



理论电化学

郭鹤桐 刘淑兰 编著

理 论 电 化 学

郭鹤桐 刘淑兰编著

宇航出版社

内 容 简 介

本书在物理化学的基础上,结合近年电化学科学的发展,重点介绍电化学的基本理论知识,内容分五部分:绪论(第一章);电解质溶液(第二章);自发电池电动势与电极电位(第三章);双电层(第四章);电极过程动力学(第五至第十章)。

本书可作为电解、电镀、化学电源湿法冶金,金属腐蚀与防护、电分析化学等有关专业的教材或教学参考书。

理论电化学

郭鹤桐
刘淑兰 编著

安徽人民出版社出版

新华书店北京发行所发行

各地新华书店经售

国家海洋局、技术研究所、大邱庄联营印刷

开本: 787×1092¹/₁₆ 印张: 16³/₄ 字数: 418千字

1984年10月第1版第1次印刷

印数： 1——20,000

统一书号: 15244 · 0008

定价：3.30元

序

在一百多年的发展中,电化学在很多领域都得到了广泛的应用。无论是在电解、电镀、化学电源等工业生产中,还是在电分析及金属腐蚀与防护等应用技术中,它都占据着重要的地位。随着当前在电子、材料、航天、能源、化工、冶金、机械、环境保护等科学技术部门发展过程中所提出的各种新要求,电化学的应用范围仍在一天天地扩大着。特别是最近些年,与电化学紧密结合的一些边缘学科(例如半导体电化学、生物电化学、有机导体电化学等等)不断地出现,使电化学获得了新的更有意义的生命力。电化学正在逐步变成独立于化学之外的一个新学科。

电化学的应用是以统一的理论为基础的。理论电化学是任何一个电化学工作者都必须掌握的基本知识。最近20年来,这一学科理论的发展出现了新的飞跃,有不少传统的模糊概念需要加以澄清,还有一些新的内容应当予以介绍。在这种思想的指导下,本书力求以现代的观点比较确切地阐明电化学的基础理论,纠正一些过去长期形成的错误观念。根据当前科学技术发展的需要,我们在书中增加了半导体电化学的内容。结合半导体与金属导体的差异,分别在有关章节重点讨论了半导体电极过程的特征。用量子理论来处理电极与溶液界面间的电子转移问题,是很有发展前途的,我们适当地介绍了这方面的基本知识。其他如离子选择性电极、电催化、以及近年来提出的一些新的实验研究方法等内容,也都很重要,在书中同样也占用了一定的篇幅。因为以水为溶剂的电化学体系应用得最广泛,理论上也比较成熟,故本书以讨论水溶液的电化学为主。

除绪论外,全书共分为四个部分:电解质溶液的性质及理论(第二章)、平衡的电化学体系(第三章)、双电层结构及其特性(第四章)、电极过程动力学(第五至十章)。我们显然是以电极过程动力学为重点。

考虑到从事各种与电化学有关专业的工作和学习的工程师、教师、学生及其他科技人员,对电化学理论知识的要求,可能有一定的差别,故在编写中各章节保持了相对的独立性,以便于读者根据需要选读书中的部分内容。各章的最后都列出了思考题和习题,希望能有助于读者抓住重点,加深理解,直至融会贯通。因为电化学测量技术与其他应用电化学的内容,另有专门书籍介绍,所以本书不过多地涉及它们。

近年来国际单位制(SI)已得到普遍推广,我们也采用这种单位制。同时也部分地保留了允许使用的SI以外的单位(如摄氏温度、埃、升、大气压等)。

全书共十章。其中第一、二章,第四至八章由郭鹤桐编写,第三、九、十章系刘淑兰所编。诚恳地希望看过这本书的同志,对书中的缺点错误,多提宝贵意见,以便在今后修订时加以改正。

郭 鹤 桐

1983 年 7 月

于天津大学

目 录

第一章 绪 论

§ 1-1 导体	(1)
§ 1-2 电化学的研究对象	(4)
§ 1-3 法拉第定律	(7)
思考题	(10)
习题	(10)

第二章 电解质溶液

§ 2-1 离子水化	(11)
§ 2-2 电解质活度与离子活度	(17)
§ 2-3 离子在化学位梯度作用下的运动——扩散	(23)
§ 2-4 离子在电场作用下的运动——电迁移	(28)
§ 2-5 离子间相互作用的离子氛理论	(35)
§ 2-6 离子缔合	(41)
§ 2-7 离子间相互作用与活度系数	(47)
§ 2-8 离子间相互作用与当量电导	(53)
思考题	(60)
习题	(60)

第三章 自发电池电动势与电极电位

§ 3-1 自发电池的电动势	(61)
§ 3-2 电极电位	(66)
§ 3-3 液体接界电位	(71)
§ 3-4 离子选择性电极	(75)
§ 3-5 电位-pH图	(80)
思考题	(85)
习题	(85)

第四章 双电层

§ 4-1 电极与溶液界面间电位差	(87)
§ 4-2 电毛细现象	(93)
§ 4-3 双电层的微分电容	(99)
§ 4-4 离子双层的结构模型	(102)
§ 4-5 零电荷电位	(109)
§ 4-6 有机化合物在电极上的吸附	(113)
§ 4-7 半导体电极与溶液界面间的双电层结构	(119)
思考题	(127)

习题.....	(128)
第五章 不可逆的电极过程	
§ 5-1 不可逆的电化学装置.....	(130)
§ 5-2 电极过程的特征.....	(133)
§ 5-3 电极过程的速度控制步骤.....	(134)
思考题.....	(137)
习题.....	(137)
第六章 电化学极化	
§ 6-1 电子转移步骤反应速度与电极电位的关系.....	(138)
§ 6-2 稳态极化电流通过电极时的动力学公式.....	(144)
§ 6-3 双电层结构对电子转移步骤反应速度的影响.....	(149)
§ 6-4 多电子电极反应.....	(152)
§ 6-5 电子转移步骤量子理论的基本概念.....	(158)
§ 6-6 半导体电极反应.....	(161)
思考题.....	(167)
习题.....	(168)
第七章 浓度极化	
§ 7-1 通电时电极附近的浓度变化.....	(170)
§ 7-2 稳态扩散过程.....	(172)
§ 7-3 浓度极化公式和极化曲线.....	(177)
§ 7-4 非稳态扩散过程.....	(180)
§ 7-5 滴汞电极的扩散电流.....	(187)
§ 7-6 浓度极化对不可逆电极反应动力学的影响.....	(194)
§ 7-7 表面转化步骤不可逆条件下的扩散电流.....	(199)
思考题.....	(208)
习题.....	(208)
第八章 气体电极过程	
§ 8-1 氢电极过程.....	(210)
§ 8-2 氧电极过程.....	(216)
§ 8-3 电催化.....	(219)
思考题.....	(223)
习题.....	(223)
第九章 金属的阴极过程	
§ 9-1 金属阴极过程的特点.....	(225)
§ 9-2 简单金属离子的阴极还原过程.....	(226)
§ 9-3 金属络离子的阴极还原.....	(229)
§ 9-4 金属的电结晶过程.....	(233)
§ 9-5 有机表面活性物质对金属阴极过程的影响.....	(241)
思考题.....	(245)

习题.....	(245)
第十章 金属的阳极过程	
§10-1 金属的阳极溶解.....	(247)
§10-2 金属的钝化.....	(249)
§10-3 金属的自溶解过程.....	(252)
§10-4 金属的电化学腐蚀与防护.....	(255)
思考题.....	(257)
习题.....	(257)
符号表	(259)
参考书目	(262)

第一章 绪 论

§ 1—1 导 体

能导电的物质称为导体。电化学研究对象中离不开导体。因此,在讨论电化 学 问 题 以 前,应当先对导体的类别和性质有个初步的了解。

有些导体依靠其中的电子传送电流,可称之为电子导体或第一类导体。金属、石墨、某些金属氧化物(如 PbO_2 、 Fe_3O_4)、金属碳化物(如 WC)等都属于这类导体。另一类导体是靠离子的移动来实现其导电任务的,它们被称为离子导体或第二类导体,例如以水或其它有机物为溶剂的电解质溶液,熔融电解质和固体电解质等都是。

电子导体 为了解释电子导体导电的原因,多年来曾经沿用着1900年就已提出的自由电子理论。这个理论认为,金属中的价电子是共有的,并不属于任何一个原子,能在整个金属晶体中自由地运动,它们既不受任何外力的作用,彼此之间又没有什么相互作用。这就是通常所说的自由电子。如果对导体两端施加外电场,则自由电子将沿着一定的方向运动,以实现导电的任务。自由电子理论虽然能简单明瞭地解释金属的导电性和导热性,但它并不能阐明各种金属中自由电子数量不同的原因,也不能解释为什么金属晶体的结合力很强,当然更不能说明为什么有些晶体是导体,有些则是绝缘体,而有些又是半导体。

实际上,每一电子在晶体中的运动并不是绝对自由的,而是在晶体中所有格点上的离子和所有其它电子所产生的位场中运动着。因为晶体中的离子和电子很多,电子的位能是其位置的函数,所以要想通过量子力学严格地描绘出晶体中电子状态,是相当困难的。因此,只能采用近似的方法。在这种情况下,假定原子核是固定不动的,并认为每一个电子都是在固定的原子核位场及对其它所有电子的平均位场中运动,遂可把问题简化为单电子问题。用这种方法求出的电子在晶体周期性位场中运动的能量状态,不再是一个个分立的能级,而是个能带。有些能量区域中,电子能够稳定地存在,可称之为允带,而在另一些能量区域中,电子不可能存在,在能量上是个禁区,叫做禁带。用这种方法处理晶体中电子能谱的理论,称为能带论。能带的形成与晶体中原子的电子能级的变化有关。这里简单介绍一下原子中量子化的分立能级是如何形成能带的。

金属原子组成晶体时,随着原子与原子的互相靠近,它们各层电子的电子云都会或多或少地发生重叠,而以最外层价电子的电子云重叠得最多。电子云重叠的结果使得电子不再完全属于某一个原子,即出现了电子的共有化。例如一个原子中只有一个价电子,在两原子彼此靠近时,由于电子云的重叠,能级相同的两个原子轨道会形成能级不同的两个分子轨道。两个价电子占据着能量较低的分子轨道(成键轨道),而能级较高的轨道(反键轨道)空着。聚集在一起的原子数目越多,则所形成的分子轨道数目也越多。随着这种共轭键长度的增大,这些量子化能级间的差别也跟着变小。如果原子数目为 N , N 个原子轨道的重叠将形成 N 个分子轨道。通常1厘米³的晶体中原子数目的数量级为 10^{23} ,因此在它们构成晶体时,所形成的

分子轨道数目也非常多。虽然这些分子轨道的能级是不连续的，但由于能级数目非常多，相邻的各能级间差别又非常小，故可将这些能级所形成的区域看成是连续的，这就形成了能带。例如钠原子的最外层电子只有一个。当 N 个钠原子形成金属钠晶体时，由于最外层的 $3s$ 电子云的重叠，将有 N 个分子轨道出现，即形成了钠原子的 $3s$ 能带。根据泡里（Pauli）不相容规则，每一分子轨道只能容纳自旋方向相反的两个电子。而且，在无额外能量影响的条件下，原子中的电子总是处在能级最低的状态。因此，钠的 $3s$ 能带中只是下半部充满着电子，而上半部是空的，如图1—1a所示。由于能带中相邻能级的差别极小，外加电场能够使一部分电子很容易沿着电场方向跳到能带中略高些的能级，而形成电流。

在有些情况下，若金属晶体中与价电子能级相对应的能带被价电子填满，而另一能级较高的能带又与之相交叠，则它仍然是个导体。例如镁原子的最外层 $3s$ 电子是两个，形成晶体时， $3s$ 能带被价电子填满，没有空闲的能级存在。但是，与激发态的 $3p$ 能级相对应的允带很宽，并与 $3s$ 能带部分地交叠在一起，故 $3s$ 电子有可能进入 $3p$ 能带，于是金属镁也能导电。

如果晶体中一个允带已被价电子填满，而相邻的能量稍高的允带又与它不重叠，中间隔着一个禁带，则这类晶体的性质与导体有很大的差异。通常将被价电子填充的允带，称为价带或满带，紧邻价带的能量较高的允带叫做导带或空带。价带与导带间的禁带宽度，可用能量间隙 E_g 表示。若禁带较宽，例如金刚石 $E_g = 5.6$ 电子伏特，只有在价带中的电子获得很大能量（比粒子热运动能量大得多）的条件下，才能使价带中电子进入导带，因此，在一般情况下，这类物质的价带中电子不能进入导带，在外电场作用下自然不出现电流。这就是图1—1b中所表示出的绝缘体。

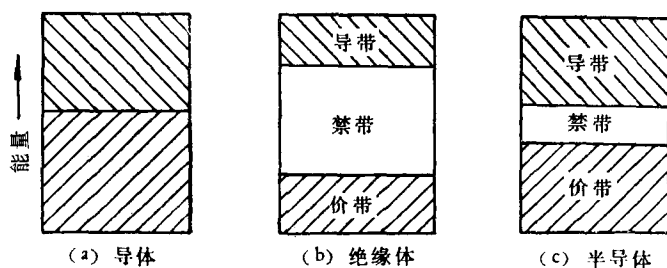


图1—1 导体、绝缘体、半导体的能带结构

还有一类物质的能带结构和绝缘体类似，只不过是禁带比较窄（ $E_g < 2$ 电子伏特），提高温度或接受光的照射，就足以使价带中的一部分电子激发，越过禁带而进入导带。电子离开后在价带中留下的缺位相当于一个假想的正电荷，称为空穴。这时导带中的电子和价带中的空穴均能导电。这种物质叫做半导体（见图1—1c）。在半导体中，可将导带中的电子和价带中的空穴统称为载流子。上述的导电特性是一切纯净的和晶体结构完整的半导体所固有的，常称之为本征半导体，单晶硅（ $E_g = 1.089$ 电子伏特）就是一例。

在晶体中含有少量杂质原子的半导体，称为掺杂半导体。存在于半导体晶格中的杂质原子，若其价电子除成键者外，尚有多余，则为施主。例如半导体硅中掺杂砷。若杂质原子的价电子较少，不能满足半导体晶体成键需要的，则是受主。例如硅中掺杂硼。除成键外，施主的多余电子容易脱离施主而进入导带（见图1—2），所以这种掺杂半导体中能导电的电子比本征半导体多得多。可将这种主要是依靠电子导电的半导体称为 n 型半导体。施主失去电

子后带正电，施主能级相当于一个正电中心所束缚的多余价电子的能级。在图1—2中的受主需要价电子，它比较容易将价带中成键的价电子拉到自己的周围，因而使价带中产生空穴而导电。这时，半导体中空穴的数量远远超过本征半导体。通常将这种主要依靠空穴导电的半导体，称为P型半导体。受主获得电子后带负电，受主能级相当于一个负电中心所束缚的空穴的能级。施主能级与受主能级均位于禁带中。

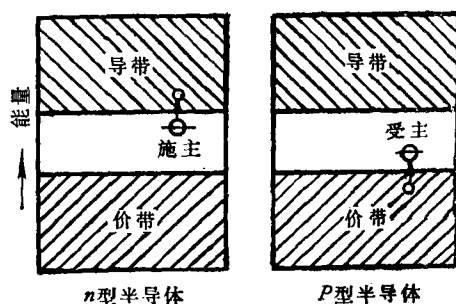


图1—2 半导体中施主能级与受主能级

通常施主能级离导带底（导带的最低能级）很近，而受主能级又很靠近价带顶（价带的最高能级）。所以，掺杂半导体受热激发而导电的性能要比本征半导体强得多。例如10万个硅原子中掺入1个杂质原子就能使硅的电导率增加1千倍左右。本征半导体只有在温度较高时才表现出半导体性能，而掺杂半导体在常温下就能具有较好的半导体特性，故掺杂半导体的应用非常广泛。

半导体导电与导体导电的差别，在于半导体中除电子导电外，还有空穴导电。在外电场作用下，价带中的空穴接受了相邻原子上的电子，使相邻原子上产生新的空穴。表面看来，似乎是荷正电的空穴在移动着以传导电流，但其实质仍然是电子的移动。所以说，半导体仍然是电子导体。

金属导体的价带与导带交叠在一起，电子可在其间自由移动。由于金属中有大量的自由电子存在，其导电能力比半导体强得多，电导率的数量级为 $10^6 \sim 10^8$ 欧姆 $^{-1} \cdot$ 米 $^{-1}$ 。绝缘体的电导率为 $10^{-20} \sim 10^{-8}$ 欧姆 $^{-1} \cdot$ 米 $^{-1}$ ，而半导体一般在 $10^{-7} \sim 10^5$ 欧姆 $^{-1} \cdot$ 米 $^{-1}$ 的范围内。温度升高，金属导体中离子振动增强，电子移动的阻力增大，故电导减小；而半导体中载流子（电子和空穴）的浓度是影响电导的主要因素，随着温度的提高，载流子浓度近似地按指数规律增大，电导率也显著增加。温度对半导体电导率的影响非常突出，这是半导体的重要特征之一。

离子导体 电解质水溶液是最常见的离子导体。溶液中带正电的离子和带负电的离子总是同时存在，它们在电场作用下分别沿着一定方向移动而导电。正离子和负离子移动方向虽相反，但它们导电的方向却是一致的。一般说来，离子导体的导电能力比电子导体（半导体除外）小得多。

离子晶体熔化后，就成为熔融电解质，也属于离子导体。例如加热NaCl晶体使之熔化为液态，由于其中含有可以自由移动的 Na^+ 离子和 Cl^- 离子，故具有离子导电性。

固体电解质是指在电场作用下由于离子的移动而具有导电性的固态物质。各种固体电解质的导电能力，往往相差悬殊。例如在 25°C 下 KAg_4I_5 的电导率为24欧姆 $^{-1} \cdot$ 米 $^{-1}$ ，而 AgBr 为 4×10^{-7} 欧姆 $^{-1} \cdot$ 米 $^{-1}$ 。

实际晶体中的粒子（原子、离子、分子等）按照一定规则排列形成的空间晶格结构，常与理想晶格有很大的偏差，即存在着各种类型的晶体缺陷（点缺陷、线缺陷、面缺陷等）。这些缺陷的存在，对晶体的性能有很大影响。离子晶体的导电性就是由其中的点缺陷引起的。

在一定温度下，晶体中的原子在其平衡位置附近进行热振动。由于热振动能量的涨落，在某一瞬间，原子有可能获得足够的能量克服周围原子对它的束缚，挤入附近原子间的空隙

中,若原子在该处失去多余的动能,就可停留在间隙中成为填隙原子,而原子的原来位置就形成空位。在晶体中成对出现的填隙原子与空位,可称为费仑克耳(Frenkel)缺陷。当然,在填隙原子与空位不断产生的同时,填隙原子也有可能又获得足够的能量而回到原来的位置,将空位重新填上。这种由温度决定的点缺陷又称为热缺陷。此外,晶体表面原子也有可能集聚足够大的动能而由原来的位置转移到另一新位置,使表面上形成空位,然后再扩散到晶体内部。这种只有空位而无填隙原子的点缺陷,叫做肖特基(Schottky)缺陷。

空位的位置是能量最低的地方,空位邻近的原子由于热振动能量的涨落,有一定的几率越过位垒跳到空位上去,使原子的原先位置上出现新的空位,这就是点缺陷的扩散。填隙原子也存在着与空位类似的扩散过程。

离子晶体是由正负离子构成的,因而可能出现的正负离子空位和填隙原子可以有四种。在离子晶体的成份偏离正常的化学计量时,也会产生点缺陷。如果晶体中正离子偏多,则将出现负离子空位,若负离子偏多,将产生正离子空位。

在外电场作用下,正负离子的点缺陷将沿着一定的方向移动而导电。例如邻近的离子在电场作用下移入空位后,在离子的原来位置上就出现了新的空位。空位移动的实质仍然是离子的移动,不过移动的方向与离子相反。由空位运动所形成的电流也就等于是晶体中的离子在导电。

固体电解质中的离子导电,有时只是一种离子参加,有时则是两种离子同时参加。例如 PbI_2 在低温是负离子导电,随着温度升高,逐渐转变为负离子与正离子同时导电,最后又转变为单纯的正离子导电。

在一般情况下,固体电解质中既有离子导电,又有电子导电。不过二者的比例常随温度而有显著的变化。例如 $\gamma\text{-CuBr}$ 在 27°C 时纯属电子导体,温度逐渐升高,其离子导电的成份逐渐变大。达到 390°C 时,有可能变成完全的离子导电。当然另外也有一些固体电解质(例如 $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$),离子导电的成份随温度的升高而减小。电化学中讨论的固体电解质都是着眼于利用它们的离子导电特性。这就决定着它们只能被限制在一定的温度范围内使用,以便保证其电子导电成份比离子导电小得多,使之达到可被忽略的地步。

由于晶体中点缺陷不会太多,而且离子在晶体中跃迁的频率也不大,一般情况下固体电解质的导电能力很低。

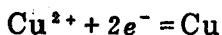
目前应用最广泛的离子导体是电解质水溶液,除了特殊说明的以外,本书主要讨论在电解质水溶液中的电化学行为。

§ 1—2 电化学的研究对象

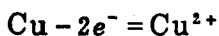
电子导体(例如金属导线)能够独立地完成导电任务,而单独的离子导体(例如电解质溶液)则不能。要想让离子导体导电,必须有电子导体与之相连接。因此,在使离子导体导电时,不可避免地会出现两类导体相串联的局面。例如在 CuSO_4 溶液中沉积金属铜时,为了使电流在溶液中通过,显然需要在溶液的两端都连接上铜。于是形成了金属-溶液-金属串联体系,也就是说,溶液中出现了两个电极。一个电极连接在直流电源的负极上,另一电极则与电源的正极相连接(见图1—3)。

流经两类导体的电荷载体并不一样。例如电路接通后,在图1—3中与直流电源负极连接

的金属铜接受了由外线路供给的电子。溶液中是离子导电，电子不能直接进入溶液传导电流。因此，自直流电源负极流入左端铜电极的电子，将在两类导体的界面上消失，即在左端铜电极与溶液界面间必然发生消耗电子的过程，也可以说是发生还原反应。



这里的金属铜电极就是阴极。随后，依靠着 CuSO_4 溶液中离子的移动，得以将负电荷输送到溶液与右端铜电极的界面间。因为右端铜电极中又将是电子导电，故在溶液与右端铜电极的界面间必须存在着一个产生电子的过程，即发生金属铜失去电子的氧化反应。



我们将这样的电极叫做阳极。所以说，为了使电流持续不断地通过离子导体，在两类导体界面上必然会有得电子或失电子的化学反应发生。可将这种在两类导体界面间进行的有电子参加的化学反应，称为电极反应或电化学反应。

如果电极与外电源接通后，电极与溶液界面间不发生电化学反应，则电流只能在一短暂时间内通过；相当于电容器的充电过程，这时负电荷在阴极积累，而阳极积累着正电荷。随着电流的通过，两极间电荷积累得越来越多，所形成的与外电源相反的电位差越来越大。最后达到与外电源电位差的大小相等时，电流就中断了。所以说，在没有电化学反应发生的情况下，电流不可能持续地通过两类导体串联的体系。

由此可见，正是由于世界上存在着电流通过两类导体串联的体系，并且出现了一系列与之有关的问题需要研究，才形成了电化学这样一门科学。可以认为，电化学是研究两类导体形成的带电界面现象及其上所发生之变化的科学。为了深入了解两类导体界面间所发生的与电子转移等各种变化有关的问题，电化学中还应当对构成界面的各相（电子导体和离子导体）进行研究。所以，电化学研究对象应当包括三个部分：电子导体、离子导体、两类导体的界面及其上所发生的一切变化。有关电子导体结构和性质的研究，属于物理学的范围，在电化学中只引用它们所得出的结论就够了。电解质溶液理论则是对离子导体研究中的主要组成部分，是经典电化学的重要领域。至于两类导体的界面性质及界面上所发生的变化，则是近代电化学的主体部分。

在历史上电化学是从研究电能与化学能的相互转换问题开始的。1799年伏打（Volta）将锌片与铜片叠起来，中间用浸有 H_2SO_4 的毛呢隔开，构成电堆。于是世界上出现了第一个化学能转变为电能的化学电源。第二年（1800年）尼克松（Nicholson）和卡利苏（Carlisle）利用伏打电堆电解水溶液时发现两个电极上有气体析出。这就是电解水的第一次尝试。此后曾利用自发电池进行了大量的电解（电能转变为化学能）工作。1870年发明了发电机以后，为建立规模较大的电化学工厂创造了有利条件，促进了电化学工业的发展。1882年革命导师恩格斯（Engels）在自然辩证法中以相当大的篇幅讨论电能化学能相互转换的问题，足见电化学在自然科学的发展中占据着多么重要的地位。

大量的生产实践和科学实验知识的积累，推动了电化学理论工作的进展，并进一步以理论指导新的实践。在伏打电堆出现后，对电流通过导体时发生的现象，进行了两方面的研究：从物理学方面的研究，于1826年发现了欧姆（Ohm）定律，从化学方面（电流与化学

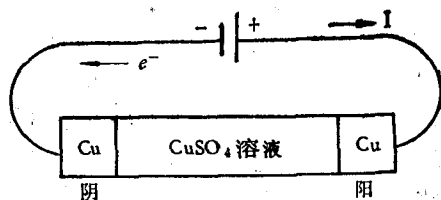


图1—3 电解槽示意图

反应的关系)的研究,在1833年得到法拉第(Faraday)定律。随后,电化学理论又获得了进一步的发展。例如,1887年阿伦尼乌斯(Arrhenius)提出了电离学说,1889年能斯特(Nernst)建立了电极电位的理论。19世纪70年代,亥姆荷茨(Helmholtz)首次提出了双电层的概念。1905年出现的塔菲尔(Tafel)公式描述了电流密度与氢过电位的关系。

1950年以前,电化学家曾企图用化学热力学方法来处理一切电化学问题。例如,他们甚至把电流通过两类导体界面时所引起的电极电位的变化(电极的极化)也完全归之于电极表面附近反应物和产物浓度的变化;即他们认为,在电流通过电极时,电极反应本身总是可逆的,在任何情况下,能斯特公式均适用。这种看法显然不正确。

1950年以后,通过弗鲁姆金(Frumkin)等人的研究工作,使大家广泛地承认了只有从化学动力学角度来研究电流通过电极时所引起的变化,才能得出正确的结论,并逐步发展形成了以研究有关电极反应速度及各种因素对它的影响为主要对象的电极过程动力学。目前它已逐渐成为电化学的主体。

从60年代开始又进入了用量子理论解释电化学的新时期。在电极反应中电子跃迁的距离只有几个埃,显然用量子理论来处理电子转移过程,才能进一步接触到反应的实质。这方面的理论虽尚处于发展的阶段,但已逐步形成量子电化学这一新学科。

电化学虽是个比较老的学科,但由于它与化工、冶金、材料、电子、机械、航天、能源、金属腐蚀与防护、环境保护等科学技术部门有着密切的关系,电化学的应用范围仍在一天天地不断扩大着。经常会出现一些与电化学有关的新领域,需要大量的研究工作来解决它们所提出的各种各样的问题。

根据不同的电极材料能够强烈地改变电化学反应速度这一特点而发展起来的电催化,在提高燃料电池的工作特性和节约电解过程的电能等方面,都有很重大的意义。以电解法制备各种有机化合物的电合成,不但可以解决某些有机物由于稳定性较差不宜于在高温下反应的问题(电解可在常温下进行),而且可通过电极材料和电极电位的选择来引发和控制经典的有机物聚合反应,使得聚合物的链长相差不多,因而可以大大地改善聚合物的物理化学性能。

将化学过程转化为电化学过程,可以在解决环境污染的问题中做出较大的贡献。例如,以化学电源代替内燃机中的燃料燃烧作为动力能源,可免除大气被毒害性气体的污染。又如,将火法冶炼金属改变成电解提取金属,则将完全防止反应中有毒气体的发生。电化学除了可在环境污染的防范方面做出贡献外,由于电化学分析方法能够进行痕量污染物质的分析,且易于实现连续自动记录,因而在环境污染的监测上,电化学也是大有可为的。在环境污染的治理方面,不但电解法被大量使用着,而且还可借助于电渗析的应用和自发电池的原理来处理污水。

随着半导体电极过程的研究,逐步形成了半导体电化学。使用半导体电极组成的光电化学电池,是一种将太阳能转变为电能的新方法。也有可能利用它来实现光解水制氢。这在当前大力探讨解决能源问题的研究中引起了人们极大的兴趣。

生物体中也存在着电化学的双电层和相应的电位差。例如,通过神经传送电流、食物的分解产物在生物体内所形成的电池中被消耗等,都是与电化学有密切关系的问题。因此,需要用电化学理论来研究生物学中的某些问题,并逐步发展成为一门新的学科——生物电化学。它在探讨生命过程的机理和解决医学上的重大难题中,意义十分重大。

总之,电化学在理论上与应用上均具有强大的生命力。最近几年,20多个国家的150多

种刊物上发表的有关电化学的论文，每年都达1万篇左右，它在科学发展的长河中，不断地焕发出新的青春。

§ 1—3 法拉第定律

为了使电流得以在电解质溶液中通过，必须有两个电子导体与之相串联。因此，在一个能够独立工作的电化学装置中一定会出现两个电极。

这里所说的电极绝非泛指一般的电子导体而是专指与电解质溶液相接触的电子导体。它既是电子贮存器，又是电化学反应发生的地点。但是，电化学中的电极总是与电解质溶液联系在一起，而且电极的特性也与其上所进行的反应分不开。因此，电极有时也指电子导体与电解质溶液组成的整个体系。

两类电化学装置 我们经常碰到的能够独立工作的电化学装置有两类。一类是在两电极与外电路中负载接通后，能够自发地将电流送到外电路中而作功，称为自发电池；另一类是在两电极与直流电源连接后，能强迫电流在电解质溶液中通过的，称为电解池。

自发电池和电解池的两个电极之间存在着电位差。电位较高的电极是正极，电位较低的电极则是负极。在自发电池中，电流自正极经外电路流向负极。在电解池中，与外电源正极相连的电极为正极，与外电源负极相连的电极是负极。虽然正极电位高于负极，但外电源将迫使电流流入电解池的正极。

电化学中规定，电流通过两类导体界面时，使正电荷由电极进入溶液的电极叫做阳极，使正电荷自溶液进入电极的电极称为阴极。前已提及，电流通过两类导体界面时，必须有化学反应发生。在正电荷自电极进入溶液的电极上，将有氧化反应发生，电子流向外电路。与之相反，正电荷离开溶液进入电极的电极，应当有还原反应发生，以消耗外电路流入电极中的电子。所以说，阳极上发生氧化反应，而阴极上则有还原反应发生。通常也总是习惯于把发生氧化反应的电极称为阳极，将发生还原反应的电极叫做阴极。

根据电流的方向可知，自发电池的负极向外电路给出电子，发生氧化反应，故为阳极，而其正极要接受外电路中流过来的电子，因而发生还原反应，应当是阴极。也就是说，自发电池中的负极是阳极，而正极为阴极。在电解池中电流方向刚好相反，发生氧化反应的电极，电位较正，为正极；而发生还原反应的电极，电位较负，为负极。即电解池的正极就是阳极，负极就是阴极。在电化学中必须特别注意自发电池与电解池中的这种差别。

无论是自发电池，还是电解池，在讨论其中的单个电极时，阳极总是发生氧化反应，而阴极总是发生还原反应。

在自发电池转变为电解池（例如蓄电池放电后的再充电）时，它们的正负极符号不变，但原来的阴极变为阳极。而原来的阳极则变为阴极。这显然是与电极反应的方向相对应的。这也就是人们总是愿意用正负极来表示自发电池中两个电极的原因。

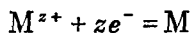
法拉第定律 电流通过两类导体的界面时，存在着电子的消耗和产生的问题。如果有电流在阴极与溶液界面间通过，则自外电路流入阴极的电子，将一个不剩地参加还原反应。在电流通过阳极与溶液的界面时，又将有氧化反应发生，以便如数地供应外电路所需要的电子。因此参加电化学反应的反应物及所形成产物的重量与电极上通过的电量间，必然存在着一定的关系。

假定外电路流入阴极的电子数为 6.023×10^{23} 个, 以 N_A 表示之, 而且已知每个电子的电量 e_0 是 1.602×10^{-19} 库仑, 则这时流入阴极的总电量应当是

$$N_A e_0 = 6.023 \times 10^{23} \times 1.602 \times 10^{-19} = 96500 \text{ 库仑}$$

因为 N_A 个电子就是 1 摩尔, 所以 96500 库仑等于 1 摩尔电子的电量。

对于阴极来说, 通电时发生还原反应, 例如带 z 个正电荷的某金属离子 M^{z+} 还原为金属 M , 其反应式为



根据反应式, 每个 M^{z+} 离子需要消耗 z 个电子, 即 ze_0 库仑电量, 才能形成 1 个 M 原子的产物。如果电极上通过的总电量是 $N_A e_0$ 库仑, 则需要在电极上进行反应的 M^{z+} 离子数量应当为

$$\frac{N_A e_0}{ze_0} = \frac{N_A}{z}$$

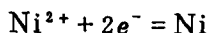
N_A/z 个离子就是 1 摩尔离子, $\frac{N_A}{z}$ 则为 1 克当量离子。也就是说, 电极上通过 96500 库仑电量时, 应当有 1 克当量的反应物参加电极反应。根据当量定律, 1 克当量的反应物进行反应后, 也必然会形成 1 克当量的产物。因此, 96500 库仑电量通过电极消耗 1 克当量反应物的同时, 还要有 1 克当量的产物在电极上生成。这里并未限定是哪一种物质和哪一类反应, 它与物质本性无关。电极上通过的电量与电极反应的反应物和产物数量间这种精确关系, 就是我们大家所熟知的法拉第定律。

为了方便, 在电化学中将 96500 库仑叫做 1 法拉第, 将它作为一个新的电量单位。

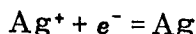
$$1 \text{ 法拉第} = 96500 \text{ 库仑} = 26.8 \text{ 安培小时}$$

这样一来, 电极上通过电量的法拉第数与电极反应消耗的反应物及形成的产物之克当量数总是相等的。用这种方式来表达法拉第定律, 要比该定律的原始叙述方法更能明确地反映出问题的实质。

电极上通过 1 法拉第电量, 经反应形成的各种物质虽同为 1 克当量, 但它们的重量却显然不同, 即在电极上通过相同的电量时, 电极所形成的产物重量并不相同。例如 Ni^{2+} 离子在阴极上的还原反应为:



1 克当量 Ni 的重量应当是其原子量的一半, 即 $\frac{58.70}{2} = 29.35$ 克。假若是 Ag^+ 离子还原为 Ag ,

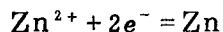


则 1 克当量 Ag 的重量与其原子量相等, 为 107.87 克。显然, Ni 与 Ag 虽同为 1 克当量, 但其重量却相差很多。也就是说, 1 法拉第电量所形成各种产物的重量并不相同。通常将电极上通过单位电量所形成产物的重量, 称为电化当量。如选用的电量单位不同, 则物质的电化当量值也自然不一样。例如, 在以法拉第为电量单位时, Ni 的电化当量等于 29.35 克/法拉第。若改用库仑为电量单位, 则其电化当量为 $\frac{29.35}{96500} = 3.041 \times 10^{-4}$ 克/库仑。

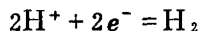
法拉第定律是从大量实践中总结出来的, 它对电化学的发展起了巨大的作用。它是自然界最严格的定律之一。温度、压力、电解质溶液的组成和浓度, 溶剂的性质, 电极与电解槽的材料和形状等等, 都对这个定律没有任何影响。但是应当注意, 法拉第定律也是在一定的

前提下,才能成立的。这就是说,在电子导体中不能存在离子导电的成份,而且在离子导体中也不应当有任何的电子导电性。例如,在某些化合物电极中由于点缺陷而引起的某种程度的离子导电性,以及某些固体电解质中存在的一定份额的电子导电性,均将给法拉第定律的应用带来误差。不过这种情况碰到的并不多。

电流效率 法拉第定律本来是个很严格的定律,但在实践中也常常会出现形式上违反法拉第定律的现象。例如,镀锌时,虽然电极上通过了1法拉第电量,但阴极上得到的金属锌不足1克当量。这是因为在 Zn^{2+} 离子还原反应

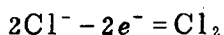


进行的同时,还有其它反应发生,主要是 H^+ 离子的阴极还原。

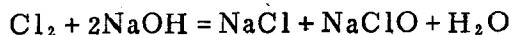


如果把这两个反应的产物加在一起,则仍为1克当量,符合法拉第定律。因为 H_2 不是镀锌过程中所需要的产物,对于 Zn^{2+} 离子还原的主反应来说,通常将这种情况下的 H^+ 离子还原反应称为副反应。

又如在电解食盐水溶液时,阳极反应为



当电极上通过1法拉第电量时,常常得不到1克当量的 Cl_2 ,这是因为在阳极生成的 Cl_2 又部分地溶解在电解液中,形成次氯酸盐。



可以将电极反应产物又进一步转化为其它物质的这类反应,称为次级反应。

副反应和次级反应的产物都不是我们所需要的。所以,对于我们所需要的产物来说,存在着个效率问题,因而提出了电流效率的概念,用它来表示用于主反应的电量在总电量中所占的百分数。通常可将电流效率定义如下:

$$\text{电流效率} = \frac{\text{当一定电量通过时,在电极上实际获得的产物重量}}{\text{同一电量通过时,根据法拉第定律应获得的产物重量}} \times 100\%$$

一般情况下,电流效率小于100%,而且阴极与阳极的电流效率不一样大。偶然也有电流效率大于100%的,这是由于电化学反应以外的原因引起的。例如在氨基乙酸-氯化铵溶液中镀锌的阳极电流效率有可能大于100%,这是因为在这种溶液中锌阳极除了在外电流作用下氧化而溶解外,还存在着锌的化学溶解。

提高电极的电流效率能节约大量电能和提高劳动生产率,有很大的实际意义。

电量计 在法拉第定律的基础上,可以根据电解过程中电极上析出产物的量(重量和体积)来计量电路中所通过的电量,这种测量电量的仪器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,应使电极的电流效率为100%。

铜电量计是一种最常用的电量计,根据电解池中阴极上析出铜的重量来计算通过电极的电量。电解液的成份是每100克水中溶有15克 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, 5克 H_2SO_4 和5克乙醇(或糖)。电流密度维持在20~200安培/米²。铜电量计虽简单方便,但精确度较差。

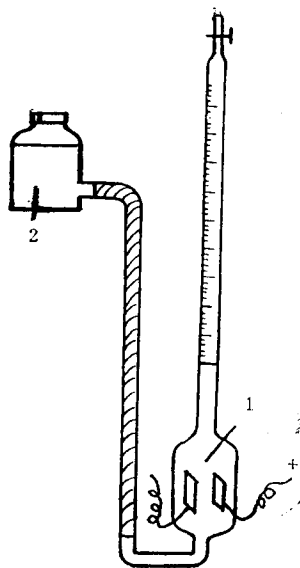
以 $AgNO_3$ 溶液为电解液的银电量计比铜电量计精确得多,原因是银阴极的电流效率要比铜阴极高,但银电量计阴极析出的银是粉状的(电流密度在200安培/米²左右),称量时容易产生误差,而且也很不方便。因此,它的应用不太广泛。

在酸或碱的溶液中电解水,将于阴极上形成氢和阳极上析出氧。两极上所形成的氢和氧

的体积，与通过电极的电量成比例，故测量出电解时析出的气体体积，就可以计算出通过电解池的电量。这种电量计称为气体电量计（见图1—4）。此外，还有很多种其他形式的电量计，这里就不一一介绍了。

思 考 题

1. 能否说氧化还原反应就是电化学反应？为什么？
2. 电子导体和离子导体在性质上有何不同？
3. 在实践中会不会遇到违反法拉第定律的现象？
4. 设计电量计的依据是什么？电量计中所选用的电化学反应应具备什么条件？
5. 试用电极上获得一定量的产物时，实际所需的电量与理论所需的电量之间的关系来描述电流效率。
6. 电化学装置中的阴极就是负极，阳极就是正极，这种说法对吗？为什么？



1—电量计 2—水准瓶
图1—4气体电量计

习 题

1. 于25℃下电解NaOH水溶液，在两电极上分别形成0.108升氢气和0.054升氧气。气体压力为0.9868大气压，求
 - (a) 通过电解池的电量；
 - (b) 在电解时间为20分钟条件下的平均电流强度。
2. 有两个串联的电解池，第一个电解池中是自CuSO₄溶液中沉积Cu，第二个电解池为Ag自AgNO₃溶液中析出。已知两个电解池中阴极电流效率分别为97%和99%，并且电解开始时第一个电解池的阴极比第二个电解池的重0.1克，假定电解在0.1安培的恒流下进行，问需多少时间两电解池中阴极重量才相等。
3. 在25℃下，一个氰化物镀铜的电解槽（阴极反应为 $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^- + e^- = \text{Cu} + 2\text{CN}^-$ ）与一个气体库仑计相串联，通电1小时以后，在气体库仑计的阴极上收集了95厘米³的氢气，气体压力为0.9789大气压。在Cu阴极上沉积出0.3177克Cu，求阴极的电流效率。