

高等学校教学参考书

电极过程原理和应用

陆兆镔 编 高等教育出版社



高等学校教学参考书

电极过程原理和应用

陆兆鏐 编

高等教育出版社

本书阐述电极过程基本原理及其在工业电化学领域中的应用,使读者在物理化学基础上更深刻理解电极过程的本质并联系实际。书中附有习题,便于自学。本书可供化工、化学类高年级大学生选读,也可供电化学科技人员参考。

(京)112号

高等学校教学参考书
电极过程原理和应用
陆兆钙 编

*

高等教育出版社出版
新华书店北京发行所发行
河北省香河县印刷厂印装

*

开本 850×1168 1/32 印张 7.75 字数 180 000

1992年 5月第1版 1992年 5月第1次印刷

印数 0 001—1 908

ISBN7-04-002218-4/O·765

定价 4.80 元

前 言

电化学是门有较长历史的学科，它是从研究电能与化学能的互相转换开始形成的。在很长一段时期内，它的研究领域和方法，几乎局限于热力学范畴；到本世纪 50 年代它才转向以研究电极过程动力学为主，到 60 年代开始用量子理论来解释电化学。目前它广泛应用于化工、冶金、材料科学、能源、金属的表面处理和保护以及环保等各部门。电化学原理应用于分析化学已形成电分析化学学科。近来发现生物体内通过神经传导电流，实际上这也是个电极过程。生命机理的探讨正在开拓新的跨学科领域——生物电化学。除平衡电化学之外，电化学的主要内容就是电极过程。电极过程的研究，在理论上和应用上均有重大的意义。

电极过程主要指发生在电子导体与离子导体所成相界面上的电荷传递反应，即电极反应，它也包括界面上和界面附近伴随进行的化学和物理过程，以及实现电流通路的导电过程。例如，反应物和产物对电极表面的传质（扩散、电迁移和对流）、前置和后继于电极反应的转化反应、电极表面的吸附、脱附过程，界面上双电层的充、放电过程和电极上晶体的生长过程。

全书共分为五章。第一章叙述界面电位差的基本性质，其中 1~4 节内容的列入是为了与物理化学教材相衔接。第二、三章叙述电极过程基本原理。第四章应用基本原理研究几类重要的电极过程。第五章介绍电化学工程基础和工业电化学实例。书后附录列有标准电极电位表和需用的数学基础，以便读者查阅参考。主要参考书列于书末，其余参考资料分列各章之末。

限于水平，书中存在缺点错误，在所难免，希望读者指正。

陆兆钙

1987 年 1 月

于上海华东化工学院

目 录

第一章 界面电位差	1
§ 1.1 界面电位差	1
§ 1.2 电动势和电极电位	4
§ 1.3 标准电极电位	7
§ 1.4 电化学位 μ	11
§ 1.5 扩散电位	14
§ 1.6 离子选择性电极	19
§ 1.7 带电界面的热力学	24
§ 1.8 双电层结构	30
§ 1.9 半导体电极-溶液的界面	38
第二章 溶液中的传质过程	47
§ 2.1 传质过程通式	47
§ 2.2 扩散	49
§ 2.3 稳态扩散控制电极过程的电流-电位关系	50
§ 2.4 非稳态扩散电极过程	55
§ 2.5 电迁移	59
§ 2.6 电解时贴近电极表面处的离子通量	64
§ 2.7 旋转圆盘电极和环盘电极	69
第三章 电极过程动力学	82
§ 3.1 电荷传递反应动力学	83
§ 3.2 电荷传递反应动力学方程式的基本特征	86
§ 3.3 电化学多步连串反应	93
§ 3.4 电极反应的级数	96
§ 3.5 伴随均相化学反应的电极过程	98
§ 3.6 电极表面的覆盖层和暂态	103
§ 3.7 交流阻抗法	109

第四章 重要的电极过程	123
§ 4.1 电催化作用.....	123
§ 4.2 氢电极反应.....	129
§ 4.3 氧电极反应.....	137
§ 4.4 金属电化腐蚀的速度.....	144
§ 4.5 金属在电极上的电生长.....	150
第五章 工业电化学	162
§ 5.1 电化学工程.....	163
§ 5.2 电化学反应器中传质系数的估计.....	170
§ 5.3 氯碱工业.....	176
§ 5.4 电化合成法制备氯酸钠.....	184
§ 5.5 其他工业电解.....	195
§ 5.6 化学电源.....	202
§ 5.7 铅蓄电池.....	209
§ 5.8 燃料电池.....	214
§ 5.9 电镀.....	217
附录	230
I. 标准电极电位表.....	230
II. 25°C 水溶液中各参比电极的电位值及其相对排列线图.....	233
III. 铂、汞、碳电极无明显电流的电位范围.....	233
IV. 物理常数.....	234
V. 拉普拉斯(Laplace)变换.....	234
VI. 阻抗的表示和运算.....	237

第一章 界面电位差

§1.1 界面电位差

已知在各种物质相界面上都存在着大小不等的电位差。例如二种不同金属的界面上有接触电位差，金属与电解质溶液界面上的电位差是化学电池中最重要的电位差。安德罗波夫(Антропов Л. И.)把二种不互溶液体界面上的电位差称为液体接界电位，而把同种液体但电解质性质不同或浓度不同的界面上的电位差称为扩散电位。这些电位差统称为界面电位差，其大小主要决定于各个相的性质、温度和压力等。

产生界面电位差的原因很多，最普遍的是由于两相间电荷的穿越。在两相接触的瞬间，某种电荷向界面的某一方的穿越占优势，就会使带这种符号的电荷在界面的一方过量，而在另一方则不足，因为原来的两个相都是电中性的。正、负电荷在界面两侧的分开就产生了电位差。电位差的产生反过来对带电粒子穿越界面的速度产生影响，企图使穿越方向相反的带电粒子穿越速度的差别减小下来，最后在电位差增大到某一数值时，带电粒子相对方向的穿越速度达到相等，电位差也就稳定不变。

在界面上穿越的带电粒子可以是正离子、负离子或电子。这要看两相的性质而定。对金属在真空中的界面，或二种不同金属间的界面来说，常常是电子的穿越。对金属和它的盐溶液所成的界面来说，是金属阳离子的穿越。也可以同时进行着几种离子的穿越或交换。例如在两种不互溶液体的界面上，电解质产生的正、负离子以不同速度穿越过界面时，就产生液体接界电位。

产生界面电位差的另一个原因是界面的一侧选择性地吸附某

种离子。这时，若界面另一侧的物相对这离子没有穿透性，则电位差只局限在界面的一侧，如图 1.1.1 所示。典型例子是液-气界面上的电位差。常是阴离子被选择性地吸附。

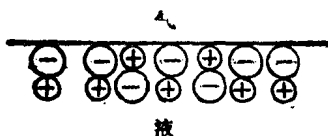


图 1.1.1 离子在界面上的选择性吸附

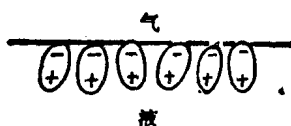


图 1.1.2 极性分子在界面的定向

第三种原因是极性分子倾向于在界面上定向排列。这些分子共同倾向于把极性相同的一端指向界面的同一侧，从而形成电位差。电位差的大小与界面上极性分子的数目、极性的大小和定向的程度有关。定向排列若发生在界面的一侧，则电位差也局限在这一侧，如图 1.1.2 所示。极性分子可以是溶剂分子，也可以是溶质分子或二者共存。

实际的界面电位差往往是上述三种情况同时存在共同作用的结果，是难以把它们区分开的。

界面电位差的大小由哪些性质所决定？如何来测量它们？研究这些问题以前，先介绍几种电位。

1. 外电位 ψ (outer potential) 把单位电荷由真空中的无穷远处转移到贴近带电物体表面处(约 10^{-4} cm) 所需的功。它是一种可以测定的物理量。

2. 表面电位 χ (surface potential) 把贴近表面处的单位电荷移入带电物体内部所需的功。单位电荷越过物体表面的偶极层时，与偶极层相互作用，这种相互作用能目前尚难以测量和估计，所以表面电位是一种目前尚不能测定的物理量。

3. 内电位 ϕ (inner potential) 把单位电荷由真空中的无

穷远处转移到带电物体内部所需的功。由此来看内电位应是表面电位与外电位之和,即

$$\phi = \psi + \chi \quad (1.1.1)$$

图 1.1.3 中示出带电物体的电位随单位电荷与带电物体表面距离的变化,以及 ϕ 、 ψ 和 χ 三种电位之间的关系。由于 χ 值是一种尚不能测定的量,所以 ϕ 也是一种尚不能测定的量。

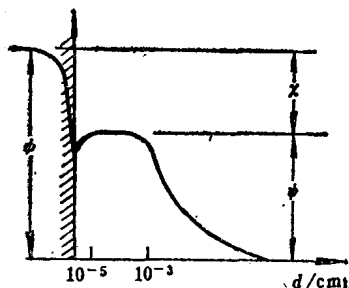


图 1.1.3 三种电位的关系和随与带电物体表面距离的变化

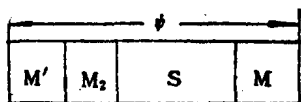


图 1.1.4 界面电位差的串联

界面电位差的测定: 当企图用电位差计或其他仪表来测定金属 M 与溶液 S 之间的电位差 ${}^M\Delta\phi^S$ 时, 必然要增加一个溶液 S 与导线 M_2 所成的电位差 ${}^S\Delta\phi^{M_2}$, 以及 M' (与 M 相同性质的金属) 与 M_2 之间的接触电位差 ${}^{M_2}\Delta\phi^{M'}$, 如图 1.1.4 所示。这些电位差的串联值 ΔU 等于各个界面电位差之和, 即

$$\begin{aligned} \Delta U &= {}^M\Delta\phi^S + {}^S\Delta\phi^{M_2} + {}^{M_2}\Delta\phi^{M'} \\ &= (\phi^M - \phi^S) + (\phi^S - \phi^{M_2}) + (\phi^{M_2} - \phi^{M'}) \\ &= \phi^M - \phi^{M'} = \psi^M - \psi^{M'} \end{aligned}$$

由于 M 和 M' 为相同性质的金属, 故它们的内电位差值就等于它们的外电位差值, 而外电位差是一种可以测定的量。

从以上讨论可见: 由于内电位的绝对值尚不能测定, 因此界面电位差 $\Delta\phi$ 的绝对值也尚不能测定。但是, 若测定多个相串联的 $\Delta\phi$,

可使它们串联起来的总电位差成为相同金属的内电位差，从而转化为外电位差的测量，这样多个 $\Delta\phi$ 串联值的测定就成为可行。

由于单个 $\Delta\phi$ 的绝对值尚不能实验测定，故我们常选定一个稳定而重现性好的 $\Delta\phi$ 作为比较的标准，而把其他待测定 $\Delta\phi$ 和这个标准的 $\Delta\phi$ 相串联，组成如图 1.1.4 那样的形式，把这样测得的串联值 ΔU ，作为待测 $\Delta\phi$ 的相对值。

§1.2 电动势和电极电位^[1,2]

多个导电相(其中至少有一相为电解质或其溶液)两两相接触的串联，称为伽伐尼电池(Galvanic cell)。它的两端由物理化学性质相同的两个金属相组成，称为电池的端(poles or terminals)。通过电流时的化学效应就发生在各个相界面处。为讨论方便，下面把伽伐尼电池简称电池。

化学电池为产生电能的实用形式的电池。电解电池为消耗电能的实用形式的电池。

电池用图表示时，电池的电位差规定为图右端电极的电位减去左端电极的电位。电流的方向在电池内是正电荷由左向右流动。电池中化学反应的方向与电流方向相一致。例如下图的电池



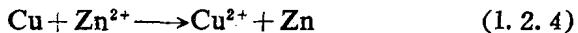
它的电池反应为



它的电位差为正值。而另一图形的电池



它的电池反应为



它的电位差为负值。电池图中的符号“|”表示相界面，符号“||”表示两个溶液界面处的扩散电位已用盐桥消除。

电池反应的电动势 E , 规定为

$$E = -\Delta G/nF \quad (1.2.5)$$

其中 ΔG 为电池反应的吉布斯函数变化, F 为法拉第常数, n 为与电池计量反应式相对应的电子传递数, 恒取正值。电池只有在连接两端导线的外电路中的电流等于零, 以及电池中各相界面上的电荷传递和化学反应都建立起平衡时, 电池的电位差值才和电动势值相等。

电池反应中各组分都处于活度为 1 的标准态时的电动势, 称为标准电动势 E°

$$E^\circ = -\frac{\Delta G^\circ}{nF} = \frac{RT}{nF} \ln K \quad (1.2.6)$$

式中 ΔG° 为反应的标准吉布斯函数变化, K 为反应的平衡常数。电池反应的电动势和反应物活度的关系, 可由反应的范特荷甫等温式导出, 为

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \sum_i \nu_i \ln a_i \quad (1.2.7)$$

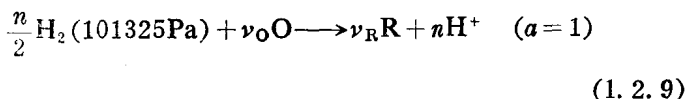
式中 a_i 为 i 物的活度, ν_i 为 i 物在反应式中的计量系数, 对产物取正值, 反应物取负值。

由一个金属相与一个电解质相或其溶液相所组成的半电池 (half cell) 称为电极, 任一电池至少由二个电极所组成, 或者说它可分解为二个半电池。例如电池 (1.2.1) 由半电池 $\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}$ 和半电池 $\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}$ 所组成。相应地任一电池反应也可分解为二个电极反应, 其中一个为得到电子的还原反应, 另一个为释放电子的氧化反应。

任一电极反应的氢标电极电位为此电极和标准氢电极组成电池的电动势值, 并规定氢电极位于电池图的左方。例如电极反应:



式中 ν_O 和 ν_R , 分别为“O”物和“R”物的计量系数。此电极的氢标电极电位(单位 $V_{vs. SHE}$)①为下列反应的电动势



它的电池图为



按(1.2.7)式可得此电极的氢标电极电位为

$$\varphi = \varphi^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{(R)^{\nu_R}}{(O)^{\nu_O}} \quad (1.2.11)$$

式中()表示括号中物质的活度, φ° 为此电极反应中各物质都处于标准态下的电极电位, 称为标准电极电位。电极电位的正、负号和所规定电池的电动势的正、负号相同。各种电极在 $25^\circ C$ 时的标准电极电位列于附录 I。公式(1.2.7) 和(1.2.11) 分别称为电池的和电极的能斯特方程式。

按上述规则, 可得电池反应的电动势和左右两个电极的电极位 $\varphi_{左}$ 和 $\varphi_{右}$ 的关系式为:

$$E = \varphi_{右} - \varphi_{左} \quad (1.2.12)$$

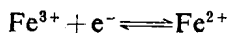
而且当 E 值为正时, 电池图右方的电极为电池的正端; 当 E 值为负时, 电池图右方的电极为电池的负端。

因为尚缺少许多物质的活度系数数据, 因此用(1.2.11)式来计算电极电位时, 很是不便。若(1.2.11) 式中诸物的活度都用相应的浓度来代替, 那末 φ° 值要改用另一个 $\varphi^{\circ'}$ 值才能得到相同的电极电位值, 即

$$\varphi = \varphi^{\circ'} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[R]^{\nu_R}}{[O]^{\nu_O}} \quad (1.2.13)$$

① SHE 及以后应用的 NHE 都为标准氢电极的缩写。

式中[]表示括号中物质的浓度。 $\varphi^{\ominus'}$ 称为电极反应(1.2.8)的标准形式电位(formal potential)或条件电位(conditional potential)。它是“O”物和“R”物的浓度值可使比值 $[R]^{v_R}/[O]^{v_O}$ 等于1而其他物质都处于指定浓度下的电极电位。 $\varphi^{\ominus'}$ 的值至少包含着 $\varphi^{\ominus}$ 和“O”物、“R”物的活度系数。例如电极反应



的电极电位为

$$\begin{aligned}\varphi &= \varphi^{\ominus} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{(\text{Fe}^{2+})}{(\text{Fe}^{3+})} = \varphi^{\ominus} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Fe}^{2+}] \gamma_{\text{Fe}^{2+}}}{[\text{Fe}^{3+}] \gamma_{\text{Fe}^{3+}}} \\ &= \varphi^{\ominus'} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]}\end{aligned}$$

这里的

$$\varphi^{\ominus'} = \varphi^{\ominus} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\gamma_{\text{Fe}^{2+}}}{\gamma_{\text{Fe}^{3+}}} \quad (1.2.14)$$

由于溶液的离子强度对活度系数有影响,因此 $\varphi^{\ominus'}$ 的值也会随溶液性质和组成不同而变化。例如上述电极在 $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HClO}_4$, $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HClO}_4$, $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HCl}$ 和 $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$ 等溶液中的 $\varphi^{\ominus'}$ 值各不相同。

§1.3 标准电极电位

处于 25°C 和标准态下的任一电极与同温度下标准氢电极组成电池,而且氢电极位于电池图的左方时,电池的电动势称为此电极的氢标标准电极电位,其数值和符号分别与电动势的数值和符号相同。要制备一个离子处于标准态的电解质溶液是比较困难的,故标准电极电位表中的各个电极电位值,很多是以实验值为基础,再应用各种外推法而求得的。今以氯化银电极为例说明之。

把氯化银电极和压力在 101325 Pa 下的氢电极组成下列无液体接界的电池



式中 m 为 HCl 的质量摩尔浓度(单位 $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$)。不同 m 值下电池的各个电动势值 E 与氯化氢活度 a_{HCl} 的关系为

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{HCl}} = E^\ominus - \frac{RT}{F} \ln(m_{\pm} \gamma_{\pm})^2$$

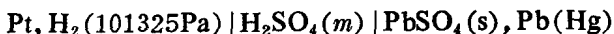
式中 $m_{\pm}$ 和 $\gamma_{\pm}$ 分别为氯化氢溶液的平均浓度和平均活度系数。把上式写成

$$E + \frac{2RT}{F} \ln m_{\pm} = E^\ominus - \frac{2RT}{F} \ln \gamma_{\pm}$$

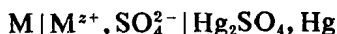
当氯化氢浓度接近无限稀时, $\gamma_{\pm}$ 接近于 1。上式左方全系实验值, 把它作为纵坐标, 对横坐标 m (或 $m^{0.5}$) 作图, 把图线外推到 $m \rightarrow 0$ (或 $m^{0.5} \rightarrow 0$) 处, 此处纵坐标值即为电池的 $E^\ominus$ 值, 也就是氯化银电极的标准电极电位 $\varphi^\ominus_{\text{AgCl}/\text{Ag}}$ 。各种外推求标准电极电位的方法可参考本章参考资料[3]。

氯化银电极是重要的参比电极之一, 它和甘汞电极常应用于含氯离子的溶液中。

通过下列电池电动势的测定



用类似上述的外推法, 求得硫酸铅电极的标准电极位为 0.3553 V 和硫酸亚汞的标准电极电位为 0.61515 V。有了这类标准电极电位值, 再通过无液体接界的电池, 例如电池

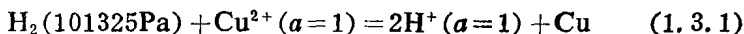


电动势的测定, 可以求得许多生成可溶性硫酸盐的金属与它的离子所成可逆电极的标准电极电位。

标准电极电位表中有些电极电位值是由一些已知电极电位值用热力学方法间接算得的。例如 $\varphi^\ominus_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}$ 的数值是由已知的 $\varphi^\ominus_{\text{Cu}^{+}/\text{Cu}}$

和 $\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^\ominus$ 值算得的, 因

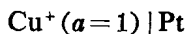
电池 (1) $\text{Pt}, \text{H}_2(101325\text{Pa}) | \text{H}^+(a=1) || \text{Cu}^{2+}(a=1) | \text{Cu}$ 的反应为



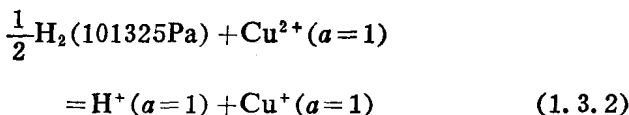
其标准吉布斯函数变化与标准电动势的关系为

$$\Delta G_1^\ominus = -2FE_1^\ominus = -2F\varphi_1^\ominus$$

电池 (2) $\text{Pt}, \text{H}_2(101325\text{Pa}) | \text{H}^+(a=1) || \text{Cu}^{2+}(a=1),$



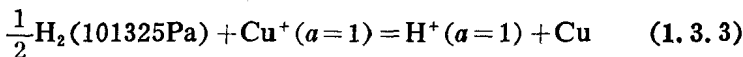
的反应为



同理可得:

$$\Delta G_2^\ominus = -F\varphi_2^\ominus$$

要求计算的 $\varphi_{\text{Cu}^+/\text{Cu}}^\ominus$ 为下列反应所成电池的电动势 $E_3^\ominus$



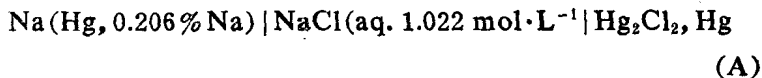
此反应的 $\Delta G_3^\ominus$ 可由反应 (1.3.1) 的 $\Delta G_1^\ominus$ 和反应 (1.3.2) 的 $\Delta G_2^\ominus$ 之差求得, 即

$$\Delta G_3^\ominus = \Delta G_1^\ominus - \Delta G_2^\ominus = -2F\varphi_1^\ominus - (-F\varphi_2^\ominus)$$

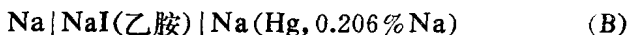
而 $\Delta G_3^\ominus = -F\varphi_3^\ominus$, 故可得

$$\varphi_3^\ominus = 2\varphi_1^\ominus - \varphi_2^\ominus = 2(0.337)\text{V} - 0.153\text{V} = 0.521\text{V}$$

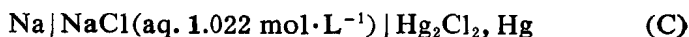
金属钠遇水会剧烈反应释氢并大量放热, 故钠与水溶液中钠离子的电极电位不能直接实验测定。但含钠量不大的钠汞齐与水的作用十分缓和。设将钠汞齐与氯化钠水溶液及甘汞电极组成下列电池 (A)



测得其电动势为 E_A 。另外,把金属钠和碘化钠的乙胺溶液所成的电极与上述汞齐电极组成电池(B)



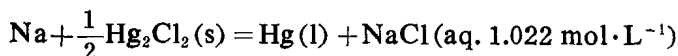
测得其电动势为 E_B 。此电池实质上为电极浓差式的浓差电池。在一定温度下其电动势仅决定于汞齐中钠的浓度而与乙胺中碘化钠的浓度无关。由 E_A 和 E_B 可以算出下列电池(C)



的电动势

$$E_C = E_A + E_B$$

因电池(C)的反应为



它的吉布斯函数变化 ΔG_C 等于电池(A)反应的 ΔG_A 与电池(B)反应的 ΔG_B 之和,即

$$\Delta G_C = \Delta G_A + \Delta G_B$$

由电池(C)反应的能斯特式

$$E_C = E_C^\circ - \frac{RT}{F} \ln[a_{\text{Na}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-}]$$

可见电动势值仅决定于氯化钠溶液的活度。改变氯化钠的浓度可求得一系列的 E_C 值。然后再应用上面所介绍的外推法求得电池(C)的 E_C° 值为 $+2.9826 \text{ V}$ 。已知甘汞电极的 φ° 为 $+0.2681 \text{ V}$, 故由

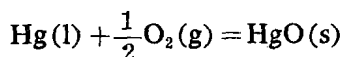
$$E_C^\circ = \varphi_{\text{Hg}}^\circ - \varphi_{\text{Na}^+/\text{Na}}^\circ$$

可得出钠和钠离子水溶液的标准电极电位为

$$\varphi_{\text{Na}^+/\text{Na}}^\circ = +0.2681 \text{ V} - 2.9826 \text{ V} = -2.714 \text{ V}$$

氧电极标准电极电位的计算:实际氧电极的不可逆性很大,故它的标准电极电位值不能用实验直接测量。现介绍一种热力学间

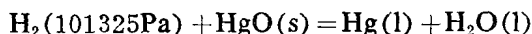
接计算的方法。先由氧化汞在不同温度下离解为氧和汞的离解压力求得反应



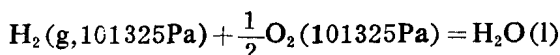
在 25°C 下的 $\Delta G^\circ = -58.53 \text{ kJ}$ 。再通过电池



的电动势测定,求得电池的 $E^\circ = +0.9261 \text{ V}$,从而得到反应:

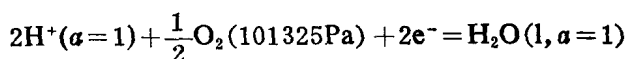


的 $\Delta G^\circ = -2 \times 96485 \text{ C} \times 0.9261 \text{ V} = -178.7 \text{ kJ}$ 。最后,把上二个反应的 ΔG° 相加,求得下列反应



的 $\Delta G^\circ = -237.23 \text{ kJ}$ 。今设计下电池

$\text{Pt, H}_2(101325\text{Pa}) | \text{H}^+(a=1), \text{H}_2\text{O}(a=1) | \text{O}_2(101325\text{Pa}), \text{Pt}$
 电池中的溶液为氢离子活度等于 1 而水的活度也等于 1 的假想溶液。电池左方为标准氢电极,右方为酸性溶液中的标准氧电极,右方的电极反应为



电池中的反应即为 1mol H_2 和 $\frac{1}{2}\text{mol O}_2$ 燃烧成 $1\text{mol H}_2\text{O}$ 的反应,故它的 $E^\circ = 237.23 \times 10^3 \text{ J} / 2F = 1.229 \text{ V}$ 。此值也就是酸性溶液中氧电极的标准电极电位。

§1.4 电化学位 $\bar{\mu}$

i 物质在 α 相中的化学位 μ_i^α 是把每摩尔 i 物从无穷远处转移到不带电荷也无表面偶极子层的 α 相所作的化学功,也就是 α