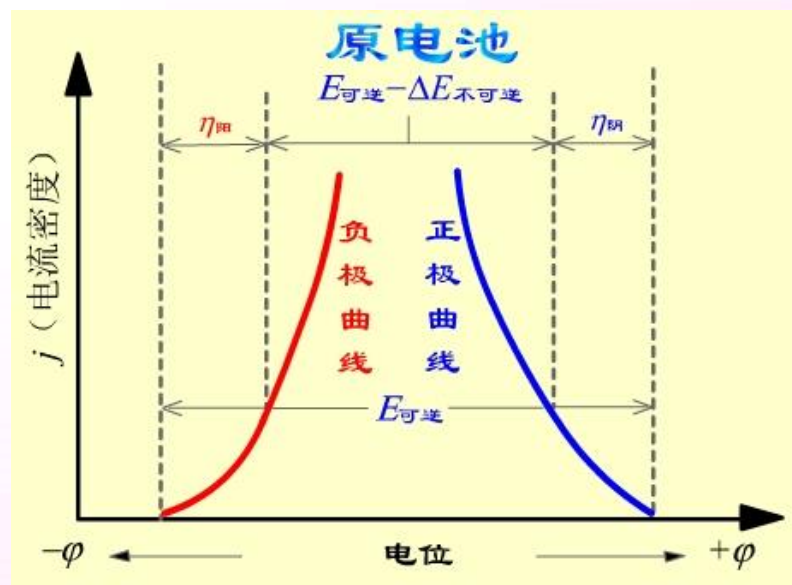
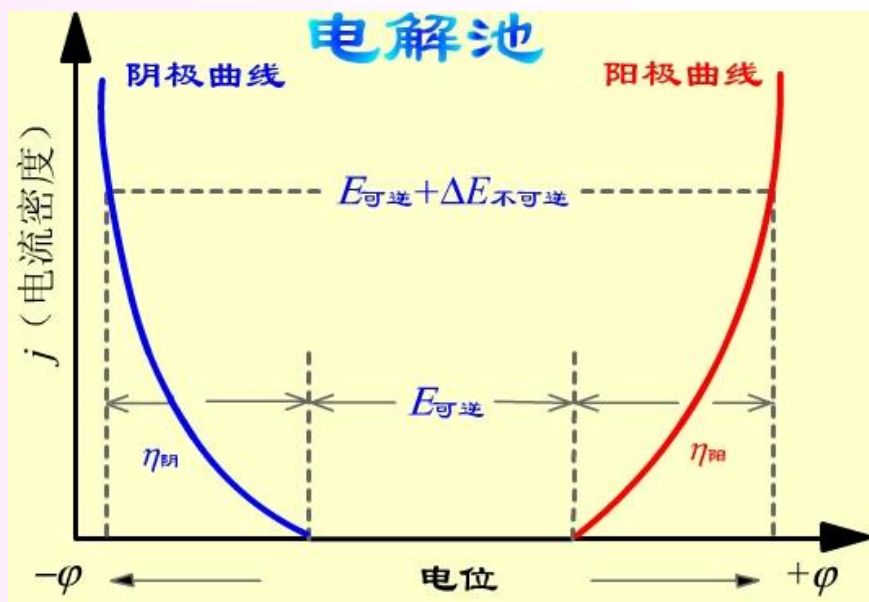




物理化学电子教案—第十章

电解 与 极化作用





第十章 电解与极化作用

§ 10.1 分解电压

§ 10.2 极化作用

§ 10.3 电解时电极上的竞争反应

§ 10.4 金属的电化学腐蚀、防腐与金属的钝化

§ 10.5 化学电源

* § 10.5 电有机合成简介





第十章 电解与极化作用

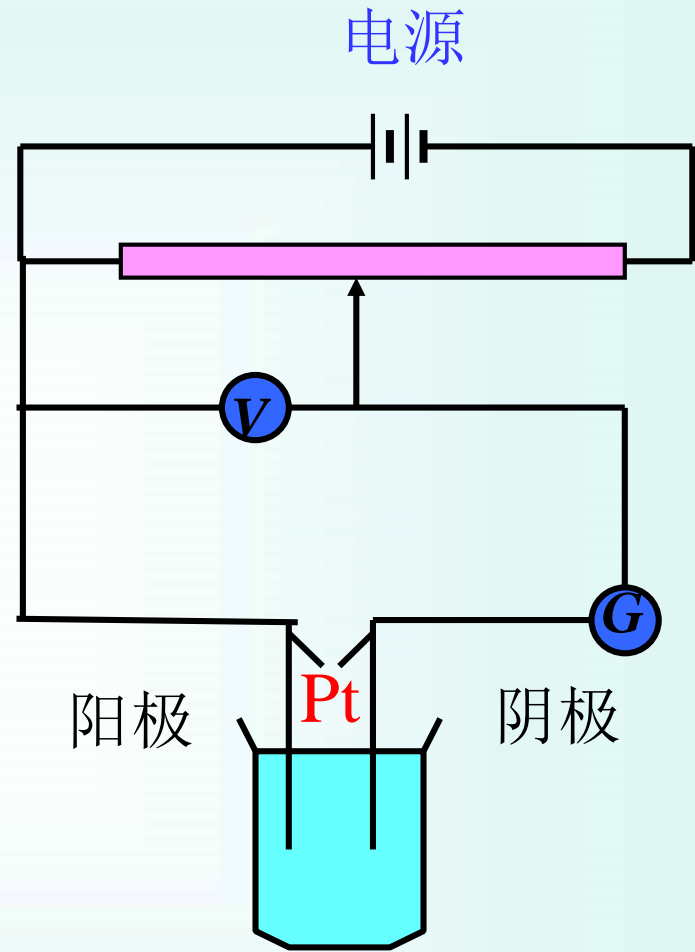
- 电解池
- 电解过程---不可逆过程



电解实验

使用Pt电极电解HCl，加入中性盐用来导电，实验装置如图所示。阴极有氢气生成；阳极有氯气生成。

移动滑线电阻，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。



分解电压的测定

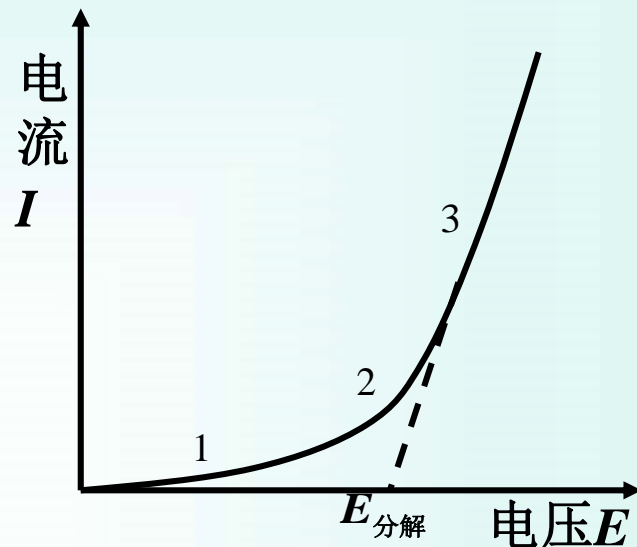


电解实验- I - E 曲线的测定

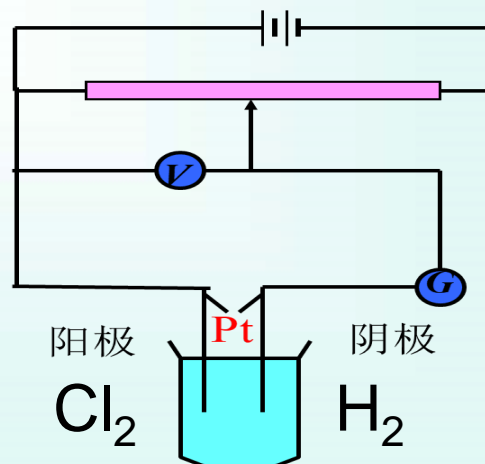
外加电压很小时，几乎无电流通过，阴、阳极上无 $\text{H}_2(\text{g})$ 和 $\text{Cl}_2(\text{g})$ 放出。

随着 E 的增大，电极表面产生少量氢气（阴）和氯气（阳），但压力低于大气压，无法逸出。

所产生的氢气和氯气分别构成了两个电极，组成了原电池，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



测定分解电压时的电流-电压曲线
电源



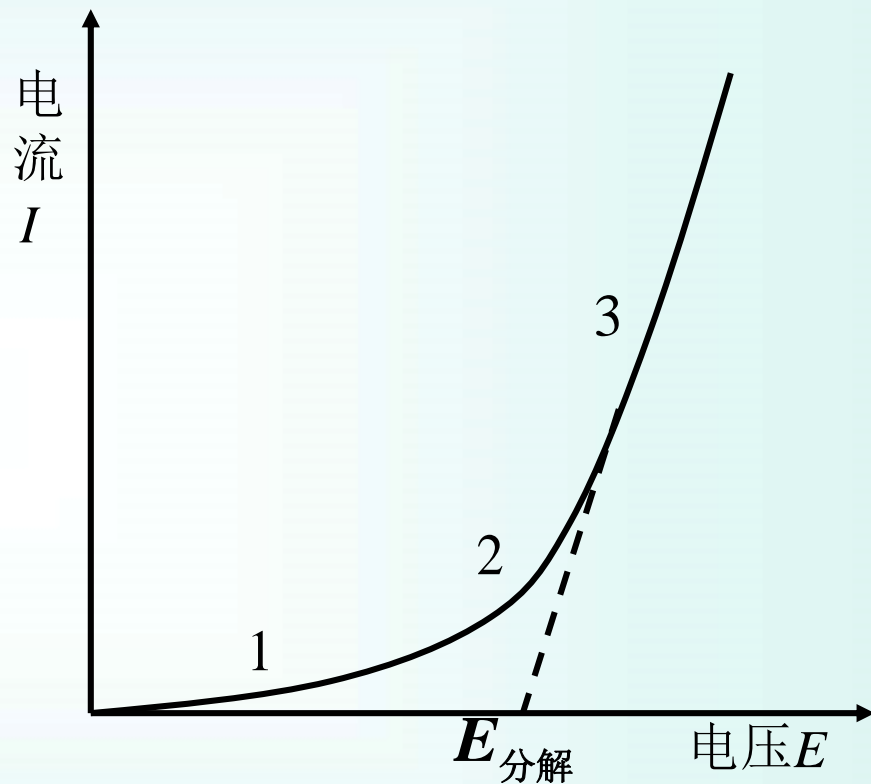
分解电压的测定



电解实验- I - E 曲线的测定

当外压增至2-3段，氢气和氯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

问题： E (分解) 是否等于反电动势的可逆值？



§ 10.1 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所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

$$E(\text{理论分解}) = E(\text{可逆})$$



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 $\eta_{(\text{阴})}$ 和 $\eta_{(\text{阳})}$ ，以及克服电池电阻所产生的电位降 IR 。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。P118表10.1



§ 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可逆(平衡)电势和阴极可逆(平衡)电势

$$\varphi_{\text{可逆}}(\text{阳}), \varphi_{\text{可逆}}(\text{阴})$$

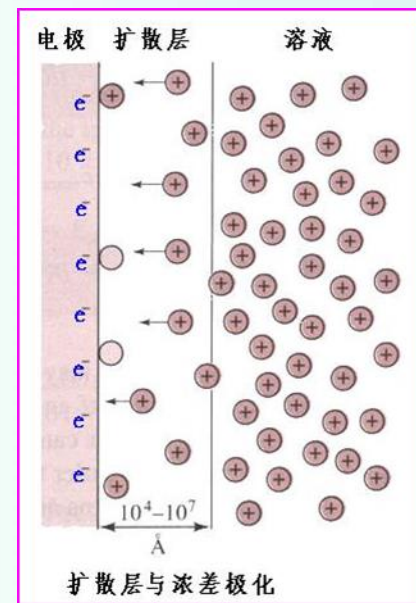
在有电流通过时，随着电极上电流密度的增加，电极**实际分解电势值**对平衡值的偏离也愈来愈大，这种**对可逆平衡电势的偏离**称为**电极的极化**。



§ 10.2 极化作用

根据极化产生的不同原因，通常把极化大致分为两类：**浓差极化和电化极化。**

(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

也可以利用滴汞电极上的浓差极化进行极谱分析。



§ 10.2 极化作用

(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必须额外施加电压，造成电极电位偏离可逆平衡电位的现象称为电化学极化。称为**电化学超电势**（亦称为活化超电势）。

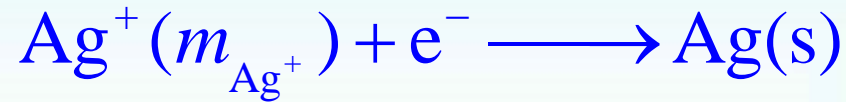
这种极化现象称为电化学极化。



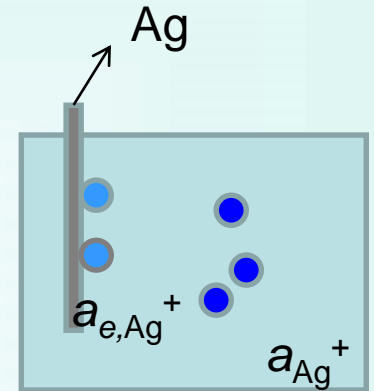
§ 10.2 极化作用—阴极超电势的大小

例如电解一定浓度的硝酸银溶液

阴极反应



$$\varphi_{\text{可逆}} = \varphi_{\text{Ag}^+|\text{Ag}}^\ominus - \frac{RT}{F} \ln \frac{1}{a_{\text{Ag}^+}}$$



电解时

$$\varphi_{\text{不可逆}} = \varphi_{\text{Ag}^+|\text{Ag}}^\ominus - \frac{RT}{F} \ln \frac{1}{a_{e, \text{Ag}^+}}$$

$$\eta_{\text{阴}} = (\varphi_{\text{可逆}} - \varphi_{\text{不可逆}})_{\text{阴}} = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Ag}^+}}{a_{e, \text{Ag}^+}}$$

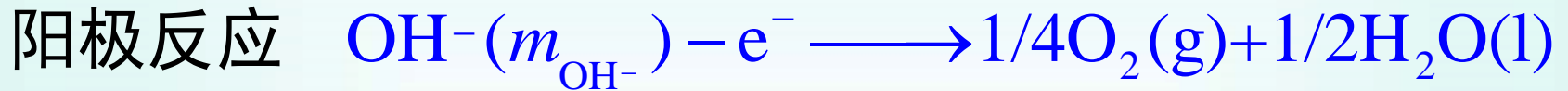
$$a_{e, \text{Ag}^+} < a_{\text{Ag}^+} \quad \varphi_{\text{可逆}} > \varphi_{\text{不可逆}}$$

阳极上有类似的情况，但 $\varphi_{\text{可逆}} < \varphi_{\text{不可逆}}$



§ 10.2 极化作用-阳极超电势的大小

例如电解一定浓度的硝酸银溶液



$$\varphi_{\text{可逆}} = \varphi_{\text{Pt}|\text{O}_2|\text{OH}}^{\ominus} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{OH}^-}$$

电解时

$$\varphi_{\text{不可逆}} = \varphi_{\text{Pt}|\text{O}_2|\text{OH}}^{\ominus} - \frac{RT}{F} \ln a_{e,\text{OH}^-}$$

$$\eta_{\text{阳}} = (\varphi_{\text{可逆}} - \varphi_{\text{不可逆}})_{\text{阳}} = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{e,\text{OH}^-}}{a_{\text{OH}^-}}$$

$$a_{e,\text{OH}^-} < a_{\text{OH}^-} \quad \varphi_{\text{可逆}} < \varphi_{\text{不可逆}}$$

因此阳极上的超电势表示成： $\eta_{\text{阳}} = (\varphi_{\text{不可逆}} - \varphi_{\text{可逆}})_{\text{阳}}$



超电势

在某一电流密度下，实际发生电解的电极电势 $\varphi_{\text{不可逆}}$ 与可逆电极电势 $\varphi_{\text{可逆}}$ 之间的差值称为超电势。

阳极上由于超电势存在使阳极电极电势变大，阴极上由于超电势使阴极电极电势变小。

为了使超电势都是正值，把阴极超电势 $\eta_{\text{阴}}$ 和阳极超电势 $\eta_{\text{阳}}$ 分别定义为：

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

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



总结

- 阴极超电势的存在，使得阴极实际电极电势变得更小；
- 阳极超电势的存在，使得阳极实际电极电势变得更大；
- 要实现电解过程，需要额外付出更多的电能。



电极超电势的测定

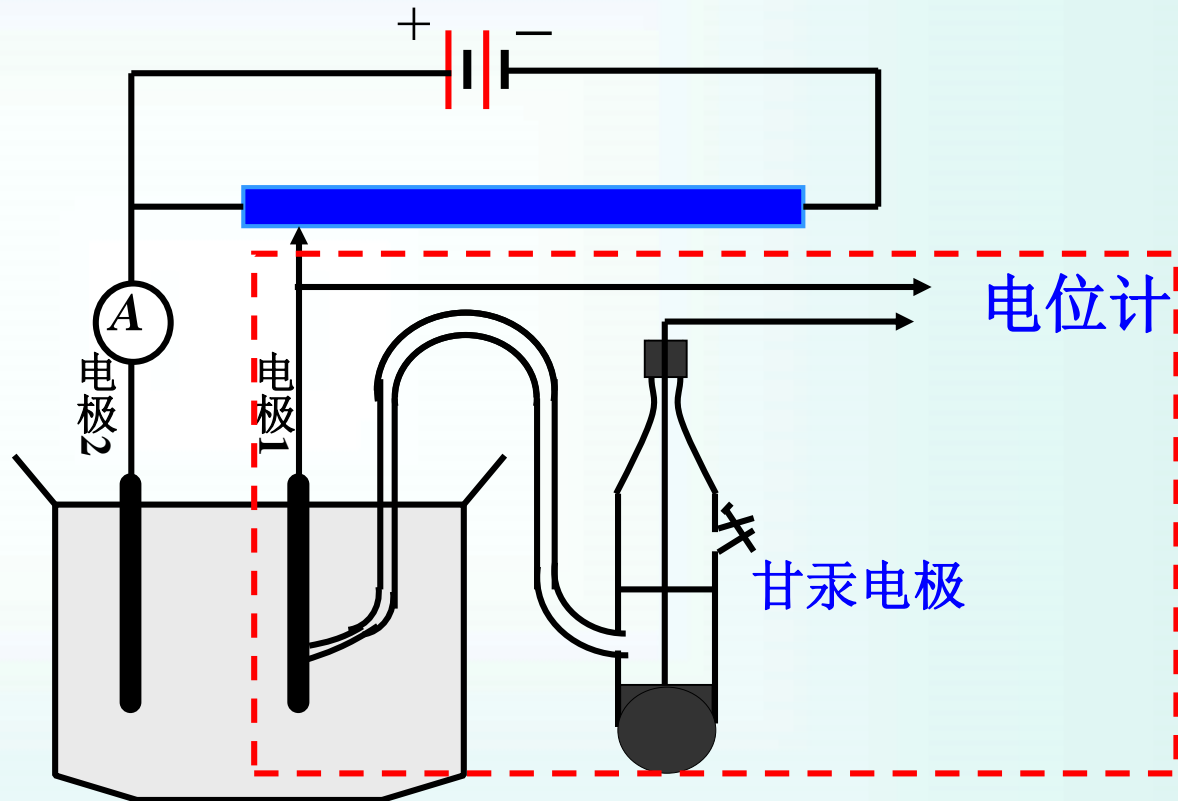
待测电极1:

在电解池中: 改变电阻, 得到不同电流密度*A*;

在原电池中, 测得不同电流密度时的该电极电势。

做出*i-φ*极化曲线。

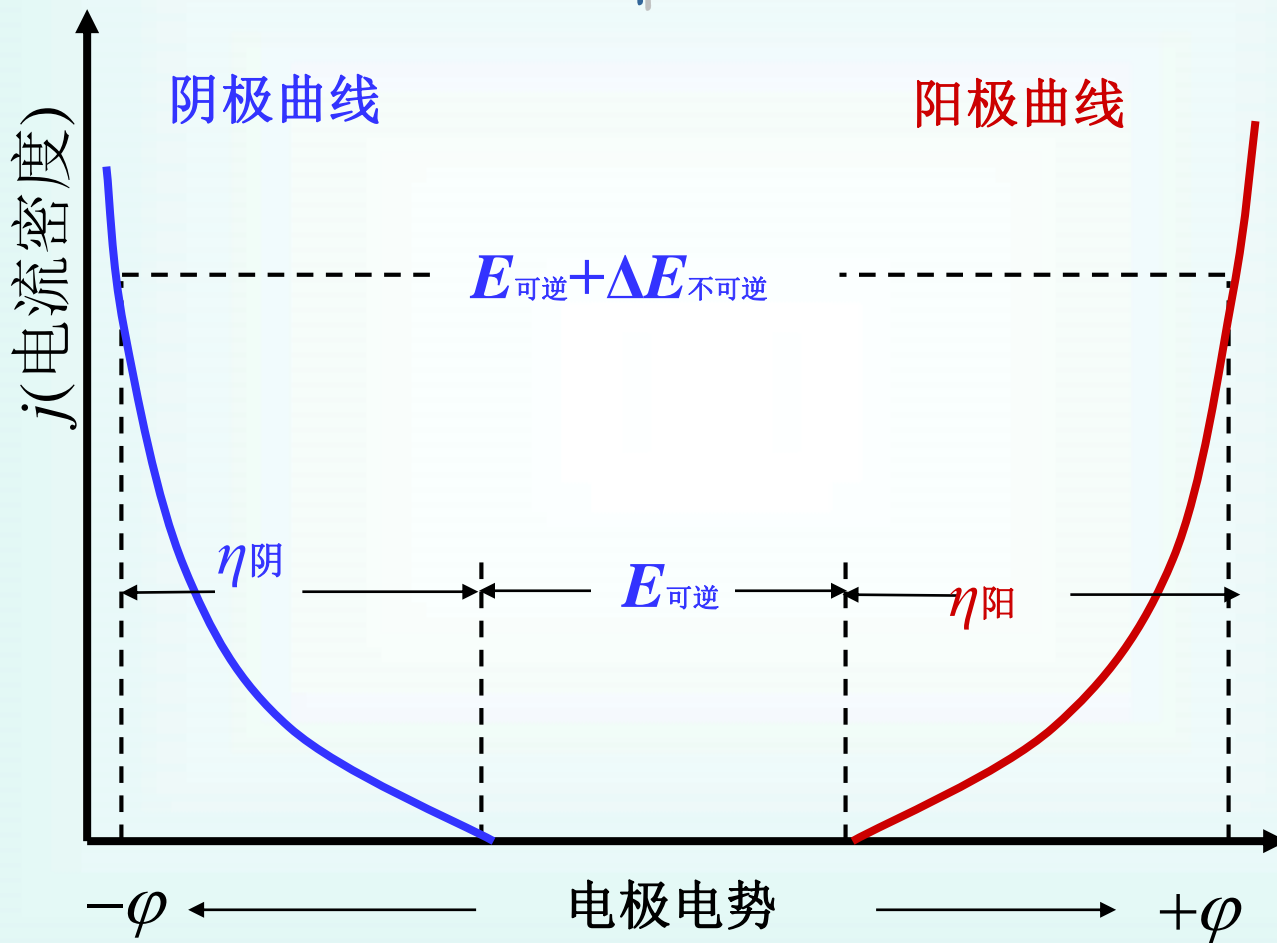
鲁金毛细管的作用?





极化曲线 (polarization curve)

电解池



电解池中两电极的极化曲线



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反应的动力学特征。

(1) 电解池中两电极的极化曲线

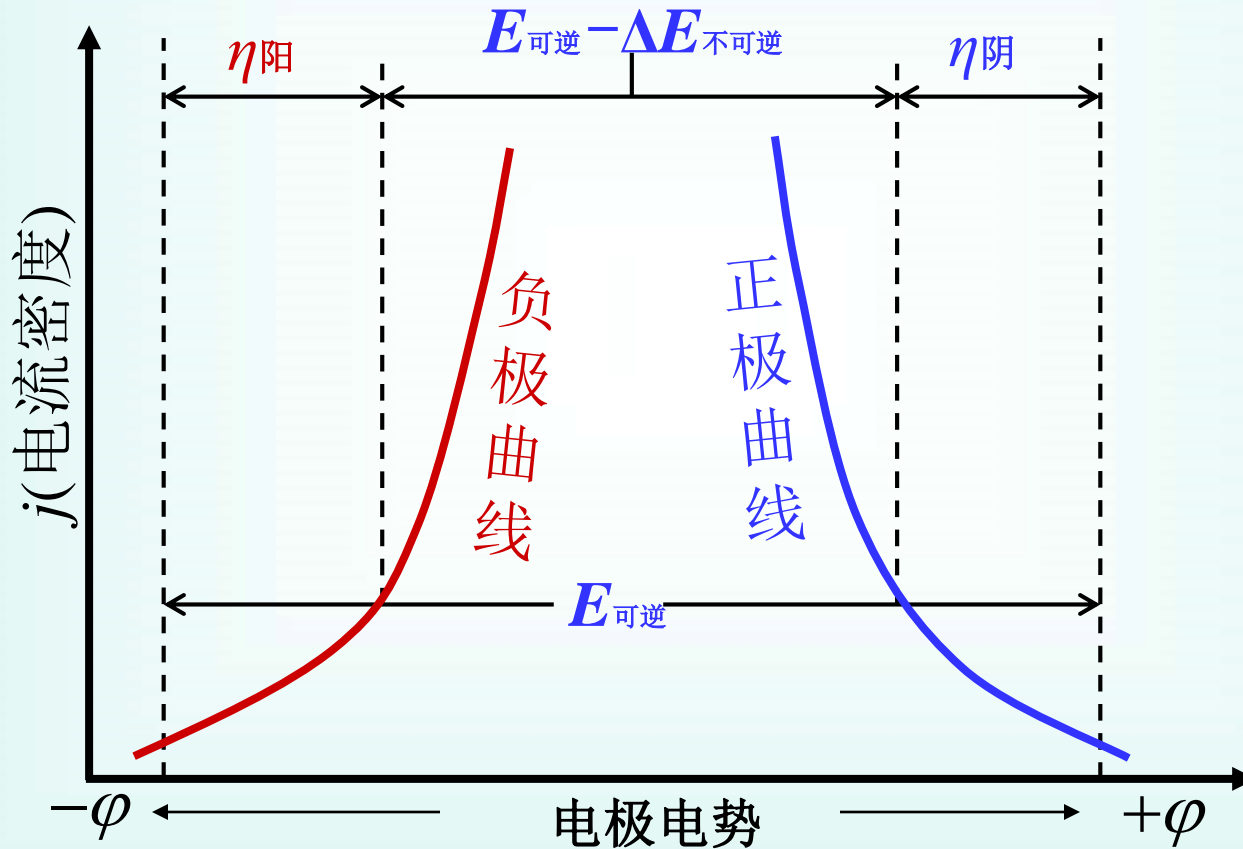
随着电流密度的增大，阳极析出电势变大，阴极析出电势变小。两电极上的超电势也增大。

由于极化使外加的电压增加，额外消耗了电能。



极化曲线 (polarization curve)

原电池



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，（**负极**）**阳极电势变大**，（**正极**）**阴极电势变小**。

由于极化，使原电池的作功能力下降。（缺点）
使用去极化剂达到去极化。

利用这种极化降低金属的电化学腐蚀速度。（优势）

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（**变得更负**），可以使比氢活泼的金属先在阴极析出，这在电镀工业上很重要。

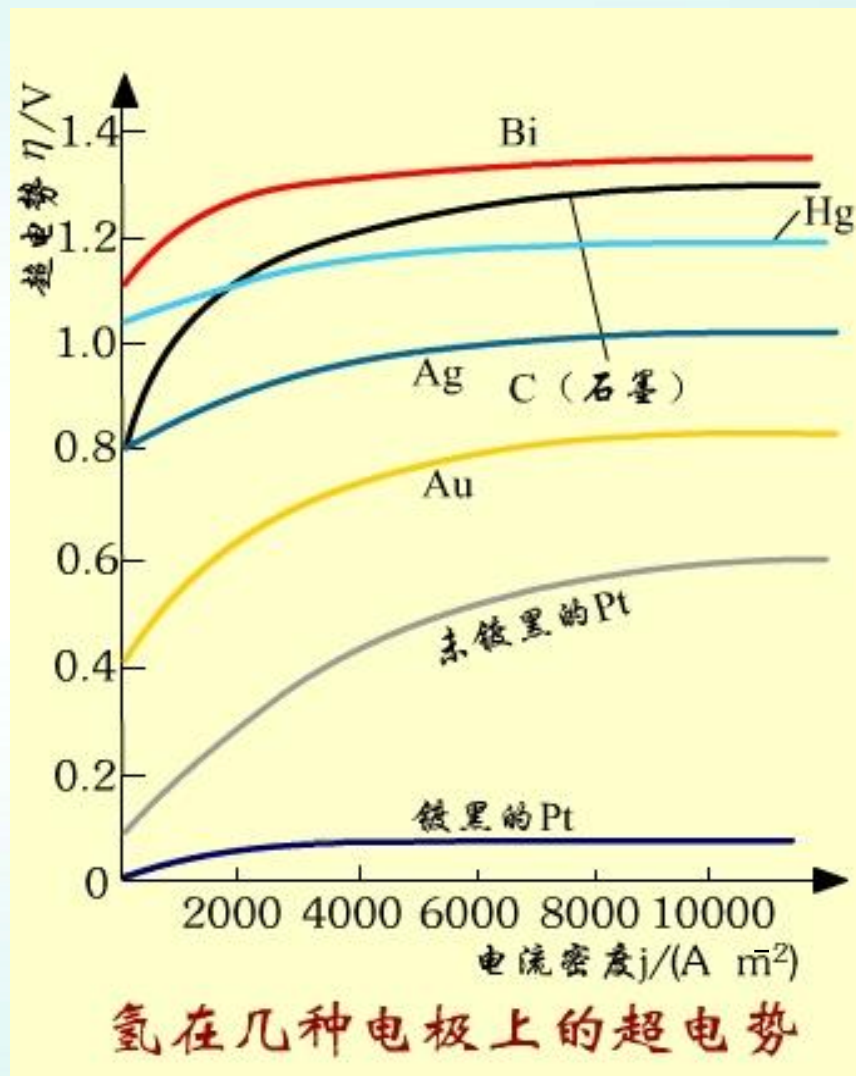
例如，只有控制溶液的pH，利用氢气的析出有超电势，才使得镀Zn，Sn，Ni，Cr等工艺成为现实。



氢在几种电极上的超电势

从氢气在几种电极上的超电势看，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

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:

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

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, 是超电势值的决定因素。

b 在常温下一般等于 0.050 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
-



§ 10.3 电解时电极上的竞争反应

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 $a_{\text{H}^+} = 10^{-7}$)。

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(一定要记得考虑它的超电势, 尤其是氢)。电极电势最大的首先在阴极析出。

$$\varphi_{\text{M}^{z+}|\text{M}} = \varphi_{\text{M}^{z+}|\text{M}}^{\ominus} - \frac{RT}{zF} \ln \frac{1}{a_{\text{M}^{z+}}}$$
$$\varphi_{\text{H}^+|\text{H}} = -\frac{RT}{F} \ln \frac{1}{a_{\text{H}^+}} - \eta_{\text{H}_2}$$



§ 10.3 电解时电极上的竞争反应

阳极上的反应 电解时阳极上发生**氧化**反应。

发生氧化的物质有：（1）阴离子，如 Cl^- , OH^- 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**。

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



理解电极竞争反应的本质

P130

电解反应产物形成原电池；原电池具有反电动势；

反电动势越小（意味着阴极（+）电势越小，阳极（-）电势越大），电解反应越容易进行；

电解池的阴极产物构成原电池的负极，所以该电极电势越大，所形成的反电动势越小，电解反应越容易发生。

因此，在电解池，阴极电极电势愈大者愈先还原。



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**。

$$E_{\text{分解}} = \varphi_{\text{阳极,析出}} - \varphi_{\text{阴极,析出}}$$

电解水溶液时，因 H_2 或 O_2 的析出，会改变 H^+ 或 OH^- 的浓度，计算电极电势时应把这个因素考虑进去



【例1】以Pt为电极，电解含有 Ag^+ ($0.01\text{mol}/\text{dm}^3$)和 Cu^{2+} ($1\text{mol}/\text{dm}^3$)的硝酸盐。假定 $[\text{H}^+]=0.1\text{mol}/\text{dm}^3$ ，已知氢在铂电极上的超电势为 0.4V ，氧在铂电极上的超电势为 0.5V ，求 (1) 298.15K 时在阴极析出物质的先后顺序； (2) 开始析出物质时对应的槽压（分解电压）； (3) 第二种物质开始析出时的槽压。

解 阴极可能析出产物的析出电势：

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

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

$$\phi = \phi^\ominus (\text{H}^+ + \text{e} \rightarrow \frac{1}{2} \text{H}_2) - 0.0592 \lg \frac{1}{a_{\text{H}^+}} - 0.4 = -0.4592\text{V}$$



故在阴极上析出的先后顺序为Ag, Cu, H₂。

(2) 阳极可能析出的物质为OH⁻, NO₃⁻。因NO₃⁻的析出电势很高, 在水溶液中不可能放电, 所以只可能是OH⁻在阳极反应析出O₂



$$-0.0296 \lg \frac{1}{a_{\text{H}^+}^2 \cdot \left(\frac{p_{\text{O}_2}}{p^{\ominus}} \right)^{1/2}} + |\eta| = 1.6698 \text{V}$$

$$\text{或者: } \varphi = \varphi^{\ominus} (\text{Pt} | \text{O}_2 | \text{OH}^-) - \frac{RT}{2F} \ln \frac{(a_{\text{OH}^-})^2}{\left(\frac{p_{\text{O}_2}}{p^{\ominus}} \right)^{1/2}} + |\eta| = 1.6698 \text{V}$$

故Ag析出时槽压为 $1.6698 - 0.681 = 0.9888 \text{ V}$



(3) Cu^{2+} 开始析出时阴极电极电势

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

此时，阳极电极电势的计算就要考虑因析出Ag过程中已有大量 O_2 析出，会改变 H^+ 或 OH^- 浓度。

当阴极电极电势降至0.337V时，此时 $[\text{Ag}^+]=?$

$$\phi = \phi^{\ominus}(\text{Ag}^+ + \text{e} \rightarrow \text{Ag}) - 0.0592 \lg \frac{1}{a_{\text{Ag}^+}} = 0.337 \text{V}$$

$[\text{Ag}^+]=1.57 \times 10^{-8} \text{M}$ 近似认为完全析出。

按照理论计量系数，当0.01M的 Ag^+ 完全析出时，消耗的 H^+ 也为0.01M，当Cu析出时， $[\text{H}^+]=0.09 \text{M}$ ，此时阳极电极电势为：



$$\phi = \phi^{\ominus} \left(\frac{1}{2} \text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightarrow \text{H}_2\text{O} \right)$$

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

$$= 1.229 \text{V} - 0.0296 \lg \frac{1}{0.09} + 0.5 = 1.667 \text{V}$$

故Cu析出时槽压为 $1.667 - 0.337 = 1.33 \text{ V}$



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} 倍以下** (认为**分离干净**)，这样分离前后的析出电势要相差一定的数值。

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

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

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

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



例题：水中 Cd^{2+} 对人体的危害严重，298 K，压力为 p^\ominus 时采用电解法从某一含 Cd^{2+} 和 Zn^{2+} 的浓度皆为 0.1 mol/L 的废水中分离出Cd，阳极析出 O_2 。请计算：

- (1) 电压应控制在什么范围？
- (2) 当Zn开始析出时，溶液中 Cd^{2+} 的浓度是多少？
- (3) 氢气能否析出而影响分离效果？

已知 $\psi^\ominus (\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) = -0.4026\text{V}$ ； $\psi^\ominus (\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0.7628\text{V}$ ； $\text{H}_2(\text{g})$ 在 Cd^{2+} 和 Zn^{2+} 的析出的超电势分别为 0.48V ， 0.70V 。 O_2 的析出超电势为 0.6V （用浓度代替活度）



解：Cd、Zn的析出电位分别为：

$$\begin{aligned}\phi_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}} &= \phi_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}^{\theta} + \frac{0.05915}{2} \lg a_{\text{Cd}^{2+}} \\ &= -0.4026 + \frac{0.05915}{2} \lg 0.1 = -0.432\text{V}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\phi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} &= \phi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\theta} + \frac{0.05915}{2} \lg a_{\text{Zn}^{2+}} \\ &= -0.7628 + \frac{0.05915}{2} \lg 0.1 = -0.793\text{V}\end{aligned}$$

$$\varphi = \varphi^{\ominus}(\text{Pt} | \text{O}_2 | \text{H}^+) - \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{a_{\text{H}^+}^2 \cdot \left(\frac{p_{\text{O}_2}}{p^{\ominus}} \right)^{1/2}} + |\eta| = 1.888\text{V}$$

$$E_1 = 1.888 - (-0.432) = 2.32\text{V} \quad E_2 = 1.888 - (-0.793) = 2.681\text{V}$$



故可控制电压在**2.320~2.681 V** 间便可使**Cd**析出而不析出**Zn**.

当**Zn**析出时, $\phi = -0.793 \text{ V}$, 此时溶液中的**[Cd²⁺]**可由下式求得:

$$-0.793 = -0.4026 + \frac{0.05915}{2} \lg a_{\text{Cd}^{2+}}$$

此时

$$a_{\text{Cd}^{2+}} = 6.3 \times 10^{-14}$$



(3) 在金属**Cd**上的析出电势:

$$\phi = \phi^{\ominus} (\text{H}^+ + \text{e} \rightarrow \frac{1}{2} \text{H}_2) - 0.0592 \lg \frac{1}{a_{\text{H}^+}} - 0.48 = -0.8944 \text{V}$$

在金属**Zn**上的析出电势:

$$\phi = \phi^{\ominus} (\text{H}^+ + \text{e} \rightarrow \frac{1}{2} \text{H}_2) - 0.0592 \lg \frac{1}{a_{\text{H}^+}} - 0.70 = -1.1144 \text{V}$$

显然, 不会有氢气析出!



离子共同析出（合金电镀）

要使两种离子同时在阴极析出，必须使其具有相近的析出电势：

例如 $\varphi(\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}) = -0.763 \text{ V}$

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

加入络合剂NaCN后生成络离子，此时：

$$\varphi(\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn} + 4\text{CN}^-) = -1.108 \text{ V}$$

$$\varphi(\text{Cu}(\text{CN})_4^{2-} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu} + 4\text{CN}^-) = -0.763 \text{ V}$$

两者相差0.345 V，再加上两者超电势不相同，例如：在阴极电流密度 0.005 A cm^{-2} 时， $\eta_{\text{Cu}} = -0.685 \text{ V}$ ， $\eta_{\text{Zn}} = -0.316 \text{ V}$ ；因此： $\varphi_{\text{Cu}} = -1.448 \text{ V}$ ， $\varphi_{\text{Zn}} = -1.424 \text{ V}$ ，两者仅相差0.024 V；

在这样的条件下，就可以使Cu、Zn同时析出，从而实现锌-铜合金电镀。



电解的其他应用

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 H_2 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。



合金电镀：防护性、装饰性、耐磨性（了解）

装饰性**金合金**主要应用在饰品上，可得到鲜艳、清亮、让人喜欢的颜色。

如

Au-Ni合金

Au-In合金

Au-Cu合金

Au-Ag合金等。



大部分金合金的色泽是金黄色系列，如金黄、浅金黄、玫瑰金。

另一色系是偏红色系，如桃红、粉红、玫瑰红。

Au-Ag合金还可以得到带绿色光的镀层。

Au-Ni合金和**Au-Ag合金**还可以得到偏白色。





• 白色金合金主要有：

➤ 含镍白色金合金：Au-Ni-Cu(Zn)系白色金合金是目前市场上最为普遍的白色金合金饰品。

➤ 含钯白色金合金：

➤ Au-Pd-Ag系合金





塑料电镀：目前金属离子电沉积的

基体不仅是金属，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。





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。





去极化剂的使用

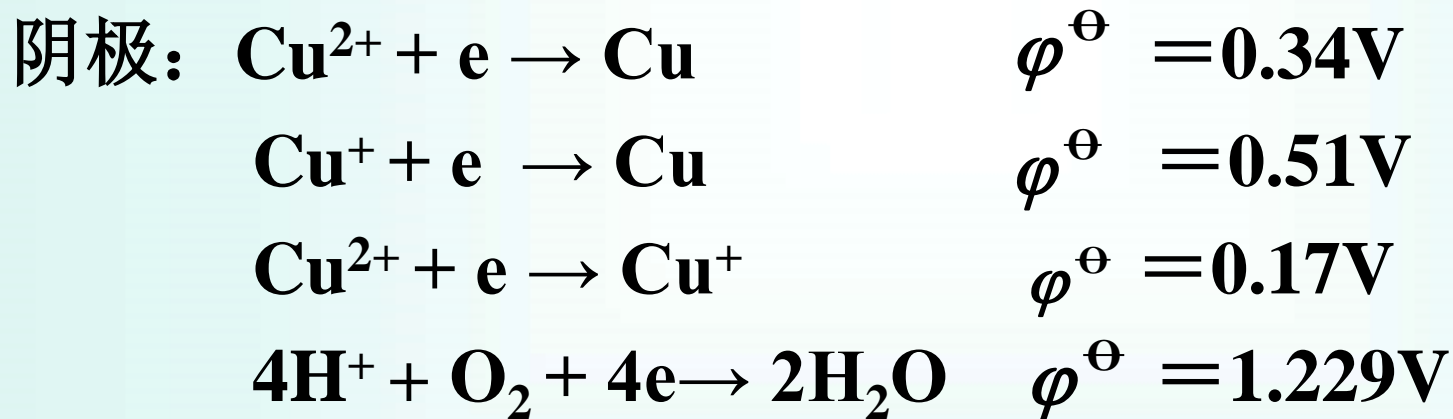
电镀工业中为了使金属表面光滑均匀，常加入去极化剂，防止氢气的析出而使表面有空隙和疏松现象产生。

最简单的去极化剂是具有高低不同价态的离子，如 **$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$** **$\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$** 等。

电解冶炼（自学）

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**。

例：铜的电解精炼：铜电解精炼时的电化系统——阳极为粗铜、阴极为纯铜，电解液主要含有 CuSO_4 和 H_2SO_4 。



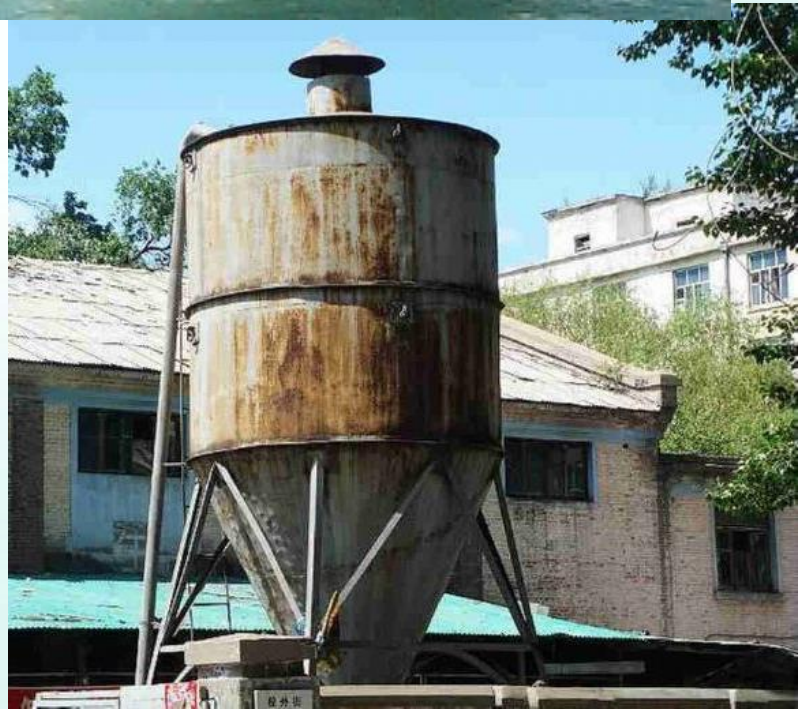
电解冶炼（自学）

- **阳极：** 由于 $\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}$ 的电极电势较 $\text{Cu}^{+}|\text{Cu}$ 的更负，主要发生铜阳极溶解生成 Cu^{2+} ；而生成 Cu^{+} 反应次要；
- **阴极：** Cu^{+} 、 Cu^{2+} 离子的还原；

尽管电解液是酸性，但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，粗铜中比铜电极电势更负的杂质如：**Fe**、**Ni**、**Zn**等，可在阳极共溶，进入电解液，但不能在阴极与铜析出；
- 而粗铜中电极电势较铜正的杂质不能在阳极共溶而进入电解液，也就不存在在阴极析出污染铜的问题；只能进入阳极泥，这类金属包括**Ag**、**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。



金属腐蚀与防护





§ 10.4 金属的电化学腐蚀、防腐与金属的钝化

金属腐蚀分两类：

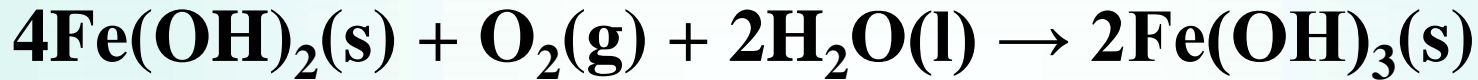
(1) 化学腐蚀 金属表面与介质如**气体或非电解质液体**等因发生化学作用而引起的腐蚀，称为化学腐蚀。化学腐蚀作用进行时无电流产生。

(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**。



化学腐蚀

例如：当铁锈蚀时发生如下反应：



Fe_2O_3 即为铁锈的主要成分；腐蚀是一个或多个氧化还原反应自发进行的结果，即金属自发的与空气中的氧气和水汽发生氧化还原反应。



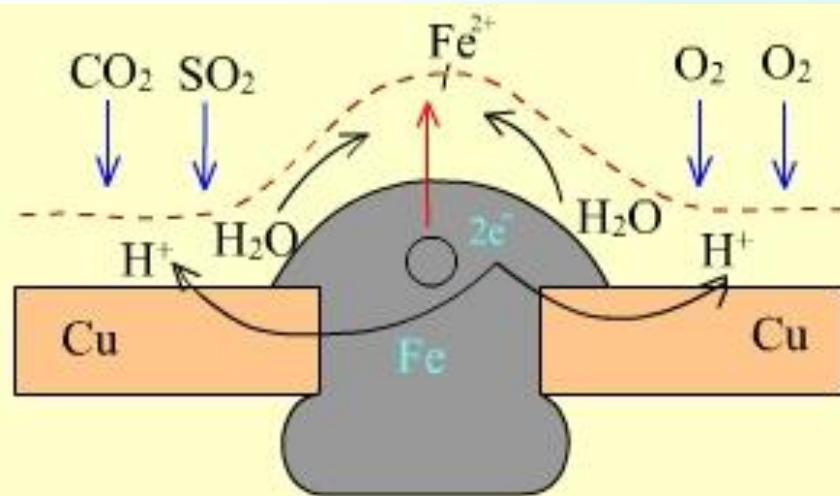
金属的电化学腐蚀

铜板上的铁铆钉为什么特别容易生锈？

暴露在空气中，表面被潮湿空气或雨水浸润，空气中的 CO_2, SO_2 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

铜板侧作阴极，铁作阳极

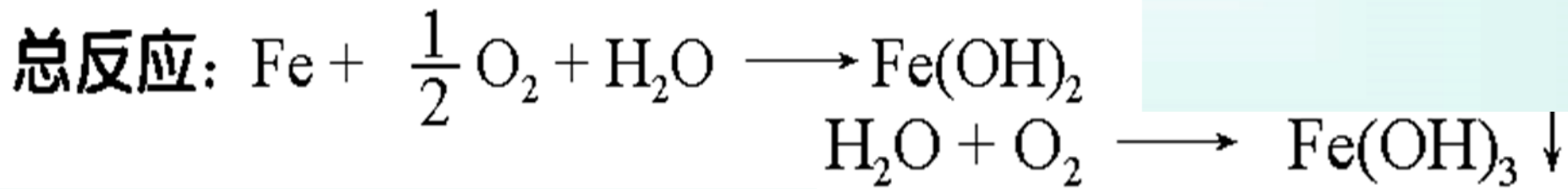
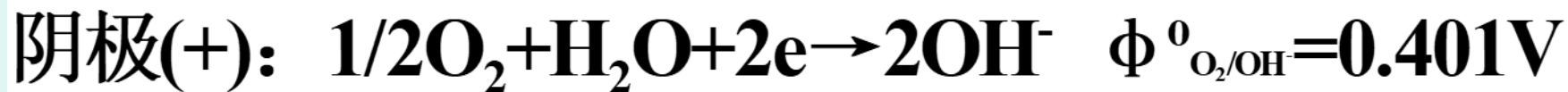
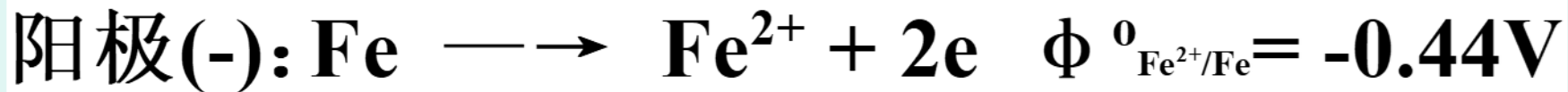
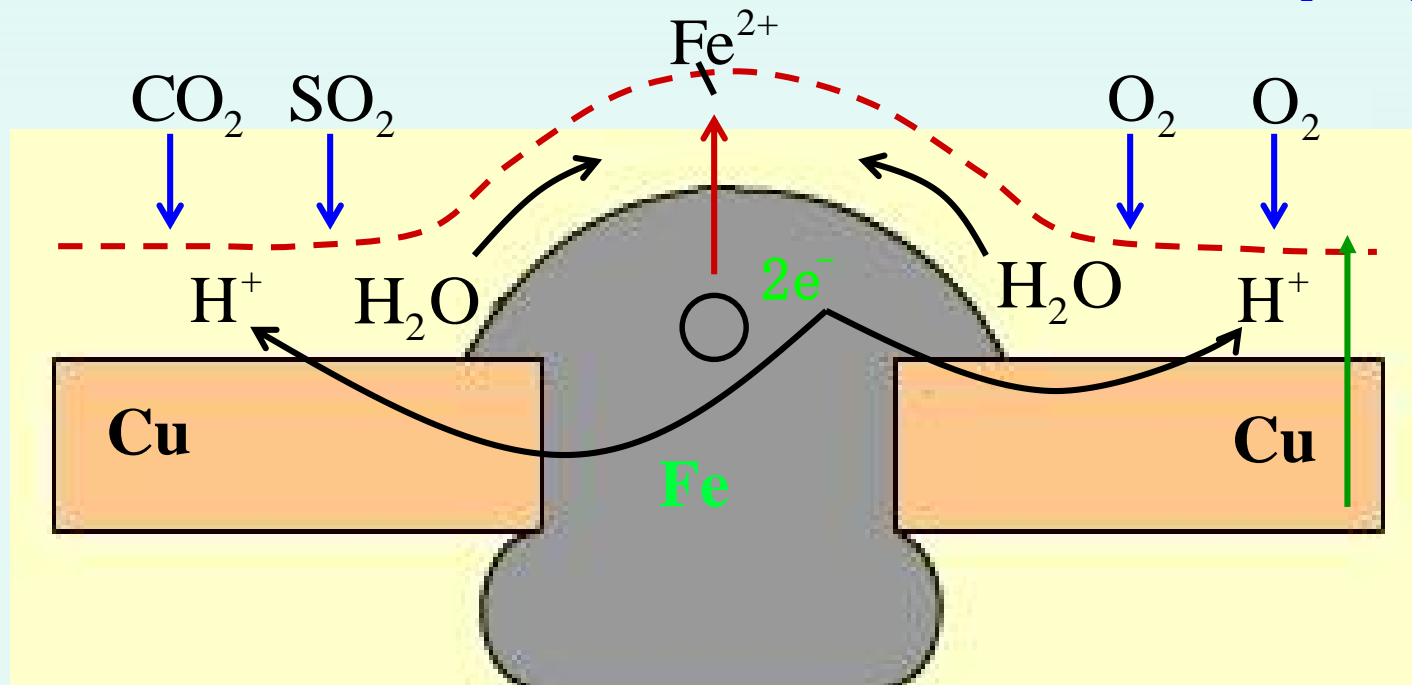
所以铁很快腐蚀形成铁锈。



电化学腐蚀示意图



H₂或H₂O





铁锈的组成

铁在酸性介质中只能氧化成二价铁：



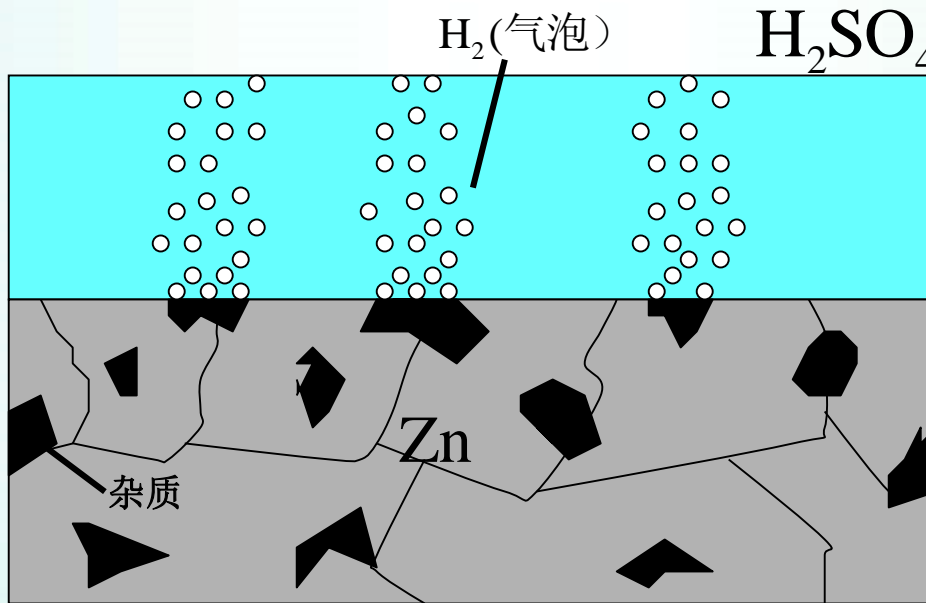
二价铁被空气中的氧气氧化成三价铁，三价铁在水溶液中生成 Fe(OH)_3 沉淀， Fe(OH)_3 又可能部分失水生成 Fe_2O_3

所以铁锈是一个由 Fe^{2+} , Fe^{3+} , Fe(OH)_3 , Fe_2O_3 等化合物组成的疏松的混杂物质。



将含有杂质的粗锌放入稀硫酸中，腐蚀速度
比纯锌快

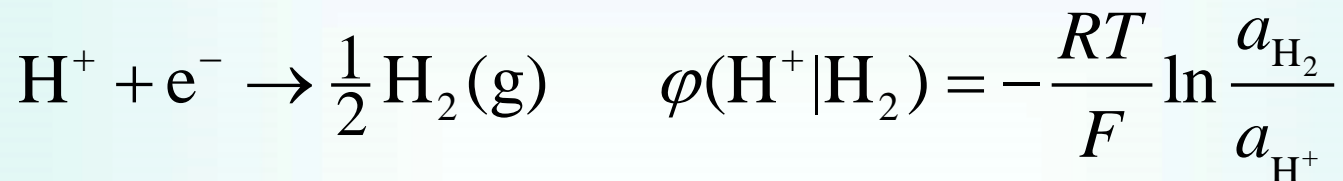
既有化学腐蚀, 又有电化学腐蚀





腐蚀时阴极上的反应

(1)析氢腐蚀 酸性介质中 H^+ 在阴极上还原成氢气析出。



$$\text{设 } a_{H_2} = 1, a_{H^+} = 10^{-7} \quad \varphi(H^+|H_2) = -0.413 \text{ V}$$

铁阳极氧化，当 $a(Fe^{2+}) = 10^{-6}$ 时认为已经发生腐蚀，

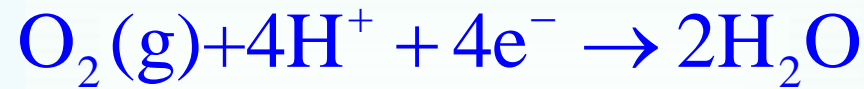
$$\varphi(Fe^{2+}|Fe) = \varphi^\ominus(Fe^{2+}|Fe) - \frac{RT}{zF} \ln \frac{1}{10^{-6}} = -0.617 \text{ V}$$

这时组成原电池的电动势为 **0.204V**，是自发电池。



(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：



$$\varphi(\text{O}_2|\text{H}_2\text{O}, \text{H}^+) = \varphi^\ominus - \frac{RT}{4F} \ln \frac{1}{a_{\text{O}_2} a_{\text{H}^+}^4} \quad \varphi^\ominus = 1.229 \text{ V}$$

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

这时与 $\varphi(\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}) (-0.617 \text{ V})$ 阳极组成原电池的电动势为 1.433 V

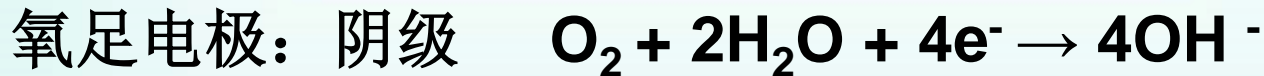
显然耗氧腐蚀比析氢腐蚀严重得多。

金属电化学腐蚀的另一个原因

形成浓差电池

金属表面不同部位电解质溶液浓度不均匀或气体电极形成的浓差电池也能产生电化学腐蚀。

实验: 如将两块金属铁电极放在稀NaCl 溶液中, 在一个电极表面通氮气, 另一电极通空气, 这时两电极间产生电势差并引起了电流的流动。该电池的电极反应为:



例子: 同一根铁管, 如局部处于氧浓度较低处(裂缝或螺纹连接处等)就构成浓差电池, 氧气缺少的部分作为阳极被腐蚀)

关于电化学腐蚀

1. 所形成的电池阳极反应都是金属的溶解过程，即被腐蚀

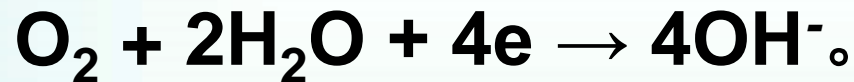


2. 阴极反应在不同条件下可以是不同的反应，最常见的有两种：① H^{+} 离子还原成氢气的反应（析氢腐蚀）



该反应容易发生在酸性溶液和在氢超电势较小的金属材料。

② 氧气还原成 OH^{-} 离子的反应（耗氧腐蚀）



在中性或碱性溶液中，以及溶液里溶解足够量氧气时，常发生此反应。

③ 若在酸性环境中发生反应 $\text{O}_2 + 4\text{H}^{+} + 4\text{e}^{-} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$

酸性介质中的耗氧腐蚀，金属腐蚀程度更为严重。



金属的防腐

(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) 电化学防腐：按防腐性质将金属保护层分为阳极保护层和阴极保护层



(2) 金属保护层——阳极保护层：

镀上去的金属比被保护的金属有较低电势

例：Fe 上镀锌（白铁），当锌层破损后，
基底的铁作为阴极可继续受到保护

$$\phi^{\circ}_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0.763\text{V}, \quad \phi^{\circ}_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = -0.44\text{V}$$

(2) 金属保护层——阴极保护层

镀上去的金属电势更高

例：Fe 表面上镀 Sn(马口铁)

$$\phi^{\circ}_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}} = -0.136\text{V}, \quad \phi^{\circ}_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = -0.44\text{V}$$

Sn 为阴极，Sn 膜一旦破损，Fe 的腐蚀更快



金属的防腐（了解并掌握）

(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作牺牲性阳极构成**原电池**。阳极腐蚀后定期更换。

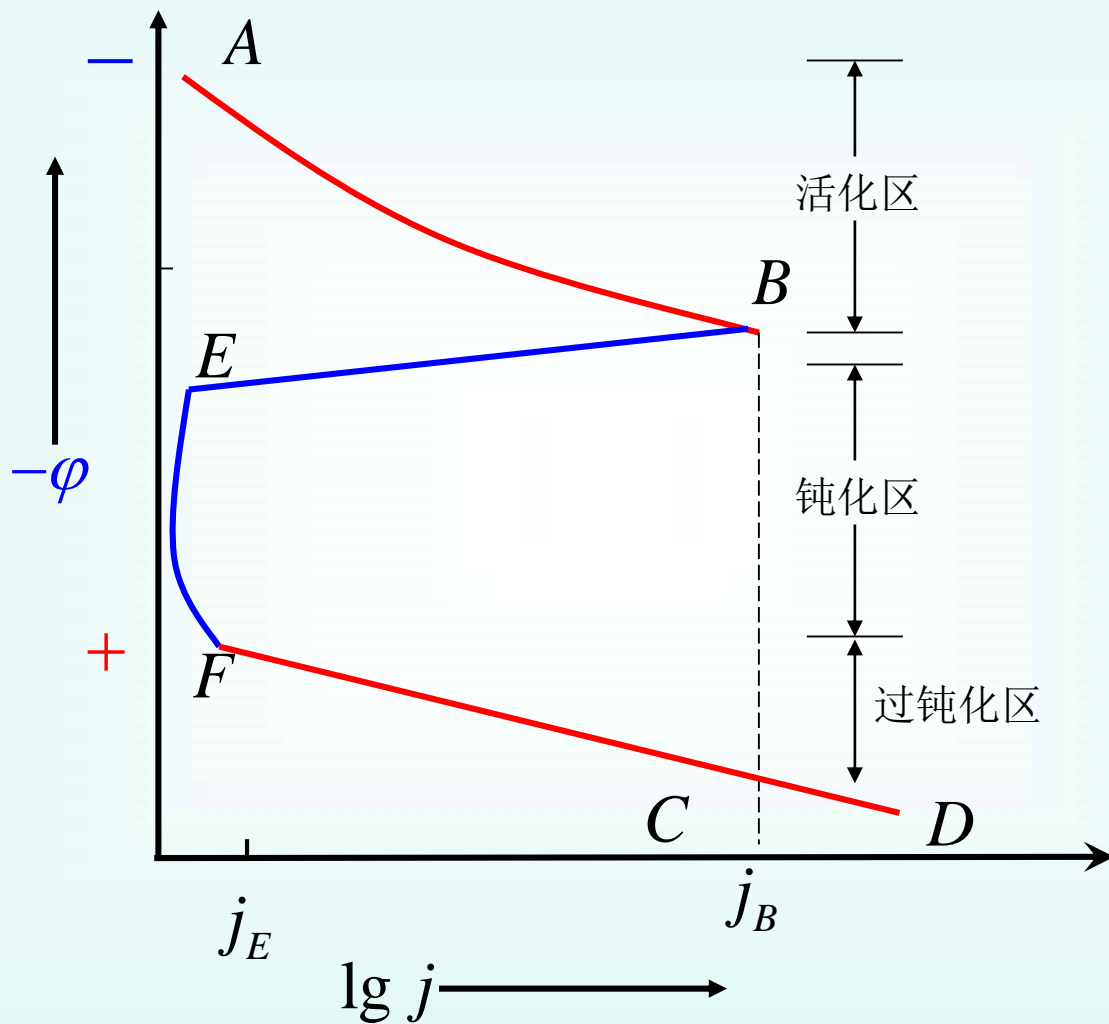
例：可在轮船四周焊上锌块来防腐，港口设备的金属上都有阳极保护装置

2. **阴极电保护** 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. **阳极电保护** 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**阳极钝化或形成氧化膜**。



金属的钝化





金属的防腐

(4) 加缓蚀剂 在可能组成原电池的系统中加缓蚀剂，改变介质的性质，降低腐蚀速度。

缓蚀剂降低腐蚀速度机理:通过减慢阴极(或阳极)过程速率,或覆盖电极表面防止腐蚀发生

无机缓蚀剂

无机盐如铬酸盐，磷酸盐，亚硝酸盐等在中性水盐体系介质中能形成带负电胶体粒子向阳极迁移，与阳极金属腐蚀的产物生成沉淀覆盖在阳极表面上，起到防腐作用——阳极缓蚀剂



有机缓蚀剂

有机缓蚀剂：含 N，S，O 和三键的化合物如胺类，吡啶类，甲醛等

它们在金属表面有较强的吸附性，可以是阴极或阳极或两极同时吸附，缓蚀效果较好

气相缓蚀剂

在包装、储藏或运输过程，上加入某些易于挥发但挥发不是很快的物质，当金属器件表面由于温度或湿度的变化而形成水膜时，这些物质将溶解在水膜中，改变介质性质，防止金属锈蚀。这种物质称为气相缓蚀剂



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



10.5 化学电源（自学）

化学电源的特点

（1）能量转换效率高

化学电源能量转换效率远远高于火力发电。从理论上讲可以达到**100%**。

（2）污染相对较少

（3）便于使用，可携带、使用方便。

可以做成适合不同工作需要的多种性能的装置，从而为一些用于特殊目的的设备提供电能，这是其它供电方式无法比拟的。医学。

化学电池的性能指标

- (1) 容量—是指1安培电流持续通过1小时所给出的电量($I \cdot t$) A.h或mA.h。
- (2) 理论质量比能量—是指1kg反应物所产生的电能($w \cdot h \text{ kg}^{-1}$)。
- (3) 寿命—包括使用寿命、充放寿命和贮存寿命。
- (4) 功率密度—单位质量或单位体积的电池输出的功率($W/\text{kg}; W/\text{dm}^{-3}$)
- (5) 电池的开路电压与工作电压。
电池电动势 > 开路电压 > 工作电压



§ 10.5 化学电源

化学电源分类

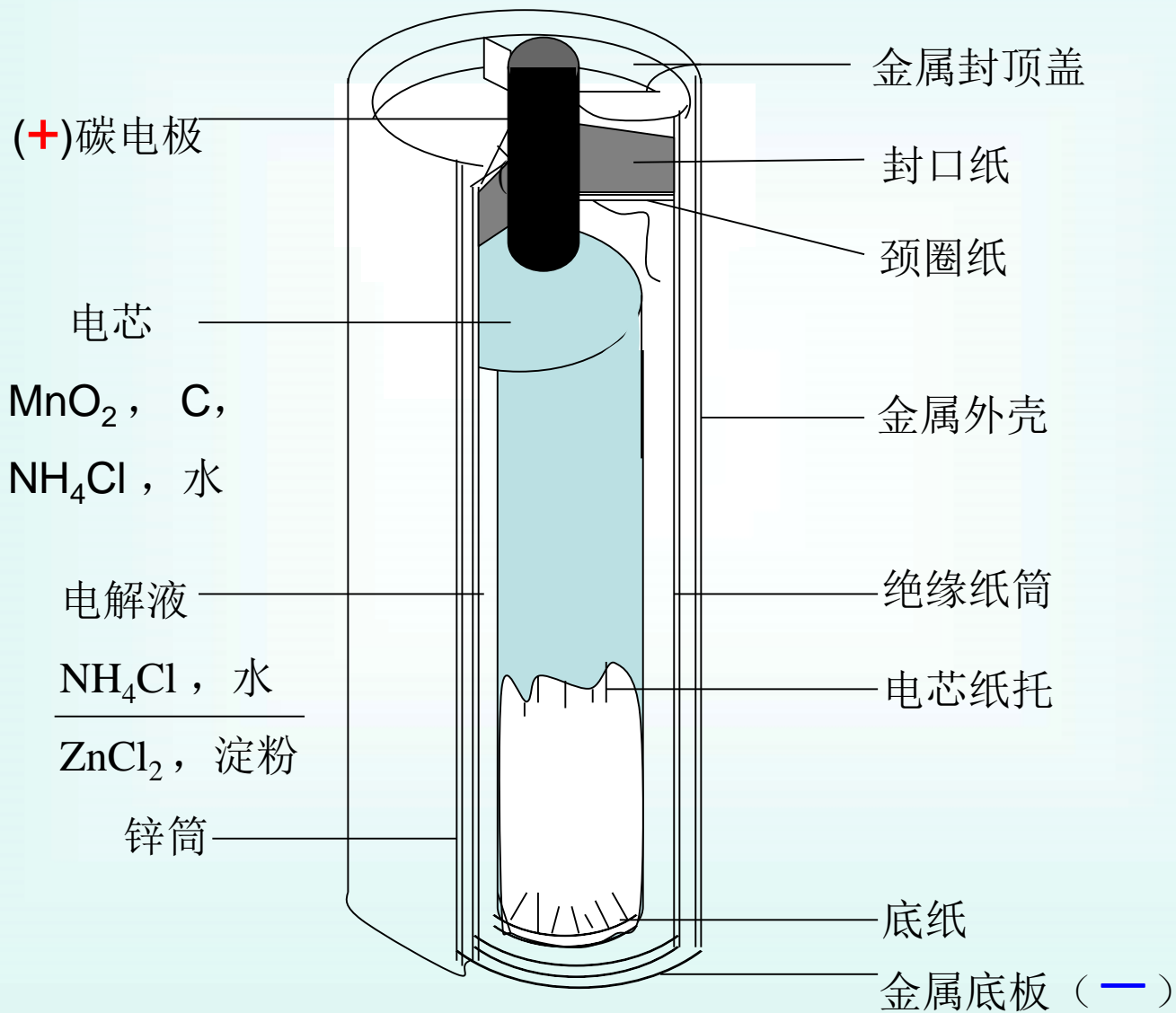
1、一次电池

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、纽扣电池。

这种电池造成严重的材料浪费和环境污染。



一次电池结构示意图





2、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。



氢氧燃料电池

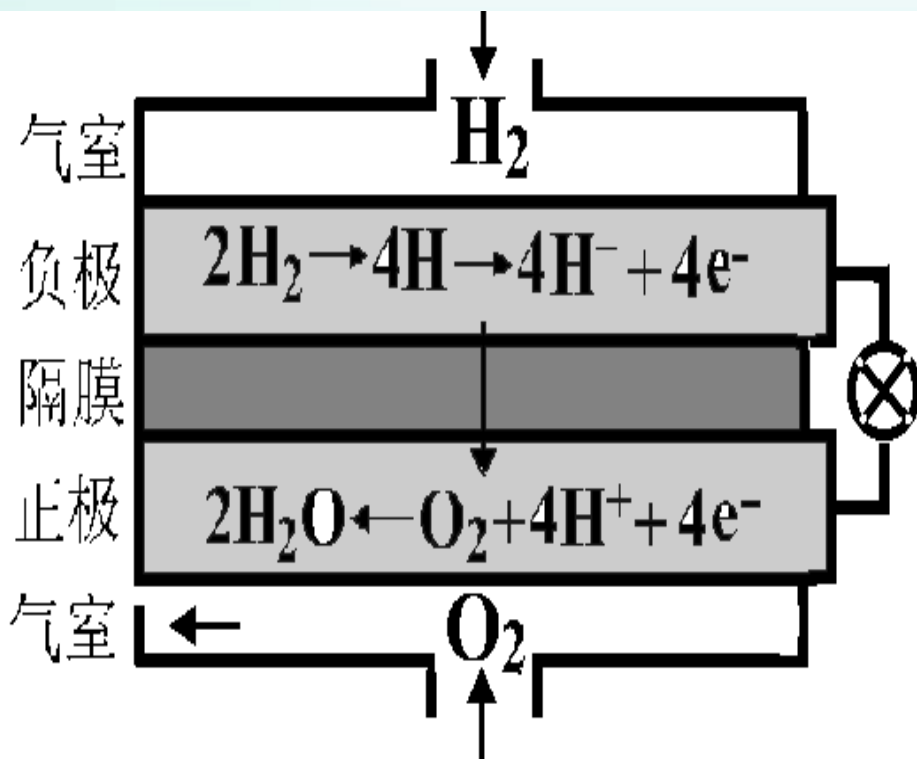


在pH 1—14范围内，标准电动势 1.229 V

燃料电池的结构 ■

燃料电池：

-燃料||电解质||氧化剂 +



燃料电池特点：电极上需要的物质储存在电池外部，它是一个敞开体系，可以根据需要连续加入，而产物也同时排出，电极本身在工作时不消耗和变化。

其它燃料电池

甲烷电池: 阴极: $2\text{O}_2 + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightarrow 4\text{H}_2\text{O}(\text{l})$

阳极: $\text{CH}_4(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{CO}_2 + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^-$

电池反应: $\text{CH}_4(\text{g}) + 2\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{CO}_2(\text{g})$

燃料电池分类:

按照燃料电池中电解质类型分类:

磷酸型\ 熔融碳酸盐\ 固体氧化物\ 碱性燃料电池\ 质子交换膜\ 微生物燃料电池等。



燃料电池的优点：

1. 高效 化学能 \longrightarrow 热能 \longrightarrow 机械能 $\eta < 30\%$

化学能 \longrightarrow 电能 \longrightarrow 机械能 $\eta > 80\%$

2. 环境友好

不排放有毒的酸性氧化物， CO_2 比热电厂少40%，

产物水可利用，无噪音；

3. 重量轻，比能量高；

4. 稳定性好，可连续工作，可积木式组装，可移动

用于航天事业，汽车工业，应急电源等。是21世纪首选的清洁能源。



氢氧燃料电池的难点：

氢气的储存

液氢要求高压、低温，有危险性

钢瓶储氢，可使用氢气只占钢瓶质量的1%，同样有危险性

研制储氢金属和其他储氢材料是研究的热点

研制用太阳能制备氢气



3、蓄电池

又称为**二次电池，可充电电池**。

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锂离子电池等。



Li 离子电池的工作原理

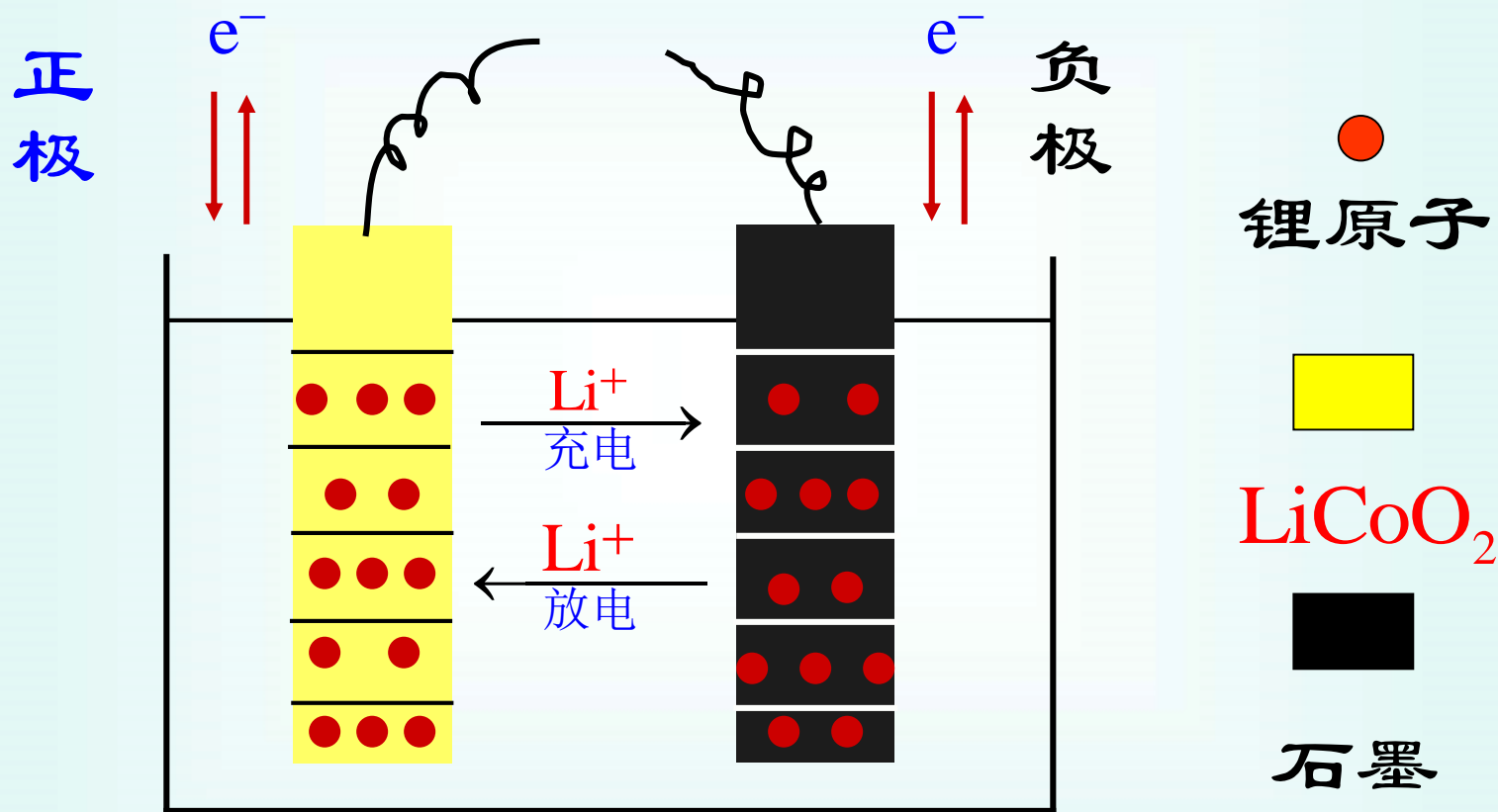
正极： $\text{LiCoO}_2, \text{LiNiO}_2, \text{LiMn}_2\text{O}_2$

负极：石墨，焦炭





Li 离子电池的工作原理



Li 离子电池又称为摇椅电池



Li离子电池的优点：

1. 重量轻（从金属壳到塑料壳），能量密度大；
2. 优良、安全，有防爆阀，环境污染较小；
3. 比能量高，循环寿命长；
4. 电压较高（3.6V），成本相对较低。

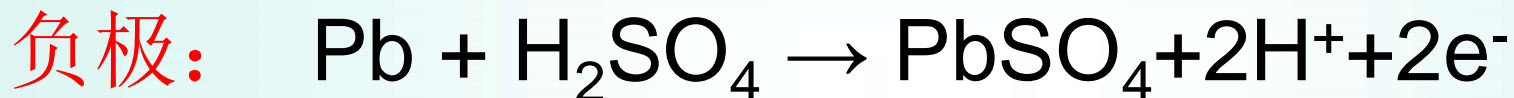
Li离子电池的用途：

1. 通讯，如手机；
2. 电子器件，电脑等；
3. 人造器官用电，如心脏起搏器等。

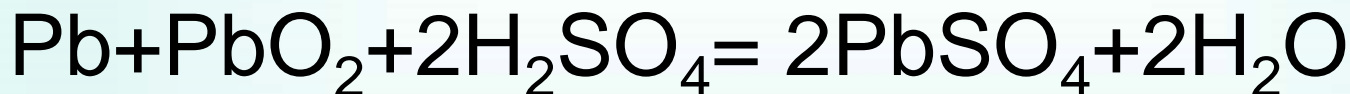
二次电池(蓄电池)

1. 铅酸蓄电池

铅酸蓄电池的构成如下： E^\ominus



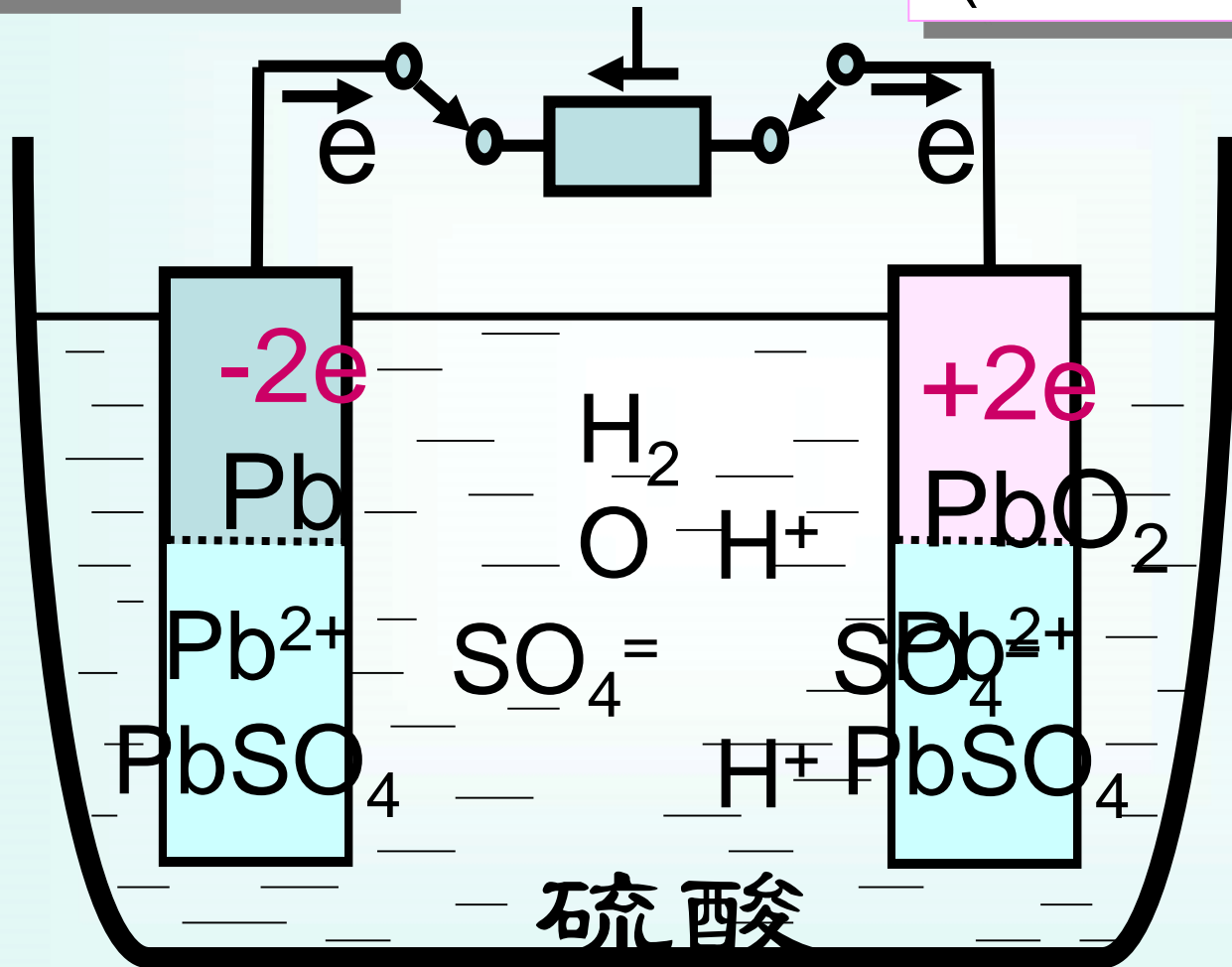
电池反应：



铅蓄电池将析氧超电势大的 PbO_2 与析氢超电势大的 Pb 组合,使电池具有高的电压. 充电时反应如何?

铅酸蓄电池
(1860年--)

放电
(对外做功)





作业

- 1、系统复习电化三章内容
- 2、查阅文献，了解化学传感器、燃料电池、锂离子电池、合金电镀（首饰合金）、电有机合成等相关内容的研究进展。选取一个感兴趣的内容，写成论文（**2000**字左右），砺儒云平台提交，截止时间**4月23日24**点前。

论文格式：

题目

姓名 学号

单位

摘要 关键词

引言 正文 结论

参考文献



作业

- P151
- 5, 8, 10, 16, 20, 22