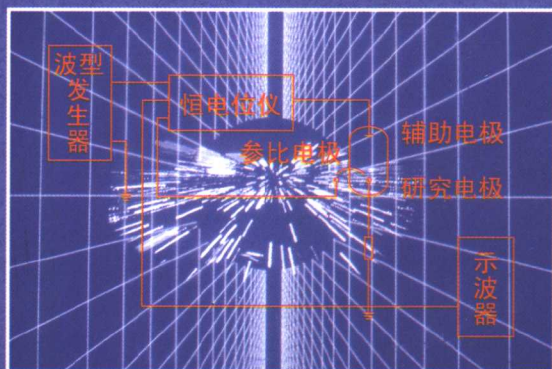


电 化 学 教 程

郭鹤桐 覃奇贤 编著



天津大学出版社

电 化 学 教 程

郭鹤桐 覃奇贤 编著

天津大学出版社

内容提要

本书是《理论电化学》的第二版。该书于1987年获国家教委高等学校优秀教材二等奖。本书基本上维持了第一版的体系,根据当前学科的发展及教学实践中的经验进行了删改和补充,更名为《电化学教程》。

本书是电化学应用的理论基础。全书共分四部分:电解质溶液的性质及理论(第2章)、平衡的电化学体系(第3章)、双电层结构及其特性(第4章)、电极过程动力学(第5章至第10章)。

图书在版编目(CIP)数据

电化学教程/郭鹤桐编著. —天津:天津大学出版社,
2000. 9
ISBN 7-5618-1352-X

I. 电... II. 郭... III. 电化学—高等学校—教材
IV. 0646

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2000) 第 70016 号

出 版 天津大学出版社
出版人 杨风和
地 址 天津市卫津路 92 号天津大学内 (邮编: 300072)
电 话 发行部: 022—27403647 邮购部: 022—27402742
印 刷 天津大学印刷厂
发 行 新华书店天津发行所
开 本 880mm×1230mm 1/32
印 张 11.25
字 数 335 千
版 次 2000 年 9 月第 1 版
印 次 2000 年 9 月第 1 次
印 数 1—4 000
定 价 16.00 元

原 序

在一百多年的发展中,电化学在很多领域都得到广泛的应用。无论是在电解、电镀、化学电源等工业生产中,还是在电分析及金属腐蚀与防护等应用技术中,它都占据着重要的地位。随着当前在电子、材料、航天、能源、化工、冶金、机械、环境保护等科学技术部门发展过程中所提出的各种新要求,电化学的应用范围仍在一天天地扩大着。特别是最近些年,与电化学紧密结合的一些边缘学科(例如半导体电化学、生物电化学、有机导体电化学等等)不断地出现,使电化学获得了新的更有意义的生命力。电化学正在逐步变成独立于化学之外的一个新学科。

电化学的应用是以统一的理论为基础的。理论电化学是任何一个电化学工作者都必须掌握的基本知识。最近 20 年来,这一学科理论的发展出现了新的飞跃,有不少传统的模糊概念需要加以澄清,还有一些新的内容应当予以介绍。在这种思想的指导下,本书力求以现代的观点比较确切地阐明电化学的基础理论,纠正一些过去长期形成的错误观念。根据当前科学技术发展的需要,我们在书中增加了半导体电化学的内容。结合半导体与金属导体的差异,分别在有关章节重点讨论了半导体电极过程的特征。用量子理论来处理电极与溶液界面间的电子转移问题,是很有发展前途的,我们适当地介绍了这方面的基本知识。其他如离子选择性电极、电催化,以及近年来提出的一些新的实验研究方法等内容,也都很重要,在书中同样也占用了一定的篇幅。因为以水为溶剂的电化学体系应用得最广泛,理论上也比较成熟,故本书以讨论水溶液的电化学为主。

除绪论外,全书共分为四个部分:电解质溶液的性质及理论(第二章)、平衡的电化学体系(第三章)、双电层结构及其特性(第四章)、电极过程动力学(第五至十章)。我们显然是以电极过程动力学为重点。

考虑到从事各种与电化学有关专业的工作和学习的工程师、教师、

学生及其他科技人员对电化学理论知识的要求,可能有一定的差别,故在编写中各章节保持了相对的独立性,以便于读者根据需要选读书中的部分内容。各章的最后都列出了思考题和习题,希望能有助于读者抓住重点,加深理解,直至融会贯通。因为电化学测量技术与其他应用电化学的内容另有专门书籍介绍,所以本书不过多地涉及它们。

近年来国际单位制(SI)已得到普遍推广,我们也采用这种单位制。同时也部分地保留了允许使用的 SI 以外的单位(如摄氏温度、埃、升、大气压等)。

全书共十章。其中第一、二章,第四至八章由郭鹤桐编写,第三、九、十章系刘淑兰所编。诚恳地希望看过这本书的同志,对书中的缺点错误多提宝贵意见,以便在今后修订时加以改正。

郭 鹤 桐

1983 年 7 月

于天津大学

第二版序

《理论电化学》自 1984 年出版以来,在广大读者的支持下,作为教材,在普及电化学知识方面发挥了一定的作用。该书曾于 1987 年获国家教育委员会高等学校优秀教材二等奖。这次再版,仍以阐明电化学的基本概念为主要目标,基本上维持原来的章节体系不变,但根据当前学科的发展及教学实践中的经验,对有关部分做了一些删改和补充。考虑到书中的思考题与习题虽对初学者会有一些帮助,但也容易挂一漏万,容易产生误导,因而在再版时悉数删去。今后如有需要,可将习题增补后与解答一起另册出版。

原书中曾认真采用了国际单位制(SI)。但新的国家标准《量和单位》于 1994 年实施后,理应贯彻执行。其中除国际单位的运用外,还涉及到一些名词术语、符号及物理量表示方法的统一问题。因此,在这次修订中,我们认真执行了国家标准的有关规定。

电化学本来就是基础理论性的学科。在电化学前面冠以理论二字,难免有画蛇添足之嫌。在建国初期的电化学生产工艺学专业教学计划中,为了与应用电化学课程相对应,于是提出了理论电化学这一名称。现在看来,将本书更名为《电化学教程》似乎更妥当些。

天津大学化工学院的王为教授为本书的编写做了大量的组织、联系和许多繁琐的服务性工作,特在此表示衷心的感谢。

本书的修订工作,除第三、九、十章由覃奇贤教授负责外,其余各章均由我来完成。最后我负责将全书的编排体例、名词、符号、单位等予以统一。书中错误与不当之处,欢迎读者批评指正。

郭鹤桐

2000 年 2 月

目 录

第 1 章 绪论	(1)
1.1 导体	(1)
1.2 电化学的研究对象及其发展	(7)
1.3 法拉第定律	(12)
第 2 章 电解质溶液	(17)
2.1 离子水化	(17)
2.2 电解质活度与离子活度	(27)
2.3 离子在化学势梯度作用下的运动——扩散	(35)
2.4 离子在电场作用下的运动——电迁移	(40)
2.5 离子间相互作用的离子氛理论	(50)
2.6 离子间相互作用与活度系数	(60)
2.7 离子间相互作用与当量电导率	(70)
第 3 章 原电池电动势与电极电位	(81)
3.1 原电池的电动势	(81)
3.2 电极电位	(88)
3.3 液体接界电位	(95)
3.4 离子选择性电极	(101)
3.5 电位—pH 图	(107)
第 4 章 双电层	(115)
4.1 电极与溶液界面区的电位差	(115)
4.2 电毛细现象	(125)
4.3 双电层的微分电容	(134)
4.4 离子双层的结构模型	(138)
4.5 零电荷电位	(149)
4.6 有机化合物在电极上吸附	(155)
4.7 半导体电极与溶液界面区的双电层	(164)

第 5 章 不可逆的电极过程	(170)
5.1 不可逆的电化学装置	(170)
5.2 电极过程的特征	(174)
5.3 电极过程的速度控制步骤	(177)
第 6 章 由化学极化	(181)
6.1 电子转移步骤反应速度与电极电位的关系	(181)
6.2 稳态极化电流通过电极时的动力学公式	(190)
6.3 双电层结构对电子转移步骤反应速度的影响	(198)
6.4 多电子电极反应	(203)
6.5 电子转移机理的基本概念	(211)
6.6 半导体电极反应	(215)
第 7 章 浓度极化	(223)
7.1 通电时电极附近的浓度变化	(223)
7.2 稳态扩散过程	(226)
7.3 浓度极化公式和极化曲线	(235)
7.4 非稳态扩散过程	(238)
7.5 滴汞电极的扩散电流	(249)
7.6 浓度极化对不可逆电极反应动力学的影响	(260)
7.7 表面转化步骤不可逆条件下的扩散电流	(267)
第 8 章 气体电极过程	(277)
8.1 氢电极过程	(277)
8.2 氧电极过程	(287)
8.3 电催化	(292)
第 9 章 金属的阴极过程	(300)
9.1 金属阴极过程的特殊性	(300)
9.2 金属离子阴极还原反应的影响因素	(301)
9.3 简单金属离子的阴极还原	(304)
9.4 金属络离子的阴极还原	(307)
9.5 金属的电结晶过程	(312)
9.6 有机表面活性物质对金属阴极过程的影响	(323)

第 10 章 金属的阳极过程	(330)
10.1 金属的阳极溶解	(330)
10.2 金属的钝化	(333)
10.3 金属的自溶解过程	(338)
10.4 金属的电化学腐蚀与防护	(344)
符号表	(347)
参考书目	(350)

第 1 章 绪 论

1.1 导体

能导电的物体称为导体。电化学研究对象中离不开导体。因此,在讨论电化学问题以前,应当先对导体的类别和性质有个初步了解。

有些导体依靠其中的电子传送电流,可称之为电子导体或第一类导体。金属、石墨、某些金属氧化物(如 PbO_2 、 Fe_3O_4)、金属碳化物(如 WC)等都属于这类导体。另一类导体是靠离子的移动来实现其导电任务的,它们被称为离子导体或第二类导体,例如熔融电解质、固体电解质和以水或其他有机物为溶剂而形成的电解质溶液等都是。

1.1.1 电子导体

为了解释电子导体导电的原因,多年来沿用着 1900 年就已提出的自由电子理论。这个理论认为,金属中的价电子是共有的,并不属于任何一个原子,能在整个金属晶体中自由地运动。它们既不受任何外力的作用,彼此之间也没有什么相互作用。这就是通常所说的自由电子。如果对导体两端施加外电场,则自由电子将沿着一定的方向运动,以实现导电的任务。自由电子理论虽然能简单明了地解释金属的导电性和导热性,但它并不能阐明各种金属中自由电子数量不同的原因,也不能解释为什么金属晶体的结合力很强,当然更不能说明为什么有些晶体是导体,有些则是绝缘体,而有些又是半导体。

实际上,每一电子在晶体中的运动并不是绝对自由的,而是在晶体中所有格点上的离子和所有其他电子所产生的位场中运动着。因为晶体中的离子和电子很多,电子的位能是其位置的函数,所以要想通过量子力学严格地描绘出晶体中电子的状态,是相当困难的。因此只能采用近似的方法。在这种情况下,假定原子核是固定不动的,并认为每一个电子都是在固定的原子核位场及其他所有电子的平均位场中运动,

遂可把多电子问题简化为近似的单电子问题。用这种方法求出的电子在晶体周期性位场中运动的能量状态,不再是一个个分立的能级,而是能带。有些能量区域中,电子能够稳定地存在,可称之为允带;而在另一些能量区域中,电子不可能存在,在能量上是个禁区,叫做禁带。用这种方法处理晶体中电子能谱的理论,称为能带理论。能带的形成与晶体中原子的电子能级的变化有关。这里简单介绍一下原子中量子化的分立能级是如何形成能带的。

金属原子组成晶体时,随着原子与原子的互相靠近,它们各层电子的电子云都会或多或少地发生重叠,而以最外层价电子的电子云重叠得最多。电子云重叠的结果使得电子不再完全属于某一个原子,即出现了电子的共有化。例如一个原子中只有一个价电子,在两原子彼此靠近时,由于电子云的重叠,能级相同的两个原子轨道会形成能级不同的两个分子轨道。两个价电子占据着能量较低的分子轨道(成键轨道),而能级较高的轨道(反键轨道)空着。聚集在一起的原子数目越多,则所形成的分子轨道数目也越多。随着这种共轭键长度的增大,这些量子化能级间的差别也跟着变小。如果原子数目为 N , N 个原子轨道的重叠将形成 N 个分子轨道。通常 1 立方厘米的晶体中原子数目的数量级为 10^{22} , 因此在它们构成晶体时,所形成的分子轨道数目也非常多。虽然这些分子轨道的能级是不连续的,但由于能级数目非常多,相邻的各能级间差别又非常小,故可将这些能级所形成的区域看成是连续的,这就形成了能带。例如钠原子的最外层电子只有一个。当 N 个钠原子形成金属钠晶体时,由于最外层的 $3s$ 电子云的重叠,将有 N 个分子轨道出现,即形成了钠原子的 $3s$ 能带。根据泡里(Pauli)不相容规则,每一分子轨道只能容纳自旋方向相反的两个电子。而且,在无额外能量影响的条件下,原子中的电子总是处在能级最低的状态。因此,钠的 $3s$ 能带中只是下半部充满着电子,而上半部是空的,如图 1-1(a) 所示。由于能带中相邻能级的差别极小,外加电场能够使一部分电子很容易沿着电场方向跳到能带中略高些的能级,形成电流。

在有些情况下,若金属晶体中与价电子能级相对应的能带被价电子填满,而另一能级较高的能带又与之相交叠,则它仍然是个导体。例

如镁原子的最外层 3s 电子是两个,形成晶体时,3s 能带被价电子填满,没有空闲的能级存在。但是,与激发态的 3p 能级相对应的允带很宽,并与 3s 能带部分地交叠在一起,故 3s 电子有可能进入 3p 能带,于是金属镁也能导电。

如果晶体中一个允带已被价电子填满,而相邻的能量稍高的允带又与它不重叠,中间隔着一个禁带,则这类晶体的性质与导体有很大的差异。通常将被价电子填充的允带称为价带或满带,紧邻价带的能量较高的允带叫做导带或空带。价带与导带间的禁带宽度,可用能量空隙 E_g 表示。若禁带较宽,例如金刚石 $E_g = 5.6\text{eV}$,只有在价带中的电子获得很大能量(比粒子热运动能量大得多)的条件下,才能使价带中电子进入导带。因此,在一般情况下,这类物质的价带中电子不能进入导带,在外电场作用下自然不出现电流。这就是图 1-1(b)中所表示出的绝缘体。

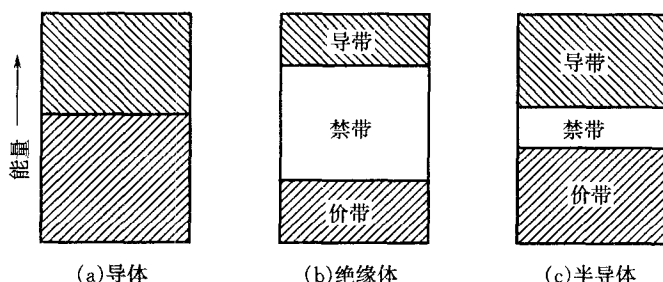


图 1-1 导体、绝缘体、半导体的能带结构

还有一类物质的能带结构和绝缘体类似,只不过是禁带比较窄($E_g < 2\text{eV}$),提高温度或接受光的照射,就足以使价带中的一部分电子激发,越过禁带而进入导带。电子离开后在价带中留下的缺位相当于一个假想的正电荷,称为空穴。这时导带中的电子和价带中的空穴均能导电。这种物质叫做半导体,见图 1-1(c)。在半导体中,可将导带中的电子和价带中的空穴统称为载流子。上述的导电特性是一切纯净的和晶体结构完整的半导体所固有的,常称之为本征半导体,单晶硅($E_g = 1.089\text{eV}$)就是一例。

在晶体中含有少量杂质原子的半导体,称为掺杂半导体。存在于半导体晶格中的杂质原子,若其价电子除成键者外尚有多余,则为施主。例如半导体硅中掺杂砷。若杂质原子的价电子较少,不能满足半导体晶体成键需要的,则是受主,例如硅中掺杂硼。除成键外,施主的多余电子容易脱离施主而进入导带(见图 1-2),所以这种掺杂半导体

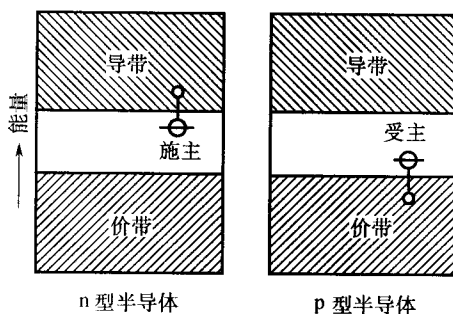


图 1-2 半导体中施主能级与受主能级

中能导电的电子比本征半导体多得多。可将这种主要是依靠电子导电的半导体称为 n 型半导体。施主失去电子后带正电,施主能级相当于一个正电中心所束缚的多余价电子的能级。在图 1-2 中的受主需要价电子,它比较容易将价带中成键的价电子拉到自己的周围,因而使价带中产生空穴而导电。这时,半导体中空穴的数量远远超过本征半导体。通常将这种主要依靠空穴导电的半导体称为 p 型半导体。受主获得电子后带负电,受主能级相当于一个负电中心所束缚的空穴的能级。施主能级与受主能级均位于禁带中。通常施主能级离导带底(导带的最低能级)很近,而受主能级又很靠近价带顶(价带的最高能级)。所以,掺杂半导体受热激发而导电的性能要比本征半导体强得多。例如 10 万个硅原子中掺入 1 个杂质原子就能使硅的电导率增加 1 千倍左右。本征半导体只有在温度较高时才表现出半导体性能,而掺杂半导体在常温下就能具有较好的半导体特性,故掺杂半导体的应用非常广泛。

半导体导电与导体导电的差别,在于半导体中除电子导电外还有空穴导电。在外电场作用下,价带中的空穴接受了相邻原子上的电子,

使相邻原子上产生新的空穴。表面看来,似乎是荷正电的空穴在移动着以传导电流,但其实质仍然是电子的移动。所以说,半导体仍然是电子导体。

金属导体的价带与导带交叠在一起,电子可在其间自由移动。由于金属中有大量的自由电子存在,其导电能力比半导体强得多,电导率的数量级为 $10^6 \sim 10^8 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ 。绝缘体的电导率为 $10^{-20} \sim 10^{-8} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$,而半导体一般在 $10^{-7} \sim 10^5 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ 的范围内。温度升高,金属导体中离子振动增强,电子移动的阻力增大,故电导减少;而半导体中载流子(电子和空穴)的浓度是影响电导的主要因素,随着温度的提高,载流子浓度近似地按指数规律增大,电导率也显著增加。温度对半导体电导率的影响非常突出,这是半导体的重要特征之一。

1.1.2 离子导体

电解质水溶液是最常见的离子导体。溶液中带正电的离子和带负电的离子总是同时存在,它们在电场作用下分别沿着一定方向移动而导电。正离子和负离子移动方向虽相反,但它们导电的方向却是一致的。一般说来,离子导体的导电能力比电子导体(半导体除外)小得多。

离子晶体熔化后就成为熔融电解质,也属于离子导体。例如加热 NaCl 晶体使之熔化为液态,由于其中含有可以自由移动的 Na^+ 和 Cl^- ,故具有离子导电性。

固体电解质是指在电场作用下由于离子的移动而具有导电性的固态物质。各种固体电解质的导电能力往往相差悬殊。例如在 25°C 下 KAg_4I_5 的电导率为 $24 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$,而 AgBr 为 $4 \times 10^{-7} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ 。

实际晶体中的粒子(原子、离子、分子等)按照一定规则排列形成的空间晶格结构,常与理想晶格有很大的偏差,即存在着各种类型的晶体缺陷(点缺陷、线缺陷、面缺陷等)。这些缺陷的存在,对晶体的性能有很大影响。离子晶体的导电性就是由其中的点缺陷引起的。

在一定温度下,晶体中的原子在其平衡位置附近进行热振动。由于热振动能量的涨落,在某一瞬间,原子有可能获得足够的能量克服周围原子对它的束缚,挤入附近原子间的空隙中。若原子在该处失去多余的动能,就可停留在空隙中成为填隙原子,而原子的原来位置就形成

空位。在晶体中成对出现的填隙原子与空位,可称为费仑克耳(Frenkel)缺陷。当然,在填隙原子与空位不断产生的同时,填隙原子也有可能又获得足够的能量而回到原来的位置,将空位重新填上。这种由温度决定的点缺陷又称为热缺陷。此外,晶体表面原子也有可能集聚足够大的动能而由原来的位置转移到另一新位置,使表面上形成空位,然后再扩散到晶体内部。这种只有空位而无填隙原子的点缺陷,叫做肖特基(Schottky)缺陷。

空位的位置是能量最低的地方。空位邻近的原子由于热振动能量的涨落,有一定的几率越过位垒跳到空位上去,使原子的原先位置上出现新的空位。这就是点缺陷的扩散。填隙原子也存在着与空位类似的扩散过程。

离子晶体是由正负离子构成的,因而可能出现的正负离子空位和填隙原子可以有四种。在离子晶体的成分偏离正常的化学计量时,也会产生点缺陷。如果晶体中正离子偏多,则将出现负离子空位,若负离子偏多,将产生正离子空位。

在外电场的作用下,正负离子的点缺陷将沿着一定的方向移动而导电。例如邻近的离子在电场作用下移入空位后,在离子的原来位置上就出现了新的空位。空位移动的实质仍然是离子的移动,不过移动的方向与离子相反。由空位运动所形成的电流也就等于是晶体中的离子在导电。由于固体电解质中的离子可以在外电场作用下作快速移动,故固体电解质有时也称快离子导体。

固体电解质中的离子导电,有时只是一种离子参加,有时则是两种离子同时参加。例如 PbI_2 在低温下是负离子导电,随着温度升高,逐渐转变为负离子与正离子同时导电,最后又转变为单纯的正离子导电。

在一般情况下,固体电解质中既有离子导电,又有电子导电,实际上是一种混合导体。不过其中两种导电能力的比例常随温度而有显著变化。例如 $\gamma\text{-CuBr}$ 在 27°C 时纯属电子导体,温度逐渐升高,其离子导电的成份逐渐变大。达到 390°C 时,有可能变成完全的离子导电。当然另外也有一些固体电解质(例如 $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$),离子导电的成份随温度的升高而减小。电化学中讨论的固体电解质都是着眼于利用它们的离子

导电特性。这就决定着它们只能被限制在一定的温度范围内使用,以便保证其电子导电成份比离子导电小得多,使之达到可被忽略的地步。

由于晶体中点缺陷不会太多,而且离子在晶体中跃迁的频率也不大,一般情况下固体电解质的导电能力不高。

目前应用最广泛的离子导体是电解质水溶液。除特殊说明者外,本书主要讨论在电解质水溶液中的电化学行为。

1.2 电化学的研究对象及其发展

人们对电化学科学涉及的范围及研究对象的认识,有个逐步深化的过程。随着当前许多与电化学交叉学科的出现,更使电化学的发展进入了一个新阶段。

1.2.1 电化学的研究对象

长期以来,人们多是把电化学看作是研究电能与化学能相互转换(电解过程与在原电池中发生的过程)的科学。当然,电能与化学能相互转换属于电化学范畴之内是毋庸置疑的。但是,也有些电化学的研究对象并不能满足上述要求。例如金属电化学腐蚀过程中,以及一种金属从电解质溶液中置换出另一种金属的反应中,并没有电能出现,而是化学能直接转化为热。又如,电渗析与电泳涂漆虽然也认为它们处在电化学范畴之内,但它们显然也不存在电能与化学能相互转换的问题。因此,为了给电化学提出一个比较确切的定义,需要从电子导体与离子导体的接触谈起。

电子导体(例如金属导线)能够独立地完成导电任务,而单独的离子导体(例如电解质 CuSO_4 溶液)则不能。要想让离子导体导电,必须有电子导体与之相连接。因此,在使离子导体导电时,不可避免地会出现两类导体相串联的局面。例如,为了使电流在溶液中通过,显然需要有金属导线(例如 Cu)分别插入溶液的两端,才能使之构成通路。于是形成了金属—溶液—金属串联的系统。对这个例子来说,系统中出现了金属铜与 CuSO_4 溶液相接触的两个界面。也就是说,溶液中出现了两个电极。一个电极连接在直流电源的负极上,另一电极则与电源的正极相连接(见图 1-3)。

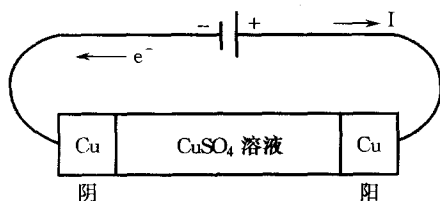
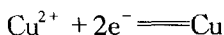
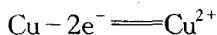


图 1-3 电解槽示意图

流经两类导体的电荷载体并不一样。例如电路接通后,在图 1-3 中与直流电源负极连接的金属铜接受了由外电路供给的电子。溶液中是离子导电,电子不能直接进入溶液传导电流。因此,自直流电源负极流入左端铜电极的电子,将在两类导体的界面上消失,即在左端铜电极与溶液界面间必然发生消耗电子的过程,也可以说是发生还原反应。



这里的金属铜电极就是阴极。随后,依靠着 CuSO_4 溶液中离子的移动,得以将负电荷输送到溶液与右端铜电极的界面间。因为右端铜电极中又将是电子导电,故在溶液与右端铜电极的界面间必须存在着一个产生电子的过程,即发生金属铜失去电子的氧化反应。



我们将这样的电极叫做阳极。所以说,为了使电流持续不断地通过离子导体,在两类导体界面上必然会有得电子或失电子的化学反应发生。可将这种在两类导体界面间进行的有电子参加的化学反应,称为电极反应或电化学反应。

如果电极与外电源接通后,电极与溶液界面间不发生电化学反应,则电流只能在极短暂时间内通过,相当于电容器的充电过程。这时,负电荷在阴极积累,而阳极积累着正电荷。随着电流的通过,两极间电荷积累得越来越多,所形成的与外电源相反的电位差越来越大。最后达到与外电源电位差的大小相等时,电流就中断了。所以说,在没有电化学反应发生的情况下,电流不可能持续地通过两类导体的系统。由此可见,正是由于世界上存在着电流通过两类导体的系统,并且出现了一系列与之有关的问题需要研究,才形成了电化学这样一门科学。可以