

物理化学电子教案

(化学教育专业)



华南师范大学物理化学研究所

2019年3月

物理化学

电化学

电解质溶液
原电池 电解池

第10章 电解与极化作用

上述用热力学观点讨论化学能转变为电能的问题，在可逆电池里，电池反应是在无限接近平衡的状态下进行的，电池中几乎没有电流通过。

什么情况下有电流通过？对电极产生什么影响？

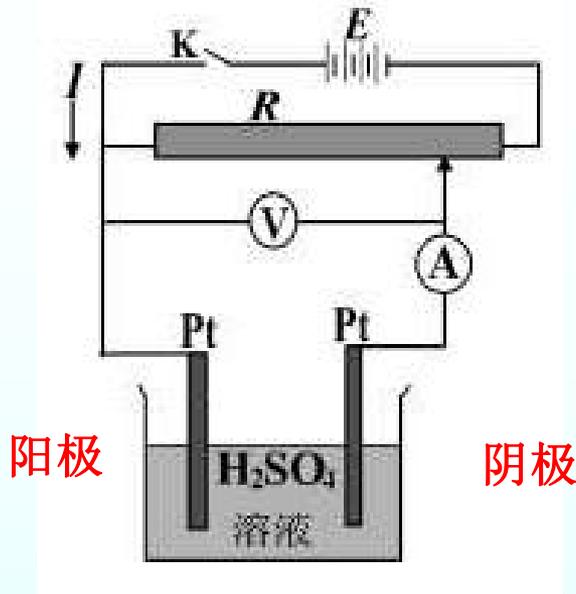
当电池作为电源使用时，必定有电流通过电池，而有电流通过电池的情况下，电极会发生某种变化，使电极离开平衡状态，发生不可逆现象。这种现象称为极化。

如果要使电能转变为化学能，就必须把电流通入电解质溶液，使它在电极上产生化学变化，即发生电解过程，在这种情况下，电极也会离开平衡状态。这个过程是不可逆过程。种种现象也称为极化。

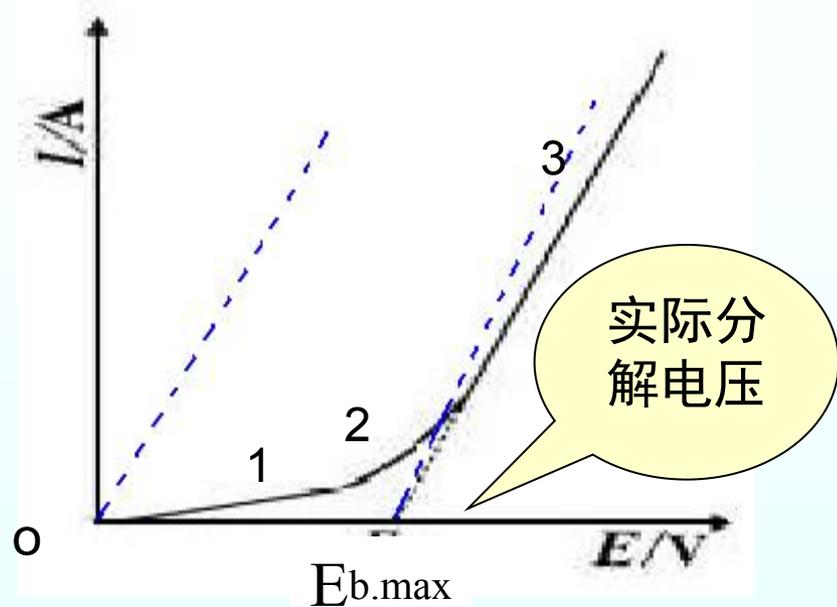
以下以电解过程为例，讨论极化作用；学习电解时的极化作用的产生对电解产物析出的影响。

10.1. 电解与分解电压

实验：用Pt作为电极电解H₂SO₄水溶液

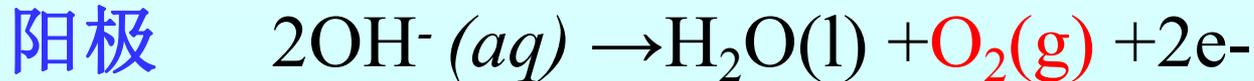


分解电压的测定装置



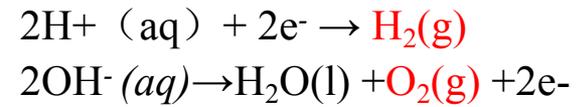
电流强度与电解槽压

当电解过程中在两电极上实际发生的反应为：



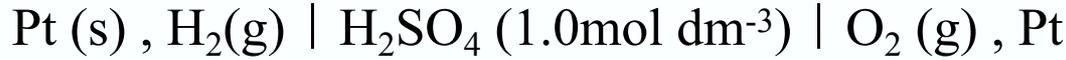
电解与分解电压

电解： 阴极
阳极

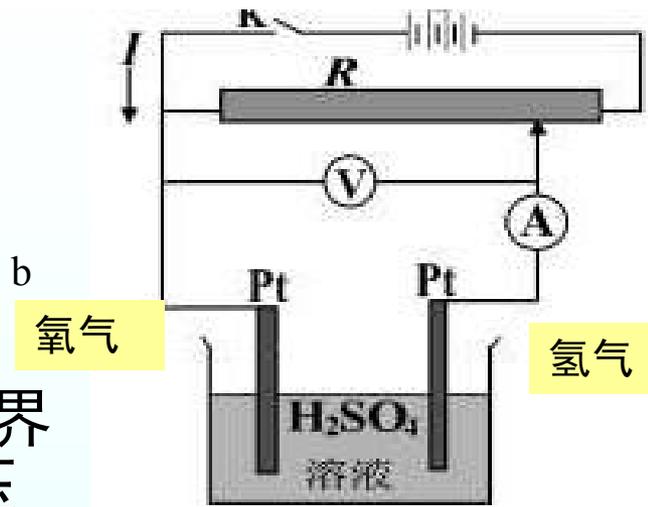


电解过程中：

(1) 对抗电解过程产生的原电池：



电解池产生与外加电压方向相反的电动势 E_b

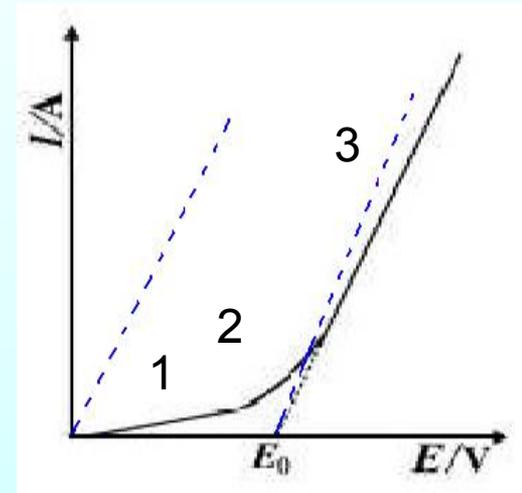


(2) 当电极上氢气和氧气压力增加到等于外界大气压时, 电极上有气泡逸出, 氢气、氧气压力不再继续增加, E_b 达到最大值, 即 $E_{b.\text{max}}$ 。

电解时使反应在电极上发生, 要求外加电压至少应大于 $E_{b.\text{max}}$ 。

$$E_{\text{理论分解电压}} = E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}, \text{H}^+} - E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = 1.229 \text{ V}$$

(3) $E_{\text{外}} - E_{b.\text{max}} = IR$; 电流急剧增加



实际分解电压是否等于此原电池电动势 (表7-14) ?

$E_{b.\text{max}}$

理论分解电压与实际分解电压

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（实际）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。



实际分解电压大于原电池电动势为什么？

电解与分解电压

实际分解电压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，电解才能以明显速率进行。
- (2) 将电解质换成其它电解质，如 HNO_3 , H_3PO_4 , NaOH 或 KOH 等，**电解产物相同**，**实际分解电压都在1.7 V左右**，分解电压的数值基本上和电解质的性质无关。(电解水)
- (3) 某些酸(如 HCl , HBr , 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。

1. 电解质溶液的实际分解电压为什么大于理论分解电压？
(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 $\varphi_{eq}(\text{阳, 平})$ 和阴极平衡电势 $\varphi_{eq}(\text{阴, 平})$ 。

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。

极化使实际分解电压大于理论分解电压。

为什么实际分解电势会偏离平衡电势？

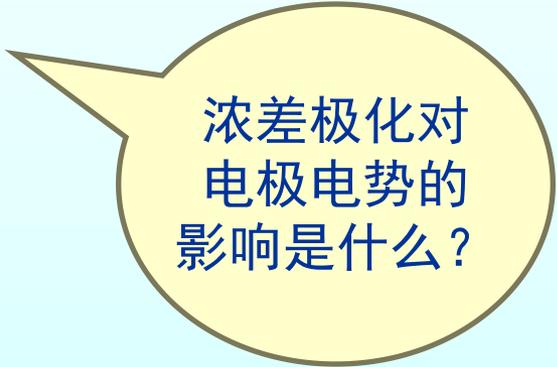
极化的类型与产生原因

极化大致分为两类：浓差极化和电化学极化。
由于极化现象，极化电势与其平衡电势的差值，成为超电势。

(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。



浓差极化对电极电势的影响是什么？

(1) 浓差超电势产生的原因与数值的计算

以反应 $O + ze^- \rightarrow R$,

设R为不溶性析出物，如 Zn^{2+} 还原析出为金属Zn的情形

设电极表面附近Zn离子的浓度为 a_s

平衡电势是相当于溶液深处的 Zn^{2+} 离子浓度 a_0

$$\varphi(\text{实际}) = \varphi^\theta + \frac{RT}{nF} \ln a_s \qquad \varphi_{eq} = \varphi^\theta + \frac{RT}{nF} \ln a_0$$

$$\Delta\varphi = \varphi(\text{实际}) - \varphi_{eq} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_s}{a_0} \qquad a_s < a_0 \qquad \Delta\varphi \text{ 为负值}$$

阴极极化，使阴极电位变负。

浓差超电势产生的原因与数值的计算

同理：如果把锌作阳极，发生阳极溶解，这时

$$a_s > a_0$$

$$\Delta\varphi = \varphi - \varphi_{eq} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_s}{a_0}$$

$\Delta\varphi$ 为正值，即阳极极化时，使阳极电势更正。

浓差超电势和电流密度*i*的关系

$$\Delta\varphi = \eta_{conc} = \frac{RT}{nF} \cdot \left(1 - \frac{i}{i_L}\right)$$

电流密度足够小时，浓差超电势与电流密度成正比

结论：阴极极化，使阴极电位变负。

阳极极化时，使阳极电势更正。

极化是一种现象，其产生的原因是什么？

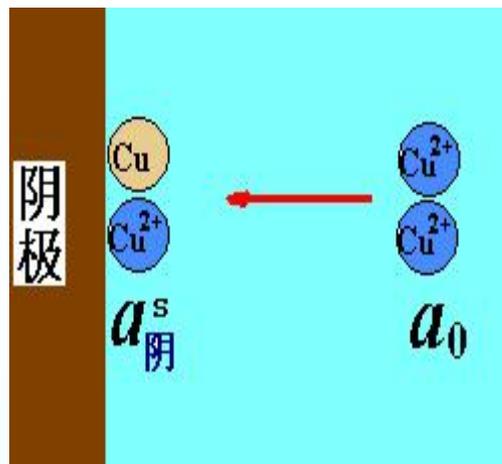
浓差超电势

阴极：电极反应 $\text{Cu}^{2+}(a) + 2e^- \rightarrow \text{Cu}(s)$

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

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

$$a_{\text{s}} < a_0$$



← 扩散速率小于电极反应速率

$\Psi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0.34$ (标准电极电势, 阴极电位变负)

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

$$a_{\text{阴}}^{\text{s}} < a_0 \quad \eta_{\text{阴}} < 0$$

$$\eta_{\text{阳}} = \frac{RT}{nF} \ln \left(a_{\text{阳}} / a_0 \right)$$

同理证明阳极电位变正



$$a_{\text{s}} > a_0$$

← 扩散速率小于电极反应速率

(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的步骤最慢，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**电化学超电势**（活化超电势）。

以阴极反应为例，由于电极反应速率慢， Zn^{2+} 离子来不及将外电源送到阴极上的电子全部“吃掉”，造成电极表面有过量的电子“堆积”（与平衡状态相比），电极电势便离开平衡值，向负方移动，即**阴极极化**。

阳极：由于反应速率慢，造成电极表面缺乏电子电极电势，也会偏离平衡值，向正方移动，即**阳极极化**。

例：电化学极化

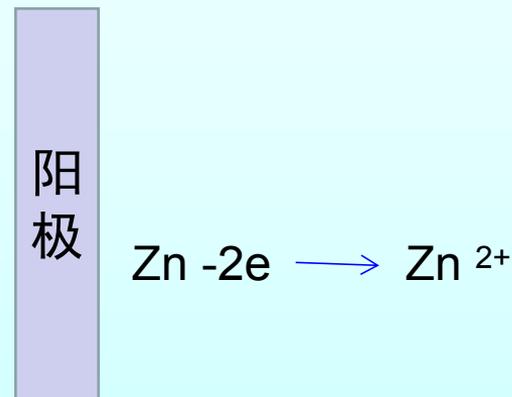
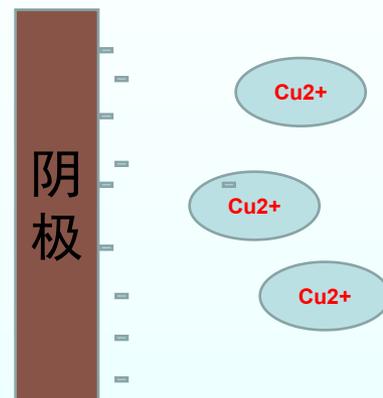
由于电化学反应步骤的阻力而引起的极化称为**电化学极化**，由电化学极化所引起的超电势，称为**电化学超电势**（活化超电势）。

阴极：由于电极反应速率慢， Cu^{2+} 离子来不及将外电源送到阴极上的电子全部“吃掉”，造成电极表面有过量的电子“堆积”（与平衡状态相比），电极电势便离开平衡值，向负方移动，即**阴极极化**。

阳极：由于电极反应速率慢，造成电极表面缺乏电子，电极电势偏离平衡值，向正方移动，即**阳极极化**。

结论：阴极极化，使阴极电位变负。

阳极极化时，使阳极电势更正。



影响电化学极化的因素

- 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

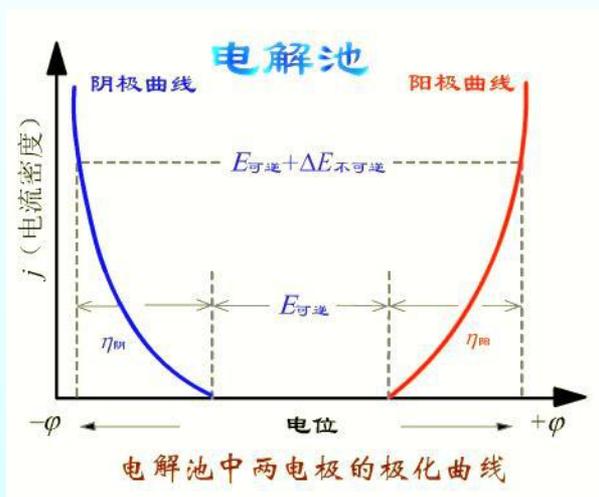
一般金属的超电势较小，而气体的析出电势较大。
例如氢气、氧气

极化的表示方法和超电势

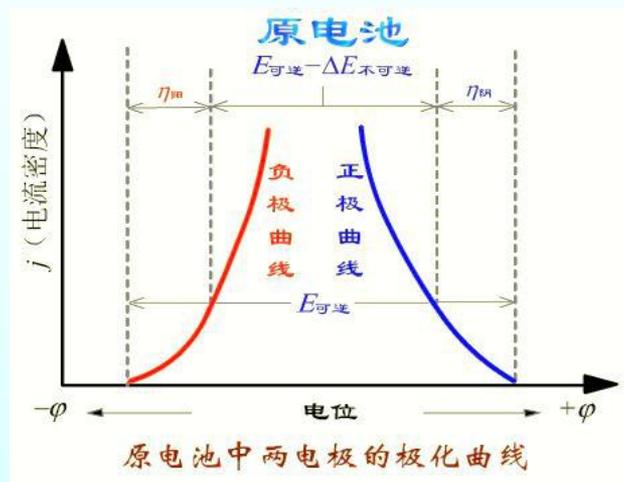
阳极上由于超电势使电极电势变大，阴极上由于超电势使电极电势变小。

极化程度的大小由电极电势对平衡电势的偏离数值的大小来衡量。极化电极的电势与其平衡电势的差值，称为超电势(过电位)。

$$\Delta\varphi = \varphi - \varphi_{eq}$$



电解槽的槽压因极化而增大



电池的端电压因极化而变小

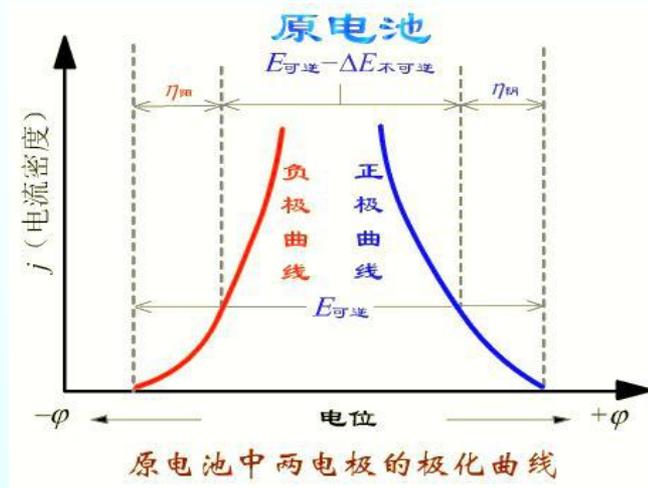
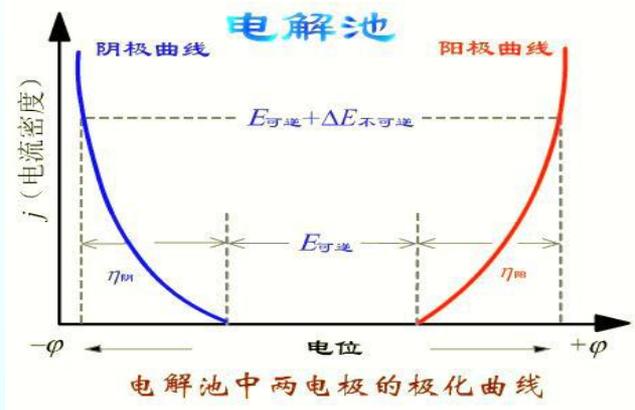
超电势的大小反映电极极化程度的强弱. 超电势的存在，使电解时需要消耗更多的能量；原电池的输出电压变越小。

极化作用

$$\varphi_a = (\varphi_a)_{eq} + \eta_a \quad \varphi_c = (\varphi_c)_{eq} - \eta_c$$

$$E_{槽} = \varphi_a - \varphi_c + iR$$

$$E_{电池} = E_{eq} - |\eta_a| - |\eta_c| - iR$$



对于电解池，电解槽的槽电压增大。

对于电池来说，超电势的存在使其正极(阴极)电势变低，负极(阳极)电势变高，结果电池的输出电压将变小

iR 为溶液本体的欧姆电位降,电解液本体的欧姆电位降对槽电压或电池输出电压有影响。

极化作用

$$\Delta\varphi = \varphi - \varphi_{eq}$$

阳极超电势 $\eta_a = \Delta\varphi$ 阴极超电势 $\eta_c = -\Delta\varphi$

当电流密度为*i*的情况，阳极和阴极电势分别为 φ_a φ_c

则超电势则为

$$\eta_a = \varphi_a - (\varphi_a)_{eq}$$

$$\eta_c = -[\varphi_c - (\varphi_c)_{eq}] = (\varphi_c)_{eq} - \varphi_c$$

$$E_{槽} = E_{eq} + |\eta_a| + |\eta_c|$$

$$E_{槽} = E_{eq} + |\eta_a| + |\eta_c| + iR$$

$$E_{eq} = (\varphi_a)_{eq} - (\varphi_c)_{eq}$$

$$= [(\varphi_a)_{eq} + \eta_a] - [(\varphi_c)_{eq} - \eta_c] + iR$$

E_{eq} 为理论分解电压

iR 为溶液本体的欧姆电位降

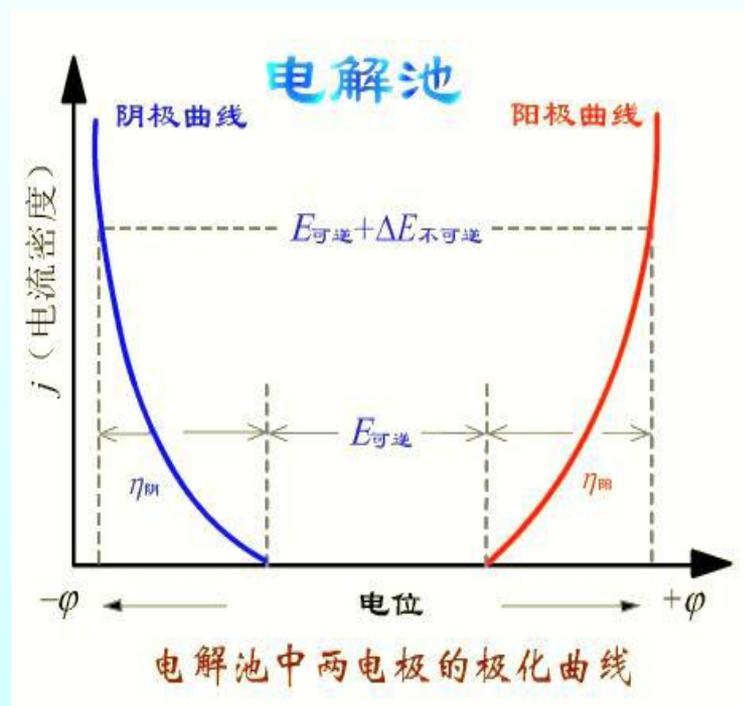
极化曲线

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

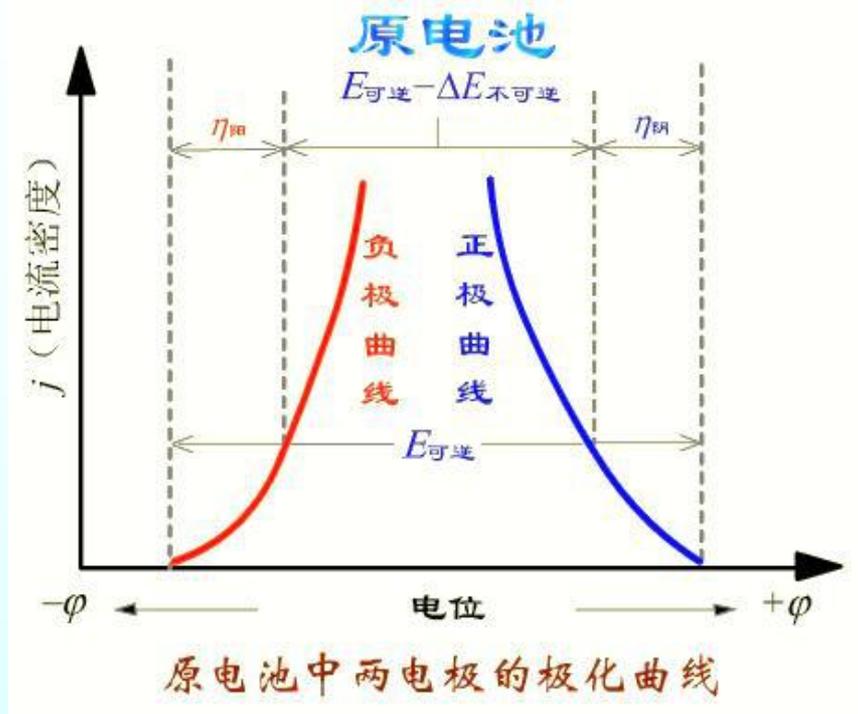
随着电流密度的增大，两电极上的超电势也增大，**阳极**析出电势**变大**，**阴极**析出电势**变小**，使外加的电压增加，额外消耗了电能。



极化曲线 (polarization curve)

(2) 原电池中两电极的极化曲线

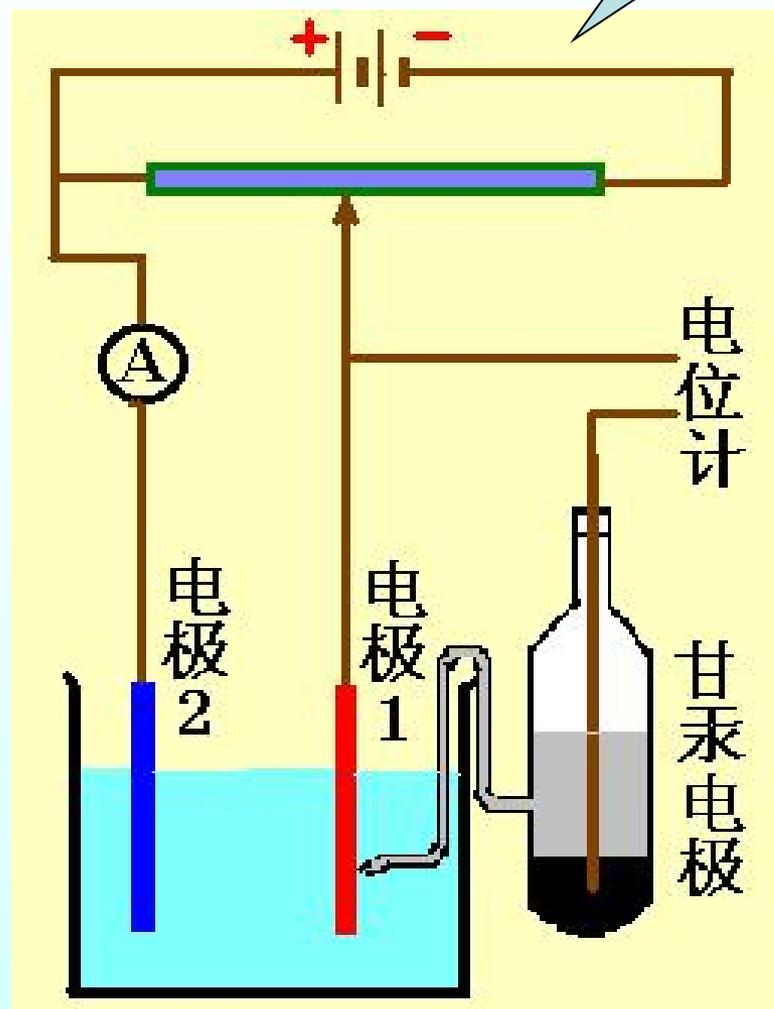
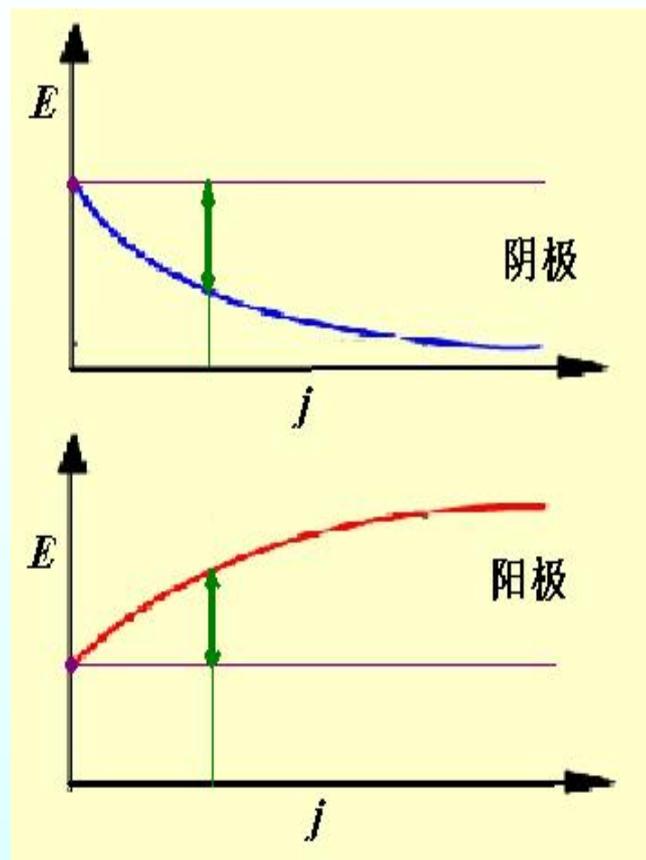
原电池中，**负极是阳极**，**正极是阴极**。随着电流密度的增加，阳极析出电势变大，阴极析出电势变小。由于极化，使原电池的作功能力下降。



利用这种极化可降低金属的电化腐蚀速度。

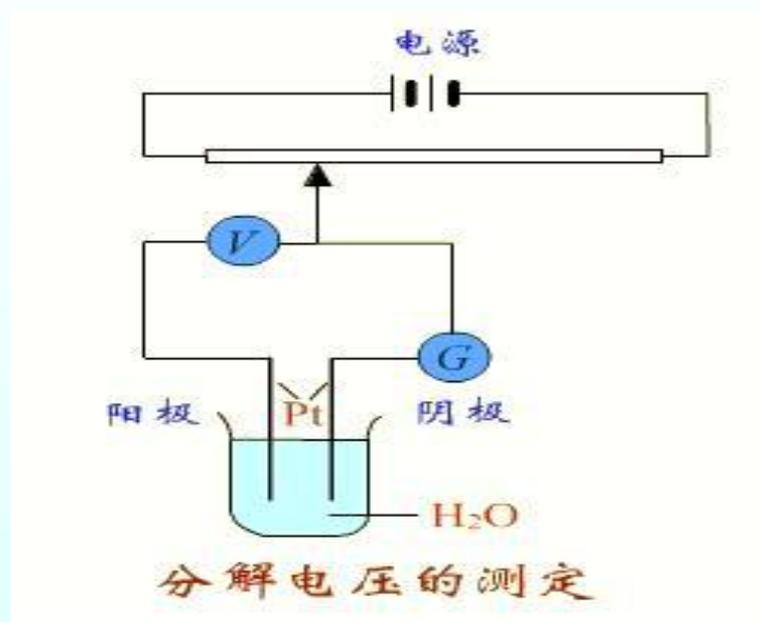
极化曲线——超电势的测定

超电势测定装置



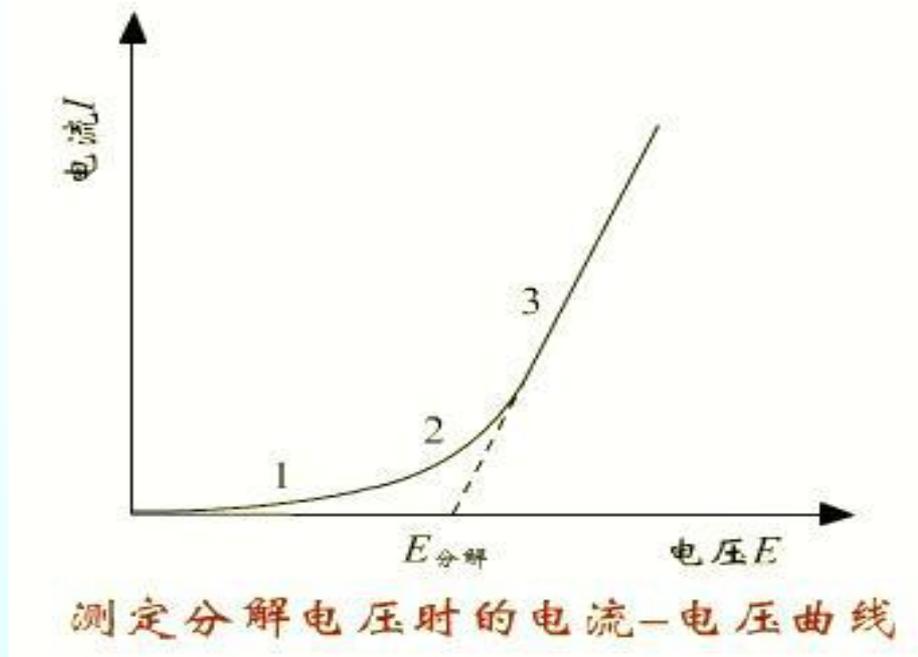
分解电压的实验测定方法

例：使用Pt电极电解 H_2O ，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 $E_{b,max}$ 。



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。

介绍: 氢离子析出的电化极化——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。**P355**

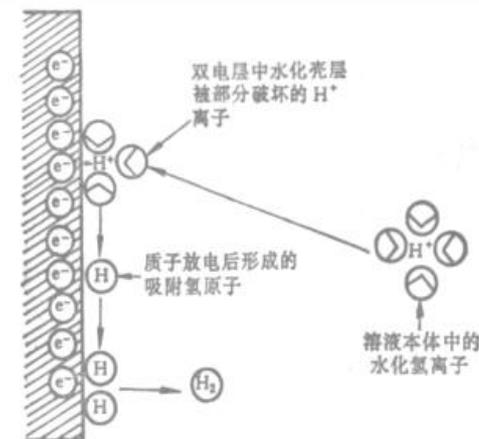


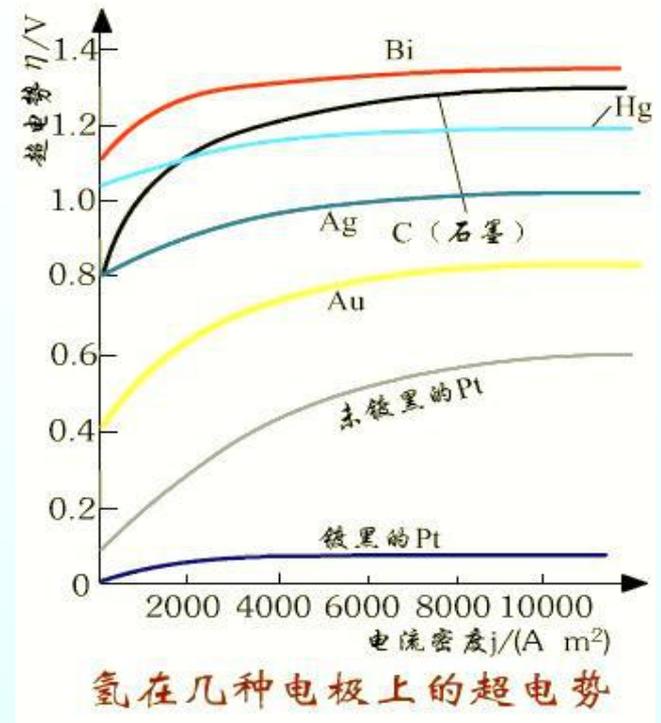
图 9-9 水化氢离子在电极表面的放电析出 (⊙代表水分子)

水化氢离子在电极表面的放电析出 (⊙代表水分子)

氢气在几种电极上的超电势

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

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



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

Tafel 公式 (Tafel's equation)

早在1905年, Tafel 发现, 对于一些常见的电极反应, 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 V 。

为什么要研究氢超电势？

- 许多电化学系统都会遇到氢离子的氧化还原反应
- 电解食盐水制烧碱工业
- 氯碱工业，氢气、氯气、氢氧化钠化工原料的制备
- 铅蓄电池充电，利用氢的超电势，减少因氢析出能耗。
- 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
-

氢超电势的应用

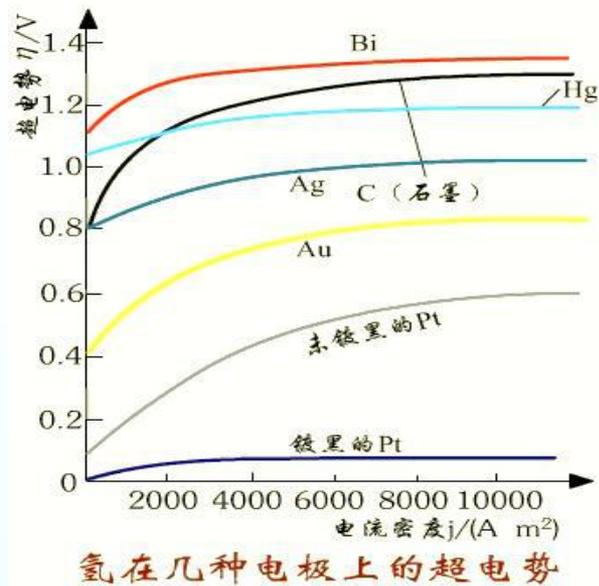
1.-水银法

汞阴极电解食盐水制备烧碱 (NaOH)

食盐水: NaCl;

阴极可发生还原反应: $H^+; Na^+$

结果: Na析出, 形成钠汞齐



2. 隔膜法: 氯碱工业: 氯化钠 + 水 $\xrightarrow{\text{电解}}$ (氢氧化钠 + 氢气) (阴极) + 氯气 (阳极)

系列产品: 氯气、氢气、氢氧化钠
分离、浓缩得到固态氢氧化钠。

电解槽的阳极用涂有TiO₂- RuO₂涂层的钛或石墨制成, 阴极由铁丝网制成, 网上附着一层石棉绒做隔膜, 这层隔膜把电解槽分隔成阳极室和阴极室。

10.3 电解时电极上的竞争反应

因离子析出电势不同，电解反应就有次序问题，离子析出反应的次序可用离子析出电势的大小来判断。

离子的析出电势就是离子在电极上开始以明显的速度放电析出时的电极电势。已知超电势，可按下式计算析出电势

$$\varphi_{a, \text{析出}} = (\varphi_a)_{eq} + \eta_a$$

$$\varphi_{c, \text{析出}} = (\varphi_c)_{eq} - \eta_c$$

计算中必须注意溶液的浓度、温度等对平衡电势的影响，而不能只用标准电极电势。算出析出电势后，便可按下述规则判断电解反应的次序：

阳极首先进行的氧化反应是电极电势的负值较大(或正值较小)的反应，阴极首先进行的还原反应是电极电势的正值较大(或负值较小)的反应。

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。

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，可利用金属析出电势的不同将它们分离。通过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。

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

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

[例1] 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 -0.4V ，氧在铂电极上的超电势为 0.5V ，求 298.15K 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：

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

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

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

故在阴极上析出的先后顺序为Ag, Cu, H₂。

阳极可能析出的物质为OH⁻, SO₄²⁻。因SO₄²⁻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



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

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

【例2】有一含 $0.01\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 的 Ag^+ 和 $1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 的 Cu^{2+} 的硫酸盐溶液，其中 $[\text{H}^+] = 1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ，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

$$\begin{aligned}\varphi_{\text{Ag}^+|\text{Ag},x} &= \varphi_{\text{Ag}^+|\text{Ag}}^\theta + 0.05916\lg c_{\text{Ag}^+} \\ &= (0.7991 + 0.05916\lg 0.01)\text{V} = 0.681\text{V}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\varphi_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu},x} &= \varphi_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}}^\theta + \frac{0.05916}{2}\lg 1 \\ &= (0.337 + \frac{0.05916}{2}\lg 1)\text{V} = 0.337\text{V}\end{aligned}$$

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

铜离子和银离子哪个先析出？

当阴极电势达0.681V时，Ag优先在阴极开始析出，假定溶液中的【Ag⁺】 = 10⁻⁷ mol·dm⁻³时，认为Ag⁺已全部沉积，则此时

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

Cu²⁺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⁺与Cu²⁺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Cu²⁺沉积。

离子共同析出（黄铜合金制备为例）

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

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

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

加入络合剂NaCN后，生成了络离子，使得铜的平衡电势变为-0.763V，锌为-1.108V，两者相差0.345V。

调节阴极电流密度为 0.005 A cm^{-2} 时，铜的超电势-0.685 V，因此，铜的析出电势为：-1.448V，锌的超电势为-0.316 v，锌的析出电势为-1.424V，两者仅相差0.024V，

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。如黄铜合金。

7.13 电解的工业应用

电解的方法在工业上具有广泛的应用，例如水的电解、电镀、熔盐电解、氯碱工业，电合成等。下面介绍电解精炼、电合成和电镀。

电解精炼

电沉积

电合成

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。

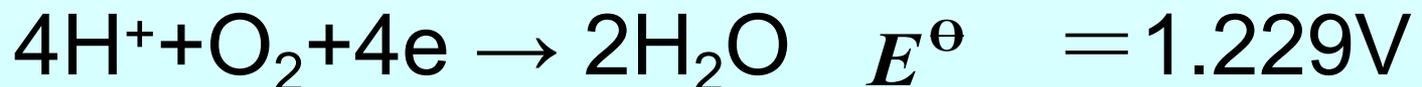
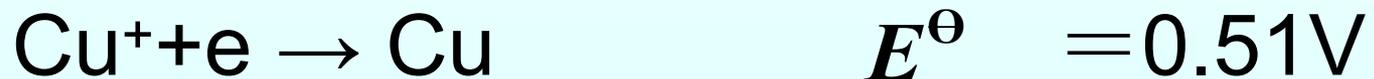
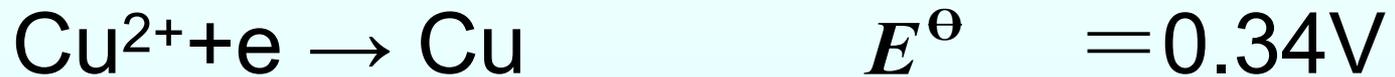
电镀后的塑料制品能导电、导磁有金属光泽、有焊接能力、热稳定性、防老化能力和机械性能提高。目前应用在电镀业、汽车制造行业日常生活中。

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 CuSO_4 和 H_2SO_4 。



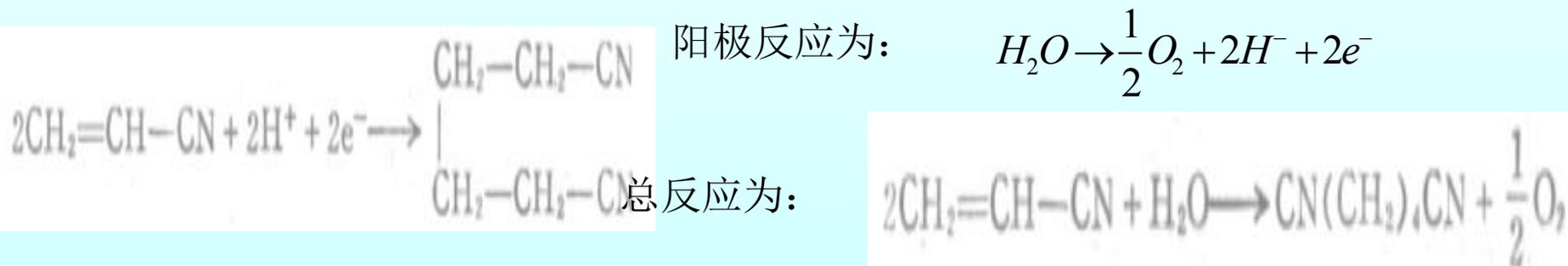
电解冶炼

- 一般由于 Cu^{2+} 离子的电极电势较 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 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： 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 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。

- 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

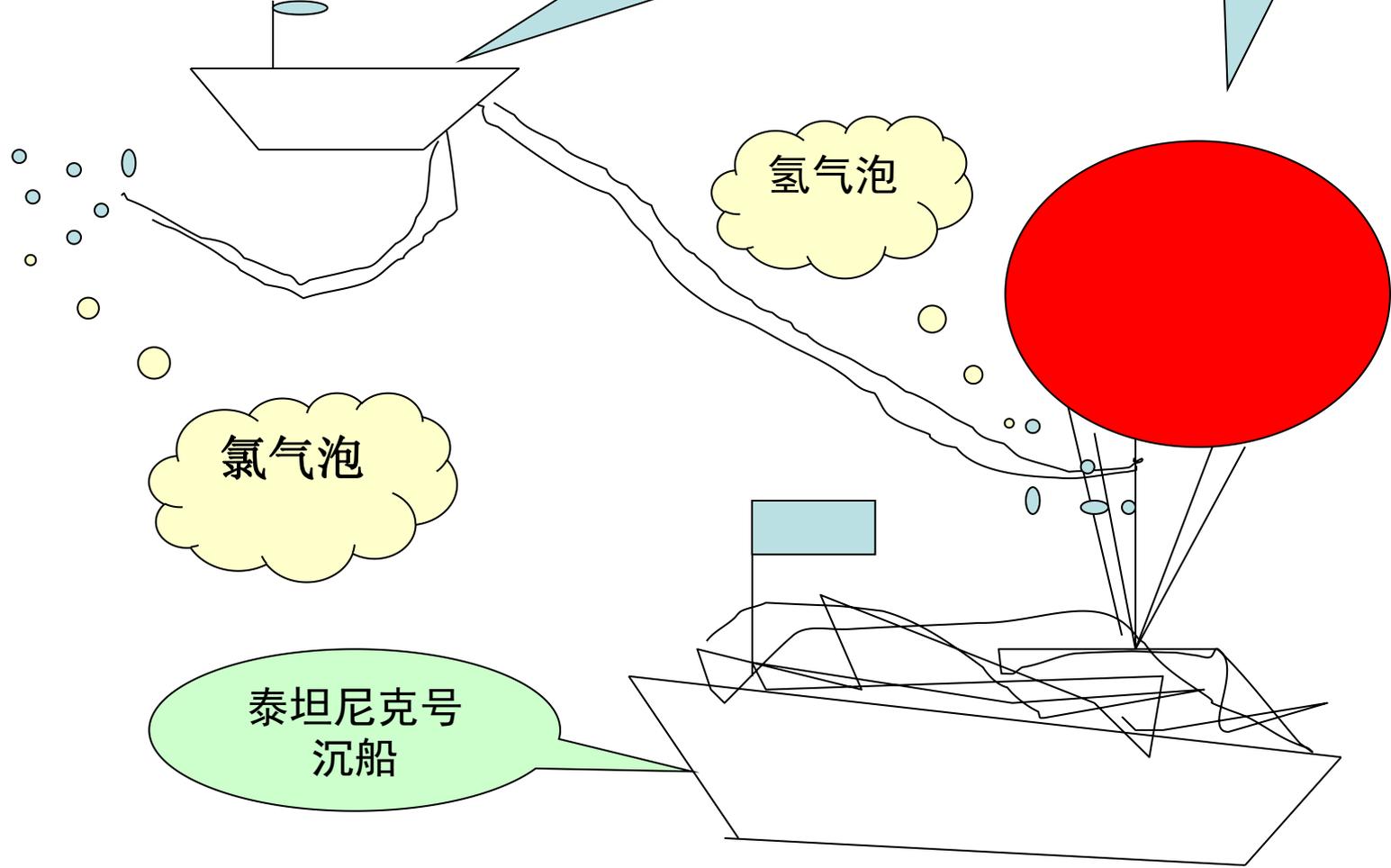
沉船上的
浮标

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：