

地下设施的 腐蚀与防护

孙慧珍 胡士信 廖宇平 / 编著

科学出版社

T 196
S-399

地下设施的腐蚀与防护

孙慧珍 胡士信 廖宇平 编著

江苏工业学院图书馆
藏书章

科学出版社

2001

内 容 简 介

本书分3篇。第1篇阐述地下设施的腐蚀原理、腐蚀种类及所处的环境条件,常用金属材料的地下腐蚀和产生腐蚀的原因。第2篇介绍阴极保护原理和阴极保护方法的运用实践。第3篇论述地下设施防腐涂料种类、性能,施工方法,技术要领以及涂层质量评定标准,性能检测和常用检测仪器。

本书可供从事地下管道、电缆工程、地下设施防腐技术人员,油气田地下设施防腐工人及大专院校有关专业师生阅读和参考。

图书在版编目(CIP)数据

地下设施的腐蚀与防护/孙慧珍 胡士信 廖宇平编著.北京:科学出版社,2001.5

ISBN 7-03-009489-1

I.地… II.①孙…②胡…③廖… III.地下工程-设备-防腐 IV.TU94

中国版本图书馆CIP数据核字(2001)第19038号

科学出版社 出版

北京东黄城根北街16号
邮政编码:100717

陈海印刷厂 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2001年5月第 一 版 开本:787×1092 1/16
2001年5月第一次印刷 印张:16 1/4 *
印数:1—1 500 字数:375 000

定价:35.00 元

目 录

第 1 篇 地下设施的腐蚀

第 1 章 电化学与腐蚀电化学	(1)
1.1 自由反应焓与电动势	(1)
1.2 电化学电池、电池电压、半电池	(1)
1.3 能斯特方程	(3)
1.4 电极电位、电位序、电化学位	(4)
1.5 气体参与的电极反应	(6)
1.6 金属和电解质之间的单电极过程 (第一类电极)	(6)
1.7 第二类电极	(7)
1.8 多电极、混合电位	(8)
1.9 电极反应动力学	(8)
1.10 腐蚀过程动力学	(14)
第 2 章 地下设施的土壤环境	(19)
2.1 我国主要土壤类型及其分布规律	(19)
2.2 我国土壤的物理性质	(22)
2.3 我国土壤的电化学性质	(26)
第 3 章 常用金属材料的地下腐蚀	(31)
3.1 材料腐蚀试验点所在地土壤的主要性质	(31)
3.2 碳钢管在各类土壤中的腐蚀状况及其与土壤性质的关系	(35)
3.3 不锈钢在土壤中的腐蚀与土壤性质	(45)
第 4 章 地下长输管道的腐蚀	(47)
4.1 自然腐蚀	(47)
4.2 微生物腐蚀	(63)

第 2 篇 阴极保护理论与实践

第 5 章 腐蚀电化学基本概念	(65)
5.1 电极电位	(65)
5.2 $E-pH$ 图	(67)
5.3 腐蚀原电池	(70)
5.4 极化和去极化作用	(71)
第 6 章 阴极保护	(73)
6.1 阴极保护简史	(73)
6.2 阴极保护原理	(74)
6.3 阴极保护方法	(74)
6.4 阴极保护参数	(76)

6.5	阴极保护准则	(79)
6.6	阴极保护管道应具备的条件及附属设施	(82)
第 7 章	强制电流法阴极保护	(86)
7.1	强制电流阴极保护的工艺计算	(86)
7.2	强制电流法阴极保护系统的设计	(95)
第 8 章	牺牲阳极法阴极保护	(112)
8.1	牺牲阳极材料	(112)
8.2	牺牲阳极的设计	(118)
8.3	牺牲阳极的施工	(122)
8.4	牺牲阳极的测试与管理	(123)
8.5	牺牲阳极的特殊应用	(124)
第 9 章	杂散电流的腐蚀与防护	(126)
9.1	概述	(126)
9.2	杂散电流的防护	(130)
9.3	排流保护的设计	(133)
9.4	排流效果的评定	(141)
9.5	杂散电流的勘测	(142)
第 10 章	钢质储罐的腐蚀与防护	(146)
10.1	概述	(146)
10.2	钢质储罐的腐蚀	(147)
10.3	钢质储罐的防蚀措施	(151)
10.4	储罐的接地	(161)
10.5	站内区域性阴极保护应用实例	(3165)
第 11 章	阴极保护参数的测量	(168)
11.1	强制电流参数	(168)
11.2	牺牲阳极参数测试	(174)
11.3	管道绝缘参数	(175)
11.4	储罐底中心电位测试	(178)

第 3 篇 涂层防理论与实践

第 12 章	涂层防腐的意义、涂层选用原则及涂层材料研究发展趋势	(179)
12.1	涂层防腐的意义	(179)
12.2	涂料的组成及涂层的基本分类	(180)
12.3	选用涂层的原则	(183)
12.4	涂层材料研究发展趋势	(185)
第 13 章	地下设施常用液态涂料的种类、性能及施工特点	(188)
13.1	常用液态涂料的种类、性能特点	(188)
13.2	生漆和漆酚树脂漆	(189)
13.3	酚醛树脂涂料	(190)
13.4	沥青漆	(192)
13.5	乙烯树脂涂料	(194)
13.6	过氯乙烯涂料	(197)

13.7	环氧树脂防腐涂料	(197)
13.8	聚氨酯涂料	(204)
13.9	其他涂料	(208)
第 14 章	地下管道常用防腐层的种类、性能及施工要求	(213)
14.1	石油沥青防腐层	(213)
14.2	煤焦油瓷漆防腐层	(216)
14.3	熔结环氧粉末防腐层	(220)
14.4	聚烯烃防腐层	(223)
14.5	聚乙烯胶带防腐层	(227)
14.6	环氧煤沥青防腐层	(229)
14.7	其他防腐层	(231)
第 15 章	涂层施工	(237)
15.1	基材表面状况与表面处理	(237)
15.2	常用涂装方法和设备	(239)
15.3	管道防腐层施工方法和设备	(242)
第 16 章	涂层质量评定标准、性能检测及常用检测仪器	(246)
16.1	涂层质量检测方法	(246)
16.2	防腐层质量通用评定项目	(247)
16.3	管道防腐层的质量评定标准	(250)
16.4	防腐层的质量检验	(252)

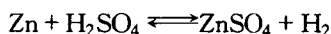
第 1 篇 地下设施的腐蚀

第 1 章 电化学与腐蚀电化学

地下设施的腐蚀属于电化学腐蚀。因为地下土壤都含有水分，含水范围在 0.2% 左右（沙漠土壤）到 35% 上下（渍水土壤），同时土壤水分中又溶解了各种离子，形成土壤溶液，土壤固体颗粒本身也带有电荷，可以把土壤看成一个多相电解质。因此，地下金属设施在土壤中必然遭受电化学腐蚀。电化学与腐蚀电化学的知识对理解地下设施的腐蚀与防护是非常重要的。

1.1 自由反应焓与电动势

设化学反应



当反应可逆进行时，体系作最大功 $A_{\max}$ ，这包括了体积功 $p\Delta V$ 与电功 A_E ，即

$$-A_{\max} = A_E + p\Delta V$$

根据有关的热力学公式，自由反应焓 $\Delta G = A_{\max} + p\Delta V$

$$-\Delta G = -(A_{\max} + p\Delta V) = -A_{\max} - p\Delta V = A_E + p\Delta V - p\Delta V = A_E$$

即可逆过程中所做电功等于自由焓的减少。自然，人们也可以把可逆的电功给予反应体系，而电能等于电压与电量之积，则

$$\Delta G = zFE \quad (1-1)$$

电子传递数 z ，为当量电荷 $F = 96\,500\text{ C}$ 的倍数， E 即称为电动势。

电动势 E 跟自由反应焓一样，也有正负号，当反应自发进行时为负号，不能自发进行时为正号。

1.2 电化学电池、电池电压、半电池

在一个适当的装置中，化学反应能够通过电子交换自发进行，并且能够做电功，产生电压。所测定的电压叫做电池电压 U 。

$$U = -E \quad (1-2)$$

这种在反应成分之间进行电子传递的化学反应称为电化学反应，则有

$$E = \frac{\Delta G}{zF} = -U \quad (1-3)$$

电子转移就意味着反应成分的氧化和还原，供给电子的反应物发生氧化，称电子供体，接受电子的反应物被还原，称电子受体，氧化-还原反应总是共同存在，一个物质

被氧化，另一个物质就被还原。

使化学反应在其中通过电子交换做电功的装置，叫做电化学电池或伽伐尼电池；通过加入电能使化学反应按相反方向进行的装置，称为第二类电池或蓄电池。在这种装置中，在完全可逆的条件下， $\Delta G = zF \cdot U_a$ ， U_a 为使自发反应倒转所加的电压。

如果氧化反应和还原反应不仅同时，而且在同一地点发生，则不会出现电子向外传递，而是电子直接从还原剂向氧化剂转移。如一个锌棒浸在硫酸铜溶液中，铜的沉淀和锌的溶解同时在一地点进行，即恰好在锌棒上。但如果应用一个研究装置，使氧化还原反应在空间上分开，也同样会出现电子转移。

两个分开进行的氧化还原的过程如果仅用导线连接，由于电的斥力与引力作用，过程很快停止。如果在两个溶液之间再提供一个导电性液体化合物，那么就有电流出现。流体化合物必须尽可能阻止两种电解质的混合，否则会引起从离子到离子的电子直接转移，不能形成电流。含有这种导电液体化合物的装置就叫盐桥，它有多种形式。图 1-1 所示装置，为把两个过程分开并使电流产生的电化学电池，一般也以它的发明者的名字命名为伽伐尼电池。这种电池的最著名例子就是丹聂耳电池，即铜电极浸在硫酸铜溶液中，锌电极浸在硫酸锌溶液中，用氯化钾溶液制成的盐桥连接，当把两种金属连接时，电路闭合，电流流动，出现下面的简单过程：

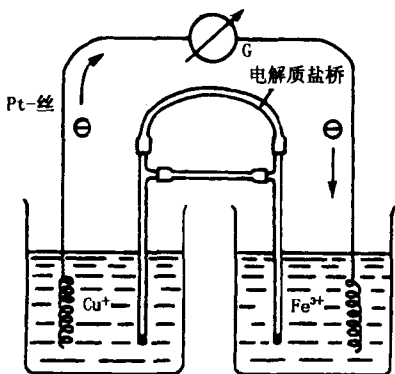
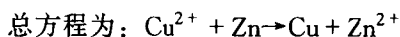
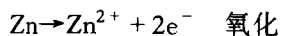
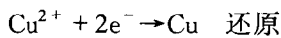


图 1-1 伽伐尼电池

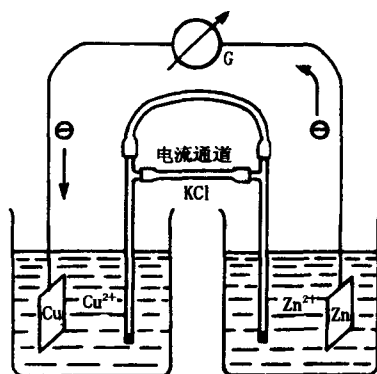


图 1-2 丹聂耳电池

电子从锌流向铜，锌有给出电子的巨大倾向，铜通过还原反应接收电子，锌这边的电子压力比铜这边大得多，这就形成了电压或者叫电位差，电位差使导电化合物中产生电流。电池的负极是电子过剩的锌极，当电流流过时，锌极被氧化进入溶液，它（和所有在电化学电池中负极）被称作阳极，而铜极被称作阴极。在电解池中，正极是阳极，在那里发生氧化，负极是阴极，出现还原过程。

电化学电池的表示方法如下：



单斜线表示流体相与固体电极接界。//表示两种不同组成液体彼此接界，在接界位

置也出现电位差（扩散电位）。当一个相中存在多种物质时，标明有关物质，并用逗号分开。

硫酸铜溶液跟浸入的铜电极，硫酸锌溶液跟锌电极，均称为半电池，它们结合起来就成了电化学电池，有时半电池也叫做单电极。

一个半电池并不是固定跟某一半电池结合，而是可以有多种结合的可能性，只要满足电化学电池的条件。各种半电池或电极及所属的电极反应可列成表 1-1。

表 1-1 各类电极及其反应

组成	例子	反应
1. 金属/金属离子	Cu/Cu ²⁺	$\text{Cu} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$
2. 金属/难溶盐（或氧化物），阴离子	Hg/Hg ₂ Cl ₂ , Cl ⁻	$2\text{Hg} + 2\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\text{e}^-$
3. 惰性电极/非金属，阴离子	Pt/I ₂ , I ⁻	$2\text{I}^- \rightleftharpoons \text{I}_2 + 2\text{e}^-$
4. 惰性电极/不同价离子	Pt/Fe ²⁺ , Fe ³⁺	$\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + \text{e}^-$
5. 惰性电极/气体，离子	Pt/H ₂ , H ⁺	$\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$
	Pt/Cl ₂ , Cl ⁻	$2\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{Cl}_2 + 2\text{e}^-$

电池电压的测定一般用补偿法，直流电压补偿可精确测定至 1μV 甚至更小，重现性在 ±5μV。

1.3 能斯特方程

如果一个化学反应可以分为电子接受与给予过程，并且两个过程分开来在两个适当的电极上可逆地进行，人们立即可以按式 (1-3)，从电池电压得到在选定条件下的自由反应焓。

如热力学标准量一样，定义一个虚拟的参比状态，在标准条件下，可直接测定电池电压。也可以通过外推或计算，考虑对理想状态的偏离获得标准电池电压，从热力学的有关公式，得到自由反应焓和反应成分的活度之间的热力学关系：

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{\Pi a_E}{\Pi a_A} \quad (1-4)$$

Πa_A 是反应物的活度积， Πa_E 为反应产物的活度积。当所有反应成分的活度都是 1 时，可以得到自由标准反应焓。

在伽伐尼电池中的反应可逆进行时， $\Delta G = zFE$ ， $\Delta G^0 = zFE^0$ 。

则得到

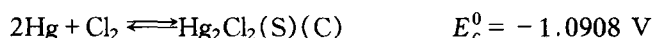
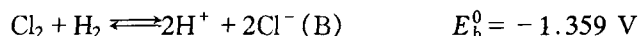
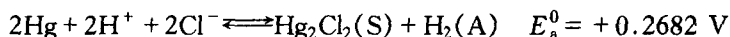
$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{\Pi a_E}{\Pi a_A} \quad (1-5)$$

这就是有名的能斯特方程，它对电化学热力学，部分地对电化学动力学有重大意义。

我们测定不同浓度的电池电压，并外推到 $C=0$ 处，使其活度系数是 1，则我们可以应用能斯特方程，得到 E^0 和 G^0 ，并可从此得到电池反应的平衡常数，我们测定不同温度的 E^0 ，则可得到反应熵和反应焓。

1.4 电极电位、电位序、电化学位

如果把有一个共同电极过程的两个电池结合起来，我们可以计算新反应的反应焓和其他热力学量，如：

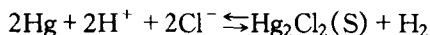


其共同过程是氢的解离 $\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ 。

通过简单的加法，我们就得到反应 (C) 的标准电动势。

用类似的方法，根据能斯特的提议，我们可以指示单个电极电位。可以设想把每个电极过程与氢解离的电极过程 $\text{H}_2 = 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ （其标准电极电位在所有温度下都定义为 0）结合，如把 $2\text{Hg} + 2\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{S}) + 2\text{e}^-$

跟氢解离的电极过程 $\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ 结合起来，即得到



该电池反应的电动势 $E_a^0 = +0.2682 \text{ V}$

则半电池的标准电极电位 $\epsilon^0 = +0.2682 \text{ V}$

正符号表示 $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{S})$ 电极在电池 $(\text{Pt})\text{H}_2/\text{HCl}(\text{aq})$, $\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{S})/\text{Hg}$ 中是正极，其物理意义是该过程的方向不能从左到右自发进行，而是相反。实际上电极反应既不向一个方向也不向另一个方向单独地进行。因为在电极和电解质之间立即形成一个电位差，当电子不流动时，这个电位差阻止了进一步的转换，单个电极电位实际上是在电极和电解质两相之间的电位差，准确地应该称作电化学位，一般用 ϵ 表示。从 ϵ 这个量及能斯特提议的规定 $\epsilon_H^0 = 0$ ，计算热力学值 ΔG , ΔH , ΔS 。实际上这种计算并不是跟单个电极过程相联系，而是跟氢解离过程有关。

例如：过程 $\text{Zn} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$ 的标准电化学位指示值为 $\epsilon^0 = -0.762 \text{ V}$ ，实际上是计算过程 $\text{Zn} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + \text{H}_2$ 的自由标准焓，即 $\epsilon^0 \cdot 2F = \Delta G^0$ 。

负符号相应于电池的负极，就是说在标准条件下，上述过程自发地从左向右进行。银电极的标准电化学位 +0.799 V 是可以知道的。在 $\text{Ag}/\text{Ag}^+ // \text{H}^+ \text{H}_2(\text{Pt})$ 电池中，银在标准条件下是正极，反应从右向左自发进行。锌从溶液中代换氢离子，氢转换银，锌比氢贱，银比氢贵。

我们把金属按其标准电化学位 ϵ^0 值上升的次序排列，得到有名的电位序，最上部是贱金属，给出电子的倾向大。在氢的稍上部是常用金属，特别是铁，在氢下面是贵金属，铜、银、金。在电位序中的位置对腐蚀有意义，卤素有接受电子的强烈倾向，也就是氧化其他物质，因此给电极予正电位。当然原理上每一个电子接受过程，每一个氧化还原过程，都可以跟氢电极相比较，由此得到这个反应的标准电化学位。表 1-2 列出了半电池的电位序。

表 1-2 半电池的电位序

电极	(ϵ^0) V	电极	(ϵ^0) V	电极	(ϵ^0) V
Li/Li ⁺	-3.01	Fe/Fe ²⁺	-0.44	Hg/Hg ²⁺	+0.798
Rb/Rb ⁺	-2.98	Cd/Cd ²⁺	-0.402	Ag/Ag ⁺	+0.799
Cs/Cs ⁺	-2.92	In/In ²⁺	-0.336	Au/Au ³⁺	+1.42
K/K ⁺	-2.92	Tl/Tl ⁺	-0.335	Pt (Se) /Se ²⁻	-0.78
Ba/Ba ²⁺	-2.92	Co/Co ²⁺	-0.27	Pt (S) /S ²⁻	-0.51
Sr/Sr ²⁺	-2.89	Ni/Ni ²⁺	-0.23	Pt (O ₂) /OH ⁻	+0.401
Ca/Ca ²⁺	-2.84	In/In ⁺	-0.203	Pt (I ₂) /I ⁻	+0.536
Na/Na ⁺	-2.713	Sn/Sn ²⁺	-0.140	Pt (Br ₂) /Br ⁻	+1.066
Mg/Mg ²⁺	-2.38	Pb/Pb ²⁺	-0.126	Pt (Cl ₂) /Cl ⁻	+1.358
Be/Be ²⁺	-1.70	Cu/Cu ²⁺	+0.34	Pt (F ₂) /F ⁻	+2.85
Al/Al ³⁺	-1.66	Cu/Cu ⁺	+0.52		
Zn/Zn ²⁺	-0.761	Te/Te ⁴⁺	+0.56		

标准电化学电位实验上，只有在无迁移的电池中才能精确测定，否则扩散电位会使测定值不肯定，因此不少电极的标准电化学电位，并不是通过直接测定，而是通过外推及与其他电极组合起来计算而得。

一般电池的电动势代表了两个电极反应的电化学电位的总和。在结合两个电极反应时，要考虑符号问题，即

$$E = \epsilon_1 + (-\epsilon_2) \quad (1-6a)$$

$$E^0 = \epsilon_1^0 + (-\epsilon_2^0) \quad (1-6b)$$

我们测得电池电压，并从电极符号判断反应方向， $E < 0$ 时，反应自发进行。

对单个电极考虑，根据化学热力学原理，当不带电的粒子在两相中处于平衡时，其化学位相等。

$$\text{即} \quad \mu_A^I = \mu_A^{II}$$

对于带电粒子，如银离子，无论在金属中还是在溶液中，除了化学位以外，还有因电荷引起的电位，用 φ_J 来表示，金属相中用 φ_J^{II} 表示，溶液内部用 φ_J^I 来表示，显然在有关离子平衡时，

$$\mu_J^I + z_J F \varphi_J^I = \mu_J^{II} + z_J F \varphi_J^{II} \quad (1-7)$$

化学位和电位的总和，称为电化学位，用符号 $\bar{\mu}$ 表示，

$$\bar{\mu}_J \equiv \mu_J + z_J F \varphi_J \quad (1-8)$$

J 种带电粒子在两相 I 和 II 中的平衡条件为：

$$\bar{\mu}_J^I = \bar{\mu}_J^{II} \quad (1-9)$$

虽然离子电荷从无限远处进入溶液或金属内部，所必须做的功（即内电位 φ ），是无法测量的，但我们可以给予它的差，即电化学电位一个公式：

$$\varphi_J^{II} - \varphi_J^I = \epsilon_J \quad (1-10)$$

根据热力学 $\mu_J = \mu_J^0 + RT \ln a_J$

最后从平衡条件得到公式：

$$\epsilon_J = \epsilon_J^0 + \frac{RT}{z_J F} \ln \frac{a_J^I}{a_J^{II}} \quad (1-11)$$

由此可见,从平衡条件得到的能斯特方程跟前面对单个电极得到的完全类似。 ϵ_j 的符号跟电极类型有关。

1.5 气体参与的电极反应

最重要的气体电极是氢电极,其标准电化学电位由能斯特提议作为单个电极电位的参比点,并指定标准氢电极在所有温度下的电位都为 0。氢电极大约 10 至 15 min 建立平衡,虽然一系列的分过程快速进行,但控制电位的平衡建立很缓慢,微小的电流就会扰动平衡,引起测定误差。现在实际应用中,氢电极已为其他参比电极所代替。一是用气体操作麻烦,二是电极的平衡与建立平衡,对电流、氧化物质、还原物质及电极毒化很敏感。

氧电极和氢电极有类似的意义,用铂 (Pt) 做电流供给载体的氧电极不可逆,且不能精确地遵循能斯特方程,由热力学数学推导的标准电位在实验上得不到。

1.6 金属和电解质之间的单电极过程 (第一类电极)

前面讨论的电极过程中,电极材料只起电子传递作用或起催化加速作用,本身并不参与电极过程,下面我们讨论金属参与电池反应或单电极反应,并且很方便地用作电极材料,当金属和它的离子在溶液中建立平衡,即



我们称为简单金属电极,按能斯特方程,其平衡电位

$$\epsilon = \epsilon^0 + \frac{RT}{zF} \ln a_{\text{Me}^{z+}} \quad (1-13)$$

因此,金属的电化学电位愈大 (正),其离子活度愈大。一个金属的标准电位是正的,按电位序比氢贵,在低离子活度时变成贱金属。

虽然总反应很简单,但简单金属电极的动力学很复杂,因为它们跟随了一系列单个步骤,直到今天都不完全清楚。在每一个情况下都表现为复相反应,因此扩散现象实际上会影响总过程。

控制电位过程是由金属离子转移到溶液或熔融体中,称这样的电极为第一类电极。作为电子导体的不仅有金属而且还有氧化物;作为电极材料的金属可以是固体,也可以是液体。

当两个溶液接界时会出现扩散电位。我们只能测定总电位,不能测定单个电位跃。当用盐桥时,出现双向液接, $\epsilon_{d_1} - \epsilon_{d_2} < \epsilon_d$, 其大小跟所接触溶液的单个离子活度有关,它们和扩散电位一样是难以计算的。

在两个金属组成的合金中,电位是由贱金属决定的。

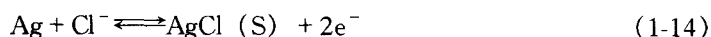
合金成分的活度与纯金属有关 ($X_{\text{Me}} = 1$, $f_{\text{Me}} = 1$),合金中金属的活度对冶金过程和这种合金的腐蚀行为有重要意义。金属在非水介质 (如有机溶剂) 中的电位序和在含水介质中明显不同,标准氢电极在每一种介质中都有一个不同的值。

已经证明,很少有金属在其离子溶液中的电化学电位 (直至较低的浓度) 精确遵循

能斯特方程，最好的是水银和银，在较低浓度时，其平衡电位 ϵ 仍符合能斯特方程。铜、铊、镉、锌至少在高浓度时，其电极电位符合理论值。而许多很贱的金属（Al、Mg），还有铁，并不遵循能斯特方程，其电极电位很少或完全不随它的浓度而变化，这部分原因在于它被钝化膜所覆盖，或者作为多电极起作用。

1.7 第二类电极

在一个电极上，除了金属和溶解离子外，还有相应金属的难溶盐参与电极平衡，这样的电极叫第二类电极，除甘汞电极（ $2\text{Hg} + 2\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{Hg}_2\text{Cl}_2 (\text{S}) + 2\text{e}^-$ ）外，还有银-卤化银电极，其电极反应为：



能斯特方程为：

$$\epsilon_{\text{AgCl}} = \epsilon_{\text{AgCl}}^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-} \quad (1-15)$$

当溶液因有 AgCl 固体而饱和时， Cl^- 浓度决定于溶度积，一定温度时为一固定值，这类电极反应的通用方程为：



$$\epsilon_{\text{MeA}_z} = \epsilon_{\text{MeA}_z}^0 - \frac{RT}{zF} \ln a_{\text{A}^-}^z = \epsilon_{\text{MeA}_z}^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{A}^-} \quad (1-17)$$

随着阴离子浓度的上升，电极电位变负。由银和汞构成的第二类电极很适于用来作参比电极，它们有很好的重现性和恒定的电极电位，在通过微小电流时（ $\leq 10^{-6}\text{A}$ ），电位波动不超过 $\pm 0.5\text{mV}$ ，它们在不同温度下的电极电位已被精确测定，表 1-3 为一系列参比电极的电极电位，图 1-3 为最重要的参比电极的标准电极电位的图解表示。由这些图表，各个参比电极之间的电位可以换算，其换算公式为：

$$\epsilon_{\text{H}}^{\text{X}} = \epsilon_{\text{B}}^{\text{X}} + \epsilon_{\text{H}}^{\text{B}} \quad (1-18)$$

表 1-3 参比电极的电极电位

电 极	ϵ (25°C), V
Hg/Hg ₂ Cl ₂ (S), KCl ges	0.2410
Hg/Hg ₂ Cl ₂ (S), n/1 KCl	0.2801
Hg/Hg ₂ Cl ₂ (S), n/10 KCl	0.3337
Ag/AgCl (S), KCl ges	0.197
Ag/AgCl (S), n/1 KCl	0.236
Ag/AgCl (S), n/10 KCl	0.2895
Hg/HgO (S), n/10 NaOH	0.165
Hg/Hg ₂ SO ₄ (S), m/1 H ₂ SO ₄	0.6739
Ag/Ag ₂ SO ₄ (S), m/1 H ₂ SO ₄	0.7162

如 Cu/Cu²⁺ 电极对饱和甘汞电极测得电位为 $\epsilon_{\text{B}}^{\text{X}} = 98 \text{ mV}$ ，那么 Cu/Cu²⁺ 电极对氢电极的电位为 $\epsilon_{\text{H}}^{\text{X}} = 98 + 241 = 339 \text{ mV}$ 。不同温度下测得的电极电位不同，下面为一些参比电极的温度函数：

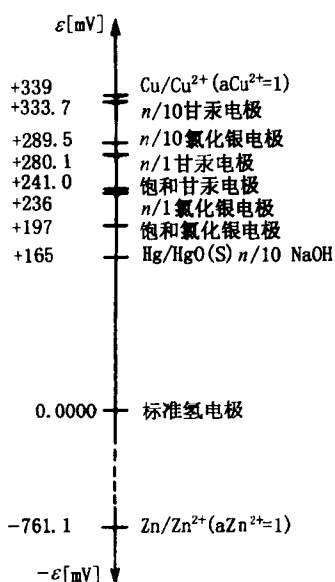


图 1-3 参比电极标准电极电位的图解表示

$$\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2 (\text{S}), \text{KCl ges.} \quad \epsilon = 0.2410 - 6.61 \times 10^{-4} (\theta - 25) - 1.75 \times 10^{-6} (\theta - 25)^2$$

$$\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2 (\text{S}), \text{KCl (1 } n) \quad \epsilon = 0.2801 - 2.75 \times 10^{-4} (\theta - 25) - 2.50 \times 10^{-6} (\theta - 25)^2$$

$$\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2 (\text{S}), \text{KCl (0.1 } n) \quad \epsilon = 0.3337 - 8.75 \times 10^{-5} (\theta - 25) - 3 \times 10^{-6} (\theta - 25)^2$$

$$\text{Ag}/\text{AgCl} (\text{S}), \text{KCl (0.1 } n) \quad \epsilon = 0.2224 - 6.45 \times 10^{-4} (\theta - 25) - 3.28 \times 10^{-6} (\theta - 25)^2$$

甘汞电极在 50℃ 以上不能应用，因为它不按 $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{Hg} + \text{HgCl}_2$ 式的比例进行反应。

第二类电极的电极电位取决于阴离子活度，第一类电极则取决于电极材料的阳离子活度。对于贱金属，常常不存在 ϵ 和 a 之间的能斯特方程的相应依赖性，因为电极是作为多电极起作用，在这种情况下，人们可以利用所谓的第三类电极，即其电极电位只与最难溶的金属离子的活度有关，而所有其他反应成分都处于钝态或液相中。

1.8 多电极、混合电位

以上我们讨论了只有一个过程发生电子交换的第一至第三类电极，这一个过程单独地决定电极电位。在所有其他电子交换过程都极缓慢地进行时，就出现这种情况，那么这一过程决定电位差，我们称这为简单电极。但是在由贱金属构成的金属电极的情况下，首先在酸性溶液中，除了 $\text{Me} \rightleftharpoons \text{Me}^{z+} + ze^-$ 这一过程外，还有 $2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2 + 2e^-$ 这一过程，这两个过程共同决定了金属/溶液间的电位，称这样的电极为二元电极，其电极电位位于上面两个过程之间。一般来讲，一个电极的电位受多个电极过程影响，则称为多元电极。在金属腐蚀情况下，出现两个过程，因此在这里出现混合电位，即混合电极电位。这就可以评价，两个过程中哪一个决定腐蚀速度。用金属混合相作为电极材料，假定由两种成分构成的合金置于溶液中，两种金属的离子都存在，两种金属建立平衡，则两种成分的电极电位必定相等。

在一个均一的金属混合相中，实际上仅仅是处于平衡的贱金属控制电位，自然两者的标准电极电位应有足够的差异。

1.9 电极反应动力学

经过长期研究，电化学家发现，对电极反应动力学的研究，最有利的一点是总反应速度可通过电流强度来精确地测定^[1]。

电极动力学讨论，在两相界面上进行的复相电化学反应的机制与时间变化。由于一个相是电极—电子导体，另一个相是电解质导体，因此不是化学位，而是电化学位

($\Delta\bar{\mu}$) 进入所进行反应的速度项。

$$v = \frac{\Delta\bar{\mu}}{R_w}, \quad R_w \text{ 为反应电阻} \quad (1-19)$$

通过相界面流动电流的量（相应于法拉第定律），可以被看作反应速度的量度，因此这一方法，就有可能很精确地测定总反应的速度。从上式可以看出，电极和电解质之间的反应速度也取决于内电位之差，即电极电位。人们可以通过外电压的改变（加速或延迟）而影响电极电位。在 Poggendorffschen 补偿法中，通过一个与电极电位等量的反电位，两者形成的电池的总电流强度及总反应速度等于零。电流流过时在电极上进行的过程机制对技术电化学的许多领域（如在腐蚀、燃料电池及电化学分析）有实际意义。

1.9.1 双电层

用一个适当的外电路的帮助，施加一个正弦交流电，通过电极的相界面，那么相界面就像一个由电容 C_d 和复相电阻 Z_f 组成的平行电路。

Z_f 称法拉第阻抗， i_f 相应于特定的法拉第传递电流，在外电路中可测定的总电流密度 i ，由这个传递电流密度 i_f 和充电电流密度 i_c 两部分组成， i_c 代表了在相界面形成的双电层电容的充放电电流，即

$$i = i_f + i_c \quad (1-20)$$

双电层的结构显著影响电化学反应的进行，因此需要考虑这个结构的有关特征。

当两个电导相接触时，电极-溶液相界面的两边形成两层符号相反的带电体，即电化学双电层^[2]。由于双电层的存在，在两相之间形成一个电位差。

当人们通过一个电压补偿两相之间的电位差时，得到了电荷零点，命名相应的电化学电位（例如对标准氢电极测定）为零电荷电位。双电层的结构与紧靠相界面附近的二极层有关。金属侧出现在金属表面，正的金属离子的电荷重心并不完全与电子壳的电荷重心一致。溶液一侧提供了极性粒子在相界面吸附的一份贡献。

双电层在溶液一侧有一个深入到它内部的结构，因相反带电的两层的静电吸引力，

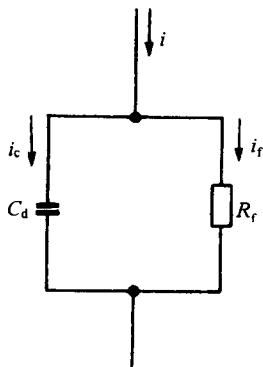


图 1-4 相界面的等效电路图

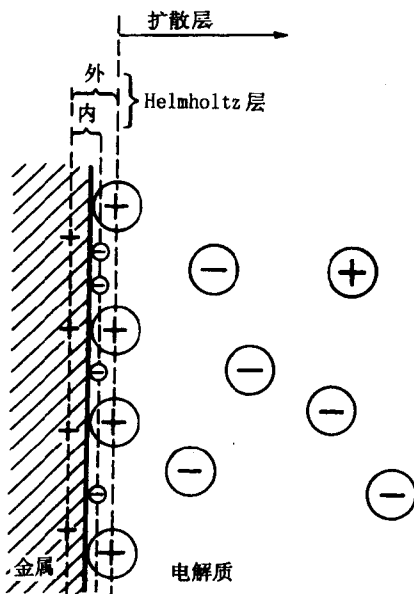


图 1-5 电化学双电层的结构

导致相界面和溶液内部之间的浓度降，与扩散反向作用，形成扩散双电层。

双电层可以理解为具有固定电容的电容器，这个电容依赖于电极电位，为了进行计算，必须对双电层电容的两个值进行定义，即微分双电层电容与积分双电层电容。

$$C_d \equiv \frac{dQ_m}{d\varepsilon} \quad (1-21)$$

$$C_i \equiv \frac{Q_m}{\varepsilon - \varepsilon_0} \quad (1-22)$$

$$\frac{1}{C_d} = \frac{1}{C_{starr}} + \frac{1}{C_{diff}} \quad (1-23)$$

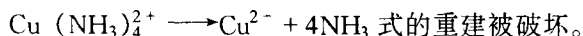
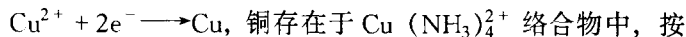
1.9.2 电极极化、超电压

我们现在应用电极极化这个重要概念，例如用一个电流通过 $\text{Cu}/\text{CuSO}_4/\text{Cu}$ 型的电化学电池，电池电动势达到一个最终值。原来由于两个半电池的一致性，电池电动势为零。在电流影响下，在电池的阳极上，铜离子进入溶液，而在阴极上铜离子被沉淀，在电流强度足够高时，在两个电极室所产生的铜离子浓度的差异不能很快地通过扩散来补偿，这两个电极被极化，也就是它们的电极电位彼此不同，产生的电动势跟外电压方向相反，因此出现极化。在无电流时的电极电位 $\varepsilon_{(0)}$ 和在流过电流时电极电位 $\varepsilon_{(i)}$ 之差，人们称为极化电位： $\varepsilon_p = \varepsilon_{(i)} - \varepsilon_{(0)}$ 。在现在的情况下，极化的原因是浓度变化，浓度变化在电极上引起电流。

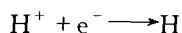
通常，对一个单个电极来讲，由极化电流引起的电极电位对热力学平衡值 ε_{gl} 的偏离 η ，人们称为过电位，

$$\eta \equiv \varepsilon_{(i)} - \varepsilon_{gl} \quad (1-24)$$

当有关的电极在其溶液中不能建立平衡电位时，过电位与极化电位不相同，很小的电流就能引起很高的过电位，这样的电极就叫做理想极化电极。很高的电流也不会引起平衡电位明显偏离，这样的电极叫做理想不极化电极。铜电极在通过电流时显示给定的平衡电位，所以是理想不极化电极。参与电荷转移的粒子的转入，或转入的破坏会引起浓度变化因而引起极化，而且平衡重建被破坏也会引起极化，如：



第一种情况下称扩散超电压 η_d ，第二种情况下称反应超电压 η_r ，电极过程产物转化的阻碍也称反应超电压：如



氢原子的结合 $\text{H} + \text{H} \longrightarrow \text{H}_2$ 受到阻碍，也属于扩散超电压，扩散超电压和反应超电压统称为浓差超电压。

出现超电压的还有一个重要原因是电荷通过相界面的传递阻碍，称为传递超电压，最后沉淀的金属原子构成金属晶格受阻碍会引起结晶超电压。总的电极反应是扩散、反应、传递、结晶过程的总结果，所有这些过程都可能受阻碍，像化学动力学一样，一般最慢的过程控制总过程的速度，总超电压 η 是单个超电压的加和。

$$\eta = \eta_d + \eta_r + \eta_D + \eta_k \quad (1-25)$$

电极动力学过程的实验研究是跟超电压概念紧密联系的。在实验系统中超电压一般也称作过电位。它原则上用电方法的帮助，这就要应用到电流-电位曲线，电流-时间曲线，电压-时间曲线。在恒电位测定技术中，用适当的外电路的帮助，以预定的方法预先给定电位，测定电流密度或电流密度-时间函数。在恒电流测定方法中，相应的电流被预先给定，测定所建立的相对于参比电极的电极电位。两个测定技术都用恒电位仪的帮助来实现，并预先给定参量。给定的量可以保持恒定或者按照固定的时间函数变化。常用的时间函数是预先给定的量的正弦、线性及阶跃变化。特别是暂态技术允许总过程分成依次顺序进行的过程，由此测定单个超电压部分，并获得较快的分过程。

过电位的精确测定是非常困难的，因为当有电流流过时，工作电极与参比电极之间的 IR 降会引起电位测定误差，甚至能高达 10 mV，因此现在一般使电极间距尽可能小，并保持一个低电阻，使测定精度保持在 ± 2 mV。

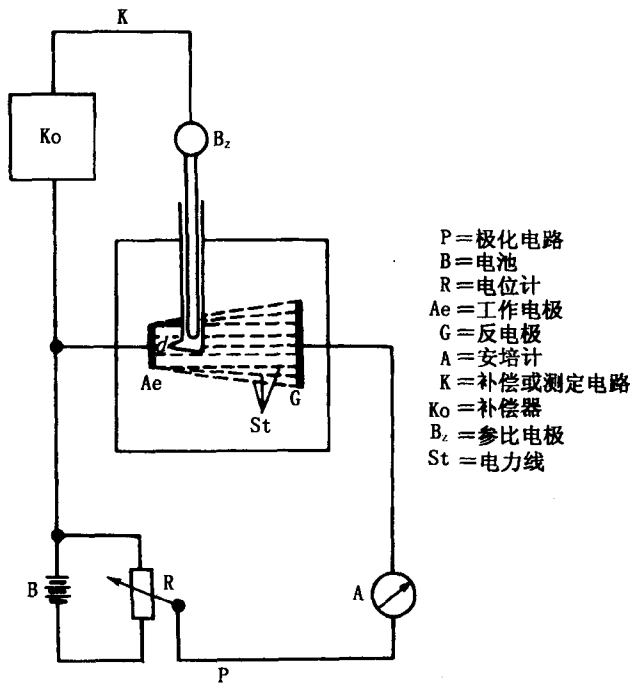


图 1-6 过电位的测定装置

1.9.3 超电压种类

1.9.3.1 扩散超电压

反应成分在相界面上的转移，通过迁移、对流和扩散。迁移、对流可通过实验条件来控制，因此离子迁移惟一由扩散决定。

扩散电流密度 i 和扩散过电位 η_d 之间存在如下关系：