

第 12 章 电化学

Electrochemistry



主要内容

- 电导、电导率和摩尔电导率,电导测定的应用
- 可逆电极及可逆电池的特征及能斯特公式及应用
- 电池电动势的测定及应用
- 超电势的测定及其应用
- 金属离子的电沉积

重点难点

- 通过电导测定计算难溶盐的溶解度和溶度积
- 将化学反应设计成可逆电池, 电池表示式的写法
- 应用电池电动势判别反应方向、计算热力学函数、平衡常数
- 极化电极电势与反应顺序

■ 本章实际应用

电导测定：水纯度；CMC；电导滴定；电化学离子色谱抑制柱。

化学电源：从手机的可充电电池到宇宙飞船上使用的燃料电池，从电渗析法自海水中获得饮用水到环境的三废治理，从电泳分离技术和心脑电图检测技术到各种电化学传感器。

电解；电镀；防腐；稀有金属精炼。

电化学现象在自然界中普遍存在。例如，处于潮湿大气中的金属本身也可构成微电池，造成金属腐蚀；生物体内细胞膜电势驱动肌肉运动等。这些现象无不涉及电化学问题。这种普遍存在的电化学现象注定了电化学具有强大的生命力。

§ 12.1 引言

电
化学

研究化学能和电能的相互转化的学科

电化学反应特征



一般化学反应的特征

- 1) 反应物接触、碰撞
- 2) 电子转移途径短
- 3) 电子运动混乱

电化学反应的特征

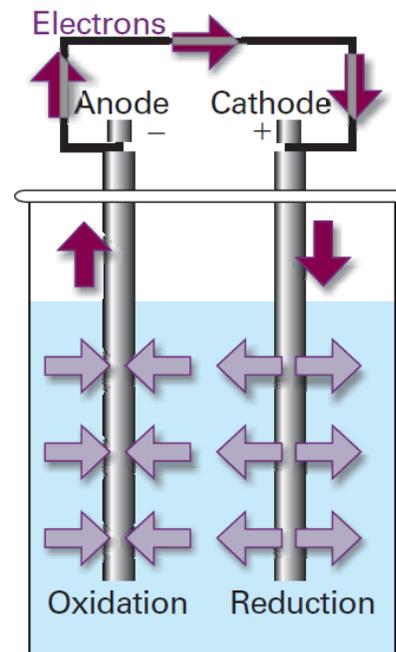
- 1) 电子有规则定向运动
- 2) 反应物彼此分离
- 3) r 与电极电势有关

电化学体系

- 1) 电解质：离子导体，提供电流通路；
- 2) 电极：与反应物进行电子交换，转移电子；
- 3) 外电路：联系电极，保证电流通畅。

主要研究内容

- 1) 电解质溶液；
- 2) 原电池（化学能 → 电能）；
- 3) 不可逆电极过程（电能 → 化学能）。



§ 12.2 电迁移现象

电解质分类 { 强电解质：真正电解质
弱电解质：潜在电解质

电解质溶液性质 { 平衡性质
非平衡性质 { 扩散
电迁移

电解质溶液的非平衡现象——电迁移现象

12.2.1 法拉第定律

法拉第
定律

电解时，在电极上析出的物质质量与通过的电量成正比。

定义：1 mol 质子的电荷，即1 mol电子所带电量的绝对值称为法拉第常数，用 F 表示

$$F = L \cdot e = 96485 \text{ C/mol}$$

另： $Q = I \cdot t$ (Q : 电量; I : 电流; t : 时间)



$$m = \frac{Q}{z_+ F} M$$

法拉第电解定律



12.2.2 电解质溶液的导电能力

根据物质的导电能力和特征，可将其分为**五**类：

- 1) **非导体或绝缘体**。 ρ 超过 $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$
- 2) **第一类导体或电子导体**。 $\rho = 10^{-6} \sim 10^{-8} \Omega \cdot \text{cm}$
(各种金属、碳质材料和某些氧化物)
- 3) **半导体** (某些半金属、金属间的化合物、盐类、有机化合物等)
- 4) **第二类导体或离子导体**
(固态盐、离子熔融物和电解质溶液)
- 5) **混合型导体** (电子和离子联合导电的材料)

(I) 电导、电导率、摩尔电导率

电导

$$G = 1/R = I/\Delta\phi \quad \text{单位: S 或 } \Omega^{-1}$$

电导率

$$\kappa = \frac{1}{\rho} = G \cdot \frac{l}{A} = \frac{1}{R} \cdot \frac{l}{A} = \frac{I}{\Delta\phi} \cdot \frac{l}{A} = \frac{I}{A} \cdot \frac{1}{\Delta\phi/l} = \frac{i}{E}$$

$$\text{单位: } \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}; \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$$

(i : 电流密度; E : 电场强度)

摩尔
电导率

$$\Lambda_m = \kappa / c$$

$$\text{单位: } \text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

计算时注意单位换算



κ 的意义：长为1 m、截面积为1 m²的导体(或电解质溶液液柱)的电导。

对电解质溶液，置面积为1 m²的两个平行电极于电解质溶液中，两电极间距离为1 m时的电导。

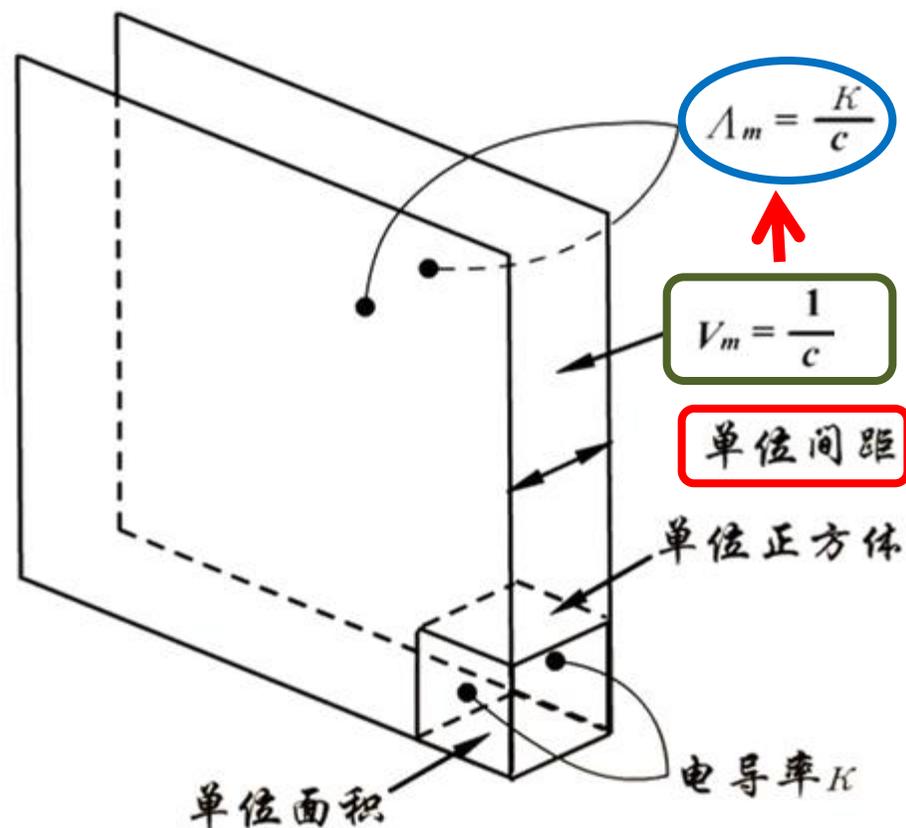
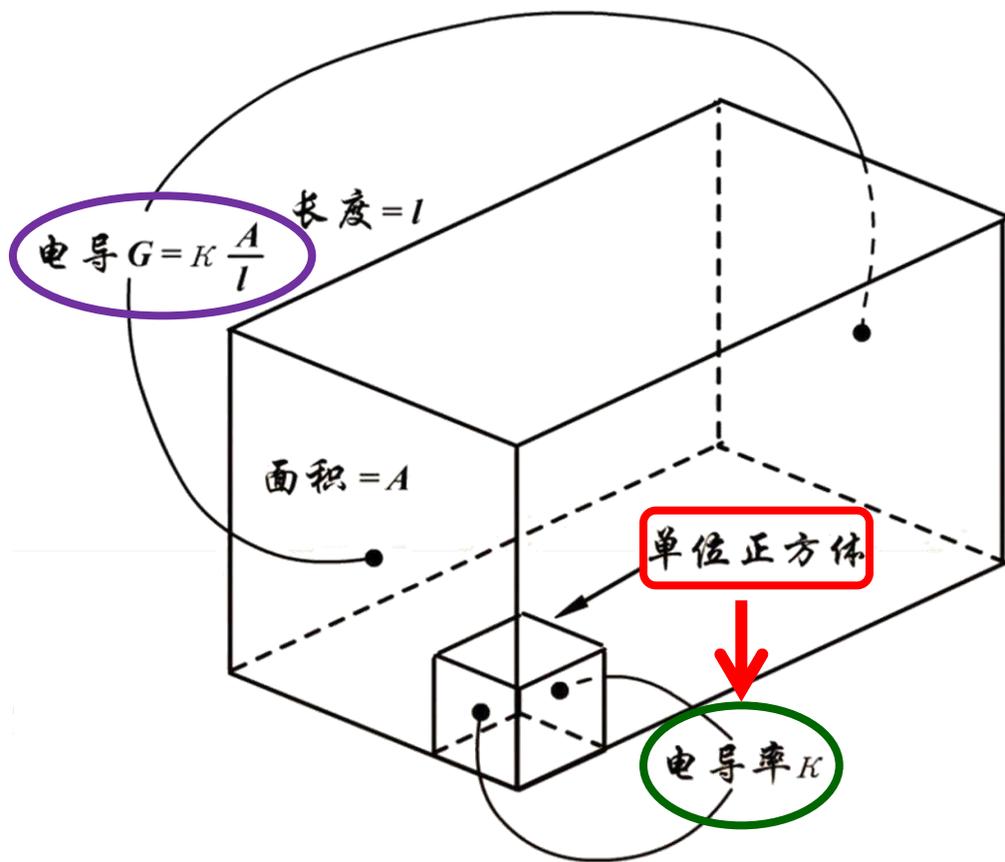
Λ_m 的意义：在相距为1 m的两个平行电极板之间冲入含有1 mol电解质的溶液时所具有的电导，称为该溶液的摩尔电导率

在讨论 Λ_m 时要指定电解质的基本单元。

例： MgSO_4 ， $\frac{1}{2}\text{MgSO}_4$ ； $\Lambda_m(\text{MgSO}_4) = 2\Lambda_m(\frac{1}{2}\text{MgSO}_4)$



电导、电导率、摩尔电导率的定义



(II) 电导的测定及电导率、摩尔电导率的计算

(i) 电导的测定

惠斯顿交流电桥— R_x

$$G_x = \frac{1}{R_x}$$

(ii) 计算

$$\kappa = G \cdot \frac{l}{A} = \frac{1}{R} \cdot \frac{l}{A}$$

 l/A —电导池常数(m^{-1})

对一固定的电导池， l/A 为常数。用一已知 κ 的溶液测出 R ，求出 l/A ，再求待定溶液的 κ_x 。

$$\frac{l}{A} = \kappa \cdot R = \kappa_x \cdot R_x$$

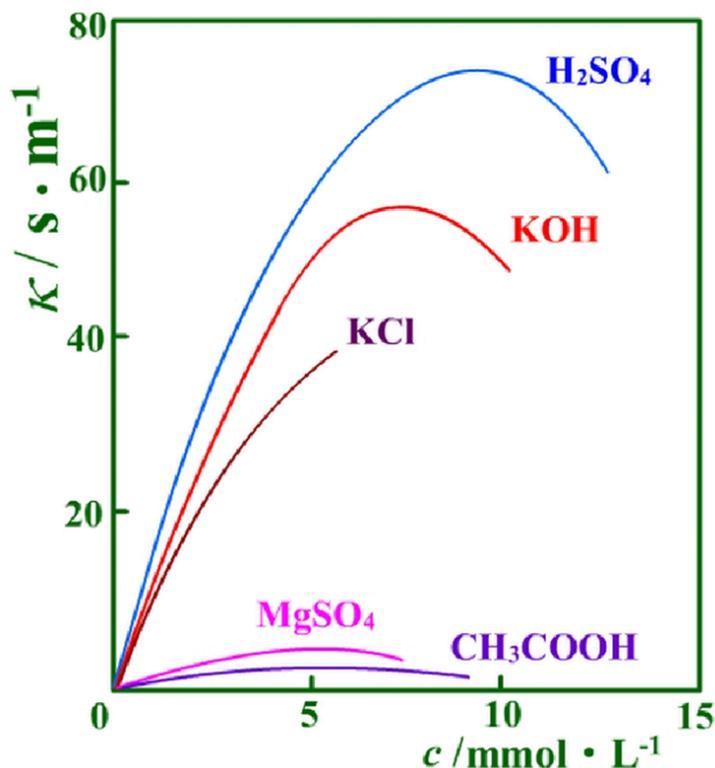
$$\kappa_x = \frac{R}{R_x} \cdot \kappa$$

$$\Lambda_{m,x} = \frac{\kappa_x}{c}$$



(III) 电导率、摩尔电导率与浓度的关系

电导率与浓度的关系

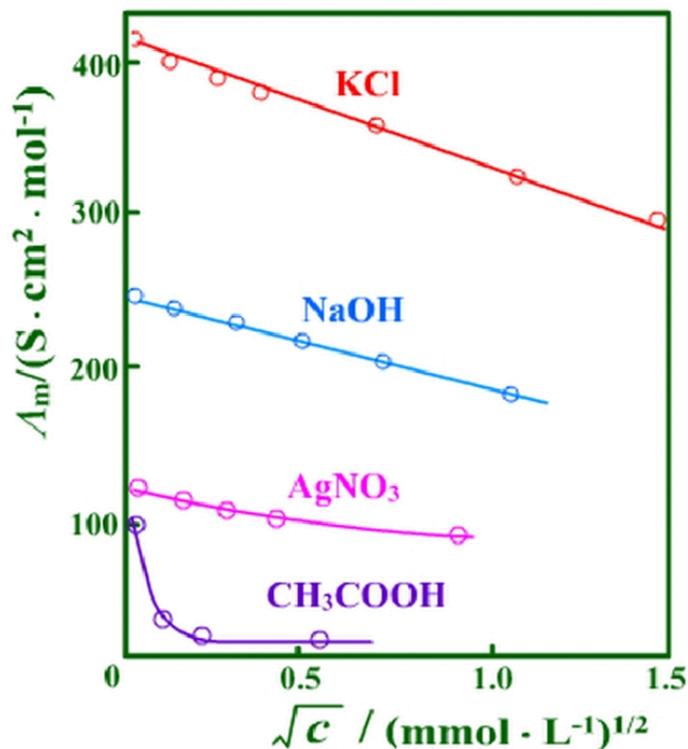


对强电解质，浓度在达到 $5 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 之前， κ 随浓度增大明显增加，几乎成正比关系(单位体积内离子数目增加)；当超过一定浓度范围后， κ 反而有减小的趋势(离子密集，正负离子间的引力增大，从而限制了离子的导电能力)。

对弱电解质， κ 随浓度变化不显著(浓度增大，虽然单位体积溶液的电解质分子数增多，但电离度却随之减小，因此离子数目增加并不显著)。

与电导率不同，无论是强电解质还是弱电解质，溶液的摩尔电导率 Λ_m 均随浓度的增大而减小。

Λ_m 与浓度的关系



对强电解质， Λ_m 随浓度下降略有增加(稀释过程中两电极间的电解质数量仍保持1 mol，参加导电的离子数目没有变化，仅是浓度下降，离子间引力变小，离子迁移速度略有增加)。

对弱电解质， Λ_m 随浓度降低显著增大(稀释过程中，虽然电极间的电解质数量不变，但电离度大大增加，导致参加导电的离子数目大大增加)。



无限稀释的摩尔电导率 Λ_m^∞

当溶液浓度无限接近 0 时， Λ_m 达到极限值，用 Λ_m^∞ 表示，称为无限稀释的摩尔电导率。

科尔劳乌施 (*Kohlrausch*) 实验发现：

对强电解质	{	低浓度区域	$\Lambda_m = \Lambda_m^\infty - A\sqrt{c}$
		高浓度区域	$\Lambda_m = \Lambda_m^\infty - A\sqrt[3]{c}$

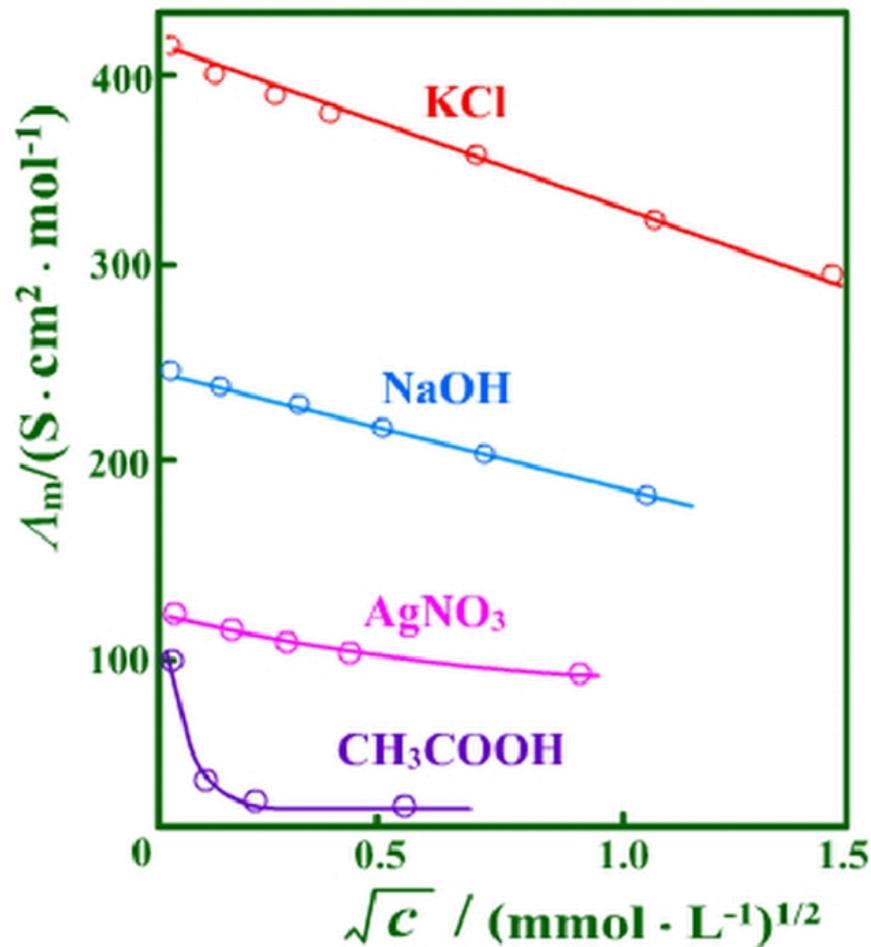
对弱电解质	稀溶液	$\lg \Lambda_m = \text{常数} - \frac{1}{2} \lg c$
-------	-----	---

A — 经验常数

无限稀释摩尔电导率的确定

对于强电解质，以 Λ_m 对 \sqrt{c} 作图，外推得到 Λ_m^∞ 。

对弱电解质，其 Λ_m^∞ 可用离子独立运动定律求得。



12.2.3 离子的电迁移现象

(I) 离子的电迁移率 u 离子电
迁移率

$$u_B = \frac{v_B}{E} \begin{cases} v_B: \text{离子B的迁移速度, } \text{m}\cdot\text{s}^{-1} \\ E: \text{电场强度或电势梯度, } \text{V}\cdot\text{m}^{-1} \end{cases}$$

 u 单位: $\text{m}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ u_B 的含义: 单位电场强度下离子B的迁移速度。

$$\kappa \text{ 与 } u_B \text{ 的关系: } \kappa = \frac{i}{E} = \left(\sum_B |z_B| F v_B c_B \right) / E = \sum_B |z_B| F u_B c_B$$

$$i = \sum_B i_B = \sum_B |z_B| F v_B c_B \begin{cases} i - \text{总电流密度} \\ i_B - \text{离子B的电流密度} \end{cases}$$



(II) 离子的迁移数(电流分数) t_B 离子
迁移数

B离子所承担的导电任务的分数称为B离子的迁移数

将 $i_B = |z_B| F v_B c_B$, $i = \kappa \cdot E$ 代入到 t_B 的定义式

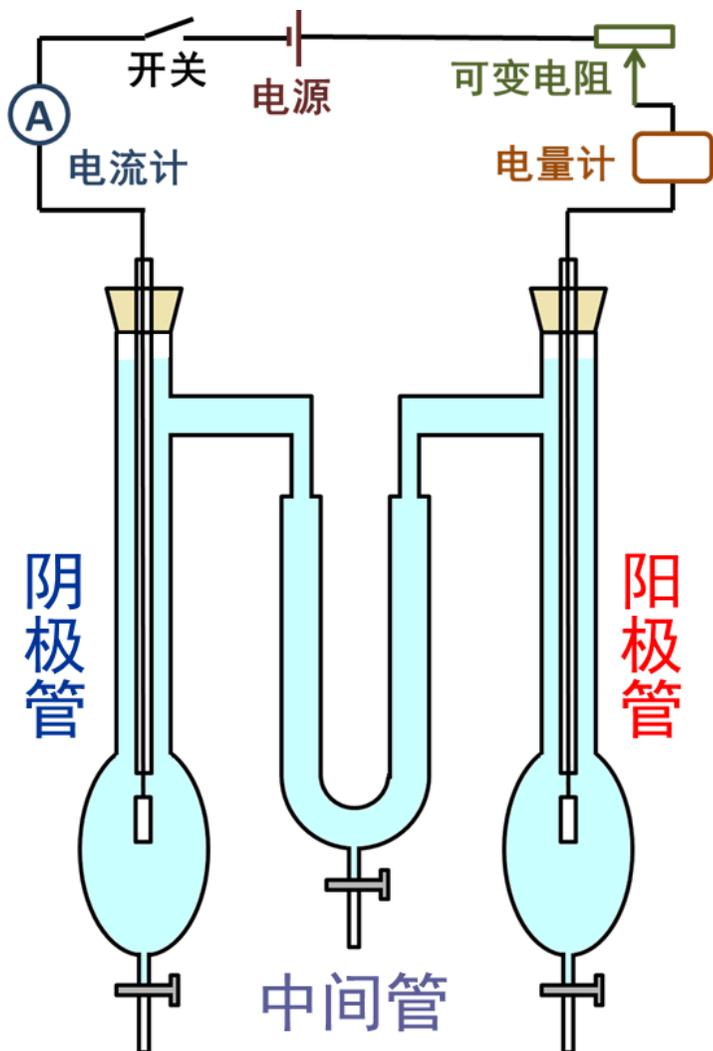
$$t_B = \frac{i_B}{i} = \frac{|z_B| F v_B c_B}{\kappa \cdot E} = \frac{|z_B| F u_B c_B}{\kappa}$$

溶液呈电中性: $z_+ \cdot c_+ = |z_-| \cdot c_-$

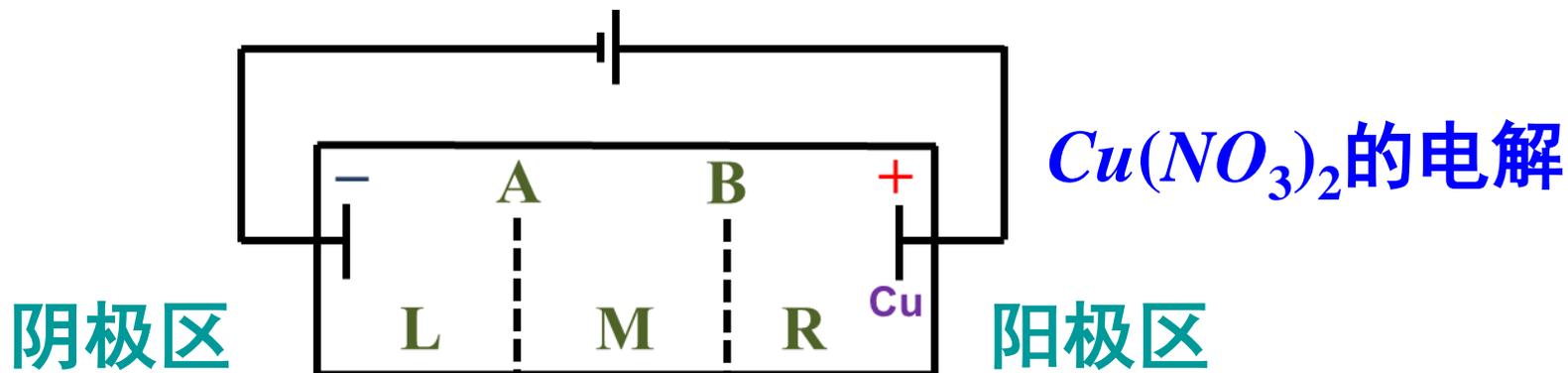
$$t_+ = \frac{i_+}{i_+ + i_-} = \frac{v_+}{v_+ + v_-} = \frac{u_+}{u_+ + u_-} \quad t_- = 1 - t_+ = \frac{u_-}{u_+ + u_-}$$

测定迁移数的常用方法：**希托夫法和界面移动法**

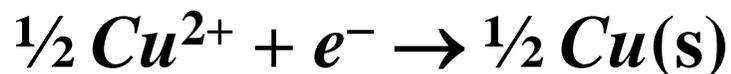
希托夫法



在三根玻璃管中装入 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液，阳极是Cu极，阴极是惰性电极。接通电源，让很小的电流通过电解质溶液。此时，正负离子分别向阴、阳极迁移，同时在电极上反应，致使电极附近的溶液浓度不断改变，而中部的则基本不变。通电一定时间后，把阴极部（或阳极部）溶液小心放出，进行称重分析，从而根据电解质含量的变化和串联在电路中的库仑计上测出的通过的总电量即可计算离子的迁移数。



阴极区： Cu^{2+} 的浓度变化由 Cu^{2+} 的迁入和 Cu^{2+} 在阴极上的还原反应造成

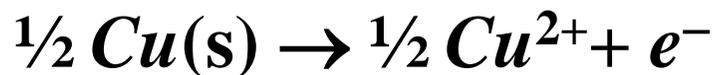


$$n_{\text{终了}} = n_{\text{起始}} + n_{\text{迁移}} - n_{\text{电解}}$$

$$n_{\text{迁移}} = n_{\text{终了}} + n_{\text{电解}} - n_{\text{起始}}$$

$$t_{+} = n_{\text{迁移}} / n_{\text{电解}} \quad t_{-} = 1 - t_{+}$$

阳极区： Cu^{2+} 的浓度变化由阳极上的氧化反应
(电解) 和 Cu^{2+} 的迁出造成



$$n_{\text{终了}} = n_{\text{起始}} + n_{\text{电解}} - n_{\text{迁移}}$$

$$n_{\text{迁移}} = n_{\text{起始}} + n_{\text{电解}} - n_{\text{终了}}$$

$$t_{+} = n_{\text{迁移}} / n_{\text{电解}} \quad t_{-} = 1 - t_{+}$$

或： NO_3^{-} $n_{\text{终了}} = n_{\text{起始}} - n_{\text{迁移}}$

$$n_{\text{迁移}} = n_{\text{起始}} - n_{\text{终了}}$$

$$t_{-} = n_{\text{迁移}} / n_{\text{电解}}$$

(III) 离子的摩尔电导率 $\lambda_{m,B}$ $\lambda_{m,B}$

$$\lambda_{m,B} \equiv \frac{\kappa_B}{c_B} \quad \left\{ \begin{array}{l} \kappa_B: \text{B离子的电导率;} \\ c_B: \text{溶液中B的} \textbf{真正浓度} \end{array} \right.$$

使用时必须指定基本单元

$$\lambda_m(\text{Cu}^{2+}) = 2\lambda_m\left(\frac{1}{2}\text{Cu}^{2+}\right)$$

$$\lambda_m(\text{Al}^{3+}) = 3\lambda_m\left(\frac{1}{3}\text{Al}^{3+}\right)$$

$$\therefore \kappa_B = |z_B| F u_B c_B$$

$$\therefore \lambda_{m,B} = \frac{\kappa_B}{c_B} = |z_B| F u_B$$



$$\kappa = \sum_B \kappa_B$$

$$\therefore \Lambda_m = \frac{\kappa}{c} = \frac{1}{c} \sum_B \kappa_B = \frac{1}{c} \sum_B c_B \lambda_{m,B}$$

对于强电解质 $M_{\nu_+} X_{\nu_-}$ ，若完全电离且不形成离子对：

$$\begin{aligned} \Lambda_m &= \frac{1}{c} (c_+ \cdot \lambda_{m,+} + c_- \cdot \lambda_{m,-}) \\ &= \frac{1}{c} (\nu_+ \cdot c \cdot \lambda_{m,+} + \nu_- \cdot c \cdot \lambda_{m,-}) \\ &= \nu_+ \cdot \lambda_{m,+} + \nu_- \cdot \lambda_{m,-} \end{aligned}$$

对于弱电解质，不完全电离，所以上式不成立。

(IV) 科尔劳乌施离子独立运动定律

独立运动定律

在无限稀的溶液中，每一种离子的运动都是独立的，不受同时存在的其它离子的影响。

$$\therefore \Lambda_m^\infty = \nu_+ \cdot \lambda_{m,+}^\infty + \nu_- \cdot \lambda_{m,-}^\infty$$

该定律严格适用强电解质的无限稀溶液，
对于弱电解质只能近似使用。

推论1：电解质 Λ_m^∞ 可表示为离子 λ_m^∞ 之和

对 $M_{\nu_+} X_{\nu_-}$ ，有
$$\Lambda_m^\infty = \nu_+ \lambda_{m,+}^\infty + \nu_- \lambda_{m,-}^\infty$$

推论2. 一定溶剂和一定温度下, 任何一种离子的 λ_m^∞ 均为一定值。

由此, 可利用强电解质的 Λ_m^∞ 求算弱电解质的 Λ_m^∞

例:

$$\begin{aligned}\Lambda_m^\infty(\text{HOAc}) &= \lambda_m^\infty(\text{H}^+) + \lambda_m^\infty(\text{OAc}^-) \\ &= \lambda_m^\infty(\text{H}^+) + \lambda_m^\infty(\text{Cl}^-) + \lambda_m^\infty(\text{Na}^+) + \lambda_m^\infty(\text{OAc}^-) \\ &\quad - \lambda_m^\infty(\text{Na}^+) - \lambda_m^\infty(\text{Cl}^-)\end{aligned}$$

$$\Lambda_m^\infty(\text{HOAc}) = \Lambda_m^\infty(\text{HCl}) + \Lambda_m^\infty(\text{NaOAc}) - \lambda_m^\infty(\text{NaCl})$$

12.2.4 电导测定的应用

(I) 检验水的纯度

理论计算纯水： $\kappa = 5.5 \times 10^{-6} \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$

二次水和去离子水： $\kappa < 1 \times 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$

普通蒸馏水： $\kappa \approx 1 \times 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$

高纯水： $\kappa < 1 \times 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$

(II) 求算弱电解质的电离度 α 及电离常数 K_c

弱电解质在溶液中为部分电离, 摩尔电导率为 Λ_m ,

若其为全部电离, 摩尔电导率为 Λ_m' (或 Λ_m^∞), 则

$$\Lambda_m = \alpha \Lambda_m' = \alpha \Lambda_m^\infty$$

奥斯特瓦尔德冲淡定律



$$t = 0 \quad c \quad 0 \quad 0$$

$$t = t_e \quad c(1-\alpha) \quad c\alpha \quad c\alpha$$

$$K_c = \frac{(c \cdot \alpha)^2}{c \cdot (1-\alpha)} = \frac{c \cdot \alpha^2}{1-\alpha}$$

$$\alpha = \frac{\Lambda_m}{\Lambda_m^\infty} = \frac{\Lambda_m}{\nu_+ \lambda_{m,+}^\infty + \nu_- \lambda_{m,-}^\infty}$$

$$K_c = \frac{c \cdot \Lambda_m^2}{\Lambda_m^\infty \cdot (\Lambda_m^\infty - \Lambda_m)}$$



(III) 求算难溶盐的溶解度和溶度积

电导测定能够准确测得难溶盐的溶解度。

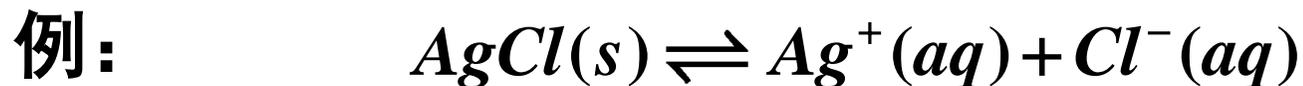
- 实验步骤：
- 1) 测定高纯水的电导率 $\kappa(\text{H}_2\text{O})$
 - 2) 配制难溶盐的饱和溶液
 - 3) 测定此饱和溶液的电导率 $\kappa(\text{实验})$

$$\kappa(\text{salt}) = \kappa(\text{实验}) - \kappa(\text{H}_2\text{O})$$

难溶盐的溶解度很小，可认为溶解即完全解离，故：

$$\Lambda_m(\text{salt}) \approx \Lambda_m^\infty(\text{salt})$$

$$\therefore c = \frac{\kappa(\text{salt})}{\Lambda_m(\text{salt})} = \frac{\kappa(\text{salt})}{\Lambda_m^\infty(\text{salt})}$$



$$t = t_e \qquad \qquad c \qquad \qquad c$$

$$\kappa(AgCl) = \kappa(\text{实验}) - \kappa(H_2O)$$

$$\Lambda_m = \Lambda_m^\infty = \nu_+ \lambda_{m,+}^\infty + \nu_- \lambda_{m,-}^\infty$$

$$c = \frac{\kappa(AgCl)}{\Lambda_m} = \frac{\kappa(\text{实验}) - \kappa(H_2O)}{\Lambda_m^\infty}$$

$$K_{sp} = c_+ \cdot c_- = c_{Ag^+} \cdot c_{Cl^-} = c^2$$

(IV) 电导滴定

电导滴定可用于酸碱中和、生成沉淀、氧化还原等各类滴定反应。

电导滴定比一般使用指示剂滴定的优势：

- 1) 溶液有颜色，电导滴定更有效
- 2) 不必担心滴过终点

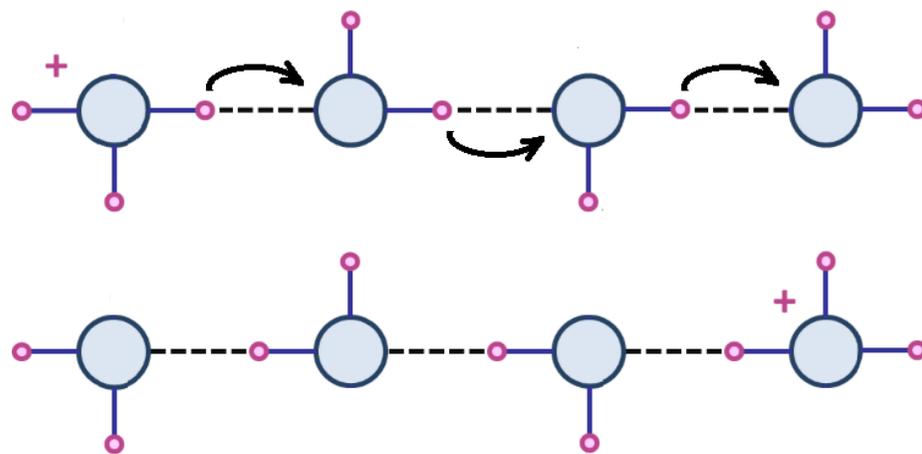
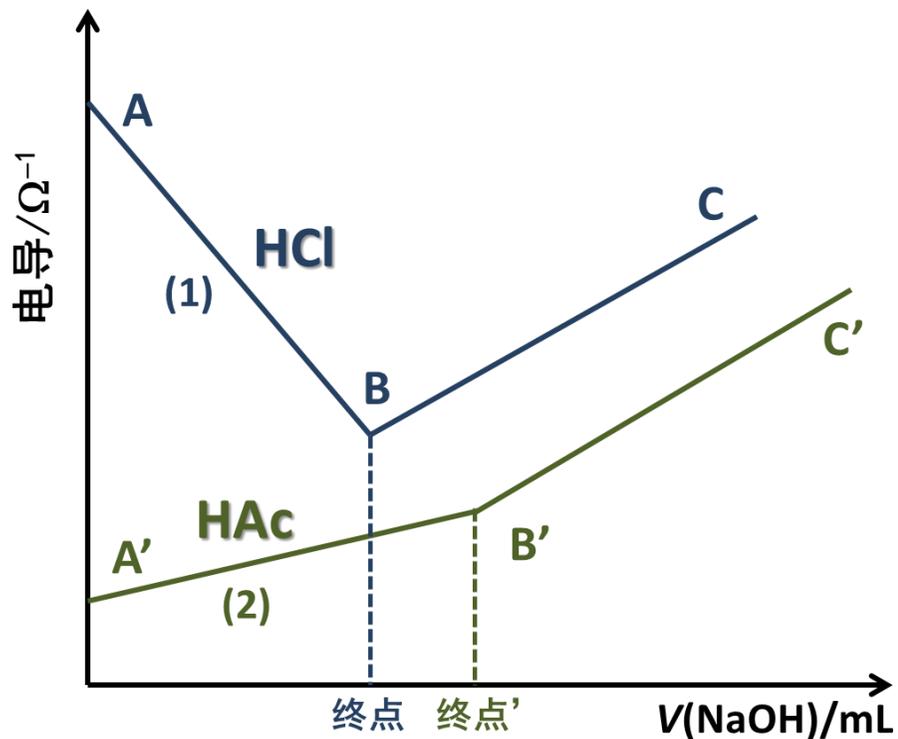
例：用 $NaOH$ 滴定 HCl

ion	$\lambda_+ / 10^{-4} s \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$
H^+	<u>349.8</u>
Na^+	50.1

ion	$\lambda_- / 10^{-4} s \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$
Cl^-	76.1
OH^-	<u>198.3</u>



酸碱电导滴定示例



H^+ 和 OH^- 的 λ_m^∞ 值较大

(1) : NaOH 滴定 HCl

(2) : NaOH 滴定 HOAc

§ 12.3 原电池

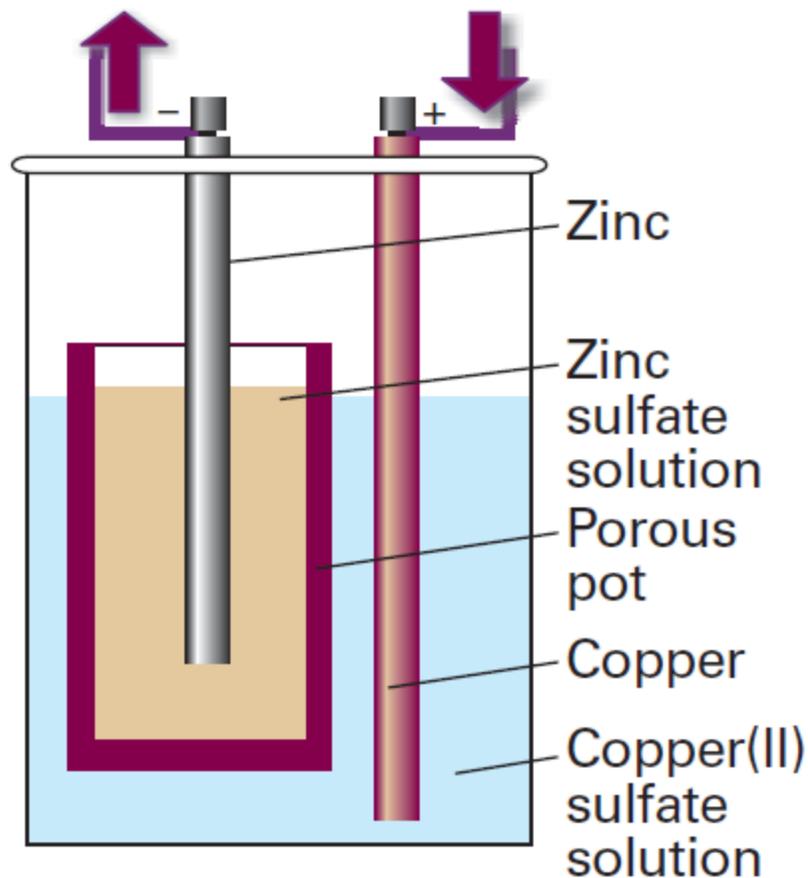
化学能 \longrightarrow 电能

12.3.1 电池的图式表示方法

(I) 电池的图形表示法

例: *Daniel* 电池

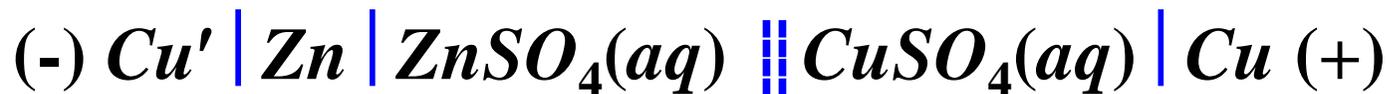
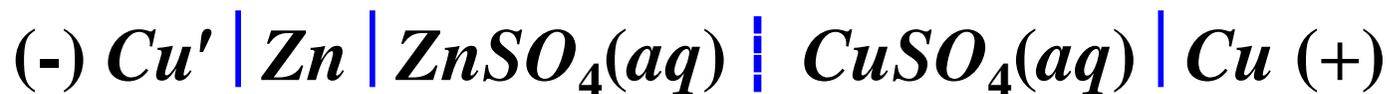
铜-锌原电池



铜-锌原电池的图形表示法

(II) 电池的图式表示方法

根据IUPAC的1953年“斯德哥尔摩协约”，原电池用图式表示。例：Daniel电池表示为



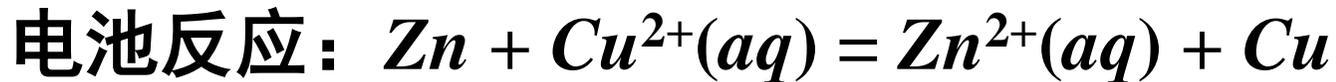
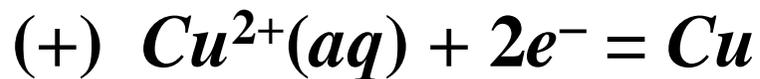
“|”表示相的界面；“|”表示可混(溶)液体之间的接界；“||”表示假设液接电势已经消除的液体之间的接界——盐桥；“,”表示在同一相。



(III) 电极反应、电池反应

规定：左方为 (-) 极，氧化反应
右方为 (+) 极，还原反应

例：Daniel 电池



放电反应用 “ \rightarrow ”，其它用 “ $=$ ” 或 “ \rightleftharpoons ”

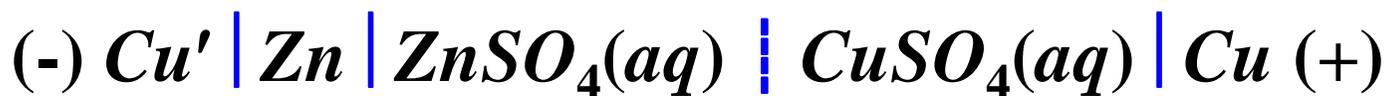
12.3.2 电池电动势产生的机理

电池电
动势 E

通过电池外电路的电流为**零**时的两电极的电势差。

$$E = \varphi_R - \varphi_L = \varphi_{\text{右}} - \varphi_{\text{左}} \quad \text{单位：伏特 V}$$

例：Daniel 电池



$$E = \varphi_R - \varphi_L = \varphi_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}} - \varphi_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}}$$



电池电动势产生的机理

例: *Daniel* 电池



接触电势

电极电势

液接电势

电极电势

(I) 电极电势

(i) $E_{\text{晶}} < E_{\text{水}}$ (晶格能、水化能)



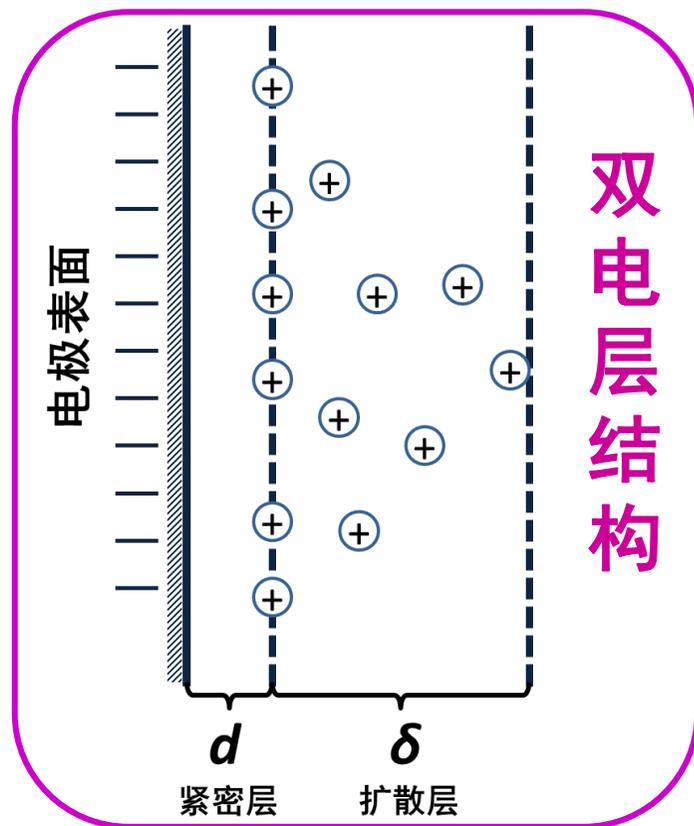
(ii) $E_{\text{晶}} > E_{\text{水}}$



(II) 接触电势

通常指两种金属接触时，在界面上产生的电势差。

(< 1 mV)



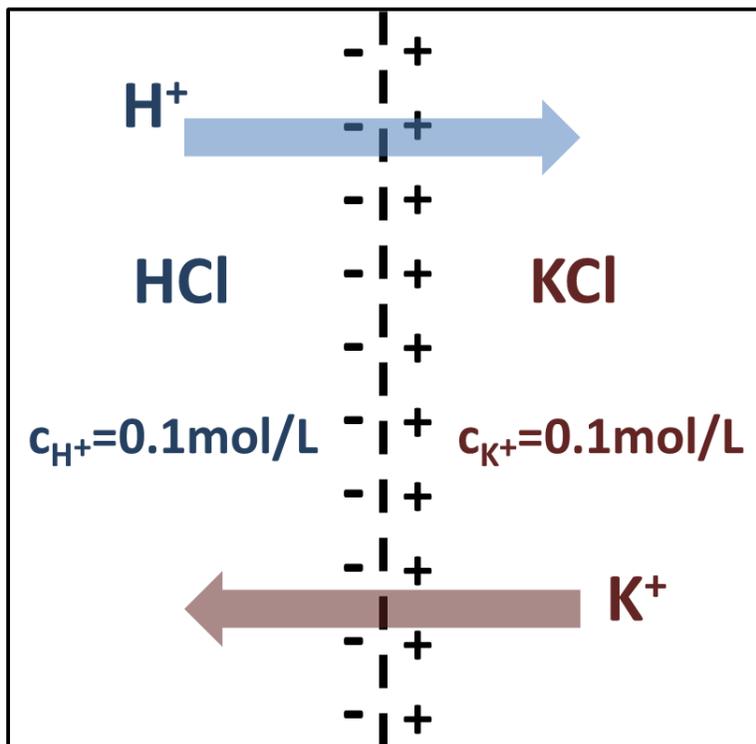
(III) 液体接界电势

发生在两液体(电解质溶液)的接界处, 或两个不同浓度的电解质溶液的接界处。

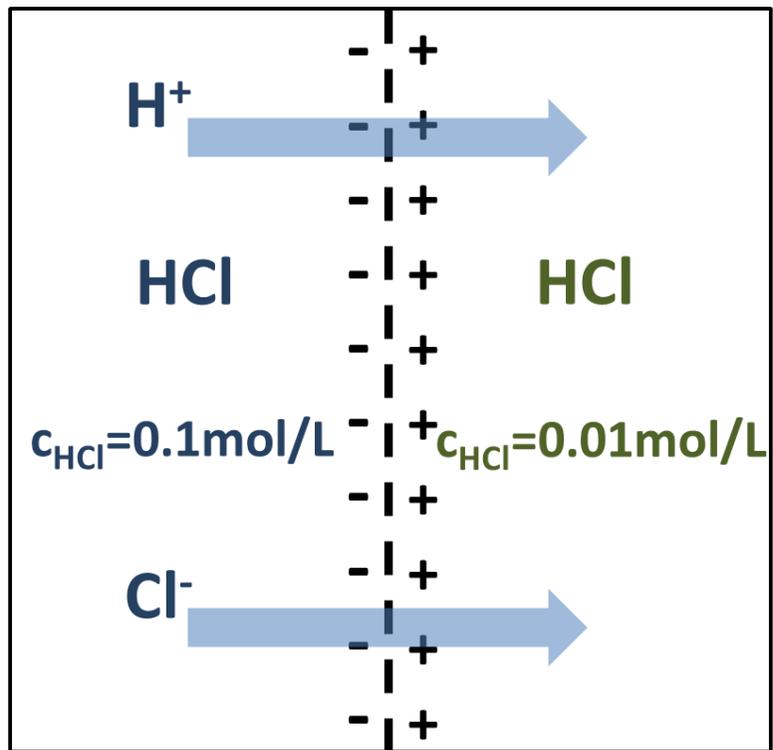
产生原因: 离子的扩散速度不同。



氢离子迁移速度快



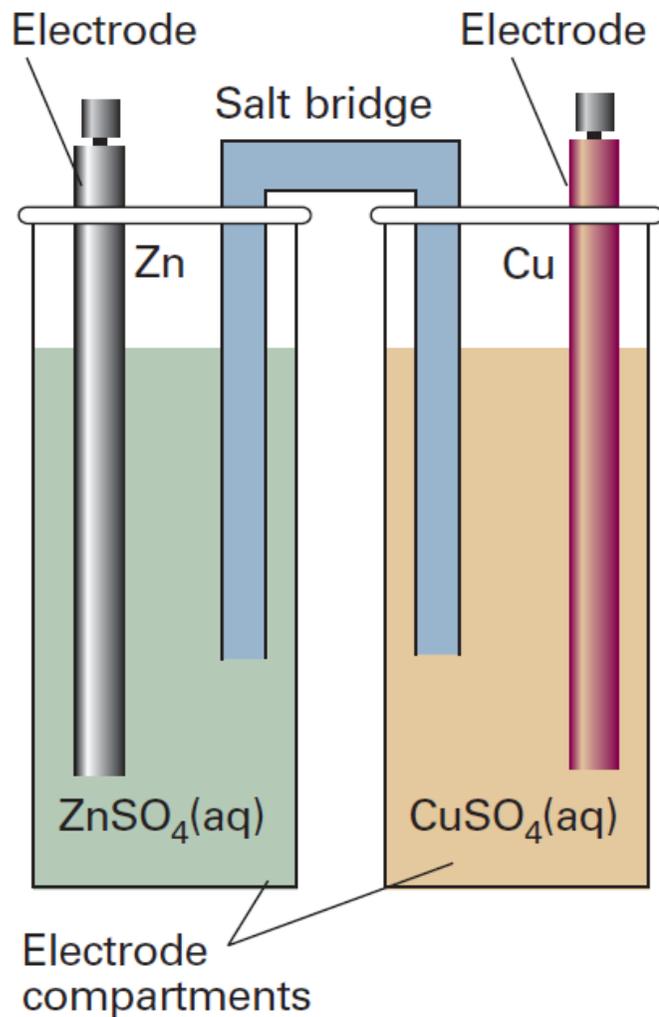
不同电解质



不同浓度

达到稳定, 但非平衡态

液接电势一般小于 0.03 V ，
可通过盐桥减小或消除，
饱和 KCl (4.2 M) 盐桥可
将液接电势降至 0.1 mV
以下。



(IV) 电池电动势

Daniel 电池: $Cu' | Zn | ZnSO_4(aq) \parallel CuSO_4(aq) | Cu$

$$E = \varphi_R - \varphi_L$$

$$= [\varphi(Cu) - \varphi(CuSO_4, aq)]$$

$$+ [\varphi(CuSO_4, aq) - \varphi(ZnSO_4, aq)]$$

$$+ [\varphi(ZnSO_4, aq) - \varphi(Zn)] + [\varphi(Zn) - \varphi(Cu')]$$

$$= \varphi_{Cu^{2+}|Cu} + \Delta\varphi_{液接} + \varphi_{Zn|Zn^{2+}} + \Delta\varphi_{接触}$$

$$\approx \varphi_{Cu^{2+}|Cu} - \varphi_{Zn^{2+}|Zn}$$

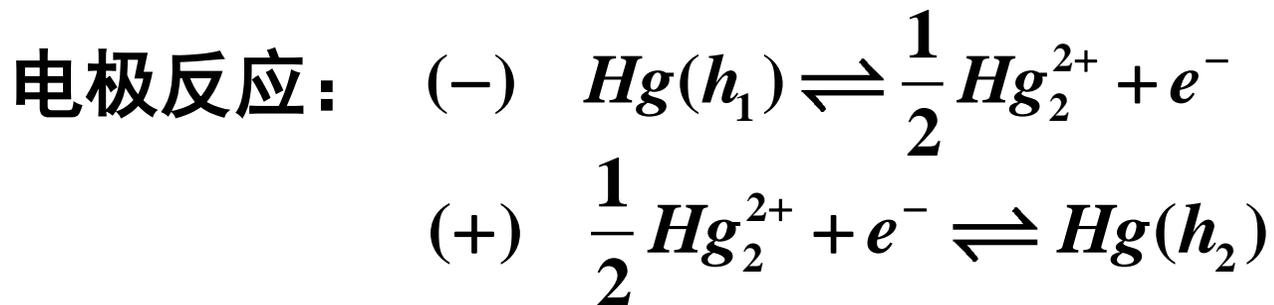
12.3.3 原电池分类

(I) 物理电池 (由化学等同的两个电极构成)

(i) 重力电池



较高的电极具有较大的自由能



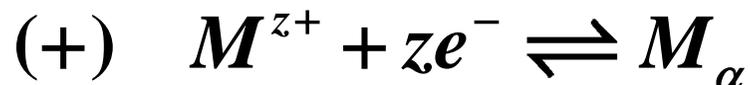
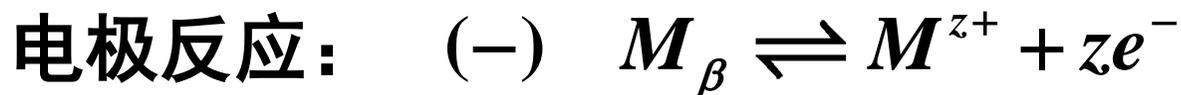
$$\Delta h = 100 \text{ cm 时, } E = 20 \times 10^{-6} \text{ V}$$



(ii) 同素异形电池

电池材料是同一金属的两个变体(M_α 、 M_β), 将其浸在该金属离子导体化合物的溶液(或熔融盐)中构成电池

若 M_α 为稳定变体; 为 M_β 介稳变体



(II) 浓差电池

(i) 电极浓差电池



(ii) 电解质浓差电池



(III) 化学电池

电能来源于化学反应的自由能变化

(i) 简单化学电池

左右两方电极分别对相同电解质溶液中的正、负离子反应。

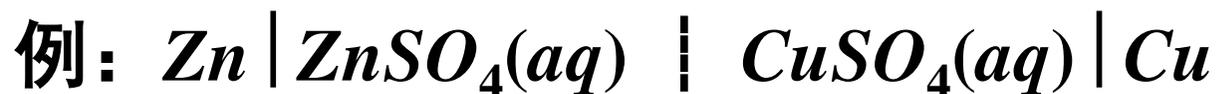
Weston标准电池



特点：可逆性好，温度系数小，常作标准电池

(ii) 复杂化学电池

两电极分别对应各自的电解质溶液。

**(iii) 双重化学电池 (无迁移浓差电池)**

两个具有不同电解质浓度的相同简单化学电池，
用一个公共电极联结成的一个电池



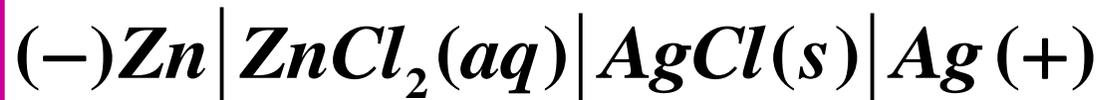
12.3.4 可逆电池

(I) 可逆电池 与 不可逆电池

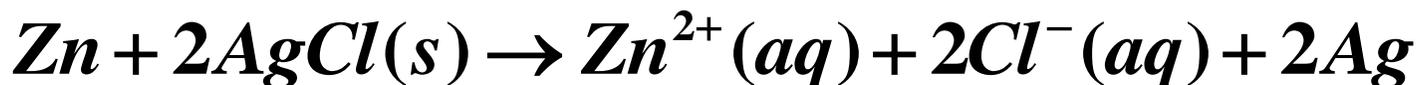
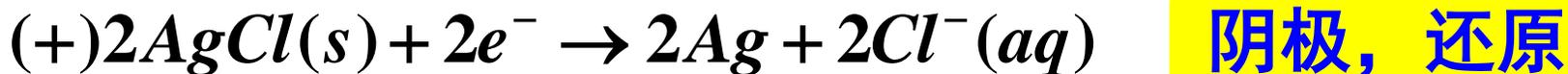
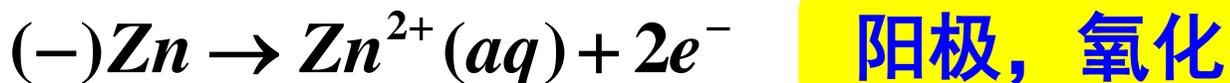
(i) 可逆电池

满足两个条件：

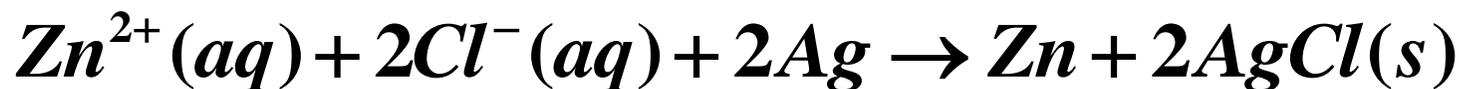
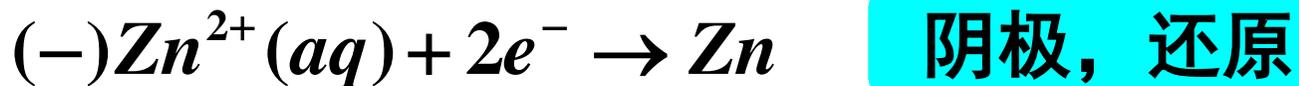
- ◆ 电极反应和电池反应必须可以正、逆两个方向进行
- ◆ 通过电极的电流必须无限小，电池的状态变化在可逆条件下进行



可逆放电 ($E > E_{外}$)



可逆充电 ($E < E_{外}$)



(ii) 不可逆电池

不满足如下任一条件：

- ◆ 有电流通过电极
- ◆ 充、放电电池反应不同
- ◆ 有离子迁移过程发生

例： *Daniel* 电池为不可逆电池



(II) 可逆电池热力学

(i) 可逆电池电动势的 *Nernst* 公式

若电池反应：
$$0 = \sum_B \nu_B B$$

对可逆电池的电化学反应，推导可得：

E —电池电动势

$$\left\{ \begin{array}{l} \sum_B \nu_B \mu_B = -zFE \\ \mu_B = \mu_B^\theta(T) + RT \ln a_B \end{array} \right.$$

代入

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,p} = \sum_B \nu_B \mu_B$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,p} &= \sum_B \nu_B \mu_B = \sum_B \nu_B \mu_B^\theta + RT \sum_B \nu_B \ln a_B \\ &= \Delta_r G_m^\theta(T) + RT \ln \prod_B a_B^{\nu_B} = -zFE \end{aligned}$$

若: $a_B = 1$, $\Delta_r G_m^\theta = -zFE^\theta$

$$E = -\frac{\Delta_r G_m^\theta(T)}{zF} - \frac{RT}{zF} \ln \prod_B a_B^{\nu_B} \quad \rightarrow$$

$$E = E^\theta - \frac{RT}{zF} \ln \prod_B a_B^{\nu_B}$$

*Nernst*公式

(ii) 由可逆电池电动势计算电池反应的热力学参数

a) 求 $(\partial G / \partial \xi)_{T,p}$ 或 $\Delta_r G_m^\infty$

$$\Delta G = (\partial G / \partial \xi)_{T,p} = \sum_B \nu_B \mu_B = -zFE = \Delta_r G_m^\infty$$

可逆电池满足 $W' = 0$ 条件，所以电池中化学反应的判据仍为：

$$\Delta G = (\partial G / \partial \xi)_{T,p} \leq 0$$

即：

$$\Delta G = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,p} = -zFE \leq 0$$

适用条件：恒温，恒压， $W' = 0$

若 $E > 0$ ，则 $\Delta G < 0$ ，反应按电池反应正向进行

若 $E < 0$ ，则 $\Delta G > 0$ ，反应按电池反应逆向进行

若 $E = 0$ ，则 $\Delta G = 0$ ，此反应体系已达平衡

E 和 E^θ 均为强度性质，且与计量方程写法无关

$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,p}$ 也为强度性质，但与计量方程写法有关



若电池反应中参加反应的物质均处于标准状态，则

$$\begin{aligned} \Delta_r G_m^\theta &= -zFE^\theta \\ \Delta_r G_m^\theta &= -RT \ln K_a^\theta \end{aligned} \Rightarrow \boxed{E^\theta = \frac{RT}{zF} \ln K_a^\theta}$$

b) 求反应的 ΔH 和 ΔS

由Gibbs-Helmholtz方程

$$\left(\frac{\partial(\Delta G/T)}{\partial T} \right)_p = -\frac{\Delta H}{T^2}$$

$$\frac{T \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p - \Delta G}{T^2} = -\frac{\Delta H}{T^2} \quad \therefore \quad \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta G - \Delta H}{T} = -\Delta S$$

$$\Delta S = -\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p = zF \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$$

$$\Delta_r S_m^\theta = zF \left(\frac{\partial E^\theta}{\partial T}\right)_p$$

根据热力学关系： $\Delta H = \Delta G + T\Delta S$

$$\therefore \Delta H = -zFE + zFT \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$$

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

$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$ —— 电池的温度系数，可由实验测定

电池反应无论是可逆还是不可逆进行，状态函数的变化相同，均可设计可逆电池，通过可逆电池的电动势测定及其温度系数测定求得。

注意：此热力学函数的数值与计量方程的写法有关！

ΔS 和 ΔH 的物理意义： $[T, p, n]$ 条件下，无限大量的电池化学反应体系中，反应进度 $\Delta\xi = 1\text{mol}$ 时，体系的熵变和焓变。

(iii) 求电池反应的热效应

a) 可逆电池开路, $W' = 0$

$$Q_p = \Delta H = -zFE + zFT \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p$$

b) 可逆电池在 $W' = -zFE$ 下 $[T, p]$ 可逆放电

$$Q_R = T\Delta S = zFT \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p = \Delta H + zFE$$

此时: $Q_R \neq \Delta H$

$$Q_R = T\Delta S = zFT \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p = \Delta H + zFE$$

$\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p > 0$ 则 $Q_R > 0$, $[T, p]$ 下电池可逆放电是吸热反应

$\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p < 0$ 则 $Q_R < 0$, $[T, p]$ 下电池可逆放电是放热反应

$\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p = 0$ 则 $Q_R = 0$, $\Delta H = -zFE$, 反应热全部转化为电能



c) 电池在电压 V 下, $[T, p]$ 下不可逆放电

根据热力学第一定律:

$$\Delta U = Q_{IR} + (W + W') = Q_{IR} + (-p\Delta V - zFV)$$

$$\Delta U + p\Delta V = Q_{IR} - zFV$$

$$\Delta H = Q_{IR} - zFV$$

$$-zFE + zFT \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p = Q_{IR} - zFV$$

$$\begin{aligned} \therefore Q_{IR} &= zFT \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p - zF(E - V) \\ &= Q_R - zF(E - V) \end{aligned}$$

d) 电池短路

不做电功, $W' = 0$

$$Q_p = \Delta H = -zFE + zFT \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p$$

12.3.5 可逆电极

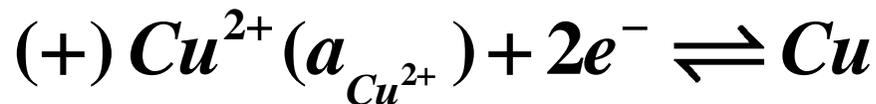
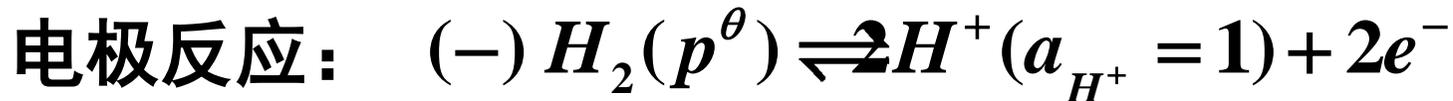
(I) 可逆电极电势 φ 的Nernst方程

1953年，IUPAC建议采用**标准氢电极**为**标准电极**，用标准氢电极与待测电极构成电池，测定电池的电动势，即可获得待测电极的电极电势。

标准氢标还原电极电势

标准氢电极 || 给定电极





根据电池反应的 *Nernst* 方程

$$\left\{ \begin{aligned} E &= E^\theta - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{H^+}^2 \cdot a_{Cu}}{a_{H_2} \cdot a_{Cu^{2+}}} = \left(\varphi_{Cu^{2+}|Cu}^\theta - \varphi_{H^+|H_2}^\theta \right) - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{Cu}}{a_{Cu^{2+}}} \\ E &= \varphi_{Cu^{2+}|Cu} - \varphi_{H^+|H_2}^\theta \end{aligned} \right.$$

其中： $a_{Cu} = 1$; $a_{H_2} = p_{H_2} / p^\theta = 1$



规定: $\varphi_{H^+|H_2}^\theta = 0$

$$\therefore \varphi_{Cu^{2+}|Cu} = \varphi_{Cu^{2+}|Cu}^\theta - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{Cu}}{a_{Cu^{2+}}}$$

$$\varphi_{可逆} = \varphi_{可逆}^\theta - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{还原态}}{a_{氧化态}}$$

可逆电极电势
的Nernst公式

平衡电极电势

- 注意:**
- 1) 新标准规定, 电动势和电极电势均用 E 表示
 E 为电动势, $E(Cu^{2+}|Cu)$ 为电极电势
 - 2) 可逆电极电势与计量方程写法无关

(II) 可逆电极类型

- (i) 第一类电极 (单质电极)
- (ii) 第二类电极 (难溶盐、氧化物电极)
- (iii) 气体电极
- (iv) 汞齐电极
- (v) 氧化还原电极
- (vi) 非金属非气体电极
- (vii) 离子选择性膜电极

(i) 第一类电极

◆ 第一类金属电极： $M^{z+} | M$ 例： $Cu^{2+} | Cu$

电极反应： $M^{z+} + ze^{-} \rightleftharpoons M$ (还原反应)

$$\text{电极电势: } \varphi_{M^{z+}|M} = \varphi_{M^{z+}|M}^{\theta} - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_M}{a_{M^{z+}}}$$

注意：写下标时，离子写在前

◆ 第一类非金属电极： $Me^{z-} | Me$ 例： $Se^{2-} | Se$

电极反应： $Me + ze^{-} \rightleftharpoons Me^{z-}$

$$\text{电极电势: } \varphi_{Me^{z-}|Me} = \varphi_{Me^{z-}|Me}^{\theta} - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{Me^{z-}}}{a_{Me}}$$

(ii) 第二类电极

电极表示: $A^{z-} | MA | M$

电极反应: $MA + ze^- \rightleftharpoons M + A^{z-}$

$$\begin{aligned} \text{电极电势: } \varphi_{A^{z-}|MA|M} &= \varphi_{A^{z-}|MA|M}^\theta - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{A^{z-}} \cdot a_M}{a_{MA}} \\ &= \varphi_{A^{z-}|MA|M}^\theta - \frac{RT}{zF} \ln a_{A^{z-}} \end{aligned}$$

◆ 甘汞电极: $Cl^-(aq) | Hg_2Cl_2(s) | Hg$

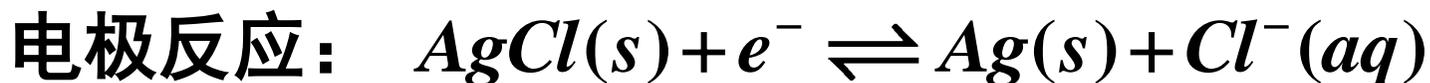
电池反应: $Hg_2Cl_2(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2Hg(l) + 2Cl^-(aq)$

$$\text{电极电势: } \varphi_{Cl^-|Hg_2Cl_2(s)|Hg} = \varphi_{Cl^-|Hg_2Cl_2(s)|Hg}^\theta - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-}$$

注：甘汞电极电势与电极反应的计量方程无关，
但与KCl的浓度有关。

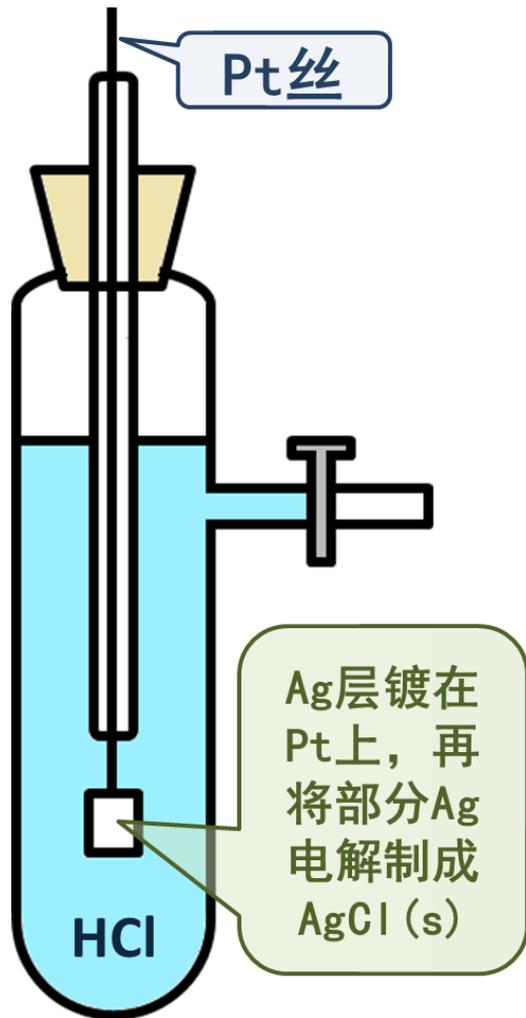
饱和甘汞电极常用作参比电极

◆ 银—氯化银电极： $Cl^-(aq) | AgCl(s) | Ag$

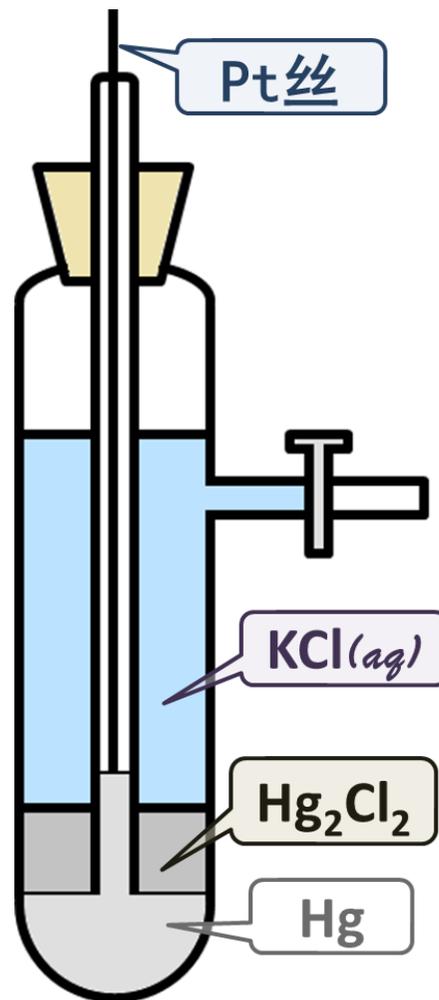


$$\text{电极电势: } \varphi_{Cl^-|AgCl(s)|Ag} = \varphi_{Cl^-|AgCl(s)|Ag}^\theta - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-}$$

银-氯化银电极



甘汞电极



◆ 金属—金属氧化物电极

例：汞—氧化汞电极 $OH^-(aq) | HgO(s) | Hg$

电极反应： $HgO(s) + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons Hg(l) + 2OH^-(aq)$

电极电势： $\varphi_{OH^-|HgO(s)|Hg} = \varphi_{OH^-|HgO(s)|Hg}^\theta - \frac{RT}{F} \ln a_{OH^-}$

又： $K_W = a_{H^+} \cdot a_{OH^-}$

则： $\varphi_{OH^-|HgO(s)|Hg} = \varphi_{OH^-|HgO(s)|Hg}^\theta - \frac{RT}{F} \ln K_W + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+}$

此类电极对 OH^- 和 H^+ 均可逆，
可作任何酸、碱溶液的参比电极

(iii) 气体电极

◆ 氢电极： $H^+(aq) | H_2(g) | Pt$

电极反应： $2H^+(aq) + 2e^- \rightleftharpoons H_2(g)$

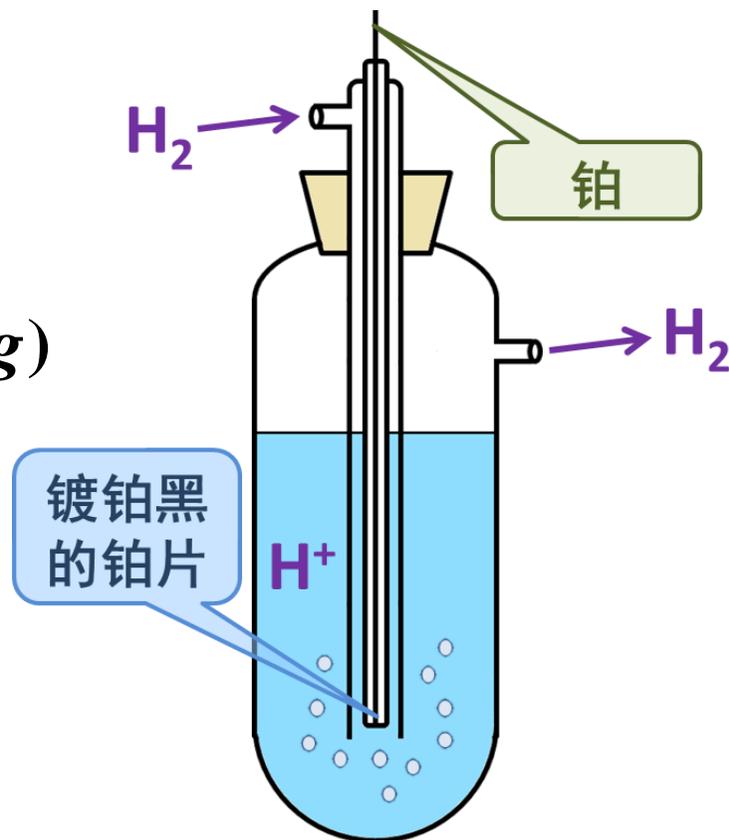
电极电势：

$$\varphi_{H^+|H_2} = \varphi_{H^+|H_2}^\theta - \frac{RT}{2F} \ln \frac{p_{H_2} / p^\theta}{a_{H^+}^2}$$

◆ 氧电极： $OH^-(aq) | O_2(g) | Pt$

电极反应： $O_2(g) + 2H_2O + 4e^- \rightleftharpoons 4OH^-(aq)$

$$\varphi_{OH^-|O_2|Pt} = \varphi_{OH^-|O_2|Pt}^\theta - \frac{RT}{4F} \ln \frac{a_{OH^-}^4}{p_{O_2} / p^\theta}$$



◆ 氯电极： $Cl^{-}(aq) | Cl_2(g) | Pt$ (卤素电极)

电极反应： $Cl_2(g) + 2e^{-} \rightleftharpoons 2Cl^{-}(aq)$

电极电势： $\varphi_{Cl^{-}|Cl_2} = \varphi_{Cl^{-}|Cl_2}^{\theta} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{Cl^{-}}^2}{p_{Cl_2} / p^{\theta}}$

(iv) 汞齐电极

电极表示： $M^{z+} | M(Hg)$

电极反应： $M^{z+} + ze^{-} \rightleftharpoons M(Hg)$

电极电势： $\varphi_{M^{z+}|M(Hg)} = \varphi_{M^{z+}|M(Hg)}^{\theta} - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{M(Hg)}}{a_{M^{z+}}}$

(v) 氧化还原电极

电极表示: $M^{z+}, M^{y+} | Pt$

在电极上, 发生氧化或还原的物质处于同一液相中, 浸在溶液中的惰性电极(如 Pt)不参与电极反应, 只起到供给或接收电子的作用。

例: $Fe^{3+}, Fe^{2+} | Pt$

电极反应: $Fe^{3+} + e^{-} \rightleftharpoons Fe^{2+}$

电极电势: $\varphi_{Fe^{3+}, Fe^{2+} | Pt} = \varphi_{Fe^{3+}, Fe^{2+} | Pt}^{\theta} - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{Fe^{2+}}}{a_{Fe^{3+}}}$

与铁有关的电极：



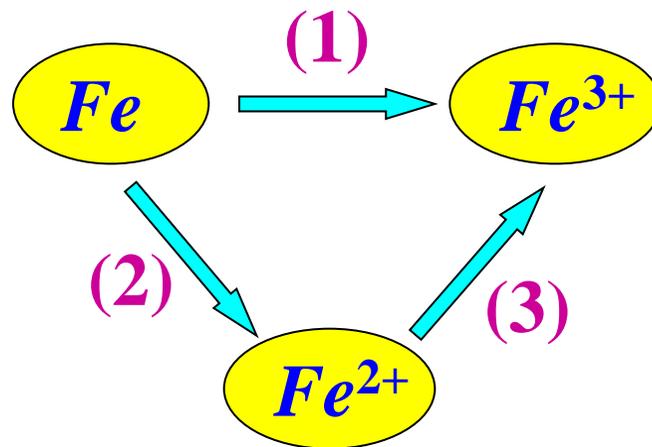
三者电极电势的关系可由热力学方法确定

$$\Delta G_1 = \Delta G_2 + \Delta G_3$$

$$z_1 FE_1 = z_2 FE_2 + z_3 FE_3$$

$$3\varphi_1 = 2\varphi_2 + \varphi_3$$

$$3\varphi_{Fe^{3+}|Fe} = 2\varphi_{Fe^{2+}|Fe} + \varphi_{Fe^{3+},Fe^{2+}|Pt}$$



$$h\varphi_{M^{h+}|M} = n\varphi_{M^{n+}|M} + (h-n)\varphi_{M^{h+},M^{n+}|Pt} \quad \text{Luther 规则}$$

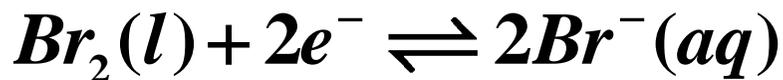
M^{h+} —高价态离子, M^{n+} —低价态离子



(vi) 非金属非气体电极

例： $Br^-(aq) | Br_2(l) | Pt$; $I^-(aq) | I_2(s) | Pt$

溶液中分别饱和了 Br_2 或 I_2



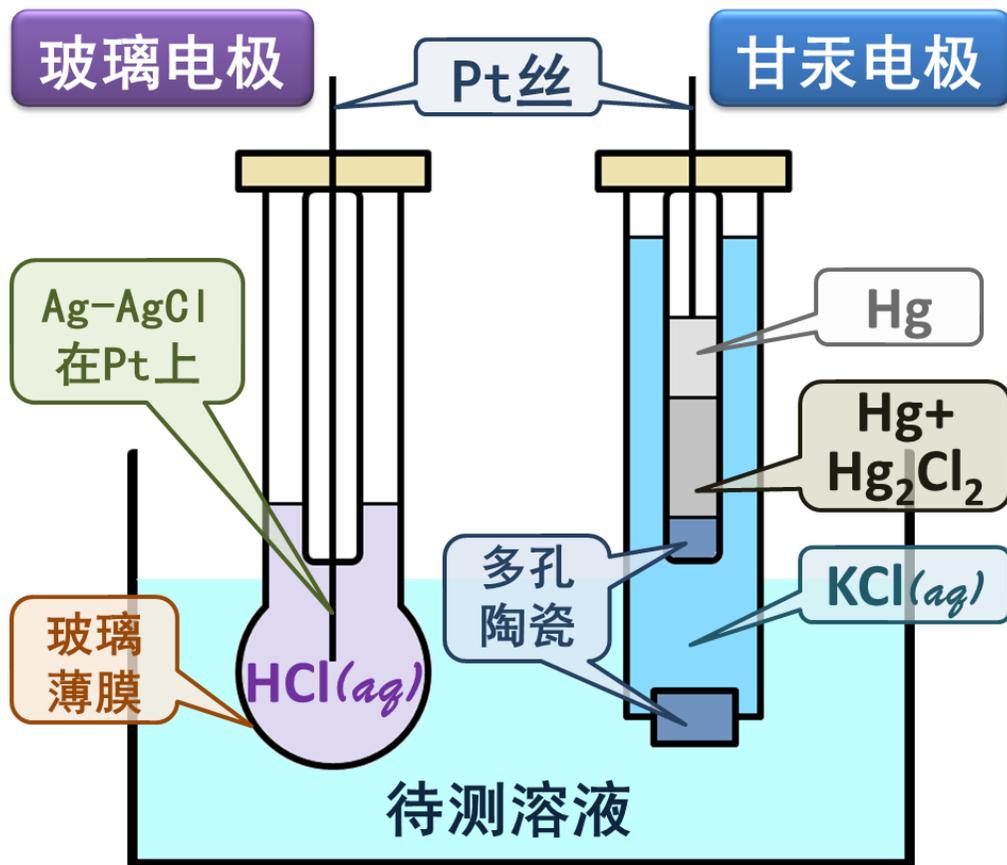
$$\varphi_{Br^-|Br_2} = \varphi_{Br^-|Br_2}^\theta - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{Br^-}^2}{a_{Br_2(l)}} = \varphi_{Br^-|Br_2}^\theta - \frac{RT}{F} \ln a_{Br^-}$$

(vii) 离子选择性膜电极

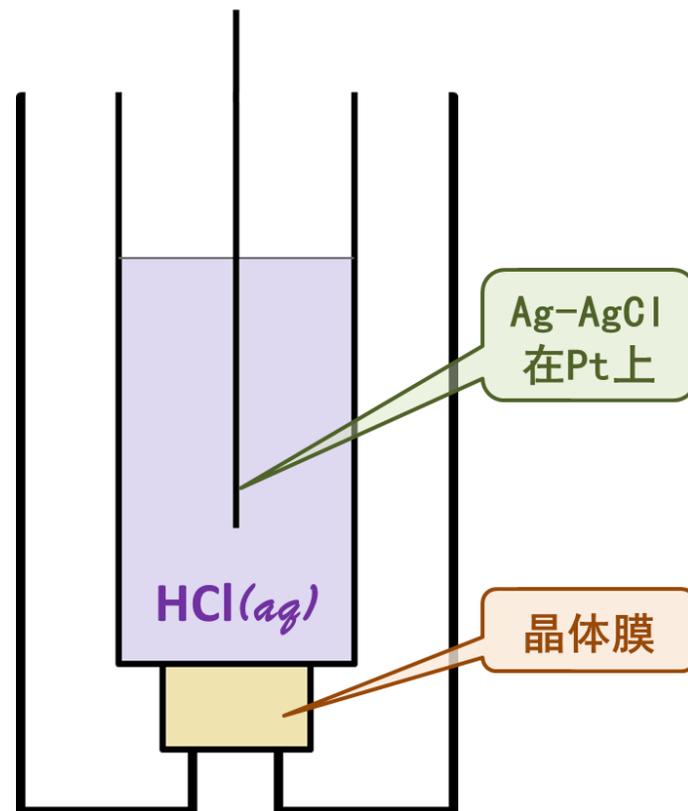
例：玻璃电极

测定pH最常用的一种指示电极——氢离子选择性电极

$$\varphi(\text{玻璃}) = \varphi^\theta(\text{玻璃}) - \frac{RT}{F} \ln \frac{1}{a(\text{H}^+)} = \varphi^\theta(\text{玻璃}) - 2.303 \frac{RT}{F} \text{pH}$$



pH测定装置示意图



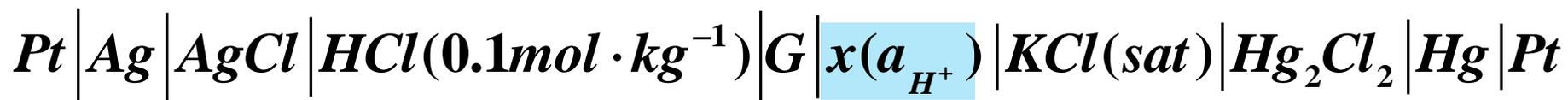
晶体膜电极

溶液pH值的测定

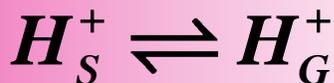
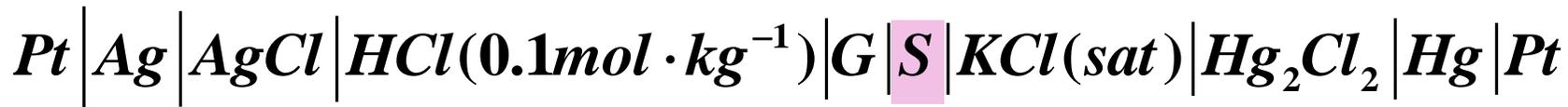
设：S — 已知pH值的标准溶液，

x — 待测溶液，G — 玻璃膜

将玻璃电极和甘汞电极组成下列电池



测得电池的电动势为： E_x



测得电池的电动势为： E_S

推导可得：

$$E_x - E_s = \frac{RT}{F} (\ln a_{H^+}^S - \ln a_{H^+}^x) = \frac{2.303RT}{F} (\lg a_{H^+}^S - \lg a_{H^+}^x)$$

$$\therefore \text{pH}(x) = \text{pH}(S) + \frac{F}{2.303RT} (E_x - E_s)$$

玻璃电极在使用前必须用蒸馏水浸泡数小时，使玻璃膜上的正离子被水中的氢离子置换出来，当把泡过的电极插入到待测溶液中，就可在玻璃表面建立起与氢离子的平衡。

12.3.6 标准电极电势及其应用

标准氢标还原电极电势

标准氢电极 || 给定电极

测定电池的标准电动势，即可获得给定电极的标准电极电势。

应用1. 表征氧化、还原能力的大小

φ^θ 越正，表示越容易被还原 (+) 极

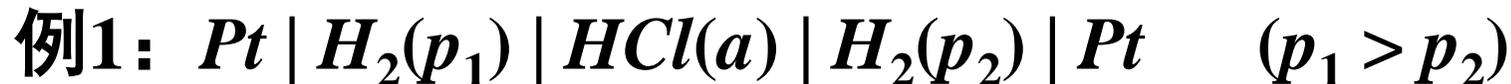
φ^θ 越负，表示越容易被氧化 (-) 极

应用2. 求 E^θ $E^\theta = \varphi_R^\theta - \varphi_L^\theta$



12.3.7 浓差电池

(I) 电极浓差电池



$$E = \varphi_R - \varphi_L = \left[\varphi_{H^+|H_2}^\theta - \frac{RT}{2F} \ln \frac{p_2/p^\theta}{[a(H^+)]^2} \right] - \left[\varphi_{H^+|H_2}^\theta - \frac{RT}{2F} \ln \frac{p_1/p^\theta}{[a(H^+)]^2} \right]$$

$$E = \frac{RT}{2F} \ln \frac{p_1}{p_2}$$

与标准电极电势和电解质溶液浓度无关，
仅与电极上反应物质的浓度有关



例2: $Cd-Hg(a_1) | CdSO_4(m) | Cd-Hg(a_2)$

电极反应: (-) $Cd - Hg(a_1) \rightleftharpoons Cd^{2+}(m) + 2e^-$

(+) $Cd^{2+}(m) + 2e^- \rightleftharpoons Cd - Hg(a_2)$

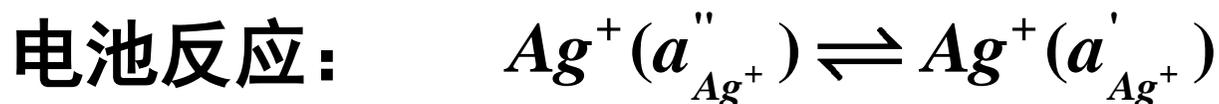
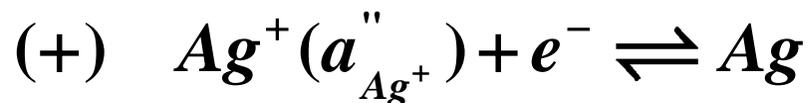
电池反应: $Cd - Hg(a_1) \rightleftharpoons Cd - Hg(a_2)$

$$E = \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_1}{a_2}$$

若 $a_1 > a_2$, 则 $E > 0$, 电池反应正向进行

若 $a_1 < a_2$, 则 $E < 0$, 电池反应逆向进行

(II) 电解质浓差电池



$$E = \varphi_R - \varphi_L = \left[\varphi^\theta(Ag) - \frac{RT}{F} \ln \frac{1}{a''_{Ag^+}} \right] - \left[\varphi^\theta(Ag) - \frac{RT}{F} \ln \frac{1}{a'_{Ag^+}} \right]$$

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{a''_{Ag^+}}{a'_{Ag^+}} = \frac{RT}{F} \ln \frac{\gamma''_{Ag^+} \cdot m''_{Ag^+}}{\gamma'_{Ag^+} \cdot m'_{Ag^+}}$$



12.3.8 液体接界电势

(I) 液体接界电势 E_j

液体接界电势

电池中，在两电解质溶液的界面也会形成双电层，其产生电势差，称为“**液体接界电势**”。因其产生的原因是**离子的扩散速度不同**，故又称为“**扩散电势**”。

当界面两侧荷电后，由于静电作用，会使扩散快的离子减慢而扩散慢的离子加快，很快达到稳定状态，使两种离子等速通过界面，在界面处形成稳定的双电层——**液体接界电势**。



(i) 由电池电动势的测定求算液接电势 E_j

例：对电池

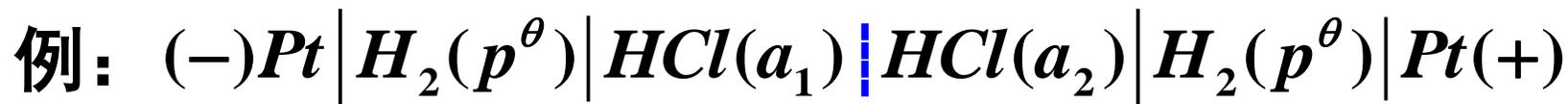


$$E = E^{\theta} - \frac{RT}{F} \ln \left[\frac{\gamma_{\text{Cl}^-}(\text{NaCl}) \cdot m_{\text{Cl}^-}(\text{NaCl}) / m^{\theta}}{\gamma_{\text{Cl}^-}(\text{LiCl}) \cdot m_{\text{Cl}^-}(\text{LiCl}) / m^{\theta}} \right] + E_j$$

$$E = E_j - \frac{RT}{F} \ln \left[\frac{\gamma_{\text{Cl}^-}(\text{NaCl})}{\gamma_{\text{Cl}^-}(\text{LiCl})} \right]$$

稀溶液中 $\gamma_{\text{Cl}^-}(\text{NaCl}) = \gamma_{\text{Cl}^-}(\text{LiCl})$

$$\therefore E = E_j$$

(ii) 液接电势 E_j 的计算公式 (最简单情况)

假定电池可逆放电 $1F$ 电量时, 有 t_+ mol 的 H^+ 从浓度为 $m_1(a_1)$ 的溶液迁移到浓度为 $m_2(a_2)$ 的溶液, 迁移数为 t_+ , 同时, 有 t_- mol 的 Cl^- 从浓度为 $m_2(a_2)$ 的溶液迁移到浓度为 $m_1(a_1)$ 的溶液, 迁移数为 t_- 。

迁移过程的自由能变化： $\Delta G_j = -zFE_j$

$$\text{又： } \Delta G_j = t_+ RT \ln \frac{(a_+)_2}{(a_+)_1} + t_- RT \ln \frac{(a_-)_1}{(a_-)_2}$$

$$\therefore E_j = -t_+ \frac{RT}{F} \ln \frac{(a_+)_2}{(a_+)_1} - t_- \frac{RT}{F} \ln \frac{(a_-)_1}{(a_-)_2}$$

对于1-1型电解质 $m_+ = m_- = m_{\pm}$

假定: $\gamma_+ = \gamma_- = \gamma_{\pm}$

则:
$$E_j = (t_+ - t_-) \frac{RT}{F} \ln \frac{(a_{\pm})_1}{(a_{\pm})_2}$$

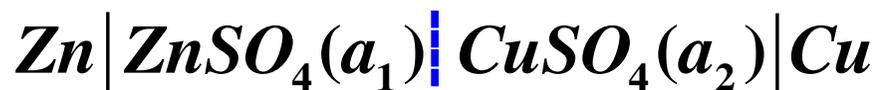
消除液接电势的方法: 盐桥

KCl 饱和溶液, $t_+ \approx t_-$, $E_j \approx 0$

根据电池是否存在 E_j $\left\{ \begin{array}{l} \text{有迁移电池} \\ \text{无迁移电池} \end{array} \right.$

(II) 有迁移电池

(i) 有迁移化学电池，例： *Daniel* 电池

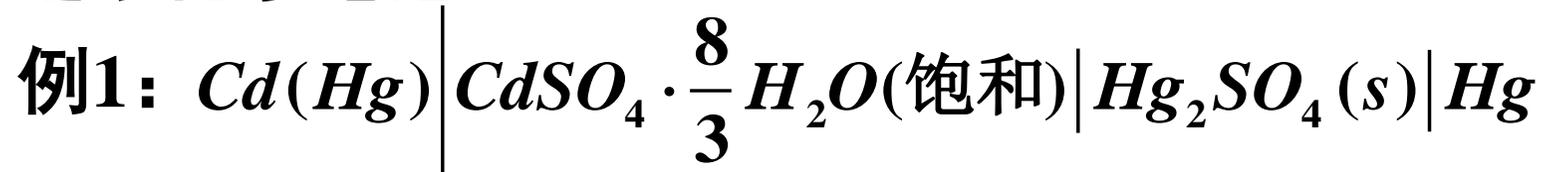


(ii) 有迁移浓差电池，例：

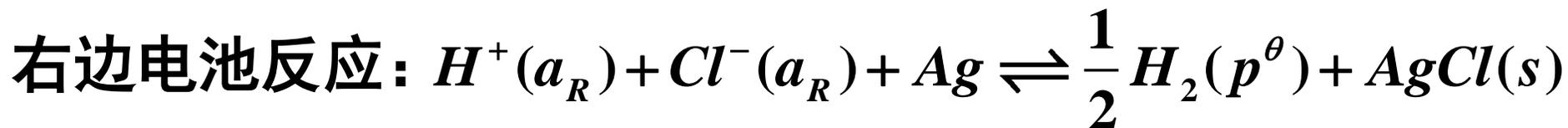
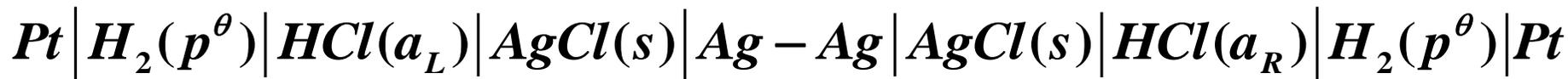


(III) 无迁移电池

(i) 无迁移化学电池



(ii) 无迁移浓差电池, (双重化学电池)



$$E = -\frac{RT}{F} \ln \frac{a_L(HCl)}{a_R(HCl)}$$

($E > 0$, HCl 从右向左迁移)

12.3.9 电池电动势的测定及其应用

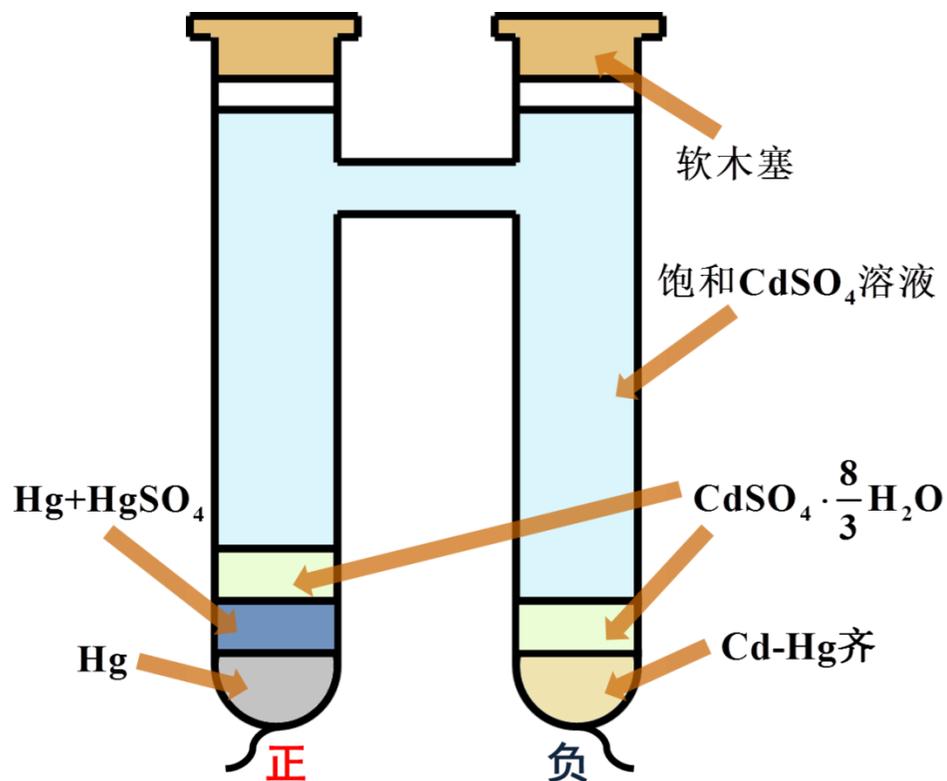
(I) 电池电动势的测定

电动势的测定采用**对消法**或**补偿法**。

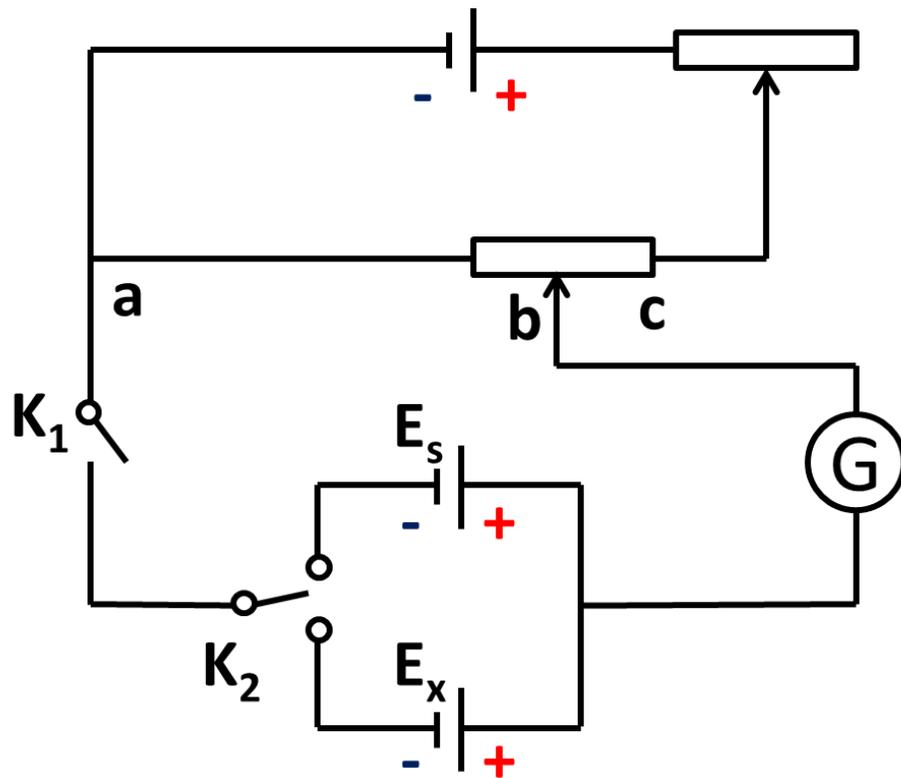
基本原理：使外电源的电势差恰好与电池电动势相对峙，此时电路中电流为0，读出电势差值，即等于待测电池的电动势。

外电源的电势差需先用 *Weston* 标准电池校正。

核心问题：外电路无电流通过



Weston 标准电池



对消法装置示意图

$$E_x = E_s (\overline{ab}_x / \overline{ab}_s)$$

(II) 电池电动势测定的应用

- (i) 计算电池化学反应的热力学函数变化
- (ii) 判断氧化还原反应方向
- (iii) 求氧化还原反应的平衡常数
- (iv) 求难溶盐的溶度积和络离子的不稳定常数
- (v) 确定标准电极电势及计算平均活度系数
- (vi) 测定溶液的pH值
- (vii) 电势滴定

(i) 计算电池化学反应的热力学函数变化

$$\Delta G = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,p} = -zFE \qquad \Delta_r G_m^\theta = -zFE^\theta$$

$$\Delta S = - \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p = zF \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p \qquad \Delta_r S_m^\theta = zF \left(\frac{\partial E^\theta}{\partial T} \right)_p$$

$$\Delta H = -zFE + zFT \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p \qquad \Delta_r H_m^\theta = -zFE^\theta + zFT \left(\frac{\partial E^\theta}{\partial T} \right)_p$$



(ii) 判断氧化还原反应方向

$$\Delta G = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,p} = -zFE \leq 0$$

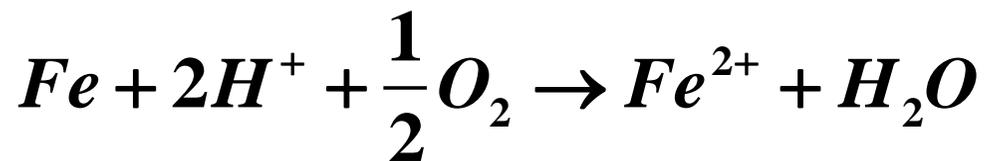
或 $E > 0$ 反应从左向右进行

$E = 0$ 反应平衡

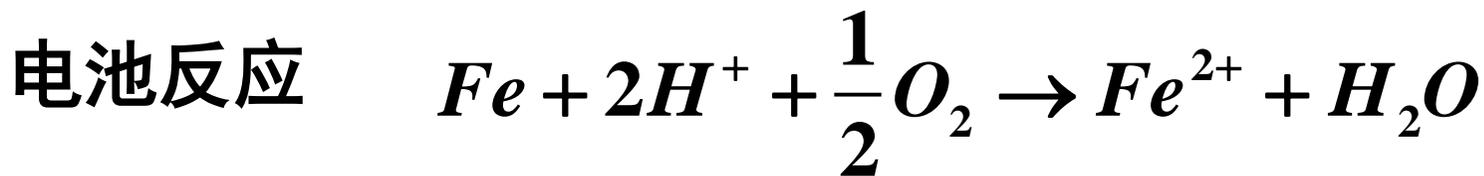
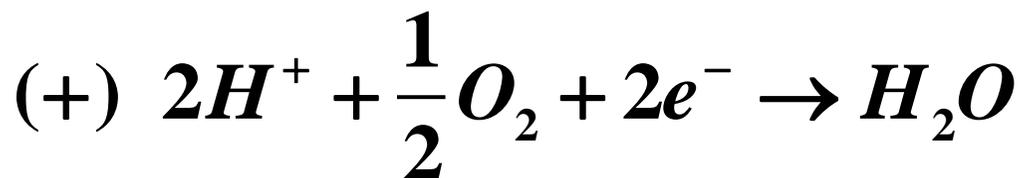
$E < 0$ 反应从右向左进行

例：铁在酸性介质中的反应如下，当 $p_{O_2} = p^\theta$,

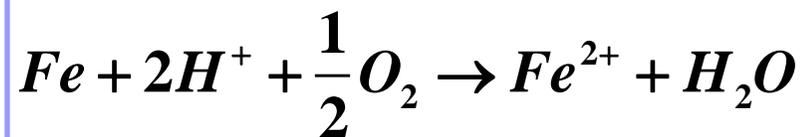
$a_{H^+} = 1, a_{Fe^{2+}} = 1$ 时，腐蚀能否发生？



解：设计电池



设计电池为：



$$E = E^\theta - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{Fe^{2+}} \cdot a_{H_2O}}{a_{Fe} \cdot a_{H^+}^2 \cdot a_{O_2}^{1/2}} = E^\theta$$

$$E = E^\theta = \varphi_R^\theta - \varphi_L^\theta$$

$$= 1.229V - (-0.440V) = 1.669V > 0 \quad \text{腐蚀能够发生}$$

若： $p_{O_2} = 0.21p^\theta$

$$E = E^\theta - \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{(0.21)^{0.5}} = 1.669V - 0.01002V = 1.659V$$

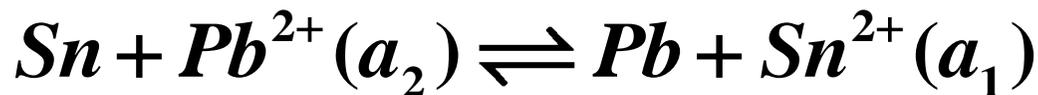
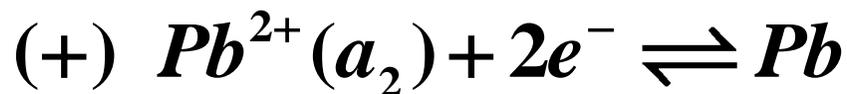


(iii) 求氧化还原反应的平衡常数

$$\Delta_r G_m^\theta = -zFE^\theta = -RT \ln K_a^\theta$$

$$\ln K_a^\theta = \frac{zF}{RT} E^\theta$$

例：求298 K时， $Sn + Pb^{2+} = Pb + Sn^{2+}$ 的 K_a^θ



设计电池为： $Sn | Sn^{2+}(a_1) || Pb^{2+}(a_2) | Pb$

$$\begin{aligned} E^\theta &= \varphi_{Pb^{2+}|Pb}^\theta - \varphi_{Sn^{2+}|Sn}^\theta \\ &= -0.126V - (-0.136V) = 0.01V \end{aligned}$$

$$\ln K_a^\theta = \frac{2 \times 96485 \times 0.01}{8.314 \times 298.15}$$

$$K_a^\theta = 2.97 = \frac{a_{Sn^{2+}}}{a_{Pb^{2+}}}$$

即，将Sn插入到Pb²⁺溶液中，平衡时

$$\frac{a_{Sn^{2+}}}{a_{Pb^{2+}}} = 2.97$$



(iv) 求难溶盐的溶度积和络离子的不稳定常数

例：试用 φ^\ominus 数据求25 °C时 $AgBr$ 的活度积 K_{sp}^\ominus 。

已知：25 °C, $\varphi_{Ag^+|Ag}^\ominus = 0.799 V$, $\varphi_{Br^-|AgBr|Ag}^\ominus = 0.711 V$

解： $AgBr(s) \rightleftharpoons Ag^+(aq) + Br^-(aq)$

$$K_a^\ominus = \frac{a(Ag^+) \cdot a(Br^-)}{a(AgBr)} = a(Ag^+) \cdot a(Br^-) = K_{sp}^\ominus$$

设计电池： $Ag + AgBr(s) \rightleftharpoons Ag^+(aq) + Br^-(aq) + Ag$

电极反应：(-) $Ag \rightleftharpoons Ag^+(aq) + e^-$

(+) $AgBr(s) + e^- \rightleftharpoons Ag + Br^-(aq)$

电池反应： $AgBr(s) \rightleftharpoons Ag^+(aq) + Br^-(aq)$



根据反应设计电池为



$$\begin{aligned} E^\theta &= \varphi_R^\theta - \varphi_L^\theta \\ &= \varphi_{\text{Br}^- \mid \text{AgBr} \mid \text{Ag}}^\theta - \varphi_{\text{Ag}^+ \mid \text{Ag}}^\theta = -0.7279\text{V} \end{aligned}$$

$$\ln K_{sp}^\theta = \ln K_a^\theta = \frac{zF}{RT} E^\theta = \frac{1 \times 96485}{8.314 \times 298} \times (-0.7279) = -28.35$$

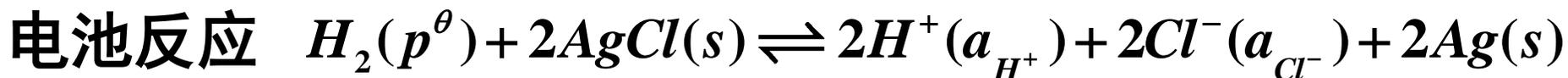
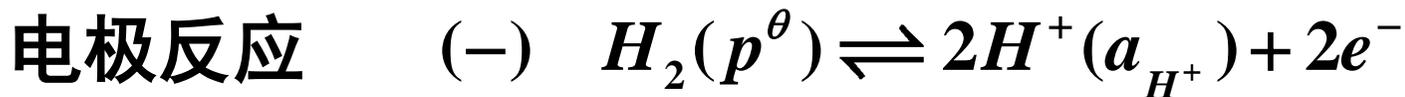
$$\Rightarrow K_{sp}^\theta = 4.87 \times 10^{-13}$$

(v) 标准电极电势的确定和平均活度系数的计算

例：试确定 $AgCl$ 电极在 $25\text{ }^{\circ}C$ 时的标准电极电势并计算不同浓度 HCl 溶液的 γ_{\pm} 。

解：设计电池： $Pt | H_2(p^{\theta}) | HCl(m) | AgCl(s) | Ag$

$$E^{\theta} = \varphi_{Cl^{-}|AgCl(s)|Ag}^{\theta} - \varphi_{H^{+}|H_2}^{\theta} = \varphi_{Cl^{-}|AgCl(s)|Ag}^{\theta}$$



$$E = E^\theta - \frac{RT}{2F} \ln(a_{H^+} \cdot a_{Cl^-})^2 = E^\theta - \frac{RT}{F} \ln(a_{H^+} \cdot a_{Cl^-})$$

$$= E^\theta - \frac{RT}{F} \ln(a_{\pm})^2 = E^\theta - \frac{RT}{F} \ln\left(\gamma_{\pm} \cdot \frac{m_{\pm}}{m^\theta}\right)^2$$

对1-1型电解质, $m_{\pm} = m$, 上式整理可得:

$$E + \frac{2RT}{F} \ln(m/m^\theta) = E^\theta - \frac{2RT}{F} \ln \gamma_{\pm} \quad (1)$$

$$\therefore \ln \gamma_{\pm} = \frac{F}{2RT} (E^\theta - E) - \ln(m/m^\theta)$$

可求

§ 12.3.9 电池电动势的测定及其应用

求 $E^\theta = ?$

$$E + \frac{2RT}{F} \ln(m/m^\theta) = E^\theta - \frac{2RT}{F} \ln \gamma_{\pm} \quad (1)$$

$$\lg \gamma_{\pm} = -0.509 |z_+ z_-| \sqrt{I} = -0.509 \sqrt{m} \quad I = \frac{1}{2} \sum z_i^2 m_i$$

代入(1)式, 得

$$E + \frac{2RT}{F} \ln(m/m^\theta) = E^\theta + \frac{2.34RT}{F} \sqrt{m}$$

作图

外推至 $\sqrt{m} = 0$ 时, 与纵坐标交点即为 E^θ

$$E^\theta = \varphi_{Cl^-|AgCl(s)|Ag}^\theta - \varphi_{H^+|H_2}^\theta = \varphi_{Cl^-|AgCl(s)|Ag}^\theta$$

确定标准电极电势广泛使用的方法

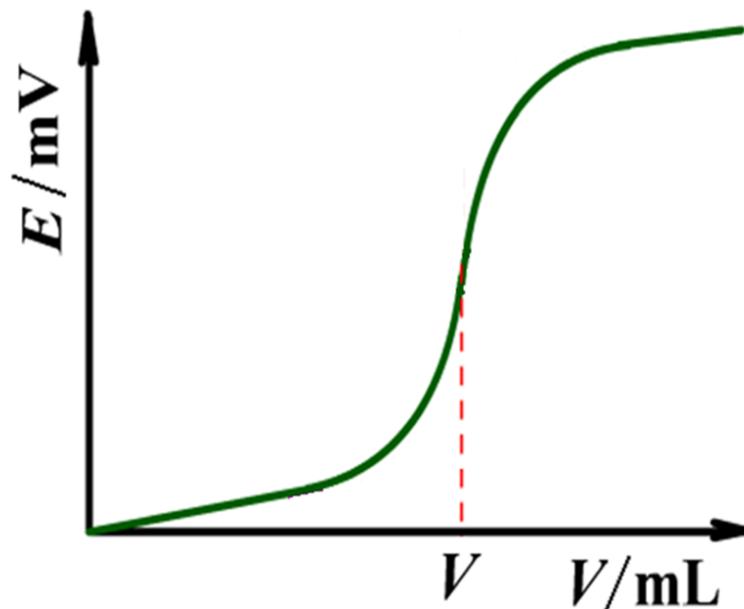
(vi) 测定溶液的pH值

测pH电极 | 被测溶液X(a_{H^+}) | 参比电极

$$\text{pH}_x = \text{pH}_s + \frac{F}{2.303RT} (E_x - E_s) \quad (\text{见玻璃电极})$$

(vii) 电势滴定

在滴定中，溶液中离子浓度随试剂的加入而变化，插入一个能与该离子进行可逆反应的指示电极，再放一个参比电极组成电池。



12.3.10 化学电源

化学电源是指实际使用的原电池，属于化学能转化为电能的装置。

(I) 一次电池

俗称：干电池

(i) $Zn-Mn$ 电池

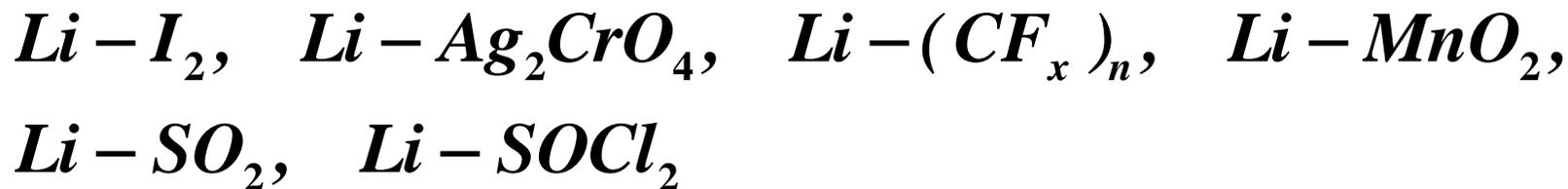


(ii) Zn -空气电池



(iii) 锂一次电池（锂电池）

商品化的锂一次电池有：



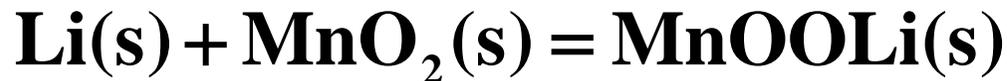
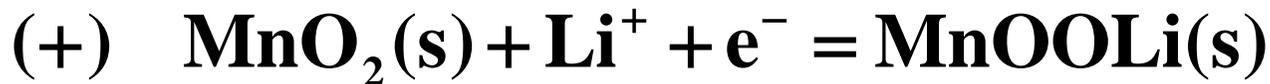
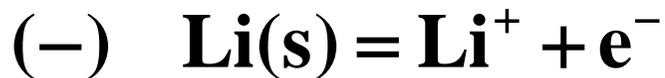
锂电池的特点

- (1) 电池电压高，开路电压达3~4V
- (2) 实际比能量大于其他所有电池
- (3) 放电电压平稳

安全隐患：短路、
强迫过放电、充
电时有时可能引
起爆炸

锂电池的电解质溶液：**非质子的溶剂** (乙二醇二甲醚(DME)、二甲基甲酰胺、二甲亚砷、二乙基碳酸酯、甲酸甲酯、乙腈、碳酸丙烯酯(PC)、四氢呋喃)。

例： $Li - MnO_2$ 锂电池

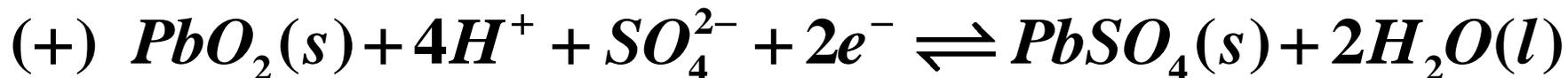


广泛用于照相机、计算器、电子手表、各种具有存储功能的电子器件和装置



(II) 二次电池

充电电池

(i) 酸性蓄电池 (电解质溶液是 H_2SO_4)

$$E = E^\theta - \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{a_{H^+}^4 \cdot a_{SO_4^{2-}}^2} = E^\theta - \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{a_{\pm}^6}$$



(ii) 碱性蓄电池 (电解质为 KOH 、 $NaOH$ 水溶液)

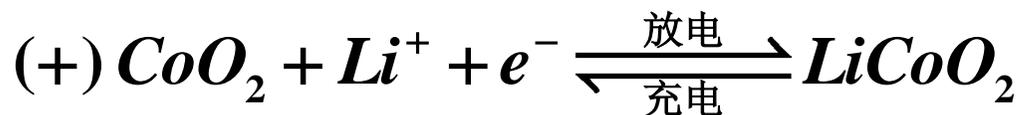
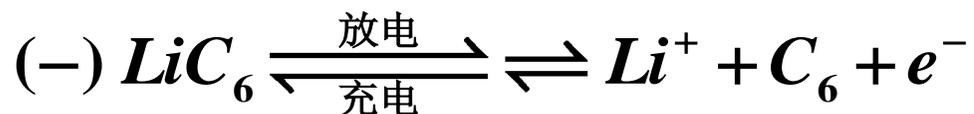
◆ 镉-镍电池



◆ 银-锌电池

◆ 金属氢化物-镍电池 (MH : $LaNi_5H_6$ 储氢材料)

(iii) 锂二次电池（锂离子蓄电池）



EC—碳酸乙酯

DMC：二甲基碳酸酯

锂离子电池的特点：

高工作电压：3.6 - 3.7 V

高比能量：> 100 W·h · kg⁻¹

低自放电：6% / 月

长循环寿命：71000次

无记忆效应

无污染

(III) 燃料电池

燃料电池 (Fuel Cell) 是一种将存在于燃料与氧化剂中的化学能直接转化为电能的发电装置，是通过连续供给燃料从而连续获得电力的绿色能源。

优点：发电效率高、适应多种燃料和环境特性好

分类:

(i) 按电解质分类 (6个种类)

(1) 碱性燃料电池(AFC);

(2) 磷酸盐型燃料电池(PAFC);

(3) 熔融碳酸盐型燃料电池(MCFC);

(4) 固体氧化物型燃料电池(SOFC);

(5) 固体聚合物燃料电池[SPFC, 又称为质子交换膜燃料电池, (PEMFC)];

(6) 及生物燃料电池 (BEFC)。

(ii) 按工作温度分类 (高、中、低温型燃料电池)

- (1) 温度从室温到373K的为常温燃料电池, 如SPFC;
- (2) 温度在373K~573K之间的为中温燃料电池, 如PAFC;
- (3) 温度在873K以上的为高温燃料电池, 如MCFC和SOFC。

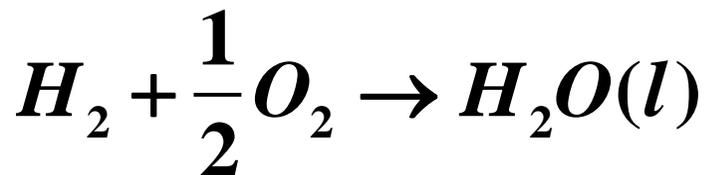
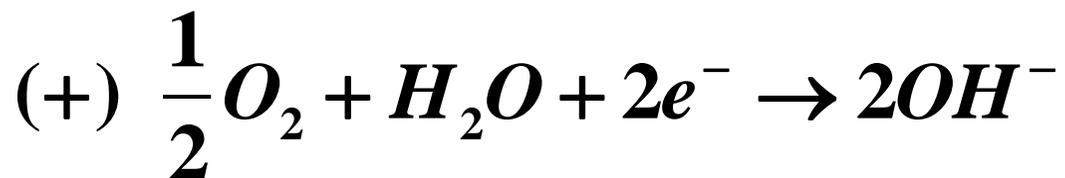
(iii) 按燃料的聚集状态分类

- (1) 气态燃料电池(如氢 - 氧燃料电池);
- (2) 液态燃料电池(如甲醇直接氧化燃料电池、水合肼 - 氧燃料电池)。

例：氢-氧燃料电池



两电极为多孔石墨，起催化电极反应的作用



电池电压为 1 V



§ 12.4 不可逆电极过程

- 特征：**
- ◆ 电极反应只有在电场作用下才能完成
 - ◆ 对整个电化学过程，电极反应只完成了半反应
 - ◆ 电极反应速率不仅与电极附近**反应物浓度、产物浓度、电极材料、电极表面状态**有关，在很大程度上还决定于**电极所处电势**。

研究目的： 研究电极过程主要是寻找电极反应的动力学规律及影响电极反应速率的诸因素。

电极反应速率表示方法

对 $B^{z+} + ze^{-} \rightarrow B$ 反应速率为: $\frac{1}{\nu_B} \frac{dn_B}{dt}$

电极上发生氧化还原反应的物质的量为 n

$$n = \frac{Q}{zF} = \frac{It}{zF} \quad \frac{dn}{dt} = \frac{I}{zF} \quad \therefore \frac{1}{\nu_B} \frac{dn_B}{dt} = \frac{I}{\nu_B zF}$$

则单位电极表面积上物质的量随时间的变化率 r 为:

$$r = \frac{1}{S} \frac{1}{\nu_B} \frac{dn_B}{dt} = \frac{I}{S \nu_B zF} = \frac{i}{\nu_B zF}$$

$$\therefore i = \nu_B zFr \quad \left\{ \begin{array}{l} i = I/S \text{ — 电流密度} \\ S \text{ 为电极面积} \end{array} \right.$$

12.4.1 电解与分解电压

(I) 电解池与电解

电流通入电解质溶液而引起的化学变化过程称为**电解**；使电能转化为化学能的装置称为**电解池**。

原电池中反应， ΔG 减小

电解池中反应， ΔG 增大

当一个电池与外接电源反向对接时，只要外加电压大于该电池的电动势 E 一个无限小值，电池接受外界提供的电能，电池反应发生逆转，原电池变成电解池。

例：水的电解反应： $2H_2O \rightarrow 2H_2 + O_2$

是原电池 $(-)Fe|H_2(p^\theta)|KOH(c)|O_2(p^\theta)|Ni(+)$ 的
 电池反应的逆反应。若要使电解发生，则施加两极上的
 的外电压不能小于相应原电池的可逆电动势。

(II) 分解电压

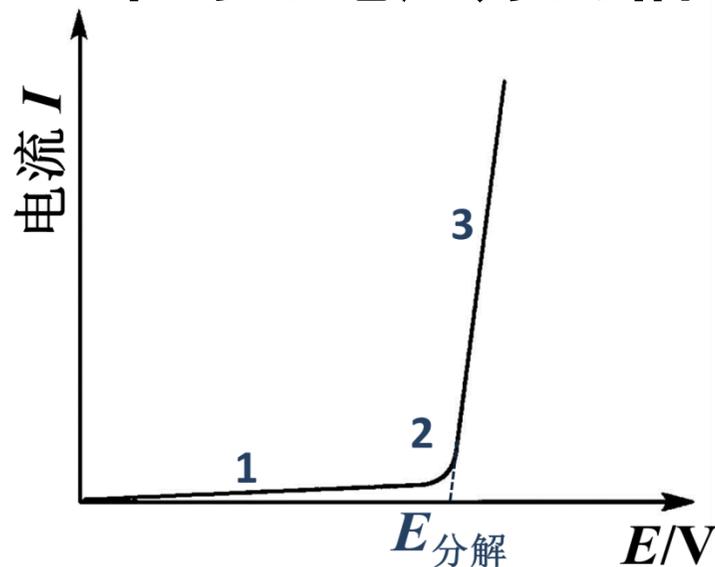
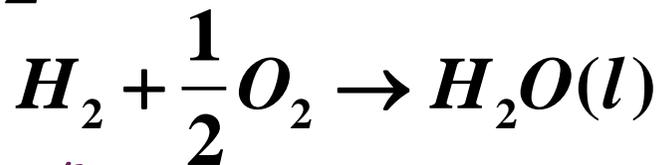
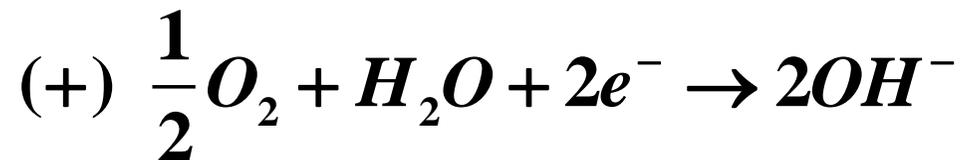
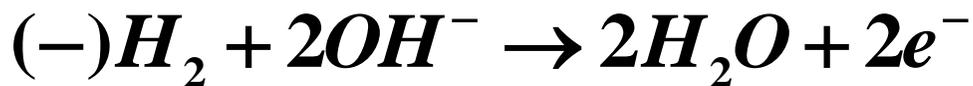
分解
电压

使电解质溶液发生电解所必须的最小电压



开始加外压时：电极反应发生，形成极小量 H_2 和 O_2 ，压力极小， $I \rightarrow 0$ 。

外压稍增加：电极表面产生少量 H_2 和 O_2 但 $p \ll 1p^\theta$ ，不能逸出，向溶液中扩散。但此时处于吸附状态的微量的 H_2 和 O_2 构成一个原电池，产生一个与外电压方向相反的电动势，阻碍电解进行。



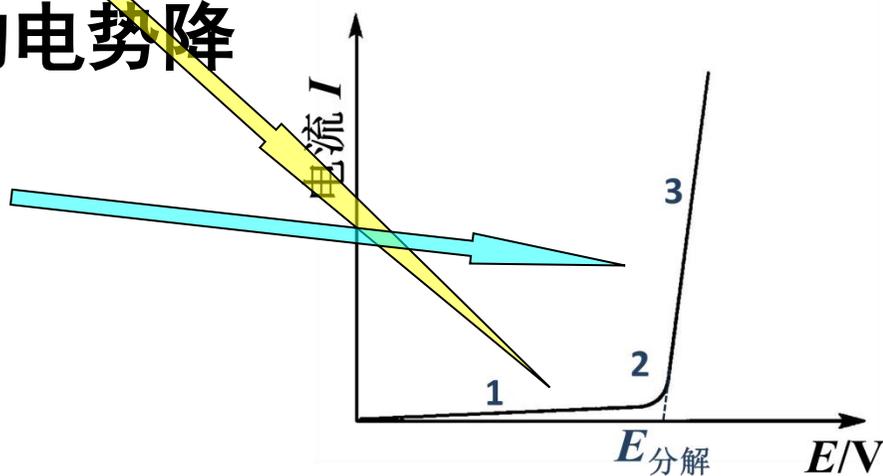
继续增加外压： 电极上的气体不断扩散到溶液，因而 I 也增加。由于 p_{H_2} 和 p_{O_2} 的不断增大，反向电动势也增大(1-2段)。

继续增加外压： p_{H_2} 和 p_{O_2} 增大到 p^θ ，电极上开始有气泡逸出，反向电动势达最大值而不再继续增加。

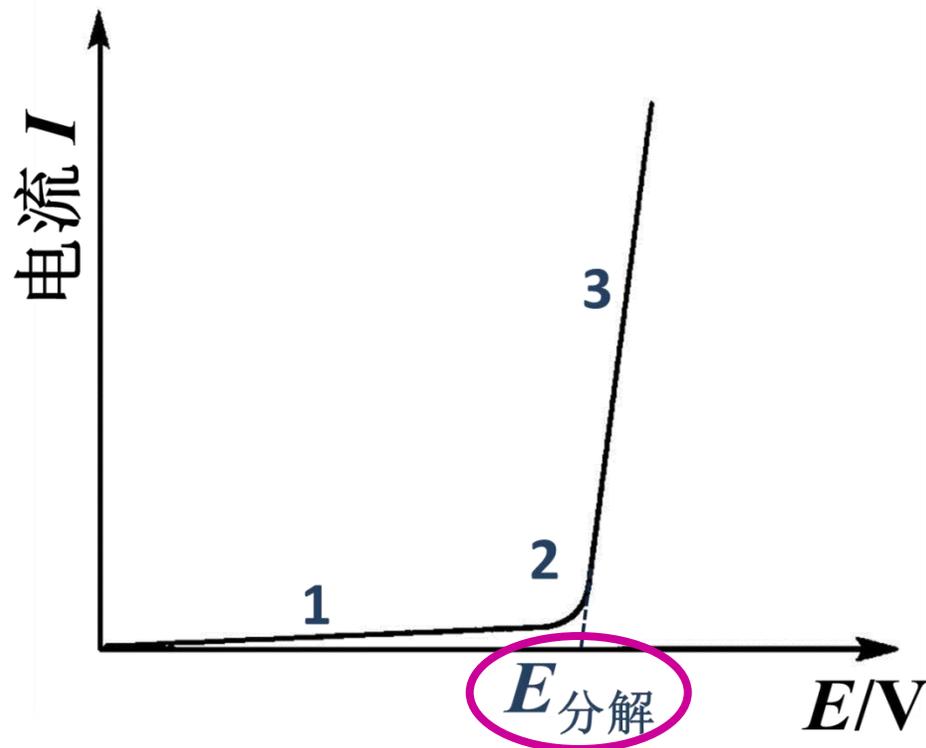
继续增加外压： 只能增加溶液的电势降

$$E_{\text{外}} - E_{\text{反}} = IR, \text{ 电流激增。}$$

(2-3段)



将直线部分外延到电流强度为0处所得的电压就是分解电压，即理论分解电压，其相当于原电池的电动势。实际上，由于电极极化，实际分解电压均大于理论分解电压。



(III) 析出电势

当外加电压等于分解电压时，两电极电势分别是氢和氧的析出电势。

(IV) 电流效率

发生电化学反应的一定物质的量均小于根据法拉第定律计算应得的量——**电流效率问题**。

$$\varepsilon_i = \frac{\text{实际产量}}{\text{理论产量}} \times \% = \text{电流效率} \quad \varepsilon_{\text{实际}} = 30 \sim 50\%$$

12.4.2 极化和超电势

(I) 电极的极化

平衡电
极电势

当电极上无电流通过时，电极处于平衡状态，此时电极的电势称为**平衡电极电势**，或**可逆电极电势**，其遵守*Nernst*方程。

$I = 0$ ，原电池： $E = \varphi_{R,平} - \varphi_{L,平} = \varphi_{c,0} - \varphi_{a,0} = \varphi_{阴,平} - \varphi_{阳,平}$

电解池： $E_{分解} = \varphi_{阳,平} - \varphi_{阴,平} = \varphi_{a,0} - \varphi_{c,0}$

$$\varphi_0 = \varphi_{平} = \varphi_{平}^{\theta} - \frac{RT}{zF} \ln \prod_i a_i^{\nu_i}$$



极化电
极电势

当有电流通过电极时，电极电势偏离平衡电极电势的现象称为**电极的极化**。此时的电极称为**极化电极**。相应的电极电势称为**极化电极电势**，或**不可逆电极电势**。

阳极极化电极电势用 φ_a 表示 (*anode*)

阴极极化电极电势用 φ_c 表示 (*cathode*)

阳极极化的结果使电极电势向正方向移动 (更正)

阴极极化的结果使电极电势向负方向移动 (更负)

(II) 超电势

(i) 定义

超电势

在某一电流密度下，电极电势与平衡电极电势的差值的绝对值称为**超电势**或**过电位**

$$\text{阳极超电势: } \eta_a = \varphi_a - \varphi_{a,0}$$

$$\text{阴极超电势: } \eta_c = \varphi_{c,0} - \varphi_c$$

$$\eta_i = |\varphi_i - \varphi_{i,0}|$$

电解池在不可逆情况下进行时，实际分解电压表示为

$$\begin{aligned} V_{\text{外加}} &= E_{\text{理分}} + IR + \Delta E_{\text{不可逆}} = E_{\text{可逆}} + IR + \eta_a + \eta_c \\ &\approx \varphi_a - \varphi_c \end{aligned}$$



(ii) 超电势产生的原因

根据极化产生原因的不同，可分为三类。

◆ 浓差超电势

由于电解过程中，电极附近的离子在电极上反应，结果使电极表面附近的溶液浓度与本体溶液浓度不同造成的反向电动势称为**浓差超电势**。此种极化称为**浓差极化**。

克服方法：**搅拌**。

◆ 电阻超电势 (电阻极化)

当电流通过电极时，在电极表面或电极与溶液的界面上往往会形成一高电阻的薄层或其它物质膜，从而产生表面电阻电势降称为**电阻超电势**。

克服方法：**增加电解池电导或减小两极间距离**

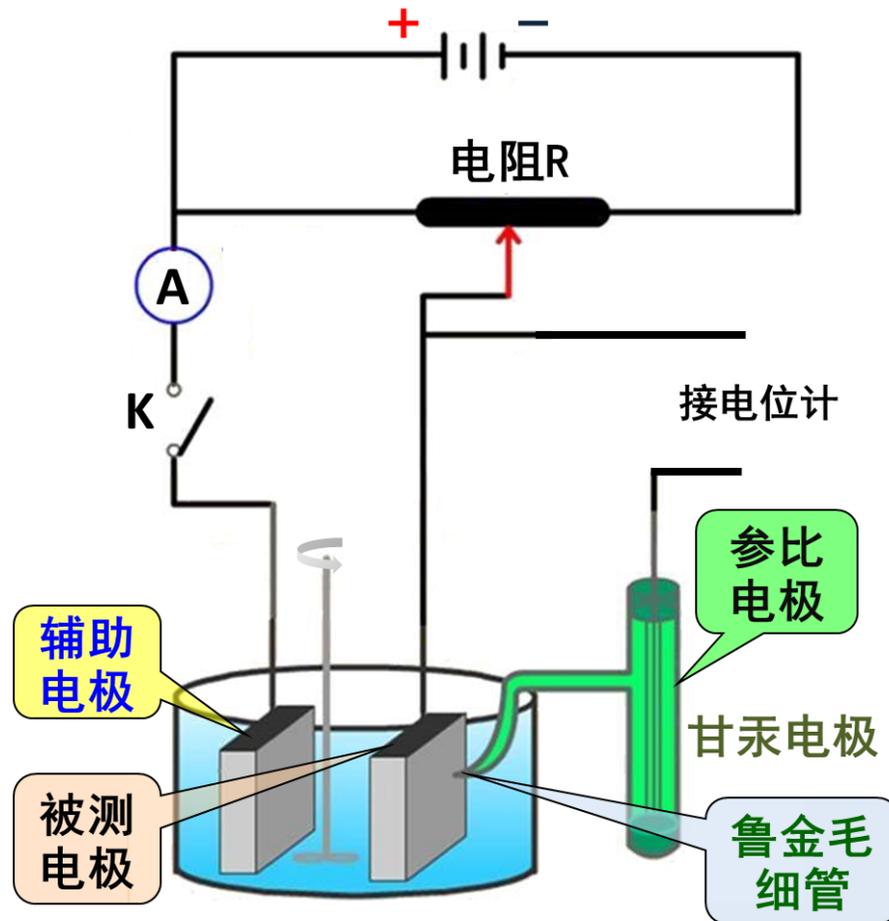
◆ 活化超电势 (电化学极化)

由于参加电极反应的某些粒子缺少足够的能量来完成电子的转移，因此需要提高电极电势，这部分提高的电势称为**活化超电势**。

(iii) 超电势的测定

极化曲线： $\eta-i$ 或 $\phi_{\text{不可逆}}-i$ 的关系曲线称为**极化曲线**。

鲁金毛细管 $\phi = 1 \text{ mm}$ ，
同时，强烈搅拌以消除
浓差极化。当通过研究
电极的电流密度不大时，
则测得的过电势即为**活
化超电势**。



测量步骤:

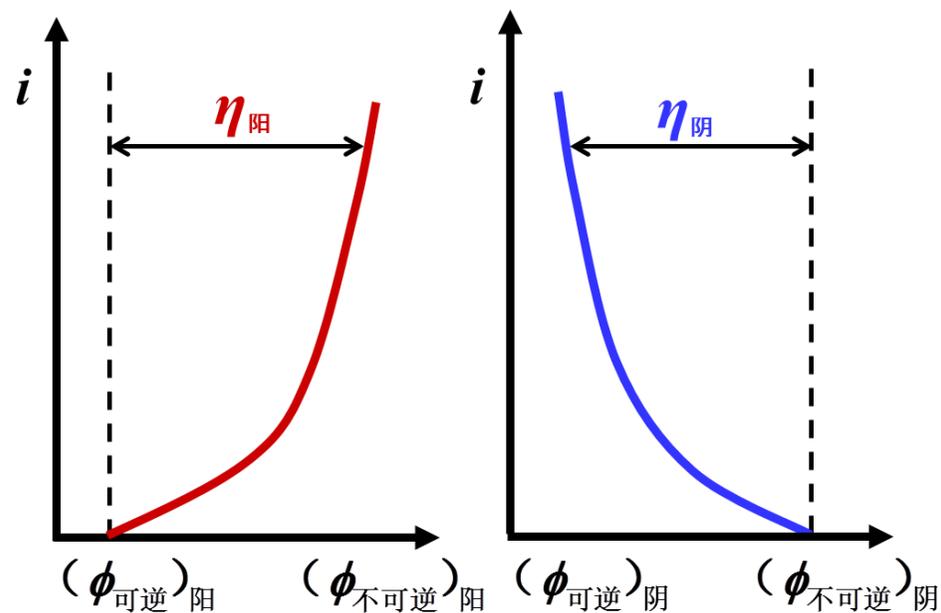
- 1) 测量不通过电流时的稳定电势值 $\varphi_{\text{稳}}^{(0)}$
- 2) 电流由小到大, 每次读取稳定电势值 $\varphi_{\text{稳}}^{(i)}$
- 3) 某一 i 时, $\varphi_{\text{不可逆}} = \varphi_{\text{稳}}^{(i)} - \varphi_{\text{稳}}^{(0)}$

根据Nernst公式计算出

$$\varphi_{\text{可逆}} = \varphi_{\text{可逆}}^{\theta} - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{还原}}}{a_{\text{氧化}}}$$

$$\eta_a = \varphi_{\text{不可逆}} - \varphi_{\text{可逆}}$$

$$\eta_c = \varphi_{\text{可逆}} - \varphi_{\text{不可逆}}$$



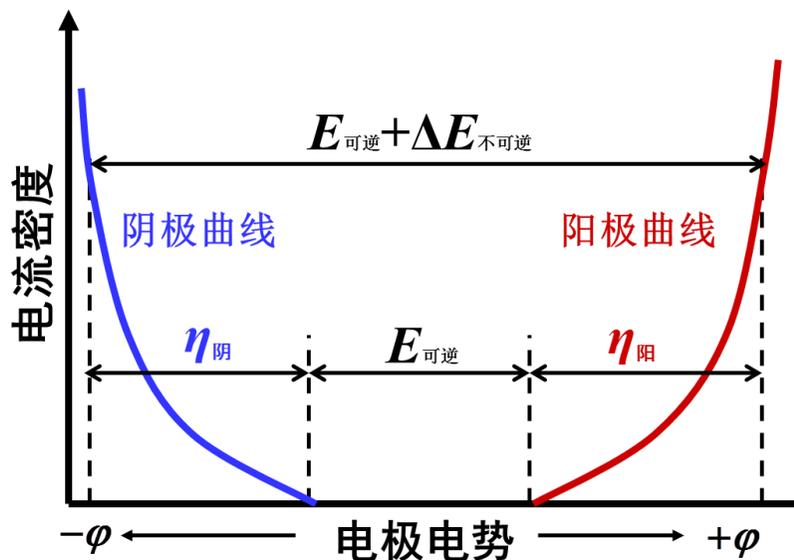
(iv) 电解池与原电池极化的区别

单个电极：阴极极化使电极电势变得更负

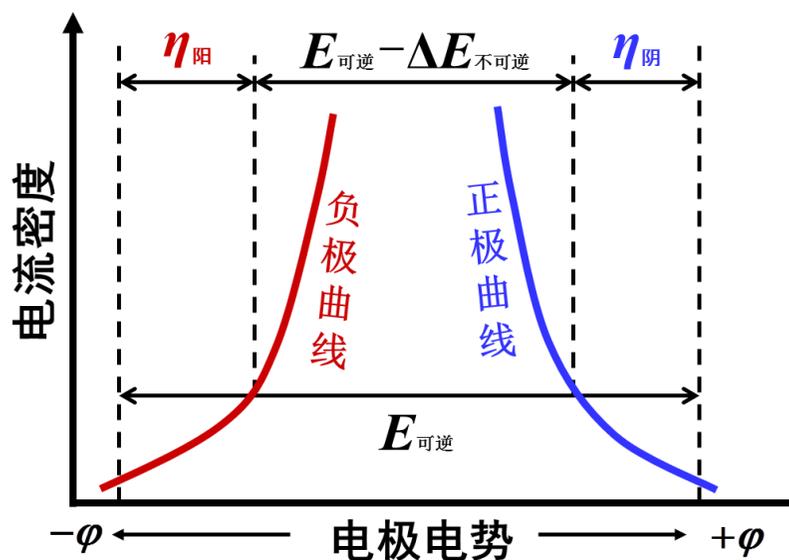
阳极极化使电极电势变得更正

◆ 电解池：阳极是“+”极， φ_a ；阴极是“-”极， φ_c

◆ 原电池：阳极是“-”极， φ_a ；阴极是“+”极， φ_c



电解池极化曲线



原电池极化曲线

(III) 电化极化

反应粒子在电极上的放电过程：

- (i) **扩散** (溶液中反应物扩散到电极附近界面层)
- (ii) **前置转换** (反应物吸附到电极上)
- (iii) **电化学步骤** (氧化—还原反应)
- (iv) **产物转化, 脱附或沉积**

例：氢析出反应

(i) 实验结果



- ◆ 低超电势金属, *Pt*或*Pd*
- ◆ 中超电势金属, *Au*、*Ag*、*Cu*、*Ni*、*Fe*.....
- ◆ 高超电势金属, *Pb*、*Hg*、*Zn*

(ii) 经验规律

Tafel 方程

$$\eta = a + b \lg i$$

a — Tafel 常数, 其为 $i = 1 \text{ A/cm}^2$ 时的超电势

a 的大小基本决定了 η 值, a 越大, η 越大, 电极的不可逆程度越大。

b — Tafel 斜率

高超电势金属: $b = 0.118 \text{ V}$; 电化学控制反应

低超电势金属: $b = 0.030 \text{ V}$; 吸附或解析控制反应

当电流密度很低时: $\eta = \frac{RT}{i^0 F} i$ i^0 — 交换电流密度

电极动态平衡时: $\vec{i} = \overleftarrow{i} = i^0$

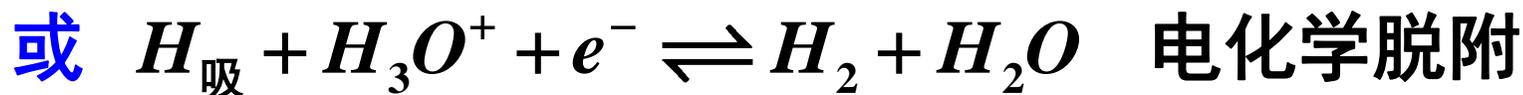
i^0 可表示指定条件下电极的不可逆程度



(iii) 氢阴极析出反应机理

- 步骤:**
- 1) 水合氢离子(H_3O^+)向电极迁移
 - 2) 水合氢离子在电极上放电
 - 3) 吸附在电极上的氢原子复合成 H_2
 - 4) 氢气脱附扩散或逸出

◆ 迟缓放电机理



推导 Tafel 方程

$$r = \vec{k} [H_3O^+] = A \cdot e^{-E_a/RT} \cdot [H_3O^+]$$

$$E_a \sim \varphi \text{ 关系: } E_a = E_0 - \alpha z F \eta$$

E_0 : $\eta = 0$ 时的反应活化能, $E_0 = -\alpha z F \varphi_0$

α : 经验常数 (转换系数), $\alpha = 0 \sim 1$ (常用 0.3, 0.5)

$$r = A [H_3O^+] e^{-(E_0 - \alpha F \eta)/RT}$$

$$i = \nu_H z F r = \underbrace{FA [H_3O^+] e^{-E_0/RT}}_{i^0} e^{\alpha F \eta / RT}$$



交换电流密度

$$i^0 = F \cdot A \cdot [H_3O^+] \cdot e^{-E_0/RT}$$

$$i = i^0 \cdot e^{\alpha F \eta / RT}$$

$$\eta = -\frac{RT}{\alpha F} \ln i^0 + \frac{RT}{\alpha F} \ln i$$

$$\eta = -\frac{2.303RT}{\alpha F} \lg i^0 + \frac{2.303RT}{\alpha F} \lg i$$

$$\eta = a + b \lg i$$

$$a = -\frac{2.303RT}{\alpha F} \lg i^0 \quad b = \frac{2.303RT}{\alpha F}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{若 } \alpha = 0.5, \\ T = 298 \text{ K}, \\ b = 0.118 \text{ V} \end{array} \right.$$

交换电流密度 i^0

平衡状态下，单位时间、单位电极表面上所交换的电流称为交换电流密度。

电极动态平衡时：
$$\vec{i} = \overleftarrow{i} = i^0$$

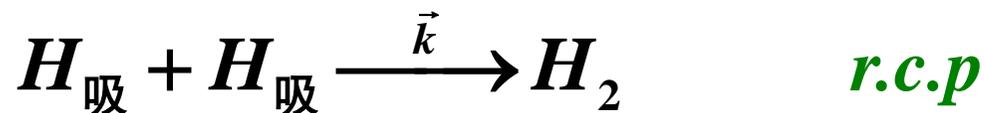
i^0 可表示指定条件下电极的不可逆程度

净电流密度：
$$i = \vec{i} - \overleftarrow{i} = 0$$

$i^0 \uparrow$, $a \downarrow$, 电极越难被极化, $\eta \downarrow$, 不可逆程度 \downarrow



◆ 复合理论



$$r = \vec{k} a_{H_{\text{吸}}}^2$$

$$i = \nu_{H_2} z F r = F \cdot \vec{k} \cdot a_{H_{\text{吸}}}^2 = k \cdot a_{H_{\text{吸}}}^2$$

$$\therefore a_{H_{\text{吸}}} = \sqrt{\frac{i}{k}} \quad \text{快速平衡}$$

§ 12.4.2 极化和超电势

$$\begin{aligned}\varphi_{H_3O^+/H_{吸}} &= \varphi_{H_3O^+/H_{吸}}^{\theta} - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H_{吸}}}{a_{H_3O^+}} \\ &= \varphi_{H_3O^+/H_{吸}}^{\theta} + \frac{RT}{F} \ln a_{H_3O^+} + \frac{RT}{2F} \ln k - \frac{RT}{2F} \ln i\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\eta_c &= \varphi_{平} - \varphi_{H_3O^+/H_{吸}} \\ &= \varphi_{平} - \varphi_{H_3O^+/H_{吸}}^{\theta} - \frac{RT}{F} \ln a_{H_3O^+} - \frac{RT}{2F} \ln k + \frac{RT}{2F} \ln i\end{aligned}$$

$$a = \varphi_{平} - \varphi_{H_3O^+/H_{吸}}^{\theta} - \frac{RT}{F} \ln a_{H_3O^+} - \frac{RT}{2F} \ln k$$

$$T = 298K, \quad b = \frac{2.303RT}{2F} \approx 0.030V$$



◆ 电化学脱附机理



快

*r.c.p*

$$\eta = a + \frac{2.303RT}{(1+\alpha)F} \lg i$$

若 $\alpha = 0.5$, $T = 298 \text{ K}$, $b = 0.039 \text{ V}$



(iv) 氢超电势的应用

1. 湿法冶金、电解精炼应用高超电势材料作阴极
抑制氢的产生
2. 电解法制氢气、燃料电池采用低超电势材料作
阴极材料，减少电能消耗



12.4.3 金属电沉积

电沉积 定义

金属离子或它们的络离子在阴极上还原为金属的过程，称为金属的电沉积。

电沉积应用： 电解冶金； 电解精炼； 电镀；

生产复制品或再生艺术品； 印刷电路

电沉积过程：

1) 水合离子吸附

2) 还原成吸附原子 $M^{z+} \cdot xH_2O + ze^- \rightleftharpoons M \cdot xH_2O$

3) 脱去水化层，进入金属晶格—沉积

(I) 金属离子与氢离子共存时的电沉积

析出
顺序

阴极极化电极电势越正，优先在阴极还原
 阳极极化电极电势越负，优先在阳极氧化

在一定电流密度下

对于氢析出： $\eta_{H_2} = \varphi_{H^+/H_2, \text{可逆}} - \varphi_{H^+/H_2, \text{极化}}$

$$\varphi_{H^+/H_2, \text{极化}} = \varphi_{H^+/H_2, \text{可逆}} - \eta_{H_2}$$

金属阴极还原： $\eta_M = \varphi_{M^{z+}/M, \text{可逆}} - \varphi_{M^{z+}/M, \text{极化}}$

$$\varphi_{M^{z+}/M, \text{极化}} = \varphi_{M^{z+}/M, \text{可逆}} - \eta_M$$

四种情况

(1) $\varphi_{M^{z+}/M, \text{可逆}} \gg \varphi_{H^+/H_2, \text{可逆}}$, 且 η_M 很小, 在阴极上只能发生 M^{z+} 的沉积, 无氢气析出。

(2) $\varphi_{M^{z+}/M, \text{可逆}} \ll \varphi_{H^+/H_2, \text{可逆}}$, 且 η_{H_2} 不大, η_M 较大时, 则 $\varphi_{M^{z+}/M, \text{极化}} \ll \varphi_{H^+/H_2, \text{极化}}$, 只有氢气析出而无金属沉积。

四种情况

(3) $\varphi_{M^{z+}/M, \text{可逆}} \gg \varphi_{H^+/H_2, \text{可逆}}$, 且 η_M 很大时, 则
 $\varphi_{M^{z+}/M, \text{极化}} \approx \varphi_{H^+/H_2, \text{极化}}$, 在金属离子还原沉积
 时氢气也析出。

(4) $\varphi_{M^{z+}/M, \text{可逆}} \ll \varphi_{H^+/H_2, \text{可逆}}$, 且 η_{H_2} 很高, η_M
 不大时, 在一定 i 时, 金属和氢同时析出;
 在较大 i 时, 金属比氢先析出。



同时析出的条件 —— 阴极极化电极电势相等

超电势的应用

有利方面

用电解法可得到金属：Zn、Cr、Ni、Na(Hg)、Pb

不利方面

消耗电能

(II) 几种金属离子共存时的电沉积

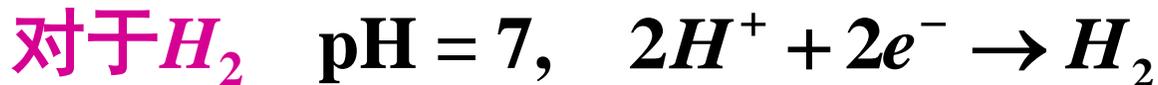
析出
顺序

阴极极化电极电势越正，优先在阴极还原
 阳极极化电极电势越负，优先在阳极氧化

例：25 °C时，铜电极电解0.1 M $CuSO_4$ 和 0.1 M $ZnSO_4$ 溶液，当 $i = 0.01 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时， $\eta_{H_2} = 0.584 \text{ V}$ ， $\eta_{Zn} = 0$ ， $\eta_{Cu} = 0$ 。电解时阳极析出氧气。维持溶液的pH=7。求(1) 阴极析出物析出顺序；(2) 当第二种金属开始析出时，溶液中第一种金属离子的浓度？

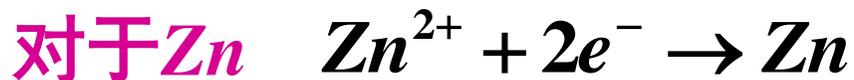


解: (1) $\varphi_c = \varphi_{c,0} - \eta_c$



$$\varphi_{H^+/H_2, \text{可逆}} = \varphi_{H^+/H_2}^\theta - \frac{RT}{2F} \ln \frac{p_{H_2} / p^\theta}{a_{H^+}^2} = -0.4141(\text{V})$$

$$\varphi_{c, H^+/H_2} = -0.4141 - 0.584 = -0.9981(\text{V})$$



$$\varphi_{Zn^{2+}/Zn, \text{可逆}} = \varphi_{Zn^{2+}/Zn}^\theta - \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{a_{Zn^{2+}}} = -0.7924(\text{V})$$

$$\eta_{Zn} = 0 \quad \varphi_{c, Zn^{2+}/Zn} = \varphi_{Zn^{2+}/Zn, \text{可逆}} - \eta_{c, Zn} = -0.7924(\text{V})$$



对于Cu $Cu^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Cu$

$$\varphi_{Cu^{2+}/Cu, \text{可逆}} = \varphi_{Cu^{2+}/Cu}^{\theta} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{a_{Cu^{2+}}} = 0.3106(V)$$

$$\eta_{Cu} = 0 \quad \varphi_{c, Cu^{2+}/Cu} = \varphi_{Cu^{2+}/Cu, \text{可逆}} - \eta_{c, Cu} = 0.3106(V)$$

$\varphi_{c, Cu} > \varphi_{c, Zn} > \varphi_{c, H_2}$ 析出顺序: Cu、Zn、H₂

(2) 开始析出Zn时

$$\begin{aligned} \varphi_{c, Zn^{2+}/Zn} = \varphi_{c, Cu^{2+}/Cu} &= \left(\varphi_{Cu^{2+}/Cu}^{\theta} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{a_{Cu^{2+}}} \right) - \eta_{c, Cu} \\ &= 0.3402 + \frac{0.05917}{2} \lg a_{Cu^{2+}} - 0 = -0.7924(V) \end{aligned}$$

$$a_{Cu^{2+}} = 5.2 \times 10^{-39}, \quad \therefore c_{Cu^{2+}} = 5.2 \times 10^{-39} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$



同时析出的条件——阴极极化电极电势相等

例： A^{z+} ， B^{z+}

$$\varphi_{c,A} = \varphi_{c,B}$$

$$\varphi_{A,可逆} - \eta_{c,A} = \varphi_{B,可逆} - \eta_{c,B}$$

$$\varphi_A^\theta - \frac{RT}{zF} \ln \frac{1}{a_{A^{z+}}} - \eta_{c,A} = \varphi_B^\theta - \frac{RT}{zF} \ln \frac{1}{a_{B^{z+}}} - \eta_{c,B}$$

- ◆ φ_A^θ 和 φ_B^θ 相近，且 η 很小
- ◆ η_A 和 η_B 协调 φ_A^θ 和 φ_B^θ 的差距
- ◆ 调节 a_{Az+} 和 a_{Bz+} 的比例

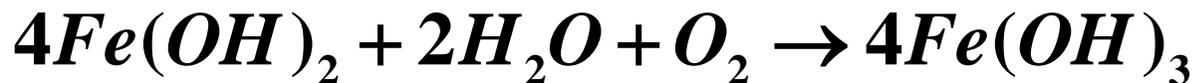
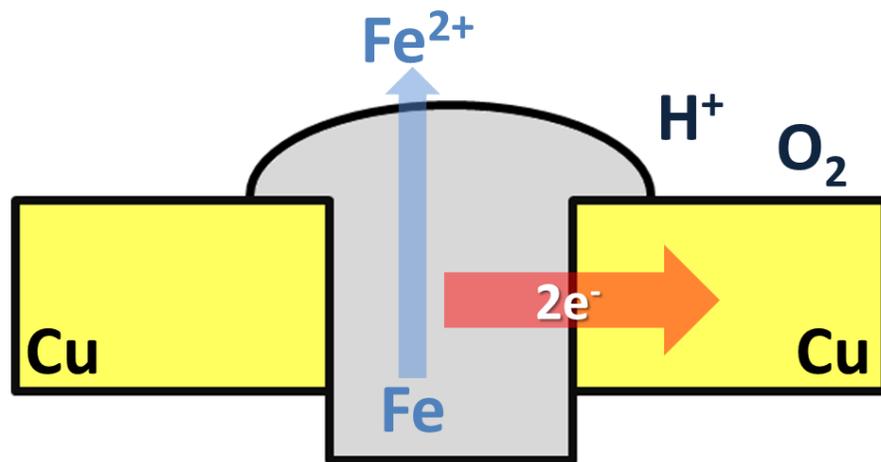
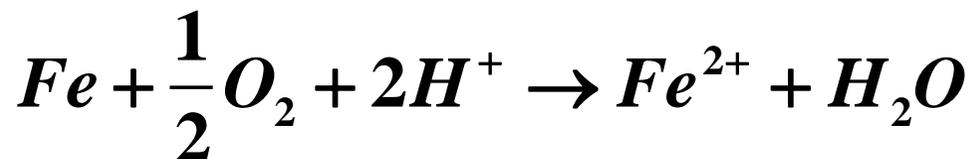
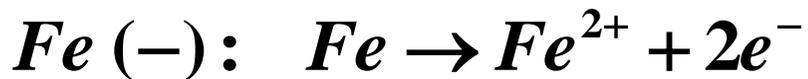
12.4.4 金属的腐蚀与防腐

化学腐蚀： 金属表面与外界介质直接起化学作用

电化学腐蚀： 金属表面与外界介质发生电化学反应
有电流产生所引起

产生原因：金属器件的各组成部分之间形成电池，
产生了电化学反应，使金属氧化。

例：



金属防腐：

1. 非金属保护层，例：涂漆
2. 金属层保护，例：电镀
3. 电化学保护法
 - (1) 保护器保护 (阴极保护)法
 - (2) 阴极电保护(牺牲阳极)法
 - (3) 阳极电保护法