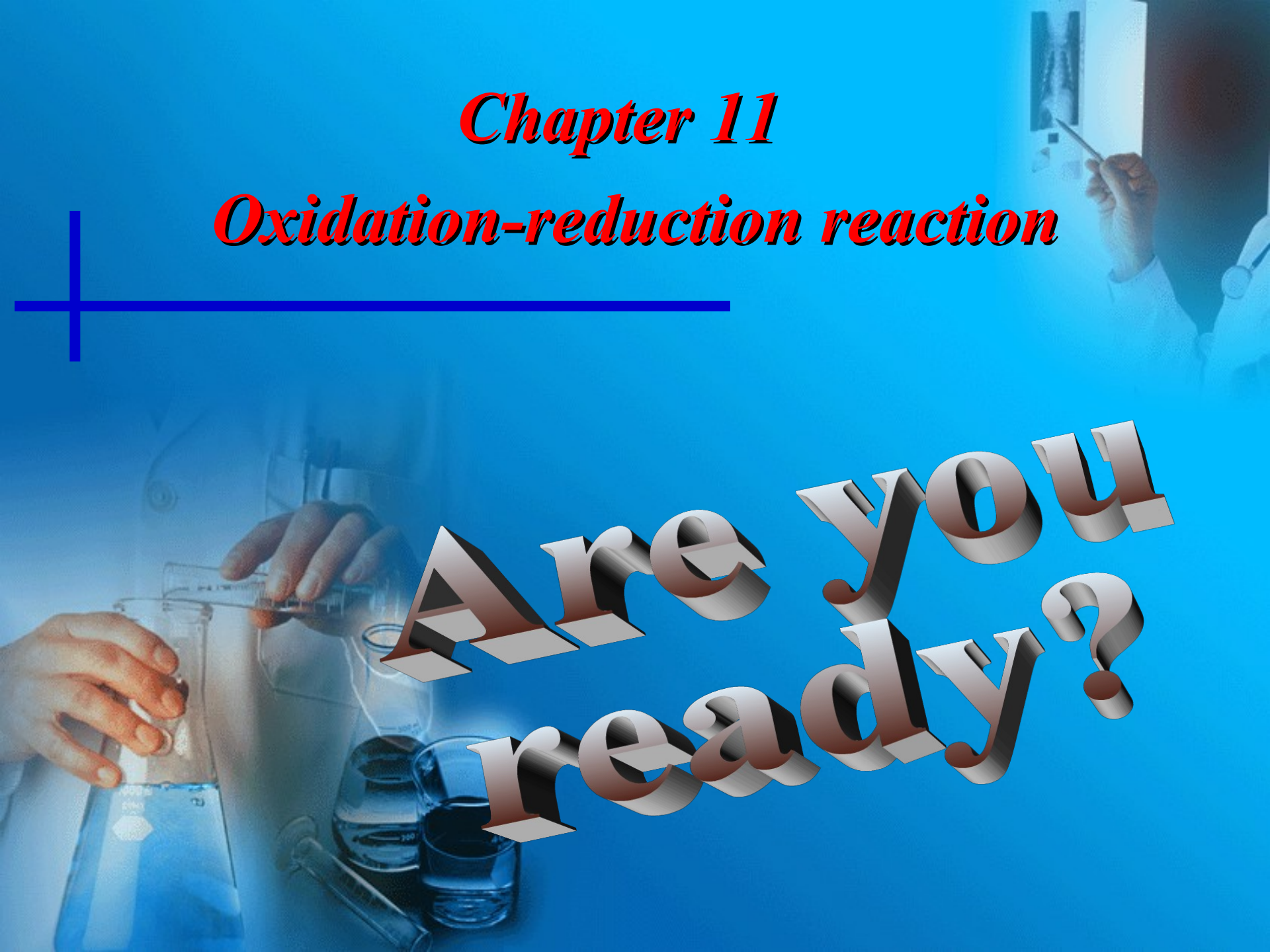


Chapter 11

Oxidation-reduction reaction

**Are you
ready?**



Outline

- ◆ §11-1 **基本概念**
Primary Conception
- ◆ §11-2 **氧化还原方程式的配平**
Balancing redox equations
- ◆ §11-3 **电极电势**
Electrode potential



◆ §11-4 **电势图解及其应用**

Potential diagram and application of potential diagram

◆ §11-5 **电解**

Electrolysis

◆ §11-6 **化学电源简介**

Abstract of chemical power source



§11-1 Primary Conception

◆ 1-1 原子价和氧化数 (valence and oxidation number)

✧ **氧化数**：指某元素的一个原子的**表观电荷数**，该表观电荷数是假定把每一化学键中的**电子指定给电负性较大的原子**而求得的。

氧化：氧化数增加的过程

还原：氧化数降低的过程



✧ 确定氧化数的规则

- ① 单质中，元素的氧化数为零。
- ② 离子型化合物中，元素的氧化数等于该离子所带的电荷数。
- ③ 共价型化合物中，共用电子对偏向于电负性大的原子，两原子的形式电荷数即为它们的氧化数。



④ 氢的氧化数一般为 +1 ，在金属氢化物中为 - 1.



⑤ 氧的氧化数一般为 - 2 ；在过氧化物中为 - 1

；

在超氧化物中 为 - 0.5 ；在氧的氟化物中

为



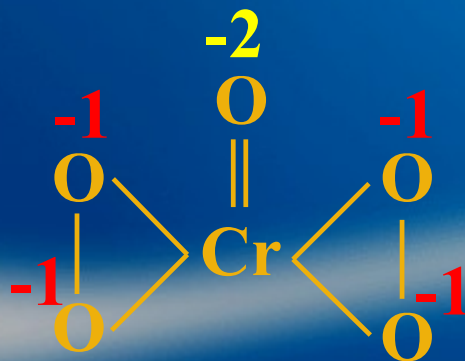
⑥ 中性分子中，各元素原子的氧化数代数和为零

复杂离子的电荷等于各元素氧化数的代数和。

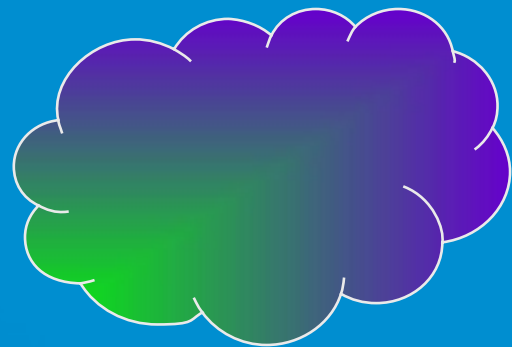




确定氧化数有时需要了解化合物的结构。



Question 1



氧化数与化合价有否区别？

氧化数与化合价的区别与联系：**化合价总是整数，氧化数可以是分数**；二者有时相等，有时不等。



◆ 1-2 氧化与还原 (Oxidation and reduction)

在 CuSO_4 溶液中放入一片 Zn ，将发生下列氧化还原反应：



失电子
还原剂

得电子
氧化剂

氧化产物

还原产物

$\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$

$\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}$

氧化还原电对



氧化态和还原态成**共轭**关系。

➤ 氧化剂降低氧化值的趋势越强，其氧化能力越强，其共轭还原剂氧化值升高趋势越弱。

➤ **共轭关系可用半反应式表示：**



§11-2 Balancing redox equations

- ◆ 2-1 氧化数法 (the oxidation number method)

配平原则：

整个反应被氧化的元素氧化数升高总数与被还原的元素氧化数降低总数相等。

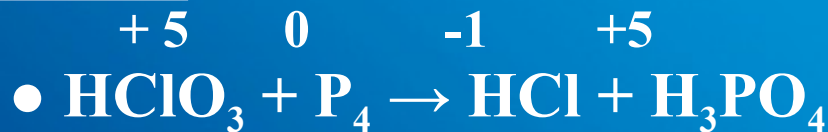


配平步骤:

- 写出未配平的基本反应式，在涉及氧化还原过程的有关原子上方标出氧化值。
 - 计算相关原子氧化值上升和下降的数值。
 - 用下降值和上升值分别去除它们的最小公倍数，即得氧化剂和还原剂的化学计量数。
 - 平衡还原原子和氧化原子之外的其他原子，在多数情况下是 H 原子和 O 原子。
- 最后将箭头改为等号。



Example 1



$$(-1) - (+5) = -6$$



$$[(+5) - 0] \times 4 = +20$$



◆ 2-2 离子 - 电子法 (the half-reaction method)

配平原则 :

- **电荷守恒** : 得失电子数相等
- **质量守恒** : 反应前后各元素原子总数相等



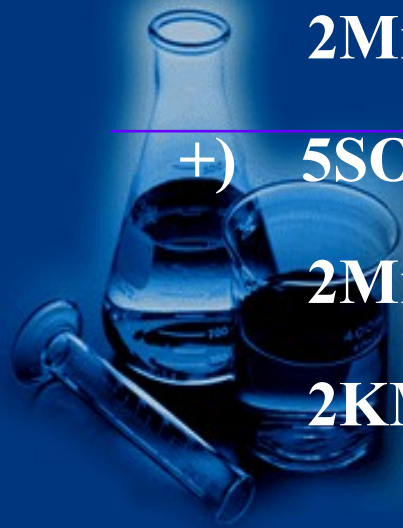
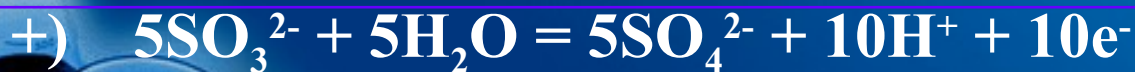
配平步骤:

- 用离子式写出主要反应物和产物（气体、纯液体、固体和弱电解质则写分子式）。
- 将反应分解为两个半反应式，配平两个半反应的原子数及电荷数。
- 根据电荷守恒，以适当系数分别乘以两个半反应式，然后合并，整理，即得配平的离子方程式；有时根据需要可将其改为分子方程式。



Example 2

用半反应法配平下列反应方程式

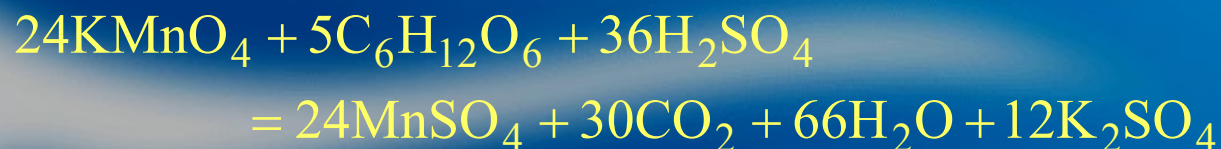
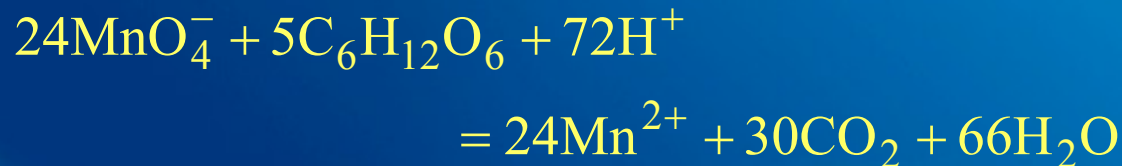


Example 3

配平方程式



①×24+②×5 得



H⁺、OH⁻ 和 H₂O 的配平方

法：

介质	左边比右边多 n 个 O 原子	左边比右边少 n 个 O 原子
酸性介质	+ 2n H ⁺ → n H ₂ O	+ n H ₂ O → 2n H ⁺
碱性介质	+ n H ₂ O → 2n OH ⁻	+ 2n OH ⁻ → n H ₂ O
中性介质	+ n H ₂ O → 2n OH ⁻	+ n H ₂ O → 2n H ⁺



§11-3 Electrode potential

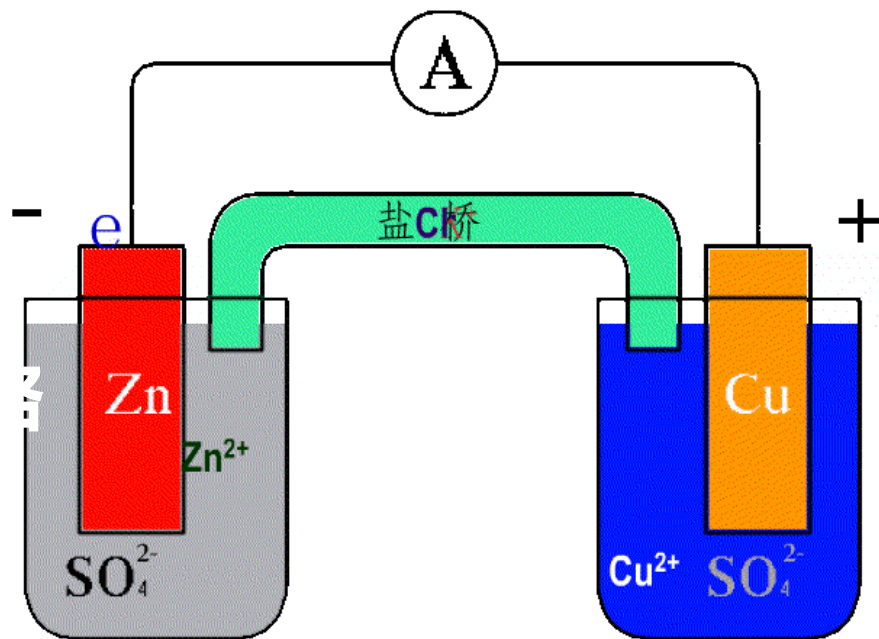
◆ 3-1 原电池和电极电势 (galvanic cells and electrode potential)

(1) 原电池

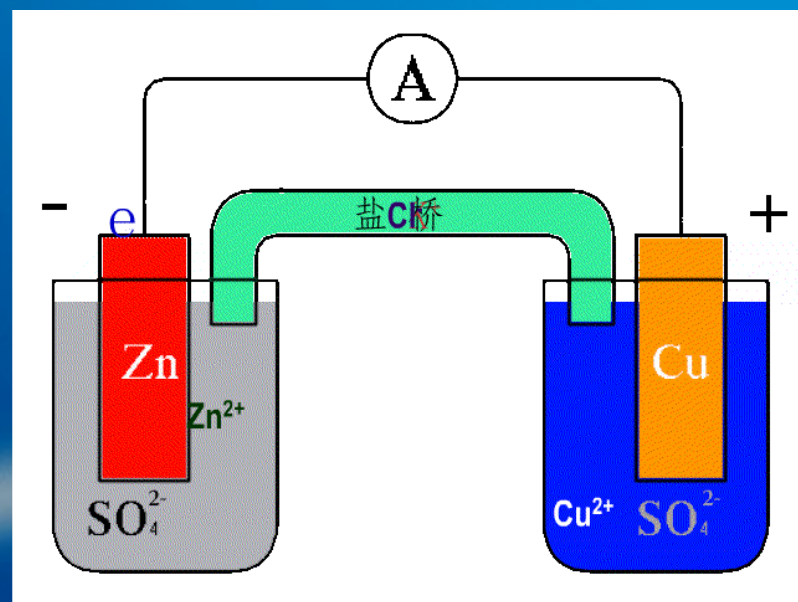
盐桥：饱和 KCl 溶液和琼胶作成的冻胶
作用：平衡电荷

沟通电路

Cu-Zn 原电池装置



- 正极（铜电极）： $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}$
- 负极（锌电极）： $\text{Zn} - 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+}$
- 电池反应： $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} = \text{Cu} + \text{Zn}^{2+}$
- 氧化 - 还原反应的**本质**：**电子得失**

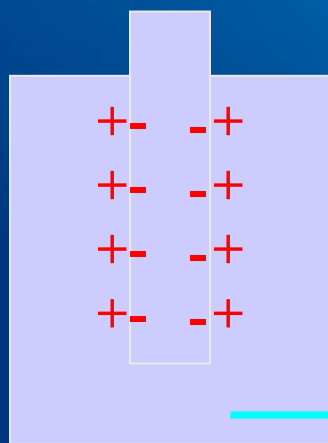


(2) 电极电势 (φ)

✧ 电极电势的产生

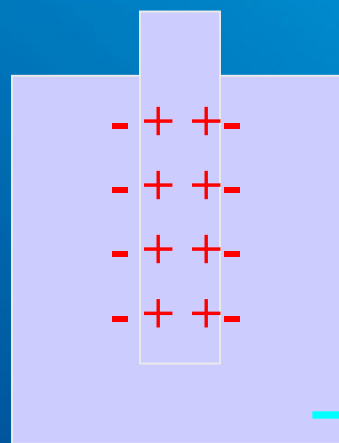


M 活泼



M^{n+} 稀

M 不活泼



M^{n+} 浓

溶解 > 沉积
沉积 > 溶解



电极电势： $\varphi_{\text{氧化型/还原型}}$

电池电动势： $E = \varphi_{(+)} - \varphi_{(-)}$



✧ 标准电极电势 (standard electrode potential, φ^θ)

在指定温度下，金属同该金属离子浓度 $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (严格说是单位活度) 的溶液所产生的电势，称为该金属的**标准电极电势** φ^θ ()。

事实上，**标准电极电势的绝对值是无法测定的**。

原电池标准电动势： $E^{\theta\theta\theta} = \varphi_{(+)} - \varphi_{(-)}$



强调以下标准态:

- 所有的气体分压均为 $1 \times 10^5 \text{Pa}$.
- 溶液中所有物质的活度均为 $1 \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$.
- 所有纯液体和固体均为 $1 \times 10^5 \text{Pa}$ 条件下最稳定或最常见单质.

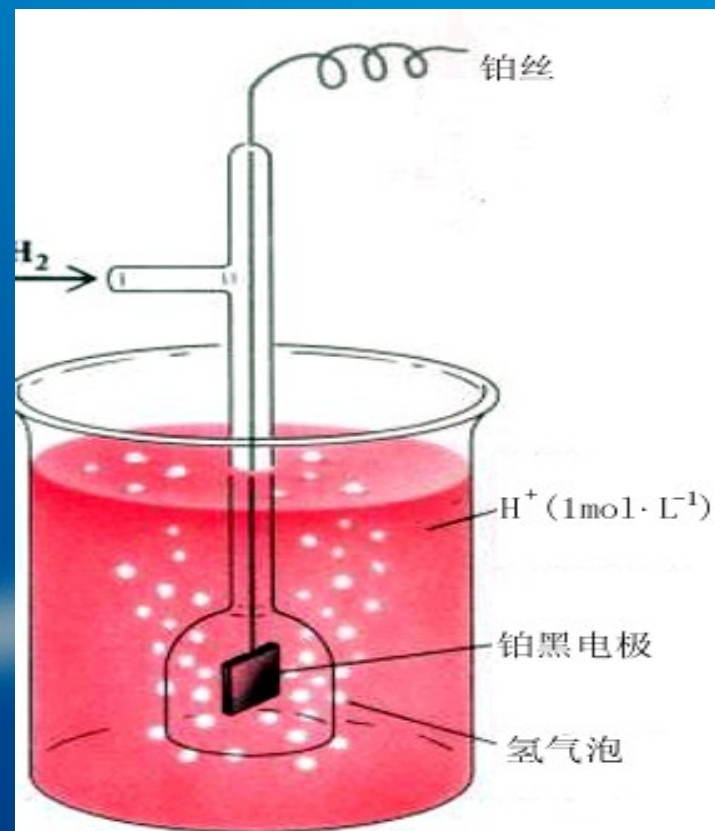


✧ 标准氢电极



$$\varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2}^\theta = 0.0000 \text{ V}$$

表示为： $\text{H}^+ \mid \text{H}_2(\text{g}) \mid \text{Pt}$



✧ 标准电极电势表

➤ 采用还原电势，从小到大顺序排列。

➤ φ^θ 小的电对应的还原型物质还原性强。

➤ φ^θ 大的电对应的氧化型物质氧化性强。

➤ φ^θ 值反映物质得失电子的倾向，
它与物质的量无关。



(3) 电极类型和原电池的表示方法

(types of electrode and notation of galvanic cells)

✧ 电极类型

① 金属 - 金属离子电极

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

电极符号： $\text{Zn (s)} \mid \text{Zn}^{2+}$

② 气体 - 离子电极

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

电极符号： $\text{Pt} \mid \text{H}_2(\text{g}) \mid \text{H}^+$



③ 金属 - 金属难溶盐或氧化物 - 阴离子电极

电极反应： $\text{AgCl(s)} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag(s)} + \text{Cl}^-$

电极符号： $\text{Ag} - \text{AgCl(s)} \mid \text{Cl}^-$

④ “氧化还原” 电

极 电极反应： $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$

电极符号： $\text{Pt} \mid \text{Fe}^{3+}(\text{c}_1), \text{Fe}^{2+}(\text{c}_2)$



✧ 原电池的表示方法



界 c_1 盐

c_2 界

面

① 负极写在左边，正极写在右边。

② 用 “|” 表示电极与离子溶液之间的物相界面；

“||” 表示盐桥；同相不同物种用 “,” 分开。

③ 表示出相应的离子浓度 c_i 或气体压力 p_i 。




Example 4



Solution



◆ 3-2 电动势 E 和化学反应 G 的关系


$$\begin{cases} \Delta_r G = -W_E \\ W_E = Q \diamond E \quad n F E \end{cases}$$
$$\Delta_r G = -n F E$$
$$\Delta_r G_m^{\theta\theta} = -n F E$$

氧化还原方程式中得失电子数

$$F = 9.65 \times 10^4 \text{ C/mol}$$




奈斯特 (Nernst) 方程

电极反应：氧化型 + $n e \rightleftharpoons$ 还原型

$$\Delta_r G = -n F \varphi$$

$$\Delta_r G_m^{\theta} = -n F \varphi^{\theta}$$

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^{\theta} + RT \ln Q$$


$$\varphi = \varphi^{\theta} + \frac{RT}{n F} \ln \frac{[\text{氧化型}]}{[\text{还原型}]}$$

$T = 298.15 \text{ K}$ 时，

$$\varphi = \varphi^{\theta} + \frac{0.0591}{n} \lg \frac{[\text{氧化型}]}{[\text{还原型}]}$$



应用 Nernst 方程的注意事项:

- φ 的大小决定于 [氧化型] / [还原型] 浓度的比.
- 电对中的固体、纯液体浓度为 **1** , 气体为相对分压 p/p^θ .
- 氧化型、还原型的化学**计量系数**, 做为浓度的方次写在 Nernst 方程的**指数项**中.



➤ [氧化型] 和 [还原型] 并不仅指氧化数发生变化的

物质, 还包括参加电极反应的其它物质.



$$\varphi = \varphi^\theta + \frac{0.0591}{6} \lg \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] [\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2}$$





$$2\text{H}_2\text{O}$$
$$\varphi = \varphi^\theta + \frac{0.0591}{2} \lg \frac{[\text{H}^+]^4}{[\text{Mn}^{2+}]}$$



$$\varphi = \varphi^\theta + \frac{0.0591}{4} \lg \frac{\frac{p_{\text{O}_2}}{p^\theta} [\text{H}^+]^4}{1}}$$



◆ 3-3 影响电极电势的因素

(1) 氧化型或还原型的浓度或分压

$$\varphi = \varphi^{\theta} + \frac{0.0591}{n} \lg \frac{[\text{氧化型}]}{[\text{还原型}]}$$

$c(\text{氧化型}) \uparrow$, $c(\text{还原型}) \downarrow$, 或 $\frac{c(\text{氧化型})}{c(\text{还原型})} \uparrow$, 则 $\varphi \uparrow$



(2) 介质的酸碱性



$$\varphi = \varphi^\theta + \frac{0.0591}{6} \lg \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] [\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2}$$



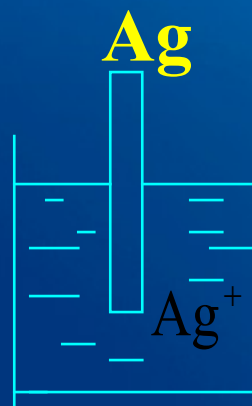
(3) 沉淀的生成对电极电势的影响

Example 5

求电极反应：



的 $\varphi_{\text{AgCl/Ag}}^\theta$



$$c(\text{Cl}^-) = 1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$



Solution

$$\varphi_{\text{AgCl/Ag}}^{\theta}$$

相当于电极反应： $\text{Ag} = \text{Ag}^+ +$

e^-

在非标准态 $[\text{Cl}^-] = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时的电位。

$$\varphi_{\text{AgCl/Ag}}^{\theta} = \varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\theta}$$

$$= \varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\theta} + 0.0591 \lg [\text{Ag}^+]$$

$$= \varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\theta} + 0.0591 \lg \frac{K_{\text{sp}}^{\theta}}{[\text{Cl}^-]}$$

$$\text{Q } [\text{Cl}^-] = 1 \text{ mol } L^{-1}$$

$$\therefore \varphi_{\text{AgCl/Ag}}^{\theta\theta\theta} = \varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\theta} + 0.0591 \lg K_{\text{sp}}$$



减小

减小

减小

φ^θ

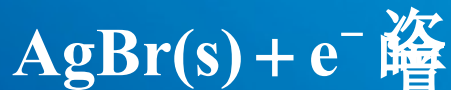
K_{sp}^θ

$c(\text{Ag}^+)$

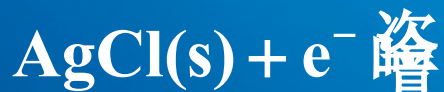


$\varphi^\theta / \text{V}$

-0.152



0.071



0.221



0.799



小结:

氧化型形成沉淀, $\varphi \downarrow$

还原型形成沉淀, $\varphi \uparrow$

氧化型和还原型都形成沉淀, 看二者 K_{sp}^{θ} 的相对大小.

K_{sp}^{θ} (氧化型) $<$ K_{sp}^{θ} (还原型) $\varphi \downarrow$

K_{sp}^{θ} (氧化型) \geq K_{sp}^{θ} (还原型) $\varphi \uparrow$



(4) 配合物的生成对电极电势的影响

氧化型形成配合物 , $\varphi \downarrow$

还原型形成配合物 , $\varphi \uparrow$

氧化型和还原型都形成沉淀, 看二者 K_f 的相对大小.

$K_f(\text{氧化型}) > K_f(\text{还原型}) \varphi \downarrow$

$K_f(\text{氧化型}) < K_f(\text{还原型}) \varphi \uparrow$



◆ 3-4 电极电势的应用

(1) 判断氧化剂、还原剂的相对强弱

	氧化态	+ ne ⁻	还原态	φ^θ
氧化态的氧化性增强 ↓	/V			
	Li ⁺ + e ⁻	Li		- 3.045
	Zn ²⁺ + 2e ⁻	Zn		- 0.763
	2H ⁺ + 2e ⁻	H ₂		0.000
	Cu ²⁺ + 2e ⁻	Cu		0.337
	Cl ₂ + 2e ⁻	2Cl ⁻		1.36
	F ₂ + 2e ⁻	2F ⁻		2.87
			还原态的还原性增强 ↑	



φ 小的电对对应的还原型物质还原性强

φ 大的电对对应的氧化型物质氧化性强

(2) 计算原电池的电动势

$$E = \varphi_{(+)} - \varphi_{(-)}$$



(3) 选择合适的氧化剂和还原剂

有一含有 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 的混合溶液，欲使 I^- 氧化为 I_2 ，而 Br^- 和 Cl^- 不发生变化。在常用的氧化剂 H_2O_2 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 和 KMnO_4 中选择哪一种合适？

$$\varphi^\ominus(\text{Cl}_2 / \text{Cl}^-) = 1.36 \text{ V}$$

$$\varphi^\ominus(\text{Br}_2 / \text{Br}^-) = 1.07 \text{ V}$$

$$\varphi^\ominus(\text{I}_2 / \text{I}^-) = 0.54 \text{ V}$$

$$\varphi(\text{H}_2\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}) = 1.78 \text{ V}$$

$$\varphi(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) = 0.77 \text{ V}$$

$$\varphi(\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}) = 1.51 \text{ V}$$

选 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 合适



(4) 判断氧化还原反应进行的次序

$$\varphi^{\theta}(\text{Cl}_2 / \text{Cl}^-) = 1.36 \text{ V} \quad \varphi(\text{H}_2\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}) = 1.78 \text{ V}$$

$$\varphi^{\theta}(\text{Br}_2 / \text{Br}^-) = 1.07 \text{ V} \quad \varphi(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) = 0.77 \text{ V}$$

$$\varphi^{\theta}(\text{I}_2 / \text{I}^-) = 0.54 \text{ V} \quad \varphi(\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}) = 1.51 \text{ V}$$

一种氧化剂可以氧化几种还原剂时，首先氧化最强的还原剂。同理，还原剂首先还原最强的氧化剂。

注意：上述判断只有在有关的氧化还原反应
速率足够大的情况下才正确。



(5) 判断氧化还原反应进行的方向

$$\Delta_r G = -nFE$$

$E > 0$	反应正向自发
$E = 0$	平衡
$E < 0$	反应逆向自发

$$\Delta_r G_m^\theta = -nFE^\theta$$



(6) 求平衡常数

$$\Delta_r G_m^{\theta} = -RT \ln K$$

$$\Delta_r G_m^{\theta} = -nFE^{\theta}$$

$$\lg K^{\theta} = \frac{nFE^{\theta}}{2.303 RT}$$

$$T = 298.15 \text{ K} \quad \lg K^{\theta} = \frac{n (\varphi_{(+)}^{\theta} - \varphi_{(-)}^{\theta})}{0.0591}$$



Example 6

求下列反应在 298 K 时的平衡常 K^θ



$$\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\theta\theta} = 0.337 \text{ V}, \quad \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0.763 \text{ V}$$



Solution

$$\begin{aligned}\lg K^{\theta} &= \frac{n (\varphi_{(+)}^{\theta\theta} - \varphi_{(-)})}{0.0591} \\ &= \frac{2 \diamond (\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\theta\theta} - \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}})}{0.0591} \\ &= \frac{2 \diamond [0.337 - (-0.763)]}{0.0591} = 37.2\end{aligned}$$

$$K^{\theta} = 1.58 \times 10^{37}$$



(7) 求溶度积常数 K_{sp}^θ

Example 7

已知：



求：PbSO₄ 的溶度积 K_{sp}^θ

积



Solution

把以上两电极反应组成原电池，则 Pb^{2+}/Pb 为正极， PbSO_4/Pb 为负极，电池反应为：



$$\lg K^\theta = \frac{nE^\theta}{0.0591} = \frac{2 \times [0.126 - (-0.239)]}{0.0591} = 7.87$$

$$\therefore K_{\text{sp}}^{\theta} = \frac{1}{K^\theta} = 1.8 \times 10^{-8}$$



(8) 求溶液的 pH 值

Example 8

298 K 时, 测得下列原电池电动势为 0.460 V, 求溶液的 pH 值.



$$\varphi_{\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}}^{\theta} = -0.763 \text{ V}$$



Solution

$$Q \quad E = \varphi_{(+)} - \varphi_{(-)} = \varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2} - \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\theta}$$

$$\begin{aligned} \text{即 } 0.460 &= \varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2}^{\theta} + \frac{0.0591}{n} \lg[\text{H}^+] - \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} \\ &= 0.000 + \frac{0.0591}{2} \lg[\text{H}^+]^2 - (-0.763) \\ &= 0.763 + 0.0591 \lg[\text{H}^+] \end{aligned}$$

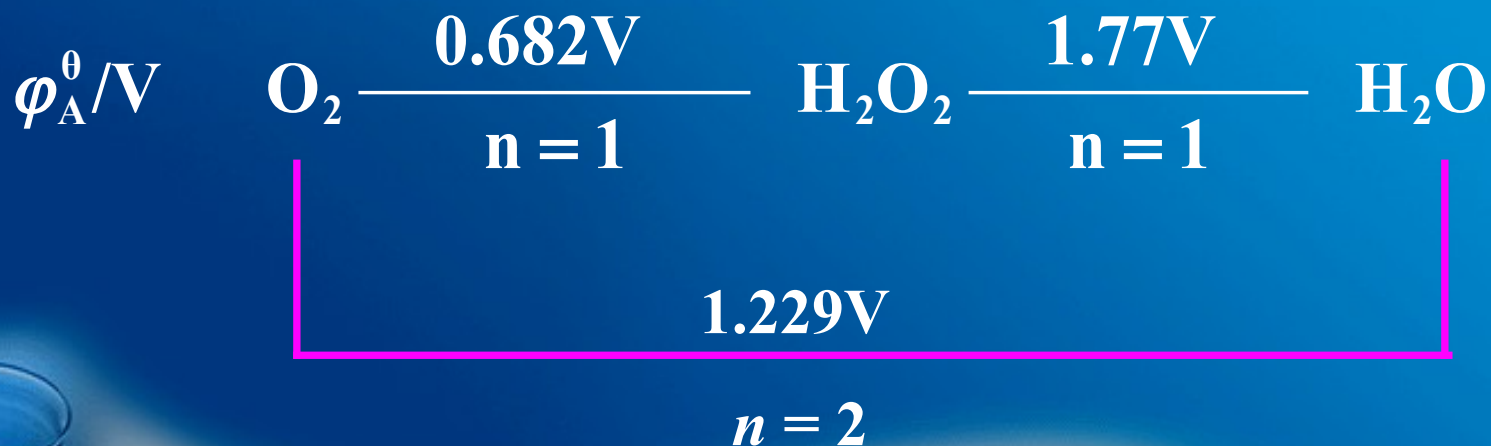
$$\therefore \text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = \frac{0.763 - 0.460}{0.0591} = 5.12$$



§11-4 Potential diagram and application of potential diagram

◆ 4-1 元素电势图 (Latimer diagram)

(1) 定义

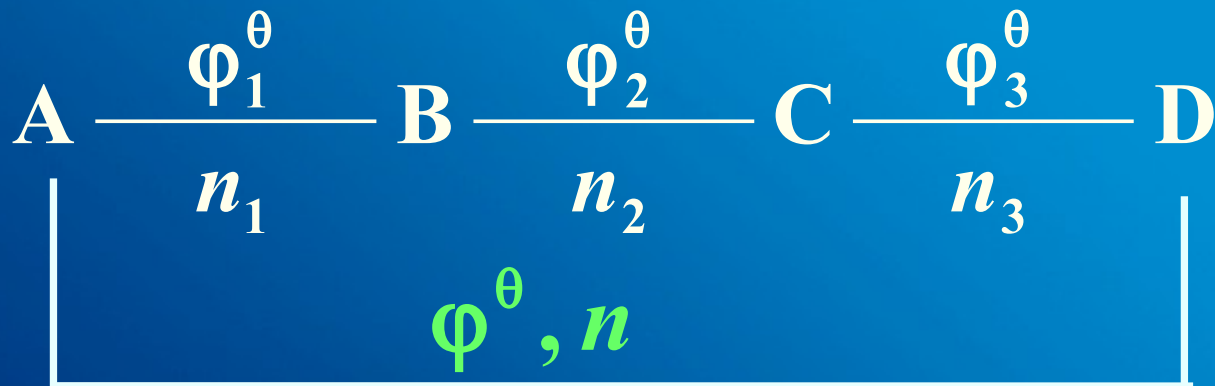


将某元素各物种按氧化态从高到低（或从低到高）的方向自左至右顺序排列，在两种能构成电对的氧化态间用直线连接，并在直线上方注明这个电对的 ϕ^{\ominus} 值。这种表明元素各氧化态间标准电极电势关系的图叫做元素电势图。



(2) Latimer 图的应用

✧ 计算不相邻物种之间电对的电极电势



$$\Delta G_m^\ominus(1) = -n F \varphi_1$$

$$\Delta G_m^\ominus(2) = -n F \varphi_2$$

$$\Delta G_m^\ominus(3) = -n F \varphi_3$$

$$\Delta G_m^\ominus = -n F \varphi$$



由盖斯定律可得：

$$\Delta_r G_m^{\theta\theta\theta\theta} = \Delta_r G_m(1) + \Delta_r G_m(2) + \Delta_r G_m(3)$$

$$\therefore -nF\varphi^{\theta\theta\theta\theta} = -n_1F\varphi_1 - n_2F\varphi_2 - n_3F\varphi_3$$

又Q $n = n_1 + n_2 + n_3$

$$\therefore \varphi^{\theta} = \frac{n_1\varphi_1^{\theta\theta\theta} + n_2\varphi_2 + n_3\varphi_3}{n_1 + n_2 + n_3}$$



若有 i 个相邻电对, 则:

$$\varphi^{\theta} = \frac{n_1\varphi_1^{\theta} + n_2\varphi_2^{\theta} + n_3\varphi_3^{\theta} + \dots + n_i\varphi_i^{\theta}}{n_1 + n_2 + n_3 + \dots + n_i}$$



判断歧化反应能否发生



$$\varphi^\theta (\text{Cu}^+ / \text{Cu}) - \varphi^\theta (\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}^+)$$

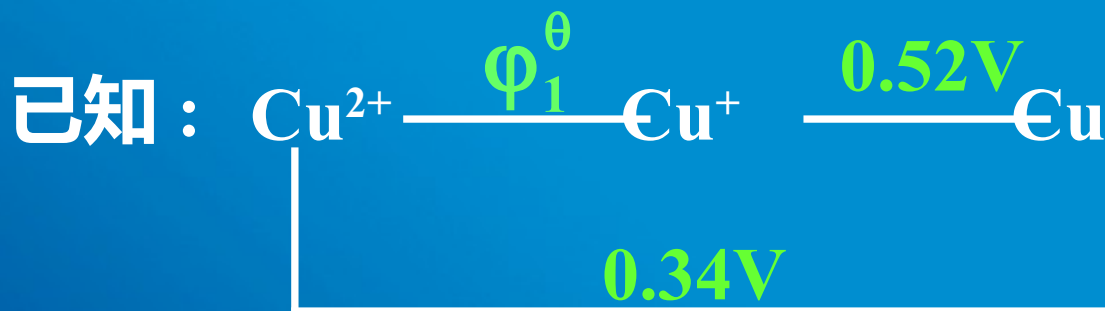
$$= 0.515\text{V} - 0.159\text{V} = 0.356\text{V} > 0$$

$\varphi^\theta_{\text{右}} > \varphi^\theta_{\text{左}}$ 能歧化

$\varphi^\theta_{\text{右}} < \varphi^\theta_{\text{左}}$ 进行逆歧化



Example 9



$\varphi^\theta(\text{Cu}^+/\text{CuI}) = 0.86\text{V}$ ，试求 CuI 的 K_{sp}^θ

Solution

$$0.34 = \frac{\varphi_1^\theta + 0.52}{1 + 1} \quad \diamond \quad \varphi_1^\theta = 0.16 \text{ (V)}$$



$\therefore \varphi^{\theta}(\text{Cu}^{2+}/\text{CuI})$ 相当于电对 $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{+}$ 的非标准态的电极电势

$$\begin{aligned}\therefore \varphi^{\theta}(\text{Cu}^{2+}/\text{CuI}) &= \varphi(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{+}) \\ &= \varphi^{\theta}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{+}) - 0.0591 \lg K_{\text{sp}}\end{aligned}$$

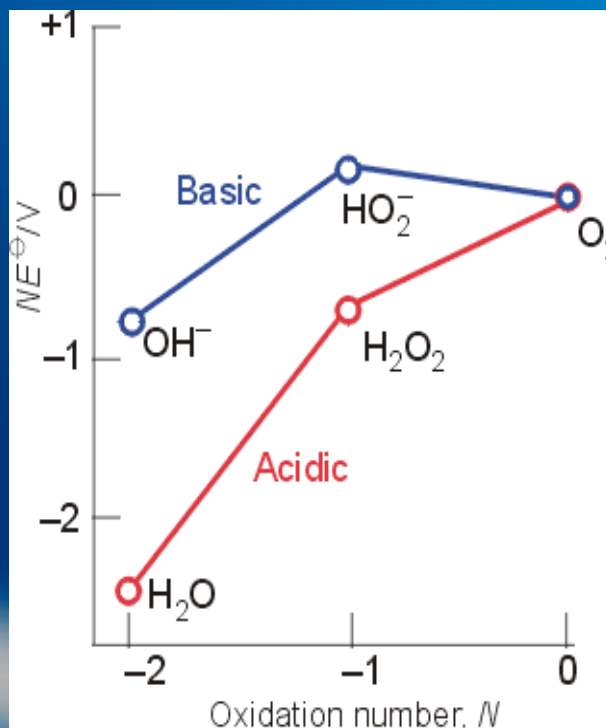
即 $-0.86 = 0.16 - 0.0591 \lg K_{\text{sp}}^{\theta}$

$$K_{\text{sp}}^{\theta} = 1.43 \times 10^{-7}$$



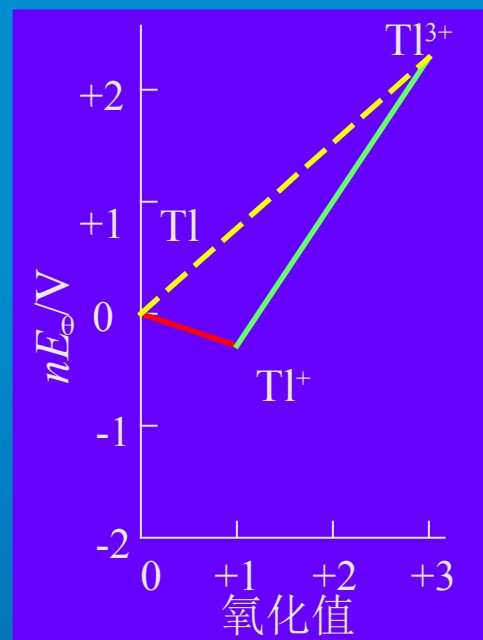
◆ 4-2 氧化态图及其应用

埃布斯沃思 (Ebsworth) 用某元素的各种半反应的 G 对氧化态 (n) 作图, 即得氧化态图.



➤ 两点间连线的斜率越大，相应电对的 φ^θ 越高。斜率较大的电对中的氧化型可以氧化斜率较小的电对中的还原型。

➤ 同一元素的某一物种如果处于左右两侧物种连线的上方，该物种可歧化为两侧的物种；如果处于连线下方，在热力学上则有利于反歧化过程。

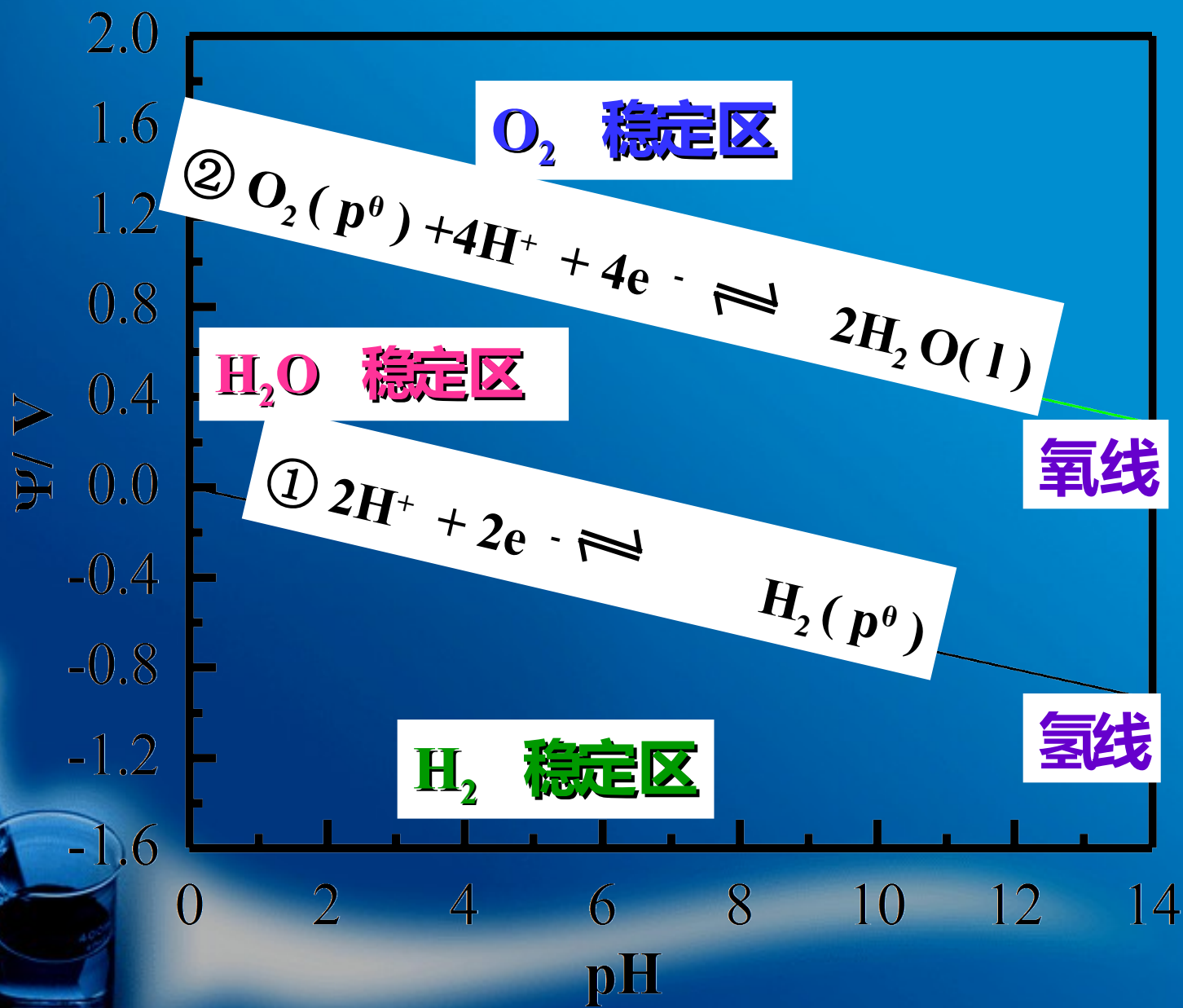


◆ 4-3 电势 - pH 图及其应用

在等温等浓度的条件下，
以电极的 φ 为纵坐标，溶液的 pH
值为横坐标 φ 绘出的 φ - pH 关系图

。





φ 在氧线上方，则与 H_2O 反应放出 O_2 ；

φ 在氢线下方，则与 H_2O 反应放出 H_2 ；

φ 在氧线和氢线之间，则在 H_2O 中稳定存在。



§11-5 Electrolysis

◆ 5-1 电解池 (electrolytic cell)

电解是在外电源作用下被迫发生的氧化还原过程，把电能转变为化学能；而在原电池中正好相反，是自发地把化学能转变为电能。



当电源和电解池两极接通时，在电场作用下，阳离子向负极迁移，同时阴离子向正极迁移。根据离子迁移的方向又可将电解池的两极称为阴阳极：

阴极发生还原反应，是阳离子移向的极；
阳极发生氧化反应，是阴离子移向的极。



原电池

电子流出的电极叫负极
负极被氧化
获得电子的电极叫正极
正极被还原
原电池反应可自发进行
正离子向正极移动
负离子向负极移动

电解池

电子流出的电极叫阳极
阳极被氧化
获得电子的电极叫阴极
阴极被还原
电解反应必须加外电压
正离子向阴极移动
负离子向阳极移动



◆ 5-2 电解定律

由电解所产生的物质的量，必定与通过的电量成正比，而与其它因素无关。

—— 法拉第

$$\text{电流效率} = \frac{\text{实际产量}}{\text{理论产量}} \times 100\%$$



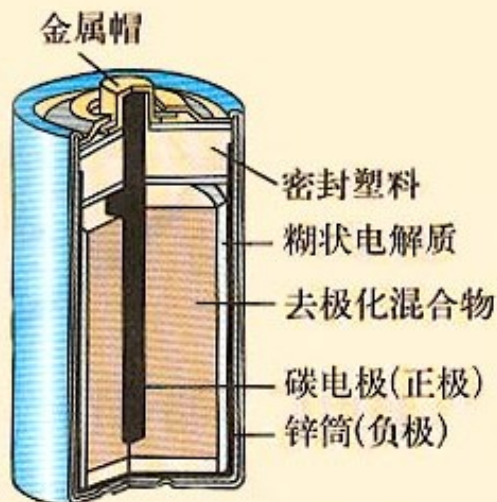
§11-6 Abstract of chemical power source

化学电源又称电池，是一种能将化学能直接转变成电能的装置，它在国民经济、科学技术、军事和日常生活方面均获得广泛应用。

化学电池使用面广，品种繁多，按照其使用性质可分为二类：干电池、蓄电池、燃料电池。按电池中电解质性质分为：碱性电池、酸性电池、中性电池。



◆ 6-1 干电池 (dry battery)



去极化混合物：石磨和 MnO_2

糊状电解质： NH_4Cl 、 ZnCl_2 及淀

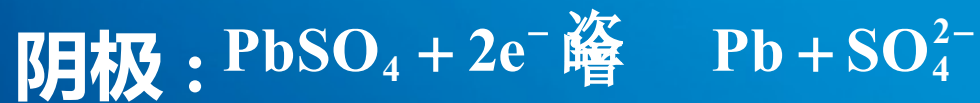
粉

◆ 6-2 蓄电池 (accumulator)

(1) 酸性铅蓄电池

铅蓄电池是用含锑5%~8%的铅锑合金铸成格板，在格板上分别填充 PbO_2 和 Pb 做为正极和负极，二者交错排列而成，在两电极之间注有30%的 H_2SO_4 溶液。





(2) 碱性蓄电池



◆ 6-3 银 - 锌电池



◆ 6-4 燃料电池

燃料电池与干电池和蓄电池的主要差别在于：它不是把还原剂、氧化剂物质全部贮藏在电池内，而是在工作时不断从外界输入氧化剂和还原剂，同时将电极反应产物不断排出电池。燃料电池是直接将燃烧反应的化学能转化为电能的装置，能量转化率高，可达80%以上，具有节约燃料、污染小的特点。



燃料电池以还原剂（氢气、煤气、天然气、甲醇等）为负极反应物，以氧化剂（氧气、空气等）为正极反应物，由燃料极、空气极和电解质溶液构成。电极材料多采用多孔碳、多孔镍、铂、钯等贵重金属以及聚四氟乙烯，电解质则有碱性、酸性、熔融盐和固体电解质等数种。



以碱性氢氧燃料电池为例，它的燃料极常用多孔性金属镍，用它来吸附氢气；空气极常用多孔性金属银，用它吸附空气；电解质则由浸有 KOH 溶液的多孔性塑料制成。

