

# 第4章 电化学基础与金属腐蚀

**电化学：** 研究电能和化学能相互转化和转化规律的科学

## 两个问题

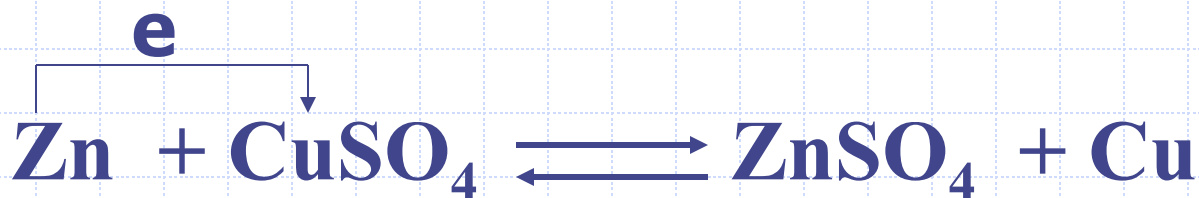
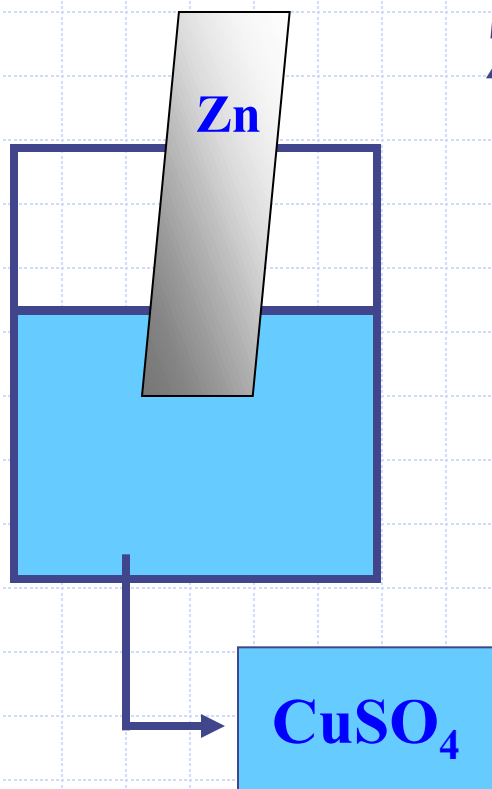
1. 利用能进行的氧化还原反应，产生电流  
化学能  $\rightarrow$  电能  
原电池

2. 利用电能促使氧化还原反应的进行  
电能  $\rightarrow$  化学能  
电解

# 4.1 原电池和电极电势

## 1. 原电池

### 1) 装置



化学能  $\longrightarrow$  热能

如果将这个氧化还原反应



放在一个装置内进行，转移的电子通过金属导线，并能对负载做功

这样的装置 —— 原电池

## 4.1 原电池和电极电势

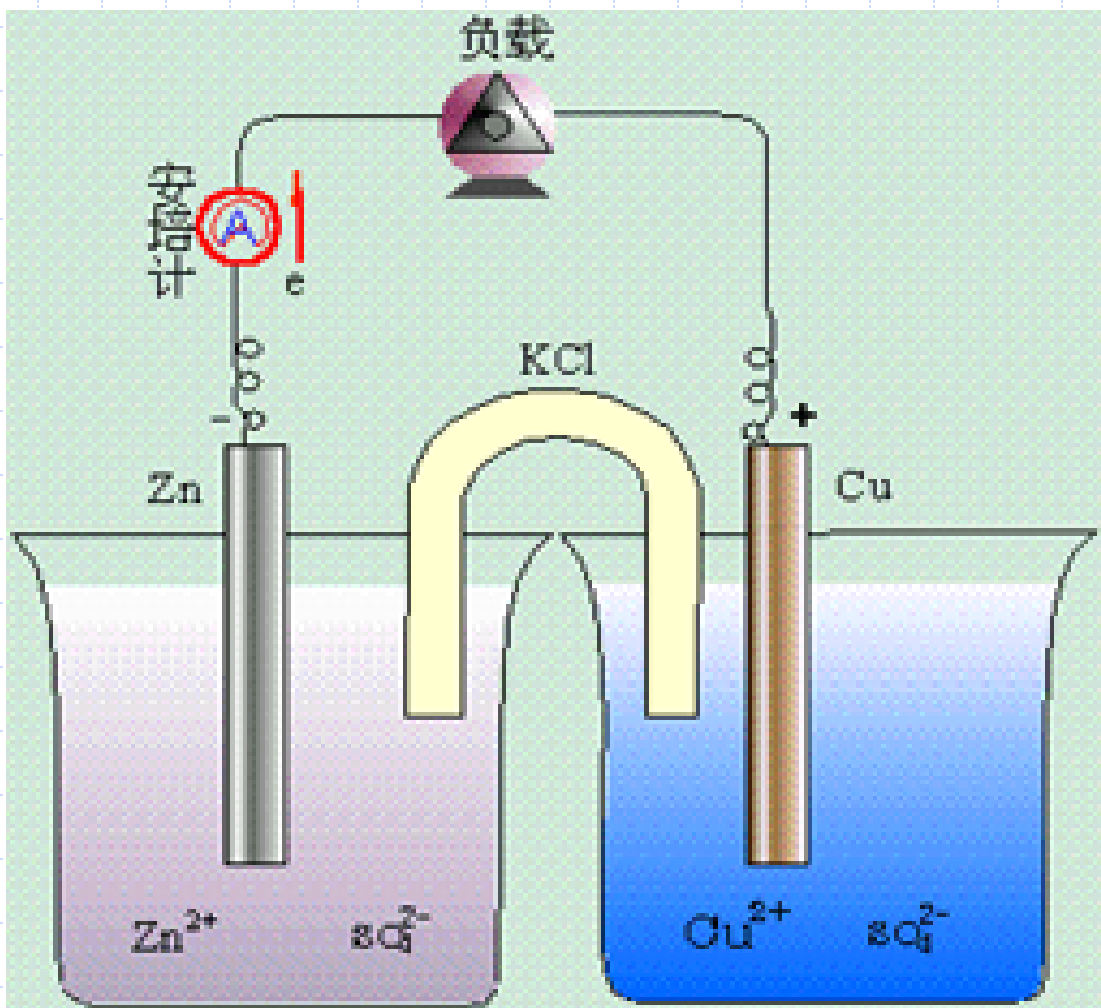
### U型管—盐桥

内装饱和KCl溶液  
和琼脂制成的冻胶

现象:

(1) Zn溶解, Cu析出  
安培计指针发生偏转  
说明回路中有电流

(2) 取出盐桥, 电  
流中断



铜锌原电池结构简图

解释:



电子流向:  $\text{Zn} \rightarrow \text{Cu}$     电流方向:  $\text{Cu} \rightarrow \text{Zn}$

电子的流动产生电流

(2) 为什么取出盐桥, 电流会中断?



溶液中的  $\text{Zn}^{2+}$  使溶液带正电, 阻止 e 流出



溶液中的 $\text{SO}_4^{2-}$ 使溶液带负电，阻止e流入

结果：电流中断

盐桥的作用：

盐桥中负离子 $\text{Cl}^-$ 移向 $\text{ZnSO}_4$ 溶液，正离子 $\text{K}^+$ 移向 $\text{CuSO}_4$ 溶液

保持溶液电中性，使电流不断产生

## 2) 组成

导线和电流计—外电路 盐桥—内电路

Zn-Zn<sup>2+</sup> 原电池由两个半电池组成或由两个电  
Cu-Cu<sup>2+</sup> 极组成

## 1) 半电池(电极)

半电池由两类物质组成

一类是可作还原剂的物质(氧化值低) Zn Cu

一类是可作氧化剂的物质(氧化值高) Zn<sup>2+</sup> Cu<sup>2+</sup>

组成氧化还原电对, 符号为:

氧化态 / 还原态 如 Zn<sup>2+</sup>/Zn Cu<sup>2+</sup>/Cu

由此可见

一个氧化还原电对，原则上都可构成一个半电池  
或者说都可构成一个电极

可以组成氧化还原电对有：

(1) 金属-金属离子

例如  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$   $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$   $\text{Ag}^{+}/\text{Ag}$

(2) 不同氧化态的同种金属离子

例如： $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$

(3) 非金属元素和它们相应离子

例如：气体电极  $\text{O}_2/\text{OH}^-$ 、 $\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$



## (4) 金属-金属难溶盐

例如:  $\text{AgCl/Ag}$   $\text{AgBr/Ag}$

## 2) 半反应(电极反应)和电池反应

负极: 给出电子的极 (氧化反应)

正极: 接受电子的极 (还原反应)

两个电极反应相加即得电池反应

例如铜锌原电池 负极:  $\text{Zn} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}$

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

电池反应



## 3) 原电池的符号:



$|$  表示两相界面,  $\parallel$  表示盐桥

$c_1$   $c_2$  表示离子浓度

一般负极写在左边, 正极写在右边,

由此可见

原电池符号必须先写出两个电极的电极符号, 然后用盐桥连接起来

## 4.1 原电池和电极电势

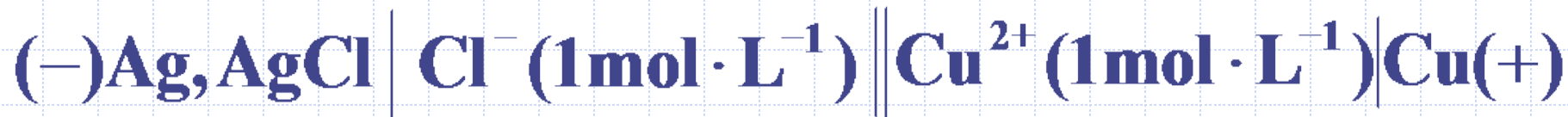
	电对	负极	正极
金属-金属 离子电极	$\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$	$\text{Zn}   \text{Zn}^{2+}(c)$	$\text{Zn}^{2+}(c)   \text{Zn}$
	$\text{Ag}^{+}/\text{Ag}$	$\text{Ag}   \text{Ag}^{+}(c)$	$\text{Ag}^{+}(c)   \text{Ag}$
不同氧化态 的同种金属 离子组成的 电极	$\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$	$\text{Pt}   \text{Sn}^{2+}(c_2), \text{Sn}^{4+}(c_1)$	$\text{Sn}^{4+}(c_1), \text{Sn}^{2+}(c_2)   \text{Pt}$
	$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$	$\text{Pt}   \text{Fe}^{2+}(c_2), \text{Fe}^{3+}(c_1)$	$\text{Fe}^{3+}(c_1), \text{Fe}^{2+}(c_2)   \text{Pt}$
非金属元素 和它们相应 离子组成的 电极	$\text{O}_2/\text{OH}^-$	$\text{Pt}, \text{O}_2   \text{OH}^-(c)$	$\text{OH}^-(c)   \text{O}_2, \text{Pt}$
	$\text{H}^{+}/\text{H}_2$	$\text{Pt}, \text{H}_2   \text{H}^+(c)$	$\text{H}^+(c)   \text{H}_2, \text{Pt}$
金属-金属 难溶盐电极	$\text{AgCl}/\text{Ag}$	$\text{Ag}, \text{AgCl}   \text{Cl}^-(c)$	$\text{Cl}^-(c)   \text{AgCl}, \text{Ag}$
	$\text{AgBr}/\text{Ag}$	$\text{Ag}, \text{AgBr}   \text{Br}^-(c)$	$\text{Br}^-(c)   \text{AgBr}, \text{Ag}$

例如:

由  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{H}^+/\text{H}_2$  组成的原电池，  
其符号为:



由  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$ 、 $\text{AgCl}/\text{Ag}$  组成的原电池，其符号为:



注意:

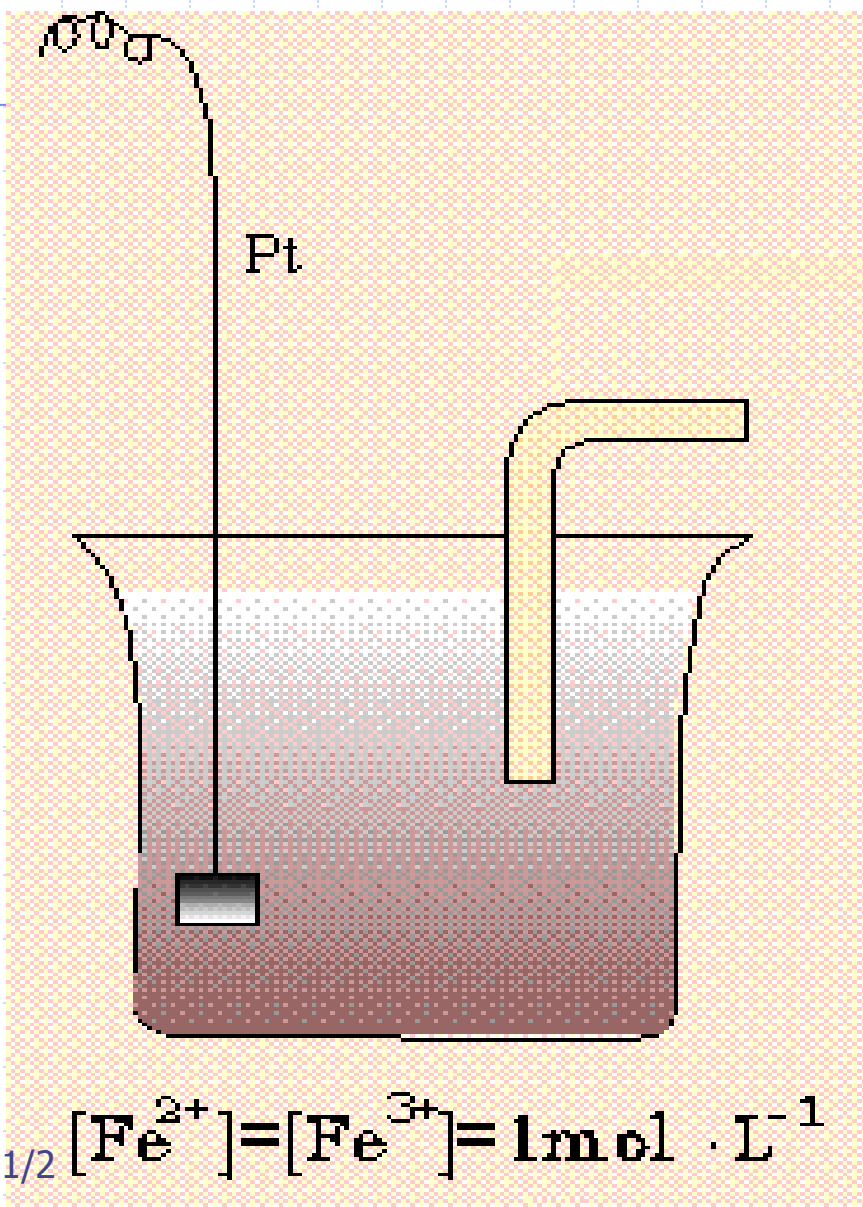
- (1) 表明气体压力、溶液浓度（如气体压力为100kpa，溶液浓度为 $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 可省略）
- (2) 气体电极、电对的二种形态均为溶液时应由惰性电极Pt协助转移电子

例如  $\text{Pt} \mid \text{Sn}^{2+}, \text{Sn}^{4+}$        $\text{OH}^- \mid \text{O}_2, \text{Pt}$

$\text{Pt} \mid \text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}$

## 4.1 原电池和电极电势

例如:



电极反应:



电极符号:



## 以铜锌原电池为例

半电池	锌半电池 (锌电极)	铜半电池 (铜电极)
电对	$\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$	$\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$
半反应	负极 (氧化反应) $\text{Zn} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}$	正极 (还原反应) $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Cu}$
电池反应	$\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} \rightleftharpoons \text{Cu} + \text{Zn}^{2+}$	
原电池符号	$(-) \text{Zn} \text{Zn}^{2+} (c_1) \parallel \text{Cu}^{2+} (c_2)  \text{Cu} (+)$	

任何一个氧化还原反应是否都能组成原电池？

组成原电池的条件：

(1) 必须是一自发进行的氧化还原反应  $\Delta_r G_m^\theta < 0$

如 Cu-Zn 原电池的  $\Delta_r G_m^\theta = -212.2 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

(2) 氧化、还原反应分开进行（即分别在电极上进行）

(3) 盐桥



### 2. 电极电势

原电池能产生电流，说明在原电池的两极间存在电势差

#### 1) 标准电极电势

为什么要提出标准电极电势？

由于无法测得每个电极的电极电势的绝对值，故需求出相对值。为使相对值统一，必须选择一个电极作比较标准。

### 什么是标准电极电势？

若组成某指定电极的离子浓度为 $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，气体、液体和固体均处于热力学标准状态，此指定电极为标准电极，此电极的电极电势为标准电极电势

用于比较的标准电极有：

### (1) 一级标准电极——标准氢电极

电极反应：

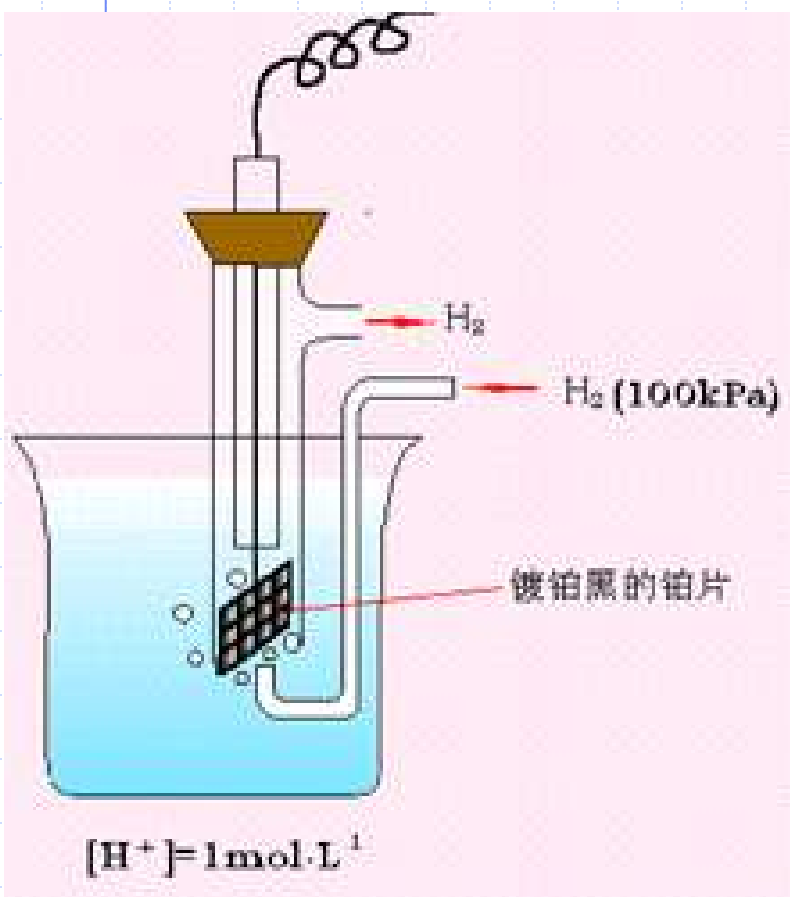


电极符号：



人为规定：

$$\varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2}^\theta = 0.00 \text{ V}$$



### 如何得到某标准电极的电极电势？

将它与标准氢电极组成原电池

(-) 标准氢电极 || 待测电极 (+)

然后测定该原电池的电动势

电池的电动势  $E^{\ominus} = \varphi_{\text{正}}^{\ominus} - \varphi_{\text{负}}^{\ominus} = \varphi_{\text{待测}}^{\ominus} - \varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2}^{\ominus}$

因为  $\varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2}^{\ominus} = 0.00 \text{ V}$

所以  $E^{\ominus} = \varphi_{\text{待测}}^{\ominus}$

例如：测定电极  $\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}|\text{Pt}$  的标准电极电势



若测得的原电池的电动势  $E^{\ominus} = 0.771\text{V}$

$$E^{\ominus} = \varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\ominus} - \varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2}^{\ominus} = 0.771\text{V}$$

则

$$\varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\ominus} = 0.771\text{V}$$

## (2) 二级标准电极——甘汞电极

电极反应:



电极符号:



Cl <sup>-</sup> 的浓度	0.1	1	饱和
$\varphi$ (V)	0.3273	0.2681	0.2412

## 2) 标准电极电势表

对标准电极电势表作几点说明:

(1) 每一电极的电极反应均写成还原反应形式  
氧化型 +  $ne \rightleftharpoons$  还原型,

采用的电极电势为还原电势

用电对氧化态 / 还原态表示电极的组成

如电极:  $\text{MnO}_4^-$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{H}^+$  | Pt

由电对  $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$  组成

(2) 表中数据以标准氢电极为界,  
标准氢电极以上  $< 0$ ; 标准氢电极以下  $> 0$

$\varphi^\theta$  越小的电对

其还原态物质是越强的还原剂

对应的氧化态物质是越弱的氧化剂

$\varphi^\theta$  越大的电对

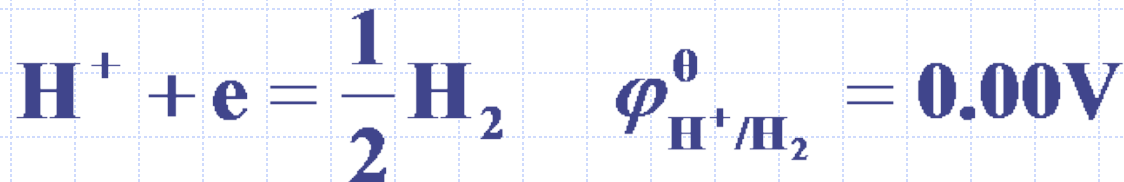
其氧化态物质是越强的氧化剂

对应的还原态物质是越弱的还原剂

(3) 是电极反应处于平衡状态时所表现出的特征值——可逆电势或平衡电势。



(4) 标准电极电势是**强度性质**，其数值和电极反应的计量系数及电极反应的写法无关



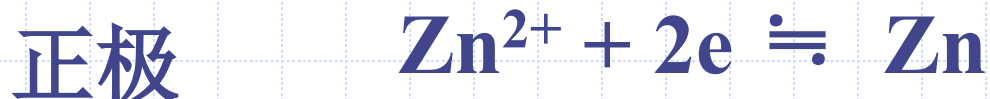
(5) 不同的介质(酸碱)会影响电极的电极电势，所以电极电势表分为**酸表和碱表**(简记为**A表和B表**)。一些不受酸碱影响的电极反应，其电对的标准电极电势列入酸表中，查表时应注意。

(6) 当一个电极未明确是作正极还是负极时，其电极反应，可以按还原方向书写，也可以按氧化方向书写

如  $\text{Zn} | \text{Zn}^{2+}$



但若已具体指定作正极或负极，则电极反应的写法是唯一的



### 3. 能斯特方程和电极电势

非标准状态的  $\varphi$  如何求？

影响电极电势的因素：

(1) 内因：组成电极物质的本性

(2) 外因：溶液的浓度、介质的影响、温度的高低等

## 1) Nernst方程

设任意电极的电极反应



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

电极电势

标准电极电势

转移电子数

$$T = 298\text{K} \quad R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

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

说明:

- (1) 式中  $c_{\text{氧化态}}$  指溶液中各氧化态物质浓度的乘积， $c_{\text{还原态}}$  指溶液中各还原态物质浓度的乘积。若电极反应式中的化学计量系数不为 1 时，系数作方次数
- (2) 纯固体、纯液体的浓度不列入能斯特方程，气体用分压代替浓度

## 2) 计算

## (1) 氧化态、还原态物质浓度改变对电极电势的影响

例1: 计算 $\text{Zn}^{2+}$ 浓度为 $0.00100\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时锌电极的电极电势

解: 电极反应  $\text{Zn}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Zn}$

查得  $\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\ominus} = -0.7618\text{V}$

由Nernst方程

$$\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\ominus} + \frac{0.05917\text{V}}{2} \lg(c_{\text{Zn}^{2+}} / c^{\ominus})$$

$$= -0.7681\text{V} + \frac{0.05917\text{V}}{2} \lg 0.00100 = -0.8506\text{V}$$

讨论:

当  $c_{\text{Zn}^{2+}}$  由  $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  降至  $0.00100\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  时,

$\varphi$  由  $-0.7618\text{V}$  降至  $-0.8506\text{V}$

即  $c_{\text{氧化态}} \downarrow$ ,  $\varphi \downarrow$ , 说明电对中氧化态物质  $\text{Zn}^{2+}$  氧化能力降低, 还原态物质  $\text{Zn}$  还原能力增强

例2: 当  $p_{\text{Cl}_2} = 100\text{kPa}$   $c_{\text{Cl}^-} = 0.100\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$   
时, 求所组成氯电极的电极电势

解: 电极反应  $\text{Cl}_2 + 2\text{e} \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$

查得  $\varphi_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^{\ominus} = 1.358\text{V}$

由Nernst方程

$$\begin{aligned}\varphi_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} &= \varphi_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^{\ominus} + \frac{0.05917\text{V}}{2} \lg \frac{p_{\text{Cl}_2} / p^{\ominus}}{(c_{\text{Cl}^-} / c^{\ominus})^2} \\ &= 1.358\text{V} + \frac{0.05917\text{V}}{2} \lg \frac{1}{(0.100)^2} = 1.417\text{V}\end{aligned}$$



讨论:

当  $c_{\text{Cl}^-}$  由  $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  降至  $0.100\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  时,

$\varphi$  由  $1.358\text{V}$  增至  $1.417\text{V}$

即  $c_{\text{还原态}} \downarrow$ ,  $\varphi \uparrow$ , 说明电对中氧化态物质  $\text{Cl}_2$  氧化能力增强, 还原态物质  $\text{Cl}^-$  还原能力降低

## (2) 溶液的酸碱性对电极电势的影响

例 当  $c_{\text{MnO}_4^-} = c_{\text{Mn}^{2+}} = 1.00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  时

写出电极反应  $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e} = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$

的电极电势计算式

解：查得： $\varphi_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^\theta = 1.507\text{V}$

$$\varphi_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = \varphi_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^\theta + \frac{0.05917 \text{ V}}{5} \lg \frac{(c_{\text{MnO}_4^-} / c^\theta)(c_{\text{H}^+} / c^\theta)^8}{c_{\text{Mn}^{2+}} / c^\theta}$$

$$= 1.507\text{V} + \frac{0.05917 \text{ V}}{5} \lg (c_{\text{H}^+} / c^\theta)^8$$

$$\varphi_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = 1.507\text{V} + \frac{0.05917\text{V}}{5} \lg(c_{\text{H}^+}/c^\ominus)^8$$

讨论:

1) 当  $c_{\text{H}^+} > 1.00\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\varphi_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} > 1.507\text{V}$

且  $c_{\text{H}^+} \uparrow$ ,  $\text{pH} \downarrow$  时,  $\varphi_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} \uparrow$

如:  $c_{\text{H}^+} = 3\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\varphi_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = 1.552\text{V}$

2) 当  $c_{\text{H}^+} < 1.00\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\varphi_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} < 1.507\text{V}$

且  $c_{\text{H}^+} \downarrow$ ,  $\text{pH} \uparrow$  时,  $\varphi_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} \downarrow$

如:  $c_{\text{H}^+} = 10^{-3}\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\varphi_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = 1.223\text{V}$

说明:

$c_{\text{H}^+} \uparrow$  ,  $\text{pH} \downarrow$  时,

$\text{MnO}_4^-$  的氧化能力逐渐增强,

$c_{\text{H}^+} \downarrow$  ,  $\text{pH} \uparrow$  时,

$\text{MnO}_4^-$  的氧化能力逐渐减弱

即

含氧酸盐在强酸性溶液中才有强氧化性

### (3) 难溶盐电极的电极电势

若组成电极的物质包括难溶盐，如 $\text{AgCl}$ ， $\text{AgBr}$ ，

此类电极称为 **难溶盐电极**

例如：

甘汞电极



氯化银电极



溴化银电极



由于**难溶盐参与电极反应**，所以溶液中离子浓度的变化，会导致电极电势的变化

例：已知银电极  $\text{Ag}|\text{Ag}^+$  的  $\varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\ominus} = 0.7996\text{V}$   
 计算溴化银电极  $\text{Ag, AgBr (s)}|\text{Br}^-$  的  $\varphi^{\ominus}$

$$(K_{\text{sp,AgBr}}^{\ominus} = 5.35 \times 10^{-13})$$

解：分析：

银电极  $\text{Ag}|\text{Ag}^+$ ，其  $\varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\ominus} = 0.7996\text{V}$ ，若向这个电极的溶液中加入  $\text{NaBr}$ ，则因产生  $\text{AgBr}$  沉淀， $\text{Ag}^+$  离子浓度下降，从而使电极电势发生变化



平衡时  $K_{\text{sp,AgBr}}^{\ominus} = (c_{\text{Ag}^+} / c^{\ominus})(c_{\text{Br}^-} / c^{\ominus})$

所以 
$$c_{\text{Ag}^+} / c^\theta = \frac{K_{\text{sp,AgBr}}^\theta}{c_{\text{Br}^-} / c^\theta}$$

若  $c_{\text{Br}^-} = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  , 则  $c_{\text{Ag}^+} / c^\theta = K_{\text{sp,AgBr}}^\theta$

由Nernst方程可得

$$\begin{aligned} \varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} &= \varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\theta + 0.05917 \text{ V} \lg (c_{\text{Ag}^+} / c^\theta) \\ &= 0.7996 \text{ V} + 0.05917 \text{ V} \lg K_{\text{sp,AgBr}}^\theta \\ &= 0.7996 \text{ V} + 0.05917 \text{ V} \lg 5.35 \times 10^{-13} \\ &= 0.0729 \text{ V} = \varphi_{\text{AgBr}/\text{Ag}} \end{aligned}$$

## 讨论

$$\varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = \varphi_{\text{AgBr}/\text{Ag}}$$

a) 这是因为加入NaBr，产生AgBr沉淀的同时又形成一个新电极：**Ag, AgBr (s) | Br<sup>-</sup>**,

此时它与电极**Ag | Ag<sup>+</sup>**同时共存，具有同一个界面电势差

换句话说

此时的电极**Ag, AgBr (s) | Br<sup>-</sup>**可以等效看作一个**Ag | Ag<sup>+</sup>**电极



b)  $\text{Ag}, \text{AgBr}(\text{s}) | \text{Br}^-$  的电极反应为：



当  $c_{\text{Br}^-} = 1 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  时，

$$\varphi_{\text{AgBr}/\text{Ag}} = \varphi_{\text{AgBr}/\text{Ag}}^{\ominus}$$

即  $\varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = \varphi_{\text{AgBr}/\text{Ag}}^{\ominus} = 0.0729 \text{V}$

c)  $\varphi_{\text{AgBr}/\text{Ag}}^{\ominus}$  比  $\varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\ominus}$  小得多，说明  $\text{AgBr}$  的氧化性比  $\text{Ag}^+$  弱得多，而  $\text{Ag}$  的还原性大大增强

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：<https://d.book118.com/628032022020006135>