

高等学校教学用书

14
腐蚀电化学

GAODENG XUEXIAO JIAOXUE YONGSHU



冶金工业出版社

(京)新登字036号

高等学校教学用书

腐蚀电化学

北京科技大学 胡茂圃 主编

*

冶金工业出版社出版

(北京北河沿大街濠院北巷39号)

新华书店总店科技发行所发行

冶金工业出版社印刷厂印刷

*

850 × 1168 1/32 印张 10 字数 263 千字

1991年11月第一版 1991年11月第一次印刷

印数00,001~2,500册

ISBN 7-5024-0901-7

TF·213 (课) 定价3.10元

前 言

本书是根据冶金工业部1988~1990年教材出版规划，按照腐蚀与防护专业所设“腐蚀电化学”课程的教学大纲与所规定的学时数编写的，适用于腐蚀与防护专业学生，也适宜作为有关工程技术人员与其他有关专业的大学生、研究生进一步学习腐蚀电化学理论的参考书。

本书首先介绍电化学体系的热力学与动力学的基本性质与规律。其主要内容包括：界面双电层性质，电极电位，能斯特方程，极化与过电位，电化极化基本方程式，液相传输过程对电极反应的影响，交换电流密度，传递系数等基本概念与基本理论。在此基础上，结合电化学腐蚀现象，比较深入地分析讨论了析氢与吸氧腐蚀，腐蚀金属电极为极化，复相电极与电偶腐蚀效应，差异效应与阴极保护效应以及金属的钝化等有关腐蚀电化学方面的内容。由于腐蚀与防护科学领域极其宽广，与它有关的电化内容甚多，故本书不可能将其全部包括在内。许多有关的电化内容，如腐蚀电化学测试理论，电沉积规律等将在本专业的其他专业课程中予以介绍。

本书由北京科技大学表面科学与腐蚀工程系胡茂圃(1、9章)、李辉勤(4、5、6、7、8章)、肖珩(2、3章)编写。全书由胡茂圃主编。

作者们衷心感谢北京航空航天大学材料科学与工程系黄子勋教授在百忙中审阅了全书。

在本书编写过程中，作者力求深入浅出，充分阐明要领，但限于水平，书中难免有错误与不妥之处，切望广大读者予以批评指正。

编 者

1989年5月

目 录

| | |
|---------------------------------------|-----|
| 第一章 绪论 | 1 |
| 第一节 腐蚀的电化学本质..... | 1 |
| 第二节 法拉第定律与电化学腐蚀速度..... | 4 |
| 第三节 腐蚀电化学的任务..... | 6 |
| 第二章 电化学体系的平衡性质 | 8 |
| 第一节 电化学体系相间电位差和电动势..... | 8 |
| 第二节 电化学体系的平衡..... | 15 |
| 第三节 标准电极电位表和能斯特方程..... | 24 |
| 第四节 电位-pH图..... | 30 |
| 第三章 “电极/电解质溶液”界面的基本性质 | 51 |
| 第一节 “电极/电解质溶液”界面的双电层及其 电位差..... | 51 |
| 第二节 “电极/电解质溶液”界面的等效电路及 界面反应速度..... | 62 |
| 第三节 电毛细曲线和零电荷电位..... | 66 |
| 第四节 “电极/电解质溶液”界面双电层结构模 型简介..... | 77 |
| 第五节 特性吸附对界面参数的影响..... | 92 |
| 第四章 电极极化与电极过程的特征 | 105 |
| 第一节 电极的极化..... | 105 |
| 第二节 电极过程的特征及其控制性步骤..... | 113 |
| 第五章 液相传质过程对电极反应的影响 | 120 |
| 第一节 有关液相传质过程的若干基本概念..... | 120 |
| 第二节 稳态扩散过程..... | 124 |
| 第三节 稳态扩散过程的浓差极化方程式..... | 137 |

| | |
|---|-----|
| 第六章 电化学过程动力学 | 146 |
| 第一节 塔菲尔公式..... | 146 |
| 第二节 电极电位对电化学反应速度的影响..... | 146 |
| 第三节 电化学极化方程式及其应用..... | 154 |
| 第四节 交换电流密度 i^0 , 传递系数 $\alpha(\beta)$ | 160 |
| 第五节 电化学极化和浓差极化共存时的动力学 规律..... | 168 |
| 第六节 双电层结构对电化学步骤反应速度的影响..... | 174 |
| 第七章 金属的电化学腐蚀 | 181 |
| 第一节 电化学腐蚀与腐蚀原电池模型..... | 181 |
| 第二节 电极反应的耦合与混合电位..... | 185 |
| 第三节 腐蚀极化图..... | 188 |
| 第四节 电化学腐蚀的电极过程..... | 189 |
| 第五节 析氢腐蚀..... | 192 |
| 第六节 吸氧腐蚀..... | 217 |
| 第八章 腐蚀金属电极的极化 | 237 |
| 第一节 腐蚀金属电极的极化曲线..... | 237 |
| 第二节 腐蚀金属电极极化方程..... | 243 |
| 第三节 金属电化学腐蚀速度测试..... | 251 |
| 第四节 复相电极与电偶腐蚀..... | 264 |
| 第五节 差异(差数)效应与阴极保护效应..... | 280 |
| 第九章 金属的钝化 | 291 |
| 第一节 钝化现象..... | 291 |
| 第二节 具有钝化特征的阳极极化曲线..... | 294 |
| 第三节 钝化过程及钝化膜..... | 303 |
| 第四节 钝化理论简介..... | 308 |
| 主要参考文献 | 312 |

第一章 绪 论

第一节 腐蚀的电化学本质

虽然腐蚀现象处处可见，但是要回答“什么是腐蚀？”这个问题，由于涉及科学定义，并不容易。历经多年，依然是一个继续在讨论的问题。过去，一般把腐蚀定义为：“金属和它所处的环境介质之间发生化学或电化学作用而引起的变质和破坏称之为金属腐蚀”。随着近代非金属材料发展迅速，越来越多的非金属材料作为工程材料被采用。从这个现实出发，许多腐蚀科学家以及许多世界著名的腐蚀学术机构主张把腐蚀定义扩大到所有物质（包括金属和非金属）。现在看来，关于腐蚀比较广义确切的定义是：“腐蚀是某种物质由于环境的作用引起的破坏和变质（性能降级）”。以上讨论的是关于腐蚀的完整定义，但本书的讨论将仅局限于金属的腐蚀。从物理化学的观点看，腐蚀过程属于比较普遍的相界面反应范畴。金属在高温气体中的氧化作用也是一种腐蚀过程。然而，本书并不涉及金属高温氧化有关的腐蚀过程。我们所要讨论的金属的腐蚀现象将仅仅局限于金属和电解质（主要是水溶液电解质）相互作用所产生的所谓的电化学腐蚀。从化学的观点看，该种腐蚀就是一种由电解质中所包含的某种氧化剂使金属发生的氧化作用。例如，金属铁在酸中腐蚀，放出氢气。在这过程中，酸溶液中的氢离子被还原成氢原子，然后氢原子再结合成氢分子；金属铁原子却被氧化成为铁离子。在这种情况下，氢离子就是氧化剂。电化学腐蚀所研究的两个对象——金属和电解质——都是导体，前者是电子导体，后者是离子导体。所以电化学腐蚀整个地与导电系统有关。它并不是一种纯化学反应过程，而是一种涉及电荷在电子导电相与离子导电相之间迁移的电化学过程。一个遭受腐蚀的金属可以被看作是一个处于短路

状态的原电池。这类电化学电池被称之为腐蚀原电池。它与一般原电池的差别仅在于：原电池是能够把化学能转变为电能，作出有用功的装置；而腐蚀电池则是只能导致金属材料破坏而不能对外界作有用功的短路原电池。不管什么类型的腐蚀电池，它必须包括：阳极，阴极，电解质溶液和电通路等四个不可分割的组成部份，缺一不可。这四个组成部份构成了腐蚀原电池工作的基本过程，即：

(1) 阳极过程：金属溶解，以离子形式转入溶液，并把当量电子留在金属上；

(2) 电子通过电路从阳极迁移至阴极；

(3) 阴极过程：溶液中的氧化剂接受从阳极流过来的电子，本身被还原。

由此可见，一个遭受腐蚀的金属（或合金）的表面上至少同时进行两个电极反应，其中一个为金属阳极溶解反应，另一个为氧化剂（也称之为去极化剂）的还原反应。这样的金属电极，称之为腐蚀金属电极。显然，要揭示电化学腐蚀的本质，就必须深入研究腐蚀金属电极上所发生的一切电化学过程的规律以及它们相互之间的内在联系。腐蚀的阳极过程就是金属作为阳极发生溶解的过程。这是一种电化学溶解过程，是每一个电化学腐蚀过程所必不可少的一种阳极反应。通常将这种金属的电化学溶解分为两种：一种是在外电流作用下发生的强制溶解，狭义地称之为阳极溶解；另一种是金属与周围介质发生作用而产生的自发性阳极溶解，称之为自溶解。这两类阳极溶解所造成的金属量的损失，有时都称之为腐蚀。虽然，阳极溶解的总反应看起来似乎很简单，但实际上它是一个极其复杂的过程。金属（或合金）表面晶格缺陷，溶液中某些阴、阳离子的吸附以及金属某种表面膜的生成等都会显著影响腐蚀金属电极的阳极过程。从金属腐蚀的观点来看，研究金属阳极溶解过程的意义虽然是很重要的。但是，由于其过程的复杂性，至今对金属的阳极溶解过程的反应机理依然不十分清楚。腐蚀的阴极过程是溶液中各种去极化剂在腐蚀电池

的阴极上被阴极还原的过程。对于金属腐蚀来说，氢离子和氧分子的阴极还原反应是最常遇到的两个阴极去极化过程，相应发生的金属腐蚀，分别称之为放氢腐蚀（析氢腐蚀）和耗氧腐蚀（吸氧腐蚀）。放氢腐蚀的典型例子是工业纯的固态金属在非氧化性酸中的酸腐蚀，腐蚀过程中伴随有氢气的析出。而在含有溶解氧的中性或碱性介质中，由于氢离子浓度很低，一般金属经受的腐蚀为耗氧腐蚀，腐蚀过程中溶液中的氧作为氧化剂不断被消耗。在电极过程动力学的发展过程中，氢析出过程与氧还原过程曾反复、细致地被研究过。这方面的研究成果已成为我们深入了解有关放氢腐蚀与耗氧腐蚀的电化学发生条件，影响因素及过程机理所必需的理论基础。

从腐蚀电化学观点看，腐蚀形态的差异归根到底是由于引起腐蚀的腐蚀电池的形态不同。如果腐蚀过程中，在金属表面的所有“点”上进行金属的阳极溶解反应和去极化剂的阴极还原反应其几率大致相同，腐蚀电池的阴极和阳极的位置瞬间可变，分布不定，金属表面各部份的阳极溶解速度基本一样，其结果是金属呈现普遍腐蚀。反之，如果腐蚀过程中，局部表面区域的阳极溶解速度始终明显地大于其余表面，腐蚀电池的阴极和阳极位置恒定不变，其结果则导致金属的局部腐蚀或不均匀腐蚀。

当腐蚀金属电极受到外加交直流电的作用时，金属的阳极溶解速度会发生变化。腐蚀金属受到外加直流阴极极化时，腐蚀速度即阳极溶解速度降低，这就是所谓的阴极保护效应；而在受到阳极极化时，一般来说阳极溶解速度增大，但在某些特殊情况下，金属在阳极极化条件下，由于其钝化特性，金属的腐蚀速度反而下降。这就是所谓的阳极保护的本质所在。有时，金属构件（埋在土壤中或浸在海水中）的局部区域会“意外地”受到外来的电流的阳极极化作用，使这部份金属很快被腐蚀。这就是由杂散电流引起的阳极溶解，即所谓的杂散电流腐蚀。实践表明，即使在交流电的作用下，金属的阳极溶解速度也会增大。

由此可见，乍一看来是异常纷乱的多种多样的电化学腐蚀过

程却具有相同的或相似的电化学实质。若不详尽地考察腐蚀的电极过程动力学理论就不可能深刻地认识某些腐蚀领域中的一些根本性问题。正因为腐蚀科学与电化学科学互相影响、互相渗透，促使这两门科学获得更为迅速的发展。

第二节 法拉第定律与电化学腐蚀速度

金属腐蚀速度可用物质所损失的质量（失量或增量）称质量指标、深度指标（平均腐蚀深度或孔蚀深度），容量指标（如析氢量）等方式表示。在全面腐蚀场合，对密度相近的金属常用质量指标，而对密度不同的金属用深度指标较为合适。对于电化学腐蚀来讲，还可采用腐蚀电流指标，即以给定的电化学腐蚀过程的阳极电流密度表示电化学腐蚀速度。电化学腐蚀是由于金属与电解质溶液发生电化学作用的结果。在这过程中，金属阳极不断被溶解（腐蚀），同时放出电子。显然，放出的电子愈多，即输出的电量愈多，金属溶解得也愈多。金属溶解量与电量之间的关系由法拉第（Faraday）定律所确定。所以，法拉第定律是能够采用腐蚀电流表示电化学腐蚀速度的依据。

法拉第定律总结出通过电极的电量与电极反应物质量之间存在以下关系：

若通过的电量为 $Q(=It)$ ，则

$$Q = e \cdot N_A \cdot |\Delta n_e| = F \cdot |\Delta n_e| \quad (1.1)$$

式中 I —— 电流强度；

Δn_e —— 电子的增量；

t —— 通电时间；

e —— 单位电荷；

N_A —— 阿伏加德罗常数；

F —— 法拉第常数。

法拉第常数之值为1mol电子具有电量的绝对值，即 $96500\text{c} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

如果物质 B_i 的摩尔质量为 M_i ，通过电量为 Q 时， B_i 的质

量增加为:

$$\Delta m_{B_i} = \Delta n_{B_i} \cdot M_i = \frac{\nu_i M_i}{|\nu_e|} \cdot \frac{Q}{F} \quad (1.2)$$

式中 Δm_{B_i} —— B_i 物质的质量增加;
 ν_i —— B_i 物质的化学计量系数;
 ν_e —— 电子的化学计量系数。

1834年, 法拉第 (Faraday) 将上述内容概括发表如下:

(1) 电解过程中, 在电极上析出物质的质量与通过的电量成正比 (法拉第一定律)。

(2) 当通过的电量一定时, 析出物质的质量与物质的当量 ($= \frac{\nu_i M_i}{|\nu_e|}$) 成正比 (法拉第二定律)。

式 (1.2) 是法拉第电解定律的数学表达式。

将 $Q = I \cdot t$ 代入式 (1.2) 得

$$\Delta m_i = \frac{\nu_i M_i}{|\nu_e|} \cdot \frac{I \cdot t}{F} \quad (1.3)$$

式中物质的当量为 $\frac{\nu_i M_i}{|\nu_e|}$ 。

如上所述, 金属的电化学腐蚀, 其实质是在通过腐蚀原电池的腐蚀电流的作用下, 所发生的金属的阳极溶解。所以根据法拉第定律可以把单位时间, 单位面积金属的电化学腐蚀量, 即腐蚀速度与腐蚀电流密度联系起来。由式 (1.3) 两边除以电极面积 (S) 和通电时间 (t) 则可得到:

$$V = \frac{\Delta M_i}{S t} = \frac{\nu_i M_i}{|\nu_e|} i \frac{1}{F} \quad (1.4)$$

式中 V 是腐蚀速度; i 是腐蚀电流密度, $i = \frac{I}{S}$ 。

这就解释了为什么可以用电流密度来表示电化学腐蚀速度的

道理。如果我们能够设法测得腐蚀电流值，那末，根据法拉第定律就可以准确地计算出金属的腐蚀速度。

第三节 腐蚀电化学的任务

在我国腐蚀界，腐蚀金属学、腐蚀电化学等这样一些名称已作为一种专门术语被使用着。但是，采用“腐蚀电化学”作为一门课程或一本教材的名字，对此可作两种理解：一是，腐蚀的电化学，即理解为学习、掌握腐蚀科学所必需的电化学基础知识。众所周知，腐蚀学科一开始主要是在物理化学与金属学这两门学科基础上发展起来。当然，时至今日，腐蚀与防护已是一门融合了多种学科的新兴边缘学科，它的理论和实践与材料科学、化学、电化学、物理学和生物学等密切相关。电化学是想进入腐蚀科学领域的人们所必须具备的基础。深入掌握腐蚀与防护的科学规律需要雄厚的电化学基础。而一般物理化学课程中所提供的电化学基础远不能满足这一需要。因此，对于腐蚀与防护专业的大学生或改行从事腐蚀与防护工作的科技工程技术人员就需要进一步学习与腐蚀和防护有关的电化学理论。这是对“腐蚀电化学”名称的第一种理解；二是腐蚀电化学以腐蚀金属电极为研究对象，应用电化学的原理和方法研究电化学腐蚀过程，已成为一门新的学科分支（或可称为学科方向）。如同半导体电化学，光电化学，生物电化学等这样一些新的电化学学科方向一样，腐蚀电化学作为一门具有相对独立性的学科分支，它包含一般电化学所没有或所不包括的丰富内容和特殊的规律。“腐蚀电化学”这门学科应该包括对各种类型的电化学腐蚀过程进行热力学的研究和分析；对同腐蚀过程有关的一些基本的电化学过程，如去极化剂的还原过程、金属的活性溶解过程、钝化过程、钝性状态下的溶解过程、金属表面化合物膜的生成过程、溶液中的离子或其他类型物质的扩散过程等进行动力学的研究和分析；对导致各种类型腐蚀破坏的相关的基本电化学过程规律的研究和分析以及对腐蚀

过程的测试和监控的电化学方法和技术的分析和研究等内容。

本教材之所以取名“腐蚀电化学”，作者的意图是上述两个方面的内容兼而有之：一是着意介绍为掌握和理解腐蚀和防腐蚀理论所必备的电化学基础知识；二是，尽力反映腐蚀电化学的主要内容。

第二章 电化学体系的平衡性质

第一节 电化学体系相间电位差和电动势

一、外电位、表面电位和内电位

电化学体系不同于静电学中的带电体系，它是由二类导体组成的。静电学中把电荷看成为电量很小，没有大小的几何点，并且只考虑相互间的库仑力作电功，而不考虑非库仑力（如近程力）作电功；同时也不考虑物质粒子之间的化学作用力所作的化学功。要更真实地反映带电物质相内部粒子间的相互作用，必须既考虑物质粒子之间的库仑力，还要考虑粒子间的近程力，既要考虑电功还要考虑化学作用力作化学功。对于电化学体系的研究将遵循上述要求。

电化学体系的相间电位差可用带电质点从一相内部转入另一相内部所做的功来量度。见图2.1。

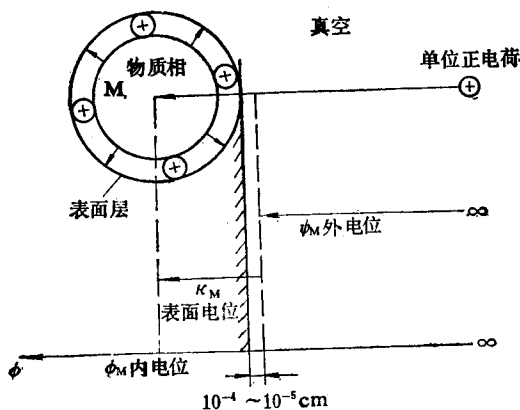


图 2.1 物质相的内电位、外电位、表面电位

$$\phi = \psi + \kappa$$

将一带电质点 q_M 从一相内部转移进入另一带电物体相M内部，所需做的功可分为两部分，相应所做功的性质也分两类。第一部分是带电质点从无穷远处转移到距相M约 $10^{-4} \sim 10^{-5}$ cm的邻近表面真空处，克服电场力作电功，这个电功相当于相M的外电位 ψ_M 。这部分与静电学中的电位概念相同，是一个可以测量的物理量。第二部分是从距物体表面 $10^{-4} \sim 10^{-5}$ cm真空处，进入相M内部，此时需克服相M表面层的偶极子构成的电场力作电功，称为相M的表面电位 κ_M 。表面偶极子层的形成是由于表面层分子各向受力不均匀，各点的电子密度不同，引起分子的定向排列。当每个分子中的正、负电荷中心不重合时，就相当于一个偶极子，表面层中分子的这种定向排列就使表面层成为一层偶极子层，电荷穿过这层由偶极子组成的表面电荷层需作电功。另外，当电荷接近相M表面层时，它将使相M内表面诱导出一个大小相等，符号相反的电荷，构成一个诱导双电层电位差（见图2.2）。

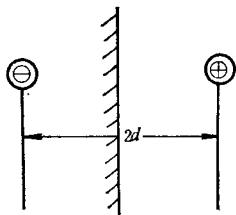


图 2.2 诱导电荷示意图

示，克服这种近程力引起的双电层电位差所需作的电功也是表面电位差的组成部分。再有，极性分子在界面层中的定向排列也会形成这种表面偶极层，从而产生表面电位。虽然表面电位 κ 具有明确的物理意义，但迄今人们无法测量它的数值，也就是说， κ 的大小目前无法获悉。

从以上的分析可以得出结论，一个带电物体相M所具有的电位应由两部分组成，即由该物体相的外电位 ψ_M 和该物体相的表面

电位 κ_M 之和来表示，称这个和为内电位 ϕ_M 。式2.1表示了物体相M的内电位与外电位、表面电位的关系：

$$\phi_M = \psi_M + \kappa_M \quad (2.1)$$

二、电化学体系相间电位差及其性质

电化学体系是由第一类导体（电子导电的金属相）和第二类导体（离子导电的电解质溶液相）相接触而组成，二相相接触必然产生相界面。

一个电化学体系可能产生的相间（界面）电位差，如图2.3所

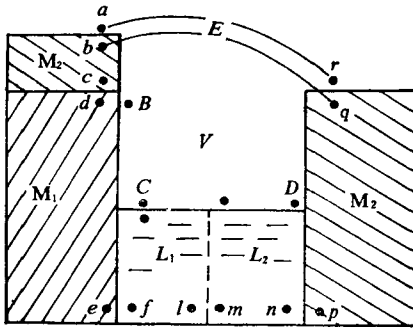


图 2.3 电化学体系的相界面及其
电位差

V —气相或真空； L_1 、 L_2 —分别为溶液相；
 M_1 、 M_2 —分别为金属相；·—表示可能出现
电位差的位置

示，带小黑点的位置表示有电位差。图2.3是一个开路电化学体系，终端是二个相同的金属 M_2 ，它们的内电位为 ϕ_{M_2} ，另一金属电极为 M_1 ，内电位为 ϕ_{M_1} ；此外还有溶液相 L_1 和 L_2 ，它们的内电位分别为 ϕ_{L_1} 和 ϕ_{L_2} 。图2.3中a、B、C、D、r各点在距相表面 $10^{-4} \sim 10^{-5} \text{cm}$ 真空处，b、c、d、e、f、l、m、n、p、q各点，分别为各相内某点。V为真空相。

(1) 真空相V中a点和相 M_2 内界面上b点产生的电位差为 ΔV_{b-a} ，是该两相的表面电位差，用 $\Delta \kappa_{M_2-V}$ 表示；

(2) 相 M_2 和 M_1 的相界面上的 c, d 点产生的电位差为 ΔV_{d-c} ; 是该两相内电位差, 用 $\Delta\phi_{M_1-M_2}$ 表示;

(3) 相 M_1 和溶液相 L_1 的相界面上 e, f 点出现的电位差 ΔV_{f-e} , 是该两相内电位差, 用 $\Delta\phi_{L_1-M_1}$ 表示;

(4) 溶液相 L_1 和 L_2 的相界面上 l, m 点处, 产生的电位差 ΔV_{m-l} , 是该两相内电位差 $\Delta\phi_{L_2-L_1}$;

(5) 溶液相 L_2 和相 M_2 的相界面上 n, p 点处, 产生的电位差 ΔV_{p-n} , 是该两相内电位差 $\Delta\phi_{M_2-L_2}$;

(6) 相 M_2 和真空 V 的相界面上 q, r 点处, 产生的电位差 ΔV_{r-q} , 是该两相表面电位差 $\Delta\kappa_{V-M_2}$ 。

整个电化学体系共存在六个相间电位差。现分别给这些相间电位差命名。两相内电位之差统称为伽伐尼电位, 其中一相为金属相, 另一相为溶液相的伽伐尼电位称能斯特电位, 也就是下述要定义的绝对电极电位。溶液相之间的伽伐尼电位又称为扩散电位 (两种溶质相同而浓度不同的溶液界面), 或接界电位 (两种含

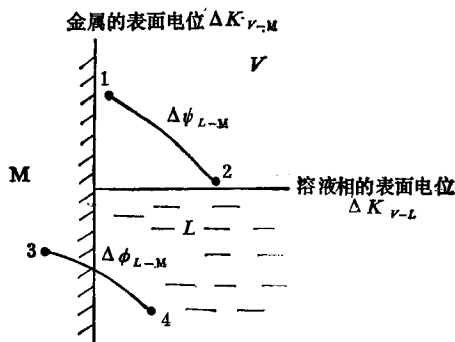


图 2.4 电极体系的内电位差与外电位差示意图

M—金属相; L—溶液相; V—真空相

1~2 $\Delta\psi_{L-M}$ —外电位之差 $\psi_M - \psi_L$ 称伏打电位

3~4 $\Delta\phi_{L-M}$ —内电位之差 $\phi_M - \phi_L$ 称伽伐尼电位

$\Delta\kappa_{V-M}$ —表面电位之差 $\kappa_M - \kappa_V$;

$\Delta\kappa_{V-L}$ —表面电位差 $\kappa_L - \kappa_V$

有不同溶质的溶液界面)。另外, a 点和 B 点之间的电位差 ΔV_{b-a} 是二个金属相 M_1 和 M_2 之间的外电位之差 $\Delta\psi_{M_1-M_2}$, 又称伏打电位; B 点 C 点之间的电位差 ΔV_{c-b} 是一个金属相 M_1 和一个溶液相 L_1 的外电位之差 $\Delta\psi_{L_1-M_1}$, 也称伏打电位。图2.4形象地示意了一个电极(电化学)体系的内电位差和外电位差所建立的位置。

三、电化学体系的电动势和绝对电极电位

电化学体系有两类 一类是由外电源强迫电流通过电解质溶液, 将电能转换为化学能的体系, 称为电解池; 另一类是能够自发地将电流送到电路中而作功, 称为自发电池。自发电池或电解池均有两个电极(电子导体, 多为金属)和电解质溶液(离子导体, 多为水溶液)。其中一个电极, 易于放出电子, 发生氧化反应, 电子流向外电路, 正电荷进入溶液, 另一电极消耗外电路流入电极中的电子, 在电极上发生还原反应, 使正电荷离开溶液沉积到电极上。一般称发生氧化反应的电极为阳极, 发生还原反应的电极为阴极。很显然, 在自发电池中, 电子是从阳极流向阴极, 电流是从阴极流向阳极, 所以阴极是(+)正极, 阳极是(-)负极。即阴极高电位, 阳极低电位。图2.5正是一个正确断路的电化学体系, 或称原电池。两极间的电位差就是该自发电池的电动势 E , 它等于组成原电池的各个相界面间的电位差之代数和(正确断路指的是一个电化学体系的两端是由相同金属组成的, 如图2.3中所示均为 M_2 金属):

$$\begin{aligned} E &= \Delta V_{b-a} + \Delta V_{d-c} + \Delta V_{f-e} + \Delta V_{m-l} + \Delta V_{p-n} + \Delta V_{r-q} \\ &= \Delta\kappa_{M_2-V} + \Delta\phi_{M_1-M_2} + \Delta\phi_{L_1-M_1} + \Delta\phi_{L_2-L_1} + \Delta\phi_{M_2-L_2} \\ &\quad + \Delta\kappa_{V-M_2} \end{aligned}$$

$$\text{因为有 } \Delta\kappa_{M_2-V} = -\Delta\kappa_{V-M_2}$$

$$\text{所以 } E = \Delta\phi_{M_1-M_2} + \Delta\phi_{L_1-M_1} + \Delta\phi_{L_1-L_2} + \Delta\phi_{M_2-L_2} \quad (2.2)$$

可见, 一个原电池的电动势是由一个两种金属相间的伽伐尼电位 $\Delta\phi_{M_1-M_2}$, 二个金属相分别与溶液相之间的能斯特电位 $\Delta\phi_{L_1-M_1}$, $\Delta\phi_{M_2-L_2}$ 和一个两种溶液相间的伽伐尼电位(扩散电位或接界电位) $\Delta\phi_{L_1-L_2}$ 所组成的。在某些体系中, $\Delta\phi_{L_1-L_2}$ 可以不存在, 或