

第七章 电化学

主要内容

- 电化学的基本概念和法拉第定律
- 离子的电迁移和迁移数
- 电导
- 强电解质溶液理论简介

7.1 电化学的基本概念和法拉第定律

(1) 基本概念

- 研究对象
- 电化学用途
- 两类导体
- 正极、负极
- 阴极、阳极
- 原电池
- 电解池
- 电流效率
- 电化学研究对象

(2) 法拉第定律

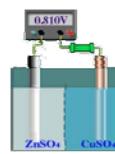
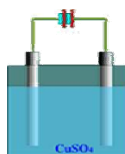
- 定律的文字表示
- 法拉第常数
- 定律的数学式
- 粒子的基本单元
- 例题

电化学主要是研究电能和化学能之间的相互转化及转化过程中有关规律的科学。

电化学的用途

1. 电解 精炼和冶炼有色金属和稀有金属；

电解法制备化工原料；
电镀法保护和美化金属；
还有氧化着色等。



2. 电池 汽车、宇宙飞船、照明、通讯、

生化和医学等方面都要用不同类型的化学电源。

3. 电分析

4. 生物电化学

● 两类导体

1. 第一类导体，又称电子导体，如金属、石墨等。

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

2. 第二类导体，又称离子导体，如电解质溶液、熔融电解质等。

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

*固体电解质，也属于离子导体，但它导电的机理比较复杂，导电能力不高，本章以讨论电解质水溶液为主。

● 正极、负极

正极：电势高的极称为正极，电流从正极流向负极。在原电池中正极是阴极；在电解池中正极是阳极。

负极：电势低的极称为负极，电子从负极流向正极。在原电池中负极是阳极；在电解池中负极是阴极。

● 阴极、阳极

阴极：(Cathode) 发生还原作用的极称为阴极，在原电池中，阴极是正极；在电解池中，阴极是负极。

阳极：(Anode) 发生氧化作用的极称为阳极，在原电池中，阳极是负极；在电解池中，阳极是正极。

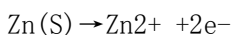
● 离子迁移方向

离子迁向阳极 Anion \rightarrow Anode

阳离子迁向阴极 Cation \rightarrow Cathode

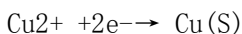
● 原电池 (galvanic cell)

Zn 电极：



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

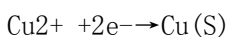
Cu 电极：



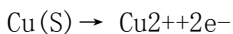
发生还原作用，是阴极。电流由 Cu 极流向 Zn 极，Cu 极电势高，是正极。

电解池 (electrolytic cell)

电极①：与外电源负极相接，是负极。发生还原反应，是阴极。



电极②：与外电源正极相接，是正极。发生氧化反应，是阳极。



电流效率

表示式

(1)

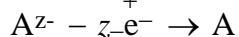
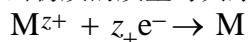
表示式

(2)

法拉第定律的文字表述 Faraday's Law

1. 在电极界面上发生化学变化物质的质量，与通入的电量成正比。

2. 通于若干个电解池串联的线路中，当所取的基本粒子的荷电数相同时，在各个电极上发生反应的物质，其物质的量相同，析出物质的质量与其摩尔质量成正比。



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

$$n = \frac{Q}{zF}$$

$$Q = nzF$$

电极上发生反应的物质的质量 m 为：

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

法拉第常数：法拉第常数在数值上等于 1 mol 元电荷的电量。已知元电荷电量为

$$F = L \cdot e$$

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

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

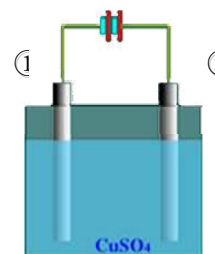
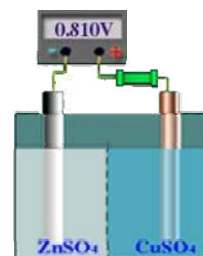
$$\approx 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$$

例题：

解法一

取基本粒子荷单位电荷：即

$$\begin{aligned} (1) \quad Q = nzF &= \frac{1.20 \text{ g}}{197.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} / 3} \times 1 \times 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 1763 \text{ C} \end{aligned}$$



$$(2) t = \frac{Q}{I} = \frac{1763 \text{ C}}{0.025 \text{ A}} = 7.05 \times 10^4 \text{ s}$$

$$(3) n(\text{O}_2) = \frac{1}{4} \times n\left(\frac{1}{3}\text{Au}\right) \\ = \frac{1}{4} \times \frac{1.20 \text{ g}}{197.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} / 3} = 4.57 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

解法二

取基本粒子荷 3 个基本电荷：即 Au，

$$(1) Q = nzF = \frac{1.20 \text{ g}}{197.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} \times 3 \times 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1} \\ = 1763 \text{ C}$$

(2) t 同上

$$(3) n(\text{O}_2) = \frac{3}{4} \times n(\text{Au}) \\ = \frac{3}{4} \times \frac{1.20 \text{ g}}{197.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 4.57 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

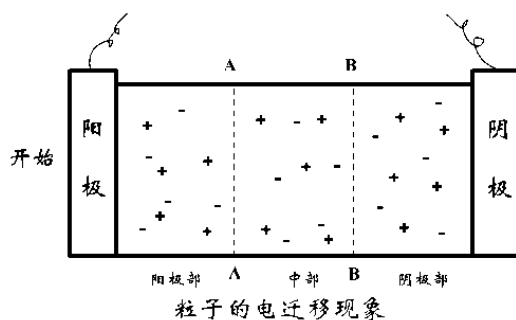
法拉第定律的意义

1. 是电化学上最早的定量的基本定律，揭示了通入的电量与析出物质之间的定量关系。
2. 该定律在任何温度、任何压力下均可以使用。
3. 该定律的使用没有什么限制条件。

7.2 离子的电迁移和迁移数

- 离子的电迁移现象
- 电迁移率和迁移数
- 离子迁移数的测定
- 离子的电迁移现象

设想在两个惰性电极之间有想象的平面 AA 和 BB，将溶液分为阳极部、中部及阴极部三个部分。假定未通电前，各部均含有正、负离子各 5 mol，分别用+、-号代替。

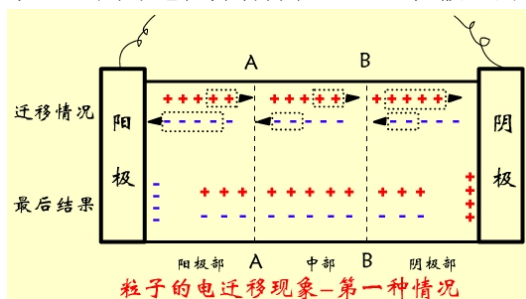


设离子都是一价的，当通入 4 mol 电子的电量时，阳极上有 4 mol 负离子氧化，阴极上有 4 mol 正离子还原。

两电极间正、负离子要共同承担 4 mol 电子电量的运输任务。

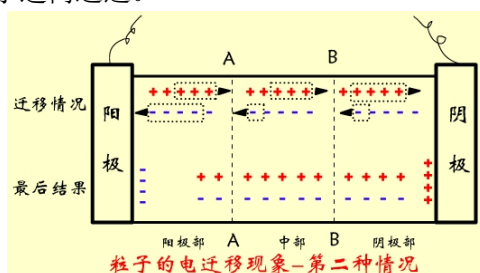
现在离子都是一价的，则离子运输电荷的数量只取决于离子迁移的速度。

1. 设正、负离子迁移的速率相等，，则导电任务各分担 2mol，在假想的 AA、BB 平面上各有 2mol 正、负离子逆向通过。



当通电结束，阴、阳两极部溶液浓度相同，但比原溶液各少了 2mol，而中部溶液浓度不变。

2. 设正离子迁移速率是负离子的三倍，则正离子导 3mol 电量，负离子导 1mol 电量。在假想的 AA、BB 平面上有 3mol 正离子和 1mol 负离子逆向通过。



通电结束，阳极部正、负离子各少了 3mol，阴极部只各少了 1mol，而中部溶液浓度仍保持不变。离子电迁移的规律：

1. 向阴、阳两极迁移的正、负离子物质的量总和恰好等于通入溶液的总电量。

$$2. \frac{\text{阳极部电解质物质的量的减少}}{\text{阴极部电解质物质的量的减少}} = \frac{\text{正离子所传导的电量}(Q_+)}{\text{负离子所传导的电量}(Q_-)} = \frac{\text{正离子的迁移速率}(r_+)}{\text{负离子的迁移速率}(r_-)}$$

如果正、负离子荷电量不等，如果电极本身也发生反应，情况就要复杂一些。

● 离子的电迁移率

离子在电场中运动的速率用公式表示为：

$$r_+ = U_+ (dE / dl)$$

$$r_- = U_- (dE / dl)$$

式中 U 为电位梯度，比例系数 r_+ 和 r_- 分别称为正、负离子的电迁移率，又称为离子淌度 (ionic mobility)，即相当于单位电位梯度时离子迁移的速率。它的单位是 $\text{cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$ 。

电迁移率的数值与离子本性、电位梯度、溶剂性质、温度等因素有关，可以用界面移动法测量。

离子迁移数的定义

把离子 B 所运载的电流与总电流之比称为离子 B 的迁移数 (transference number) 用符号 t_B 表示。其定义式为：

$$t_B \stackrel{\text{def}}{=} \frac{I_B}{I}$$

是量纲为 1 的量，数值上总小于 1。

● 迁移数的测定方法

1. Hittorf 法

在 Hittorf 迁移管中装入已知浓度的电解质溶液，接通稳压直流电源，这时电极上有反应发生，正、负离子分别向阴、阳两极迁移。

通电一段时间后，电极附近溶液浓度发生变化，中部基本不变。

小心放出阴极部 (或阳极部) 溶液，称重并进行化学分析，根据输入的电量 and 极区浓度的变化，就可计算离子的迁移数。

Hittorf 法中必须采集的数据：

1. 通入的电量，由库仑计中称重阴极质量的增加而得，例如，银库仑计中阴极上有 0.0405 g Ag 析出，
2. 电解前含某离子的物质的量 n (起始)。
3. 电解后含某离子的物质的量 n (终了)。

4. 写出电极上发生的反应，判断某离子浓度是增加了、减少了还是没有发生变化。
5. 判断离子迁移的方向。

7.3 电导

●电导、电导率、摩尔电导率

电导 (electric conductance)

电导是电阻的倒数，单位为 或 。

$$G = \frac{1}{R} \quad R = \frac{U}{I}, \quad G = \frac{I}{U}$$

电导 与导体的截面积成正比，与导体的长度成反比：

$$G \propto \frac{A}{l}$$

电导率 (electrolytic conductivity)

因为 $G \propto \frac{A}{l}$ $G = k \frac{A}{l}$

比例系数 称为电导率。电导率相当于单位长度、单位截面积导体的电导，单位是电导率也就是电阻率的倒数：

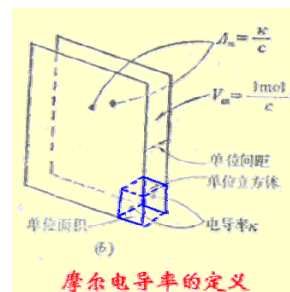
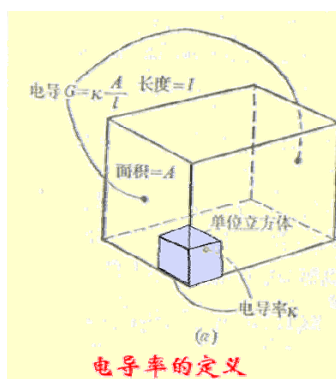
$$R = \rho \frac{l}{A} \quad k = \frac{1}{\rho}$$

摩尔电导率 (molar conductivity)

在相距为单位距离的两个平行电导电极之间，放置含有 1 mol 电解质的溶液，这时溶液所具有的电导称为摩尔电导率 ，单位为

$$L_m \stackrel{\text{def}}{=} kV_m = \frac{k}{c}$$

是含有 1 mol 电解质的溶液的体积， 是电解质溶液的浓度

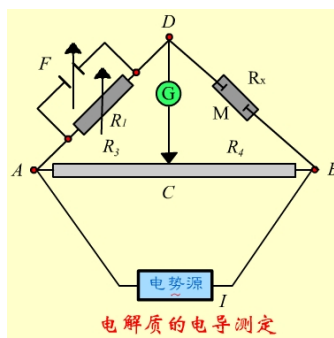
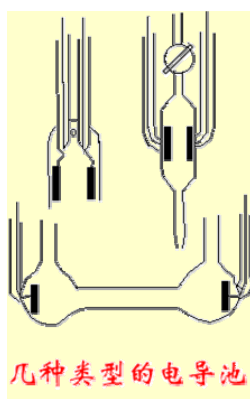


摩尔电导率必须对应于溶液中含有 1mol 电解质，但对电解质基本质点的选取决定于研究需要。

●电导的测定

几种类型的电导池：

电导池电极通常用两个平行的铂片制成，为了防止极化，一般在铂片上镀上铂黑，增加电极面积，以降低电流密度。



电导测定的装置

电导测定实际上测定的是电阻，常用的韦斯顿电桥如图所示。

AB 为均匀的滑线电阻，为可变电阻，并联一个可变电容 以便调节与电导池实现阻抗平衡，M 为放有待测溶液的电导池，电阻待测。I 是频率在 1000Hz 左右的高频交流电源，G 为耳机或阴极示波器。接通电源后，移动 C 点，使 DGC 线路中无电流通过，如用耳机则听到声音最小，这时 D, C 两点电位降相等，电桥达平衡。根据几个电阻之间关系就可求得待测溶液的电导。

$$\frac{R_1}{R_x} = \frac{R_3}{R_4}$$

电导池常数 (cell constant)

电导池常数

$$R = \rho \frac{l}{A} = \rho K_{\text{cell}} \quad K_{\text{cell}} = \frac{1}{\rho} \cdot R = kR$$

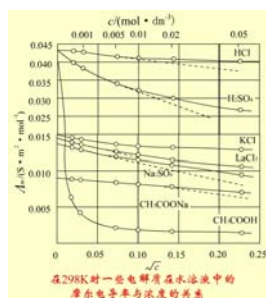
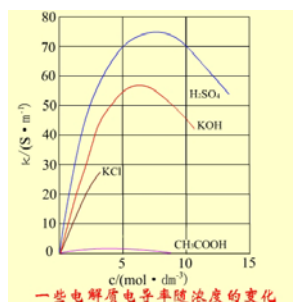
因为两电极间距离 和镀有铂黑的电极面积 无法用实验测量，通常用已知电导率的 KCl 溶液注入电导池，测定电阻后得到。然后用这个电导池测未知溶液的电导率。

电导率与浓度的关系

强电解质溶液的电导率随着浓度的增加而升高。当浓度增加到一定程度后，解离度下降，离子运动速率降低，电导率也降低，如 和 KOH 溶液。

中性盐由于受饱和溶解度的限制，浓度不能太高，如 KCl。

弱电解质溶液电导率随浓度变化不显著，因浓度增加使其电离度下降，粒子数目变化不大，如醋酸。



● 摩尔电导率与浓度的关系

由于溶液中导电物质的量已给定，都为 1mol，所以，当浓度降低时，粒子之间相互作用减弱，正、负离子迁移速率加快，溶液的摩尔电导率必定升高。但不同的电解质，摩尔电导率随浓度降低而升高的程度也大不相同。

● 离子独立移动定律

德国科学家 Kohlrausch 根据大量的实验数据，发现了一个规律：在无限稀释溶液中，每种离子独立移动，不受其它离子影响，电解质的无限稀释摩尔电导率可认为是两种离子无限稀释摩尔电导率之和：

$$L_m^\infty = L_{m,+}^\infty + L_{m,-}^\infty$$

这就称为 Kohlrausch 离子独立移动定律。这样，弱电解质的 可以通过强电解质的 或从表值上查离子的 求得。

几个有用的关系式:

$$1. L_m^\infty = L_{m,+}^\infty + L_{m,-}^\infty$$

对于强电解质, 在浓度不太大时近似有

$$2. t_+ = \frac{L_{m,+}^\infty}{L_m^\infty} \approx \frac{L_{m,+}}{L_m} \quad t_- = \frac{L_{m,-}^\infty}{L_m^\infty} \approx \frac{L_{m,-}}{L_m}$$

$$3. \alpha = \frac{L_m}{L_m^\infty}$$

$$4. L_{m,+}^\infty = U_+^\infty F \quad \text{对强电解质近似有} \quad L_{m,+} = U_+ F$$

$$L_{m,-}^\infty = U_-^\infty F \quad \text{对强电解质近似有} \quad L_{m,-} = U_- F$$

$$5. t_+ = \frac{L_{m,+}}{L_m} = \frac{U_+ F}{L_m} \quad \text{利用这些关系式, 从实验可测量求不可测量。}$$

电导测定的一些应用

(1) 检验水的纯度

(2) 计算弱电解质的解离度和解离常数

设弱电解质 AB 解离如下:

$$\alpha = \frac{L_m}{L_m^\infty}$$

$$K_c = \frac{c\alpha^2}{1-\alpha} = \frac{cL_m^2}{L_m^\infty(L_m^\infty - L_m)} \quad \text{或} \quad \frac{1}{L_m} = \frac{1}{L_m^\infty} + \frac{cL_m}{K_c(L_m^\infty)^2}$$

(3) 测定难溶盐的溶解度

1. 难溶盐饱和溶液的浓度极稀。

2. 难溶盐本身的电导率很低, 这时水的电导率就不能忽略, 所以:

$$\kappa(\text{难溶盐}) = \kappa(\text{溶液}) - \kappa(\text{H}_2\text{O})$$

运用摩尔电导率的公式就可以求得难溶盐饱和溶液的浓度。

$$L_m^\infty(\text{难溶盐}) = \frac{\kappa(\text{难溶盐})}{c} = \frac{\kappa(\text{溶液}) - \kappa(\text{H}_2\text{O})}{c}$$

7.4 强电解质溶液理论简介

平均活度和平均活度系数

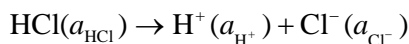
离子强度

强电解质溶液的离子互吸理论

电导理论

平均活度和平均活度系数

电解质化学势的表达式



强电解质溶解后全部变成离子。为简单起见, 先考虑 1-1 价电解质, 如 HCl,

$$\mu_{\text{HCl}} = \mu_{\text{HCl}}^{\text{s}}(T) + RT \ln a_{\text{HCl}}$$

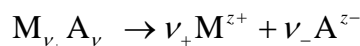
$$\mu_{\text{H}^+} = \mu_{\text{H}^+}^{\text{s}}(T) + RT \ln a_{\text{H}^+}$$

$$\mu_{\text{Cl}^-} = \mu_{\text{Cl}^-}^{\text{s}}(T) + RT \ln a_{\text{Cl}^-}$$

$$a_{\text{HCl}} = a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-}$$

$$\begin{aligned} \mu_{\text{HCl}} &= \mu_{\text{H}^+} + \mu_{\text{Cl}^-} \\ &= (\mu_{\text{H}^+}^{\text{s}} + \mu_{\text{Cl}^-}^{\text{s}}) + RT \ln(a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-}) \end{aligned}$$

对任意价型电解质



$$\mu_+ = \mu_+^{\text{s}}(T) + RT \ln a_+$$

$$\mu_- = \mu_-^{\text{s}}(T) + RT \ln a_-$$

$$\mu_{\text{B}} = \nu_+ \mu_+ + \nu_- \mu_-$$

$$\mu_{\text{B}} = \mu_{\text{B}}^{\text{s}}(T) + RT \ln a_{\text{B}} = \mu_{\text{B}}^{\text{s}} + RT \ln(a_+^{\nu_+} \cdot a_-^{\nu_-})$$

$$a_{\text{B}} = a_+^{\nu_+} a_-^{\nu_-}$$

定义：离子平均活度 (mean activity of ions)

$$a_{\pm} \stackrel{\text{def}}{=} (a_+^{\nu_+} a_-^{\nu_-})^{1/\nu} \quad \nu = \nu_+ + \nu_-$$

离子平均活度系数 (mean activity coefficient of ions)

$$\gamma_{\pm} \stackrel{\text{def}}{=} (\gamma_+^{\nu_+} \gamma_-^{\nu_-})^{1/\nu}$$

离子平均质量摩尔浓度 (mean molality of ions)

$$m_{\pm} \stackrel{\text{def}}{=} (m_+^{\nu_+} m_-^{\nu_-})^{1/\nu} \quad a_{\text{B}} = a_+^{\nu_+} a_-^{\nu_-} = a_{\pm}^{\nu}$$

$$a_{\pm} = \gamma_{\pm} \frac{m_{\pm}}{m^{\text{s}}}$$

从电解质的 求

$$m_+ = \nu_+ m_{\text{B}} \quad m_- = \nu_- m_{\text{B}}$$

$$m_{\pm} = (m_+^{\nu_+} m_-^{\nu_-})^{1/\nu}$$

$$= [(\nu_+ m_{\text{B}})^{\nu_+} (\nu_- m_{\text{B}})^{\nu_-}]^{1/\nu}$$

$$= (\nu_+^{\nu_+} \nu_-^{\nu_-})^{1/\nu} m_{\text{B}}$$

对 1-1 价电解质

$$m_{\pm} = m_{\text{B}}$$

离子强度

从大量实验事实看出，影响离子平均活度系数的主要因素是离子的浓度和价数，而且价数的影响更显著。1921年，Lewis提出了离子强度（ionic strength）的概念。当浓度用质量摩尔浓度表示时，离子强度等于：

$$I = \frac{1}{2} \sum_B m_B z_B^2$$

式中 m_B 是离子的真实浓度，若是弱电解质，应乘上电离度。 I 的单位与 m_B 的单位相同。

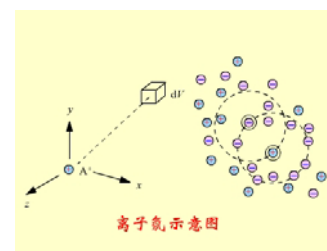
强电解质溶液的离子互吸理论

van' t Hoff 因子

实验中发现电解质溶液的依数性比同浓度非电解质的数值大得多，van' t Hoff 用一个因子表示两者的偏差，这因子称为 van' t Hoff 因子或 van' t Hoff 系数，用 i 表示。

离子氛 (ionic atmosphere)

这是德拜-休克尔理论中的一个重要概念。他们认为在溶液中，每一个离子都被反号离子所包围，由于正、负离子相互作用，使离子的分布不均匀。若中心离子取正离子，周围有较多的负离子，部分电荷相互抵消，但余下的电荷在距中心离子 r 处形成一个球形的负离子氛；反之亦然。一个离子既可为中心离子，又是另一离子氛中的一员。



德拜-休克尔极限定律

德拜-休克尔根据离子氛的概念，并引入若干假定，推导出强电解质稀溶液中离子活度系数 γ_{\pm} 的计算公式，称为德拜-休克尔极限定律。

$$\lg \gamma_i = -Az_i^2 \sqrt{I}$$

式中 z_i 是 i 离子的电荷， I 是离子强度， A 是与温度、溶剂有关的常数，水溶液的 A 值有表可查。

由于单个离子的活度系数无法用实验测定来加以验证，这个公式用处不大。

德拜-休克尔极限定律的常用表示式：

$$\lg \gamma_{\pm} = -A |z_+ z_-| \sqrt{I}$$

这个公式只适用于强电解质的稀溶液、离子可以作为点电荷处理的体系。式中 γ_{\pm} 为离子平均活度系数，从这个公式得到的 γ_{\pm} 为理论计算值。用电动势法可以测定 γ_{\pm} 的实验值，用来检验理论计算值的适用范围。对于离子半径较大，不能作为点电荷处理的体系，德拜-休克尔极限定律公式修正为：

$$\lg \gamma_{\pm} = \frac{-A |z_+ z_-| \sqrt{I}}{1 + aB \sqrt{I}}$$

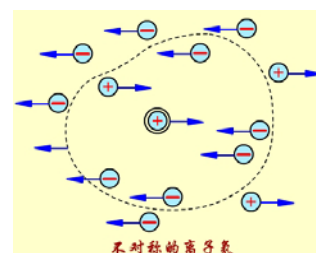
式中 a 为离子的平均有效直径，约为 0.3 nm ，是与温度、溶剂有关的常数，在 298 K 的水溶液中，

$$\lg \gamma_{\pm} = \frac{-A |z_+ z_-| \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I} / m^{\frac{1}{2}}}$$

弛豫效应 (relaxation effect)

由于每个离子周围都有一个离子氛，在外电场作用下，正负离子作逆向迁移，原来的离子氛要拆散，新离子氛需建立，这里有一个时间差，称为弛豫时间。

在弛豫时间里，离子氛会变得不对称，对中心离子的移动产生阻力，称为弛豫力。这力使离子迁移速率下降，从而使摩尔电导率降低。



7.5 可逆电池和可逆电 化学与热力学的联系

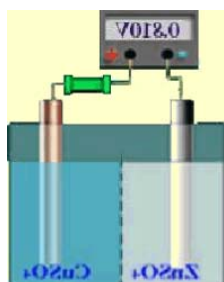
桥梁公式：

$$(\Delta_r G)_{T,P,R} = W_{i,\max} = -nEF$$

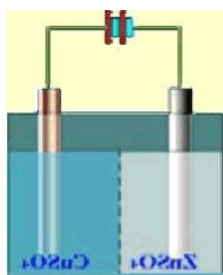
$$(\Delta_r G_m)_{T,P,R} = -\frac{nEF}{\xi} = -zEF$$

组成可逆电池的必要条件

原电池 \longleftrightarrow 电解池

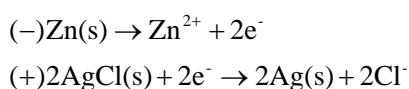


化学反应可逆

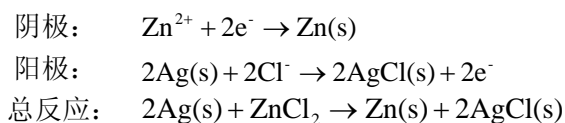


能量变化可逆

原电池



电解池



可逆电极的类型

第一类电极及其反应

电极	电极反应
$\text{M}^{z+}(\text{a}_+) \text{M}(\text{s})$	$\text{M}^{z+}(\text{a}_+) + z\text{e}^- \rightarrow \text{M}(\text{s})$
$\text{H}^+(\text{a}_+) \text{H}_2(\text{p}), \text{Pt}$	$2\text{H}^+(\text{a}_+) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{p})$
$\text{OH}^-(\text{a}_-) \text{H}_2(\text{p}), \text{Pt}$	$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{p}) + 2\text{OH}^-(\text{a}_-)$
$\text{H}^+(\text{a}_+) \text{O}_2(\text{p}), \text{Pt}$	$\text{O}_2(\text{p}) + 4\text{H}^+(\text{a}_+) + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$
$\text{OH}^-(\text{a}_-) \text{O}_2(\text{p}), \text{Pt}$	$\text{O}_2(\text{p}) + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-(\text{a}_-)$
$\text{Cl}_2(\text{p}) \text{Cl}_2(\text{p}), \text{Pt}$	$\text{Cl}_2(\text{p}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cl}^-(\text{a}_-)$
$\text{Na}^+(\text{a}_+) \text{Na}(\text{Hg})(\text{a})$	$\text{Na}^+(\text{a}_+) + n\text{Hg} + \text{e}^- \rightarrow \text{Na}(\text{Hg})_n(\text{a})$

第二类电极及其反应

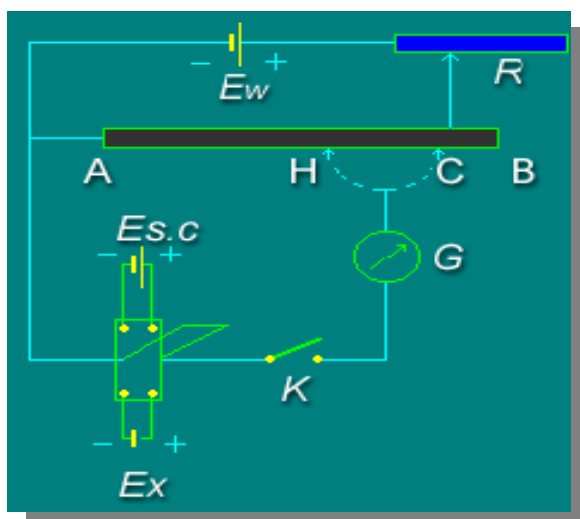
电极	电极反应
$\text{Cl}^-(\text{a}_-) \text{AgCl}(\text{s}) \text{Ag}(\text{s})$	$\text{AgCl}(\text{s}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}(\text{s}) + \text{Cl}^-(\text{a}_-)$
$\text{OH}^-(\text{a}_-) \text{Ag}_2\text{O} \text{Ag}(\text{s})$	$\text{Ag}_2\text{O}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Ag}(\text{s}) + 2\text{OH}^-(\text{a}_-)$
$\text{H}^+(\text{a}_+) \text{Ag}_2\text{O}(\text{s}) \text{Ag}(\text{s})$	$\text{Ag}_2\text{O} + 2\text{H}^+(\text{a}_+) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Ag}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}$

第三类电极及其反应

电极	电极反应
$\text{Fe}^{3+}(\text{a}_1), \text{Fe}^{2+}(\text{a}_2) \text{Pt}$	$\text{Fe}^{3+}(\text{a}_1) + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}(\text{a}_2)$
$\text{Cu}^{2+}(\text{a}_1), \text{Cu}(\text{a}_2) \text{Pt}$	$\text{Cu}^{2+}(\text{a}_1) + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}(\text{a}_2)$
$\text{Sn}^{4+}(\text{a}_1), \text{Sn}^{2+}(\text{a}_2) \text{Pt}$	$\text{Sn}^{4+}(\text{a}_1) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Sn}^{2+}(\text{a}_2)$

7.6 电动势的测定

对消法测定电动势的原理图



$$E = (R_0 + R_i) I$$

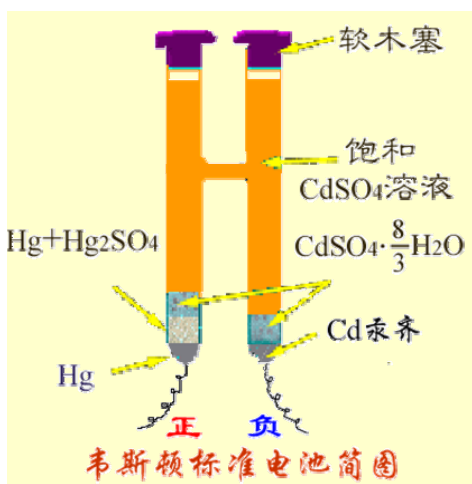
$$U = R_0 I$$

当 $R_0 \rightarrow \infty$ 时, 有:

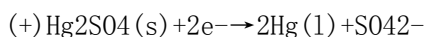
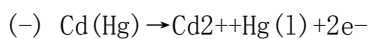
$$R_0 + R_i \rightarrow R_0$$

$$E \approx U$$

对消法测电动势的实验装置



电池反应:



净反应:



通常要把标准电池恒温、恒湿存放, 使电动势稳定。

7.7 可逆电池的书写方法及电动势的取号

可逆电池的书面表示法

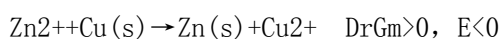
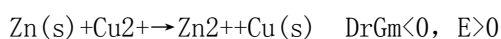
1. 左边为负极，起氧化作用；
右边为正极，起还原作用。
2. “|”表示相界面，有电势差存在。
3. “||”表示盐桥，使液接电势降到可以忽略不计。
4. “ $\frac{1}{2}$ ”表示半透膜。
5. 要注明温度，不注明就是 298.15 K；要注明物态，气体要注明压力；溶液要注明浓度。
6. 气体电极和氧化还原电极要写出导电的惰性电极，通常是铂电极。

可逆电池电动势的取号

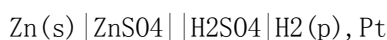
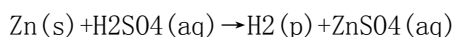
$$\Delta_r G_m = -zEF$$

自发电池： $\Delta_r G_m < 0, E > 0$ 非自发电池： $\Delta_r G_m > 0, E < 0$

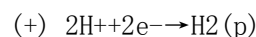
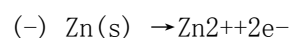
例如：



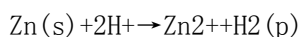
从化学反应设计电池(1)



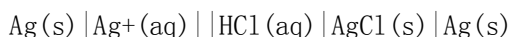
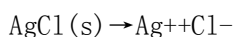
验证：



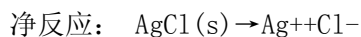
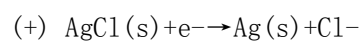
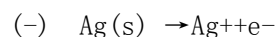
净反应：



从化学反应设计电池(2)

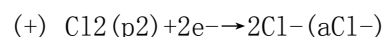
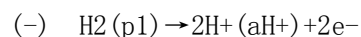
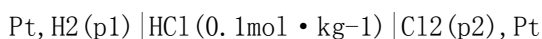


验证：

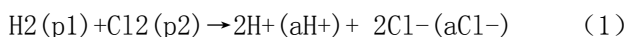


7.8 可逆电池的热力学

(1) E 与 a(活度)的关系



净反应：



(1) E 与 a(活度)的关系

(1)

$$\Delta_r G_{m,1} = \Delta_r G_m^s + RT \ln \frac{a_{\text{H}^+}^2 a_{\text{Cl}^-}^2}{a_{\text{H}_2} a_{\text{Cl}_2}}$$

(2) 从 E^s 求 K^s

$$\Delta_r G_m^s = -zE^s F \qquad E^s = \frac{RT}{zF} \ln K^s$$

(3)

例如:

- ① $H_2 + Cl_2 \rightarrow 2H^+(a_+) + 2Cl^-(a_-)$
- ② $1/2H_2 + 1/2Cl_2 \rightarrow H^+(a_+) + Cl^-(a_-)$

$$E_1 = E^s - \frac{RT}{2F} \ln a_+^2 a_-^2 \qquad E_2 = E^s - \frac{RT}{F} \ln a_+ a_- \qquad E_1 = E_2$$

$$\Delta_r G_m(1) = -2EF \qquad \Delta_r G_m(2) = -EF \qquad \Delta_r G_m(1) = 2\Delta_r G_m(2)$$

(4) 从 E 和 $(\frac{\partial E}{\partial T})_p$ 求 $D_r H_m$ 和 $D_r S_m$

$$E_1^s = \frac{RT}{2F} \ln K_1^s \qquad E_2^s = \frac{RT}{F} \ln K_2^s \qquad K_1^s = (K_2^s)^2$$

$$\left[\frac{\partial(-zEF)}{\partial T} \right]_p = -\Delta_r S_m$$

$$dG = -SdT + Vdp \qquad \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -S \qquad \left[\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T} \right]_p = -\Delta S$$

$$Q_R = T \Delta_r S_m = zFT \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p \qquad \Delta_r S_m = zF \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p$$

$$\Delta_r H_m = \Delta_r G_m + T \Delta_r S_m = -zEF + zFT \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p$$

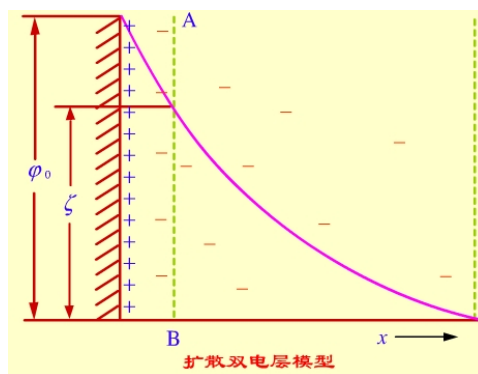
7.9 电动势产生的机理

电动势产生的机理

● 界面电势差

在金属与溶液的界面上，由于正、负离子静电吸引和热运动两种效应的结果，溶液中的反离子只有一部分紧密地排在固体表面附近，相距约一、二个离子厚度称为紧密层；

另一部分离子按一定的浓度梯度扩散到本体溶液中，称为扩散层。紧密层和扩散层构成了双电层。金属表面与溶液本体之间的电势差即为界面电势差。

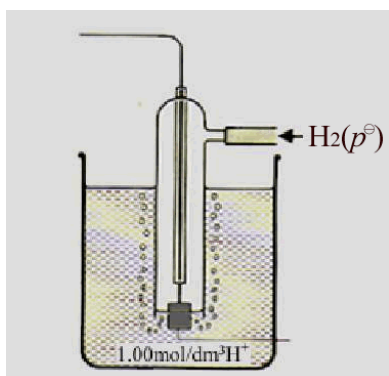


7.10 电极电势和电池电动势

标准氢电极



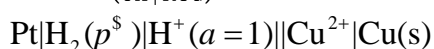
标准氢电极



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

用镀铂黑的金属铂导电

氢标还原电极电势 $E(\text{Ox}|\text{Red})$



$$E = E_{+(\text{Ox}|\text{Red})} - E_{-(\text{Ox}|\text{Red})}$$

以标准氢电极为阳极，待测电极为阴极，因为
为零，所测电动势即为待测电极的氢标还原电极电势。

电极电势计算通式

氧化态 + $ze^- \rightarrow$ 还原态

$a(\text{Ox}) + ze^- \rightarrow a(\text{Red})$

$E(\text{Ox}|\text{Red}) < 0$
(非自发电池)

$$E_{(\text{Ox}|\text{Red})} = E^{\ominus}_{(\text{Ox}|\text{Red})} - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{(\text{Red})}}{a_{(\text{Ox})}}$$

$E(\text{Ox}|\text{Red}) = 0$

$$E_{(\text{Ox}|\text{Red})} = E^{\ominus}_{(\text{Ox}|\text{Red})} - \frac{RT}{zF} \ln \prod_{\text{B}} a_{\text{B}}^{\nu_{\text{B}}}$$

$E(\text{Ox}|\text{Red}) > 0$

这就是 Nernst 方程。

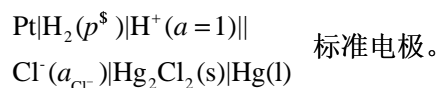
(自发电池)

为何电极电势有正、有负？

标准氢电极 || 给定电极

二级标准电极——甘汞电极

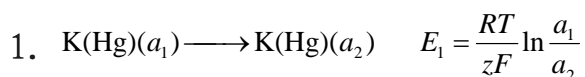
氢电极使用不方便，用有确定电极电势的甘汞电极作二级

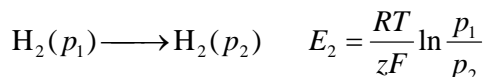


7.11 浓差电池和液接电势

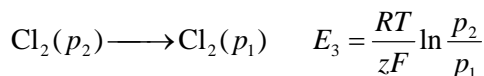
(1) 浓差电池 (Concentration Cell)

A. 电极浓差电池





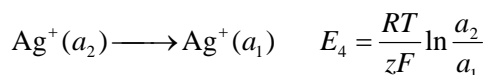
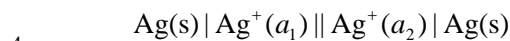
3. Pt | Cl₂(p₁) | HCl(aq) | Cl₂(p₂) | Pt



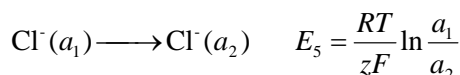
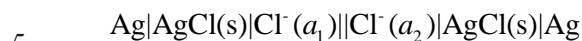
(1) 浓差电池 (Concentration Cell)

B. 电解质相同而活度不同

. 阳离子转移



阴离子转移



浓差电池的特点:

电池标准电动势 $E^{\ominus} = 0$

电池净反应不是化学反应, 仅仅是某物质从高压到低压或从高浓度向低浓度的迁移。

(2) 液体接界电势 E_j 或 E_l

液接电势 (Liquid Junction Potential)

1. 液体界面间的电迁移 (设通过 1mol 电量)

$$\text{整个变化的} \quad \Delta G_j = t_+ RT \ln \frac{a_{\text{H}^+}}{a_{\text{H}^+}} + t_- RT \ln \frac{a_{\text{Cl}^-}}{a_{\text{Cl}^-}}$$

2. 液接电势的计算 $\Delta G_j = -zE_j F$

$$E_j = \frac{t_+ RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{H}^+}}{a_{\text{H}^+}} - \frac{t_- RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{Cl}^-}}{a_{\text{Cl}^-}}$$

$$\text{对 1-1 价电解质, 设:} \quad a_{\text{H}^+} = a_{\text{Cl}^-} = \frac{m}{m^{\ominus}} \quad a'_{\text{H}^+} = a'_{\text{Cl}^-} = \frac{m'}{m^{\ominus}}$$

测定液接电势, 可计算离子迁移数。

$$E_j = (t_+ - t_-) \frac{RT}{F} \ln \frac{m}{m'} \quad t_+ - t_- = 2t_+ - 1$$

(3) 对盐桥作用的说明

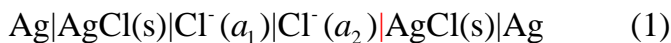
- 盐桥中离子的 $r_+ \approx r_-$, $t_+ \approx t_-$, 使 $E_j \approx 0$ 。

- 常用饱和 KCl 盐桥, 因为 K^+ 与 Cl^- 的迁移数相近, 当有 Ag^+ 时用 KNO_3 或 NH_4NO_3 。

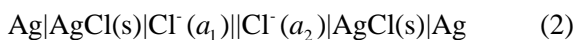
- 盐桥中盐的浓度要很高, 常用饱和溶液。

- 盐桥只能降低液接电势, 但不能完全消除, 只有电池反串联才能完全消除 E_j , 但化学反应和电动势都会改变。

(4) 总电动势 E 与 E_c , E_j 的关系



$$E_1 = E_c + E_j$$



$$E_2 = E_c$$

$$E_j = E_1 - E_2$$

7.12 电动势测定的应用

(1) 求热力学函数的变化值

测定: $E, E^s, \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$

应用: (1) 求 $\Delta_r G_m, \Delta_r G_m^s, \Delta_r S_m, \Delta_r H_m, Q_R$

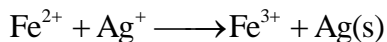
$$\Delta_r G_m = -zEF \quad \Delta_r G_m^s = -zE^s F$$

$$\Delta_r S_m = zF \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p \quad Q_R = zFT \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$$

$$\Delta_r H_m = -zEF + zFT \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$$

(2) 判断氧化还原的方向

应用: (2) 判断氧化还原的方向



(3) 求离子迁移数

应用: (3) 求一价离子的迁移数 t_+, t_-



$$E = E_j + E_c$$

(4) 测定未知的 $E^s(\text{Ox}|\text{Red})$ 值

$$E_{(\text{Cl}^-|\text{AgCl,Ag})}^s = E + \frac{2RT}{F} \ln \frac{m}{m^s} + \frac{2RT}{F} \ln \gamma_{\pm}$$

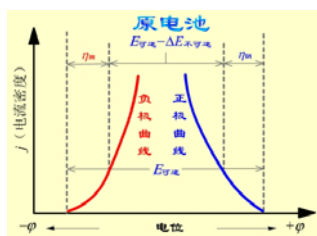
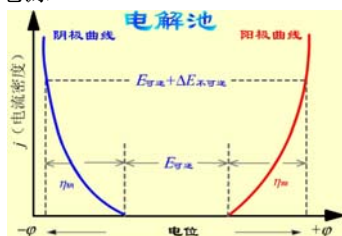
根据德拜-休克尔公式:

$$\ln \gamma_{\pm} = -A' \sqrt{I} \approx -A' \sqrt{m}$$

$$E_{(\text{Cl}^-|\text{AgCl,Ag})}^s = E + \frac{2RT}{F} \ln \frac{m}{m^s} + \frac{2RTA'}{F} \sqrt{m}$$

7.12 电解与极化作用

- 分解电压
- 极化作用
- 电解时电极上的反应
- 金属的电化学腐蚀与防腐
- 化学电源



● 理论分解电压

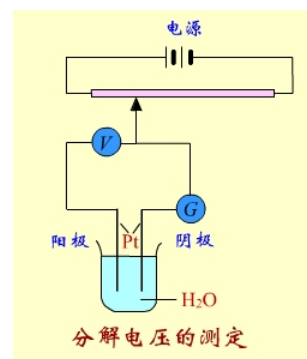
理论分解电压：使某电解质溶液能连续不断发生电解时必须外加的最小电压，在数值上等于该电解池作为可逆电池时的可逆电动势

$$E(\text{理论分解}) = E(\text{可逆})$$

分解电压的测定

使用 Pt 电极电解 H₂O，加入中性盐用来导电，实验装置如图所示。

逐渐增加外加电压，由安培计 G 和伏特计 V 分别测定线路中的电流强度 I 和电压 E，画出 I-E 曲线。

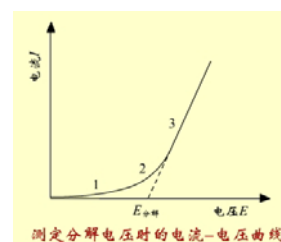


外加电压很小时，几乎无电流通过，阴、阳极上无 H₂ 气和氧气放出。

随着 E 的增大，电极表面产生少量氢气和氧气，但压力低于大气压，无法逸出。所产生的氢气和氧气构成了原电池，外加电压必须克服这反电动势，继续增加电压，I 有少许增加，如图中 1-2 段。

当外压增至 2-3 段，氢气和氧气的压力等于大气压力，呈气泡逸出，反电动势达极大值 E_{b,max}。

再增加电压，使 I 迅速增加。将直线外延至 I=0 处，得 E(分解)值，这是使电解池不断工作所必需外加的最小电压，称为分解电压。



测定分解电压时的电流-电压曲线

● 实际分解电压

要使电解池顺利地进行连续反应，除了克服作为原电池时的可逆电动势外，还要克服由于极化在阴、阳极上产生的超电势，以及克服电池电阻所产生的电位降。这三者的加和就称为实际分解电压。

$$E(\text{分解}) = E(\text{可逆}) + \Delta E(\text{不可逆}) + IR$$

$$\Delta E(\text{不可逆}) = \eta(\text{阳}) + \eta(\text{阴})$$

显然分解电压的数值会随着通入电流强度的增加而增加。

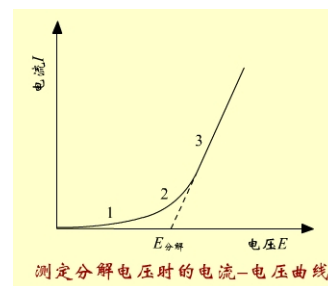
● 极化作用

极化 (polarization) 当电极上无电流通过时，电极处于平衡状态，这时的电极电势分别称为阳极平衡电势和阴极平衡电势。

在有电流通过时，随着电极上电流密度的增加，电极实际分解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。

极化的类型

根据极化产生的不同原因，通常把极化大致分为两类：浓差极化和电化学极化。



测定分解电压时的电流-电压曲线

(1) 浓差极化 在电解过程中，电极附近某离子浓度由于电极反应而发生变化，本体溶液中离子扩散的速度又赶不上弥补这个变化，就导致电极附近溶液的浓度与本体溶液间有一个浓度梯度，这种浓度差别引起的电极电势的改变称为浓差极化。

用搅拌和升温的方法可以减少浓差极化，但也可以利用滴汞电极上的浓差极化进行极谱分析。

(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。

●超电势（overpotential）

在某一电流密度下，实际发生电解的电极电势 与平衡电极电势之间的差值称为超电势。

阳极上由于超电势使电极电势变大，阴极上由于超电势使电极电势变小。

为了使超电势都是正值，把阴极超电势 和阳极超电势 分别定义为：

$$\eta(\text{阴}) = E(\text{阴,平}) - E(\text{阴,不可逆})$$

$$E(\text{阴,不可逆}) = E(\text{阴,平}) - \eta(\text{阴})$$

$$\eta(\text{阳}) = E(\text{阳,不可逆}) - E(\text{阳,平})$$

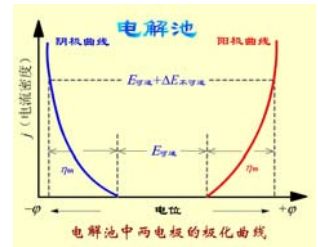
$$E(\text{阳,不可逆}) = E(\text{阳,平}) + \eta(\text{阳})$$

●极化曲线（polarization curve）

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

(1)电解池中两电极的极化曲线

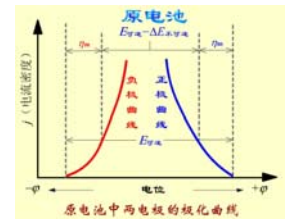
随着电流密度的增大，两电极上的超电势也增大，阳极析出电势变大，阴极析出电势变小，使外加的电压增加，额外消耗了电能。



(2)原电池中两电极的极化曲线

原电池中，负极是阳极，正极是阴极。随着电流密度的增加，阳极析出电势变大，阴极析出电势变小。由于极化，使原电池的作功能力下降。

但可以利用这种极化降低金属的电化腐蚀速度。



氢超电势

电解质溶液通常用水作溶剂，在电解过程中，在阴极会与金属离子竞争还原。

利用氢在电极上的超电势，可以使比氢活泼的金属先在阴极析出，这在电镀工业上是很重要的。

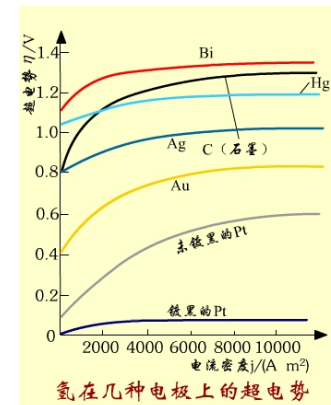
例如，只有控制溶液的 pH，利用氢气的析出有超电势，才使得镀 Zn, Sn,

Ni, Cr 等工艺成为现实。

氢气在几种电极上的超电势

金属在电极上析出时超电势很小，通常可忽略不计。而气体，特别是氢气和氧气，超电势值较大。

氢气在几种电极上的超电势如图所示。可见在石墨和汞等材料上，超电势很大，而在金属 Pt，特别是镀了铂黑的铂电极上，超电势很小，所以标准氢电极中的铂电极要镀上铂黑。



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

Tafel 公式（Tafel's equation）

早在 1905 年，Tafel 发现，对于一些常见的电极反应，超电势与电流密度之间在一定范围内存在如下的定量关系：

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

这就称为 Tafel 公式。式中 j 是电流密度，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，是超电势值的决定因素。在常温下一般等于 。

9.3 电解时电极上的反应

阴极上的反应 电解时阴极上发生还原反应。发生还原的物质通常有

(1)金属离子, (2)氢离子(中性水溶液中)。

判断在阴极上首先析出何种物质,应把可能发生还原物质的电极电势计算出来,同时考虑它的超电势。电极电势最大的首先在阴极析出。

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

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

阳极上的反应 电解时阳极上发生氧化反应。发生氧化的物质通常有:(1)阴离子,如 等,
(2)阳极本身发生氧化。

判断在阳极上首先发生什么反应,应把可能发生氧化物质的电极电势计算出来,同时要考虑它的超电势。电极电势最小的首先在阳极氧化。

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

●分解电压 确定了阳极、阴极析出的物质后,将两者的析出电势相减,就得到了实际分解电压。因为电解池中阳极是正极,电极电势较高,所以用阳极析出电势减去阴极析出电势。

分解电压 = $E(\text{阳极,析出}) - E(\text{阴极,析出})$

电解水溶液时,由于 或 的析出,会改变 或 的浓度,计算电极电势时应把这个因素考虑进去。
金属离子的分离

如果溶液中含有多个析出电势不同的金属离子,可以控制外加电压的大小,使金属离子分步析出而达到分离的目的。

为了使分离效果较好,后一种离子反应时,前一种离子的活度应减少到 以下,这样要求两种离子的析出电势相差一定的数值。

$$\Delta E = \frac{RT}{zF} \ln 10^{-7}$$

●电解的应用

阴极产品:电镀、金属提纯、保护、产品的美化(包括金属、塑料)和制备 及有机物的还原产物等。

阳极产品:铝合金的氧化和着色、制备氧气、双氧水、氯气以及有机物的氧化产物等。

常见的电解制备有氯碱工业、由丙烯腈制乙二腈、用硝基苯制苯胺等。

●金属的电化学腐蚀和防腐

金属腐蚀分两类:

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

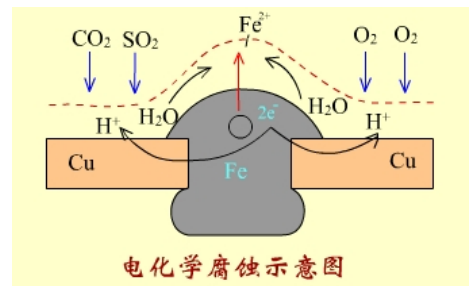
(2)电化学腐蚀 金属表面与介质如潮湿空气或电解质溶液等,因形成微电池,金属作为阳极发生氧化而使金属发生腐蚀。这种由于电化学作用引起的腐蚀称为电化学腐蚀。

金属的电化学腐蚀和防腐

电化学腐蚀的例子:

铜板上的铁铆钉为什么特别容易生锈?

带有铁铆钉的铜板若暴露在空气中,表面被潮湿空气或雨水浸润,空气中的 和海边空气中的 NaCl 溶解其中,形成电解质溶液,这样组成了原电池,铜作阴极,铁作阳极,所以铁很快腐蚀形成铁锈。
铁锈的组成



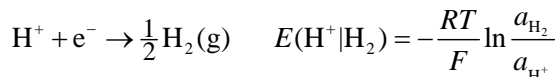
铁在酸性介质中只能氧化成二价铁:

二价铁被空气中的氧气氧化成三价铁, 三价铁在水溶液中生成沉淀, 又可能部分失水生成。

所以铁锈是一个由 等化合物组成的疏松的混杂物质。

腐蚀时阴极上的反应

(1)析氢腐蚀 酸性介质中 在阴极上还原成氢气析出。

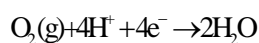


铁阳极氧化, 当 时认为已经发生腐蚀,

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

(2) 耗氧腐蚀

如果既有酸性介质, 又有氧气存在, 在阴极上发生消耗氧的还原反应:



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

$$E^\ominus = 1.229\text{V}$$

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

(1) 非金属防腐: 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。

(3) 电化学保护

1. 保护器保护: 将被保护的金属如铁作阴极, 较活泼的金属如 Zn 作牺牲性阳极。阳极腐蚀后定期更换。

2. 阴极保护: 外加电源组成一个电解池, 将被保护金属作阴极, 废金属作阳极。

3. 阳极保护: 用外电源, 将被保护金属接阳极, 在一定的介质和外电压作用下, 使阳极钝化。

(4) 加缓蚀剂: 在可能组成原电池的体系中加入缓蚀剂, 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。

●化学电源

化学电源分类

(1) 燃料电池 又称为连续电池, 一般以天然燃料或其它可燃物质如氢气、甲醇、天然气、煤气等作为负极的反应物质, 以氧气作为正极反应物质组成燃料电池。

(2) 二次电池 又称为蓄电池。这种电池放电后可以充电, 使活性物质基本复原, 可以重复、多次利用。如常见的铅蓄电池和其它可充电电池等。

(3) 一次电池 电池中的反应物质进行一次电化学反应放电之后, 就不能再次利用, 如干电池。这种电池造成严重的材料浪费和环境污染。