

— 高等学校教材 —

电 化 学

郭 鹤 桐 編

高 等 教 育 出 版 社

高等学校教材



电 化 学

郭 鹤 桐 編

高等教育出版社

本书是作为高等工业学校化工类专业物理化学课程教学参考书而编写的，目的是对物理化学课程中电化学部分适当地加以扩充和深化，在内容叙述上以阐明物理概念为主。

全书共分三章：电解质溶液、平衡的电化学体系、不可逆的电极过程。

本书曾经天津大学潘正涛教授详细审阅，并经华东化工学院张潤库教授复审。

电 化 学

郭 鹤 桐 編

北京市书刊出版业营业许可证出字第119号

高等教育出版社出版(北京景山东街)

人民教育印刷厂印装

新华书店北京发行所发行

各地新华书店经售

统一书号K13010·1171 开本 850×1168 $\frac{1}{32}$ 印张 3 $\frac{1}{16}$

字数 71,000 印数 0,001—10,000 定价(5) 0.32

1965年2月第1版 1965年2月北京第1次印刷

序

这不是一本完整的电化学方面的书籍。书中内容主要是针对着高等工业学校化工类专业物理化学教学中经常遇到的问题而选定的，并在现用的物理化学教材的基础上适当地扩大和深化。但是为了照顾读者阅读方便起见，仍然按照一般理论电化学书籍所采用的方式将内容分为电解质溶液、平衡的电化学体系和不可逆的电极过程等三部分。并且为了尽可能地把所要讨论的问题适当地联系起来，以免读者有支离破碎之感，以及照顾到部分读者也许没有可能与物理化学教科书对照着阅读，故在有些地方不可避免地要与1963年人民教育出版社出版的《物理化学》(修订本)的内容重复几句。

随着电化学的发展，人们对双电层结构的研究日益深入。它不但对于电化学具有极其重要的意义，而且对表面化学、胶体化学等其他学科的发展也起着一定的作用。但因目前的物理化学教材中很少涉及这方面的内容，故本书在不可逆电极过程一章的开始列出一节，略加介绍。

由于受到篇幅的限制，本书在叙述上以阐明各个问题的物理概念为主，着重解释一些容易发生误解的问题，尽量减少公式的数学推导。

因为这是一本高等工业学校化工类专业物理化学的教学参考书，所以本书几乎全部采用了上述《物理化学》(修订本)中所用到的名词和符号，以免增加读者的困难。

限于编者的水平，加以编写时间过于仓促，书中取材不当和解

釋錯誤之處一定不少，竭誠希望各方面專家和讀者加以指正。在編寫過程中承潘正濤教授多方面指導，細致地審閱原稿，提出不少修改意見，使本書質量得以提高。并蒙莊公惠同志協助提供物理化學教學中經常碰到的問題，還對原稿提出了寶貴意見。謹在此一併表示感謝。

郭鶴桐

1963年10月

目 录

序.....	v
第一章 电解质溶液.....	1
§ 1-1 法拉第定律.....	1
§ 1-2 离子的迁移数.....	4
§ 1-3 静电理论的基本概念.....	11
§ 1-4 电解质的活度.....	24
§ 1-5 静电理论与电解质的活度系数.....	30
§ 1-6 静电理论与电解质的当量电导.....	33
第二章 平衡的电化学体系.....	40
§ 2-1 原电池的电动势.....	40
§ 2-2 电极与电解质溶液界面间电位差的形成.....	44
§ 2-3 电极电位.....	47
§ 2-4 液体接界电位.....	52
第三章 不可逆的电极过程.....	60
§ 3-1 双电层的结构.....	60
§ 3-2 分解电压与残余电流.....	66
§ 3-3 电极的极化.....	69
§ 3-4 电化学极化.....	74
§ 3-5 浓差极化.....	81
§ 3-6 金属的腐蚀.....	85
§ 3-7 金属的钝化.....	90

第一章 电解质溶液

§ 1-1 法拉第定律

为了使电流在电解质溶液中通过,必须把电极浸入溶液中,而造成第一类导体(电极)与第二类导体(溶液)之间的接触。在电流通过电极与电解质溶液的界面时,导体将由电极的电子导电过渡为溶液的离子导电,或者相反,因而有化学反应在两相界面间发生。实际上,要求有电流通过电解质溶液而又不致引起化学反应,是不可能的。

法拉第(Faraday)发现:电流通过电解质溶液时,在两相界面间发生化学变化的物质的量与所通过的电量成比例(法拉第第一定律);当相同的电量通过各种不同的电解质溶液时,在电极上所获得的各种产物的量的比例,等于它们的化学当量之比(法拉第第二定律)。

根据法拉第第二定律可知,为了析出1克当量的任何物质所需之电量与物质的本性无关。我们常把这个电量称为法拉第,它是电化学中常用的一种电量单位,以 F 表示之。实验证明

$$1 \text{ 法拉第} \approx 96500 \text{ 库仑} = 26.8 \text{ 安培} \cdot \text{小时}$$

电化当量 在电解槽中通入单位电量所获得的产物的重量称为电化当量。通常多以库仑作为电量单位。例如,96500库仑的电量通过电解槽能析出107.88克银,于是银的电化当量为

$$\frac{107.88}{96500} = 0.001118 \text{ 克/库仑或} 1.118 \text{ 毫克/库仑。必须注意,电化当}$$

量的数值与所选用的单位有关。如果以法拉第作为电量单位，则银的电化当量为 $\frac{107.88}{1}=107.88$ 克/法拉第。因此只有在选用这

个特殊单位作为电量单位时，电化当量才等于化学当量。在一般情况下，这是两个完全不同的概念。所以，在谈到电化当量时，必须指明它们的单位。

电流效率 法拉第定律是自然科学中最严格的定律之一。它不受温度、压力、电解质的浓度、电极和电槽的材料与形状、溶剂的性质等因素的影响。不过在实际工作中，有时也会遇到一些与法拉第定律不相一致的地方。例如在电镀锌时，虽然通过电槽的电量为1法拉第，但在电极上析出锌的量却小于1克当量。实践证明，这并不是法拉第定律本身有什么缺陷，而是在电解过程中，在电极上实际进行的反应与我们设想的有了出入。

镀锌时，在阴极上除了进行锌离子还原反应外，同时还发生氢离子还原的反应。我们通常把这种与主要反应同时进行的反应，称为副反应。如果把电极上所形成的锌和氢的量加起来，就会发现它仍然符合法拉第定律。

又如，电解食盐时在阳极上所生成的氯气，有一部分溶解在溶液中而形成次氯酸盐和氯酸盐，故表面上看来，似乎在电极上析出的氯减少了。我们把这种在电极上直接形成的产物又进一步转变成其他物质的反应，称为次级反应。如果将次级反应所形成的产物也考虑在内，则整个电解过程中所获得的各种产物的总量，也仍然服从法拉第定律。

由于在通电过程中副反应和次级反应的存在，对我们所需要的产物来说，存在着一个效率的问题，因而提出了电流效率的概念：

电流效率 =

$$= \frac{\text{在一定电量通过时, 电极上产物的实际重量}}{\text{当同一电量通过时, 根据法拉第定律应获得产物之重量}} \times 100\%$$

$$= \frac{\text{为了使该反应进行, 根据法拉第定律所需消耗之电量}}{\text{通过电极的总电量}} \times 100\%$$

它体现出电流的有效利用率。

通常, 某反应的电流效率总是小于 100%。由于在阳极和阴极上所进行的反应的本性常有极大的差别, 而且两电极上进行反应的条件也不尽相同, 故阳极和阴极的电流效率经常是不一样的。有时电流效率也偶然大于 100%, 这是由电化学以外的原因所引起的。例如, 在阳极上进行的电化学反应是金属电极的溶解时, 如果伴随此电极反应发生电极的化学溶解 (金属直接与溶液中的氧化剂相作用), 那末阳极的电流效率可能大于 100%。根据电流效率的大小, 常常可使人们判断电解过程进行得是否经济合理。

由法拉第定律可知, 根据电解时所获得产物的重量和体积, 可以精确地计算出通过电槽的电量。这种测量电量的仪器, 通常称为电量计或库仑计。显然, 在电量计中所选用的电化学反应的电流效率应当非常接近于 100%。

法拉第定律不仅可以应用于水溶液及其他有机溶剂所形成的溶液, 而且也可以应用于熔融电解质和固体电解质。

最后, 应当指出, 法拉第定律只能应用于纯离子导电的电解质。如果在电流所通过的电解质中, 也有一部分电子参加导电 (我们把这类电解质称为混合导体), 那末电极上所获得产物的量, 自然与法拉第定律不相符合, 碱金属和碱土金属在液氨中的溶液就是如此, 不过这种例子在实际工作中很少碰到。

§ 1-2 离子的迁移数

离子在电场中的运动 在电场力的作用下, 溶液中的阴离子向阳极移动, 而阳离子向阴极移动。离子在电场中运动的速度, 除了与离子本性 (离子半径和电荷等) 和溶剂性质 (粘度等) 有关以外, 还与电位梯度 E 有关。这是因为推动离子运动的电场力取决于电位梯度。

为了消除电位梯度对离子运动速度的影响和便于比较各种离子的速度, 我们经常采用电位梯度为 1 伏特/厘米时的离子运动速度。这可称之为离子的淌度或离子的绝对速度。表 1 中列举出 25°C 时某些离子的淌度。显然, 第 i 种离子运动速度 v_i 与淌度 u_i 间的关系为:

$$v_i = u_i E \quad (1-1)$$

表 1 在 25°C 时一些离子的淌度

阳 离 子	u_+ (厘米/秒)	阴 离 子	u_- (厘米/秒)
H^+	36.2×10^{-4}	OH^-	20.5×10^{-4}
K^+	7.61×10^{-4}	$\text{SO}_4^{=}$	8.27×10^{-4}
Ba^{++}	6.60×10^{-4}	Cl^-	7.91×10^{-4}
Na^+	5.19×10^{-4}	NO_3^-	7.40×10^{-4}
Li^+	4.01×10^{-4}	HCO_3^-	4.61×10^{-4}

此外, 物理化学中已经证明, 离子的淌度与法拉第常数 F 的乘积等于离子电导 l_i :

$$l_i = u_i F \quad (1-2)$$

当电流在溶液中通过时, 每一种离子都担负着一定的导电任务, 而它们在溶液中的导电能力却显然是不一样的。在电化学中将某种离子所迁移的电量在通过溶液的总电量中所占的分数, 称

为该离子的迁移数。

如果溶液中只有两种离子——一种阳离子和一种阴离子，则可将阳离子迁移数 t_+ 和阴离子迁移数 t_- 表示如下：

$$t_+ = \frac{Q_+}{Q_+ + Q_-} = \frac{i_+}{i_+ + i_-} \quad (1-3a)$$

$$t_- = \frac{Q_-}{Q_+ + Q_-} = \frac{i_-}{i_+ + i_-}$$

式中, Q_+ 和 Q_- 分别为阳离子和阴离子所迁移的电量; i_+ 和 i_- 分别为阳离子和阴离子所迁移的电流。

不难证明在相同的条件下每种离子所迁移的电流与离子的运动速度成正比, 若再考虑到式(1-1)和式(1-2)的关系, 则可将式(1-3a)改写成:

$$t_+ = \frac{v_+}{v_+ + v_-} = \frac{u_+}{u_+ + u_-} = \frac{l_+}{l_+ + l_-} \quad (1-3b)$$

$$t_- = \frac{v_-}{v_+ + v_-} = \frac{u_-}{u_+ + u_-} = \frac{l_-}{l_+ + l_-}$$

如果溶液中同时存在着很多种离子, 则每种离子的迁移数仍然是表示着该种离子所迁移的电量与通过溶液的总电量的比值, 而且这几种离子迁移数之总和等于 1。例如, 如果溶液中含有 NaCl 和 KCl 两种电解质, 则 $t_{\text{Na}^+} + t_{\text{K}^+} + t_{\text{Cl}^-} = 1$ 。在一般手册中所给出的数据, 都是指电解质在溶液中单独存在时某种离子的迁移数。至于某种离子在混合溶液中的迁移数, 应当根据实际情况由实验来测定或者计算。

离子的迁移数与溶液中各种离子的运动速度有关系, 而且在同一溶液中, 两种离子迁移数之比就表示该两种离子运动速度之比。因此, 凡是影响离子运动速度的因素也都有可能对离子迁移数有影响。例如, 离子和溶剂本身的性质、溶液的浓度、温度等因

素既对离子运动速度有影响，又对离子的迁移数有影响。所以在给出离子在某种溶液中的迁移数时，应当注明溶液的浓度和温度。

但是，也有的因素只影响离子运动速度，而与离子的迁移数无关，例如由式(1-1)和式(1-3b)可以看出，虽然电位梯度对离子运动速度有影响，但是它与离子迁移数无关。

无限稀溶液的离子迁移数 利用无限稀溶液的电解质当量电导与离子迁移数的乘积可以求出离子电导。这时我们就会用到无限稀溶液的离子迁移数 $t_{0,i}$ 。根据实验数据求 $t_{0,i}$ 的方法有很多种，每种方法各有其一定的适用范围。例如，对 1-1 价电解质来说，如果溶液很稀，下列近似的经验公式可以依据静电理论的电导方程式推导出来，

$$t_i = t_{0,i} - A\sqrt{c} \quad (1-4)$$

A 为常数。但是，实验结果表明 t_i 与 $\sqrt{c}$ 并非是严格的直线关系，故直接根据这个公式用外推法来求 $t_{0,i}$ 是不准确的。在不同浓度下由上式计算而得出的 $t_{0,i}$ 并非常数，可以用 $t'_{0,i}$ 表示之。即式(1-4)应当写成：

$$t_i = t'_{0,i} - A\sqrt{c} \quad (1-5)$$

朗渥斯(Longworth)发现， $t'_{0,i}$ 与浓度 c 成直线关系：

$$t'_{0,i} = t_{0,i} - Bc \quad (1-6)$$

式中， B 为常数。

根据式(1-6)外推，才能准确地求出无限稀溶液的离子迁移数。对不同电解质来说，常数 B 是不同的。

根据离子独立运动定律，在无限稀溶液中任一种离子的淌度和离子电导，与构成溶液的电解质组成无关。例如，只要其他条件相同，无论是无限稀的 KCl 溶液，还是无限稀的 NaCl 溶液，其 Cl^- 离子的淌度和离子电导均相同。然而必须指出，在这两种情况下的离子迁移数却有可能是完全不同的。这是因为 Cl^- 离子的迁移

数，表示着溶液里所通过的总电量中由 Cl^- 离子迁移的电量的份额，所以它不但与 Cl^- 离子本身的淌度或离子电导有关，而且还与跟它同时存在的阳离子的淌度或离子电导有关系。我們知道，在 25°C 时，无限稀的 NaCl 溶液中 Cl^- 离子的迁移数为 0.6035，而在 KCl 溶液中则为 0.5097。所以說，电解质的組成对离子迁移数的影响相当大。如果只給出迁移数，而没有指明是何种电解质，是毫无意义的。

电解池中通过的电量与离子迁移数的关系 在最简单的情况下，溶液中只有阴阳两种离子导电。他們运动的方向虽然相反，但导电的方向却是一致的（阴离子向阳极移动的效果与阳离子向阴极的移动相当，都表示着把正电荷由阳极輸送到阴极）。

由法拉第定律可知，当电解池中通过 1 法拉第电量时，在两极上放电物质的数量都是 1 克当量。把电解质溶液作为一个导体来看，既然整个电解池中所通过的电量为 1 法拉第，那么，不管导体的形状如何，导体中任一截面上所通过的电量也应当是 1 法拉第。当 1 法拉第电量在溶液中通过时，阳离子所迁移的电量为 t_+ 法拉第，也就是有 t_+ 克当量的阳离子通过截面；阴离子所迁移的电量为 t_- 法拉第，即通过截面的阴离子数量为 t_- 克当量。所以說，在通电时离子通过溶液中任一截面的克当量数与离子迁移数間存在着比例关系，其比例常数为通过溶液中的总电量（以法拉第为单位）。熟悉这种关系，对于理解电化学問題是有很大帮助的。

迁移数的測量方法 迁移数在电化学中的用途很大。根据迁移数的定义可以由实验測量出它們。常用的測量方法有三个。

根据通电时阴极区和阳极区电解质的量的改变来求迁移数的方法，通常称为希托夫（Hittorf）法。其基本原理可以簡述如下。

用隔膜（图中的虚綫）将图 1-1 中所示的电解池分为三个区：

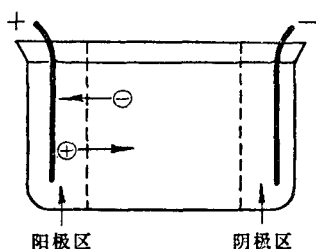


图 1-1 希托夫法原理:

⊕为阳离子; ⊖为阴离子。

阳极区、阴极区和中间区。假定阳极是不溶性的^①。在电解池中通过 1 法拉第电量后,通过隔膜迁入阳极区的阴离子数量为 t_- 克当量,它们可以全部在电极上放电,故阴离子的迁入并不影响阳极区的浓度。我们知道,在阴离子迁入阳极区的同时,有 t_+ 克当量阳离子迁出阳极区。在阳极区中所留下的 t_+ 克当量的阴离子也完全在阳极上放电,溶液保持电中性。结果使得阳极区中电解质总量减少了 t_+ 克当量。用实验方法测量出阳极区所减少的电解质总量后,就可以计算出阳离子的迁移数。如果在溶液中通过的电量为 1 法拉第,则阳极区中电解质所减少的克当量数就等于阳离子的迁移数。同理,也可以由实验求出阴离子的迁移数。如果通过电解池的电量不是 1 法拉第,可以按比例进行折算。

在电化学中常将离子在电场作用下而引起的运动称为电迁移。各种离子迁移电量的多少,取决于该种离子在溶液中的迁移数。电迁移的结果使得电解质在两极区的浓度发生了改变。这就是希托夫法所根据的原理。事实上电解质在溶液中的传递过程除了电迁移以外,还有扩散和对流。

例如,在 AgNO_3 溶液中,由于阴离子的电迁移及 Ag^+ 离子在电极上的放电,使得 AgNO_3 在阴极附近溶液中的浓度比溶液内部的小。由于这种浓度梯度的存在, AgNO_3 就不可避免地由溶液内部向阴极表面附近扩散。

在通电过程中,溶液的各个局部地区的温度和浓度的差异(因

① 指构成电极的金属不致在外电流作用下而被氧化。

而密度不同), 常常引起溶液本身的运动——对流。有时用机械方法搅拌溶液, 也将促使液体发生对流。在液体起对流的过程中, 就会把一些电极反应的反应物或生成物带过来或带过去, 因而也起着传递物质的作用。

由于扩散和对流的影响, 一般说来两极区电解质克当量数的改变, 并非仅由电迁移而引起的, 因此在测量结果中总是带有一定误差的。所以说, 希托夫法的准确性是不够高的。

另一个比较准确的测量迁移数的方法是界面移动法(见图 1-2)。例如, 测阳离子迁移数时, 可以在一根玻璃管中放入两种溶液: 一种是待测溶液 MA , 另一种是辅助溶液 M_1A 。这两种溶液具有共同的阴离子 A^- 。选择辅助溶液的原则有二: 一是两溶液必须能维持一个清楚的界面 a , 即它们不容易相混(可以利用比重的差别), 另一是要求这个分界面比较容易被观测(可以利用溶液颜色和折光率等性质的不同)。例如先将比重较大的溶液 MA 装入插有阴极的管中, 假定其液面在图 1-2 中 a 处。然后用滴管由上部小心地加入另一种溶液 M_1A , 必须注意避免将 a 处的界面冲乱。这时两溶液可以借颜色或折光率的不同在 a 处呈现出一个清晰的界面。

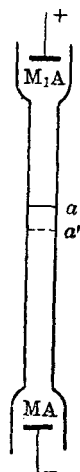


图 1-2 界面移动法原理。

通电时 M^+ 和 M_1^+ 两种离子顺序地向阴极移动。选择适宜的条件, 可以使 M_1^+ 离子的移动速度不致于大于 M^+ 离子的移动速度, 而且它们近似地相等。因此, 在通电过程中阳离子的移动并没有搅动两溶液的界面, 我们可以观察到整个界面的缓缓移动。经过一段时间以后, 假定界面 a 移动到 a' 。我们知道, 通过 1 法拉第电量时, 将有 t_+ 克当量的 M^+ 离子通过分界面。若通过的电量为

q 庫侖,則將有 $\frac{q}{96500}t_+$ 克當量的 M^+ 離子通過界面 a' , 而且通過分界面 a' 的全部陽離子也就是被包含在界面 a 與 a' 間液柱的體積 V (厘米³)中的陽離子。如果溶液的濃度為 c 克當量/厘米³,則

$$\frac{q}{96500}t_+ = Vc \text{ 或 } t_+ = \frac{96500Vc}{q} \quad (1-7)$$

玻璃管的直徑是已知的,界面移動的距離可由實驗測出,遂可求出 V 。而且通過儀器中的電量可以由與儀器相串聯的電量計中量出,故可由式(1-7)計算出 t_+ 。

第三個方法是利用濃差電池測量遷移數。這將在第二章 §2-4 中敘述。由於有離子遷移的濃差電池的電動勢不容易測量得很精確,故這種測量遷移數的方法也是不準確的,其誤差比界面移動法大得多。

表觀遷移數與真實遷移數 上述幾個測量遷移數的方法,都是以直接測定穿過某一截面的離子克當量數作依據的。例如,在希托夫法中,陽離子的遷移數取決於通電時陽離子自陽極區中遷出的克當量數,即電解質在陽極區中所減少的克當量數。不過陽極區中電解質總量的這種改變是根據溶液中電解質濃度的改變來計算的。由溶質與溶劑的相對數量(濃度)的改變,來計算溶質絕對量的改變,只有在假定通電前後溶劑的數量不變或其所改變的量是已知的條件下,才是可能的。在用希托夫法測定遷移數時,就是假定溶劑的量是不變的。

事實上並非如此,在通電時,陽極液與陰極液中所含溶劑的量並不是不變的。因為離子都是溶劑化的,所以離子總是要帶着一定的溶劑化膜(壳)一起運動的。由於各種離子的溶劑化程度常有很大差別,故陽離子和陰離子所攜帶的溶劑分子的數量是不同的。假如在水溶液中某種電解質的陽離子所攜帶的水分子數比其陰離子所攜帶的多,則從陽極區中所遷出的水分子數(陽離子攜帶的)

可能比迁入的水分子数（阴离子携带的）多。阳极区中的水减少了。相对地来说，它的浓度提高了。这样一来，就使得由实验测量出来的阳极区溶质克当量数的减少，小于实际上所减少的量。在这种情况下所得到的迁移数，显然与实际情况有出入。

在电化学中，把假定通电时溶剂分子不发生迁移而测量出来的迁移数，称为表观迁移数。将通电时溶剂分子迁移的量考虑在内，才能计算出离子实际上所迁移的电量。根据这个量所求出的迁移数，称为真实迁移数。显然，根据实验方法测量出通电时溶剂分子迁移的数量以后，就可以将表观迁移数加以修正而得到真实迁移数。一般说来，表观迁移数与真实迁移数的差别虽然不太大，但也还是相当明显的。例如，在 25°C 时 $1.3N$ 的 NaCl 水溶液中， Na^{+} 离子的表观迁移数为 0.366，而真实迁移数为 0.383。

用上述三种方法测得的迁移数都是表观迁移数，也就是我们通常所提到的迁移数。事实上，真实迁移数的用途不大，这是因为实际工作中离子总是带着溶剂分子一起进行电迁移的。在它所表现出来的各种性质中都已经包括了溶剂分子迁移的影响在内，故采用表观迁移数反而更符合实际情况。

§ 1-3 靜電理論的基本概念

强电解质与弱电解质 人们常常把电解质区分为强电解质与弱电解质。弱电解质在相当大浓度范围以内，其电离度改变得很显著，在高浓度下趋近于零。强电解质的电离度随浓度的改变很小，其值常接近于 1。事实上，同一种溶质在不同溶剂中可以表现出完全不同的性质。例如， LiCl 和 KI 都是离子晶体，在水中溶解后表现出强电解质的性质，而它们溶解在醋酸或丙酮中时却变成了弱电解质，服从质量作用定律。