



## 生物发电

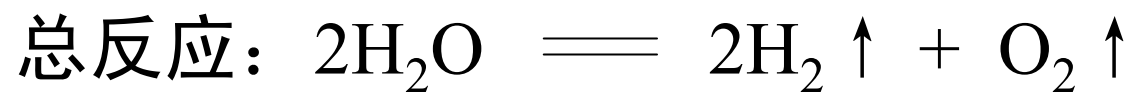
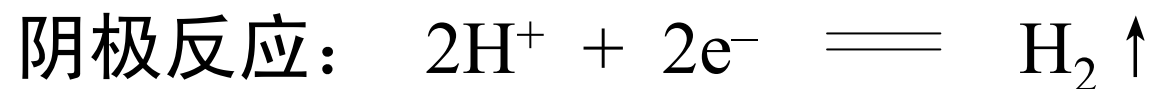
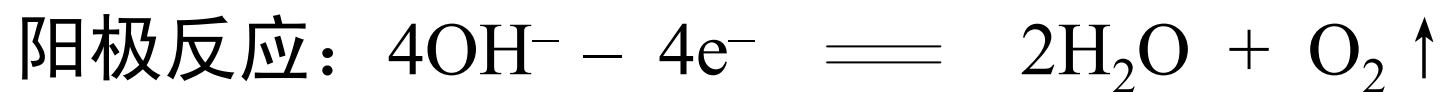
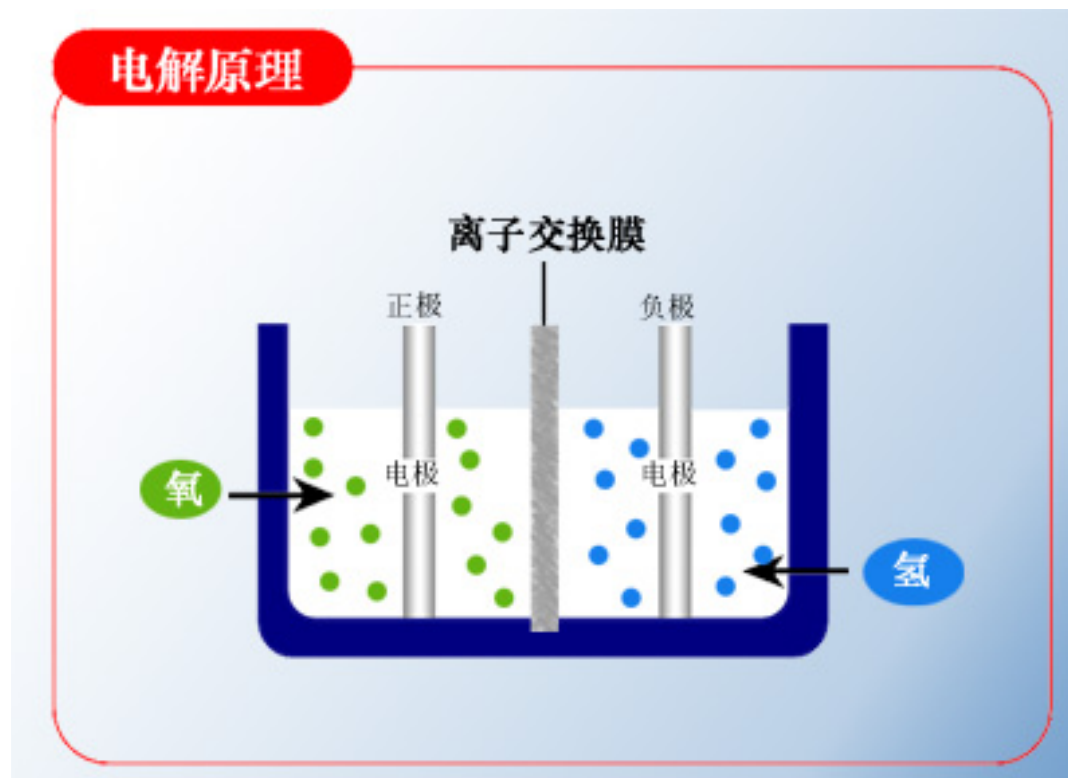


- 2012年1月，美国Case Western Reserve University 的 Daniel Scherson 小组在蟑螂体内植入生物能电池，实现了**利用活体昆虫发电**

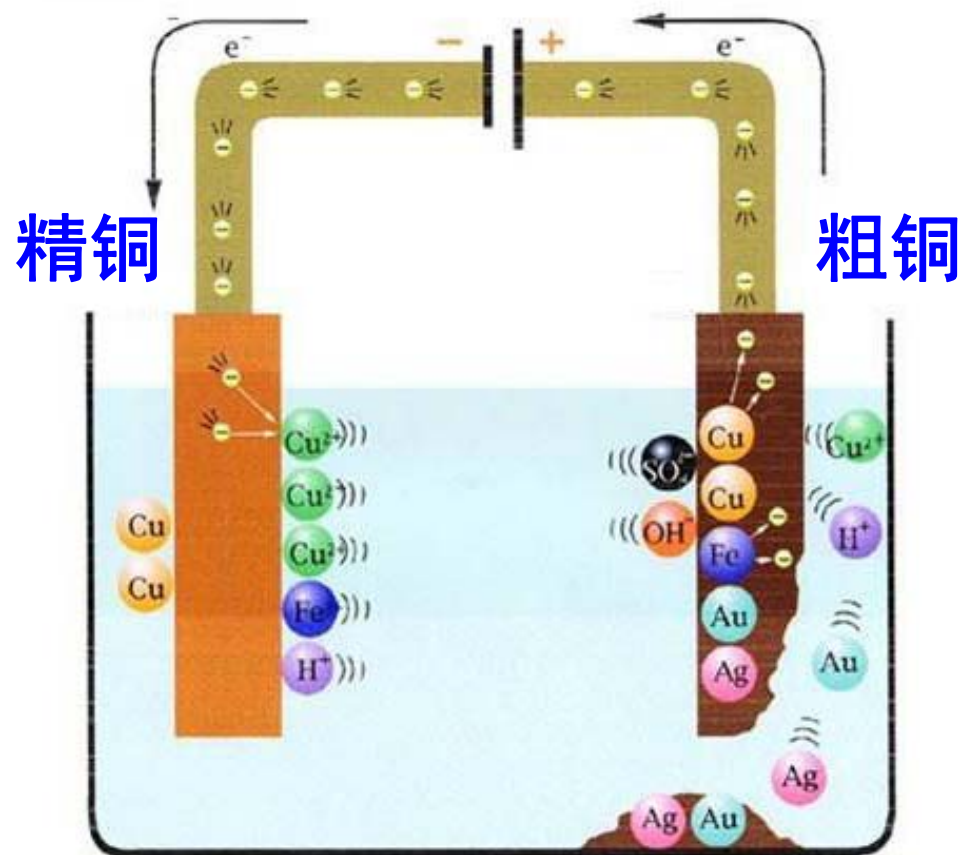
- 该电池利用昆虫体内的糖类 (海藻糖/葡萄糖) 以及空气发电，**电池电动势 0.2 V，功率  $55 \mu\text{W}/\text{cm}^2$** ，在 2.5 小时内功率下降不超过 5%

*J Am Chem Soc* 2012, 134, 1458.

# 电解



## 电解精炼

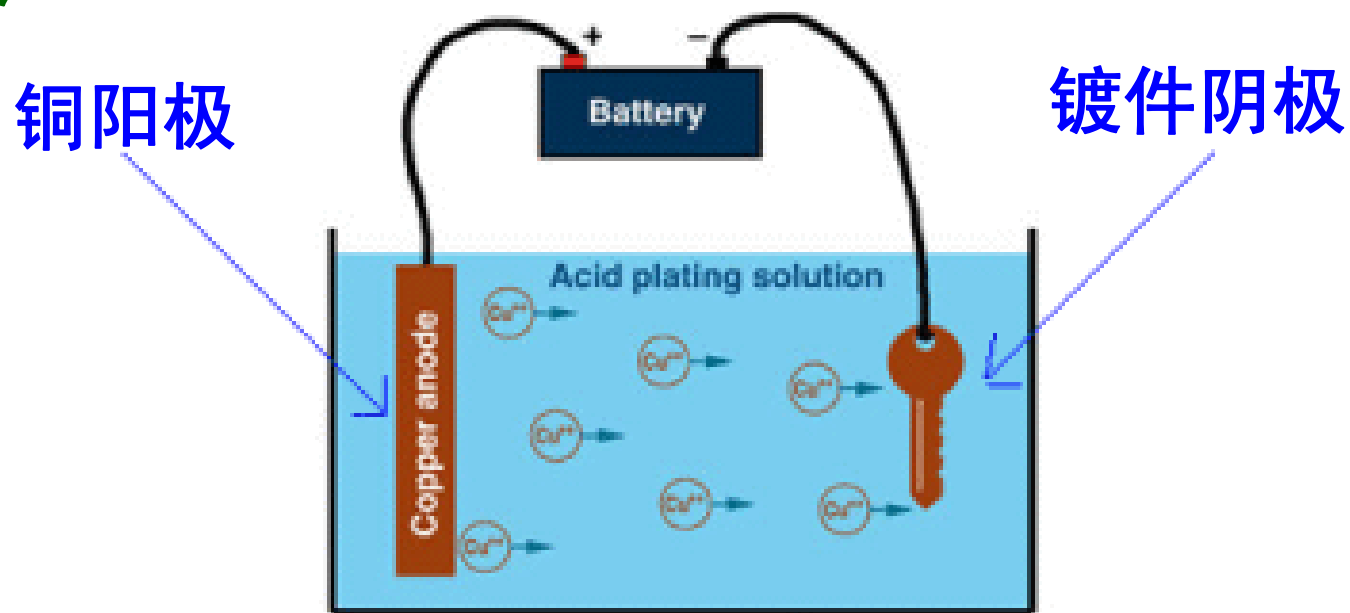


阳极反应:  $\text{Cu (粗铜)} - 2e^- \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+}$

阴极反应:  $\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cu (精铜)}$

总反应:  $\text{Cu (粗铜)} \rightleftharpoons \text{Cu (精铜)}$

## 电镀



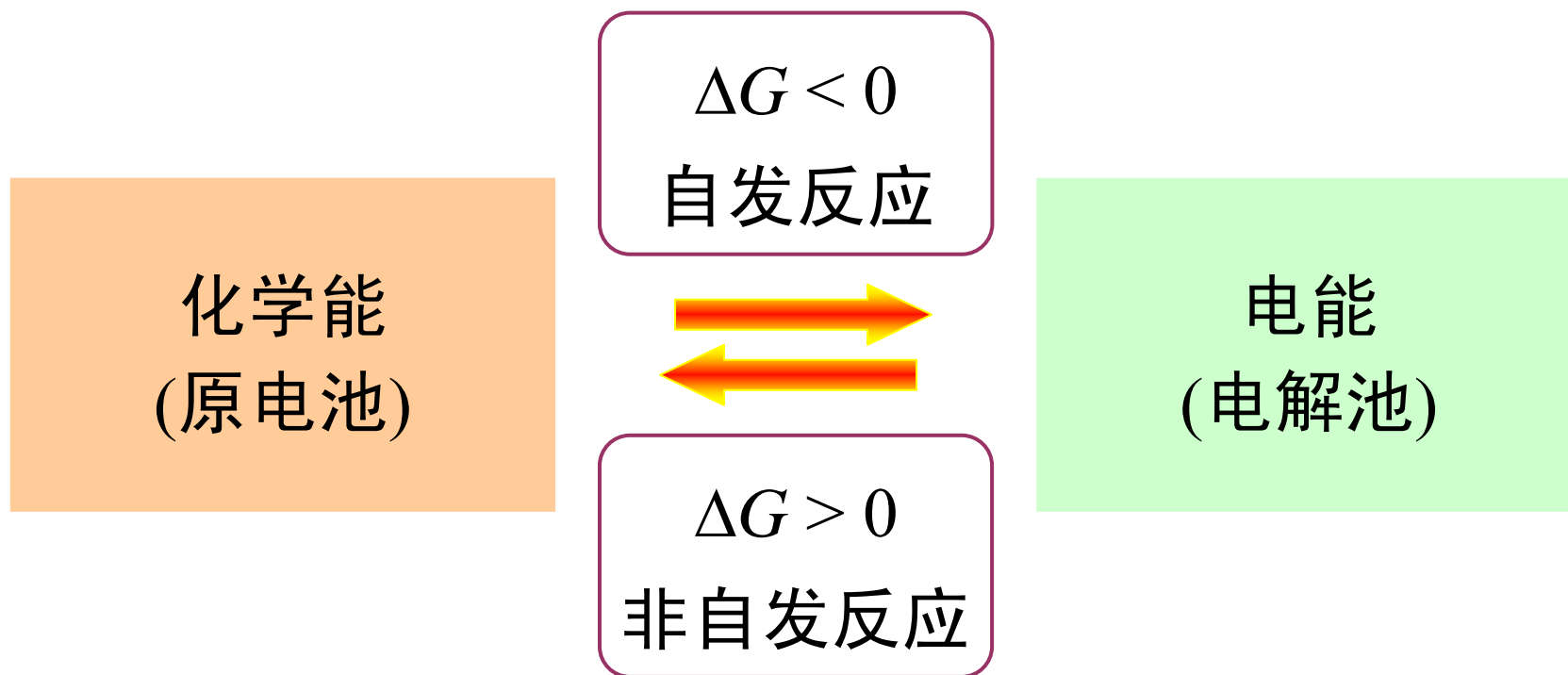
电镀池

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

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

# 电化学

电化学是研究**电能**与**化学能**相互转变的一门科学



# 第七章 电化学基础

## 7.1 原电池

## 7.2 电极电势

## 7.3 原电池热力学

## 7.4 新型电池

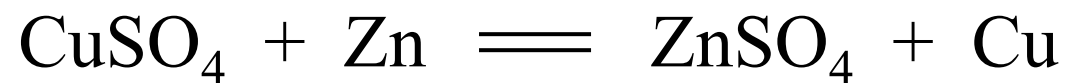
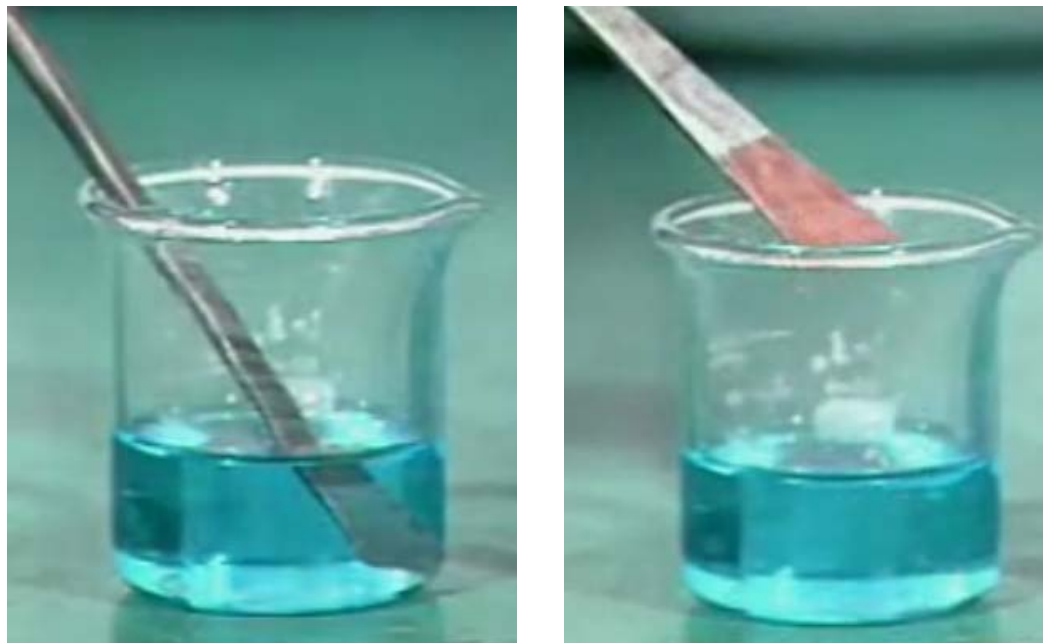
## 7.5 电解与电化学技术

## 7.6 金属的腐蚀和防护

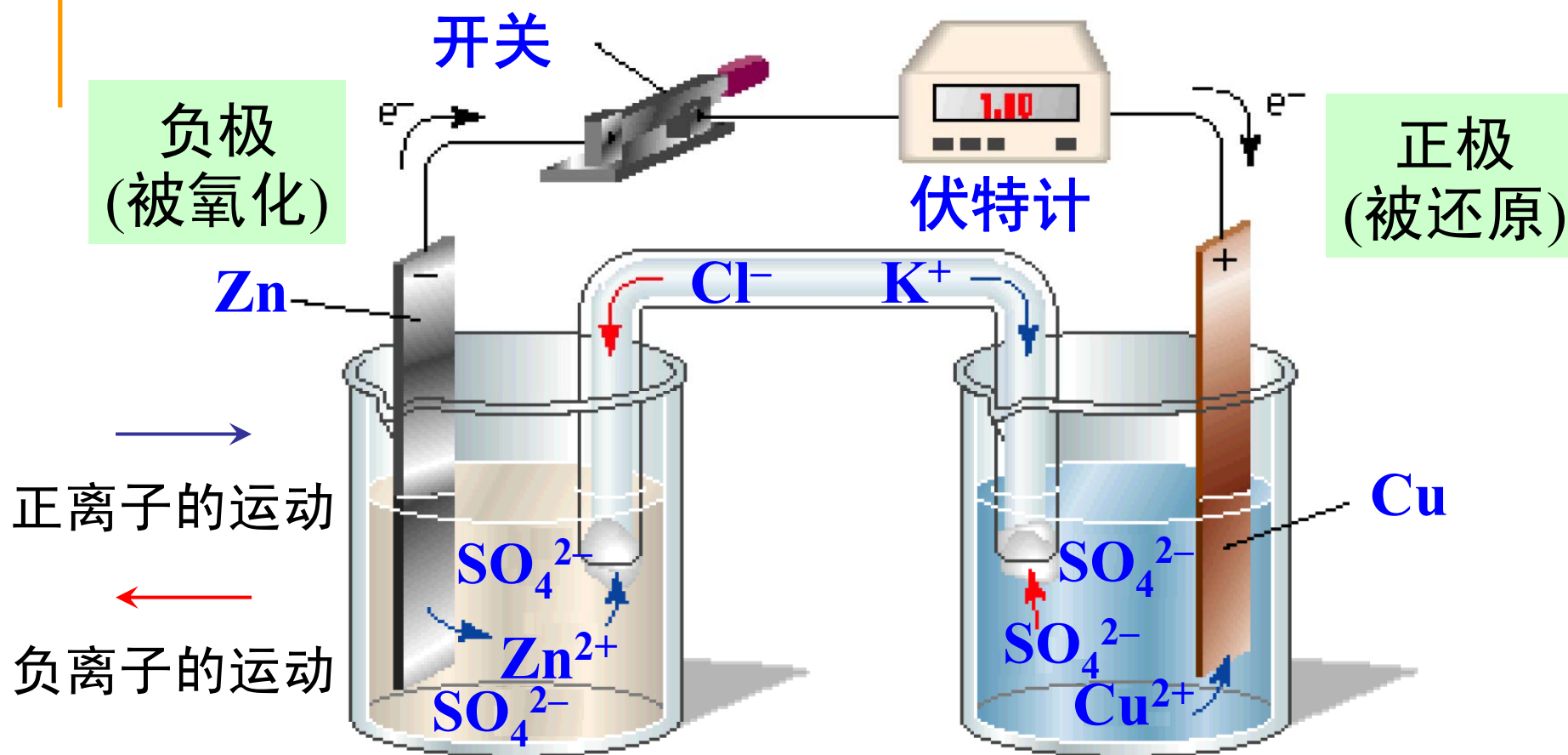
## 7.1 原电池

### 1. 原电池的组成

#### ➤ 从氧化还原反应到原电池







**Cu - Zn 原电池示意图**

## ➤ 原电池：化学能转化成电能的装置

### 组成

- (1) 两个半电池 (电极)
- (2) 外接电路：导线，检流计
- (3) 盐桥：琼脂 + 强电解质 ( $\text{KCl}$ ,  $\text{KNO}_3$  等)，起补充电荷、维持电荷平衡的作用

### 电极反应

对原电池的电极，规定：**负极**发生**氧化**反应，向外电路提供电子；**正极**发生**还原**反应，从外电路接受电子

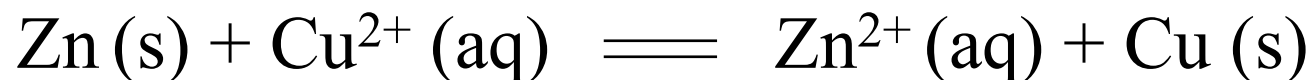
Cu – Zn 原电池中：Zn 为负极， Cu 为正极

## 电极反应

负极  $\text{Zn (s)} - 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} (\text{aq})$  氧化反应

正极  $\text{Cu}^{2+} (\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu (s)}$  还原反应

## 电池反应



电极反应也称**半电池反应**，是氧化还原反应中的半反应；电池反应是一个总的氧化还原反应

## 电极反应通式:



其中,

$M^{n+}$ : 物质的氧化态;       $M$ : 物质的还原态

$M^{n+}$  和  $M$  组成了电化学中的电对, 通常表示为:

$M^{n+} / M$   
(氧化态 / 还原态)

例如:  $Zn^{2+} / Zn$ ,  $Cu^{2+} / Cu$

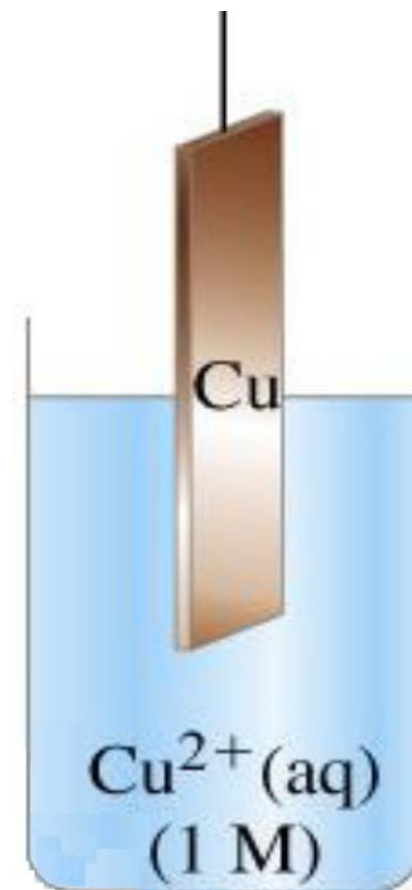
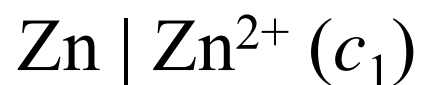
## 2. 原电池的电极及分类

原电池的电极主要有四种：

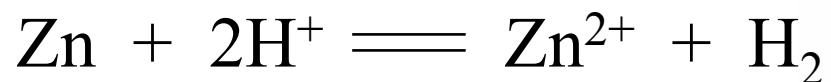
### ➤ 金属电极

将金属插入到该金属离子的溶液中就构成金属电极，例如： $\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}$ ， $\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$

电极符号

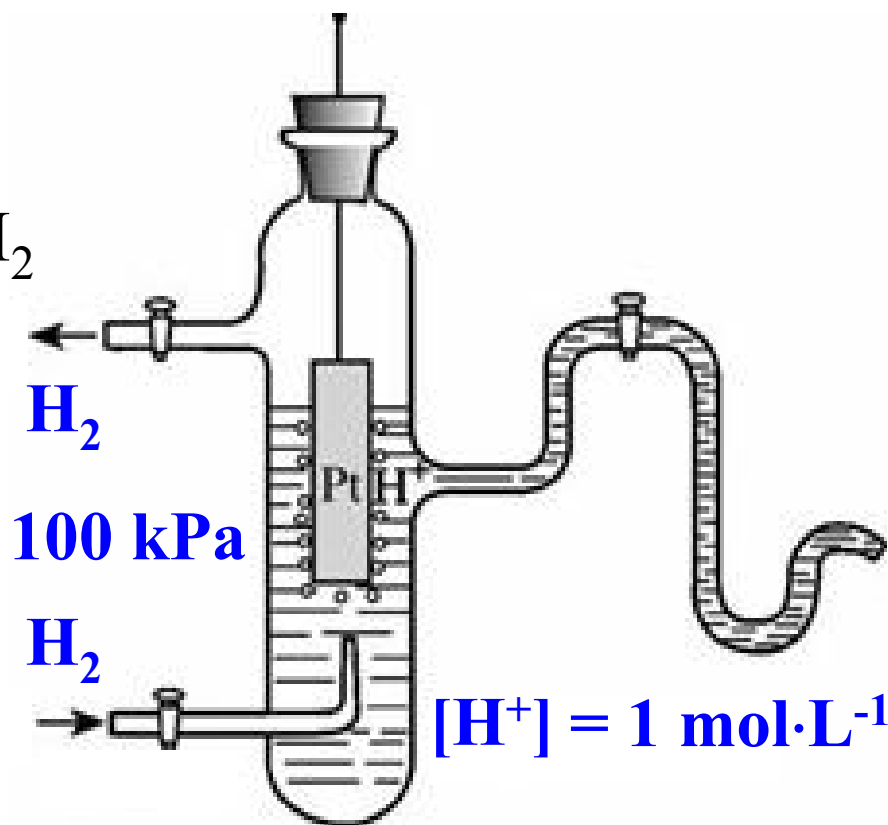


## ➤ 气体电极



上述原电池，需  $\text{H}^+ / \text{H}_2$  电极，称**气体电极**

- 选对气体吸附强、化学性质稳定的导电材料，如石墨、铂：吸附气体和传递电子，不参与电极反应，称**惰性电极**



**电极符号**  $\text{H}^+(\text{c}) \mid \text{H}_2(\text{p}) \mid \text{Pt}$

**氢电极示意图**

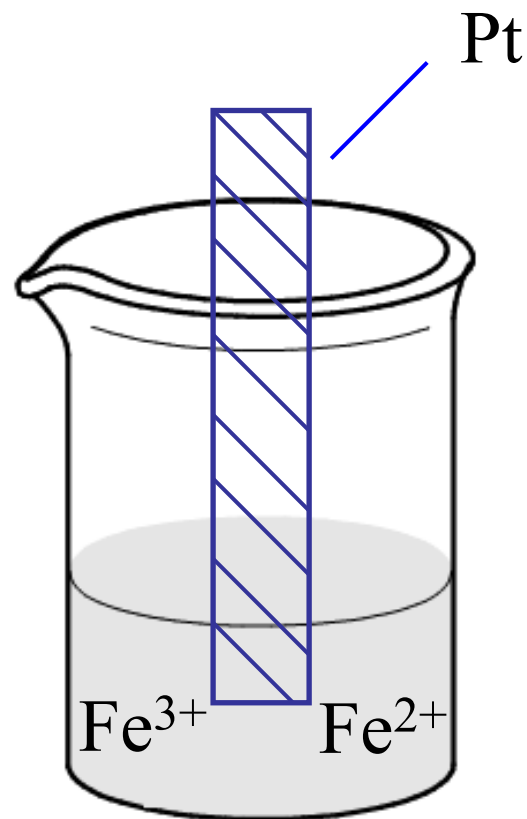
## ➤ 离子电极

将惰性电极插入到同一种元素不同氧化态的两种离子的混合溶液中所组成的电极

例如：  $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{4+} / \text{Sn}^{2+}$

**电极符号**  $\text{Pt} \mid \text{Fe}^{2+} (c_1), \text{Fe}^{3+} (c_2)$

$\text{Pt} \mid \text{Sn}^{2+} (c_3), \text{Sn}^{4+} (c_4)$

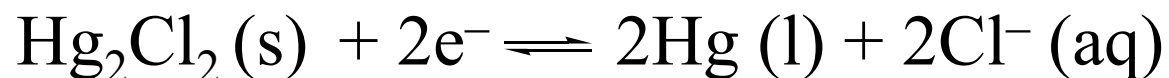


## ➤ 难溶金属盐电极

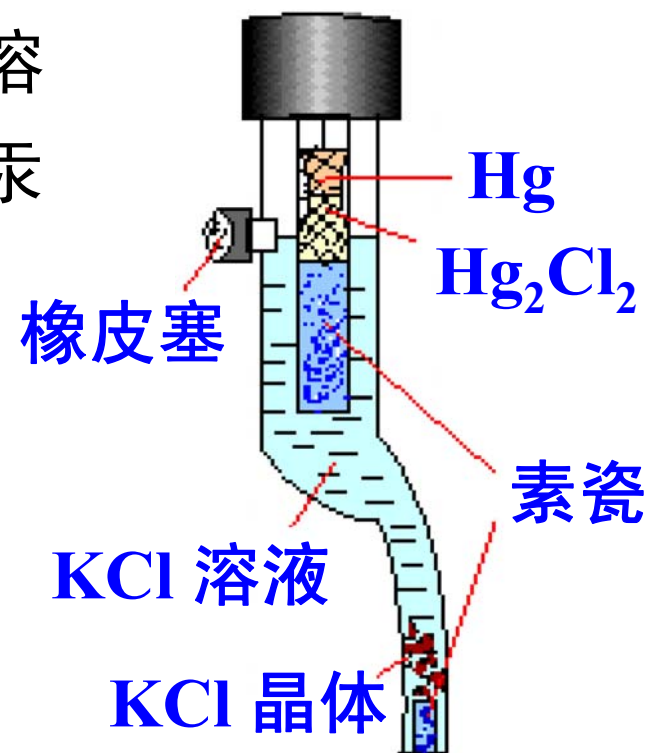
由金属及其难溶盐浸在含有难溶盐负离子溶液中组成的电极，如甘汞电极  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 / \text{Hg}$

**甘汞电极：**  $\text{Hg}$ 、 $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  (甘汞) 和  $\text{KCl}$  溶液 ( $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  和饱和溶液)

### 电极反应



**电极符号**  $\text{Cl}^- (\text{c}) | \text{Hg}_2\text{Cl}_2 | \text{Hg}$

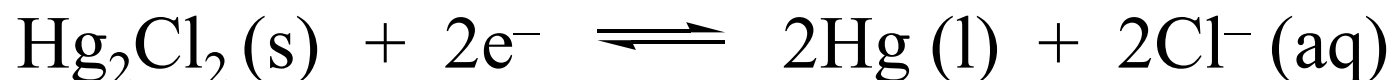


**甘汞电极示意图**



## 难溶金属盐电极的离子浓度稳定

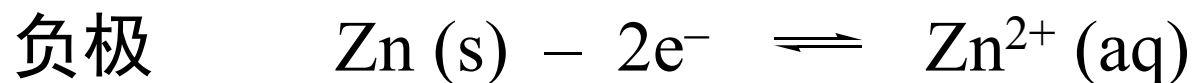
利用难溶金属盐的溶解平衡原理：



∴ 难溶金属盐电极的电极电势很稳定，操作方便，  
**甘汞电极常用作参比电极**

### 3. 原电池的符号

原电池装置可按照一定的规则用符号表示，如 Cu – Zn 原电池：



书写原电池符号的**规则**：

- (1) 负极在左，正极在右；
- (2) 用 “|” 表示两相间的界面，用 “||” 表示盐桥；
- (3) 溶液应注明**浓度**(mol·L<sup>-1</sup>)，气体应注明**分压** (kPa)；

**电池符号**  $(-) \text{Zn} | \text{Zn}^{2+} (c_1) || \text{Cu}^{2+} (c_2) | \text{Cu} (+)$

(4) 若溶液中含有两种离子参与电极反应，用“**,**”分开，并加上**惰性电极**；

(5) 若电极物质含有**气体**，应加上**惰性电极**，并用“**|**”将惰性电极和气体分开；

(6) 从负极开始沿着电池内部依次书写到正极

**例如：**由标准氢电极和  $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$  电极组成的电池，  
**电池符号**

$(-) \text{Pt} | \text{H}_2 (p^0) | \text{H}^+ (1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}) || \text{Fe}^{3+} (c_1), \text{Fe}^{2+} (c_2) | \text{Pt} (+)$

【例题1】将反应  $\text{H}_2 + \text{CuCl}_2(\text{aq}) \rightleftharpoons 2\text{HCl}(\text{aq}) + \text{Cu}$  设计成原电池。

解：正极反应：  $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{s})$

正极符号：  $\text{Cu}^{2+}(\text{c}_1) | \text{Cu}(\text{s}) (+)$

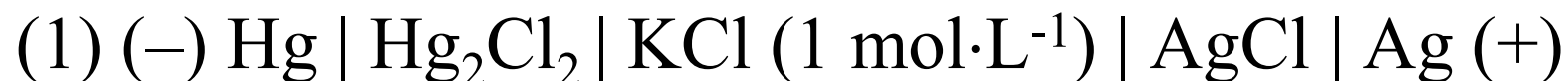
负极反应：  $\text{H}_2(\text{g}) - 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{H}^+(\text{aq})$

负极符号：  $(-) \text{Pt} | \text{H}_2(\text{p}) | \text{H}^+(\text{c}_2)$

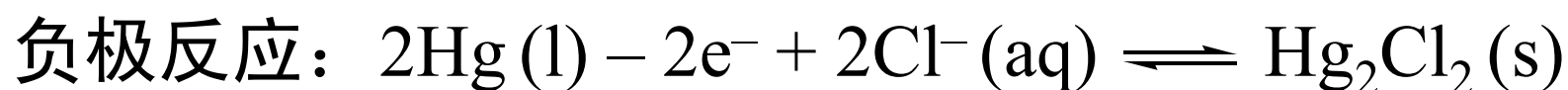
原电池符号：

$(-) \text{Pt} | \text{H}_2(\text{p}) | \text{H}^+(\text{c}_2) || \text{Cu}^{2+}(\text{c}_1) | \text{Cu} (+)$

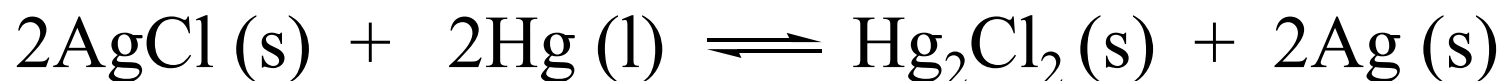
【例题2】 写出下列原电池对应的化学反应方程式：

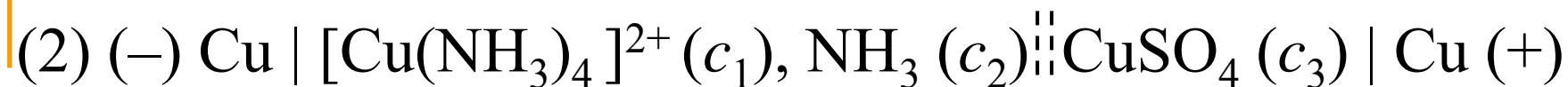


解：

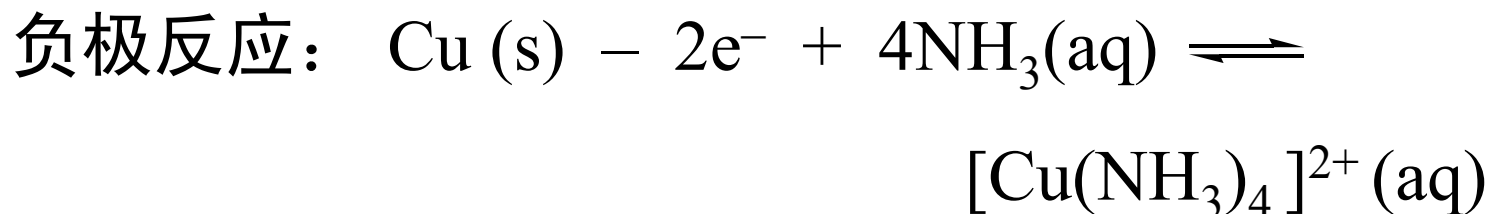


电池反应：

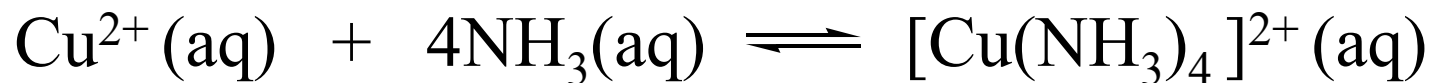




解：正极反应： $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{s})$



电池反应：



某些非氧化还原反应也可采用适当方式设计成原  
电池

## 7.2 电极电势

### 1. 电极电势的产生

#### ➤ 扩散双电层理论

为解释原电池产生电流的机理，1889 年德国物理化学家 Nernst 提出了**扩散双电层理论**

金属电极与其离子溶液存在平衡：



即

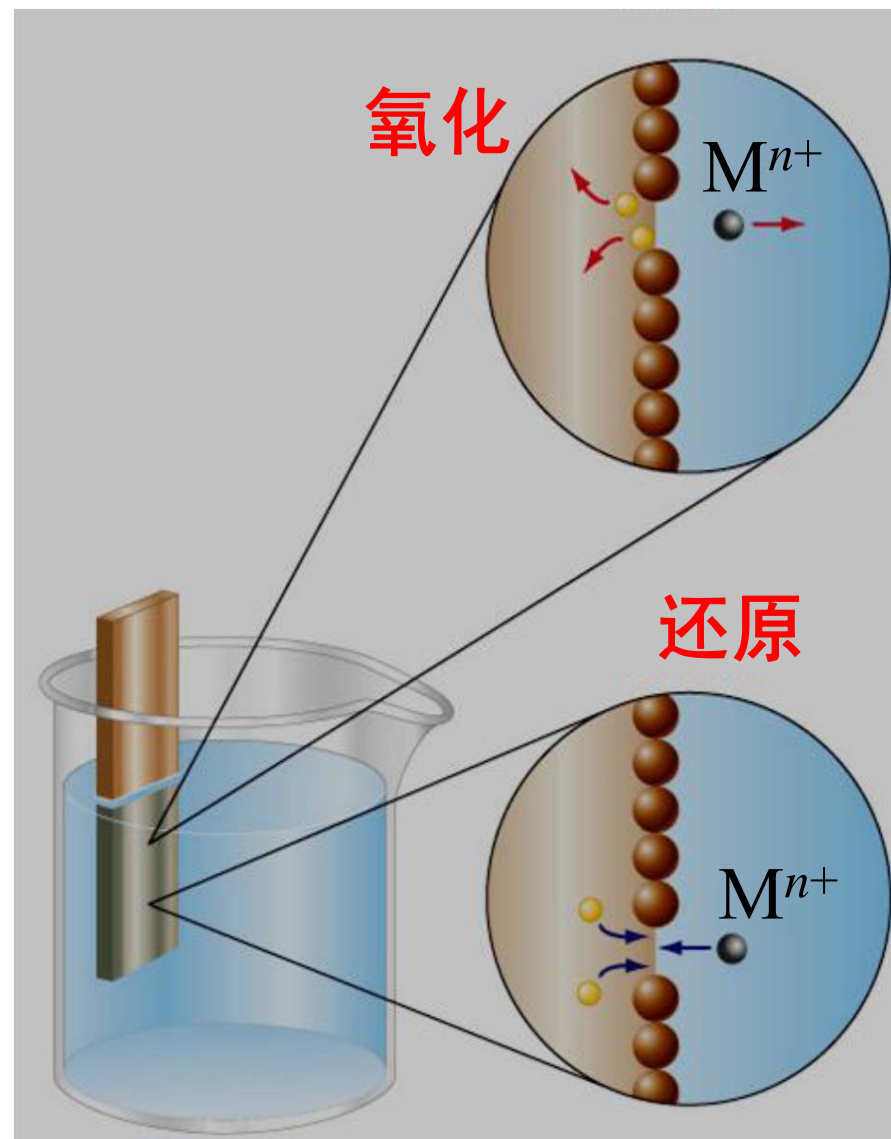




(1) 金属的溶解过程，即  
**氧化过程**；

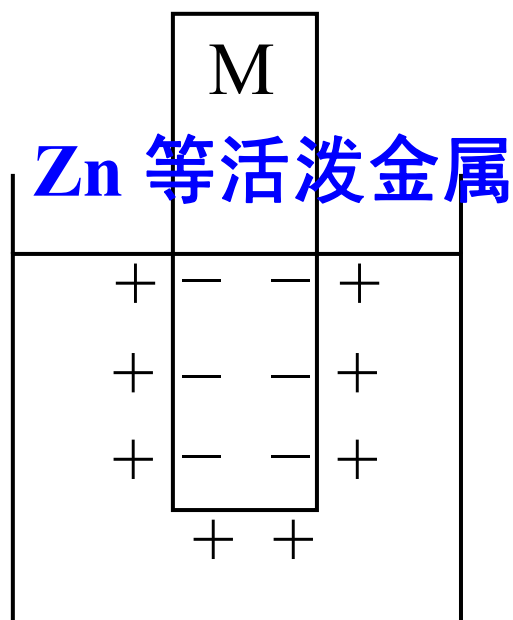
(2) 金属离子的沉积过程，  
即**还原过程**

溶解和沉积进行的程度：  
金属的活泼性、溶液中金属离子的浓度等有关



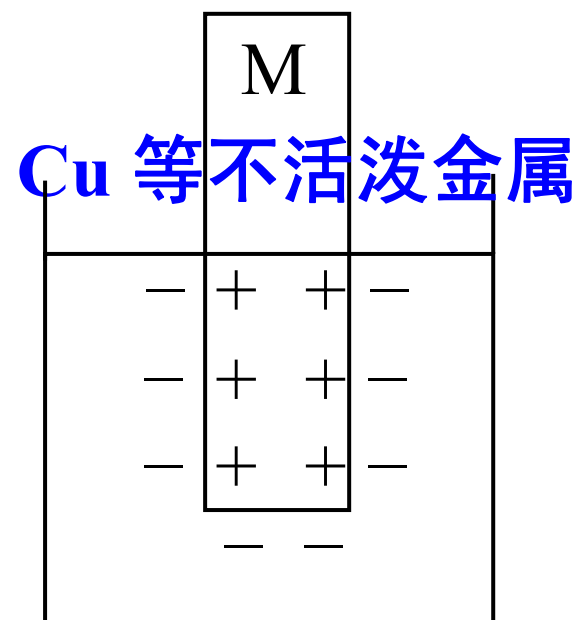


金属活泼性强、溶液中  
金属离子浓度小，有利  
**溶解过程**



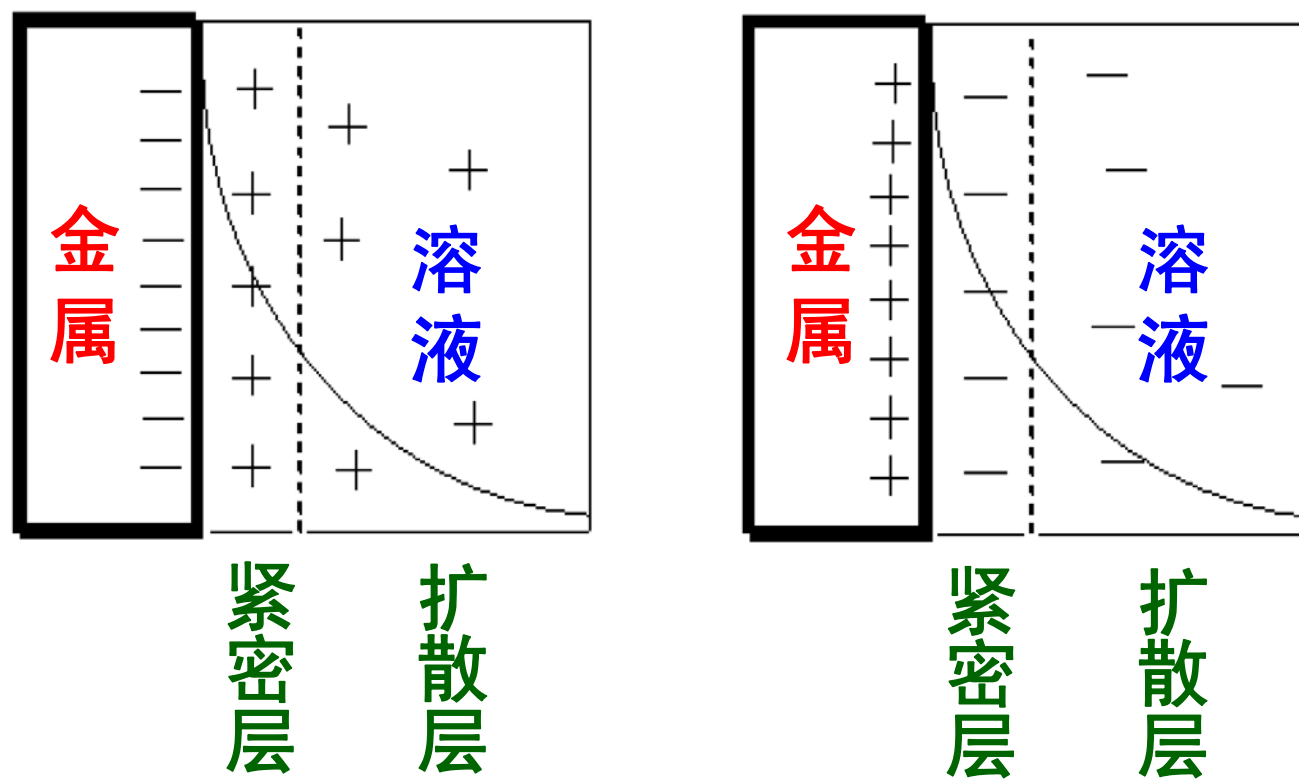
(a)

金属活泼性弱、溶液中  
金属离子浓度大，有利  
**沉积过程**



(b)

**电极电势产生的示意图**



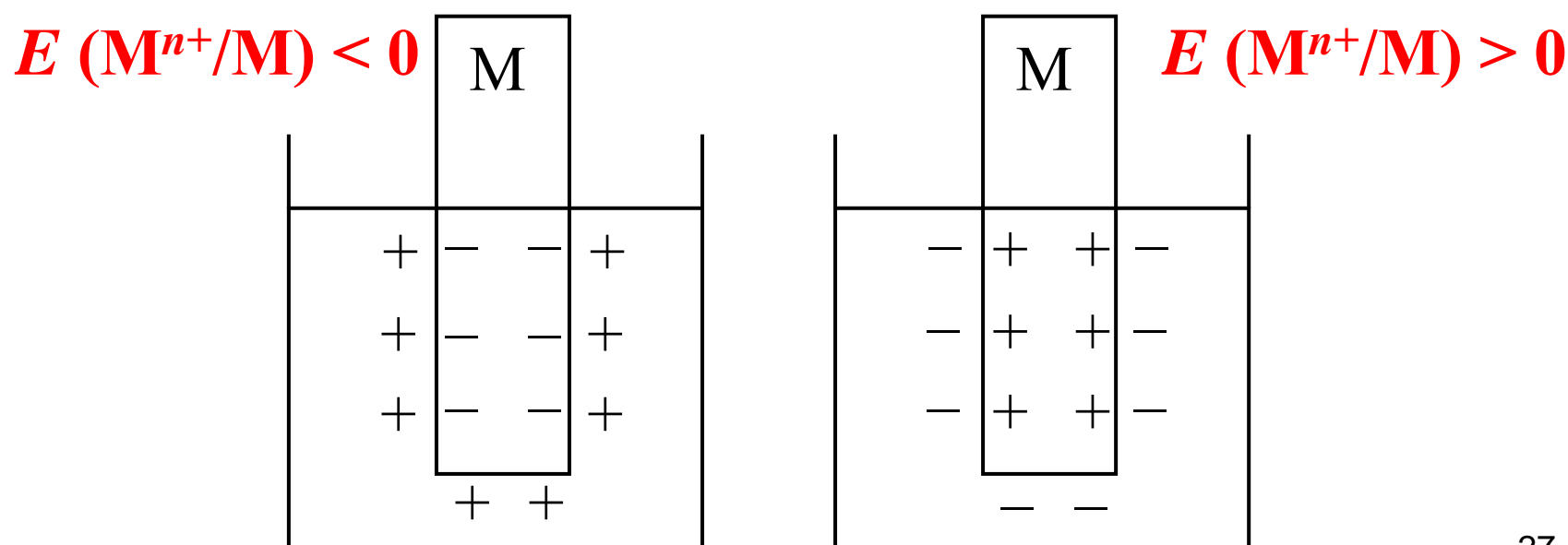
## 扩散双电层模型

整个双电层由紧密层和扩散层构成

## ➤ 电极电势 ( $E$ )

电极与溶液形成的双电层达到动态平衡时，金属电势  $E$  (金属) 与溶液电势  $E$  (溶液) 之差，称**电极电势**，用  $E (M^{n+}/M)$  表示，则：

$$E (M^{n+}/M) = E (\text{金属}) - E (\text{溶液})$$



## 2. 原电池电动势与标准电极电势

原电池电动势是不接负载时，组成电池的两个电极的电极电势之差，即：

$$E = E(\text{正}) - E(\text{负})$$

电极电势**绝对值**如何测定？

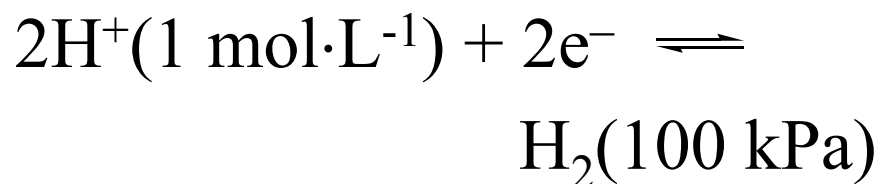
选一电极作为**标准参比电极**，将其电极电势定为 0，待测电极与参比电极构成原电池，测定电池电动势  $E$ ，即为待测电极的电极电势

## ➤ 标准氢电极

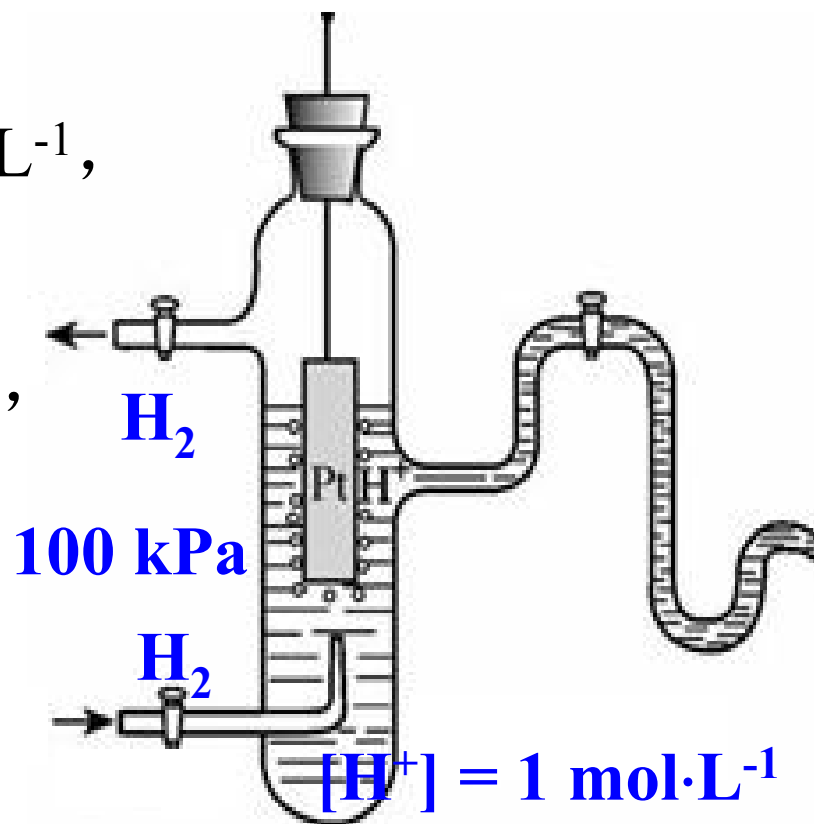
- $p(\text{H}_2) = 100 \text{ kPa}$ ,  $c(\text{H}^+) = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  
使用铂黑作为电极的体系

- 铂黑电极是表面镀铂的铂电极,  
比表面积大, 有利于氢气逸出

- 电极反应式为:



- 298 K, **规定**  $E^\theta (\text{H}^+/\text{H}_2) = 0$ :  
某电对电极电势指相对标准氢  
电极的**相对值**



电极符号



氢电极示意图

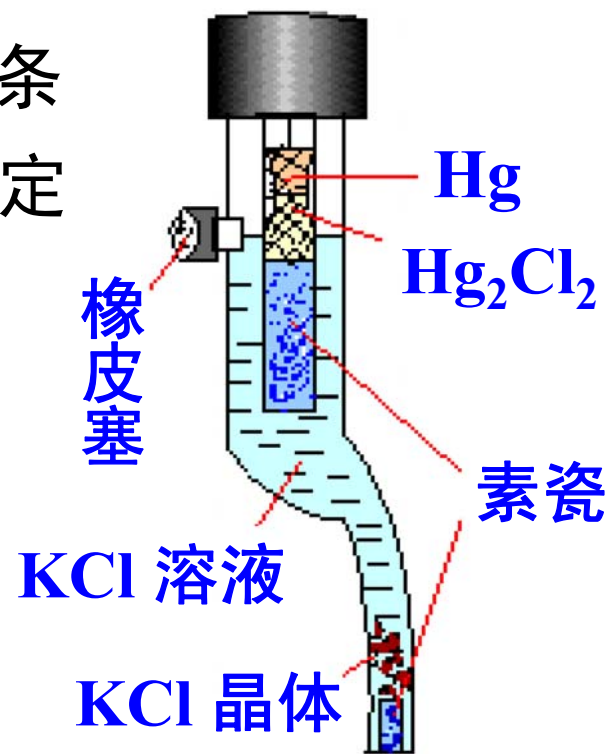
## ➤ 甘汞电极

实际测定时，标准氢电极的操作条件难以控制，常使用易制备、电势稳定的电极作为参比电极，如甘汞电极

### 甘汞电极的电极电势

电极名称	电极电势 $E / \text{V}$
饱和甘汞电极	+ 0.2415
$1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 甘汞电极	+ 0.2682
$0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 甘汞电极	+ 0.3337

### 甘汞电极示意图



### 电极符号



## ➤ 标准电极电势

电极电势与物质的浓度、温度等有关，必须确定标准态

**标准态**是指 298 K 各物质均处于标准态：溶液中有关离子浓度为  $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，气体的分压均为 100 kPa，固体和液体是纯态的

处于标准态的电极称**标准电极**，例如：

标准铜电极  $\text{Cu} \mid \text{Cu}^{2+} (1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1})$

标准氢电极  $\text{Pt} \mid \text{H}_2 (100 \text{ kPa}) \mid \text{H}^+ (1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1})$

参与电极反应各物质均处于标准态时的电极电势称**标准电极电势**，用  $E^\theta (\text{M}^{n+}/\text{M})$  表示

若组成原电池的两个半电池均处于标准态，测定的电动势称**标准电动势**，用  $E^\theta$  表示，即

$$E^\theta = E^\theta (\text{正}) - E^\theta (\text{负})$$

**规定**标准氢电极  $E^\theta (\text{H}^+/\text{H}_2) = 0$ ，某标准电极的标准电极电势是相对标准氢电极的相对值



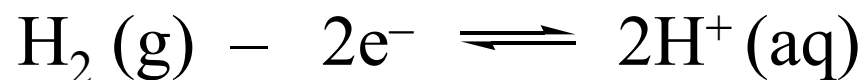
## ➤ 标准电极电势的测量



正极:

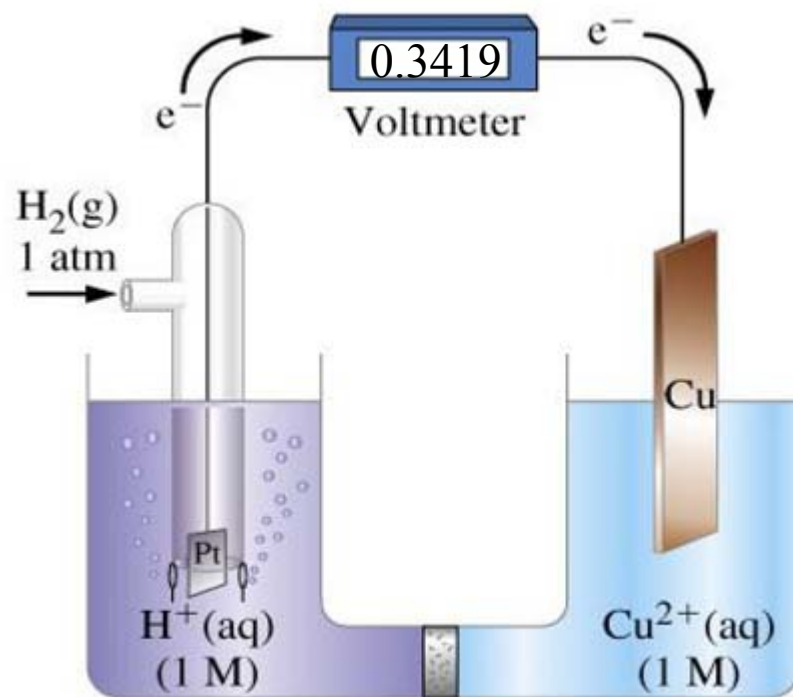


负极:

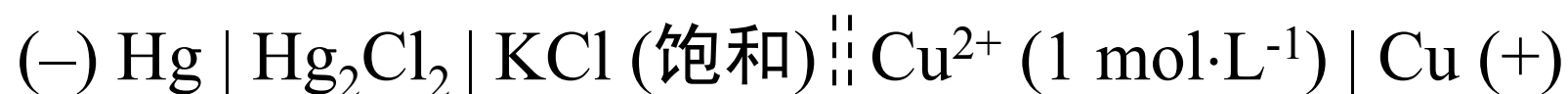


$$\begin{aligned} E^\theta &= E^\theta (\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - E^\theta (\text{H}^+/\text{H}_2) \\ &= 0.3419 \text{ V} \end{aligned}$$

$$\therefore E^\theta (\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0.3419 \text{ V}$$



标准电极电势也可用饱和甘汞电极作参比电极测量  
以标准铜电极和饱和甘汞电极组成原电池：



测得原电池电动势为+ 0.0987 V，求  $E^\theta (\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})$  。

$$\begin{aligned} E^\theta &= E^\theta (\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - E^\theta (\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}) \\ &= E^\theta (\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - 0.2415 \text{ V} \\ &= + 0.0987 \text{ V} \end{aligned}$$

$$\therefore E^\theta (\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0.0987 + 0.2415 = 0.3402 \text{ V}$$

如此测定各种电极的标准电极电势，数值见附录六

## ➤ 应用标准电极电势的注意事项

(1) 附录六的电极反应全部按还原反应书写



称**标准还原电势**，表示氧化态得电子能力的强弱：

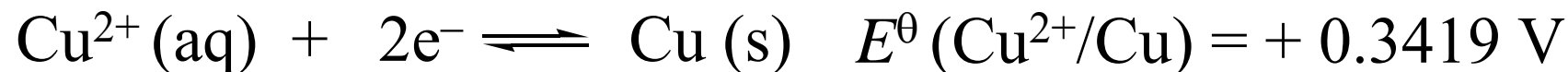
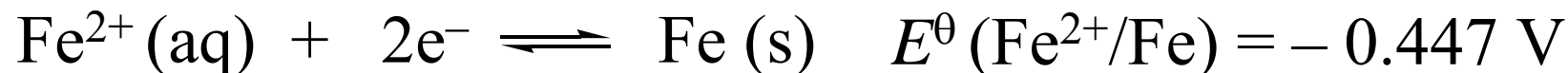
值大，氧化态得电子能力强；

值小，还原态失电子能力强

(2)  $E^\theta$  大小，表明氧化还原能力的强弱：

$E^\theta$  越正，氧化态越易得电子，氧化性越强；

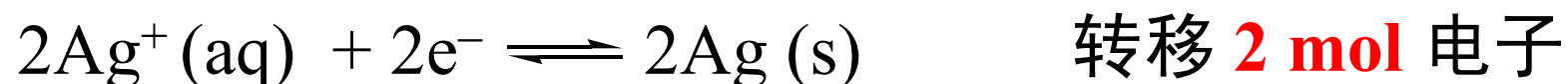
$E^\theta$  越负，还原态越易失电子，还原性越强



物质间能否发生氧化还原反应，取决于电极电势差：  
 $E^\theta$  大的氧化态能和  $E^\theta$  小的还原态发生氧化还原反应

(3) 不论半电池为正极还是为负极， $E^\theta$  的符号不变

(4)  $E^\theta$  是系统的**强度量**，由氧化还原电对的本性决定，与发生电极反应的物质的量无关



$$E^\theta(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = + 0.7996 \text{ V}$$

(5) 附录六中数值在**室温水溶液**中测量，不适用非水溶剂、高温和固相反应

### 3. Nernst 方程



Walther Nernst  
(1864~1941)  
德国化学家  
1920年获 Nobel  
化学奖

标准电极电势有表可查，大多数溶液里的氧化还原反应在室温进行，但浓度和气体压力不一定是标态

怎样表述**电极电势**与**浓度(压力)**关系？

1889 年，德国物理化学家 Nernst 将热力学应用到电池，推导出 **Nernst 方程**，第一次对电池产生电势做合理解释

## 对一般电极反应



$$E = E^\theta + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{氧化态}]^a}{[\text{还原态}]^b}$$

式中：

$n$ ：电极反应中得失电子数，单位 mol；

$R$ ：摩尔气体常数， $8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ；

$F$ ：Faraday 常数， $96485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$ ；

[氧化态]、[还原态]：电极反应中氧化态或还原态的相对浓度 ( $c/c^\theta$ ) 或相对分压 ( $p/p^\theta$ )

$$E = E^{\theta} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{氧化态}]^a}{[\text{还原态}]^b}$$

将  $R$ 、 $F$ 、 $T$  (298 K) 数值代入，并换成常用对数

$$E = E^{\theta} + \frac{0.0592}{n} \lg \frac{[\text{氧化态}]^a}{[\text{还原态}]^b}$$

称 **Nernst 方程**：表明氧化还原反应中，溶质**浓度**  
(气体**压力**) 对**电极电势**的影响



## ➤ 应用 Nernst 方程注意事项

$$E = E^{\theta} + \frac{0.0592}{n} \lg \frac{[\text{氧化态}]^a}{[\text{还原态}]^b}$$

- (1) 书写 [氧化态]、[还原态] 以电极反应中物质的化学计量数为指数；
- (2) 组成电对的物质为纯固体或纯液体，它们的浓度不列入方程式中；
- (3) 电极反应中有  $\text{H}^+$ 、 $\text{OH}^-$ ，应把其浓度表示在 Nernst 方程中

## ➤ Nernst 方程的物理意义

$$E = E^{\theta} + \frac{0.0592}{n} \lg \frac{[\text{氧化态}]^a}{[\text{还原态}]^b}$$

(1) 溶液**浓度**变化影响电极电势，从而影响物质的**氧化还原能力**：

↑ [氧化态] ( ↓ [还原态] ), 电极电势值 ↑ , 氧化态氧化性 ↑ ;

↑ [还原态] ( ↓ [氧化态] ), 电极电势值 ↓ , 还原态还原性 ↑

$$E = E^{\theta} + \frac{0.0592}{n} \lg \frac{[\text{氧化态}]^a}{[\text{还原态}]^b}$$

(2) Nernst 方程中浓度 (分压) 在对数项, 且乘上一较小系数, 浓度变化不大时, 对电极电势的影响不大,  
**电极电势主要取决于  $E^{\theta}$**

将氧化态浓度 (分压) 增至原来的 10 倍,  $a = 1$

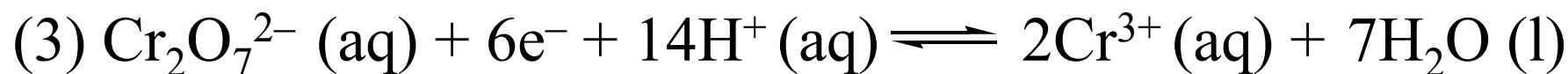
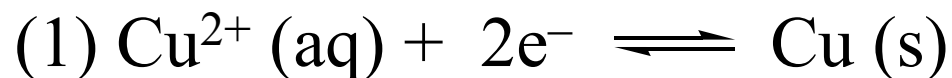
$$\Delta E = 0.0592 / n$$

$$n = 1, \Delta E = 0.0592 \text{ V}$$

$$n = 2, \Delta E = 0.0296 \text{ V}$$

$$n = 3, \Delta E = 0.0197 \text{ V}$$

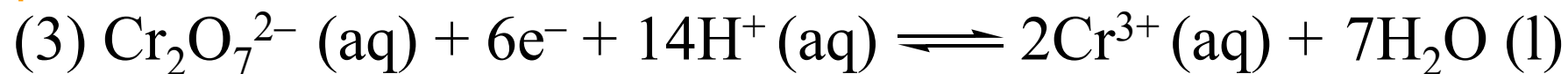
【例题1】 写出298 K时下列电极反应对应的 Nernst 方程:



解:

$$(1) E(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = E^{\theta}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) + \frac{0.0592}{2} \lg [c(\text{Cu}^{2+})/c^{\theta}]$$

$$(2) E(\text{AgCl}/\text{Ag}) = E^{\theta}(\text{AgCl}/\text{Ag}) + 0.0592 \lg \frac{1}{[c(\text{Cl}^{-})/c^{\theta}]}$$

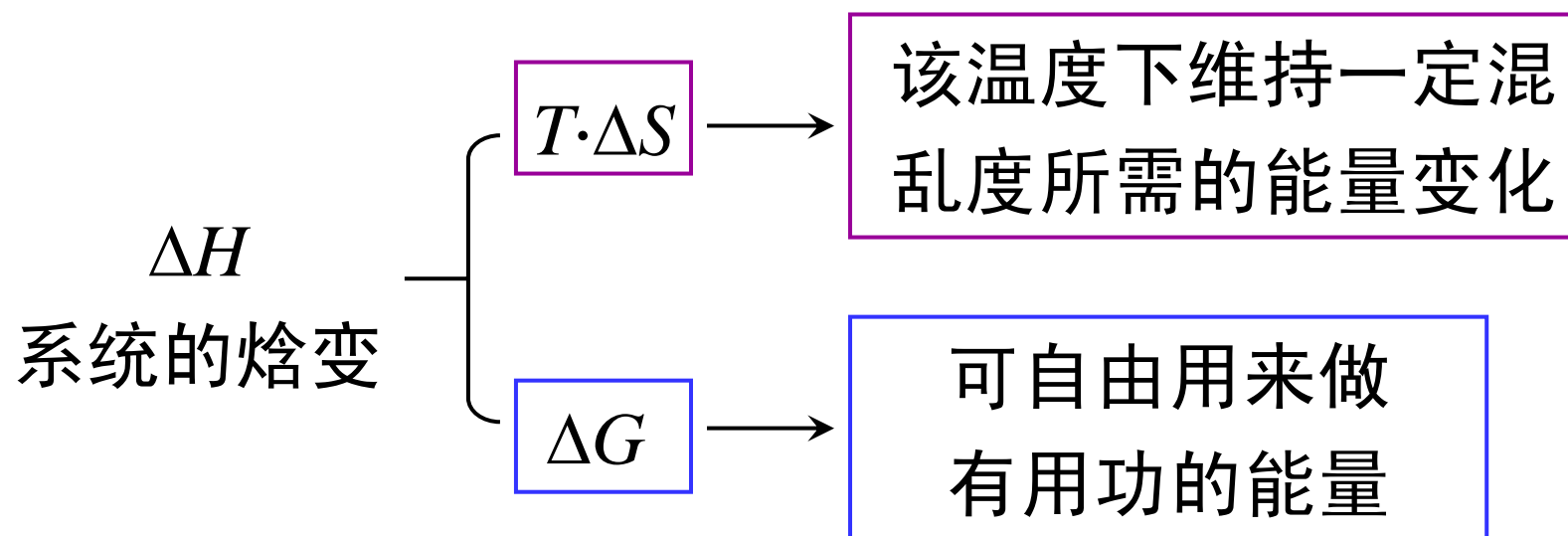


$$(3) E(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) = E^\theta(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+})$$

$$+ \frac{0.0592}{6} \lg \frac{[c(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})/c^\theta][c(\text{H}^+)/c^\theta]^{14}}{[c(\text{Cr}^{3+})/c^\theta]^2}$$

$c(\text{H}^+) \uparrow$  ,  $E(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) \uparrow$  ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  的氧化性  $\uparrow$  ,  
即**酸性介质**中  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  是强氧化剂

Gibbs 等温方程式  $\Delta H = \Delta G + T \cdot \Delta S$



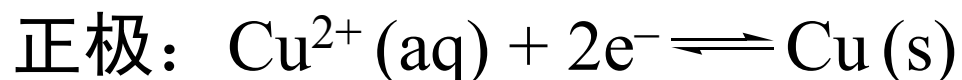
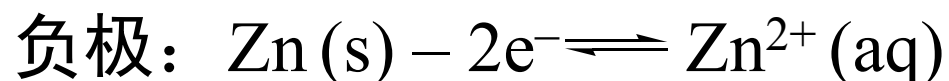
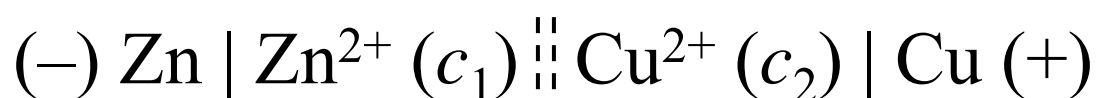
**$\Delta G$  物理意义:** 恒温恒压下, 系统所做的**最大有用功**

$$\text{恒温恒压下 } \Delta G = W'_{\max}$$

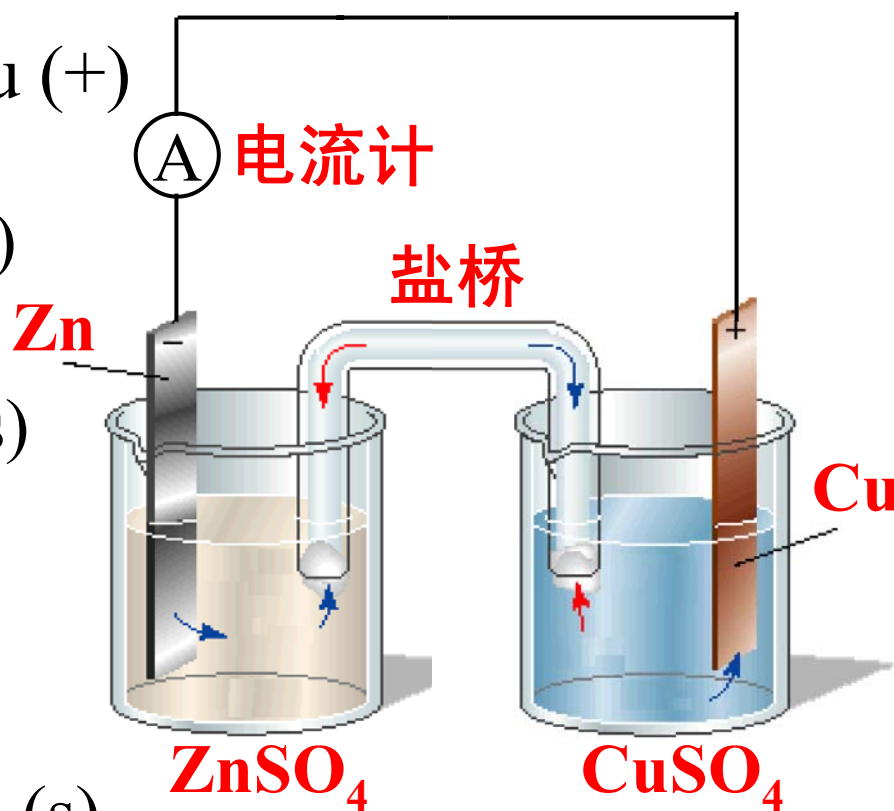
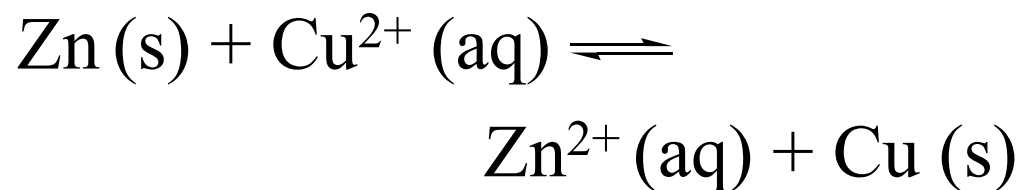
## 7.3 原电池热力学

### 1. 电池电动势与反应 Gibbs 函数变

#### Cu-Zn 原电池 (Daniell 电池, 原电池放电)



电池反应:

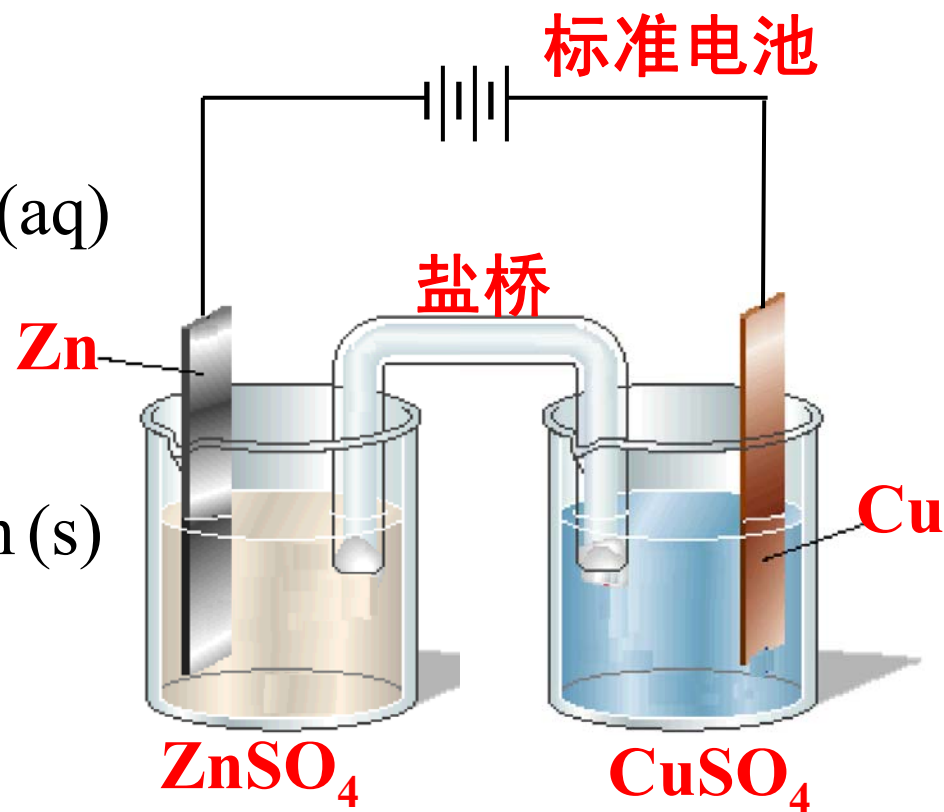
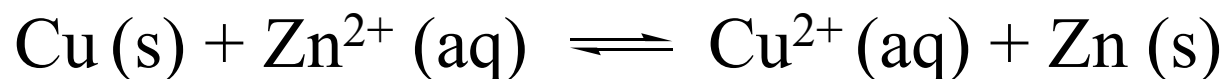


## 电解池 (原电池充电)

阳极:  $\text{Cu (s)} - 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} (\text{aq})$

阴极:  $\text{Zn}^{2+} (\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn (s)}$

总反应:





## Cu-Zn 原电池对外放电

负极  $\text{Zn (s)} - 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} (\text{aq})$  正极  $\text{Cu}^{2+} (\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu (s)}$

电池反应



## Cu-Zn 原电池被充电

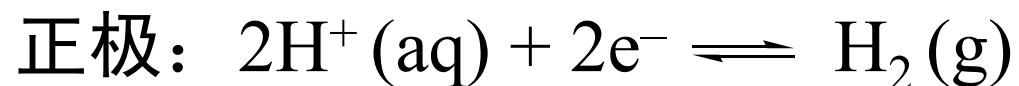
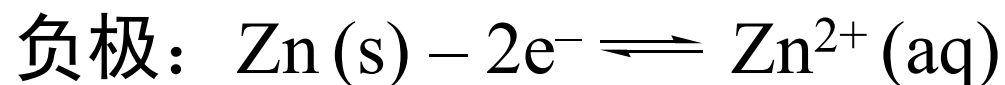
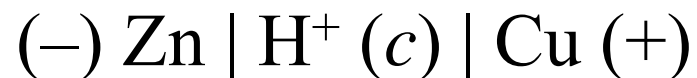
阳极  $\text{Cu (s)} - 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} (\text{aq})$  阴极  $\text{Zn}^{2+} (\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn (s)}$

总反应

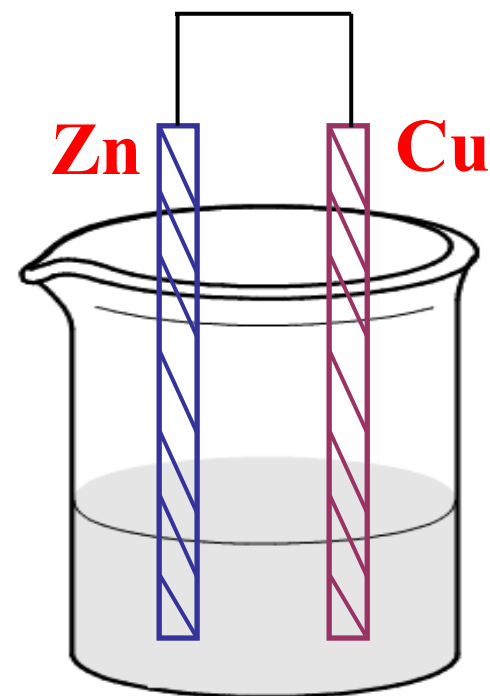
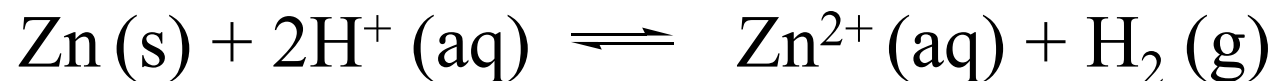


电极反应、总反应 (a) 与 (b) 在化学上**互为可逆**

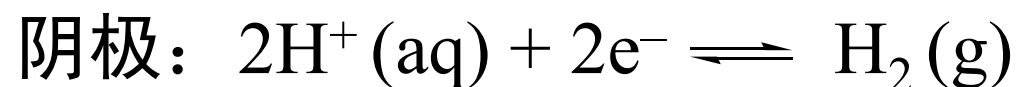
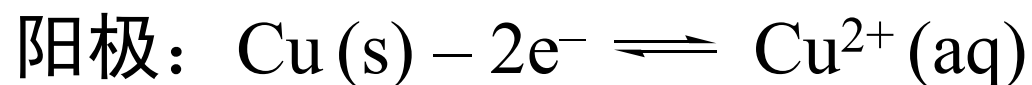
## Volta 电池 (原电池放电)



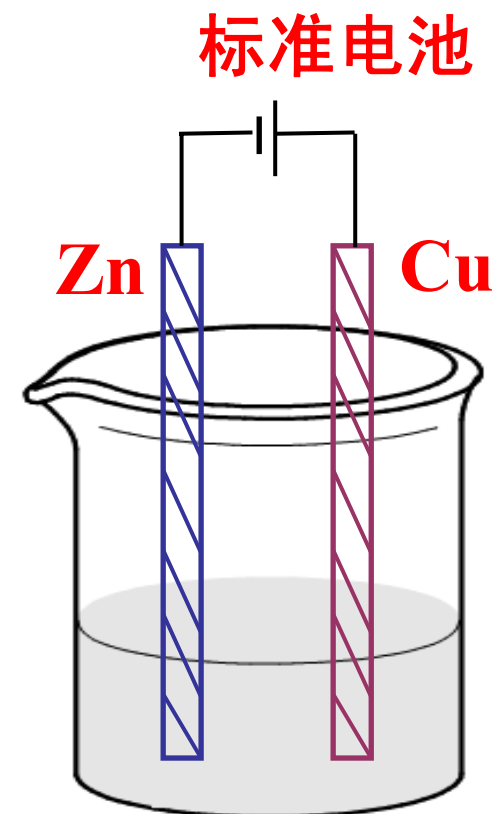
电池反应:



## 电解池 (原电池充电)



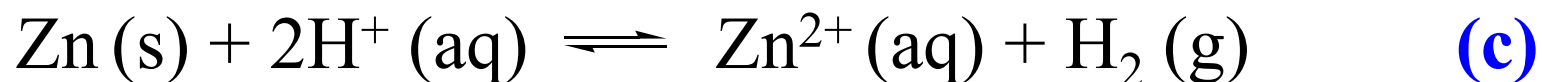
总反应:



## Volta 原电池对外放电

负极  $\text{Zn (s)} - 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} (\text{aq})$  正极  $2\text{H}^+ (\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2 (\text{g})$

电池反应



## Volta 原电池被充电

阳极  $\text{Cu (s)} - 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} (\text{aq})$  阴极  $2\text{H}^+ (\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2 (\text{g})$

总反应



电极反应、总反应 (c) 与 (d) **互不相干**

## 对 **Cu-Zn 原电池** (Daniell 电池)

### ➤ **可逆电池**

应符合两个条件：

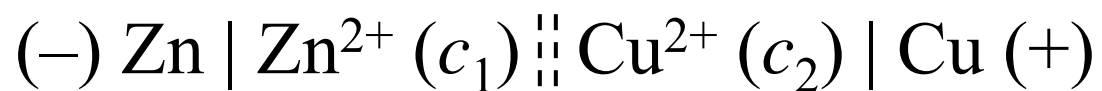
(1) **电极反应可逆**：在化学上是可逆反应；

(2) **热力学上可逆**：

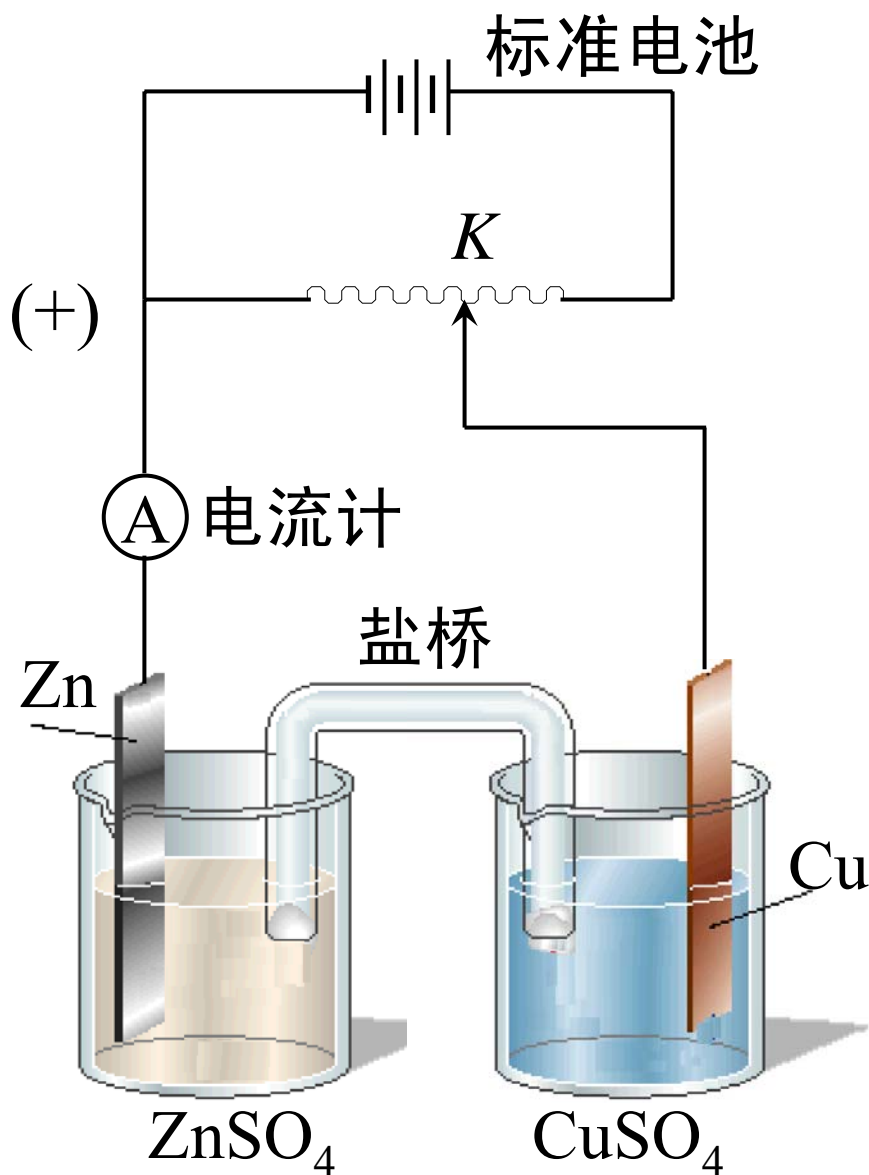
通过原电池的**电流无限小**，使电池内部始终无限  
**接近平衡状态**

**怎样使 Cu-Zn 原电池实现热力学可逆？**

## 补偿法测电池电动势



已知  $E_{\text{外电源}}$ ，适当调节电阻，至  $K$  点时，使电流计指示  $I = 0$ ：可由分阻值和  $E_{\text{外电源}}$ ，求  $E_{\text{原电池}}$

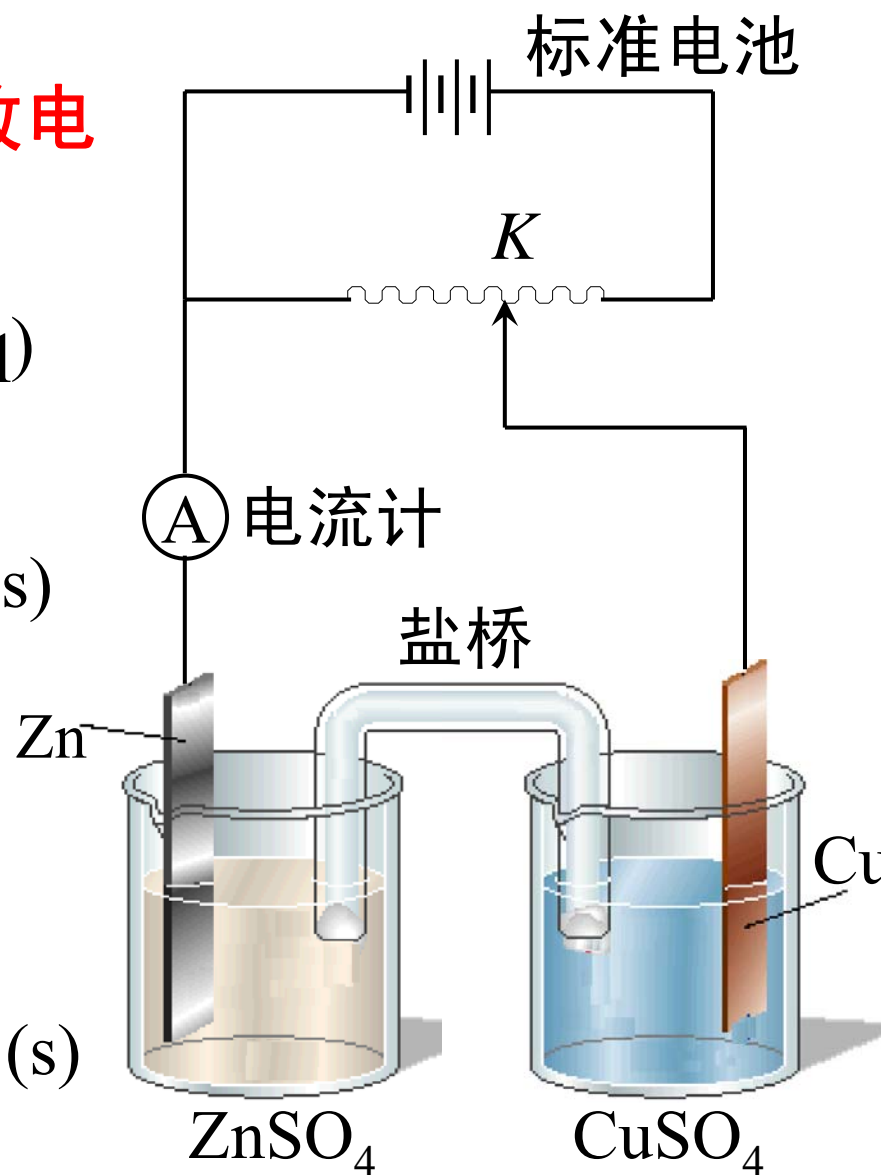
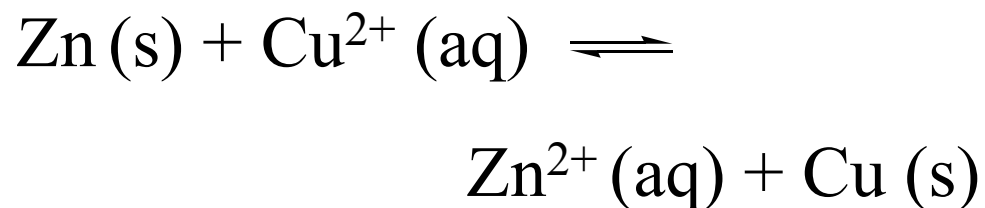


$K$  点微左移, **原电池对外放电**

负极:  $\text{Zn (s)} - 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} (\text{aq})$

正极:  $\text{Cu}^{2+} (\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu (s)}$

电池反应:

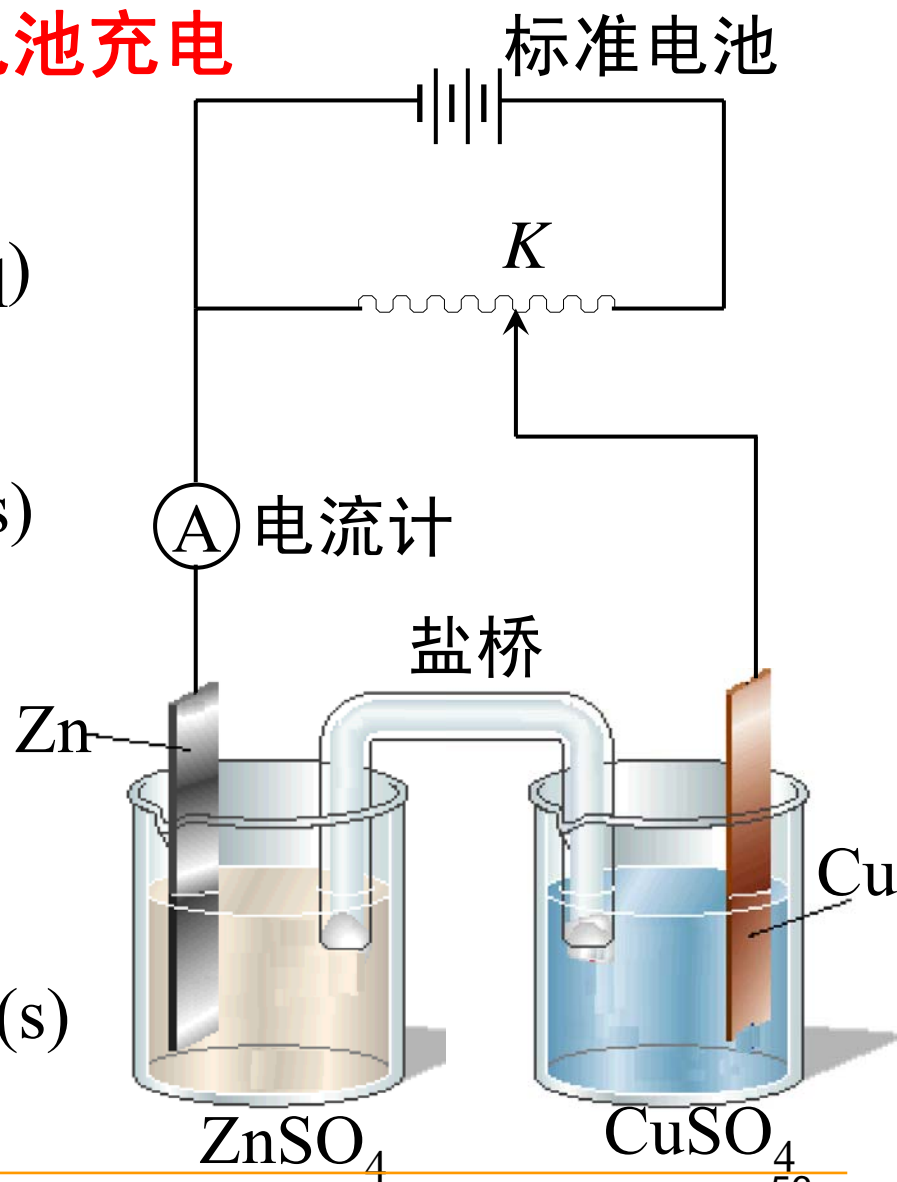
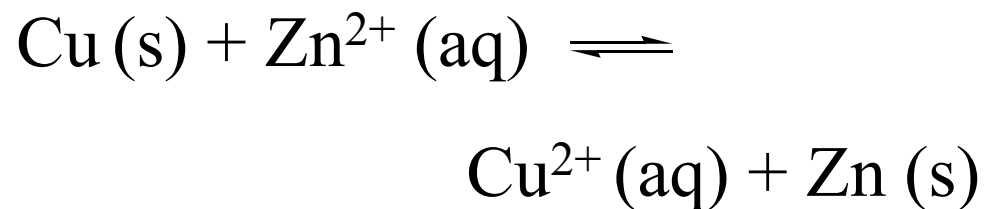


$K$  点微右移，外电源**对原电池充电**

阳极：  $\text{Cu (s)} - 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} (\text{aq})$

阴极：  $\text{Zn}^{2+} (\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn (s)}$

总反应：





原电池恒温恒压下工作，  
在  $K$  点， $I \rightarrow 0$ ；此时电池变化  
是可逆过程，原电池做的电功  
即  $W_{\max}$ ，有：

$$\Delta_r G_m = W_{\max} = -nFE$$

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

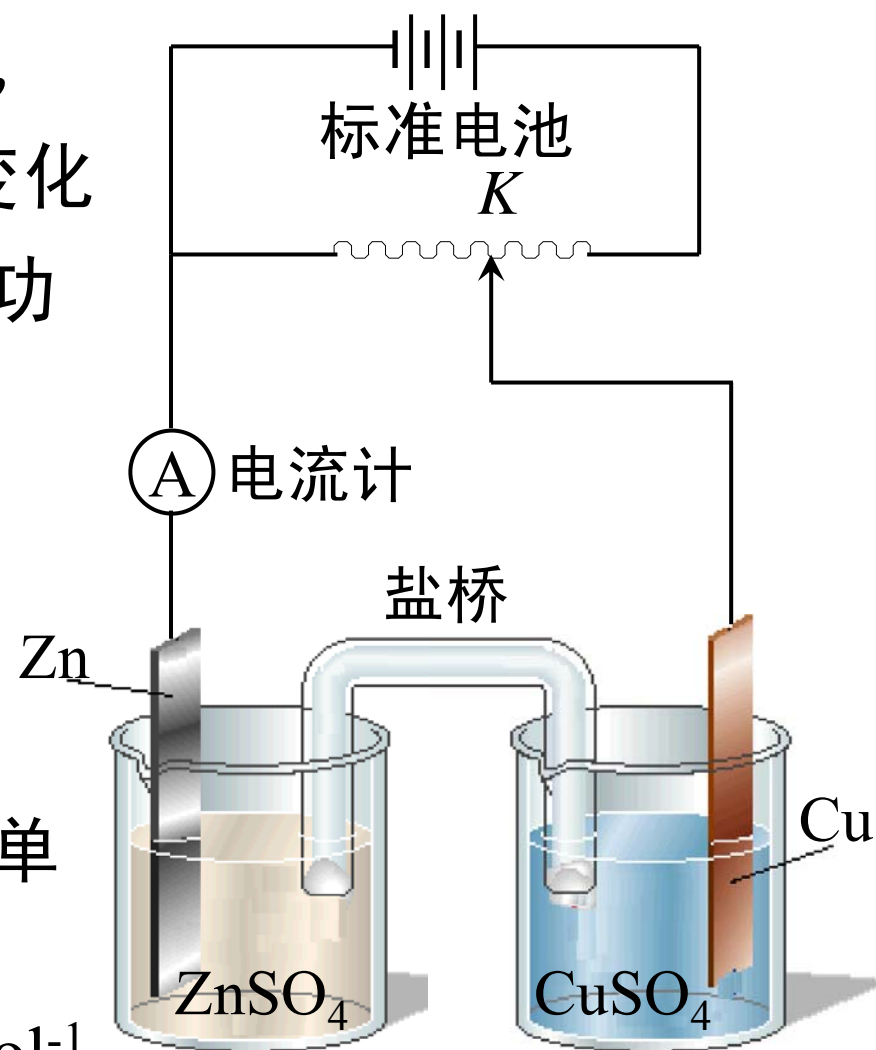
式中：

$n$ ：电池反应中得失电子数，单  
位 mol；

$F$ ：Faraday 常数， $96485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$ ；

$E$ ：电池电动势，单位 V

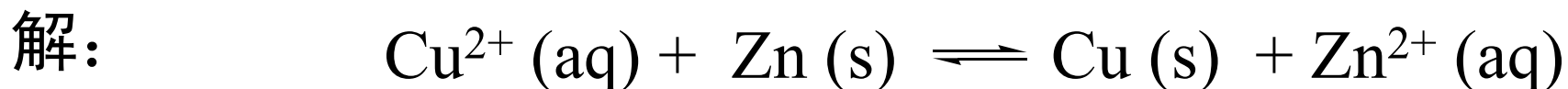
上式对电极反应也适用 本书只讨论可逆电池



【例题1】Cu – Zn 原电池的电池反应为：



求 Cu – Zn 原电池的标准电动势。已知  $\Delta_f G_m^\theta(\text{Cu}^{2+}) = 64.98 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta_f G_m^\theta(\text{Zn}^{2+}) = -147.21 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$



$$\Delta_f G_m^\theta / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \quad 64.98 \quad \quad \quad 0 \quad \quad \quad 0 \quad \quad -147.21$$

$$\Delta_r G_m^\theta = -147.21 - 64.98 = -212.19 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$E^\theta = -\Delta_r G_m^\theta / nF = 212.19 \times 1000 / (2 \times 96485) = 1.100 \text{ V}$$

## 2. 电池反应中的化学平衡

$$\Delta_{\text{r}}G_{\text{m}}^{\theta} = -nFE^{\theta} \qquad \Delta_{\text{r}}G_{\text{m}}^{\theta} = -RT \ln K^{\theta}$$

$$nFE^{\theta} = RT \ln K^{\theta}$$

$$E^{\theta} = (RT/nF) \ln K^{\theta}$$

将  $R$ 、 $F$ 、 $T$  (298 K) 数值代入，并换成常用对数

$$E^{\theta} = (0.0592/n) \lg K^{\theta}$$

原电池**标准电动势**与电池反应**标准平衡常数**的关系

$$E^{\theta} = (0.0592/n) \lg K^{\theta}$$

该式表明：

$E^{\theta}$  值  $\uparrow$  ,  $K^{\theta}$  值  $\uparrow$  , 氧化还原反应进行越完全;

$E^{\theta}$  值  $\downarrow$  ,  $K^{\theta}$  值  $\downarrow$  , 氧化还原反应完成的程度小;

$E^{\theta} < 0$  ,  $K^{\theta} < 1$  , 氧化还原反应在标态下非自发

$$\Delta_r G_m^{\theta} = -nFE^{\theta}$$

标态下, 可用  $E^{\theta}$  判断氧化还原反应的方向和限度

$$E^{\theta} = (0.0592/n) \lg K^{\theta}$$

**$n = 2$  时的  $E^{\theta}$  与  $K^{\theta}$  (298 K)**

$E^{\theta} / \text{V}$	1.0	0.5	0.1	0.0
$K^{\theta}$	$6.1 \times 10^{33}$	$7.8 \times 10^{16}$	$2.4 \times 10^3$	1
$E^{\theta} / \text{V}$	-0.1	-0.5	-1.0	
$K^{\theta}$	$4.2 \times 10^{-4}$	$1.3 \times 10^{-17}$	$1.6 \times 10^{-34}$	

两电对标准电极电势相差  $\uparrow$  ,  $E^{\theta} \uparrow$  ,  $K^{\theta} \uparrow$  , 氧化还原反应进行越完全

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

$$E^\theta = (0.0592/n) \lg K^\theta$$

**说明：**

从热力学观点说明电池反应的**可能性和限度**，  
不涉及反应速率：有的氧化还原反应速率极慢，即便  $E^\theta$  很大，实际观察不到反应进行

### 3. 电极电势的应用

#### ➤ 计算电极的电极电势及原电池电动势

标态

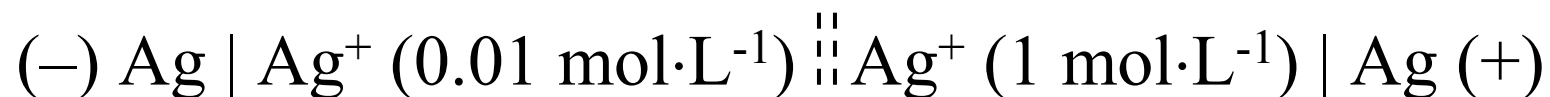
$$E^{\theta} = E^{\theta}(\text{正}) - E^{\theta}(\text{负})$$

非标态

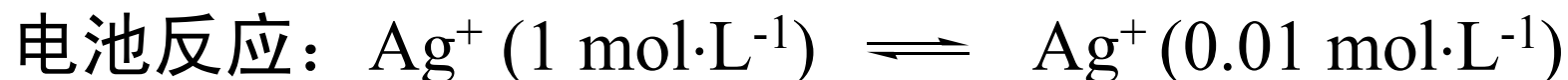
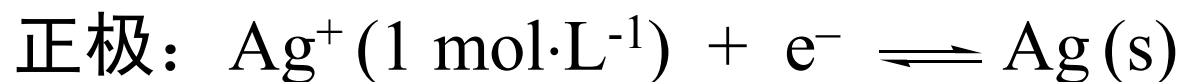
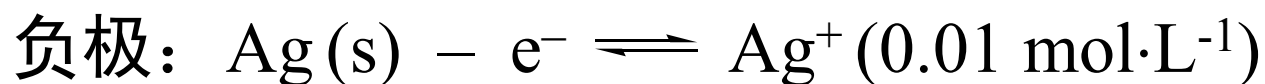
$$E = E^{\theta} + \frac{0.0592}{n} \lg \frac{[\text{氧化态}]^a}{[\text{还原态}]^b}$$

$$E = E(\text{正}) - E(\text{负})$$

【例题2】计算在 298 K 时下列原电池的电动势：

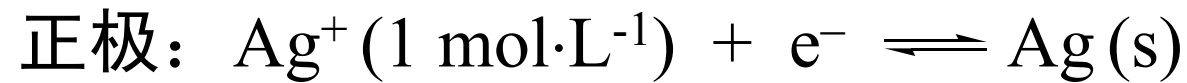


解：不同浓度的同类电极组成的原电池称**浓差电池**



浓差电池反应过程是**浓度扩散**， $\text{Ag}^+$ 由浓度大的正极向浓度小的负极移动，直至两级浓度相等达到平衡，电流停止



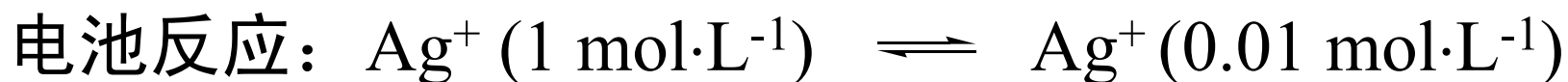
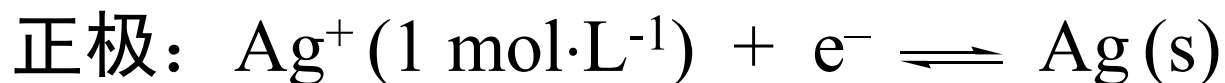
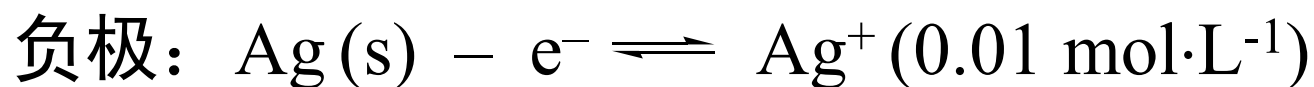


$$E(\text{正}) = E^\theta (\text{Ag}^+/\text{Ag}) + 0.0592 \lg[c(\text{Ag}^+_{\text{正}})/c^\theta] = + 0.7996 \text{ V}$$



$$E(\text{负}) = E^\theta (\text{Ag}^+/\text{Ag}) + 0.0592 \lg[c(\text{Ag}^+_{\text{负}})/c^\theta] = + 0.6812 \text{ V}$$

$$\begin{aligned} E &= E(\text{正}) - E(\text{负}) = 0.0592 \lg \frac{[c(\text{Ag}^+_{\text{正}})/c^\theta]}{[c(\text{Ag}^+_{\text{负}})/c^\theta]} \\ &= 0.1184 \text{ V} \end{aligned}$$



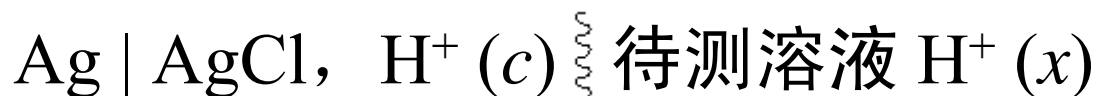
$$E = E(\text{正}) - E(\text{负}) = 0.0592 \lg \frac{[c(\text{Ag}^+_{\text{正}}) / c^\theta]}{[c(\text{Ag}^+_{\text{负}}) / c^\theta]}$$

计算金属电极**浓差电池的电动势**通式

$$E = 0.0592/n \lg \frac{[c(\text{M}^{n+}_{\text{正}}) / c^\theta]}{[c(\text{M}^{n+}_{\text{负}}) / c^\theta]}$$

## ✓ pH 计

玻璃电极和待测溶液组成的电极：

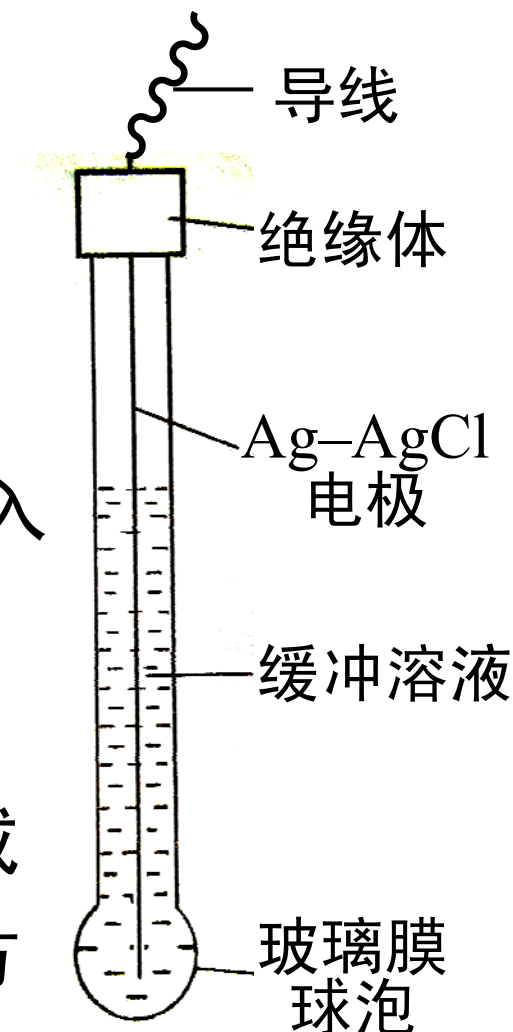


**玻璃膜**

将玻璃电极和饱和甘汞电极一起插入待测液，测  $E_{\text{电池}}$ ，可知待测液 pH



调整膜材料，可制成各种**离子选择性电极**，方便快速检测



**玻璃电极**

表头直接用 pH 表示

## ➤ 比较氧化剂、还原剂的相对强弱

电极电势的符号和大小，反映电极氧化还原能力的强弱

- (1) **电极电势高**的电对，氧化态**氧化性强** (强氧化剂)，  
电对中还原态**还原性弱** (弱还原剂)
- (2) **电极电势低**的电对，还原态**还原性强** (强还原剂)，  
电对中氧化态**氧化性弱** (弱氧化剂)

【例题5】已知  $E^\theta (\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}) = 1.507 \text{ V}$

$$E^\theta (\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}) = 0.3419 \text{ V}$$

$$E^\theta (\text{I}_2 / \text{I}^-) = 0.5355 \text{ V}$$

$$E^\theta (\text{Sn}^{4+} / \text{Sn}^{2+}) = 0.151 \text{ V}$$

比较各电对氧化态物质氧化能力和还原态物质还原能力的强弱

根据电极电势的数值，

氧化态物质的**氧化能力**： $\text{MnO}_4^- > \text{I}_2 > \text{Cu}^{2+} > \text{Sn}^{4+}$

还原态物质的**还原能力**： $\text{Sn}^{2+} > \text{Cu} > \text{I}^- > \text{Mn}^{2+}$

---

综上，根据电极电势的数值可知：

- (1) 电极电势高的电对的氧化态，能与电极电势低的电对的还原态自发发生反应；
- (2) 几种物质同时能发生氧化还原反应时， $E^\theta$  相差大，相互反应趋势大

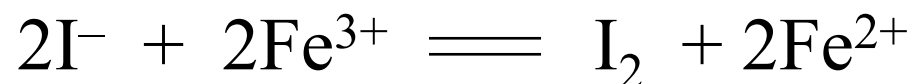
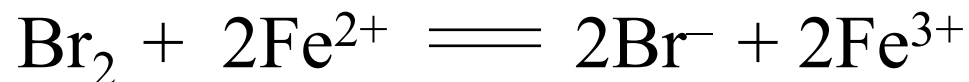
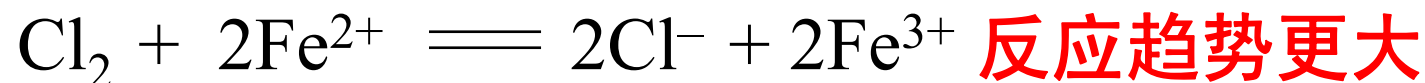
例如：已知  $E^\theta (\text{Cl}_2 / \text{Cl}^-) = 1.358 \text{ V}$

$$E^\theta (\text{Br}_2 / \text{Br}^-) = 1.066 \text{ V}$$

$$E^\theta (\text{I}_2 / \text{I}^-) = 0.5355 \text{ V}$$

$$E^\theta (\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) = 0.771 \text{ V}$$

根据电极电势的数值大小，



## ➤ 从已知电极电势计算另一电极的电极电势

$E (M^{n+}/M)$  是**强度性质**，无加和性，不能由两电极反应的加和求另一电极的电极电势

每个电极反应对应的  $\Delta_r G_m$  是广度性质，可加和

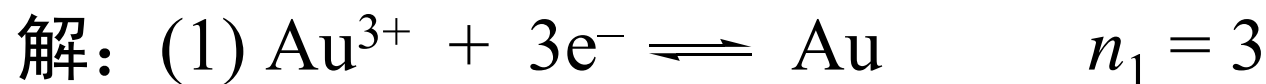
$$\Delta_r G_m = -nFE$$

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

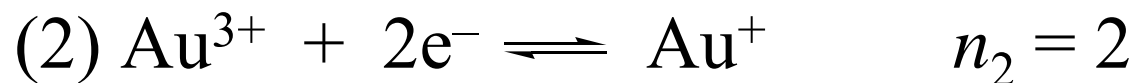
利用电极反应的  $\Delta_r G_m$  与  $E$  的关系求另一电极的电极电势



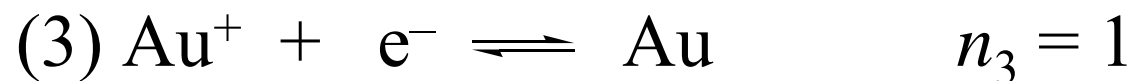
**【例题4】** 已知  $E^\theta(\text{Au}^{3+}/\text{Au}) = 1.498 \text{ V}$ ,  $E^\theta(\text{Au}^{3+}/\text{Au}^+) = 1.401 \text{ V}$ , 计算  $E^\theta(\text{Au}^+/\text{Au})$ 。



$$E^\theta_1 = E^\theta(\text{Au}^{3+}/\text{Au}) = 1.498 \text{ V}$$



$$E^\theta_2 = E^\theta(\text{Au}^{3+}/\text{Au}^+) = 1.401 \text{ V}$$



$$E^\theta_3 = E^\theta(\text{Au}^+/\text{Au}) = ?$$

$$\text{反应(1)} = \text{反应(2)} + \text{反应(3)}$$

---

$$\text{反应(1)} = \text{反应(2)} + \text{反应(3)}$$

$$\Delta_r G_m^\theta (1) = \Delta_r G_m^\theta (2) + \Delta_r G_m^\theta (3)$$

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

$$(-n_1FE_1^\theta) = (-n_2FE_2^\theta) + (-n_3FE_3^\theta)$$

$$\begin{aligned}\therefore E_3^\theta &= E^\theta (\text{Au}^+/\text{Au}) = (n_1E_1^\theta - n_2E_2^\theta) / n_3 \\ &= (3 \times 1.498 - 2 \times 1.401) / 1 \\ &= 1.692 \text{ V}\end{aligned}$$

## ➤ 判断氧化还原反应进行的方向

恒温恒压、只做体积功，化学反应自发进行的条件

$$\Delta_r G_m \leq 0$$

对于原电池  $\Delta_r G_m = -nFE$

$$E = E(\text{正}) - E(\text{负})$$

∴ 电池自发进行的条件

$$E \geq 0 \quad \text{或} \quad E(\text{正}) \geq E(\text{负})$$

判断氧化还原反应能否自发，只需知道反应的电动势或电极电势

## 氧化还原反应进行的方向

反应情况	$\Delta_r G_m$	$E$	$E(\text{正})$ 与 $E(\text{负})$
正向自发	$< 0$	$> 0$	$E(\text{正}) > E(\text{负})$
非自发, 逆向自发	$> 0$	$< 0$	$E(\text{正}) < E(\text{负})$
可逆过程或平衡态	$= 0$	$= 0$	$E(\text{正}) = E(\text{负})$

若反应各物质均处于标态, 可用  $E^\theta$  或  $E^\theta(\text{M}^{n+}/\text{M})$  判断:

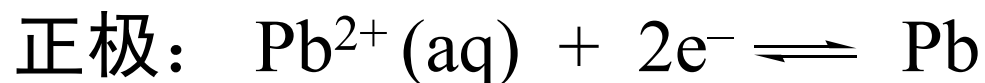
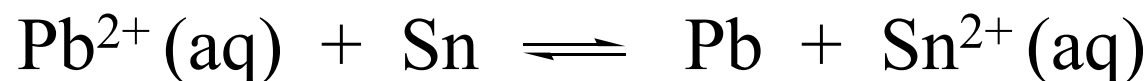
$E^\theta > 0$ , 正向自发

$E^\theta < 0$ , 非自发, 逆向自发

$E^\theta = 0$ , 可逆过程或平衡态

**【例题6】** 当  $c(\text{Pb}^{2+}) = 0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $c(\text{Sn}^{2+}) = 0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  时, 金属Sn能否从溶液中将  $\text{Pb}^{2+}$  还原? 已知  $E^\theta(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0.1262 \text{ V}$ ,  $E^\theta(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) = -0.1375 \text{ V}$ 。

解: 依题意, 若发生反应



$$\begin{aligned} E(\text{正}) &= E^\theta(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) + 0.0592/2 \lg[c(\text{Pb}^{2+})/c^\theta] \\ &= -0.1262 + 0.0592/2 \lg 0.01 \\ &= -0.1854 \text{ V} \end{aligned}$$



$$\begin{aligned} E(\text{负}) &= E^\theta(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) + 0.0592/2 \lg[c(\text{Sn}^{2+})/c^\theta] \\ &= -0.1375 + 0.0592/2 \lg 0.5 \\ &= -0.1464 \text{ V} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} E &= E(\text{正}) - E(\text{负}) \\ &= -0.1854 - (-0.1464) = -0.039 < 0 \end{aligned}$$

$\therefore$  反应不能正向进行

## ➤ 判断氧化还原反应进行的限度

氧化还原反应进行的限度可用反应标准平衡常数  $K^\theta$  表示

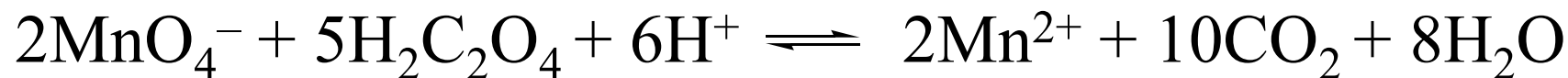
$$E^\theta = (RT/nF) \ln K^\theta$$

将  $R$ 、 $F$ 、 $T$  (298 K) 数值代入，并换成常用对数

$$E^\theta = (0.0592/n) \lg K^\theta$$

两电对标准电极电势相差  $\uparrow$ ， $E^\theta \uparrow$ ， $K^\theta \uparrow$ ，氧化还原反应进行越完全

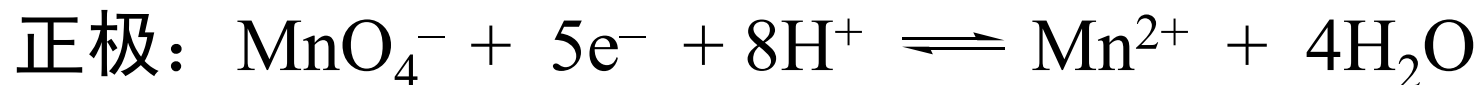
【例题7】 计算 298 K 如下反应的平衡常数：



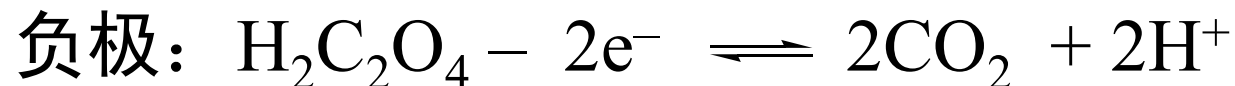
已知  $E^\theta (\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = +1.507 \text{ V}$ ,

$$E^\theta (\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4/\text{CO}_2) = -0.49 \text{ V}。$$

解：将反应设计成原电池



$$E^\theta (\text{正}) = E^\theta (\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = +1.507 \text{ V}$$



$$E^\theta (\text{负}) = E^\theta (\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4/\text{CO}_2) = -0.49 \text{ V}$$



$$\begin{aligned} E^{\theta} &= E^{\theta}(\text{正}) - E^{\theta}(\text{负}) \\ &= 1.507 - (-0.49) = 1.997 \text{ V} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \lg K^{\theta} &= nE^{\theta} / 0.0592 \\ &= 10 \times 1.997 / 0.0592 \\ &= 337 \end{aligned}$$

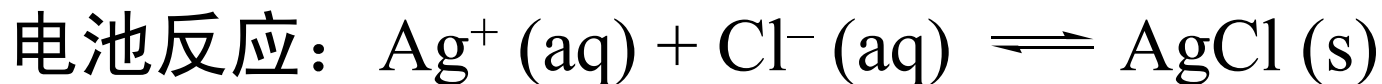
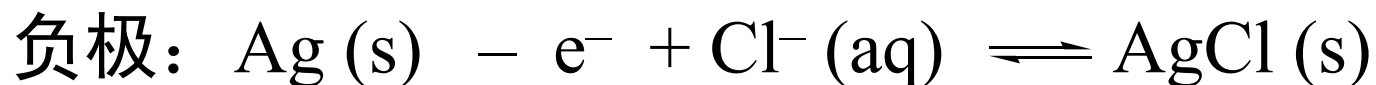
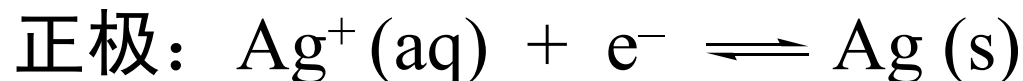
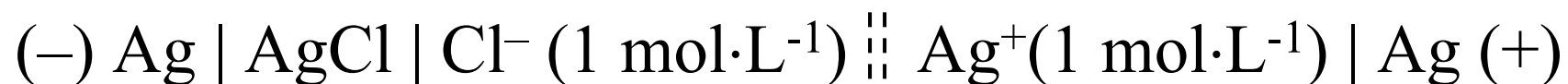
$$\therefore K^{\theta} = 10^{337} \gg 10^7$$

$\therefore$  反应几乎完全正向进行

## ➤ 电极电势其他应用：计算难溶化合物溶度积

【例题7】已知  $E^\theta(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = +0.7996 \text{ V}$ ,  $E^\theta(\text{AgCl}/\text{Ag}) = +0.2223 \text{ V}$ , 计算  $K_{\text{sp}}^\theta(\text{AgCl})$ 。

解：将反应设计成原电池



电池反应:  $\text{Ag}^+ (\text{aq}) + \text{Cl}^- (\text{aq}) \rightleftharpoons \text{AgCl}$

$$K^\theta = \frac{1}{[c(\text{Ag}^+)/c^\theta][c(\text{Cl}^-)/c^\theta]} = \frac{1}{c(\text{Ag}^+)c(\text{Cl}^-)} = \frac{1}{K_{\text{sp}}^\theta(\text{AgCl})}$$

$$E^\theta = E^\theta(\text{正}) - E^\theta(\text{负}) = 0.7996 - 0.2223 = 0.5773 \text{ V}$$

$$E^\theta = (0.0592/n) \lg K^\theta = - (0.0592/n) \lg K_{\text{sp}}^\theta(\text{AgCl})$$

$$0.5773 = - 0.0592 \lg K_{\text{sp}}^\theta(\text{AgCl})$$

$$\therefore K_{\text{sp}}^\theta(\text{AgCl}) = 1.77 \times 10^{-10}$$

## 7.4 新型电池

### ➤ 电池的基本要求

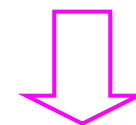
电压高；电容量大；便携；  
自放电低；寿命长 (可充电次数)

### ➤ 电池的分类

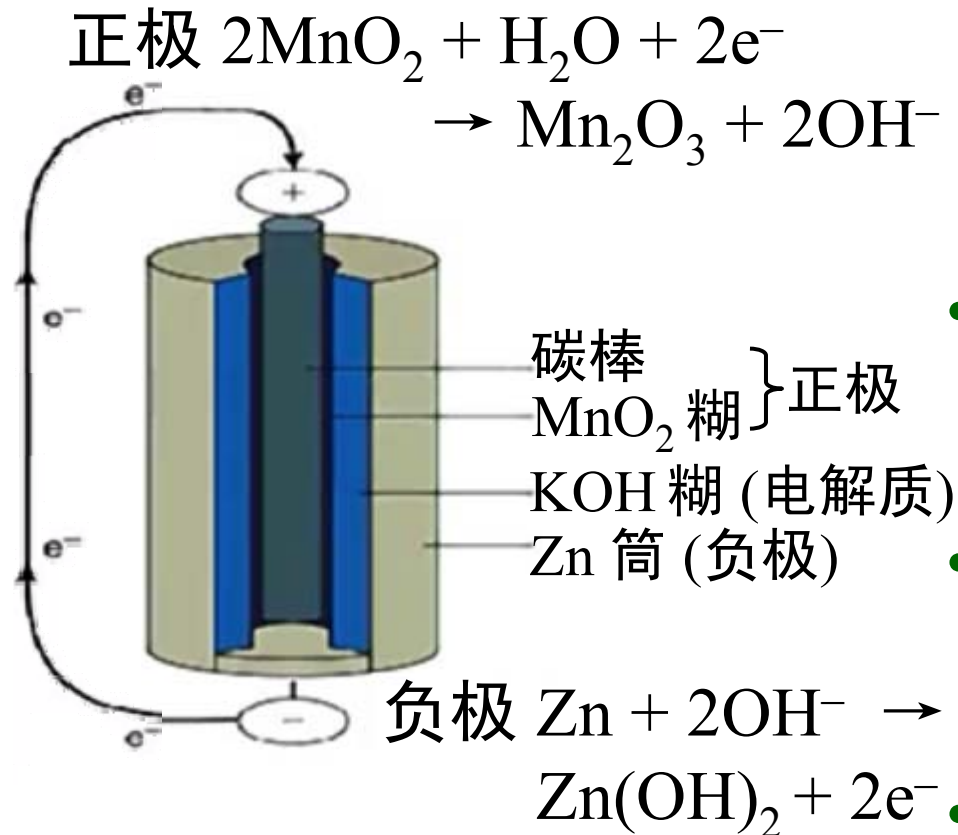
**一次电池**：Zn-Mn 干电池 (碱性电池)

**二次电池**：蓄电池，可充电电池

**燃料电池**：使用连续冲入的气体作为  
电池物质



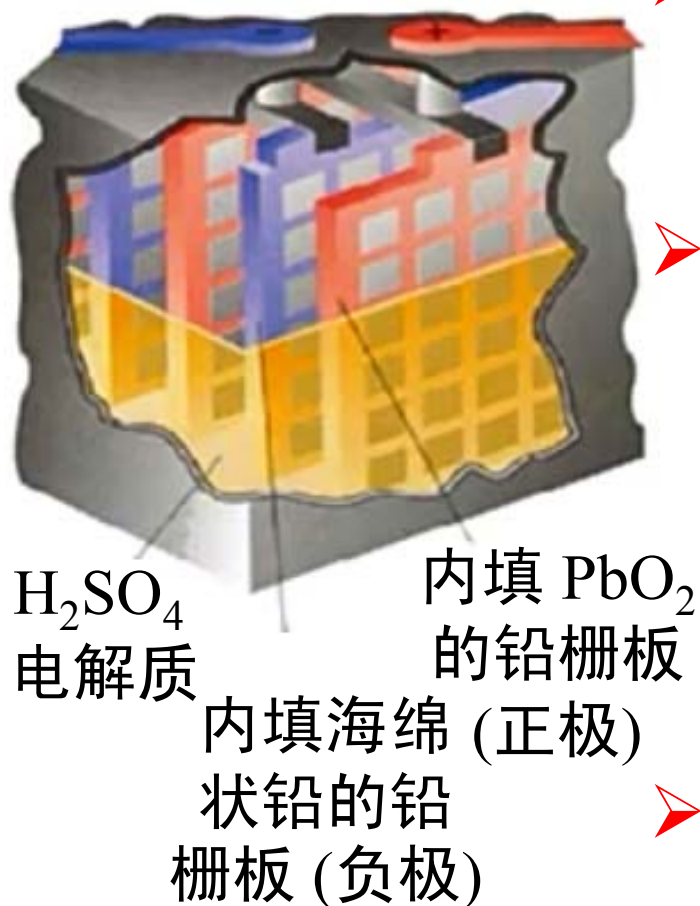
## 1. 碱性电池



碱性电池示意图

- 1866 年，法国人 George Leclanche 申请锌锰电池 (即**干电池**) 专利， $E^\theta = 1.55 \text{ V}$
- 1959 年，美国劲量工程师 Lewis Urry 发明**碱性电池**
- 所谓碱性电池，指电解质为**糊状 KOH** 的锌锰电池
- **优点**价格低廉，高负荷；**缺点**放电快，易渗漏

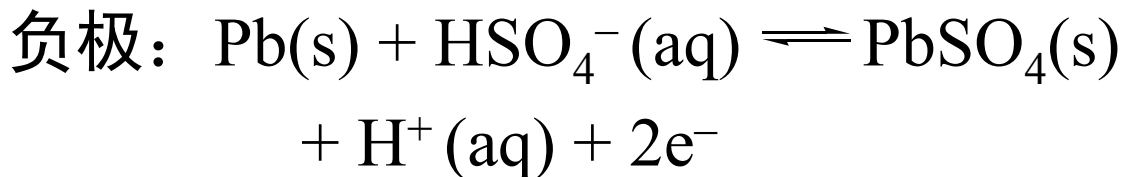
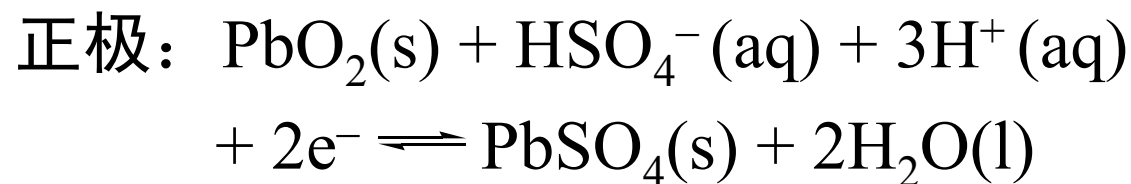
## 2. 铅酸蓄电池 (车载电池)



### ➤ 基本要求

瞬时电流高，可充电，12 V

### ➤ 电池反应

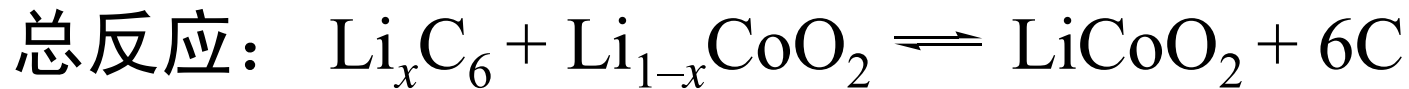
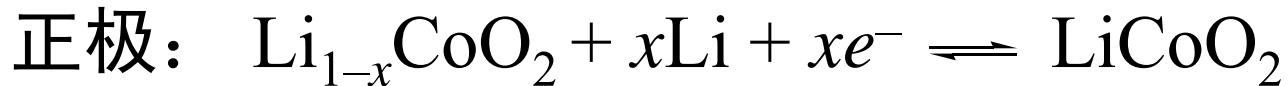
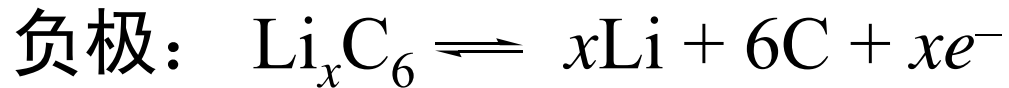


➤  $E^\theta_{\text{电池}} = 2.041 \text{ V}$ ，串联 6 个上述电池即可达到工作电压 12 V 的要求

### 3. 锂离子电池

- 1990 年，日本 Sony 公司开始生产锂离子电池

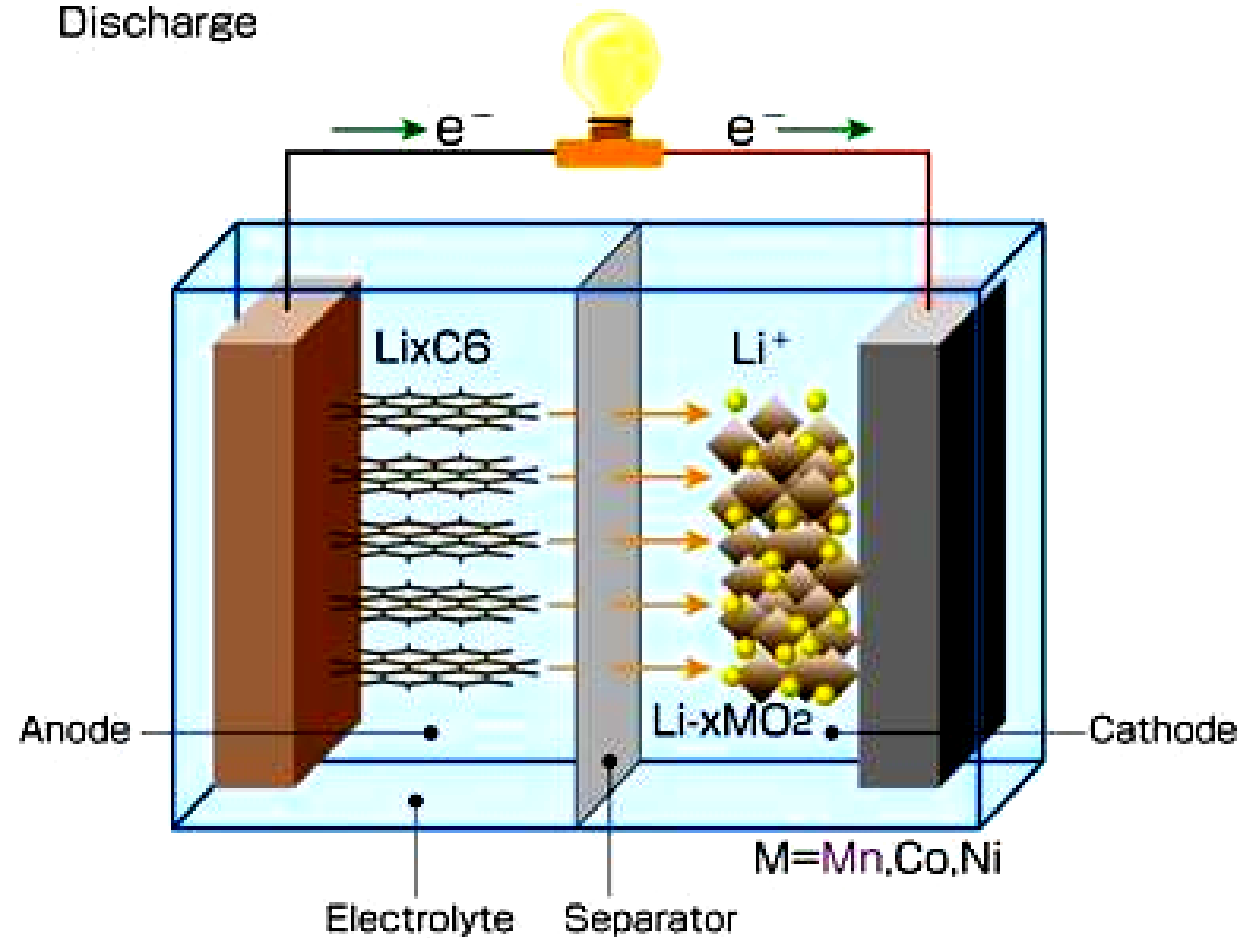
- **电池反应**



- **优点:** 电动势高 (3.6 V), 体积小, 重量轻, 比电容大, 记忆效应小
- **应用:** 计算器、电子表、照相机、手机、笔记本电脑

# 工作原理

Discharge



※Electron and Li-ion move reversely at charging



## 磷酸铁锂电池

- 1996 年，TU Austin 分校 John Goodenough 小组发明磷酸铁锂电池

WO2006130766–A2; US2007082267–A1; EP1929576–A2; CA2610706–A1; JP2008547157–W

- 2008 年，东京科技大学的山田淳夫 (Atsuo Yamada) 小组揭示了磷酸铁锂阴极的工作原理

*Nature Materials*, 2008, 7, 707.

## 4. 燃料电池



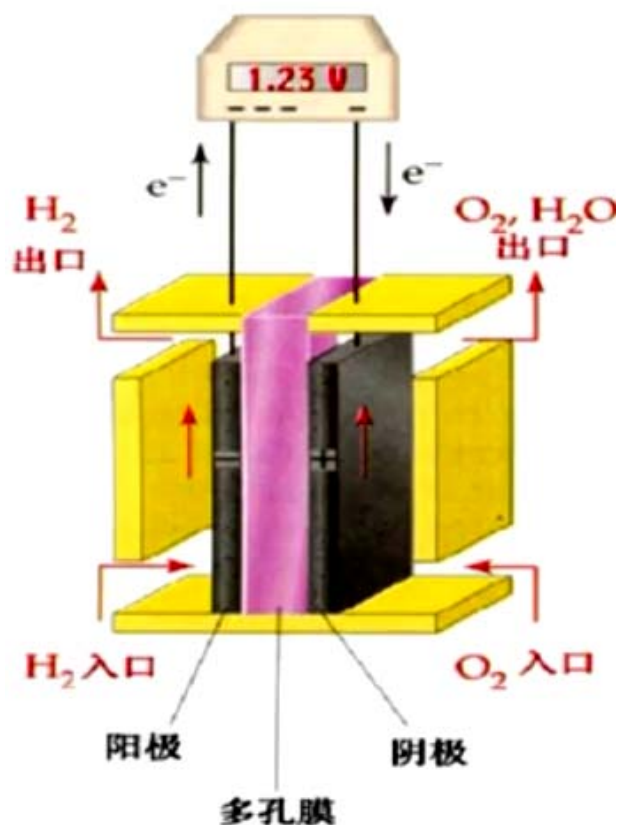
- 1843 年，英国人 W. Grove 提出**氢氧反应发电**的设想
- 20 世纪 60 年代，美国**阿波罗计划**开始使用氢氧燃料电池
- 应用：太空和军事，清洁能源
- 缺点：制造和维护成本高，体积较大

- 电池反应

正极:  $\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-(\text{aq})$

负极:  $2\text{H}_2(\text{g}) + 4\text{OH}^-(\text{aq}) \rightarrow 4\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 4\text{e}^-$

总反应:  $2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$



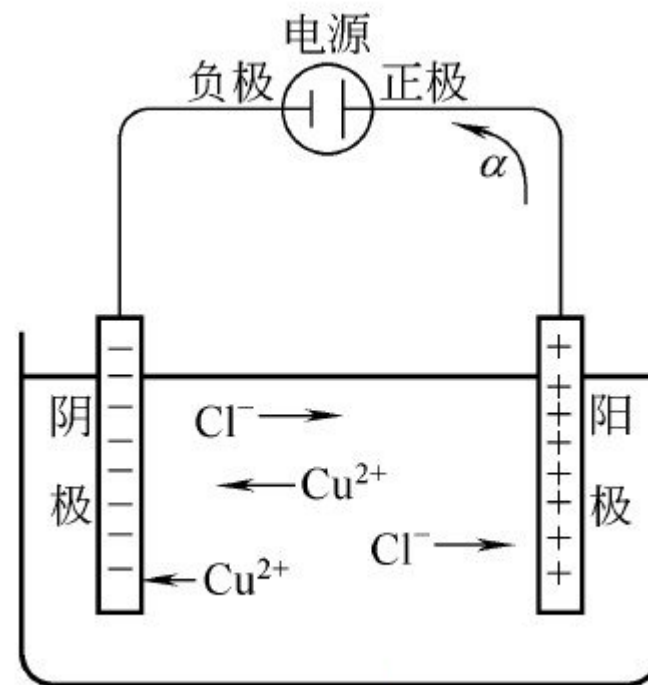
- 做功效率

燃料电池把**化学能直接转化为电能**，比火力发电把普通燃料经由**热能转化为电能**效率更高：一般，热机效率为 30~35%，燃料电池效率可达 60~70%，甚至 80%

## 7.5 电解与电化学技术

### 1. 电解装置与电解原理

电流通过电解质溶液 (或熔融液), 在电极上分别发生氧化还原反应称**电解**, 装置称**电解池**



电解池示意图

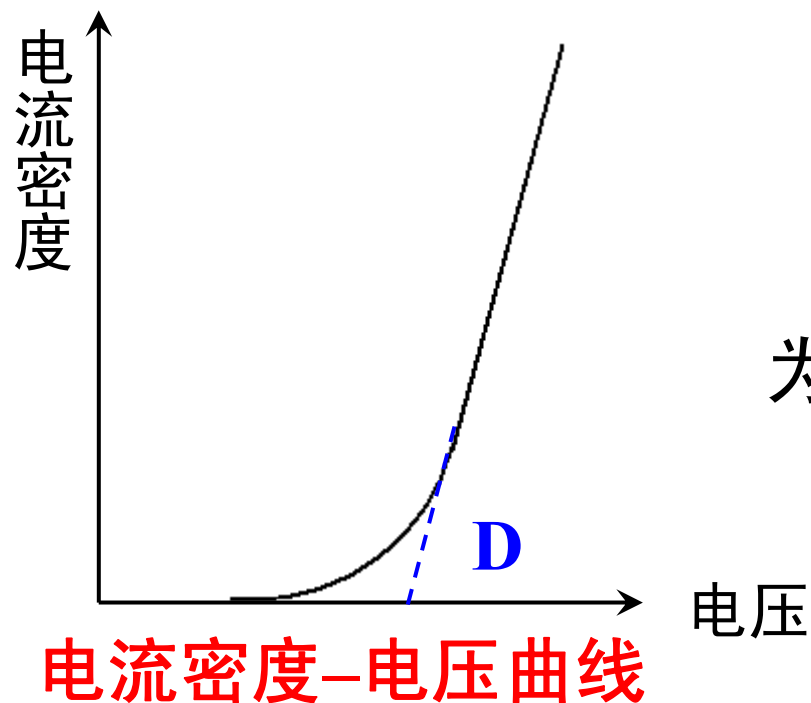
离子在电极上得失电子称**放电**

- **阳极**: 与电源正极相连, 负离子失电子, 或金属电极失电子, **氧化**反应
- **阴极**: 与电源负极相连, 正离子得电子, **还原**反应

## 2. 电解产物的判断

### ➤ 分解电压与超电压

使电流顺利通过电解质溶液、保证电解不断进行所需最低外加电压，称该电解池的**分解电压**



## 为什么需要分解电压？

由于电解产物在电极上形成**原电池**，产生反向电动势：要使电解进行，外加电压要克服此电动势，即**理论分解电压**

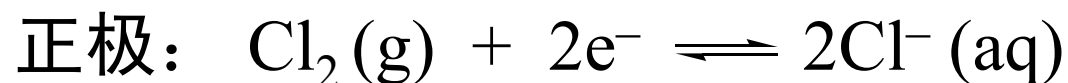
理论分解电压可用 Nernst 方程和电动势公式计算

$$E = E^{\theta} + \frac{0.0592}{n} \lg \frac{[\text{氧化态}]^a}{[\text{还原态}]^b}$$

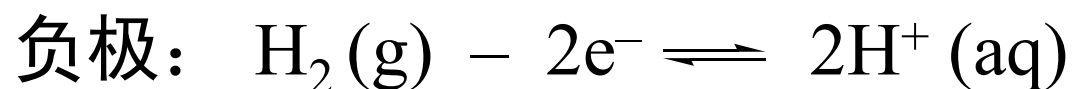
$$E = E(\text{正}) - E(\text{负})$$

**【例题1】** 以石墨为电极电解  $5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  NaCl 溶液,  $p(\text{Cl}_2) = p(\text{H}_2) = 100 \text{ kPa}$ , 其理论分解电压是多少?

解: 电解时, 阳极产生  $\text{Cl}_2$ , 阴极产生  $\text{H}_2$ , 它们组成原电池



$$\begin{aligned} E(\text{正}) &= E^\theta(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) + 0.0592/2 \lg \{ [p(\text{Cl}_2)/p^\theta] / [c(\text{Cl}^-)/c^\theta]^2 \} \\ &= 1.358 + 0.0592/2 \lg \{ 1/5^2 \} \\ &= 1.317 \text{ V} \end{aligned}$$



$$\begin{aligned} E(\text{负}) &= E^\theta(\text{H}^+/\text{H}_2) + 0.0592/2 \lg \{ [c(\text{H}^+)/c^\theta]^2 / [p(\text{H}_2)/p^\theta] \} \\ &= 0 + 0.0592/2 \lg (1 \times 10^{-7})^2 \\ &= -0.414 \text{ V} \end{aligned}$$

∴ 原电池电动势

$$E = E(\text{正}) - E(\text{负}) = 1.317 - (-0.414) = 1.731 \text{ V}$$

即以石墨为电极, 电解  $5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NaCl}$  溶液的理论分解电压



实际上，电解时所需外加电压 (**实际分解电压**)  
总是**大于理论分解电压**

**例如：**电解  $5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  NaCl 溶液实际所需外加电压是 2.2 V，不是 1.731 V

实际电解，总有一定电流通过电极和溶液，产生电化学反应，使电极离开平衡态，分解电压大于原电池电动势，称**电极极化**；二者差值，称**超电压**

## ➤ 影响电解产物的因素及规律

### 影响电解产物的因素

(1) 标准电极电势  $E^\theta$ : 决定电解产物的主要因素, 特别是电极为惰性材料, 离子浓度不太大,  $E^\theta$  可大致判断电解产物

阳极 (氧化反应): 放电的是  $E^\theta$  小的还原态

阴极 (还原反应): 放电的是  $E^\theta$  大的氧化态

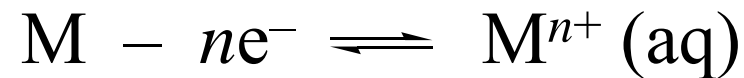
(2) 离子浓度：溶液中离子浓度越大，越有利于放电

$$E = E^{\theta} + \frac{0.0592}{n} \lg \frac{[\text{氧化态}]^a}{[\text{还原态}]^b}$$

金属离子、 $\text{H}^+$ ：一般为氧化态，浓度越大， $E \uparrow$ ，  
易在阴极放电；

负离子、 $\text{OH}^-$ ：一般为还原态，浓度越大， $E \downarrow$ ，  
易在阳极放电；

(3) 电极材料：以一般金属材料为阳极时，金属电极参与反应，如 Fe、Cu 和 Ag 为阳极



(4) 放电物质在电极上的极化

∴ 要确定电极上最终产物，必须对上述因素综合考虑分析

**【例题2】**以石墨为电极，电解  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  稀溶液，两电极上所得产物是什么？

解：石墨是惰性材料，不参与电极反应

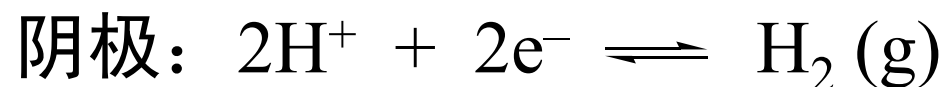
溶液中有四种离子： $\text{Na}^+$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{H}^+$ 、 $\text{OH}^-$

可能在阴极放电的离子： $\text{Na}^+$  和  $\text{H}^+$

$$E^\theta (\text{Na}^+/\text{Na}) = -2.71 \text{ V}, \quad E^\theta (\text{H}^+/\text{H}_2) = 0 \text{ V}$$

虽然  $c(\text{Na}^+) \gg c(\text{H}^+)$ ，但  $c$  对  $E$  影响小，

$$\text{且 } E^\theta (\text{H}^+/\text{H}_2) \gg E^\theta (\text{Na}^+/\text{Na})$$

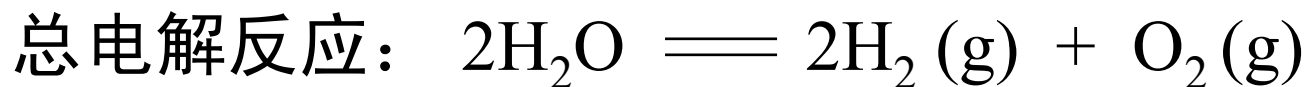
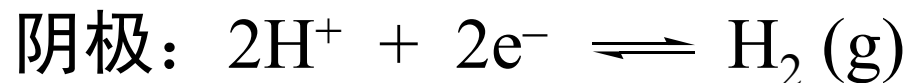
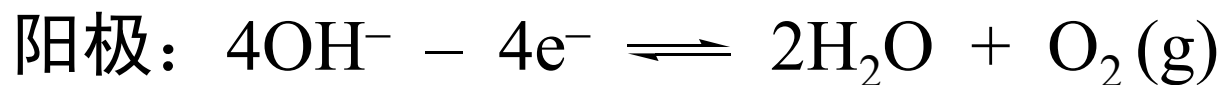


可能在阳极放电的离子： $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{OH}^-$

$$E^\theta (\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-}) = 2.010 \text{ V}, \quad E^\theta (\text{O}_2/\text{OH}^-) = 0.401 \text{ V}$$

$c(\text{SO}_4^{2-}) \gg c(\text{OH}^-)$ , 但  $c$  对  $E$  影响小,  $\text{SO}_4^{2-}$  放电困难

$$\text{且} \quad E^\theta (\text{O}_2/\text{OH}^-) \ll E^\theta (\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-})$$



**此过程实质是水的电解,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  提高导电性能**

**【例题3】**以铂做电极，电解 NaCl 饱和溶液，两电极上所得产物是什么？

解：铂是惰性材料，不参与电极反应

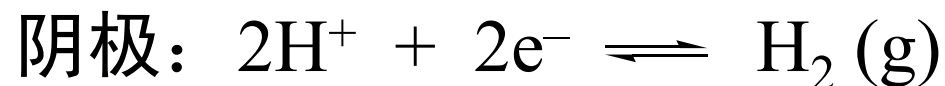
溶液中有四种离子：Na<sup>+</sup>、Cl<sup>-</sup>、H<sup>+</sup>、OH<sup>-</sup>

可能在阴极放电的离子：Na<sup>+</sup> 和 H<sup>+</sup>

$$E^{\theta}(\text{Na}^{+}/\text{Na}) = -2.71 \text{ V}, \quad E^{\theta}(\text{H}^{+}/\text{H}_2) = 0 \text{ V}$$

虽然  $c(\text{Na}^{+}) \gg c(\text{H}^{+})$ ，但  $c$  对  $E$  影响小，

$$\text{且 } E^{\theta}(\text{H}^{+}/\text{H}_2) \gg E^{\theta}(\text{Na}^{+}/\text{Na})$$



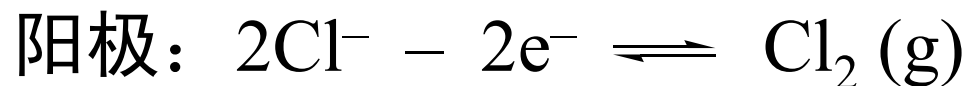
可能在阳极放电的离子： $\text{Cl}^-$  和  $\text{OH}^-$

$$E^\theta (\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1.358 \text{ V}, \quad E^\theta (\text{O}_2/\text{OH}^-) = 0.401 \text{ V}$$

据前一题分析，阳极理应发生  $\text{OH}^-$  放电，生成  $\text{O}_2(\text{g})$

但电极材料对析出  $\text{O}_2$  的超电势比析出  $\text{Cl}_2$  大的多

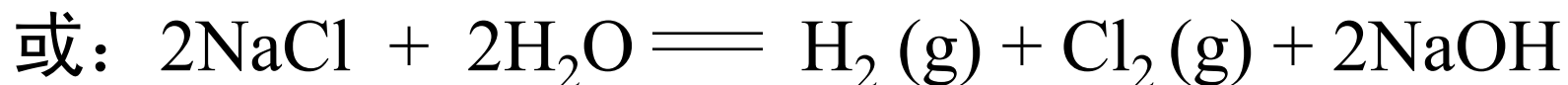
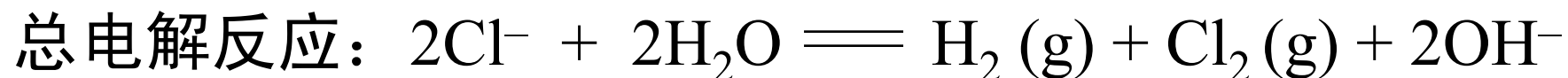
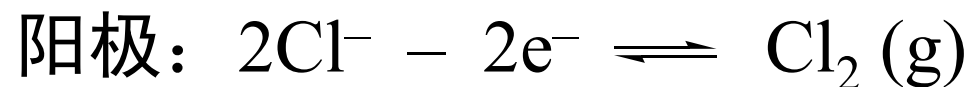
$\therefore \text{Cl}^-$  在阳极放电，生成  $\text{Cl}_2(\text{g})$



由于  $\text{H}^+$  放电破坏了水的离解平衡，在阴极  $\text{OH}^-$  过量，从而形成  $\text{NaOH}$



电解饱和 NaCl 溶液:



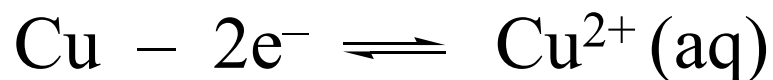
在两极上分别得到  $\text{H}_2$  和  $\text{Cl}_2$ ，溶液中产生 NaOH (烧碱)，电化学**氯碱工业**的基本化学原理

【例题4】以铜做电极，电解  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  溶液，两电极上所得产物是什么？

解：以铜做电极材料，阴极上还是  $\text{H}^+$  放电得到  $\text{H}_2(\text{g})$

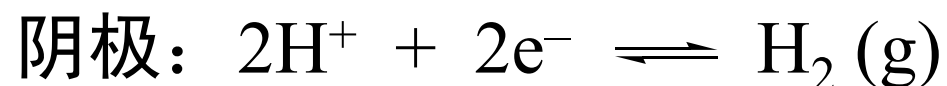
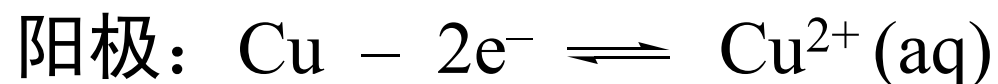


可能在阳极放电的离子：除了  $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{OH}^-$ ，还有  $\text{Cu}$



$$E^\theta(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-}) = 2.010 \text{ V}, \quad E^\theta(\text{O}_2/\text{OH}^-) = 0.401 \text{ V}$$

$$E^\theta(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0.3419 \text{ V}$$



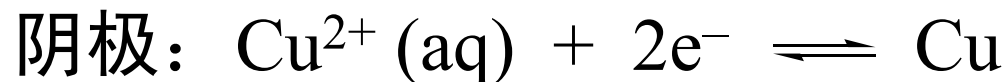
此电解过程，随电解反应进行，电解液的成分逐渐变化，情况变得比较复杂，此处不再讨论

【例题5】以铜做电极，电解  $\text{CuSO}_4$  溶液，两电极上所得产物是什么？

解：溶液中有四种离子： $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{H}^+$ 、 $\text{OH}^-$

可能在阴极放电的离子： $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{H}^+$

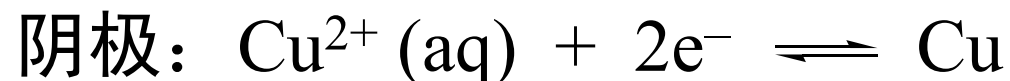
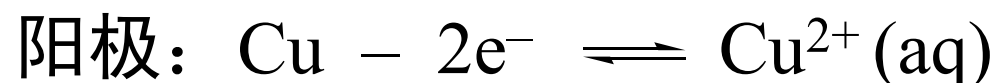
$$E^\theta (\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0.3419 \text{ V}, \quad E^\theta (\text{H}^+/\text{H}_2) = 0 \text{ V}$$



可能在阳极放电的离子： $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{OH}^-$  和  $\text{Cu}$

$$E^\theta (\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-}) = 2.010 \text{ V}, \quad E^\theta (\text{O}_2/\text{OH}^-) = 0.401 \text{ V}$$

$$E^\theta (\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0.3419 \text{ V}$$



## 确定电解产物的规律

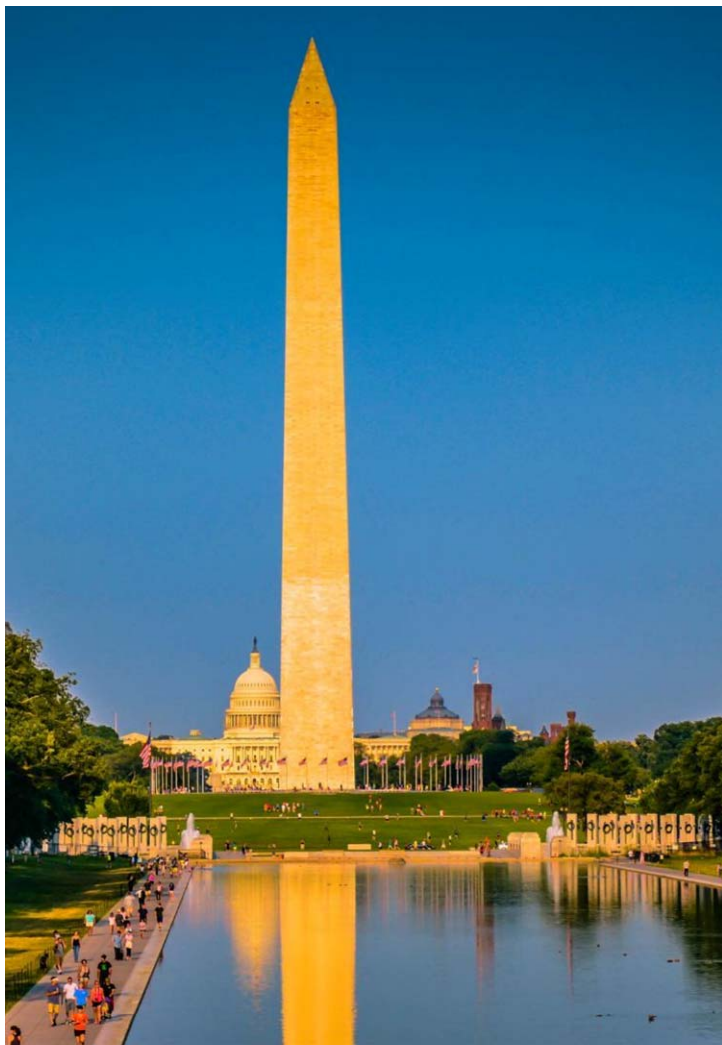
### 阴极产物

- (1) 电解**盐溶液**，若金属离子对应电对  $E^\theta$  很小 (电极电势表中 Al 前金属)，阴极得  $H_2$ ；若金属离子对应电对  $E^\theta$  大于或稍小于零 (电极电势表中 Al 后金属，如  $Zn^{2+}$ 、 $Fe^{2+}$ 、 $Ni^{2+}$ 、 $Sn^{2+}$ 、 $Pb^{2+}$  等)，阴极析出金属
- (2) 若电解  $Na^+$ 、 $Mg^{2+}$  或  $Al^{3+}$  **熔融盐** (某些氧化物)， $Na^+$ 、 $Mg^{2+}$  或  $Al^{3+}$  放电，析出金属，制活泼金属通法

## 阳极产物

- (1) 阳极为惰性电极，溶液巾存在着硫化物、卤化物(氟化物除外)的简单离子，阳极得到硫单质和卤素
- (2) 阳极材料为一般金属 (除 Pt、Au 等惰性金属外)，则发生阳极溶解，生成金属离子
- (3) 若溶液中只存在如  $\text{SO}_4^{2-}$  类难被氧化的含氧酸根离子，在阳极上  $\text{OH}^-$  放电析出  $\text{O}_2$

## 华盛顿纪念碑



- 为纪念美国首任总统 George Washington 而建造的，1885 年初全部落成
- 1886 年，美国的 Hall 和法国的 Heroult 分别申请**冰晶石-氧化铝熔盐电解法制铝**的专利，得到批准；100 多年来，唯一的工业炼铝方法，沿用至今



### 3. 电化学技术

将电解原理具体应用于工业生产实践中所形成的工业技术称为**电化学技术**

#### ➤ 电镀

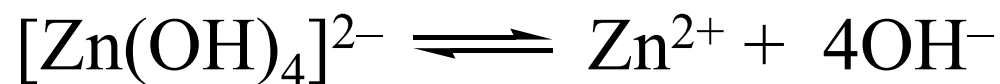
应用电解的方法将一种金属覆盖到另一种金属表面的过程

常用镀锌、合金镀、复合材料镀、电刷镀、化学镀等方法

## 镀锌

将金属制件 (被镀件) 作阴极，锌板作阳极进行电解；为了使镀层结晶细致、厚薄均匀、与基体结合牢固，电镀液通常用配合物如碱性锌酸盐、或氰化物等镀锌

因为碱性锌酸盐可解离出少量的  $\text{Zn}^{2+}$ ：



由于  $\text{Zn}^{2+}$  浓度较低，故使金属晶体在镀件上析出时晶核生长速率小，有利于新晶核生长，而得到致密、均匀的光滑镀层



镀锌板



镀锌丝

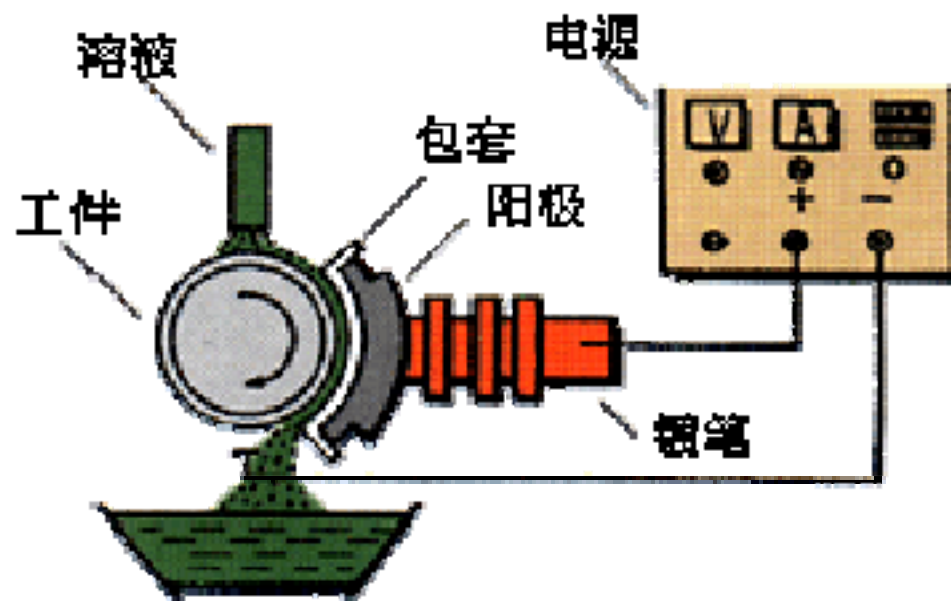
## 合金镀

通过加入配体以形成不同配合物的方法，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、三种金属离子，可按设计者要求，同时沉积在作阴极的工件表面，形成合金镀层

## 条件

形成合金镀层的各金属离子间的电极电势相差不要太大

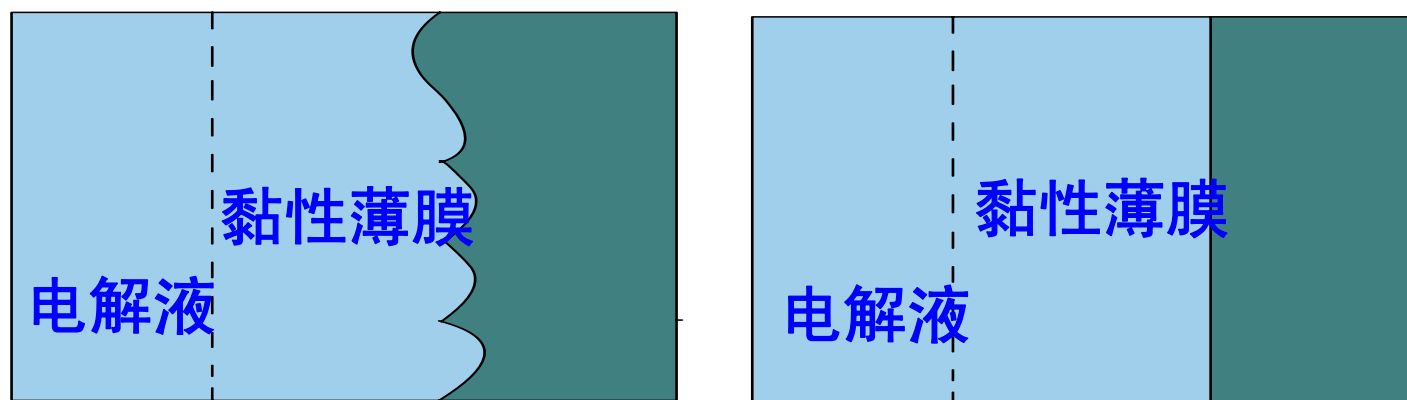
## 电刷镀



用裹有包套的阳极 (称镀笔), 吸饱镀液, 与工件 (阴极) 直接接触, 在阳极与阴极的相对运动中, 获得性能良好的镀层

## ➤ 电抛光

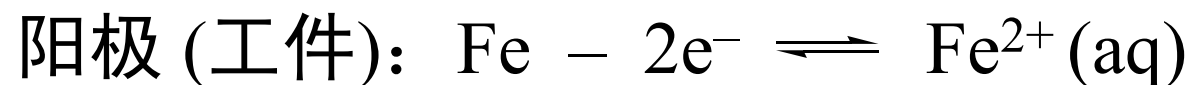
利用电解作用进行抛光，使金属获得平滑和有光泽的金属表面



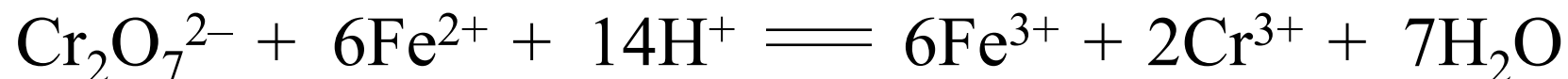
## 原理

阳极金属表面上凸出部分在电解过程中的溶解速率大于凹入部分的溶解速率，经一段时间电解可使表面平滑而有光泽

对钢铁件进行电抛光，用铅板做阴极，在含有磷酸、硫酸、铬酐的电解液中进行电解

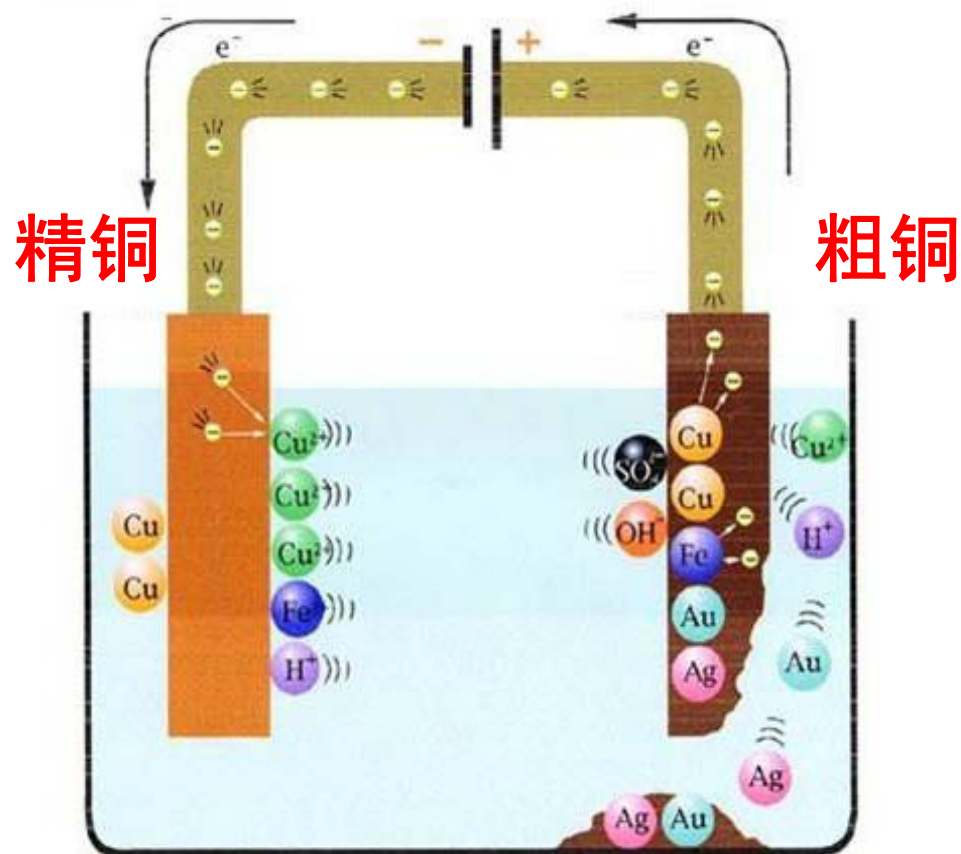


阳极生成的  $\text{Fe}^{2+}$  与溶液中的  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  发生氧化还原反应



生成的  $\text{Fe}^{3+}$  与溶液中的  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  结合生成  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$  和  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  黏性薄膜，覆盖在工件的表面

## ➤ 电解加工



阳极反应:  $\text{Cu (粗铜)} - 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+}$

阴极反应:  $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu (精铜)}$

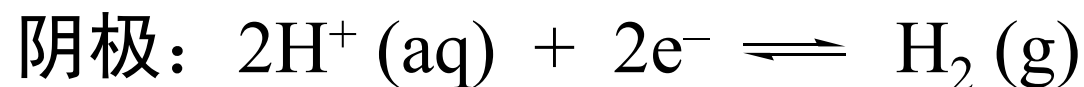
总反应:  $\text{Cu (粗铜)} \rightleftharpoons \text{Cu (精铜)}$



## ➤ 铝阳极氧化

金属在电解液中作为阳极，使金属表面形成几十至几百微米致密氧化膜的过程

**特点：**使金属防蚀、耐磨、绝缘、吸附性强



## 6.6 金属的腐蚀和防护

### 1. 金属的腐蚀

当金属和周围介质接触时，由于发生化学和电  
化学作用而引起的破坏叫做**金属腐蚀**

按作用机理不同，金属腐蚀分为：**化学腐蚀**，  
**电化学腐蚀**

## ➤ 化学腐蚀

单纯由化学作用引起的腐蚀称**化学腐蚀**

例：金属与空气中的  $O_2$ 、 $Cl_2$  和  $H_2S$  等气体的作用；  
银在  $I_2$  蒸气中的反应

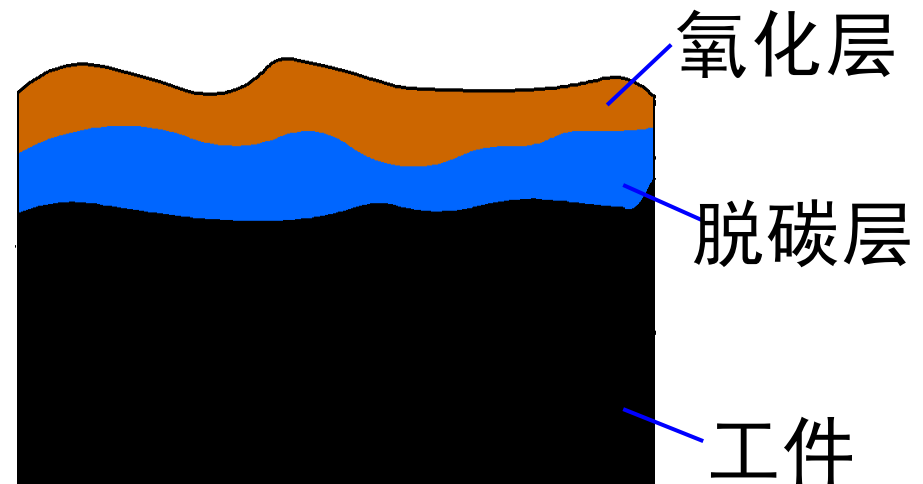
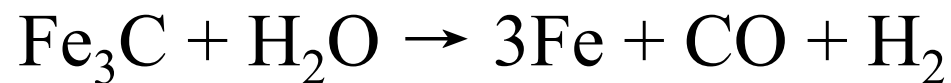
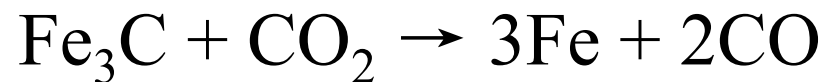
**特点：**

腐蚀过程无电流产生，腐蚀产物直接在腐蚀性介质与金属接触的表面生成

## ✓ 化学腐蚀的影响因素

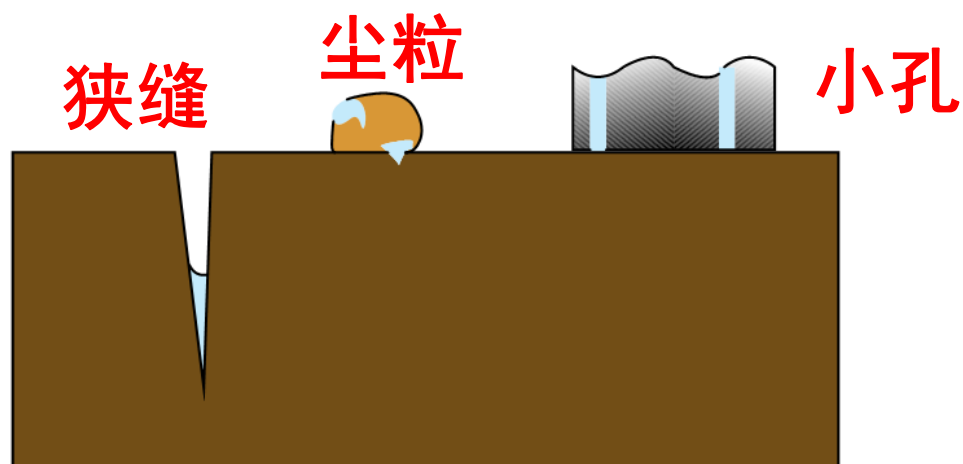
金属的性质、腐蚀介质的浓度和温度

**例如：**铁在800~1000 °C时显著氧化，生成氧化层，并发生脱碳现象



## ➤ 电化学腐蚀

金属在潮湿空气或电解质溶液、海水等条件下发生氧化还原反应而引起的腐蚀，称**电化学腐蚀**



空气中水份的凝聚

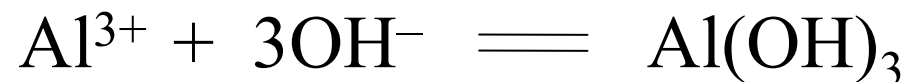
## ✓ 金属电化学腐蚀的机理

与原电池原理相同：但通常把腐蚀中的电池与一般原电池相区别，称**腐蚀电池**，是一种自发的短路的原电池

**习惯**上把腐蚀电池的**负极** (失电子被氧化的电极) 称**阳极**，把**正极** (得电子被还原的电极) 称**阴极**

# 宏观电池

The diagram illustrates the anodic dissolution of aluminum in a basic solution. The central electrode is copper (Cu), and the surrounding electrolyte is aluminum hydroxide (Al(OH)<sub>3</sub>). The anodic reaction is  $\text{Al} + 3\text{OH}^- \rightarrow \text{Al(OH)}_3 + 3\text{e}^-$ . The cathodic reaction is  $3\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow \frac{3}{2}\text{H}_2$ . The diagram shows the flow of electrons from the aluminum electrode to the copper electrode, and the migration of ions in the electrolyte.



## 微观电池

微观电池无明显分立的两极，肉眼不能分辨

### 特点：

- (1) 形成的微电池数目，电极多，两极间的距离近；
- (2) 腐蚀速率很快，腐蚀程度严重

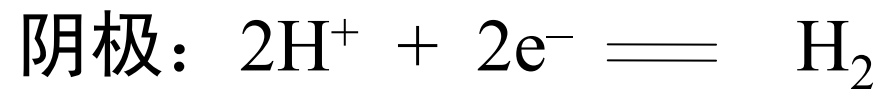
### 分类：

根据在阴极上获得电子的物质的不同可分成析氢腐蚀、吸氧腐蚀、差异充气腐蚀



## ✓ 析氢腐蚀

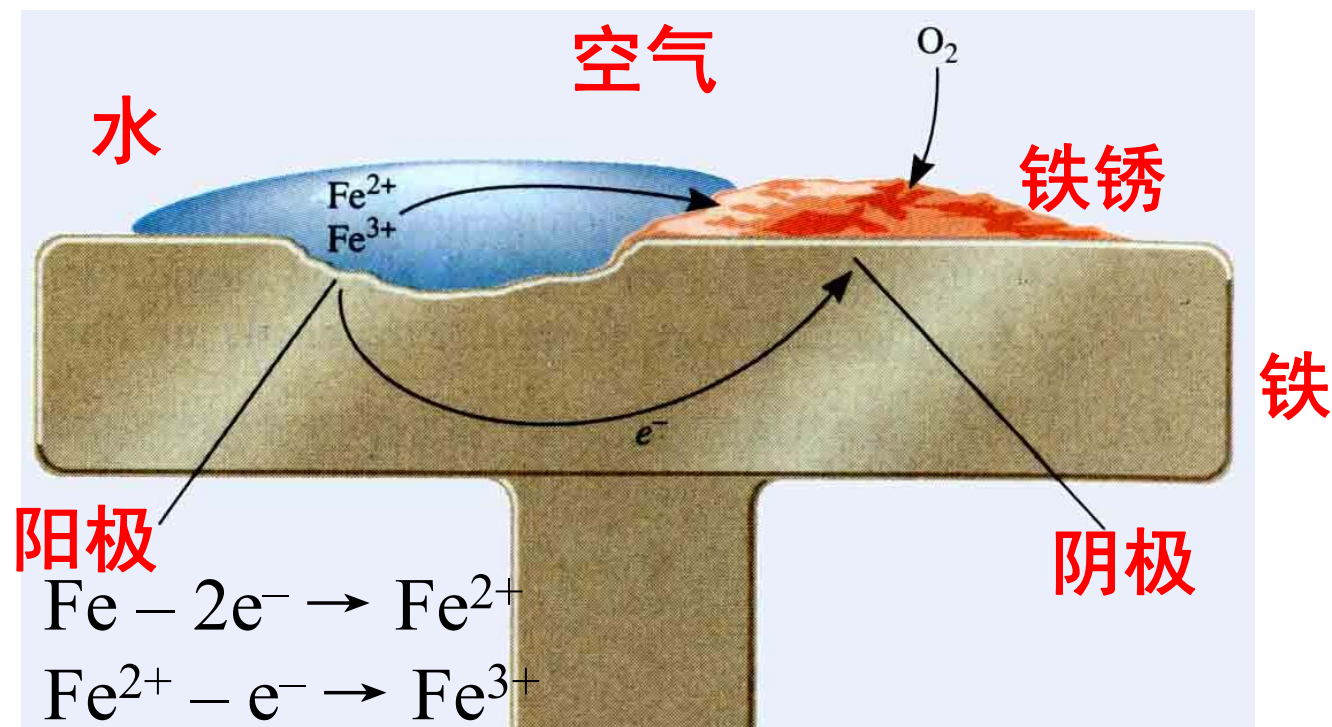
腐蚀过程中阴极上有氢气析出的腐蚀



## ✓ 吸氧腐蚀

阴极:  $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 4\text{OH}^-$

阳极:  $\text{M} - n\text{e}^- \rightleftharpoons \text{M}^{n+}$

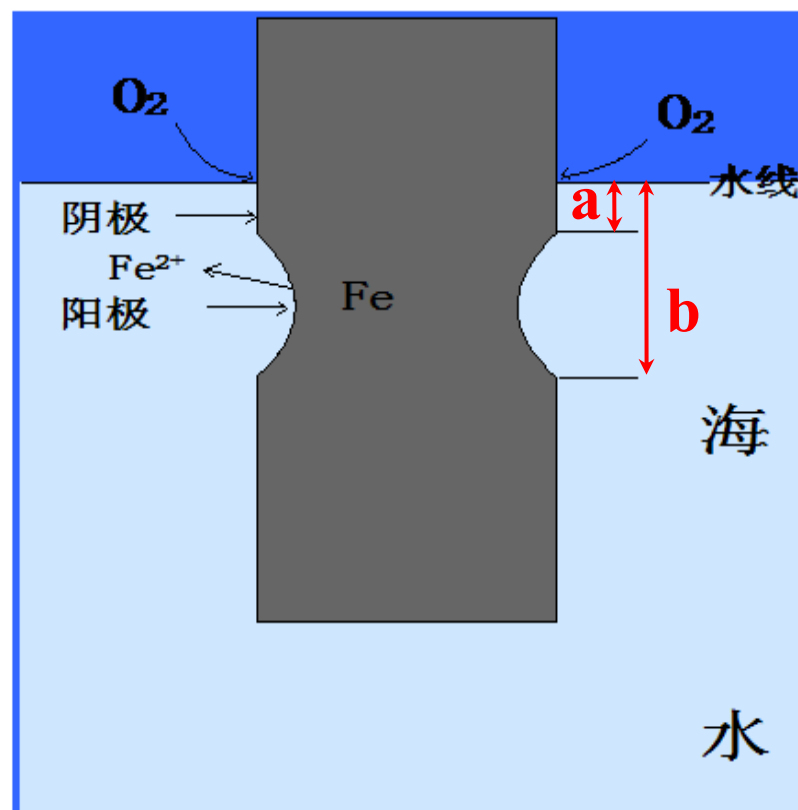


## ✓ 差异充气腐蚀

金属吸氧腐蚀的一种形式，是由于在金属表面氧气分布不均匀引起的

半浸在海水中的金属

- 在金属**浸入面**：氧的扩散途径短，氧浓度高；
- 在水的**内部**：氧的扩散途径长，氧浓度低



根据电极反应：



$$E(\text{O}_2 / \text{OH}^-) = E^\theta(\text{O}_2 / \text{OH}^-) + 0.0592/4 \cdot$$

$$\lg \{ [p(\text{O}_2)/p^\theta] / [c(\text{OH}^-)/c^\theta]^4 \}$$

氧气分压大处，相应的电极电势大；

氧气分压小处，相应的电极电势小

水边缘的 Fe 为阴极:  $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 4\text{OH}^-$

水内部的 Fe 为阳极:  $\text{Fe} - 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$

$\text{Fe}^{2+}$  向水滴边缘移动, 形成  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ , 进一步被空气氧化成  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  及其脱水产物  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (是红褐色铁锈的主要成分)

差异充气腐蚀是金属腐蚀中常见的现象, 如:  
埋在地下的金属管道的腐蚀、海水对船坞的水线腐蚀等

## ➤ 金属腐蚀速率

- 内部因素

金属性质：金属越活泼，标准电极电势越低，  
越易腐蚀

金属所含杂质：金属活泼，金属腐蚀；  
杂质活泼，杂质腐蚀

- 外界因素

相对湿度，温度，空气中污染物，介质酸碱性

## 2. 金属的防蚀

### ➤ 改善金属本质

根据不同用途选择不同材料组成耐蚀金；或在金属中添加合金元素，提高耐蚀性

### ➤ 形成保护层

工业上普遍应用的保护层有非金属保护层和金属保护层两大类，一般用化学方法、物理方法和电化学方法实现

## ✓ 金属磷化处理

钢铁制品去油、除锈后，放入特定组成的磷酸盐液中浸泡，即可在金属表面形成一层不溶于水的磷酸盐薄膜，称**磷化处理**

## ✓ 金属氧化处理

钢铁制品加入到  $\text{NaOH}$  和  $\text{NaNO}_3$  的混合液中，加热处理，其表面即可形成一层蓝色  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  氧化膜，称**发蓝处理**，常用于精密仪器部件的处理



## ✓ 非金属涂层

用非金属物质涂覆在金属表面上形成保护层

## ✓ 金属保护层

以一种金属镀在被保护的另一种金属制品表面上形成保护镀层，前一种金属称镀层金属

## ➤ 改善腐蚀环境 — 缓蚀剂法

在腐蚀介质中，添加少量能降低腐蚀速率的物质来防止腐蚀的方法叫**缓蚀剂法**，所加物质称**缓蚀剂**，可分为无机缓蚀剂和有机缓蚀剂

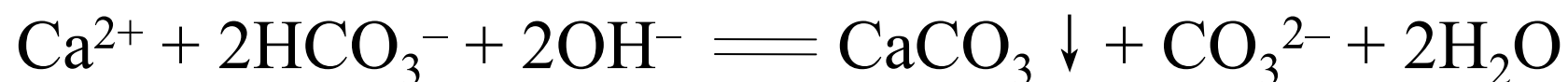
### (1) 无机缓蚀剂

在中性介质中使用： $\text{NaNO}_2$ 、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  等

在碱性介质中使用： $\text{NaNO}_2$ 、 $\text{NaOH}$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  等

## ✓ 无机缓蚀剂作用原理

$\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  在碱性介质中发生如下反应：



生成的难溶碳酸盐覆盖于阳极表面，成为具有保护性的薄膜，阻滞了阳极反应，降低了金属的腐蚀速率

## (2) 有机缓蚀剂

在酸性介质中，通常使用有机缓蚀剂：如琼脂、糊精、动物胶、六次甲基四胺，以及含氮、硫的有机物等

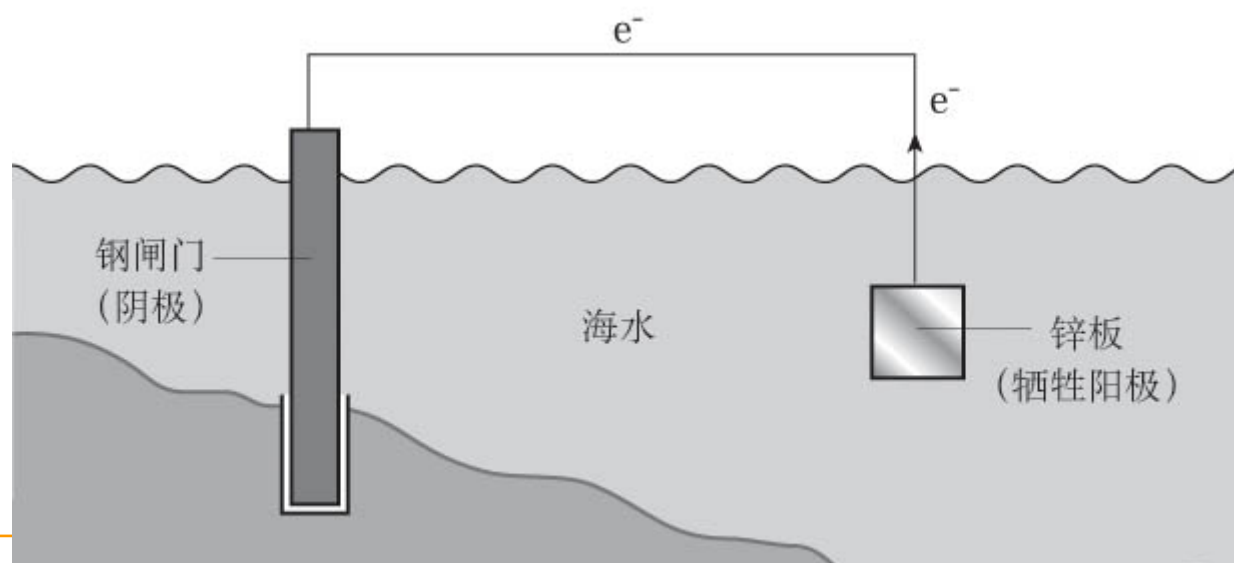
### ✓ 有机缓蚀剂作用原理

金属将缓蚀剂的离子或分子吸附在表面，形成一层难溶而腐蚀性介质又难透过的保护膜，阻碍了 $\text{H}^+$ 得电子的阴极反应，因而减慢了腐蚀

## ➤ 电化学保护法

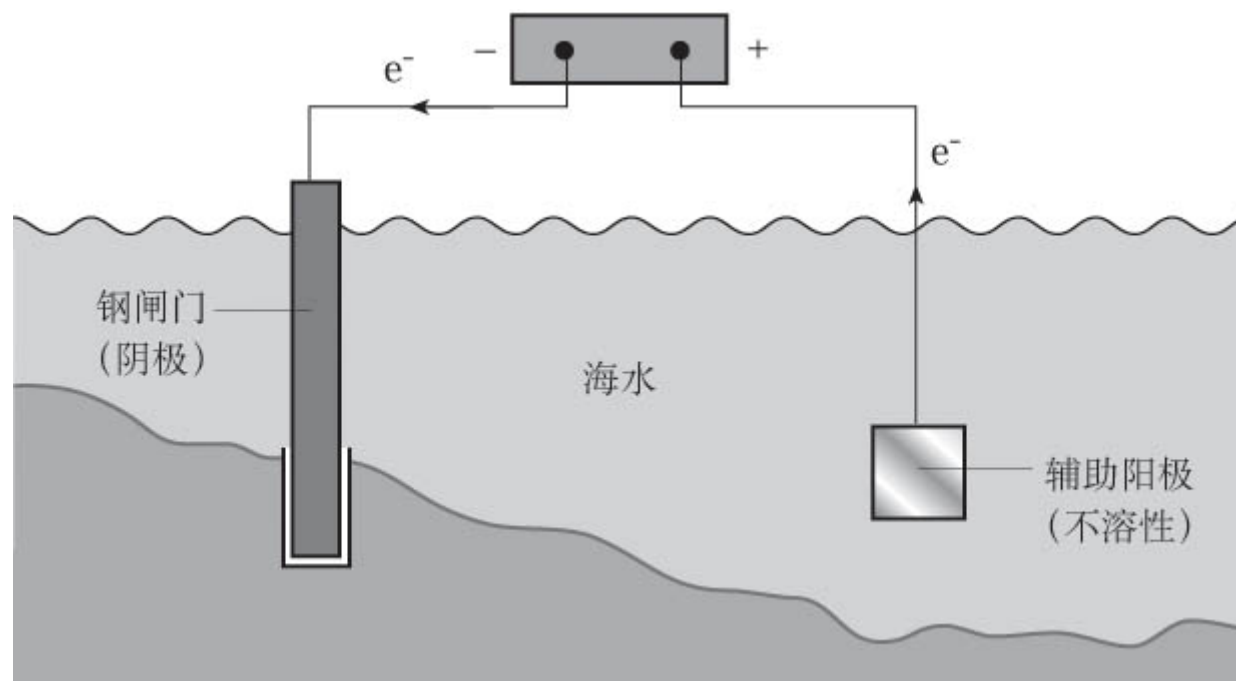
### (1) 牺牲阳极保护法

用较活泼的金属或合金做阳极，固定在被保护金属上，形成腐蚀电池，被保护金属做阴极而得到保护，一般常用材料有铝、锌及其合金



## (2) 外加电流法

将被保护金属与另一附加电极作为电解池的两极，被保护的金属作为阴极，在外加直流电作用下阴极得到保护



### (3) 阳极电保护法

将被保护的金属接到外加电源的正极，使被保护的金属进行阳极极化，使其电极电势变大，使金属钝化而得到保护

采用氧化剂处理也可以使金属钝化，如浓  $\text{HNO}_3$ 、 $\text{AgNO}_3$ 、 $\text{HClO}_3$ 、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 、 $\text{KMnO}_4$ 等

## 第七章 小结

### ■ 1. 原电池

装置、原理、常用电极和符号、电极与电池反应

### ■ 2. 电极电势

双电层理论；(标准) 电极电势；(标准) 电动势

### ■ 3. 原电池热力学 (重点)

Nernst 方程；计算电极电势/电动势；

标准电极电势比较氧化、还原能力强弱；

判断氧化还原反应进行方向；

标准电极电势/电动势、标准平衡常数间的换算



---

## ■ 4. 新型电池

碱性电池，铅酸蓄电池，锂离子电池，燃料电池

## ■ 5. 电解与电化学技术

电解原理，**电解产物判断**，电解技术应用

## ■ 6. 金属的腐蚀与防护

**电化学腐蚀基本原理**，常用防腐蚀方法