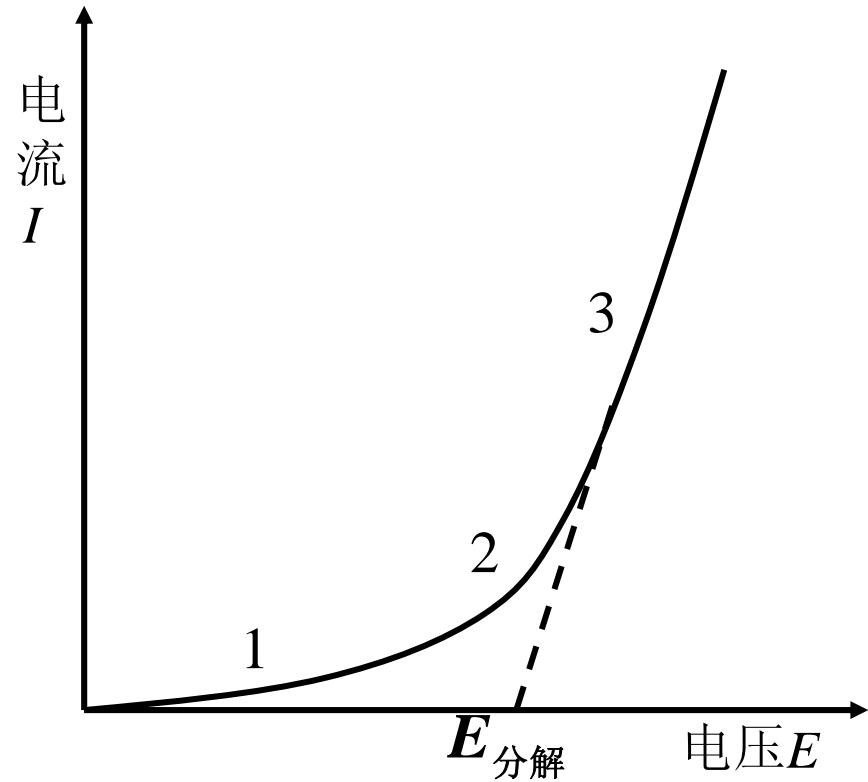
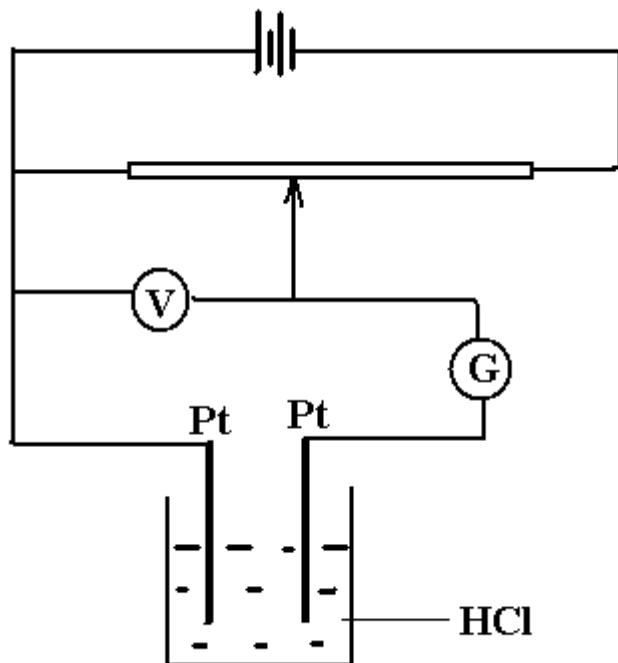


第十章 电解与极化作用

• 10.1 分解电压



测定分解电压时的电流-电压曲线

分解电压：

将直线向下外延到电流强度为零时所得的电压就是分解电压，使某电解质溶液能连续不断发生电解时所必须最小外加电压

E (理论分解电压) = E (原电池的可逆电动势)

E (实际分解电压) > E (原电池的可逆电动势)

$$E_{\text{分解}} = E_{\text{可逆}} + \Delta E_{\text{不可逆}} + IR$$

10.2 极化作用

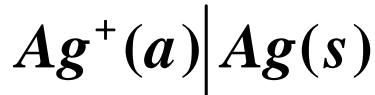
一、极化

电极上无电流通过时，电极处于平衡状态，
电极电势分别称为阳极平衡电势和阴极平衡电势

在有电流通过时，随着电极上电流密度的增加，
电极实际电势值对平衡值的偏离也愈来愈大，
这种对平衡电势的偏离称为电极的极化

二、极化产生的原因

1、浓差极化



没有电流通过时: $\varphi_{Ag^+/Ag}$ (可逆) = $\varphi_{Ag^+/Ag}^\theta + \frac{RT}{F} \ln a_{Ag^+}$

有电流通过时: $\varphi_{Ag^+/Ag}$ (不可逆) = $\varphi_{Ag^+/Ag}^\theta + \frac{RT}{F} \ln a_{Ag^+}$

扩散速度小于电极反应速度, $a'_{Ag^+} < a_{Ag^+}$

$$\varphi_{Ag^+/Ag}$$
 (不可逆) < $\varphi_{Ag^+/Ag}$ (可逆)

浓差极化使阴极电势变小, 阳极电势变大

$$\eta_{\text{阴}} = (\varphi_{\text{可逆}} - \varphi_{\text{不可逆}})_{\text{阴}}$$

$$\eta_{\text{阳}} = (\varphi_{\text{不可逆}} - \varphi_{\text{可逆}})_{\text{阳}}$$

2、电化学极化

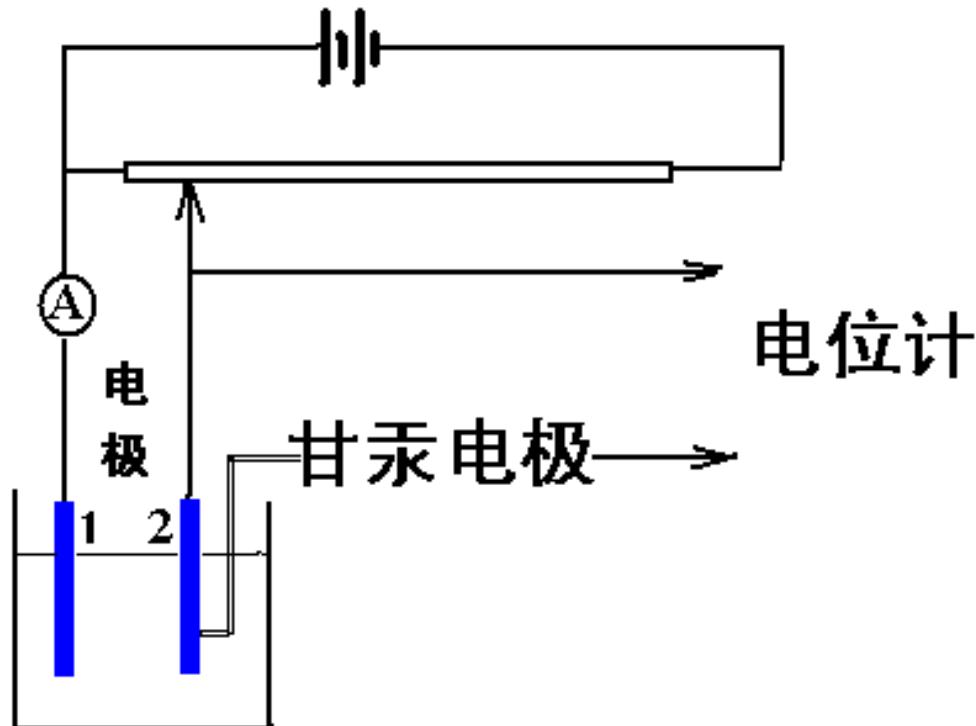
电极反应总是分若干步进行，若其中一步反应速率较慢，需要较高的活化能，为了使电极反应顺利进行所额外施加的电压称为电化学超电势（亦称为活化超电势），这种极化现象称为电化学极化

3、析出电势： $\varphi_{\text{阳, 不可逆}} = \varphi_{\text{阳, 析出}} = \varphi_{\text{阳, 可逆}} + \eta_{\text{阳}}$

$\varphi_{\text{阴, 不可逆}} = \varphi_{\text{阴, 析出}} = \varphi_{\text{阴, 可逆}} - \eta_{\text{阴}}$

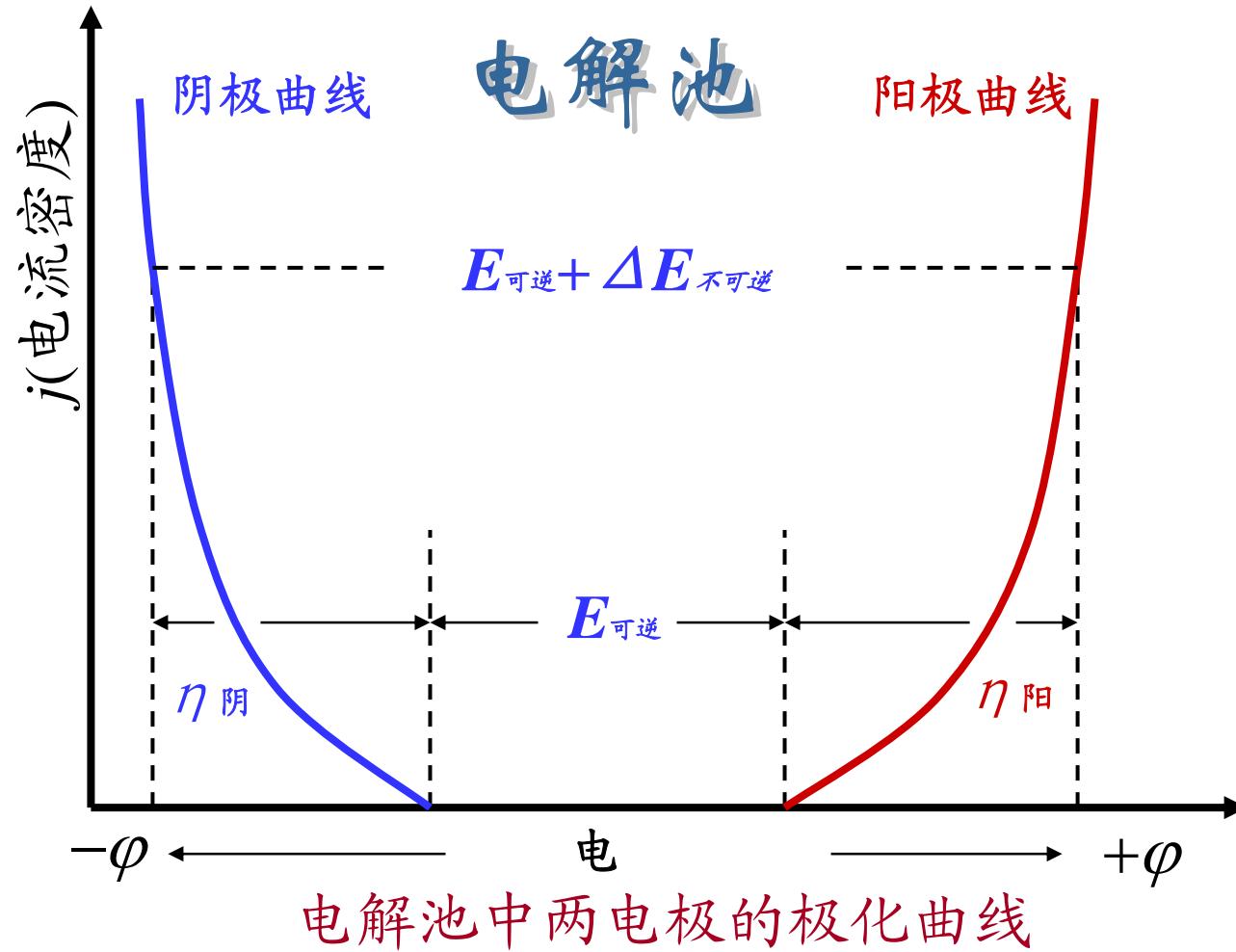
三、极化曲线-超电势的测定

1、测定超电势的装置

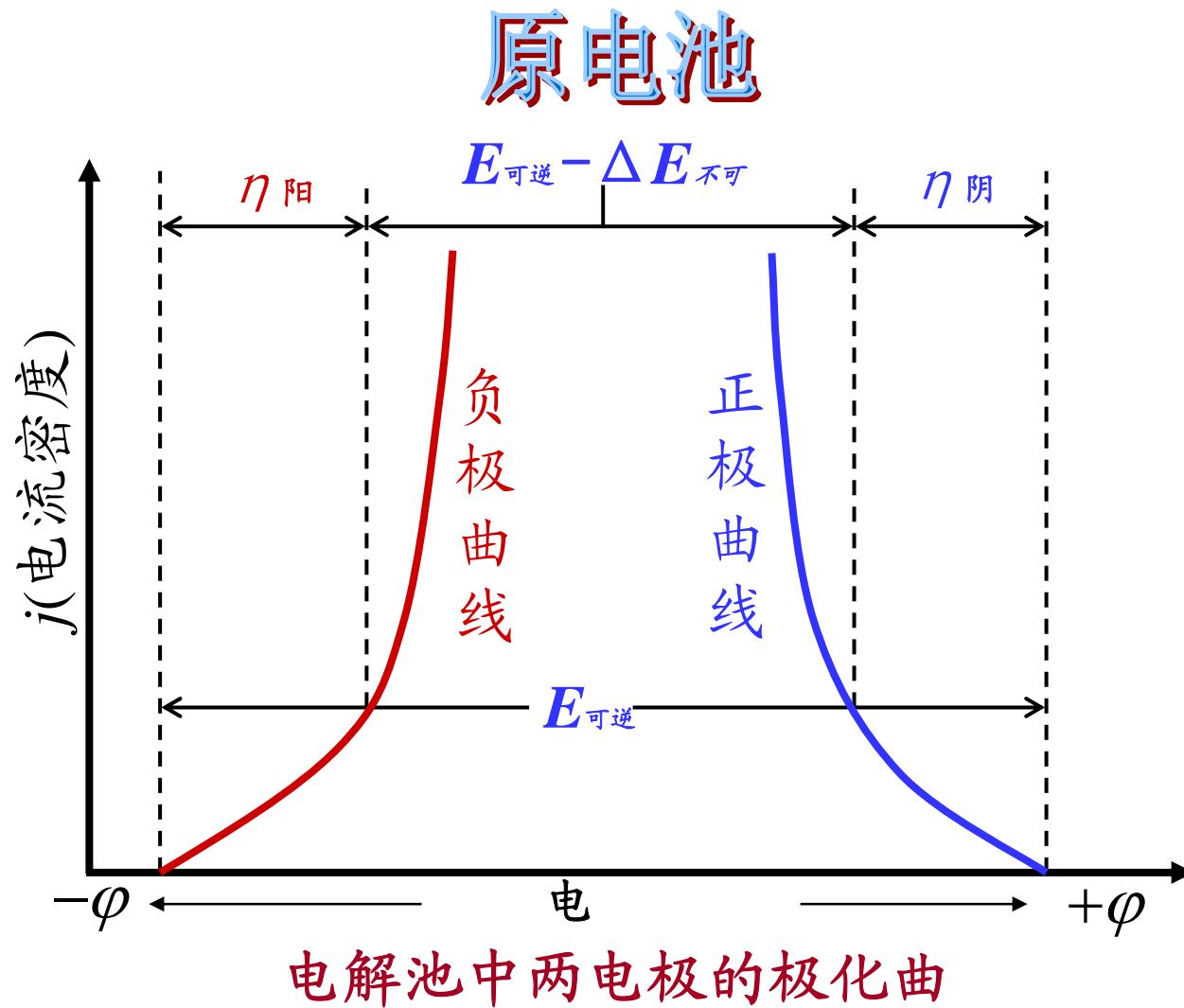


测定超电势的装置

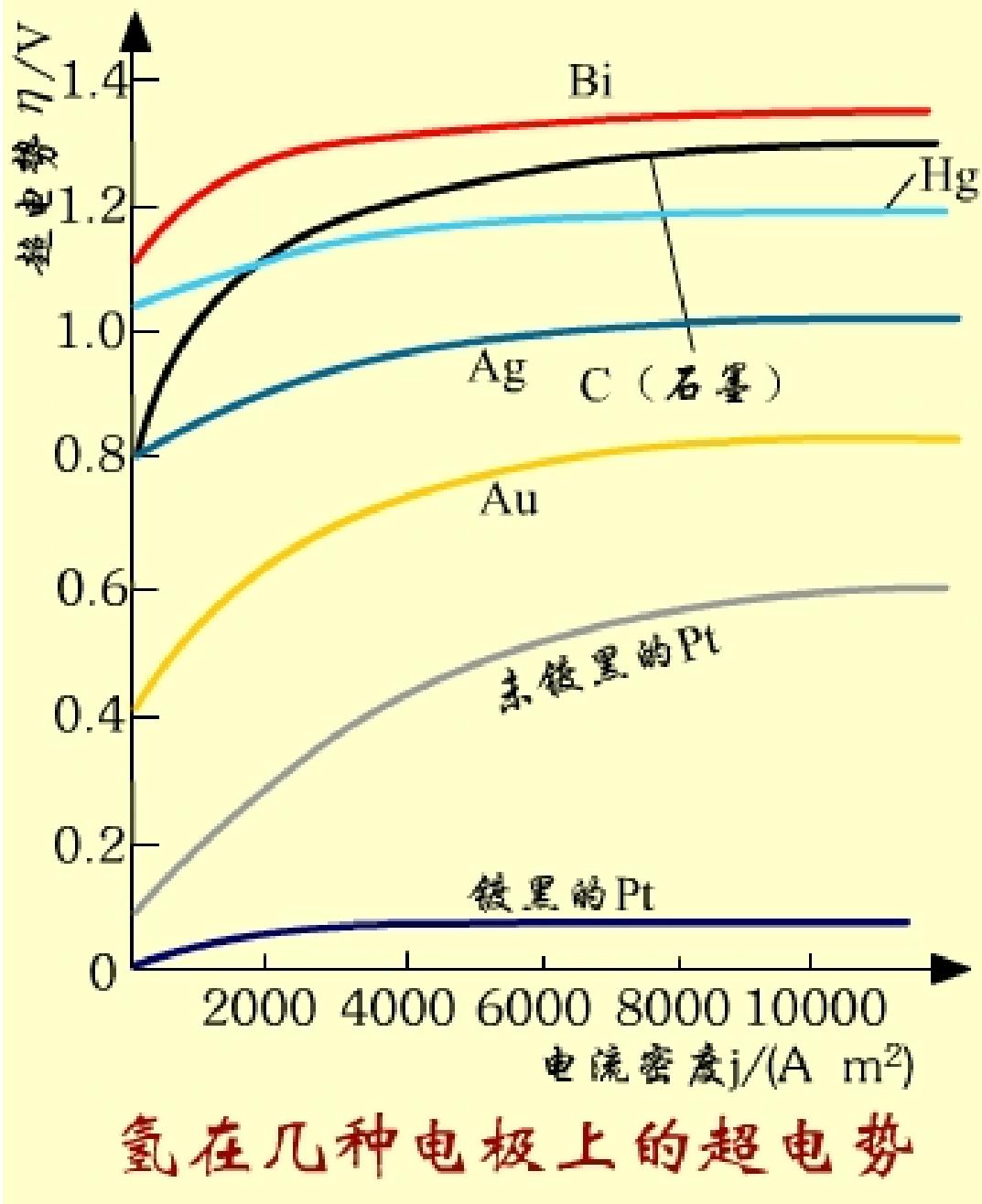
2、电解池中两电极的极化曲线



3、原电池中两电极的极化曲线



4、氢超电势



四、Tafel 公式

$$\eta = a + b \ln j$$

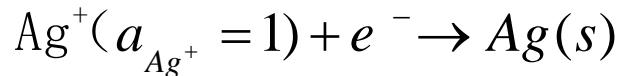
式中 j 是电流密度, a 是单位电流密度时的超电势值, 与电极材料、表面状态、溶液组成和温度等因素有关, b 是超电势值的决定因素。 b 在常温下一般等于 0.050 V

10.3 电解时电极上的反应

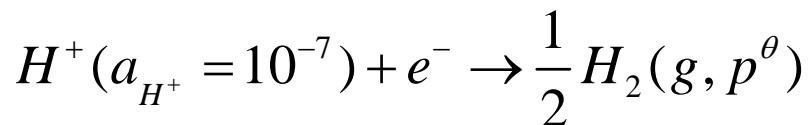
一、金属的析出与氢的超电势

在298K时，用惰性电极来电解 $AgNO_3$ 溶液（设活度均为1）。

在阳极放出氧气，试问在阴极析出氢还是银？



$$\varphi_{Ag^+/Ag} = \varphi_{Ag^+/Ag}^\theta = 0.799V$$



$$\varphi_{H^+/H_2} = \varphi_{H^+/H_2}^\theta + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} - \eta_{H_2}$$

$$= (-0.414 - \eta_{H_2})V$$

$$\varphi_{Ag^+/Ag} > \varphi_{H^+/H_2}$$

Ag 在阴极上先析出

二、电极上的反应

1、阴极上的反应

发生还原的物质通常有(1)金属离子，(2)氢离子

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。

2、阳极上的反

发生氧化的物质通常有：(1)阴离子(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的电极电势计算出来，同时要考虑它的超电势。电极电最小的首先在阳极氧化。

三、分解电压

298K时,如以Pt为电极电解 $CuSO_4$ 溶液,浓度为 $1mol \cdot kg^{-1}$.

则电池的分解电压为多少?

当外加电压增至2. 0V, 则此时溶液中 Cu^{2+} 的浓度为多少?

氢在Cu上的超电势为0. 60V, 则当氢气开始析出时, 电池的分解电压为多少?

已知氧在Pt上的电极电势为1. 70V, 假设在电解过程不变.

$$E_{\text{分解}} = \varphi_{\text{阳}} - \varphi_{\text{阴}} = 1.70 - 0.34 = 1.36V$$

$$2.0 = 1.70 - (0.34 + \frac{RT}{2F} \ln a_{Cu^{2+}})$$

$$a_{Cu^{2+}} = 2 \times 10^{-22} mol \cdot kg^{-1}$$

当氢气开始析出时, 电池的分解电压为

$$E = \varphi_{\text{阳}} - \varphi_{\text{阴}} = 1.70 - (\frac{RT}{F} \ln a_{H^+} - \eta_{\text{阴}})$$

$$= 1.70 - (\frac{8.314 \times 298}{96500} \ln 1.0 - 0.60)$$

$$= 2.30V$$

四、金属离子的分离

$$\Delta\varphi = \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{M^{Z+},1}}{a_{M^{Z+},2}}$$

$$\frac{a_{M^{Z+},1}}{a_{M^{Z+},2}} = 10^7 \quad \text{当 } z = 1 \quad \Delta\varphi > 0.41V$$

$$z = 2 \quad \Delta\varphi > 0.21V$$

$$z = 3 \quad \Delta\varphi > 0.14V$$

10.4 金属的电化学腐蚀、防腐与金属钝化

一、 金属的电化学腐蚀

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。

2、 电化学腐蚀 金属表面与介质如潮湿空气或电解质溶液因形成微电池，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。

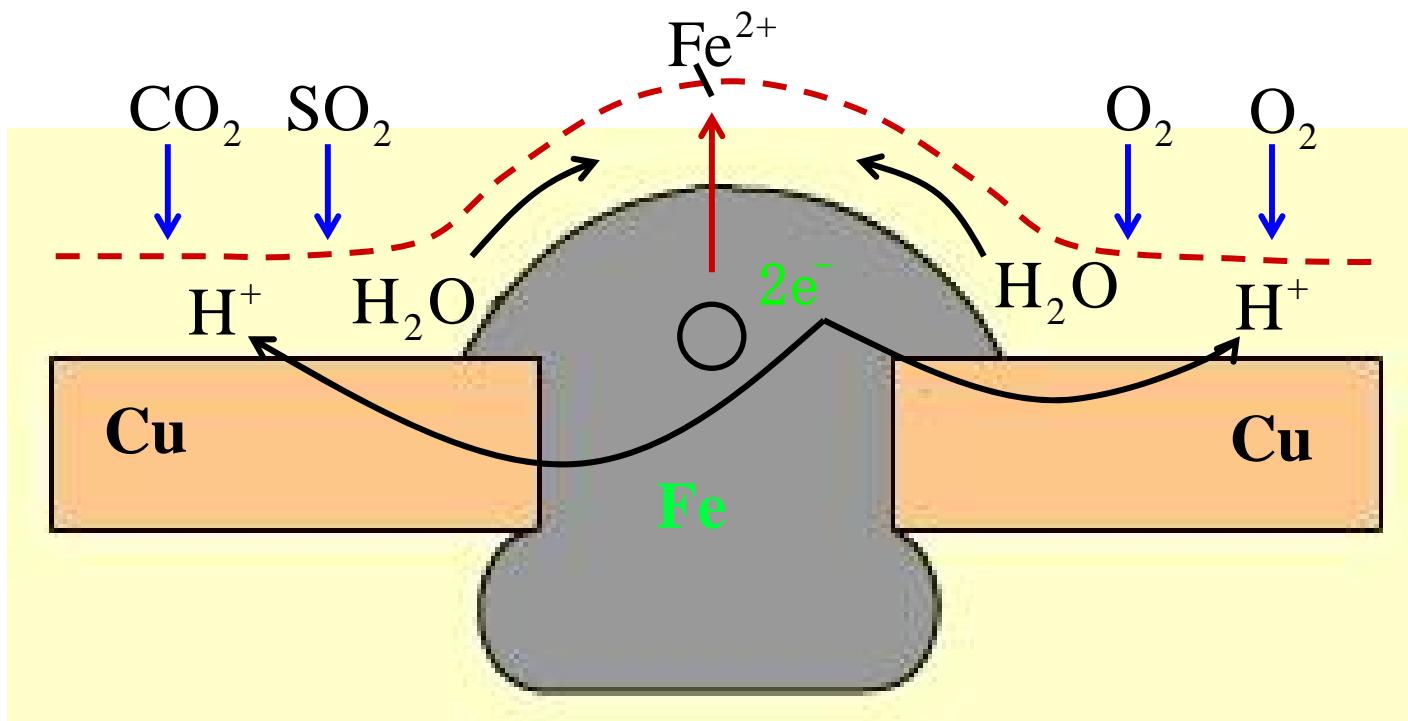
阳极



阴极

(1) 析氢腐蚀

(2) 耗氧腐蚀



电化学腐蚀示意图

二、金属的防腐

1、非金属保护层

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。

2、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，保护内层不被腐蚀
阳极保护层和阴极保护层

3、电化学保护

保护器保护：与电极电势较低的金属相连

阴极电保护：外加直流电，保护的金属接到负极

阳极电保护：金属钝化

(4) 加缓冲剂保护

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。

(5) 制成耐蚀合金 在炼制金属时加入其它组分，提高耐蚀能力。如在炼钢时加入Mn, Cr等元素制成不锈钢。

10.5 化学电源

一、化学电源分类

一次电池和二次电池

二、化学电源的性能

电池容量：电池输出的电荷量 A·h

电池能量密度（比能量）：电池输出的电能与电池的质量或体积之比， $\text{W}\cdot\text{h}\cdot\text{kg}^{-1}$ 或 $\text{W}\cdot\text{h}\cdot\text{dm}^{-3}$

电池功率密度（比功率）：每千克参与反应的活性物所提供的能量。

三、燃料电池

- (1) 敞开系统：燃料和氧化剂储存在电池的外部
- (2) 能量转化效率高，不受Carnot循环的热机效率限制

电极要求：

- (1) 有电催化作用，能使燃料离子化
- (2) 多孔材料：增大燃料气、电解液和电极三相之间的接触面

Li离子电池

正极: $\text{LiCoO}_2, \text{LiNiO}_2, \text{LiMn}_2\text{O}_2$

负极: 石墨, 焦炭

正极反应: $\text{LiCoO}_2 \xrightleftharpoons[\text{放}]{\text{充}} \text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2 + x\text{Li}^+ - xe^-$

负极反应: $\text{C} + x\text{Li}^+ + xe^- \xrightleftharpoons[\text{放}]{\text{充}} \text{Li}_x\text{C}$

总反应: $\text{LiCoO}_2 + \text{C} \xrightleftharpoons[\text{放}]{\text{充}} \text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2 + \text{Li}_x\text{C}$

Li离子电池的优点:

- 1、重量轻（从金属壳到塑料壳），能量密度大；
- 2、优良、安全，有防爆阀，无环境污染；
- 3、循环寿命较长；
- 4、成本较低。

Li离子电池的用途:

- 1、通讯，如手机；
- 2、电子器件，电脑等；
- 3、人造器官用电，如心脏起博器等。