




云南省普通高等学校“十二五”规划教材

电化学

基本原理及应用

主 编 代海宁

副主编 唐明宇 杨永丽

 冶金工业出版社
Metallurgical Industry Press

014036067

0646
62



云南省普通高等学校“十二五”规划教材

电化学基本原理及应用

主 编 代海宁

副主编 唐明宇 杨永丽



0646
62

北京
冶金工业出版社

2014



北航

C1715675

01028087

内 容 提 要

本书共分6章, 主要内容包括: 金属电沉积过程的基本原理与概念, 金属电解精炼和湿法电冶金, 金属电镀, 金属制品表面处理, 电化学方法在治理废水中的应用, 电化学在化学电源中的应用。

本书可作为本科、高职高专院校化学、化工专业的教学参考书, 也可供相关专业领域的工程技术人员参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

电化学基本原理及应用/代海宁主编. —北京: 冶金工业出版社, 2014. 3

云南省普通高等学校“十二五”规划教材

ISBN 978-7-5024-6513-1

I. ①电… II. ①代… III. ①电化学—高等学校—教材
IV. ①O646

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2014) 第 031567 号

出 版 人 谭学余

地 址 北京北河沿大街嵩祝院北巷 39 号, 邮编 100009

电 话 (010)64027926 电子信箱 yjcbbs@cnmip.com.cn

责任编辑 郭冬艳 美术编辑 吕欣童 版式设计 孙跃红

责任校对 李 娜 责任印制 牛晓波

ISBN 978-7-5024-6513-1

冶金工业出版社出版发行; 各地新华书店经销; 三河市双峰印刷装订有限公司印刷
2014 年 3 月第 1 版, 2014 年 3 月第 1 次印刷

787mm × 1092mm 1/16; 17.25 印张; 415 千字; 263 页

36.00 元

冶金工业出版社投稿电话:(010)64027932 投稿信箱: tougao@cnmip.com.cn

冶金工业出版社发行部 电话:(010)64044283 传真:(010)64027893

冶金书店 地址: 北京东四西大街 46 号(100010) 电话:(010)65289081(兼传真)

(本书如有印装质量问题, 本社发行部负责退换)

前 言

电化学原理、方法在现代生产中已应用于多个领域，特别是在有色金属精炼、湿法电冶金、电镀、材料表面处理、金属材料腐蚀与防护、水处理等方面得到广泛的运用，为国民经济的发展起到了重要的促进作用。

本书摒弃了复杂的理论推导，结合高等教育的教学特点和要求，贯彻基本知识、基本理论、基本技能以应用为目的，以“必须、够用”为度的原则，以电化学基本概念和原理为基础，循序渐进、由浅入深地介绍了电化学原理在有色金属电解精炼、电镀、金属制品表面处理、废水处理、化学电池等领域的应用。在内容方面，本书充分考虑了电化学在专业课程中的作用以及学生的素质要求，在强调基础的同时更注重应用。第1章主要介绍的是电化学基础知识和基本概念，侧重于金属离子电沉积参数的理论知识和原理，为后续内容提供适当的理论支撑。第2章重点介绍金属电解精炼和湿法电冶金。湿法电冶金是冶金工业中用来提取金属的主要方法之一，也是金属电沉积在工业中的重要内容。金属电解精炼则是火法冶金或湿法电冶金中金属精炼的常用方法。第3章主要介绍有色金属的电镀。电镀工业已有一百余年的历史，是电化学的一个重要应用领域，现今电镀制品到处可见。电镀制品不仅有精致的外观，而且具有原金属所没有的功能性质，同时增加了使用寿命。第4章介绍金属制品表面处理。金属制品在电镀以前的表面状态及清洁程度是获得优质镀层的重要环节。金属制品电镀前表面处理工序包括磨光、抛光、除油、侵蚀等，对难镀金属，还要根据它们各自的特点进行特殊处理。表面处理既增加了金属的可镀性，也提高了金属的防蚀性和装饰性。第5章以电化学方法在治理废水中的应用为主要内容。用于废水处理的电化学方法有内电解法、电解气浮法、电解凝聚法和电渗析法等。目前电化学方法已广泛应用于电镀废水、化工废水、染料废水、造纸废水、皮革废水、生化废水和制药废水等废水治理，以及用于水处理剂的电化学合成。第6章介绍的是电化学在化学电源中的应用。化学电源在国防、工业、农业、医疗和科学研究各个领域都有着广泛的应用，在民用电子

设备中也被广泛应用。

本书是作者对多年教学经验的总结。其中第1章至第3章由代海宁编写；第4章和第6章由唐明宇编写；第5章由杨永丽编写。全书由代海宁统一整理定稿。

本书既可作为本科、高职高专院校化学、化工专业的教材，也可供从事相关专业的工程技术人员参考。

本书在编写过程中，得到了云锡集团公司相关部门和技术人员的大力支持，在此表示感谢！

由于作者水平所限，书中不妥之处，敬请读者批评指正。

云南锡业职业技术学院 代海宁

2013年6月29日

冶金工业出版社部分图书推荐

书 名	作 者	定价(元)
材料化学实验教程	汪丽梅 窦立岩 主编	16.00
大学化学(第2版)	牛 盾 主编	32.00
大学化学实验	牛 盾 王育红 王锦霞 主编	12.00
分析化学简明教程	张锦柱 主编	23.00
工业分析化学	张锦柱 等编著	36.00
化工基础实验	马文瑾 编	19.00
煤化学(第2版)	何选明 主编	49.00
煤化学产品工艺学(第2版)	肖瑞华 白金锋 主编	46.00
煤焦油化学(第2版)	肖瑞华 编著	38.00
水分析化学(第2版)	聂麦茜 吴蔓莉 编	17.00
无机化学	邓基芹 主编	36.00
无机化学实验	张 霞 主编	26.00
无机化学实验	邓基芹 主编	18.00
物理化学	邓基芹 主编	28.00
物理化学(第4版)	王淑兰 主编	45.00
冶金电化学原理	唐长斌 薛娟琴 编著	50.00
冶金物理化学教程(第2版)	郭汉杰 编著	45.00
有机化学(第2版)	聂麦茜 主编	36.00
有机化学实验绿色化教程	刘 峥 等主编	28.00
有色金属分析化学	梅恒星 编著	46.00

双峰检



北航

C1715675

目 录

1	金属电沉积过程的基本原理与概念	1
1.1	电极电势和电动势	1
1.1.1	电极电势	1
1.1.2	原电池的电动势	2
1.1.3	参比电极	2
1.1.4	标准电极电势	3
1.2	标准状态下的电动势与电池反应的吉布斯自由能的关系	4
1.3	标准状态下的电动势与电池反应的平衡常数的关系	5
1.4	Nernst 方程	5
1.4.1	原电池的 Nernst 方程	5
1.4.2	电极电势的 Nernst 方程	6
1.5	金属电沉积的定义与范畴	6
1.6	金属电沉积过程的主要特征及其研究方法	7
1.7	法拉第定律和电流效率	7
1.8	金属离子在阴极的电沉积	9
1.8.1	金属离子在阴极电沉积的可能性	9
1.8.2	简单金属离子的还原过程	9
1.8.3	金属络离子的阴极还原过程	11
1.9	金属在阴极共沉积	12
1.9.1	合金镀层的结构	12
1.9.2	合金电共沉积的条件和类型	13
1.10	金属电结晶过程理论与模型	16
1.11	金属电沉积过程中的阴极极化作用和超电势	19
1.11.1	受扩散控制的浓差极化特征	20
1.11.2	受电化学反应步骤控制的电化学极化特征	21
1.11.3	受浓差极化和电化学极化联合控制的极化特征	23
1.11.4	电结晶超电势	25
1.12	电流和金属电沉积物在阴极表面的分布	28
1.12.1	电解液的分散能力和覆盖能力	28
1.12.2	金属电沉积时阴极上的电流分布	29
1.12.3	测定阴极电流分布的装置	32
1.12.4	改善阴极电流分布的机械措施	33

1.12.5	微观分散能力	33
1.13	影响金属电沉积的因素	34
1.13.1	金属基体及其表面性质	34
1.13.2	电解液性质	35
1.13.3	工艺因素的影响	42
1.14	金属阳极的正常溶解与自溶解	46
1.14.1	金属阳极的正常溶解与自溶解机理	46
1.14.2	金属阳极的钝化	48
	复习与思考题	49
2	金属电解精炼和湿法电冶金	51
2.1	铜的电解精炼	51
2.1.1	概述	51
2.1.2	铜电解精炼过程的理论基础	52
2.1.3	铜的电解精炼工艺	57
2.2	由铜合金电解铜	62
2.3	从矿石中电解提取铜——铜的湿法电冶金	63
2.4	银的电解精炼	64
2.4.1	精炼银的理论基础	64
2.4.2	精炼银的工艺	65
2.4.3	泥渣和电解液的处理	66
2.4.4	废饰银的电解	66
2.5	金的电解精炼	67
2.5.1	电解精炼金的理论基础	67
2.5.2	金的电解工艺	69
2.6	锌的湿法电冶金	69
2.6.1	湿法电解制锌的一般流程	69
2.6.2	电解锌的理论基础	70
2.6.3	影响电流效率的因素	71
2.6.4	锌的电解工艺	72
2.7	粗铅电解精炼	73
2.7.1	铅电解的电极反应过程	73
2.7.2	电解过程中杂质的行为	74
2.7.3	铅电解主要工艺	75
2.7.4	电解技术条件及其控制	77
2.7.5	电解设备	81
2.7.6	阳极泥的洗滤	82
2.7.7	铅电解液的净化	84
2.7.8	析出铅的熔化和铸锭	84

2.8	镍的电解精炼	85
2.8.1	镍电解精炼过程	86
2.8.2	硫化镍(镍铈)阳极电解精炼的电极反应	86
2.8.3	镍电解阳极液的净化	87
2.8.4	硫化镍阳极电解精炼主要工艺	98
2.9	钴的电解精炼	106
2.9.1	钴电解精炼过程的电极反应	109
2.9.2	粗钴阳极的制备	110
2.9.3	钴电解过程中主要杂质的行为	111
2.9.4	钴电解精炼主要技术条件的控制	111
2.9.5	钴电解精炼的主要设备	113
2.9.6	钴电解精炼的阳极液净化	114
2.10	锡的电解精炼	115
2.10.1	概述	115
2.10.2	粗锡电解精炼	116
2.10.3	焊锡电解精炼	122
	复习与思考题	125
3	金属电镀	126
3.1	电镀铜	127
3.1.1	硫酸盐镀铜	128
3.1.2	氰化物镀铜	131
3.1.3	焦磷酸盐镀铜	134
3.1.4	有机磷酸盐镀铜——HEDP镀铜	138
3.2	电镀银	140
3.2.1	镀银预处理方法	141
3.2.2	氰化物镀银	143
3.2.3	硫代硫酸盐镀银	144
3.2.4	烟酸镀银	147
3.2.5	防止镀银层变色的措施	147
3.3	电镀金	149
3.3.1	氰化物镀金	150
3.3.2	柠檬酸盐酸性镀金	151
3.3.3	亚硫酸盐碱性镀金	152
3.4	电镀锌	153
3.4.1	氰化物镀锌	153
3.4.2	酸性镀锌	154
3.4.3	氨三乙酸-氯化铵镀锌	157
3.4.4	碱性锌酸盐镀锌	159

3.4.5	锌镀层的钝化和漂白处理	162
3.5	电镀镍	163
3.5.1	镍镀层概论	163
3.5.2	镀镍过程的电极反应和极化曲线	164
3.5.3	普通镀镍镀液配方及工艺条件	165
3.5.4	光亮镀镍镀液配方及工艺条件	166
3.5.5	多层镀镍	167
3.5.6	镀黑镍	169
3.6	电镀铬	170
3.6.1	铬镀层性质与镀铬工艺特点	170
3.6.2	镀铬电极反应和极化曲线	171
3.6.3	几种镀铬镀液配方及工艺条件	172
3.6.4	三价铬镀液镀铬	175
3.6.5	镀黑铬	176
3.7	电镀铜锡合金	177
3.7.1	概述	177
3.7.2	氟化物镀铜锡合金	177
3.7.3	焦磷酸盐-锡酸盐镀铜锡合金	178
3.7.4	HEDP 镀铜锡合金	180
	复习与思考题	181
4	金属制品表面处理	182
4.1	磨光	182
4.2	抛光	183
4.2.1	机械抛光	183
4.2.2	化学抛光	183
4.2.3	电化学抛光	187
4.3	除油	191
4.3.1	有机溶剂除油	192
4.3.2	化学除油	193
4.3.3	电化学除油	194
4.3.4	擦拭除油	195
4.3.5	滚筒除油	195
4.4	侵蚀	195
4.4.1	常用侵蚀剂	195
4.4.2	缓蚀剂	196
4.4.3	金属零件侵蚀液举例	196
4.5	金属制件表面除油除锈一步法	198
4.6	金属制件电镀前表面预处理的一般流程	199

4.7 金属及其合金表面着色	199
4.7.1 铜及铜合金的表面着色	199
4.7.2 钢铁表面着色	201
4.7.3 银及银合金表面着色	203
4.7.4 铝及铝合金表面着色	204
4.8 钢铁磷化处理	209
4.8.1 钢铁磷化的原理	209
4.8.2 钢铁磷化的工艺	210
4.8.3 其他磷化工艺	216
复习与思考题	218
5 电化学方法在治理废水中的应用	219
5.1 内电解法处理废水	219
5.1.1 内电解法处理印染废水	220
5.1.2 内电解法处理含油废水	222
5.2 电解凝聚法处理废水	223
5.2.1 电解絮凝法处理印染废水	223
5.2.2 电解絮凝法处理织布厂废水	224
5.2.3 电解絮凝法处理造纸废水	224
5.2.4 电解絮凝法处理有机废水	224
5.3 电解气浮法处理废水	227
5.4 电化学氧化法处理废水	229
5.4.1 直接氧化法处理废水	229
5.4.2 间接氧化法处理废水	230
5.5 电还原法处理废水	231
5.5.1 铬离子去除	231
5.5.2 重金属回收	231
5.5.3 氯代烃还原脱氯	232
5.5.4 铜氰络合物电镀废液治理	232
5.6 电渗析法处理废水	232
5.6.1 电渗析除盐原理	233
5.6.2 电渗析过程	233
5.6.3 电渗析设备	233
5.6.4 电渗析器电流效率	236
5.6.5 电渗析器本体电耗计算	236
5.6.6 电渗析技术在苦咸水和海水淡化中的应用	236
复习与思考题	237

6 电化学在化学电源中的应用	238
6.1 化学电源的特点、分类和性能指标	238
6.1.1 化学电源的特点	238
6.1.2 化学电源的分类	238
6.1.3 化学电源的性能指标	239
6.2 碱性锌锰电池	240
6.2.1 概述	240
6.2.2 基本制造工艺	241
6.2.3 应用	242
6.3 铅酸蓄电池	243
6.3.1 概述	243
6.3.2 工作原理	243
6.3.3 基本组成与制造工艺	244
6.3.4 注意事项	245
6.4 镍氢电池	247
6.4.1 概述	247
6.4.2 贮氢合金材料	247
6.4.3 镍氢电池的制作	248
6.5 锂原电池	249
6.5.1 概述	249
6.5.2 锂二氧化锰电池	250
6.6 锂离子电池	254
6.6.1 概述	254
6.6.2 工作原理	254
6.6.3 结构与基本组成	255
6.6.4 电池制造工艺流程	257
6.7 燃料电池	257
6.7.1 概述	257
6.7.2 碱性燃料电池	258
复习与思考题	262
参考文献	263

1 金属电沉积过程的基本原理与概念

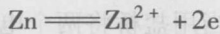
1.1 电极电势和电动势

1.1.1 电极电势

金属电沉积从某种意义上说是原电池的逆过程，它们从原理上说是都有电流通过外导线的氧化还原反应，现在我们首先通过电极电势的形成来说明原电池及金属沉积过程中一个非常重要的概念——电极电势。

通过铜锌电池（丹尼尔电池）来说明，如图 1-1 所示，左池：锌片插在 $1\text{mol}/\text{dm}^3$ 的 ZnSO_4 溶液中，右池：铜片插在 $1\text{mol}/\text{dm}^3$ 的 CuSO_4 溶液中，两池之间盐桥连接。当用导线将铜片与锌片连接时，检流计指针偏转，指示电子从锌片流向铜片，锌片为负极，铜片为正极。

左侧锌片上发生的反应是：



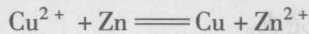
电子留在锌片上， Zn^{2+} 进入溶液，发生氧化。

右侧铜片上发生的反应是：



铜片得到从锌片上过来的电子，使 Cu^{2+} 还原成 Cu ，沉积在铜片上。

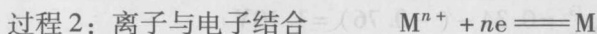
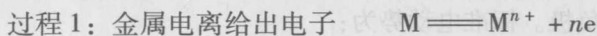
总的反应为：



此时图 1-1 即组成了一个原电池，当有导线连接时，有电流通过导线。

锌片插入 Zn^{2+} 的溶液中，构成锌电极，这种电极属于“金属-金属离子电极”。

当金属 M 与其离子 M^{n+} 接触时，有两种过程可能发生：



金属越活泼，溶液越稀，则过程 1 进行的程度越大；金属越不活泼，溶液越浓，则过程 2 进行的程度越大。达到平衡时，对于 $\text{Zn} - \text{Zn}^{2+}$ 电极来说，一般认为是锌片上留下负电荷，而 Zn^{2+} 进入溶液，故溶液的电势高于极板。在 Zn 和 Zn^{2+} 溶液的界面上，形成双电层，如图 1-2 所示。

双电层之间的电势差就是 $\text{Zn} - \text{Zn}^{2+}$ 电极的电极电势，用 ϕ 表示，本书中双电层的电

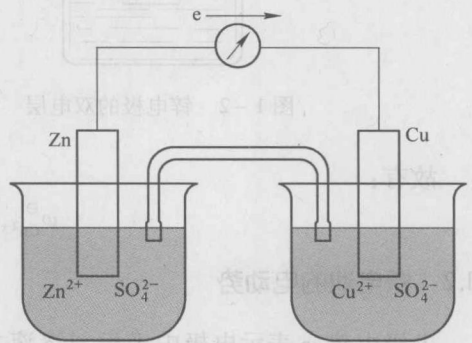


图 1-1 铜锌电池示意图

势差是指金属与溶液的电势之差，所以 $Zn - Zn^{2+}$ 电极的电极电势为负值。当 Zn 和 Zn^{2+} 溶液均处于标准态时，这个电极电势称为锌电极的标准电极电势，用 φ^\ominus 表示。

上述的锌电极的标准电极电势为 $-0.76V$ ，表示为：

$$\varphi_{Zn^{2+}/Zn}^\ominus = -0.76V$$

铜电极的双电层的结构与锌电极的相反，如图 1-3 所示。达到平衡时，对于 $Cu - Cu^{2+}$ 电极来说，可以认为是 Cu^{2+} 沉积在极板上，铜片上的正电荷过剩。故极板的电势高于溶液。

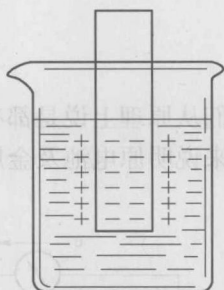


图 1-2 锌电极的双电层

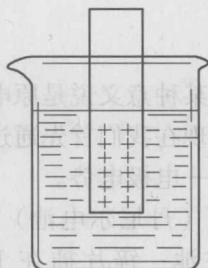


图 1-3 铜电极的双电层

故有：

$$\varphi_{Cu^{2+}/Cu}^\ominus = +0.34V$$

1.1.2 原电池的电动势

电极电势 φ 表示电极中极板与溶液之间的电势差。当用盐桥将两个电极的溶液连通时，若认为两溶液之间的电势差被消除，则两电极的电极电势之差即两极板之间的电势差，就是原电池的电动势。用 $E_{\text{电池}}$ 表示电动势，则有

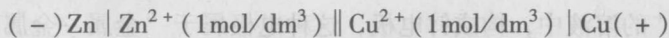
$$E_{\text{电池}} = \varphi_+ - \varphi_-$$

若构成两电极的各物质均处于标准状态，则电池的标准电动势

$$E_{\text{电池}}^\ominus = \varphi_+^\ominus - \varphi_-^\ominus \quad (1-1)$$

电池中电极电势 φ 大的电极为正极，故电池的电动势 $E_{\text{电池}}$ 的值为正。 $E_{\text{电池}} > 0$ ，说明氧化还原反应可以以原电池方式完成。

此铜锌电池的电池符号为：



表示的是铜锌原电池，当两池的电势被盐桥拉平时，铜片的电势比锌片的高，电子要从锌片流向铜片， Cu 为正极， Zn 为负极。标准电动势为：

$$E_{\text{电池}}^\ominus = \varphi_+^\ominus - \varphi_-^\ominus = 0.34 - (-0.76) = 1.10V$$

所以氧化还原反应 $Zn + Cu^{2+} = Cu + Zn^{2+}$ 可以以原电池方式完成。

1.1.3 参比电极

在实际中，测定原电池的电动势，必须组成一个电路，所以两个电极中，一个是待测电极，另一个是已知其电极电势的参比电极。

电化学和热力学规定，标准氢电极 $\varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2}^\ominus = 0\text{V}$ 。

这样，理论上说所有电极均可与标准氢电极组成原电池，测定其电动势，从而求出其电极电势。

由于标准氢电极需严格控制氢的分压为 1atm。给操作上带来不易，需要用操作方便、稳定的电极来代替标准氢电极，通常可代替标准氢电极的有甘汞电极、银-氯化银电极、汞-氧化汞电极、汞-硫酸亚汞电极。

1.1.4 标准电极电势

在标准状态下，用参比电极与待测电极组成原电池，测定其电动势（无电流通过时的电势差），按式（1-1）即可求出待测电极的标准电极电势，将这些标准电极电势列表即得出常用的标准电极电势表（见表 1-1）。

表 1-1 标准电极电势表（298K，酸性介质）

电 对	电 极 反 应	E_A^\ominus/V
Li^+/Li	$\text{Li}^+ + e \rightleftharpoons \text{Li}$	-3.040
K^+/K	$\text{K}^+ + e \rightleftharpoons \text{K}$	-2.924
Ba^{2+}/Ba	$\text{Ba}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Ba}$	-2.92
Ca^{2+}/Ca	$\text{Ca}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Ca}$	-2.84
Na^+/Na	$\text{Na}^+ + e \rightleftharpoons \text{Na}$	-2.714
Mg^{2+}/Mg	$\text{Mg}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Mg}$	-2.356
Be^{2+}/Be	$\text{Be}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Be}$	-1.99
Al^{3+}/Al	$\text{Al}^{3+} + 3e \rightleftharpoons \text{Al}$	-1.676
Mn^{2+}/Mn	$\text{Mn}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Mn}$	-1.18
Zn^{2+}/Zn	$\text{Zn}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Zn}$	-0.7626
Cr^{3+}/Cr	$\text{Cr}^{3+} + 3e \rightleftharpoons \text{Cr}$	-0.74
Fe^{2+}/Fe	$\text{Fe}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Fe}$	-0.44
Cd^{2+}/Cd	$\text{Cd}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Cd}$	-0.403
PbSO_4/Pb	$\text{PbSO}_4 + 2e \rightleftharpoons \text{Pb} + \text{SO}_4^{2-}$	-0.356
Co^{2+}/Co	$\text{Co}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Co}$	-0.277
Ni^{2+}/Ni	$\text{Ni}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Ni}$	-0.257
AgI/Ag	$\text{AgI} + e \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{I}^-$	-0.1522
Sn^{2+}/Sn	$\text{Sn}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Sn}$	-0.136
Pb^{2+}/Pb	$\text{Pb}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Pb}$	-0.126
H^+/H_2	$2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{H}_2$	0
AgBr/Ag	$\text{AgBr} + e \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{Br}^-$	0.0711
$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2e \rightleftharpoons 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	0.08
$\text{S}/\text{H}_2\text{S}(\text{aq})$	$\text{S} + 2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S}$	0.144
$\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$	$\text{Sn}^{4+} + 2e \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+}$	0.154
$\text{SO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{SO}_3$	$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	0.158

续表 1-1

电对	电极反应	E_A^\ominus/V
$\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$	$\text{Cu}^{2+} + e \rightleftharpoons \text{Cu}^+$	0.159
AgCl/Ag	$\text{AgCl} + e \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{Cl}^-$	0.2223
$\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}$	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2e \rightleftharpoons 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$	0.2682
Cu^{2+}/Cu	$\text{Cu}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Cu}$	0.340
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + e \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	0.361
$\text{H}_2\text{SO}_3/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	$2\text{H}_2\text{SO}_3 + 2\text{H}^+ + 4e \rightleftharpoons \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$	0.400
Cu^+/Cu	$\text{Cu}^+ + e \rightleftharpoons \text{Cu}$	0.52
I_2/I^-	$\text{I}_2 + 2e \rightleftharpoons 2\text{I}^-$	0.5355
$\text{Cu}^{2+}/\text{CuCl}$	$\text{Cu}^{2+} + \text{Cl}^- + e \rightleftharpoons \text{CuCl}$	0.559
$\text{H}_3\text{AsO}_4/\text{HAsO}_2$	$\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{HAsO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	0.560
$\text{HgCl}_2/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$	$2\text{HgCl}_2 + 2e \rightleftharpoons \text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\text{Cl}^-$	0.63
$\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$	$\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2$	0.695
$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$	$\text{Fe}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	0.771
$\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}$	$\text{Hg}_2^{2+} + 2e \rightleftharpoons 2\text{Hg}$	0.7960
Ag^+/Ag	$\text{Ag}^+ + e \rightleftharpoons \text{Ag}$	0.7991
Hg^{2+}/Hg	$\text{Hg}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Hg}$	0.8535

原则上，表中任何两个电极反应所表示的电极都可以组成原电池。位置在上的，即电极电势小的为负极；位置在下的，即电极电势大的为正极。

正极的电极反应减去负极的电极反应，即得原电池的电池反应， $\varphi_+^\ominus - \varphi_-^\ominus$ 即得 $E_{\text{电池}}^\ominus$ 。在电池反应中，正极的氧化型是氧化剂，它被还原成其还原型；而负极的还原型是还原剂，被氧化成其氧化型。

1.2 标准状态下的电动势与电池反应的吉布斯自由能的关系

化学反应 $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} = \text{Cu} + \text{Zn}^{2+}$ 在烧杯中进行时，虽有电子转移，但不产生电流，属于恒温恒压无非体积功的过程。其自发进行的判据是

$$\Delta_r G < 0$$

组成铜锌电池后，有电流产生，该反应属于恒温恒压有非体积功——电功 W 的过程，其自发进行的判据是：

$$-\Delta_r G > W$$

电功等于电量与电势差的积，即 $W = qE$ 。

当反应进度为 ξ 时，转移 $n\text{mol}$ 电子，其电量 q 为：

$$q = nF$$

式中，法拉第常数 $F = 96500\text{C/mol}$ 。

故电功 W 可由下式表示

$$W = nEF \tag{1-2}$$

若电池反应是可逆的，则有

$$-\Delta_r G = W \quad (1-3)$$

即

$$\Delta_r G = -nEF$$

按化学方程式完成一次反应时, $n = z$ (z 为化学方程式中电子转移数), 有:

$$\Delta_r G_m = -zEF \quad (1-4)$$

当反应处于标准状态下时, E 即是 E^\ominus , 式 (1-4) 写为:

$$\Delta_r G_m^\ominus = -zE^\ominus F \quad (1-5)$$

1.3 标准状态下的电动势与电池反应的平衡常数的关系

反应处于标准状态下时

由 $\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K^\ominus$ 和 $\Delta_r G_m^\ominus = -zE^\ominus F$ 得

$$zE^\ominus F = RT \ln K^\ominus$$

所以

$$E^\ominus = \frac{RT}{zF} \ln K^\ominus \quad (1-6)$$

换底, 得

$$E^\ominus = \frac{2.303RT}{zF} \lg K^\ominus$$

298K 时, 可以写成

$$E^\ominus = \frac{0.059}{z} \lg K^\ominus \quad (1-7)$$

上式反映 E^\ominus 与 K^\ominus 的关系, 即反应进行的程度和限度。

例 1-1 求反应 $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} = \text{Cu} + \text{Zn}^{2+}$ 在标准状态下的 K^\ominus 。

解: 利用电化学的方法, 先将反应设计成原电池, 求出电动势 E^\ominus , 再求出 K^\ominus 。

将反应分解成两个半反应, 并查表得其电极电势值。



$$E_{\text{电池}}^\ominus = \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\ominus - \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^\ominus = 0.34 - (-0.76) = 1.10\text{V}$$

此处 $z = 2$ 。

由式 (1-7) 得:

$$\lg K^\ominus = \frac{zE_{\text{电池}}^\ominus}{0.059} = 37.3$$

故

$$K^\ominus = 2.0 \times 10^{37}$$

值得注意的是, 当 $E_{\text{电池}}^\ominus = 0.2\text{V}$ 时, K^\ominus 就可达到 10^3 数量级, 反应进行的程度已经相当大了。

1.4 Nernst 方程

1.4.1 原电池的 Nernst 方程

对于电池反应 $a\text{A} + b\text{B} = c\text{C} + d\text{D}$ 有化学反应等温式