

电化学

AUG 27



干电池是最常见的电池，电池反应是氧化还原反应，其涉及电子的得失，我们可以利用化学物质所储存的化学能，将其转化为电能输出

学习内容

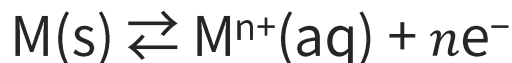
- 19.1 描述电化学电池的结构，特别是盐桥、阴极和阳极等重要特征
- 19.2 描述标准氢电极 (SHE) 并讨论半电池反应相对于SHE的位置
- 19.3 确定标准吉布斯反应能、标准电池电位和平衡常数 K 之间的关系
- 19.4 使用Nernst方程，确定给定初始条件下反应的自发方向
- 19.5 描述一次电池、二次电池、备用电池和液流电池以及它们如何作为能量存储设备
- 19.6 描述电化学腐蚀过程
- 19.7 描述超电势的含义
- 19.8 了解电解的一些工业应用

19-1 电极电势及其测量

- 在第十三章我们学习了自发变化的判断标准，而对于氧化还原反应我们可以额外设计一个新的标准
- 当铜片插入硝酸银溶液，会发生置换反应：



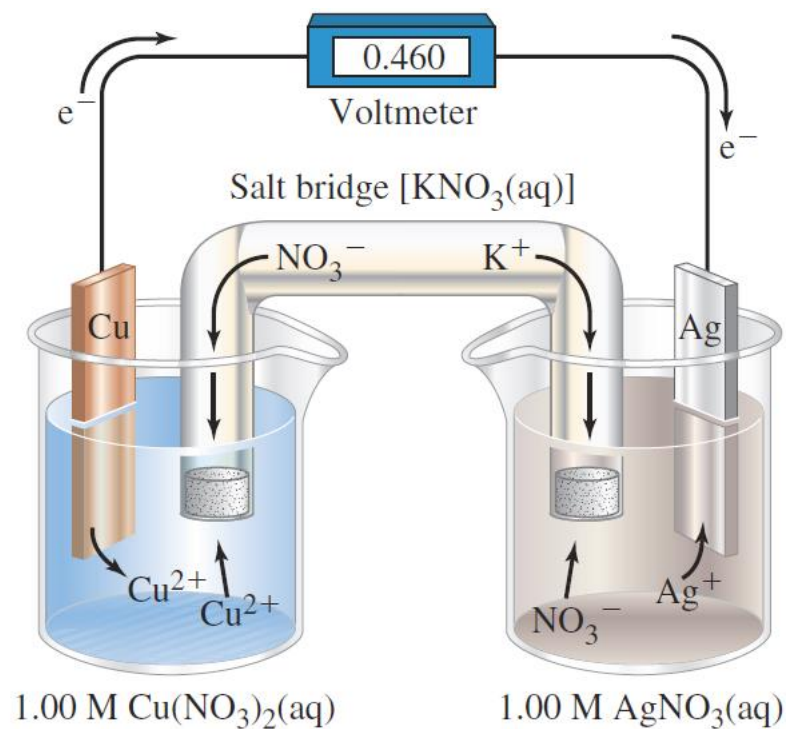
- 我们用M表示插入溶液的金属棒，称为**电极**；溶液中存在Mⁿ⁺离子，与M共存，这样的系统称为**半电池**。现在存在两种可能的反应：
 1. 金属离子Mⁿ⁺与电极碰撞并获得n个电子，转化为金属原子M
 2. 表面的金属原子M失去n个电子，变为Mⁿ⁺并进入溶液
- 因此金属和溶液之间迅速建立了平衡：



- 这一平衡无法测量，因为我们无法获得电子的浓度，因此测量必须基于两个半电池

19-1 电极电势及其测量

- 具体来说，我们得测量电子从一个半电池的电极流到另一个半电池电极的趋势
- 电极根据发生反应的类型分类，如果发生氧化反应则称为**阳极(cathode)**，如果发生还原反应称为**阴极(anode)**
- 右图是两个半电池的组合，左边为Cu片和含 Cu^{2+} 的溶液，右边为Ag片和含 Ag^+ 的溶液
- 两个电极用导线连接到电压表上，为了完成电路，左右溶液之间通过盐桥连接，并用多孔的半透膜将溶液分开
- 这样的装置称为电化学电池



测量电化学电池的电动势

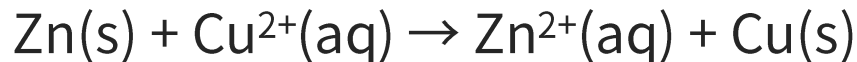
19-1 电极电势及其测量

- 考虑上页图中电池的变化，Cu原子在阳极失去电子并被氧化为 Cu^{2+} 进入溶液，电子通过电线和电压表到达阴极，并与溶液中的 Ag^+ 结合，产生金属银沉积在阴极上
- 盐桥中的 NO_3^- 迁移至铜半电池中并中和产生的 Cu^{2+} 所携带的正电荷； K^+ 离子迁移至银半电池中，代替 Ag^+
- 因为每个Cu会失去两个电子变为 Cu^{2+} ，每个 Ag^+ 会得到一个电子变为Ag，因此每形成一个 Cu^{2+} 都会产生两个Ag原子
- 请自行写出半反应和总反应方程式

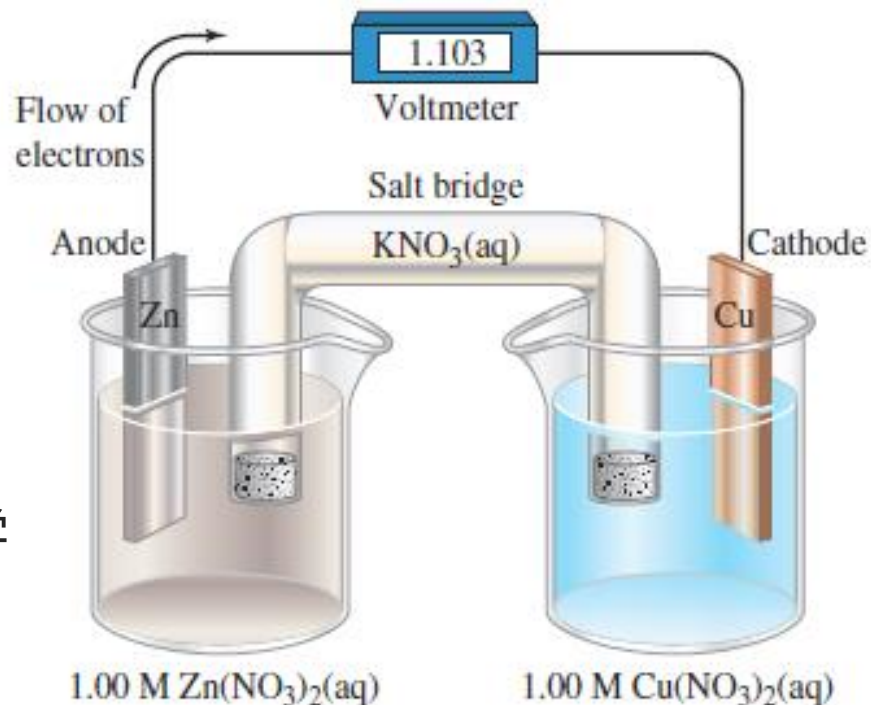
- 电压表上的读数0.460 V非常重要，其为电池**电压**，即两个半电池的**电势差**。单位为**伏特 V**，其为每单位电荷的能量，因此 $1 \text{ V} = 1 \text{ J/C}$

19-1 电极电势及其测量

- 我们可以将电压或电位差视为电子的驱动力：电压越大，驱动力越大
- 电池的电压称为**电动势**，或**电池电势(电池电位)**，用 E_{cell} 表示
- 为何Cu片插入 Zn^{2+} 溶液中不发生反应？考虑 $\text{Zn}(\text{s})/\text{Zn}^{2+}(\text{aq})$ 半电池及 $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})/\text{Cu}(\text{s})$ 半电池组成的电化学电池，电子从Zn流向Cu，因此发生的自发反应为：



- 因此逆反应：Cu片和 Zn^{2+} 溶液的反应是不自发的



19-1 电极电势及其测量

- 电池可以通过简图表示，我们约定如下：
- 阳极，即发生氧化反应的电极，位于左侧
- 阴极，即发生还原反应的电极，位于右侧
- 不同相（例如电极和溶液）用垂直线 | 表示
- 两个半电池之间的间隔，例如盐桥，用双垂直线表示 ||，水溶液中的物种位于双垂线的两侧，同一溶液的不同物种用逗号分离。尽管IUPAC推荐使用双垂虚线表示盐桥，但大多数人还是使用的 ||
- 如果知道物种的浓度、压力或活度，应该在括号中给出
- 上页电池的符号表示如下：



- 图中的两个电池通过自发的化学反应产生电，它们被称为**伏打电池**或**原电池**。之后的章节我们将考虑电解池——施加电压以发生非自发反应

19-1 电极电势及其测量

■ 例题：

金属Al与溶液中的 Zn^{2+} 反应，写出氧化及还原的半反应和总反应，利用这一反应制作一个原电池，写出电池符号、

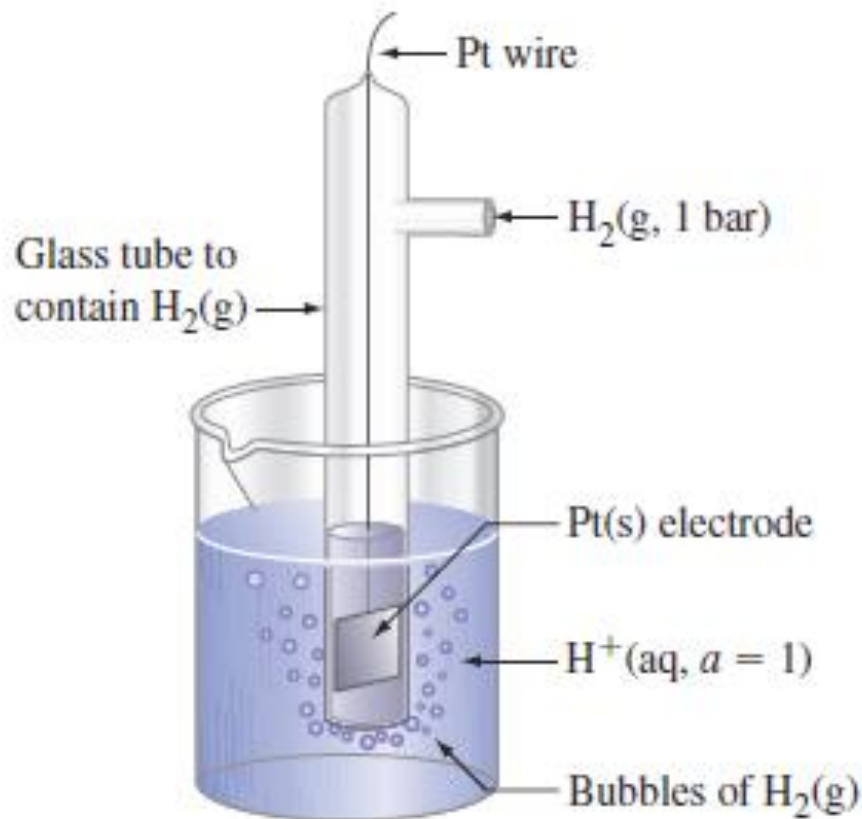
某一电池表示为： $Ni(s) | NiCl_2(aq) || Ce(ClO_4)_4(aq), Ce(ClO_4)_3(aq) | Pt(s)$ ，写出半电池反应式，注意配平

19-2 标准电极电势

- 我们无法测量单个电极的电势，但可以获得两个电极的电势差
- 我们可以规定特定电极的电势为0，这样通过比较可以得到其他电极的相对电势。我们普遍选择**标准氢电极**作为参考
- 标准氢电极涉及惰性金属（如铂）表面所建立的平衡，溶液中 H_3O^+ 的活度为1，而气态 H_2 的压力位1 bar，此时存在平衡：

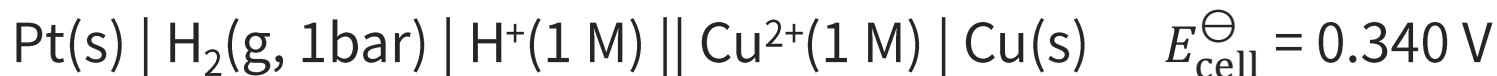


- 半电池的符号为： $\text{H}^+(\text{aq}, a = 1) | \text{H}_2(\text{g}, 1\text{bar}) | \text{Pt}(\text{s})$



19-2 标准电极电势

- 根据约定，**标准电极电势** E^\ominus 测量电极发生还原过程的趋势，此时所有离子的活度为1，气体压力为1 bar，若未指明电极，则在惰性电极（如铂）上进行
- 为了表示特定产物的标准电极电势，我们将被还原物和还原产物以下标书写，例如： $E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^\ominus$
- 为了确定特定反应的 E^\ominus ，例如 $\text{Cu}^{2+}(1\text{ M}) + 2\text{ e}^- \rightarrow \text{Cu}(\text{s})$ $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\ominus = ?$
- 我们将这一电极和标准氢电极相连，得到原电池，电流从氢电极流向铜电极，电势差为0.340 V：



- **标准电池电势** E_{cell}^\ominus 是两个标准电极形成的电池的电压，因此有：

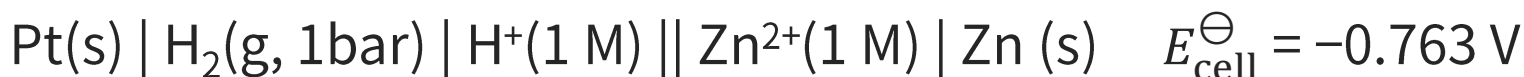
$$E_{\text{cell}}^\ominus = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\ominus - E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^\ominus$$

19-2 标准电极电势

- 因此 $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\ominus} = +0.340 \text{ V}$ ，我们也可以写出这一电极的方程式：



- 如果将标准氢电极和标准锌电极相连，测量发现电压为 -0.763 V ，负号表示此时电流方向与之前相反：电流从锌电极流向氢电极



- 我们可以写： $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\ominus} = -0.763 \text{ V}$
- 总之，标准氢电极的电势定义为 0 V ，标准状态下，若某一物质还原性强于 $\text{H}_2(\text{g})$ ，那么它对应的标准电极电势为负值；若某一物质氧化性强于 $\text{H}^+(\text{aq})$ ，那么它对应的标准电极电势为正值
- 标准电极电势表可以在书后目录查到，这里给出一些常用反应的电势

Acidic solution

$F_2(g) + 2 e^- \rightleftharpoons 2 F^-(aq)$	$F^- F_2 Pt$	+2.866
$O_3(g) + 2 H^+(aq) + 2 e^- \rightleftharpoons O_2(g) + H_2O(l)$	$H^+ O_3, O_2 Pt$	+2.075
$S_2O_8^{2-}(aq) + 2 e^- \rightleftharpoons 2 SO_4^{2-}(aq)$	$SO_4^{2-}, S_2O_8^{2-} Pt$	+2.01
$H_2O_2(aq) + 2 H^+(aq) + 2 e^- \rightleftharpoons 2 H_2O(l)$	$H_2O_2, H^+ Pt$	+1.763
$Ce^{4+}(aq) + e^- \rightleftharpoons Ce^{3+}(aq)$	$Ce^{3+}, Ce^{4+} Pt$	+1.72
$MnO_4^-(aq) + 4 H^+(aq) + 3 e^- \rightleftharpoons MnO_2(s) + 2 H_2O(l)$	$MnO_2 MnO_4^-, H^+ Pt$	+1.70
$PbO_2(s) + SO_4^{2-}(aq) + 4 H^+(aq) + 2 e^- \rightleftharpoons PbSO_4(s) + 2 H_2O(l)$	$PbSO_4, PbO_2 SO_4^{2-}, H^+ Pt$	+1.69
$Cl_2(g) + 2 e^- \rightleftharpoons 2 Cl^-(aq)$	$Cl^- Cl_2 Pt$	+1.36
$Cr_2O_7^{2-}(aq) + 14 H^+(aq) + 6 e^- \rightleftharpoons 2 Cr^{3+}(aq) + 7 H_2O(l)$	$Cr^{3+}, Cr_2O_7^{2-} Pt$	+1.32
$MnO_2(s) + 4 H^+(aq) + 2 e^- \rightleftharpoons Mn^{2+}(aq) + 2 H_2O(l)$	$Mn^{2+}, H^+ MnO_2 Pt$	+1.23
$O_2(g) + 4 H^+(aq) + 4 e^- \rightleftharpoons 2 H_2O(l)$	$H^+ O_2 Pt$	+1.229
$IO_3^-(aq) + 12 H^+(aq) + 10 e^- \rightleftharpoons I_2(s) + 6 H_2O(l)$	$IO_3^-, H^- I_2 Pt$	+1.20
$Br_2(l) + 2 e^- \rightleftharpoons 2 Br^-$	$Br^- Br_2 Pt$	+1.065
$NO_3^-(aq) + 4 H^+(aq) + 3 e^- \rightleftharpoons NO(g) + 2 H_2O(l)$	$NO_3^-, H^+ NO Pt$	+0.956
$Ag^+(aq) + e^- \rightleftharpoons Ag(s)$	$Ag^+ Ag$	+0.800
$Fe^{3+}(aq) + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}(aq)$	$Fe^{2+}, Fe^{3+} Pt$	+0.771
$O_2(g) + 2 H^+(aq) + 2 e^- \rightleftharpoons H_2O_2(aq)$	$H_2O_2, H^+ O_2 Pt$	+0.695
$I_2(s) + 2 e^- \rightleftharpoons 2 I^-(aq)$	$I^- I_2 Pt$	+0.535
$Cu^+(aq) + e^- \rightleftharpoons Cu(s)$	$Cu^+ Cu$	+0.520
$SO_4^{2-}(aq) + 4 H^+(aq) + 2 e^- \rightleftharpoons 2 H_2O(l) + SO_2(g)$	$SO_4^{2-}, H^+ SO_2 Pt$	+0.17
$Sn^{4+}(aq) + 2 e^- \rightleftharpoons Sn^{2+}(aq)$	$Sn^{2+}, Sn^{4+} Pt$	+0.154
$S(s) + 2 H^+(aq) + 2 e^- \rightleftharpoons H_2S(g)$	$H^+ H_2S S$	+0.144
$2 H^+(aq) + 2 e^- \rightleftharpoons H_2(g)$	$H^+ H_2 Pt$	0.0

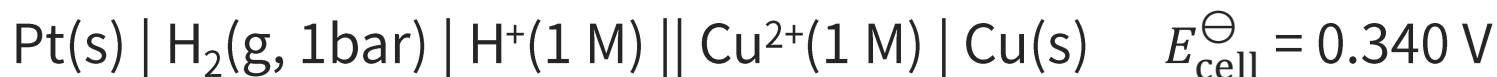
$2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g})$	$\text{H}^+ \text{H}_2 \text{Pt}$	0.0
$\text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pb}(\text{s})$	$\text{Pb}^{2+} \text{Pb}$	-0.125
$\text{Sn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Sn}(\text{s})$	$\text{Sn}^{2+} \text{Sn}$	-0.137
$\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{s})$	$\text{Fe}^{2+} \text{Fe}$	-0.440
$\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{s})$	$\text{Zn}^{2+} \text{Zn}$	-0.763
$\text{Al}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Al}(\text{s})$	$\text{Al}^{3+} \text{Al}$	-1.662
$\text{Mg}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mg}(\text{s})$	$\text{Mg}^{2+} \text{Mg}$	-2.372
$\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Na}(\text{s})$	$\text{Na}^+ \text{Na}$	-2.714
$\text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ca}(\text{s})$	$\text{Ca}^{2+} \text{Ca}$	-2.868
$\text{K}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{K}(\text{s})$	$\text{K}^+ \text{K}$	-2.931
$\text{Li}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Li}(\text{s})$	$\text{Li}^+ \text{Li}$	-3.05
Basic solution		
$\text{O}_3(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{O}_2(\text{g}) + 2\text{OH}^-(\text{aq})$	$\text{OH}^- \text{O}_2, \text{O}_3 \text{Pt}$	+1.246
$\text{OCl}^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cl}^-(\text{aq}) + 2\text{OH}^-(\text{aq})$	$\text{OH}^-, \text{OCl}^-, \text{Cl}^- \text{Pt}$	+0.890
$\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 4\text{OH}^-(\text{aq})$	$\text{OH}^- \text{O}_2 \text{Pt}$	+0.401
$2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g}) + 2\text{OH}^-(\text{aq})$	$\text{OH}^- \text{H}_2 \text{Pt}$	-0.828

例题：某一电池的总反应为 $\text{Zn}(\text{s}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow \text{ZnCl}_2(\text{aq})$ ，电池的 E_{cell}^\ominus 是多少？

测量该反应的电势差： $\text{Cd}(\text{s}) | \text{Cd}^{2+}(1\text{ M}) || \text{Cu}^{2+}(1\text{ M}) | \text{Cu}(\text{s})$ $E_{\text{cell}}^\ominus = 0.743\text{ V}$ ，那么 Cd^{2+}/Cd 电极的标准电势是多少？

19-3 E_{cell} , $\Delta_r G$ 和 K

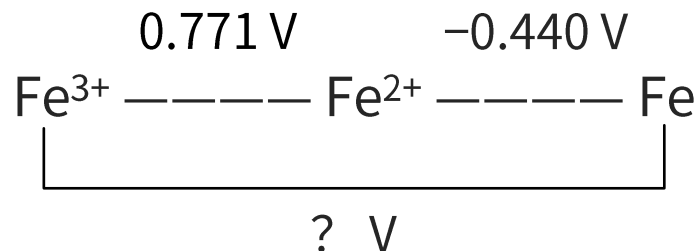
- 原电池发生反应时，电池会做电功，所作的功是三项的乘积：(a) E_{cell} (b) n ，电极之间转移的电子的物质的量 (c) 每摩尔电子所带的电量，称为法拉第常数 F ，其等于96485 C/mol，因此 $W = nFE_{\text{cell}}$
- 上述情况仅限于可逆电池——在13.4节我们说过，可以从过程中获得最大功等于 $-\Delta G$ ，对于电化学反应，我们有 $\Delta_r G^\ominus = -zFE_{\text{cell}}^\ominus$ ，其中 z 是转移的电子数，其取决于反应的书写方式，例如



- 反应可写成 $\text{H}_2(\text{g}) + \text{Cu}^{2+}(1\text{M}) \rightarrow 2\text{H}^+(1\text{M}) + \text{Cu(s)}$ ，此时 $z = 2$ ，该反应的 $\Delta_r G^\ominus = -2 \times 96485 \times 0.340 = -6.561 \times 10^4\text{ J/mol}$
- 例题： $\text{Zn(s)} + \text{Cl}_2(\text{g}, 1\text{bar}) \rightarrow \text{ZnCl}_2(\text{aq}, 1\text{M})$ 的标准电势为2.121 V，那么反应的 $\Delta_r G^\ominus$ 是多少？

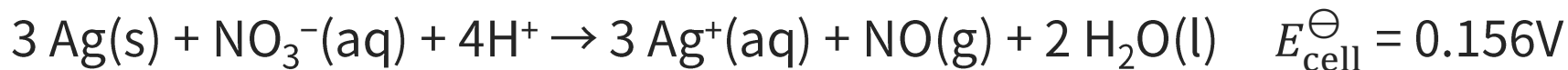
19-3 E_{cell} , $\Delta_r G$ 和 K

- 已知 $\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{s})$ $E^\ominus = -0.440 \text{ V}$, $\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ $E^\ominus = 0.771 \text{ V}$, 那么 $\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{s})$ 的电势是多少?
- 反应的 $\Delta_r G$ 可以相加, 而 $\Delta_r G$ 与 E^\ominus 有关, 因此 E^\ominus 处理后也可以相加, 但需乘以或除以相应的 z ; 如果将反应反过来写, 那么 E^\ominus 也会变为负的
- 上述情况可以用拉提默图, 或电势图表示:



19-3 E_{cell} , $\Delta_r G$ 和 K

- 自发变化的主要标准是 $\Delta_r G < 0$ ，根据公式，若 $\Delta_r G < 0$ ，则 $E_{\text{cell}} > 0$ ，也就是说 $\Delta_r G$ 为负，那么 E_{cell} 必须为正
- 如果 E_{cell} 为正，那么反应在该条件下会自发进行；若 E_{cell} 为负，则反应在该条件下以相反方向自发进行；若 $E_{\text{cell}} = 0$ ，则反应处平衡状态
- 逆反应的 E_{cell} 符号相反
- 如果反应处标准条件下，我们使用 $\Delta_r G^\ominus$ 和 E_{cell}^\ominus
- 大多数金属与酸反应，少数金属与酸不反应；金属与酸反应时，金属被氧化为金属离子 M^{n+} ，而 H^+ 还原为 H_2
- Ag不与HCl反应，但其与 HNO_3 反应：



19-3 E_{cell} , $\Delta_r G$ 和 K

- 例题：下列反应是否自发？ $2 \text{Al}(s) + 3 \text{Cu}^{2+}(1\text{M}) \rightarrow 3 \text{Cu}(s) + 2 \text{Al}^{3+}(1\text{M})$
- 酸性溶液中，过二硫酸钠 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 和重铬酸钾 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 哪个是更强的氧化剂？

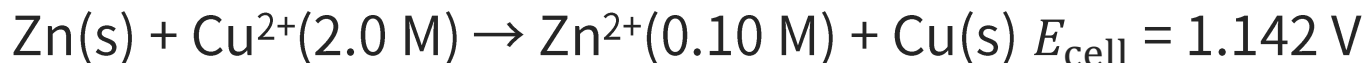
- $\Delta_r G^\ominus = -zFE_{\text{cell}}^\ominus$ ，而 $\Delta_r G^\ominus$ 与 K 有关，所以：

$$\Delta_r G^\ominus = -RT \ln K = -zFE_{\text{cell}}^\ominus$$

- 因此： $E_{\text{cell}}^\ominus = \frac{RT}{zF} \ln K$

- 例题：计算该反应的 K ： $\text{Cu}(s) + 2 \text{Fe}^{3+}(\text{aq}) \rightarrow \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{Fe}^{2+}(\text{aq})$

19-4 E_{cell} 作为浓度的函数



- 标准情况下的电势 $E_{\text{cell}}^{\ominus} = 1.103 \text{ V}$ 和非标准情况下电势有区别，根据勒夏特列原理，增加反应物 Cu^{2+} 的浓度而降低产物 Zn^{2+} 的浓度，有利于反应正向进行，因此电势差更大
- 根据13章的内容， $\Delta_r G = \Delta_r G^{\ominus} + RT \ln Q$ ，用 $-zFE_{\text{cell}}$ 替代 $\Delta_r G$ 有：

$$-zFE_{\text{cell}} = -zFE_{\text{cell}}^{\ominus} + RT \ln Q$$

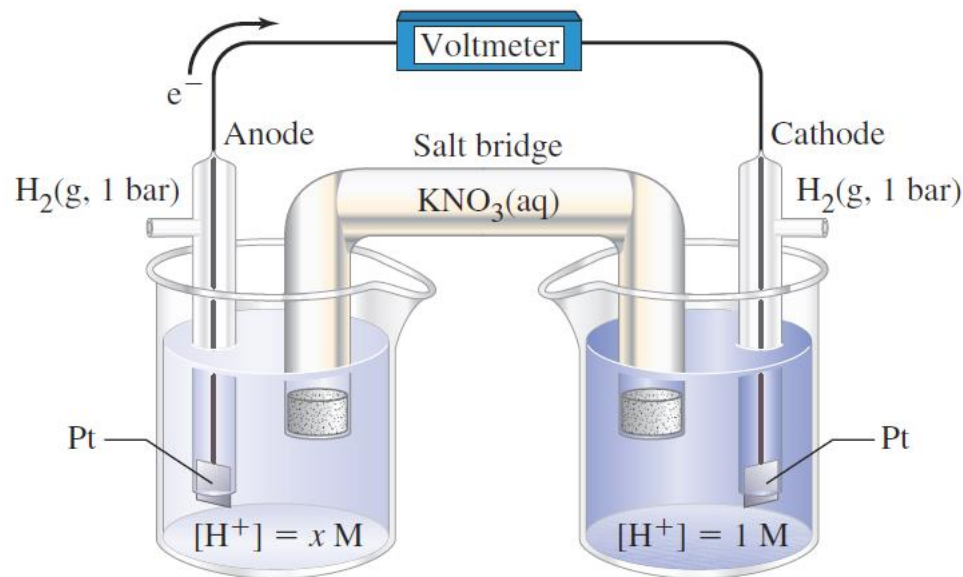
- 左右同除 $-zF$ ，有：
$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^{\ominus} - \frac{RT}{zF} \ln Q$$
- 上述方程称为**能斯特方程**
- 例题： $\text{Pt} \mid \text{Fe}^{2+}(0.10 \text{ M}), \text{Fe}^{3+}(0.20 \text{ M}) \parallel \text{Ag}^{+}(1.0 \text{ M}) \mid \text{Ag(s)}$ $E_{\text{cell}} = ?$

19-4 E_{cell} 作为浓度的函数

- 如果 $E_{\text{cell}}^{\ominus}$ 远大于或小于0，那么反应的平衡情况是显而易见的。若 $E_{\text{cell}}^{\ominus}$ 非常接近0，则需要通过计算判断平衡情况
- 例题： $\text{Ag(s)} \mid \text{Ag}^+(0.075 \text{ M}) \parallel \text{Hg}^{2+}(0.85 \text{ M}) \mid \text{Hg(l)}$ ，反应的方向如何？

19-4 E_{cell} 作为浓度的函数

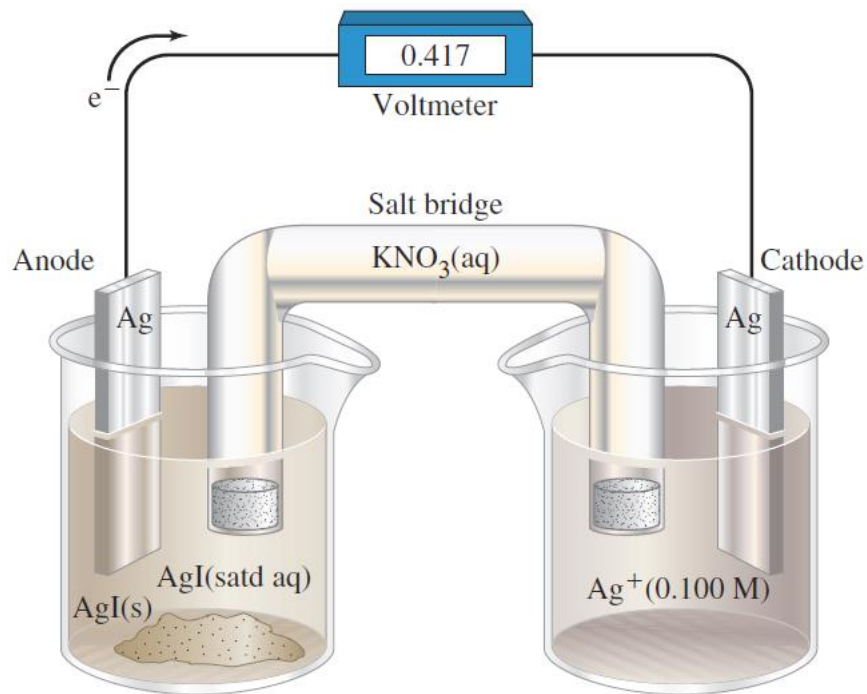
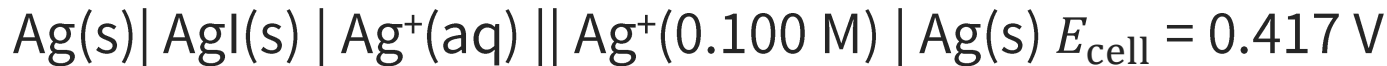
- 此前的电池是由两个不同的电极组成的，而某些电池由相同的电极组成——但浓度不一样，这样的电池称为**浓差电池**



- 浓差电池的 $E_{\text{cell}}^{\ominus} = 0$ ，但 E_{cell} 不为0

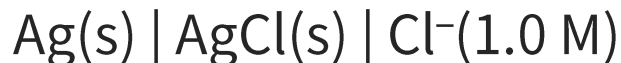
19-4 E_{cell} 作为浓度的函数

- 浓差电池会使得浓溶液变稀，而稀溶液变浓——最终两边浓度变得相同
- 根据能斯特方程， $E_{\text{cell}} = -\frac{RT}{zF} \ln Q = -\frac{RT}{F} \ln x$ ，若温度为298.15 K，上述电池的电势为0.05916 pH V，例如溶液的pH为3.5，则电池的电势为0.207 V
- 我们可通过测量电势来计算难溶物的 K_{sp} ，例如下列电池的电势：

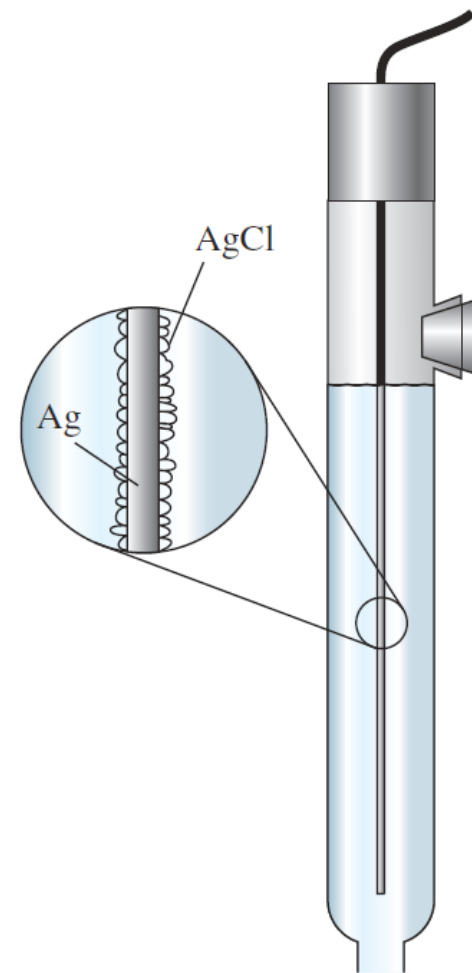


19-4 E_{cell} 作为浓度的函数

- 标准氢电极是不方便的，其需要不断往铂表明鼓气，我们使用一些其他的二次标准电极（参比电极），例如银-氯化银电极：



- 该电极的银丝上有一层不溶性的固体氯化银，将涂有氯化银的银线浸入1 M KCl溶液中，使溶液发生半电池反应： $\text{AgCl(s)} + \text{e}^{-} \rightarrow \text{Ag(s)} + \text{Cl}^{-}(\text{aq})$
- 这一电极与标准氢电极对比后，其电极电势在25 °C下为0.22233 V，由于所有的物质都处于标准状态下，银-氯化银电极的标准电极电势为0.22233 V

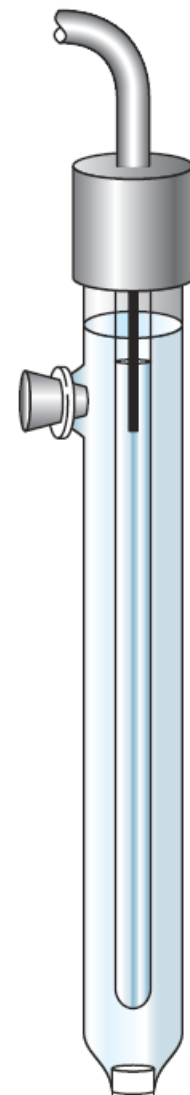


19-4 E_{cell} 作为浓度的函数

- 另一种二次标准电极是甘汞电极，氯化亚汞（甘汞）与汞混合为糊状物，并与汞接触，然后将装置浸入1.0 M KCl的溶液中：



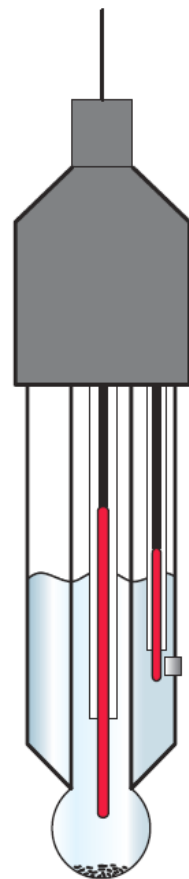
- 其在25 °C时的标准电极电势为0.2680 V，若我们使用饱和KCl溶液，则电极电势为0.2412 V
- 此前我们了解到pH计是测量溶液pH值的仪器，其原理是什么？
- pH计包含一个参比电极，以及一个电势与 $[\text{H}^+]$ 有关的电极，测量这两个电极的电势差就能获得pH
- 这样的电极叫玻璃电极，其管端为一个非常薄的玻璃球泡



19-4 E_{cell} 作为浓度的函数

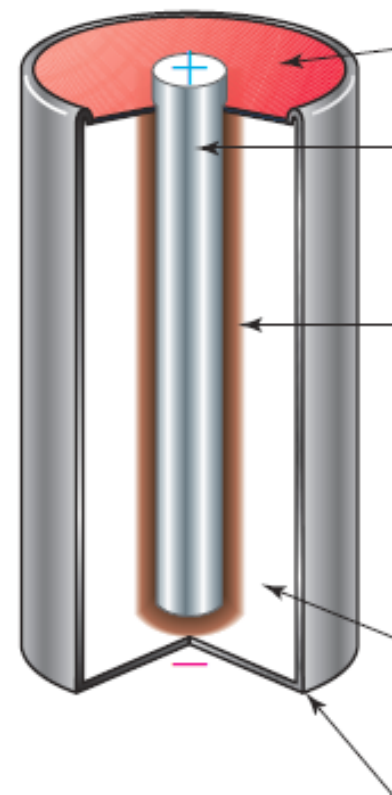
$\text{Ag(s)}|\text{AgCl(s)}|\text{Cl}^-(1.0\text{ M}), \text{H}^+(1.0\text{ M})|\text{玻璃膜}|\text{H}^+(x)||\text{Cl}^-(1.0\text{ M})|\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s})|\text{Hg(l)}$

- 管的末端含有Ag-AgCl电极，以及已知浓度的HCl溶液。玻璃泡放在未知pH的溶液中，会跨膜产生电势。为了测量这个电势，需要一个参比电极（如甘汞电极）
- 发生的反应包括： $\text{Ag(s)} + \text{Cl}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{AgCl(s)} + \text{e}^-$
- $\text{H}^+(1.0\text{ M}) \rightarrow \text{H}^+(x)$ ； $0.5\text{ Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Hg(l)} + \text{Cl}^-(\text{aq})$
- 通过测量电压，即可得到待测溶液的pH（实际做法是利用缓冲溶液标定电极，pH与电压呈线性关系）
- 还有一些其他的离子选择电极，可以测量溶液中 K^+ 、 NH_4^+ 和 Cl^- 等离子的含量



19-5 电池：通过化学反应发电

- 电池是一种储存化学能并释放为电能的装置，我们将考虑多种电池：
- 一次电池：电池反应是不可逆的，电池是一次性使用的
- 二次电池：可以通过充电让反应可逆进行，电池可以多次循环使用
- 备用电池：备用电池的电解质与其余部分隔离，应急使用的时候被激活，并可在短时间内高功率输出
- 液流电池和燃料电池：反应物不断进入电池，电池只是一个反应的场所；只要反应物不断提供，电池可以不间断运行
- 最常用的电池是干电池，结构如右图所示

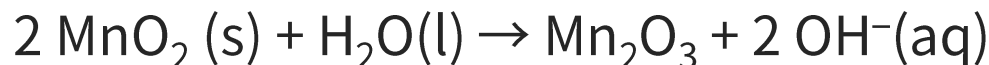


19-5 电池：通过化学反应发电

- 干电池中，氧化发生在锌阳极，而还原发生在惰性阴极（石墨）。电解质是 MnO_2 、 ZnCl_2 、 NH_4Cl 和炭黑组成的湿糊状物，干电池的最大电压为1.55 V

- 氧化半反应很简单： $\text{Zn(s)} \rightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^-$

- 而还原反应较为复杂，本质上是 MnO_2 被还原为+3价Mn化合物



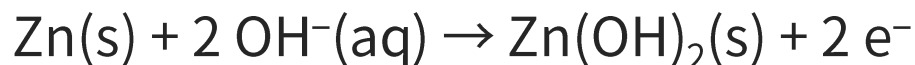
- 此外还会发生酸碱反应： $\text{OH}^-(\text{aq}) + \text{NH}_4^+(\text{aq}) \rightarrow \text{NH}_3(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$

- 由于 $\text{NH}_3(\text{g})$ 吸附在阴极上，干扰反应进行，所以添加 Zn^{2+} 以便与 NH_3 络合形成络离子： $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ ，并形成氯化物结晶

- 干电池是一次电池，其成本低廉，但存在缺点：快速放电时 NH_3 来不及络合从而吸附在阴极上，导致电压下降；此外电解质呈酸性，能与Zn反应

19-5 电池：通过化学反应发电

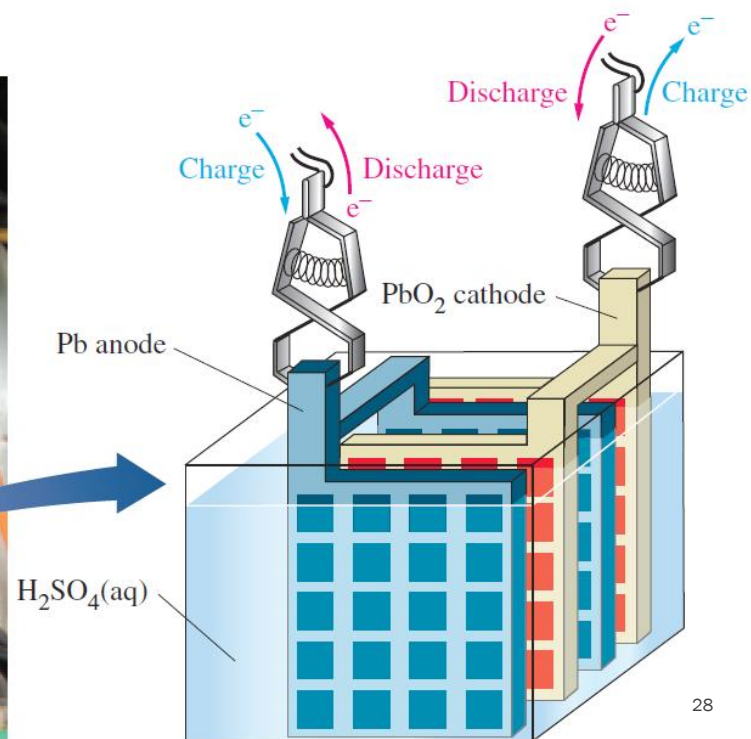
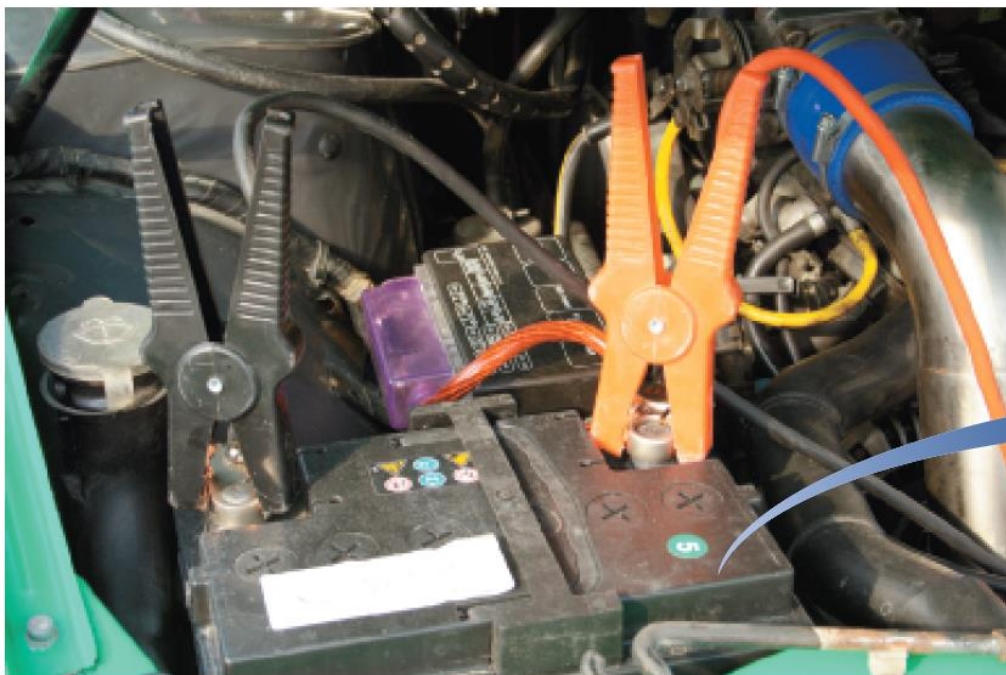
- 人们开发了碱性干电池，其用NaOH或KOH代替NH₄Cl作为电解质，还原半反应的方程式相同，但氧化反应中Zn(s)被氧化为Zn(OH)₂



- 最早广泛使用的二次电池是铅酸电池（铅蓄电池），其化学反应是可逆的，因此可以反复使用
- 铅酸电池的反应物为填充在阳极铅栅中的海绵状铅、填充在阴极铅栅中的二氧化铅，以及稀硫酸(35 wt%)电解质
- 强酸性条件下硫酸的电离是不完全的，因此主要存在的阴离子为HSO₄⁻
$$\text{PbO}_2(\text{s}) + \text{Pb(s)} + 2 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{HSO}_4^{\text{-}}(\text{aq}) \rightarrow 2 \text{PbSO}_4(\text{s}) + 2 \text{H}_2\text{O(l)}$$
- 自行写出氧化-还原半反应：

19-5 电池：通过化学反应发电

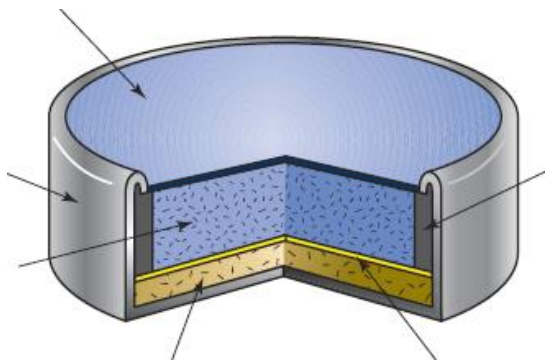
- 汽车引擎发动需要铅酸电池供电，汽车行驶后发动机发电并回充电池
- 有时电池的极板会被 $\text{PbSO}_4(\text{s})$ 覆盖，硫酸浓度也较稀，此时需要外部供电使得发生逆反应
- 为了防止短路，阴极和阳极被交替分隔；这种方法可以增加电势，单个铅酸电池的电压为 2 V



19-5 电池：通过化学反应发电

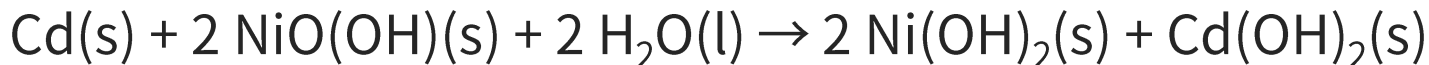
- 纽扣电池又叫银锌电池， $\text{Zn(s), ZnO(s) | KOH(饱和) | Ag}_2\text{O(s), Ag(s)}$
- 请自己写出反应方程式和半反应方程式

- 由于电池反应与溶液无关，所需的电解质含量非常少，电极可以做的非常接近且紧凑
- 纽扣电池的电压为1.8 V，电池容量远大于铅酸电池，是镍氢电池的三倍，其常用于电子手表、助听器，以及太空探索、水下航行器



19-5 电池：通过化学反应发电

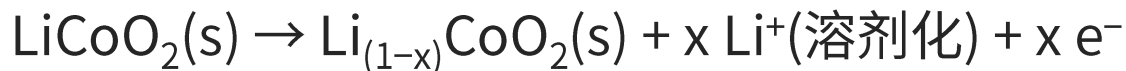
- 镍镉电池是以前使用的可充电电池，其大小和干电池接近，用于家用电动物品，如剃须刀、计算器
- 镍镉电池的阳极为金属镉，阴极是负载在金属镍上的Ni(III)化合物NiO(OH)，反应方程式为：



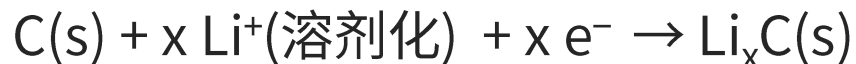
- 电池中，阴极发生还原，而阳极发生氧化；但充电时电流方向相反，氧化还原也相反，也就是阴极和阳极发生了改变
- 使用正极和负极可以避免该问题，在电解池中，正极就是阳极，负极就是阴极；而电池的正极是阴极，负极是阳极；不管是电池还是电解，正极和负极不会改变

19-5 电池：通过化学反应发电

- 锂离子电池是如今最常用的可充电电池，锂离子电池中锂离子在正极和负极之间移动，正极由锂钴(III)氧化物 LiCoO_2 组成，而负极由高度结晶的石墨组成
- 正负极之间可以填入有机溶剂和盐以形成电解质，例如 LiPF_6
- 充电时，锂离子脱离锂钴(III)氧化物进入电解质，钴(III)氧化为(IV)



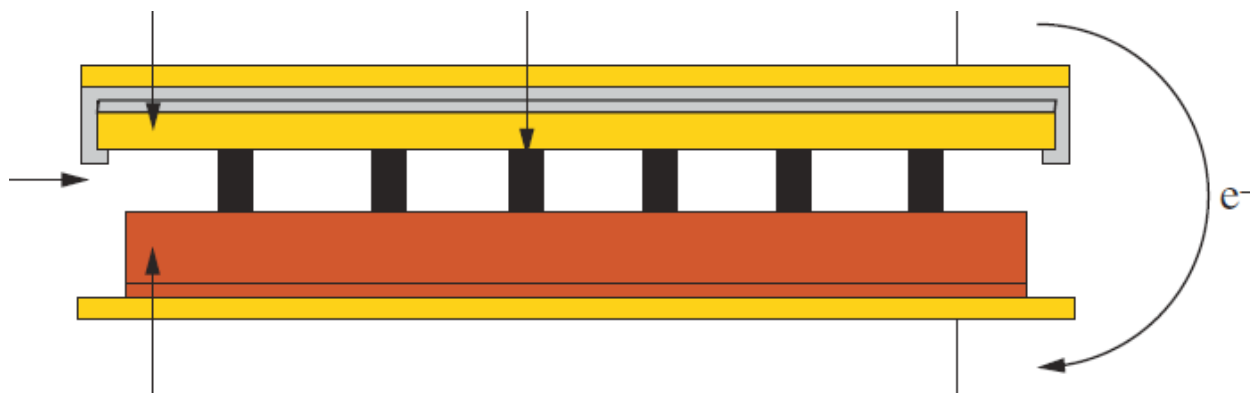
- 脱离的锂离子进入石墨层之间，并被还原为锂金属，这一过程称为嵌入（插层），得到嵌入化合物



- 锂电池可以使用其他材料作为正极，而常见的负极材料是石墨
- 锂离子聚合物电池使用导电聚合物作为电解质

19-5 电池：通过化学反应发电

- 备用电池设计为具有较长的保存时间，需要激活后才可使用
- 最早的备用电池是水活化的，电池保存在干燥条件下，遇水才激活
- 一种备用电池是镁/氯化亚铜海水活化电池，用于救生衣、浮标等场景
- 请写出反应方程式和电极反应方程式：



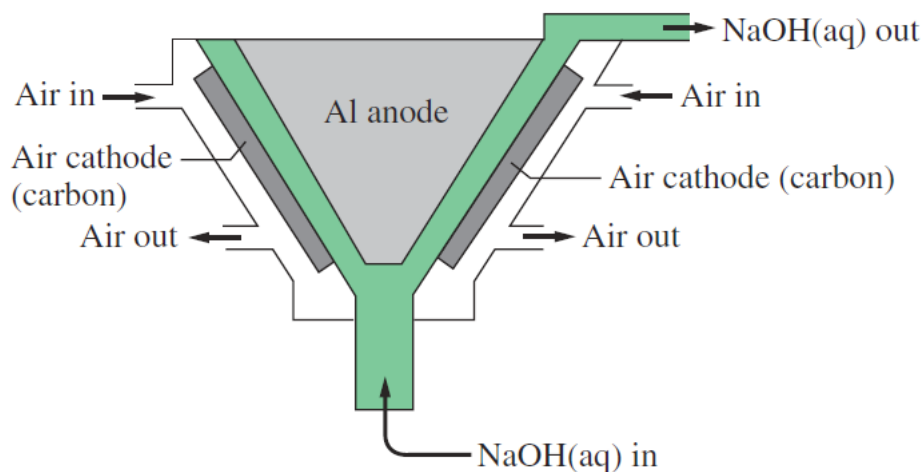
19-5 电池：通过化学反应发电

- 科学家一直在探索如何将燃料的化学能直接转化为电能，燃料电池的反应基本是 燃料 + 氧气 \rightarrow 氧化产物，最简单的燃料电池基于氢气和氧气的反应
- 燃料电池的效率理论可以达到100% —— 对外做等于 $\Delta_r G^\ominus$ 的功
- 而燃料用于加热的最大能量为 $\Delta_r H^\ominus$ ，定义效率值 $\varepsilon = \Delta_r G^\ominus / \Delta_r H^\ominus$ ，氢氧燃料电池的 $\varepsilon = 0.83$
- 请写出酸性条件下甲烷燃料电池的电极反应：

- 燃料电池实际上应该被称为能量转换器而不是电池，它没有一次电池的容量限制或二次电池的固定存储容量
- 空间站供电使用氢氧燃料电池，此外反应产生的水可用于宇航员饮用

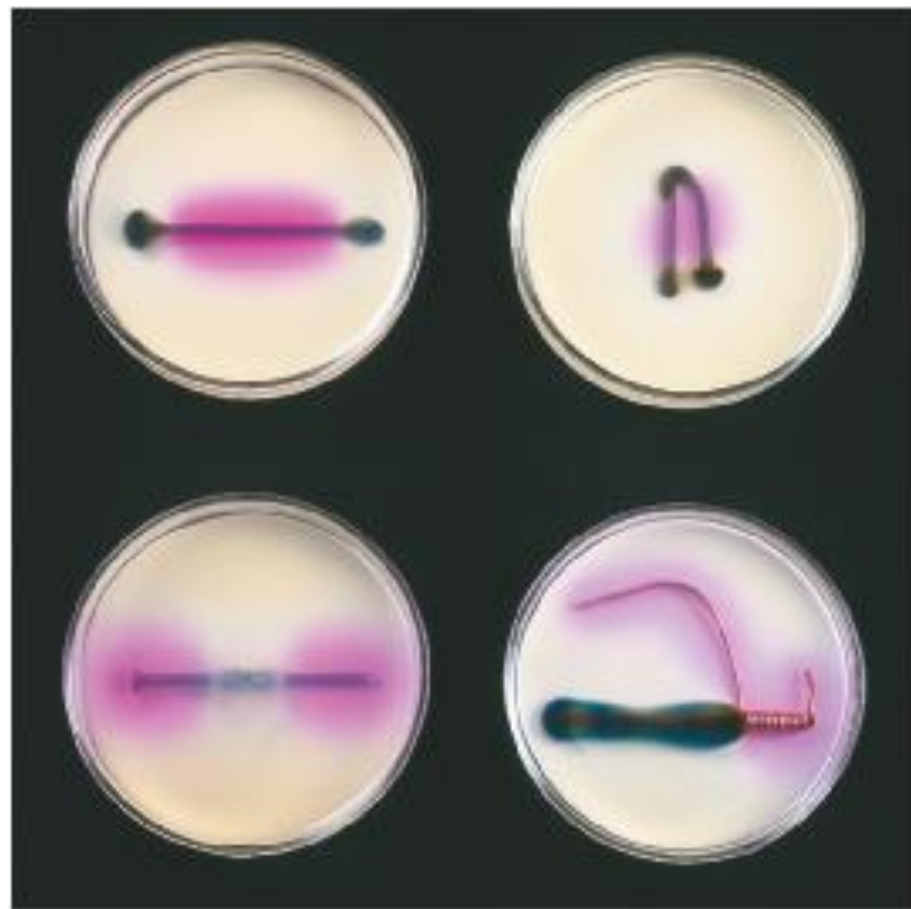
19-5 电池：通过化学反应发电

- 空气电池是一种需要与空气保持接触的电池——反应的氧化剂是空气
- 铝空气电池被大量研究，铝作为阳极被氧化，而碳-空气阴极发生还原
- 电解液为NaOH，由于存在高浓度OH⁻，阳极产生的Al³⁺形成Al(OH)₄⁻
- 请写出电极反应方程式和总反应方程式



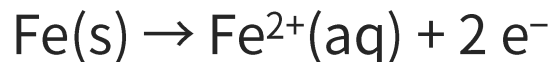
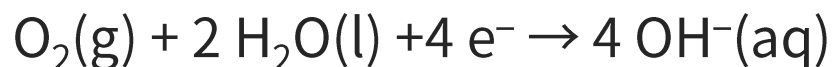
19-6 腐蚀：坏事的原电池

- 原电池反应给我们提供了电能，但也造成了灾难：钢铁的锈蚀与原电池有关
- 培养皿中的琼脂中含有酚酞和铁氰化钾，表面有一层水；铁钉放置在琼脂上，几个小时后，现象如下：
- 左上：铁钉，尖端变蓝而中间变红
- 右上：弯曲的铁钉
- 左下：中间包裹了锌箔的铁钉
- 右下：一段包裹了铜线的铁钉



19-6 腐蚀：坏事的原电池

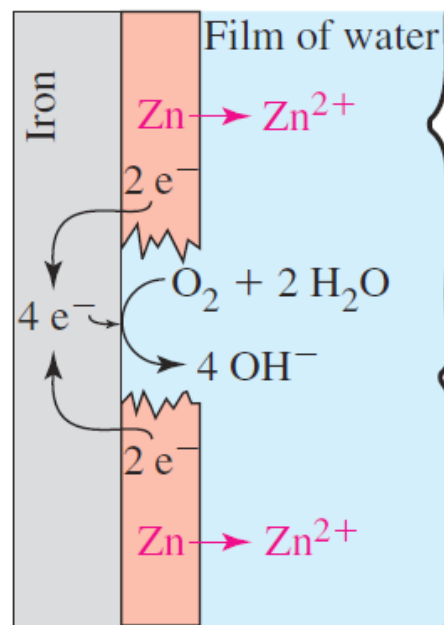
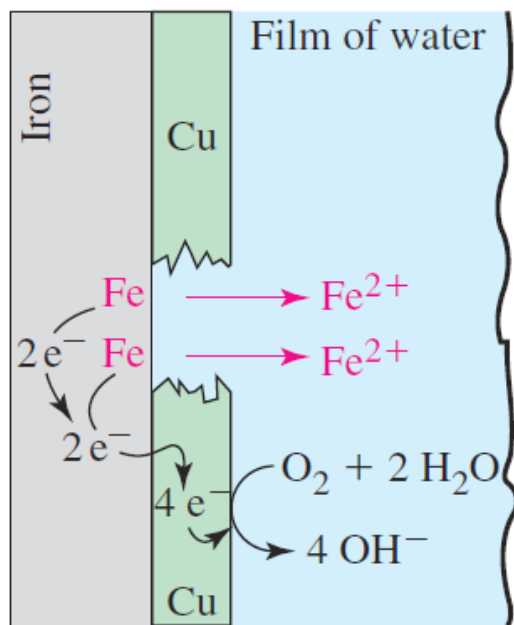
- 酚酞变红说明阴极呈碱性，而产生蓝色沉淀说明产生了 Fe^{2+} ，其能与铁氰化钾形成蓝色沉淀
- 左上及右上图中，钉子的尖端发生氧化，氧化所失去的电子沿着钉子移动，并减少水中的溶解氧：



- 弯曲的铁钉弯曲处更容易氧化，说明应变后的金属更易被腐蚀
- 通过将铁钉和更活泼的金属相连——例如锌，将保护铁不被腐蚀；此时锌牺牲了自己，被氧化为锌离子
- 我们会在船体上连接金属镁，这样可以保护铁制的船不会被腐蚀
- 若铁与更不活泼的金属相连——例如铜，则会形成原电池，加快铁的腐蚀；铁中含有的少量杂质，例如碳，也会加快该过程

19-6 腐蚀：坏事的原电池

- 另一种保护铁的方法是刷上一层保护层——例如镀一层铜、锌或者涂上油漆；但镀铜后若涂层破损，反而会加快铁的腐蚀
- 某些活泼金属，如铝，表面被氧化为致密的氧化层后可以保护内部的铝不被腐蚀；但铁锈是不致密的氧化层，因此不能保护内部的铁



19-7 电解：发生非自发反应

- 此前我们已经了解到可充电电池通过外部做功，使得反应逆向进行，这一过程称为**电解**，电解在**电解池**中进行
- 若某一条件下电池反应的电压为1.01 V，要使得反应逆向进行，则需要施加超过1.01 V的外电压
- 但实际情况更加复杂，主要存在四个因素：
 1. 存在**超电势**，发生特定的电极反应需要额外的电势克服电极表面的相互作用，特别是产生气体的反应；在汞表面要产生 $\text{H}_2(\text{g})$ 的超电势为1.5 V，而在铂表面的超电势为0
 2. 可能存在竞争反应，例如电解氯化钠水溶液，正极可能发生氯离子氧化为氯气的反应，也可能发生水氧化为氧气的反应；负极可能发生水还原为氢气的反应，也可能是钠离子还原为钠单质。通过计算我们发现反应正极应当产生：

19-7 电解：发生非自发反应

- 实际得到的气体为 Cl_2 ，因为 Cl^- 的超电势更大。
- 3. 反应物处于非标准态，例如工业上电解NaCl水溶液， $[\text{Cl}^-] \approx 5.5 \text{ M}$ ，远大于1 M；此外调节溶液pH为4，也能降低 $E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}$ 的电势（计算实际为多少）
- 4. 电极很重要，惰性电极不参与反应，只是提供了一个反应的表面；而活性电极本身参与氧化还原反应
- 在题目中，可能会告诉你电解所用的电流和时间——从而得到电量，并转化为物质的量
- 例题：含 Cu^{2+} 的溶液，用1.62 A的电流电解1.00 h，最多可以获得多少质量的铜单质？

19-8 工业电解过程

- 很多化工产品都是通过电解的方法获得的
- 从矿石中还原得到的铜单质纯度较低，需要通过电解精炼才能得到高纯铜
- 电解过程中，阳极为不纯的铜，阴极为薄的纯铜片
- 在较低的电压下，Ag，Au和Pt等杂质不会被氧化，会沉在阳极下面形成阳极泥
- Sn，Bi和Sb被氧化为，形成氧化物或氢氧化物沉淀
- Pb被氧化并沉淀为 PbSO_4
- As，Fe，Ni，Co和Zn被氧化，但不会重新在阴极被还原为单质
- 回收阳极泥可以获得贵金属

19-8 工业电解过程

- 电镀过程中，通过电解将某种金属镀在另一种便宜的金属上，以达装饰或者保护的目的
- 电镀过程中，要电镀的物品作为阴极，而电解质包含待镀金属的离子，它们在阴极附近被还原
- 镀铜使用的电解质为 CuSO_4 ，而镀银使用的是 $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ ，由于络离子的存在， $[\text{Ag}^+]$ 非常低，这些条件下电镀会促进金属表面沉积微晶
- 镀铬可以使得物体闪闪发亮，我们首先在钢表面镀一层镍，再在 CrO_3 和 H_2SO_4 的水溶液中镀铬

19-8 工业电解过程

- 电合成是一种通过电解反应生产物质的方法
- 通过电解硫酸锰(II)溶液可以获得二氧化锰（写出电极和反应方程式）

- 另一个例子是工业上将丙烯腈 $\text{CH}_2=\text{CHCN}$ 电解还原为己二腈 $\text{NC}(\text{CH}_2)_4\text{CN}$ ，己二腈可以进一步合成己二酸以及己二胺，并用于合成尼龙66

19-8 工业电解过程

- 由于氢气在汞表面具有很高的超电势，因此汞阴极发生的反应是 Na^+ 被还原为 Na ，并溶解在 Hg 中形成汞齐
- 汞齐和热水反应得到氢氧化钠溶液和汞单质
- 这一方法更加耗电，且汞具有毒性，需要控制汞的流失
- 现代方法是使用阳离子交换膜——一种只能通过阳离子的隔膜

