

● 北京大学物理化学丛书

电化学基础

楊 文 治

DIANHUA XUE
JICHU

北 京 大 学 出 版 社

电 化 学 基 础

杨文治 编著

北京大学出版社

内 容 简 介

本书结合电解工业、化学电源和金属腐蚀,从热力学和动力学两方面讨论了电解质溶液、电池的电动势、极化和超电势、电势与 pH 关系等电化学基础理论问题。写作深入浅出,并充分利用图象帮助理解,便于读者自学。

本书可作为大专院校的电化学教材,也可作为基础电化学的一般性参考资料。

电 化 学 基 础

北京大学出版社出版

(北京大学校内)

河北固安印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

850×1168 毫米 32开本 9.25印张 220千字

1982年2月第一版 1985年1月第2次印刷

印数25,001—57,000

书号 13209·40 定价: 1.40元

序 言

本书是根据作者 1964 年以来,在北京大学化学系讲授物理化学基础课的电化学部分讲义逐步发展形成的。写作的着眼点有二,即高年级学生自学为主和理论联系实际。物化教材往往不便于自学,又少联系生产实际的内容,故学生经常把物化视为一门“难”学的课程。作者有鉴于此,首先在不影响理论严格性的条件下,力求把本书写得通俗易懂,以便于自学。其次是在保持内容系统性的前提下,从实际出发,并回到生产和科学实际中去。内容选材主要根据教学大纲,涉及的问题,务求讲透,并充分利用图解的方法。许多章节还列有水平适当的综论性资料,以国内书刊为主,也兼列国外比较著名且易得的书籍,这样篇幅较增,但考虑到本书有可能作为电化学基础的一般性参考资料,这样做也许是合适的。

本书的写作方式实际上只是一种尝试,错误不妥之处在所难免,现作为北大物理化学教材的一种出版,恳切希望得到读者的批评和指正。

杨 文 治

1981 年夏于北京大学

目 录

第一章 结 言	(1)
§1-1 从氯碱工业谈起	(1)
§1-2 电化学问题	(7)
§1-3 其他电化学过程	(14)
第二章 电解质溶液	(26)
§2-1 电解质溶液的导电	(26)
§2-2 溶液导电的本质	(32)
§2-3 强电解质当量电导与离子移动速率的关系、 离子迁移数和离子淌度	(35)
§2-4 电导法的应用	(45)
§2-5 电解质溶液的平衡性质	(48)
§2-6 热力学复习(偏mol量: 化学势, 理想溶液 和非理想溶液)	(50)
§2-7 醋酸的离解平衡	(65)
§2-8 难溶电解质的溶度积	(71)
§2-9 电解质溶液平衡性质总结	(74)
第三章 电池的电动势——电化热力学	(82)
§3-1 化学能与电能的相互转化 电池的热力学(一)	(82)
§3-2 可逆的电池和可逆的电极 电池平衡电势(电动势) 的测量方法	(39)
§3-3 电池电动势与溶液浓度和温度、压力等 的关系——Nernst 公式	(99)
§3-4 电池电动势与温度的关系——电池的热力学(二)	(102)
§3-5 电池电动势测量(电势法)在各方面的应用	(105)
§3-6 电极的平衡电势 氢标	(103)
§3-7 有液体接界的电池 液接电势及其“消除”	

方法——盐桥.....	(123)
§3-8 电势法测量电解质的活度系数、 标准电动势和平衡常数.....	(128)
§3-9 pH 的意义和 pH 的电势测量法.....	(136)
§3-10 玻璃电极和其他“离子选择电极” 电势滴定.....	(141)
第四章 极化和超电势	(150)
§4-1 电极电势的本质 极化和超电势	(150)
§4-2 极化和超电势的具体讨论	(163)
§4-3 电流通过电池时电池电势的变化 蓄电池的充电和放电.....	(179)
§4-4 分解电势	(184)
§4-5 极谱法	(188)
第五章 电势~pH图	(193)
§5-1 $E \sim \text{pH}$ 图的构造.....	(194)
§5-2 $E \sim \text{pH}$ 图的应用举例.....	(208)
§5-3 电化学复习	(214)
第六章 金属的腐蚀	(221)
§6-1 金属腐蚀问题的重要意义	(221)
§6-2 为什么金属会腐蚀——金属腐蚀的热力学	(223)
§6-3 金属腐蚀的速率及其电化学机理——均匀腐蚀问题	(228)
§6-4 局部腐蚀问题	(241)
§6-5 金属的钝化现象	(249)
§6-6 金属腐蚀的防护	(253)
本章参考书目	(259)
复习题和练习题	(261)
附 录	
图 5-2-1.....	(273)
附表 1~4	(277)

第一章 绪 言

§1-1 从氯碱工业谈起

氯碱工业是大家比较熟悉的也是最为重要的电化学工业。它以食盐为原料，将其水溶液通电进行电解 (electrolysis)；这样可以同时制取氯气、氢气和烧碱 (NaOH)，这三种都是很重要的基本化工原料：氯气除可以与氢气合成盐酸和制造漂白粉外，它又是很多有机产品，如六六六、滴滴涕、聚氯乙烯、有机溶剂和中间产品的原料。烧碱则大量用于化学工业、造纸、纺织、肥皂、冶金和石油工业部门。氢气是生产高纯度硅和锗的还原剂，也是石油化工中的加氢原料。为此我们介绍电化学时首先选择氯碱工业来讨论。

我们为了使电流能够通入食盐水溶液进行电解，必须在盐溶液中插入两个“电极”，并接上直流的外电源 (图 1-1-1)。联结外电源 (+) 端的电极称为 (+) 电极，这里由石墨制成。联结外电源 (-) 端的电极称为 (-) 电极^①，这是铁丝网制成的。这种由两个金属性的导体分别插入电解质溶液 (简称电解液) 中的整个装置，工业上称为**电解槽**，实

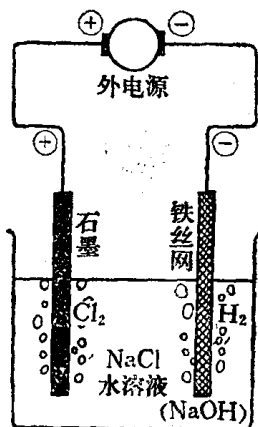
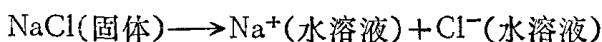


图1-1-1 NaCl 水溶液的电解：电解槽或电解池示意图

① (+) 电极是电位较高的电极；(-) 电极是电位较低的电极。设某一个位置 1 的电位 (potential) 为 φ_1 ，另一个位置 2 的电位为 φ_2 ，则位置 1 对于位置 2 的电位降 $\Delta\varphi^{1-2} = \varphi_1 - \varphi_2$ 。我们称 $\Delta\varphi^{1-2}$ 为位置 1、2 间的电压或电势 (tension; spannung)。

验室里就称作电解电池，或简称电池。这是电化学工业的核心部分，也就是电化学工业里的“反应器”。没有这样的装置，食盐水的电解就不能进行。为要使电流能够通入电解槽，外电源必须对电解槽的两极加上一定的电压（或称电势），这就是槽电压①，它使电解槽内产生一定的电场，这样电流才能通入电解槽，使食盐水溶液不断分解。

食盐是一个强电解质，在溶解过程中，NaCl 晶格中的 Na^+ 和 Cl^- 受水分子的作用直接进入溶液：



溶剂水也可理解为一个弱电解质，它的离解



极为微弱（离解常数 $K_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-14}$ ，25°C）；供电解用的食盐水基本上是饱和的，其中的主要离子是 Na^+ 和 Cl^- ， H^+ 、 OH^- 和其他可能存在的杂质离子数量是很少的。在外加电压（在溶液中）产生的电场作用下， Na^+ 将向（-）极移动， Cl^- 将向（+）极移动（称为迁移），使电流在食盐水中流通。这是电液内部发生的主要过程。电液内部没有发生电解，电解过程是在两个电极的金属/溶液界面上发生的。

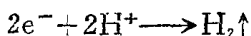
在（+）电极的石墨/溶液界面， Cl^- 在电场作用下“放电”——把电荷卸掉，变成 Cl_2 分子逸出：



上式中 e^- 表示电子。氯的“氧化状态”从（-1）价变成 0 价，这是个氧化过程，所以我们称它为阳极（anode）。相应地在（-）极的铁/溶液界面上， Na^+ 却并不能放电，倒是浓度极小的 H^+ 首先在电场作用下放电了②，形成氢分子逸出：

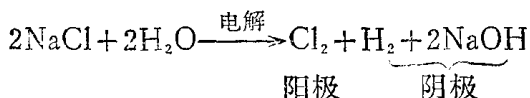
① 槽电压或电池电压（势）就是电池两极间的电位降，电场强度 $(-\partial\varphi/\partial x)$ 就是各个位置存在的电位梯度。

② 在碱性溶液中 H^+ 很少，故 H_2O 直接放电： $2\text{e}^- + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{OH}^- + \text{H}_2\uparrow$ 从热力学的角度，其效果与 H^+ 放电是一样的。在不涉及电极反应机理时，以下讨论都采用 H^+ 放电的表达式。

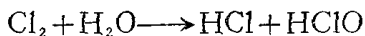


这里氢的氧化状态从 (+1) 价变成 0 价, 是个还原过程, 所以我们称它为阴极 (cathode)。由于 H^{+} 的放电, 在 (-) 极溶液部分 (阴极区), 原来水的高解平衡受到破坏, 使 OH^{-} 离子积累起来, 这样就形成了 $NaOH$ 。

以上所述, 是食盐水电解的一些主要过程, 即在电解槽中, 在一定的外电压作用下, 食盐水在电流通过时分解为氯、氢和 $NaOH$ 。



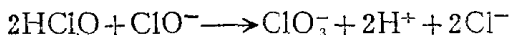
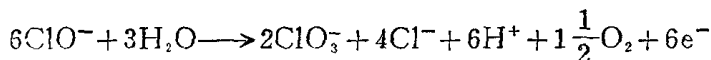
这是大家都很熟悉的情况。但在实际生产过程中, 问题并不这样简单。例如阳极产生的部分氯气将与水作用, 生成 HCl 和次氯酸:



同样, 阴极区溶液中的 H^{+} 放电后 OH^{-} 的浓度不断增加, 它将向周围扩散^①, OH^{-} 在电场作用下也将向阳极迁移^②, 这样就会增加阳极区溶液的 pH, 从而加速了上述反应。



ClO^{-} 离子可以在阳极重新氧化, 或者它本身发生歧化, 形成氯酸根 ClO_3^{-} :



这些就是电解槽中发生的“副反应”。其结果是氯和碱两种主要产品白白地浪费掉了。既消耗了电能, 又降低了“电流效率”(见下节讨论), 并使产品纯度下降。

为此工业上一般采用石棉隔膜把阳极室和阴极室隔开, 并使

① 由于浓差而引起的物质定向移动称为扩散 (diffusion); 在电场作用下荷电物质的定向移动称为迁移 (transport, migration); 由于重力或机械推动而引起的物质移动称为对流 (convection)。

阳极室液面比阴极室液面高出一定的液位差(图1-1-2)。食盐水溶液先注入阳极室,然后以一定流速通过隔膜进入阴极室。这样基本上防止了 OH^- 进入阳极室,有效地控制了上述各种副反应,因此大大提高了电流效率(一般都达95%以上),生产也得以连续进行。但是这样做时食盐的电解必然是不彻底的。一般进入阳极室的食盐溶液中 NaCl 的含量约为315克/升,离开电解槽时仍含210克/升, NaOH 只约130克/升。为此必须经过一整套的浓缩和分离等后处理过程才能获得 NaOH 产品,需要消耗很多蒸气。而这样得到的碱液(一般浓缩到30%,或更浓些)仍含有约5%的 NaCl ;如果制成“固碱”, NaCl 含量高达3%,对于有些用碱部门不能适用(如“人造丝”粘胶纤维工业及碱性蓄电池工业)。

另一种电解槽用汞作阴极(图1-1-3)。电解时阴极反应与铁阴极很不一样,此时在阴极上分解的是 Na^+ 离子而不是 H^+ ,

阴极反应: $\text{Na}^+ + \text{e}^- \longrightarrow \text{Na}(\text{汞齐})$

钠离子放电后产生的金属钠与汞形成很稀的溶液称为“钠汞齐”(sodium amalgam),其中钠的浓度一般维持在0.2~0.3%(重量),如果超过0.9%,钠汞齐在50℃就会固化,堵塞通道;另外 H^+ 的放电也会加速,使 Cl_2 不纯,甚至有引起爆炸的危险(Cl_2 中含 H_2 3.5~97%为爆炸极限)。阴极的钠汞齐靠重力自动进入“解汞室”,与水反应生成 NaOH 并放出 H_2 ,

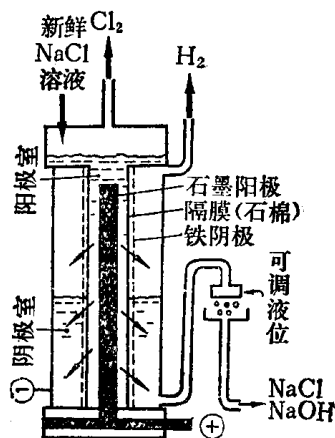
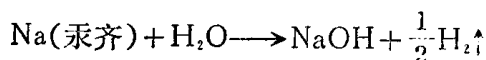


图 1-1-2 流动隔膜槽电解食盐水示意图



所以总的反应与隔膜槽完全一样。但这是分别在两个完全隔离的部分进行的。因此解汞室出来的 NaOH 是“完全”不含 NaCl ($<0.001\%$) 的, 浓度可达 45~50%, 可以不必蒸浓, 就能直接供有关部门使用, 节省了后处理工序和大量蒸气, 汞阴极法所得 NaOH 纯度很高, 除了食品工业外任何用碱部门都能使用。汞阴极法制得氯气纯度也是很高的。

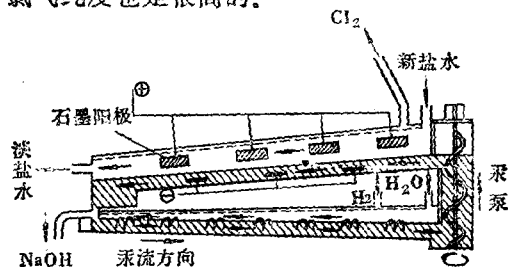


图 1-1-3 汞阴极槽电解食盐水示意图

但是事物都是一分为二的, 汞阴极槽由于需用大量的汞, 投资费用高。槽电压也较隔膜槽高, 因此电能消耗较多(增多约 30%), 但蒸气耗量则少。更大的问题是汞有毒, 会造成环境污染并危害工人健康。这个问题不易彻底解决, 因此汞阴极法的发展受到限制。

以上我们介绍了目前生产上主要使用的两种食盐水电解槽, 由于氯碱工业是产量上仅次于硫酸和化肥的重要无机化学工业, 任何节约电能、热能、或原材料, 改进工艺流程和产品质量的技术措施, 都将对国民经济产生相当的作用。因此, 虽然氯碱工业已经有了百年左右的历史, 一般说来是比较成熟的, 但是在人们长期实践的基础上, 食盐水电解的工艺总是不断有所改进, 电解槽的类型也是极为多样的。而且至今还是有重要的技术上的突破, 例如 1960 年前后出现了以表面涂薄层贵金属(铂 Pt, 铱 Ir, 或氧化钌 RuO_2) 的钛 Ti 金属代替石墨阳极的电解槽, 钛是一种重量只及铁 56%, 但强度超过铁的金属, 它占地壳总重量的 0.44%, 贮量充足, 我国的资源也很丰富。钛金属的“电化

序”虽然较(-)，但由于其表面能够形成极为致密的 TiO_2 绝缘层，所以耐腐性能极好。表面涂薄层贵金属的目的是增加导电性。这是比较理想的阳极材料。它的优点是：

寿命长——石墨阳极受 Cl_2 腐蚀，渣屑掉落，堵塞隔膜，造成短路。因此隔膜槽的寿命只几个月，一般不超过半年，维修费事。钛阳极可以用好几年，所以有时称它为**形稳阳极** (DSA, dimensionally stable anode)。

槽电压低——氯的“超电势”低(见第四章)，降低电能消耗达10%。

电流大——提高设备生产能力达50%。

所得氯的纯度较高。

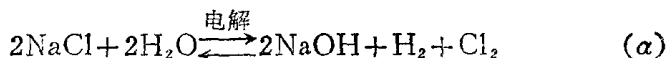
可见这是一种很有发展前途的阳极材料。我国现在也正大力发展这种用钛作阳极的新型电解槽，而且取得了很好的成绩。〔见《山东氯碱》1974，(4)；《氯碱工业》1975，(2)〕

另外用**离子交换树脂隔膜**代替石棉隔膜也是目前研究发展的重要方面。石棉隔膜只是一种机械的隔离膜，可以防止液体的自由对流，但不能阻止离子的相互扩散和迁移。离子交换树脂隔膜是用离子交换树脂压制成的隔膜。例如用(+)离子交换树脂压制成的隔膜只能允许(+)离子迁移和扩散透过，(-)离子通不过去。如果食盐电解槽中采用这种隔膜，则 Na^+ 能通过隔膜传递电流，但 Cl^- 和 OH^- 不能通过，则阴极室的 NaOH 可以达到很高的浓度，阳极室的 Cl_2 也不易分解，电流效率得以提高。这是一种比较理想的隔膜。但实际应用时要求这种隔膜既能耐强碱又能耐酸，而且要抗氯的氧化，目前只有聚四氟乙烯基的离子交换树脂有这样的特性，但价格很贵，还需要进行大量的研究改进工作。如果研制成功，食盐水电解槽的结构将引起彻底的改造，氯碱工业将提高到更新的生产水平。〔见《山东氯碱》1974，(1) 42页〕

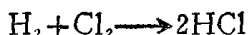
§1-2 电化学问题

上一节我们以氯碱工业为例，围绕了食盐水电解槽这一电化学的反应器，概要地介绍了食盐电解过程的基本现象、生产实际遇到的一些问题 and 研究改进的趋向。这一节我们将继续以食盐水的电解为例，作进一步的分析解剖，看看这里究竟牵涉到那些电化学方面的问题。

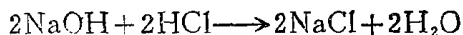
(1) 首先食盐的电解并不是一个自发的过程，



上述电解反应的逆过程〔(-) 向 (α) 反应〕才是自发的。当等量的 H_2 和 Cl_2 混合时可以发生爆炸性的反应，生成盐酸并放出大量的热，



盐酸可以和等当量的 NaOH 中和，生成食盐和水，并释放出中和热：



以上完全是自发反应。而食盐水放在那里并不会自动地分解成氯、氢和氢氧化钠。我们要利用食盐资源，取出其中的氯和钠离子，供其他部门使用，则必须外加能量才有可能。这里用的是电能。利用电能来促进化学反应是电化学领域的一个方面。

(2) 如何将电能输入到反应体系中去，使本来不能自发进行的反应，能够进行呢？这里必须利用电化学的反应器——**电解电池** (electrolytic cell) 或简称**电池**①。电池包括两组“金属/溶液”

① 我们也能利用高电压静放电的方法促进化学反应，如 $3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{O}_3$ ； $\text{N}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}$ 等等。这也是电化学的一个分支——“放电化学”。但不属于本课程范围之内。

体系，这种“金属/溶液”体系称为**电极** (electrode)①。两电极的金属部分与外电路联结，它们的溶液则必须相互沟通。对于食盐水的电解来说，这两种溶液一开始是相同的食盐溶液，电解过程中两极的溶液成份发生了改变。上一节已介绍过，为了尽量减少副反应，我们采用一种隔膜将它们隔开，但这种隔膜必须允许离子通过，使两电极通路，否则电池无法工作。故电池是由两个电极和沟通它们的电解质组成（图1-2-1）。电解质 (electrolyte) 是一种离子导体，它可以是溶液，也可以是熔盐或固态的电解质，本书只限于讨论液态的电解质溶液。

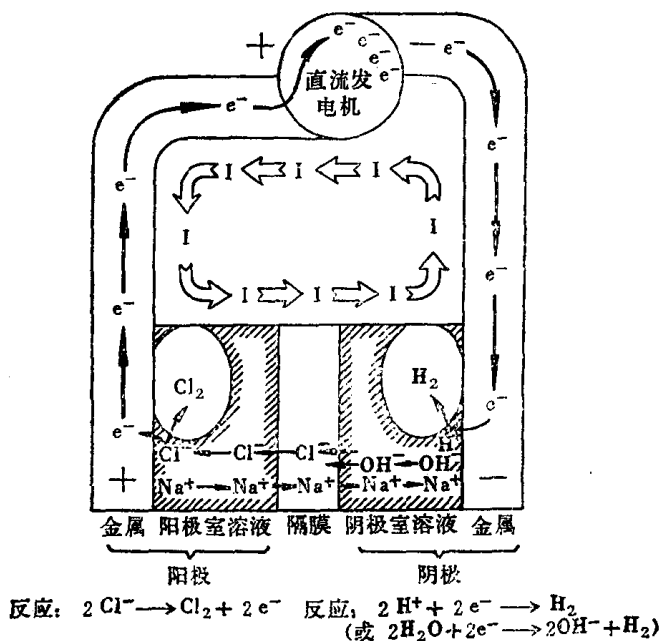


图1-2-1 电解食盐水方块示意图：⇒表示电流方向

① 习惯上我们也经常把“金属/溶液”体系的金属部分称为电极，这是不确切的。例如用得很普遍的甘汞电极和氢电极就不是单指金属部分；金属单独存在时根本起不了“电极”的作用。为此本书所称电极应包括金属和相连的电解质两个部分。

(3) 当电池工作时，电流必须在电池内部和外部流通，构成回路（图1-2-1）。所谓电流就是电荷的流动，电流的大小或电流强度是指单位时间内通过的电荷数量或“电量”。这里所说电荷应指（+）电荷。电流的方向是与（+）电荷流动的方向一致的，与（-）电荷流动的方向相反。

电池与一般回路的主要不同处是**存在着两种不同的导体**：

金属导体——可以移动的电荷是电子 e^- ，电流的方向与电子流动的方向相反。

电解质溶液导体——可以移动的电荷是（+）、（-）两种离子。电流通过时（+）、（-）两种离子向相反的方向移动。

我们大家知道，电子 e^- 一般是不能自由进入水溶液的。因此，为要使电流能在整个回路通过，必须在两个电极的金属/溶液界面处发生有电子参与的化学反应，这就是**电极反应** (electrode reaction)。作个譬喻，直流电源好象是一个“电子泵”，它从电池的一端〔（+）端〕不断汲取电子，并往另一端〔（-）端〕不断压送电子；而电极反应好象起着“接力赛跑”交界处的“接力棒”的作用。这就是电流引起化学反应的关键所在（图1-2-1）。

由于电极反应是有电子 e^- 参与的反应，这就必然引起化学物质“氧化状态” (oxidation state) 或“价” (valence) 的改变，在与电源（+）端联结的电极金属上，电子非常匮乏，因此发生反应物质的价的增加即**氧化反应**，这就是**阳极**。在与电源（-）端联结的电极金属上，电子非常充分，因此发生反应物质的价的降低即**还原反应**，这就是**阴极**。对于食盐水电解来说：

阳极反应是 Cl^- 的氧化成 Cl_2 ， $2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e^-$

阴极反应是 H^+ 或水的还原成 H_2 ， $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$

（或 $2H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^- + H_2$ ）

(4) 以上所述，是电流通过金属/溶液界面时必定会伴随发生电极反应。在这里我们可以进一步推理，从而得到一些定量的

关系：如果电流在整个回路中通过时没有在任何位置发生电荷的滞存，则当一定数量的电荷①通过电池时，电极上发生的反应必须是等当量的。无数实验事实已经证明，这一推理是符合实际情况的。这就是大家熟知的法拉第（Faraday）电解当量定律。

以食盐水电解为例，设整个回路中通过了一个当量（eq., equivalent）的电子（ 6.0221×10^{23} 个电子），已知每个电子的电荷是 0.16022×10^{-18} C，故回路中通过的电荷是

$$(0.16022 \times 10^{-18}) \times (6.0221 \times 10^{23}) = 96485 \text{ C}$$

此时阳极上将产生 1 当量的 Cl_2 ，即 35.45 克 Cl_2 ；阴极上将产生 1 当量的 H_2 ，即 1.0080 克 H_2 。

相当于 1 当量（eq）物质的电荷 96490 C 称为 1 个电化当量，这是通过无数精确实验测定的结果，是一个重要的物理常数。我们称它为 1 个 Faraday，以 F 表之，即

$$\begin{aligned} 1F &= 96490 \text{ C} \\ &= 96490/3600 = 26.80 \text{ AH} \end{aligned}$$

对于其他任何电解质的电解，Faraday 电解定律也是完全适用的。例如 $1F$ 的电量将沉淀 $\frac{63.54}{2} = 31.77$ 克 Cu；22.90 克 Na；

107.870 克 Ag；……等等。

既然电解时化学反应的量和通过的电量是有严格正比关系的，则电解反应的快慢，即反应速率与电流的大小也应严格成正比关系。故电流强度能够反映电池中反应的强度也就是生产率。

在实际生产过程中，实际所得的产量往往低于理论上应得的

① 电荷的单位是库伦（C, Coulomb）；电流（ i , current）的单位是安培（A, Ampere），即每秒钟通过的电量：

$$1\text{A} = 1\text{C/s (库伦/秒)}$$

工业上经常以安培小时（AH, Ampere-hour）代表电量

$$1\text{AH} = 60 \times 60 = 3600 \text{ C}$$

产量，这就存在着**电流效率**(ε_i , current efficiency)的问题。

$$\varepsilon_i = \frac{\text{实际产量}}{\text{理论产量}} \% \quad (1-2-1)$$

上式中的理论产量是指根据 Faraday 电解定律计算得到的产量。电流效率达不到 100% 往往是由于存在着“副反应”，或电极上存在着不只一个电极反应而引起的。我们总可以把原因找出来，并采取措施予以改进，所以一般电化学生产的电流效率都是比较高的。隔膜和汞阴极法电解食盐的电流效率都在 95~97%。

[例题 1-2-1]某氯碱厂用隔膜槽电解食盐水，每个电解槽通过电流 10,000A，问理论上每个电解槽每天能生产多少氯、氢和 NaOH？设阳极的电流效率 ε_i 为 97%，问实际上每天产氯多少？

[题解]电流是每秒钟通过的电量，故一天内每个电解槽通过的电量为：

$$10,000 \times 60 \times 60 \times 24 = 864,000,000 \text{ C (库伦)}$$

$$\text{每天通过电解槽的当量数为 } \frac{864,000,000}{96,490} = 8940$$

$$\text{理论上氯的产量} = 35.5 \times 8940 = 317,000 \text{ g} = 317 \text{ kg (公斤)}$$

$$\text{H}_2 \text{ 的产量} = 1 \times 8940 = 9 \text{ kg}$$

$$\text{NaOH 的产量} = 40 \times 8940 = 358 \text{ kg}$$

$$\text{实际上 Cl}_2 \text{ 的产量} = 317 \times 97 \% = 307 \text{ kg}$$

(5) 以上是说电流通过电池时，通过的电量与电极上发生的化学反应的定量关系，但电流之能通过电池，是在一定的电压下进行的。当外电源对电池两极所加电压低于某一数值时，电流不可能正常通过电池。这个最低电压数值称为**理论分解电压**，它是随电极反应不同而不同的。对于隔膜槽，阴极发生的是 H^+ 的放电，而汞阴极槽的阴极上发生的是 Na^+ 的放电，相应的理论分解电压分别为 2.17V 和 3.14V。