

# 大学化学 I

电 解



# 电解 Electrolysis

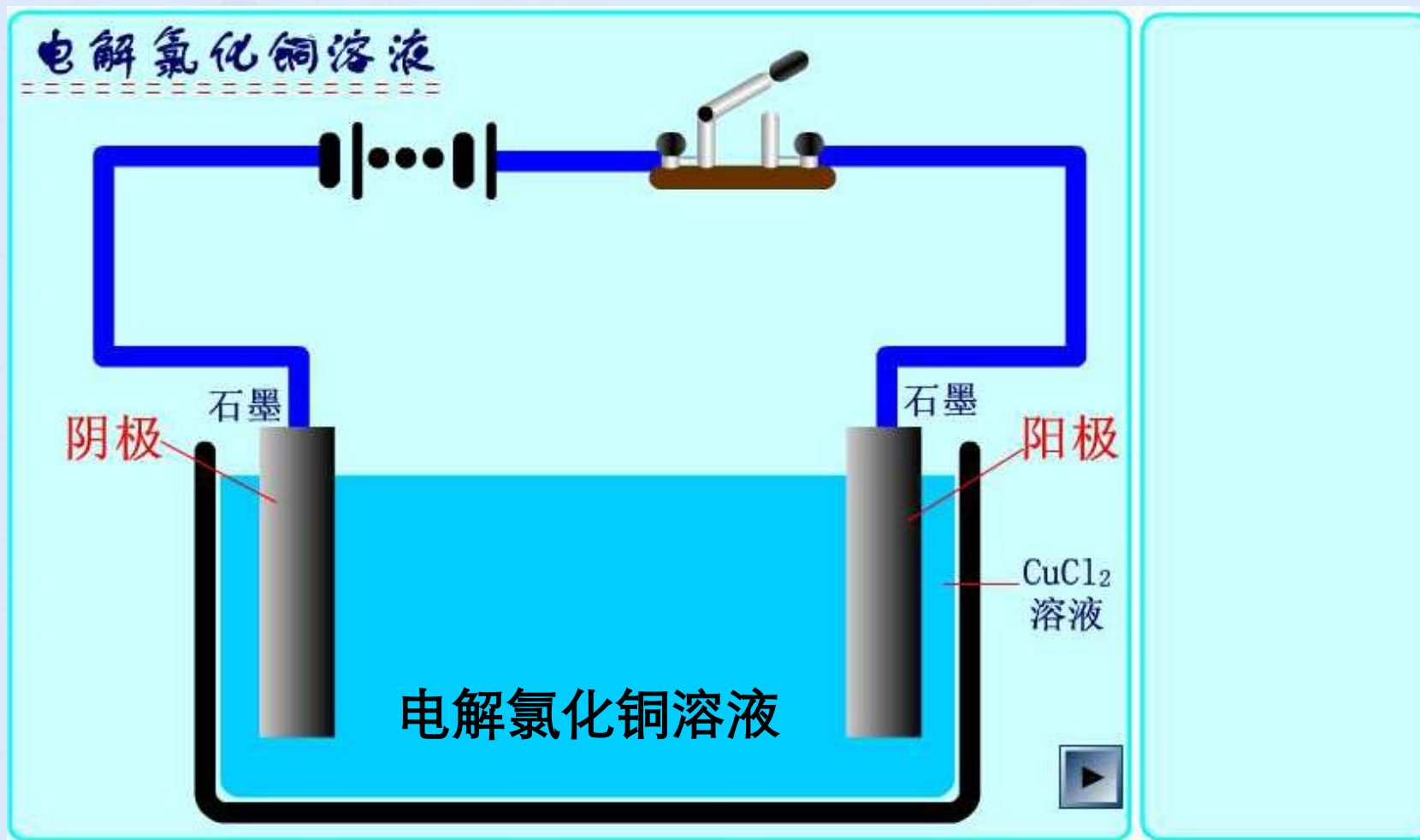
electrolysis of water

• 电解：将直流电通过电解液使电极上发生氧化还原反应的过程叫电解。

**电解池 electrolytic cell**：将电能转变成成为化学能的装置—非自发地进行氧化还原反应  $\Delta G > 0$ 。  
(环境对体系做功)

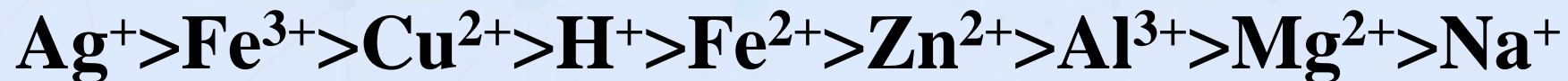


# 电解池的构成



## 阴极上:

氧化性越强, 得电子能力越强, 则越容易先发生电解



## 阳极上:

当阳极为惰性电极(石墨、铂、金)时

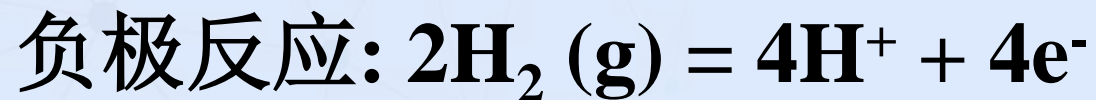
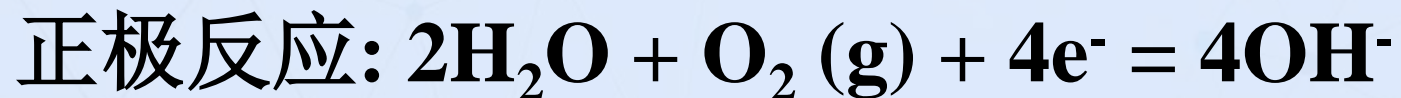
还原性越强, 失电子能力越强, 则越容易先发生电解



# 反电动势

电解0.1 mol/L 的 NaOH 溶液,

在阴极上析出氢气, 阳极上析出氧气, 其中部分氢气和氧气吸附在铂电极上形成原电池:



$$c (\text{OH}^-) = 0.1 \text{ mol/L}$$

$$c (\text{H}^+) = 10^{-13} \text{ mol/L}$$

$$p(\text{O}_2) = 100 \text{ kPa}$$

$$p(\text{H}_2) = 100 \text{ kPa}$$

# 极化现象

实际的分解电压均大于理论分解电压，即

$$E_{\text{实分}} > E_{\text{理分}}$$

其原因是极化现象

一部分用于克服电极上极化产生的超电势

另一部分克服电池内阻产生的电位降

$$E(\text{实际分解}) = E(\text{理论分解}) + h(\text{阳}) + h(\text{阴}) + IR$$

$$\text{超电势: } \eta = \eta(\text{阳}) + \eta(\text{阴})$$

$$\begin{aligned} E(O_2 / OH^-) &= E^\theta(O_2 / OH^-) + \frac{0.0592V}{4} \lg \frac{(p(O_2) / p^\theta)}{(c(OH^-) / c^\theta)^4} \\ &= 0.4010V + \frac{0.0592V}{4} \lg \frac{(100kPa / 100kPa)}{(0.1mol / L / 1mol / L)^4} \\ &= 0.460 V \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} E(H^+ / H_2) &= E^\theta(H^+ / H_2) + \frac{0.0592V}{4} \lg \frac{(c(H^+) / c^\theta)^4}{(p(H_2) / p^\theta)^2} \\ &= 0 + \frac{0.0592V}{4} \lg \frac{(10^{-13}mol / L / 1mol / L)^4}{(100kPa / 100kPa)^2} \\ &= -0.770 V \end{aligned}$$

$$\therefore E = E(+)-E(-) = 0.460 - (-0.770) = 1.23 V$$

理论分解电压

# 极化的种类

根据产生超电势的原因不同，超电势又分：  
浓差超电势，化学超电势，电阻超电势等等。

## 浓差极化

发生电极反应时，电极表面附近溶液浓度与主体溶液浓度不同所产生的现象称为浓差极化。

可通过增大电极面积，减小电流密度，提高溶液温度，加速搅拌来减小浓差极化。

## 电化学极化

主要由电极反应动力学因素决定。由于分步进行的反应速度由最慢的反应所决定，即克服活化能要求外加电压比可逆电动势更大反应才能发生。



# 超电势

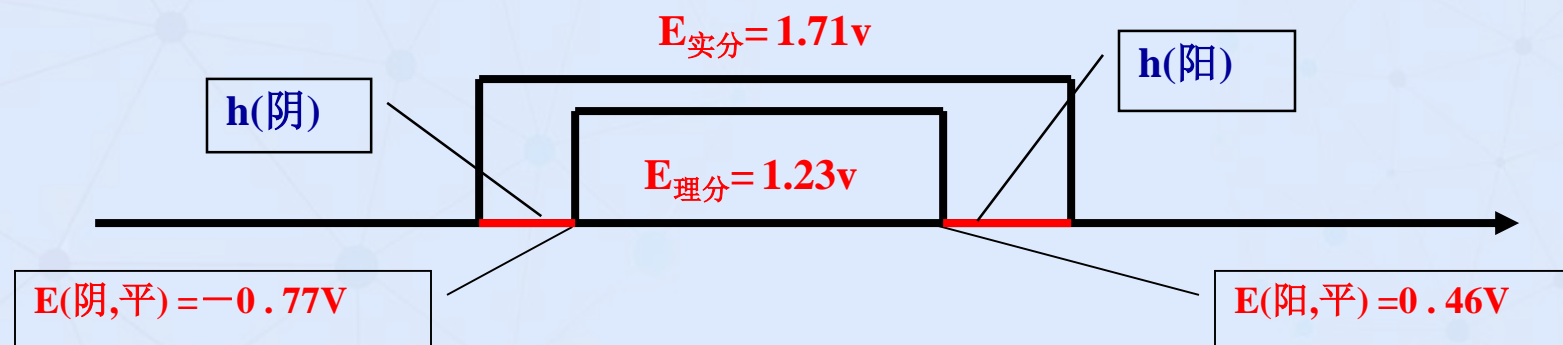
某电极的极化电势偏离其平衡电势的绝对值称该电极的超电势或过电势，有时也叫超电压，符号 $h$ 。

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

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

或:  $E(\text{阳}) = E(\text{阳,平}) + h(\text{阳})$

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



极化的结果，使阴极电位更负；阳极电位更正。