



普通高校“十一五”规划教材

李 荻 主编

电化学原理 (第3版)



北京航空航天大学出版社



普通高校“十一五”规划教材

电 化 学 原 理

(第 3 版)



北京航空航天大学出版社

内容简介

本书主要介绍水溶液电化学的基本原理。全书包括电化学热力学、电极与溶液界面的结构和性质、电极过程动力学和重要的实用电化学过程等四大部分内容;基本原理部分重点叙述较成熟的基础理论,实用部分包含了气体电极、金属阳极过程、金属电沉积过程、半导体电化学与光电化学、化学电源等方面的基础知识。

本书可作为高等院校材料科学与工程、电化学工程类专业的教学用书,也可供从事材料物理与化学、电化学、腐蚀与防护、电镀、电解、化学电源和电分析化学等工作的科学技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

电化学原理/李荻主编. —3版. —北京:北京航空航天大学出版社,2008.8

ISBN 978-7-81124-416-8

I. 电… II. 李… III. 电化学 IV. 0646

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2008)第 089482 号

电化学原理(第3版)

李 荻 主编

责任编辑 胡 敏

*

北京航空航天大学出版社出版发行

北京市海淀区学院路 37 号(100191) 发行部电话:010-82317024 传真:010-82328026

<http://www.buaapress.com.cn> E-mail: bhp@263.net

北京时代华都印刷有限公司印装 各地书店经销

*

开本:787×960 1/16 印张:25.25 字数:566 千字

2008 年 8 月第 1 版 2008 年 8 月第 1 次印刷 印数:3,000 册

ISBN 978-7-81124-416-8 定价:37.00 元

前 言

本书原版是根据航空工业高等院校教材会议制订的腐蚀与防护专业电化课程教学大纲,结合北京航空航天大学腐蚀与防护专业多年来电化课程的教学实践所编写的,于1989年出版,以作为该专业的教材。

为了适应按材料科学与工程一级学科培养大学本科生的需要,以及电化学科和材料学科发展的需要,在修订版(1999年)中删减了部分应用很少的基础理论知识及数学推导,增加了金属阳极过程、金属电沉积过程和化学电源等方面的简要介绍。本次修订,本着相同的原则,并根据近年来按材料科学与工程一级学科培养研究生和本科生的教学经验,除对原章节作简单修订外,还增补了半导体电化与光电化基础、燃料电池等内容。

本书重点介绍电化的基本概念、基本规律和基本理论,侧重于物理概念的叙述,尽可能减少繁琐的数学推导,并力求由浅入深,深广适度。每章后附有思考题与习题,以利于学生自学和复习时参考。

全书的计划学时为50~60学时。学习本课程前,学生应已学完物理化、金属学原理、电工与电子学等课程。由于学完本课程后,可进一步选修电化测试技术、金属腐蚀与防护、化学电源等各类专业课程,所以本书只涉及电化的基本理论问题,不包括电化测试技术和电化在工程中的具体应用。

本书基本上采用国际单位制(SI)的基本单位及其导出单位,同时也使用一些可与SI制单位并用的我国法定计量单位,如升(L)、转每秒(r/s)等。

在本书的前两版中,原版的液相传质步骤动力学和气体电极两章由刘宝俊编写,修订版增加的化学电源部分由敖建平编写,其他章节由李荻编写。本次再版中,第10章由刁鹏、李荻编写,第12章由刁鹏编写,第1章由刁鹏修订,其余章节的修订与全书的统编由李荻负责。

在编写过程中,曾援用了部分参考书(见参考文献目录)中的一些图表数据,特向有关作者致谢。

本书承蒙张琦教授审阅,提出了宝贵意见,特此表示衷心感谢。

由于编者水平所限,书中缺点和错误在所难免,欢迎读者批评指正。

编 者

2008年5月

符号表

a	活度、塔菲尔公式中的常数项
b	塔菲尔关系中的斜率
c	浓度、体积摩尔浓度
c_N	当量浓度(eq/L)
C	电容
C_d	界面微分电容
d	距离
D	扩散系数
e	电子
E	电动势、电场强度、能量
E_F	费米能级的能量
$E_{F(O/R)}^0$	溶液中标准氧化还原体系的 E_F
F	法拉第常量、作用力
$F(E)$	费米分布函数
g	重力加速度
G	吉布斯自由能、电导
h	高度、普朗克常量
H	焓
I	电流、离子强度
j	电流密度
$\vec{j}$	还原反应绝对速度(以电流密度表示时)
$\overleftarrow{j}$	氧化反应绝对速度(以电流密度表示时)
j_a	阳极电流密度
j_c	阴极电流密度
j^0	交换电流密度
j_d	极限扩散电流密度
$j_{\text{净}}$	净反应速度(以电流密度表示时)
J	流量
k	波尔兹曼常量、动力学公式中的指前因子

K	电极反应速度常数、平衡常数
l	长度
L	阿伏加德罗常量
m	质量、质量摩尔浓度
M	相对分子质量
M	金属
n	反应电子数、转速
N	粒子个数
O	氧化态物质
P	功率
p	压力、气体分压、动量
q	溶剂化程度、电荷
Q	电量、反应热、汞滴质量
r	半径、距离
R	电阻、摩尔气体常量
R	还原态物质
S	面积、电极表面积、熵
t	时间、离子迁移数、温度($^{\circ}\text{C}$)
T	温度(K)
u	离子淌度、液体对流速度
U	能量
v	速度
V	电压、体积、稀释度
w	线性极化公式中的常数
W	功、能量
x	距离
y	摩尔分数
z	离子的价数
Z	反应级数、阻抗
α	单电子转移步骤的还原反应传递系数、电离度
$\vec{\alpha}$	多电子转移步骤还原反应的传递系数
$\overleftarrow{\alpha}$	多电子转移步骤氧化反应的传递系数
β	单电子转移步骤氧化反应的传递系数

γ	活度系数
δ	扩散层厚度
δ_B	普兰德边界层厚度
ϵ	介电常数、电池的效率
η	过电位、粘滞系数
η_a	阳极过电位
η_c	阴极过电位
θ	表面覆盖度
κ	电导率
λ	当量(或摩尔)电导、波长
μ	化学位
$\bar{\mu}$	电化学位
ν	化学计量数、动力粘滞系数
π	圆周率
ρ	密度、电阻率、体电荷密度
σ	界面张力
τ	过渡时间
τ_r	松弛时间
φ	相对电极电位
φ^0	标准平衡电极电位〔AM〕
φ_{eq}	平衡电位
φ_0	零电荷电位
φ_a	零标电位、阳极电位
φ_c	阴极电位
$\varphi_{1/2}$	半波电位
$\Delta\varphi$	极化值
ϕ	内电位
ψ	外电位、分散层中的电位
χ	表面电位
Ψ	波函数
ω	角速度
Γ	吸附量、离子表面剩余量

目 录

第1章 绪 论	1
1.1 电化学科学的研究对象	1
1.2 电化学科学在实际生活中的应用	3
1.2.1 电化学工业	3
1.2.2 化学电源	4
1.2.3 金属的腐蚀与防护	4
1.3 电化学科学的发展简史和发展趋势	5
1.3.1 电化学科学的发展简史	5
1.3.2 电化学的发展趋势	6
1.4 电解质溶液的电导	9
1.4.1 电解质溶液的电导	9
1.4.2 离子淌度	13
1.4.3 离子迁移数	15
1.5 电解质溶液的活度与活度系数	16
1.5.1 复习有关活度的基本概念	16
1.5.2 离子活度和电解质活度	18
1.5.3 离子强度定律	19
思考题	20
例 题	20
习 题	22
第2章 电化学热力学	24
2.1 相间电位和电极电位	24
2.1.1 相间电位	24
2.1.2 金属接触电位	26
2.1.3 电极电位	27
2.1.4 绝对电位和相对电位	29
2.1.5 液体接界电位	33
2.2 电化学体系	35

2.2.1	原电池(自发电池).....	35
2.2.2	电解池.....	42
2.2.3	腐蚀电池.....	43
2.2.4	浓差电池.....	44
2.3	平衡电极电位.....	47
2.3.1	电极的可逆性.....	47
2.3.2	可逆电极的电位.....	48
2.3.3	电极电位的测量.....	49
2.3.4	可逆电极类型.....	50
2.3.5	标准电极电位和标准电化序.....	53
2.4	不可逆电极.....	56
2.4.1	不可逆电极及其电位.....	56
2.4.2	不可逆电极类型.....	58
2.4.3	可逆电位与不可逆电极电位的判别.....	59
2.4.4	影响电极电位的因素.....	61
2.5	电位-pH图.....	63
2.5.1	化学反应和电极反应的平衡条件.....	64
2.5.2	水的电化学平衡图.....	67
2.5.3	金属的电化学平衡图.....	70
2.5.4	电位-pH图的局限性.....	76
	思考题.....	76
	例题.....	77
	习题.....	85
第3章	电极/溶液界面的结构与性质.....	89
3.1	概述.....	89
3.1.1	研究电极/溶液界面性质的意义.....	89
3.1.2	理想极化电极.....	89
3.2	电毛细现象.....	91
3.2.1	电毛细曲线及其测定.....	91
3.2.2	电毛细曲线的微分方程.....	92
3.2.3	离子表面剩余量.....	93
3.3	双电层的微分电容.....	96
3.3.1	双电层的电容.....	96
3.3.2	微分电容的测量.....	97



3.3.3 微分电容曲线	99
3.4 双电层的结构	100
3.4.1 电极/溶液界面的基本结构	101
3.4.2 斯特恩(Stern)模型	103
3.4.3 紧密层的结构	109
3.5 零电荷电位	112
3.6 电极/溶液界面的吸附现象	115
3.6.1 无机离子的吸附	116
3.6.2 有机物的吸附	118
3.6.3 氢原子和氧的吸附	125
思考题	129
例 题	130
习 题	132
第4章 电极过程概述	134
4.1 电极的极化现象	134
4.1.1 什么是电极的极化	134
4.1.2 电极极化的原因	135
4.1.3 极化曲线	136
4.1.4 极化曲线的测量	137
4.2 原电池和电解池的极化图	139
4.3 电极过程的基本历程和速度控制步骤	141
4.3.1 电极过程的基本历程	141
4.3.2 电极过程的速度控制步骤	143
4.3.3 准平衡态	145
4.4 电极过程的特征	146
思考题	147
例 题	148
习 题	150
第5章 液相传质步骤动力学	152
5.1 液相传质的三种方式	152
5.1.1 液相传质的三种方式	152
5.1.2 液相传质三种方式的相对比较	155
5.1.3 液相传质三种方式的相互影响	157

5.2 稳态扩散过程	157
5.2.1 理想条件下的稳态扩散	158
5.2.2 真实条件下的稳态扩散过程	160
5.2.3 旋转圆盘电极	164
5.2.4 电迁移对稳态扩散过程的影响	165
5.3 浓差极化的规律和浓差极化的判别方法	167
5.3.1 浓差极化的规律	168
5.3.2 浓差极化的判别方法	171
5.4 非稳态扩散过程	172
5.4.1 菲克第二定律	172
5.4.2 平面电极上的非稳态扩散	174
5.4.3 球形电极上的非稳态扩散	182
5.5 滴汞电极的扩散电流	185
5.5.1 滴汞电极及其基本性质	185
5.5.2 滴汞电极的扩散极谱电流——依科维奇(Ilkovic)公式	189
5.5.3 极谱波	191
思考题	193
例 题	194
习 题	196
第 6 章 电子转移步骤动力学	198
6.1 电极电位对电子转移步骤反应速度的影响	198
6.1.1 电极电位对电子转移步骤活化能的影响	198
6.1.2 电极电位对电子转移步骤反应速度的影响	202
6.2 电子转移步骤的基本动力学参数	204
6.2.1 交换电流密度 j^0	204
6.2.2 交换电流密度与电极反应的动力学特性	207
6.2.3 电极反应速度常数 K	209
6.3 稳态电化学极化规律	211
6.3.1 电化学极化的基本实验事实	211
6.3.2 巴特勒-伏尔摩(Butler - Volmer)方程	212
6.3.3 高过电位下的电化学极化规律	214
6.3.4 低过电位下的电化学极化规律	215
6.3.5 稳态极化曲线法测量基本动力学参数	217
6.4 多电子的电极反应	218



6.4.1 多电子电极反应	218
6.4.2 多电子转移步骤的动力学规律	219
6.5 双电层结构对电化学反应速度的影响(ϕ_1 效应)	223
6.6 电化学极化与浓差极化共存时的动力学规律	228
6.6.1 混合控制时的动力学规律	229
6.6.2 电化学极化规律和浓差极化规律的比较	232
6.7 电子转移步骤量子理论简介	233
6.7.1 电子跃迁的隧道效应	233
6.7.2 弗兰克-康东(Frank - Condon)原理	234
6.7.3 金属和溶液中电子能级的分布	235
6.7.4 电极/溶液界面的电子跃迁	238
6.7.5 平衡电位下和电极极化时的电子跃迁	240
思考题	241
例 题	242
习 题	243
第7章 气体电极过程	246
7.1 研究氢电极过程的重要意义	246
7.1.1 氢电极	246
7.1.2 研究氢电极过程的意义	247
7.2 氢电极的阴极过程	247
7.2.1 氢离子在阴极上的还原过程	247
7.2.2 析氢过电位及其影响因素	249
7.2.3 析氢反应过程的机理	255
7.3 氢电极的阳极过程	262
7.4 研究氧电极过程的意义和存在的困难	264
7.4.1 研究氧电极过程的意义	264
7.4.2 研究氧电极过程的困难	265
7.5 氧的阳极析出反应	266
7.5.1 氧的析出过程	266
7.5.2 氧过电位	267
7.5.3 氧电极阳极过程的可能机理	268
7.6 氧的阴极还原过程	269
7.6.1 氧阴极还原反应的基本历程	269
7.6.2 氧在汞表面上阴极还原的反应历程	270

思考题	272
习 题	273
第8章 金属的阳极过程	274
8.1 金属阳极过程的特点	274
8.2 金属的钝化	277
8.2.1 金属钝化的原因	277
8.2.2 成相膜理论	278
8.2.3 吸附理论	279
8.3 影响金属阳极过程的主要因素	280
8.3.1 金属本性的影响	280
8.3.2 溶液组成的影响	281
8.4 钝态金属的活化	283
思考题	284
习 题	285
第9章 金属的电沉积过程	286
9.1 金属电沉积的基本历程和特点	286
9.1.1 金属电沉积的基本历程	286
9.1.2 金属电沉积过程的特点	286
9.2 金属的阴极还原过程	287
9.2.1 金属离子从水溶液中阴极还原的可能性	287
9.2.2 简单金属离子的阴极还原	289
9.2.3 金属络离子的阴极还原	289
9.3 金属电结晶过程	292
9.3.1 盐溶液中的结晶过程	292
9.3.2 电结晶形核过程	293
9.3.3 在已有晶面上的延续生长	295
思考题	297
习 题	297
第10章 半导体电化学与光电化学基础	298
10.1 半导体的基本性质	298
10.1.1 半导体的能带结构简介	298
10.1.2 半导体中的状态密度与载流子的分布	300
10.2 半导体/溶液界面的结构与性质	302



10.2.1 半导体/溶液界面的基本图像	302
10.2.2 空间电荷层的不同表现形式	304
10.2.3 半导体/溶液界面的电位分布	306
10.3 半导体/溶液界面上的电荷传递	311
10.3.1 平衡电位下的电荷传递	311
10.3.2 非平衡条件下(极化时)的电荷传递	314
10.4 半导体/溶液界面上的光电化学	315
10.4.1 半导体/溶液界面的光电效应	315
10.4.2 光电化学电池	316
思考题	318
第 11 章 化学电源	319
11.1 化学电池的基本性能	320
11.1.1 电池电动势	320
11.1.2 充、放电过程中的电极极化及端电压随时间的变化	321
11.1.3 容 量	324
11.1.4 自放电	325
11.1.5 电池的效率	326
11.2 电池反应动力学	329
11.2.1 伴有离子和电子传递的固相反应	330
11.2.2 反应生成物参与的固、液相反应	332
11.2.3 反应生成物溶解、再析出反应	333
11.3 一次电池	335
11.3.1 锰干电池	336
11.3.2 碱锰电池	338
11.4 二次电池	339
11.4.1 铅酸蓄电池	340
11.4.2 碱性蓄电池	341
11.4.3 镍-金属氢化物电池	344
思考题	346
第 12 章 燃料电池	348
12.1 燃料电池的基本概念、基本原理和分类	348
12.1.1 燃料电池的概念、特点及其发展史	348
12.1.2 燃料电池的基本原理	351

12.1.3 燃料电池的分类方法	353
12.2 燃料电池的效率及其影响因素	355
12.2.1 燃料电池的效率	355
12.2.2 影响燃料电池实际效率的因素	356
12.3 碱性燃料电池	359
12.3.1 碱性燃料电池的工作原理	359
12.3.2 碱性燃料电池的关键部件	360
12.4 磷酸燃料电池	361
12.4.1 磷酸燃料电池的工作原理	361
12.4.2 磷酸燃料电池的关键部件	362
12.5 质子交换膜燃料电池	364
12.5.1 质子交换膜燃料电池的工作原理	364
12.5.2 质子交换膜燃料电池的关键部件	365
12.6 熔融碳酸盐燃料电池	366
12.6.1 熔融碳酸盐燃料电池的工作原理	366
12.6.2 熔融碳酸盐燃料电池的关键部件	368
12.7 固体氧化物燃料电池	369
12.7.1 固体氧化物燃料电池的工作原理	369
12.7.2 固体氧化物燃料电池的关键部件	370
思考题	371
部分习题答案	372
附 录	378
参考文献	384

第 1 章 绪 论

1.1 电化学科学的研究对象

自然科学的每一个学科都是根据某一特定领域中的研究对象所具有的特殊矛盾性来划分的。例如,数学是研究数的性质和数的计算规律的;化学是研究物质的原子结构及其化合、分解作用的;……。电化学作为一门独立的学科,它所涉及的领域和研究的对象又是什么呢?下面先来看看实际生活中常见的三种导电回路,分析一下这三种回路的导电机理。

1. 电子导电回路

在图 1.1 中, E 是电源, R 是负载(如灯泡)。这是大家熟悉的最简单的导电回路。暂且不考虑电源内部的导电机理。在外线路中,电流 I 从电源 E 的正极流向负极。电流经过负载时,一部分电能转化为热能,使灯丝加热而发光。回路中形成电流的载流子是自由电子。

凡是依靠物体内部自由电子的定向运动而导电的物体,即载流子为自由电子(或空穴)的导体,叫做电子导体,也称为第一类导体,如金属、合金、石墨及某些固态金属化合物。所以,图 1.1 中的外线路是由第一类导体(导线、灯丝)串联组成的,称为电子导电回路。

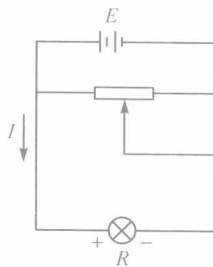


图 1.1 电子导电回路

2. 电解池回路

在图 1.2 中 E 仍为电源,负载则为电解池 R (如电镀槽)。同样,在外线路中,电流从电源 E 的正极经电解池流向电源 E 的负极。已知在金属导线内,载流子是自由电子。但在电解池中电荷是怎样传递的呢?仍然依靠自由电子的流动吗?实验表明,溶液中不可能有独立存在的自由电子,因而来自金属导体的自由电子是不能从电解池的溶液中直接流过的。在电解质溶液中,是依靠正、负离子的定向运动传递电荷的,即载流子是正、负离子而不是电子。

凡是依靠物体内的离子运动而导电的导体叫做离子导体,也称为第二类导体,例如各种电解质溶液、熔融态电解质和固体电解质。由此可见,图 1.2 中的外线路是由第一类导体和第二类导体串联组成的,可称之为电解池回路。

现在,又有了一个新的问题:既然存在着两类导体,有不同的载流子,那么不同载流子之

间又是怎样传递电荷的呢?也就是说,两类导体的导电方式是怎样相互转化的呢?如果仔细观察电解池通电时,如电镀时的现象,就容易发现:在导电的同时,电解池的两个极板上有气体析出或金属沉积,也就是在极板上有化学反应发生。如镀锌过程的化学反应如下:

在正极(锌板)上发生氧化反应:



负离子 OH^- 所带的负电荷通过氧化反应,以电子的形式传递给锌板,成为金属中的自由电子。

在负极(镀件)上发生还原反应:



正离子 H^+ , Zn^{2+} 所带的正电荷通过还原反应,以从负极取走电子的形式传递给负极。

这样,从外电源 E 的负极流出的电子,到了电解池的负极,经过还原反应,将负电荷传递给溶液(电子与正离子复合,等于溶液中负电荷增加)。在溶液中依靠正离子向负极运动,负离子向正极运动,将负电荷传递到了正极。又经过氧化反应,将负电荷以电子形式传递给电极,极板上积累的自由电子经过导线流回电源 E 的正极。由此可见,两类导体导电方式的转化是通过电极上的氧化还原反应实现的。

在电化学中,通常把发生氧化反应(失电子反应)的电极叫做阳极;把发生还原反应(得电子反应)的电极叫做阴极。因此,电解池中的正极通常叫做阳极,负极称为阴极。

3. 原电池回路

在图 1.3 中, R 为负载, E 为电源,称作原电池。原电池和电解池类似,也是由两个极板和

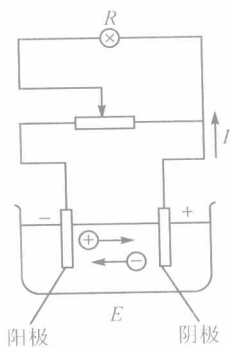


图 1.3 原电池回路

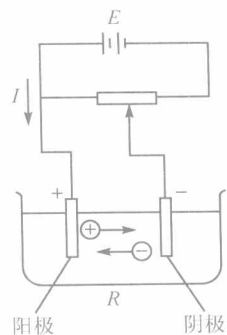


图 1.2 电解池回路

电解质溶液组成的,在原电池内部是离子导电,同时在阳极上发生氧化反应,在阴极上发生还原反应。不同的是,电解池中的氧化还原反应是由电源 E 供给电流(电能)而引发的;原电池中的氧化还原反应则是自发产生的(有关原电池的理论将在第 2 章中叙述)。因此,原电池中化学反应的结果是在外线路中产生电流供负载使用,即原电池本身是一种电源。原电池的阳极上,因氧化反应而有了电子的积累,故电位较负,是负极;阴极上则因还原反应而缺乏电子,故电位较正,是正极。在外线路中,电子就由阳极流向阴极,即电流从阴极(正极)流出,经外线路流入阳极(负极)。整个原电池回路也是由第一类导体和第二类导体串联组成的。