

高等学校教材

热力设备的腐蚀与防护

武汉水利电力学院 王杏卿 主编

水利电力出版社

内 容 提 要

本书主要叙述了金属腐蚀的基本知识和基础理论，如金属电化学腐蚀的热力学原理和动力学原理。介绍了电位—pH平衡图的绘制和应用，各种极化的特点和公式，以及各种常见腐蚀形态的特征、机理；并且在此基础上全面阐述了热力设备氧腐蚀、酸腐蚀、应力腐蚀、介质浓缩腐蚀等腐蚀类型的产生条件、影响因素和防护措施。此外还扼要介绍了凝汽器管、锅炉烟气侧的腐蚀和防止方法。

本书为高等学校应用化学专业教材，也可作为热动专业师生的参考书，还可供从事防腐工程技术工作的人员阅读。

前 言

随着现代化电厂大容量超高压和亚临界参数机组的投运，热力设备的腐蚀与防护问题越来越受到人们的重视，它直接关系到机组的使用寿命和运行可靠性。深入研究金属腐蚀理论，掌握热力设备的腐蚀及其控制规律，是电厂化学工作者的重要课题。

本书根据水电部高等学校应用化学专业教学大纲要求编写而成。全书系统地介绍了金属腐蚀的基本知识和基础理论，全面地叙述了热力设备的各种腐蚀类型、机理、影响因素及防护措施。

本书由武汉水利电力学院王杏卿主编，武汉水利电力学院许崇武、长沙水电师范学院龚洵洁参编。王杏卿编写第一、二、五、六、七、八章，许崇武编写第三、四、十二、十五章，龚洵洁编写第九、十、十一、十三、十四、十六、十七章。全书由东北电管局陆桐高级工程师主审。

在编写本书过程中，参阅了各兄弟院校的有关教材以及各电厂、试验研究所的资料；同时得到了武汉水利电力学院电厂化学教研室诸同志的支持和帮助。对以上单位及个人，编者致以衷心感谢。

由于编者水平有限，对生产实际了解得不够全面，热诚希望读者对本书中的错误和不足之处批评指正。

编 者

一九八八年二月

目 录

前 言

第一章 总论	1
第一节 腐蚀的定义	1
第二节 金属腐蚀的分类	1
第三节 国外有关金属腐蚀情况	2
第四节 国内有关金属腐蚀情况	3
第五节 金属腐蚀速度的表示法	5
第二章 电化学基础知识	7
第一节 原电池	7
第二节 原电池的电动势	8
第三节 电极电位	11
第四节 各类可逆电极	15
第五节 液界电位	17
第六节 浓差电池	18
第三章 金属电化学腐蚀的热力学原理	20
第一节 腐蚀原电池	20
第二节 腐蚀过程中发生的反应类型	25
第三节 水的电位—pH 平衡图	28
第四节 金属—水体系的电位—pH 平衡图	30
第五节 金属—水体系电位—pH图在金属腐蚀研究中的应用	36
第六节 电位—pH平衡图的局限性和某些发展	40
第四章 金属电化学腐蚀的动力学原理	43
第一节 电化学腐蚀速度的电流密度表示法	43
第二节 极化现象与极化曲线	45
第三节 电极过程的特征和极化的类型	49
第四节 浓度极化	50
第五节 活化极化	55
第六节 复合极化	61
第七节 腐蚀电位与腐蚀电流密度	63
第八节 活化极化控制的均匀腐蚀动力学	64
第九节 阴极过程为浓度极化控制的均匀腐蚀动力学	69
第十节 腐蚀极化图	70
第五章 析氢腐蚀和耗氧腐蚀	73
第一节 析氢腐蚀的必要条件	73
第二节 析氢腐蚀的控制过程	74
第三节 氢的过电位	76

第四节	耗氧腐蚀	79
第五节	氧过电位和阴极极化曲线	81
第六节	耗氧腐蚀的特点及影响因素	82
第六章	实验极化曲线和多电极腐蚀电池图解	86
第一节	理想极化曲线和实验极化曲线	86
第二节	从实验极化曲线求理想极化曲线	87
第三节	线性极化法和弱极化区的极化测量法	90
第四节	多电极腐蚀电池	93
第五节	差异效应	95
第六节	阴极保护	97
第七章	金属的钝化	101
第一节	钝化的定义	101
第二节	阳极钝化曲线	102
第三节	钝化理论	103
第四节	钝化现象中的阳极过程	107
第五节	阴极过程对钝化的影响	109
第六节	铁在酸中的钝化	111
第七节	佛莱德电位、击穿电位和保护电位	114
第八节	阳极保护	116
第八章	腐蚀形态	119
第一节	电偶腐蚀	119
第二节	缝隙腐蚀	121
第三节	点蚀	124
第四节	晶间腐蚀	128
第五节	选择性腐蚀	132
第六节	磨损腐蚀	134
第七节	应力腐蚀破裂	138
第八节	氢损伤	143
第九章	金属的化学腐蚀	146
第一节	金属氧化的可能性	146
第二节	生成保护性氧化膜的条件	147
第三节	金属氧化的动力学	148
第四节	钢铁高温气体腐蚀的几种形式	149
第十章	热力设备腐蚀的特点	152
第一节	热力设备的介质特点	153
第二节	热力设备金属材料的特性	155
第三节	热力设备腐蚀的类型和特点	156
第四节	防止热力设备腐蚀的必要性	158
第十一章	热力设备的氧腐蚀	160
第一节	运行中热力设备氧腐蚀的特征和机理	160
第二节	运行中热力设备氧腐蚀的影响因素	163

第三节	运行中热力设备氧腐蚀的防止方法	164
第四节	停用腐蚀和停用保护	172
第十二章	热力设备的酸性腐蚀	178
第一节	热力设备水汽系统中酸性物质的来源	178
第二节	水汽系统中的二氧化碳腐蚀	179
第三节	给水pH值的调节	183
第四节	成膜胺处理	188
第五节	汽轮机的酸性腐蚀	189
第六节	锅炉的酸性腐蚀	192
第十三章	热力设备的应力腐蚀	194
第一节	应力腐蚀破裂的特点和机理	194
第二节	锅炉碱脆的特点及其形成条件	199
第三节	锅炉碱脆的防止方法	203
第四节	热力设备不锈钢部件的应力腐蚀破裂	207
第五节	热力设备的氢脆	210
第六节	热力设备的腐蚀疲劳	212
第十四章	锅炉的介质浓缩腐蚀	215
第一节	锅炉介质浓缩腐蚀的特征	215
第二节	介质浓缩腐蚀的机理	216
第三节	锅炉介质浓缩腐蚀的影响因素	220
第四节	锅炉介质浓缩腐蚀的防止方法	222
第十五章	热力设备中铜合金的腐蚀	231
第一节	热力设备中的铜合金管	232
第二节	热力设备中铜管的腐蚀形态	234
第三节	凝汽器管的选材、安装和投运	253
第四节	热力设备中铜管的表面保护处理	256
第十六章	锅炉的化学清洗	263
第一节	锅炉化学清洗的必要性	263
第二节	常用清洗剂	264
第三节	化学清洗的添加剂	267
第四节	化学清洗的工艺条件	270
第五节	化学清洗的系统	271
第六节	化学清洗的步骤	274
第七节	清洗废液处理和清洗效果检查	277
第十七章	锅炉的烟气侧腐蚀	279
第一节	高温腐蚀	279
第二节	低温腐蚀	282

第一章 总 论

第一节 腐蚀的定义

一、腐蚀的定义

由于材料与环境反应而引起材料的破坏或变质称为腐蚀。腐蚀也可以认为是除了单纯机械破坏以外的材料的各种破坏。近年来又把腐蚀的定义扩大到材料与环境之间的有害反应。材料包括金属材料和非金属材料，即包括各种金属与合金、陶瓷、塑料、橡胶和其它非金属材料。

本书只讨论金属腐蚀，不涉及非金属腐蚀。同样，金属腐蚀可定义为：由于金属与环境反应而引起金属的破坏或变质；或除了单纯机械破坏以外金属的一切破坏；或金属与环境之间的有害反应。

金属腐蚀的过程是发生在金属与介质界面上的复杂多相反应，因此破坏总是从金属表面逐渐向内部深入。金属在发生腐蚀过程时，一般也同时发生外貌变化，如溃疡斑、小孔、表面有腐蚀产物或金属材料变薄等；金属的机械性能、组织结构也发生变化，如金属变脆，强度降低，金属中某种元素的含量发生变化或金属组织结构发生相变等等。特别要提出的是，金属还没有腐蚀到破坏或严重变质的程度，已足以造成设备事故或损坏。

二、金属腐蚀环境

金属腐蚀过程就是金属材料 and 环境的反应过程。环境一般指材料所处的介质、温度和压力等。

几乎所有的介质都有一定的腐蚀性。由于金属材料不同，介质的状态不同、成分不同、浓度不同，即使温度压力相同的情况下，腐蚀的程度也各不相同。人们日常生活中接触的空气、天然水、海水、蒸馏水和盐水都是有一定腐蚀性的；水蒸气和其它气体，如氧气、氯气、氨气、硫化氢、二氧化硫和可燃气体；各种无机酸和有机酸，各种碱类，各种溶剂和各种油脂同样也都是有腐蚀性的。

一般温度和压力的升高会使腐蚀加剧。介质的流速也是影响腐蚀的重要因素。

第二节 金属腐蚀的分类

金属腐蚀的分类方法很多，这里只介绍几种常用的分类方法。

1) 按腐蚀机理划分为电化学腐蚀和化学腐蚀。即金属与介质发生电化学反应的腐蚀称电化学腐蚀；发生化学反应的腐蚀称为化学腐蚀。如锅炉在水侧的腐蚀属电化学腐蚀；烟气侧温度在露点以上的腐蚀为化学腐蚀。近来有人认为，高温腐蚀亦属电化学腐蚀。

2) 按腐蚀形态划分为均匀腐蚀和不均匀或局部腐蚀。金属表面几乎全面遭受腐蚀的

称为均匀腐蚀；只有一部分遭受腐蚀的称不均匀腐蚀或局部腐蚀。局部腐蚀又可分为小孔腐蚀、晶间腐蚀、缝隙腐蚀等等。

3) 按腐蚀的温度划分为低温腐蚀和高温腐蚀。

4) 按腐蚀介质的状态划分为干腐蚀和湿腐蚀。

5) 按介质的种类划分为大气腐蚀、土壤腐蚀和海水腐蚀等等。

各种腐蚀分类之间又有一定联系，如干腐蚀一般为化学腐蚀，湿腐蚀一般为电化学腐蚀。金属在高温下氧化引起的腐蚀属化学腐蚀。本书的重点是金属（钢铁）在水溶液中的腐蚀，也就是说以介绍电化学腐蚀为主。

第三节 国外有关金属腐蚀情况

由于腐蚀引起的庞大损失，越来越受到世界各国的重视，表1-1是一些国家已发表的因腐蚀造成直接损失的金额。表上数字并不包括间接损失。如火电厂锅炉受腐蚀损坏的直接损失只包括锅炉本身报废或检修的费用和由此少发电的损失，并不包括由于停电而造成其他企业停产的损失。

表 1-1 各 国 腐 蚀 的 直 接 损 失

国 别	调 查 年 份	直接损失金额(美元)	占国民总产值(%)
美 国	1975	700亿	4.2
苏 联	1969	67亿	2
联邦德国	1969	60亿	3
芬 兰	1965	4700~6200万	
瑞 典	1968	5800~7700万	
英 国	1969~1970	3.2亿	3.5
印 度	1960~1961	3.2亿	
澳大利亚	1973	5.5亿	1.5
日 本	1976~1977	92亿	1.8

腐蚀不仅在经济上造成巨大损失，而且给工业、农业、国防、科学技术的发展造成极大障碍，对人民生活、生命财产也带来严重威胁。除此之外，腐蚀还造成金属资源和能源的大量浪费。节约资源和能源是目前世界各国十分关注的重要问题。

由腐蚀引起的损失为数之大，确实惊人。如表1-1所示1975年美国的直接腐蚀损失为700亿美元，占国民经济总产值的4.2%；所耗费的能源占美国全部消耗量的3.5%。据统计美国每年车祸造成的损失约为300亿美元，火灾损失约为110亿美元，洪水损失约为4.3亿美元，风灾损失约为7亿美元，地震损失为4亿美元。由此可知，腐蚀损失远远大于上述各项损失的总和。美国同时指出，如果利用现有防腐技术，其中100亿美元的损失是可以挽回的，并可节约能源15%。这些具体数字说明了研究并采用防腐技术的必要性。

第四节 国内有关金属腐蚀情况

一、各工矿企业中的腐蚀情况

目前国内腐蚀损失尚没有一个总的统计数值，但各部门已经重视对腐蚀的研究和防腐工作的开展。下面是1983年中国腐蚀与防护学会上各部门介绍有关腐蚀的一些情况。

化工部引进的大型化肥厂普遍出现腐蚀问题。尿素合成塔、高压洗涤器、高压甲胺冷凝器等高压设备，由于腐蚀有些已准备更换，损失达数千万元。据13个改进化肥厂统计，由于水的腐蚀，一千五百余台换热器已损坏了94台，损失达数千万元。1978年某厂合成车间给水加热器因腐蚀发生了爆炸，直接损失达27.6万元。1979年某厂氯乙烯加氢反应器入口三通发生钛管氢脆事故。同年某厂合成塔由于氢腐蚀发生爆炸事故。以上情况说明了化工系统腐蚀问题的严重性，化工部门已予以高度重视。石油部门调查了13个炼油厂，总产值为97亿元，每年腐蚀损失750万元，占总产值0.08%。每年腐蚀耗损钢材7287t。冶金部门对30个冶炼厂、有色金属加工厂、轻合金加工厂进行了调查，总产值为27.9亿元，腐蚀损失为678万元，占总产值的0.24%。纺织部门对17个化纤厂进行调查，总产量为180kt，总产值为22.3亿元，腐蚀损失为三千三百余万元，占总产值的1.5%，每吨产品承担腐蚀损失183元。

船舶长期在海洋环境中工作，受到海水和海洋大气相当强烈的腐蚀。船体在水线下0.5~1.5m范围内的外壳板腐蚀严重，有的在船坞修理时因腐蚀严重换去2/3的外壳板。在内舱底部，水线部位和尾部螺旋桨附近也发生腐蚀，前者尤为严重。有些船在使用中发生内舱底板的腐蚀穿孔，最快的使用半年即发生，有的船使用仅一年多内舱底板穿孔达三次之多。一些船舶设备亦因保养不善而腐蚀很快；有的船因压载水柜通气顶罩腐蚀穿孔而引起水柜漏气；有的船救生浮圈围栏板点蚀穿孔；有的船阀件严重腐蚀引起强度不足而折断；有的船电缆钢管严重腐蚀破坏；有的船双金属高压空气管因外层钢管管壁腐蚀减薄承受不了高压而发生爆裂事故。关于我国船舶因腐蚀引起的损失，目前尚没有统计数值。

我国铁路所用钢铁，从钢轨、车辆、机车、桥梁、通讯线等计算，约有23Mt以上的钢铁。如果我们对金属腐蚀损失采用最乐观的1%计算，每年也要腐蚀掉钢材0.23Mt。如果铁路每年投入钢材1.20Mt，那就是说，每年损失的钢材相当于投入钢材的1/5。钢材价格每吨如按500元计算，则每年腐蚀损失的钢材费就达1.15亿元。一般平原铁路造价如按每公里50万元计算，1.15亿元可建设230km的铁路。但是由于腐蚀，我们每年就丢掉了这样一段铁路，它的里程约相当于北京到承德。

全国各行各业都蒙受着腐蚀造成的损失。腐蚀是无声无息的，很容易被人们忽视，但它不但使人们经济上受到损失，并且威胁生产安全，可以酿成灾难性事故。因此研究防止或减少腐蚀的重要性和必要性被越来越多的人接受，腐蚀与防腐技术也得到了蓬勃的发展。

二、电力工业中的腐蚀情况

以下仅谈火电厂热力设备的腐蚀情况，尚未涉及水力发电厂、输配电设备和线路的腐蚀。

1. 凝汽器管的腐蚀

在50年代中期至60年代中期，凝汽器管主要采用当时国产的H₆₂黄铜管。这种管材易发生脱锌腐蚀，因此在这段时间里，凝汽器黄铜管的脱锌问题几乎遍及全国。1960年初曾调查了47个电厂的197台凝汽器，机组总容量为3460MW，共装铜管2600t。其中32个电厂的107台凝汽器铜管发生了严重腐蚀，绝大多数是脱锌。这107台凝汽器遭腐蚀的铜管计1340t，为全部铜管的51.5%。其中有的铜管投产不到两年就因腐蚀而全部报废。

凝汽器铜管的腐蚀，不仅耗费大量铜材，延长检修日期，占用大量人力，还严重威胁锅炉的安全运行。由于凝汽器泄漏，污染锅炉给水，造成水冷壁管爆管事故，屡出不鲜。如山东某厂1960年投产的锅炉，仅投产两个月就发生了两次锅炉水冷壁管爆管事故。水冷壁管鼓包192次，破口14处，损坏严重。又如山西某厂也因同样原因，发生四次水冷壁管爆破事故，造成全市停电。

1964年后，铜管工艺改进，黄铜管加砷，根据冷却水质选用不同黄铜管材如HSn70-1，HA177-2A等，并采用了一系列的防腐措施，脱锌问题已基本控制，但是其他腐蚀又不断出现，如冲刷腐蚀、应力腐蚀破裂、腐蚀疲劳、晶间腐蚀和凝汽器空冷区铜管汽侧氨腐蚀等等。电厂化学工作者正不断研究解决这些腐蚀。在材质方面也根据需要采用铜镍合金B₁₂、B₁₉和钛管。

2. 锅炉腐蚀

锅炉腐蚀严重地危害着安全经济生产。锅炉腐蚀最常见的是水冷壁。水冷壁管的腐蚀穿孔和爆管，至今尚未杜绝。1959年后 1.11×10^5 Pa高压锅炉投运，其中有的锅炉投运两年左右就发生两次严重水冷壁管爆破事故，此后一些高压锅炉相继发生类似事故。另有一台200t/h高压双鼓锅炉，1960年5月投运，在一年半的时间内启动69次停运213天，均未进行保护。此后，该炉在1972年3月7日至24日接连两次在运行中腐蚀穿孔，另有一次在水压试验时发现腐蚀泄漏，延迟了点炉运行时间。

1964年左右又出现了锅炉过热器管的腐蚀泄漏，造成运行事故。某地区21台锅炉中有16台出现了这种腐蚀，过热蒸汽管内有许多蚀孔，小的如针孔，大的直径达10mm。

3. 汽轮机的腐蚀

在汽轮机叶轮的套装键槽处曾发生过应力腐蚀，例如一台25MW机的第十级叶轮，在运行五年的一次大修后投运时，破裂成三块飞出，造成严重事故。截至1981年，国内已有51台国产和进口的汽轮机发生了叶轮开裂。

1972年，某电厂在大修时，发现汽轮机的整个湿蒸汽区都有腐蚀，包括低压缸入口分流装置、隔板、隔板套、排汽室等静止部件。材质为铸钢、铸铁和普通钢。受腐蚀部件，有的表面金属呈银灰色，类似钢铁受酸侵蚀的状态；有的呈蜂窝状；有的隔板导叶的根部已经部分露出，隔板轮毂外侧腐蚀已形成小沟，沟槽和汽流方向一致。已经有好几个电厂发现有类似的腐蚀。一般认为，这是由于蒸汽中含有的微量酸等物质在湿蒸汽区凝聚而引起的腐蚀。

4. 高压给水泵的腐蚀

1969年至1972年有几个电厂出现了高压给水泵的腐蚀。随即调查了八个电厂71台高压

给水泵，其中有67.6%的水泵存在腐蚀问题。遭受腐蚀的材料是铸钢和铸铁，部位主要是水泵叶轮、导叶和卡圈，腐蚀介质是用除盐水或蒸发器凝结水作补给水的给水。如某热电厂给水泵检修后投运仅三个月就不能运行，除一级铜轮无腐蚀外，2至10级叶轮、导叶均腐蚀严重，有的已穿孔，密封圈也已损坏，主轴受冲刷而报废。另一电厂的给水泵运行九个月，出力由315t/h降至150t/h，除一级铜轮外，其余各级叶轮和导叶均有腐蚀穿孔，主轴被冲刷，形成3mm深、60mm长和20mm宽的沟。经用不锈钢代替了铸钢、铸铁部件，并改善了给水水质，高压给水泵的腐蚀问题基本得到了解决。

热力设备的腐蚀，由于机组参数的不断提高，不断出现新问题。这需要我们电厂化学工作者不断的研究，努力解决这些问题。

第五节 金属腐蚀速度的表示法

金属受到腐蚀后，金属的外形、厚度、重量，金属的机械性能，金相组织都会发生变化。这些性能的变化率都可用来表示金属腐蚀的程度。对于均匀腐蚀速度，常用单位时间内单位表面耗损金属的重量和耗损金属的厚度来表示腐蚀的速度，简述如下：

(1) 以重量表示腐蚀速度。这种表示方法是把腐蚀耗损的金属重量计算成单位时间内单位金属表面重量的变化值。失重的差值是腐蚀前的重量与清除腐蚀产物后重量间的差值；增量的差值则指腐蚀后带有腐蚀产物时的重量与腐蚀前重量间的差值。一般均用失重表示腐蚀速度，但如产物不易消除或牢固附着在试件表面时，亦有用增重表示的。

$$V = \frac{W_0 - W_1}{At}$$

式中 V ——腐蚀速度（失重法表示）， $g/(m^2 \cdot h)$ ；

W_0 ——金属试件初始重量， g ；

W_1 ——消除腐蚀产物后的金属试件重量， g ；

A ——金属试件表面积， m^2 ；

t ——腐蚀进行的时间， h 。

或
$$V^+ = \frac{W_2 - W_0}{At}$$

V^+ ——腐蚀速度（以增重法表示）， $g/(m^2 \cdot h)$ ；

W_2 ——带有腐蚀产物的金属试件经腐蚀后的重量， g 。

(2) 以厚度表示腐蚀速度。将金属耗损的重量，换算成厚度。

$$V_t = \frac{V^- \times 365 \times 24}{(100)^2 \times \rho} \times 10 = \frac{V^- \times 8.76}{\rho}$$

V_t ——腐蚀速度以厚度表示， mm/a ；

ρ ——金属的密度， g/cm^3 。

对于均匀腐蚀用厚度表示其速度时，可粗略分为三级以评定比金属材料在某介质中的耐蚀性，见表1-2。注意，它绝不能用于评定局部腐蚀。

表 1-2

金属材料均匀腐蚀的等级

耐 蚀 性 评 定	耐 蚀 性 等 级	腐 蚀 厚 度(mm/a)
耐 蚀	1	<0.1
一般(可采用)	2	0.1~1.0
不耐蚀(不可采用)	3	>1.0

第二章 电化学基础知识

本章复习电化学基础知识，以便在此基础上进一步掌握电化学腐蚀理论与测试理论。

第一节 原 电 池

一、原电池的定义及组成

在硫酸铜溶液中加入一小块锌片，就可以观察到，锌与硫酸铜溶液中的铜离子(Cu^{2+})起置换作用，锌溶解而铜析出，并放出一定的热量。反应如下：



再将锌棒插在硫酸锌溶液中，铜棒插在硫酸铜溶液中。这两种溶液用素烧坩隔开，两棒各用导线相连，中间联一电流表及小闸刀（如图2-1所示），接通电路即可看到电流表指示有电流通过。锌棒溶解成 Zn^{2+} 进入溶液；溶液中的 Cu^{2+} 析出在铜棒上。



上述现象是由于锌棒上的锌失去电子而成锌离子，电子沿导线传递至铜棒，铜棒附近溶液中的铜离子迁移至铜棒表面获得电子而成铜。总的反应为上述两反应之和：



此反应与锌片直接放入硫酸铜溶液中的反应相同。由此可知，同一氧化还原反应，如果在特定的装置中进行，则可产生电流。这种把化学能变为电能的装置称为原电池。

在原电池中发生失去电子反应，亦即起氧化作用的极称为负极，或称阳极，如铜锌电池中的锌棒；发生得到电子反应，亦即起还原作用的极称为正极，或称为阴极，如铜锌电池中的铜棒。严格地说负极应是锌与锌离子，正极应是铜与铜离子。

由此可知原电池是由正极、负极、溶液及电子回路所组成的，缺一即不能构成电池。

在电极与溶液界面上进行的电化学反应称为电极反应。在负极即阳极上所起的氧化反应称负极反应或阳极反应，如式(2-2)。在正极即阴极上所起的还原反应称正极反应或阴极反应，如式(2-3)。阴阳极反应之和即电池反应，如式(2-4)。

二、原电池中电子与离子的运动

在原电池中，阳极反应放出的电子，流经导线至阴极，由溶液中的某氧化剂（铜锌电

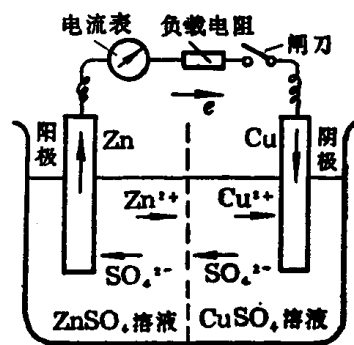


图 2-1 铜锌电池工作时的图解

池中的 Cu^{3+})接受电子在阴极起还原反应。

溶液中的阳离子向阴极(Cu棒)迁移,即正电荷(Zn^{2+})向铜棒迁移;阴离子向阳极(Zn棒)迁移,亦即负电荷(SO_4^{2-})向阳极迁移。这样使电极、导线与溶液构成一电子回路,并使两极附近的溶液保持电中性,即阴阳离子电荷总数相等。

第二节 原电池的电动势

一、电动势的定义与组成

电动势是原电池两极间的最大电位差。因此,测定电动势时,应在无电流通过或电流无限小的情况下进行,否则电流通过各导体(溶液、导线),会因导体的电阻而产生电压降,致使测得的电动势值偏低。

电动势是原电池产生电流并使之流通的驱动力。电动势 E 是下列各电位差的代数和。阴阳两极各与其溶液之间的电位差,即阴、阳电极电位 $\varepsilon_{\text{阴}}$ 、 $\varepsilon_{\text{阳}}$;两溶液相接触时的电位差,即液界电位 $\varepsilon_{\text{液界}}$;两电极各与不同金属接触时(此处为导线)的电位差,即接触电位 $\varepsilon_{\text{接触}}$ 。

$$E = \varepsilon_{\text{阳}} + \varepsilon_{\text{阴}} + \varepsilon_{\text{液界}} + \varepsilon_{\text{接触}} \quad (2-5)$$

ε 表示各电位差的绝对值。但至今尚不能测得各电位的绝对值,但能测得人为确定的相对电极电位值,即以标准氢电极电位为零的相对值。此相对值 φ 不影响电动势的值,也不影响实际应用。用相对电极电位表示时:

$$E = \varphi_{\text{阳}} + \varphi_{\text{阴}} + \varphi_{\text{液界}} + \varphi_{\text{接触}} \quad (2-6)$$

$\varphi_{\text{液界}}$ 可用盐桥使之减少, $\varphi_{\text{接触}}$ 的值较小,故电动势 E 可以作为阴阳电极电位之代数和。

$$E = \varphi_{\text{阴}}(\text{还原电位}) + \varphi_{\text{阳}}(\text{氧化电位}) \quad (2-7)$$

阴极起还原反应应采用还原电位,阳极起氧化反应故应采用氧化电位。氧化电位与还原电位数值相同,符号相反,现在电极电位统一采用还原电位。故: $E = \varphi_{\text{阴}}(\text{还原电位}) - \varphi_{\text{阳}}(\text{还原电位})$

$$(2-8)$$

二、电动势的测定与计算

1. 用对消法求电动势

用对消法测定电动势的原理如图2-2所示。图中 E 是作为电源的工作电池(供给工作电流), R_1 是调节工作电流用的变阻器, E_s 是已知电动势的标准电池(这种电池电动势稳定,电动势温度系数小), R_s 是定值标准电阻, R_x 是待测电动势的补偿电阻(由已知值的各电阻所组成), k 是转换开关, G 是检流计, S 是移动触头。

测定时,先将转换开关转向标准电池,调节 R_1 直至检流计中无电流通过,此时 $E_s = IR_s$ 。再将转换开关转向待测电池,移动触头 S 使检流计无电流通过,此时 $E_x = IR_x$ 。根据测定数据,即可计算待测电池的电动势:

$$\frac{E_{\text{标准}}}{E_{\text{待测}}} = \frac{R_s}{R_x}, \quad E_{\text{待测}} = E_{\text{标准}} \frac{R_x}{R_s} \quad (2-9)$$

2. 用计算法求电动势

根据热力学原理，在恒温恒压下可逆过程所作的最大有用功，等于反应吉氏自由能的减少。

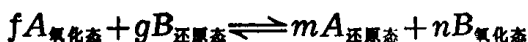
$$-\Delta G = EQ = nFE \quad (2-10)$$

式中 E 是电池的电动势， Q 是产生的电量，可写为 nF ， F 是法拉第常数， n 是反应物质得失电子数， ΔG 是吉氏自由能的变化。

$$-\Delta G^\circ = nFE$$

式中 ΔG° 为电池反应的标准吉氏自由能变化，亦即各物质活度 a 等于 1 mol (或气体的分压等于 98 kPa) 时的吉氏自由能变化。此时电池的相应电动势 E° 称为标准电动势。

如电池反应为：



即物质 A 自氧化态成为还原态，物质 B 自还原态成为氧化态， f 、 g 、 m 和 n 为相应的系数。则根据范特荷甫恒温式得：

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{a_{A_{\text{还原态}}}^m \cdot a_{B_{\text{氧化态}}}^n}{a_{A_{\text{氧化态}}}^f \cdot a_{B_{\text{还原态}}}^g}$$

R 为通用气体常数。由此得：

$$E^\circ = \frac{-\Delta G^\circ}{nF}$$

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{A_{\text{还原态}}}^m \cdot a_{B_{\text{氧化态}}}^n}{a_{A_{\text{氧化态}}}^f \cdot a_{B_{\text{还原态}}}^g}$$

又因 $\Delta G = \sum \nu_{\text{生成物}} \mu_{\text{生成物}} - \sum \nu_{\text{反应物}} \mu_{\text{反应物}}$

$$\Delta G^\circ = \sum \nu_{\text{生成物}} \mu^\circ_{\text{生成物}} - \sum \nu_{\text{反应物}} \mu^\circ_{\text{反应物}}$$

μ 为某物质的摩尔化学位， μ° 为某物质的标准摩尔化学位。

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i, \quad \mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln p_i$$

在给定温度时，物质 i 如为溶解物质时其活度等于 1 mol；如为气体时，其分压力， p_i 等于 98 kPa；如为纯净凝聚相时，其化学位即为标准化学位。

$$\mu_i = \mu_i^\circ$$

μ_i 的物理意义为物质的量无限大时，温度与压力保持不变，组分 i 增加一个摩尔后，吉氏自由能的变化。

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial m_i} \right)_{p, T}$$

m_i 为物质 i 的摩尔数。在给定的温度与压力时，

$$\mu_i = \frac{\partial G}{\partial m_i}$$

物质 i 的标准摩尔化学位 μ_i° ，其数值和符号都等于该物质 i 的标准生成吉氏自由能的变化， $\Delta G_{f,i}^\circ$ 。 $\Delta G_{f,i}^\circ$ 为从元素生成一个摩尔物质 i 时，吉氏自由能的变化。其值在一般的化

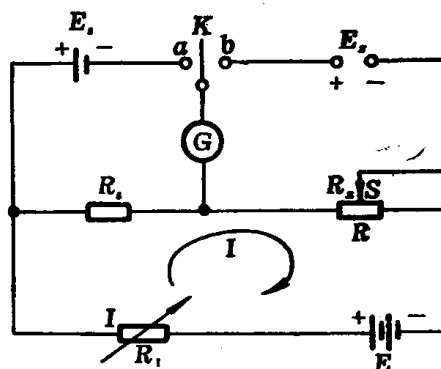


图 2-2 直流电位差计的电路

学手册中均能查到。表 2-1 为部分物质的标准生成吉氏自由能变化数据。由 ΔG_f° 即可计算原电池的标准生成吉氏自由能变化数据，并可计算原电池的标准电动势 E° 。

$$E^\circ = \frac{-\Delta G^\circ}{nF} = -\frac{\sum \nu_{\text{生成物}} \mu_{\text{生成物}}^\circ - \sum \nu_{\text{反应物}} \mu_{\text{反应物}}^\circ}{nF}$$

$$= -\frac{\sum \nu_{\text{生成物}} \Delta G_f^\circ - \sum \nu_{\text{反应物}} \Delta G_f^\circ}{nF}$$

求得 E° 后即可计算 E 。

表 2-1 一些物质在 25°C 的标准生成吉氏自由能变化

物 质	ΔG_f° (J/mol)	物 质	ΔG_f° (J/mol)
CaCO ₃ , 方解石	-112884	Fe ²⁺	-84935.2
CaCO ₃	-112771	Fe ³⁺	-10585.52
Ca ²⁺	-553.04	Fe(OH) ₂	-483544.88
CO ₂ , g	-528.02	Fe(OH) ₃	-485344
H ₂ , CO ₂	-623.42	FeO, H ⁺	-37761
HCO ₃ ⁻	58705	Fe ₂ O ₃	-740986.4
Cl ₂	0	Fe ₃ O ₄	-1014201.6
Cl ⁻	-131.17	H ₂	0
Cu	0	H ⁺	0
Cu ²⁺	64977.52	H ₂ O(l)	-237190.96
Cu ⁺	50208	OH ⁻	-157297.48
CuO, s	-182004	O ₂	0
Cu ₂ O	-112131.2	Mn ²⁺	22761
Cu ₂ O	-146356.32	MnO ₄ ⁻	-44936
CuO	-127193.6	Hg ₂ Cl ₂	-21036
Cu(OH) ₂	-356.90	Hg ₂ ²⁺	-15209
Cu ₂ O, 水合物	173.64	Hg ²⁺	-16477
CuSO ₄ ·5H ₂ O	-1879.87	KCl	-40832
Cu ²⁺	303.34	K ⁺	-28225
Zn	0	Ag ⁺	7711
Zn ²⁺	-147640	AgCl	-1097
Fe	0	Ag	0

例如，上述铜锌电池在 25°C，98kPa 下，铜、锌离子的活度均为 1 时，计算其标准电动势。

解： 电池反应为： $\text{Cu}^{2+} + \text{Zn} = \text{Cu} + \text{Zn}^{2+}$

查表得 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 的标准生成吉氏自由能变化分别为 64977 J/mol 和 -147640 J/mol，

$$E^\circ = \frac{-147640 - 64977}{2 \times 96500} = 1.10 \text{ (V)}$$

三、可逆电池与不可逆电池

从热力学的观点来说，可逆电池具有两个可逆性。

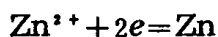
(1) 反应可逆

外加电源使原电池成为电解池时，电解反应恰为原电池反应的逆反应。图 2-3 为铜锌电池和外电源组为电解池。

Cu极为阳极，发生氧化反应



Zn极为阴极，发生还原反应



电解池的反应为： $\text{Zn}^{2+} + \text{Cu} = \text{Zn} + \text{Cu}^{2+}$

此反应是铜锌原电池反应的逆反应。

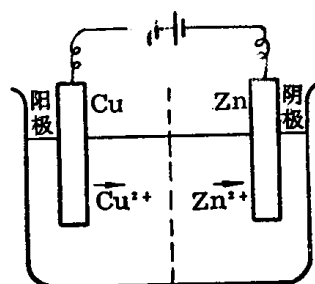


图 2-3 电解池

(2) 能量可逆

原电池的放电和充电是在与其电动势无限小的电位差下进行的；充电量与放电量相等时，体系就恢复原样而不留下任何痕迹。这样的过程即热力学中的可逆过程，实际上难以做到，所以实际使用的原电池都是不可逆电池。在习惯上一般也称反应可逆的电池为可逆电池。

第三节 电极电位

一、平衡电位

1. 电极的双电层

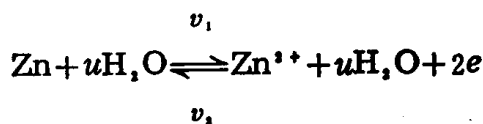
当金属插入水或溶液中，如果金属晶格中的金属离子与水（或溶剂）组成水合（或溶剂化）金属离子的水合能（或溶剂化能）可以克服金属晶格上的键能，金属水合离子就会进入溶液，过剩的电子则留在金属表面上。金属与溶液的界面上就形成内侧为负电荷（电子），外侧为正电荷（金属水合离子）的双电层。反之，如果金属晶格上的键能超过金属离子的水合能，金属水合离子就会引向与溶液接触的金属表面，失去其水合层而进入金属相。溶液中过剩的带负电荷的离子则成为界面上双电层的外侧。这样金属与溶液的界面上就产生了电位差，即电极电位。

双电层的模式有以下三种理论。

- ① Helmholtz模式：平行板式电容器型双电层见图2-4。
- ② Gouy-Chapman模式：扩散层型双电层，见图2-5。
- ③ Stern模式：吸附型双电层，见图2-6。

2. 平衡电位

如果电极上只有一个电极反应，如：



当金属溶解的正反应速度 v_1 等于金属沉积的逆反应速度 v_2 时，建立了动态平衡。电极的电位差就有一定值，称之为电极的平衡电位。由此可知平衡电位必须具备下列条件：*a.* 电极上只有一个电极反应。*b.* 此电极反应动态平衡时必须既是质量平衡，又是电荷平衡。