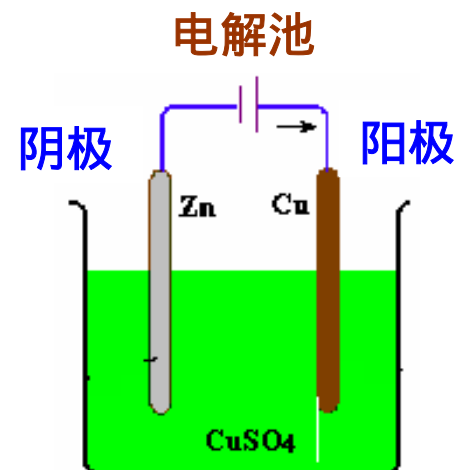
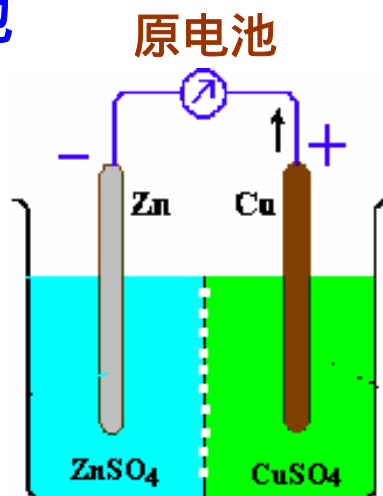


§ 7.1 电极过程、电解质溶液及法拉第定律

1、原电池与电解池



实质
电极名称

化学能 电能
 E (低) 负极
 E (高) 正极

电能 化学能
与电源负极相连 阴极
与电源正极相连 阳极

电极反应

负极：氧化反应
正极：还原反应

阳极：氧化反应
阴极：还原反应

电极名称间关系

负极 阳极
正极 阴极

阳极 正极
阴极 负极

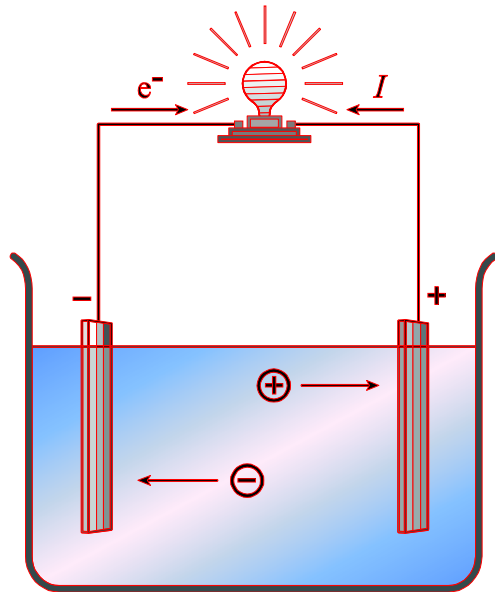
研究条件

平衡态

非平衡态

1、原电池与电解池

原电池：氢氧燃料电池

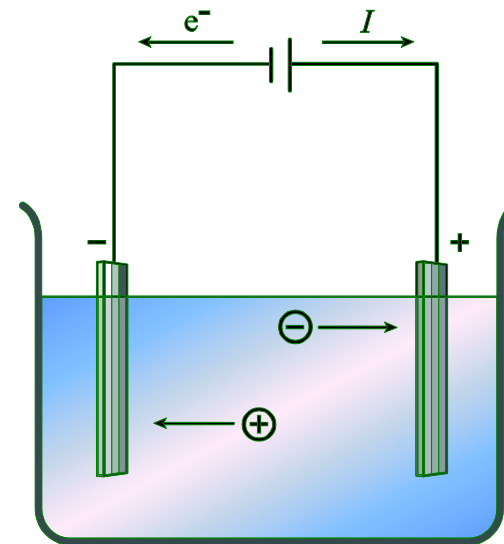


(-)阳极: $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$

(+)阴极: $\frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$

电池反应: $\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$

电解池：电解水制备氢气



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

阳极: $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$

电解反应: $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$



2、电解质溶液和法拉第定律

(1) 导体的分类：

电子导体：靠自由电子在电场作用下的定向移动而导电。

离子导体：靠离子在电场作用下的定向迁移而导电。

(2) 电解质溶液的导电机理

溶液中 H^+ 向阴极迁移：



溶液中 Cl^- 离子向阳极迁移：



导电机理：外电场作用下，溶液中的正、负离子分别向阴阳两极迁移；并在两极发生氧化与还原反应。

电流在溶液中的传导，由阴、阳离子共同承担。

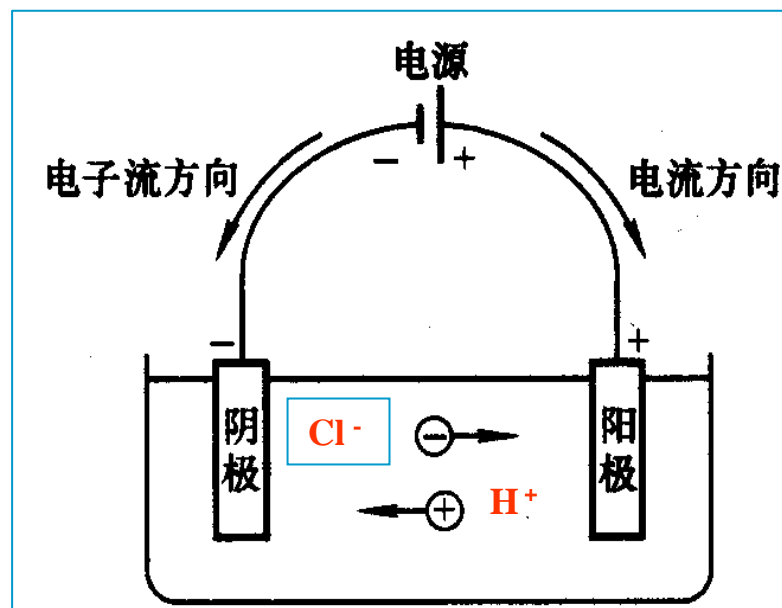


图 7.1.1 电解池导电机理示意图



3、法拉第定律

电解时，电极上发生化学反应的物质的量与通过电解池的电荷量成正比。

1mol电子的电量称为1*F*，即法拉第常数：

$$1F = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} \times 1.6022 \times 10^{-19} \text{ C} = 96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1} \approx 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$$

电极反应的通式可写为：
$$\nu M_{(\text{氧化态})} + z e^{-} = \nu M_{(\text{还原态})}$$

或
$$\nu M_{(\text{还原态})} = \nu M_{(\text{氧化态})} + z e^{-}$$

法拉第定律的数学表达式：

$$Q = zF\xi$$

Q — 通过电极的电量

z — 电极反应的转移电子数, 取正值

ξ — 电极反应的反应进度, $\xi = \Delta n_B / \nu_B$

F — 法拉第常数

例：电解AgNO₃: 1*F* 电量通过, $\text{Ag}^{+} + e^{-} \rightarrow \text{Ag}$

$\xi = 1 \text{ mol}$, 析出 1mol Ag;

电解CuSO₄: 1*F* 电量通过, $\text{Cu}^{2+} + 2e^{-} \rightarrow \text{Cu}$

$\xi = 0.5 \text{ mol}$, 析出 0.5mol Cu

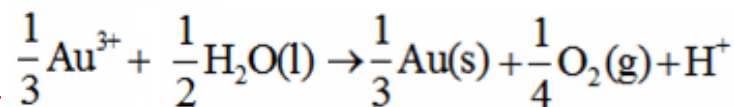


例题：通电子Au(NO₃)₃溶液，电流强度*I*为0.025A(C/s)，阴极上析出 *m*(Au,s) 为 1.2g，已知 *M*(Au)=197.0g/mol，*M*(O₂)=32.0g/mol。求：通入电荷量*Q*；通电时间*t*；阳极上放出氧气的质量*m*(O₂)，

解：电极反应： 阴极 $\frac{1}{3}\text{Au}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \frac{1}{3}\text{Au(s)}$

阳极 $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O(l)} \rightarrow \frac{1}{4}\text{O}_2\text{(g)} + \text{H}^+ + \text{e}^-$

电池反应：



析出1.20g Au(s)时的反应进度为 $\xi = \frac{1.2\text{g}}{197.0\text{g/mol}} \bigg/ \frac{1}{3} = 0.0183\text{mol}$

$$(1) Q = zF\xi = 1 \times 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1} \times 0.0183 \text{ mol} = 1766 \text{ C}$$

$$(2) t = \frac{Q}{I} = \frac{1766 \text{ C}}{0.025 \text{ C} \cdot \text{s}^{-1}} = 7.06 \times 10^4 \text{ s}$$

$$(3) m(\text{O}_2) = 0.0183 \text{ mol} \times \frac{1}{4} M(\text{O}_2) \quad \xi = \Delta n_{\text{B}} / \nu_{\text{B}}$$

$$= 0.0183 \text{ mol} \times \frac{1}{4} \times 32.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0.146 \text{ g}$$

法拉第定律揭示了通入的电量与析出物质间的定量关系，在任何温度、压力下均可使用，没有使用的条件限制。

3、法拉第定律

实际电解时电极上常发生副反应

$$\text{电流效率} = \frac{\text{按法拉第定律计算所需要的理论电量}}{\text{实际消耗的电量}} \times 100\%$$

或

$$\text{电流效率} = \frac{\text{电极上产物的实际质量}}{\text{按法拉第定律计算应得的产物的质量}} \times 100\%$$

