

§ 7.12 电解时的电极反应

一、离子的实际析出势

$$E_{\text{阳析}} = E_{\text{阳}} = E_{\text{阳,平}} + \eta_{\text{阳}}$$

$$E_{\text{阴析}} = E_{\text{阴}} = E_{\text{阴,平}} - \eta_{\text{阴}}$$

查表可求

能斯特方程求

二、电极产物析出顺序

阴极：发生还原反应

可放电的有多种金属离子和 H^+

$E_{\text{阴}}$ 大的先析出

阳极：发生氧化反应

可放电的有阴离子，可溶性金属

$E_{\text{阳}}$ 小的先析出

$$\text{最低分解电压： } E_{\text{分解}} = E_{\text{阳,平}} - E_{\text{阴,平}} + (\eta_{\text{阳}} + \eta_{\text{阴}})$$



例7.12.1 在25℃，用锌电极作阴极电解 $a_{\pm}=1$ 的 ZnSO_4 中性水溶液，若在某一电流密度下，氢气在锌极上的超电势为 0.7 V，问在常压下电解时，阴极上析出的物质是氢气还是金属锌？

解： 锌离子在锌阴极上的超电势可忽略不计，

查表得 $E^{\ominus}(\text{Zn}^{2+} | \text{Zn}) = -0.7630 \text{ V}$

$$\therefore E(\text{Zn}^{2+} | \text{Zn}) = E^{\ominus}(\text{Zn}^{2+} | \text{Zn}) - \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{a(\text{Zn}^{2+})} = -0.7630 \text{ V}$$

常压下进行，氢气析出时 $p(\text{H}_2) = 101.325 \text{ kPa}$

水溶液近似中性， $a(\text{H}^+) = 10^{-7}$ ，氢气在阴极析出的平衡电势为：

$$E[\text{H}^+ | \text{H}_2(\text{g}), \text{平}] = E^{\ominus}[\text{H}^+ | \text{H}_2(\text{g})] - \frac{RT}{2F} \ln \frac{p(\text{H}_2) / p^{\ominus}}{a(\text{H}^+)^2} = 0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{101.325/100}{(10^{-7})^2} = -0.4143 \text{ V}$$

考虑氢气在锌极上有超电势

$$E[\text{H}^+ | \text{H}_2(\text{g})] = E[\text{H}^+ | \text{H}_2(\text{g}), \text{平}] - \eta_{\text{阴}} = (-0.4140 - 0.7) \text{ V} = -1.114 \text{ V}$$

$E_{\text{阴}}$ 大的先析出，阴极上析出的物质是锌