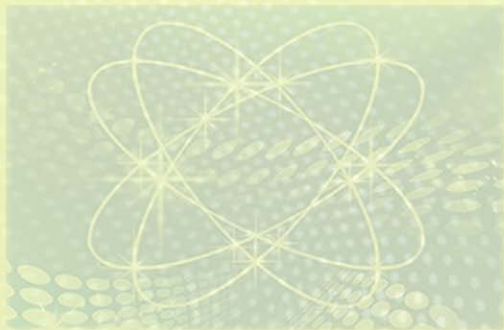


探索未知

漫谈电化学

北京未来新世纪教育科学发展中心 编



新疆青少年出版社
喀什维吾尔文出版社

探索未知

漫谈电化学

北京未来新世纪教育科学发展中心 编

新疆青少年出版社
喀什维吾尔文出版社

图书在版编目(CIP)数据

探索未知/王卫国主编. —乌鲁木齐:新疆青少年出版社;喀什:喀什维吾尔文出版社, 2007. 6

ISBN 978—7—5373—1464—0

I. 探... II. 王... III. 自然科学—青少年读物 IV. N49

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2006) 第 097778 号

探索未知

漫谈电化学

北京未来新世纪教育科学发展中心 编

新疆青少年出版社 出版
喀什维吾尔文出版社

(乌鲁木齐市胜利路二巷 1 号 邮编:830049)

廊坊市华北石油华星印务有限公司 印刷

开本:787mm×1092mm 32 开

印张:300 字数:3000 千

2007 年 7 月修订版 2007 年 7 月第 1 次印刷

印数:1—3000

ISBN 978—7—5373—1464—0

如有印装质量问题请直接同承印厂调换

前言

在半年之前，本编辑部曾推出过一套科普丛书，叫做《科学目击者》，读者反应良好。然而，区区一部丛书怎能将各种科学新知囊括其中？所未涉及者仍多。编辑部的同仁们也有余兴未尽之意，于是就有了这套《探索未知》丛书。

《科学目击者》和《探索未知》可以说是姊妹关系，也可以说是父子关系。说它们是姊妹，是因为它们在方向设定、内容选择上不分彼此，同是孕育于科学，同为中国基础科普而诞生。说它们是父子，则是从它们的出版过程考虑的。《科学目击者》的出版为我们编辑本套丛书提供了丰富的经验，让我们能够更好的把握读者们的需求与兴趣，得以将一套更为优秀的丛书呈献给读者。从这个层面上讲，《科学目击者》的出版成就了《探索未知》的诞生。

如果说《科学目击者》只是我们的第一个试验品，那么《探索未知》就是第一个正式成品了。它文字精彩，选

题科学,内容上囊括了数学、物理、化学、地理以及生物五个部分的科学知识,涵盖面广,深度适中。对于对科学新知有着浓厚兴趣的读者来说,在这里将找到最为满意的答复。

有了《科学目击者》的成功经验,让我们得以取其优、去其短,一直朝着尽善尽美的目标而努力。但如此繁杂的知识门类,让我们实感知识面的狭窄,实非少数几人所能完成。我们在编稿之时,尽可能地多汲取众多专家学者的意见。然而,百密尚有一疏,纰漏难免,如果给读者您的阅读带来不便,敬请批评指正。

编 者

目 录

电化学概述.....	1
电化学的内容.....	1
电化学的历史.....	2
电化学的应用.....	3
电 极.....	4
电极概述.....	4
参比电极.....	8
指示电极	10
电极电势	11
液体接界电势	13
电极界面现象	15
电极界面现象概述	15
电毛细现象	16

电极电容	17
电化学双层	18
电动现象	21
金属腐蚀	23
金属腐蚀概述	23
缓蚀剂	29
金属钝化	32
化学电源	36
化学电源概述	36
原电池	44
蓄电池	51
燃料电池	57
电 解	59
电解概述	59
电 抛 光	62
电化学加工	65
半导体电化学	69
半导体电化学概述	69
光电化学	71



电化学概述

电化学是研究电和化学反应之间相互关系的科学。电和化学反应相互作用可通过电池来完成,也可利用高压静电放电来实现(如氧通过无声放电管转变为臭氧),二者统称电化学,后者为电化学的一个分支,称放电化学。由于放电化学有了专门的名称,因而,电化学往往专门指“电池的科学”,本文就采取这一含义。

漫谈电化学

电化学的内容

电池由两个电极和电极之间的电解质构成,因而电化学的研究内容应包括两个方面:

一是电解质的研究,即电解质学,其中包括电解质的导电性质、离子的传输性质、参与反应离子的平衡性质等,其中电解质溶液的物理化学研究常称作电解质溶液理论。

另一方面是电极的研究,即电极学,其中包括电极的



平衡性质和通电后的极化性质,也就是电极和电解质界面上的电化学反应。电解质学和电极学的研究都会涉及到化学热力学、化学动力学和物质结构。

电化学的历史

1791 年 L. 伽伐尼发表了金属能使蛙腿肌肉抽缩的“动物电”现象,一般认为这是电化学的起源。1799 年 A. 伏打在伽伐尼工作的基础上发明了用不同的金属片夹湿纸组成的“电堆”,即现今所谓“伏打堆”。这是化学电源的雏型。在直流电机发明以前,各种化学电源是唯一能提供恒稳电流的电源。1834 年法拉第电解定律的发现为电化学奠定了定量基础。

19 世纪下半叶,经过 H. von 亥姆霍兹和 J. W. 吉布斯的工作,赋予电池的“起电力”(今称“电动势”)以明确的热力学含义。1889 年 W. H. 能斯特用热力学导出了参与电极反应的物质浓度与电极电势的关系,即著名的能斯特公式。

1923 年 P. 德拜和 E. 休克尔提出了人们普遍接受的强电解质稀溶液静电理论,大大促进了电化学在理论探讨和实验方法方面的发展。20 世纪 40 年代以后电化学暂态技术的应用和发展、电化学方法与光学和表面技术的联用,使人们可以研究快速和复杂的电极反应,可提供



电极界面上分子的信息。电化学的发展与固体物理、催化、生命科学等学科互相渗透。电化学一直是物理化学中比较活跃的分支学科。

电化学的应用

在物理化学的众多分支中,电化学是惟一以大工业为基础的学科。它的应用分为以下几个方面:

(1)电解工业,其中的氯碱工业是仅次于合成氨和硫酸的无机物基础工业,耐纶 66 的中间单体己二腈是通过电解合成的;铝、钠等轻金属的冶炼,铜、锌等的精炼也都用的是电解法;

(2)机械工业要用电镀、电抛光、电泳涂漆等来完成部件的表面精整;

(3)环境保护可用电渗析的方法除去氟离子、铬离子等污染物;

(4)化学电源;

(5)金属的防腐蚀问题,大部分金属腐蚀是电化学腐蚀问题;

(6)许多生命现象,如肌肉运动、神经的信息传递都涉及到电化学机理;

(7)应用电化学原理发展起来的各种电化学分析法已成为实验室和工业监控的不可缺少的手段。



电 极

电极概述

电极是电池的组成部分,它由一连串相互接触的物相构成,其一端是电子导体——金属(包括石墨)或半导体,另一端必须是离子导体——电解质(这里专指电解质溶液,简称“电解液”或“电液”)。结构最简单的电极应包括两个物相和一个相界面,即(金属|电液)。上述定义的电极也称“半电池”。电极的概念是 M. 法拉第进行系统电解实验后在 1834 年提出的,原意只指构成电池的插在电液中的金属棒。

一、电极表达式

书刊上表达电极的方式很不一致,这里采用的方式是:写下各串联的物相,每一相界面用一个隔离线表示。如铜电极写成 $\text{Cu}|\text{CuSO}_4(1\text{M}, \text{水溶液})$ 或 $\text{Cu}|\text{Cu}^{2+}$; 甘



汞电极写成 $\text{Hg}|\text{Hg}_2\text{Cl}_2|\text{Cl}^-$; 在水溶液中的钝化的铁电极可写成 $\text{Fe}|\text{Fe}_3\text{O}_4|\text{Fe}_3\text{O}_2|\text{水溶液}$ 。

电极方块图把电极的各个相用分隔的方块表达, 便于标明各相界面上的反应, 有助于理解电极上发生的实际过程。

电极反应:



总反应:



二、电极的命名

电极的命名方式很复杂, 有些根据电极的金属部分命名, 如铜电极、铂电极等; 有些根据电极活性的氧化还原对中的特征物质命名, 如甘汞电极、氢电极; 有些根据电极金属部分的形状命名, 如滴汞电极、转盘电极; 有些根据电极的功能命名。这些名称如参比电极、钠离子选择电极等, 都是约定俗成的。

三、电极种类

1. 可逆电极

任何金属与电解液接触都会产生电势(位), 这是电极的最主要的特征性质。如果电极界面上存在着单独一种氧化还原对的快速电子交换, 即存在着交换电流很大



探索未知

的单一电极反应,这种电极能很快建立电化学平衡,称为可逆电极。可逆电极的电势能较长时间维持稳定,抗干扰能力较大,并能精确测量。它是可逆电池的必要组成部分,是电位分析法测量装置的核心部件,有重要的实用意义。可逆电极有以下类型:

(1)金属电极。如铜电极,其特点是氧化还原对可以迁越相界面。

(2)氧化还原电极。它的氧化还原对不能迁越电极相界面,电极的铂只表示电极金属是惰性的,它只是提供电子交换的场所,实际应用时可采用任何惰性金属。

(3)气体电极。它是氧化还原对的一个组分,为气体时的氧化还原电极,例如氢电极、氯电极等。为了加速达成平衡,金属铂上需要镀上铂黑以增加表面积并起电催化作用。

2. 膜电极

利用隔膜对于单种离子的透过性或膜表面与电解液的离子交换平衡所建立的电势来测量电液中特定离子活度的装置,例如玻璃电极、离子选择性电极。

3. 化学修饰电极

利用吸附、涂敷、聚合、化学反应等方法把活性基团、催化物质等附着在电极金属(包括石墨、半导体)表面上,使之具有较强的特征功能。这是 20 世纪 70 年代以来电极制备方法的新发展。



4. 单一电极和多重电极

如果电极的金属 | 电解界面上只存在一种起主导作用的电极反应,这就是单一电极;如果存在的不只是一种电极反应,就是多重电极。例如锌电极($\text{Zn} | \text{ZnSO}_4$ 水溶液)上可能存在两种电极反应:



但由于金属锌上的氢超电势很高,反应(2)速率太小,反应(1)是主导的,上述锌电极被认为是单一电极,是典型的可逆电极。当不太纯的锌浸入硫酸中时,反应(1)和(2)的速率都较快,所以 $[\text{Zn} | \text{H}_2\text{SO}_4]$ 电极是二重电极,它的静态电势可根据反应(1)和(2)的极化曲线和极化规律来判断。金属腐蚀体系常常是二重电极。多重电极不可能是可逆的。

实际应用时,被研究的电极称为工作电极,在电化学分析法中也称指示电极,它的电势可利用与参比电极组成的二电极测量电池测量。当工作电极需要极化时,则要另用一辅助电极,组成三电极测量电池系统,以提供可调节的电流。此时为了减少电解中欧姆电位降对工作电极电势测量的误差,参比电极与电解液连接处应采用毛细管,使之尽量靠近工作电极,称为鲁金毛细管。



参比电极

测量电极电势时作参照比较的电极称为参比电极。严格地讲,标准氢电极只是理想的电极,实际上并不能实现。因此在实际进行电极电势测量时总是采用电极电势已精确知晓而且又十分稳定的电极作为相比较的电极。测量由这类电极与被测电极组成电池的电动势,可以计算被测电极的电极电势。

在参比电极上进行的电极反应必须是单一的可逆反应,其交换电流密度较大,制作方便,重现性好,电极电势稳定。一般都采用难熔盐电极作为参比电极。参比电极应不容易发生极化,如果一旦电流过大,产生极化,则断电后其电极电势应能很快恢复原值。在温度变化时,其电极电势滞后变化应较小。

常用的参比电极有以下五种:

(1) 氢电极。用镀有铂黑的铂片为电极材料,在氢气氛中浸没或部分浸没于用氢饱和的电解液中,即可组成氢电极。其电极电势与温度、溶液的 pH 值和氢气的压力(大气压)有关。

有时采用与研究体系相同的溶液作为氢电极的溶液,以消除液体接界电势。氢电极容易失效,应当避免在溶液中出现易被还原或易发生吸附中毒的物质,如氧化



剂、易还原的金属离子、砷化物和硫化物等。

(2) 甘汞电极。由汞、甘汞和含 Cl^- 的溶液等组成，常用 $\text{Hg}|\text{Hg}_2\text{Cl}_2|\text{Cl}^-$ 表示。电极内，汞上有一层汞和甘汞的均匀糊状混合物。用铂丝与汞相接触作为导线。电解液一般采用氯化钾溶液。用饱和氯化钾溶液的甘汞电极称为饱和甘汞电极，这是最常用的参比电极。而用 1N 氯化钾溶液的则称为当量甘汞电极。甘汞电极的电极电势与氯化钾浓度和所处温度有关。它在较高温度时性能较差。

(3) 银|氯化银电极。由覆盖着氯化银层的金属银浸在氯化钾或盐酸溶液中组成。常用 $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{Cl}^-$ 表示。一般采用银丝或镀银铂丝在盐酸溶液中阳极氧化法制备。银|氯化银电极的电极电势与溶液中 Cl^- 浓度和所处温度有关。

(4) 汞|氧化汞电极。这是碱性溶液体系常用的参比电极，表示式为 $\text{Hg}|\text{HgO}|\text{OH}^-$ 。它由汞、氧化汞和碱溶液等组成，其结构同甘汞电极。它的电极电势取决于温度和溶液的 pH 值。

(5) 汞|硫酸亚汞电极。它适用于硫酸溶液或硫酸盐溶液体系。电极由汞、硫酸亚汞和含 SO_4^{2-} 的溶液等组成，表示式为 $\text{Hg}|\text{Hg}_2\text{SO}_4|\text{SO}_4^{2-}$ 。其结构同甘汞电极，它的电极电势与温度和溶液中 SO_4^{2-} 的浓度有关。

有机电解质溶液体系中，常采用相同溶剂的有机电解质溶液的 $\text{Ag}|\text{Ag}^+$ 电极和 $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{Cl}^-$ 电极为参比



电极。熔盐体系中,常用熔盐 $\text{Ag}|\text{Ag}^+$ 电极和 $\text{Pt}|\text{Pt}^{2+}$ 电极,但熔盐体系尚无统一的标准电极电势表。常用参比电极的电极电势。

指示电极

指示电极是电化学分析法中所用的工作电极。其金属部分是惰性的,它和另一对应电极或参比电极组合成电解池。它在施加一定的电压后,在电化学反应过程中,能反映出流过的电流,或能在不加外电压的情况下反映出溶液中某一氧化还原对的电势。由于上述功能的不同,指示电极可分为两大类:一类是电流型,另一类是电势型。

属于电流型的有极谱法和伏安法或安培滴定法中所用的滴汞电极、悬汞电极和各种铂、金、石墨电极等以及库仑滴定法中死停法指示终点的铂电极。极谱法和伏安法是将上述微电极和另一对应电极或参比电极组合成二电极或三电极的电解池体系。当外加电压达到溶液中某一离子的还原电势后,电极反应就迅速进行。由于电极面积小,电流密度很大,就发生浓差极化,于是电流完全受离子在溶液中的扩散作用所控制,微电极指示出反应过程中的扩散电流,这一电流与离子浓度呈线性关系,是定量分析的基础。

库仑滴定法指示终点的原理是:库仑滴定电解池中