

# 电 化 学 原 理

李 荻 主 编

北京航空航天大学出版社

## 内 容 简 介

本书主要介绍水溶液电化学的基本原理。全书包括电解质溶液、电化学热力学、电极与溶液界面的结构和性质及电极过程动力学等四部分内容。重点叙述较成熟的基本理论。

本书可作为高等院校电化学工程专业的教学用书，也可供从事电化学、金属腐蚀与防护、电镀、电解、化学电源和电分析化学等工作的科学技术人员参考。

## 电 化 学 原 理

DIANHUAXUE YUANLI

李 荻 主 编

责任编辑 曾昭奇

北京航空航天大学出版社出版

新华书店总店科技发行所发行 各地新华书店经销

北京密云华都印刷厂印装

850×1168 1/32 印张：14.75 字数：396千字

1989年7月第一版 1989年7月第一次印刷 印数：4000册

ISBN 7-81012-107-3/TB·022 定价：3.35元

# 前 言

本书是根据航空工业部高等院校教材会议制订的金属腐蚀与防护专业电化学课教学大纲，并结合北京航空学院腐蚀与防护专业多年来电化学课程的教学实践所编写的，可作为该专业的教材，也可供其他有关专业的教师、学生和工程技术人员参考。

根据腐蚀与防护专业的需要，本书重点介绍电化学的基本概念、基本规律和基本理论。书中侧重于物理概念的叙述，尽可能减少繁琐的数学推导，并力求叙述由浅入深，深广适度。每章后附有思考题与习题，以利于学生自学和复习时参考。

全书的基本内容可在80~100学时内讲授完。学习本课程前，学生应已学完物理化学、金属学原理、电工与工业电子学等课程。由于学完本课程后，尚需学习“电化学测试技术”、“金属腐蚀学”和“金属防护原理”等课程，所以本书中只涉及电化学的基本理论问题，不包括电化学测试技术以及电化学在金属腐蚀与防护工程中的应用。

本书基本上采用国际单位制(SI)，同时也保留了少数允许使用的非SI的惯用单位，如升(L)、摄氏温度( $^{\circ}\text{C}$ )、埃( $\text{\AA}$ )、大气压(atm)等。

本书第六、八章由刘宝俊同志编写，其他章节和全部思考题与习题由李荻同志编写。编写过程中，曾援用了部分参考书(见主要参考书目录)中的一些图表数据，特向有关作者致谢。

本书承蒙北京科技大学胡茂圃副教授认真审阅，提出宝贵意见，特此表示衷心感谢。

由于编者水平所限，书中缺点和错误在所难免，欢迎读者批评指正。

编 者

1987年12月

## 符 号 表

$a$ :	活度、塔菲尔公式中的常数项
$b$ :	塔菲尔关系中的斜率
$c$ :	浓度 (一般用mol/L表示)
$c_N$ :	当量浓度 (eq/L)
$C$ :	电容
$C_d$ :	界面微分电容
$d$ :	距离、密度
$D$ :	扩散系数
$e$ :	电子
$E$ :	电动势、电场强度、能量
$E_F$ :	费米能级的能量
$E_F^{\circ} (O/R)$ :	溶液中标准氧化还原体系的 $E_F$
$f$ :	作用力
$F$ :	法拉第常数
$F(E)$ :	费米分布函数
$g$ :	重力加速度、离子缔合理论中的特征距离
$G$ :	吉布斯自由能
$h$ :	高度、普朗克常数
$H$ :	焓
$i$ :	电流密度
$\overline{i}$ :	还原反应绝对速度 (以电流密度表示时)
$\overline{i}$ :	氧化反应绝对速度 (以电流密度表示时)
$i_a$ :	阳极电流密度
$i_c$ :	阴极电流密度
$i^0$ :	交换电流密度

$i_a$ :	极限扩散电流密度
$i_{\text{净}}$ :	净反应速度 (以电流密度表示时)
$I$ :	电流强度、离子强度
$J$ :	流量
$k$ :	波尔兹曼常数、动力学公式中的指前因子
$K$ :	电极反应速度常数、平衡常数
$K_A$ :	离子缔合常数
$l$ :	长度
$L$ :	电导
$m$ :	质量、质量摩尔浓度、流速速度
$M$ :	摩尔浓度、金属、相对分子质量
$n$ :	反应电子数、转速
$N$ :	阿佛加德罗常数、当量浓度、个数
$O$ :	氧化态物质
$P$ :	压力、气体分压、动量
$q$ :	电荷密度、溶剂化程度、电荷
$Q$ :	电量、反应热、汞滴重量
$r$ :	半径、距离
$R$ :	还原态物质、电阻、摩尔气体常数
$S$ :	面积、电极表面积、熵
$t$ :	时间、离子迁移数
$T$ :	温度 (K)
$u$ :	离子淌度、液体对流速度
$U$ :	能量
$v$ :	速度
$V$ :	电压、体积、稀释度
$w$ :	线性极化公式中的常数
$W$ :	功、能量
$x$ :	距离、摩尔分数

$z$ :	离子的价数
$Z$ :	反应级数、阻抗
$\alpha$ :	单电子转移步骤的还原反应传递系数、电离度
$\overrightarrow{\alpha}$ :	多电子转移步骤还原反应的传递系数
$\overleftarrow{\alpha}$ :	多电子转移步骤氧化反应的传递系数
$\beta$ :	单电子转移步骤氧化反应的传递系数
$\gamma$ :	活度系数
$\delta$ :	扩散层厚度、离子体积参数
$\delta_B$ :	普兰德边界层厚度
$\varepsilon$ :	介电常数
$\eta$ :	过电位、粘滞系数
$\eta_a$ :	阳极过电位
$\eta_c$ :	阴极过电位
$\theta$ :	表面覆盖度、离子缔合度
$\kappa$ :	电导率
$\kappa^{-1}$ :	离子氛厚度
$\lambda$ :	当量（或摩尔）电导、波长
$\mu$ :	化学位
$\overline{\mu}$ :	电化学位
$\nu$ :	化学计量数、动力粘滞系数
$\pi$ :	圆周率
$\rho$ :	密度、电阻率、体电荷密度
$\sigma$ :	界面张力
$\tau$ :	过渡时间
$\tau_r$ :	松弛时间
$\varphi$ :	相对电极电位
$\varphi^0$ :	标准平衡电极电位
$\varphi_{平}$ :	平衡电位
$\varphi_0$ :	零电荷电位

$\varphi_0$ :	零标电位, 阳极电位
$\varphi_c$ :	阴极电位
$\varphi_{1/2}$ :	半波电位
$\Delta\varphi$ :	极化值
$\phi$ :	内电位
$\psi$ :	外电位、分散层中的电位、离子氛中的电位
$\chi$ :	表面电位
$\Psi$ :	波函数
$\omega$ :	角速度
$\Gamma$ :	吸附量、离子表面剩余量

# 目 录

## 第一章 绪 论

- § 1-1 电化学科学的研究对象····· ( 1 )
- § 1-2 电化学科学在实际生活中的应用····· ( 5 )
- § 1-3 电化学科学的发展简史····· ( 8 )
- 思考题 ····· ( 10 )

## 第二章 电解质溶液

- § 2-1 离子与水分子的相互作用····· ( 13 )
- § 2-2 离子间的相互作用····· ( 19 )
- 附录 离子缔合理论 ····· ( 31 )
- § 2-3 电解质溶液的活度和活度系数····· ( 40 )
- § 2-4 电解质溶液的电导····· ( 53 )
- 思考题 ····· ( 70 )
- 例 题 ····· ( 71 )
- 习 题 ····· ( 75 )

## 第三章 电化学热力学

- § 3-1 相间电位和电极电位····· ( 78 )
- § 3-2 电化学体系····· ( 93 )
- § 3-3 平衡电极电位····· (111)
- § 3-4 不可逆电极····· (124)
- § 3-5 电位-pH图····· (134)
- 思考题 ····· (153)
- 例 题 ····· (155)
- 习 题 ····· (168)

## 第四章 电极/溶液界面的结构与性质



§ 4-1	概 述	(172)
§ 4-2	电毛细现象	(175)
§ 4-3	双电层的微分电容	(183)
§ 4-4	双电层的结构	(189)
§ 4-5	零电荷电位	(206)
§ 4-6	电极/溶液界面的吸附现象	(210)
	思考题	(232)
	例 题	(233)
	习 题	(236)

## 第五章 电极过程概述

§ 5-1	电极的极化现象	(240)
§ 5-2	原电池和电解池的极化图	(248)
§ 5-3	电极过程的基本历程和速度控制步骤	(251)
§ 5-4	电极过程的特征	(258)
	思考题	(261)
	例 题	(262)
	习 题	(264)

## 第六章 液相传质步骤动力学

§ 6-1	液相传质的三种方式	(267)
§ 6-2	稳态扩散过程	(275)
§ 6-3	浓差极化的规律和浓差极化的判别方法	(290)
§ 6-4	非稳态扩散过程	(297)
§ 6-5	滴汞电极的扩散电流	(316)
	思考题	(329)
	例 题	(330)
	习 题	(332)

## 第七章 电子转移步骤动力学

§ 7-1	电极电位对电子转移步骤反应速度的影响	(335)
§ 7-2	电子转移步骤的基本动力学参数	(345)

§ 7-3	稳态电化学极化规律	(354)
§ 7-4	多电子的电极反应	(365)
§ 7-5	双电层结构对电化学反应速度的影响 ( $\psi_1$ 效应)	(375)
§ 7-6	电化学极化与浓差极化共存时的动力学规律	(385)
§ 7-7	电子转移步骤量子理论简介	(392)
思考题		(405)
例题		(406)
习题		(408)

## 第八章 气体电极过程

§ 8-1	研究氢电极过程的重要意义	(411)
§ 8-2	氢电极的阴极过程	(413)
§ 8-3	氢电极的阳极过程	(434)
§ 8-4	研究氧电极过程的意义和存在的困难	(438)
§ 8-5	氧的阳极析出反应	(441)
§ 8-6	氧的阴极还原过程	(446)
思考题		(450)
习题		(451)

## 附 录

一、常用物理常数	(452)
二、强电解质的活度系数 $\gamma_{\pm}$	(453)
三、溶度积 $K_s$	(455)

四、标准电池电动势, 饱和甘汞电极电位,  $\frac{2.3RT}{F}$  值

及饱和水蒸汽压力 (458)

参考文献 (459)

# 第一章 绪 论

## §1-1 电化学科学的研究对象

自然科学的每一个学科都是根据对某一特定领域中的研究对象所具有的特殊矛盾性来划分的。例如数学是研究数的性质和数的计算规律的，化学是研究物质的原子结构及其化合、分解作用的，……。电化学作为一门独立的学科，它所涉及的领域和研究的对象又是什么呢？我们先来看看实际生活中常见的三种导电回路。

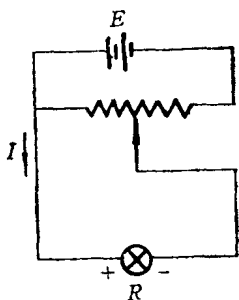


图1-1 电子导电回路

分析一下这三种回路的导电机理：

1. 电子导电回路 图1-1中， $E$ 是电源， $R$ 是负载（如灯泡）。这是大家熟悉

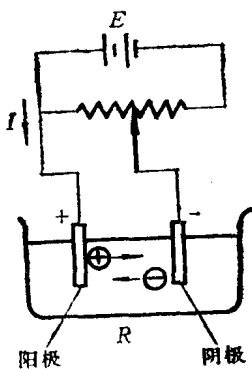


图1-2 电解池回路

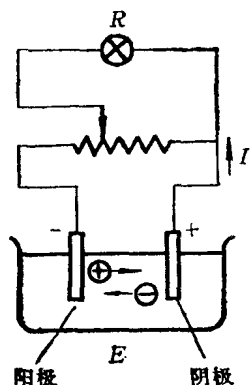


图1-3 原电池回路

的最简单的导电回路。暂且不考虑电源内部的导电机理。在外线路中，电流 $I$ 从电源 $E$ 的正极流向负极。电流经过负载时，一部分电能转化为热能，使灯丝加热而发光。回路中形成电流的载流子是自由电子。

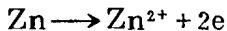
凡是依靠物体内部自由电子的定向运动而导电的物体，即载流子为自由电子（或空穴）的导体，叫做电子导体，也称为第一类导体。如金属、合金、石墨及某些固态金属化合物。所以，图1-1的外线路是由第一类导体（导线、灯丝）串联组成的，称为电子导电回路。

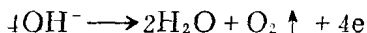
2. 电解池回路 图1-2中 $E$ 仍为电源，负载则为电解池 $R$ （如电镀槽）。同样，在外线路中，电流从电源 $E$ 的正极经电解池流向电源 $E$ 的负极。已知在金属导线内，载流子是自由电子。但在电解池中电荷是怎样传递的呢？仍然依靠自由电子的流动吗？实验表明，溶液中不可能有独立存在的自由电子，因而来自金属导体的自由电子是不能从电解池的溶液中直接流过的。在电解质溶液中，是依靠正、负离子的定向运动传递电荷的，即载流子是正、负离子而不是电子。

凡是依靠物体内的离子运动而导电的导体叫做离子导体，也称为第二类导体。例如各种电解质溶液，熔融态电解质和固体电解质。由此可见，图1-2的外线路是由第一类导体和第二类导体串联组成的，可称之为电解池回路。

现在，又有了一个新的问题：既然存在着两类导体，有不同的载流子，那么不同载流子之间又是怎样传递电荷的呢？也就是说，两类导体的导电方式是怎样相互转化的呢？如果仔细观察电解池通电时，如电镀时的现象，就容易发现在导电的同时，电解池的两个极板上有气体析出或金属沉积，也就是在极板上有化学反应发生。如镀锌过程：

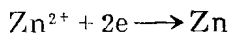
在正极（锌板）上发生氧化反应：





负离子 $\text{OH}^-$ 所带的负电荷通过氧化反应，以电子的形式传递给锌板，成为金属中的自由电子。

在负极（镀件）上发生还原反应：



正离子 $\text{H}^+$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 所带的正电荷通过还原反应，以从负极取走电子的形式传递给负极。

这样，从外电源 $E$ 的负极流出的电子，到了电解池的负极，经过还原反应，将负电荷传递给溶液（电子与正离子复合，等于溶液中负电荷增加）。在溶液中依靠正离子向负极运动，负离子向正极运动，将负电荷传递到了正极。又经过氧化反应，将负电荷以电子形式传递给电极，极板上积累的自由电子经过导线流回电源 $E$ 的正极。由此可见，两类导体导电方式的转化是通过电极上的氧化还原反应实现的。

在电化学中，通常把发生氧化反应（失电子反应）的电极叫做阳极；把发生还原反应（得电子反应）的电极叫做阴极。因此，电解池中的正极通常叫做阳极，负极称为阴极。

**3. 原电池回路** 图1-3中 $R$ 为负载， $E$ 为电源，称作原电池。原电池和电解池类似，也是由两个极板和电解质溶液组成的，在原电池内部是离子导电，同时在阳极上发生氧化反应，在阴极上发生还原反应。不同的是，电解池中的氧化还原反应是由电源 $E$ 供给电流（电能）而引发的；原电池中的氧化还原反应则是自发产生的（有关原电池的理论将在第三章中叙述）。因此，原电池中化学反应的结果是在外线路中产生电流供负载使用，即原电池本身是一种电源。原电池的阳极上，因氧化反应而有了电子的积累，故电位较负，是负极；阴极上则因还原反应而缺乏电子，故电位较正，是正极。在外线路中，电子就由阳极流向阴极。即电

流从阴极（正极）流出，经外线路流入阳极（负极）。整个原电池回路也是由第一类导体和第二类导体串联组成的。

通过对上述三个回路的分析，我们可以得出以下结论：

这三个回路都是导电的回路，但是导电的机理因组成回路的导体类型不同而异。在电子导电回路中，回路的各部分（除 $E$ 外）都是由第一类导体组成，因此只有一种载流子——自由电子。自由电子可以从一个相跨越相界面进入另一相而进行定向运动，在相界面上不发生任何化学变化。在电解池和原电池回路中，有两类不同导体串联，第一类导体的载流子是自由电子，第二类导体的载流子是离子。导电时，电荷的连续流动是依靠在两类导体界面上，两种不同载流子之间的电荷转移来实现的。而这个电荷转移过程，就是在界面上发生的得失电子的化学反应。所以，在这类回路中导电过程必定伴随有物质的化学变化。

第一种回路（图1-1）是电工和电子学研究的对象。而电解池和原电池具有共同的特征，即都是由两类不同导体组成的，在电荷转移时不可避免地伴随有物质变化的体系。这种体系叫做电化学体系，它就是电化学科学研究的对象。两类导体界面上发生的氧化反应或还原反应称为电极反应。也常常把电化学体系中发生的、伴随有电荷转移的化学反应统称为电化学反应。

所以，可以将电化学科学定义为研究电子导电相（金属、半导体）和离子导电相（溶液、熔盐、固体电解质）之间的界面上所发生的各种界面效应，即伴有电现象发生的化学反应的科学。这些界面效应所具有的内在特殊矛盾性就是化学现象和电现象的对立统一。具体地讲，电化学的研究对象包括三部分：第一类导体；第二类导体；两类导体的界面及其效应。第一类导体已属于物理学研究范畴，在电化学中只需引用它们所得出的结论；电解质溶液理论则是第二类导体研究中的最重要的组成部分，也是经典电化学的重要领域；至于两类导体的界面性质及其效应，则是现代电化学的主要内容。

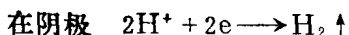
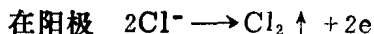
## §1-2 电化学科学在实际生活中的应用

电化学涉及人类生活的许多领域，有着丰富的内容，并得到了广泛而重要的应用。

我们举一些例子说明。

### 一、电化学工业

用电解法电解食盐水来制取 $\text{Cl}_2$ 、 $\text{H}_2$ 和 $\text{NaOH}$ （烧碱）等三种基本化工原料的工业叫氯碱工业。这是最古老的电化学工业生产之一，直至今日仍被广泛地使用着。其基本原理如下（图1-4）。



溶液中阴极区碱性增加，发生化学反应

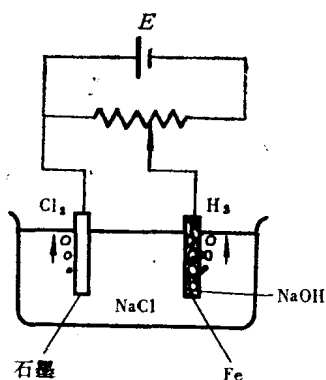
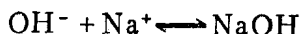


图1-4 电解 $\text{NaCl}$ 原理示意图

其他的电解工业还很多，如电解水制取氢气和氧气，电解过硫酸铵 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 制取双氧水 $\text{H}_2\text{O}_2$ 等等。

利用电解方法还可以制取金属，称为电冶金或湿法冶金。如电解熔融氯化物制取碱金属、碱土金属（ $\text{Na}$ 、 $\text{K}$ 、 $\text{Li}$ 、 $\text{Mg}$ 等）。铝和钛是现代工业中的重要金属材料，常用电解法制取。高纯度的铜、锌、镉、镍等金属也是通过电解法精炼出来的。近代工业中已开始用电解法合成某些有机物，如尼龙的基本原料己二腈就是通过丙烯腈在阴极的还原反应产物的聚合而生产出来的。这类工业生产称为电合成。

电镀是电化学工业的又一重要部门。通过电镀可以使产品获得金属防护层或具有特种功能的表面层。类似的工业生产还有阳极氧化、电泳涂漆、电铸及其他表面装饰技术。

电解加工是电化学在机械加工工业中的应用。基本原理是将零件作阳极、刀具作阴极，中间有电解液相连。通电后，金属工件随刀具的吃进按照刀具外形发生阳极溶解，从而加工成型。电解加工的优点是不需要刀具或工件旋转，刀具不易磨损，特别适合韧性强的金属零件作复杂型面的加工。

## 二、化学电源

有自发倾向的化学反应通过电化学体系可以将化学能转化为电能，这样的电化学体系或装置就是自发电池（原电池）或化学电源，如图1-3所示。

自从人们发现电现象之后，最早的电源就是一种化学电源。今天，虽然有了交、直流发电机，但化学电源以其性能稳定可靠，便于移动的优点，仍然是一种重要的能源装置。从日常生活中的锌锰干电池到人造卫星所使用的太阳能电池，从汽车用的蓄电池到宇宙飞船用的燃料电池，都是不同种类的化学电源。随着科学技术的发展，对化学电源提出了更多的要求，需要它向体积小、重量轻、寿命长的方向发展。随着工业发展，环境污染问题日趋严重，而化学电源作为一种干净的电源，将具有更“重要”的地位。

## 三、金属的腐蚀与防护

金属的腐蚀是指材料在周围环境的化学和电化学作用下的破坏。在常温下，大多数金属腐蚀都是一个电化学过程。例如，锅炉炉壁和管道受锅炉用水的腐蚀；内燃机冷却系统、液压系统的水腐蚀；船体和码头台架遭受海水腐蚀；各种金属制品，乃至桥梁钢架在潮湿空气中的腐蚀；石油钻井机钻头工作时受油气、泥浆



等的腐蚀以及地下管道在土壤中的腐蚀等，都是金属与电解质溶

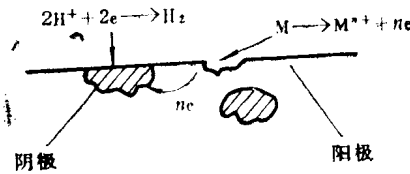


图1-5 金属电化学腐蚀示意图

液接触时，由于金属构件、环境条件的不均匀性构成了许多微小的原电池（原电池），电池中的阳极（负极）金属变成离子，不断溶解。这种原电池中的电化

学过程持续下去，金属就遭到腐蚀破坏（图1·5）。

对人类生活和工业发展来说，腐蚀的危害是惊人的。据估计，工业世界生产的钢材因腐蚀而报废的占年产量的1/3左右。为解决腐蚀问题，发达国家每年的费用占国民经济总产值的2~4%。如美国1975年腐蚀损失的费用和防腐蚀的费用约为700亿美元。这些估计仅仅是腐蚀引起的直接经济损失，而腐蚀所造成的间接破坏就更广泛更严重了。例如，应力腐蚀断裂导致飞机坠毁，气轮叶片飞裂，桥梁倒塌等。

然而，如能对腐蚀机理有深入的了解，并利用现代科学技术加以防止，则腐蚀造成的损失可以大大减少。据估计，上述腐蚀费用就可以节省25%。在防腐措施中，有很大部分是电化学科学的应用，如电镀、阳极氧化、缓蚀剂、电化学保护等等。所以，电化学是腐蚀与防护科学的最重要的理论基础之一。

电化学科学还应用于其他许多方面。例如，生物物体中也存在着电化学体系和电化学过程，如细胞电位的存在，电流通过神经的传导，血栓的形成等等。用电化学理论研究生物学中的某些问题已逐步发展成了一门新的学科——生物电化学。它在探讨生命过程的机理和解决医学上的难题（如人造器官的植入而不导致血液凝固问题）中意义十分重大。

又如，通过将化学过程转化为电化学过程，可以用电化学方法处理污水、废渣；可以用化学电源代替内燃机中燃料燃烧而作为动力能源，避免有毒气体对大气的污染等等。因而，电化学可以在解决环境污染中起重大作用。