



电化学



化学化工学院
物化教研室



← 上一内容

▶ 下一内容

◆ 回主目录

↶ 返回

第七章 电化学

电化学是研究电能与化学能相互转换规律的科学

1. 电解—把电能转换为化学能的过程

2. 原电池—把化学能转换为电能的过程

*化学能是指恒温恒压下化学反应的 $\Delta_r G_m$ (在数值上等于 $W_{r'}$)。

*只有自发化学反应 ($\Delta G < 0$) 才有可能构成原电池, 产生电功。

*对非自发化学反应 ($\Delta G > 0$), 需加入电功 $W_{r'}$ 进行电解, 才能使反应进行。

无论是电解池还是原电池, 其工作介质都离不开电解质溶液, 所以在讨论电解池和原电池之前, 须先讨论电解质溶液。

← 上一内容

▶ 下一内容

◆ 回主目录

↶ 返回

电解质溶液的导电机理及法拉第定律

能导电的物质称为导体, 其可分为二类:

(1) 电子导体: 依靠自由电子的运动而导电, 导体本身不发生化学变化, 温度升高, 导电能力降低。

(2) 离子导体: 依靠离子定向运动而导电, 须将电子导体作为电极, 当电流通过溶液时, 在电极与溶液的界面上发生化学变化, 同时在溶液中正、负离子分别向两极移动, 温度升高, 导电能力增大。

← 上一内容

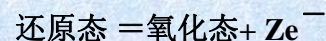
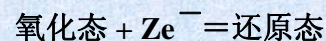
▶ 下一内容

◆ 回主目录

↶ 返回

2、法拉第定律

法拉第定律是表示通过电极的电量与电极反应的物资的量之间的关系。电极反应可表示为:



式中 Z 为电极反应的电荷数 (即转移电子数), 取正值。

当电极反应的反应进度为 ξ 时:

通过电极的元电荷的物质的量为 $Z\xi$;

通过的电荷数为 $L Z \xi$ (L 为阿伏加德罗常数)

← 上一内容

▶ 下一内容

◆ 回主目录

↶ 返回

2、法拉第定律

每个元电荷的电量为 e ，故通过的电量为 $Q=eLZ\xi$

法拉第常数 $F=Le$

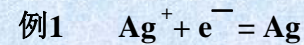
所以，法拉第定律：通过电极的电量正比于电极反应的反应进度与电极反应电荷数的乘积。

$$Q=ZF\xi$$

其中： $F=Le=96485.309\text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}\approx 96500\text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$

此即为1 mol电子所带的电量。

2、法拉第定律



$Z=1$ ，当 $Q=96500\text{C}$ 时

$$\xi = \frac{Q}{ZF} = \frac{96500}{1 \times 96500} = 1\text{mol}$$

由 $\xi = \frac{\Delta n(\text{Ag})}{\nu(\text{Ag})} = \frac{\Delta n(\text{Ag}^+)}{\nu(\text{Ag}^+)}$ ，可得

$$\Delta n(\text{Ag}) = \xi \times \nu(\text{Ag}) = 1\text{mol}$$

$$\Delta n(\text{Ag}^+) = \xi \times \nu(\text{Ag}^+) = -1\text{mol}$$

即每有1mol Ag^+ 被还原或1mol Ag 沉积下来，通过的电量一定为96500C。

2、法拉第定律



$Z=2$ ，当 $Q=96500\text{C}$ 时

$$\xi = \frac{Q}{ZF} = \frac{96500}{2 \times 96500} = 0.5\text{mol}$$

$$\Delta n(\text{Cu}) = \xi \times \nu(\text{Cu}) = -0.5\text{mol}$$

若将此反应写成： $\frac{1}{2}\text{Cu} = \frac{1}{2}\text{Cu}^{2+} + e^-$

$Z=1$ ，当 $Q=96500\text{C}$ 时

$$\xi = \frac{Q}{ZF} = \frac{96500}{1 \times 96500} = 1\text{mol}$$

$$\Delta n(\text{Cu}) = \xi \times \nu(\text{Cu}) = -0.5 \times 1 = -0.5\text{mol}$$

可见，化学反应计量式不同书写法会影响 ξ ，但不会影响 Δn 。

电量计

2、法拉第定律

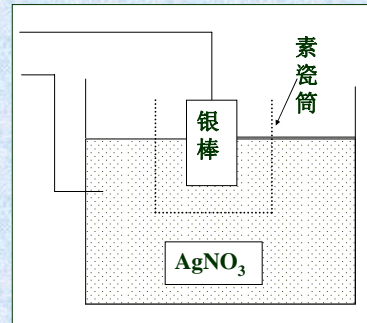
依据法拉第定律，人们往往通过分析测定电解过程中电极反应的反应物或产物物质的量的变化（常常测量阴极上析出的物质的量）来计算电路中通过的电量。相应的测量装置称为电量计或库仑计。

最常用的有：银电量计、铜电量计等。

2、法拉第定律

银电量计:

将银电极作为阴极置于 AgNO_3 水溶液中，并串连到电解池的电路，根据通电后在电极上析出银的质量来计算所通过的电量。



铜电量计

将Cu电极作为阴极置于 CuSO_4 水溶液中

气体电量计: 将Pt电极置于酸性水溶液中，并串连到电路上，通过测量通电后阴极产生的 H_2 或阳极上析出的 O_2 在一定温度、压力下的体积，以计算通过电路的电量。

← 上一内容

▶ 下一内容

◆ 回主目录

↶ 返回

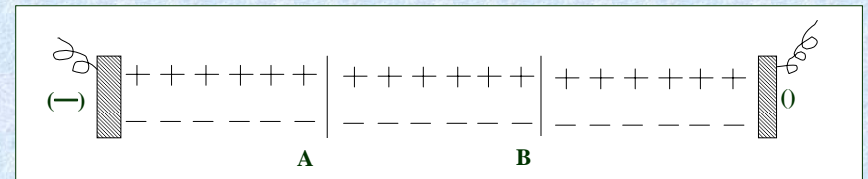
§ 7.2离子的迁移数

1、离子迁移数的定义

电迁移—离子在电场作用下的运动

电迁移的过程:

(1) 在两个惰性电极之间充满1-1型电解质溶液，将电解池分为三个区域，每个区域均含有6mol阳离子和6mol阴离子。



← 上一内容

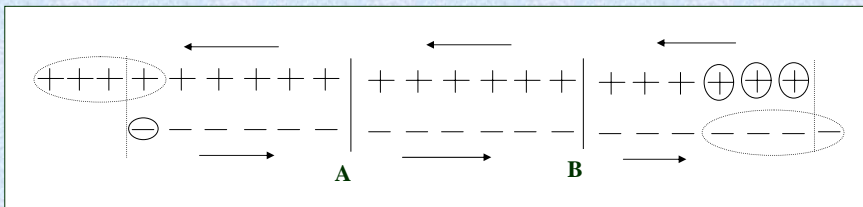
▶ 下一内容

◆ 回主目录

↶ 返回

§ 7.2离子的迁移数

(2) 设通过的电量为 $4 \times 96500\text{C}$ 。依据法拉第定律，阴极上有4 mol正离子发生还原反应，在阳极上有4 mol负离子发生氧化反应。



← 上一内容

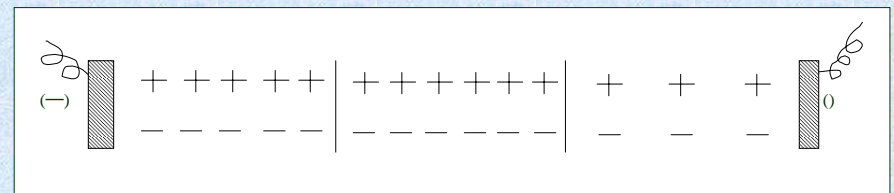
▶ 下一内容

◆ 回主目录

↶ 返回

§ 7.2离子的迁移数

(3) 设 $v_+ = 3v_-$ ，则在任一截面上均有3 mol阳离子和1 mol阴离子逆向通过，即任一截面上通过的电量都是 $4 \times 96500\text{C}$ 。由于通电后，中间区电解质的物质的量维持不变，而由于发生电极反应，使阴极区和阳极区电解质的物质的量均有下降，但下降的程度不同。阴极区内减少的电解质的量，等于阴离子迁出阴极区的物质的量；阳极区内减少的电解质的量，等于阳离子迁出阳极区的物质的量。



← 上一内容

▶ 下一内容

◆ 回主目录

↶ 返回

§ 7.2 离子的迁移数

可见，正、负离子运动速度的不同决定了正、负离子迁移的电量在通过溶液的总电量中所占的比例不同，也决定了离子迁出相应电极区内物质的量的不同。故有：

$$\frac{\text{阳离子运动速度 } v_+}{\text{阴离子运动速度 } v_-} = \frac{\text{阳离子运载的电量 } Q_+}{\text{阴离子运载的电量 } Q_-} = \frac{\text{阳离子迁出阳极区物质的量}}{\text{阴离子迁出阳极区物质的量}}$$

§ 7.2 离子的迁移数

离子的迁移数

迁移数是表示某种离子迁移的电量与通过溶液的总电量之比。

若溶液中只有一种正离子和一种负离子。

则正离子迁移数 t_+ 表示为：

$$t_+ = \frac{Q_+}{Q_+ + Q_-} = \frac{v_+}{v_+ + v_-} = \frac{I_+}{I_+ + I_-} = \frac{\text{阳离子迁出阳极区物质的量}}{\text{发生电极反应物质的量}}$$

负离子迁移数 t_- 表示为：

$$t_- = \frac{Q_-}{Q_+ + Q_-} = \frac{v_-}{v_+ + v_-} = \frac{I_-}{I_+ + I_-} = \frac{\text{阴离子迁出阳极区物质的量}}{\text{发生电极反应物质的量}}$$

§ 7.2 离子的迁移数

$$t_+ + t_- = 1$$

可见，凡是影响离子运动速度的因素（温度、浓度等）就可能影响离子的迁移数，所以，在给出离子在某种溶液中的迁移数时，应注明溶液的浓度和温度。

电迁移率

离子在电场中的运动速率，除了与离子本性，溶剂性质，浓度，温度等因素有关外，还与电场强度有关。为了便于比较，通常将一定离子在指定溶剂中，电场强度为1伏特/米时（即 $E=1\text{V}\cdot\text{m}^{-1}$ ）的速度称为该离子的电迁移率（离子淌度）。以 μ 表示。

§ 7.2 离子的迁移数

离子B的电迁移率与其在电场强度 E 下的运动速度 v_B 之间的关系：

$$\mu_B = v_B / E$$

电迁移率的单位为 $\text{m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{S}^{-1}$

根据迁移数定义，计算离子的迁移数时，可用 U_+ 和 U_- 代替 v_+ 和 v_- ：

$$t_+ = \frac{U_+}{U_+ + U_-} \quad t_- = \frac{U_-}{U_+ + U_-}$$

虽然电场强度影响离子速度，但并不影响离子迁移数。因为电场强度改变时，正、负离子的速度都按相同比例改变。

§ 7.2 离子的迁移数

2 离子迁移数的测定方法

(1) 希托夫法

根据公式：

$$t_+ = \frac{\text{阳离子迁出阳极区物质的量}}{\text{发生电极反应物质的量}} \quad t_- = \frac{\text{阴离子迁出阴极区物质的量}}{\text{发生电极反应物质的量}}$$

通过实验测定上式中的分子，分母即可算出离子迁移数。此法称为希托夫（Hittorf）法。

← 上一内容

▶ 下一内容

◆ 回主目录

↶ 返回

§ 7.2 离子的迁移数

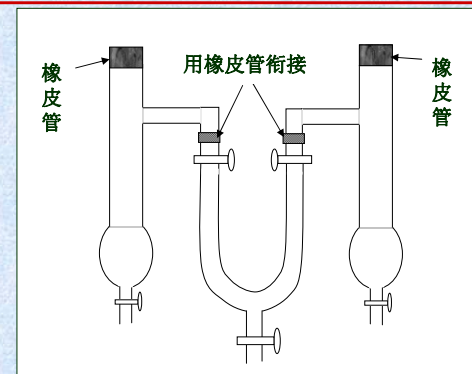
1. 用电量计测定电极反应的物质的量。

2. 阴(阳)离子迁出阴(阳)区物质的量

(i) 先测量电解前溶液的浓度，再测定电解后阳极区或阴极区电解质的物质的量

(ii) 假定溶剂水不迁移。

当二个电极均为惰性电极时，两极区内电解质溶液的浓度均有所下降：



← 上一内容

▶ 下一内容

◆ 回主目录

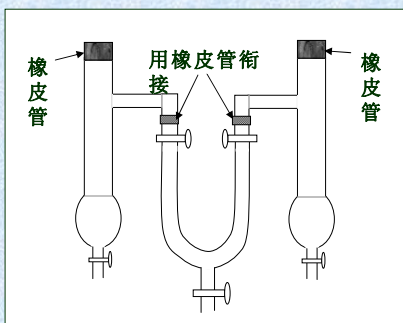
↶ 返回

§ 7.2 离子的迁移数

阳离子迁出阳极区物质的量 = 电解前阳极区电解质的物质的量 - 电解后阳极区电解质的物质的量

当阳极为可溶性电极时，如用两个Ag电极电解AgNO₃溶液时，由于阳极Ag氧化成Ag⁺进入溶液及NO₃⁻的迁入，反而使电解后阳极区AgNO₃浓度有所增加，则

阳离子迁出阳极区物质的量 = 电解前阳极区电解质的物质的量 + 电量计电极反应的物质的量 - 电解后阳极区电解质的物质的量



← 上一内容

▶ 下一内容

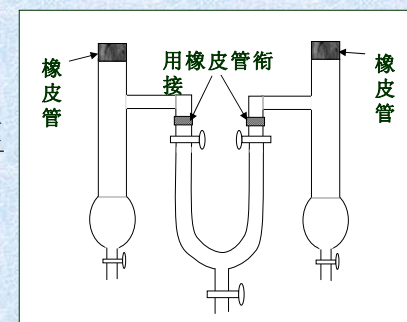
◆ 回主目录

↶ 返回

§ 7.2 离子的迁移数

(iii) 代入下式即可算出t₊

$$t_+ = \frac{\text{阳离子迁出阳极区物质的量}}{\text{发生电极反应物质的量}}$$



← 上一内容

▶ 下一内容

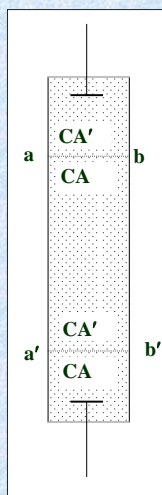
◆ 回主目录

↶ 返回

(2)界面移动法

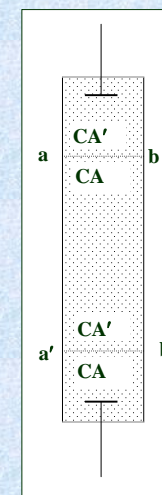
若要测定CA溶液中C⁺离子的迁移数

- (i)将其量于一玻璃管中，然后从上部非常小心地加入C'A溶液作指示液（注意①C'A溶液的密度要小于CA溶液。②且C'⁺离子的移动速度略低于C⁺离子的运动速度。③两者的阴离子要相同）
- (ii)由于两种溶液的折射率不同，而在ab处呈现一清晰界面，通电时此界面会缓缓移动，一段时间后，界面从ab处移至a'b'处。



(2)界面移动法

- (iii)若通过的电量为nF，则有物质的量为t₊n的C⁺离子通过界面a'b'，也就是说，在界面ab与a'b'间的液柱中的全部C⁺离子通过了界面a'b'，设此液柱的体积为V，CA溶液的浓度为C，则： $t_+n=VC$ ， $t_+=VC/n$
- (iv)从样品管直径，ab a'b'的距离可求出V，n由电量计得出，故可算出t₊



§ 7.3 电导、电导率和摩尔电导率

1、定义：

1. 电导——电阻R的倒数，表示导体导电能力大小的物理量，

$$G = \frac{1}{R} \quad R = \rho \cdot \frac{l}{A_s}$$

式中， ρ 为电阻率， l 为导体长度， A_s 为导体的截面积。

1. 电导率（比电导）

$$G = \frac{1}{R} = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{A_s}{l} = \kappa \cdot \frac{A_s}{l}$$

式中， κ 为电导率，等于 $1/\rho$ ，表示当导体的截面积为单位面积，单位长度时的电导。

§ 7.3 电导、电导率和摩尔电导率

2、电解质溶液体系

其电导率为相距单位长度，单位面积的两个平等板电极间充满电解质溶液时的电导，它与电解质浓度有关。

摩尔电导率

定义：某一电解质溶液的电导率与其浓度之比，即

$$\Lambda_m = \kappa / C$$

3、电导的测定

测量电解质溶液的**电导**，实际上是测量其**电阻**。测量溶液的电阻通常是采用**惠斯通电桥**，但不能用**直流电源**，因直流电通过时，由于电解作用使电极附近溶液的浓度改变，并会在电极上析出产物而改变两电极的本质，因此，应采用适当（高）频率的**交流电源**。

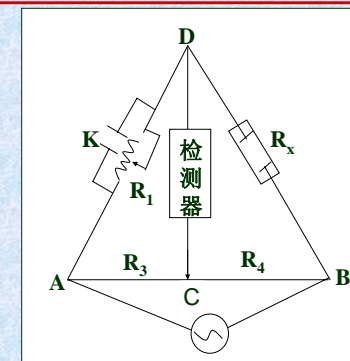
3、电导的测定

如图所示，T为**检零计**，AB为均匀的**滑线电阻**，K为用于抵消电导池电容的**可变电容器**。测定时，接通电源，选择一定的电阻R₁，移动触点C，直至CD间的**电流为零**，这时，**电桥平衡**。

$$\frac{R_1}{R_x} = \frac{R_3}{R_4}$$

故溶液的**电导**为：

$$G_x = \frac{1}{R_x} = \frac{R_3}{R_4} \times \frac{1}{R_1} = \frac{AC}{CB} \times \frac{1}{R_1}$$



3、电导的测定

待测溶液的**电导**为：

$$\kappa = G_x \times \frac{l}{A_s} = \frac{1}{R_x} \times \frac{l}{A_s} = \frac{1}{R_x} \times K_{cell}$$

对于一个固定的电导池，l和A_s都是**定值**，故比值l/A_s为一常数（系数），此常数称为**电导池常数**。

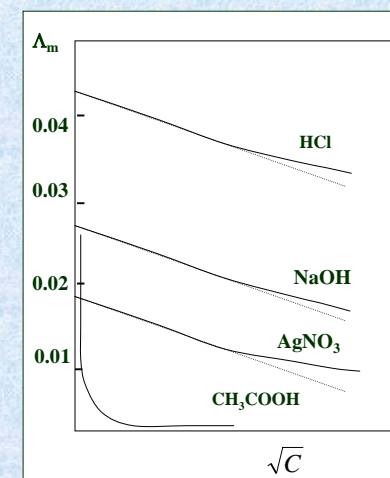
用来测定**电导池常数**的溶液通常是KCl水溶液，因**不同浓度**的KCl水溶液的**电导率**的数据可在手册中查到。

3.摩尔电导率与浓度的关系

柯尔劳施提出：在很稀的溶液中，**强电解质**的摩尔电导率与其浓度的**平方根成线性关系**

$$\Lambda_m = \Lambda_m^\infty - A\sqrt{C}$$

式中，Λ_m[∞]是C→0时的摩尔电导率，称为**无限稀释时的摩尔电导率**，亦称为**极限摩尔电导率**。

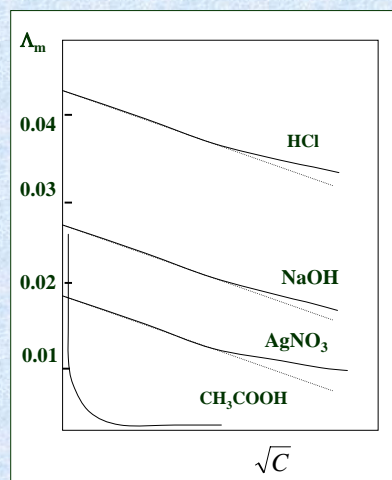


3. 摩尔电导率与浓度的关系

①从图可见，无论是**强电解质**或是**弱电解质**其摩尔电导率均随溶液的**稀释而增大**。

②对**强电解质**：

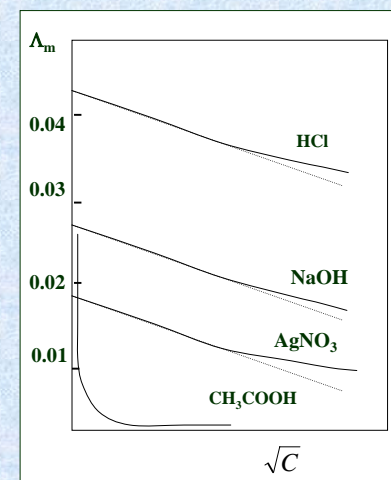
浓度降低，摩尔电导率增大（线性关系），因随着浓度的降低，离子间引力减小，离子运动速度增加，故摩尔电导率增大。



3. 摩尔电导率与浓度的关系

③对于**弱电解质**

浓度降低，摩尔电导率增大（非线性关系），在极稀时，随着浓度降低，摩尔电导率急剧增加，因为弱电解质的解离度随溶液的稀释而增加，因此，浓度越低离子越多，摩尔电导率也越大，如图所示，弱电解质的无限稀释时的摩尔电导率无法用外推法求得。



4. 离子独立运动定律和离子的摩尔电导率

(1) 离子独立运动定律

柯尔劳施研究了大量的**强电解质**溶液后，认为：在无限稀释溶液中，离子彼此**独立运动**，互不影响，无限稀释电解质的摩尔电导率等于无限稀释时阴、阳离子的摩尔电导率之和。

$$C_{v_+} A_{v_-} \rightarrow v_+ C^{Z+} + v_- A^{Z-} \quad \Lambda_m^\infty = v_+ \Lambda_{m,+}^\infty + v_- \Lambda_{m,-}^\infty$$

式中 Λ_m^∞ , $\Lambda_{m,+}^\infty$, $\Lambda_{m,-}^\infty$ ，分别表示无限稀释时电解质，阳离子及阴离子的摩尔电导率。

根据离子独立运动定律，可以应用**强电解质**无限稀释摩尔电导率来计算**弱电解质**无限稀释摩尔电导率

4. 离子独立运动定律和离子的摩尔电导率

例：弱电解质 CH_3COOH 的无限稀释摩尔电导率可由强电解质 HCl , CH_3COONa , NaCl 的无限稀释摩尔电导率来计算。

$$\text{因：} \quad \Lambda_m^\infty(\text{CH}_3\text{COOH}) = \Lambda_m^\infty(\text{H}^+) + \Lambda_m^\infty(\text{CH}_3\text{COO}^-)$$

$$\text{可由：} \quad \Lambda_m^\infty(\text{HCl}) = \Lambda_m^\infty(\text{H}^+) + \Lambda_m^\infty(\text{Cl}^-)$$

$$\Lambda_m^\infty(\text{CH}_3\text{COONa}) = \Lambda_m^\infty(\text{Na}^+) + \Lambda_m^\infty(\text{CH}_3\text{COO}^-)$$

$$\Lambda_m^\infty(\text{NaCl}) = \Lambda_m^\infty(\text{Na}^+) + \Lambda_m^\infty(\text{Cl}^-)$$

$$\text{故有：} \quad \Lambda_m^\infty(\text{CH}_3\text{COOH}) = \Lambda_m^\infty(\text{HCl}) + \Lambda_m^\infty(\text{CH}_3\text{COONa}) - \Lambda_m^\infty(\text{NaCl})$$

4. 离子独立运动定律和离子的摩尔电导率

(2) 无限稀释时离子的摩尔电导率

电解质的摩尔电导率是阴、阳离子摩尔电导率贡献的总和，故离子的迁移数也可以看做是某种离子的摩尔电导率占电解质的摩尔电导率的分数的。

在无限稀释时
$$t_+^\infty = \frac{\nu_+ \Lambda_{m,+}^\infty}{\Lambda_m^\infty} \quad t_-^\infty = \frac{\nu_- \Lambda_{m,-}^\infty}{\Lambda_m^\infty}$$

可见，用实验求得的某强电解质的 Λ_m^∞ 及该电解质的 t_+^∞ 、 t_-^∞ 即可求出 $\Lambda_{m,+}^\infty$ 、 $\Lambda_{m,-}^\infty$

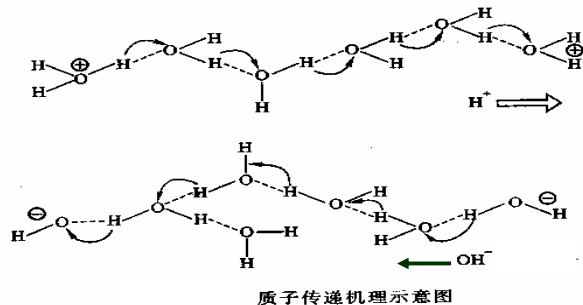
4. 离子独立运动定律和离子的摩尔电导率

离子摩尔电导率的写法

习惯上，将一个电荷数为 z_B 的离子的 $1/z_B$ 作为基本单元，如 K^+ ， $\frac{1}{2}Mg^{2+}$ ， $\frac{1}{3}Al^{3+}$ ，相应的离子摩尔电导率分别为 $\Lambda_m(K^+)$ ， $\Lambda_m(\frac{1}{2}Mg^{2+})$ ， $\Lambda_m(\frac{1}{3}Al^{3+})$ ，因为1mol这样的单元的不同离子均含有1mol的基本电荷，故相当于摩尔电荷电导率。

4. 离子独立运动定律和离子的摩尔电导率

从P12的表7.3.2中可见， H^+ 和 OH^- 的无限稀释时的摩尔电导率，均远较其它离子为大，这一现象可用格鲁萨斯导电机理加以说明



4. 离子独立运动定律和离子的摩尔电导率

在水溶液中水分子间存在着氢键，这使 H^+ 离子传递正电荷和 OH^- 传递电子的过程不必直接通过离子的迁移而是通过氢键传递来实现，如上图所示，在电场作用下水分子基本上是定向排列， OH^- 通过氢键将电子朝正极方向传递，这种传递方式的速度显然比直接迁移快得多，如果不是传递后分子需要重排才能实现下一次传递，则速度将会更快。

5. 电导测定的应用

1. 计算弱电解质的解离度及解离常数

因弱电解质只有部分电离，对电导有贡献的仅仅是已电离的部分，溶液中离子浓度又很低，可以认为已电离出的离子可应用独立运动定律，故近似有

$$\Lambda_m = \alpha \Lambda_m^\infty \quad \alpha = \frac{\Lambda_m}{\Lambda_m^\infty}$$

或者：
$$\frac{\Lambda_m}{\Lambda_m^\infty} = \frac{\alpha(U_+ + U_-)}{U_+^\infty + U_-^\infty} \approx \alpha$$

设 $(U_+ + U_-) = (U_+^\infty + U_-^\infty)$ ，对于弱电解质这种近似方法在浓度不太大时，误差不大。

4. 离子独立运动定律和离子的摩尔电导率

2. 计算难溶盐的溶解度和溶度积

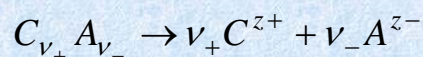
溶解度的测定实质上是确定饱和溶液的浓度。难溶盐溶解度很小，饱和溶液浓度极稀，对于其摩尔电导率可以近似地用无限稀释时的摩尔电导率表示，由无限稀释时的离子摩尔电导率计算

$$\Lambda_m \approx \Lambda_m^\infty = \nu_+ \Lambda_{m,+}^\infty + \nu_- \Lambda_{m,-}^\infty \quad C = \frac{\kappa}{\Lambda_m} = \frac{\kappa}{\Lambda_m^\infty}$$

式中C为饱和溶液的浓度（mol m³），故在测得饱和溶液的电导率后，由上式可求出C，进而计算溶度积K_{sp}。在这类情况下，溶液的电导率往往很小，必须考虑水的电导率，并从实验数据中扣除。

§ 7.4 电解质的平均离子活度因子及德拜—休克尔极限公式

1. 平均离子活度和平均离子活度因子
电解质在水溶液中解离成阴，阳离子。



因 $Z_+ > 0, Z_- < 0, \nu_+ Z_+ + \nu_- Z_- = 0$

整体电解质的化学势 μ 可表示为：

$$\mu = \nu_+ \mu_+ + \nu_- \mu_-$$

若电解质的质量摩尔浓度为 b ，则有

$$b_+ = \nu_+ b \quad ; \quad b_- = \nu_- b$$

§ 7.4 电解质的平均离子活度因子及德拜—休克尔极限公式

阴，阳离子的活度和活度因子为：

$$a_+ = \gamma_+ b_+ / b^\theta \quad ; \quad a_- = \gamma_- b_- / b^\theta$$

将化学势的表达式用于两种离子

$$\mu_+ = \mu_+^\theta + RT \ln a_+ = \mu_+^\theta + RT \ln(\gamma_+ b_+ / b^\theta)$$

$$\mu_- = \mu_-^\theta + RT \ln a_- = \mu_-^\theta + RT \ln(\gamma_- b_- / b^\theta)$$

将这二式代入电解质的化学势表达式

$$\begin{aligned} \mu &= \nu_+ \mu_+ + \nu_- \mu_- \\ &= \nu_+ \mu_+^\theta + \nu_+ RT \ln(\gamma_+ b_+ / b^\theta) + \nu_- \mu_-^\theta + \nu_- RT \ln(\gamma_- b_- / b^\theta) \end{aligned}$$

令：
$$\mu^\theta = \nu_+ \mu_+^\theta + \nu_- \mu_-^\theta$$

$$\begin{aligned}\mu &= \mu^\theta + RT \ln(\gamma_+ b_+ / b^\theta)^{\nu_+} + RT \ln(\gamma_- b_- / b^\theta)^{\nu_-} \\ &= \mu^\theta + RT \ln[\gamma_+^{\nu_+} \gamma_-^{\nu_-} (b_+ / b^\theta)^{\nu_+} (b_- / b^\theta)^{\nu_-}] \\ &= \mu^\theta + RT \ln(a_+^{\nu_+} \cdot a_-^{\nu_-})\end{aligned}$$

因为在电解质溶液中，阴、阳离子是**同时存在**的，尚无实验方法可测定**单个离子**的活度及活度因子，而**平均离子活度**及**平均离子活度因子**是可以通过**实验**求出的，所以需要引入**平均离子活度**及**平均离子活度因子**的概念

令： $\nu = \nu_+ + \nu_-$

定义**平均离子活度**为：
$$a_{\pm} = (a_+^{\nu_+} \cdot a_-^{\nu_-})^{1/\nu}$$

定义**平均离子活度因子**：
$$\gamma_{\pm} = (\gamma_+^{\nu_+} \cdot \gamma_-^{\nu_-})^{1/\nu}$$

定义**平均离子质量摩尔浓度**：
$$b_{\pm} = (b_+^{\nu_+} \cdot b_-^{\nu_-})^{1/\nu}$$

故有： $\mu = \mu^\theta + RT \ln(a_{\pm}^{\nu}) = \mu^\theta + RT \ln[\gamma_{\pm}^{\nu} (b_{\pm} / b^\theta)^{\nu}]$

式中： $a_{\pm} = \gamma_{\pm} b_{\pm} / b^\theta$ ；当 $b \rightarrow 0$ 时， $\gamma_{\pm} \rightarrow 1$

整体电解质活度为 a ，则电解质的化学势为：

$$\mu = \mu^\theta + RT \ln a \quad \text{其中：} \quad a = a_{\pm}^{\nu} = a_+^{\nu_+} \cdot a_-^{\nu_-}$$

←上一内容

→下一内容

◆回主目录

↶返回

←上一内容

→下一内容

◆回主目录

↶返回

2、离子强度

① 电解质的 γ_{\pm} 与溶液的质量摩尔浓度 b 有关，在**稀溶液**范围内， γ_{\pm} 随着 b 的**降低而增大**。（与浓度有关）

① 在**稀溶液**范围内，对**相同价型**的电解质，当 b **相同** 时，其 γ_{\pm} 近似**相等**，而**不同价型**的电解质，虽 b **相同**，其 γ_{\pm} 并不相同，**高价型**电解质的 γ_{\pm} **较小**。（与价数有关）

在此基础上，路易斯（Lewis）根据实验结果总结出，在稀溶液范围内，一定价型电解质的**平均离子活度**与**离子强度** I 的关系为：

$$\lg \gamma_{\pm} \propto \sqrt{I}$$

$$I = \frac{1}{2} \sum b_B Z_B^2$$

离子强度：

←上一内容

→下一内容

◆回主目录

↶返回

3、德拜—休克尔极限公式

1923年德拜和休克尔提出了解释**稀溶液**性质的强电解质离子互吸理论（非缔合式电解质理论）：假定强电解质完全电离，并认为溶液中离子间的相互作用中，只有**库仑力**起主要作用，并提出了**离子氛**的概念。

(1) 离子氛

在溶液中有**二种**类型的相互作用力

(i) **库仑力**：**同性**离子**相斥**，**异性**离子**相吸**，离子在静电作用下，趋于如同离子晶体那样规则地排列。

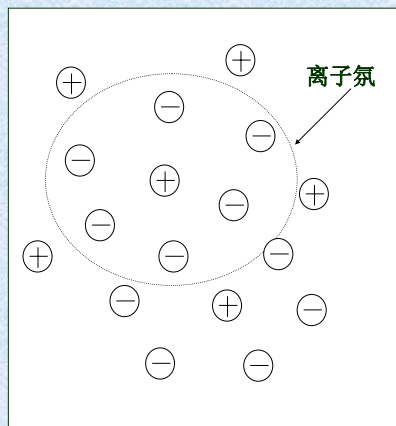
←上一内容

→下一内容

◆回主目录

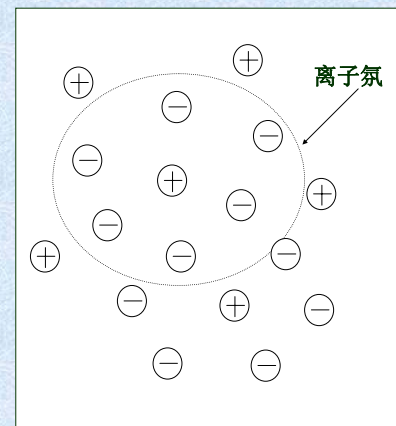
↶返回

(ii) 热运动：离子的热运动则力图使它们均匀地分散在溶液中这两种运动相互作用的结果，使得某个离子（中心离子）的周围好像是被一层异号离子所包围着，这层异号电荷的总电荷在数值上等于中心离子的电荷，统计的看，这层异号电荷是球形对称的，这层电荷所构成球体称为离子氛。



⏪ 上一内容 ⏩ 下一内容 🏠 回主目录 ↩ 返回

由于中心离子与离子氛的电荷大小相等，荷号相反，所以将它们作为一个整体来说，是电中性的，这个整体与溶液中的其它部分之间不再存在着静电作用，因此，根据球形对称的离子氛，就可以形象地将溶液中的静电作用完全归结为中心离子与离子氛之间的作用。使问题和理论推导大大地简化了。



⏪ 上一内容 ⏩ 下一内容 🏠 回主目录 ↩ 返回

3、德拜—休克尔极限公式

德拜—休克尔通过上述的简化处理，并引入一些适当假设，推导出稀溶液中的单个离子活度因子公式

$$\lg \gamma_+ = -AZ_+^2 \sqrt{I}$$

$$\lg \gamma_- = -AZ_-^2 \sqrt{I}$$

$$\lg \gamma_{\pm} = -AZ_{\pm} |Z_{\pm}| \sqrt{I}$$

$$A = \frac{(2\pi L\rho)^{1/2} e^3}{2.303(4\pi\epsilon_0\epsilon_r KT)^{3/2}}$$

L—阿伏加德罗常数， ρ 纯溶剂的密度， ϵ_0 真空中的介电常数， ϵ_r 溶剂的相对介电常数，K玻尔兹曼常数。

⏪ 上一内容 ⏩ 下一内容 🏠 回主目录 ↩ 返回

在25℃的水溶液中， $A=0.509(\text{mol}^{-1}\cdot\text{Kg}^{-1})^{-1/2}$

此公式之所以称为极限公式，是因为推导过程中的一些假设只有在很稀溶液中才能成立，故该公式只适用于稀溶液。

从上面的公式可见，在一定温度水溶液中，离子的平均活度系数只取决于溶液的离子强度及电解质的价型。对同一价型的电解质溶液而言，其离子平均活度系数只随溶液的离子强度而改变，与电解质的性质无关。

⏪ 上一内容 ⏩ 下一内容 🏠 回主目录 ↩ 返回

§ 7.5可逆电池及其电动势的测定

原电池是利用电极上的氧化还原反应实现化学能转化为电能的装置。

1、可逆电池

可逆电池必须具备以下的条件

(1) 电极必须是可逆的

当相反方向的电流通过电极时，电极反应必须随之逆向进行，电流停止，反应亦停止。

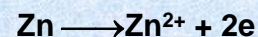
(2) 要求通过电极的电流无限小，电极反应在接近电化学平衡的条件下进行。

(3) 在电池中所进行的其它的过程也必须是可逆的。

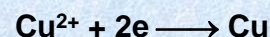
§ 7.5可逆电池及其电动势的测定

丹尼尔 (Daniel) 电池：铜—锌电池

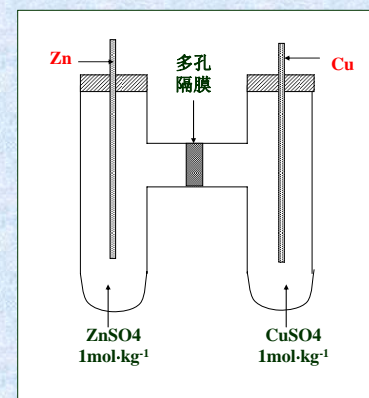
阳极 (负极, 锌电极) —— 氧化



阴极 (正极, 铜电极) —— 还原



多孔隔膜允许离子通过，但防止两种溶液由于相互扩散而完全混合。

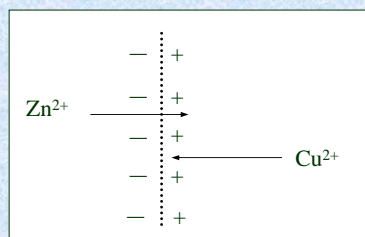
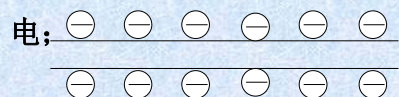


§ 7.5可逆电池及其电动势的测定

其机理为：(1) 刚开始时，离子会通过多孔隔膜，但由于离子的迁移速率不同，在隔板处会形成扩散双电层。从而阻碍了离子的进一步通过（离子还是会通过）。

(2) 多孔隔膜一般是采用多孔烧结

玻璃，其孔的表面一般是带负电；



会妨碍正、负离子的迁移。

(3) 多孔隔膜的孔是弯弯曲曲的，也会妨碍正、负离子的迁移速率。

(4) 由于 $I \rightarrow 0$ ，正、负离子的迁移速率很慢。

所以，多孔隔膜会防止机械的混合，但离子仍可通过隔膜进行扩散。

§ 7.5可逆电池及其电动势的测定

3. 用实线“|”表示相与相之间的界面

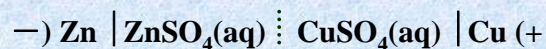
用虚线“⋮”表示可混液相之间的界面

用双虚线“⋮⋮”表示已加入盐桥而液体接界电势已经消除后液体之间的界面。

注：在原电池表示式中可将“+”“-”号省略。

丹尼尔电池的电极反应虽然具可逆性，但因液体交界处的扩散是不可逆的，故严格讲，双液电池均为不可逆电池。若不考虑液体交界处的不可逆性。在可逆充、放电的条件下，可将丹尼尔电池近似按可逆电池处理。

此电池可用图式表示：



原电池图式书写的规定：

1. 阳极（负极）写在左边，阴极（正极）写在右边
2. 按实际顺序用化学式从左到右依次排列出各个相的组成和相态（气、固、液）

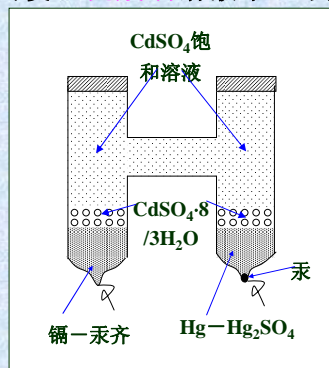
§ 7.5可逆电池及其电动势的测定

2、韦斯顿标准电池

它是一种高度可逆的电池。

阳极——含有W(Cd)=12.5%的镉汞齐，将其浸入硫酸镉溶液中，该溶液为 $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$ 晶体的饱和溶液

阴极——汞与硫酸亚汞的糊状体。此糊状体也浸在硫酸镉的饱和溶液中，为使引出的导线与糊状体接触紧密，在糊状体的下面放少许汞。

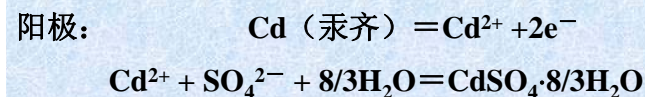


韦斯顿标准电池的图式为：



注：右边没有写 $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$ ，这是由于它没有参与电极反应，故可不写。

此电池的电极反应及电池反应为：



§ 7.5可逆电池及其电动势的测定

阴极: $\text{Hg}_2\text{SO}_4(\text{s}) + 2\text{e}^- = 2\text{Hg}(\text{l}) + \text{SO}_4^{2-}$

电池反应: $\text{Cd}(\text{汞齐}) + \text{Hg}_2\text{SO}_4(\text{s}) + 8/3\text{H}_2\text{O} = \text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O} + 2\text{Hg}(\text{l})$

韦斯顿标准电池的最大优点是电动势稳定, 随温度改变很小。

除了上述的饱和韦斯顿标准电池外, 还有不饱和韦斯顿标准电池,

其电动势受温度影响更小

韦斯顿标准电池的主要用途是配合电位计测定原电池的电动势。

← 上一内容

▶ 下一内容

◆ 回主目录

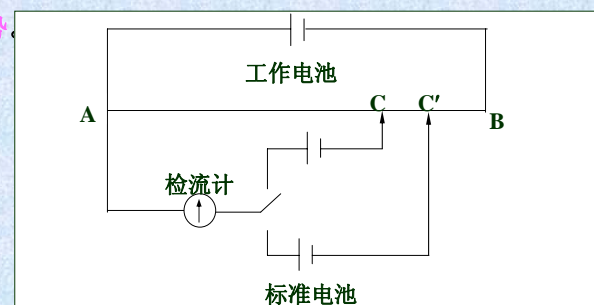
↶ 返回

§ 7.5可逆电池及其电动势的测定

3、电池电动势的测定

原电池电动势是在电池的电流趋于零的情况下两极之间的电势差。

因有电流通过电极时, 极化作用的存在将无法测得可逆电池的电动势。



← 上一内容

▶ 下一内容

◆ 回主目录

↶ 返回

§ 7.5可逆电池及其电动势的测定

它是常采用的测量电池电动势的方法。

原理: 是用一个方向相反、数值相同的电动势来对抗待测电池的电动势, 使电路中没有电流通过。

如图所示, 工作电池经AB构成一个通路, 在均匀滑动电阻AB上产生均匀电势降。待测电池的正极连接电钥, 经检流计和工作电池的正极相连, 负极连接到一个滑动接触点C上, 这样就在待测电池的外电路中加入了一个方向相反的电势差, 它的大小由滑动接触点的位置决定。通过改变滑动接触点的位置(设为C点)使检流计中无电流, 则待测电池的电动势恰为AB段的电势差所完全抵消。

← 上一内容

▶ 下一内容

◆ 回主目录

↶ 返回

§ 7.5可逆电池及其电动势的测定

为了求AC段的电势差, 可将电钥相连。因标准电池的电动势 E_N 是已知的, 而且保持恒定。用同样的方法可以找出检流计中无电流通过的另一点 C' , AC' 段的电势差就等于 E_N 。因电势差与电阻线的长度成正比, 故待测电池的电动势为:

$$E_x = E_N \cdot \frac{AC}{AC'}$$

← 上一内容

▶ 下一内容

◆ 回主目录

↶ 返回

§ 7.6原电池热力学

原电池热力学建立了可逆电池的电动势与相应的电池反应的热力学函数变之间的关系。因而可以通过对可逆电池电动势的精确测量来确定电池反应的热力学函数变。

1、由可逆电池电动势计算电池反应的摩尔吉布斯函数变

若电池可逆放电时，可逆电功等于电池的电动势E与电量的乘积。根据法拉第定律，电量 $dQ=ZF d\xi$ ，故可逆电功为：

$$\delta W_r' = -(ZF d\xi)E \quad (\text{体系对环境做工为负值})$$

§ 7.6原电池热力学

因恒温恒压下，电池反应的 $\Delta_r G = W_r'$ ，故

$$d\Delta_r G = -ZF E d\xi$$

此式除以反应进度微变 $d\xi$ ，即得电池反应的摩尔反应吉布斯函数变。

$$\Delta_r G_m = \left(\frac{\partial \Delta_r G}{\partial \xi} \right)_{T,P} = -ZFE$$

可见，若一化学反应 $d\Delta_r G_m < 0$ ， $E > 0$ ，说明自发的化学反应在恒温恒压下，在原电池中可逆进行时，吉布斯函数的减少全部转化为对环境所作的电功。

←上一内容

→下一内容

◆回主目录

↶返回

←上一内容

→下一内容

◆回主目录

↶返回

§ 7.6原电池热力学

反应性质	$\Delta_r G_m$ 符号	E符号
自发	-	+
非自发	+	-
平衡	0	0

§ 7.6原电池热力学

2、由原电池电动势的温度系数计算电池反应的摩尔熵变

$$\left(\frac{\partial \Delta_r G_m}{\partial T} \right)_P = -\Delta_r S_m$$

$$\Delta_r G_m = -ZFE$$

$$\Delta_r S_m = ZF \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P$$

式中， $(\partial E / \partial T)_P$ 称为原电池电动势的温度系数。表示恒压下电动势随温度的变化率，其值可通过实验测定一系列不同温度下的电动势求得。

←上一内容

→下一内容

◆回主目录

↶返回

←上一内容

→下一内容

◆回主目录

↶返回

§ 7.6原电池热力学

3、由电池电动势及电动势温度系数计算电池反应的摩尔焓变

$$\Delta_r G_m = \Delta_r H_m - T\Delta_r S_m = \Delta_r H_m + T\left(\frac{\partial \Delta_r G_m}{\partial T}\right)_P$$

即得:

$$\Delta_r H_m = -ZFE + ZFT\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P$$

从上式计算出来的 $\Delta_r H_m$ 是该反应在**没有非体积功**情况下进行时的**恒温恒压反应热**。由于能够**精确地测量**电池的电动势，故按上式计算出来的 $\Delta_r H_m$ **比用量热法测得的更准确**。

§ 7.6原电池热力学

4、计算原电池可逆放电时的反应热 Q_r

$$Q_r = T\Delta S \quad \Delta_r S_m = ZF\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P \quad Q_{r,m} = ZFT\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P$$

由上式可见，在**恒温下电池可逆放电**时:

- (i) $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P = 0$, $Q_r = 0$ 电池**不吸热也不放热**
- (ii) $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P > 0$, $Q_r > 0$ 电池从环境**吸热**
- (iii) $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P < 0$, $Q_r < 0$ 电池向环境**放热**

§ 7.6原电池热力学

5、能斯特方程

对于化学反应: $0 = \sum_B \nu_B B$

$$\text{有: } \Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\theta + RT \ln \prod_B \left(\tilde{P}_B / P^\theta\right)^{\nu_B} \quad (\text{气相反应})$$

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\theta + RT \ln \prod_B a_B^{\nu_B} \quad (\text{凝聚相反应})$$

上面的式子适用于**各类反应**，也适用于电池反应

(**状态函数**只取决于**始终态**，因电池反应与一般反应的区别仅为**过程不同**，而**始终态可以完全相同**，因而**等温反应方程适用于各类反应**。

§ 7.6原电池热力学

若系统中参加反应的**各组成**均处于各自的**标准态**。电池反应的摩尔吉布斯函数变 $\Delta_r G_m$ 就等于反应的**标准摩尔吉布斯函数变**。

$$\text{根据 } \Delta_r G_m = -ZFE$$

$$\text{则有 } \Delta_r G_m^\theta = -ZFE^\theta$$

$$\text{由 } \Delta_r G_m = -ZFE$$

$$\text{则有 } E = -\frac{\Delta_r G_m}{ZF} = -\frac{1}{ZF} \left(\Delta_r G_m^\theta + RT \ln \prod_B a_B^{\nu_B} \right)$$

$$= -\frac{\Delta_r G_m^\theta}{ZF} - \frac{RT}{ZF} \ln \prod_B a_B^{\nu_B}$$

此式称为**能斯特(Nernst)方程**

§ 7.6原电池热力学

它表明一定温度下可逆电池的电动势与参加电池反应各组分的活度、分压力之间的关系。

在25°C时 $\frac{RT}{F} \ln 10 = 0.05916 \text{ V}$

于是，在25°C时的能斯特（Nernst）方程可写为：

$$E = E^\theta - \left(\frac{0.05916}{Z} \lg \prod_B a_B^{\nu_B} \right)$$

当电池反应达到平衡时， $\Delta_r G_m = 0$ ， $E = 0$ 于是：

$$0 = E^\theta - \frac{RT}{ZF} \ln \prod_B a_B^{\nu_B}$$

←上一内容 ▶下一内容 ◀回主目录 ▶返回

§ 7.6原电池热力学

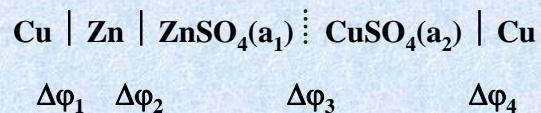
$$E^\theta = \frac{RT}{ZF} \ln \prod_B a_B^{\nu_B} (\text{平衡}) = \frac{RT}{ZF} \ln K^\theta$$

式中 K^θ ——电池反应的标准平衡常数

←上一内容 ▶下一内容 ◀回主目录 ▶返回

§ 7.5电极电势和液体接界电势

由对消法所测原电池电动势实际上等于构成电池的各相界面上所产生的电势差的代数和。如以Cu为导线的丹尼尔电池为例：



于是： $E = \Delta\phi_1 + \Delta\phi_2 + \Delta\phi_3 + \Delta\phi_4$

式中： $\Delta\phi_1$ ——金属接触电势，金属Zn与Cu之间的电势差。

$\Delta\phi_2$ ——阳极电势差，即Zn与ZnSO₄溶液间的电势差

$\Delta\phi_3$ ——液体接界电势（扩散电势），即ZnSO₄溶液与CuSO₄溶液间的电势差。

←上一内容 ▶下一内容 ◀回主目录 ▶返回

§ 7.5电极电势和液体接界电势

$\Delta\phi_3$ ——阴极电势差，即Cu与CuSO₄溶液间的电势差

$\Delta\phi_1$ 、 $\Delta\phi_2$ 、 $\Delta\phi_3$ 、 $\Delta\phi_4$ 都不能分别直接由实验测定，能够直接测定的是这些量的代数和，即电池的电动势。

电势的变化情况：

沿着电池内部由正极至负极，电势逐步下降

$$\Delta\phi_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}} > \Delta\phi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Zn}^{2+}} > \Delta\phi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} > \Delta\phi_{\text{Zn}/\text{Cu}}$$

←上一内容 ▶下一内容 ◀回主目录 ▶返回

§ 7.5 电极电势和液体接界电势

$$E(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = E^\theta(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a(\text{Zn})}{a(\text{Zn}^{2+})}$$

可见，对于任一电极的电极电势，能斯特方程可表示为：

$$E(\text{电极}) = E^\theta(\text{电极}) - \frac{RT}{2F} \ln \prod_{B(\text{电极})} \{a_{B(\text{电极})}\}^{\nu_{B(\text{电极})}}$$

式中 $a_{B(\text{电极})}$ —— 为电极发生还原反应时物质 B(电极)的活度。

$\nu_{B(\text{电极})}$ —— 为其化学计量数

Z —— 为电极反应的转移电子数

在 P29, 表 7.7.1 列出了 25°C 时水溶液中一些电极的标准电极电势：

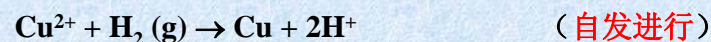
← 上一内容 ▶ 下一内容 ◆ 回主目录 ↻ 返回

§ 7.5 电极电势和液体接界电势

- (1) 由电极电势定义可知，待测电极总是作为阴极，故相应的电极反应为还原反应，因此所定义的电极电势为还原电极电势。其电极电势均写为：



- (2) 若 $E^\theta(\text{电极})$ 为正值。 $\Delta G_m^\theta(T, P) = -ZFE^\theta < 0$ 表示当各反应组分均处于标准态时，与标准氢电极（阳极）所组成的电池反应能自发进行。如 $E^\theta(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0.3400 \text{ V}$ ，则 $\Delta G_m^\theta(T, P) < 0$ 表示当各反应组分均处于标准态时，电池反应：



← 上一内容 ▶ 下一内容 ◆ 回主目录 ↻ 返回

§ 7.5 电极电势和液体接界电势

- (3) 若 $E^\theta(\text{电极})$ 为负值。如 $E^\theta(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0.7630 \text{ V}$ ，则，表示当各反应组分均处于标准态时，电池反应：



说明在该条件下， H_2 不能还原 Zn^{2+} ，而其逆反应则能自发进行。也就是说，电池自然发电时，锌电极上实际进行的不是还原反应，而是氧化反应。

由此可见，还原电极电势的高低，为该电极氧化态物质获得电子被还原成还原态物质这一反应趋势大小的量度。

← 上一内容 ▶ 下一内容 ◆ 回主目录 ↻ 返回

§ 7.5 电极电势和液体接界电势

由任意两个电极构成的电池，其电动势 E 等于阴极电极电势与阳极电极电势之差。

$$E = E_{\text{右}} - E_{\text{左}}$$

$$E^\theta = E_{\text{右}}^\theta - E_{\text{左}}^\theta$$

若 $E > 0$ ，则表明在该条件下电池反应能自发进行。

← 上一内容 ▶ 下一内容 ◆ 回主目录 ↻ 返回

§ 7.5 电极电势和液体接界电势

标准电极电势 E^θ 的测定

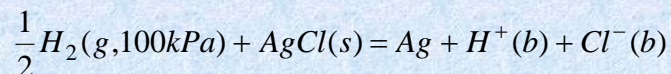
以氢——氯化银电极构成的单液电池（无液体接触电势）为例：



电极反应为： 阳极： $\frac{1}{2}\text{H}_2(\text{g}, 100\text{kPa}) \rightarrow \text{H}^+(\text{b}) + \text{e}^-$

阴极： $\text{AgCl}(\text{s}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag} + \text{Cl}^-(\text{b})$

电池反应为：



← 上一内容

→ 下一内容

◆ 回主目录

↶ 返回

§ 7.5 电极电势和液体接界电势

能斯特方程为：

$$E = E^\theta - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a(\text{Ag}) \cdot a(\text{H}^+) \cdot a(\text{Cl}^-)}{a(\text{AgCl}) \cdot [f(\text{H}_2)/P^\theta]^{1/2}}$$

式中，Ag、AgCl 均为纯固体，活度为1，氢气的分压为100kPa，压力较低，其逸度可近似等于分压力，即 $f(\text{H}_2)/P^\theta \approx P(\text{H}_2)/P^\theta = 1$

故有：

$$E = E^\theta - \frac{RT}{F} \ln [a(\text{H}^+) \cdot a(\text{Cl}^-)] = E^\theta - \frac{RT}{F} \ln a_{\pm}^2$$

← 上一内容

→ 下一内容

◆ 回主目录

↶ 返回

§ 7.5 电极电势和液体接界电势

根据： $a(\text{H}^+) \cdot a(\text{Cl}^-) = a_{\pm}^2 = \gamma_{\pm}^2 (b/b^\theta)^2$

于是： $E = E^\theta - \frac{2RT}{F} \ln [\gamma_{\pm} (b/b^\theta)]$

移项： $E + \frac{2RT}{F} \ln (b/b^\theta) = E^\theta - \frac{2RT}{F} \ln \gamma_{\pm}$

因为： $\ln \gamma_{\pm} = -AZ_+ |Z_-| \sqrt{I} = -AZ_+ |Z_-| \sqrt{b_B}$

$$I = \frac{1}{2} \sum_B b_B Z_B^2 = b_B \quad (\text{对于} 1-1 \text{型电解质})$$

则有： $E + \frac{2RT}{F} \ln (b/b^\theta) = E^\theta - \frac{2RT}{F} \cdot A \cdot Z_+ \cdot |Z_-| \cdot b^{1/2}$

← 上一内容

→ 下一内容

◆ 回主目录

↶ 返回

§ 7.5 电极电势和液体接界电势

可见：

(1) 测定一系列不同浓度 b 的HCl溶液的电动势，然后算出

$E + \frac{2RT}{F} \ln (b/b^\theta)$ 值，再与 $b^{1/2}$ 作图，应为一一直线（稀溶液），其截距为 E^θ 。

(2) 若已知 E^θ ，将不同浓度 b 下测得的 E 代入上式，可求出各浓度下HCl的离子平均活度系数 γ_{\pm} 、 a_{\pm} 。

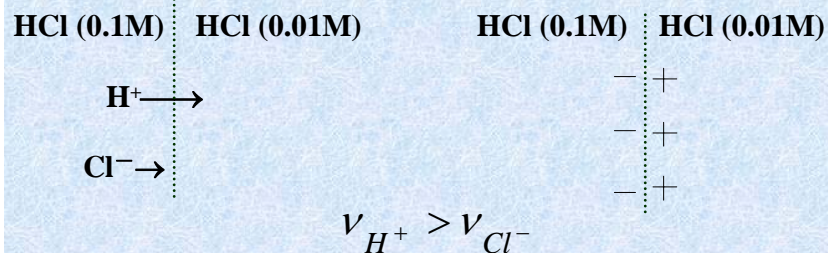
← 上一内容

→ 下一内容

◆ 回主目录

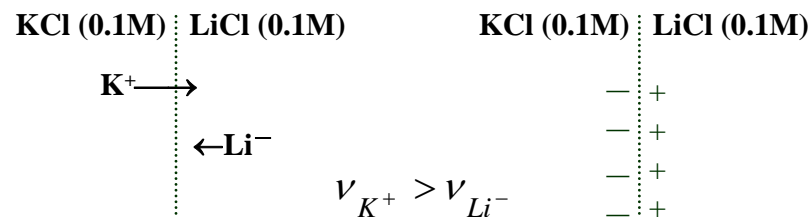
↶ 返回

§ 7.5 电极电势和液体接界电势



电势差的产生一方面使 H^+ 运动速度降低，另一方面使 Cl^- 运动速度增加，最后达到稳定状态，两种离子以相同的速度通过界面，电势差保持恒定，这就是液体接界电势。

对于两种性质不同，而浓度相同的电解质溶液的情况也是一样。



虽然， K^+ 、 Li^+ 、 Cl^- 都会穿过界面进行扩散。但因各处 Cl^- 相同，净结果，隔膜两边的 Cl^- 并不为此而起变化。可是 K^+ 和 Li^+ 的扩散结果就不一样，经过扩散之后，必有一些 K^+ 自左边溶液迁移

到右边来；同时，也有一些 Li^+ 自右边溶液迁移到左边来。正是由于 $V_{K^+} > V_{Li^-}$ ，故在一定时间内，右迁的 K^+ 必比左迁的 Li^+ 多。于是造成了右边溶液的正离子过剩，而左边溶液的则负离子过剩。又由于静电吸引的缘故，这些过剩的正、负离子势将集中于界面两侧并形成双电层。双电层形成后，妨碍了离子继续扩散最后达到稳态（即 K^+ 和 Li^+ 以同样速度），并建立一定的界面电势差，即液体接界电势。

§ 7.5 电极电势和液体接界电势

浓差电池的例子：

一) $AgNO_3(a_1) \parallel AgNO_3(a_2)$ (+)

在可逆情况下有 nF 的电量通过液体接触面，则有电功

$$W'_R = \Delta G = -nFE(\text{液界})$$

由于通过的电量是正、负离子迁移的电量之和，设离子迁移数与 $AgNO_3$ 溶液的浓度无关，则有：

§ 7.5 电极电势和液体接界电势

这一过程将有 t_+n 的 Ag^+ 从 a_1 的溶液通过界面迁移到 a_2 ，与此同时有 t_-n 的 NO_3^- 从 a_2 通过界面迁移到 a_1 的溶液。

由化学势的定义： $\mu = \mu^\theta + RT \ln a$

吉布斯函数变：

$$\begin{aligned}\Delta G &= \Delta G(\text{Ag}^+) + \Delta G(\text{NO}_3^-) \\ &= t_+nRT \ln(a_{+,2}/a_{+,1}) + t_-nRT \ln(a_{-,1}/a_{-,2})\end{aligned}$$

§ 7.5 电极电势和液体接界电势

设 AgNO_3 溶液中 $a_+ = a_- = a_{\pm}$

$$\Delta G = (t_+ - t_-)nRT \ln(a_{\pm,2}/a_{\pm,1})$$

将 $\Delta G = -nFE(\text{液界})$ 代入上式

$$E(\text{液界}) = (t_+ - t_-) \frac{RT}{F} \ln(a_{\pm,1}/a_{\pm,2})$$

上述公式只适用于两接界溶液中电解质种类相同，且为1-1型电解质。

可见，当 $t_+ = t_-$ 时， $E(\text{液界}) = 0$ 。

§ 7.5 电极电势和液体接界电势

为了减少液体接界电势，通常在两液体之间连接上一个称为“盐桥”的高浓度的电解质溶液。这个电解质的正、负离子须有极为接近的迁移数($t_+ \approx t_-$)。因主要扩散作用出自盐桥，所以液体接界电势会降低到最小值。 KCl 的饱和溶液是最适合盐桥的条件。

注意：盐桥的溶液不能与原溶液发生作用，例如对 AgNO_3 溶液就不能用 KCl 作为盐桥，而应采用 NH_4NO_3 。

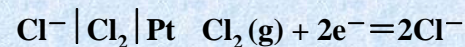
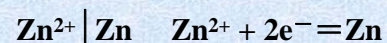
§ 7.8 电极的种类

按氧化态、还原态物质的状态不同，一般将电极分为三类。

1、第一类电极

这类电极一般是将某种金属或吸附了某种气体的惰性金属置于含有该元素离子的溶液中构成的。如金属电极、氢电极、氧电极和卤素电极等。

(1) 金属电极和卤素电极——均为较简单电极



§ 7.8 电极的种类

(2) 氢电极

把镀有铂黑的铂片（镀铂黑的目的是增加电极的表面积，促进对气体的吸附，并有利于与溶液达到平衡）浸入到含有 H^+ 的溶液中，并不断地通入纯净的氢气，使氢气冲打在铂片上，同时使溶液被氢所饱和， H_2 泡围绕铂片浮出。

电极反应： $2H^+ + 2e^- = H_2(g)$

标准电极电势： $E^\theta(H^+/H_2) = 0$

← 上一内容 下一内容 回主目录 返回

§ 7.8 电极的种类

优点——氢电极的电极电势随温度变化很小。

缺点——使用的条件要求很严格

(1) 不能用于含有氧化剂的溶液中（因 H_2 会与氧化剂作用）。

(2) 也不能用于含有汞、砷、硫化物的溶液中，因这些物质易被铂黑电极所吸附而使电极失去吸附氢气的的能力。

因此，在实际应用中，一般采用其它电极作为“参比电极”。常采用的参比电极为甘汞电极和银-氯化银电极。

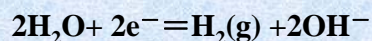
← 上一内容 下一内容 回主目录 返回

§ 7.8 电极的种类

氢电极——碱性溶液

在碱性溶液中的氢电极： $H_2O, OH^- | H_2(g) | Pt$

电极反应为：



电极电势

$$E\{H_2O, OH^- / H_2(g)\} = E^\theta\{H_2O, OH^- / H_2(g)\} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{(P_{H_2} / P^\theta) \cdot a_{OH^-}^2}{a_{H_2O}^2}$$

← 上一内容 下一内容 回主目录 返回

§ 7.8 电极的种类

酸性和碱性溶液中氢电极标准电极电势 E^θ 的区别

在同一溶液中（无论是酸性还是碱性溶液）中，氢电极的两个电极电势表达式：

$$E(H^+ / H_2) = E^\theta(H^+ / H_2) - \frac{RT}{2F} \ln \frac{P(H_2) / P^\theta}{a(H^+)^2}$$

$$E(H_2O, OH^- / H_2) = E^\theta(H_2O, OH^- / H_2) - \frac{RT}{2F} \ln \frac{P(H_2) / P^\theta \cdot a(OH^-)^2}{a(H_2O)^2}$$

← 上一内容 下一内容 回主目录 返回

§ 7.8 电极的种类

这两个E是相等的，并利用 $K_w = a(H^+) \cdot a(OH^-) / a(H_2O)$

$$\begin{aligned} E(H^+ / H_2) &= E^\theta(H^+ / H_2) - \frac{RT}{2F} \ln \frac{P(H_2) / P^\theta \cdot a(OH^-)^2}{K_w^2 \cdot a(H_2O)^2} \\ &= E^\theta(H^+ / H_2) + \frac{RT}{F} \ln K_w - \frac{RT}{2F} \ln \frac{P(H_2) / P^\theta \cdot a(OH^-)^2}{a(H_2O)^2} \end{aligned}$$

相比较，则有：

$$E^\theta(H_2O, OH^- / H_2) = E^\theta(H^+ / H_2) + \frac{RT}{F} \ln K_w$$

◀ 上一内容 ▶ 下一内容 ◆ 回主目录 ↻ 返回

§ 7.8 电极的种类

(3) 氧电极

氧电极在结构上与氢电极类似，也是将镀有铂黑的铂片浸入到酸性或碱性（常用）的溶液中，但通入的是O₂。

碱性氧电极： $H_2O, OH^- | O_2(g) | Pt$

电极反应： $O_2(g) + 2H_2O + 4e^- = 4OH^-$

电极电势：

$$E(O_2 / H_2O, OH^-) = E^\theta(O_2 / H_2O, OH^-) - \frac{RT}{4F} \ln \frac{a(OH^-)^4}{P(O_2) / P^\theta \cdot a(H_2O)^2}$$

◀ 上一内容 ▶ 下一内容 ◆ 回主目录 ↻ 返回

§ 7.8 电极的种类

酸性氧电极： $H_2O, H^+ | O_2(g) | Pt$

电极反应： $O_2(g) + 4H^+ + 4e^- = 2H_2O$

电极电势：

$$E(O_2 / H_2O, H^+) = E^\theta(O_2 / H_2O, H^+) - \frac{RT}{4F} \ln \frac{a(H_2O)^2}{P(O_2) / P^\theta \cdot a(H^+)^4}$$

类似地，两种氧电极标准电极电势间的关系

$$E(O_2 / H_2O, H^+) = E^\theta(O_2 / H_2O, OH^-) - \frac{RT}{F} \ln K_w$$

◀ 上一内容 ▶ 下一内容 ◆ 回主目录 ↻ 返回

§ 7.8 电极的种类

2、第二类电极

金属—难溶盐电极、金属—难溶氧化物电极

(1) 金属—难溶盐电极

在金属上覆盖一层该金属的难溶盐，然后将它浸入含有与该难溶盐具有相同负离子的溶液中而构成。常见：银—氯化银电极；甘汞电极。

◀ 上一内容 ▶ 下一内容 ◆ 回主目录 ↻ 返回

§ 7.8 电极的种类

甘汞电极

金属为**Hg**，难溶盐为**Hg₂Cl₂(s)**，易溶盐溶液为**KCl**溶液，因而电极可表示为：



电极反应： $\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$

电极电势表达式：

$$\begin{aligned} E(\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s})|\text{Hg}) &= E^\theta(\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s})|\text{Hg}) - \frac{RT}{2F} \ln\left(\frac{a(\text{Hg})^2 \cdot a(\text{Cl}^-)^2}{a(\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}))}\right) \\ &= E^\theta(\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s})|\text{Hg}) - \frac{RT}{2F} \ln a(\text{Cl}^-) \end{aligned}$$

§ 7.8 电极的种类

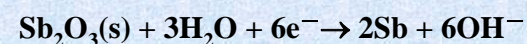
(2) 金属—难溶氧化物电极

铟—氧化铟电极：在**铟棒**上覆盖一层**三氧化二铟**，将其浸入含有**H⁺或OH⁻**的溶液中就构成了**铟—氧化铟**电极。此电极对**H⁺和OH⁻**可逆。

碱性溶液中：



电极反应：

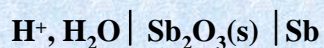


电极电势：

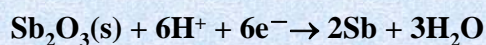
$$\begin{aligned} E(\text{OH}^-|\text{Sb}_2\text{O}_3|\text{Sb}) &= E^\theta(\text{OH}^-|\text{Sb}_2\text{O}_3|\text{Sb}) - \frac{RT}{6F} \ln\left(\frac{a(\text{Sb})^2 \cdot a(\text{OH}^-)^2}{a(\text{Sb}_2\text{O}_3(\text{s})) \cdot a(\text{H}_2\text{O})^3}\right) \\ &= E^\theta(\text{OH}^-|\text{Sb}_2\text{O}_3|\text{Sb}) - \frac{RT}{F} \ln a(\text{OH}^-) \end{aligned}$$

§ 7.8 电极的种类

酸性溶液：



电极反应：



电极电势：

$$\begin{aligned} E(\text{H}^+|\text{Sb}_2\text{O}_3|\text{Sb}) &= E^\theta(\text{H}^+|\text{Sb}_2\text{O}_3|\text{Sb}) - \frac{RT}{6F} \ln\left(\frac{a(\text{Sb})^2 \cdot a(\text{H}_2\text{O})^3}{a(\text{Sb}_2\text{O}_3(\text{s})) \cdot a(\text{H}^+)^3}\right) \\ &= E^\theta(\text{H}^+|\text{Sb}_2\text{O}_3|\text{Sb}) - \frac{RT}{F} \ln a(\text{H}^+) \end{aligned}$$

可见此为对**H⁺**离子可逆的电极。但此类电极不能用于强酸性溶液。

§ 7.8 电极的种类

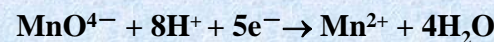
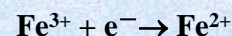
3、氧化还原电极

任何电极均发生氧化还原反应。这里所说的氧化还原电极是专指如下—类电极：

电极极板 (**Pt**) 只起**输送电子**的任务，**参加**电极反应的**物质**都在**溶液**中，如：



这两类电极的**电极反应**分别为：

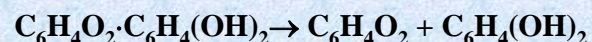


§ 7.8 电极的种类

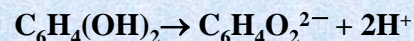
对氢离子可逆的氧化还原电极——醌氢醌电极

醌氢醌：等分子比的醌（ $C_6H_4O_2$ ，以Q表示）和氢醌（ $C_6H_4(OH)_2$ ，以 H_2Q 表示）的复合物。（一般是1:1构成的分子晶体）

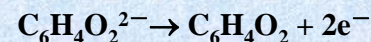
它在水溶液中按下式分解：



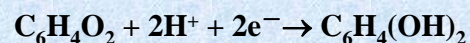
氢醌是弱有机酸，可按下式解离，其解离度很小。



$C_6H_4O_2^{2-}$ 离子与 $C_6H_4O_2$ 可发生氧化还原反应



醌氢醌电极的电极反应为：



电极电势：

$$E(Q|H_2Q) = E^\theta(Q|H_2Q) - \frac{RT}{2F} \ln\left(\frac{a(H_2Q)}{a(Q) \cdot a(H^+)^2}\right)$$

← 上一内容

→ 下一内容

🏠 回主目录

↶ 返回

← 上一内容

→ 下一内容

🏠 回主目录

↶ 返回

§ 7.8 电极的种类

因醌氢醌是等分子比的醌和氢醌的复合物，且溶解度很小，故水溶液中，醌和氢醌的浓度相等且均很低，可认为：

$$a(Q) = a(H_2Q)$$

$$\text{因而： } E(Q|H_2Q) = E^\theta(Q|H_2Q) + \frac{RT}{F} \ln(H^+)$$

通常将醌氢醌电极放入待测溶液中，与 $1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ KCl甘汞电极组成原电池，测定其电动势E，以计算待测溶液的pH值。

$$\text{在 } 25^\circ\text{C} \text{ 时， } E(Q|H_2Q) = 0.6993 - 0.05916\text{pH}$$

$$E(\text{Hg}_2\text{Cl}_2(s)|\text{Hg}) = 0.2799$$

← 上一内容

→ 下一内容

🏠 回主目录

↶ 返回

§ 7.8 电极的种类

当待测溶液的pH=7.09时，醌氢醌电极与甘汞电极的电势相等。因此，若待测溶液的pH<7.09时，醌氢醌电极应为阴极，甘汞电极为阳极。待测溶液的pH为：

$$\text{pH} = \frac{0.4194 - E}{0.05916} \quad (\text{因 } E(Q/H_2Q) > E(\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}))$$

若待测溶液的pH>7.09时，醌氢醌电极应为阳极，甘汞电极为阴极。待测溶液的pH为：

$$\text{pH} = \frac{0.4194 + E}{0.05916}$$

← 上一内容

→ 下一内容

🏠 回主目录

↶ 返回

§ 7.8 电极的种类

醌氢醌电极的制备和使用都极为简单，且**不易中毒**。但它**不能用于碱性溶液中**，当**pH>8.5**时，氢醌的**大量解离**而使 $a(Q)=a(H_2Q)$ 的**等式不能成立**，这样在计算待测溶液的pH值时就会产生**误差**。

§ 7.9 原电池的设计

设计方法为：

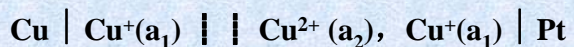
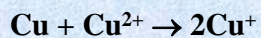
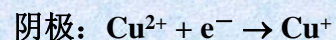
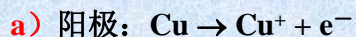
- (1) 将物理化学过程分为**二部分**：一部分发生**氧化**反应；另一部分为**还原**反应，其**总的结果**与该过程**相同**。
- (2) 将**氧化**反应的部分作为**阳极**；**还原**部分作为**阴极**。从**左到右**，由**阳极板极**开始，按照实际**顺序**写出各个相，直到**阴极板极**，液与液相之间一般加上**盐桥**，用“||”表示，.....

§ 7.9 原电池的设计

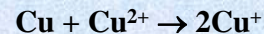
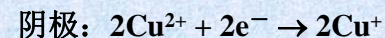
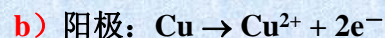
1、氧化——还原反应



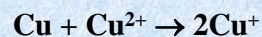
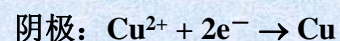
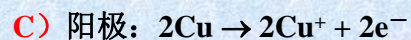
此反应可设计成下列的**三个**电池



§ 7.9 原电池的设计



§ 7.9 原电池的设计



← 上一内容

→ 下一内容

◆ 回主目录

↶ 返回

§ 7.9 原电池的设计

① $\Delta_r G_{m,1}^\theta = -Z_1 F E_1^\theta$; $Z_1 = 1$

② $\Delta_r G_{m,2}^\theta = -Z_2 F E_2^\theta$; $Z_2 = 2$

③ $\Delta_r G_{m,3}^\theta = -Z_3 F E_3^\theta$; $Z_3 = 2$

因三个电池的始终态(均为在标准态下)相同, $\Delta_r G_m^\theta$ 相同。

取①和②两电池:

$$-Z_1 F E_1^\theta = -Z_2 F E_2^\theta \quad ; \quad E_1^\theta = 2E_2^\theta \quad ; \quad E_2^\theta = \frac{1}{2} E_1^\theta$$

← 上一内容

→ 下一内容

◆ 回主目录

↶ 返回

§ 7.9 原电池的设计

(2) 气体反应

(3) 扩散过程

(4) 中和反应、沉淀反应

(学生习题)

← 上一内容

→ 下一内容

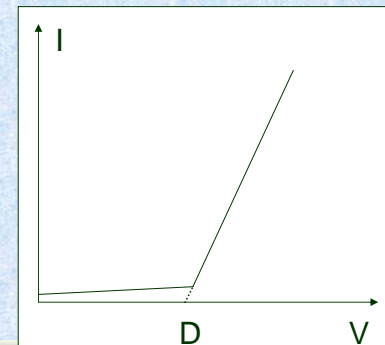
◆ 回主目录

↶ 返回

§ 7.10 分解压力

在使用化学电源或进行电解时, 都有一定量电流通过电极, 因而破坏电极的平衡状态, 电极上进行的过程成为不可逆过程, 电极电势将不同于平衡电极电势, 既有极化发生。

在 $1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 盐酸溶液中放入二根 Pt 电极, 将这两个电极与电源相连接。从图可见, 当开始增加电压时, 电流增加很慢, 这时在电极上观测不到有电解发生, 但当电压增加到



← 上一内容

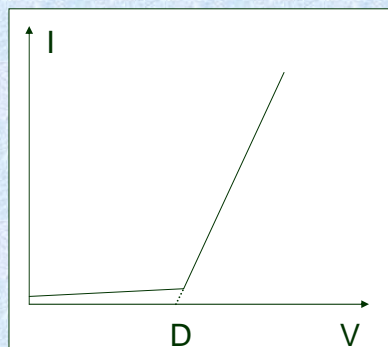
→ 下一内容

◆ 回主目录

↶ 返回

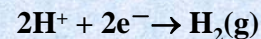
§ 7.10 分解压力

某一数值时，电流突然上升，同时二电极出现气泡，电解开始进行。在此之前的微弱电流称为残余电流。D点所示的电压是使电解质在两极连续不断地进行分解时所需的最小外加电压，称为分解电压

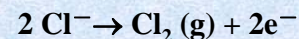


§ 7.10 分解压力

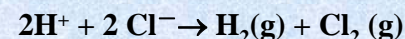
当开始通电时，溶液的 H^+ 向阴极运动，并在阴极上取得电子被还原为 H_2 。



同时，溶液的 Cl^- 向阳极运动，并在阳极上失去电子被氧化为 Cl_2 。

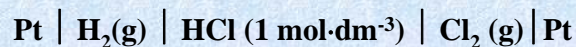


总的电解反应为：



注意：与此同时，上述电解产物（ $\text{H}_2(\text{g})$ 、 $\text{Cl}_2(\text{g})$ ）与溶液中的相应离子（ H^+ 、 Cl^- ）在阴极和阳极上分别形成了氢电极和氯电极，从而构成了如下的电池：

§ 7.10 分解压力



这是一个自发电池，氢电极为阳极，氯电极为阴极。电池的电动势正好与电解时的外加电压相反，称为反电动势。

开始通电时，两电极上分别产生的处于吸附状态的微量氢和氯组成的原电池，它的电动势与外电压相反，阻止电解的进行，理论上电流应等于零，然而由于电极上产物的向外扩散，使得它们在两极的浓度略有减少，因而在电极上仍有微量的电流通过，使得电解产物得以补充。

§ 7.10 分解压力

在达到分解电压时，电解的产物浓度达到最大，氢和氯的压力达到大气压而呈气泡逸出，此时反电动势达到极大值 E_{max} ，此后再增大外电压，电流直线上升，即 $I=(V- E_{\text{max}})/R$ ， R 为电解池的内阻。

当外电压等于分解电压时，两极的电极电势分别为氢和氯的析出电势。

当电流通过电解池时，由于电解质溶液、导线、接触点等具有一定的电阻，必须外加电压克服之，此即欧姆电位降，采用适当措施可使 IR 数值降低而忽略不计。

可见，分解电压大于相应原电池的电动势，主要是由于析出电极电势偏离理论计算的平衡电极电势的缘故。

1、电极极化

当电极上无电流通过时，电极处于平衡状态，与之相对应的电势是平衡电极电势，随着电极上电流密度的增加，电极的不可逆程度越来越大，电极电势对平衡电极电势的偏离也越来越远。我们将电流通过电极时，电极电势偏离平衡电极电势的现象称为电极的极化。

在某一电流密度下的电极电势与其平衡电极电势之差的绝对值称为超电势，用 η 表示。

根据极化产生的原因，可得极化分为两类——浓差极化和电化学极化，相应的超电势称之为浓差超电势和活化超电势。

(1) 浓差极化

以 Zn^{2+} 的阴极还原过程为例，当电流通过电极时，由于阴极表面附近液层中的 Zn^{2+} 沉积到阴极上，因之降低了它在阴极附近的浓度。如果本体溶液的 Zn^{2+} 来不及补充上去，则阴极附近液层中 Zn^{2+} 浓度将低于它在本体溶液中的浓度，就好像是将此电极移入一个浓度较小的溶液中一样，而通常所说的平衡电极电势都是指相应本体溶液的浓度而言的。显然，此电极电势将低于平衡值，这种现象称为浓差极化，用搅拌可将之减小，但由于电极表面扩散层的存在，故不可能将其完全除去。

(2) 电化学极化

仍以 Zn^{2+} 的阴极还原过程为例，当电流通过电极时由于电极反应的速度是有限的，因而当外电源将电子供给电极以后， Zn^{2+} 来不及立即还原而及时消耗掉外界输送来的电子，结果使电极表面上积累了多于平衡状态的电子，电极表面上由电子数量的增多就相当于电极电势向负方向移动，这种由于电化学反应本身迟缓性而引起的极化称为电化学极化。

(3) 电阻极化（补充）

电阻极化则是由于电流通过电解池时需克服电解池内阻，消耗一定 IR 或由于在电解过程（往往是阳极过程）中电极上形成一层密致的氧化膜（如 Al 电极氧化后形成 Al_2O_3 氧化膜）而引起。

综上所述

- (1) 阴极极化的结果，使电极电势变得更负，阳极极化的结果使电极电势变得更正。
- (2) 电极电势与电流密度有关，描述电流密度与电极电势间关系的曲线称为极化曲线。

§ 7.11 极化作用

2、测定极化曲线的方法

装置见书43页，已知电极面积，调节可变电阻可改变通过待测电极的电流，其数值可由安培计读出，将浸入溶液的电极面积去除电流，就得到电流密度。

为了测量待测电极在不同电流密度下的电极电势，需在电解池中加入一根参比电极（常用甘汞电极），将待测电极（阴极）和参比电极连上电位计。由电位计测出不同电流密度下的电动势，由于参比电极的电极电势是已知的，故可得到不同电流密度下待测电极的电极电势。

←上一内容 ▶下一内容 ◆回主目录 ↵返回

§ 7.11 极化作用

以电极电势E为纵坐标，电流密度J为横轴，将测量结果绘成图，即得阴极极化曲线。

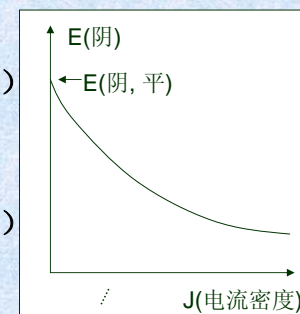
阴极超电势 $\eta(\text{阴}) = E(\text{阴, 平}) - E(\text{阴})$

$$E(\text{阴}) = E(\text{阴, 平}) - \eta(\text{阴})$$

阳极超电势 $\eta(\text{阳}) = E(\text{阳}) - E(\text{阳, 平})$

$$E(\text{阳}) = E(\text{阳, 平}) + \eta(\text{阳})$$

阴极超电势和阳极超电势均为正值。



←上一内容 ▶下一内容 ◆回主目录 ↵返回

§ 7.11 极化作用

1905年塔菲尔（Tafel）提出一个表明氢超电势 η 与电流密度J的关系：

$$\eta = a + b \lg J$$

式中a、b均为经验常数。

$$E(\text{外}) = E(\text{平衡}) + E(\text{浓差}) + \eta(\text{阴}) + \eta(\text{阳}) + IR(\text{内})$$

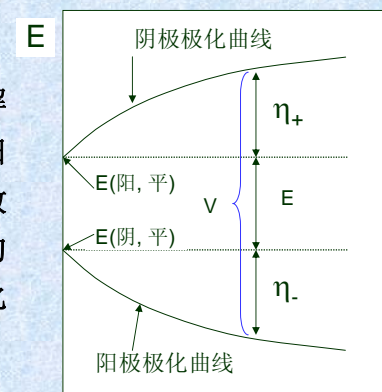
←上一内容 ▶下一内容 ◆回主目录 ↵返回

§ 7.11 极化作用

3、电解池与原电池极化的差别

当两个电极组成电解池时，由于电解池的阳极是正极，阴极是负极，阳极电势的数值大于阴极电势的数值，所以在电极电势对电流密度的图中，阳极极化曲线位于阴极极化曲线的上方。

随着电流密度的增加，则消耗的能量也增多，电解池端电压增大。

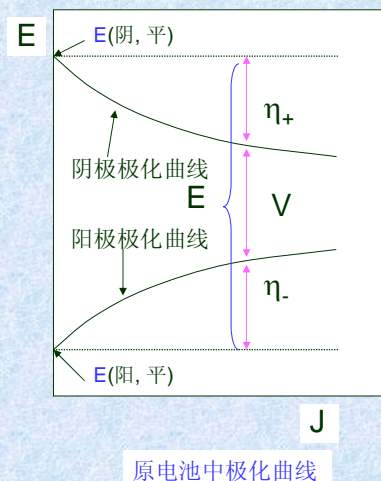


电解池中极化曲线

←上一内容 ▶下一内容 ◆回主目录 ↵返回

§ 7.11 极化作用

在原电池中，恰恰相反，原电池的阳极是负极，阴极是正极，阳极电势的数值比阴极的小，因而在电极电势对电流密度的图中阳极极化的曲线位于阴极极化曲线的下方，所以原电池端点的电势差随着电流密度的增大而减小，即随着电池放电电流密度的增大，原电池作出的电功减小。



§ 7.12 电解时的电极反应

对电解质溶液进行电解时，需要施加多大的分解电压，以及在阳极、阴极各得到哪种电解产物，这是电解时的首要问题。

由于水溶液中总是存在着 OH^- 和 H^+ ，所以即使是单一电解质水溶液，除了该电解质的离子外，还需考虑 OH^- 、 H^+ 是否可以发生电极反应。

原则上说，凡是能放出电子的氧化反应都有可能发生在阳极上发生，如 OH^- 氧化成氧气，凡是能得到电子的还原反应都有可能发生在阴极上发生，如金属离子还原成金属。

§ 7.12 电解时的电极反应

对于在阳极、阴极均有多种反应可以发生的情况下：

在电解时： $V = E(\text{阳}) - E(\text{阴})$ ； V 小，易进行

*阳极上总是能够发生氧化的各电极反应中极化电极电势最低的反应优先进行。

*阴极上总是能够发生还原的各电极反应中极化电极电势最高的反应优先进行。

§ 7.12 电解时的电极反应

电极电势的计算

首先根据各电极反应物的活度（或气体的压力）计算出各电极反应的极化电极电势（若不考虑浓差极化），极化电极电势：

$$E(\text{阳}) = E(\text{阳, 平}) + \eta(\text{阳})$$

$$E(\text{阴}) = E(\text{阴, 平}) - \eta(\text{阴})$$

优先发生氧化反应的极化电极电势与优先发生还原反应的极化电极电势之差，即为分解电压。

§ 7.12 电解时的电极反应



即外加电压达到如上分解电压时，在阳极上发生的是极化电极电势最低的氧化反应，在阴极上发生的是极化电极电势最高的还原反应，当然，如果外加电压很大，其它的电极反应也可能同时进行。

← 上一内容

▶ 下一内容

◆ 回主目录

↶ 返回