

电 化 学 动 力 学 导 论

Б. Б. 达马斯金 О. А. 佩特里 著 科 学 出 版 社

电化学动力学导论

〔苏〕B. B. 达马斯金 著
O. A. 佩特里

谷林镁 秦尔华 王嘉荣 译

科学出版社

1989



内 容 简 介

本书叙述带电相界面结构的研究方法和现代观念,讨论反应物向电极表面输送的步骤和带电粒子穿过电极-溶液界面的传递步骤的规律性。探讨电化学动力学的实验方法,电化学反应基元步骤的量子力学理论基础,电极过程中化学步骤的特点,电结晶机理,多步和并行过程的动力学,钝化现象和有机物吸附在电化学动力学中的作用。

本书可作为高等院校电化学专业以及有关专业的大学生、研究生的参考书,也可供有关研究人员和工程技术人员参考。

Б. Б. ДАМАСКИН, О. А. ПЕТРИИ
ВВЕДЕНИЕ В ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКУЮ КИНЕТИКУ
Издание 2-е Высшая Школа, 1983

电化学动力学导论

Б. Б. 达马斯金 著
〔苏〕 О. А. 佩特里

谷林铤 秦尔华 王嘉荣 译

责任编辑 郑飞勇 林长青

科学出版社出版

北京朝阳门内大街 137 号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1989 年 3 月第 一 版 开本: 787×1092 1/32

1989 年 3 月第一次印刷 印张: 16 1/2

印数: 0001—1,900 字数: 373,000

ISBN 7-03-000788-3/O · 205

定价: 12.30 元

译 者 的 话

世界第一部电极过程动力学方面的专著《电极过程动力学》，是由已故的苏联科学院院士 A. H. 弗鲁姆金等人所撰写的（1952 年莫斯科大学出版社出版，中文版 1957 年科学出版社出版）。尽管这部不朽的著作迄今仍不失其科学上的价值，但是长时期以来，人们都渴望着有一部能概括三十余年电极过程动力学新的发展、新的观念、新的数据的全面专著或教学参考书问世。

达马斯金教授和佩特里博士长期在莫斯科大学讲授电极过程动力学的课程。他们把近二三十年来电化学动力学中的新发展，用严谨的、概括性的教材形式总结到《电化学动力学导论》这本书中了。

尽管这本书的结构及其主要纲目继承了《电极过程动力学》一书，但是，所涉及到的具体内容是极为深刻和广泛的，极大地丰富了这一学科。尤为重要的是，它反映了世界上强大的电化学学派——弗鲁姆金学派的观点和成就。

把本书和《电极过程动力学》对比，可以看出在短短的三十年间，这门新的科学就取得了如此之大的进展，确信在未来的科学发展中，它的作用是难于估量的。

鉴于我们对电极过程动力学的发展的了解，我们认为有责任向广大读者介绍这一名著（1983 年，修订第二版），以推动我国电化学事业的前进。

本书序、第一章、第三章及结语、附录等由谷林镒翻译，第二章由秦尔华翻译，第四章由王嘉桢翻译。译稿最后由谷

林镓全面校订。吴素琴和谷晨参加了抄写和文字整理工作。

由于译者学识水平有限，错误之处在所难免，望广大读者予以指正。

1987 年 3 月于天津大学

中文版前言

电化学作为一门科学起源于 18 世纪末叶,迄今已有两个世纪了。阐明电极过程动力学规律的电化学领域却很年轻。它在 20 世纪 20 年代才开始发展。长期以来,直到 50 年代,电化学动力学只在苏联进行着持续的研究工作。苏联在弗鲁姆金院士领导下形成了强大的电化学学派。在苏联出版了世界上第一部电化学动力学的教学参考书——《电极过程动力学》(莫斯科大学出版社,1952 年出版)。它由弗鲁姆金、巴高茨基、约发和卡巴诺夫撰写。这部光辉的著作以其惊人的深刻性、创造性和准确性著称。此书已译成中文,看来和在我国一样,长期以来此书在培养电化学工作者中起了积极的作用。

然而,由于电化学动力学的飞速发展,有必要在这方面准备一本新的教学参考书。弗鲁姆金院士给我们提出了这个任务,并且,在 1975 年出版的《电化学动力学导论》第一版的编写中给予了无法估量的帮助。

提请中国读者注意的是,1983 年出版的《电化学动力学导论》的第二版做了很多的改动和补充,反映了在我们看来是近年来最重要的基础研究的成果。

我们希望,本书对电化学专业的大学生和研究生,对电化学领域以及与其相关的其它领域的科学工作者都有所裨益。

B. B. 达马斯金

O. A. 佩特里

序

本书叙述现代电化学中最重要且迅速发展的一個领域——电极过程动力学的理论基础。第一版由弗鲁姆金院士主编，在1975年出版。本版基本上保持了第一版的结构和内容。

第一章叙述了金属或者半导体电极与离子体系(溶液、熔融盐)交界面以及溶液-空气界面的结构的研究方法和现代概念。也注意阐述了有关吸附了氢和氧的电极上的表面现象的热力学、有机物在电极上吸附的现代理论。第二章详细地分析了反应粒子向电极表面输送步骤的规律性，这个步骤的研究方法以及举出利用物质传递现象构成化学传感装置和新型电源的一些实例。第三章包括带电粒子穿过电极——溶液界面的传递步骤的规律性以及电化学反应基元步骤的物理基础。亦讨论了一些在理论上比较重要的问题，像电子逸出功和离子溶剂化能在电极动力学中的作用、双层理论、物质传递和基元步骤，根据弗鲁姆金的说法乃是电极过程动力学宏伟严谨大厦基础的“三根支柱”。

最后一章讨论其它一些重要的电极过程的可能步骤——化学步骤和新相生成步骤、多步骤的和并列的过程、钝化现象的作用，有机物吸附在电化学动力学中的作用。在这一章所反映的只是复杂过程动力学的最基本的特点，举出的是数目有限的实践中重要的电化学反应实例。

在编新版时，压缩了过时的或非关键性的材料，这样可以保持同样的篇幅而引进新的章节和叙述其它一些章节中许多

具有原则性意义的新结果。例如，我们觉得补充叙述一些研究电极过程的光学方法的物理基础是合适的，因为近年来，在这些方法的实际实现上以及用这些方法所得结果的理论解释上，都取得了重要的进展。现在，为电极所用的材料大为增加，并且其中某些材料具有半导体性质。因此，我们在第二版中引入了有关半导体电极过程特点的一节。最后，较详细地讨论了电极上氧化物层的生成和还原过程。为了一些方程数学推导准确并使其符合 SI 体系，也做了一些工作，改正了一些不妥之处和印刷的错误。在新版中，基本上采用的是国际纯粹化学和应用化学联合会的电化学委员会推荐的符号和名词。

我们极为感谢对本书提出意见和希望的人们，尤其是审阅者列宁格勒大学电化学教研室的全体同事（教研室主任克拉夫佐夫教授）。

Б. Б. 达马斯金

О. А. 佩特里

目 录

译者的话·····	v
中文版前言·····	vii
序·····	viii
绪论·····	1
1. 电化学动力学的研究对象·····	1
2. 电化学动力学做为 一门独立的现代科学领域的发展史·····	4
3. 应用电化学的概念及其与电极过程动力学的联系·····	8
第一章 带电相界面的平衡性质·····	13
4. 在相界面上的吸附·····	13
5. 相界面上的电位跃·····	18
6. 在电极-溶液界面上双电层的形成 ·····	26
7. 研究双电层的吸附方法·····	29
8. 研究双电层的电毛细方法·····	35
9. 电毛细基本方程式·····	38
10. 汞电极的电毛细曲线 ·····	43
11. 固体金属上的电毛细现象 ·····	52
12. 双电层电容 ·····	58
13. 充电曲线方法 ·····	71
14. 吸附着氢和氧的电极表面状态的热力学理论的基础 ·····	78
15. 电极电荷量的概念。零总电荷电位和零自由电荷电位 ···	82
16. 铂电极上氢原子的吸附等温式和电位跃的本性 ·····	88
17. 研究电极表面的光学方法 ·····	94
18. 研究溶液-空气界面的方法 ·····	102
19. 溶液-空气界面上的表面层结构和溶液-汞以及溶液-空气 两个界面的对比 ·····	107

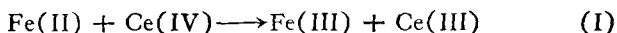
20. 伏打问题和绝对电位跃的问题	114
21. 亥姆荷茨理论	122
22. 古依-恰帕门理论	125
23. 斯特恩理论	133
24. 关于双电层结构的格雷厄姆概念	139
25. 与特性吸附离子的分立特性有关的双层结构的特征	144
26. 计算电荷量组分和双电层中电位跃的方法	154
27. 有机物吸附时的双层理论	159
28. 在金属-熔融盐和半导体-溶液界面上双层结构的某些特点	169
第二章 扩散动力学	177
29. 电化学过程的一般特征, 控制步骤的概念	177
30. 扩散动力学的三个基本方程式	182
31. 稳定扩散时的极化曲线	189
32. 在扩散层中离子的迁移现象和欧姆电位降	197
33. 对流扩散理论	203
34. 旋转圆盘上扩散动力学规律	209
35. 带环的旋转圆盘电极	216
36. 恒电位条件下的不稳定扩散	218
37. 经典极谱法原理	222
38. 极谱极大	237
39. 扩散阻抗	248
40. 交流极谱法	253
41. 动电位条件下的不稳定扩散(示波极谱法)	260
42. 恒电流计时电位法	267
43. 传质过程与化学传感器	273
44. 设计新型电源中扩散动力学问题	281
第三章 放电-离子化步骤的动力学规律性	290
45. 迟缓放电理论的基本方程式	290
46. 交换电流	297
47. 极化曲线, 常规的, 无垒的和无活化的放电	301

48. 放电-离子化步骤的阻抗	308
49. 电化学反应速度与温度的关系	312
50. 双电层对放电步骤速度的影响	319
51. 混合动力学规律: 扩散步骤和放电步骤	330
52. 阴离子电还原的动力学	336
53. 电子到溶液的逸出功和电极材料对放电-离子化步骤的速度的影响	346
54. 堀内-波朗尼的基元步骤理论	354
55. 电极和溶液的量子力学模型	358
56. 溶剂重组理论	366
57. 在半导体-溶液界面上放电-离子化步骤的某些特点	376
第四章 复杂电化学反应的动力学	383
58. 化学反应迟缓情况下的电化学过程. 迟缓异相反应	383
59. 异相化学反应的阻抗	389
60. 溶液本体中化学反应迟缓时的电化学过程	392
61. 均相化学反应的阻抗	400
62. 与新相生成有关的极化	403
63. 金属电沉积时的表面扩散. 电结晶的阻抗	415
64. 数个电子连续传递的电化学反应. 化学计算数	423
65. 研究多步电极过程的方法	430
66. 氧的电还原	437
67. 阴极析氢的某些规律性	444
68. 金属的自溶解	449
69. 施加外电流时的并行反应	464
70. 金属的钝化. 阳极氧化物层	473
71. 有机物的吸附在电极过程动力学中的作用	483
结语	505
附录	509

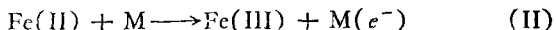
绪 论

1. 电化学动力学的研究对象

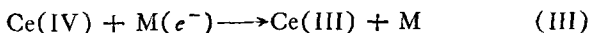
任何氧化 - 还原反应从原则上讲都可以按照两种完全不同的机理来进行: 化学的和电化学的机理。化学机理的条件是反应粒子直接碰撞, 一个或几个电子由还原剂传递到氧化剂。例如, 把铁 (II) 盐和铈 (IV) 盐溶液倒在一起, 当这些粒子在互相距离足够小时, 就发生下列方程的化学反应¹⁾



伴随有电子由 Fe(II) 传递到 Ce(IV)。为了实现这个反应的电化学机理, 必须建立电化学电路, 其中 Fe(II) 和 Ce(IV) 的溶液要完全分离, 电子传递是借助于金属导线而实现的 (图 1)。在 Fe(II) 溶液中, 金属片 M 由 Fe(II) 离子接受电子



同时, 溶液中的 Ce(IV) 进行逆过程, 从金属夺取电子:



(II) 和 (III) 过程加和得反应 (I)。

尽管结果相同, 伴随电化学反应的物理-化学现象却完全不同于伴随着纯粹化学过程的现象。譬如, 对于电化学机理来说, 铂(电极)和溶液之间交界面的结构起着重要的作用, 同时反应物[在本例中 Fe(II) 与 Ce(IV)]向电极表面以及反应产物——由电极到溶液本体流动的方向性也起着重要作用。

1) 在反应的离子方程式中, 说明的是氧化度, 而不是离子的电荷, 因为溶液中该离子是以缔合物或络合离子形式存在的。

有这些区别的重要原因是因为在电化学机理条件下，化学能的大部分转变为电能；然而在恒定体积的条件下，一般化学反应的全部能量都以热的形式放出。

在所讨论的反应 (I) 自发进行的条件下，图 1 所示的电化学电路是做为化学电源来工作的，而电路中的元件 A 是电能的消费者。如果在图 1 的电化学电路中，A 表示直流的且有足够高的电位差的电源，这个电极的负极在左，而正极在右，那么反应 (I) — (III) 将反方向进行。在此条件下，电化学电路就做为电解槽而工作。

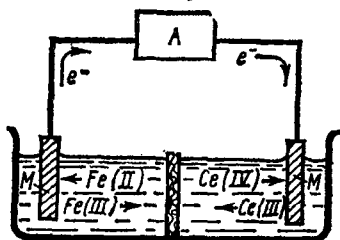


图 1 电化学电路的原理示意图

电化学电路的平衡性质以及电流通过它时的规律性乃是电化学科学的研究对象。电化学电路的关键部件是金属的(或半导体的)电极、第二类导体(电解质溶液, 它们的熔融体或固体电解质)和金属(半导体)与电解质之间, 两个不同的第一类导体之间, 两个不同电解液之间的相界面。

从历史上说, 金属和半导体的结构以及它们导电的规律性是由物理学家所研究的, 而不是化学家。因此电化学的研究对象剩下的是离子体系(第二类导体)和从结构观点出发的相界面与带电粒子传递的机理。由此导出理论电化学的如下

定义：电化学是研究离子体系的物理化学性质，以及有带电粒子参加的相界面上发生的一些过程和现象的科学。根据这个定义，在电化学中可以分两大部分：离子学和电极学。其中的第一部门是研究离子体系的物理化学性质，第二部门是分析电极和电解质界面上发生的一些现象。

离子学和电极学既研究平衡的也研究非平衡的现象和过程。在平衡条件下，研究离子体系的性质，可以发展有关电解质溶液和熔融盐及固体电解质结构的概念。在非平衡条件下的测量给出离子体系电导的知识以及关于离子反应的动力学。在电极学中，电化学热力学，从事电极-溶液(熔融盐)界面平衡的研究。测量这个界面上过程的速度以及弄清它所服从的规律乃是电极过程动力学或电化学动力学的对象。现在，电极过程动力学是理论电化学中发展最快的方向之一。

在电化学动力学中，研究的主要对象之一是带电粒子通过相界面的传递步骤即放电-离子化步骤。因为电化学反应是异相过程，则与此步骤分不开的是反应粒子向相界面的输送和反应产物的转移。因此，研究这些步骤的规律性也是电化学动力学的课题。在电极过程动力学的相应章节中称为扩散动力学或电化学宏观动力学。电极过程中常常包含有在溶液体积中或在电极表面上进行的化学步骤、新相生成和表面扩散步骤等等。电化学反应的规律性可能由几个串联的步骤的迟缓进行来决定。

电极过程发生在电极-离子体系的界面上一个薄的表面层之内，即在形成的所谓双电层之内。因此，不了解这层结构，就不可能弄清电极过程的机理。这种状况说明，在电极过程动力学的课程中，详细讨论带电相间界面的结构是正确的。建立双电层理论以及电化学动力学的基础是统计物理、量子力学、吸附理论、固体理论和理论物理和理论化学其它部门所

取得的成就。因此，目前电化学过程的理论成为化学科学中最数学化的部门之一。对电极-离子体系交界面的结构和在此界面上所发生的现象的实验研究越来越大范围地要求利用现代电子技术、光学、电子衍射等技术提供的可能性。汲取现代科学和技术的成就以及保持自身传统的观念，电化学将同时在控制论领域、环境纯洁性的保护问题、分子生物学中的问题，开辟自己的道路。

2. 电化学动力学做为一门独立的 现代科学领域的发展史

电化学诞生于 18、19 世纪。这门科学的诞生，是同意大利学者路易·伽伐尼和亚力山大·伏打的名字分不开的。在 1791 年，伽伐尼从事青蛙生理功能的研究时，首先偶然构成了电化学电路。在 1800 年，伏打建立了第一个化学电源即“伏打电堆”，它是不包含活组织的电化学电路。这第一个电化学电路由一些小块的银和锡(或铜和锌)以及由盐溶液浸湿的多孔隔板构成。

随着伏打电堆的出现，在学者们面前产生了一系列问题，解决这些问题是电化学的头等任务。第一个问题，是电流对不同物质有什么作用。早先，为研究电的影响下物质的行为，利用莱顿瓶放电或雷电放电。但是，有了伏打电堆的研究人员具有的电的储量就很大，这就相应地扩大了研究的可能性。在十九世纪初叶进行的最早的实验引出了许多有意义的发明，且建立了应用电化学。譬如，在 1800 年卡尔列里和尼柯里逊用伏打电堆来电解水。俄罗斯学者别特洛夫，在 1803 年建立了一个当时最强的化学电源以后，发明了电弧。在 1807 年，戴维用电解法析出金属钾和钠。在 1834 年，法拉第

提出一些定律来描述通过电极的电量和进行电化学反应的物质质量之间的关系。法拉第定律属于自然界中最准确的定律，它可以进一步做出电的原子本性的论断。在应用电化学的发展中，俄罗斯科学院院士、电镀术的创始人雅可比做出了重要贡献。

在建立伏打电堆时产生的第二个问题，是产生电流和电能的根源是什么。根据伏打的概念，在原电池中电能的产生是由于两种不同金属的接触（即所谓的电动势接触理论）。这个理论的根据是下述现象。如果两种金属相接触，而后再分开，则借助于验电器可以发现，一个金属带正电，而另一个金属带负电。把前面的金属与后面的金属接触以后带正电，按此排列金属的顺序（伏打序），在某种程度上与电压序相似。据此，伏打做出了结论，原电池的电动势只是由接触电位差引起的。但是，伏打理论不能完全解释原电池工作时产生电能的现象，因为，即使在很长时间流过电流后，互相接触的两个金属的界面也不会发生变化。伏打认为，原电池乃是一个永动机。实验的验证不能证明这种说法。在能量守恒定律确立以后，为了解释原电池的电动势，曾经提出化学理论，根据这个理论，电能的来源乃是在原电池中进行的化学反应的能量。

电动势和原电池中化学过程的能量之间的关系问题，曾在吉布斯(1873)和亥姆荷茨(1882)的工作中得以解决。吉布斯-亥姆荷茨热力学方程式把原电池的电动势和反应的热效应联系起来，也把电动势和温度关联起来了。在1889年，能斯特导出了电动势与溶液中离子浓度的热力学关系。吉布斯-亥姆荷茨方程式和能斯特方程式是电化学电路的热力学基础。在原电池工作机理的理论概念发展的同时，构成了各种化学电源并组织了它们的工业生产。

从能斯特的工作看来，引出的结论是应当抛弃伏打理论。

然而，化学理论忽视在两个接触的金属的接触界面上产生的电位差，这样，它自己也与实验不符，因而对它又要重新审议。被称为“伏打问题”的电动势产生的问题，最终只在电化学发展的现代阶段才得到解决。

还有一个问题是，电流是怎样通过溶液的。为回答这个问题，需要研究溶液的结构。在这方面的工作导致建立溶液结构和电导理论。电流通过溶液的第一个机理是接力赛跑机理，是由格罗特古斯提出的。后来，法拉第提出了在电流的作用下物质离解为离子的看法，他引入了阴极、阳极、阴离子、阳离子、电解液等概念。此后又证实了无需有电流，电解质就可以离解为离子。

电解质溶液性质和导电现象的现代概念的发展中，丹尼尔、希托夫、菲克、柯尔拉乌什、阿累尼乌斯、奥斯特瓦德、范特荷夫、能斯特、谢连森、瓦尔登、布朗施泰德、德拜、尤格尔、昂萨格都起过很大作用。阿累尼乌斯(1887)提出了电离理论，它能容易地解释电解质溶液中的离子平衡现象。德拜和尤格尔(1923—1925)的理论可以定量地描述稀溶液的性质，它是统计物理学的独特的成就。

现代离子学的注意中心是所谓的不含活泼氢的溶剂的溶液，以及其它非水溶剂的溶液，浓溶液，熔融盐(“离子液体”)，含有溶剂化电子的溶液和固体电解质。

在刚刚建立第一个电源之后，电极过程的速度问题并没有明显的形式提出来。当电流广泛地用来实现各种电化学反应，并且弄清了要想实现某种过程在电极上应施加的电位差与热力学预见的相符之后，就产生了这个问题。最初，当电流通过时，电位偏离其平衡值，得名曰过电位(1899)，人们把它与电极附近物质的浓度变化联系起来，根据能斯特方程式，这是应当引起电位变化的(能斯特、布鲁纳尔等)。