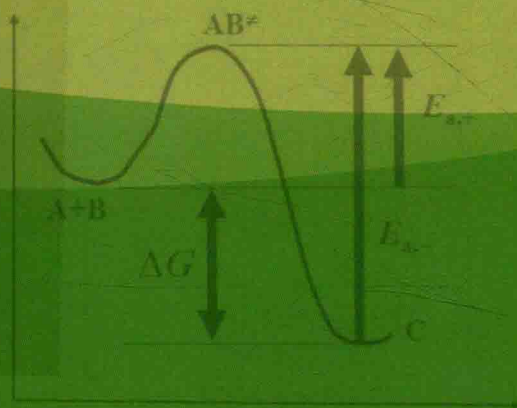


腐蚀电化学 及其测量方法

(日) 水流 彻 著
侯保荣 等 译



非外借



科学出版社

腐蚀电化学及其测量方法

(日) 水流 彻 著

侯保荣 等 译

科学出版社

图字：01-2018-4861 号

内 容 简 介

本书比较全面地讲述了金属材料腐蚀的基本理论、有关的电化学基础知识及其测量方法，着重从腐蚀情况判定、腐蚀速率测量、腐蚀机理阐明和腐蚀防护研究等方面介绍和说明了腐蚀电化学的测量方法和测量结果。全书共分6章。第1章和第2章主要介绍了腐蚀现象与腐蚀反应，以及与腐蚀相关的电化学基础事项；第3章主要介绍了电极反应速率；第4章以Fe的阳极溶解机理为中心进行阐述，介绍了各种腐蚀因素和电化学之间的关系；第5章主要介绍了腐蚀电化学测试时的注意事项，对于最基本的测试方法的操作与分析进行了具体的阐述；第6章针对腐蚀电化学分析及其在腐蚀过程中的应用实例进行了论述。

本书适用于从事腐蚀防护领域及其他相关科研工作的工程研究人员、技术人员和有关院校师生参考使用。

FUSHOKU NO DENKIKAGAKU TO SOKUTEIHO

Copyright © Tooru Tsuru 2017

Chinese translation rights in simplified characters arranged with Maruzen Publishing Co., Ltd.
through Japan UNI Agency, Inc., Tokyo

图书在版编目(CIP)数据

腐蚀电化学及其测量方法 / (日) 水流彻著；侯保荣等译. —北京：科学出版社，2018.10

书名原文：腐食の電気化学と測定法

ISBN 978-7-03-059109-8

I. ①腐… II. ①水… ②侯… III. ①电化学腐蚀-测量方法
IV. ①TG172

中国版本图书馆CIP数据核字(2018)第232417号

责任编辑：李明楠 李丽娇 / 责任校对：樊雅琼

责任印制：张 伟 / 封面设计：铭轩堂

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码：100717

http://www.sciencep.com

北京中石油彩色印刷有限责任公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销 *

*

2018年10月第一版 开本：720×1000

2018年10月第一次印刷 印张：18 3/4

字数：378 000

定价：128.00 元

(如有印装质量问题，我社负责调换)



译者序

《腐蚀电化学及其测量方法》一书，是国际著名的金属腐蚀和电化学研究专家水流彻教授的重要专著，本人受水流彻教授所托将其由日文译成中文出版。

1985年3月7日，我被国家公派去日本东京工业大学进行合作研究，在东京成田国际机场第一次见到水流彻教授。在日本多年的学习生活中，水流彻教授作为我的指导教官，在各个方面都给予了我很大帮助。他严谨谦逊的治学态度和孜孜不倦的科研精神令人敬佩，对我产生了深远的影响。1993年我取得博士学位回国后，一直还与他保持着十分密切的合作交流，结下了深厚的友谊。

水流彻教授1946年出生于日本。1969年毕业于东京工业大学工学部金属工程专业并获学士学位。1975年在该校博士毕业并获工学博士学位，后留校从事教学和科研工作。先后任东京工业大学工学部助教、副教授，1990年晋升为教授，2010年成为卓越教授。水流彻教授1996年被聘为中国科学院海洋研究所名誉教授；2010年作为中国科学院外国专家特聘研究员到中国科学院海洋研究所进行交流访问；2014年当选为美国电化学学会 FELLOW。

长期以来，水流彻教授在电化学腐蚀防腐研究领域取得了卓越的成绩，发表学术论文200余篇，综述约40篇，专著10余部。2007~2009年任日本腐蚀防蚀协会理事长，2008~2011年担任世界腐蚀大会（International Corrosion Congress, ICC）主席，*Corrosion Review* 编委会委员。他的科研成果1996年获日本电化学学会学术奖，2010年获日本腐蚀防蚀协会协会奖，2018年获日本钢铁协会西山奖。鉴于水流彻教授在中日国际科技合作中做出的重要贡献，2006年他荣获青岛市政府颁发的“琴岛奖”，2008年获得山东省政府颁发的“山东省科学技术国际合作奖”。

多年来，水流彻教授与中国科学院海洋研究所开展了长期的学术交流和合作。1985年以来，他陆续接受了中国科学院海洋研究所几十人次到其实验室进行短期或中长期的访问、交流和合作，并在海洋所设立了水流彻奖学金。此外，他还在大连理工大学、北京科技大学、中国科学院金属研究所等院校和科研机构多次作学术报告，无私地提供了国际先进的研究技术和研究理念，为我国培养了金属腐蚀研究领域多位带头人和一大批专门人才，在我国金属腐蚀科学以及海洋经济的发展中发挥了重要的作用。

腐蚀是金属和周围环境发生化学或电化学反应而导致的一种破坏性侵蚀。据

有关统计，每年腐蚀损失远远大于自然灾害和其他各类事故损失的总和。腐蚀事故就潜伏在我们的身边，一旦发生，就会给国家造成巨大的经济损失，甚至危害我们的生命。中国工程院重大咨询项目成果汇编而成的《中国腐蚀成本》中报告，2014年中国的腐蚀成本为2.1万亿元人民币，占当年GDP的3.34%，相当于平均每人需要承担约1555元的腐蚀成本。

既然腐蚀是绕不开的问题，所以就要认识、了解并研究、解决腐蚀问题。

在《腐蚀电化学及其测量方法》一书中，水流彻教授从电化学基础知识、腐蚀基本理论及其测量方法等多个方面入手，详尽地论述了腐蚀状况分析、腐蚀速率测量、腐蚀机理解析等内容，介绍了包括分析方法和测试方法在内的各种腐蚀电化学测量方法，为实施金属保护奠定了理论基础。

本书对电化学腐蚀初学者来说，是一本非常实用的指导书，对从事化工或腐蚀防护专业的科技工作者也是一本重要的参考书，会有很大的启发。愿读者皆能受益，实为本书出版之初衷。

侯保荣

2018年9月

前 言

金属材料的腐蚀是材料与各种环境相结合而产生的复杂现象，对于这种现象很难有统一的理解来说明其应对和预防方法。因此，需要积累很多腐蚀事例和防腐蚀对策，以此来丰富经验。例如，即使是已经接触过很多患者并且拥有丰富接诊经验的专业医师，如果不了解最基础的医学知识和最新的医学信息，也很难对病情进行准确的判断和处理。关于腐蚀也是一样的，不仅需要有丰富的实践经验与对策知识，还需要掌握关于这一现象的基础知识与理论。

电化学是研究腐蚀现象的基本学科之一。作者在大学三年级时，修习了恩师春山志郎的“金属化学”课程，开始学习电化学和腐蚀学知识，之后继续跟随春山老师进行腐蚀科学的学习与研究，当时提及与腐蚀相关的参考书时，只有 Uhlig 的《腐蚀反应与控制》（松田精吾，松岛岩译）及《腐蚀科学与防腐蚀技术》（伊藤伍郎著），与电化学相关的书籍也都是以电极反应与分析化学为主。近年来，出版发行了许多与腐蚀相关的入门书籍，但这些书中通常只是介绍和说明了各种腐蚀现象，并没有涉及比较复杂的电化学解析。

在计算机相关学科中，虽然有为了让初中生都能理解而编写的入门书籍，但如果是想学习编程而去读一些专业书籍的话，可能会在学习过程中遇到很多不能理解的专业词汇，并最终放弃学习。在腐蚀或腐蚀电化学中也同样分阅读入门书籍和阅读专业书籍或学术论文等阶段，而且这两个阶段是有很大差距的。

在为了理解腐蚀而学习电化学知识的基础上，缩小和填补上述这一差距是编写本书的目的之一，虽然可能有些复杂，但作者尝试着尽可能详细地从电化学基础知识到腐蚀现象的电化学解析等方面进行了阐述。此外，本书中有许多数学表达式，读者乍一看可能会觉得比较难，但我认为边思考公式的意义边进行阅读的话，可以加深理解，能够加快学习。学生时代曾经听学长讲过一句话，“在电化学中，数学知识只需要了解 \log 与 \exp 就足够了”。正如这句话所讲，本书中也不包含超过这一难度的数学知识，因此请各位读者放心。如有时间，可查纠作者或印刷中的错误，试着自己去计算或推导表达式，一定能加深理解。虽然本书使用了很多计算图表，但因为如今已经可以通过 Excel 等软件来计算复杂的函数和复数函数，因此推荐将电流、电位、频率或时间等参数作为变量来计算数值，不需要通过复杂的数学解析模型或模拟演算，只要通过改变表达式中的参数便可知晓电流-电位曲线或阻抗特性的变化关系。

关于各种腐蚀电化学测量方法，本书的另一个目的是尽可能简单易懂地对测量方法和测量结果解析进行说明。从春山老师开始，到如今的西方和多田老师，作者的研究室如同“测量法部门”，尝试了各种电化学测量方法。在本书中介绍这些试验和解析方法，是因为我认为这对今后使用电化学测量的读者而言是非常有指导意义的。但遗憾的是，仅介绍基础的电化学测量和极具代表性的腐蚀电化学的测量法就占用了许多篇幅，因此未能展现全部的测量方法。测量方法，特别是与测量技术相关的电子技术和数据处理技术正在飞速地发展，希望本书讨论的测量方法能通过读者的改良和新技术的引进来进一步提高。

本书主要是对作者撰写的由公益财团法人 JFE21 世纪财团编制的《腐蚀读本》做了修改和补充，我要感谢当时赞助发行的财团和共同参与编写的作者，时任 JFE 钢铁株式会社钢铁研究所的藤田荣、木村光男、水野大辅，同时也感谢在出版方面付出辛苦努力的汤下宪吉、山口广，以及 JFE 技术研究株式会社的高尾研治、川端文丸、大冢英惠。此外，我也要感谢在本书原稿中提出建议的东京工业大学的西方笃教授、多田英司副教授以及为出版提供大量帮助的丸善出版株式会社小野荣美子、长见裕子。

水流 彻

2017 年晚秋

目 录

译者序

前言

第 1 章 腐蚀现象和电化学	1
1.1 腐蚀现象	1
1.2 金属和化合物的稳定性和热力学	3
1.3 腐蚀反应	4
1.4 电化学反应和电化学测试的特征	5
第 2 章 电极电位、电极反应和电位-pH 图	8
2.1 电极电位和电极反应	8
2.1.1 电极电位的概念	8
2.1.2 电极反应的速率和电流	9
2.1.3 电池的电动势和电极电位	10
2.2 标准电极电位和平衡电位	12
2.2.1 标准电极电位	12
2.2.2 电位差和化学做功	13
2.2.3 平衡电位和 Nernst 方程	13
2.2.4 平衡电位的偏移和反应的方向	14
2.2.5 基准电极(参比电极)	15
2.3 水溶液中的金属稳定性和电位-pH 图	16
2.3.1 金属、金属离子、氧化物的稳定性	16
2.3.2 电位-pH 图	18
第 3 章 电极反应速率	22
3.1 化学反应和电极反应速率	22
3.1.1 反应速率和活化能	22
3.1.2 化学势和电化学势	24
3.1.3 电极反应的活化能过程	25
3.2 Butler-Volmer 方程和交换电流密度	27
3.2.1 Butler-Volmer 方程	27
3.2.2 Tafel 公式和 Tafel 系数(过电压较大的区域)	29

3.2.3	极化电阻法(过电压较小的区域)	30
3.2.4	交换电流密度和极化性、极化曲线	30
3.3	接续反应和电极反应参数	33
3.3.1	控制步骤和反应次数	33
3.3.2	多电子转移反应	34
3.3.3	连续电子转移反应	35
3.3.4	渗透系数 α 和 β	37
3.4	涉及质量转移速率的系统	38
3.4.1	电极表面浓度和电极电位、浓度过电压	38
3.4.2	由极化产生的浓度变化 I: 恒定电流引发的极化	39
3.4.3	由极化产生的浓度变化 II: 恒定电位引发的极化	42
3.4.4	Nernst 的扩散层模型和极限扩散电流	43
3.5	腐蚀和电极反应及混合电位理论	47
3.5.1	腐蚀的阳极反应和阴极反应	47
3.5.2	混合电位理论	47
3.5.3	腐蚀电位和腐蚀电流密度	49
3.5.4	腐蚀电流密度和腐蚀速率	50
3.5.5	腐蚀中的电流-电位曲线	51
3.5.6	腐蚀的阴极反应	53
3.5.7	异种金属接触腐蚀、牺牲阳极、阴极保护	58
第 4 章	腐蚀现象的电化学方法	66
4.1	金属、合金的阳极溶解	66
4.1.1	金属的阳极溶解反应机理	66
4.1.2	合金的阳极溶解	70
4.1.3	合金的选择溶解	73
4.2	钝化和钝化膜	74
4.2.1	铁系金属的钝化现象	74
4.2.2	铁的钝化膜的性质和半导体特性	80
4.2.3	不锈钢的钝化	85
4.3	几乎均匀环境中的腐蚀	88
4.3.1	淡水中的腐蚀	89
4.3.2	海水中的腐蚀	91
4.4	不均匀环境中的腐蚀	93
4.4.1	大气腐蚀	93
4.4.2	土壤腐蚀	101

4.4.3	透气性差环境中的腐蚀	101
4.4.4	微生物引发的腐蚀	103
4.5	不产生裂纹的局部腐蚀	104
4.5.1	缝隙腐蚀	104
4.5.2	点蚀的产生和成长	107
4.5.3	晶间腐蚀	109
4.6	产生裂纹的局部腐蚀	111
4.6.1	应力腐蚀开裂	111
4.6.2	氢脆和氢脆机理	113
4.6.3	腐蚀疲劳	114
4.7	高温腐蚀和高温氧化	115
4.7.1	熔盐电化学和熔盐腐蚀	115
4.7.2	金属和合金的高温氧化	122
第 5 章	腐蚀性能评价的电化学测试方法	129
5.1	测试体系和测试装置	129
5.1.1	工作电极	130
5.1.2	对电极	130
5.1.3	参比电极	131
5.1.4	电化学电解池	132
5.1.5	恒电位电流器	134
5.2	腐蚀电位、极化曲线的测试	136
5.2.1	腐蚀电位的测试	136
5.2.2	极化曲线的测试	137
5.2.3	循环伏安法	139
5.3	Tafel 外推法和极化电阻法	144
5.3.1	Tafel 外推法	145
5.3.2	极化电阻法	146
5.4	控制电流或电位的测试	148
5.4.1	控制电流的测试	148
5.4.2	控制电位的测试	151
5.5	对流伏安测量法	152
5.5.1	旋转电极法(旋转圆盘电极和旋转环盘电极)	152
5.5.2	通道电极法	156
5.6	非稳定法、时域及频域的分析	158

5.6.1	时域和频域	158
5.6.2	时域及频域的分析示例	160
5.6.3	交流阻抗法	166
5.6.4	快速傅里叶变换法和谐波分析	167
5.7	交流阻抗法和等效电路	168
5.7.1	交流阻抗的测试	168
5.7.2	电极体系的等效电路	169
5.7.3	阻抗特性的表示和腐蚀体系的等效电路	173
第6章	腐蚀反应的电化学实例分析和测试方法	178
6.1	极化曲线和腐蚀速率测试	178
6.1.1	极化曲线	178
6.1.2	腐蚀速率的测试	179
6.1.3	电化学噪声分析	179
6.2	金属/合金的阳极溶解实例分析	180
6.2.1	Fe 的阳极反应机理分析	181
6.2.2	酸性氯化物溶液中 Fe 的阳极溶解机理	184
6.2.3	酸性溶液中 Cr 的阳极溶解反应机理	187
6.2.4	Fe-Cr 合金的阳极溶解机理	189
6.3	钝化、过钝化及钝化膜	190
6.3.1	钝化膜的空间电荷层电容	191
6.3.2	光电极化法	192
6.4	腐蚀速率及腐蚀环境的监测	193
6.4.1	电阻法	193
6.4.2	交流阻抗法	194
6.4.3	ACM 传感器	196
6.5	大气腐蚀	199
6.5.1	液膜下腐蚀电位的测试	199
6.5.2	Kelvin 法	200
6.5.3	液膜系统的交流阻抗	204
6.5.4	石英晶体微天平法	207
6.6	点蚀和缝隙腐蚀	208
6.6.1	点蚀发生的统计特性	208
6.6.2	点蚀发生和氯离子浓度	209
6.6.3	蚀孔内及缝隙内溶液的化学特性	210

6.6.4	点蚀电位和临界点蚀温度的测试	213
6.6.5	缝隙腐蚀再钝化电位的测试	215
6.6.6	局部腐蚀的局部探针电化学测试	216
6.7	晶间腐蚀、应力腐蚀开裂和腐蚀疲劳	217
6.7.1	晶间腐蚀	217
6.7.2	应力腐蚀开裂	220
6.7.3	腐蚀疲劳	222
6.8	氢脆化和氢渗透	223
6.8.1	渗透氢的检测及定量	223
6.8.2	电化学氢渗透法	224
6.8.3	氢渗透电流的具体测试实例	227
6.9	涂层裂化的评价方法	230
6.9.1	涂层的吸水过程	230
6.9.2	涂层下腐蚀电化学的评价方法	232
6.9.3	交流阻抗法对涂装钢板裂化的评价	236
6.10	土壤腐蚀	242
6.11	微小电极、扫描电化学显微镜、液流电池	243
附录		249
附录 A	数字傅里叶积分法计算阻抗	249
附录 B	与扩散有关阻抗的推导	250
附录 C	Kelvin 法和寄生电容	255
附录 D	液膜系统的阻抗	257
附录 E	金属的氢渗透	261
附录 F	涂膜的劣化过程	277
附录 G	介质中导体感应电流和导体泄漏电流的分布	281

第 1 章 腐蚀现象和电化学

1.1 腐蚀现象

除了金、铂之类的贵金属及金属铜之外，几乎所有的金属元素都是以硫化物或氧化物的状态存在于自然界中的。这一现象表明，大部分的金属元素在硫化物或氧化物状态下，比其氧化数为 0 的金属状态下稳定。与元素（氧化数为 0）状态相比较，氧化物或硫化物状态下的稳定性是由该化合物的标准生成吉布斯自由能（ ΔG_{M0}^{\ominus} ）来判定的。可以说，这一能量值越低（负值情况下绝对值越大），其状态就越稳定，而高能量状态的金属 [纯金属的 ΔG_M^{\ominus} 在标准基准状态（一般为 298K，1bar = 0.1MPa 或是 1atm^①）下定义为 0] 也是随着时间推移自发地变化成稳定的氧化物等状态。金属的腐蚀现象是人类正在使用的金属和合金等变回更加稳定的自然状态的一种现象，想要尝试完全阻止它的发生是与自然相违背的。幸运的是，热力学表明了什么状态下是稳定的，不直接表示达到稳定状态的速度。因此，尽管金属最终还是会变回氧化物等的稳定状态，但是设计和开发出在实际使用时间范围内能发挥出最大功能的产品和合金，或是控制腐蚀环境，是我们能够做到的防腐措施。

人类使用工具的历史，以石器时代、青铜器时代、铁器时代来区分，但在日本，使用青铜器和铁器几乎是同一时代开始的。人类在长期与金属接触的过程中，非常有趣的现象是从遗址中出土的青铜器和铜剑大多数没有被腐蚀，基本保留了最原始状态，而铁器或铁剑已生锈，未保留原形。从热力学观点出发，在接近于隔绝氧气的条件下，在水还原产生的阴极反应中，金属铜保持稳定，而铁被氧化。另外，埼玉县稻荷山的用黄金镶嵌的铁剑，与黄金接触的周围，铁还有残留，这从异种金属接触腐蚀的原理上来讲也是超乎预料的。也许这是阴极过电位或者高土壤电阻等的不同所造成的。另外，现代社会几乎已经看不到昔日乡间路边变得发红的铁皮屋顶或者锈迹斑斑的汽车了，如今由于大量涌现的像新车般的汽车，还有家内外大量使用的不锈钢或是镀锌表面处理的钢板，已经变得几乎没有机会再看到腐蚀的器物了。

图 1-1 是作者 10 多年前在硫磺岛亲眼看到的腐蚀情景^[1]，假定日本或其他国家对基础设施没有恰当地维护和管理，那今后是否还会再发生这样的情景呢？

① 译者注：1bar ≈ 1atm ≈ 10⁵Pa

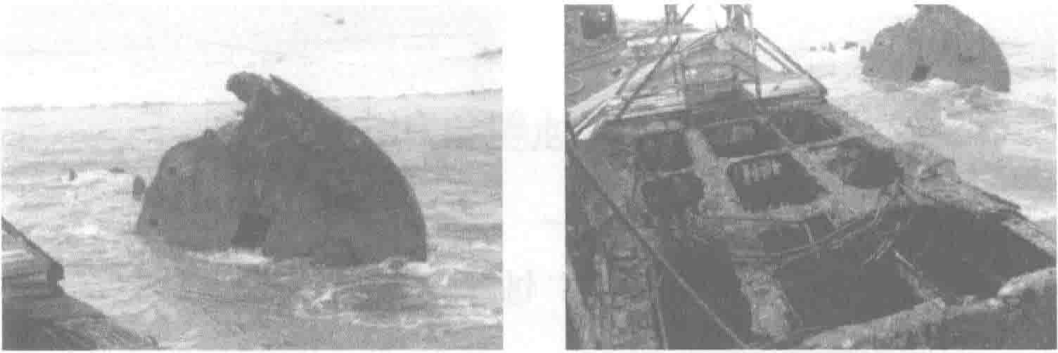


图 1-1 第二次世界大战后放置在硫磺岛的钢筋混凝土船混凝土和钢筋的腐蚀

占领了硫磺岛的美军，为了将第二次世界大战后的钢筋混凝土船搁置在海岸上，曾尝试建设一个便捷的港湾设施，但硫磺岛是火山岛，海岸隆起剧烈，因此这些港湾设施没有被使用，图中照片的景象是被废弃后闲置了近半个世纪的结果。虽说亚热带海边环境恶劣，但剥落的混凝土和严重锈蚀的钢筋这种状况也不能保证在日本的港湾设施、海湾大桥、高速公路之类上不会发生。2007 年发生在美国明尼阿波利斯的道路桥梁坍塌事故，在日本的国道和高速公路上也可能会发生。

从 20 世纪 70 年代高速增长时期开始，日本修建的高速公路、新干线、港湾等基础设施已经过去了 40 多年，正在相继老化。它们的维修、管理和更新费用也在逐步上升，已经成为维持社会安全稳定和财政负担的巨大危机。

抑制金属材料的腐蚀过程和维持材料性能这一与腐蚀做斗争的工作，不仅与节约资源、节约能源密切相关，也是保持人类长期以来努力和智慧的成果，并进一步促使人们奋勇向前的工作。

腐蚀是材料和环境相互作用引发的材料劣化现象，不单是金属氧化（溶解、氧化物等的形成）的化学反应，也包括表面性状或机械特性的劣化，还有脆化、开裂和断裂等多种表现形式。金属材料在服役中发生机械性能劣化时，通常伴随着腐蚀而产生加速劣化的现象。如应力腐蚀开裂、腐蚀疲劳、氢脆等导致的劣化现象，应力的单独作用可能不会发生劣化，但由于腐蚀作用同时进行，因此在极小的应力下或是多次重复的应力下也会导致材料破裂。在这个过程中，其作用不只体现在随着腐蚀的进行有效横截面积的减少（有效负荷应力的增加），还有随着应力增加而导致形变加速的腐蚀，或是伴随着腐蚀的溶解及氢气产生等加速机械特性的劣化，可见应力和腐蚀的相互作用而导致劣化加速是很常见的。另外，流体中的固体冲刷氧化膜或金属表面所引起的冲刷腐蚀，以及伴随着气泡的发生、破裂引发的空泡腐蚀也是机械作用和腐蚀作用相结合的结果。

这些加速现象取决于腐蚀环境（温度、溶液中离子种类和浓度、pH、氧化剂的种类和浓度等）及材料的金相组织或合金元素的种类和含量，还包括材料的热

加工过程等。在这种情况下，根据材料种类、特点及其所处的各种环境，存在多种多样的腐蚀现象和相应的防护方法。

与腐蚀相关的化学反应详述如下，多数情况下都可以作为电化学反应来理解。因此，有必要对腐蚀状况进行电化学的测量和测试，判断腐蚀状况、测定腐蚀速率、阐明腐蚀机理或研发防护方法。为此，已经应用了很多电化学测定方法，但与电解合成/提取、电镀、电池、电化学分析等在基本均匀和受控的反应场中进行电化学反应不同，腐蚀反应多是在不受控制的环境下自发进行的，因此，有些情况下，不能只通过腐蚀事故分析或实验室的再现实验来充分说明问题。

本书介绍了腐蚀反应机理的分析、用于评价环境腐蚀性和材料耐蚀性的各种电化学测试方法，以及解释了基础电化学和腐蚀反应，并总结了以电化学为测定方法的背景和其在腐蚀解析中的实际应用。

1.2 金属和化合物的稳定性和热力学

腐蚀反应是金属材料和环境之间的化学和电化学反应。在这里，我们简单回顾一下化学反应的热力学。化学热力学的基础部分可以参考有关物理化学书籍，这里主要回顾吉布斯自由能的有关概念。

化合物 A_nB 标准状态下的吉布斯自由能（标准生成吉布斯自由能）用式 (1.1) 来表示， $\Delta H_{f,A_nB}^\ominus$ 和 $\Delta S_{f,A_nB}^\ominus$ 是 A_nB 的标准生成焓和标准生成熵。

$$\Delta G_{f,A_nB}^\ominus = \Delta H_{f,A_nB}^\ominus - T\Delta S_{f,A_nB}^\ominus \quad (\text{J/mol}) \quad (1.1)$$

金属单质或稳定的气体分子（如 H_2 、 O_2 等）的标准吉布斯自由能为 0。标准吉布斯自由能通常使用标准焓和标准熵手册等文献值来计算。此外，当由一种化合物生成下一种化合物时产生的标准吉布斯自由能是由所参与的物质 ΔG_f^\ominus 来计算的。例如，从 FeO 生成 Fe_3O_4 的标准吉布斯自由能通过式 (1.2) 和式 (1.3) 计算。



$$\Delta G_{f,Fe_3O_4}^\ominus = 3\Delta G_{f,FeO}^\ominus + \frac{1}{2}\Delta G_{f,O_2}^\ominus = 3\Delta G_{f,FeO}^\ominus \quad (1.3)$$

标准吉布斯自由能为负值时，生成的化合物的吉布斯自由能比反应体系物质的吉布斯自由能低，即表示生成的化合物更稳定。

到这里为止，所有参与反应的物质都处于标准状态，但如果不在标准状态下时，生成的吉布斯自由能用式 (1.4) 表示。

$$\Delta G_{f,A} = \Delta G_{f,A}^\ominus + RT \ln \frac{a_A}{a_A^0} \quad \text{或} \quad \Delta G_{f,A} = \Delta G_{f,A}^\ominus + RT \ln \frac{P_A}{P_A^0} \quad (1.4)$$

其中, R 是摩尔气体常量; T 是热力学温度; a_A 是溶液或固体中 A 的活度; p_A 是气体中 A 的分压; a_A^\ominus 和 p_A^\ominus 分别是标准状态下的活度和分压。因为通常情况下, 标准状态下的活度为 1, 分压为 1atm, 所以多数情况下写为式 (1.5), 但需要注意, 对数内的项最初是无量纲的。

$$\Delta G_{f,A} = \Delta G_{f,A}^\ominus + RT \ln a_A \quad \text{或} \quad \Delta G_{f,A} = \Delta G_{f,A}^\ominus + RT \ln p_A \quad (1.5)$$

其次, 考虑该反应的吉布斯自由能变化。



在式 (1.6) 反应中吉布斯自由能变化 ΔG 由反应物和生成物的吉布斯自由能差来表示。

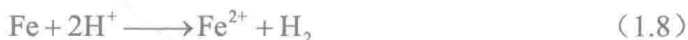
$$\Delta G = \sum \Delta G_{\text{生成物}} - \sum \Delta G_{\text{反应物}} = \{c \Delta G_{f,C} + d \Delta G_{f,D}\} - \{a \Delta G_{f,A} + b \Delta G_{f,B}\} \quad (1.7)$$

平衡状态下两者是相等的, 所以 $\Delta G = 0$, 若 $\Delta G < 0$, 由于生成物的能量低于反应物, 因此式 (1.6) 正向 (向右) 进行; 反之, 若 $\Delta G > 0$, 则反应逆向 (向左) 进行。

这里, 考虑离子的标准生成吉布斯自由能。因为无法制备出只含有一种离子 (如 Na^+) 的溶液, 通常制作含有抗衡离子的溶液 (如 Na^+ 和 Cl^- 、 K^+ 和 Cl^- 等)。即使能够求得每个离子间的标准吉布斯自由能和焓、熵的相对差, 但是也不能确定绝对值。所以, 物理化学中将 H^+ 的 $\Delta H_{f,\text{H}^+}^\ominus$ 、 $\Delta S_{f,\text{H}^+}^\ominus$ 及 $\Delta G_{f,\text{H}^+}^\ominus$ 定义为 0, 以此为基准确定各离子的值。

1.3 腐蚀反应

金属材料的腐蚀反应是金属和环境的化学反应, 是自发 (不需要加入外部能量) 进行的反应。例如, 酸性溶液中铁溶解为 Fe^{2+} 的腐蚀反应, 在全部都是标准状态的情况下, 如式 (1.8) 及式 (1.9), 由 $\Delta G^\ominus < 0$ 可见式 (1.8) 的反应是自发向右进行的。

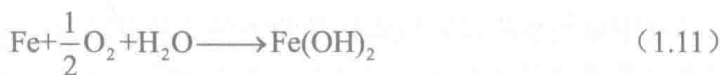


$$\Delta G^\ominus = \Delta G_{f,\text{Fe}^{2+}}^\ominus + \Delta G_{f,\text{H}_2}^\ominus - \Delta G_{f,\text{Fe}}^\ominus - 2\Delta G_{f,\text{H}^+}^\ominus = \Delta G_{f,\text{Fe}^{2+}}^\ominus = -89.1(\text{kJ/mol}) \quad (1.9)$$

另外, 非标准状态下反应的吉布斯自由能变化由式 (1.10) 表示, 根据 Fe 和 Fe^{2+} 的活度、氢气分压、氢离子浓度值的不同, ΔG 可能是正值也可能是负值。

$$\Delta G = \Delta G_{f,\text{Fe}^{2+}}^\ominus + RT \ln a_{\text{Fe}^{2+}} + RT \ln p_{\text{H}_2} - RT \ln a_{\text{Fe}} - 2RT \ln a_{\text{H}^+} \quad (1.10)$$

让我们来求解在中性水溶液中, Fe 因水溶液中的氧气作用被腐蚀, 生成氢氧化亚铁情况下的 ΔG 。



$$\begin{aligned} \Delta G &= \Delta G_{\text{f,Fe}(\text{OH})_2}^{\ominus} + RT \ln a_{\text{Fe}(\text{OH})_2} - RT \ln a_{\text{Fe}} - \frac{1}{2} RT \ln p_{\text{O}_2} - \Delta G_{\text{f,H}_2\text{O}}^{\ominus} - RT \ln a_{\text{H}_2\text{O}} \\ &= \Delta G_{\text{f,Fe}(\text{OH})_2}^{\ominus} - \Delta G_{\text{f,H}_2\text{O}}^{\ominus} - \frac{1}{2} RT \ln p_{\text{O}_2} \end{aligned} \quad (1.12)$$

其中, 固体为纯物质时活度为 1, 水是溶剂, 因此活度也等于 1。Fe(OH)₂ 和 H₂O 的标准吉布斯自由能分别是 -486.6 kJ/mol 和 -237.2 kJ/mol, 所以在 25℃ 时表示为式 (1.13), 可以看出即使氧气分压再小, 也是 ΔG < 0, 表示式 (1.11) 的反应向右进行。

$$\Delta G = -486.6 - (-237.2) - \frac{1}{2} \times 5.706 \lg p_{\text{O}_2} = -249.4 - 2.853 \lg p_{\text{O}_2} \quad (1.13)$$

式 (1.8) 和式 (1.11) 的反应究竟是如何进行的呢? 式 (1.8) 的反应可分为以下两个反应。



前者是阳极反应, 后者是阴极反应。式 (1.11) 可以分成三个反应, 分别是阳极反应、阴极反应和后续化学反应。



式 (1.8) 和式 (1.11) 的腐蚀反应进行时, 阳极反应生成的电子在阴极反应中被消耗, 不引起金属中电子过量和不足, 反应必须在正负离子电荷保持平衡的溶液中进行。另外, 由于一般金属的电子密度是非常大的, 发生阳极反应的位置(阳极位点)和阴极位点不需要相同。在这种反应位点不同的情况下, 金属中会形成从阳极位点向阴极位点的电子流动, 在溶液中通过从阳极位点向阴极位点的溶液离子(可以是参与反应的离子, 也可以是不参与反应的离子)形成净正电荷的移动。

1.4 电化学反应和电化学测试的特征

腐蚀反应是金属被环境中的氧化剂(1.3 节例子中的 H⁺、溶液中的 O₂) 氧化而自发进行的一种化学反应。那么, 为什么要将该反应作为由阳极反应和阴极反应组成的电化学反应来理解分析呢?