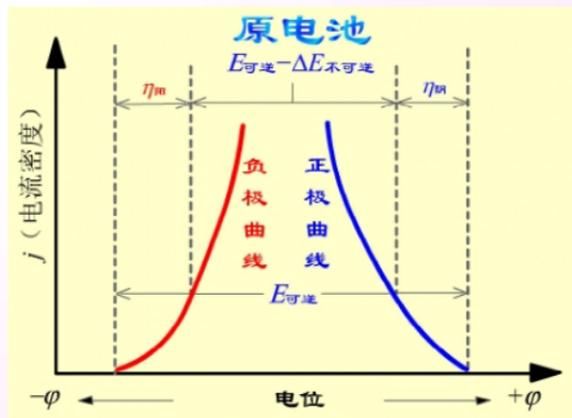
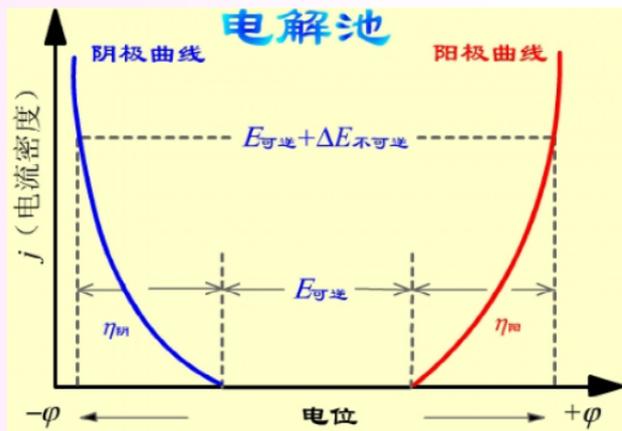




# 物理化学电子教案一第十章

## 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



## § 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。

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

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



## § 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：**浓差极化和电化学极化。**

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

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

阴  
极

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

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

阳  
极

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



# 电极超电势的测定

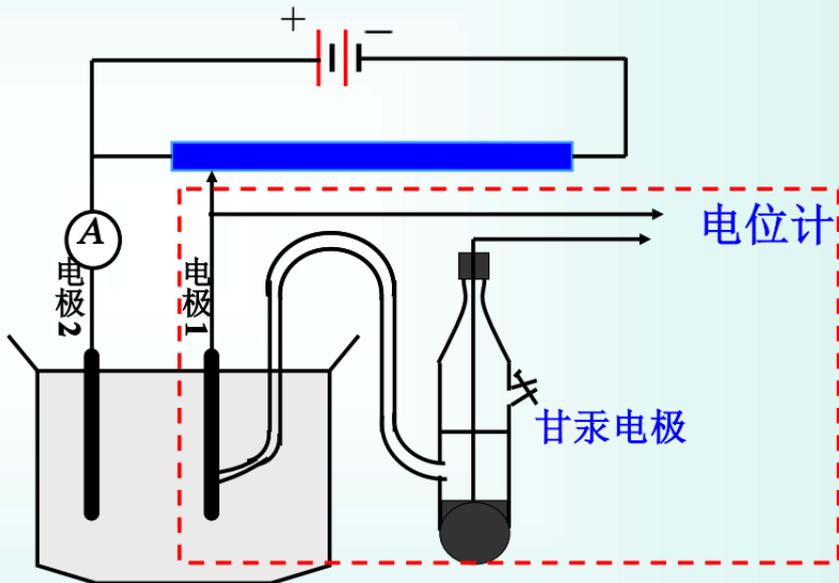
待测电极1:

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*- $\phi$ 极化曲线。

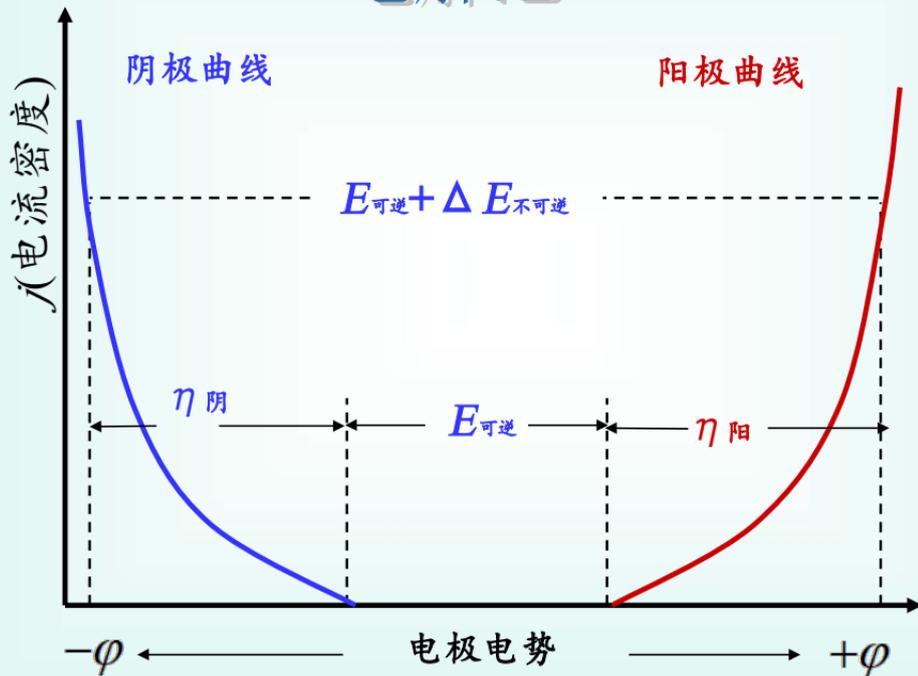
鲁金毛细管的作用？





# 极化曲线 (polarization curve)

## 电解池

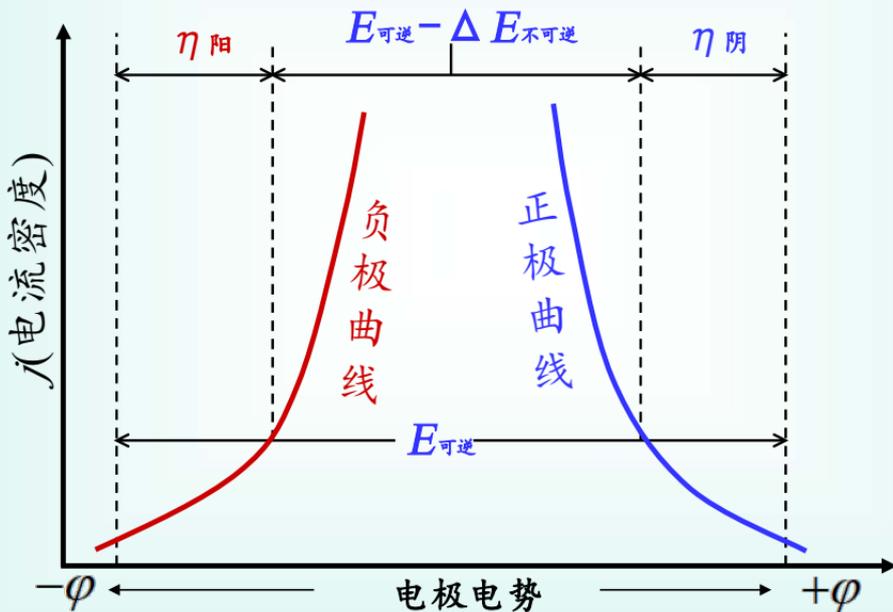


电解池中两电极的极化曲线



# 极化曲线 (polarization curve)

## 原电池



电解池中两电极的极化曲线



分解电压 = 槽电压

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

电解水溶液时，因  $\text{H}_2$  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



## 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。

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

当 $z = 1$	$\Delta\varphi > 0.41\text{V}$
$z = 2$	$\Delta\varphi > 0.21\text{V}$
$z = 3$	$\Delta\varphi > 0.14\text{V}$



例题：水中 $\text{Cd}^{2+}$ 对人体的危害严重， $298\text{ K}$ ，压力为 $p^\ominus$ 时采用电解法从某一含 $\text{Cd}^{2+}$ 和 $\text{Zn}^{2+}$ 的浓度皆为 $0.1\text{ mol/L}$ 的废水中分离出 $\text{Cd}$ ，阳极析出 $\text{O}_2$ 。请计算：

- (1) 分解电压应控制在什么范围？
- (2) 当 $\text{Zn}$ 开始析出时，溶液中 $\text{Cd}^{2+}$ 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 $\text{Cd}$ 和 $\text{Zn}$ 的析出超电势分别为 $0.48\text{V}$ ， $0.70\text{V}$ 。 $\text{O}_2$ 的析出超电势为 $0.6\text{ V}$ （用浓度代替活度）

**解：** Cd、Zn的析出电位分别为：

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

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

$$\varphi = \varphi^{\ominus}(\text{Pt} | \text{O}_2 | \text{H}^+) - \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{a_{\text{H}^+}^2 \cdot \left(\frac{p_{\text{O}_2}}{p^{\ominus}}\right)^{1/2}} + |\eta| = 1.415\text{V}$$

$$\mathbf{E_1 = 1.415 - (-0.432) = 1.847\text{V} \quad E_2 = 1.7878 - (-0.793) = 2.5808\text{V}}$$



故可控制电压在**1.847~2.208 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**[Cd<sup>2+</sup>]**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)  $\text{H}_2$ 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:

$$\phi = \phi^\ominus (\text{H}^+ + \text{e} \rightarrow \frac{1}{2}\text{H}_2) - 0.0592 \lg \frac{1}{a_{\text{H}^+}} - 0.70 = \underline{\underline{-0.7414\text{V}}}$$

显然， **$\text{Cd}^{2+}$** 析出时不会有氢气析出！但是影响  
 **$\text{Zn}^{2+}$** 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  $\phi^0(\text{Zn}^{2+}+2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}) = -0.763 \text{ V}$

$$\phi^0(\text{Cu}^{2+}+2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}) = 0.337 \text{ V}$$

加入络合剂NaCN后生成络离子，此时：

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

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

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<sup>-2</sup>**时， $\eta_{\text{Cu}} = -0.685 \text{ V}$ ， $\eta_{\text{Zn}} = -0.316 \text{ V}$ ；因此： $\phi_{\text{Cu}} = -1.448 \text{ V}$ ， $\phi_{\text{Zn}} = -1.424 \text{ V}$ ，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-铜合金电镀锌**



## 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

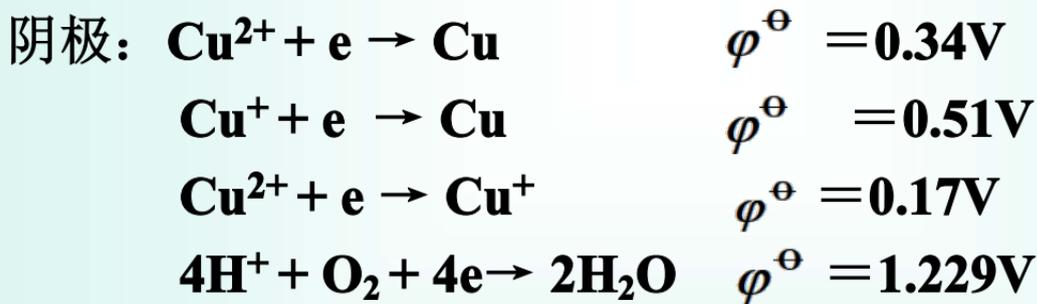
电镀工业中为了使金属表面光滑均匀，常加入去极化剂，防止氢气的析出而使表面有空隙和疏松现象产生。

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学系统是一—阳极为粗铜、阴极为纯铜，电解液主要含有 **$\text{CuSO}_4$** 和 **$\text{H}_2\text{SO}_4$** 。

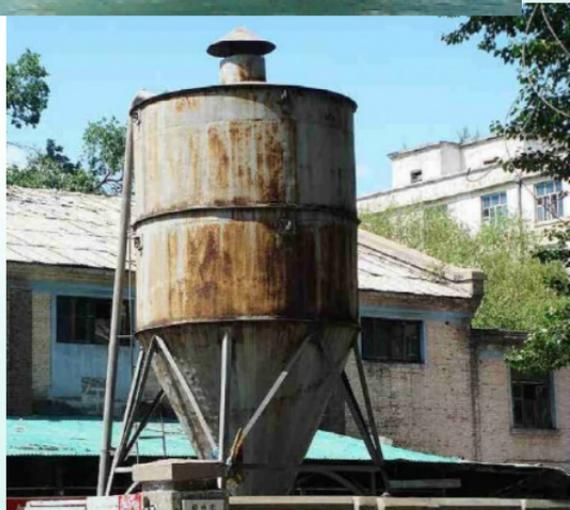


## 电解冶炼（自学）

- **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 $\text{Cu}^{2+}$ ；而生成 $\text{Cu}^{+}$ 反应次要；
- **阴极：**  $\text{Cu}^{+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 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。这种由于电化学反应引起的腐蚀称为**电化学腐蚀**。



# 化学腐蚀

例如：当铁锈蚀时发生如下反应：



$\text{Fe}_2\text{O}_3$ 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。



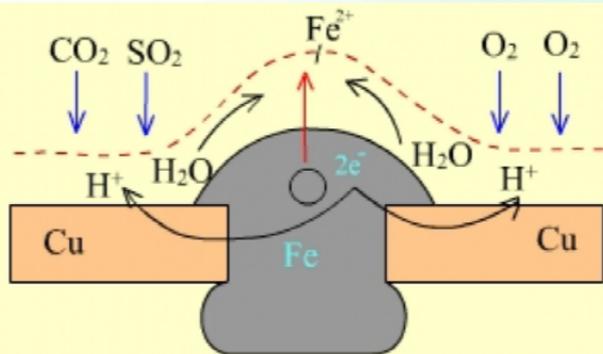
## 金属的电化学腐蚀

### 铜板上的铁铆钉为什么特别容易生锈？

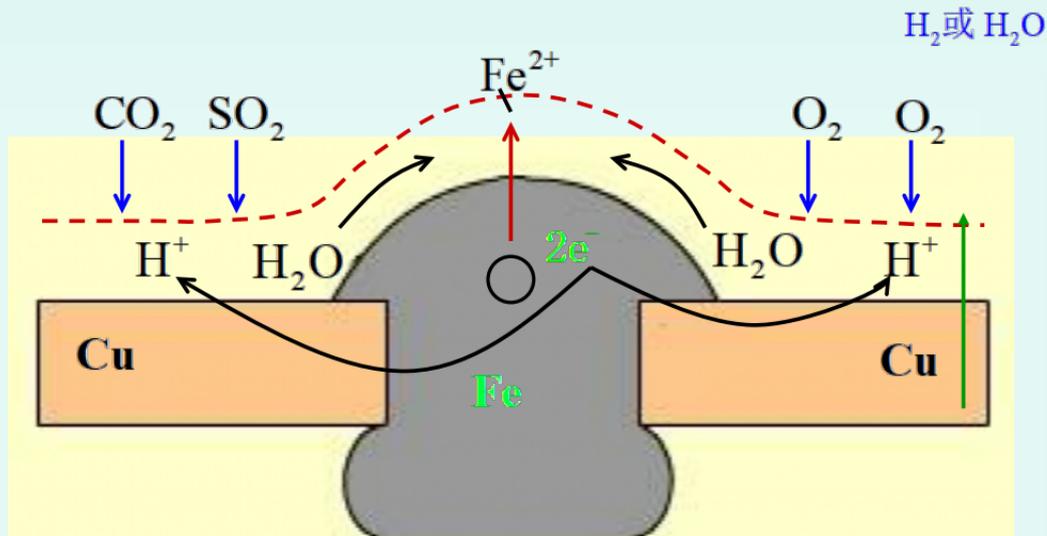
暴露在空气中，表面被潮湿空气或雨水浸润，空气中的  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$  和海边空气中的  $\text{NaCl}$  溶解其中，形成电解质溶液，这样组成了原电池

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



阳极(-):  $\text{Fe} \longrightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$   $\phi^{\circ}_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = -0.44\text{V}$

阴极(+):  $\frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{OH}^-$   $\phi^{\circ}_{\text{O}_2/\text{OH}^-} = 0.401\text{V}$

总反应:  $\text{Fe} + \frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2$   
 $\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \longrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 \downarrow$



## 铁锈的组成

铁在酸性介质中只能氧化成二价铁：



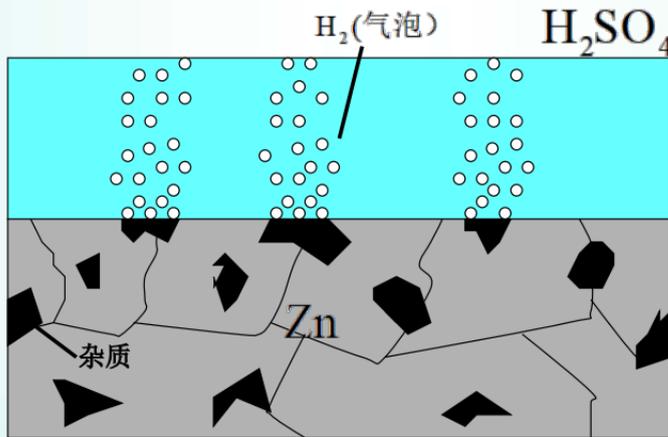
二价铁被空气中的氧气氧化成三价铁，三价铁在水溶液中生成  $\text{Fe(OH)}_3$  沉淀， $\text{Fe(OH)}_3$  又可能部分失水生成  $\text{Fe}_2\text{O}_3$

所以铁锈是一个由  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe(OH)}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  等化合物组成的疏松的混杂物。



将含有杂质的粗锌放入稀硫酸中，腐蚀速度比纯锌快

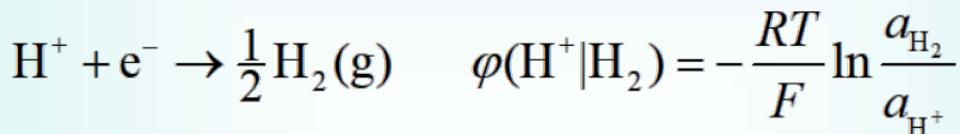
既有化学腐蚀, 又有电化学腐蚀





## 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，

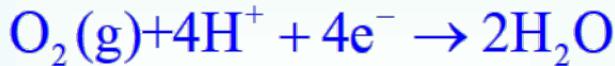
$$\varphi(Fe^{2+}|Fe) = \varphi^\ominus(Fe^{2+}|Fe) - \frac{RT}{zF} \ln \frac{1}{10^{-6}} = -0.617 \text{ V}$$

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  $1.433 \text{ V}$

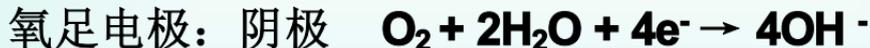
显然耗氧腐蚀比析氢腐蚀严重得多。

# 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:** 如将两块金属铁放在稀**NaCl** 溶液中, 在一块铁表面通氮气, 另一块通空气, 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

所形成的电池阳极反应都是金属的溶解过程，即被腐蚀



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  $\mathbf{H^{+}}$ 离子还原成氢气的反应（析氢腐蚀）



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 $\mathbf{OH^{-}}$ 离子的反应（耗氧腐蚀）



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  $\mathbf{O_2 + 4H^{+} + 4e^{-} \rightarrow 2H_2O}$

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

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

## (3) 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。

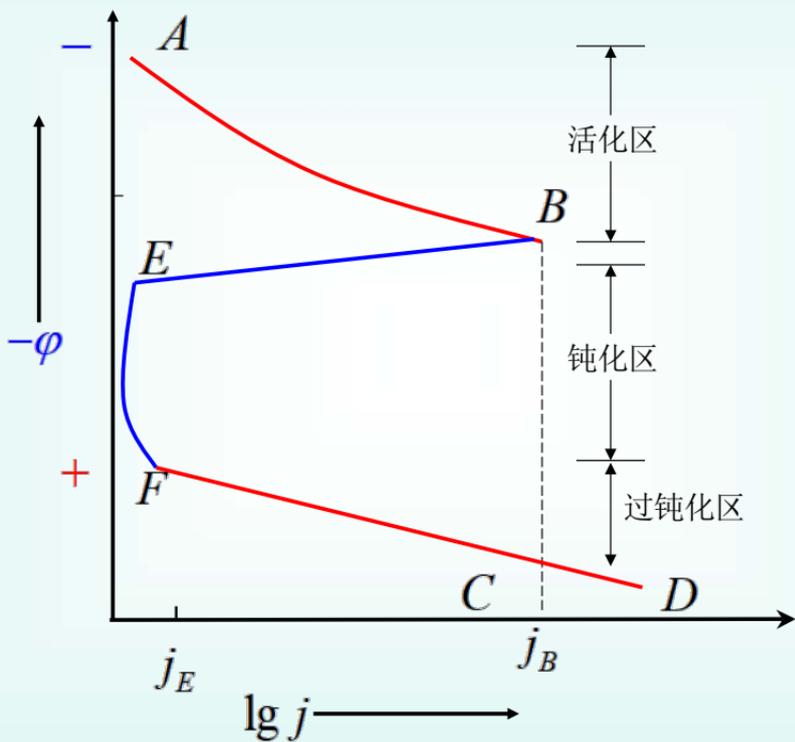
例：可在轮船四周焊上锌块来防腐，港口设备的金属上都有阳极保护装置

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(**l.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.h kg<sup>-1</sup>**)。
- (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/kg;W/dm<sup>-3</sup>**)
- (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

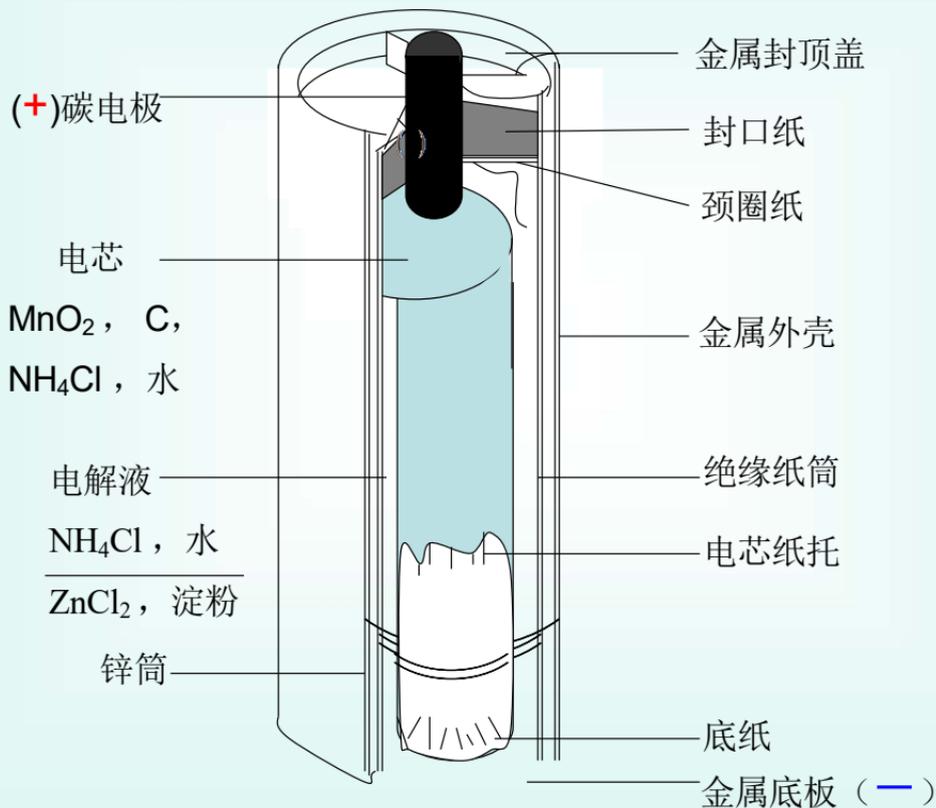
#### 1、一次电池

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。

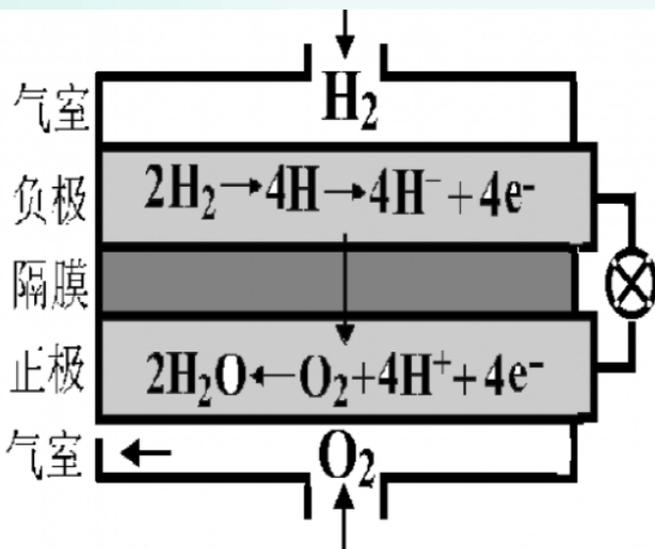


## 氢氧燃料电池



在pH 1—14范围内, 标准电动势  $1.229 \text{ V}$

## 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， $\text{CO}_2$ 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。

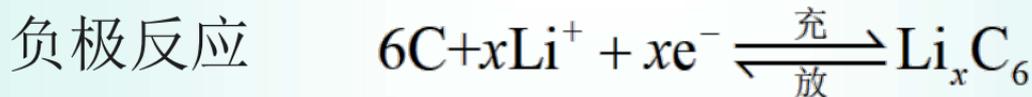
如常见的铅蓄电池和锂离子电池等。



## Li 离子电池的工作原理

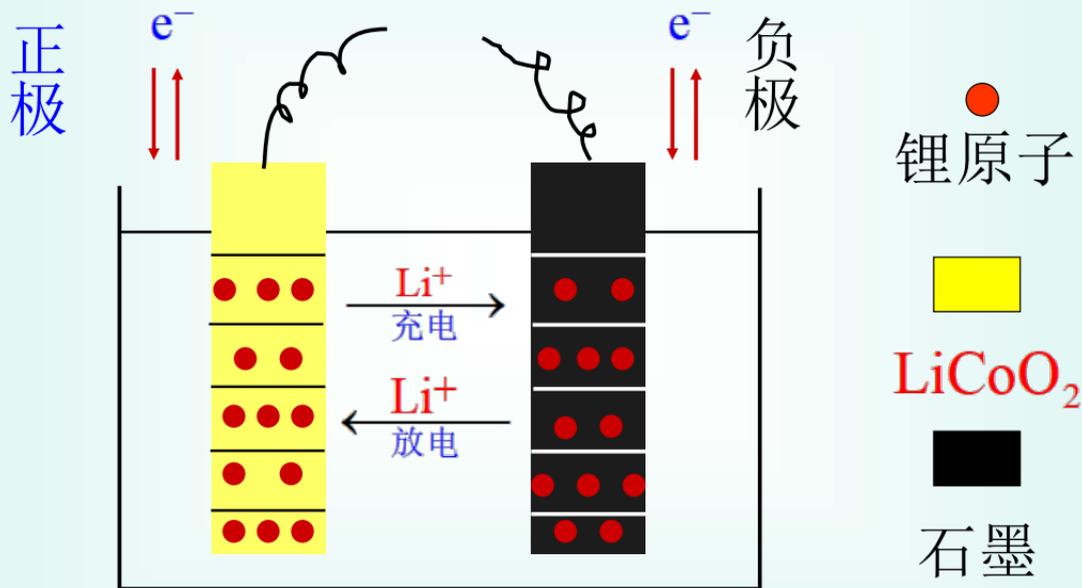
正极:  $\text{LiCoO}_2, \text{LiNiO}_2, \text{LiMn}_2\text{O}_2$

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，有防暴阀，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。

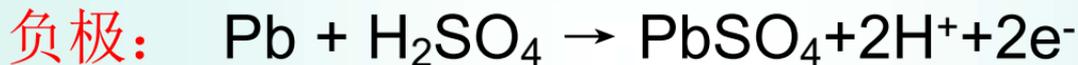
## Li离子电池的用途：

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： $E^\ominus$



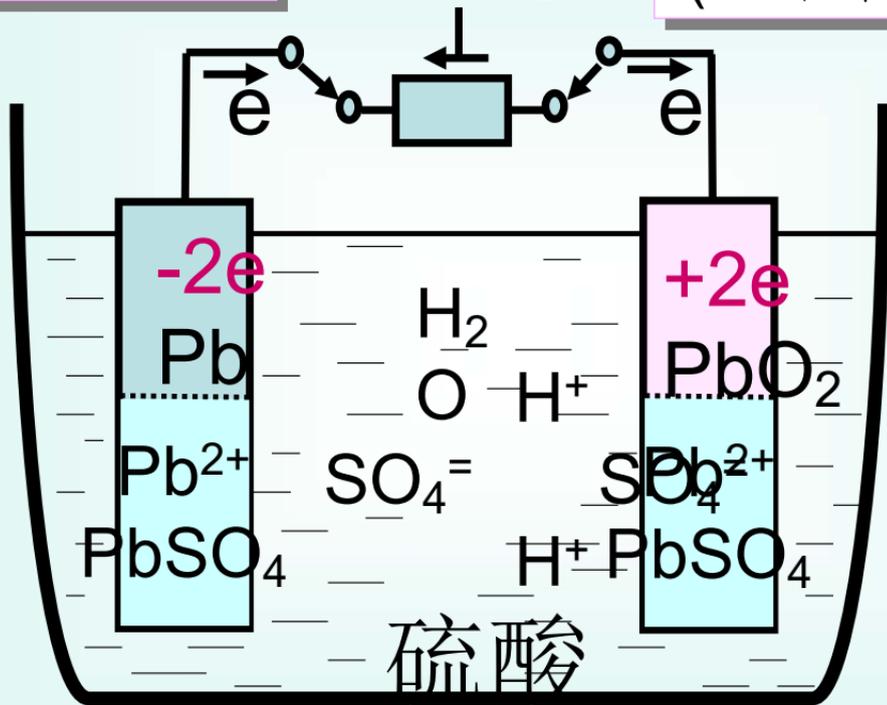
电池反应：



铅蓄电池将析氧超电势大的**PbO<sub>2</sub>**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**11月30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
- 3, 7, 10, 16, 22



# 电化学总复习

- 1. 理解电化学中的一些基本概念，如原电池和电解池的异同点，电极的阴、阳、正、负的定义，离子导体的特点和**Faraday**定律等。
- 2. 掌握电导率、摩尔电导率的定义、计算、与浓度的关系及其主要应用等。
- 了解强电解质稀溶液中，离子平均活度因子、离子平均活度和平均质量摩尔浓度的定义，掌握离子强度的概念和离子平均活度因子的理论计算。



- 3. 了解可逆电极的类型和正确书写电池的书面表达式，会熟练地写出电极反应、电池反应，会计算电极电势和电池的电动势。
- 4. 掌握电动势测定的一些重要应用，如：计算热力学函数的变化值，计算电池反应的标准平衡常数，求难溶盐的活度积和水解离平衡常数，求电解质的离子平均活度因子和测定溶液的pH等。
- 5. 了解电解过程中的极化作用和电极上发生反应的先后次序，具备一些金属腐蚀和防腐的基本知识，了解化学电源的基本类型和发展趋势。



# 电化学学习题课

- 1、将一根均匀的铁棒，部分插入水中，部分露在空气中。经若干时间后，哪一部分腐蚀最严重？为什么？



 答：在靠近水面的部分腐蚀最严重。

因为在水下部分的铁棒，虽然有 $\text{CO}_2$ 和 $\text{SO}_2$ 等酸性氧化物溶于水中，使水略带酸性，但 $\text{H}^+$ 离子的浓度还是很低的，虽然发生析氢腐蚀，但趋势不大；

铁棒露在空气中的部分，虽然与氧气接触，但无电解质溶液，构成微电池的机会较小；

而在靠近水面的部分，既有氧气，又有微酸性的电解质溶液，所以很容易构成微电池，发生耗氧腐蚀，这样形成的原电池的电动势比在水中的析氢腐蚀的电动势大，因而这部分腐蚀最严重。



• 2、对在相同温度下，无限稀释的 HCl、KCl、CaCl<sub>2</sub> 三种溶液，以下说法不正确的是：

- (A) Cl<sup>-</sup> 的淌度都相同
- (B) Cl<sup>-</sup> 的迁移数都相同
- (C) Cl<sup>-</sup> 的摩尔电导率都相同
- (D) Cl<sup>-</sup> 的迁移速率相同

• 答案： B



- 3、影响电解质导电能力最小的的因素是离子的：
- (A) 浓度 (B) 迁移速率
- (C) 半径 (D) 价数
  
- (C)



4. 在298 K时，当  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液的浓度从  $0.01 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  增加到  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  时，其电导率  $k$  和摩尔电导率  $\Lambda_m$  的变化分别为 ( )

- (A)  $k$  减小， $\Lambda_m$  增加      (B)  $k$  增加， $\Lambda_m$  增加  
(C)  $k$  减小， $\Lambda_m$  减小      (D)  $k$  增加， $\Lambda_m$  减小

答：(D)。强电解质溶液的电导率，随溶液浓度的增加而增加，因为单位立方体内，浓度大了，导电离子多了，电导率当然要增加。

但是摩尔电导率只规定了电解质的量是  $1 \text{ mol}$ ，电极间的距离是单位距离，但没有固定溶液的体积，所以随溶液浓度的增加，溶液体积变小，离子间相互作用增加，因而摩尔电导率减小。



5. 有4个浓度都是  $0.01 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  的电解质溶液，其中离子平均活度因子最大的是 ( )

- (A) KCl
- (B)  $\text{CaCl}_2$
- (C)  $\text{Na}_2\text{SO}_4$
- (D)  $\text{AlCl}_3$

- 答：(A)。按Debye-Hückel极限定律，离子强度越大，平均活度因子越小。
- 这里KCl的离子强度最小，所以它的平均活度因子最大。

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

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



- **6**、下列电池中，哪个电池的电动势与**Cl<sup>-</sup>**的活度无关？
- **(A) Zn | ZnCl<sub>2</sub>(aq) | Cl<sub>2</sub>(g) | Pt**
- **(B) Zn | ZnCl<sub>2</sub>(aq<sub>1</sub>) || KCl(aq<sub>2</sub>) | AgCl(s) | Ag**
- **(C) Ag | AgCl(s) | KCl(aq) | Cl<sub>2</sub>(g) | Pt**
- **(D) Hg | Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(s) | KCl(aq) || AgNO<sub>3</sub>(aq) | Ag**

电池反应

- **(A): Zn(s) + Cl<sub>2</sub>(g) = ZnCl<sub>2</sub>(aq)**
- **(B): Zn(s) + 2AgCl(s) = Zn<sup>2+</sup>(aq<sub>1</sub>) + 2Cl<sup>-</sup>(aq<sub>2</sub>) + 2Ag(s)**
- **(C): Ag(s) + Cl<sub>2</sub>(g) = AgCl(s)**
- **(D): Hg + Ag<sup>+</sup> + Cl<sup>-</sup> = Ag + ½ Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>**



- 答：(C)。原则上应写出各个电池的反应，再决定电池的电动势与 $\text{Cl}^-$ 是否有关，这显然要费时间。
- 快速判断的方法是看电极反应，若正、负极的反应中都有 $\text{Cl}^-$ ，两个电极反应中的 $\text{Cl}^-$ 刚好可以消去，这样 $\text{Cl}^-$ 的活度与电池的电动势就无关，所以只有(C)符合条件。
- (A)和(D)只有一个电极反应有 $\text{Cl}^-$ ，不能对消。(B)中虽然用了 $\text{ZnCl}_2(\text{aq})$ ，但这是一类电极，电极反应中不会出现 $\text{Cl}^-$ ，所以也不能对消。



• 7、已知： $\text{Cu}^{2+} + \text{e} \rightarrow \text{Cu}^+$  的  $\Psi^{\ominus}(1) = 0.153$   
**V;**

•  $\text{Cu}^+ + \text{e} \rightarrow \text{Cu}$  的  $\Psi^{\ominus}(2) = 0.521$   
**V,**

• 则  $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Cu}$  的  $\Psi^{\ominus}$  为 ( )

• (A) 0.184 V;      (B) 0.352 V;

• (C) 0.674 V;      (D) 0.337 V。

• 解:

•  $\Delta_r G_m^{\ominus}(1) = -zE^{\ominus}F = -0.153 F$

•  $\Delta_r G_m^{\ominus}(2) = -zE^{\ominus}F = -0.521 F$

•  $\Delta_r G_m^{\ominus}(3) = -zE^{\ominus}F = -2 E^{\ominus} F$

•  $\Delta_r G_m^{\ominus}(3) = \Delta_r G_m^{\ominus}(1) + \Delta_r G_m^{\ominus}(2)$

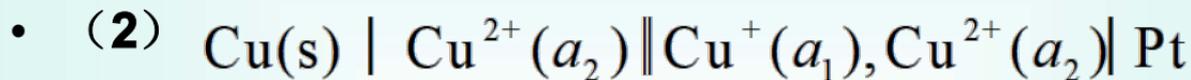
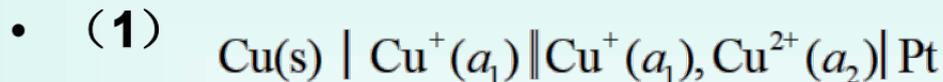
• (D)



8. 某电池在**298 K**、标准压力下可逆放电的同时，放出**100 J**的热量，则该电池反应的焓变 $\Delta_r H$ 为：（     ）
- **(A)**  $\Delta_r H = 100\text{J}$                       **(B)**  $\Delta_r H > 100\text{ J}$
  - **(C)**  $\Delta_r H < -100\text{J}$                       **(D)**  $\Delta_r H = -100\text{ J}$
- 答： **(C)** 。因为在等温时， $\Delta_r G = \Delta_r H - T\Delta_r S$



9. 298 K时有如下两个电池



两个电池的电池反应都可写成  $\text{Cu(s)} + \text{Cu}^{2+}(a_2) = 2\text{Cu}^+(a_1)$ ，  
则两个电池的  $E^\ominus$  和  $\Delta_r G_m^\ominus$  之间的关系为 ( )

- (A)  $E^\ominus$  和  $\Delta_r G_m^\ominus$  都相同 (B)  $\Delta_r G_m^\ominus$  相同,  $E^\ominus$  不同  
(C)  $E^\ominus$  和  $\Delta_r G_m^\ominus$  都不同 (D)  $\Delta_r G_m^\ominus$  不同,  $E^\ominus$  相同

答: (B)。因为Gibbs自由能是状态函数, 具有容量性质, 反应方程式相同, 则反应的  $\Delta_r G_m^\ominus$  也相同。

但两个反应的电子得失不同, 所以根据式  $\Delta_r G_m^\ominus = -zF E^\ominus$ , 电池的标准电动势当然不相同, 显然  $E_1^\ominus = 2E_2^\ominus$ 。

还有一种判断方式是, 看一下电池的表示式, 两个电池的阳极不相同, 其电动势也不可能相同。