

电极过程动力学

A. H. 弗鲁姆金

B. C. 巴高茨基

З. А. 約 發

Б. Н. 卡巴諾夫

科学出版社

A. H. 弗魯姆金 B. C. 巴高茨基
З. А. 約發 Б. Н. 卡巴諾夫
著

電極過程動力學

A. H. 弗魯姆金院士主編
朱榮昭譯

科學出版社

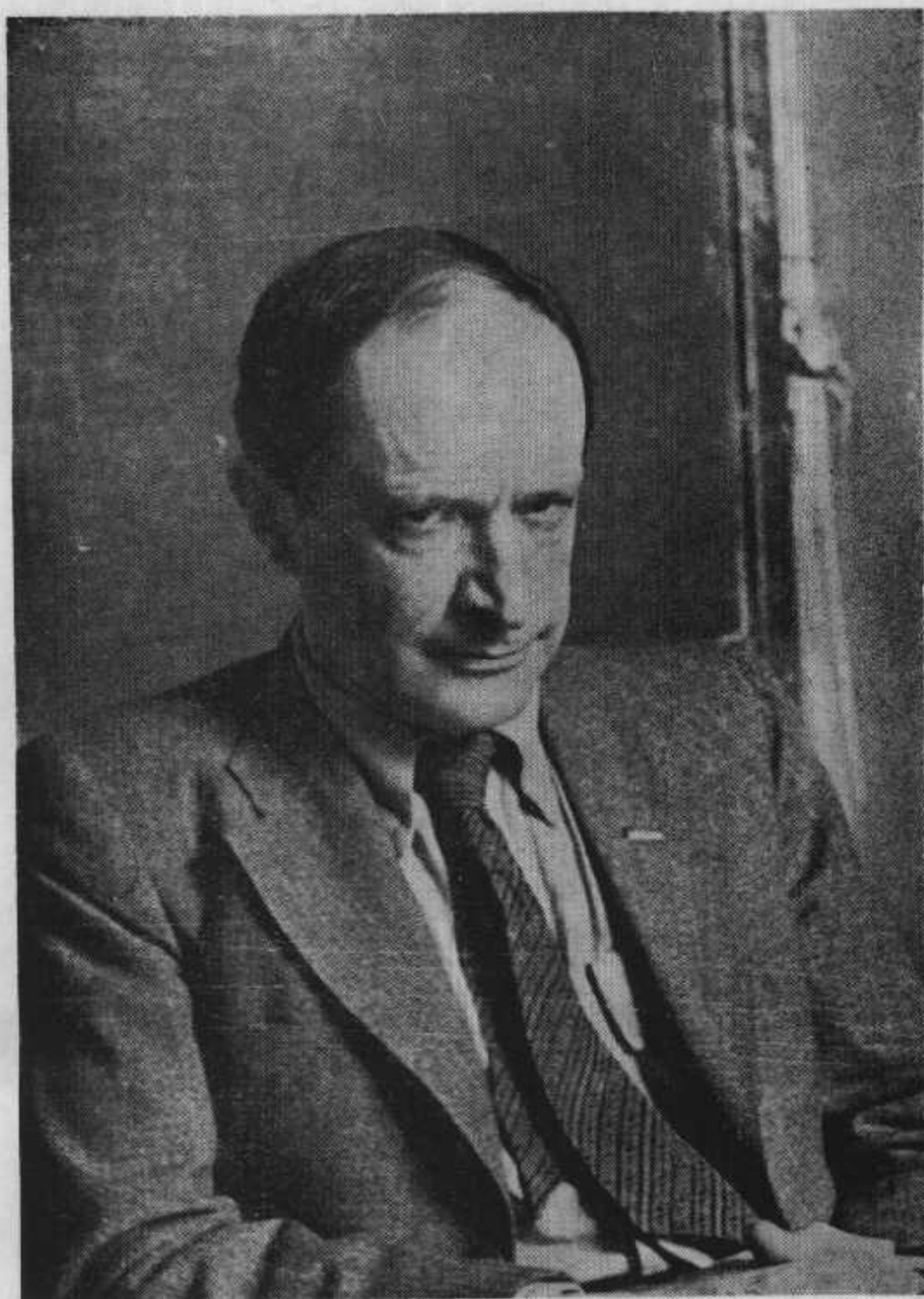
1957

電極過程動力學

原著者 [蘇聯] A. H. 弗魯姆金
B. C. 巴高茨基
3. A. 約發 B. H. 卡巴諾夫
翻譯者 朱 榮 昭
出版者 科學出版社
北京朝陽門大街117號
北京市書刊出版業營業許可證出字第061號
印刷者 上海中科藝文聯合印刷廠
總經售 新華書店

1957年9月第一版 書號: 0883 字數: 375,000
1957年9月第一次印刷 開本: 787×1092 1/18
道: 1—687 印張: 19 插頁: 7
(退) 報: 1—2,553

定價: (11) 道林本 5.60 元
報紙本 4.10 元



A. H. 弗魯姆金院士

內 容 提 要

本書系統地描述了電化學中的一個重要部門——電極過程動力學——的各個方面的理論問題及其最新的成就，描述了在電極上進行的各種電極過程的近代的理論基礎。本書的作者之一菲魯姆金院士及其合作者們是近代的電極過程理論底前驅和奠基者之一，他們的工作使蘇聯的電化學在全世界取得了首要的地位。在本書之前還未出現過這樣有系統的和全面的關於電極過程動力學的著作。

全書共分九章：緒論——金屬和電解質溶液之間的界面上的表面層的基本性質；第一章——擴散動力學；第二章——極譜方法；第三章——氫過電位；第四章——電化學氧化及還原；第五章——電極上的氣泡的發生和電解液對於金屬的潤濕性；第六章——金屬的電積；第七章——惰化性和電極過程動力學；第八章——金屬溶解動力學。

中文版序言*

關於朱榮昭同志將把我們的書“電極過程動力學”譯成中文的消息使我們感到很高興。對於我們——本書底作者們說來，意識到這樣一來，我們即使在平凡的規模上也參加了中蘇之間的科學聯系底加強，並且能夠引起中國讀者對於電化學問題的注意，——是一件有着很大的意義的事。

電化學動力學目前處在迅速發展的階段，——大量的新的專集和論文底出現以及關於這些問題的許多學術會議底召開證實了這一點。在我們的書底俄文版出現以後的期間內，在雙電層結構底研究中、在有着動力學的限制性的反應底研究中、在交換電流底測定中、在利用交流電以及電位和電流隨着時間變化的示波記錄來測量電極反應速度的這些應用中，曾經特別達到了極大的成就。我們只能在本書正文中所加入的若干不多的修正中，在很小的程度上反映了這些新獲得的結果。此外，我們對於參考文獻表也有所增補，其中包括最近出現的某些專集和評論性的論文底一覽表。

讓我對於朱榮昭同志爲了使得本書能被中國讀者所讀到而花費的大量的勞動表示誠懇的感謝之意。

A. 弗魯姆金

* A. H. 弗魯姆金院士爲本書中譯本而作，1956年1月28日寄自莫斯科蘇聯科學院物理化學研究所。

原 序

熟悉電化學過程底理論，對於了解在工業電解中、在化學電源底工作中、在金屬底電積中、在金屬底腐蝕和保護中以及其他方面所發生的現象，是必需的，這並可以促進新生產方法底運用、現有方法底改進以及在實際中所發生的許多問題底比較迅速的解決。

本書底任務是以廣大讀者可以接受的形式來說明這一理論。本書底基礎是 A. H. 弗魯姆金院士在羅蒙諾索夫國立莫斯科大學所作講授的材料。在準備出版材料的過程中它被大大地擴充和修改過了。但是本書緊縮的範圍不容許對於本書所涉及的電化學科學底各方面給以完整的敘述，特別是在它底實際應用方面。我們認為自己的主要任務是闡明所考察的那些過程底物理基礎。所以，爲了說明理論的規律性而引用的實驗材料中的和工業中的例子在數量上是不多的，並且我們只限於研究其中的最簡單的。

要了解電化學過程底機構，不深入研究這些過程在其上進行的金屬/溶液界面底構造，是不可能的。所以我們認為有必要在本書之前設一扼要的緒論，其中包括了在這一領域中所獲得的最重要的結果底綜述。

許多現代的電化學動力學底基本概念，在歷史上說來，是在那些同氫底電解分離相伴隨的現象底研究基礎上發展起來的。所以我們對於這一反應的討論比其他的電化學過程要詳細得多。

必須着重指出，許多理論電化學底問題現在還是可爭論的，而且即使在蘇聯電化學家之間，對它們也還沒有一致的觀點。我們力圖首先描述那些在我們看來是最有實驗數據基礎的理論的概念，但是同時承認，那些可爭論的問題底最後的解決既需要繼續的實驗工作，也需要對於所得的結果進行繼續的討論。

緒論和第五、六、七各章是由 A. H. 弗魯姆金和 B. H. 卡巴諾夫所寫。其餘各章是由 A. H. 弗魯姆金、B. C. 巴高茨基和 S. A. 約發所寫。

讓我們對於羅蒙諾索夫國立莫斯科大學電化學教研室和蘇聯科學院物理化學研究所電化學部門的參加本書討論的同事們謹致謝忱。

譯 者 前 言

譯者以極欣慰的心情譯完了這本書和看到它的出版。

在 F. 浮斯特底書(“水溶液底電化學”, 1923)以後至本書出版之前, 還沒有一本完整的關於電極過程底理論的專著。在流行的理論電化學教科書中, 對於這一很重要的科學部門——電極過程底理論和動力學——是相當忽視的。在本書之前, 在西歐的和美國的若干電化學的書中, 雖也包含着某些有關電極過程的部份, 但或者是片斷的, 或者是過份簡單化了的, 或者是不正確地表達的。以其深刻性和牽涉到的題材底廣泛說來, 可以說, 本書底出現標誌着電極過程底理論底發展底新的階段並總結了四十年來這方面最重要的理論上的成就。

對於在電極表面上進行的各種非常複雜的現象底理論, 作者們以嚴謹的、然而明白易曉的形式描述了出來, 並且理論的敘述又是建築在豐富的實驗基礎上的, ——對於這一點, 讀者們也應該向本書底作者們 A. H. 菲魯姆金院士及其合作者們致謝。

如作者們在原序中已經提起過的, 本書底範圍還不允許包括電化學底各個方面, 特別是它的實際應用的方面, 而本書出版後的最近幾年來的發展也還來不及在中文版中全都得到反映, 但本書所敘的理論基本上已經反映了近代的電極過程動力學底最重要的特徵。

本書底主編和作者之一 A. H. 菲魯姆金院士對我國的科學家們說來已不是生疎的了。1895 年生於基森涅夫, 他從 1914 年起就開始了他的科學活動, 不久後即以其對於電毛细管現象及表面現象的精湛的研究著稱; 稍後, 他致力於金屬表面層底結構與電極過程的關係的研究, 在電化學中首次引入了關於各種不同的金屬底零電荷電位的概念, 並表明了零電荷點的位置對於電極過程動力學的重要的關係, 這樣同時也就澄清了電化學中的最紊亂的問題之一, 即伽伐尼電池底電動勢與真空中的接觸電位的相互關係的問題。關於金屬-溶液界面上的離子雙層的結構與電極過程的關係, 也是 A. H. 菲魯姆金首先提出來的(1932)。在隨後大約 25 年的時期中, 在 A. H. 菲魯姆金及其合作者們底關於氫過電位及其他電極過程底大量的研究工作中, 發展了許多新的、非常細緻的電化學研究方法, 多方面地研究了

電極上的表面現象與電極過程動力學的關係，這就使得電極過程底理論向前邁進了大大的一步。可以說，把表面現象與電極過程動力學如此廣泛地、密切地結合在一起，是 A. H. 弗魯姆金及其合作者們底功績。

A. H. 弗魯姆金建立了和發展了蘇聯底一個巨大的電化學學派，這個學派底工作對於世界各國底有關的研究工作者們都起着重要的影響，並且不斷地以其新的成就貢獻給科學*。

A. H. 弗魯姆金對蘇聯的物理化學底發展也起過巨大的組織作用，他擔任過多年的蘇聯科學院物理化學研究所底所長。現在，他領導着這個研究所中的電化學部門並主持着他所奠基的莫斯科大學電化學教研室。由於他在物理化學領域中的卓越的貢獻，他曾被獎給列寧勳章、列寧獎金和多次的斯大林獎金。

關於本書底其他作者們，A. H. 弗魯姆金院士底合作者們，茲簡單介紹如下：化學博士 Б. Н. 卡巴諾夫教授，他主持着蘇聯科學院物理化學研究所底電極過程研究室；化學博士 З. А. 約發教授，他在莫斯科大學電化學教研室任教；化學副博士 В. С. 巴高茨基，他領導着屬於電器工業部的某一研究所中的一個電化學研究室。他們對於電極過程底理論底發展都曾作出過許多重要的貢獻。

電極過程底研究目前在許多其他國家（例如在英國、德國、美國、法國）也正在迅速發展中，而在我國，過去既無基礎，現在亦尚處在開始的階段，深信本書中文版底出現將引起我國物理化學家們和實際工作者們底巨大的興趣並引起人們對於電極過程底研究的重視。

承 A. H. 弗魯姆金院士為本書中文版作了某些修正和補充並序，譯者謹志謝意，並願乘此機會祝賀他的身體康健。

最後，讓譯者對於支持這一翻譯工作的中國科學院應用化學研究所底領導，熱心參加抄寫工作的江志韞同志、糜天英同志、劉壽榮同志、徐正炎同志以及科學出版社底為本書校對的工作者們表示衷心的謝意。

譯 者

* 關於 A. H. 弗魯姆金院士底生平和其他方面的科學活動可參閱：

Б. Н. Кабанов и О. В. Исакова, "Александр Наумович Фрумкин", под ред. А. Н. Несмеянова, изд. АН СССР (1955).

П. А. Ребиндер, П. И. Долин и Б. Н. Кабанов, ЖФХ, 29, 1746 (1955).

目 錄

中文版序言

原序

譯者前言

緒論 金屬和電解質溶液之間的界面上 的表面層底基本性質

§ 1. 金屬和溶液接觸時的雙電層底發生.....	1
§ 2. 緊密雙電層和分散雙電層.....	3
§ 3. 雙層底方程式.....	8
§ 4. 雙層底實驗研究方法.....	14
§ 5. 電毛细管現象.....	22
§ 6. 零電荷電位.....	26
§ 7. 離子和分子底吸附.....	30
§ 8. 氫原子底吸附.....	39
§ 9. 氧底吸附和氧化物層.....	44
文獻.....	55

第一章 擴散動力學

§ 1. 電流通過時電極附近的濃度變化.....	59
§ 2. 擴散方程式.....	63
§ 3. 濃度極化方程式.....	65
§ 4. 汞齊形成時的濃度極化.....	68
§ 5. 電場對於極限電流的影響.....	71
§ 6. 擴散層中的歐姆電位降.....	74
§ 7. 攪拌在擴散過程中的作用.....	76

§ 8. 對流擴散理論·····	78
§ 9. 旋轉圓盤電極·····	82
§ 10. 對於平面電極的不穩定擴散方程式·····	84
§ 11. 球狀電極上的不穩定擴散方程式·····	89
§ 12. 其他的不穩定擴散情況。用交流電使電極極化·····	92
文獻·····	96

第 二 章 極 譜 法

§ 1. 極譜方法原理·····	97
§ 2. 滴狀電極上的擴散電流底大小·····	98
§ 3. 極譜曲線底形狀·····	103
§ 4. 極譜方法底實際應用·····	107
§ 5. 充電電流·····	110
§ 6. 極譜極大·····	112
§ 7. 極譜分析底其他形式·····	117
文獻·····	118

第 三 章 氫 過 電 位

§ 1. 電化學極化·····	119
§ 2. 平衡氫電極和氫過電位·····	120
§ 3. 過電位對於電流密度、電極材料和溫度的依賴關係·····	125
§ 4. 交換電流·····	136
§ 5. 溶液組成對於氫過電位值的影響·····	139
§ 6. 過電位發生的原因·····	148
§ 7. 氫過電位底復合理論·····	150
§ 8. 吸附原子氫底其他脫除途徑·····	161
§ 9. 遲緩放電理論底基礎·····	164
§ 10. 遲緩放電理論底動力學方程式·····	175
§ 11. 雙層底構造對於放電速度的影響·····	179

§ 12. 表面高度充滿時的遲緩放電	189
文獻	193

第四章 電化學還原和氧化反應

§ 1. 一般知識	197
§ 2. 可逆的和不可逆的氧化-還原反應	198
§ 3. 還原反應底分步進行、中間產物	201
§ 4. 電化學過程底個別步驟底動力學、有中間的還原劑或氧化劑參加的反應	205
§ 5. 氧底電解還原反應	208
§ 6. 陰離子底還原反應	215
§ 7. 有機物質底還原反應	218
§ 8. 氧化反應	222
文獻	226

第五章 電極上氣泡底發生和電解液對於金屬的潤濕性

§ 1. 氣泡底發生和過電位	228
§ 2. 在電極上分離的氣泡底大小	229
§ 3. 電解液對於電極的潤濕性	232
§ 4. 潤濕性對於電位的關係與浮選	236
文獻	238

第六章 金屬底電積

§ 1. 一般知識	239
§ 2. 金屬在液體陰極上的電積	239
§ 3. 在新相底發生和成長時所觀察到的現象	243
§ 4. 在電積過程中金相底發生和成長	249
§ 5. 表面活性物質對於金屬電積的影響	255
§ 6. 佈散能力	260

文獻.....	263
---------	-----

第七章 惰化性和電極過程動力學

§ 1. 金屬底惰化性和氧化物膜.....	266
§ 2. 吸附的或成相的惰化層.....	273
§ 3. 金屬和電解液之間的界面上的惰化層底形成以及氣體氧對於金屬的氧化作用.....	283
§ 4. 氯離子對於惰化金屬的活化作用.....	288
文獻.....	290

第八章 金屬溶解動力學

§ 1. 金屬溶解底化學和電化學機構.....	293
§ 2. 共軛電化學反應和電極底穩定電位.....	296
§ 3. 汞齊底分解.....	301
§ 4. 有氫同時發生的固體金屬底溶解.....	305
§ 5. 金屬在氧和其他氧化劑存在之下的溶解.....	311
§ 6. 金屬底自動溶解和陽極溶解.....	315
§ 7. 局部電池.....	318
§ 8. 金屬在酸中溶解時的阻化劑底作用.....	327
文獻.....	331
補充文獻表	333
華俄術語對照表	334
人名譯名對照表	337

緒 論

金屬和電解質溶液之間的界面上的 表面層底基本性質

§ 1. 金屬和溶液接觸時的雙電層底發生

電化學過程,就是說,金屬或其他第一類導體把電子交給*反應粒子(分子或離子)或從後者得到電子的過程,是在電極和溶液之間的界面上,在一很薄的表面層底範圍之內進行的。爲了瞭解電化學過程底機構,必須對於這個表面層底構造有一概念。本書底緒論專論這個問題。

在電極和電解質溶液之間的界面上,存在着雙電層(двойной электрический слой),它是由處在金屬上的電荷和分佈在溶液中的金屬表面附近的符號相反的離子所組成的。

當金屬和溶液接觸時,如果溶液底離子把本身底電荷交給金屬,或者金屬把離子送入溶液,就發生了雙電層。比方說,當銀和硝酸銀溶液接觸時,視後者底濃度而定,溶液底 Ag^+ 離子或者可以轉移到金屬銀上去,使它得到正電荷,或者相反,銀離子可以從金屬銀產生,後者這時則帶負電荷。

在鹽酸溶液和鐵接觸的情況下,在鐵表面上氫離子可以放電,把本身底正電荷交給金屬,並且可以發生 Fe^{++} 離子。因爲後者帶正電荷,所以在它們底形成時金屬就帶負電荷,電荷底發生也可以是依靠着吸附在金屬表面上的氣體底電離,例如處在氫氣氛中的鉑底情況。

假設金屬和溶液接觸的時候主要地是發生着正離子把電荷交給金屬的過程,例如銀離子在銀上沉積。像以後將要表明的那樣,表面上這樣發生的正電荷阻滯了按照上述方向進行的那個反應,相反,它加速了那些使得負電荷傳遞給表面的反應。由於這個原因,表面上正電荷底增加隨着時間底進展減慢了,最後,在金屬/溶

* 以後我們有時不說“金屬給予電子”,而說“金屬得到正電荷”。

液界面上建立了某種穩定狀態，這時表面底電荷密度有着一一定的數值。

表面電荷從溶液中吸引異號的離子而排斥同號的離子。所以在緊接電極的溶液層中就出現了過剩的、符號與金屬表面電荷符號相反的離子。這個溶液層和充電的金屬表面在金屬/溶液界面上共同組成了雙電層。由於在雙層底範圍內存在着自由電荷，所以雙層中的靜電位值就不是恆定的，而是逐點地變化着的。這樣，雙層底發生就使得金屬和溶液之間建立了某一電位差。在本章中，我們將不討論這個電位差底數值、最初的溶液組成以及所進行的反應底性質之間的關係的問題，這個問題以後再講。現在只消提起，在可逆電極底情況下，當電極和溶液之間建立了平衡狀態時（例如，當許多金屬——銀、汞、鎘等——浸在含有其離子的溶液中時，發生着這種情況），電位差底數值和溶液組成之間的關係可以根據熱力學的理由確定。在上述最簡單的情況下，金屬和溶液之間的電位差值 φ 決定於關係式：

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{Me}^{n+}}, \quad (1)$$

這裏 n 和 $a_{\text{Me}^{n+}}$ ——溶液中的金屬離子 Me^{n+} 底價數和活度， φ^0 ——標準電極電位，即當 $a_{\text{Me}^{n+}}$ 等於 1 時的 φ 底數值， R ——氣體常數， T ——絕對溫度， F ——法拉第常數*。對於金屬和溶液之間的其他平衡情況，也可以導出類似的關係；它們可以在物理化學的手冊中找到**。以後我們將假設它們是已知的***。

我們已經簡短地考察過了，如果在金屬/溶液界面上能夠進行電化學反應，這個界面上的雙層是怎樣發生的。但是電化學反應並不總是可能發生的。例如，在處於氯化鉀溶液中的新鮮汞表面上，如果仔細地除去了溶液中的氧和其他氧化劑，電化學反應就不可能發生。在這裏，看起來好像以下的兩個反應之一是可能的：汞離子轉移到溶液 $2\text{Hg} \rightarrow \text{Hg}_2^{++} + 2e$ （這時金屬將帶負電荷），或鉀離子轉變為以鉀汞齊形式溶解在汞中的鉀原子 $\text{K}^+ + e \rightarrow \text{K}_{\text{汞齊}}$ （這時表面上出現正電荷）。

但是實際上，只在表面上有着很大的正電荷時，相當貴重的金屬——汞——才

* 在這裏，以後也是一樣，當談到兩相之間的電位差時，如果不作特殊的申明，我們指的是藉助於任何輔助電極（例如甘汞或氫電極）所測出的電位差。金屬和溶液之間的絕對電位差底定量的測定，雖有着極大的理論的興趣，現在還不能夠徹底解決，這首先是因為我們對於金屬本身底表面層中的電位分佈的認識還不充分的原故。參看 § 6。

** 比方說，參看 А. И. Бродский, *Физическая химия*, ГНТИ химической литературы, 1948.

*** 在稀溶液中可以用濃度來代替方程式(1)中的活度。在這一情況下，方程式(1)通常稱為奈恩斯特 (Nernst) 公式。對於汞齊電池，В. 秋林 (Тюрин) 曾經獨立地導出了類似的公式。

可能以可測量的速度進行電離,而鉀離子也只在很大的負電荷時才可能放電。所以在未充電的汞表面上,上述的那些反應就不可能自動地(就是說,沒有電荷從外面流入)進行到這樣的程度,使得可測量出的電荷密度可以發生;由於這個原因,當汞和除去了氧的氯化鉀溶液接觸時,雙層就不會發生。

另一方面說來,正因為沒有離子從一相轉移到另一相,所以在這樣的汞表面上,如果從外電源把電荷傳遞給汞表面,就可以很容易地在寬廣的範圍內實現任意的電荷密度值,因而實現任意的電位差值。這樣的一些電極常時稱為理想極化的電極(идеально поляризуемый электрод)。在電量通過時,理想極化電極底電位是連續地移動的,所以這種電極顯然不能用作電源,但是正因為可能在寬廣的範圍之內改變表面上的電荷密度,這就使得理想極化的電極特別適宜於表面層底結構研究。但是必須注意到,在一定的溶液組成之下,如果電荷密度和電位差底數值超出了一定的界限,理想極化底性質就消失了,並且在電極上就可能進行各種不同的電化學反應;比方說,在氯化鉀溶液中的汞電極上,在足夠正的電位時就發生了汞底電離,而在足夠負的電位時,鉀或氫離子就要放電*。

§ 2. 緊密雙電層和分散雙電層^[1]

在最簡單的情況下,如果只考慮到作用在充電的表面和溶液底離子之間的靜電力,那末可以想像,金屬表面從溶液中吸引了在電荷數目上相當的數量的離子,其符號同表面電荷底符號相反。這些離子沿着表面分佈,緊密地向它靠近;可以把形成的雙層比作為平面電容器,其面間距離決定於離子半徑 d 。在圖 1 中描繪了這種雙層中的電位分佈。

由赫姆荷爾茨 (Helmholtz) 所提出的這種簡化的雙層圖畫只在個別的情況之下才是正確的,比方說,當電解質溶液足夠地濃,並當電荷密度底數值很大的時候。實際上在大多數的情況之下,雙層有着比較複雜的構造。在無秩序的分佈運動底作用之下,離子力圖均勻地散佈在溶液中。一方面由於分子運動,另一方面由於離子與金屬底充電表面之間的靜電

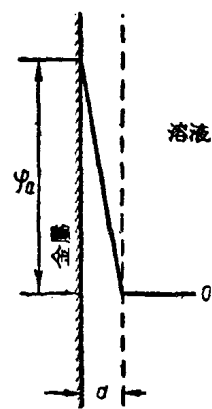


圖 1. 當金屬表面帶正電荷時,緊密雙層中的電位分佈; d ——雙層底厚度, φ_0 ——金屬和溶液之間的電位差

* 關於雙層發生的問題也可以參考 [1, 2].

相互作用底結果，雙層底離子層獲得了分散的構造，也就是說，造成了這樣的一種離子分佈狀況，這時一些離子（其電荷符號同金屬底電荷符號相反）底濃度隨着接近於表面的程度而增長，另一種符號的離子濃度則是降低的（圖2）。在稀溶液中，雙電層底這種分散層底平均厚度可以是相當大的，在完全純粹的水（即只含有由於水分子底離解而發生的 H^+ 和 OH^- 離子的水）中，它達到一微米。在比較濃的溶液中，這個厚度要小得多，只有幾十或甚至於幾個埃（ $\text{\AA}$ ）。

在一般的情況下，可以有條件地把雙層底離子層分成兩部分，第一部分是實際上緊密地被吸引到金屬表面的離子所組成的[“緊密”層（плотный слой）或“赫姆荷爾茨”層]。第二部分——分散層（диффузный слой）——則是由這樣的一些離子所組成的，它們在一定瞬間離開表面的距離在數值上可以同離子半徑相比或超過它。

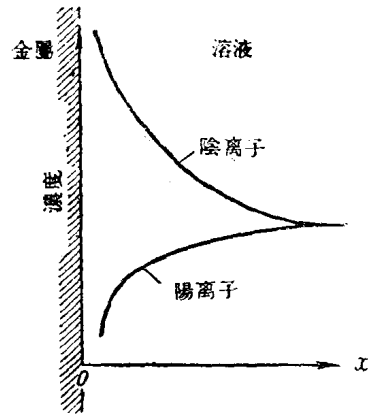


圖2. 在電極表面帶正電荷的情況下，陽離子和陰離子底濃度對於距離的關係

讓我們注意到，在雙層底不同部分，電荷並不是固定在某一處的，並且在雙層底所給區域之內，有效的電荷數值決定於超過負離子電荷的過剩的正離子底電荷，因而有着統計的性質。

離子、原子和分子底特性吸附（специфическая адсорбция）（就是說，由化學力底作用所引起的、並重疊在純粹的靜電吸引或排斥作用之上的吸附，——參看 § 7）還可以使雙層底構造更加複雜化。

首先比較詳細地討論一下緊密層底性質。像我們已經指出過的，可以把緊密層比作為平面電容器，其一面是金屬底表面，而另一面則是離子層，這些離子被金屬底電荷吸引到表面，因而在一定瞬間，這些離子底中心處在距離金屬表面等於有效離子半徑的所在（圖3）。除去靜電力以外，離子也可以被特性吸附的力吸引到電極表面；在其他情況下，與此相反，這

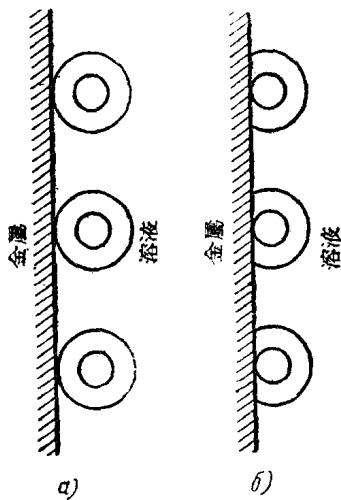


圖3. 溶媒化的離子在充電的電極表面附近的位置；a) 溶媒化膜沒有變形的離子，b) 由於溶媒化膜底變形，離子靠近表面