

要掌握从已知电极电势去求算相关未知电极电势的方法,首先要清楚已知电极与相关的未知电极的电极电势的关系的实质——例 10-11 是由于氧化型与沉淀剂结合生成沉淀,从而氧化型浓度变低,致使 E 减小;其次,要了解变化的规律,若氧化型生成相同类型的沉淀,则沉淀物的 K_{sp}^{\ominus} 越小,会导致 E 变得越小。见如下数据:

		K_{sp}^{\ominus}		E^{\ominus}/V
$\text{AgCl} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{Cl}^-$	AgCl	1.8×10^{-10}	变	0.22
$\text{AgBr} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{Br}^-$	AgBr	5.4×10^{-13}	小	0.071
$\text{AgI} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{I}^-$	AgI	8.5×10^{-17}	↓	-0.15

若还原型生成沉淀,其浓度变小时, E 将变大;若氧化型和还原型同时生成沉淀,将变化后的浓度代入电极电势的能斯特方程中,也可通过计算得到变化后的 E 。

由于某物质的加入,使得电对中的物质浓度因配位化合物的生成而发生变化,也将引起电极电势的变化。若氧化型的浓度因为生成配位化合物而变小,则 E 变小;若还原型的浓度因为生成配位化合物而变小,则 E 变大。

由于配位化合物的生成对电极电势产生的影响,其具体的计算,将在下一章配位化学基础中学习。

10.4 化学电源和电解

10.4.1 化学电源简介

电池作为化学电源极其广泛地用于科学研究、生产与日常生活各领域,这是电化学理论在实际中应用的结果。

锌锰电池 这种电池的构造如图 10-10 所示,中央的石墨棒是正极板,其周围有 MnO_2 。锌皮是负极。两极间有 NH_4Cl , ZnCl_2 和淀粉,呈糊状。这种锌锰电池称为干电池。

正极发生的反应



除掉生成的氢气的反应

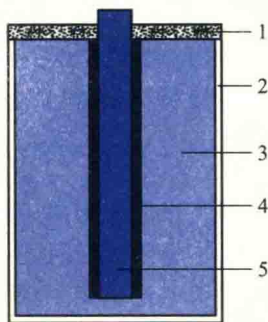


图 10-10 锌锰电池示意图

- 1—封盖;2—锌皮负极;
- 3— NH_4Cl , ZnCl_2 , 淀粉糊;
- 4— MnO_2 ;5—石墨棒正极

或者将整个正极反应写成



负极发生的反应 $\text{Zn} \longrightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$

这是一种酸性电池,但是随着生成的 NH_3 不断溶于体系中, pH 将逐渐升高。

锌锰电池属于一次性电池,放电后不能充电再生。

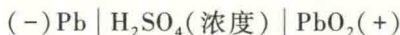
银锌电池 银锌电池的特点是质量轻、体积小。电子手表、计算器等使用的纽扣电池都是银锌电池。

银锌电池的负极是金属 Zn,正极是 Ag_2O 和石墨混合成的膏状物质。银锌电池属于碱性电池,电解质是浓 KOH 溶液。

正极发生的反应 $\text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{Ag} + 2\text{OH}^-$

负极发生的反应 $\text{Zn} + 2\text{OH}^- \longrightarrow \text{Zn}(\text{OH})_2 + 2\text{e}^-$

铅蓄电池 铅蓄电池是一种单液电池。其电池符号为



铅蓄电池的负极是海绵状态的金属铅,其正极的铅板上涂有二氧化铅,两极同时与密度为 $1.28 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 的硫酸接触。

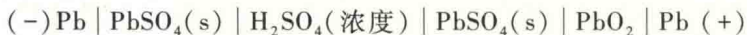
正极发生的反应 $\text{PbO}_2 + \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$

负极发生的反应 $\text{Pb} + \text{SO}_4^{2-} \longrightarrow \text{PbSO}_4 + 2\text{e}^-$

电池反应 $\text{PbO}_2 + \text{Pb} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow 2\text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$

$$E_{\text{池}}^{\ominus} = E_{+}^{\ominus} - E_{-}^{\ominus} = 1.69 \text{ V} - (-0.36 \text{ V}) = 2.05 \text{ V}$$

电池中的 PbSO_4 是电池反应的产物,这一点可以从正、负两极发生的半反应式中看出,也可以从电池反应式中看出。将反应生成物 PbSO_4 考虑在内,再加上正极的极板材料,铅蓄电池中各种物质的连接关系即成为



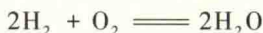
其负极属于金属-难溶盐-离子电极,是基础知识中涉及过的。正极的电极类型已不属于涉及过的 4 种基本类型,可见电极的类型是多样化的。

铅蓄电池常用于汽车,很笨重。这是一种可充电的电池。

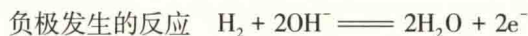
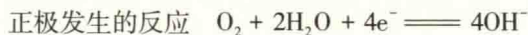
近年发展起来的一种新技术,将铅蓄电池中的硫酸用硅溶胶加以固化,使得这种化学电源更加适用。

燃料电池 若将 H_2 或碳氢化合物的燃烧反应以原电池方式进行,则形成燃料电池。以燃料电池的方式实现这一能量转化,比起燃烧放热再发电,能量转化

率要高得多。如图 10-11 所示的氢氧燃料电池,其电池反应



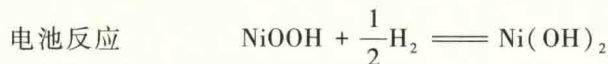
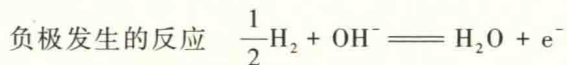
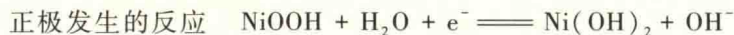
是在碱性体系中完成的。



电池反应 $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$ 是热力学上进行趋势极大的反应。燃料电池的成功与否在于选择适当的催化剂和电极材料,使得反应物能够顺利进行电极反应。可见燃料电池的关键是动力学问题。

燃料电池显然是环境友好的无污染或低污染能源,但由于生产成本太高,所以研究和开发工作进展较缓慢。到 20 世纪 60 年代以后,发达国家已经将燃料电池用于航天事业,并正在考虑将其用于日常生活。

镍氢电池 镍氢电池的正极是氧化镍电极,负极是燃料电池用的氢电极,固体电极和气体电极共存是镍氢电池的特点。负极的活性物质是氢气,它的压强在 $3 \times 10^5 \sim 40 \times 10^5 \text{ Pa}$,镍氢电池是高压密封的可充电电池。



这种电池的工作寿命很长,适用于卫星和航天飞机等。

锂电池 它是用金属锂作负极活性物质的电池的总称。

目前生产的多是一次性锂电池,商品化的锂电池有 $\text{Li}-\text{I}_2$, $\text{Li}-\text{Ag}_2\text{CrO}_4$, $\text{Li}-\text{MnO}_2$, $\text{Li}-\text{SO}_2$ 和 $\text{Li}-\text{SOCl}_2$ 电池。



锂标准电极的电极电势很低 (-3.04 V),以锂为负极组成的电池具有比能量高、电池电压高、放电电位平稳、工作温度范围宽 ($-40 \sim 50^\circ\text{C}$)、低温性能好、储存寿命长等优点,但是安全性值得注意。

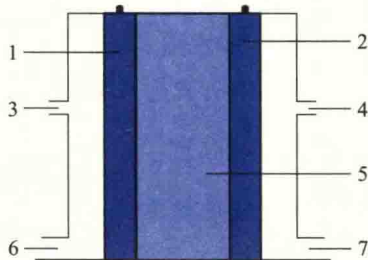
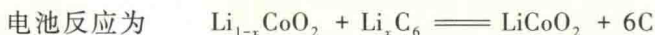


图 10-11 氢氧燃料电池示意图

- 1—负极;2—正极;3— H_2 入口;
4— O_2 入口;5—电解质溶液;
6,7— H_2O 及气体出口

锂离子电池 锂离子电池是 Li^+ 嵌入化合物为正、负极的可充电电池。正极采用锂化合物 Li_xCoO_2 , Li_xNiO_2 或 LiMnO_4 ; 负极采用锂-碳层间化合物 Li_xC_6 ; 电解质为溶解有锂盐 LiPF_6 , LiAsF_6 等的有机溶液。



在充放电过程中, Li^+ 在两个电极之间往返嵌入和脱嵌, 被形象地称为“摇椅电池”。

目前, 已商品化的锂离子电池正极是 LiCoO_2 , 负极是层状石墨。

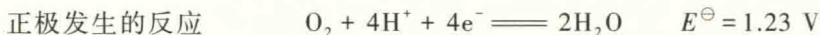
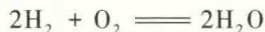
锂离子电池工作电压高, 一般为 $3.3 \sim 3.8 \text{ V}$ 。它体积小, 比能量高, 自放电小, 循环寿命长, 可达 $500 \sim 1000$ 次, 且使用温度范围较宽, 可在 $-20 \sim 55^\circ\text{C}$ 工作。该电池设有安全装置, 不仅使用安全, 而且不会对环境造成污染, 被称为绿色电池, 目前的研究工作在向电动汽车用的能源方向努力。

锂离子电池被认为是 21 世纪应发展的理想能源。

10.4.2 分解电压和超电压

迄今为止所讨论的电极电势, 都是指以可逆的方式完成电池反应时电极所表现出的电势, 称为可逆电极电势。可逆电极电势在解决电池反应热力学时有着十分重要的作用。

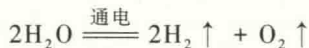
例如, 在标准状态下, 在酸性介质中, 以氢氧原电池方式完成反应



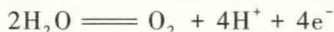
$$E_{\text{池}}^\ominus = E_+^\ominus - E_-^\ominus = 1.23 \text{ V} - 0 \text{ V} = 1.23 \text{ V}$$

这里涉及的就是可逆电极电势。

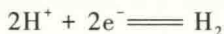
现在要用电解的方法使反应逆转, 即以通电流的方法完成下面的分解反应



这时该氢氧原电池就变成为一个电解池。作为外电源的原电池的正极与电解池的阳极, 也就是氧电极相连。电解池的阳极发生的反应是



作为外电源的原电池的负极与电解池的阴极, 也就是氢电极相连。电解池的阴极发生的反应是



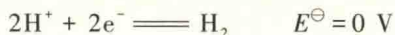
电解池的两极经常用阳极和阴极表示:发生氧化反应的是阳极,而发生还原反应的是阴极。

理论上要外加 1.23 V 的直流电即可完成电解反应。1.23 V 称为理论分解电压。

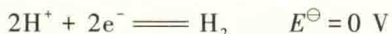
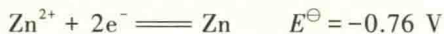
实际上,当外电压小于和等于理论分解电压 1.23 V 时,电解池的电流极小且变化很不显著。当电压超过 1.70 V 后,电流迅速增大,两极有大量气泡出现,电解明显发生。1.70 V 被称为分解电压。

分解电压与理论分解电压之间的电压差称为超电压。电解过程中超电压的产生和两极反应的超电压有关。而电极反应的超电压直接受极板材料和析出物质的种类影响。

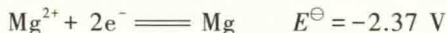
例如,电解 CuSO_4 的水溶液,阴极产物是 Cu。这与根据电极电势判断的结论是一致的。因为



以 Zn 为电极电解 ZnSO_4 的水溶液时,根据电极电势判断的结论是在阴极产生 H_2 。因为



而实际上 Zn 在极板上析出。原因就是 H_2 在 Zn 极板上析出时的超电压很大,难于析出,致使 Zn 在极板上沉积。



E^\ominus 过于小,足以克服氢气的超电压,故电解 MgSO_4 的水溶液时会得到 H_2 。

电解过程中的产物,涉及很多动力学问题,不能根据热力学数据随意下结论。

电化学在工业生产和生活中的一些应用可参考本章“拓展学习资源”。

10.5 图解法讨论电极电势

在 10.1.3 电极电势和电动势小节中,讲述了“标准电极电势表”,这种表列出了许多种电极反应的标准电极电势的数值,为了解氧化剂和还原剂提供了极其可靠的根据。但是列表的方式是依电极电势数值从小到大而自上而下排列