

Principles of  
Electrochemistry  
of Corrosion

# 腐蚀电化学原理

第三版

曹楚南 编著



化学工业出版社

# 腐蚀电化学原理

Principles of Electrochemistry of Corrosion

第三版

曹楚南 编著



化学工业出版社

· 北京 ·

腐蚀电化学是以金属腐蚀电极为研究对象的电化学，是应用电化学的一个重要领域，是电化学与腐蚀科学理论的桥梁，是腐蚀科学的重要理论基础。

本次修订精简了第二版的内容，阐述了腐蚀电化学的基本概念、基本原理、研究方法，突出“原理”的叙述，反映了20多年来作者工作和学科的发展。

本书适合腐蚀工程科技工作者，高等学校材料专业、电化学专业的教师和学生阅读参考。

### 图书在版编目 (CIP) 数据

腐蚀电化学原理/曹楚南编著. —3版. —北京: 化学工业出版社, 2008.2

ISBN 978-7-122-02045-1

I. 腐… II. 曹… III. 腐蚀-电化学保护 IV. TG174.41

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2008) 第 012506 号

---

责任编辑: 段志兵

文字编辑: 孙凤英

责任校对: 战河红

装帧设计: 张 辉

---

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 刷: 大厂聚鑫印刷有限责任公司

装 订: 三河市延风装订厂

720mm×1000mm 1/16 印张 17 $\frac{3}{4}$  字数 341 千字 2008 年 3 月北京第 3 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: 36.00 元

版权所有 违者必究

## 第三版前言

本书的第一版写成于1983年，出版于1985年12月；第二版出版于2004年4月。在第一版的前言中，曾作了如下的论述：“腐蚀电化学，简单说来，就是以腐蚀金属电极为研究对象的电化学。腐蚀金属电极具有一些特点，如：在没有外电流的自然电位（腐蚀电位）下，腐蚀金属电极表面上有两个或更多个电极反应同时进行，腐蚀电位是两个或多个电极反应相耦合的非平衡电位；从腐蚀金属电极上测得的动力学曲线——极化曲线，是两个或多个电极反应的动力学曲线的合成曲线；在许多情况下，腐蚀金属电极实际上是一个多电极系统，而这种多电极系统的形成对于金属破坏的速度和分布有着重要的影响；由于腐蚀金属电极的表面状况不断变化，需要发展各种快速的电化学测量方法以追踪腐蚀金属电极在各瞬间的表面状况下的电化学行为等等。腐蚀金属电极的这些特点，使得腐蚀电化学除了具有与电化学的其他领域相同的基本方面外，还有自己的特色。”

在第二版的前言中还作了如下的说明：“作为论述金属的电化学腐蚀过程的发生与发展过程及其电化学研究方法的基本原理的论著《腐蚀电化学原理》，主要目的是建立起电化学的基本理论与金属腐蚀理论之间的一座不可缺少的桥梁，沟通电化学与金属腐蚀这两门科学。在本书第一版出版以前，在高等学校的有关金属腐蚀的教学和研究工作中，一个颇为使人困惑的问题是，如何将电化学中阐述的理论应用于腐蚀科学。现在看来，为此，有两个重要问题是值得重视的：第一个问题是对于发生金属腐蚀过程的热力学原因的深入认识。如果不能清晰地认识这个问题，就会简单地将金属腐蚀过程的发生原因归之于由不同电位的金属接触而形成的腐蚀电池，使金属腐蚀理论很难进一步深入下去。另一个问题是一般电化学中阐述的理论主要是有关可逆状态下的电化学过程的理论，而对于金属腐蚀过程来说，腐蚀金属电极上所发生的电极过程一般都是不可逆的电极过程，所以在金属腐蚀科学中应用电化学的有关理论时，要注意可逆过程与不可逆过程之间的差异，否则往往会对一些现象做出不正确的解释。例如，一般的金属腐蚀学论著中以可逆的电极过程为基础来讨论扩散过程，利用能斯特方程式来解释供氧差异腐蚀电池等等。”在现在这一版的第2章的2.4.3节中还特别强调：“在研究腐蚀金属电极的电化学行为时，必须考虑到在孤立的电极上有两个或多个电极反应耦合的情况。这一点，形成了**腐蚀电化学理论架构的主要特点。**”

为了便于读者掌握腐蚀电化学原理的基本内容，这一版对于论述的内容作了进一步深入考虑。首先，对于第二版中那些看来并非一定需要了解和掌握的内容作了必要的精简，从第二版的十二章缩减为这一版的九章，因而使篇幅明显小于第二版。其次，在这一版全书共分九章的情况下，每一章又分成若干节，每一节下面又分成若干小节，为了读者容易了解每一节的内容，从而有选择地决定是否精读该节中的各个小节，特在每一节的标题下都写有对该节内容的简单介绍。编著者相信，这些改变都将有助于读者阅读和掌握本书的论述。此外，化学工业出版社的编辑也向编著者反映了一些读者在阅读第二版的过程中提出的问题和一些意见。编著者慎重地考虑了他们的问题和意见，在这一版中作了相应的修改和补充。为此，对出版社的编辑同志和读者表示深切的感谢。

曹楚南

2008年1月

# 目 录

第 1 章 电极电位与平衡电位 .....	1
1.1 电极系统和电极反应 .....	1
1.1.1 电极系统 .....	1
1.1.2 电极反应 .....	2
1.1.3 电极 .....	3
1.1.4 电极反应的主要特点 .....	3
1.2 电化学位 .....	6
1.2.1 可逆化学反应达到平衡的条件 .....	6
1.2.2 电化学位 .....	8
1.2.3 可逆电极反应达到平衡的条件 .....	10
1.3 电极电位和平衡电位 .....	11
1.3.1 绝对电位 .....	11
1.3.2 电极电位 .....	14
1.3.3 Nernst 方程式 .....	15
1.4 $E_c$ -pH 图 .....	18
1.4.1 电化学腐蚀过程阳极反应的主要类型 .....	18
1.4.2 与金属电化学腐蚀过程有关的两个主要气体反应 .....	19
1.5 Pourbaix 图 .....	22
1.5.1 腐蚀过程涉及的三种类型的化学反应 .....	22
1.5.2 Pourbaix 图 .....	24
参考文献 .....	26
第 2 章 非平衡电位 .....	27
2.1 电极反应的过电位 .....	27
2.1.1 非平衡电位下电极反应的进行方向 .....	27
2.1.2 过电位 .....	28
2.1.3 过电位与电化学亲和势的关系 .....	29
2.1.4 Pourbaix 关系式 .....	30
2.1.5 法拉第电阻 .....	30
2.2 原电池中的不可逆过程 .....	31
2.2.1 原电池 .....	31
2.2.2 原电池工作时的能量耗散 .....	33
2.3 腐蚀电池 .....	35

2.3.1	短路的原电池 .....	35
2.3.2	腐蚀电池 .....	36
2.3.3	电化学腐蚀过程必须满足的热力学条件 .....	37
2.4	混合电位 .....	37
2.4.1	孤立金属电极上的电化学腐蚀过程 .....	38
2.4.2	电极反应的耦合 .....	39
2.4.3	腐蚀金属电极 .....	40
2.4.4	多电极反应耦合系统 .....	41
2.5	多电极系统 .....	42
2.5.1	接触腐蚀(电偶腐蚀) .....	43
2.5.2	腐蚀原电池(腐蚀电偶) .....	45
2.5.3	极化 .....	46
2.5.4	复相的腐蚀金属电极 .....	47
	参考文献 .....	48
<b>第3章</b>	<b>电极反应速度</b> .....	<b>49</b>
3.1	电极系统的界面结构 .....	49
3.1.1	双电层 .....	49
3.1.2	完全极化电极 .....	51
3.1.3	不完全极化电极 .....	53
3.1.4	不极化电极 .....	54
3.1.5	零电荷电位 .....	54
3.2	电极反应速度 .....	56
3.2.1	速度控制步骤 .....	56
3.2.2	最简单的电极反应动力学关系式 .....	57
3.2.3	过电位曲线 .....	61
3.2.4	过电位数值很小和较大时的过电位曲线 .....	63
3.3	溶液中扩散过程引起的过电位 .....	65
3.3.1	溶液中的扩散速度 .....	65
3.3.2	扩散过程在不同情况下对过电位的影响 .....	67
	参考文献 .....	73
<b>第4章</b>	<b>活性区的均匀腐蚀</b> .....	<b>74</b>
4.1	活性区均匀腐蚀的电化学 .....	74
4.1.1	电化学参数对均匀腐蚀电位的影响 .....	74
4.1.2	电化学参数对均匀腐蚀速度的影响 .....	76
4.2	铁的酸腐蚀 .....	79
4.2.1	铁在酸中腐蚀的特点 .....	80
4.2.2	铁在酸中的腐蚀电位与 pH 值的关系 .....	81

4.3	析氢反应	84
4.3.1	析氢反应的机理	84
4.3.2	渗氢速度的电化学测量	88
4.4	铁的阳极溶解反应	90
4.4.1	铁的阳极溶解过程	91
4.4.2	无特性吸附离子时铁的阳极溶解反应机理	92
4.4.3	$\text{Cl}^-$ 及 $\text{SCN}^-$ 对铁在酸溶液中阳极溶解动力学的影响	96
	参考文献	98
<b>第5章</b>	<b>腐蚀金属电极的极化行为</b>	<b>99</b>
5.1	腐蚀金属电极的极化曲线	99
5.1.1	极化曲线的合成与分解	99
5.1.2	腐蚀金属电极极化曲线的数学表达式	102
5.2	接触腐蚀和腐蚀微电池	104
5.2.1	腐蚀电偶	105
5.2.2	纯阳极和纯阴极组成的腐蚀电偶	105
5.2.3	更接近于实际情况的腐蚀电偶	109
5.2.4	去极化剂阴极还原反应速度都由扩散控制的腐蚀电偶	110
5.3	差数效应和阴极保护	112
5.3.1	差数效应	112
5.3.2	阴极保护效应	114
5.4	杂散电流和交流电效应	117
5.4.1	产生杂散电流的原因	118
5.4.2	交流电对金属腐蚀破坏的影响	119
	参考文献	121
<b>第6章</b>	<b>腐蚀电化学的稳态测量与数据处理</b>	<b>122</b>
6.1	稳态与瞬态	122
6.1.1	稳态测量与瞬态测量	122
6.1.2	稳态测量与介稳态测量方法	123
6.2	线性极化数据处理	125
6.2.1	极化电阻	125
6.2.2	极化电阻表达式	127
6.2.3	线性极化电阻	129
6.2.4	线性极化测量的实用意义	136
6.3	弱极化测量数据处理	137
6.3.1	腐蚀金属电极的弱极化区间	137
6.3.2	对应于三参数极化曲线方程式的弱极化测量	138
6.3.3	对应于二参数极化曲线方程式的弱极化测量	143



6.3.4	线性极化测量与弱极化测量相结合的方法	145
6.3.5	曲线拟合法处理弱极化测量数据原理	146
6.4	强极化测量数据处理	149
6.4.1	强极化测量的意义及应注意的问题	149
6.4.2	消除溶液电阻影响的等间距测量法	152
6.4.3	强极化测量的主要用途	156
	参考文献	157
<b>第7章</b>	<b>腐蚀电化学的瞬态与阻抗谱测量</b>	<b>158</b>
7.1	瞬态测量	158
7.1.1	瞬态测量的线性化模型	159
7.1.2	恒电流阶跃线性响应	161
7.1.3	断电流瞬态响应	165
7.1.4	恒电量放电瞬态响应	166
7.1.5	恒电位阶跃线性响应	168
7.2	电化学阻抗谱测量	171
7.2.1	阻抗与导纳——阻纳	171
7.2.2	测量阻纳的前提条件	174
7.2.3	等效元件和等效电路	175
7.2.4	阻抗谱图和 Bode 图	176
7.2.5	电极表面状态变量对法拉第阻抗的影响	179
7.2.6	混合电位下测得的法拉第阻抗	185
7.2.7	扩散过程引起的阻抗	187
	参考文献	194
<b>第8章</b>	<b>关于缓蚀剂的腐蚀电化学</b>	<b>195</b>
8.1	缓蚀剂的定义及其分类	195
8.1.1	缓蚀剂的定义	195
8.1.2	缓蚀剂的分类	196
8.2	缓蚀剂的缓蚀效率和作用系数	198
8.2.1	缓蚀剂的缓蚀效率	198
8.2.2	缓蚀剂的作用系数	201
8.3	应用电化学阻抗谱研究缓蚀剂的吸附	203
8.3.1	负催化效应下的电化学阻抗谱	204
8.3.2	几何覆盖效应下的电化学阻抗谱	206
8.4	缓蚀剂的吸附等温式与阳极脱附	211
8.4.1	缓蚀剂的吸附等温式	211
8.4.2	缓蚀剂的阳极脱附	214
	参考文献	215

<b>第 9 章 金属的钝化与局部腐蚀</b> .....	216
9.1 钝化膜和钝化过程 .....	216
9.1.1 钝化膜 .....	216
9.1.2 钝化状态 .....	217
9.1.3 可钝化金属的表观阳极曲线 .....	219
9.1.4 金属的自钝化和钝化剂 .....	224
9.2 金属的局部腐蚀 .....	226
9.2.1 导致局部腐蚀的电化学条件 .....	227
9.2.2 供氧差异腐蚀电池 .....	229
9.2.3 隙缝腐蚀 .....	234
9.2.4 钝态金属的小孔腐蚀 .....	237
9.3 钝态金属表面和发生孔蚀时的电化学阻抗谱 .....	249
9.3.1 金属电极在稳定钝态情况下的电化学阻抗谱 .....	250
9.3.2 小孔腐蚀诱导期的电化学阻抗谱 .....	253
9.3.3 钝态金属表面上形成腐蚀孔后的电化学阻抗谱 .....	255
参考文献 .....	256
<b>附录</b> .....	258
一、常用参比电极在 25℃ 时对于标准氢电极的电位 .....	258
二、一些电极反应的标准电位 (对于标准氢电极, SHE, V) .....	258
三、部分水溶液电极系统的零电荷电位 (SHE, 室温) .....	267
四、不同金属上析氢反应的交换电流密度 .....	267
五、温度对不同浓度 KCl 溶液甘汞电极电位的影响 .....	268

# 第 1 章 电极电位与平衡电位

## 1.1 电极系统和电极反应

要讨论有关金属的电化学腐蚀过程的发生原因和主要规律，首先要对电极反应的基本理论有初步的了解。电极反应是一种特殊形式的化学反应，它既遵循化学反应的一些普遍规律，又有其特有的规律。为了对此有较清晰的认识，必须对于为什么电极反应必须在电极系统中发生、它的主要特点是什么、为何能形成电极系统以及文献中通常所谓“电极”的涵义有明确的概念。这一节主要讨论这些问题。

### 1.1.1 电极系统

电化学腐蚀是腐蚀电池的电极反应的结果。腐蚀电化学的主要内容就是研究同腐蚀电池的电极反应有关的问题。因此，首先对于什么是电极反应要有一个明确的概念。但是在讨论电极反应的概念之前，还应先讨论一下“电极系统”这个概念。

能够导电的物体称为导体，但从导体中形成电流的荷电粒子来看，则显然可以将导体分成两类：一类中，在电场的作用下向一定方向移动的荷电粒子是电子或带正电荷的电子空穴。这一类导体叫做**电子导体**。它既包括普通的金属导体，也包括半导体。另外还有一类导体，在这类导体中，在电场作用下向一定方向移动的荷电粒子是带正电荷的或带负电荷的离子。这一类导体叫做**离子导体**。例如电解质溶液或熔融盐就是这类导体。虽然金属材料在熔融盐介质中的腐蚀过程也是电化学腐蚀过程，但是由于一般的电化学腐蚀过程主要是金属材料在水溶液或水膜下的腐蚀过程，所以本书主要讨论金属材料在含水介质中的腐蚀过程。

我们把一个系统中由化学性质和物理性质一致的物质所组成而与系统中的其他部分之间有“界面”隔开的集合体，叫做“相”。如果一个系统由两个相组成，其中一个相是电子导体，称为电子导体相，而另一个相是离子导体，称为离子导体相，而且在这个系统中有电荷从一个相通过两个相的界面转移到另一个相，这个系统就叫做**电极系统**。

这样定义的电极系统的主要特征是：**伴随着电荷在两相之间转移**，不可避免地同时会在两相之间的界面上发生物质的变化——由一种物质变为另一种物质，即化学变化。

如果互相接触的两个相都是电子导体相，虽然两个相由不同的物质组成，但

在两个相之间有电荷转移时，只不过是电子从一个电子导体相穿越两相之间的界面进入另一个电子导体相，在两相界面上并不发生化学变化。但是如果互相接触的是两种非同类的导体，则在电荷从一个导体相穿越界面转移到另一个导体相中时，这个过程必然要依靠两种不同类型的荷电粒子——电子和离子之间互相转移电荷的过程来实现。这个过程也就是某种物质得到或失去价电子的过程，而这正是化学变化的基本特征。

由于本书主要讨论金属材料在含水介质中的腐蚀过程，所以书中经常用 M 表示电子导体相，而用 sol 表示离子导体相。

### 1.1.2 电极反应

根据上述对于电极系统的定义，可以给出电极反应的定义：在电极系统中伴随着两个非同类导体之间的电荷转移而在两相界面上发生的化学反应，称为电极反应。

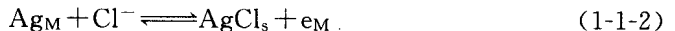
本书要讨论的电极系统只限于由金属与电解质水溶液两种不同类型的导体组成的系统。下面举四个电极反应的例子，它们代表了本书所讨论的电极系统中的四种不同类型的电极反应。

**例 1** 一块金属铜片浸在清除了氧的  $\text{CuSO}_4$  的水溶液中。此时，电子导体是金属 Cu，离子导体是  $\text{CuSO}_4$  的水溶液；这两种导体构成一个电极系统。当两相之间发生电荷转移过程时，在两相界面上，也就是在与溶液接触的 Cu 表面上，同时发生如下的物质变化。

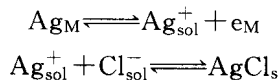


式中，下角标注的是该物质所存在的相。e 表示电子。每一个电子带有  $1.602 \times 10^{-19} \text{C}$  (库仑) 的负电荷。伴随着正电荷从电子导体相 (金属铜) 转移到离子导体相 ( $\text{CuSO}_4$  的水溶液)，在铜的表面上有 Cu 原子失去 2 个电子而变成了溶液中的正两价的  $\text{Cu}^{2+}$ ，式 (1-1-1) 自左向右进行；相反，伴随着正电荷从离子导体相转移到电子导体相，则发生相反的过程，式 (1-1-1) 自右向左进行。式 (1-1-1) 所表示的就是一个电极反应。

**例 2** 一块表面上覆盖有 AgCl 膜层的银片浸在 NaCl 的水溶液中。在电子导体相 Ag 与离子导体相 NaCl 的水溶液两相之间有电荷转移时，发生如下的电极反应。



这个电极反应同上一个电极反应的差别仅仅在于电极反应的产物是处于两相界面上的固体 AgCl (用符号 s 表示固体相)，因为式 (1-1-2) 实际上是由下列两个反应所组成。



**例3** 一块铂片浸在  $\text{H}_2$  气体下的  $\text{HCl}$  溶液中（用符号  $g$  表示气体相），此时构成电极系统的是电子导体相  $\text{Pt}$  和离子导体相  $\text{HCl}$  的水溶液。两相界面上在有电荷转移时，发生的电极反应是



**例4** 由一块铂片浸在含有正铁离子 ( $\text{Fe}^{3+}$ ) 和亚铁离子 ( $\text{Fe}^{2+}$ ) 的水溶液中构成的电极系统中，发生的电极反应是



### 1.1.3 电极

虽然关于电极系统和电极反应这两个术语的意义是明确的，但是在电化学文献中经常用到的术语“电极”，含义却并不是很肯定。实际上，在电化学文献中视场合之不同，术语“电极”具有不同的含义。

① 在一些场合下，指组成电极系统的电子导体相，例如在说明电化学测量实验装置时我们常遇到“工作电极”、“辅助电极”等术语，就是这种含义的例子。通常把电极系统中电子导体相与同它接触的离子导体相之间的界面称为“电极表面”，也来源于这个含义。

② 但还有许多场合下则仅指电子导体的材料，如我们常常遇到的“铂电极”、“石墨电极”、“铁电极”等提法就是这方面的例子。又如：有时把上述例1中的  $\text{Cu}$  称为铜电极，当反应式(1-1-1)自左向右进行时，我们说铜离子离开电极进入溶液。当反应式(1-1-4)自右向左进行时，我们说正铁离子从电极得到电子而变成亚铁离子。凡此等都是属于这一含义。

③ 在少数场合下，当我们说到某种电极时，指的是电极反应或整个电极系统而不只是指电子导体材料。例如，我们往往把上述例3称为“氢电极”以表示在某种金属（铂）表面上进行的氢与氢离子互相转化的电极反应。又如在电化学中常使用的术语“参比电极”，指的也是某一特定的电极系统及相应的电极反应，而不是仅指电子导体材料。

在本书中，也将随情况之不同，按上述不同的含义使用术语“电极”。

### 1.1.4 电极反应的主要特点

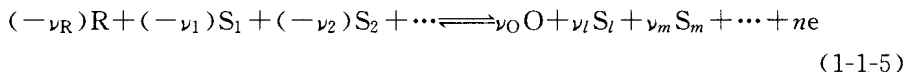
在电极反应中，既有反应物质的化学变化，又有电荷穿越电子导体相和离子导体相两个相的界面的转移过程，因此它们应该有一些特点。现在我们围绕1.1.2节中举出的四个电极反应的例子，讨论它们的主要特点。

① 既然所有的电极反应都是化学反应，因此所有关于化学反应的一些基本定律如当量定律、质量作用定律等也都适用于电极反应，但是电极反应又有不同于一般的化学反应的特点。最重要的特点是，电极反应是伴随着两类不同的导体相之间的电荷转移过程发生的，因此在它的反应式中就包含有  $e_{\text{M}}$  作为反应物

(其他反应物从电极 M 取得电子并与之结合) 或反应产物 (其他反应物释放电子给予电极 M)。也就是, 在电极反应进行时, 电极材料必须释放或接纳电子。因此电极反应受到电极系统的两个导体相之间的界面层的电学状态的影响, 所以比之一般的化学反应, 电极反应多了一个状态变量, 即表征电极系统界面层电学状态的状态变量, 而且对于电极反应来说, 这是一个十分重要的状态变量。关于这个问题, 在第 3 章还要讨论。电极反应另外一个值得注意的特点是: 由于电极材料中的电子参与电极反应, 电极反应就必须发生在电极材料的表面上。因此电极反应具有表面反应的特点, 电极材料表面的状况对于电极反应的进行有很大影响。例如, 在上述例 3 中,  $H_2$  处于气相,  $H^+$  处于液相, 但反应物之一是  $e_M$ , 所以这个电极反应仍发生在电极表面上, 电极表面状况对于反应的进行有很大影响。

② 在电极反应式一侧的反应物中, 至少有一种物质失去电子, 将电子给予电极; 而在反应式另一侧的反应产物中, 至少有一种物质从电极上得到电子。我们知道, 当一种物质失去电子时, 它就被氧化了; 当一种物质得到电子时, 它就被还原了, 所以电极反应毫无例外地或是氧化反应、或是还原反应。它同普通化学反应中的氧化-还原反应不同之处是: 普通的化学反应中的氧化-还原反应进行时, 直接在氧化剂与还原剂之间转移电子, 即还原剂的电子转移给氧化剂。还原剂失去电子, 氧化剂得到电子, 得、失电子的过程同时进行, 所以整个氧化-还原反应中既有氧化反应, 又有还原反应, 两者是同时进行的, 但是一个电极反应过程则只有整个氧化-还原反应过程中的一半: 或是氧化反应, 或是还原反应。例如上述式 (1-1-1) ~ 式 (1-1-4), 当反应自左向右进行时, 是氧化反应——反应物被氧化; 当反应自右向左进行时, 是还原反应——反应物被还原, 所以一个电极反应的反应物中只有被氧化的或被还原的物质, 这些物质既不像整个氧化-还原反应中的还原剂那样, 在其本身被氧化的同时还使其他物质还原, 也不像氧化剂那样, 在其本身被还原的同时还使其他物质氧化, 故氧化剂和还原剂的概念不能应用于单个电极反应。只有当由两个电极反应组成一个原电池时, 才能应用氧化剂和还原剂的概念。

一种物质在失去电子后, 跟原来的状态相比, 是处于氧化状态。我们把处于氧化状态的物质叫做**氧化体**。一种物质在得到电子后, 跟原来的状态相比, 是处于还原状态。我们把处于还原状态的物质叫做**还原体**。一个电极反应就是氧化体与还原体互相转化的反应。我们用 O 代表氧化体, R 代表还原体, S 代表在电极反应中氧化状态没有发生变化的物质, 并在本书中约定, 在写一个可逆的 (表示既可以自左向右进行、也可以反方向地自右向左进行的) 电极反应时, 将还原体写在反应式的左方, 氧化体写在反应式的右方。并约定, 左方的化学计量系数用带负号的符号表示, 右方的化学计量系数用带正号的符号表示。一个可逆地进行的电极反应就可以表示为



式中,  $\nu_j$  是第  $j$  种物质的化学计量系数;  $n$  是电极反应中电子  $e$  的化学计量系数。为简便起见, 式中省略了注明各种参与反应的物质和电子所存在的“相”的符号。例如:

在式(1-1-1)中,  $\nu_R = -1$ ,  $\nu_O = 1$ ,  $n = 2$ ;

在式(1-1-2)中,  $\nu_R = -1$ ,  $\nu_I = -1$ ,  $\nu_O = 1$ ,  $n = 1$ ;

在式(1-1-3)中,  $\nu_R = -\frac{1}{2}$ ,  $\nu_O = 1$ ,  $n = 1$ ;

在式(1-1-4)中,  $\nu_R = -1$ ,  $\nu_O = 1$ ,  $n = 1$ 。

但应注意: 对于不可逆地进行的电极反应, 即对于逆反应可以忽略的电极反应, 在写反应式时, 则一律将反应物写在反应式的左方, 反应产物写在反应式的右方。

由于电极反应总是伴随着电荷转移的过程进行的, 所以在电极反应式中总是在氧化体的一侧出现电子  $e$  这一项。在电荷的转移量与反应物质的变化量之间存在着当量关系。表达这种当量关系的就是著名的法拉第 (Faraday) 定律: 在电极反应中, 当一个克当量的氧化体转化成为还原体时, 前者需要从电极取得数值等于一个法拉第常数电量的电子; 而当一个克当量的还原体转化成为氧化体时, 电极从还原体得到数值等于一个法拉第常数电量的电子。一个法拉第常数的电量约为 96494 C (库仑), 通常按 96500 C 计算。本书用符号  $F$  表示法拉第常数。

我们还约定, 当电极反应进行的方向是从还原体的体系向氧化体的体系转化时, 也即当电极反应是从式(1-1-5)的左侧向反应式的右侧进行时, 我们称这个电极反应是按阳极反应方向进行, 或称这个电极反应是阳极反应。相反, 当电极反应进行的方向是由氧化体与电子结合而成为还原体时, 也即当电极反应是从式(1-1-5)的右侧向反应式的左侧进行时, 我们称这个电极反应是按阴极反应方向进行的, 或称这个电极反应是阴极反应。

③ 分别由式(1-1-1)~式(1-1-4)表示的四个电极反应的例子可以分成两种不同的类型: 例 3 和例 4 是一种类型, 在这一类型中, 电极材料本身并不参加电极反应。在这种情况下, 电极材料所起的作用有二: 一是提供电子给氧化体或是接受来自还原体的电子; 二是它的表面乃是进行电极反应的场所。因此, 电极材料对有关物质的吸附作用、在电极表面上形成的中间产物的情况等, 会影响到电极反应的进行。

例 1 和例 2 是另一种类型, 其特点是: 电极材料本身参加电极反应。在这一类电极反应中, 还原体是电极材料本身, 氧化体是它的离子或化合物。我们把这一类电极反应简称为金属电极反应。

但是每一类型中的两个例子也不一样。在前一个类型的电极反应中, 例 3 的特点是: 参与电极反应的物质分别处于溶液和气体两个相。我们把参与反应的物

质中出现气体的电极反应称为**气体电极反应**。例 4 的特点是：氧化体和还原体都处于同一个溶液相中。我们把这种电极反应称为**氧化-还原电极反应**。

在金属电极反应的两个例子中，例 1 的特点是：电极反应乃是构成电极材料的金属同溶液中的金属离子互相转化的反应，整个电极系统只有金属材料和溶液两个相。我们把这一种金属电极叫做**第一类金属电极**。例 2 的情况则是：电极反应乃是构成电极材料的金属在溶液中的某种阴离子的参与下与金属的难溶盐互相转化的反应。电极系统中除了金属材料与溶液两个相外，还出现由金属难溶盐（或在某些情况下是金属的难溶氧化物）构成的**固态的第三相**。我们将这类金属电极称为**第二类金属电极**。

构成电化学腐蚀过程的阳极反应都是金属电极反应，构成电化学腐蚀过程的阴极反应则在绝大多数情况下是前一种类型的电极反应，即气体电极反应和氧化-还原电极反应，尤以涉及氢或氧的气体电极反应为多。在比较少数情况下，也有由第一类金属电极反应作为电化学腐蚀过程的阴极反应的情况。

## 1.2 电学位<sup>①</sup>

驱使一个体系进行变化过程需要能量条件，这个能量条件就是：这个体系在**自发地**进行变化过程以后，体系的能量就随之**降低**。如果这种变化是可逆的，既能向前进行，也能向后进行，那末这个变化过程会在变化前后的能量相等时达到**平衡状态**。化学反应过程是这样，电极反应过程也是这样，但是驱使化学反应过程进行的能量条件用“化学能”的变化来表示，而对于电极反应来说，则除了化学能的变化外，还有电能的变化，因此问题稍许复杂一些。这一节主要讨论电极反应处于平衡状态的条件。

### 1.2.1 可逆化学反应达到平衡的条件

在恒温恒压的条件下，如果一个体系可以从一个状态转变成另一个状态，则当体系在前一状态下的吉卜斯自由能（Gibbs free energy，也称为“自由焓”，书中用符号  $G$  表示）比后一状态下的吉卜斯自由能高时，这个体系就可以自发地从前一状态向后一状态转变，直至两种状态下的吉卜斯自由能  $G$  相等，这种状态间的转变才达到平衡，也就是，从宏观上观察，不再进行状态间的转变。反之亦然。如以符号  $\Delta G$  表示体系在后一状态下的吉卜斯自由能  $G$  与体系在前一状态下的吉卜斯自由能  $G$  之间的差值，则上面的表述可以简单地表示为：若  $\Delta G < 0$ ，体系就自发地从前一状态转变为后一状态；反之，若  $\Delta G > 0$ ，体系就自发地从后一状态转变为前一状态；当两种状态处于平衡时， $\Delta G = 0$ 。

<sup>①</sup> “位” (potential)，有的书上称为“势”，如“化学位”称为“化学势”，“电学位”称为“电化势”。本书一概将 potential 称为“位”。



现在我们来讨论可逆的化学反应达到平衡的条件。

在恒温恒压下，一个体系中自发地发生从反应物转变为反应产物的过程，也就是发生化学反应过程时，这个体系的吉卜斯自由能  $G$  总是降低的。从体系中的各种物质的数量来观察，发生化学反应前与发生化学反应后对比，体系中的反应物的数量减少了，而体系中的反应产物的数量则增多了，因此可以用一种物质的化学位这个概念来表征这种物质对于这个体系的吉卜斯自由能  $G$  的贡献，也即若以  $M$  表示这个物质， $P$  表示物质  $M$  所处的相，而以  $G$  表示这个相的吉卜斯自由能，则就像图 1-2-1 示意地表示的那样，我们必须作功来克服添加进去的物质  $M$  同相  $P$  中原有的物质之间的作用力。这样，就使得  $P$  这个相的自由能增高了。显然，如果往相  $P$  中添加物质  $M$  愈多，相  $P$  的自由能增量就愈大。在保持相  $P$  的温度和压力不变的条件下，添加每摩尔的物质  $M$  于相  $P$  中所引起的相  $P$  的吉卜斯能的变化量就是物质  $M$  在相  $P$  中的化学位。若以  $\Delta G$  表示相  $P$  的吉卜斯自由能的变化量， $m_M$  表示相  $P$  中物质  $M$  的物质的量，那么物质  $M$  在相  $P$  中的化学位就可以表示为

$$\mu_{M_P} = \left( \frac{\partial G}{\partial m_M} \right)_{m_j, T, p} \quad (1-2-1)$$

$T$  和  $p$  分别代表相  $P$  的热力学温度和压力； $m_j$  表示在相  $P$  中除物质  $M$  以外的其他物质的物质的量； $\mu_{M(P)}$  就表示物质  $M$  加入到相  $P$  中引起相  $P$  的吉卜斯自由能的变化量，也就是物质  $M$  在相  $P$  中的化学位。

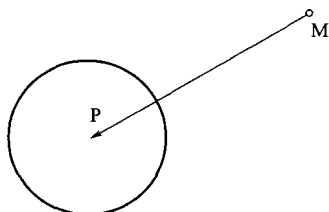
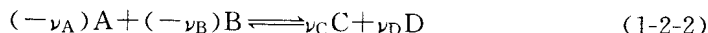


图 1-2-1 物质  $M$  加入到相  $P$  中

对于一个化学反应



当反应式左边的反应物对于整个体系的吉卜斯自由能  $G$  的贡献高于反应式右边的反应产物对于整个体系的吉卜斯自由能  $G$  的贡献时，也即若  $\Delta G = \nu_C \mu_C + \nu_D \mu_D - (-\nu_A \mu_A - \nu_B \mu_B) = \sum_j \nu_j \mu_j < 0$  时，或者说反应式左边体系的化学能高于反应式右边体系的化学能时，反应就自发地按反应式自左向右的方向进行。式中，化学计量系数  $\nu_j$  的符号已在上节作过解释： $j$  表示反应式中第  $j$  种物质。此时要注意前面已经说明过的关于反应式左方的物质的化学计量系数  $\nu_j$  必须取负号的约定。 $\mu_A, \mu_B \dots$  是相应物质在所在体系中的化学位。为了简单起见，除了在