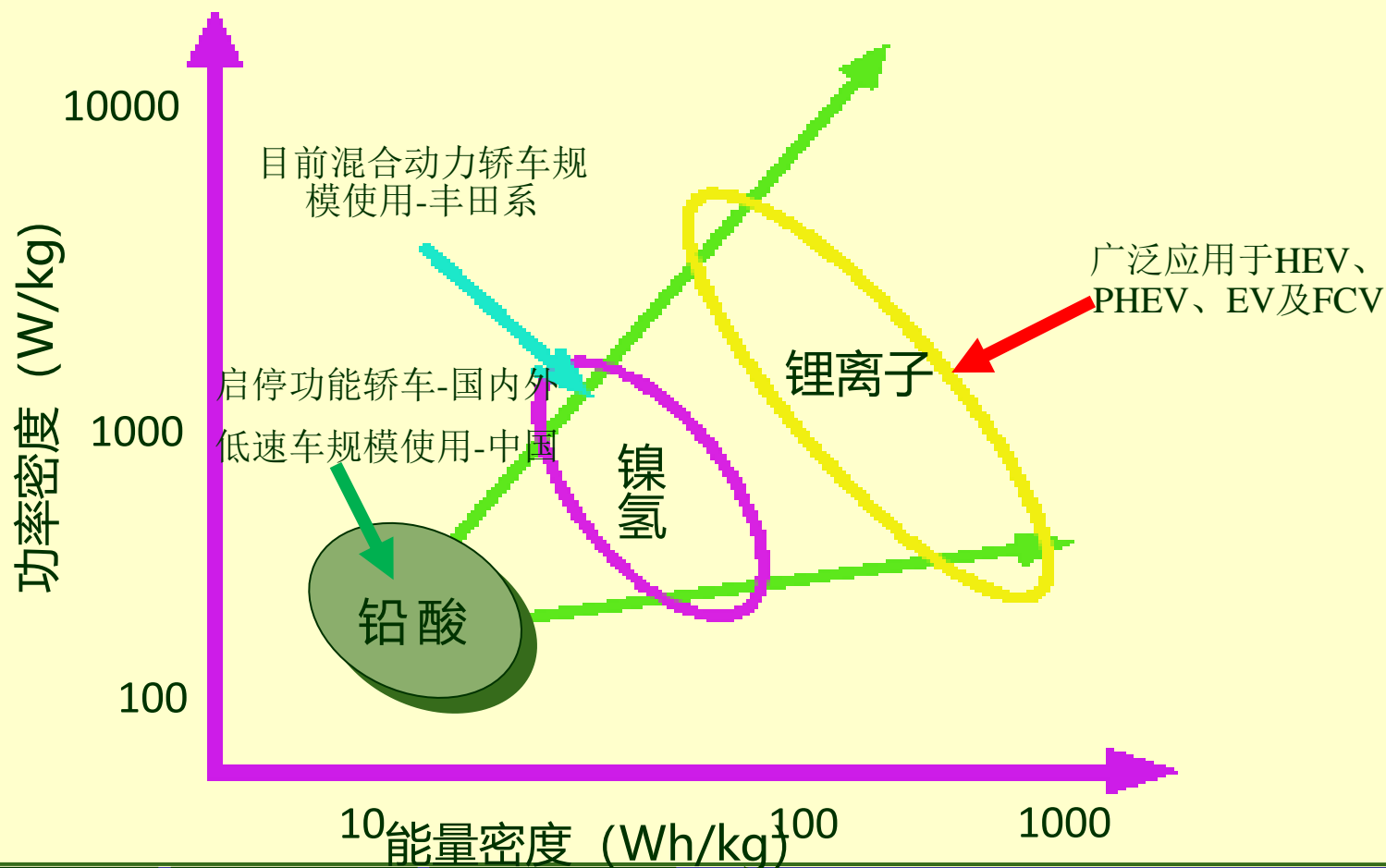
## 《中国制造2025》

- 2020年：电池能量密度达到300Wh/kg；
- 2025年：电池能量密度达到400Wh/kg；
- 2030年：电池能量密度达到500Wh/kg。



# 产业现状及技术水平

动力电池作为能量储存装置，是电动汽车的核心部件。其性能的优劣直接影响电动汽车的市场应用和普通消费者的接受度，如安全性、能量密度、功率密度、寿命以及成本等。





# 车用动力电池技术路线图—EV电池

2020

2025

2030

## 能量型锂离子电池

## 新体系电池

2020年达到：  
比能量：单体 350Wh/kg，系统 250 Wh/kg；  
能量密度：单体 650Wh/L，系统 320 Wh/L；  
比功率：单体 1000W/kg，系统 700 W/kg；  
寿命：单体 4000次/10年，系统 3000次/10年；  
成本：单体 0.6元/Wh，系统 1.0元/Wh

2025年达到：  
比能量：单体 400Wh/kg，系统 300 Wh/kg；  
能量密度：单体 800Wh/L，系统 500 Wh/L；  
比功率：单体 1000W/kg，系统 700 W/kg；  
寿命：单体 4500次/12年，系统 3500次/12年；  
成本：单体 0.5元/Wh，系统 0.9元/Wh

2030年达到：  
比能量：单体 500Wh/kg，系统 350Wh/kg；  
能量密度：单体 1000Wh/L，系统 700 Wh/L；  
比功率：单体 1000W/kg，系统 700 W/kg；  
寿命：单体 5000次/15年，系统 4000次/15年；  
成本：单体 0.4元/Wh，系统 0.8元/Wh

## 比能量的提升：

备注：电池寿命为全寿命周期要求。

基于现有高容量材料体系、优化电极结构、提高活性物质负载量

应用新型材料体系、提高电池工作电压

优化新型材料体系、使用新型电池结构

## 寿命的提升：

开发长寿命正、负极材料、提升电解液纯度并开发添加剂、优化电极设计、优化生产工艺与环境控制

采用电极界面沉积、开发新体系锂盐、优化生产工艺与环境控制

引入固态电解质、优化固液界面

## 安全性的提升：

新型隔膜、新型电解液、电极安全涂层、优化电池设计

新型隔膜、新型电解液、电极安全涂层、优化电池设计

固、液电解质结合技术、新型材料体系

## 成本的控制：

优化设计、提升制造水平

新材料应用、新制造工艺和装备

新型材料体系、新型制造工艺路线

# 4.5 电解

■ **电解**：利用外加电能的方法迫使反应进行的过程。

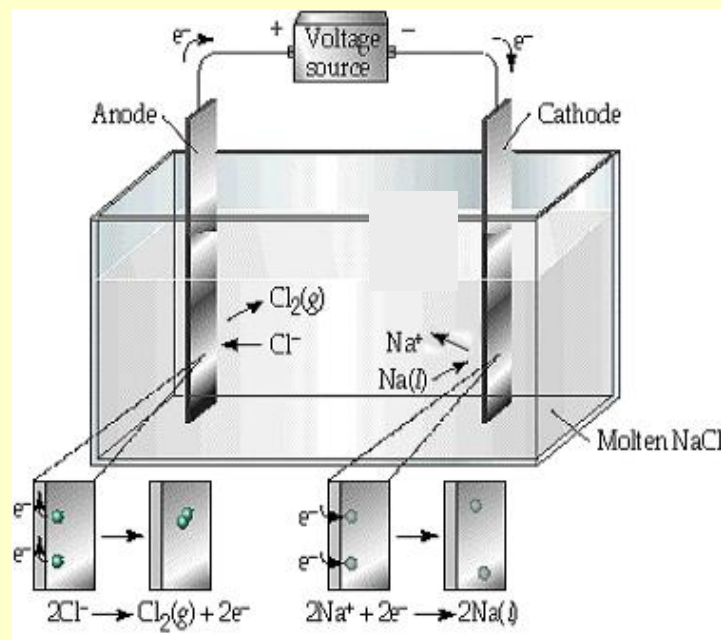
■ **特征**：电解是电能转变为化学能的过程。

## 电解池

外电源：      正极      负极

电解池：      阳极      阴极

反应类型： 氧化      还原



在电解池的两极反应中氧化态物质得到电子或还原态物质给出电子的过程都叫做**放电**



## 4.5.1 分解电压和超电势

**实际分解电压**——使电解顺利进行的最低电压。

以铂作电极，电解 $0.100\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{Na}_2\text{SO}_4$ 溶液为例。

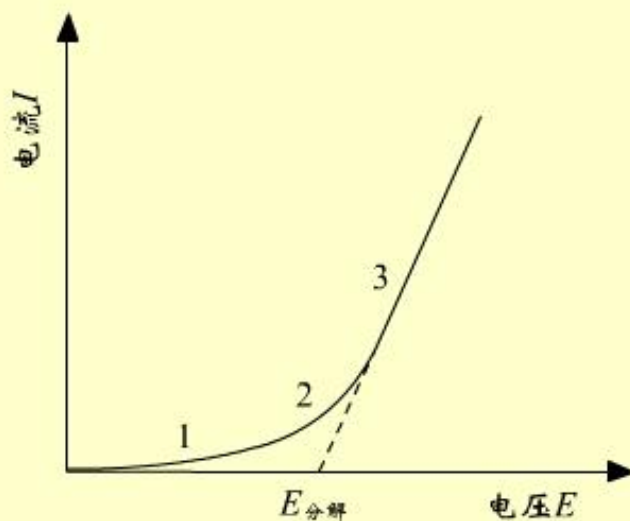
阳极反应： $4\text{OH}^- - 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$

算得： $\varphi_{\text{阳}} = 0.815\text{V}$

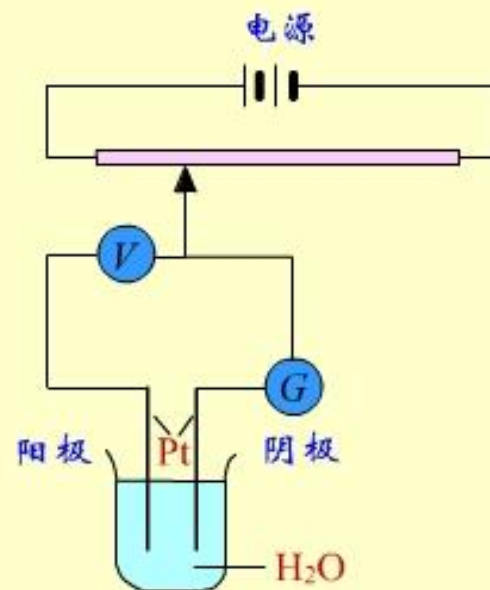
阴极反应： $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$

算得： $\varphi_{\text{阴}} = -0.414\text{V}$

分解电压： $E = 1.229\text{V}$



测定分解电压时的电流-电压曲线



分解电压的测定



## 讨论:

理论分解电压  $E_{(理)} \geq 1.229V$ ，电解能发生。

实际分解电压  $E_{(实)} \geq 1.7V$ ，电解才能发生。

$E_{(实)} > E_{(理)}$  原因: 有电流，偏离平衡电势，引起“极化”

$$\text{即: } E_{实} = E_{理} + E_{超} + IR$$

$$\text{其中: } E_{超} = \eta_{阳} + \eta_{阴}$$

■ 两极的超电势均取正值。

超电势  $\eta$ : 是在不含内电阻、消除浓差极化的条件下的电化学极化而产生的电势。

超电势导致:

阳极析出电势升高, 即  $\varphi_{(\text{析}, \text{阳})} = (\varphi_{\text{阳}} + \eta)$ ;

阴极析出电势降低, 即  $\varphi_{(\text{析}, \text{阴})} = (\varphi_{\text{阴}} - \eta)$ 。

影响超电势的因素:

- ① **电解产物**: 金属的超电势一般很小, 气体的超电势较大, 而氢气、氧气的超电势则更大。
- ② **电极材料和表面状态**: 同一电解产物在不同的电极上的超电势数值不同, 且电极表面状态不同时超电势数值也不同。
- ③ **电流密度**: 随着电流密度增大超电势增大。在表达超电势的数据时, 必须指明电流密度的数值或具体条件。



## 4.5.2 电解池中两极的电解产物

**阳极：**首先是析出**电势代数值较小的还原态物质**；

**阴极：**首先是析出**电势代数值较大的氧化态物质**。

**影响析出电势代数值大小的因素：**

**(1)电解质溶液性质：**通过标准电极电势确定

阴极：电势较大的氧化态物质(正离子)最先还原。

阳极：电势较小的还原态物质(阳极金属或负离子)最先氧化

**(2)离子浓度：**根据能斯特方程式确定

对于简单离子，在通常情况下浓度对电极电势的影响不大；

对于 $H^+$ 及 $OH^-$ ，溶液pH值对电极电势产生的影响较大。

**(3) 超电势：**查表确定（182页）

阴极超电势使阴极析出电势代数值减小，

阳极超电势使阳极析出电势代数值增大。

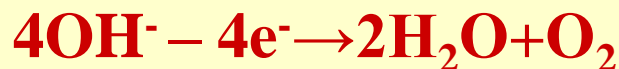


## 简单盐类水溶液电解产物归纳如下:

### 阳极析出的物质:

还原态物质: 金属电极  $X^-$ 、 $S^{2-}$ 、 $OH^-$ 、含氧酸根

电极反应  $M - ne^- \rightarrow M^{n+}$



### 阴极析出的物质:

氧化态物质:  $K^+Ca^{2+}Na^+Mg^{2+}Al^{3+}Mn^{2+}Zn^{2+}...(H^+)Cu^{2+}Hg^{2+}$

电极反应  $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$        $M^{2+} + 2e^- \rightarrow M$



## 4.5.3 电解的应用

### 1. 电镀(Electroplating) :

**电镀**：利用电解在制件表面形成均匀、致密、结合良好的金属或合金沉积层的过程。既可防腐蚀又可起装饰的作用。

**镀件**： **阴极**(电源负极)，

**镀层金属**(如Ni-Cr合金、Au等)： **阳极**(电源正极)。

**电镀液**： 含镀层金属配离子的溶液。

**电镀锌**： 被镀零件作为阴极材料， 阴极：  $\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Zn}$

金属锌作为阳极材料， 阳极：  $\text{Zn} = \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$

在锌盐(如 $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$ )溶液中进行电解。



## 2 阳极氧化

——用电解的方法通以阳极电流，使金属表面形成氧化膜以达到防腐耐蚀目的的一种工艺。

以铝阳极氧化为例：

在阳极铝表面上，当 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的生成速率大于溶解速率时，氧化膜就能顺利地生长，并保持一定的厚度。

阳极(Al):  $2\text{Al} + 3\text{H}_2\text{O} - 6\text{e}^- = \text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+$  主要反应

$2\text{H}_2\text{O} - 4\text{e}^- = 4\text{H}^+ + \text{O}_2\uparrow$  次要反应

阴极(Pb):  $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2\uparrow$

阳极氧化可采用稀硫酸或铬酸或草酸溶液。

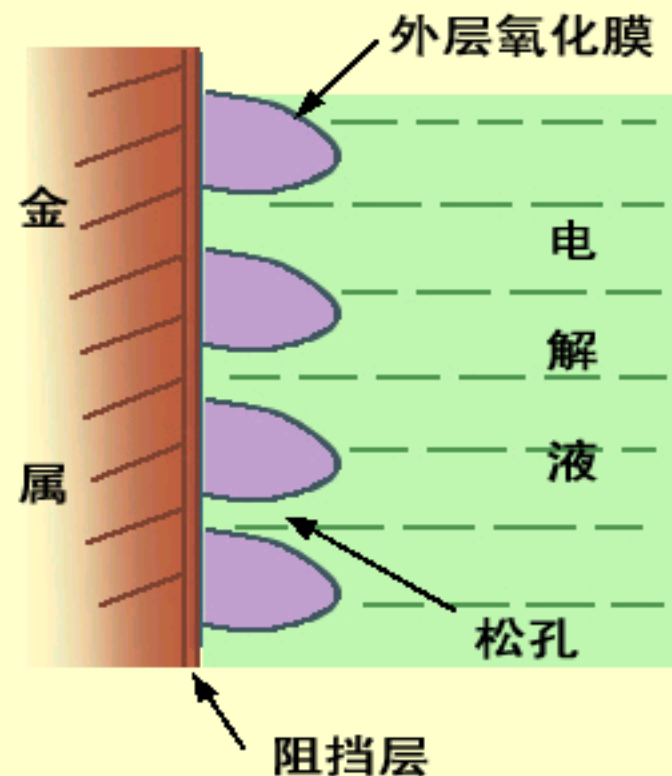
## 阳极氧化膜 (厚度为 $5 \sim 300\mu\text{m}$ )

### 靠近基体:

- 纯度较高的致密 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜,
- 厚度 $0.01 \sim 0.05\mu\text{m}$ , 称阻挡层。

### 靠近电解液:

- 由 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 所形成的膜,
- 硬度较低,
- 有松孔,
- 可使电解液流通







## 本章小结

### 原电池

自发进行的氧化还原反应可以组成原电池，并将化学能转变为电能。负极上还原剂失电子进行氧化反应，正极上氧化剂得电子进行还原反应。半反应式中氧化态和相应的还原态物质组成电极，又称为氧化还原电对，如 $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$ 。原电池可用图式表示，例如 $(-) \text{Zn} | \text{Zn}^{2+} \parallel \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+} | \text{Pt} (+)$ 。

### 电极电势

电极与电解质溶液接触时产生的电势称为电极电势。标准电极电势是以标准氢电极的电极电势为0时的相对值。

### 原电池的电动势与电池反应的摩尔吉布斯函数变

$$\Delta_r G_m = -nFE \text{ 及 } \Delta_r G_m^\ominus = -nFE^\ominus$$

式中 $F$ 称为法拉第常数，其值为 $96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。



## 本章小结 (续)

### 浓度的影响和电动势的能斯特方程式

对于电池反应  $aA(aq) + bB(aq) = gG(aq) + dD(aq)$ , 在298.15K时的电动势为

$$E = E^{\ominus} - \frac{0.05917}{n} \lg \frac{(c_C / c^{\ominus})^c \cdot (c_D / c^{\ominus})^d}{(c_A / c^{\ominus})^a \cdot (c_B / c^{\ominus})^b}$$

### 电极电势的能斯特方程式

对于电极反应:  $a(\text{氧化态}) + ne^- = b(\text{还原态})$ , 在298.15K时的电极电势:

$$\varphi = \varphi^{\ominus} - \frac{0.05917V}{n} \lg \frac{\{c(\text{还原态})\}^b}{\{c(\text{氧化态})\}^a}$$

### 氧化剂和还原剂相对强弱的比较

电极电势代数值越小, 则该电对中的还原态物质是越强的还原剂; 电极电势代数值越大, 则该电对中的氧化态物质是越强的氧化剂。



## 本章小结 (续)

### 氧化还原反应方向的判断

电极电势代数值较大的氧化态物质与较小的还原态物质之间发生的氧化还原反应能自发进行。即 $\varphi(\text{正}) > \varphi(\text{负})$ ，相当于 $\Delta_r G_m < 0$ 。

### 氧化还原反应进行程度的衡量

氧化还原反应的程度可由标准平衡常数 $K^\ominus$ 的大小来评价。在298.15K时，

$$\lg K^\ominus = \frac{nE^\ominus}{0.0591\text{V}}$$

### 化学电池

化学电池是利用自发进行的氧化还原反应将化学能转换为电能的装置。可以分为一次电池、二次电池和连续电池等。燃料电池是通过电池的形式将燃烧能转化为电能的一种装置。



## 本章小结 (续)

### 分解电压和超电势

电解池中能使电解顺利进行的最低电压为分解电压。由电解产物所形成的原电池的反电动势就是理论分解电压。实际分解电压与理论分解电压之差称为超电压。电解池的超电压是阴极超电势与阳极超电势之和。超电势总是正值。

### 电解产物

对于简单盐类水溶液，电极产物的一般情况如下：

阴极：析出电势代数值较大(考虑超电势后)的物质首先在阴极放电。阳极：若可溶性阳极则电极溶解。若惰性阳极则简单离子 $S^{2-}$ 、 $Br^{-}$ 、 $Cl^{-}$ 、 $OH^{-}$ 先放电。

### 电解的应用

- a. 电镀 被镀零件作为阴极材料。
- b. 阳极氧化 工件作为阳极材料。
- c. 电刷镀 工件作阴极、并在操作中不断旋转。