

# 物理化学(下)课程电子教案

**华南师范大学物理化学研究所**

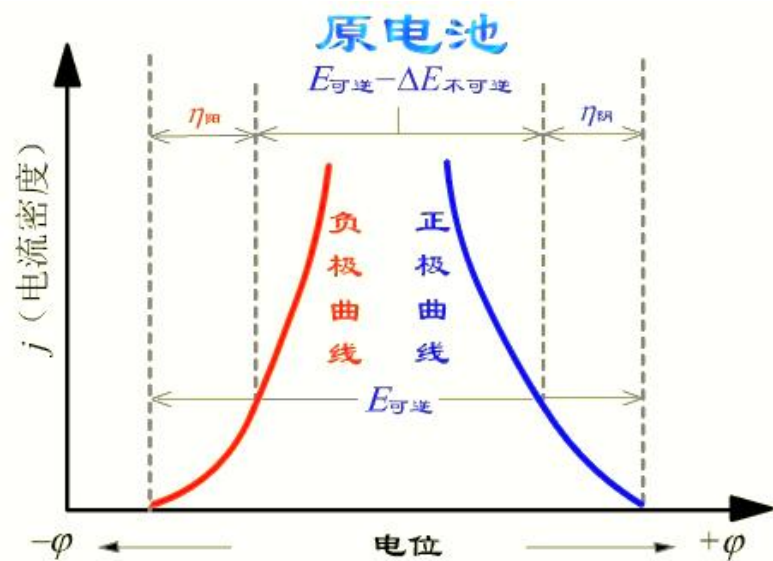
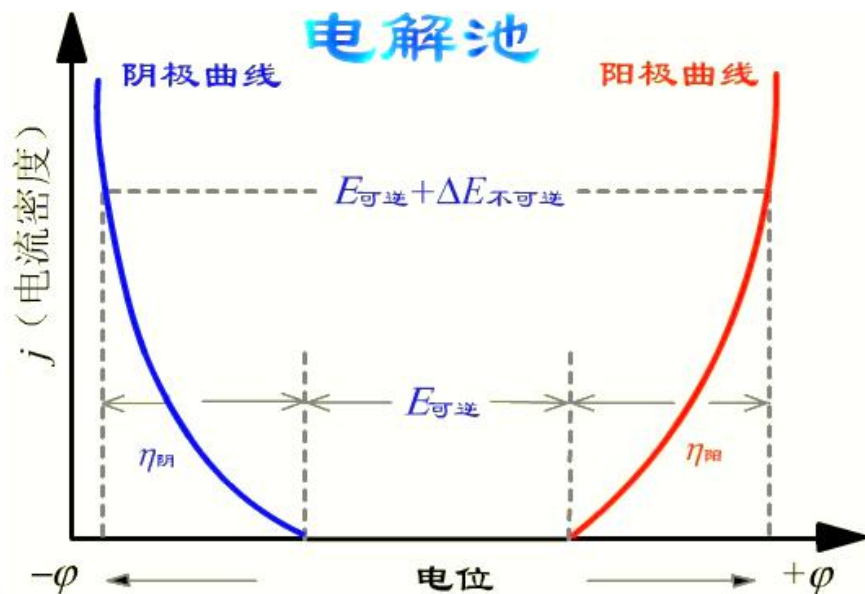
物理化学

电化学

电解质溶液  
原电池 电解池

# 物理化学电子教案—第10章

## 电解与极化作用



# 原电池与电解池

铜锌电池，将一外加电动势 $E_{\text{外}}$ 与之相联，使外加电动势的正极与电池的正极，负极与负极相联。

若电池电动势 $E > E_{\text{外}}$ ，则电池对外放电，

其反应为：

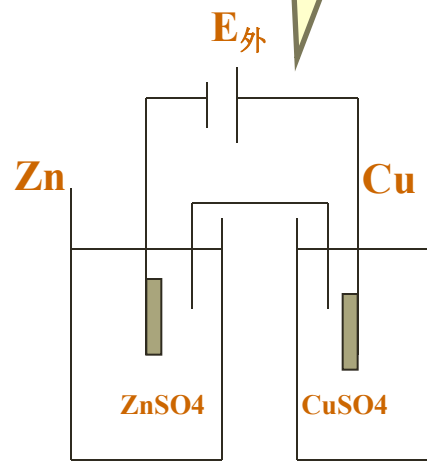


若 $E < E_{\text{外}}$ 则外加电动势对铜锌电池充电，

其反应为：



电解池工作时外加电压比原电池电动势大。为什么？



# 第10章 电解与极化作用

## 9.1 分解电压

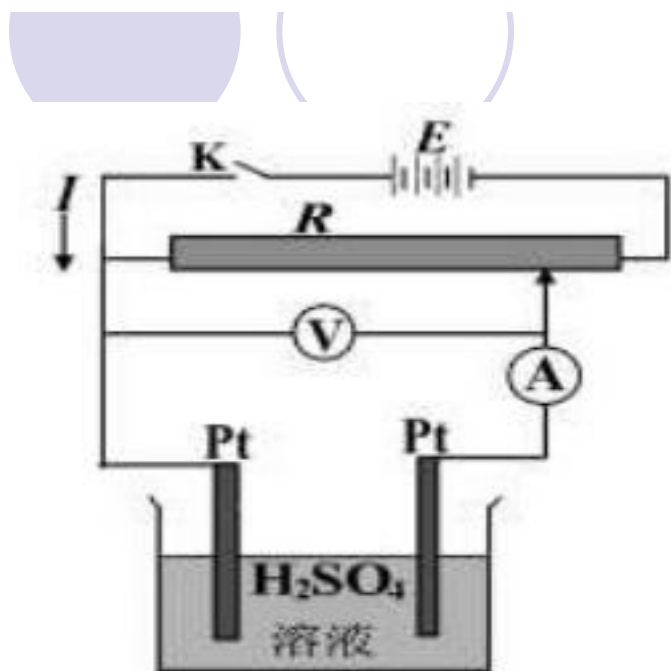
## 9.2 极化作用

## 9.3 电解时电极上的竞争反应

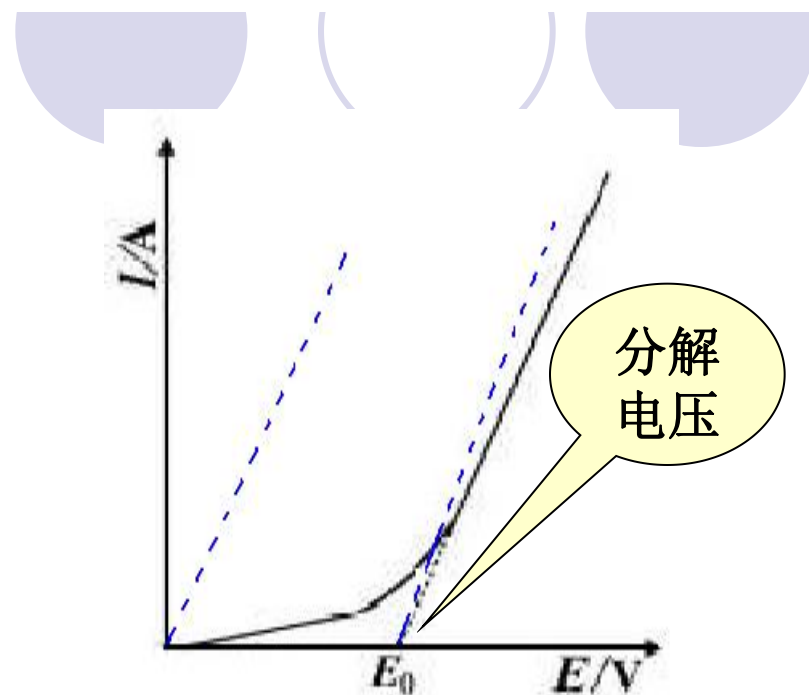
## 9.4 金属的电化学腐蚀、防腐与金属的钝化

## 9.5 化学电源

# 实验：用Pt作为电极电解H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>水溶液

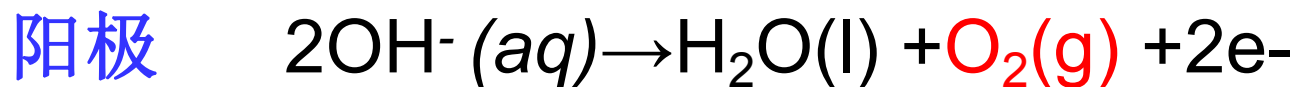
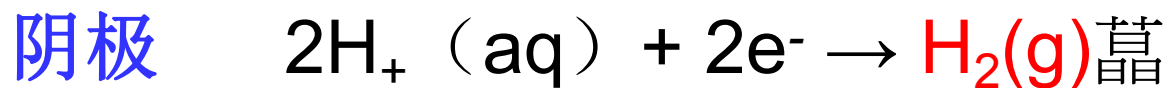


分解电压的测定装置



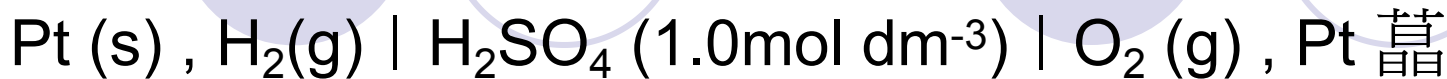
电流强度与电解槽压

当电解过程中在两电极上实际发生的反应为：



# 电解与分解电压

## 对抗电解过程产生的原电池:



(1) 电池产生与外加电压方向相反的电动势  $E_b$

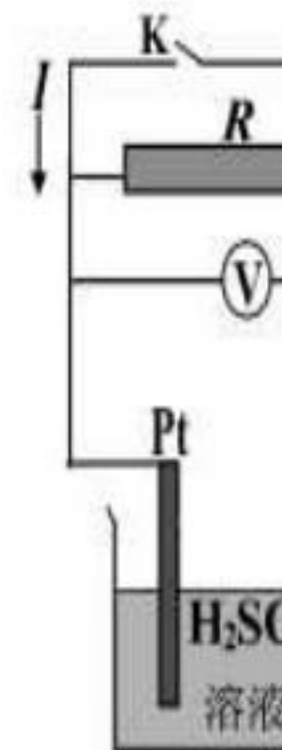
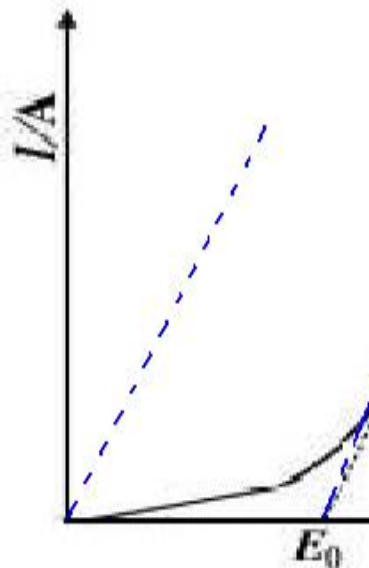
(2) 电池的标准电动势为

$$E_{\text{标准}} = E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O.H}^+} - E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = 1.229 \text{ V}$$

(3) 当电极上氢气和氧气压力增加到等于外界大气压时, 电极上有气泡逸出,  $E_b$  达到最大值,  $E_b$  而不再继续增加

(4)  $E_{\text{外}} - E_{b.\text{max}} = I R$ ;

(5)  $E_{b.\text{max}}$  称为**分解电压**



**问: 分解电压是否等于此原电池电动势?**

# 电解与分解电压

分解电压远  
大于原电池  
电动势  
为什么？

## 实验中发现：

- (1) 只有当外加电压比1.229V大一定数值(1.67V)，  
电解才能以明显速率进行。
- (2) 将电解质换成 $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{NaOH}$ 或 $\text{KOH}$ 分解电压  
都在1.7 V左右，分解电压的数值基本上和电  
解质的性质无关。
- (3) 某些酸(如 $\text{HCl}$  ,  $\text{HBr}$  ,  $\text{HI}$ )的分解电压都小于  
1.7V , 而且其数值各不相同。这是由于它们  
的电极反应和电解产物的不同所致。



## 10.1 理论分解电压

**理论分解电压** 在数值上等于该电解池形成对抗电解过程的可逆电池时的可逆电动势。

$$E_{\text{理论分解}} = E_{\text{可逆}}$$

**电解质溶液的分解电压** 使某电解质溶液能连续不断发生电解时所必须外加的最小电压。

1. 电解质溶液的分解电压大于  $E_{\text{可逆}}$ , 为什么?
2. 如何测定实际分解电压?

## 10.2 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  $E(\text{阳, 平})$  和阴极平衡电势  $E(\text{阴, 平})$ 。

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。

为什么实际分解电势会偏离平衡电势？

# 极化的类型与产生原因

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。

极化是一种现象，其产生的原因是什么？

**(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。

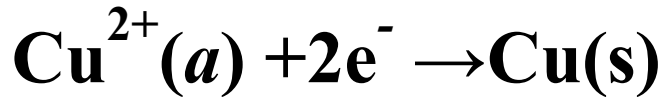
由浓差极化产生的超电势，称为**浓差超电势**

用搅拌和升温的方法可以减少浓差极化。

利用滴汞电极上的浓差极化建立了极谱分析方法。

# 浓差超电势

阴极：电极反应



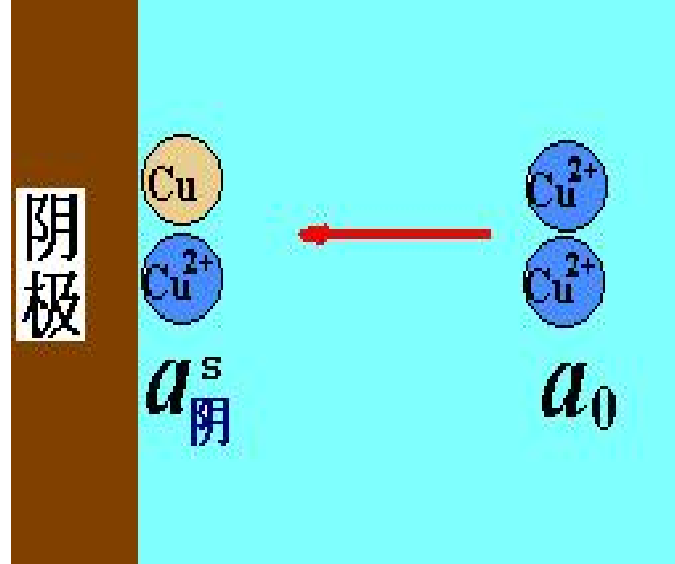
$$j=0 \text{ 时 } E_{\text{阴}}^{\text{eq}} = E_{\text{阴}}^{\ominus} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{a_0}$$

$$j>0 \text{ 时 } E_{\text{阴}}^j = E_{\text{阴}}^{\ominus} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{a_{\text{阴}}^s} \quad a_{\text{阴}}^s < a_0 \quad \text{阴极电位变负}$$

当扩散速率小于电极反应速率时：

$$\eta_{\text{阴}} = \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{阴}}^s}{a_0} \quad a_{\text{阴}}^s < a_0 \quad \eta_{\text{阴}} < 0$$

同理可证明阳极电位变正



# 极化的类型

## (2) 电化学极化

在电极上发生的电化学反应都是由一系列连续步骤组成，在整个过程中哪一步骤最慢，它就控制了整个电极反应的速率。为此，必须在相应的平衡电势上额外附加电势，以克服此阻力，加速反应的进行

这种由于电化学反应步骤的阻力而引起的极化称为**电化学极化**，

由电化学极化所引起的超电势，称为**电化超电势**（活化超电势）

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**。

## 10.2 极化作用

理论分解电压

电解电路中各电阻所引起的电位降

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

$$\Delta E_{\text{不可逆}} = \eta_{\text{阴}} + \eta_{\text{阳}}$$

$\Delta E(\text{不可逆})$  是由于电极上反应的不可逆性，即电极极化效应所致。

$\eta_{\text{阴}} \eta_{\text{阳}}$  分别表示由于电极极化而在阴、阳极上产生的超电势。

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。

# 超电势 (overpotential)

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:

$$E(\text{阴不可逆}) = E(\text{阴平}) - \eta(\text{阴})$$

$$\eta(\text{阴}) = E(\text{阴平}) - E(\text{阴不可逆})$$

$$E(\text{阳不可逆}) = E(\text{阳平}) + \eta(\text{阳})$$

$$\eta(\text{阳}) = E(\text{阳不可逆}) - E(\text{阳平})$$

超电势的大小反映电极极化程度的强弱.

超电势的存在,使电解时需要消耗更多的能量

## 实际分解电压

要使电解池顺利的进行连续反应，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  $\eta_{阴}$ 、 $\eta_{阳}$ ，以及克服电池电阻所产生的电位降  $IR$ ，这三者的加合就称为**实际分解电压**。

**[P119 表10.1]**



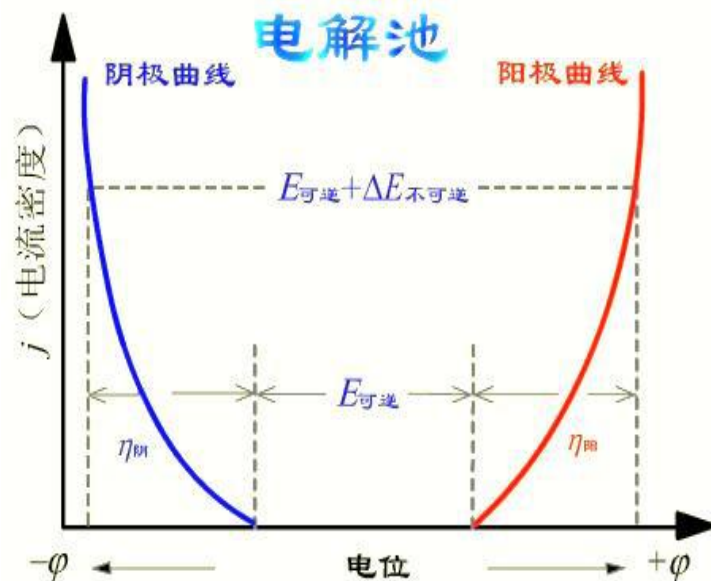
# 极化曲线

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反应的动力学特征。

超电势的大小反映电极极化程度的强弱

## (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。

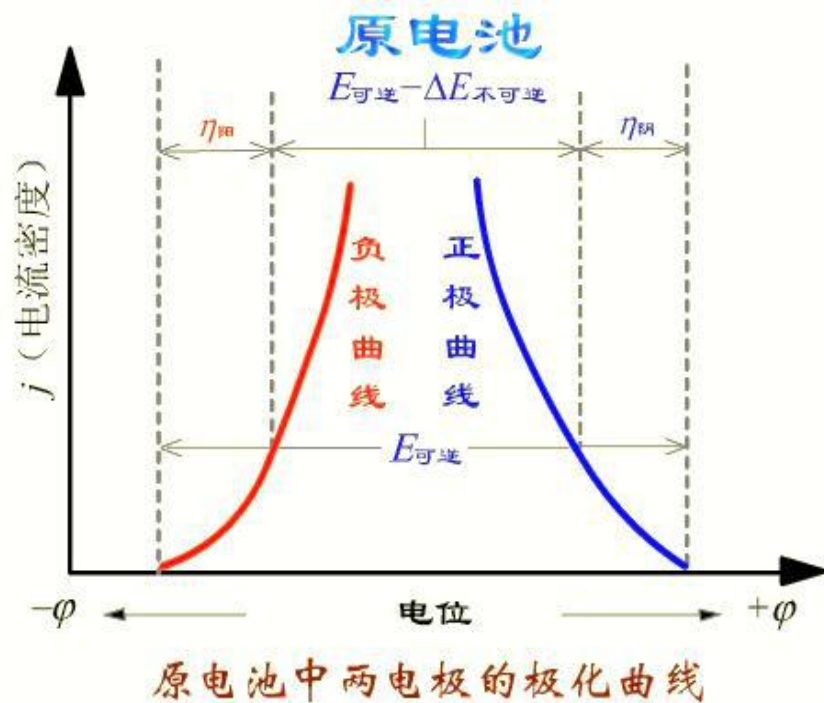


电解池中两电极的极化曲线

# 极化曲线 (polarization curve)

## (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。



利用这种极化可降低金属的电化腐蚀速度。

# 影响超电势的因素

- 电极材料
- 电极的表面状态
- 电流密度
- 温度
- 电解质性质、浓度
- 溶液中杂质

一般金属的超电势较小，而气体的析出电势较大。例如氢气、氧气

# 介绍:氢超电势

电解质溶液通常用水作溶剂，在电解过程中， $H^+$ 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。

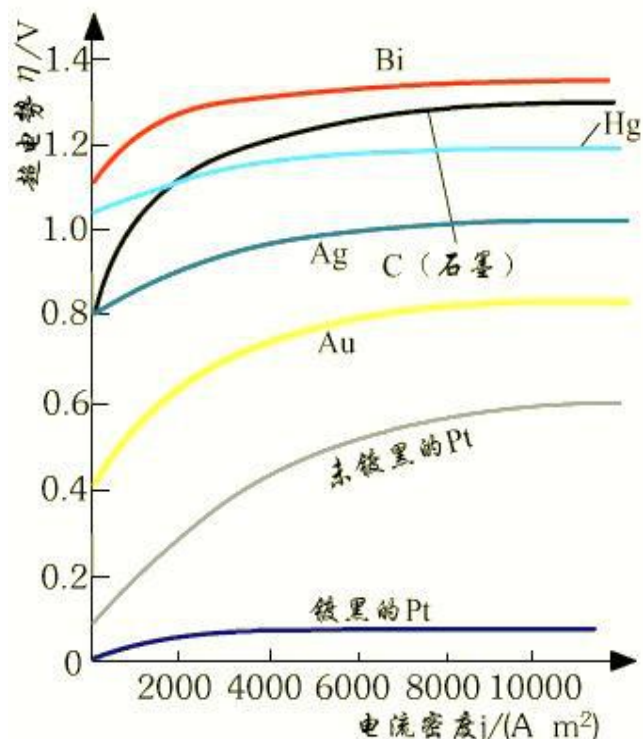
例如，只有控制溶液的pH，利用氢气的析出有超电势，才使得镀Zn，Sn，Ni，Cr等工艺成为现实。

# 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。



氢在几种电极上的超电势

# Tafel 公式 (Tafel's equation)

早在1905年, Tafel 发现, 对于一些常见的电极反应, 氢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:

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

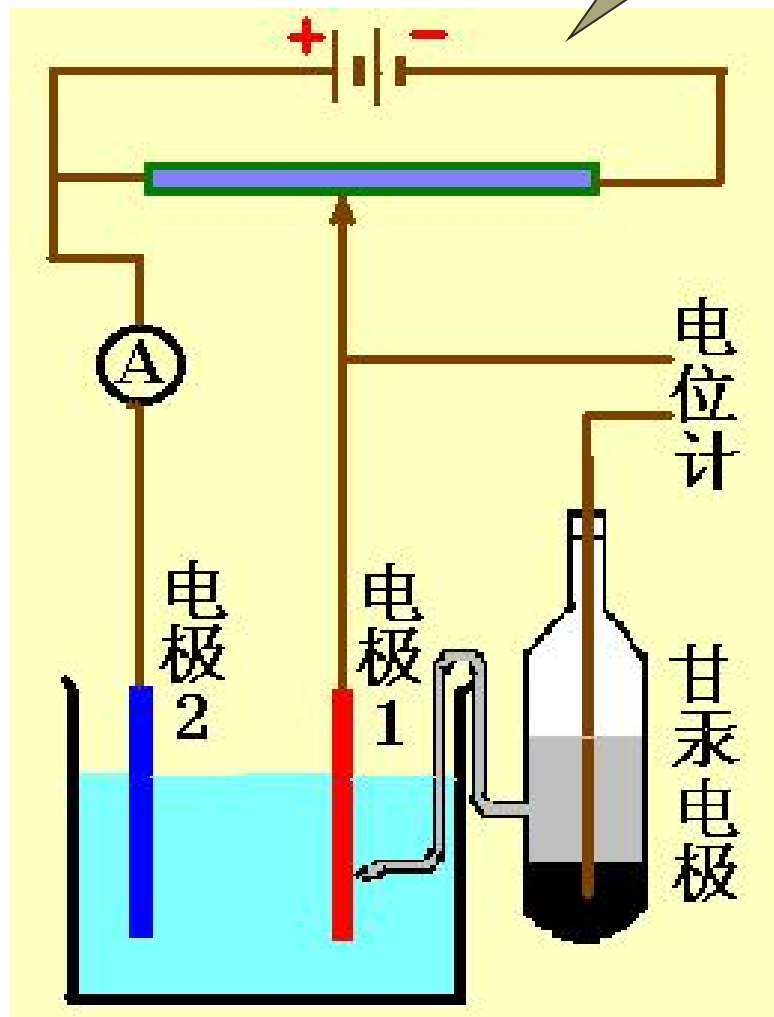
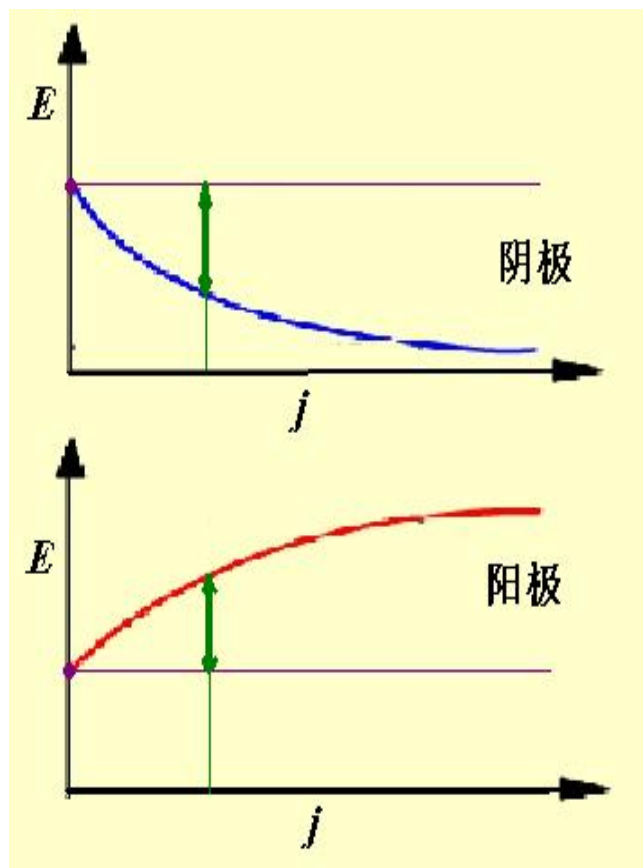
这就称为Tafel 公式。式中  $j$  是电流密度,  $a$  是单位电流密度时的超电势值, 与电极材料、表面状态、溶液组成和温度等因素有关,  $b$  是超电势值的决定因素在常温下一般等于  $0.050 \text{ V}$ 。

# 为什么要研究氢超电势?

- 许多电化学系统都会遇到氢的氧化还原反应
- 电解食盐水制取氢气\氯气和NaOH; 电解水制取氢气或分离氢同位素等
- 电镀工业中氢气的析出, 对镀层损害且降低电流效率
- 金属的析氢腐蚀
- 标准氢电极的电极电势是电极电势的基准, 有必要研究电极上析氢的反应历程
- .....

# 介绍：极化曲线——超电势的测定

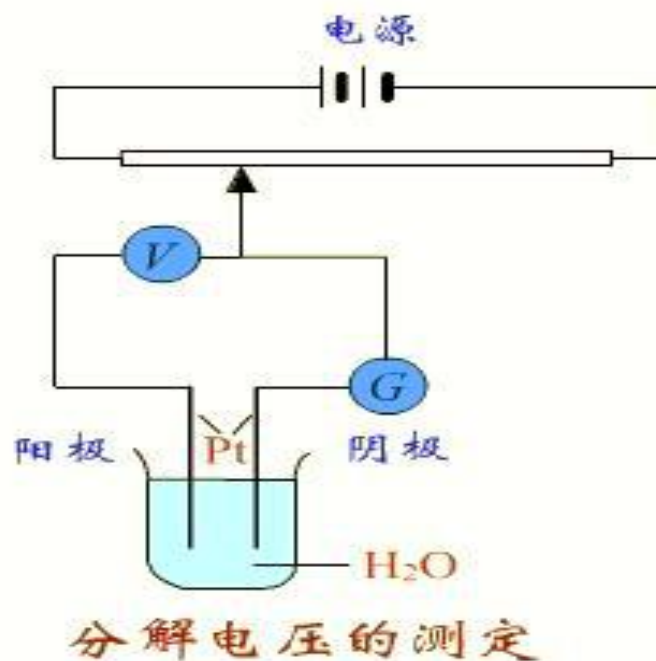
超电势测定装置





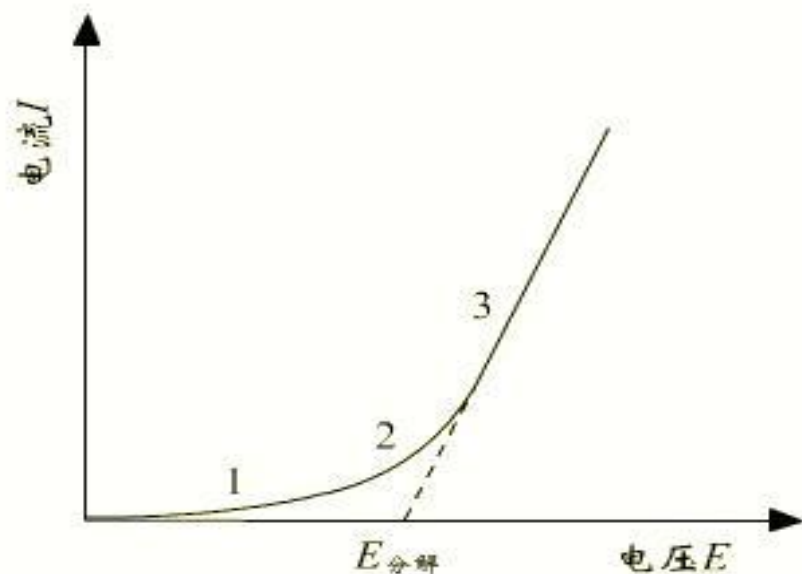
## 介绍：分解电压的实验测定方法

例：使用Pt电极电解 $\text{H}_2\text{O}$ ，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。

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  $E_{b,max}$ 。



测定分解电压时的电流-电压曲线

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**。

## 10.3 电解时电极上的竞争反应

### 1. 分解电压的计算

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。**

$$E(\text{分解}) = E(\text{阳.析出}) - E(\text{阴.析出})$$

电解水溶液时，由于 $\text{H}_2$ 或 $\text{O}_2$ 的析出，会改变 $\text{H}^+$ 或 $\text{OH}^-$ 的浓度，计算电极电势时应把这个因素考虑进去。

# 10.3 电解时电极上的竞争反应

## 2. 金属的析出与氢超电势

当电解金属盐类水溶液，溶液中的金属离子和氢离子都会趋向阴极，何者先在电极上反应？

阴极上还原电势越正者，其氧化态越先还原析出

阳极上还原电势越负者，其还原态越先氧化析出

----共同原则

由于氢超电势的存在，使金属活动顺序在氢以上的金属也能从溶液中析出来

----选择合适的电极材料，控制阴极上离子的析出

可通过控制外加电压，防止氢气在阴极同时析出。

## 10.3 电解时电极上的竞争反应

### 3. 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 $10^{-7}$ 以下，这样要求两种离子的析出电势相差一定的数值。

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

$$\text{当 } z = 1 \quad \Delta E > 0.41\text{V}$$

$$z = 2 \quad \Delta E > 0.21\text{V}$$

$$z = 3 \quad \Delta E > 0.14\text{V}$$

## 【例】

以Pt为电极，电解含有 $\text{Ag}^+$  ( $0.01\text{mol dm}^{-3}$ ) 和 $\text{Cu}^{2+}$  ( $1\text{mol dm}^{-3}$ ) 的硫酸盐。假定 $[\text{H}^+] = 1\text{mol dm}^{-3}$ ，已知氢在铂电极上的超电势为 $-0.4\text{V}$ ，氧在铂电极上的超电势为 $0.5\text{V}$ ，求 $298.15\text{K}$ 时在阴极析出物质的先后顺序及开始析出物质时对应的槽压。

解： 阴极可能析出产物的析出电势：

$$E = E^\ominus (\text{Ag}^+ + \text{e} \rightarrow \text{Ag}) - 0.0592 \lg \frac{1}{a_{\text{Ag}^+}} = 0.681\text{V}$$

$$E = E^\ominus (\text{Cu}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Cu}) - 0.0296 \lg \frac{1}{a_{\text{Cu}^{2+}}} = 0.337\text{V}$$

$$E = E^\ominus (\text{H}^+ + \text{e} \rightarrow \frac{1}{2} \text{H}_2) - 0.0592 \lg \frac{1}{a_{\text{H}^+}} - 0.4 = -0.4\text{V}$$

故在阴极上析出的先后顺序为Ag, Cu, H<sub>2</sub>。  
 阳极可能析出的物质为OH<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>。因SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>的析出电势很高，在水溶液中不可能放电，所以只可能是OH<sup>-</sup>在阳极反应析出O<sub>2</sub>

$$E = E^\ominus \left( \frac{1}{2} \text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightarrow \text{H}_2\text{O} \right) - 0.0296 \lg \frac{1}{a_{\text{H}^+}^2 \cdot \left( \frac{p_{\text{O}_2}}{p^\ominus} \right)^{1/2}} + |\eta| = 1.729 \text{ V}$$

故Ag 析出时槽压为  $1.729 - 0.681 = 1.048 \text{ V}$

例如，有一含 $0.01\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 的 $\text{Ag}^+$ 和 $1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 的 $\text{Cu}^{2+}$ 的硫酸盐溶液，其中 $\text{Cu}^{2+}$ 的浓度为 $1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ，如忽略金属析出的超电势，则两种离子开始时的析出电势分别为

$$\varphi_{\text{Ag}^+|\text{Ag},x} = \varphi_{\text{Ag}^+|\text{Ag}}^\theta + 0.05916\lg c_{\text{Ag}^+}$$

$$\bullet = (0.7991 + 0.05916\lg 0.01) \text{V} = 0.681\text{V}$$

$$\varphi_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu},x} = \varphi_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}}^\theta + \frac{0.05916}{2}\lg 1$$

$$= (0.337 + \frac{0.05916}{2}\lg 1) \text{V} = 0.337\text{V}$$

$$\text{因 } \varphi_{\text{Ag}^+|\text{Ag},x} > \varphi_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu},x}$$

所以当阴极电势达 $0.681\text{V}$ 时， $\text{Ag}$ 优先在阴极开始析出，假定溶液中的 $\text{Ag}^+$ 浓度为 $10^{-7}\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 时认为 $\text{Ag}^+$ 已全部沉积，则此时



$$\varphi_{\text{Ag}^+|\text{Ag}} = (0.7991 + 0.05916 \lg 10^{-7}) \text{ V} = 0.385 \text{ V}$$

而Cu<sup>2+</sup>开始析出的电势是0.337V，因此，只要控制阴极电势在0.337V以上，则只会是Ag析出.从而实现将此溶液中的Ag<sup>+</sup>与Cu<sup>2+</sup>的分离。

此时，可将阴极取出称量其电解前后的净增值即为析出Ag的量。然后，再插入另一新的电极，继续增加外电压，可使Cu<sup>2+</sup>沉积。

## 4. 离子共同析出

例：要使两种离子同时在阴极析出，就必须使它们具有相近的析出电势

例如，

$$E^{\ominus} \quad (\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Zn}) = -0.763 \text{ V}$$

$$E^{\ominus} \quad (\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Cu}) = 0.337 \text{ V}$$

加入络合剂NaCN后，生成了络离子，使得铜的平衡电势变为  $-0.763\text{V}$ ，锌为  $-1.108\text{V}$ ，两者相差  $0.345\text{V}$ ，再加上两者的超电势也不相同，例如，在阴极电流密度为  $0.005 \text{ A cm}^{-2}$  时，铜的超电势为  $-0.685 \text{ V}$ ，锌的超电势为  $-0.316 \text{ V}$ ，因此，铜的析出电势为： $-1.448\text{V}$ ，锌的析出电势为： $-1.424\text{V}$ ，两者仅相差  $0.024\text{V}$ ，在这样的条件下，就可以使铜、锌同时析出，从而实现锌铜合金电镀。

# 电解的其它应用



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。

# 电沉积



所有电沉积过程都需要选择适宜的电解液、添加剂等以提高效率，改善镀层质量。

除传统意义上的电镀之外，发展功能性新型镀层以满足新材料、新技术和人民生活需求是电沉积研究的重要课题。

## 去极化剂的使用

电镀工业中为了使金属表面光滑均匀，常加入去极化剂，防止氢气的析出而使表面有空隙和疏松现象产生

最简单的去极化剂是具有高低不同价态的离子。

# 电沉积

**塑料电镀：**目前金属离子电沉积的基体已不仅是金属，用化学沉积法使塑料表面（尼龙、聚四氟乙烯等）形成很薄的导电层，再把塑料置于电镀槽的阴极，镀上各种金属。

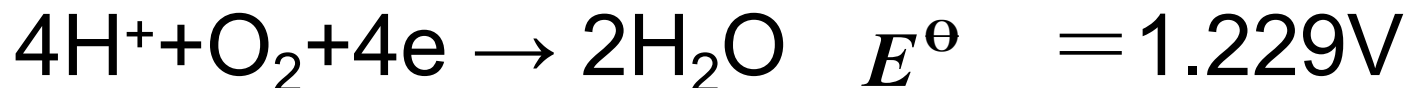
电镀后的塑料制品能导电、导磁有金属光泽、有焊接能力、热稳定性、防老化能力和机械性能提高。目前应用在电镀业、汽车制造行业日常生活中。

**铝及合金的阳极氧化和表面着色：**将铝或其合金置于相应的电解液（硫酸）作为阳极，在阳极发生氧化形成氧化膜，膜有许多空隙可吸附润滑剂，可作为发动机汽缸等耐磨零件；吸附染料，可产生鲜艳色彩，应用与轻工业、装潢行业；形成的硬质氧化膜，具有耐热性、绝缘性、抗蚀性、绝热性，用于航天、航空、电气、电子工业。

# 电解冶炼

电解冶炼按电解的介质可分为水溶液电解冶金和熔盐电解冶金。

铜的电解精炼：铜电解精炼时的电化学系统是——阳极为粗铜、阴极为纯铜，电解液主要含有 $\text{CuSO}_4$ 和 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 。



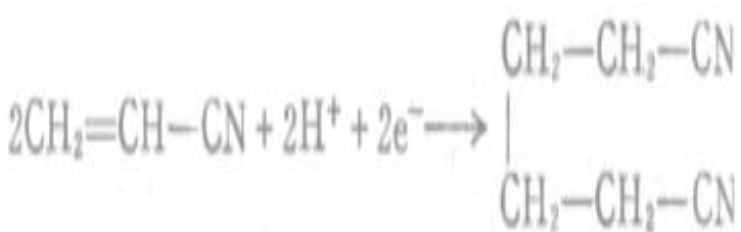
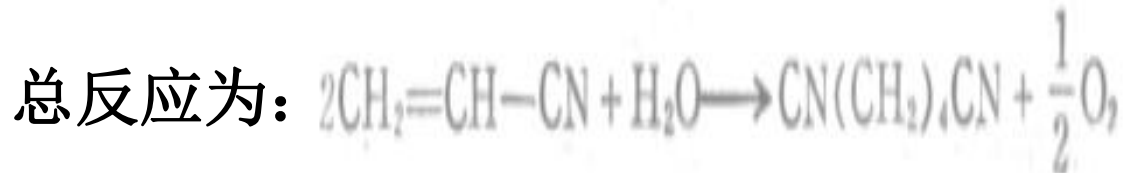
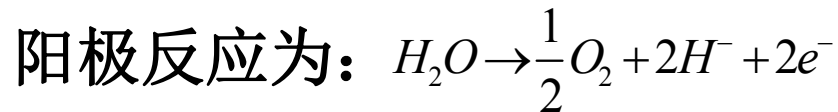
# 电解冶炼

- 一般由于 $\text{Cu}^{2+}$ 离子的电极电势较 $\text{Cu}^+$ 离子的更负，主要发生的二价铜离子的阳极溶解；而一价铜离子的反应为次要的，
- 阴极过程 $\text{Cu}^{2+}$ 离子的还原，尽管电解液是酸性，一般情况氢析出的电势较铜更负，所以在阴极很少有氢气析出。
- 在铜电解精炼时，比铜电极电势更负的杂质如： $\text{Fe}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Zn}$ 等，可在阳极共溶，进入电解液，但不能在阴极与铜析出；
- 而电极电势较铜正的杂质虽可能在阴极共析，却不能阳极共溶而进入电解液，只能进入阳极泥，这类金属包括 $\text{Ag}$ 、 $\text{Au}$ 、铂族等。这样就达到分离杂质精炼金属铜以及资源充分利用的目的。

**电合成** 电合成是指利用电解氧化(在阳极)和电解还原(在阴极)合成无机物或有机物的制备物质的方法: 氯酸盐、高氯酸盐、高锰酸盐、过硫酸盐等无机物就是电合成(电解氧化)的产品。随着生产发展的需要和电化学科学的进步, 有机电合成得到了迅速的发展, 例如尼龙66原料己二腈、塑料原料三聚氰胺、钙片主要成分葡萄糖酸钙都能进行电合成, 以及及硝基苯电解还原制苯胺等

己二腈是合成尼龙-66的原料, 传统上都采用化学方法, 从苯或丁二烯等原料出发进行生产, 损耗大, 流程长、污染重。1965年电化学合成己二腈的方法首次问世, 它的生产过程连续、自动、污染少, 因而获得迅速发展, 目前已达年产20万吨的规模。这是近年来有机物电解工业取得突破的最有代表性的例子。

电合成己二腈的基本原理是丙烯腈在阴极发生电化学还原, 进行氢化二聚反应:





# 电化学在打捞泰坦尼克号沉船中应用的设想

打捞船（直流电源）

电解海水;发动机功率6  
万千瓦需发电一年

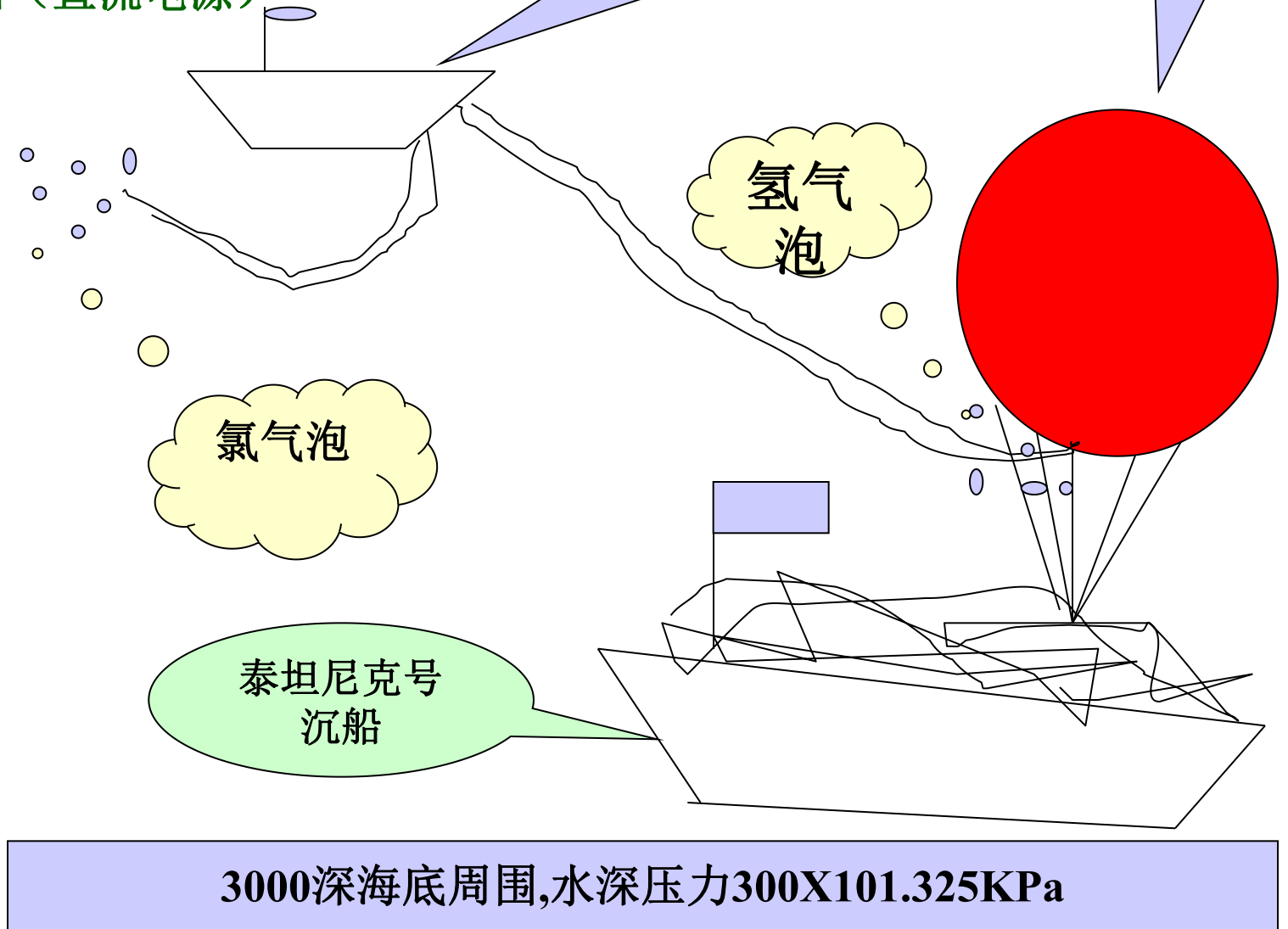
沉船上的  
浮标

氢气  
泡

氯气  
泡

泰坦尼克号  
沉船

3000深海底周围,水深压力 $300 \times 101.325 \text{KPa}$



# 作业:

- P 696
- 13; 10; 7 3