

第4章

电化学与金属腐蚀



本章学习要求

(1) 了解原电池的组成、半反应式以及电极电势的概念。能用能斯特方程计算电极电势和原电池电动势。

(2) 熟悉浓度对电极电势的影响以及电极电势的应用：能比较氧化剂还原剂的相对强弱，判断氧化还原反应进行的方向和程度。

(3) 了解电解池中电解产物一般规律，明确电化学腐蚀及其防止的原理。



目录

4.1 原电池

4.2 电极电势

4.3 电极电势在化学上的应用

4.4 化学电源

4.5 电解

4.6 金属的腐蚀与防止



4.1 原电池

4.1.1 原电池中的化学反应

1. 原电池组成与反应

将氧化还原反应的化学能转变为电能的装置。

电池反应: $\text{Cu}^{2+} + \text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$

正极反应: $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}$

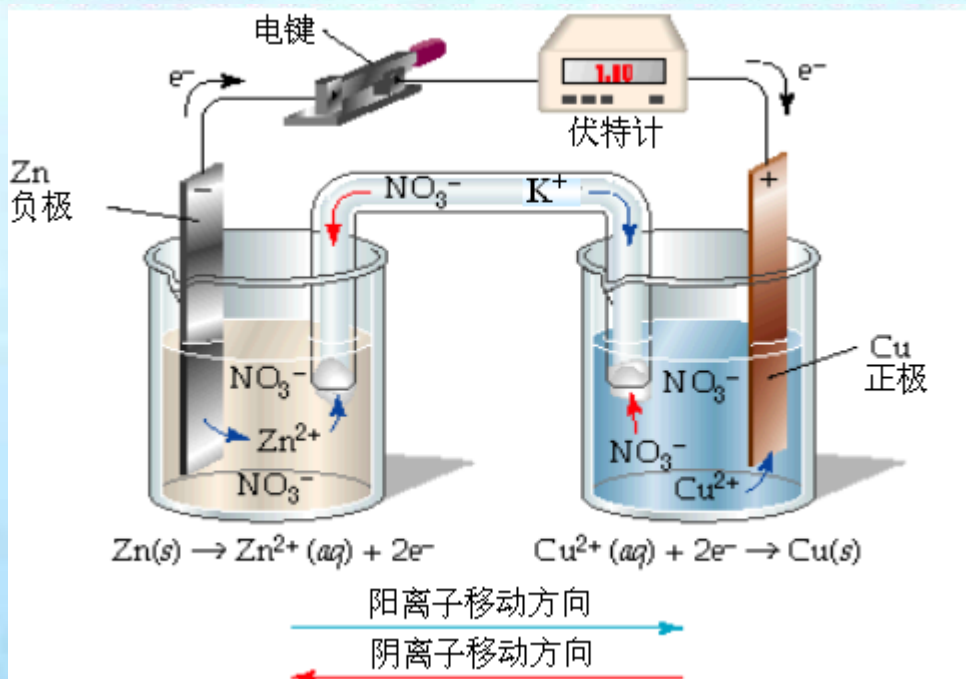
负极反应: $\text{Zn} - 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+}$

电势: Zn—低, Cu—高

电极名: Zn—负极, Cu—正极



原电池结构



[观看动画](#)

盐桥的作用：补充电荷、维持电荷平衡。盐桥是一倒插的U型管,内含KCl或KNO₃溶液，可用琼脂溶胶或多孔塞保护，使KCl或KNO₃溶液不会自动流出。



2. 若干概念

(1) 原电池是由两个半电池组成的；半电池中的反应就是半反应,即电极反应。因此将半电池又叫电极。

如： 电池反应 $\text{Cu(s)} + 2\text{Ag}^+(\text{aq}) = \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{Ag(s)}$

在负极上发生Cu的氧化反应： $\text{Cu(s)} = \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$

在正极上发生 Ag^+ 的还原反应： $2\text{Ag}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- = 2\text{Ag(s)}$

对于自发进行的电池反应，都可以把它分成两个部分(相应于两个电极的反应)，一个表示氧化剂的(被)还原，一个表示还原剂的(被)氧化。对于其中的任一部分称为原电池的半反应式。



(2) 半反应（电极反应）涉及同一元素的氧化态和还原态：



式中 n 是所写电极反应中电子的化学计量数

从反应式可以看出，每一个电极反应中都有两类物质：一类是可作还原剂的物质，称为还原态物质，如上面所写的半反应中的Zn、Cu、Ag等；另一类是可作氧化剂的物质，称为氧化态物质，如 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Ag^{+} 等。



(3) 氧化态和相应的还原态物质能用来组成电对，通常称为氧化还原电对，用符号“氧化态/还原态”表示。

一般只把作为氧化态和还原态的物质用化学式表示出来，通常不表示电极液的组成。如，铜锌原电池中的两个半电池的电对可分别表示为 Zn^{2+}/Zn 和 Cu^{2+}/Cu 。

又如： $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ， O_2/OH^- ， $\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}$ ， $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ 等。



(4) 任一自发的氧化还原反应都可以组成一个原电池。

原电池装置可用图式表示。

规定: 负极写在左边, 正极写在右边, 以双虚垂线(\parallel)表示盐桥, 以单垂线($|$)表示两个相之间的界面。用“,”来分隔两种不同种类或不同价态溶液。

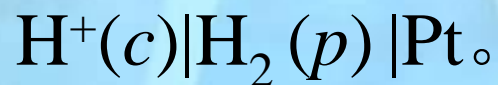
例如: Cu-Zn原电池可表示为





3. 电极类型

可用来组成半电池电极的氧化还原电对，除金属与其对应的金属盐溶液以外，还有非金属单质及其对应的非金属离子(如 H_2/H^+ ， O_2/OH^- ， Cl_2/Cl^-)、同一种金属不同价的离子(如 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ， $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ ， $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$)等。对于后两者，在组成电极时常需外加惰性导电体材料(惰性电极)如Pt，以氢电极为例，可表示为



四类常见电极

电极类型	电对(举例)	电极
金属电极	Zn^{2+}/Zn	$\text{Zn}^{2+}(c) \text{Zn}$
非金属电极	Cl_2/Cl^-	$\text{Cl}^-(c) \text{Cl}_2(p) \text{Pt}$
氧化还原电极	$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$	$\text{Fe}^{3+}(c_1), \text{Fe}^{2+}(c_2) \text{Pt}$
难溶盐电极	AgCl/Ag	$\text{Cl}^-(c) \text{AgCl} \text{Ag}$



4.1.2 原电池的热力学

1. 电池反应的 ΔG_m 与电动势 E 的关系

对电动势为 E 的电池反应：



根据标准摩尔生成焓和标准摩尔生成吉布斯函数，可求得(298.15K时)：

$$\Delta_r H_m^\ominus = -217.2 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G_m^\ominus = -212.69 \text{ kJ mol}^{-1}$$



由于 $\Delta_r G_m$ 是系统可用来做非体积功的那部分能量，
而在原电池中，非体积功 w' 即为电功 w_e ，

$$\Delta_r G_m = w'_{\max} = -QE = -nFE$$

所以 $\Delta_r G_m = -nFE$ 或 $\Delta_r G_m^\ominus = -nFE^\ominus$

从热力学的化学反应等温式中，可得到下式：

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[c(\text{产物})/c^\ominus]^b}{[c(\text{反应物})/c^\ominus]^a}$$

上式称为电动势的能斯特（W.Nernst）方程，电动势是强度性质，其值与反应中化学计量数的选配无关。



4.2 电极电势

4.2.1 标准电极电势

原电池能够产生电流,表明原电池两极间存在电势差,即每个电极都有一个电势,称为电极电势。用符号: $\varphi(\text{氧化态/还原态})$ 表示。

如: $\varphi(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$; $\varphi(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})$;

$\varphi(\text{O}_2/\text{OH}^-)$; $\varphi(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+})$;

$\varphi(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-)$ 等。



电池反应的 K^\ominus 与标准电动势 E^\ominus 的关系

已知 K^\ominus 与 $\Delta_r G_m^\ominus$ 的关系如下：

$$\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K^\ominus$$

而

$$\Delta_r G_m^\ominus = -nFE^\ominus$$

可得：

$$\ln K^\ominus = \frac{nFE^\ominus}{RT}$$

当 $T=298.15\text{K}$ 时：

$$\lg K^\ominus = \frac{nE^\ominus}{0.05917\text{V}}$$

以上讨论可知，电化学方法实际上是热力学方法的具体运用。



两电极的 φ 值大小(高低)不同, 其差值即为电池的电动势 E 。

$$E = \varphi_{(\text{正极})} - \varphi_{(\text{负极})}$$

目前测定电极电势 φ 的绝对值尚有困难。在实际应用中只需知道 φ 的相对值而不必去追究它们的绝对值。

解决问题的办法:

国际上统一(人为)规定:标准氢电极的电极电势 φ^\ominus 为零

$$\varphi^\ominus (\text{H}^+ / \text{H}_2) = 0\text{V}$$



标准氢电极

标准氢电极:将镀有一层疏松铂黑的铂片插入 $a(\text{H}^+) = 1$ 的酸溶液中。在298.15K时不断通入 $p(\text{H}_2) = 100\text{kPa}$ 的纯氢气流, 铂黑很易吸附氢气达到饱和, 同时对电化学反应有催化作用, 使氢气很快与溶液中的 H^+ 达成平衡。其可逆程度很高, 这样组成的电极称为标准氢电极。在 ϕ 右上角加“ \ominus ”以示“标准”, 括号中电对“ H^+/H_2 ”表示“氢电极”。

标准氢电极的测定:标准氢电极与待测电极组成原电池后, 测其电池反应的**电动势 E** 。

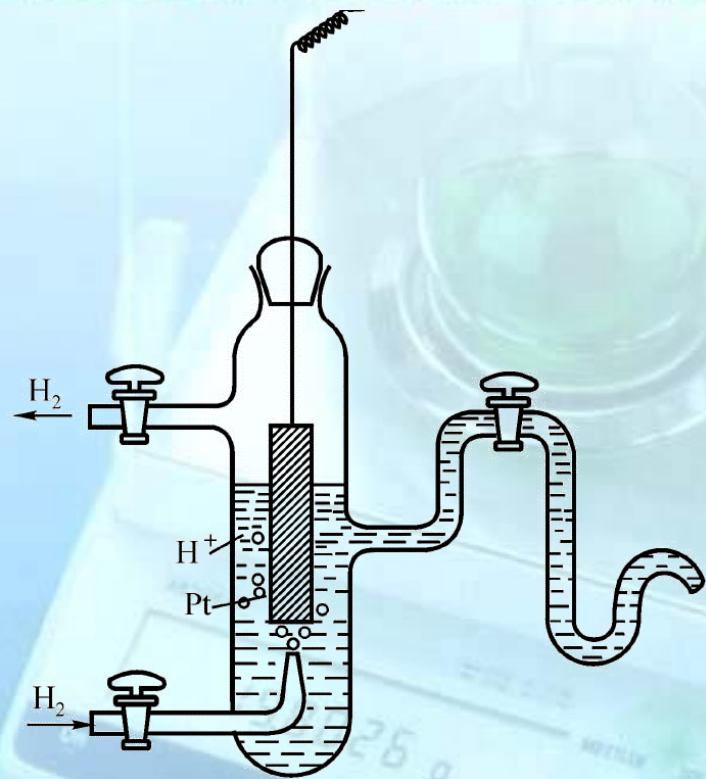


图4.1 标准氢电极示意图



附例4.1: Zn与H₂在标准条件下组成电池，Zn为负极，在25℃时测得电池的电动势 **$E^{\ominus} = 0.7618\text{V}$** 。求 **$\varphi^{\ominus}(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = ?$**

解：根据 $E = \varphi_{(\text{正极})} - \varphi_{(\text{负极})}$

$$0.7618\text{V} = 0\text{V} - \varphi^{\ominus}(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$$

可求出待测电极 **$\varphi^{\ominus}(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$** 的标准电极电势

得： $\varphi^{\ominus}(\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}) = -0.7618\text{V}$

上述讨论的电极电势，是在电对的氧化态物质与还原态物质处于可逆平衡状态，且在整个原电池中无电流通过的条件下测得的。这种电极电势称为**可逆电势或平衡电势**。

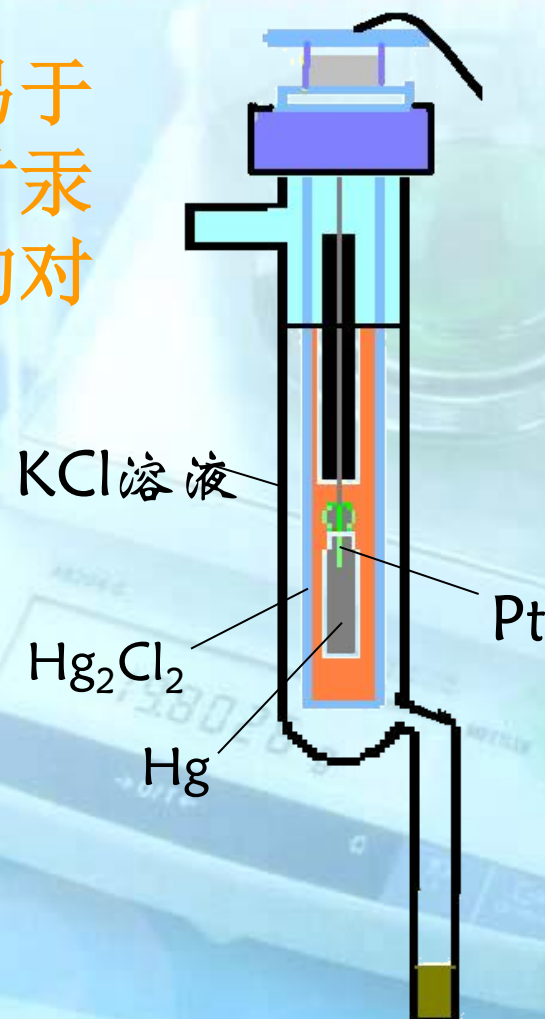
参比电极*

使用标准氢电极不方便，一般常用易于制备、使用方便且电极电势稳定的甘汞电极或氯化银电极等作为电极电势的对比参考，称为参比电极。

如：右图的甘汞电极：



当 $c(\text{KCl})$ 为饱和溶液时，
 $\varphi = 0.2412\text{V}$





根据上述方法，可利用标准氢电极或参比电极测得一系列待定电极的标准电极电势。

书末附录10中列出298.15K时**标准状态**活度($a=1$, 压力 $p=100\text{kPa}$)下的一些氧化还原电对的标准电极电势,表中都是按代数值由小到大的顺序自上而下排列的。



标准电极电势表

还原能力逐渐增强

电 对	电 极 反 应	ϕ / V
Na^+/Na	$\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{e}^- = \text{Na}(\text{s})$	-2.71
Zn^{2+}/Zn	$\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- = \text{Zn}(\text{s})$	-0.7618
H^+/H_2	$2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- = \text{H}_2(\text{g})$	0
Cu^{2+}/Cu	$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- = \text{Cu}(\text{s})$	0.3419
O_2/OH^-	$\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- = 4\text{OH}^-(\text{aq})$	0.401
F_2/F^-	$\text{F}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- = 2\text{F}^-(\text{aq})$	2.866

氧化能力逐渐增强



表的物理意义和注意事项

1)表中 φ^\ominus 代数值按从小到大顺序编排。

φ^\ominus 代数值越大，表明电对的氧化态越易得电子，即氧化态就是越强的氧化剂； φ^\ominus 代数值越小，表明电对的还原态越易失电子，即还原态就是越强的还原剂；

如： $\varphi^\ominus(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-)=1.3583\text{V}$,

$\varphi^\ominus(\text{Br}_2/\text{Br}^-)=1.066\text{V}$,

$\varphi^\ominus(\text{I}_2/\text{I}^-)=0.5355\text{V}$ 。

可知： Cl_2 氧化性较强，而I-还原性较强。



(2) φ 代数值与电极反应中化学计量数的选配无关

φ 代数值是反映物质得失电子倾向的大小，它与物质的数量无关。

如： $\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Zn}$ 与 $2\text{Zn}^{2+} + 4\text{e}^- = 2\text{Zn}$ φ 数值相同

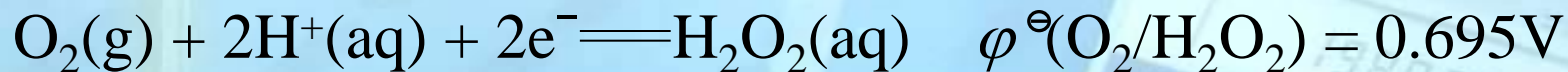
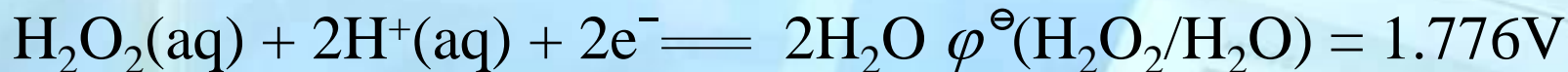
(3) φ 代数值与半反应的方向无关。

IUPAC规定，**表中**电极反应以还原反应表示（故有称之为“还原电势”），无论电对物质在实际反应中的转化方向如何，其 φ 代数值不变。

如 $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cu}$ 与 $\text{Cu} = \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$ φ 数值相同



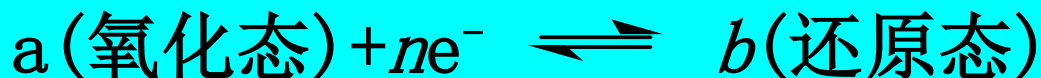
(4) 查阅标准电极电势数据时，要注意电对的具体存在形式、状态和介质条件等都必须完全符合。





4.2.2 电极电势的能斯特方程式

对于任意给定的电极，电极反应通式为



离子浓度对电极电势的影响，可从热力学推导而得如下结论：

$$\varphi = \varphi^\ominus + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[c(\text{氧化态})/c^\ominus]^a}{[c(\text{还原态})/c^\ominus]^b} \quad (4.4a)$$

又如， $T=298.15\text{K}$ 时：

$$\varphi = \varphi^\ominus + \frac{0.05917\text{V}}{n} \lg \frac{[c(\text{氧化态})/c^\ominus]^a}{[c(\text{还原态})/c^\ominus]^b} \quad (4.4b)$$

式(4.4a)和(4.4b)称为电极电势的能斯特方程



~~~~~

在能斯特方程式中：

- ①  $n$  为半反应中得失的电子数；
- ②  $a$ [氧]或 $b$ [还]皆以半反应中各物质的化学计量数为指数；
- ③ 电极反应中某物质若是气体，则用相对分压  $p/p^\ominus$  表示。
- ④ 纯液体、纯固体不表示在式中。

例如： $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 4\text{OH}^-$  能斯特方程式表示为：

$$\varphi(\text{O}_2 / \text{OH}^-) = \varphi^\ominus + \frac{0.05917\text{V}}{4} \lg \frac{[p(\text{O}_2) / p^\ominus]}{[c(\text{OH}^-) / c^\ominus]^4}$$



附例4.2 计算 $\text{OH}^-$ 浓度为 $0.100\text{mol dm}^{-3}$ 时，氧的电极电势  $\varphi(\text{O}_2/\text{OH}^-)$ 。已知： $p(\text{O}_2)=101.325\text{kPa}$ ， $T=298.15\text{K}$ 。

解：从附录10中可查得氧的标准电极电势：



当 $c(\text{OH}^-)=0.100\text{mol dm}^{-3}$ 时，氧的电极电势为

$$\begin{aligned}\varphi(\text{O}_2/\text{OH}^-) &= \varphi^\ominus + \frac{0.05917\text{V}}{4} \lg \frac{[p(\text{O}_2)/p^\ominus]}{[c(\text{OH}^-)/c^\ominus]^4} \\ &= 0.401\text{V} + \frac{0.05917\text{V}}{4} \lg \frac{[101.325\text{kPa}/100\text{kPa}]}{[0.0100\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}/1\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}]^4} \\ &= 0.460\text{V}\end{aligned}$$



若把电极反应式写成  $\frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = 2\text{OH}^-$  , 可以通过计算予以说明。根据电极反应式, 此时电极电势的计算式为:

$$\varphi(\text{O}_2 / \text{OH}^-) = \varphi^\ominus + \frac{0.05917\text{V}}{4} \lg \frac{[p(\text{O}_2) / p^\ominus]}{[c(\text{OH}^-) / c^\ominus]^4} = 0.460\text{V}$$

经计算, 结果不变。说明只要是已配平的电极反应, 反应式中各物质的化学计量数各乘以一定的倍数, 对电极电势的数值并无影响。





附例4.3: 计算当pH=5.00,  $c(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})=0.0100\text{mol dm}^{-3}$ ,  $c(\text{Cr}^{3+})=1.00 \times 10^{-6}\text{mol dm}^{-3}$ 时, 重铬酸钾溶液中的  $\varphi(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+})$  值。

解: 半反应式为:  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}+14\text{H}^++6\text{e}^-=2\text{Cr}^{3+}+7\text{H}_2\text{O}$

Nernst方程为:

$$\begin{aligned}\varphi(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) &= \varphi^\ominus + \frac{0.0591\text{V}}{6} \lg \frac{[c(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})/c^\ominus] \cdot [c(\text{H}^+)/c^\ominus]^{14}}{[c(\text{Cr}^{3+})/c^\ominus]^2} \\ &= 1.23\text{V} + \frac{0.0591}{6} \lg \frac{(0.01) \times (10^{-5})^{14}}{(10^{-6})^2} \text{V} \\ &= 0.639\text{V}\end{aligned}$$

说明介质的酸碱性对含氧酸盐氧化性的影响较大。



## 4.3 电极电势在化学上的应用

### 4.3.1 氧化剂和还原剂相对强弱的比较

已知

$\varphi$ 值大的氧化态物质是强氧化剂;  
 $\varphi$ 值小的还原态物质是强还原剂。



**附例4.4** 下列三个电极中在标准条件下哪种物质是最强的氧化剂？若其中 $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ 的电极改为在  $\text{pH}=5.00$  的条件下，它们的氧化性相对强弱次序将怎样改变？已知

$$\varphi^\ominus(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1.507\text{V} \quad \varphi^\ominus(\text{Br}_2/\text{Br}^-) = 1.066\text{V}$$

$$\varphi^\ominus(\text{I}_2/\text{I}^-) = 0.5355\text{V}$$



解：(1)在标准状态下可用 $\varphi^\ominus$ 的大小进行比较。 $\varphi^\ominus$ 值的相对大小次序为：

$$\varphi^\ominus(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) > \varphi^\ominus(\text{Br}_2/\text{Br}^-) > \varphi^\ominus(\text{I}_2/\text{I}^-)$$

$\varphi$ 所以在上述物质中 **$\text{MnO}_4^-$** 是最强的氧化剂， **$\text{I}^-$** 是最强的还原剂，即氧化性的强弱次序是 **$\text{MnO}_4^- > \text{Br}_2 > \text{I}_2$**

(2) **pH=5.0**时,根据计算得 $\varphi(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1.034\text{V}$ 。此时电极电势相对大小次序为 $\varphi(\text{Br}_2/\text{Br}^-) > \varphi(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) > \varphi(\text{I}_2/\text{I}^-)$

这就是说，当 **$\text{KMnO}_4$** 溶液的酸性减弱成**pH=5.00**时，氧化性强弱的次序变为 **$\text{Br}_2 > \text{MnO}_4^- > \text{I}_2$**





## 4.3.2 氧化还原反应方向的判断

只要 $E > 0$ ，当 $\varphi(\text{正}) > \varphi(\text{负})$ 时，即：作为氧化剂电对的电极电势代数值大于作为还原剂电对的电极电势代数值时，就能满足反应自发进行的条件。

因此，可用电动势 $E$ 或 $\varphi$ 判断反应方向：

$E > 0$  即  $\Delta G < 0$       反应正向自发

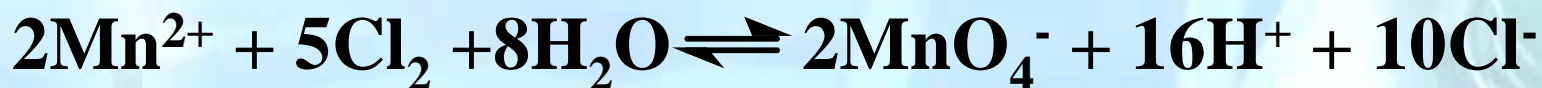
$E = 0$  即  $\Delta G = 0$       反应处于平衡状态

$E < 0$  即  $\Delta G > 0$       反应正向非自发(逆过程可自发)



### 附例4.5 试判断以下反应

在 $\text{H}^+$ 浓度为 $1.00 \times 10^{-5} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 溶液中进行时的方向  
(其余物质处于标准态)。



解： 若用标准电极电势作为判据，

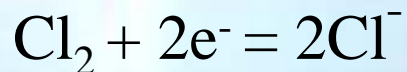
$\varphi(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+})$ 值(1.507V)大于 $\varphi(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-)$ 值(1.358V)，似乎氧化态物质 $\text{Cl}_2$ 与还原态物质 $\text{Mn}^{2+}$ 不能发生反应。

**介质( $\text{H}^+$ 浓度)对该反应影响很大，**

当 $c(\text{H}^+) = 10^{-5} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 时，由于其它物质均处于标准状态，则根据能斯特方程式计算可得：



两半反应式为：



可见,  $c(\text{H}^+)$  对  $\varphi(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-)$  无影响, 对  $\varphi(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+})$  有重大影响。

$$\begin{aligned}\varphi(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) &= \varphi^\ominus(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) \\ &+ \frac{0.05917\text{V}}{5} \lg \frac{[c(\text{MnO}_4^-)/c^\ominus] \cdot [c(\text{H}^+)/c^\ominus]^8}{c(\text{Mn}^{2+})/c^\ominus} \\ &= 1.034 \text{ V}\end{aligned}$$

### 4.3.3 氧化还原反应进行程度的衡量

氧化还原反应进行的程度也就是氧化还原反应在达到平衡时，生成物相对浓度与反应物相对浓度之比，可由氧化还原反应标准平衡常数 $K$  的大小来衡量。

$$\text{可由公式: } \lg K^{\ominus} = \frac{nE^{\ominus}}{0.05917\text{V}} \text{ 求得}$$





附例4.6 计算下列反应在298.15K时的标准平衡常数 $K$ 。



解：先设想按上述氧化还原反应所组成的一个标准条件下的原电池：

负极  $\text{Cu(s)} = \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$        $\varphi^\ominus(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0.3419\text{V}$

正极  $2\text{Ag}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- = 2\text{Ag(s)}$        $\varphi^\ominus(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0.7996\text{V}$



可求出  $E^{\ominus} = \varphi_{(\text{正极})}^{\ominus} - \varphi_{(\text{负极})}^{\ominus}$

$$= 0.7996\text{V} - 0.3419\text{V} = 0.4577\text{V}$$

根据公式:  $\lg K^{\ominus} = \frac{nE^{\ominus}}{0.0591\text{V}} = \frac{2 \times 0.4577\text{V}}{0.05917\text{V}} = 15.47$

得:  $K^{\ominus} = 3.0 \times 10^{15}$

上述结果表明: 该反应进行的程度是相当彻底的。但实际情况如何, 还要涉及到反应速率问题。这类溶液中离子间氧化还原反应较瞬即完成的离子互换反应稍慢些。



## 4.4 化学电源

借自发的氧化还原反应将化学能直接转变为电能的装置称为化学电源。

### 4.4.1 一次电池

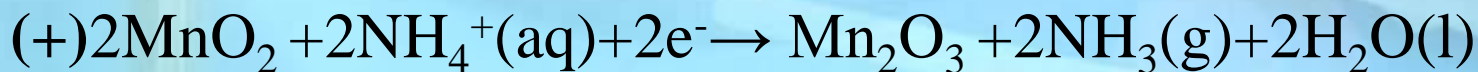
放电后不能充电或补充化学物质使其复原的电池。

#### 1. 锌-锰干电池

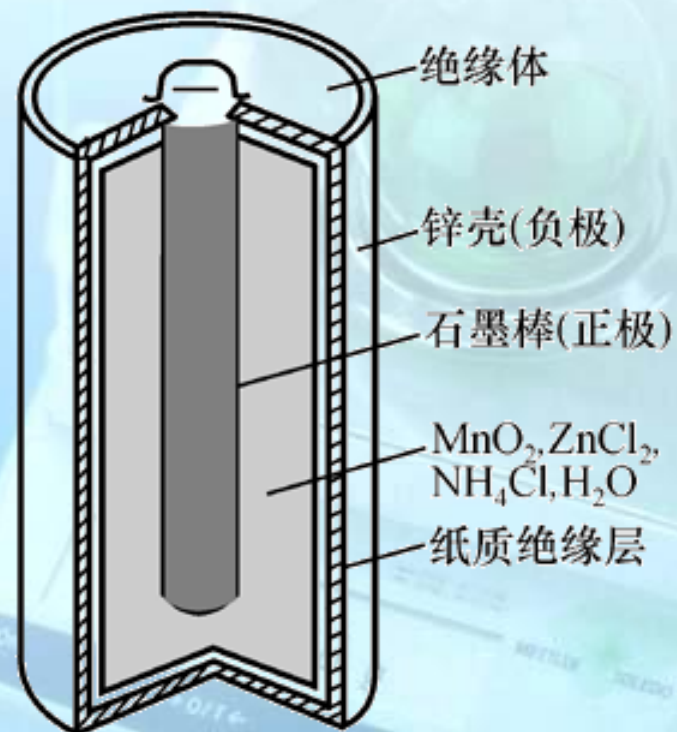
电池符号：



电极反应：



电动势1.5V。它携带方便。但反应不可逆，寿命有限。



锌-锰干电池示意图



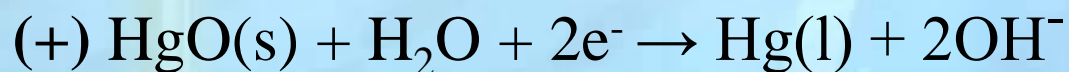


## 2. 锌-氧化汞电池

电池符号:



电极反应:



锌-氧化汞电池示意图

锌-氧化汞电池体积小能量高，贮存性能优良，是常用电池中放电电压最平稳的电源之一。缺点是使用了汞，不利于环保。





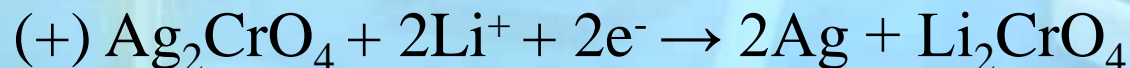
### 3. 锂-铬酸银电池

以锂为负极的还原剂，铬酸银为正极的氧化剂，其导电介质为含有高氯酸锂( $\text{LiClO}_4$ )的碳酸丙烯酯(PC)溶液。

电池符号：



电极反应：



优点：单位体积所含能量高，稳定性好，电池电压高(2.8—3.6V)。



## 4.4.2 二次电池

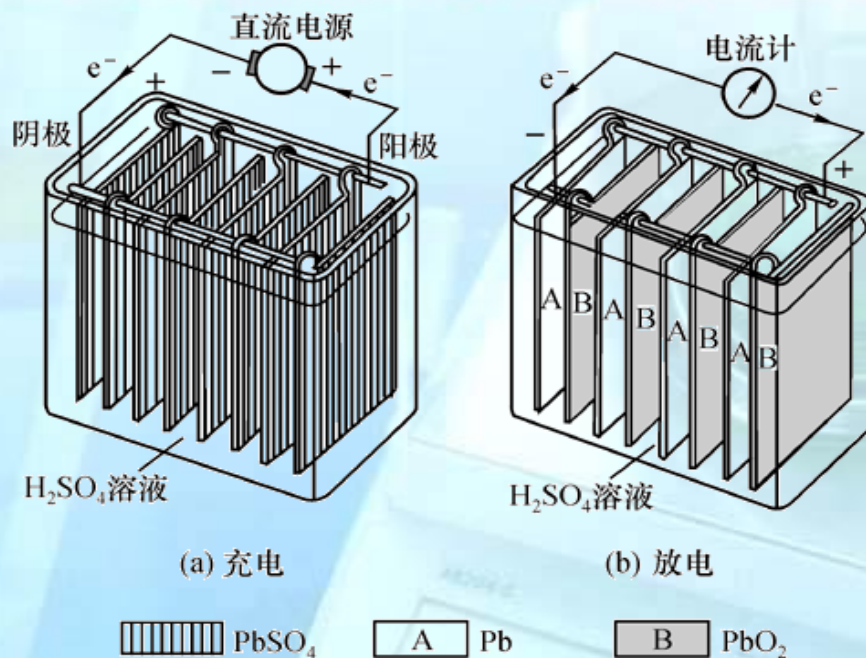
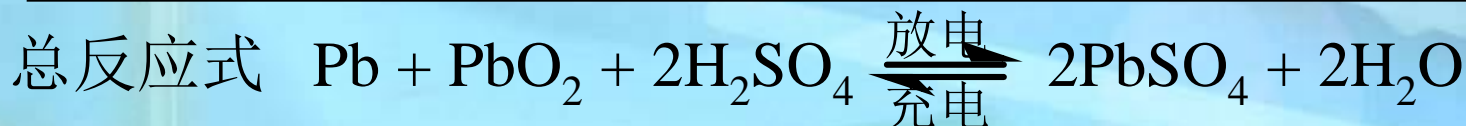
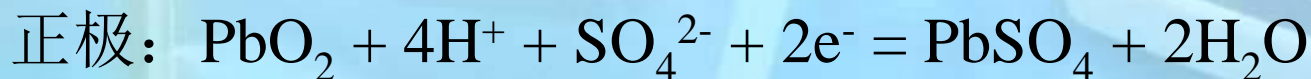
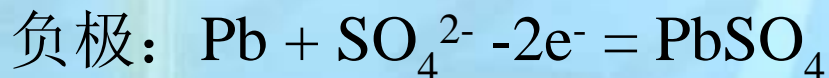
放电后通过充电使其复原的电池。

### ❖ 铅蓄电池

电池符号：



电极反应：



铅蓄电池示意图



在放电后，可以利用外界直流电源进行充电，输入能量，使两电极恢复原状。充电时，两极反应为放电时的逆反应。正常蓄电池中硫酸密度在 $1.25 \sim 1.30 \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 之间。若低于 $1.20 \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ，则表示已部分放电，需充电后才能使用。具有原料易得、价格低廉、技术成熟、使用可靠，又可大电流放电等优点，所以使用很广泛。其中约80%用于汽车工业（主要用于启动马达）。缺点是太笨重（例如：载重2t的搬运车电池自重0.5t）





## 4.4.3 连续电池

在放电过程中可以不断地输入化学物质，通过反应把化学能转变成电能，连续产生电流的电池。

燃料电池就是一种连续电池。燃料电池是名符其实的把能源中燃料燃烧反应的化学能直接转化为电能的“能量转换机器”。能量转换率很高，理论上可达100%。实际转化率约为70%~80%。

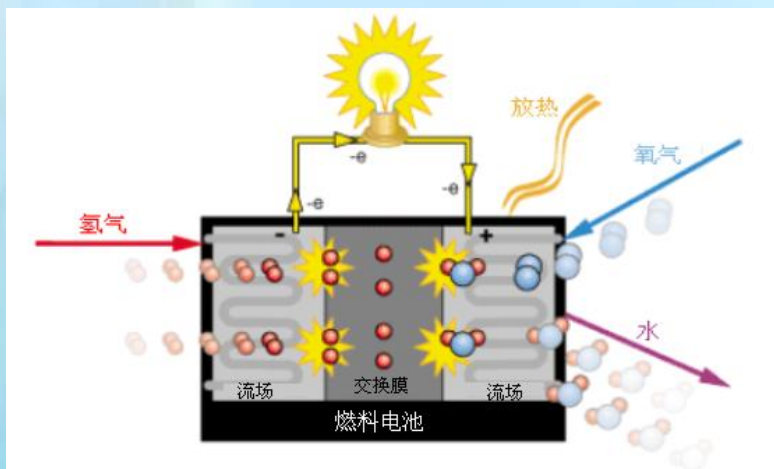
燃料电池由燃料(氢、甲烷、肼、烃、甲醇、煤气、天然气等)、氧化剂(氧气、空气等)、电极和电解质溶液等组成。燃料，如氢，连续不断地输入负极作还原活性物质，把氧连续不断输入正极，作氧化活性物质，通过反应连续产生电流。





## 氢-氧燃料电池、第四类发电

- 优点：
- a. 能量转换效率高，运行寿命长
  - b. 无噪声，无污染
  - c. 可连续大功率供电



20世纪90年代已可取代中等容量火电。现场使用，分散配制。

目前实用较大的磷酸型  
很有前途的甲醇-氧燃料电池  
 $(-)\text{Pt}|\text{CH}_3\text{OH}(\text{l})|\text{KOH}(\text{aq})|\text{O}_2(\text{g})|\text{Pt}(+)$

氢-氧燃料电池

## 燃料电池汽车—全世界都在大力发展的绿色汽车



## 4.4.4 化学电源与环保

在一次电池和二次电池中，含有汞、锰、镉、铅、锌等重金属，使用后如果随意丢弃，就会造成环境污染。研究无污染电池和无害化处理是目前亟需解决的两个方面。

重金属通过食物链后在人体内聚积，就会对健康造成严重的危害。重金属聚积到一定量后会使人发生中毒现象，严重的将导致人的死亡。因此，加强废电池的管理，不乱扔废电池实现有害废弃物的“资源化、无害化”管理，已迫在眉睫。

## 4.5 电解

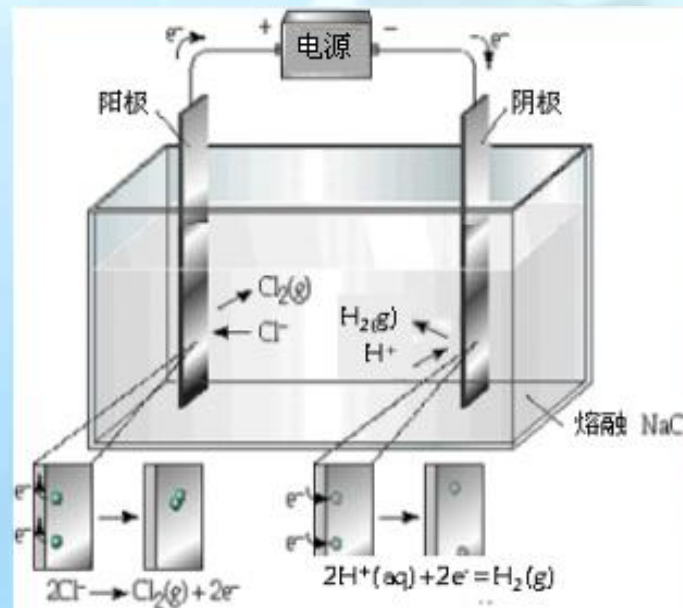
利用外加电能的方法迫使反应进行的过程叫电解。在电解过程中，电能转变为化学能。

### 电解池

外电源： 正极 负极

电解池： 阳极 阴极

反应类型：氧化 还原



电解池示意图

在电解池的两极反应中氧化态物质得到电子或还原态物质给出电子的过程都叫做放电——通过离子放电这一特殊过程将一类导体和二类导体联系起来。





## 4.5.1 分解电压和超电势

实际分解电压——使电解顺利进行的最低电压。

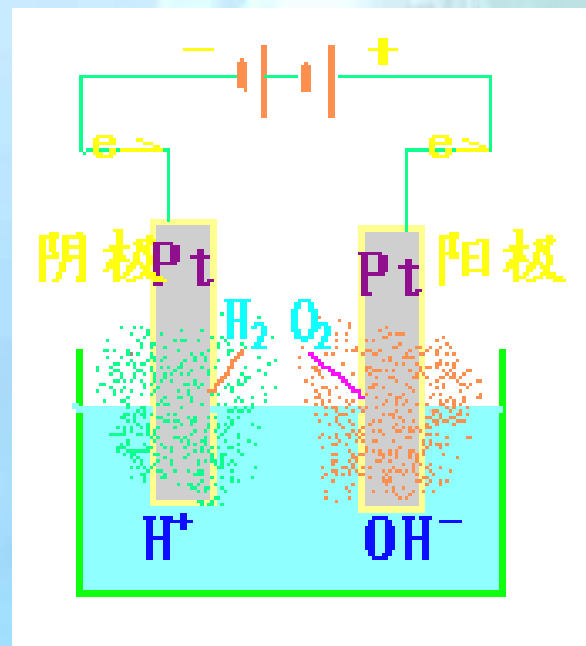
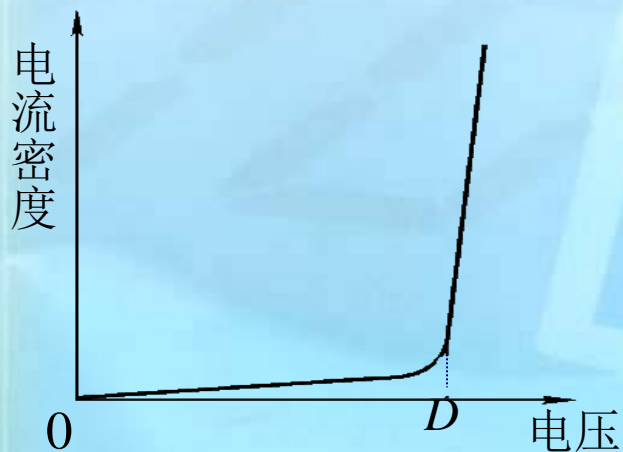
以铂作电极，电解 $0.100\text{mol dm}^{-3}\text{Na}_2\text{SO}_4$ 溶液为例。

阳极反应： $4\text{OH}^- - 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$

算得： $\varphi_{\text{阳}} = 0.815\text{V}$

阴极反应： $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$

算得： $\varphi_{\text{阴}} = -0.414\text{V}$



[观看分解电压](#)





由电解产物组成的氢氧原电池， $\text{H}_2$ 为负极、 $\text{O}_2$ 为正极。 $E=1.23\text{V}$ 。

该原电池的电子流方向与外加直流电源电子流的方向相反。因而至少需要外加一定值的电压以克服该原电池所产生的电动势，才能使电解顺利进行。表明分解电压是由于电解产物在电极上形成某种原电池，产生反向电动势而引起的。



因此，上述实验至少外电源提供的电动势 $\geq 1.23\text{V}$ 电解才可发生，此值( $1.23\text{V}$ )称理论分解电压 $E_{(\text{理})}$ 。

事实上，上述实验至少需 $1.7\text{V}$ 才能使其发生电解。此值( $1.7\text{V}$ )称实际分解电压 $E_{(\text{实})}$ 。

电解时电解池的实际分解电压 $E_{(\text{实})}$ 与理论分解电压 $E_{(\text{理})}$ 之差称为超电压 $E_{(\text{超})}$ ，即

$E_{(\text{实})} > E_{(\text{理})}$  原因:有电流，引起“极化”，偏离平衡电势，



**超电压**是由**超电势**构成的。由于两极的超电势均取**正值**，所以电解池的超电压：

$$E_{(超)} = \eta_{(阴)} + \eta_{(阳)}$$

**超电势** $\eta$ 是在不含内电阻、消除浓差极化的条件下的电化学极化而产生的电势。

其中：**浓差极化**是由于离子扩散速率缓慢所引起的，可设法消除。

**电化学极化**是由电解产物析出过程中某一步骤(如离子的放电、原子结合为分子、气泡的形成等)反应速率迟缓而引起电极电势偏离平衡电势的现象。即电化学极化是由电化学反应速率决定的，无法消除。





超电势导致:

阳极析出电势升高, 即  $\varphi_{(\text{析}, \text{阳})} = (\varphi_{\text{阳}} + \eta)$ ;

阴极析出电势降低, 即  $\varphi_{(\text{析}, \text{阴})} = (\varphi_{\text{阴}} - \eta)$ 。

影响超电势的因素有三个方面:

① **电解产物**: 金属的超电势一般很小, 气体的超电势较大, 而氢气、氧气的超电势更大。

② **电极材料和表面状态**: 同一电解产物在不同的电极上的超电势数值不同, 且电极表面状态不同时超电势数值也不同。

③ **电流密度**: 随着电流密度增大超电势增大。在表达超电势的数据时, 必须指明电流密度的数值或具体条件。





## 4.5.2 电解池中两极的电解产物

综合考虑电极电势和超电势的因素得出：

在**阳极**上进行氧化反应的首先是析出**电势**(考虑超电势因素后的实际电极电势)**代数值较小的还原态物质**；

在**阴极**上进行还原反应的首先是析出**电势代数值较大的氧化态物质**。

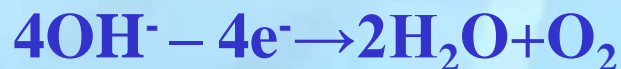


## 简单盐类水溶液电解产物归纳如下：

阳极析出的物质： $\varphi_{\text{析出}}$ 小的还原态物质

依次为：金属电极,  $\text{X}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{OH}^-$ , 含氧酸根

电极反应  $\text{M}-ne^- \rightarrow \text{M}^{n+}$



阴极析出的物质： $\varphi_{\text{析出}}$ 大的氧化态物质

依次为：不活泼金属正离子(如 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ )， $\text{H}^+$ ，(活泼金属离子(如 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ )在水溶液中不放电)

电极反应  $2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_2$





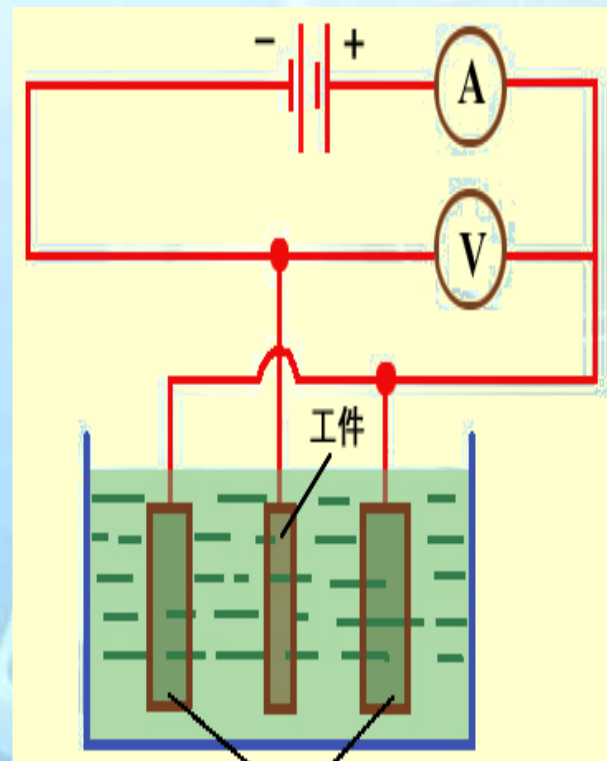
## 4.5.3 电解的应用

### 1. 电镀:

**电镀**是应用电解原理在某些金属表面镀上一薄层其他金属或合金的过程，既可防腐蚀又可起装饰的作用。

在电镀时，一般将需要镀层的零件作为阴极(连接电源负极)，而用作镀层的金属(如Ni-Cr合金、Au等)作为阳极(连接电源正极)。

电镀液一般为含镀层金属配离子的溶液。



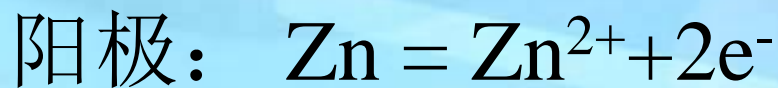
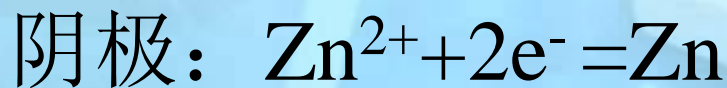
电镀工作原理示意图





在适当的电压下，阳极发生氧化反应，金属失去电子而成为正离子进入溶液中，即阳极溶解；阴极发生还原反应，金属正离子在阴极镀件上获得电子，析出沉积成金属镀层。

如：电镀锌，被镀零件作为阴极材料，金属锌作为阳极材料，在锌盐(如 $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$ )溶液中进行电解。





## 2. 阳极氧化

用电解的方法通以阳极电流，使金属表面形成氧化膜以达到防腐耐蚀目的的一种工艺。

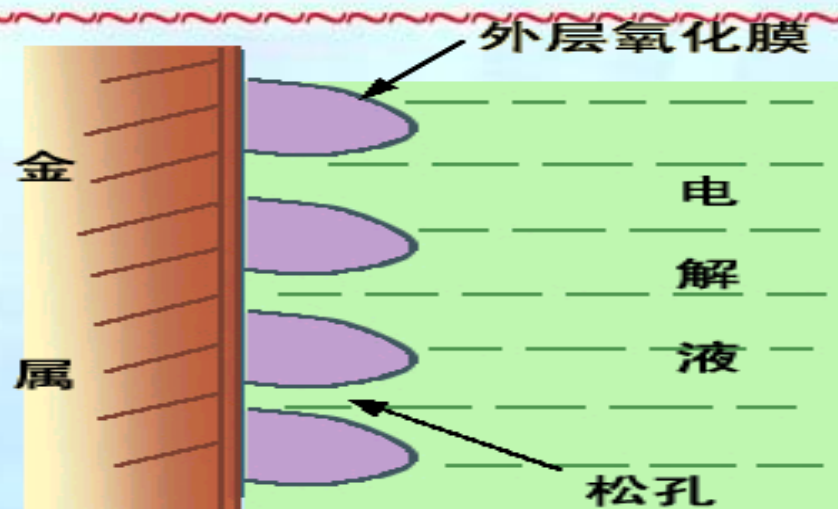
以铝的阳极氧化为例，在阳极铝表面上，一种是 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的形成反应，另一种是 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 被电解液不断溶解的反应。当 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的生成速率大于溶解速率时，氧化膜就能顺利地生长，并保持一定的厚度。

阳极(Al)  $2\text{Al} + 3\text{H}_2\text{O} - 6\text{e}^- = \text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+$  主要反应

$2\text{H}_2\text{O} - 4\text{e}^- = 4\text{H}^+ + \text{O}_2\uparrow$  次要反应

阴极(Pb)  $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2\uparrow$

阳极氧化可采用稀硫酸、铬酸或草酸溶液。



阳极氧化膜示意图

阳极氧化膜（厚度可达 $5\sim 300\mu\text{m}$ ）

靠近基体：纯度较高的致密 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜，厚度 $0.01\sim 0.05\mu\text{m}$ ，称阻挡层。

靠近电解液：由 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 所形成的膜，硬度较低，有松孔，可使电解液流通，如图所示。





### 3. 电刷镀

电刷镀是把适当的电镀液刷镀到受损的机械零部件上使其回生的技术。几乎所有与机械有关的工业部门都在推广应用，能以很低的成本换得较大的经济效益。

用镀笔作阳极，工件作阴极、并在操作中不断旋转。

电刷镀的电镀液不是放在电镀槽中，而是在电刷镀过程中不断滴加电镀液，使之浸湿在棉花包套中，在直流电的作用下不断刷镀到工件阴极上。这样就把固定的电镀槽改变为不固定形状的棉花包套，从而摆脱了庞大的电镀槽，使设备简单而操作方便。[\[观看动画\]](#)



## 4.6 金属的腐蚀与防止

当金属与周围介质接触时，由于发生化学作用或电化学作用而引起的破坏叫做**金属的腐蚀**。

估计每年腐蚀而报废的钢铁设备相当于钢铁年产量的1/4,发达国家年经济损失占GDP的3~4%。因此在了解金属腐蚀机理的基础上懂得如何防止金属腐蚀和了解如何进行金属材料的化学保护十分必要。

金属腐蚀的本质都是金属原子失电子被氧化的过程。



## 4.6.1 腐蚀的分类

### 1. 化学腐蚀

金属与周围介质直接发生氧化还原反应而引起的腐蚀叫化学腐蚀。

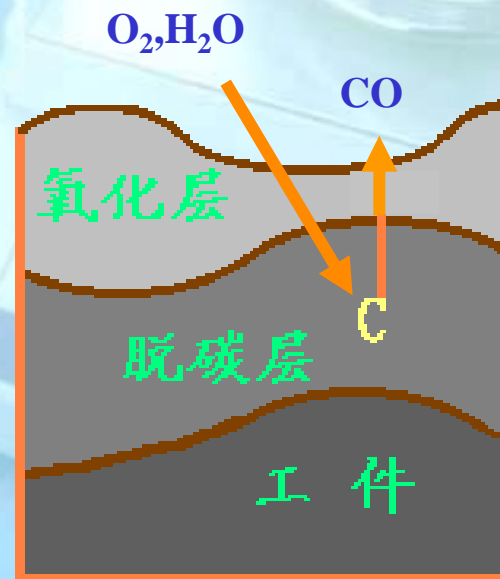
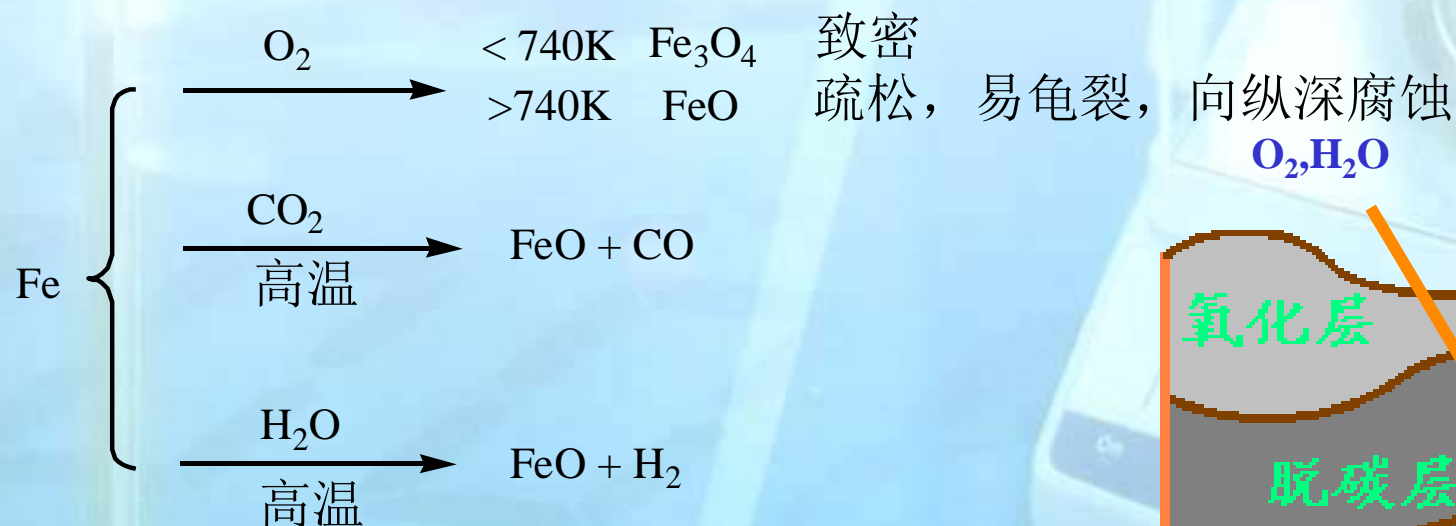
化学腐蚀发生在非电解质溶液中或干燥的气体中，在腐蚀过程中不产生电流。如：钢铁的高温氧化脱碳、石油或天然气输送管部件的腐蚀等。化学腐蚀原理比较简单，属于一般的氧化还原反应。





# 化学腐蚀反应举例：

## 1)钢铁的高温氧化：



钢的脱碳原理示意图

## 2)钢的脱碳。



## 2. 电化学腐蚀

金属与周围介质发生电化学作用而引起的金属腐蚀。

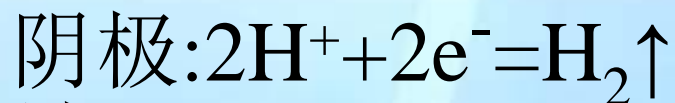
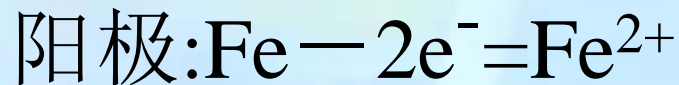
$\phi$ 较小的金属易失电子，被氧化而腐蚀，是腐蚀电池的阳极（也称负极）。电化学腐蚀比化学腐蚀普遍得多，腐蚀的速率一般也快得多。

例如，钢铁在潮湿的环境中生锈，发生的就是电化学腐蚀。



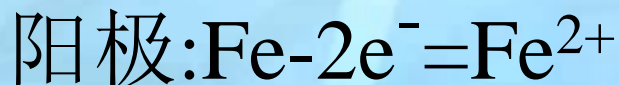
## 1) 析氢腐蚀

在酸性较强的条件下钢铁发生析氢腐蚀,电极反应为:



## 2) 吸氧腐蚀

在弱酸性或中性条件下钢铁发生吸氧腐蚀,电极反应为:



**吸氧腐蚀比析氢腐蚀更为普遍。**





### 3) 差异充气腐蚀[观看动画]

光滑金属片也会因电解质溶液中溶解 $O_2$ 量不同而引起电化学腐蚀。

腐蚀液 $\{NaCl+K_3[Fe(CN)_6]+$ 酚酞 $\}$ 滴在光滑铁片，

中央变蓝，因 $[O_2]$ 小， $\phi$ 小，作为阳极

$Fe - 2e^- = Fe^{2+}$ ，遇 $[Fe(CN)_6]^{3-}$ 变蓝

边缘变红，因 $[O_2]$ 大， $\phi$ 大，作为阴极

$2H_2O + O_2 + 4e^- = 4OH^-$

生成 $OH^-$ 后使酚酞变红。

## \*4.6.2 腐蚀电池的非平衡电势和腐蚀速率

腐蚀速率一般以每单位表面积、在单位时间内金属的失重表示。测量腐蚀速率最直接的方法是经典的失重法。

影响金属腐蚀速率的因素较多，包括金属的活泼性、金属在特定介质中的电极电势和环境的酸度、湿度及污染物等。

在讨论腐蚀电池时，要注意腐蚀电池的电极电势与前面所介绍的平衡电势是不相同的。



在腐蚀电池中，金属通常不是在含有该金属离子的溶液中。

电极电势的建立并不表示电极反应已达到平衡状态，因而称为非平衡电势。

非平衡电势最后能达到一个恒定的数值，称为稳定电势。稳定电势与溶液的成分、浓度、温度、搅拌情况以及金属表面状态有关，且不服从能斯特方程式。

当有可觉察量的电流通过电极时，将发生电极的极化，极化作用使腐蚀电池阴极(正极)的电极电势代数值变得更小，阳极(负极)的电极电势代数值变得更大。





在接通电路后，腐蚀电池的电动势比未接通电路前减小，这就使腐蚀电池的电流减小，因而降低了金属的腐蚀速率。如果没有极化作用，金属腐蚀速率将会大几十倍甚至几百倍。所以极化作用是减缓金属腐蚀的一个重要因素。



## 4.6.3 金属腐蚀的防止

**1.改变金属的内部结构:** 例如, 把铬、镍加入普通钢中制成不锈钢。

**2. 保护层法:** 例如, 在金属表面涂漆、电镀或用化学方法形成致密而耐腐蚀的氧化膜等。如白口铁(镀锌铁)、马口铁(镀锡铁)。

**3.缓蚀剂法:**在腐蚀介质中, 加入少量能减小腐蚀速率的物质以防止腐蚀的方法。

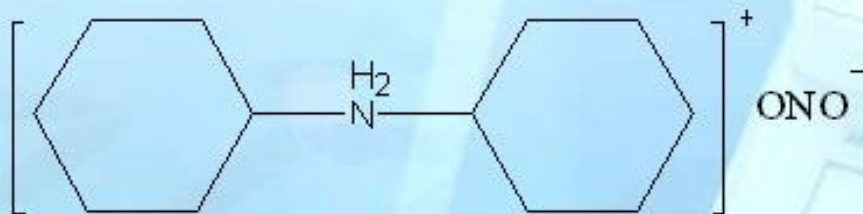
(1)无机缓蚀剂: 在中性或碱性介质中主要采用无机缓蚀剂, 如铬酸盐、重铬酸盐、磷酸盐、碳酸氢盐等。主要是在金属的表面形成氧化膜或沉淀物。

(2)有机缓蚀剂: 在酸性介质中, 一般是含有N、S、O的有机化合物。常用的缓蚀剂有乌洛托品、若丁等。



### (3)气相缓蚀剂:

如亚硝酸二环己烷基胺



给机器产品（尤其是精密仪器）的包装技术常带来重大革新。

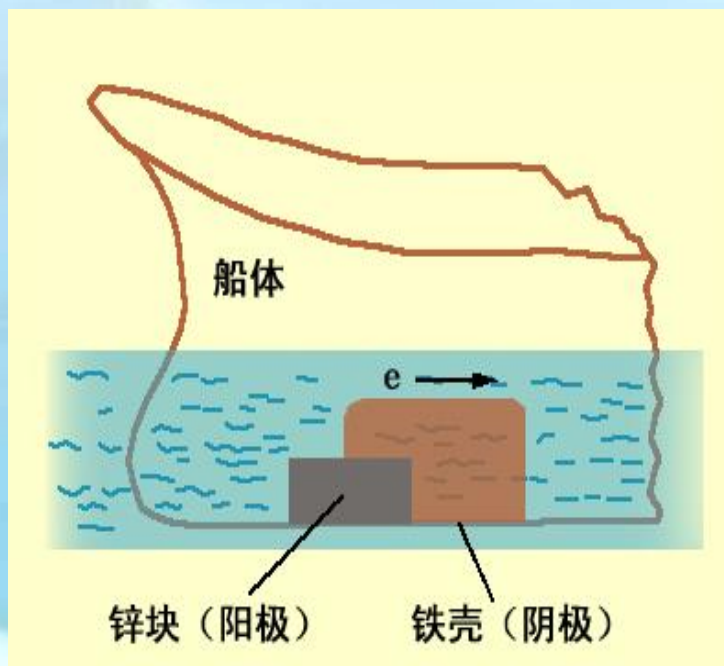




## 4. 阴极保护法

将被保护的金属作为腐蚀电池或电解池的阴极而不再受腐蚀。它一般分为牺牲阳极保护法和外加电流法。

### (1) 牺牲阳极保护法



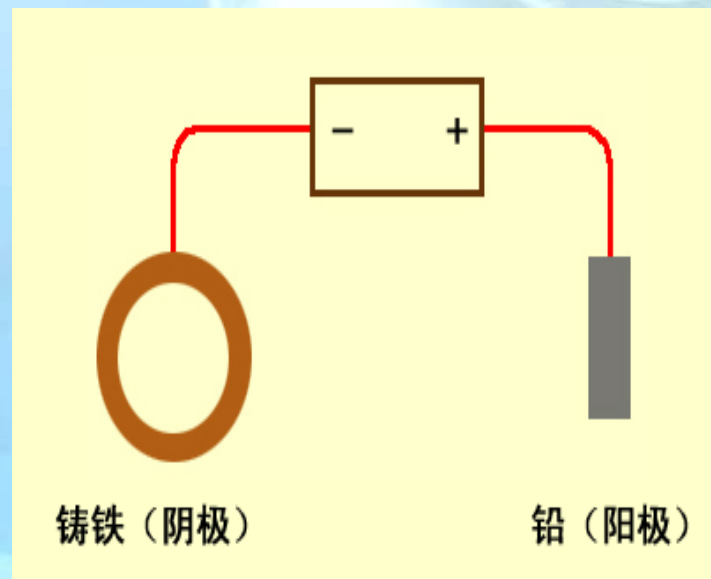
用较活泼的金属或其三元合金如(Zn、Al)连接在被保护的金属上，被保护的金属作为腐蚀电池阴极而达到不遭腐蚀的目的。



## (2) 外加电流法

将被保护金属与另一附加电极作为电解池的两个电极。被保护金属作为电解池阴极，在直流电的作用下阴极受到保护。

利用电解装置,只要外加电压足够强,就可使被保护的金属不被腐蚀。此法可用于防止土壤、海水和河水中金属设备的腐蚀。



外加电流法示意图



# 选读材料 电解加工和非金属电镀

## 1. 电解加工[观看动画]

电解加工是利用金属在电解液中可以发生阳极溶解的原理，将工件加工成型。

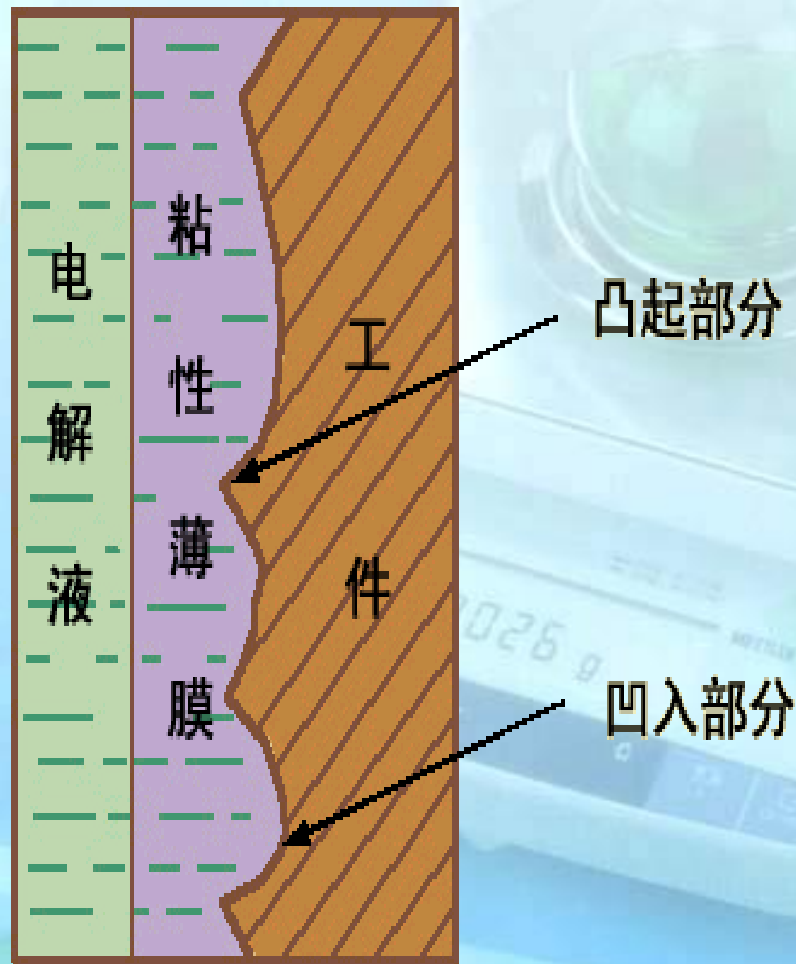
电解加工时，工件作为阳极，模件(工具)作为阴极。两极之间保持很小的间隙( $0.1\sim 1\text{mm}$ )，使高速流动的电解液从中通过以达到输送电解液和及时带走电解产物的作用，使阳极金属能较大量地不断溶解，最后成为与阴极模件工作表面相吻合的形状。





## 2. 电抛光

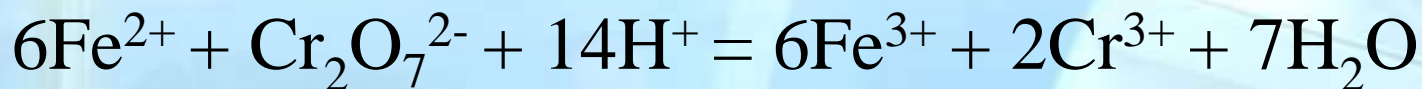
电抛光原理：  
在电解过程中，利用金属表面上凸出部分的溶解速率大于金属表面上凹入部分的溶解速率，从而使金属表面平滑光亮。





电抛光时，将工件(钢铁)作为阳极材料，用铅板作为阴极材料，在含有磷酸、硫酸和铬酐( $\text{CrO}_3$ )的电解液中进行电解。工件(阳极)铁的表面将(被)氧化而溶解。

**阳极**  $\text{Fe} = \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$



**阴极**  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$  和  $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2(\text{g})$

**电抛光结果：**能获得平滑及有光泽的金属表面。



### 3. 非金属电镀

化学镀：利用化学反应进行沉积金属的方法。如银镜反应。

塑料的化学镀可将塑料件的重量轻，抗腐蚀与金属的导电性，耐磨性、装饰性结合起来。

步骤：除油、粗化、敏化、活化和化学镀。以ABS化学镀铜为例，主要步骤：

#### (1) 粗化

使塑料表面蚀刻出一些微观粗糙不平状态，粗化液可使高分子链断裂，同时发生反应，提高表面的亲水性，提高金属与塑料的结合力。



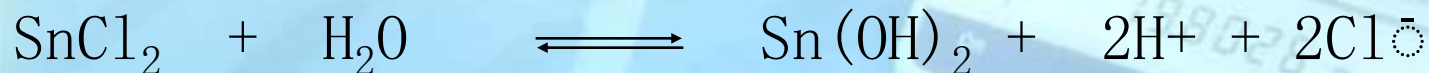
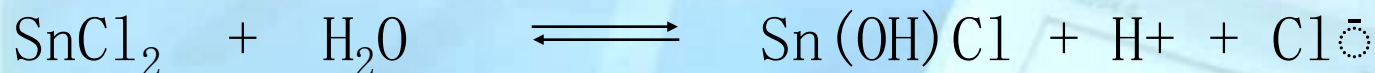


## (2) 敏化

将粗化过的制件置于含有敏化剂的溶液中浸渍、使制件表面吸附一层易于氧化的(还原性)金属离子。

敏化的作用是在经粗化的零件表面上吸附一层易于氧化的金属离子(如  $\text{Sn}^{2+}$ )，用于还原某一金属离子(如  $\text{Ag}^+$ )。

二价锡盐或三价钛盐。 $\text{SnCl}_2$ 酸溶液。

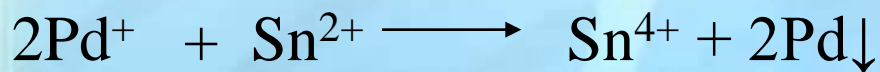


最终生成  $\text{Sn}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 胶状物质，几纳米到几百纳米。



### (3) 活化

为加快化学镀的沉积速率并促使镀层均匀，利用二价金属离子 $\text{Sn}^{2+}$ 的还原性将某些贵重金属离子( $\text{Ag}^+$ 或 $\text{Pd}^{2+}$ )还原成具有催化活性的如Ag, Pd微粒，紧紧吸附在制件的表面，作为化学镀的“晶种”。



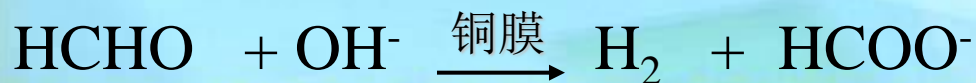
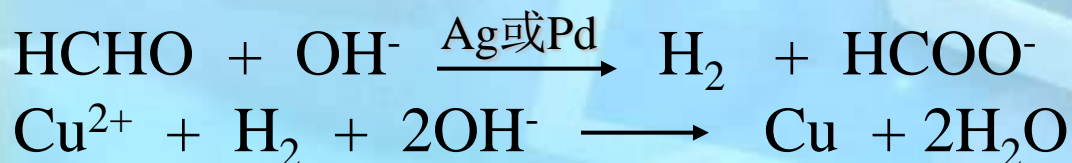
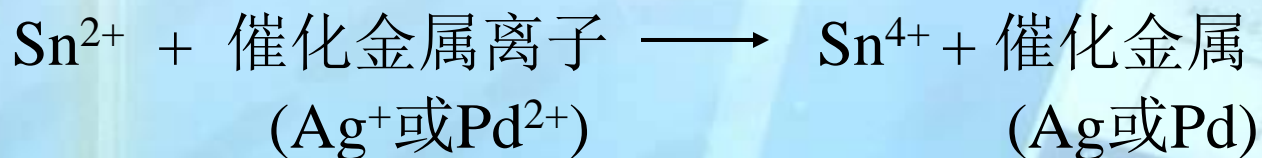


#### (4) 化学镀

借助于已溶解并吸附在塑料制件表面的还原剂，将化学镀配方中的金属离子还原成金属单质。

以镀铜为例，镀铜液：硫酸铜、乙二胺四乙酸钠、氢氧化钠、甲醛和少量稳定剂。

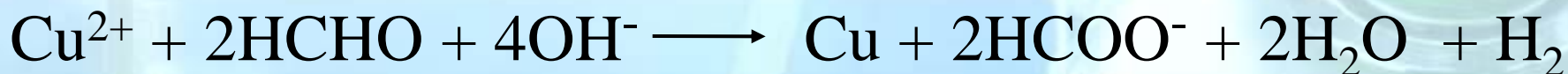
### 反应机理:





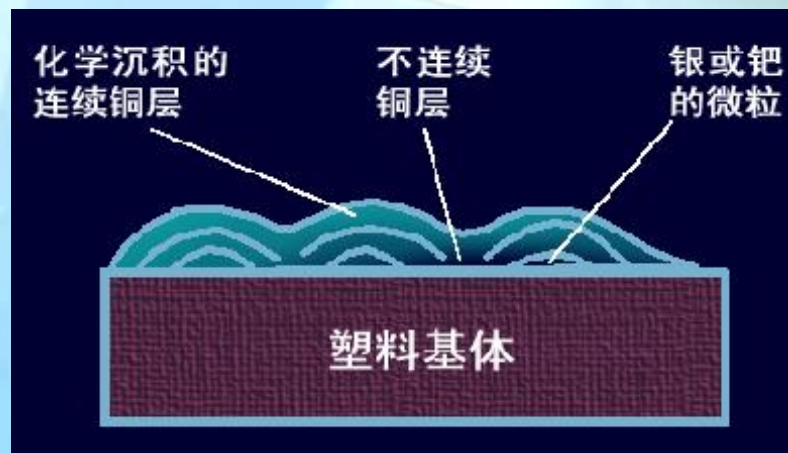


总的反应方程式：



厚度：0.052~0.20 $\mu\text{m}$

塑料镀铜工艺步骤：



粗化

敏化

活化

化学镀

常规电镀

# 本章小结

## 原电池

自发进行的氧化还原反应可以组成原电池，并将化学能转变为电能。负极上还原剂失电子进行氧化反应，正极上氧化剂得电子进行还原反应。半反应式中氧化态和相应的还原态物质组成电极，又称为氧化还原电对，如 $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$ 。原电池可用图式表示，例如 $(-) \text{Zn} | \text{Zn}^{2+} || \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+} | \text{Pt} (+)$ 。

## 电极电势

电极与电解质溶液接触时产生的电势称为电极电势。标准电极电势是以标准氢电极的电极电势为0时的相对值。

## 原电池的电动势与电池反应的摩尔吉布斯函数变

$$\Delta_r G_m = -nFE \text{ 及 } \Delta_r G_m^\ominus = -nFE^\ominus$$

式中 $F$ 称为法拉第常数，其值为 $96485 \text{ C mol}^{-1}$ 。

## 本章小结 (续)

### 浓度的影响和电动势的能斯特方程式

对于电池反应  $aA(aq) + bB(aq) = gG(aq) + dD(aq)$ , 在298.15K时的电动势为

$$E = E^{\ominus} - \frac{0.05917V}{n} \lg \frac{(c_C / c^{\ominus})^c \cdot (c_D / c^{\ominus})^d}{(c_A / c^{\ominus})^a \cdot (c_B / c^{\ominus})^b}$$

### 电极电势的能斯特方程式

对于电极反应:  $a(\text{氧化态}) + ne^- = b(\text{还原态})$ , 在298.15K时的电极电势:

$$\varphi = \varphi^{\ominus} - \frac{0.05917V}{n} \lg \frac{\{c(\text{还原态})\}^b}{\{c(\text{氧化态})\}^a}$$

### 氧化剂和还原剂相对强弱的比较

电极电势代数值越小, 则该电对中的还原态物质是越强的还原剂; 电极电势代数值越大, 则该电对中的氧化态物质是越强的氧化剂。



# 本章小结 (续)

## 氧化还原反应方向的判断

电极电势代数值较大的氧化态物质与较小的还原态物质之间发生的氧化还原反应能自发进行。即 $\varphi(\text{正}) > \varphi(\text{负})$ ，相当于 $\Delta_r G_m < 0$ 。

## 氧化还原反应进行程度的衡量

氧化还原反应的程度可由标准平衡常数 $K^\ominus$ 的大小来评价。在298.15K时，

$$\lg K^\ominus = \frac{nE^\ominus}{0.0591\text{V}}$$

## 化学电池

化学电池是利用自发进行的氧化还原反应将化学能转换为电能的装置。可以分为一次电池、二次电池和连续电池等。燃料电池是通过电池的形式将燃烧能转化为电能的一种装置。

# 本章小结（续）

## 分解电压和超电势

电解池中能使电解顺利进行的最低电压为分解电压。由电解产物所形成的原电池的反电动势就是理论分解电压。实际分解电压与理论分解电压之差称为超电压。电解池的超电压是阴极超电势与阳极超电势之和。超电势总是正值。

## 电解产物

对于简单盐类水溶液，电极产物的一般情况如下：

阴极：析出电势代数值较大(考虑超电势后)的物质首先在阴极放电。阳极：若可溶性阳极则电极溶解。若惰性阳极则简单离子 $S^{2-}$ 、 $Br^-$ 、 $Cl^-$ 、 $OH^-$ 先放电，复杂阴离子则析出氧。

## 电解的应用

- a. 电镀 被镀零件作为阴极材料。
- b. 阳极氧化 工件作为阳极材料。
- c. 电刷镀 工件作阴极，并在操作中不断旋转。

# 本章小结（续）

---

## 金属的腐蚀及其防止

金属的腐蚀可分为化学腐蚀和电化学腐蚀两大类。电化学腐蚀在(潮湿)空气、电解质溶液或海水、河水环境中发生，因而形成了腐蚀电池。一般金属在酸性介质中是析氢腐蚀，在中性或碱性介质中为吸氧腐蚀。

金属的防腐方法主要有改变组成法、保护层法、缓蚀剂法和阴极保护法。其中阴极保护法是用电化学方法把被保护金属作为腐蚀电池的阴极(正极)或电解池的阴极而达到防止腐蚀的方法。