

辽宁工程技术大学“十五”规划教材

材 料 化 学

主编 摇 殷锦捷 摇 任摇鑫

主审 摇 张伟强 摇 摇 摇 摇

东北大学出版社

✦ 沈摇阳 ✦

摇摇摇摇序

摇摇教材建设工作是整个教育工作中不可缺少的重要组成部分。邓小平同志曾指出，“教材很重要”，“编好教材是提高教学的关键”。教材建设工作已纳入了教育的整体规划，“九五”国内高校教材建设工作已经取得了重大成就。

我们必须深刻认识到，全面推进素质教育是深化我国教育改革的必由之路。20世纪世界各国经济、军事和综合国力的竞争，归根结底是科技与人才的竞争。因此，培养高素质的专业技术人才和管理人才是摆在我们面前的重要战略任务，也是我国高等教育事业肩负的光荣历史使命。目前，我校和全国其他高校一样，都面临着从应试教育向素质教育的转变，处在全面实施素质教育的理性认识和伟大实践中。

正是站在更新教育观念的认识高度，我们从教材改革入手。诚如徐中玉先生所说：“一种教材可以原封不动用上几十年的日子早已过去，不但几十年不行，几年还是不动也不行了。如果‘凝固’‘保守’也可算作‘稳定’，那么，这种‘稳定’其实是很不足取的，因为它实际乃是‘停滞’的饰词。而‘停滞’就会使我们的一切事业在这日新月异的时代更加落后。”这确是十分中肯的金玉良言！它发人深省，催人思考，促使我们解放思想，与时俱进，迈新步，谱新篇。

摇摇为了切实做好教材建设工作，辽宁工程技术大学教材建设委员会在本校各院（系）申报的近百部教材的基础上，组织专家精心论证，审议确定 100 部教材为辽宁工程技术大学“十五”规划教材。各位作者在教材编写中认真研究并吸收了多年来各种版本教材的成功经验，结合本校多年的教学实践经验，并反映当代国内外政治、经济、文化发展优秀成果和科学、技术先进水平。这里，我们衷心祝愿辽宁工程技术大学“十五”规划教材在我校教学中发挥应有的作用，祝愿教材出版后受到学生和读者的欢迎与爱护，使之日臻完善，像美丽的花朵装点我校校园的春天。最后，对东北大学出版社给予我校教材建设的关心和帮助表示诚挚的谢意。

辽宁工程技术大学教材建设委员会

二〇〇四年 缘月

前摇摇言

材料化学是近十年才创立的材料科学的一个重要分支，具有明显的交叉、边缘学科性质。材料化学主要研究材料的制备、组成、结构、性能与应用，在整个材料科学中占有重要的地位。

材料化学是工科高等院校材料科学与工程专业的必修的专业基础课。目前，国内以“材料化学”命名的教科书或专著很少，关于材料化学应该包括哪些内容，不同教材也有很多争议。在材料科学与工程专业的学习中，材料化学起着承前启后的作用，在物理化学、综合化学的基础上讲述各种材料的制备原理及方法，用热力学及动力学原理研究材料的化学反应特性，为学生以后学习材料专业课等打下基础。

本着这个目的，本书按以下章节次序来安排内容：第一篇讲述材料电化学，主要是关于材料化学性能的研究，从电化学角度讲述各类材料在环境介质中的腐蚀、破坏及防护等；第二篇在介绍金属材料热力学的基础上，重点介绍了黑色金属和有色金属的制备原理及制备方法；第三篇介绍了高分子化学的基础知识，按照聚合反应的类别将高分子材料合成原理归类于逐步聚合反应、自由基聚合反应、自由基共聚合反应、离子聚合和配位聚合等分别讲述，最后介绍了高分子材料的化学反应；第四篇将无机材料化学和纳米材料化学放在一起（因为二者在制备方法上有很多共同之处），主要介绍了无机材料和纳米材料的制备原理及方法等。

本书包含内容较多。第一篇由任鑫编写，后面诸篇由殷锦捷编写。研究生马海云在本书编写过程中做了大量工作，编者在此表示感谢。

由于编者水平所限，不足之处在所难免，敬请读者批评指正。

作摇摇者

圆年 远月

目 录

绪 论	员	圆 摇 摇 摇 高分子材料的腐蚀	猿
第一篇 摇 材料电化学		圆 摇 摇 摇 材料的防护	源
第 员 章 摇 电化学基础	猿	圆 摇 摇 摇 正确选材,合理设计构件	源
圆 摇 摇 摇 电化学的基本概念	猿	圆 摇 摇 摇 腐蚀环境的改善与控制	源
圆 摇 摇 摇 电极系统和电极反应	猿	圆 摇 摇 摇 电化学保护	源
圆 摇 摇 摇 电化学腐蚀和腐蚀原电池	缘	圆 摇 摇 摇 保护性覆盖层	源
圆 摇 摇 摇 法拉第定律与电化学腐蚀速度	远	摇 习 题 册	缘
圆 摇 摇 摇 外电位、表面电位和内电位	苑	第二篇 摇 金属材料化学	
摇 圆 章 摇 电化学体系的热力学性质	愿	第 猿 章 摇 金属材料热力学基础	缘
圆 摇 摇 摇 电化学位和电化学体系的平衡		圆 摇 摇 摇 热力学第一定律——能量关系	缘
条件	愿	圆 摇 摇 摇 基本概念	缘
圆 摇 摇 摇 相对电极电位和参比电极	苑	圆 摇 摇 摇 热力学第一定律——能量关系	缘
圆 摇 摇 摇 相对电极电位的热力学计算式	员	圆 摇 摇 摇 热力学第二定律——过程方向	缘
圆 摇 摇 摇 电位 原 pH 图	员	圆 摇 摇 摇 不可逆过程的度量——平衡态	缘
圆 摇 摇 摇 电极/电解质溶液界面的双电层	苑	圆 摇 摇 摇 热力学第二定律	缘
摇 猿 章 摇 电化学体系的动力学性质	愿	圆 摇 摇 摇 熵	缘
圆 摇 摇 摇 电极的极化	愿	圆 摇 摇 摇 熵的统计意义	缘
圆 摇 摇 摇 电极反应的基本历程与速度控制		摇 肆 章 摇 亥姆霍兹函数与吉布斯函数	缘
步骤	圆	圆 摇 摇 摇 亥姆霍兹函数 (A)	缘
圆 摇 摇 摇 极化分类	圆	圆 摇 摇 摇 吉布斯函数 (G)	缘
圆 摇 摇 摇 浓差极化动力学	圆	摇 伍 章 摇 热力学函数基本关系式	缘
圆 摇 摇 摇 电化学极化动力学	圆	圆 摇 摇 摇 吉布斯函数变化与温度的关系	缘
摇 肆 章 摇 金属的电化学腐蚀和钝化	圆	缘
圆 摇 摇 摇 金属的电化学腐蚀	圆	摇 陆 章 摇 热力学第三定律——熵值计算	缘
圆 摇 摇 摇 电极反应的耦合	圆	缘
圆 摇 摇 摇 腐蚀极化图	圆	摇 柒 章 摇 化学势与相平衡	缘
圆 摇 摇 摇 金属的钝化	圆	圆 摇 摇 摇 化学势	缘
第 圆 章 摇 材料的腐蚀与防护	猿	圆 摇 摇 摇 化学势与相平衡	圆
圆 摇 摇 摇 材料的腐蚀	猿	摇 捌 章 摇 亨利定律和拉乌尔定律	远
圆 摇 摇 摇 金属材料的腐蚀	猿	远
圆 摇 摇 摇 无机材料的腐蚀	猿		

猿猿猿猿亨利定律、拉乌尔定律及其微观解释	猿猿
猿猿猿猿亨利定律与拉乌尔定律的对比	猿猿
猿猿猿猿理想溶液热力学及精炼提纯——冶炼的理论基础	猿猿
猿猿猿猿理想溶液	猿猿
猿猿猿猿固体的溶解度	猿猿
猿猿猿猿区域精炼萃取	猿猿
猿猿猿猿挥发精炼	猿猿
猿猿猿猿化学平衡热力学	猿猿
猿猿猿猿平衡常数	猿猿
猿猿猿猿范特荷夫等压方程——平衡常数与温度的关系	猿猿
猿猿猿猿 ΔG_m^\ominus 原图及在金属材料制备中的应用	猿猿

第 猿章 猿猿非平衡态热力学简介	猿猿
猿猿猿猿平衡态热力学面临的挑战	猿猿
猿猿猿猿耗散结构	猿猿
猿猿猿猿自组织现象	猿猿
猿猿猿猿热力学分支的失稳和耗散结构的分支	猿猿
猿猿猿猿耗散结构形成的条件	猿猿
猿猿猿猿非平衡态热力学基本概念	猿猿
猿猿猿猿局域平衡假设	猿猿
猿猿猿猿昂萨格 (Onsager) 倒易关系	猿猿
猿猿猿猿最小熵产生原理	猿猿

第 猿章 猿猿金属材料制备化学	猿猿
猿猿猿猿黑色金属制备化学	猿猿
猿猿猿猿炼铁	猿猿
猿猿猿猿炼钢	猿猿
猿猿猿猿有色金属制备化学	猿猿
猿猿猿猿有色金属与人类文明	猿猿
猿猿猿猿冶金方法简介	猿猿
猿猿猿猿铝冶金	猿猿
猿猿猿猿铜冶金	猿猿
猿猿猿猿习题	猿猿

第三篇 猿猿高分子材料化学

第 猿章 猿猿高分子化学基础	猿猿
猿猿猿猿高分子基本概念	猿猿

猿猿猿猿高分子定义	猿猿
猿猿猿猿高分子的特点	猿猿
猿猿猿猿高分子的分类及命名	猿猿
猿猿猿猿高分子的分类	猿猿
猿猿猿猿高分子的命名	猿猿
猿猿猿猿高分子结构式及聚合反应方程式的书写规范	猿猿
猿猿猿猿高分子结构式的书写	猿猿
猿猿猿猿聚合反应方程式的书写	猿猿
猿猿猿猿聚合物的相对分子质量及其分布	猿猿
猿猿猿猿聚合物的相对分子质量	猿猿
猿猿猿猿相对分子质量分布	猿猿
猿猿猿猿聚合反应的分类	猿猿
猿猿猿猿按聚合机理分类	猿猿
猿猿猿猿按单体和聚合物在组成和结构上的变化分类	猿猿
猿猿猿猿大分子的微结构	猿猿
猿猿猿猿高分子材料化学热力学基础	猿猿
猿猿猿猿上限温度的概念	猿猿
猿猿猿猿聚合热	猿猿
猿猿猿猿聚合熵	猿猿
第 猿章 猿猿自由基聚合	猿猿
猿猿猿猿自由基聚合反应单体	猿猿
猿猿猿猿自由基聚合机理及特点	猿猿
猿猿猿猿自由基聚合的基元反应	猿猿
猿猿猿猿自由基聚合反应的特点	猿猿
猿猿猿猿引发剂与引发作用	猿猿
猿猿猿猿引发剂种类	猿猿
猿猿猿猿引发剂的选择	猿猿
猿猿猿猿其他引发方式	猿猿
猿猿猿猿聚合反应过程	猿猿
猿猿猿猿阻聚和缓聚	猿猿
猿猿猿猿阻聚剂	猿猿
猿猿猿猿阻聚机理	猿猿
猿猿猿猿氧的阻聚和引发作用	猿猿
猿猿猿猿聚合方法	猿猿
猿猿猿猿本体聚合	猿猿
猿猿猿猿溶液聚合	猿猿
猿猿猿猿悬浮聚合	猿猿

第 1 章 摇乳液聚合	员苑
第 2 章 摇自由共聚合	员怨
第 3 章 摇共聚物的类型	员怨
第 4 章 摇二元共聚物组成方程	员园
第 5 章 摇典型二元共聚物组成曲线	员员
第 1 节 摇理想共聚 (则越员)	员圆
第 2 节 摇交替共聚 (则越员)	员圆
第 3 节 摇有恒比点共聚 (则约员, 则约员)
第 4 节 摇无恒比点共聚 (则跃员, 则约员, 则约员)	员猿
第 5 节 摇嵌段共聚 (则跃员, 则跃员)	员猿
第 6 章 摇竞聚率的影响因素	员猿
第 1 节 摇温度的影响	员猿
第 2 节 摇压力的影响	员源
第 3 节 摇溶剂的影响	员源
第 4 节 摇其他因素的影响	员源
第 7 章 摇离子聚合	员远
第 8 章 摇阴离子聚合	员苑
第 1 节 摇阴离子聚合的单体	员苑
第 2 节 摇阴离子聚合的引发剂及与单体的匹配	员愿
第 3 节 摇阴离子聚合反应机理	员愿
第 4 节 摇阴离子聚合反应的影响因素	员员
第 9 章 摇阳离子聚合	员员
第 1 节 摇阳离子聚合的单体	员圆
第 2 节 摇阳离子聚合的引发剂	员圆
第 3 节 摇阳离子聚合机理	员猿
第 10 章 摇自由基聚合与离子聚合的比较
第 11 章 摇配位聚合	员缘
第 1 节 摇聚合物的立构规整性	员缘
第 2 节 摇配位聚合引发剂	员苑
第 3 节 摇配位聚合机理	员愿
第 4 节 摇配位聚合的特点	员怨
第 12 章 摇各种连锁聚合反应特点比较
第 13 章 摇逐步聚合反应	员员
第 14 章 摇缩聚反应	员员

第 15 章 摇缩合反应和缩聚反应	员员
第 16 章 摇缩聚反应的分类	员员
第 17 章 摇逐步聚合反应的单体	员员
第 1 节 摇单体的类型和特点	员员
第 2 节 摇单体的聚合反应活性	员缘
第 18 章 摇线型缩聚反应机理	员缘
第 1 节 摇反应程度和聚合度	员缘
第 2 节 摇线型缩聚反应的平衡常数	员员
第 3 节 摇聚合度与平衡常数的关系	员苑
第 19 章 摇逐步聚合与连锁聚合的比较
第 20 章 摇体型缩聚及凝胶化作用	员愿
第 1 节 摇体型缩聚	员愿
第 2 节 摇凝胶点的计算	员怨
第 21 章 摇聚合物的化学反应	员园
第 22 章 摇聚合物的化学反应特性	员园
第 23 章 摇聚合物侧基反应	员员
第 1 节 摇纤维素的化学反应	员员
第 2 节 摇聚醋酸乙烯酯的化学反应	员圆
第 3 节 摇聚烯烃的氯化 and 氯磺酰化	员圆
第 24 章 摇聚合物主链反应	员猿
第 1 节 摇交联	员猿
第 2 节 摇接枝	员源
第 3 节 摇嵌段	员缘
第 4 节 摇扩链	员远
第 25 章 摇聚合物的降解	员苑
第 1 节 摇热降解	员苑
第 2 节 摇氧化降解	员愿
第 3 节 摇化学降解	员怨
第 4 节 摇辐射降解——光降解	员园
第 5 节 摇机械降解	员园
第 26 章 摇聚合物的老化及防老	员园
第 27 章 摇习题	员员
第四篇 摇无机材料化学和纳米材料化学	
第 28 章 摇无机材料化学基础	员猿
第 29 章 摇硅酸盐材料的结构与性能	员猿
第 1 节 摇硅酸盐结构的基本特点与本类型	员猿

员源圆摇硅酸盐材料的一般特性	员缘
摇员源圆摇硅酸盐材料热力学基础	员远
员源圆摇热效应	员远
员源圆摇 Δ 那 原裁关系图——硅酸盐化合物 的热稳定性	员愿
第 员章摇无机材料制备化学	员愿
摇员愿圆摇无机材料的制备特点	员愿
员愿圆摇单晶材料的制备特点	员愿
员愿圆摇多晶陶瓷材料制备特点	员愿
员愿圆摇玻璃及非晶态材料的制备特点	员源
摇员源圆摇液相合成	员源
员源圆摇化学共沉淀技术	员源
员源圆摇水热合成技术	员缘
员源圆摇溶胶 原凝胶技术	员苑
摇员源圆摇固相合成——自蔓延高温合成法	员愿
员源圆摇自蔓延合成热力学	员怨
员源圆摇SHS 的分类及影响因素	员怨
员源圆摇SHS 的优点	员园
摇员源圆摇气相合成	员园
员源圆摇物理气相沉积法 (PVD)	员园
员源圆摇化学气相沉积法 (CVD)	员员

员源圆摇PVD 与 CVD 两种工艺的对比	员圆
.....	员圆
第 员章摇纳米材料化学	员源
摇员源圆摇概述	员源
摇员源圆摇纳米粒子的结构与特性	员缘
员源圆摇纳米粒子的结构	员缘
员源圆摇纳米粒子的特性	员远
摇员源圆摇纳米材料制备化学	员怨
员源圆摇制备方法概述	员怨
员源圆摇物理法	圆园
员源圆摇化学法	圆员
摇员源圆摇纳米粒子的表面修饰	圆缘
员源圆摇概述	圆缘
员源圆摇表面化学修饰	圆远
摇员源圆摇纳米材料的应用及发展方向	圆愿
员源圆摇纳米材料的应用	圆愿
员源圆摇纳米材料的展望	圆怨
摇习摇题	圆园
参考书目	圆员

绪摇摇论

摇摇一、材料科学及其发展

材料是社会生产力进步的重要因素,是人类进行物质生产和精神文明活动的物质基础,是社会进步的里程碑。

材料是工业技术发展的基础,能直接反映社会的生产力水平。从近代科技史看,新材料的使用对社会经济和科技的发展起到了巨大的推动作用。例如:钢铁的出现孕育了产业革命,高纯半导体材料的制造,大大促进了现代信息技术的建立与发展;先进复合材料及新型超合金材料的开发,为空间技术的发展奠定了物质基础。可以说,人类社会的进步和技术发展过程中的每一次重大突破都是以材料为前提的。

现在人们已经把材料、信息和能源作为现代社会进步的三大支柱。发达国家历来都把对材料的研究和开发提到战略高度来看,把材料作为优先发展的领域,如美国于 20 世纪 50 年代提出的“国家材料计划”、西欧的“尤里卡计划”都对新材料的发展作出了重要安排,日本政府也把新材料技术作为未来的关键技术并提到战略高度。

目前,各种新型材料正在加速发展。传统的金属材料、无机材料、有机材料的界线正逐渐消失,材料科学已成为多学科相互交叉、相互渗透的科学。材料科学是以固体物理、合成化学、化学热力学与动力学等为理论基础,结合冶金、化工、机械、陶瓷等学科,探讨材料内在规律、制造工艺和应用的科学,它作为研究各类材料共性规律的学科,是一门覆盖面广而宽的多学科交叉的新兴学科。

材料的品种极其繁多,形式各异,且更新速度日新月异。根据材料的组成和结构特点,可将材料分为金属材料、无机非金属材料(简称为无机材料)、有机高分子材料和复合材料四大类;根据材料的性能特征,可将材料分为结构材料和功能材料;根据材料的用途,可将其分为建筑材料、能源材料、航空材料和电子材料等。通常采用前两种分类方法较多。本书按第一种分类方法加以讲述。

金属材料是以金属元素为基础的材料,金属材料多以合金形式出现。金属材料可分为钢铁材料和非铁材料两类,金属材料具有优异的力学性能、优良的可加工性和优异的物理性能,在近代的物质文明中,金属材料起了关键的作用,至今仍有强大的生命力。

无机材料主要有陶瓷、水泥、玻璃、砖瓦和耐火材料等,以硅酸盐化合物为主要成分。无机材料具有耐高温、高硬度、抗腐蚀等优异性能以及优良的介电、压电、光学、磁学特性,广泛应用于国民经济的各个领域。

高分子材料基本成分为有机高分子化合物,其相对分子质量很高(达 $10^4 \sim 10^6$),可分为天然高分子和合成高分子两大类。随高分子科学的发展,已生产出大批的合成高分子化合物,如聚氯乙烯、聚苯乙烯、聚乙烯、聚四氟乙烯、环氧树脂等,它们可制成塑料、橡胶、纤维、涂料及粘合剂等。高分子材料密度小、比强度大,电绝缘性和耐蚀性好,加工容易,目前

已广泛应用于人们衣、食、住、行各个领域。

复合材料是由有机高分子、无机非金属或金属等几类不同的材料通过复合工艺组合而成的新材料。它既保留了原组成材料的主要特色,还能通过复合效应获得原组分不具备的性能。

随着社会的不断发展,新材料的品种日益增多,新型材料已成为新技术发展的必要物质基础,因此被看做当代新技术革命的先导。今后新材料会逐渐向高比强度、耐高温、耐蚀、耐磨损方向发展,结构与功能结合、智能型、能耗少、可再生、少污染将是材料发展的总方向。目前最为人们关注的重点有光电子信息材料和超导材料、贮氢合金、先进陶瓷、新型高分子材料及现代复合材料等。

摇摇二、材料化学的研究对象和内容

材料化学是以各种材料为研究对象,研究材料的化学组成、结构与材料性能之间关系及其合成(制备)方法等问题的科学。材料化学的内容应包括如下几个方面。

(员) 用结构理论、化学热力学与动力学等基本原理研究实际材料的化学反应特性,这是材料化学的理论基础。材料的结构,从能量和过程的观点研究材料的组织结构以及从热力学与动力学的观点研究实际材料的化学反应,均是材料化学的重要内容。

(圆) 材料制备原理和合成方法的研究是材料化学的核心内容。传统金属材料的熔炼法、无机材料的陶瓷法、高分子材料的聚合法是材料制备的主要方法。采用新的合成方法和制备工艺,如杂化法、水热合成法、溶胶法、微乳法,制备各种单晶、多晶及非晶材料,制备高分子材料和纳米材料等,都是材料制备化学研究的主要内容。

(猿) 材料性能的研究,特别是化学性能的研究,如各类材料在环境介质中的腐蚀破坏与防护的研究,也是材料化学研究的重要内容。

综上所述,材料化学是近十年来才创立的材料科学的一个重要分支,具有明显的交叉边缘学科的性质。材料化学是研究材料制备、组成、结构、性能与应用的科学,更具有前沿科学的特点,在整个材料科学中占有极为重要的地位。但材料化学才初具规模,还有待进一步发展和完善。随着现代科学技术的进一步发展,材料研究必将沿着知识技术更密集化、研究开发综合化、学科交叉前沿化的方向发展,这无疑给材料化学的研究展示了无限广阔的发展前景。

摇摇三、材料化学课程的目的和要求

“材料化学”课程是材料科学与工程专业必修的专业基础课,属于承上启下的课程,为学习金属材料、非金属材料等后修专业课打下坚实的基础。本课程是研究材料的化学基础的学科。通过本课程的学习,学生应达到以下要求:

- ① 了解金属材料、高分子材料及无机材料的热力学基础;
- ② 掌握各种材料的基本概念及结构特点;
- ③ 掌握各种材料的制备原理及制备方法;
- ④ 了解聚合物的化学反应类型及原理;
- ⑤ 了解纳米材料的制备方法及纳米粒子的表面修饰;
- ⑥ 熟悉各种材料的物理及化学性能。

第一篇材料电化学

顾名思义,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。

电化学学科的出现和发展迄今已有二百多年的历史。早在 1789 年,意大利物理学家伏打在银、锌交替组成的装置中,发现有火花产生,为以后用直流电源进行研究提供了可能。1808 年,英国化学家戴维从钠、钾的氢氧化物中电解分离出金属钠和钾。1833 年,英国物理学家和化学家法拉第根据多次的实验总结出了著名的法拉第定律,为电化学的定量研究和电解工业的发展奠定了理论基础。但直到 19 世纪中叶电机出现,电解才被广泛应用于工业之中。

现在,电化学在国民经济的许多领域中发挥着重要作用。氯碱工业就是以食盐为原料,通过电解其水溶液来制取化工中常用的氯气、氢气和烧碱;在电冶金中利用电解不仅可以直接制备金属,还可以精炼提纯金属;电镀、电铸、电着色、电解加工、电泳涂装、电化学抛光等在机械部门也得到了广泛的应用;另外,化学电源一直在电化学工业中一枝独秀,从锌锰、锌汞等一次电池到铅酸、镍镉、镍氢、锂离子等二次电池,以及应用前景良好的燃料电池,都是电化学科学的重要应用。

以上都是电化学对人类有益的一面,它还有不可忽视的另一面,材料的腐蚀从机理上讲大部分都是由于电化学原因而引起的。可以这样说,如果没有电化学科学的发展,人们对材料腐蚀的认识就不会像现在这样深入透彻。腐蚀科学与电化学科学相互影响、互相渗透,促使这两门科学获得更为迅速的发展。本篇旨在通过对材料的电化学腐蚀的介绍,使大家对材料的电化学有所了解。

第 1 章 材料电化学基础

1.1 材料电化学的基本概念

1.1.1 材料电化学电极系统和电极反应

要对电化学有所了解,首先就要知道什么是电极系统和电极反应,这是电化学体系必须包含的两个方面,也是电化学中最基础的内容。

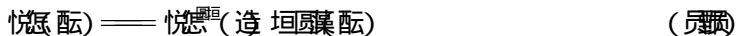
我们知道,能导电的物质叫导体,根据导体中的载流子的不同,可以将其分为两类。第一类导体是电子导体,它包括金属、石墨及半导体等,在电场的作用下定向移动的载流子是

电子或空穴,在导电过程中自身不发生化学变化。当温度升高时,由于导电物质内部质点的热运动加剧,阻碍自由电子的定向运动,因而电阻增大,导电能力下降。第二类导体是离子导体,在电场的作用下定向移动的载流子是离子,例如电解质溶液或熔融盐等,当温度升高时,由于溶液黏度降低,离子的运动加快,在水溶液中离子水化作用减弱,导电能力增加。为使电流能流过离子导体,需要将两个相连电子导体浸入到离子导体中,使两者直接接触,构成一个闭合的回路。当电流流过离子导体时,正负离子分别向两个电子导体移动,在电子导体中依靠电子的运动来导电,同时在离子导体与电子导体界面上出现电荷的转移,即发生氧化还原反应。

如果体系由两相——电子导体相和离子导体相——组成,且在两相接触的界面上发生电荷的转移,即发生物质的化学变化,那么这个系统就叫做电极系统。相应地,在电极系统中伴随两种导体之间的电荷转移而在两相界面上发生的化学反应,称为电极反应。

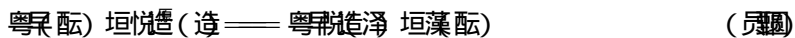
本章要讨论的电极系统只限于由金属和电解质溶液组成的系统。下面举几个电极反应的例子,它们代表不同种类的电极反应。

(员) 第一类电极由金属浸在含有该金属离子的溶液中构成。如金属铜浸在除了氧的悦源的水溶液中,电子导体是金属悦源,离子导体是悦源的水溶液,构成一个电极系统。当两相之间发生电荷转移时,也就是在悦源的水溶液的界面上,同时发生如下的物质变化



式中括号标注的是该物质所存在的相,藻表示电子。伴随着正电荷从电子导体相转移到离子导体相,在铜的表面上有铜原子失去两个电子而变成的溶液中的正二价的悦源离子,反应由左向右进行;伴随着正电荷从离子导体相转移到电子导体相,则发生相反的过程,此时反应由右向左进行。式(员员)所表示的就是一个电极反应。

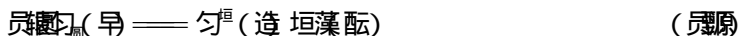
(圆) 第二类电极由金属表面覆盖一薄层该金属的难溶盐,然后浸入含有该难溶盐的负离子的溶液中构成,又称为难溶盐电极。比如一块表面附有粤藻晶体的银片浸入粤藻的水溶液中。在电子导体相粤藻与离子导体相粤藻之间有电荷转移时,会发生如下的电极反应:



摇摇(猿) 由惰性金属(如铂片)插入含有某种离子不同氧化态的溶液中构成。如将一块铂片插入到含有正铁离子云藻和亚铁离子云藻的水溶液中构成的电极系统,又称为氧化还原电极,所发生的电极反应为



摇摇(源) 由惰性金属表面吸附了气体(可以是分子、原子或离子),表面上与溶液间建立起电极体系,又称为气体电极。如将一块铂片浸在匀气氛下的匀溶液中,此时构成电极系统的是电子导体相匀和离子导体相匀的水溶液,电极反应如下



摇摇显然,以上源种具有代表性的电极反应都是可逆的,向右进行的是氧化反应,向左进行的是还原反应。

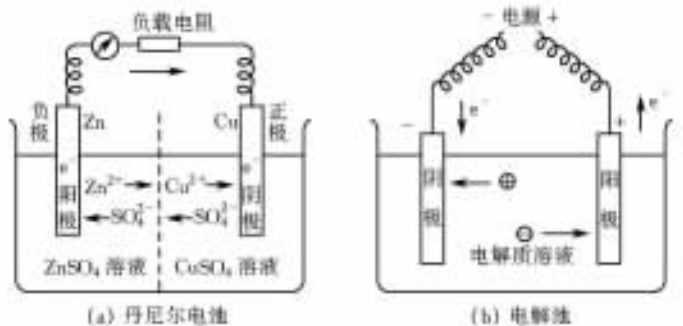
这里需要说明的是,在电化学文献中经常用到术语“电极”,但其含义根据实际场合的不同而有所差别:第一,在多数场合下,仅指组成电极系统的电子导体相。例如,我们经常遇到的“铂电极”“汞电极”“石墨电极”等提法就是这个含义。第二,在少数情况下,“电极”是指电极反应或整个电极系统,而不单指电子导体材料。例如,在电化学中经常使用的术语

“参比电极”指的就是某一特定的电极系统及相应的电极反应,而不仅仅指电子导体材料。

若用第一类导体连结两个电极并使电流在两极间通过,则构成外电路,这种装置就叫电池(精造)。若在外电路中并联一个有一定电压的外加电源,则将有电流从外加电源流入电池,使电池中发生化学变化,电能转为化学能,该电池就称为电解池(藻制)。若电池能自发地在两极上发生化学反应,而不需要外加电源就能产生电流,将化学能转为电能,则该电池就称为原电池(责)。在原电池或电解池中,将电位较低的极称为负极,把电位较高的极称为正极,电流总是由正极流向负极。另外,把在其表面上发生氧化反应的电极叫做阳极(禁),发生还原反应的电极叫做阴极(精)。所以在电解池中,与外电源正极相连的电极电位高,发生氧化反应,所以该电极是正极也是阳极;与外电源负极相连的电极电位较低,发生还原反应,所以该电极是负极也是阴极。而在原电池中,情况与前者不同。以丹尼尔电池为例,阳极发生氧化反应,但它输出多余的电子,电位较低,所以阳极也是负极,而阴极发生还原反应,它接受电子,电位较高,所以阴极是正极。这些关系可用表员和图员表示。

表员 电极名称和过程

电摇摇极	阳摇摇极	阴摇摇极
发生作用	氧化作用	还原作用
电极电位	电位高,正(垣)极 电位低,负(原)极	电位低,负(原)极 电位高,正(垣)极



图员 原电池和电解池

员 电化学腐蚀和腐蚀原电池

在前面提到过腐蚀这个概念。过去,一般把腐蚀定义为“金属从元素态转变为化合态的化学及电化学变化过程”。随着近代非金属材料的发展,越来越多的非金属材料作为工程材料被采用,从这个现实出发,许多腐蚀领域科学家和腐蚀学术机构主张把腐蚀的定义扩大到所有物质(包括金属和非金属)。相应地关于腐蚀的定义也修改为“物质的腐蚀是物质受环境介质的化学或电化学作用而被破坏的现象”。若这种物质是金属,则这种现象是金属腐蚀;若环境介质是非电解质,如汽油、苯、润滑油等,则可发生化学变化;若环境介质是电解质,如各种水溶液、固体电解质等,则可以发生电化学变化,这正是本章讨论的主要内容,也就是金属的电化学腐蚀,即金属由于电化学作用而遭到破坏的现象。

从化学角度看,电化学腐蚀是一种电解质中所包含的某种氧化剂使金属发生的氧化作用。例如,金属铁在酸中腐蚀,放出氢气。在这个过程中,酸溶液中的氢离子被还原成氢原

流的作用下,金属发生阳极溶解。根据法拉第定律,可以把单位时间、单位面积金属的电化学腐蚀量,即腐蚀速度与腐蚀电流密度联系起来。式(15.10)两边除以电极面积(S)和通电时间(t)可得到

$$v_{\text{腐}} = \frac{I_{\text{腐}}}{nF} \quad (15.11)$$

式中 $v_{\text{腐}}$ 表示腐蚀速度, $I_{\text{腐}}$ 是腐蚀电流密度。

也就是说,在电化学中,可以用电流密度来表示电化学腐蚀速度。这样就能用电化学仪器测得材料的腐蚀电流密度值,根据法拉第定律即可准确地计算金属的腐蚀速度。

15.2 原电池、表面电位和内电位

根据静电学,某一位置的电位 ϕ 是指把单位正电荷从无穷远处移到该处所做的电功,把电荷看成电量很小,没有大小的几何点,只考虑库仑力的作用,不考虑物质粒子间的化学作用所做的化学功。把这些概念用于电化学体系,由于化学作用的存在,问题变得较为复杂。因为携带单位电荷进入某一物质时,除了电学作用以外,必然还有化学作用。因此,单位电荷进入物质时实际所做的功是电学作用和化学作用的综合结果。我们只能测得电学作用得到的那部分功,而无法测量化学功,所以物质内某一点的内电位虽然有明确的物理意义,但却是不能测量的。内电位又称为加伐尼电位,它分为两部分——外电位(ψ)和表面电位(κ) (图 15.11)。外电位是把单位电荷从无穷远处的真空中移到距物体表面约 $10^{-8} \sim 10^{-7}$ cm 处(粤点)所做的电功,称之为外电位(伏打电位)。这一部分是可以测量的,因为此时化学作用的短程力尚未起作用。把单位电荷从表面的点通过界面移到物相(粤)内部,此时不可避免地要涉及化学作用,相(粤)内的分子由于受到的作用力是各向同性的,因此分子的排列是无序的,而表面原子由于受力的不均匀,引起分子的定向排列。当每个分子的正负中心不重合时,就形成一个偶极子,表面层中分子的这种定向排列就使表面层成为一层偶极子层,当一个单位电荷穿过这层由偶极子层组成的表面层所需做的电功称为物相(粤)的表面电位 κ 。虽然表面电位 κ 具有明确的物理意义,但人们无法测量它的数值,即 κ 的大小目前无法获悉,这也是内电位无法测量的原因。所以物相的内电位 ϕ 为二者之和,即 $\phi = \psi + \kappa$ 。

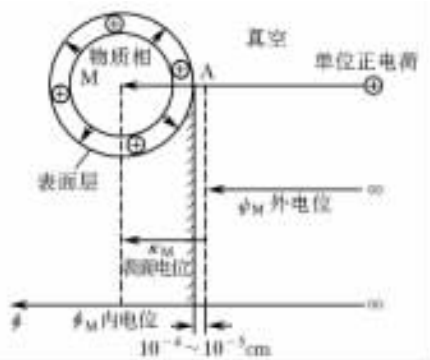


图 15.11 物质相的内电位、外电位、表面电位($\phi = \psi + \kappa$)

这里需要强调的是,在谈到相互接触的两相的相间电位差时(例如金属与电解质),应当注意内电位与外电位的区别,在电化学中通常所指的“电极与溶液”间的电位差是由带电质点从一相内部转入另一相内部的过程所做的功来度量,因此它应当是金属(电子导体相)的内电位与溶液(离子导体相)的内电位之差,称为电极系统的绝对电极电位。

如图 15.12 所示,金属相(粤)与与溶液相(粤)之间的内电位差为

$$\Delta\phi_{\text{粤粤}} = \psi_{\text{粤}} - \psi_{\text{粤}} + \kappa_{\text{粤}} - \kappa_{\text{粤}} = \Delta\psi_{\text{粤粤}} + \Delta\kappa_{\text{粤粤}} \quad (15.12)$$

式中 $\Delta\psi_{\text{粤粤}}$ 为两相的外电位之差,原则上它是可以测量的。 $\Delta\kappa_{\text{粤粤}}$ 为两相的表面电位之差,如前所述,由于其涉及化学作用,故不能测量。

粤粤两相的内电位之差虽不能直接测量,但是如果一个电池的两个终端相(即电极)是

相同的物质,它们的物理状态和化学状态相同,所以它们的表面电位也相同,则直接测量的两终端相的外电位差也就等于它的内电位差。

在表示原电池的电动势时,应当采用正确断路的原电池。所谓正确断路,是指电池的两个终端相的化学性质和物理性质彼此相同(同一金属),但其内部两点的电位不一定相同。例如以铜和锌作为电池的两个极,必须在锌电极上连接一块铜,或在铜电极上连接一块锌,也可以在铜和锌上同时都连接第三种金属(如铝),才能构成正确的断路原电池。如图 5-10 所示,第三种金属均为 铂,其电动势可以表示为

$$E = \Delta\phi_{Pt-Zn} + \Delta\phi_{Zn^{2+}/Zn} + \Delta\phi_{Cu^{2+}/Cu} + \Delta\phi_{Cu-Pt} \quad (5-10)$$

因为

$$\Delta\phi_{Pt-Zn} = -\Delta\phi_{Zn-Pt}$$

所以

$$E = \Delta\phi_{Zn^{2+}/Zn} + \Delta\phi_{Cu^{2+}/Cu} + \Delta\phi_{Cu-Pt} - \Delta\phi_{Zn-Pt} \quad (5-11)$$

其中 $\Delta\phi_{Zn^{2+}/Zn}$ 为两种溶液的扩散电位或接界电位,它可以不存在(如果体系只有一种溶液),或人为降低到最小的程度(如果存在两种溶液,用盐桥),因而可以将其略去。这样,电动势就成为三项内电位的总和

$$E = \Delta\phi_{Cu^{2+}/Cu} + \Delta\phi_{Zn^{2+}/Zn} + \Delta\phi_{Cu-Pt} \quad (5-12)$$

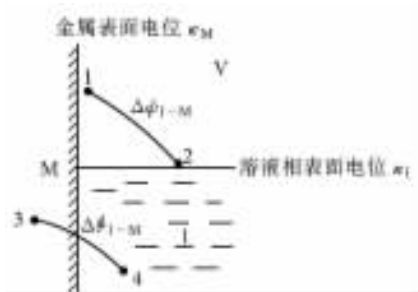


图 5-9 铂电极体系的内电位差与外电位差
铂—金属相, 1—溶液相, 2—真空相

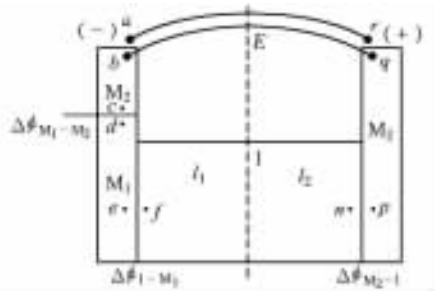


图 5-10 原电池的电动势

5.1 电化学体系的热力学性质

5.1.1 电化学位和电化学体系的平衡条件

如前所述,当我们将带电粒子加入到相 中时,需要做两种功:一种是克服带电粒子同相 的化学作用而做的化学功,一种是克服带电粒子所带电荷与相 的电作用而做的电功。例如,将 带电粒子 移到物体相 内部(相 可以被看做一个带电的金属球,所带正电荷全部集中于金属球体表面),一方面需做的化学功就是在相 中的化学位 $\mu_{(相)}$,另一方面需做的电功则是 离子所带电量与相 的内电位 $\phi_{(相)}$ 的乘积,这两个功之和即为该过程涉及的能量变化,我们称之为物体相 的电化学位 $\bar{\mu}$ 。

$$\bar{\mu}_{(相)} = \mu_{(相)} + z\phi_{(相)} \quad (5-13)$$

式中 z ——阿伏加德罗常数;