

DH

□ 王崇太 华英杰 编著

简明电化学原理 及其应用



海南出版社

简明电化学原理及其应用

王崇太 编著
华英杰

海南出版社

图书在版编目(CIP)数据

简明电化学原理及其应用/王崇太,华英杰编著. —海口:海南出版社,2008.6

ISBN 978 - 7 - 5443 - 2524 - 0

I. 简… II. ①王…②华… III. 电化学 IV. 0646

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2008)第 096980 号

简明电化学原理及其应用

作者:王崇太 华英杰

责任编辑:周平

封面设计:颜好强

印刷装订:海口新明印刷有限公司

海南出版社 出版发行

地址:海口市金盘开发区建设三横路2号

邮编:570216

电话:(0898) 66830931 66830932

网址:<http://www.hncbs.cn>

E-mail: zp69049@yahoo.com.cn

经销:全国新华书店经销

开本:889mm × 1194mm 1/32

字数:200千字

印张:8.5

版次:2008年6月第1版 2008年6月第1次印刷

书号:ISBN 978 - 7 - 5443 - 2524 - 0

定价:22.00元

前 言

电化学反应实质上是电能与化学能之间相互转换的一种方式,使用电能人们可以生产出许多所需要的化学物质,相反,使用化学物质如氢气、沼气、甲醇等,在一定的特殊装置中人们也可以生产出电能,满足生产、生活的需要。

随着工业的迅速发展和人口的不断增长,传统的一次能源(煤、石油等)急剧消耗,环境污染和生态破坏日益严重,全球气候不断恶化,人类的生存越来越面临危机,因此,环境和能源是21世纪人类亟待解决的重大问题。电化学生产污染少,符合环保、绿色和人类社会可持续发展的要求;同时,氢气是最洁净的能源,通过电化学装置—燃料电池,可以生产和提供洁净的电能,解决人类对能源的需求和能源日益匮乏的问题,如果水分解制氢技术的经济实用性得到解决,那么,氢气将是人类取之不尽,用之不竭的最理想的终极能源,许多发达国家如美、英、日、法、德等国已经启动了到2050年全面使用氢能的发展计划。社会发展的迫切需要,极大地促进了电化学领域的研究和交叉研究领域的兴起,如光电化学、半导体电化学、生物电化学、环境电化学等。

作为一种绿色、环保方法,电化学在合成、加工、能源、国防军事、医疗卫生、建筑材料、汽车工业、家电行业、纺织工业、电镀与防腐、精细化工、分析检测等众多领域有着广阔的应用前景和极大的社会效益,受到科学界、政府部门和企业界的高度重视,使得

电化学一直成为国内外最活跃的研究领域之一。

电化学反应需要在一个特殊的装置(电池或电解池)中进行,涉及电极材料(阴极和阳极)、电活性物质(氧化物或还原物)、溶剂和支持电解质。本书在简要描述电化学原理的基础上,着重介绍电化学研究的基本方法以及在不机电解工业、有机电合成工业、化学电源、金属的腐蚀与防腐等方面的应用,旨在抛砖引玉,激发有志者的兴趣,让更多的人加入到这个领域里来,为国家和民族的振兴发挥聪明才智。因此,在编写过程中我们尽可能让读者感到既通俗易懂,又感到有实践性、新颖性和启发性。但由于电化学的发展和渗透日新月异,新成果和新应用层出不穷,加之作者水平有限,书中难免有错误和欠妥之处,恳请专家和广大读者不吝批评和指正。

本书在编写过程中,得到海南师范大学著作出版资金的资助,在此表示感谢。此外,作者要特别感谢挚友张依人女士和袁大川先生,他们在本书的编写和出版过程中不仅给予极大的关注,而且给予许多热情鼓励、支持和无私帮助,使本书得以顺利出版。

王崇太 华英杰

2008年6月

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 电化学研究的内容和对象	1
1.2 电化学发展的历史	3
1.3 电化学工业	4
1.4 电化学生产方法的特点	5
第 2 章 基本原理	7
2.1 电化学热力学基础	7
2.2 电化学动力学基础	26
2.3 电化学反应器	47
2.4 恒电位电解	56
2.5 恒电流电解	57
2.6 电解过程的一些参数	58
第 3 章 电极过程的研究方法与技术	65
3.1 稳态方法与技术	65
3.2 非稳态(暂态)方法与技术	74

第 4 章 无机电解工业	97
4.1 氯碱工业	97
4.2 无机电合成	111
第 5 章 有机电解工业	127
5.1 概述	127
5.2 有机电合成反应的类型	133
5.3 有机电合成	135
第 6 章 化学电源	161
6.1 概述	161
6.2 一次电池	163
6.3 二次电池	178
6.4 燃料电池	191
第 7 章 金属的腐蚀与防护	202
7.1 概述	202
7.2 金属的电化学腐蚀	203
7.3 金属腐蚀速度的表示法	208
7.4 腐蚀电池的类型	210
7.5 腐蚀电池的极化	213
7.6 金属的钝化	219
7.7 金属腐蚀的控制方法	222

附录 A	常见物理量的单位及物理常数	236
附录 B	电化学名词术语中英文对照	238
附录 C	25℃水溶液的标准电极电位	258
附录 D	25℃在某些非水溶液中的标准电极电位/V ...	263

第 1 章

绪 论

1.1 电化学研究的内容和对象

电化学是从研究化学能和电能的相互转换中发展起来的,所以电化学被定义为研究化学能和电能相互转换及其规律的科学。由于所有的电化学反应都在带电界面上进行,因此,美国著名电化学家博克里斯(J. O. M. Bockris)又将电化学定义为“电化学是研究带电界面上所发生现象的科学”。

实现电化学反应的装置包含 5 个基本要素:电解槽、电极(阴极和阳极)、电活性物质、溶剂和支持电解质。电解槽是反应的容器,用于安置电极和盛装溶液。电极是电化学反应的场所,通常是指电子导体(第一类导体),有时它不参与电化学反应,只是起着传递电子的作用。例如氢离子 H^+ 在铂电极上的还原,铂电极仅起着传递电子的作用;有时它既是导体,起着传递电子的作用,同时又是电活性物质,参与电化学反应,如铜电解精炼中的粗铜电极,它除了作为导体传递电子外,本身还失去两个电子被氧化为二价的铜离子,进入溶液。因此,确切地说,电极是指电子导体与离子导体(第二类导体)构成的界面,在这

个界面上实现各种各样的电化学反应。支持电解质溶解在溶剂中形成电解质溶液,它以离子导电为特征,在熔融状态以离子导电的熔融盐也是极端条件下电化学反应的电解质,一些聚合物如nafion膜在固体状态下也能通过离子交换而导电,称为固体电解质。电解质溶(熔)液或固体电解质和电极一起构成了电化学反应装置——电池或电解池的内电路。内电路和外部电路接通就形成了能做电功的回路,从而实现电能和化学能的相互转换。

电解质溶液中离子的种类、性质、存在形式及运动方式对电极反应的性质有着深刻的影响,甚至左右电极反应的方向和速率。无论是电池内部的化学能转化为电能对外部做功还是外部电能对电解池做功使电能转化为化学能,都有一种力的存在,对电池而言,这种力就是电池做功的驱动力;对电解池而言,这种力就是外部电能做功的阻力,必须克服这个阻力外部电能才能够转化为电解池内部的化学能,我们把这种力称为电池的电动势或电解池的最小理论分解电压。电动势或最小理论分解电压是电化学装置在电化学反应未发生之前就已经客观存在的一种潜能,因此,它反映的是电化学体系在平衡状态下的性质。当电化学装置中发生电化学反应时,就有电流产生。电流的大小与电极反应的性质、电荷的迁移数、电极反应的速率以及溶液的性质等因素密切相关,弄清楚这些相关因素,我们便可以把握和控制电化学反应,使之成为生产、生活服务。

综上所述,电化学研究的内容可概括为四个部分:(1)电解质溶液理论;(2)电化学平衡热力学;(3)电极反应过程动力学;(4)电化学原理的应用。这些内容主要体现在第一类导体和第二类导体及其界面上,这就是电化学要研究的对象。

1.2 电化学发展的历史

电化学发展的历史可以追溯到1800年伏打发明的“伏打电堆”(又称伽伐尼电池)。当时他把锌片和铜片叠起来,中间用浸有 H_2SO_4 的毛呢隔开,构成了电堆,现在看来,这就是以锌片为负极,铜片为正极,硫酸为电解质溶液的电池。早期这种化学电源被用于电解实验,为化学、电化学以及后来的电化学工业的发展奠定了基础。如1801年英国的尼科尔森(W. Nicholson)和查理斯(A. Carlisle)进行水的电解实验;戴维(H. Davy)用电解的方法成功制取碱金属;1803年彼德罗夫(Petrov)进行醇和油脂类的电解;1804年格罗特戈斯(Grotgus)进行有机物的电解;1834年法拉第(Faraday)发现电解醋酸盐水溶液生成烃;1848年柯尔贝(Kolbe)正式报道了电解异戊酸盐水溶液生成 CO_2 和异丁基自由基及少量异丁烯、异戊酸酯、异丁醇的实验结果,现在我们把这类有机酸盐的电解统称为柯尔贝反应。到了1870年,西门子(E. W. V. Siemens)发明了发电机,电解的方法由此获得广泛的实际应用,从1886到1888年间相继建立了电解制备铝和氯酸盐的工厂,1890年实现氯碱的工业化生产和金属钠的生产,之后又出现了电解水,精制镍、铜的工厂等。20世纪60年代孟山都(Monsanto)开发了己二腈的电解合成方法,首次实现了电解合成有机物的工业化生产。

电化学的实际应用促进了它的理论研究。1833年法拉第对电解过程进行了定量研究,提出了法拉第电解定律,并和韦维(W. Whewell)一起提出了阳离子、阳极、阴离子、阴极、电极、电解等概念和术语;1879年亥姆霍兹(Helmholtz)首次对电极反应的界面提出了固定双电层模型;1887年阿仑尼乌斯(Arrhenius)

发表了电离学说,从而奠定了电解质溶液理论和离子导电机理的基础;1889年能斯特(H. W. Nernst)对氢氧燃料电池的电动势进行了理论推导,提出著名的能斯特公式;1907年路易斯(Lewis)提出活度的概念,使韦斯顿标准电池的电动势得到精确计算;1909—1913年古依(L. G. Gouy)和开普曼(D. L. Chapman)根据阿仑尼乌斯的电离理论,提出了扩散双电层模型;1924年斯特恩(O. Stern)综合了亥姆霍兹和古依、开普曼的模型提出固定扩散双电层模型;1947年格雷厄姆(Grahame)发现双电层中存在特异吸附现象后,博克里斯和缪勒(Müller)1963年提出了包括特异吸附的现代双电层模型。在动力学方面,塔菲尔(Tafel)根据对气体电极的研究,1905年提出了著名的塔菲尔公式;1923—1924年巴尔特(Butler)根据玻尔兹曼(Boltzman)统计及速度论的平衡条件,提出了可逆电极电位理论;1930年伏尔莫(M. Volmer)确定了电流-过电位的一般关系式即巴尔特-伏尔莫方程式。20世纪40年代后,以原苏联院士弗鲁姆金为首的学派以及博克里斯、泊松(Parsons)、康威(Conway)等人对电极过程的动力学和双电层结构进行了大量研究,大大推动了电化学理论的发展,尤其是电子计算机的发明和应用,量子力学的建立和电子技术的发展,使电学研究的手段不断提高,内容不断丰富,从而形成了系统的电化学理论和独立的电化学工业,并渗透到各个领域如能源、材料、微电子技术、生物化学、环境化学等,形成许多边缘学科,如熔盐电化学、半导体电化学、催化电化学、腐蚀电化学、生物电化学、环境电化学等。

1.3 电化学工业

电化学工业是电学的一个重要内容,也是国民经济的重

要组成部分,它的主要任务有:

- (1) 有色和贵金属的精制;
- (2) 从矿物制取有色金属;
- (3) 制取碱、碱土及其他轻金属;
- (4) 制取氯和碱;
- (5) 电解水;
- (6) 电解合成有机和无机化合物;
- (7) 金属的装饰和防腐;
- (8) 蓄电池、原电池及其他化学电源的生产。

1.4 电化学生产方法的特点

和化学方法比较,电化学方法(电解)有以下特点:

- (1) 具有较强的氧化、还原能力;
- (2) 温和的反应条件:溶液中的电化学反应大多在常温常压下进行;
- (3) 没有污染:电化学反应的氧化剂和还原剂本质上都是电子,没有使用有害的氧化、还原剂,也没有排出有害物质;
- (4) 电化学反应是通过控制电流或电压来实现的,因而易实现连续自动控制;
- (5) 仅限于氧化-还原反应;
- (6) 反应需要特定的装置;
- (7) 规模效应小;
- (8) 需要电能。

参考文献

[1] 小泽昭弥主编,吴继勋,卢燕平等译,现代电化学,化学工业出版社,北京,1995年。

[2] 江琳才,电合成 高等教育出版社,1993年。

[3] H. T. 库特利雅夫采夫等著,陈国亮,柴华丽等译,应用电化学,复旦大学出版社,上海,1992年。

[4] J. O. M. 博克里斯,D. M. 德拉齐克著,夏照译,电化学科学,人民教育出版社,1980年。

第 2 章

基本原理

2.1 电化学热力学基础

2.1.1 电池及电动势

除腐蚀电池外,所有的电化学反应都在一个特殊的装置中进行,这个装置称为原电池或电解池,统称电化学反应器,如图 2.1 所示。

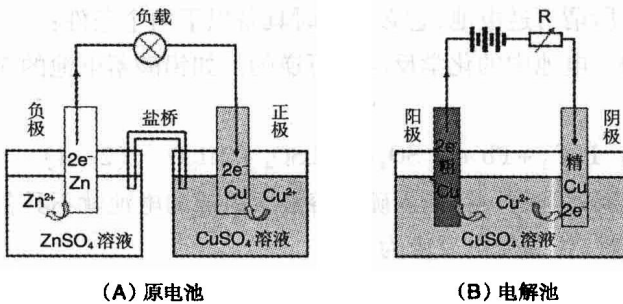
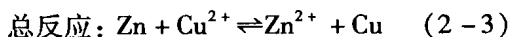
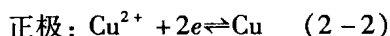
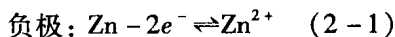


图 2.1 电化学反应器

原电池通常简称为电池,是指可以自发地发生氧化-还原

反应而将化学能转变为电能的装置,图 2.1(A)便是这种电池。当电路接通形成回路时,该电池中自动发生下列反应:



反应消耗化学物质锌和铜离子,放出的化学能转化为电能,产生电流对负载做电功。这个装置我们把它称为铜锌电池或丹尼尔(Daniell)电池,绪论中提到的“伏打电堆”也属于这类电池。任何一种电池至少都包含两个电极,两个电极之间是离子导体,每个电极均与离子导体相接触。在断路的情况下,两电极间的电位差就是该电池的电动势,用符号 E 表示,它是组成电池的各个相界面间电位差的代数和。电动势是电池产生电流做电功的驱动力,也是电池做功本领的量度,它的大小取决于电池反应的性质、温度和浓度等条件,与电池的形状和几何尺寸无关。电池的电动势可以通过实验用电位差计进行测量,也可以根据平衡电极电位或热力学数据进行计算,但电池必须是可逆电池。所谓可逆电池,它必须同时具备以下两个条件:

(1) 电池中的化学反应是可逆的。如铅酸蓄电池的充放电反应:



但将金属锌和铜一起插入硫酸溶液所组成的电池就不具备这样的可逆性,因为放电反应为:



而充电反应则为:



显然电池中物质的变化并不可逆。

(2) 电池中能量的转化是可逆的。即用电池放电时放出的能量再对电池充电, 电池体系和环境都能恢复原状。

实际上, 电池在放电过程中, 只要有可觉察的电流产生, 电池两端的电压就会下降; 而在充电时, 外加电压必须大于电池的电动势, 才能有电流通过。因而充电时外界对电池所做的电功总是大于放电时电池对外界所做的电功, 经放、充电一个循环后, 正逆过程的电功不能相互抵消, 外界环境恢复不了原状。其中有一部分电能充电时消耗于电池内阻而转化为热能, 在放电时这些热能无法再转化为电能和化学能了。

因此, 只有当通过电池的电流为无限小时, 放电过程和充电过程才在同一电压下进行, 正逆过程所做的电功可相互抵消, 外界环境和体系都能复原。而这种过程的变化速度是无限缓慢的, 电池反应始终在接近平衡的状态下进行。显然, 这种电池的热力学可逆过程是一种理想过程, 实际使用的电池都是不可逆的, 最多只能达到近似的可逆。

如前所述, 电池电动势 E 可作为电池做电功能力大小的量度, 设电池反应可逆进行时所做的电功为 W , 通过电池的电量为 Q , 则:

$$W = QE = nFE \quad (2-7)$$

式中, n 为电池反应通过的电子数, F 为法拉第常数。

根据热力学定律, 在等温等压下, 可逆过程所做的最大有用功等于体系自由能的减少:

$$W = -\Delta G \quad (2-8)$$

所以:

$$\Delta G = -nFE \quad (2-9)$$

(2-9) 式表明, 电池的电能来源于电池反应引起的自由能