

SPT 高等院校选用教材

化学类

# 应用电化学

杨辉 卢文庆 编著

科学出版社

高等院校选用教材

# 应 用 电 化 学

杨 辉 卢文庆 编著

科 学 出 版 社

2 0 0 1

## 内 容 简 介

本书是作者在讲授“应用电化学”课程讲稿的基础上编写而成,旨在既能反映应用电化学学科全貌,又能理论联系实际,在阐明电化学基本原理的基础上,系统地讨论电化学原理在各相关领域中的应用,反映出应用电化学学科的综合性和边缘性和实用性。

全书共分为八章:电化学理论基础;电催化过程;化学电源;金属的表面精饰;无机物的电解工业;有机物的电解合成;电化学传感器和电化学腐蚀与防护。书中还列有重要参考文献和习题,以便于读者自学。

本书可作为高等院校化学、化工等专业的教学用书和研究生的参考教材,也可供从事电化学教学、科研和生产的有关人员参考。

### 图书在版编目(CIP)数据

应用电化学/杨辉,卢文庆编著. —北京:科学出版社,2001

(高等院校选用教材)

ISBN 7-03-008959-6

I. 应… II. ①杨…②卢… III. 电化学—高等院校—教材

IV. O646

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2000)第 81789 号

科学出版社 出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

源海印刷厂 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

\*

2001 年 3 月第 一 版 开本:710×1000 1/16

2001 年 3 月第一次印刷 印张:17 1/2

印数:1—3 500 字数:327 000

定价:25.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈杨中〉)

# 前 言

电化学是物理化学的一个重要组成部分,它不仅与无机化学、有机化学、分析化学和化学工程等学科相关,还渗透到环境科学、能源科学、生物学和金属工业等领域。

电化学主要是研究电能和化学能之间的相互转化及转化过程中有关规律的科学。电化学所研究的内容有:电解质溶液理论、电化学热力学、电化学动力学和电化学应用。电解质溶液和电化学热力学的有关知识已在物理化学教材中作了介绍,本书在介绍电化学体系和电极过程动力学等有关理论的基础上主要介绍电化学在各有关领域的应用。

生产上的需要推动电化学历学的发展,电化学应用技术至今已成为国民经济的重要组成部分。经过无数电化学工作者的努力,电化学科学今天已得到了全面的发展,一方面基础研究推动着电化学应用技术不断进步,另一方面应用技术的研究和发展又为基础研究提出了新的课题,这样使电化学历学得以长足发展,现在电化学已形成了一支独立的学科。

应用电化学是将有关的电化学原理应用于与实际生产过程相关的领域,其任务是多种多样的,其中重要的有:电化学新能源体系的开发和利用,金属的表面精饰,电化学腐蚀和防腐,电化学传感器的开发以及无机、有机化合物的电解合成等。在电化学合成领域,许多传统的化学方法在很短时间内已被电化学方法所取代,而且,电化学方法已成为生产氯气、某些过氧化物等氧化剂和钠、钴、镁等金属的惟一方法。可以说应用电化学在国民经济中的作用正日益加强。

目前电化学研究正在寻找新的应用领域,电化学可能在未来的动力工程中起重要作用。要实现这些设想,就需要我们掌握电化学理论和方法,并应用于实际中,为电化学基础学科和应用技术的发展做出进一步的贡献。

本书的编写是在作者多年来为本科生开设的应用电化学课程讲稿的基础上整理而成的,编写时既考虑到应用电化学学科自身的特点,又考虑到其在相关领域的应用,并适当介绍了目前的现状和今后发展的方向,书中还列有参考文献和习题。全书共分为八章:电化学理论基础,电催化过程,化学电源,金属的表面精饰,无机物的电解工业,有机物的电解合成、电化学传感器和电化学腐蚀与防护。

本书第一至四章和第七章由杨辉编写,第五、六章和第八章由卢文庆编写,全书由杨辉统稿。在编写过程中,引用了参考文献中的部分内容、图表和数据,在此

# 目 录

## 前言

<b>第一章 电化学理论基础</b> .....	1
§ 1.1 电化学体系的基本单元 .....	1
§ 1.1.1 电极 .....	1
§ 1.1.2 隔膜 .....	2
§ 1.1.3 电解质溶液 .....	3
§ 1.1.4 电解池的设计与安装 .....	4
§ 1.2 电化学过程热力学 .....	6
§ 1.2.1 可逆电化学过程的热力学 .....	6
§ 1.2.2 不可逆电化学过程的热力学 .....	7
§ 1.3 非法拉第过程及电极/溶液界面的性能 .....	8
§ 1.3.1 电极的电容和电荷 .....	8
§ 1.3.2 双电层理论概要 .....	10
§ 1.3.3 零电荷电势与表面吸附 .....	12
§ 1.4 法拉第过程和影响电极反应速度的因素 .....	17
§ 1.4.1 电极反应种类和机理 .....	17
§ 1.4.2 电化学实验及电化学电池的变量 .....	20
§ 1.4.3 影响电极反应速度的因素及电极的极化 .....	22
§ 1.4.4 电极反应动力学简介 .....	24
§ 1.5 物质传递控制反应绪论 .....	30
§ 1.5.1 物质传递的形式 .....	30
§ 1.5.2 稳态物质传递 .....	31
§ 1.6 电化学研究方法介绍 .....	34
§ 1.6.1 稳态和暂态 .....	34
§ 1.6.2 电位扫描技术——循环伏安法 .....	35
§ 1.6.3 控制电位技术——单电位阶跃法 .....	37
§ 1.6.4 控制电流技术——恒电流电解 .....	39
§ 1.6.5 光谱电化学方法 .....	41
参考文献 .....	41

<b>第二章 电催化过程</b> .....	43
§ 2.1 电催化原理 .....	43
§ 2.1.1 电催化的类型及一般原理 .....	43
§ 2.1.2 影响电催化性能的因素 .....	48
§ 2.1.3 评价电催化性能的方法 .....	49
§ 2.2 氢电极反应的电催化 .....	57
§ 2.2.1 氢气析出的电催化 .....	57
§ 2.2.2 氢氧化反应的电催化 .....	61
§ 2.3 氧电极反应的电催化 .....	62
§ 2.3.1 氧气的电催化还原 .....	62
§ 2.3.2 氧析出反应的电催化 .....	69
§ 2.4 有机小分子的电催化氧化 .....	71
§ 2.4.1 有机小分子在纯金属电催化剂上的氧化 .....	71
§ 2.4.2 有机小分子在二元或多元金属电催化剂上的氧化 .....	72
§ 2.4.3 有机小分子在金属及金属氧化物催化剂上的氧化 .....	73
§ 2.4.4 有机小分子氧化电催化剂的制备 .....	74
§ 2.4.5 有机小分子氧化催化剂的表征及反应机理探讨 .....	76
参考文献 .....	80
<b>第三章 化学电源</b> .....	81
§ 3.1 概述 .....	81
§ 3.1.1 主要术语 .....	81
§ 3.1.2 化学电源的主要性能 .....	82
§ 3.1.3 化学电源的选择和应用 .....	88
§ 3.2 一次电池 .....	90
§ 3.2.1 一次电池的通性及应用 .....	90
§ 3.2.2 碱性锌锰电池 .....	92
§ 3.2.3 其他几种锌一次电池 .....	95
§ 3.2.4 锂电池 .....	98
§ 3.3 二次电池 .....	103
§ 3.3.1 二次电池的一般性质及应用 .....	103
§ 3.3.2 铅酸蓄电池 .....	105
§ 3.3.3 碱性 Ni/Cd 电池 .....	109
§ 3.3.4 氢镍电池 .....	111
§ 3.3.5 锂电池和锂离子電池 .....	115

§ 3.3.6 Na/NiCl <sub>2</sub> 二次电池 .....	116
§ 3.3.7 处于研究、开发中的锌二次电池 .....	117
§ 3.4 燃料电池 .....	119
§ 3.4.1 燃料电池的历史和发展 .....	119
§ 3.4.2 燃料电池的特点和分类 .....	120
§ 3.4.3 国内外燃料电池的研究现状 .....	122
§ 3.4.4 质子交换膜燃料电池 .....	124
参考文献 .....	125
<b>第四章 金属的表面精饰</b> .....	<b>127</b>
§ 4.1 金属电沉积和电镀原理 .....	127
§ 4.1.1 简单金属离子的还原 .....	127
§ 4.1.2 金属络离子的还原 .....	128
§ 4.1.3 金属共沉积原理 .....	129
§ 4.1.4 金属电结晶动力学 .....	130
§ 4.1.5 金属电沉积过程中表面活性物质的作用 .....	131
§ 4.2 电镀过程 .....	134
§ 4.2.1 镀层的主要性能 .....	134
§ 4.2.2 影响镀层质量的因素 .....	135
§ 4.2.3 电镀生产工艺 .....	137
§ 4.2.4 几种典型的电镀过程 .....	138
§ 4.2.5 塑料的金属化涂装 .....	146
§ 4.3 金属的阳极氧化 .....	149
§ 4.3.1 金属阳极氧化原理 .....	149
§ 4.3.2 铝的阳极氧化 .....	150
§ 4.3.3 钛的阳极氧化 .....	152
§ 4.4 电泳涂装技术 .....	153
§ 4.4.1 阳极电泳涂装 .....	154
§ 4.4.2 阴极电泳涂装 .....	154
参考文献 .....	155
<b>第五章 无机物的电解工业</b> .....	<b>157</b>
§ 5.1 概述 .....	157
§ 5.2 氯碱工业 .....	159
§ 5.2.1 隔膜槽电解法 .....	159
§ 5.2.2 汞槽电解法 .....	163

§ 5.2.3	离子膜槽电解法 .....	165
§ 5.2.4	氯碱工业未来发展的展望 .....	168
§ 5.3	氯酸盐和高氯酸盐的电合成 .....	169
§ 5.3.1	氯酸钠 .....	169
§ 5.3.2	高氯酸盐 .....	171
§ 5.4	锰化合物的电解合成 .....	172
§ 5.4.1	电解 $\text{MnO}_2$ .....	172
§ 5.4.2	高锰酸钾 .....	173
§ 5.5	电解法生产过氧化氢 .....	174
§ 5.6	水的电解 .....	176
	参考文献 .....	182
<b>第六章</b>	<b>有机物的电解合成</b> .....	<b>183</b>
§ 6.1	概述 .....	183
§ 6.2	有机电合成的若干发展方向 .....	187
§ 6.3	己二腈的电解合成 .....	192
§ 6.4	四烷基铅 .....	198
§ 6.5	糖精 .....	200
§ 6.6	苯二酚 .....	202
§ 6.7	有机化合物的电化学氟化 .....	204
§ 6.8	均匀设计法在有机电合成工艺中的应用 .....	207
§ 6.9	国外有机物电解合成研究动向 .....	212
§ 6.9.1	阳极氧化反应 .....	212
§ 6.9.2	阴极还原反应 .....	216
	参考文献 .....	219
<b>第七章</b>	<b>电化学传感器</b> .....	<b>220</b>
§ 7.1	概述 .....	220
§ 7.1.1	化学传感器分类 .....	221
§ 7.1.2	电位型传感器简介 .....	221
§ 7.2	控制电位电解型气体传感器 .....	226
§ 7.2.1	控制电位电解型气体传感器的发展 .....	226
§ 7.2.2	Clark 电极 .....	228
§ 7.2.3	控制电位电解型气体传感器的结构原理 .....	229
§ 7.2.4	气体扩散电极在气体传感器中的应用 .....	232
§ 7.2.5	电流型气体传感器的几个性能指标 .....	235



---

§ 7.2.6 新一代 SPE 控制电位电解型气体传感器的研制 .....	237
§ 7.3 生物电化学传感器 .....	239
§ 7.3.1 生物传感器的分类 .....	239
§ 7.3.2 酶传感器 .....	241
参考文献 .....	245
<b>第八章 电化学腐蚀与防护</b> .....	<b>246</b>
§ 8.1 金属腐蚀与防护的意义 .....	246
§ 8.2 金属的电化学腐蚀 .....	246
§ 8.3 腐蚀电池 .....	250
§ 8.4 电势-pH 图及其在金属防护中的应用 .....	251
§ 8.4.1 Fe-H <sub>2</sub> O 体系的 $\varphi$ -pH 图的构作 .....	252
§ 8.4.2 Fe-H <sub>2</sub> O 体系的 $\varphi$ -pH 图在金属防护上的应用 .....	255
§ 8.5 金属的电化学防腐蚀 .....	258
参考文献 .....	262
<b>全书思考题和习题</b> .....	<b>263</b>

# 第一章 电化学理论基础

## § 1.1 电化学体系的基本单元

所有电化学体系至少含有浸在电解质溶液中或紧密附于电解质上的两个电极,而且在许多情况下有必要采用隔膜将两电极分隔开。

### § 1.1.1 电极

电极(electrode)是与电解质溶液或电解质接触的电子导体或半导体,为多相体系。电化学体系借助于电极实现电能的输入或输出,电极是实施电极反应的场所。一般电化学体系为三电极体系,相应的三个电极为工作电极、参比电极和辅助电极。化学电源一般分为正、负极;而对于电解池,电极则分为阴、阳极。现介绍如下。

工作电极(working electrode,简称 WE):又称研究电极,是指所研究的反应在该电极上发生。一般来讲,对工作电极的基本要求是:所研究的电化学反应不会因电极自身所发生的反应而受到影响,并且能够在较大的电位区域中进行测定;电极必须不与溶剂或电解液组分发生反应;电极面积不宜太大,电极表面最好应是均一、平滑的,且能够通过简单的方法进行表面净化等等。工作电极可以是固体,也可以是液体,各式各样的能导电的固体材料均能用作电极。通常根据研究的性质来预先确定电极材料,但最普通的“惰性”固体电极材料是玻碳(GC)、铂、金、银、铅和导电玻璃等。采用固体电极时,为了保证实验的重现性,必须注意建立合适的电极预处理步骤,以保证氧化还原、表面形貌和不存在吸附杂质的可重现状态。在液体电极中,汞和汞齐是最常用的工作电极,它们都是液体,都有可重现的均相表面,制备和保持清洁都较容易,同时电极上高的氢析出超电势提高了在负电位下的工作窗口,已被广泛用于电化学分析中。

辅助电极(counter electrode,简称 CE):又称对电极,该电极和工作电极组成回路,使工作电极上电流畅通,以保证所研究的反应在工作电极上发生,但必须无任何方式限制电池观测的响应。由于工作电极发生氧化或还原反应时,辅助电极上可以安排为气体的析出反应或工作电极反应的逆反应,以使电解液组分不变,即辅助电极的性能一般不显著影响研究电极上的反应。但减少辅助电极上的反应对工作电极干扰的最好办法可能是用烧结玻璃、多孔陶瓷或离子交换膜等来隔离两电

极区的溶液。为了避免辅助电极对测量到的数据产生任何特征性影响,对辅助电极的结构还是有一定的要求。如与工作电极相比,辅助电极应具有大的表面积使得外部所加的极化主要作用于工作电极上,辅助电极本身电阻要小,并且不容易极化,同时对其形状和位置也有要求。

参比电极(reference electrode,简称 RE):是指一个已知电势的接近于理想不极化的电极,参比电极上基本没有电流通过,用于测定研究电极(相对于参比电极)的电极电势。在控制电位实验中,因为参比半电池保持固定的电势,因而加到电化学池上的电势的任何变化值直接表现在工作电极/电解质溶液的界面上。实际上,参比电极起着既提供热力学参比,又将工作电极作为研究体系隔离的双重作用。既然参比电极是理想不极化电极,它应具备下列性能:应是可逆电极,其电极电势符合 Nernst 方程;参比电极反应应有较大的交换电流密度,流过微小的电流时电极电势能迅速恢复原状;应具有良好的电势稳定性和重现性等。不同研究体系可选择不同的参比电极,水溶液体系中常见的参比电极有:饱和甘汞电极(SCE)、Ag/AgCl 电极、标准氢电极(SHE 或 NHE)等。许多有机电化学测量是在非水溶剂中进行的,尽管水溶液参比电极也可以使用,但不可避免地会给体系带入水分,影响研究效果,因此,建议最好使用非水参比体系。常用的非水参比体系为 Ag/Ag<sup>+</sup>(乙腈)。工业上常应用简易参比电极,或用辅助电极兼做参比电极。在测量工作电极的电势时,参比电极内的溶液和被研究体系的溶液组成往往不一样,为降低或消除液接电势,常选用盐桥;为减小未补偿的溶液电阻,常使用鲁金毛细管。图1.1 为一般电化学研究中所用的两电极体系和三电极体系的示意图。

对于化学电源和电解装置,辅助电极和参比电极通常合二为一。化学电源中电极材料可以参加成流反应,本身可溶解或化学组成发生改变。而对于电解过程,电极一般不参加化学的或电化学反应,仅是将电能传递至发生电化学反应的电极/溶液界面。制备在电解过程中能长时间保持本身性能的不溶性电极一直是电化学工业中最复杂也是最困难的问题之一。不溶性电极除应具有高的化学稳定性外,对催化性能、机械强度等亦有要求。有关不溶性电极将在电化学应用部分加以介绍。

### § 1.1.2 隔膜

隔膜(diaphragm)在电化学研究的大部分场合是电解槽必要的结构单元,隔膜将电解槽分隔为阳极区和阴极区,以保证阴极、阳极上发生氧化-还原反应的反应物和产物不互相接触和干扰。特别是在化学电源的研究中,隔膜常常是影响电池性能的重要因素。隔膜可以采用玻璃隔板隔膜、盐桥和离子交换膜等,起传导电流作用的离子可以透过隔膜。电化学工业上使用的隔膜一般可分为多孔膜和离子交

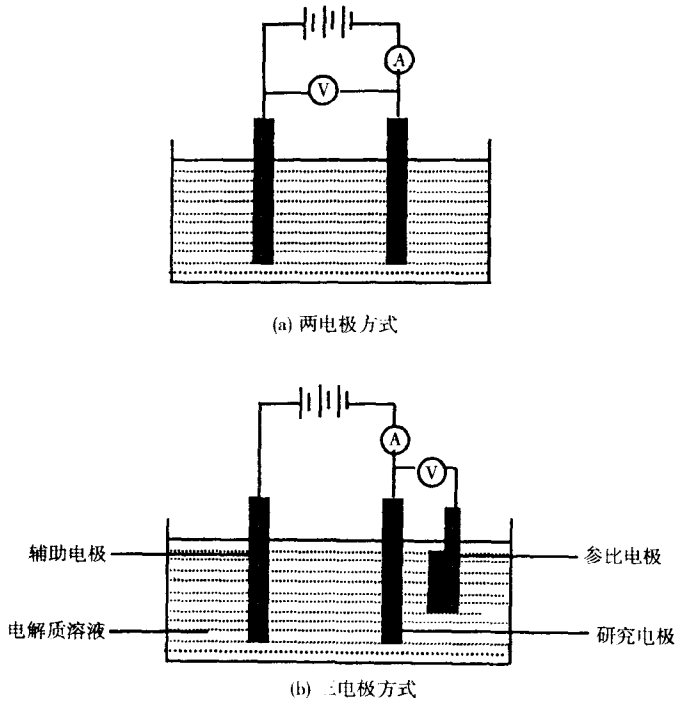


图 1.1 两电极体系(a)和三电极体系(b)的示意图

换膜两种。而离子交换膜又分为阳离子交换膜和阴离子交换膜两种,有的有市售。

### § 1.1.3 电解质溶液

电化学池中电解质溶液是电极间电子传递的媒介,它是由溶剂和高浓度的电解质盐(作为支持电解质)以及电活性物种等组成,也可能含有其他物质(如络合剂、缓冲剂)。电解质溶液大致可以分成三类,即水溶液体系、有机溶剂体系和熔融盐体系。

电解质(electrolyte)是使溶液具有导电能力的物质,它可以是固体、液体,偶尔也用气体,一般分为四种:(1) 电解质作为电极反应的起始物质,与溶剂相比,其离子能优先参加电化学氧化-还原反应,在电化学体系中起导电和反应物双重作用。(2) 电解质只起导电作用,在所研究的电位范围内不参与电化学氧化-还原反应,这类电解质称为支持电解质。(3) 固体电解质为具有离子导电性的晶态或非晶态物质,如聚环氧乙烷和全氟磺酸膜 Nafion 膜及  $\beta$ -铝氧土( $\text{Na}_2\text{O} \cdot \beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ )等。(4) 熔盐电解质:兼顾(1)、(2)的性质,多用于电化学方法制备碱金属和碱土金属及其

合金体系中。需要指出的是,除熔盐电解质外,一般电解质只有溶解在一定溶剂中才具有导电能力,因此溶剂的选择也十分重要,介电常数很低的溶剂就不太适合作为电化学体系的介质。

由于电极反应可能对溶液中存在的杂质非常敏感,如即使在  $10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  浓度下,有机物种也常常能被从水溶液中强烈地吸附到电极表面,因此溶剂必须仔细纯化。如果以水作为溶剂,在电化学实验前通常要将离子交换水进行二次或三次蒸馏后使用。蒸馏最好采用石英容器,第一次蒸馏时常通过  $\text{KMnO}_4$  溶液以除去可能存在的有机杂质。尽管在绝大部分的电化学研究中都使用水作为溶剂,但进行水溶液电解时必须考虑到氢气和氧气的产生。尤其是最近一些年,有机电化学研究日益受到人们的关注,有机溶剂的使用日益增多。作为有机溶剂应具有如下条件:可溶解足够量的支持电解质;具有足够使支持电解质离解的介电常数;常温下为液体,并且其蒸气压不大;黏性不能太大,毒性要小;可以测定的电位范围(电位窗口)大等。有机溶剂使用前也必须进行纯化,一般在对溶剂进行化学处理后采用常压或减压蒸馏提纯。在非水溶剂中,一种普遍存在的杂质是水,降低或消除水的方法一般是先通过分子筛交换,然后通过  $\text{CaH}_2$  吸水,再蒸馏而除去。表 1.1 列出了电化学实验常用的溶剂和介质性质。

表 1.1 电化学实验中常用溶剂的物理性质<sup>[1]</sup>

溶剂	沸点 /°C	凝固点 /°C	蒸气压 /Pa	相对密度 /g·mL <sup>-1</sup>	介电 常数	偶极矩 [D]	黏度 [cP]	电导率 /S·cm <sup>-1</sup>
水	100	0	23.76	0.997	78.3	1.76	0.89	$5.49 \times 10^{-8}$
无水乙酸	140	-73.1	5.1	1.069	20.3	2.82	0.78	$5 \times 10^{-9}$
甲醇	64.70	-97.6	125.03	0.787	32.7	2.87	0.54	$1.5 \times 10^{-9}$
四氢呋喃	66	-108.5	197	0.889	7.58	1.75	0.64	-
碳酸丙烯酯	241.7	-49.2	-	1.20	64.9	4.9	2.53	$1 \times 10^{-8}$
硝化甲烷	101.2	-28.55	36.66	1.131	35.9	3.56	0.61	$5 \times 10^{-9}$
乙腈	81.60	-45.7	92	0.776	36.0	4.1	0.34	$6 \times 10^{-10}$
二甲基甲酰胺	152.3	-61	3.7	0.944	37.0	3.9	0.79	$6 \times 10^{-8}$
二甲亚砜	189.0	18.55	0.60	1.096	46.7	4.1	2.00	$2 \times 10^{-9}$

#### § 1.1.4 电解池的设计与安装<sup>[2]</sup>

电化学电解池(electrochemical cell)主要包括电极和电解液,以及连通的一个容器。本部分讨论的电解池是指一些在实验室进行电化学测量的小型电解池。电

解池的材料一般采用玻璃,视使用目的不同可采用不同材料,如在 HF 液和浓碱液中可采用聚四氟乙烯(PTFE)、聚乙烯和有机玻璃等作槽体,也有采用不锈钢容器作为槽体。电解池设计时一般应注意以下几点。

(1) 电解池的体积不宜太大,尤其是所研究的物质较昂贵时(如对于生物体系的电化研究),因为体积大,耗液量多。

(2) 工作电极和辅助电极最好分腔放置。一般当工作电极上发生氧化(或还原)反应时,辅助电极上肯定要发生一对应的还原(或氧化)反应,分腔放置可以避免两个电极上的反应物和产物之间相互影响,分腔放置的方法是隔膜的使用;同时工作电极和对电极的放置应使整个工作电极上的电流分布均匀。

(3) 参比室应有一个液体密封帽,以在不同溶液间造成接界,同时应选择合适的盐桥和 Luggin 毛细管位置,以降低液接电势和  $IR$  降。

(4) 进行电化学测量时常常需要通高纯氮气或氩气,以除去溶液中存在的氧气,因此,电化学电解池设计时还要注意留有气体的进出口。

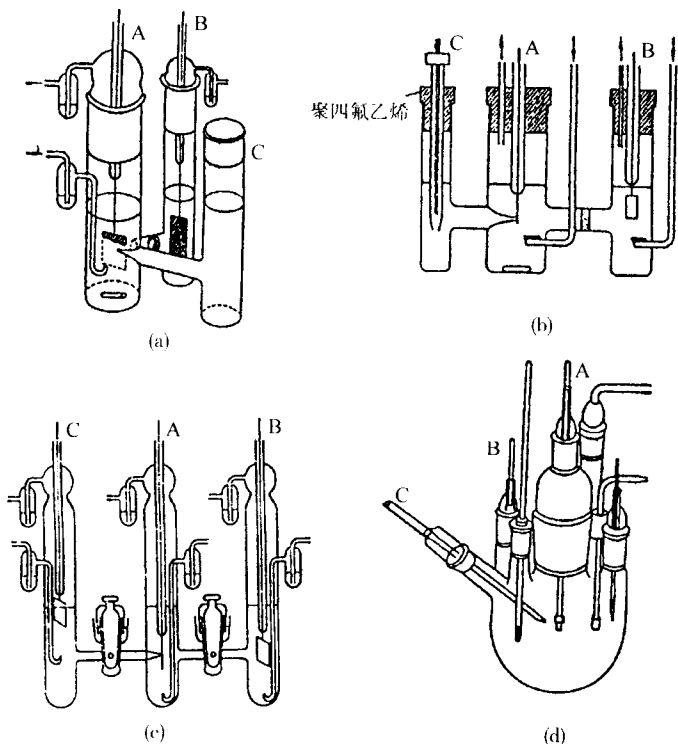


图 1.2 电化学研究用的几种简单电解池

A: 工作电极, B: 对电极, C: 参比电极

(5) 如要温度保持恒定,必须考虑恒温装置;还要考虑搅拌。

此外,辅助电极的位置也必须放置得当。常见的电解槽有单室、双室和三室电解槽等。图 1.2 为几种三电极体系电解池的示意图。

## § 1.2 电化学过程热力学

### § 1.2.1 可逆电化学过程的热力学

众所周知,通过对一个体系的热力学研究能够知道一个化学反应在指定的条件下可能进行的方向和达到的限度。化学能可以转化为电能(或者反之)。如果一个化学反应设计在电池中进行,通过热力学研究同样能知道该电池反应对外电路所能提供的最大能量,这就是电化学热力学的主要研究内容。

电池的可逆电动势是可逆电池热力学的一个重要物理量,它指的是在电流趋近于零时,构成原电池各相界面的电势差的代数和。对于等温等压下发生的一个可逆电池反应,根据 Gibbs 自由能的定义,体系 Gibbs 自由能的减少等于体系对外所做的最大非体积功。如果非膨胀功只有电功( $W_{f,\max}$ ,可逆电功等于电池电动势与流过的电量的乘积)一种,则可得到

$$\Delta_r G_{T,p} = -W_{f,\max} = -nEF \quad (1.1)$$

式中, $n$  为电池输出单位电荷的物质的量,单位为(mol 电子), $F$  为法拉第常量,其值为  $96484\text{C}\cdot(\text{mol 电子})^{-1}$ 。如果电池反应的进度  $\xi = 1\text{mol}$ ,上式表示为

$$\Delta_r G_{m,T,p} = -nEF/\xi = -zEF \quad (1.2)$$

式中, $z$  为电极反应中电子的计量系数,量纲为  $(\text{mol 电子})\cdot(\text{mol 反应})^{-1}$ , $\Delta_r G_{m,T,p}$  的量纲为  $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$  ( $\text{V}\cdot\text{C}=\text{J}$ )。

根据电池反应的 Gibbs 自由能的变化可以计算出电池的电动势和最大输出电功等。若电池反应中各参加反应的物质都处于标准状态,则(1.2)式可写为

$$\Delta_r G_{m,T,p}^\ominus = -zE^\ominus F \quad (1.3)$$

已知  $\Delta_r G_{m,T,p}^\ominus$  与反应的平衡常数  $K_a^\ominus$  的关系为

$$\Delta_r G_{m,T,p}^\ominus = -RT\ln K_a^\ominus \quad (1.4)$$

合并(1.3)和(1.4)式得到

$$E^\ominus = (RT/zF)\ln K_a^\ominus \quad (1.5)$$

标准电动势  $E^\ominus$  的值可以通过附录的电极电势表获得,从而可通过(1.5)式计

算电池反应的平衡常数  $K_a^\ominus$ 。

根据 Gibbs-Helmholtz 公式, 将 (1.2) 式代入得到

$$-zFT(\partial E/\partial T)_p = zEF - \Delta_r H_m$$

即

$$\Delta_r H_m = zFE + zFT(\partial E/\partial T)_p \quad (1.6)$$

依据实验测得的电池电动势和温度系数  $(\partial E/\partial T)_p$ , 根据 (1.6) 式就可以求出电池放电反应的  $\Delta_r H_m$ , 即电池短路时 (直接发生化学反应, 不作电功) 的热效应  $Q_p$ 。同时, 从热力学第二定律的基本公式可知, 在等温时,  $\Delta_r H_m = \Delta_r G_m - T\Delta_r S_m$ , 与 (1.6) 式比较得到

$$\Delta_r S_m = zF(\partial E/\partial T)_p \quad (1.7)$$

因此, 从实验测得的电动势的温度系数, 就可以计算出电池反应的熵变。在等温情况下, 可逆电池反应的热效应为

$$Q_R = T\Delta_r S_m = zFT(\partial E/\partial T)_p \quad (1.8)$$

从温度系数的数值为正或为负, 即可确定可逆电池在工作时是吸热还是放热。依据热力学第一定律, 如体积功为零, 电池反应的内能的变化  $\Delta_r U_m$  为

$$\Delta_r U_m = Q_R - W_{i,\max} = zFT(\partial E/\partial T)_p - zEF \quad (1.9)$$

以上讨论的是可逆电池放电时的反应, 而对于等温、等压下发生的反应进度  $\xi = 1\text{mol}$  的可逆电解反应, 系环境对体系作电功, 类似于上述推导过程, 同样可以得到有关热力学函数变化量和过程函数。

### § 1.2.2 不可逆电化学过程的热力学

前一节介绍了可逆电化学过程的热力学, 而实际发生的电化学过程都有一定的电流通过, 因而破坏了电极反应的平衡状态, 导致实际发生的电化学过程基本上均为不可逆过程。设在等温、等压下发生的反应进度  $\xi = 1\text{mol}$  的化学反应在不可逆电池中, 则体系状态函数的变化量  $\Delta_r G_m$ ,  $\Delta_r H_m$ ,  $\Delta_r S_m$  和  $\Delta_r U_m$  皆与反应在相同始末状态下在可逆电池中发生时相同, 但过程函数  $W$  和  $Q$  却发生了变化。

对于电池实际放电过程, 当放电时电池的端电压为  $V$  时, 不可逆过程的电功  $W_{i,f}$  可表示为

$$W_{i,f} = zVF \quad (1.10)$$



依据热力学第一定律, 电池不可逆放电过程的热效应为

$$Q_i = \Delta_r U_m + W_{i,f} = zFT(\partial E/\partial T)_p - zF(V - E) \quad (1.11)$$

公式(1.11)右式第一项表示的是电池可逆放电时产生的热效应, 第二项表示的是由于电化学极化、浓差极化以及电极和溶液电阻等引起的电压降的存在, 过程克服电池内各种阻力而放出的热量。显然, 电池放电时放出的热量主要与放电条件有关, 因此, 对于电池的放电必须要注意放电条件的选择, 以保证放出的热量不至于引起电池性能的显著变化。

对于等温、等压下发生的反应进度  $\xi = 1\text{mol}$  的不可逆电解反应, 环境对体系作电功, 当施加在电解槽上的槽压为  $V$  时, 不可逆过程的电功  $W_{i,f}$  可示为

$$W_{i,f} = -zVF \quad (1.12)$$

不可逆电解过程的热效应为

$$Q_i = \Delta_r U_m + W_{i,f} = -zFT(\partial E/\partial T)_p + zF(E - V) \quad (1.13)$$

公式(1.13)右边第一项表示的是可逆电解时体系吸收的热量, 第二项表示的是由于克服电解过程各种阻力而放出的热量。对于实际发生的电解过程, 体系从可逆电解时的吸收热量变成不可逆电解时的放出热量。为了维持电化学反应在等温条件下进行, 必须移走放出的热量, 因此必须注意与电化学反应器相应的热交换器的选择。

### § 1.3 非法拉第过程及电极/溶液界面的性能

电极上发生的反应过程有两种类型, 一类是电荷经过电极/溶液界面进行传递而引起的某种物质发生氧化或还原反应时的法拉第过程, 其规律符合法拉第定律, 所引起的电流称法拉第电流。另一类是在一定条件下, 当在一定电势范围内施加电位时, 电极/溶液界面并不发生电荷传递反应, 仅仅是电极/溶液界面的结构发生变化, 这种过程称非法拉第过程, 如吸附和脱附过程。无论外电源怎样给它施加电位, 均无电流通过电极/溶液界面进行传递的电极称为理想极化电极(IPE)。当理想极化电极的电位改变时, 由于电荷不能穿过其界面, 所以电极/溶液界面的行为就类似于电容器。

#### § 1.3.1 电极的电容和电荷

电容器(capacitor)是由介电材料分开的两块金属薄片组成的, 对于特定的电容器, 其电容的值是确定的, 电容器的行为符合以下方程式: