



北京市高等教育精品教材立项项目

应用电化学

贾梦秋 杨文胜 主编

 高等教育出版社

北京市高等教育精品教材立项项目

应用电化学

贾梦秋 杨文胜 主编

高等教育出版社

内容提要

本书是“北京市高等教育精品教材立项项目”教材。

本书在阐明电化学基本原理基础上,系统地讨论电化学原理在各个相关领域中的应用,涉及环境科学、能量科学、生物学、信息科学与材料科学等诸多领域的电化学信息,反映出应用电化学学科的综合性、交叉性和实用性。本书共分为三部分:第一部分(第一至第五章)为基础篇,主要阐述电解质溶液、电化学热力学、电极/电解质溶液界面的基本性质、电极过程及若干重要电极过程的反应机理与电催化过程等有关基础理论;第二部分(第六至第十一章)为应用篇,包括化学电源、电化学传感器、无机化学品及材料的电解制备、有机电合成、生物电化学及金属的电化学腐蚀与防护等领域中应用;第三部分(第十二、十三章)为技术篇,主要介绍电化学测试方法及应用电化学实验。

本书主要供高等学校化学、化工等专业研究生和高年级大学生作教材使用,也可供从事电化学教学、科研和生产的有关人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

应用电化学 / 贾梦秋,杨文胜主编. —北京:高等教育出版社,2004. 7

ISBN 7-04-014450-6

I. 应... II. ①贾... ②杨... III. 电化学-高等学校-教材 IV. O646

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2004)第 043993 号

策划编辑	岳延陆	责任编辑	杨树东	封面设计	刘晓翔
责任绘图	朱 静	版式设计	胡志萍	责任校对	王 雨
责任印制	朱学忠				

出版发行	高等教育出版社
社 址	北京市西城区德外大街 4 号
邮政编码	100011
总 机	010-82028899

购书热线	010-64054588
免费咨询	800-810-0598
网 址	http://www.hep.edu.cn
	http://www.hep.com.cn

经 销	新华书店北京发行所
印 刷	北京泽明印刷有限责任公司

开 本	787×960 1/16
印 张	24.75
字 数	460 000

版 次	2004 年 7 月第 1 版
印 次	2004 年 7 月第 1 次印刷
定 价	33.30 元

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请到所购图书销售部门联系调换。

版权所有 侵权必究

前 言

近年来随着现代科学技术在电化学科学中的应用及电化学理论体系的不断完善和深化,电化学科学得到进一步的发展与提高,其应用范围日益广阔。电化学过程有其独特的优点:通过控制电极电势可以高效地实现人们所期待的反应;而且,电子作为反应的氧化还原剂,可在很大程度上消除污染,保护环境。正因如此,电化学已广泛渗透到能源科学、材料科学、信息科学、生命科学、环境科学等诸多领域。可见应用电化学在现代社会发展中承担着极为重要的作用,呈现出非常活跃的发展景象。

为了适应应用电化学快速发展的需要,亟待需要加强现有应用电化学书中电化学基础理论及电极过程动力学基础知识。为了培养基础宽、应用能力强的高层次人才,在硕士研究生教学与实践基础上,编写了本教材。本教材适用于应用化学、材料科学与工程及相关专业领域硕士研究生学位课教材,也可作为相关专业领域本科生高年级教学参考书,以及从事应用电化学教学、科研生产的有关人员参考。因此本书在编写中较系统地介绍了电化学基础理论;在阐明电化学基本原理基础上注重联系实际,探讨电化学原理在各相关领域的应用,反映出应用电化学学科的综合性和实用性;根据应用电化学实践性、技术性强的特点,本教材还包含有电化学研究技术及相关实验内容。

全书共分为三部分十三章:第一部分(第一至第五章)为基础篇,包括电解质溶液、电化学热力学、电极/溶液界面的基本性质、电极过程及若干重要电极过程的反应机理与电催化过程;第二部分(第六至第十一章)为应用篇,包括化学电源、电化学传感器、无机化学品及材料的电解制备、有机电合成、生物电化学及金属的电化学腐蚀与防护;第三部分(第十二、十三章)为技术篇,包括电化学测试方法及应用电化学实验。

本书第一至第五章、第九章及第十一章由贾梦秋编写,第六至第八章、第十章及第十三章由杨文胜编写,第十二章由贾梦秋和杨文胜合作编写。在编写过程中,援引了参考文献中的部分内容、图表和数据,在此向有关作者表示感谢。

本书承蒙北京化工大学林玉珍教授、刘小光教授审阅,提出了宝贵意见,特此表示衷心感谢。

本书得到了北京市精品教材计划的资助,在此表示衷心感谢。

由于编者水平所限,书中错误和疏漏在所难免,恳请专家和广大读者批评指正。

编者

2004年2月

目 录

绪论	1
第一章 电解质溶液	7
1.1 电离与水合	7
1.2 电解质溶液的活度和活度系数	8
1.2.1 活度的基本概念	8
1.2.2 离子活度和电解质平均活度	10
1.2.3 离子强度定律	11
1.3 粒子在化学势梯度作用下的运动——扩散	12
1.3.1 稳态扩散	12
1.3.2 非稳态扩散	15
1.4 离子在电场作用下的运动——电迁移	16
1.4.1 电解质溶液的电导和电导率	16
1.4.2 离子淌度	19
1.4.3 离子迁移数	20
参考文献	22
第二章 电化学热力学	23
2.1 相间电势和电极电势	23
2.1.1 实物相的电势	23
2.1.2 相间电势差	25
2.1.3 电极电势	27
2.1.4 相对电势和标准氢电极	29
2.2 电化学体系	30
2.2.1 原电池	31
2.2.2 电解池	32
2.2.3 腐蚀电池	33
2.3 电化学过程热力学	34
2.3.1 可逆电化学过程的热力学	34
2.3.2 不可逆电化学过程的热力学	36
参考文献	40
第三章 电极/溶液界面的基本性质	41
3.1 概述	41
3.1.1 研究“电极/溶液”界面性质的意义	41

3.1.2 理想极化电极	42
3.2 电毛细曲线	43
3.3 微分电容法	45
3.4 双电层的结构	47
3.4.1 电极/溶液界面的基本图像	47
3.4.2 GCS分散型模型	49
3.5 零电荷电势(φ_0)	55
3.5.1 测量方法	55
3.5.2 研究零电荷电势的意义	56
3.6 电极/溶液界面的吸附现象	56
3.6.1 无机离子在“电极/溶液”界面上的吸附	57
3.6.2 有机分子在“电极/溶液”界面上的吸附	59
参考文献	61
第四章 电极过程	63
4.1 电极过程概述	63
4.1.1 电池反应与电极过程	63
4.1.2 电极过程的主要特征及研究方法	63
4.2 液相传质过程动力学	65
4.2.1 液相传质的三种形式	65
4.2.2 平面电极上稳态扩散传质过程	67
4.2.3 旋转圆盘电极	73
4.2.4 扩散传质步骤控制时的稳态极化曲线的形式	75
4.2.5 扩散层中电场对稳态传质速度和电流的影响	78
4.2.6 静止液体中平面电极上的非稳态扩散过程	79
4.3 电化学步骤的动力学	84
4.3.1 电极电势对电化学步骤反应速率的影响	84
4.3.2 电极电势的“电化学极化”	89
4.3.3 浓度极化对电化学步骤反应速率和极化曲线的影响	92
4.3.4 界面相间电势分布对电化学步骤反应速率的影响——“ ψ 效应”	95
4.4 金属电极过程	99
4.4.1 金属的阳极溶解	100
4.4.2 金属的表面钝化	102
4.4.3 金属的自溶解过程	107
参考文献	112
第五章 若干重要电极过程的反应机理与电化学催化	113
5.1 概述	113
5.1.1 电催化的类型及一般原理	114
5.1.2 影响电催化性能的因素	116

5.1.3	研究电催化性能的方法	118
5.2	氢电极反应的电催化	124
5.2.1	氢析出反应	124
5.2.2	氢析出反应的电催化	129
5.2.3	氢氧化反应的电催化	133
5.3	氧电极反应的电催化	134
5.3.1	氧的还原反应机理	134
5.3.2	氧化还原反应的电催化	136
5.3.3	氧析出反应的电催化	140
5.4	甲醇的电化学氧化	141
5.4.1	基本实验现象	142
5.4.2	甲醇阳极氧化机理的探讨	143
5.4.3	甲醇的电化学催化氧化	146
	参考文献	148
第六章 化学电源		149
6.1	化学电源基本概念	149
6.1.1	化学电源的工作原理和组成	149
6.1.2	化学电源的分类	149
6.1.3	化学电源的性能指标	150
6.1.4	化学电源的选择和应用	156
6.2	一次电池	157
6.2.1	一次电池的通性及类型	157
6.2.2	锌-锰电池	159
6.2.3	其他锌一次电池	165
6.2.4	锂电池	166
6.3	二次电池	167
6.3.1	二次电池的通性	167
6.3.2	铅酸蓄电池	168
6.3.3	锂离子电池	172
6.3.4	其他二次电池体系简介	187
6.4	燃料电池	188
6.4.1	燃料电池的工作原理	188
6.4.2	燃料电池的特点及分类	189
6.4.3	燃料电池的关键材料与部件	190
6.4.4	燃料电池系统	192
6.4.5	质子交换膜燃料电池	193
6.4.6	其他燃料电池体系简介	196
	参考文献	197

第七章 电化学传感器	199
7.1 电化学传感器概述	199
7.1.1 传感器基本概念	199
7.1.2 电化学传感器的分类及一般工作原理	199
7.1.3 电化学传感器的性能指标	201
7.2 离子传感器	203
7.2.1 离子传感器的基本结构	203
7.2.2 离子传感器的分类	203
7.2.3 离子传感器的响应机理	206
7.2.4 离子选择性场效应晶体管型传感器	208
7.3 电化学气体传感器	208
7.3.1 电流型电化学气体传感器	209
7.3.2 固体电解质气体传感器	211
7.3.3 气敏电极	212
7.4 电化学生物传感器	213
7.4.1 生物传感器	213
7.4.2 电化学生物传感器	215
参考文献	219
第八章 无机化学品及材料的电解制备	220
8.1 电解过程概述	220
8.1.1 电解过程基本概念及分类	220
8.1.2 电化学反应器	221
8.1.3 电解生产的技术经济指标	224
8.1.4 电解生产的优势和不足	226
8.2 无机物电解合成	227
8.2.1 无机物电合成简介	227
8.2.2 食盐水电解——氯碱工业	228
8.3 电解冶金	231
8.3.1 电解冶金的意义及分类	231
8.3.2 金属的电结晶及影响因素	232
8.3.3 熔盐电解制取轻金属及稀有金属	234
8.4 纳米材料的电化学生物合成	238
8.4.1 电化学方法制备纳米材料的优点	239
8.4.2 电化学法制备纳米晶体的影响因素	239
8.4.3 纳米材料的电化学生物制备方法的分类及应用	240
参考文献	242
第九章 有机电合成	243
9.1 概述	243

9.1.1	有机电合成的特点	244
9.1.2	电解的装置	245
9.1.3	使用的溶剂、电解质和电极	246
9.2	有机电极反应的种类	248
9.2.1	按反应类型分类	248
9.2.2	按反应方式分类	248
9.3	各类有机化合物的电合成反应	251
9.3.1	烃的电合成	251
9.3.2	醇和酚的电合成	252
9.3.3	醛、酮和醌的电合成	254
9.3.4	羧酸的电合成	256
9.3.5	胺类的电合成	258
9.3.6	金属有机化合物的电合成	260
9.3.7	有机卤化物的电合成	262
9.3.8	其他有机化合物的电合成	264
9.4	有机电合成工业化实例	266
9.4.1	己二腈的电合成	266
9.4.2	四乙基铅的电合成	268
9.4.3	L-半胱氨酸的电合成	271
9.4.4	香草醛的电氧化合成	271
9.4.5	导电有机高聚物的电合成	272
9.5	有机电合成的若干发展方向	274
9.5.1	发展能缩短工艺过程的有机电合成	274
9.5.2	发展使用廉价原料电合成有用产品	275
9.5.3	发展间接的电解合成法,提高反应选择性	275
9.5.4	发展两极同时利用成对电解技术,提高设备的时空率和电流效率	276
9.5.5	消耗电极的有机电合成	278
9.5.6	利用相转移的电解法	279
9.5.7	利用修饰电极的有机电合成	280
9.5.8	利用 SPE 电解法的有机电合成	280
9.5.9	发展生产高附加值产品的有机电合成	282
9.5.10	开发能同时得到有机产品和电能的过程	282
9.5.11	超声在有机电合成中的应用	282
	参考文献	283
	第十章 生物电化学	285
10.1	生物电化学概述	285
10.1.1	生物电化学及其研究范畴	285
10.1.2	生物体的电现象	286

10.2	生物电化学测试方法	287
10.2.1	伏安法在生物和医学中的应用	287
10.2.2	交流阻抗谱在生物和医学中的应用	289
10.2.3	超微电极技术在生物学和医学中的应用	291
10.3	应用电化学方法诊断和治疗的器件	293
10.3.1	电化学基因传感器	293
10.3.2	利用电刺激传导的治疗方法	296
10.3.3	人工肾脏中的电化学系统	296
10.4	生物电池系统	297
10.4.1	生物燃料电池	297
10.4.2	酶电池及微生物电池	298
	参考文献	299
第十一章	金属的电化学腐蚀与防护	300
11.1	金属腐蚀与防护的意义	300
11.2	电化学腐蚀与腐蚀原电池模型	300
11.2.1	金属的电化学腐蚀	300
11.2.2	电化学腐蚀的电极过程	301
11.2.3	腐蚀原电池	303
11.3	电化学腐蚀的分类	306
11.3.1	电偶腐蚀	306
11.3.2	小孔腐蚀	307
11.3.3	缝隙腐蚀	308
11.3.4	晶间腐蚀	308
11.3.5	应力腐蚀破裂	309
11.3.6	选择性腐蚀	309
11.3.7	杂散电流腐蚀	310
11.3.8	磨损腐蚀	310
11.3.9	腐蚀疲劳	311
11.3.10	微生物腐蚀	311
11.3.11	生物污损腐蚀	311
11.4	析氢腐蚀	311
11.4.1	金属析氢腐蚀的几个特点	312
11.4.2	析氢腐蚀影响因素	312
11.5	吸氧腐蚀	316
11.5.1	吸氧反应的基本步骤	317
11.5.2	吸氧腐蚀的一般规律	317
11.5.3	吸氧腐蚀影响因素	318
11.5.4	吸氧腐蚀电势和腐蚀电流密度	321

11.5.5	供氧差异腐蚀电池	322
11.6	金属的电化学防腐蚀	324
11.6.1	金属镀层	324
11.6.2	电化学保护	325
11.6.3	缓蚀剂保护	328
	参考文献	328
第十二章	电化学测试方法	329
12.1	电化学测试体系	329
12.1.1	电化学测试的电极体系	329
12.1.2	现代电化学测试装置	330
12.2	测量电化学步骤动力学参数的稳态和暂态方法	331
12.2.1	暂态和稳态	331
12.2.2	稳态极化的测量	331
12.2.3	暂态测量方法	333
12.3	交流阻抗法	338
12.3.1	电路的交流阻抗	339
12.3.2	电极系统的交流阻抗	344
12.3.3	阻抗测试技术	346
12.3.4	交流阻抗方法的应用	347
12.4	光谱电化学方法	351
12.4.1	光谱电化学方法的建立及发展	351
12.4.2	光谱电化学的基本原理	351
12.4.3	光透电极和电化学池	353
12.4.4	紫外-可见光谱电化学法	354
12.4.5	红外光谱电化学方法	357
12.4.6	激光 Raman 光谱法	358
12.5	旋转圆环-圆盘电极(RRDE)	360
12.5.1	旋转圆环-圆盘电极的结构和工作原理	360
12.5.2	旋转圆环-圆盘电极上理论捕集系数	361
12.5.3	旋转圆环-圆盘电极的应用	362
	参考文献	363
第十三章	应用电化学实验	364
实验一	氢超电势的测定	364
实验二	循环伏安法研究 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 电极反应动力学	367
实验三	碳钢极化曲线的测定	370
实验四	交流阻抗法分析碳钢在 3.5% NaCl 溶液中的腐蚀行为	375
实验五	铅蓄电池电极充放电曲线的测定	377

绪 论

一、电化学的形成与发展

电化学是研究电能和化学能之间的相互转化及转化过程中有关规律的科学。电化学科学像任何一门科学一样,是在生产力不断发展的基础上发展起来的。电化学诞生于 18~19 世纪。这门科学的诞生,是同意大利学者 Luigi Galvani 和 Alessandro Count Volta 的名字分不开的。

在 1791 年, Galvani 从事青蛙生理功能的研究时,首先偶然构成了电化学电路。1799 年 Volta 将锌片与铜片叠起来,中间用浸有 H_2SO_4 的毛呢隔开,构成电堆。于是世界上出现了第一个化学能转变为电能的化学电源。有了 Volta 电堆以后,为研究人员进行化学能和电能之间的转化研究提供了很大的可能性。在 19 世纪初叶进行的最早的实验引出了许多有意义的发明,且建立了应用电化学。譬如,在 1800 年英国的 William Nicholson 和 Sir Anthony Carlisle 利用 Volta 电堆来电解水溶液时发现两个电极上有气体析出,这是电解水的第一次尝试。此后曾利用原电池进行了大量的电解(电能转变为化学能)工作。俄罗斯学者 Перелов 在 1803 年建立了一个当时最强的化学电源后,发明了电弧。在 1807 年 Sir Humphry Davy 做了碱金属的制取工作,用电解法析出金属钾和钠。

大量的生产实践和科学实验知识的积累,推动了电化学理论工作的进展,并进一步以理论指导新的实践。在 Volta 电堆出现后,对电流通过导体时发生的现象进行了两方面的研究:在物理学方面的工作,于 1826 年发现了 Ohm 定律;从化学方面(电流与化学反应的关系)的研究,在 1833 年得到 Faraday 定律。随后,电化学理论又获得了进一步发展。例如,1887 年 Arrhenius 提出了电离学说。1889 年 Nernst 建立了电极电势的理论,提出了表示电极电势与电极反应各组分浓度间关系的 Nernst 公式。19 世纪 70 年代, Helmholtz 首次提出了双电层的概念。在 1905 年 Julius Tafel 测定了在各种金属上析氢的电化学反应速率,确定了氢气过电势和电流密度的关系,从而提出了 Tafel 方程。Tafel 公式是电化学动力学的第一个定律。

但在 20 世纪上半叶,大部分电化学家把主要精力用于研究电解质溶液理论和原电池热力学,出现了企图用化学热力学的方法处理一切电化学问题的倾向,认为电流通过电极时,电极反应本身总是可逆的,在任何情况下都能应用 Nernst 公式。这种倾向显然是错误的。电化学的发展在这一期间比较缓慢。

到了 20 世纪 40 年代,前苏联的 Фрумкин 学派从化学动力学角度做了大量的研究工作,特别是抓住电极和溶液的净化对电极反应动力学数据重视性的重大影响这一关键问题,从实验技术上打开了新的局面,并在析氢过程动力学和双电层结构研究方面取得重大进展。

稍后,英美的 Bockris、Parsons、Conway 等在同一领域做了奠基性工作,而 Grahame 则做了用滴汞电极系统研究两类导体界面的工作。这些都大大推动了电化学理论的发展,开始形成以研究电极反应速率及其影响因素为主要对象的电极过程动力学,并使之成为现代电化学的主体。

20 世纪 50 年代以后,特别是 60 年代以来,电化学科学有了迅速的发展。在非稳态传质过程动力学,表面转化步骤及复杂电极过程动力学等理论方面和界面交流阻抗法、暂态测试方法、线性电位扫描法、旋转圆盘电极系统等实验技术方面都有了突破性的进展,使电化学科学日趋成熟。近年来,在固体物理和量子力学发展的基础上,将量子力学引进了电化学领域,使电化学理论有了新的发展,已在逐步形成一个新的分支——量子电化学。

电化学理论的成熟及电化学工业的发展,促进了电化学技术向更广阔的科学领域的扩散与渗透,形成了许多跨学科或边缘领域的科学。电化学作为一门科学在电化学实践,特别是化学电源、电镀、电冶金、电解工业、腐蚀与防护、电化学加工和电化学分析等工业部门得到了广泛应用。近 20 年来,它在高新技术领域,如新能源、新材料、微电子技术、生物电化学等方面也扮演着十分重要角色。电化学的应用已远远超出化学领域,在国民经济的很多部门发挥了巨大的作用。

二、电化学应用领域的进展

应用电化学是将有关的电化学原理应用于实际生产过程相关的领域,应实际需要而发展起来的一门科学。一方面基础研究推动着电化学应用技术不断进步,另一方面应用技术的研究和发展又为基础研究提出了新的课题,这样使电化学学科得以长足的发展。应用电化学任务是多方面的,其中重要的有:电化学新能源体系的开发和利用、金属的表面精饰、电化学腐蚀与防护、电冶金、电化学传感器的开发、有机物与无机物的电解合成、电化学控制和分析方法等。

电冶金的任务是用电流制取和净化金属。电冶金本身包括电浸取和电精炼。电浸取是从溶液或熔融盐中用电解来得到金属。通常此法能成功地得到高纯度金属(例如,镉和锌)。熔融盐电解是获取铝、钛、碱金属及碱土金属的工业唯一方法。高纯度的铜、银、铅、铋、镍及锡也是通过电解法精炼出来。

材料科学在当今新技术开发中占据着极其重要的地位。用电化学方法生产的各种表层功能材料和金属基复合结构材料,不但能满足各种场合的特殊需要,而且能简化生产工艺、节约贵重原材料和降低成本。通过电镀可以使产品获得

金属防护层或具有特种功能的表面层。其他如电沉积非晶态合金、纳米级多层膜(交替沉积纳米级厚度的不同金属膜)以及梯度功能材料(整个厚度的沉积层内材料成分连续地变化着)等也均有十分广阔的开发前景。

在电化学合成领域,许多传统的化学方法在很短时间内已被电化学方法所取代,可以说应用电化学在国民经济中的作用日益加强。用电化学方法可以制氢、氧、过硫酸盐、高氯酸盐、氯、氟、己二腈及碱类、药用制剂、有机物的过氧化物等一系列其他物质。这些物质或者直接使用,或者是制备其他产品的中间体。电解水可以分离氢的同位素,然后用于制重水。生产像聚氯乙烯、过氯乙烯等重要的聚合物,在很大程度上,都是以电化学制氯为基础的。原子能燃料富集的工业方法,在没有六氟化铀时,是不能实现的,而制得它们就必须有电解的产物——游离氟。近年来,随着绿色化学的提出,有机合成的绿色化开始引起了人们的重视。传统的有机合成往往存在着原料毒性大,生产过程步骤多,三废污染严重等问题,给人类健康和环境治理带来了一系列的难题。有机电合成技术是利用电子这一清洁的能源,高效地合成对环境无害的有机化合物的“绿色化学”和“绿色合成”的一种,它在很大程度上从工艺本身消除了污染,保护了环境。

电化学能在全世界人民都十分关心的环境保护技术中发挥极其重要的作用。首先,将化学过程转化为电化学过程可以大大减少环境污染的机会。例如,以化学电源代替内燃机中的燃料燃烧作为动力能源,可免除大气被毒害性气体的污染。电化学除了在环境污染的防范方面做出贡献外,由于电化学分析方法能够进行痕量污染物质的分析,且易于实现连续自动记录,因而在环境污染的监测上,电化学也是大有可为的。此外,在环境污染的治理方面,不但电解法被大量用于污水治理,而且还可借助于电渗析和应用原电池处理污水。

随着对半导体电极过程的研究,逐步形成了半导体电化学。使用半导体电极组成的光电化学电池,是一种将太阳能转变为电能的新方法。利用半导体电极组成电池实现光解水制氢,也是太阳能利用的途径之一。地球上一年内接受的太阳能,约为地球每年消耗总能量的一万倍。如果人们能将1%的太阳能以1%的效率加以利用,就能解决地球的全部能源问题,这是十分吸引人的研究课题。

为了解决世界上天然燃料(主要指石油与煤)逐渐枯竭而引起的能源危机问题,在研究开发利用原子能和太阳能等新能源时,不可避免地需要储能装置与之相配合。化学电源中的蓄电池是一种相当理想的储能设备。当前迅速兴起的电动汽车、移动电话和笔记本电脑等也都对化学电源提出了更高的要求。能够连续工作的化学电源——燃料电池,在建立小型发电站和作为各种动力电源使用中,更在能源工业中占据着相当重要的地位。

金属的腐蚀是指材料在周围环境的化学和电化学作用下的损坏。在常温

下,大多数金属腐蚀都是电化学过程。例如,锅炉炉壁和管道受锅炉用水的腐蚀;内燃机冷却系统、液压系统的水腐蚀;船体和码头台架遭受海水腐蚀;石油钻井机钻头工作时受油气、泥浆等腐蚀以及地下管道在土壤中的腐蚀等,都是金属与电解质溶液接触时,由于金属构件、环境条件的不均匀构成了许多微小的自发电池,不断溶解。这种原电池中的电化学过程持续下去,金属就会遭到腐蚀破坏。在防腐措施中,有很大部分是电化学科学的应用。所以电化学是腐蚀与防护科学的重要的理论基础之一。

电化学与生物学和医学间存在着密切关系。生物体内的细胞膜起着电化学电极的作用。植物的光合作用和动物对食物的消化作用,实质上都是按电化学机理进行的。生物体内双电层与电势差的存在,使得通过神经传递信息、电麻醉、心电图、脑电图等均成为与电化学有关的现象。若能通过电化学与其他学科相结合,弄清动物机体细胞生长的机理问题,必将对战胜癌症、心脏病、关节炎等疾病发挥重大作用。

此外,电化学传感器在生物学与医学的科研及诊断方面,也是十分有用的。电化学与生物学相结合而形成的交叉学科——生物电化学正在快速向前发展。

三、Faraday 定律

电流通过两类导体的界面时,存在着电子的消耗和产生的问题。如果有电流在阴极与溶液界面间通过,则自外电路流入阴极的电子,将一个不剩地参加还原反应。在电流通过阳极与溶液的界面时,又将氧化反应发生,以便如数地供应外电路所需要的电子。因此,参加电化学反应的反应物及所形成的产物的质量与电极上通过的电量间,必然存在着一定的关系。

假定外电路流入阴极的电子数为 $6.022\ 136\ 7 \times 10^{23}\ \text{mol}^{-1}$,以 Avogadro 常数 N_A 表示,而且已知一个电子的电荷 e 是 $1.602\ 177\ 33 \times 10^{-19}\ \text{C}$,则这时流入阴极的总电量应当是

$$N_A e = 6.022\ 136\ 7 \times 10^{23}\ \text{mol}^{-1} \times 1.602\ 177\ 33 \times 10^{-19}\ \text{C} = 96\ 485\ \text{C} \cdot \text{mol}^{-1}$$

因为 N_A 个电子就是 1 mol,所以 96 485 C 等于 1 mol 电子的电量。

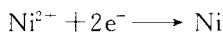
将 1 摩[尔]电子所带电量的绝对值 96 485 C 叫做 1 Faraday,用 F 表示,称为 Faraday 常量。 F 的单位是 $\text{C} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。1 库仑(C)的电量是 1 秒钟通过 1 安[培](A)电流时的电量。即

$$1\ \text{C} = 1\ \text{A} \cdot \text{s}$$

无论 0.1 s 通过 10 A 电流,还是 100 s 通过 0.01 A,都可以得到此电量。如果电流和时间之积相同,电量就相等。1 Faraday 的电量是 $96\ 485\ \text{A} \cdot \text{s}$,如果将时间用小时表示,1 Faraday 变成 $96\ 485/3\ 600 = 26.8\ \text{A} \cdot \text{h}$ 。与库仑相比,多数用

A·h 作为电池的电量单位。

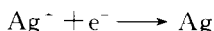
在电极上通过相同电量时,电极反应所形成的各种产物质量并不一样。例如 Ni^{2+} 在阴极上还原反应为



若在电极上通过 1 mol 电子的电量(96 485 C),则所形成的产物 Ni 的质量在数值上为其相对原子质量的一半,即

$$\frac{58.70}{2} \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} = 29.35 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

假如是 Ag^{+} 还原为 Ag,



则 1 mol 电子的电量所形成的 Ag 应为

$$\frac{107.87}{1} \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} = 107.87 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

由此可见,由电极反应生成或消耗的物质质量,取决于通过的电量和反应电子数。这个规律,是英国化学家 Faraday 于 1833 年发现的,被称为 Faraday 定律。

Faraday 定律的内容可以归纳如下:

(1) 电极上发生的化学变化量,与通过的电量成正比。

(2) 通过相同电量时,不论生成或消耗的何种物质,总发生同样物质的量的化学变化。通过 1 Faraday 的电量,就发生 1 mol 的化学变化,即指用反应电子数去除反应物的摩尔质量之值。电解时,设通过的电量为 Q ,生成物的物质的量为 n ,由 Faraday 定律可以得到如下关系

$$n = \frac{Q}{zF} \quad (1)$$

其中, z 是反应电子数。如果该物质的物质的量 n 乘以物质的摩尔质量(M),可以求出电极反应获得的物质的质量。若用 m 表示质量,可以得到如下关系

$$m = nM = \frac{QM}{zF} = \frac{ItM}{zF} \quad (2)$$

单位时间内的物质生成量,叫做生成速率。若用电解时间去除式(2),就得到生成速率

$$\frac{dm}{dt} = \frac{IM}{zF} \quad (3)$$

因为 M/z 是常量, F 是 Faraday 常量,它们不受电解条件影响。因此,由式