

# 基础电化学 及其测量

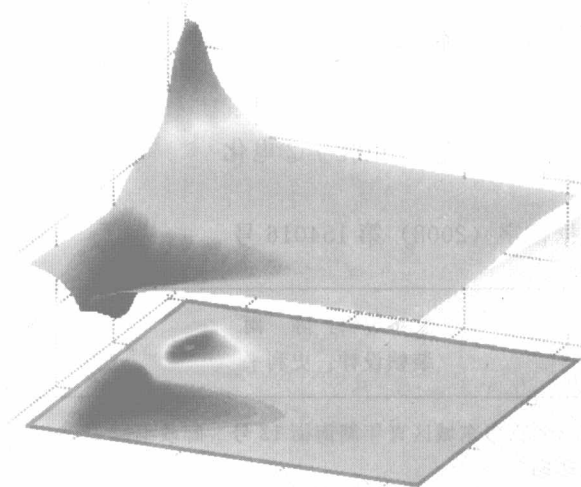
郭鹤桐 姚素薇 编著



化学工业出版社

# 基础电化学 及其测量

郭鹤桐 姚素薇 编著



化学工业出版社

·北京·

本书以通俗易懂的方式重点讨论了电解质溶液特点、原电池电动势与电极电位的实质、双电层结构、涉及电极过程速度的基本规律等一系列电化学核心问题。对电化学测量中最重要的一种方法也做了明确的介绍。

本书可作为高等院校与电化学相关专业的教材，也可供涉及电化学领域的科技工作者参考。

### 图书在版编目 (CIP) 数据

基础电化学及其测量/郭鹤桐, 姚素薇编著. —北京:  
化学工业出版社, 2009.1  
ISBN 978-7-122-03841-8

I. 基… II. ①郭…②姚… III. ①电化学②电化  
学-测量 IV. O646 O657.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2008) 第 154016 号

---

责任编辑: 刘俊之  
责任校对: 李 林

文字编辑: 陈 雨  
装帧设计: 史利平

---

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)  
印 装: 化学工业出版社印刷厂  
720mm×1000mm 1/16 印张 16¼ 字数 331 千字 2009 年 1 月北京第 1 版第 1 次印刷

---

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

---

定 价: 29.00 元

版权所有 违者必究

# 前 言

在当前科技飞速发展的年代里，无论是依据电化学原理实现制备某些产品的过程（如电解、电镀、化学电源、电冶金等），还是利用电化学手段使之为人服务的一些技术（如金属腐蚀中的电化学保护、仪器分析中的电化学分析等），都需要掌握足够的电化学知识。特别是电化学作为一种方法，在种种传统的与新兴的科技领域中，均有可能遇到一些与两类导体间荷电界面行为有关的问题，需要运用电化学来加以解决。所以说，适当地学点电化学及电化学测量知识似乎已成为不少科技人员的迫切要求。

本书除可作为高等院校中与电化学有关专业的基础教材外，还望成为一些非电化学专业的科技人员自学这门课程的参考书。于是我们对书中较难理解的问题，尽量多作概念性的阐述，减少烦琐的数学推导，以期读者能在较短时间内顺利地认识电化学及其测量的基本面貌。我们还在各章之末提出了某些复习题，旨在帮助初学者进一步深化对书中内容的理解。

本书除最后三章由姚素薇教授执笔外，其余各章由郭鹤桐编写。尽管我们做了种种努力，但由于学识所限，在选材与内容的解释上均会有不当之处，竭诚希望专家与广大读者予以指正。

郭鹤桐

2008年8月于天津大学

# 目 录

第一章 绪论 .....	1
第一节 电化学研究对象 .....	1
第二节 电化学与其它学科的关系 .....	4
第三节 法拉第定律 .....	7
一、两类电化学装置 .....	7
二、法拉第定律与电流效率 .....	8
复习题 .....	11
第二章 电解质溶液 .....	12
第一节 离子的水化 .....	12
一、水的结构 .....	13
二、离子水化热与水化数 .....	14
第二节 电解质的活度 .....	17
一、活度与活度系数 .....	17
二、电解质平均活度 .....	20
三、离子强度定律 .....	21
第三节 离子在化学势梯度作用下的运动——扩散 .....	22
第四节 离子在电场作用下的运动——电迁移 .....	26
一、电导率与当量电导率 .....	26
二、离子淌度及其与扩散系数的关系 .....	29
三、离子迁移数 .....	32
第五节 离子间相互作用的离子氛理论 .....	34
第六节 离子氛理论的应用 .....	39
一、电解质的平均活度系数 .....	39
二、离子缔合 .....	40
三、当量电导率 .....	42
复习题 .....	46
第三章 平衡的电化学体系 .....	47
第一节 原电池的电动势 .....	47
一、内电位与外电位 .....	47

二、可逆电池的特征 .....	48
三、电化学势 .....	49
四、原电池电动势与溶质活度的关系 .....	49
五、原电池电动势的温度系数 .....	51
第二节 电极电位 .....	52
第三节 液体接界电位 .....	58
第四节 离子选择电极 .....	61
一、玻璃电极 .....	61
二、其它离子选择电极 .....	63
复习题 .....	64
<b>第四章 双电层</b> .....	<b>66</b>
第一节 电极与溶液界面区的电位差 .....	66
一、离子双层电位差 .....	67
二、绝对电位差与相对电位差 .....	71
第二节 电极与溶液界面参量的测量 .....	74
一、电毛细曲线 .....	74
二、微分电容曲线 .....	76
第三节 离子双层的结构模型 .....	79
一、GCS 双电层模型 .....	79
二、双电层中负离子的特性吸附 .....	82
第四节 零电荷电位 .....	86
第五节 有机化合物在电极上的吸附 .....	88
一、可逆吸附 .....	89
二、不可逆吸附 .....	92
复习题 .....	94
<b>第五章 不可逆的电极过程</b> .....	<b>95</b>
第一节 不可逆的电化学装置 .....	95
一、电极的极化 .....	96
二、稳态极化曲线 .....	97
第二节 电极过程的特征 .....	98
第三节 电极过程的速度控制步骤 .....	100
复习题 .....	103
<b>第六章 电化学极化</b> .....	<b>104</b>
第一节 电子转移步骤反应速度与电极电位的关系 .....	104

一、电极电位对活化吉布斯自由能的影响	105
二、交换电流密度	108
三、电极反应速度常数	110
第二节 稳态极化电流通过电极时的动力学公式	111
一、巴特勒-伏尔摩公式	112
二、高过电位下的近似公式	114
三、低过电位下的近似公式	115
第三节 双电层结构对电子转移步骤反应速度的影响	117
第四节 多电子电极反应	121
一、普遍化的巴特勒-伏尔摩公式	122
二、电极反应级数	124
第五节 电子转移机理的基本概念	125
复习题	128
<b>第七章 浓度极化</b>	130
第一节 通电时电极附近的浓度变化	130
一、液相传质的三种方式	130
二、扩散的两种状态	131
第二节 稳态扩散过程	132
一、理想情况下的稳态扩散	133
二、对流扩散	134
三、旋转圆盘电极	136
四、电迁传质的影响	138
第三节 浓度极化公式和极化曲线	138
第四节 非稳态扩散过程	141
一、平面电极	141
二、球状电极	145
第五节 滴汞电极的扩散电流	146
一、滴汞电极的特征	147
二、极谱波	148
三、滴汞电极上的特殊电流	151
第六节 浓度极化对不可逆电极反应动力学的影响	153
第七节 表面转化步骤不可逆条件下的扩散电流	155
复习题	160
<b>第八章 气体电极过程</b>	162
第一节 氢电极过程	162

一、氢与氧在电极上的吸附	162
二、氢的阴极还原	164
三、氢的阳极氧化	167
第二节 氧电极过程	168
第三节 电催化	172
复习题	175
<b>第九章 金属的阴极过程</b>	176
第一节 简单金属离子的阴极还原	176
第二节 金属络离子的阴极还原	178
第三节 金属电结晶	182
一、成核式生长机理	182
二、螺旋位错生长机理	183
三、金属吸附原子的表面扩散	184
四、金属电沉积层的结构	185
第四节 有机表面活性物质对金属电沉积的影响	187
一、有机物对金属离子在电极上还原的影响	187
二、有机物对电结晶的影响	189
第五节 合金电沉积	191
一、几种金属共沉积的条件	191
二、合金电沉积的类型	192
三、电沉积合金层的结构	193
第六节 欠电位沉积	194
复习题	196
<b>第十章 金属的阳极过程及自溶解</b>	197
第一节 金属的阳极溶解	197
第二节 金属的阳极钝化	198
第三节 金属的自溶解过程	201
一、金属的自溶解速度与稳定电位	201
二、几种不同条件下的金属自溶解	202
三、化学钝化	204
第四节 金属的电化学腐蚀	205
复习题	208
<b>第十一章 稳态研究方法</b>	209
第一节 稳态系统的含义和特点	209



第二节	电极体系与电流、电位的测定	210
一、	三电极体系	210
二、	两回路	214
三、	电流与电极电位的测量	216
第三节	恒电流法与恒电位法	217
第四节	稳态极化曲线及其应用	219
一、	稳态极化曲线	219
二、	稳态极化曲线的应用	220
	复习题	222
<b>第十二章</b>	<b>线性电位扫描方法</b>	224
第一节	概述	224
第二节	单程线性电位扫描暂态法	225
一、	可逆电极反应	226
二、	完全不可逆电极反应	227
第三节	循环伏安法及其应用	228
一、	电极过程可逆程度的判断	228
二、	电极反应与吸脱附行为的研究	229
三、	定性和定量分析上的应用	231
	复习题	231
<b>第十三章</b>	<b>交流阻抗方法</b>	232
第一节	电路的交流阻抗	232
第二节	电解池等效电路的分析与简化	234
第三节	各种电极体系的交流阻抗复数平面图	236
一、	电化学极化控制下电极交流阻抗的复数平面图	236
二、	理想极化电极交流阻抗的复数平面图	238
三、	电极过程完全受扩散步骤控制(可逆电极体系)的交流阻抗复数平面图	238
四、	受电荷转移步骤和扩散步骤混合控制的电极体系	241
五、	存在表面覆盖层的电极体系	244
六、	电极交流阻抗的测量技术	245
	复习题	246
<b>符号表</b>		247
<b>参考文献</b>		249

# 第一章 绪 论

## 第一节 电化学研究对象

大家都知道,在装有 NaOH 溶液的电解槽中通以直流电,可在两个电极上分别发生化学反应形成氢与氧。又如锌与  $\text{MnO}_2$  组成的干电池能通过化学反应而产生电流。前者是由电能引起化学反应,而后者则是将化学反应的能量转变成电能。电解槽与电池中所进行的过程正是属于传统的电化学所要解决的问题。所以,多年来人们常把电化学看作是研究电能与化学能相互转化的科学。但仔细推敲起来,电化学所研究的课题中有不少并不符合上述要求。例如,金属的电化学腐蚀过程中,以及一种金属从电解质水溶液中置换出另一种金属的反应(如 Fe 能从  $\text{CuSO}_4$  溶液中置换出 Cu),并没有电能出现,而是化学能直接转化为热。又如,电渗析(在离子交换膜存在下,通过离子在电场中的运动,实现物质的分离)与电泳涂漆(依靠动电现象中的电泳,使荷电的高分子化合物在电极上成膜)虽然也承认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化的问题。因此,为了给电化学提出一个比较确切的定义,需要从两类导体的连接谈起。下面先简单介绍一下两类导体。

能导电的物体称为导体。它们基本上可分为两大类。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。在导体中电子流动的方向与电流的方向相反。金属、石墨、某些金属氧化物(如  $\text{PbO}_2$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )、金属碳化物(如 WC)等都属于此类导体。另一类导体则是依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、固体电解质以及由水或其它有机物为溶剂而形成的电解质溶液等都是。

通常提到的半导体,除以电子导电外,还有空穴导电。空穴是由晶体中构成原子间共价键的电子,获得足够能量摆脱共价键束缚而成为可自由移动的电子后,在共价键上留下的荷正电的缺位。因为相邻共价键上的电子随时都可以跳过来填补这个缺位,所以空穴也是可以移动的。在外电场作用下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。

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(例如  $\text{CuSO}_4$  溶液可电离形成  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{SO}_4^{2-}$ ),而且正电荷和负电荷数量相等,保持着溶液的电中性。这两种离子在外电场作用下分别沿着一定的方向移动而导电。正离子移向阴极,而负离子则向阳极的方向移动。两种离子的移动方向相

反，但它们的导电方向却是一致的。这可以通过图 1-1 加以说明。

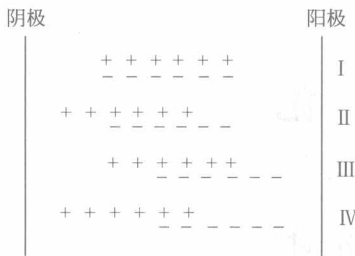


图 1-1 溶液中离子导电示意图

我们知道，在通电前正负离子虽在溶液中不停地进行着毫无秩序的热运动，但宏观来看可以认为它们在溶液中的分布是均匀的。可用图 1-1 中 I 的形态示意地表示之。在电流通过电解槽的瞬间，假定单位时间内有两个正离子移向阴极，如图中 II 所示，表示着一定大小的电流在溶液中自阳极流向阴极。若此时又有两个负离子移向阳极，则从图中 III 可看出，所产生的效果和两个正离子移向阴极相同，也同样地

表示出溶液中的电流是自阳极向阴极流动。

显然，在电流通过电解槽时，正离子与负离子系同时分别地向两个电极移动。在上述例子中由图 1-1 IV 可看出，它就相当于单位时间内有 4 个正电荷流向阴极。

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，由于其中含有可自由移动的  $\text{Na}^+$  和  $\text{Cl}^-$ ，故也具有离子导电性。

固体电解质是指在电场作用下由于离子移动而具有导电性的固态物质。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。各种固体电解质的导电能力往往相差悬殊。例如  $25^\circ\text{C}$  下  $\text{KAg}_4\text{I}_5$  的电导率为  $24\text{S/m}$ ，而  $\text{AgBr}$  仅为  $4 \times 10^{-7}\text{S/m}$ 。应当注意，固体电解质的离子导电性常常并不很纯。也就是说，经常会遇到有一定的电子导电掺杂于其中的固体电解质，可称之为混合导体。

由于当前应用最广泛的离子导体是电解质水溶液，故本书主要讨论电解质水溶液中的电化学反应。一般来说，离子导体的导电能力比电子导体（半导体除外）小得多。

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  $\text{CuSO}_4$  水溶液）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  $\text{Cu}$ ）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-金属串联的体系。对这个例子来说，体系中出现了金属铜与  $\text{CuSO}_4$  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 1-2）。应当注意，这里的电极绝非泛指一般的电子导体。电化学中的电极是专指与离子导体（例如电解质水溶液）相接触的电子导体（例如金属）。由于这种电极总是与离子导体连接在一起，而且它的特性也常与其上所进行的反应分不开，故有时人们也可将在这种情况下两类导体共同组成的这个整体（例如金属浸在溶液中）称之为电极。如果电子导体脱离了离子导体，则它就不应再被视为电化学中的电极了。

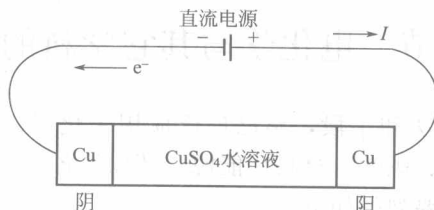
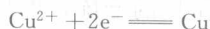


图 1-2 电解槽示意图

当电流  $I$  通过图 1-2 这样的体系时，显然流经两类导体的电荷载体并不一样。例如电路接通后，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  $e^-$ 。溶液中是离子导电，通常电子并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  $\text{CuSO}_4$  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。由于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，在两类导体界面间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。它是一种有电子参加的化学反应。

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，负电荷积累于阴极中，而阳极则积累着正电荷。随着电流的流入，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串联的体系。由此可见，正是由于世界上存在着电流通过两类导体串联的体系，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。可以认为，电化学是研究两类导体形成的带电界面现象及其上所发生之变化的科学。为了深入了解两类导体界面间发生的与电子转移等各种变化有关的问题，电化学中自然应当对构成界面的各相（电子导体与离子导体）进行研究。所以，电化学研究对象应当包括三部分：电子导体、离子导体、两类导体的界面及其上所发生的一切变化。有关电子导体结构和性质的研究，属于物理学的范围，在电化学中只引用其得出的结论就够了。电解质溶液性质和理论则是对离子导体研究中的主要组成部分，是经典电化学的重要领域。至于两类导体的界面性质及界面上所发生的变化，则是近代电化学的主体部分。它也正是我们所要讨论的重点。

## 第二节 电化学与其它学科的关系

电化学作为一种方法和手段，早已广泛应用于化工、冶金、机械、电子、航空、航天、轻工、仪表、医学、材料、能源、环保等各工程技术学科之中，而且取得了重大的成就。兹简要列举如下。

电极反应中得失之电子，实质上系一极强的氧化剂或还原剂。在化学工业中曾有不少产品需借助电极反应而获得。例如规模巨大的氯碱工业（电解食盐制取氯气和烧碱）以及其它一些无机物（如  $\text{NaClO}$ 、 $\text{NaClO}_3$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{KMnO}_4$  等）和有机物（如己二腈、癸二酸、四乙基铅、苯二酚等）的电合成。甚至有的产品（例如氟）离开电化学是无法生产的。电极的催化作用及电极电位对反应的调控作用更使得电化学在化工生产中是不容忽视的。

在冶金工业中，特别是有色金属的冶炼，更与电化学有着极密切的关系。与火法冶炼相比，通过电解法从水溶液中提炼金属可以更好地处理贫矿，并且可使多种金属混合在一起的金属矿得以有效分离。目前已能电解提取出锌、镉、锰、铬、镍、钴、铅、锡、铜等金属。此外，还可通过电解精炼来提纯铜、银、金等。以上这些在水溶液中进行的过程，可统称为湿法冶金。采用电解熔融电解质制取铝、镁、钙、锂等轻金属，更为冶金工业开辟了一个价值重大的领域。

金属腐蚀学中的大气腐蚀、海洋腐蚀、土壤腐蚀等都需用电化学解释其机理，出现了以腐蚀金属电极为研究对象的电化学——腐蚀电化学。至于金属腐蚀的防护方法更是与电化学密切相关。无论是金属镀层，还是转化膜层均系当前广泛采用的防护措施。此外，采用缓蚀剂、电化学阴极保护与阳极钝化等方法也都在金属腐蚀的防护中占有一席之地。

在机械工业中迅速兴起的电解加工是在高电流密度下，于流动的电解液中，使被加工的金属工件作为阳极而溶解，取代机械加工而成型。与普通的机械加工相比，此类电解切削、电解研磨等方法用于形状复杂的零件（如复杂型面的深孔等）和硬质合金材料（包括淬火状态的半成品等）的加工特别有利。

电子工业中不可或缺的磁性材料、导电材料和电磁屏蔽材料等多半是通过电化学反应形成的功能性镀层。各种不同品种的电镀层在电子工业中应用得最多。印刷电路板的制造是离不开化学镀、电镀等电化学过程的。在半导体上电沉积金属膜可获取具有不同伏安特性的金属半导体接触。电解电容器自然是依据电化学原理形成的电子元器件。特别是在电子信息产业微型化过程中，芯片制作、微机电系统等的的发展，也都离不开电镀工艺。

电化学在分析化学中的应用有着悠久的历史，并早已融入其中，成为它的一个重要分支。从早期广泛应用的电导滴定、电位滴定、极谱法、pH 计等发展到最近些年出现的各种类型的伏安法、各式各样的离子选择电极以及传感器等，大大丰富了仪器分析的内容。它们不但方法简便，易于实现连续自动记录分析结果，而且还

有利于对痕量物质的检测。

胶体化学中的胶团结构、溶胶的稳定性以及电泳、电渗、沉降电位和流动电位等动电现象（均系由固相与液相间的相对运动而产生的现象）都与电化学中的电极与溶液界面间的双电层有着紧密的联系。运用电化学原理可使胶体化学中一些现象得到很好的解释。

由上面几个例子已可初步看出电化学在各领域中应用的广泛性。若再从世界上人们十分关注并发展很快的几个研究课题，如能源、材料、环境保护、生命科学等来看，更会令人感觉到电化学与其它学科的紧密联系。于是陆续不断地涌现出一些与电化学交叉的新学科，也就不足为奇了。

开发新能源以缓解能源危机是世界各国都十分关心的问题。其中最引人注意的是开发利用原子能与太阳能。以半导体电极组成的光电化学电池是一种能将太阳能转变为电能的装置，而且半导体电极还能构成光解水制氢（在光的作用下将水分解为氢和氧）的光解池，这也都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。如果人们能将太阳能的1%以1%的效率加以利用，就能解决地球的全部能源问题。这是个十分吸引人的研究课题。当然这里需要很好地解决半导体光电极在电解液中的稳定性，以及体系光电转换效率过低的问题。

上自太空中的航天器，下至百姓手中的移动电话和笔记本电脑等都离不开化学能转变为电能的化学电源。特别是能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（如当前迅速兴起的电动汽车）的使用，更在能源中占据着相当重要的位置。

在原子能发电与其它各种利用太阳能的技术中都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正是一种相当理想的储能装置。

原子能发电在使用中存在的问题之一是输电过程中能量损耗过大。若能通过电解水制氢，然后再用输送过来的氢以燃料电池发电，则可比导线长途输电便宜一半左右。作为能源的氢比电容易储存，热值又高，已成为取代石油资源最有希望的措施之一。

可以看出，电化学能从多个方面与能源科学相结合发挥出其应有的作用。

许多高新技术的开发都离不开新材料。电化学中的金属电沉积在制备新型材料中大有作为。它生产出各种表层功能材料（如耐磨镀层、高温抗氧化镀层等）和金属基复合结构材料（如以碳纤维增强的铝基或镍基复合材料等），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。

以金属电沉积方法制备的非晶态合金，种类丰富（已有40余种）、性能优异（如铁系元素与硼、硅、碳或磷形成的非晶态合金是性能很好的软磁材料）。由电化学方法形成的纳米级多层膜（例如交替电沉积纳米级厚度的钴层与铜层）具有量子尺寸效应，具有独特光学、机械、力学、化学、电磁学等性能。还可向铝氧化膜的纳米级微孔中沉积其它物质，制成各种新型功能材料（如磁性材料、红外吸收材

料等)。此外，利用金属电沉积形成航天等工业需要的梯度功能材料（整个厚度的沉积层内材料的成分或结构连续地变化着，例如镍与  $ZrO_2$  形成的复合镀层，一侧是纯镍，随着镀层厚度的增大，镍中所含有的  $ZrO_2$  逐渐增加）也是对材料科学的一大贡献。

应当指出，与其它各种形成新材料的方法相比，在产品性能相近的情况下，电化学方法总是工艺比较简单，而且生产成本低廉。

在全世界人民都十分关心的环境保护问题中，无论是环境污染的监测、对污染物的处理，还是防范污染物出现的各项措施，几乎都离不开电化学。

环境污染监测的污染物浓度一般都很低，属于痕量。监测中要求方法简便，分析速度快，而且还需要能连续记录。电化学方法常常可以满足这些要求，例如采用离子选择电极，利用气体电极制成电化学传感器等。

对环境污染的处理技术也常与电化学有关联。例如电解法处理含  $CN^-$  与含  $Cr^{6+}$  的污水，用电渗析法来分离污水中的有害物质，使污水中有机物与通入的高压氧组成自发电池，将有机的有机物氧化为  $CO_2$  等。

用湿法冶金取代火法冶炼，以电池取代内燃机驱动汽车等，均可避免有毒气体的产生，并可降低  $CO_2$  排放所引发的温室效应。这些措施表明电化学还能对环境污染的防范发挥不小的作用。

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，实质上都是按照电化学机理进行的。也就是说，在光的作用下植物吸收  $CO_2$ ，使之阴极还原为碳水化合物等有机物， $H_2O$  则在阳极氧化为  $O_2$  而释放进入大气中。人与其它动物生活过程中需要做功，它来源于摄入的食物（如葡萄糖等）在细胞膜上阳极氧化为  $CO_2$ ，与此同时，呼吸进入的  $O_2$  则阴极还原成  $H_2O$ 。这里的化学能是通过电化学的作用转化为功的。

生物体内细胞膜两侧存在着电位差（可达  $60\sim 110mV$ ）。环境的改变（例如光、温度、压力、药物的化学作用等）会使得某一部分膜电位受到干扰而发生变化，能与另一部分细胞膜形成局部电池。它所产生的电流使得神经细胞得以将信息传播给大脑。同时，细胞膜间的电位差也是动植物生物电的来源。其它如电麻醉、心电图、脑电图等也都是与电化学有关的现象。

当前生命科学中重大课题之一是弄清动物机体的生长和恢复的细胞过程机理。例如曾通过电化学电极的作用使青蛙的断肢得以再生，并可使动物损伤的骨骼得到恢复。因此，若能通过电化学与其它学科相结合，弄清细胞生长的机理，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。

除了上面介绍的电化学作为一种技术和方法在许多领域中发挥着重大作用外，电化学还与不少学科构成了一些新兴的交叉学科。例如运用量子理论来研究两相界面间电子的转移过程，形成了量子电化学。与半导体物理相结合，针对半导体的电

极过程而建立起半导体电化学。研究固体电解质的结构及其电化学性质的交叉学科则是固体电化学。它是电化学与固体物理学相结合的产物。以电化学原理为基础的电子学可称为化学电子学。它是以离子为载流子构成的电化学元件来制备机械信号与电信号相互转换的仪器，如压力传感器等。利用电化学技术和原理来研究生物学问题就是生物电化学。它是探讨那些涉及生物系统的带电粒子（可能也还包括不带电粒子）过程所引起的电化学现象的科学分支。它将是电化学家、生物学家、生物物理学家以及电生理学家通力合作，才能有所建树的一个新学科。

可以看出，电化学与其它各学科间存在着千丝万缕的联系。这里介绍的绝非它的全貌，而且相信在科学不断发展的过程中还会有许多新领域用到电化学技术，相信会有更多新的交叉学科出现。既然任何人在工作中都有可能用到几乎无处不在的电化学方法来解决所碰到的问题，那么大家都来学一点电化学知识以备不时之需，显然也是很有必要的。

### 第三节 法拉第定律

如前所述，为了使电流得以在电解质溶液中通过，必须有两个电子导体与之相串联。因此，在一个能够独立工作的电化学装置中一定会出现两个电极。它既是电子储存器，又是电化学反应发生的地点。

#### 一、两类电化学装置

我们经常碰到的能够独立工作的电化学装置主要有两类。一类是在两电极与外电路中负载接通后，能够自发地将电流送到外电路中而做功，称为原电池（如图 1-3 所示）；另一类则是在两电极与直流电源连接后，可强迫电流在电解质溶液中通过的装置，叫做电解池（见图 1-4）。

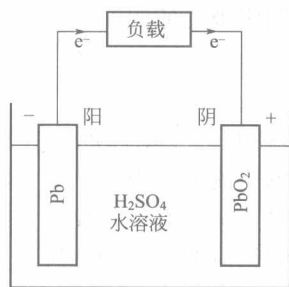


图 1-3 原电池示意图

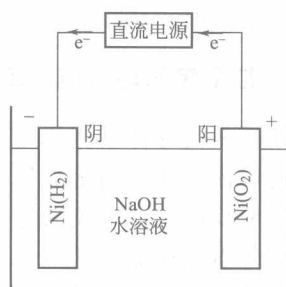


图 1-4 电解池示意图

原电池与电解池中两个电极之间存在着电位差。电位较高的电极为正极，电位较低的电极则是负极。原电池的电流将自发地由正极经外电路流向负极。在图 1-3 的例子中就是电子  $e^-$  将自 Pb 电极流向负载，最后到达  $PbO_2$  电极。在电解池中与直流电源正极相连的电极为正极，与外电源负极连接的电极是负极。虽然这里的正



极电位仍然高于负极，但由于外电源的电压大于电解池中两极间的电位差，故在外电路接通时，它将迫使电流流入电解池的正极。图 1-4 示意地表示出电解水在正负两极上分别形成氧与氢的电解池（槽）。它的电流方向刚好与图 1-3 中相反。

电化学中规定，电流通过两类导体界面时，使正电荷由电极进入溶液的电极叫做阳极，使正电荷自溶液进入电极的电极称为阴极。前已提及，电流通过两类导体界面时，必然有化学反应发生。在正电荷自电极进入溶液的电极上，将有氧化反应发生，电子流向外电路。与之相反，正电荷离开溶液进入电极时，应发生还原反应，以消耗外电路流入电极的电子。所以说，阳极上发生氧化反应，而阴极上则有还原反应发生。于是通常也习惯于认定发生氧化反应的电极为阳极，将发生还原反应的电极叫做阴极。两个电极反应之和就是整个原电池或电解池中发生的总的化学反应。

根据电流的方向可知，原电池的负极向外电路输出电子，发生氧化反应，故为阳极；而其正极要接受外电路中流过来的电子，因而有还原反应发生，应当是阴极。也就是说，原电池中的负极是阳极，而正极为阴极（见图 1-3）。听起来有些别扭，但它确系如此。在电解池（槽）中的电流方向，则刚好相反，发生氧化反应的电极，电位较正，为正极；发生还原反应的电极，电位较负，为负极。即电解池的正极就是阳极，负极就是阴极（见图 1-4）。在电化学中必须特别注意原电池与电解池（槽）中的这种差别。千万不要弄错。

无论是原电池，还是电解池，在讨论其中的单个电极时，阳极上总是发生氧化反应，而还原反应又总是在阴极上发生。也就是说，在讨论单个电极时，不必考虑它用于何处。

在原电池转变为电解池（例如蓄电池放电后的重新充电）时，它们的正负极符号不变，但原来的阴极变为阳极，而原来的阳极则转变为阴极。出现的这种与电极反应方向相对应的变化，在实际工作中显然不太方便。所以，这也正是人们在讨论原电池中的电极时，总是愿意使用正负极，而不用阴阳极的原因。

## 二、法拉第定律与电流效率

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。在正常情况下，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，又将有氧化反应发生，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量为  $1\text{mol}$ ，即  $6.022 \times 10^{23}$  个电子，可以用阿伏加德罗（Avogadro）常数  $N_A$  表示之，而且已知每个电子的电荷  $e$  是  $1.602 \times 10^{-19}\text{C}$ ，则此时流入阴极的总电量就是  $1\text{mol}$  电子的电量，即

$$N_A e = 6.022 \times 10^{23} \times 1.602 \times 10^{-19} = 96500\text{C}$$

对于阴极来说，通电时发生还原反应，例如正电荷数为  $z$  的某金属离子  $M^{z+}$