

电子工业工人技术等级培训教材

电池电化学

● 文国光 主编 ● 冯熙康 主审

● 电子工业出版社



电子工业工人技术等级培训教材

电池电化学

文国光 主编

冯熙康 主审

(京)新登字 055 号

内 容 简 介

《电池电化学》是根据国家新修订的《电子工业工人技术等级标准》和《电子工业工人技术培训教学计划、教学大纲》编写的专业系列培训教材之一,与本书配套的专业教材为《化学电源工艺学》、《电池材料》和《电池设备与仪表》等。

《电池电化学》讲述了与化学电源科学具有密切关系的各种基础理论和基本知识,如电解质、电极电位、电池热力学、电池动力学、电极过程以及电化学测量等。此外还对电镀、腐蚀等作了一般的介绍。

本书的主要培训对象是电池行业的中、高级技术工人,也可供中等学校电化学专业的师生、电池生产企业中的工程技术人员和管理人员及电化学爱好者学习和参考。

电 池 电 化 学

文国光 主编 冯熙康 主审

责任编辑:张荣琴

电子工业出版社出版

北京市海淀区万寿路 173 信箱 (100036)

电子工业出版社发行 各地新华书店经销

北京市万龙图文信息公司照排

北京科技印刷厂印刷

*

开本: 850×1168 毫米 1.32 印张: 8.625 字数: 232 千字

1995 年 1 月第一版 1995 年 1 月北京第一次印刷

印数: 2000 册 定价: 14.50 元

ISBN 7-5053-2693-7/TN·793

前 言

《电池电化学》是根据国家新修订的《电子工业工人技术等级标准》和《电子工业工人技术培训教学计划、教学大纲》进行编写的系列培训教材之一,与本书配套的专业教材有《化学电源工艺学》、《电池材料》、《电池设备与仪表》等。

本书讲述了与电池科学具有密切关系的基础理论和基本知识,如电解质、电极电位、电池热力学、电池动力学、电极过程以及电化学测量。此外,对电镀、腐蚀等作了一般的介绍。

本课程是专业基本知识与生产工艺相结合的一门技术教育课程,其参考学时数为 100 学时。

本书在电子工业部电子行业技术工人培训教材编审委员会统一领导下,由国营第七五五厂、七五二厂和电子工业部天津电源研究所组织编审工作,文国光主编,冯熙康主审。

1970.10

出版说明

为了适应电子科学技术飞速发展,提高电子工业技术工人素质,劳动部与原机械电子工业部于一九九三年二月颁发了《电子工业工人技术等级标准》。根据新标准,电子工业部组织有关省市电子工业主管部门和企事业单位有关人员成立了“电子整机专业”,“家用电子产品维修专业”,“真空电子器件、接插件、继电器、绝缘介质专业”,“半导体器件及集成电路专业”,“计算机专业”,“磁性材料、电池专业”,“电子元件专业”共七个工人技术培训教材编审委员会。制定了19个专业、311个工种的教学计划、教学大纲。并根据计划大纲的要求,制定了1993~1995年培训教材编审出版规划。列入规划的教材78种和相应的教学录像带若干种。

这套教材的编写是按“技术工人要按岗位要求开展技术等级培训”的要求,以文化课为专业课服务,专业课为提高工人实际操作和分析解决生产实际问题的能力服务为原则。教材既注重了电子工业技术工人要有一定专业理论知识的要求,又克服了以往工人培训教材片面强调理论的倾向;保证了必要的知识传授,又强调了技能培训和解决生产实际问题能力的培养。

这套教材在认真研究了311个工种的共性基础知识要求的基础上,编写了八种统编教材,供311个工种工人进行基础知识培训时选用;并以19个专业为基础,根据每个专业共性的专业知识、专业技能编写了70种教材供311个工种工人进行专业知识、专业技能培训时使用。

每种教材在反映初、中、高三级技术工人培训的不同要求的基础上,注意了基础知识、专业知识、专业技能培训的系统性。因此,

多数教材是初、中、高三级合在一起的,更好地体现由浅入深、由低及高的教学规律。

在教材编写上,针对工人培训的特点,突出教材的实用性、针对性,力求文字简练、通俗易懂。内容上紧密结合教学大纲要求,在讲授理论知识的同时还注意了对生产工艺和操作技能的要求,使教师易于施教,工人便于理解和操作。知识性强的教材,每章后配有练习题和思考题,以便巩固应掌握的知识。技能性强的教材,配有适当的技能训练课目,以便提高工人操作技能。在有关工艺和设备的教材中,主要介绍了通用性较强的内容和典型产品、设备,对于使用这类教材的工厂企业,由于各自的产品、设备不同可酌情自编相应的补充讲义与教材结合起来进行培训。另外,为适应技术发展、工艺改革、设备更新的需要,这套教材在编写中还注意了新技术、新工艺、新设备及其发展趋势,以拓宽工人的知识面。

参加这套教材编审工作的有北京、天津、上海、江苏、陕西五省市电子工业主管部门和河北、河南、山东、山西、辽宁、江西、四川、广东、湖南、湖北等十个省市的有关单位的专家、教师、技术人员等。在此谨向为此付出艰辛劳动的全体编审人员和各地、各单位支持这项工作的领导表示衷心感谢。

由于电子工业的迅速发展,这套教材的涉及面广、实用性强,加之编写时间仓促,教材中肯定有不妥之处,恳请使用单位提出宝贵意见,以便进一步修订,使之更加完善。

电子工业部
1993年7月

目 录

第一章 电化学基本概念	(1)
第一节 导体	(1)
一、电子导体	(1)
二、离子导体	(2)
第二节 氧化还原与电化学反应	(3)
一、氧化还原反应	(3)
二、电化学反应	(8)
第三节 电化学装置	(10)
一、电极	(10)
二、电池和电解池	(14)
第四节 法拉第定律	(15)
一、法拉第定律	(15)
二、电流效率	(19)
三、活性物质利用率	(21)
四、电化质量与电化容量	(23)
复习题	(28)
第二章 电池和电解池基本知识	(31)
第一节 电解池工作原理	(31)
一、电解池的组成和电极反应	(31)
二、分解电压和过电压	(33)
三、电解产物的一般规律	(41)
四、电解技术的应用概述	(43)
第二节 电池的组成	(53)
一、电池的基本组成	(53)

二、电池的表示方法——电池式	(55)
第三节 电池的工作原理	(58)
一、电池放电原理	(58)
二、电池充电原理	(60)
三、蓄电池充放电关系	(61)
第四节 电池的分类	(63)
一、按工作性质分类	(63)
二、按电解质分类	(64)
三、按电极材料分类	(65)
四、按电池的某些特性分类	(65)
第五节 电池的性能	(65)
一、电动势	(65)
二、电池的内阻	(69)
三、电池的电压	(70)
四、电池的容量和比容量	(75)
复习题	(77)
第三章 电解质溶液	(78)
第一节 概述	(78)
一、主要术语和定义	(78)
二、电解质溶液导电的本质	(82)
第二节 电解质溶液的电导	(83)
一、电导、电导率和摩尔电导率	(83)
二、摩尔电导率与浓度的关系	(90)
三、离子独立移动定律	(92)
第三节 电导的测定及应用	(95)
一、电导的测定	(95)
二、电导测定的一些应用	(99)
第四节 电解质的平均活度和平均活度系数	(101)
一、离子的平均活度和平均活度系数	(101)
二、离子强度	(106)
三、德拜—尤格尔极限公式	(108)

小结	(110)
复习题	(111)
第四章 可逆电池热力学	(113)
第一节 基本概念与术语	(113)
一、热力学	(113)
二、热力学平衡态	(113)
三、体系与环境	(114)
四、可逆过程	(114)
五、不可逆过程	(114)
六、自发过程	(114)
第二节 可逆电池和可逆电极	(115)
一、可逆电池	(115)
二、可逆电极	(117)
三、标准氢电极与参比电极	(121)
四、电极电位与标准电极电位	(123)
第三节 标准电池和电池电动势测定	(129)
一、标准电池	(129)
二、电动势的测定	(130)
第四节 电池热力学及能斯特方程	(132)
一、可逆电池热力学	(132)
二、能斯特方程	(135)
三、可逆电池电动势的计算	(138)
第五节 浓差电池	(141)
一、第一类浓差电池	(141)
二、第二类浓差电池	(142)
小结	(144)
复习题	(146)
第五章 电极过程	(148)
第一节 不可逆的电极过程	(148)
一、不可逆的电化学装置	(148)
二、电极过程的特征	(152)

三、电极过程的速度控制步骤	(154)
四、电极反应速度的表示方法	(155)
第二节 电化学极化	(157)
一、电化学极化	(157)
二、电极电位对活化能的影响	(158)
三、交换电流密度	(162)
四、半导体电极反应	(165)
第三节 浓差极化	(169)
一、液相传质的三种方式	(169)
二、浓度极化公式和极化曲线	(172)
第四节 气体电极过程	(175)
一、氢电极过程	(175)
二、氧电极过程	(181)
三、电催化	(184)
第五节 金属的阴极过程	(190)
一、金属阴极过程的特点	(190)
二、金属离子阴极还原的可能性	(191)
三、简单金属离子的阴极还原	(195)
四、金属铬离子的阴极还原	(197)
第六节 金属的阳极过程	(205)
一、金属的阳极溶解	(205)
二、金属的钝化现象	(208)
三、金属的自溶解过程	(213)
四、金属的电化学腐蚀与防护	(220)
复习题	(227)
第六章 电化学测量基本知识	(229)
第一节 电极电位的测量	(229)
一、相对电极电位	(229)
二、电极电位的测量装置	(232)
第二节 通电时电极电位的正确测量	(234)
一、三电极体系	(234)

二、溶液的欧姆压降是电位测量误差的主要来源·····	(236)
三、辅助电极的位置对测定电极电位的影响·····	(237)
第三节 参比电极·····	(238)
一、参比电极的主要性能·····	(238)
二、常用的水溶液中的参比电极·····	(239)
三、工业用的简易参比电极·····	(241)
第四节 盐桥与电解池·····	(243)
一、盐桥·····	(243)
二、电解池·····	(246)
第五节 电极过程的稳态测量·····	(248)
一、稳态过程·····	(248)
二、稳态测量·····	(249)
第六节 电极过程的暂态测量·····	(250)
一、暂态过程·····	(250)
二、暂态测量·····	(251)
三、几种常见的控制电流方式·····	(252)
四、常见的控制电位方式·····	(254)
五、暂态过程的等效电路·····	(255)
第七节 交流阻抗法·····	(258)
一、概述·····	(258)
二、电化学体系的交流阻抗·····	(259)
主要参考书目·····	(264)

第一章 电化学基本概念

第一节 导 体

化学电源电化学是讨论与电池紧密相关的电化学基本理论和基础知识。通常电化学反应都是在两类导体界面上进行。研究电化学问题都离不开导体。因此,在讨论电化学问题以前应当对导体的类别和性质有一定的认识。

能够导电的物质称为导体。通常可将导体分为第一类导体和第二类导体两类。第一类导体是依靠其电子的定向运动而导电的,也称为电子导体;第二类导体是依靠离子的定向运动而导电的,因此又称为离子导体。

一、电子导体

电子导体即第一类导体。金属、某些金属化合物和石墨等物质属于电子导体。

电子导体的导电机理是在一定的电位下,这些物质晶格中的自由电子向一定方向运动而导电。这种电子的定向流动即电流。电流通过电子导体时,除了导体本身可能发热而引起温度升高外,不发生任何化学变化。

电子导体(例如金属导线)的导电特征是能够独立地完成导电任务,而本身不发生化学变化。这类导体的导电能力与导体的本性和温度有关。一般温度升高,导体晶格中的粒子振动增强,电子移动的阻力增大、导电能力降低即电阻增大。

二、离子导体

离子导体即第二类导体。电解质溶液和熔融盐电解质等称为离子导体。离子导体中形成了自由的离子而具有导电性。在电场作用下这些自由离子沿着一定的方向移动而导电。当电流通过离子导体时,在电极上有化学反应发生。

离子导体不能够独立地完成导电任务。要使离子导体导电,必须有电子导体与之相连接,形成由两类导体串联的导电电极,电流才能够通过离子导体。例如为了使电流通过 CuSO_4 溶液,显然需要在溶液的两端都插入电子导体的金属片,形成金属—溶液—金属串联体系,也就是说,溶液中出现了由两类导体串联组成的两个电极。如将一个电极连接在直流电源的负极上,另一个电极连接在直流电源的正极上,形成闭合的电路,于是电流便通过了 CuSO_4 溶液,同时在电极界面上发生了化学反应。这种在电极两类导体界面上发生得电子或失电子的化学反应,则称为电极反应或电化学反应。

在两类导体串联组成的电极上,流经两类导体的电荷载体并不一样。流经电子导体的电荷载体是电子,流经离子导体的电荷载体为离子。电子不能直接进入离子导体,同样离子也不能直接进入电子导体而导电,在两类导体的接界面上只能依靠得电子或失电子的化学反应来传导电流。也就是说,在两类导体分界面上依靠进行电化学反应来完成电流的传送。显然电流通过离子导体必然有化学反应发生。这种化学反应是在电极两类导体界面上进行的氧化反应或还原反应,这就是电极反应或电化学反应。

具有离子导电性的物质称为电解质。电解质是一些化合物,在一定条件下都具有离子导电性。电解质水溶液是最常见的离子导体。熔融盐电解质也是离子导体。有一些物质在固态时具有离子导电性,称为固态电解质,例如 LiI 等物质是固态电解质。利用固态电解质制成的电池,称为固态电解质电池。固态电解质的离子导

电性能较小,纯碘化锂在室温下的电导率约为 $10^{-7} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

离子导体的导电能力与导体的性质和温度有关,一般在温度升高时导电能力增大。

任何电池都是由被电解质分隔的正负电极组成。在大多数的电池中采用电解质的水溶液或称电解液。也有的电池采用非水电解液,还有的电池使用熔融盐电解质(如热电池)。电解质是电池的重要组成部分。电解质的性能优良与否,对电池的性能和寿命都有重大的影响。

第二节 氧化还原与电化学反应

在化学反应中,有电子得失的一类反应称为氧化还原反应,没有电子得失的另一类反应则称为非氧化还原反应。

电化学主要是研究化学能与电能相互转换的学科,电化学反应及能量间的转换都涉及到氧化还原反应。因此,电化学反应是以氧化半反应与还原半反应相分离而使电子定向流动的氧化还原反应。显然,氧化还原反应是电化学反应的基础。但电化学反应与一般的氧化还原反应存在着质的区别(而非电化学的氧化还原反应通称化学反应)。下面将分别讨论氧化还原反应和电化学反应。

一、氧化还原反应

1. 氧化还原反应

判断一个化学反应是否为氧化还原反应,可以从反应物和生成物的各对应元素中是否存在着发生氧化数(或称化合价或简称价数)的变化。如果反应物和生成物中的各元素在反应前后的氧化数都没有发生变化,其反应为非氧化还原反应;若其中的元素氧化数发生变化,其反应则为氧化还原反应。近代关于氧化还原反应的一些基本概念都是建立在氧化数变化的基础上的。

2. 氧化数

物质在氧化还原反应中得电子或失电子表现为元素的氧化数发生变化。例如：

氯的化合态： Cl^- 、 Cl_2 、 ClO^- 、 ClO_3^- 、 ClO_4^-

氯的氧化数： -1 、 0 、 $+1$ 、 $+5$ 、 $+7$

元素的氧化数是指元素在其化合形态的表观电荷数。在离子中元素的氧化数与其所带的电荷数相等。例如 NaCl 、 CaS 中钠、氯、钙、硫所带的电荷数依次为 $+1$ 、 -1 、 $+2$ 、 -2 ，其对应的氧化数分别为 $+1$ 、 -1 、 $+2$ 和 -2 。但对共价键结合的多原子分子，如 CO_2 、 NH_3 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 等，就不易确定各原子实际所带净电荷数。为了方便确定物质中各元素的氧化数，在化学上作如下规定：

(1) 单质中元素的氧化数为零。如 H_2 、 O_2 、 Zn 、 S_8 中的元素 H 、 O 、 Zn 、 S 的氧化数均为零。

(2) 单原子离子中元素的氧化数等于离子所带的电荷数。例如离子 Cl^- 、 Fe^{3+} 、 Na^+ 中元素 Cl 、 Fe 、 Na 的氧化数依次为 -1 、 $+3$ 、 $+1$ 。

(3) 氟元素在化合物的氧化数均为 -1 ，氧元素的氧化数通常为 -2 。但在过氧化物中例如 H_2O_2 、 Na_2O_2 等为 -1 、在氟化物 OF_2 为 $+2$ 、在 O_2F_2 中为 $+1$ 。

(4) 氢元素的氧化数一般为 $+1$ （只有在金属氢化物中为 -1 ）。碱土金属元素氧化数均为 $+2$ 。碱金属元素的氧化数均为 $+1$ 。

(5) 中性分子中各元素的氧化数的代数和为零。如 Na_3AsO_4 氧化数的代数和为 $3(+1)+1(+5)+4(-2)=0$ 。

(6) 在多原子离子中的氧化数代数和等于离子所带电荷数。如 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 氧化数的代数和为 $2(+6)+7(-2)=-2$ 。

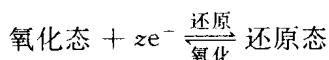
按照上述规则确定物质分子中一个原子的氧化数，可以是整数，也可以是分数。

3. 氧化与还原

在氧化还原反应中，失去电子的物质叫还原剂，得电子的物质称为氧化剂；失电子的反应过程叫氧化，得电子的过程叫还原。

还原剂具有还原性,能失去电子。还原性的强弱表现为还原剂失去电子能力的大小。还原剂具有还原能力,能使氧化剂还原,而本身则被氧化。同样,氧化剂具有氧化性,能够获得电子。氧化性的强弱表现为氧化剂得到电子能力的大小。氧化剂具有氧化能力,能使还原剂发生氧化而本身被还原。

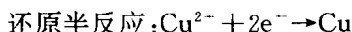
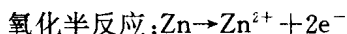
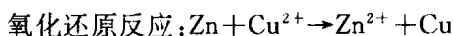
氧化反应是氧化数升高的过程,表现为反应物某些元素的低氧化态变为高氧化态过程。还原反应是氧化数降低的过程,表现为反应物某些元素的高氧化态变为低氧化态的过程。同一元素的高氧化态称为氧化态物质,低氧化态称为还原态物质。氧化与还原反应的关系,可表达如下:



在氧化还原反应中,氧化和还原是同时发生和同时进行的,而且氧化剂得电子的总数必等于还原剂失电子的总数。

4. 氧化还原电对

任何一个氧化还原反应都是由氧化半反应和还原半反应组成。在氧化还原反应中,发生氧化反应的部分称为氧化半反应,该过程叫氧化。发生还原反应而以氧化剂组成的部分,则称为还原半反应,该过程叫还原。例如,在 Zn 与 CuSO_4 溶液的氧化还原反应中,氧化半反应的还原剂 Zn 失去电子被氧化,还原半反应的 Cu^{2+} 离子得到电子被还原。这氧化还原反应和两个半反应分别为:



在氧化半反应所进行的氧化反应中,元素由低氧化态(如 Zn)变为高氧化态(如 Zn^{2+});而还原半反应所进行的还原反应中,元素由高氧化态(如 Cu^{2+})变为低氧化态(如 Cu)。由此可见,每个半反应都是同种元素的不同氧化态之间的相互转化。

在半反应中,同一元素的高氧化态与低氧化态构成一个氧化

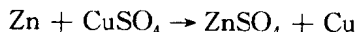
还原电对。电对中元素的高氧化态称为氧化态物质,低氧化态称为还原态物质。由同种元素的氧化态物质和还原态物质组成的氧化还原电对,通常电对符号表示为

氧化态 / 还原态

例如上面的两个半反应的氧化还原电对可分别表示为



同样,任何一个半反应都可以用电对来表示。而且,对于任何一个氧化还原体系,都可用两个电对表示。例如氧化还原体系



可用电对表示为

氧化电对“ Zn^{2+}/Zn ”和还原电对“ Cu^{2+}/Cu ”。

5. 氧化还原反应的方向和速度

氧化剂和还原剂的强弱,可以用电对的电位来衡量。电对的电位越高,其氧化态的氧化能力越强;电对的电位越低,其还原态的还原能力越强。因此,作为一种氧化剂,它可以氧化电位比它低的还原剂;同样,作为一种还原剂,它可以还原电位比它高的氧化剂。由此可见,根据电对的电位,可以判断两个不同电位的电对进行反应的方向。例如,电对 Cu^{2+}/Cu 的电位高于 Zn^{2+}/Zn 电对的电位。可以判定,这两电对进行反应时,电对 Cu^{2+}/Cu 作为一种氧化剂,可以氧化电位低于它的还原剂 Zn^{2+}/Zn 。 Zn^{2+}/Zn 失去电子,发生氧化反应 $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$; Cu^{2+}/Cu 得到电子,发生还原反应 $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$ 。显然,电位较高的电对得到电子,发生还原反应,而电位较低的电对失去电子,发生氧化反应。由此可以确定任何电对在氧化还原体系中的反应方向。

通过比较氧化还原电对的电位,可以判定氧化还原反应进行的方向。但由于氧化剂和还原剂的浓度、溶液的酸度、生成沉淀和形成络合物等,对氧化还原电对的电位有影响,故这些因素都可能影响氧化还原反应的方向。

在氧化还原反应中,根据氧化还原电对的电位,可以判断反应