



OHM 大学理工系列

电 化 学

〔日〕小久见善八 编著
郭成言 译
王风华 校

科学出版社 OHM社

2002

图字 :01-2002-0305 号

Original Japanese edition

Shinsedai Kougaku Series

Denki Kagaku

Edited by Zenpachi Ogumi

Copyright © 2000 by Zenpachi Ogumi

Published by Ohmsha, Ltd.

This Chinese language edition is co-published by Ohmsha, Ltd. and Science Press

Copyright © 2002

All rights reserved

本书中文版版权为科学出版社和 OHM 社所共有

新世代工学シリーズ

電気化学

小久見善八 オーム社 2000 第1版 第1刷

图书在版编目(CIP)数据

电化学/(日)小久见善八编著;郭成言译. —北京:科学出版社,2002.2

ISBN 7-03-010064-6

I .电… II .①小…②郭… III .电化学-教材 IV .0646

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2002)第 005244 号

北京东方科龙图文有限公司 制作

<http://www.okbook.com.cn>

科学出版社 OHM社 出版

北京东黄城根北街 16 号 邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

中国科学院印刷厂 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

2002 年 2 月第 一 版 开本: B5

2002 年 2 月第一次印刷 印张: 11 3/4

印数: 1—5 000 字数: 166 000

定 价: 23.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换(新欣))

丛书序

主编 樱井良文

现在,很多大学正在进行院系调整以及学科、专业的重组,以研究生培养为重点,引入学期制,采用新的课程体系授课,特别是由于学期制教学计划的引入,使得原来分册编写的教材很难在一个学期的教学中消化。因此,各学校对“易教”、“易学”教材的需求越来越迫切。

本系列是面向通信、信息,电子、材料,电力、能源,以及系统、控制等多学科领域的新型教学参考系列。系列中的各册均由活跃在相应学科领域第一线的教授任主编,由年轻有为的学者执笔,内容丰富、精炼,有利于对学科基础的理解。设计版面时着意为学生留出了写笔记的空间,是一种可以兼作笔记,风格别致的教学参考书。

希望肩负新世纪工程技术领域发展重任的青年读者们,通过本教程系列的学习,建立扎实的学科基础,在实践中充分发挥自己的应用能力。

OHM 大学理工系列编辑委员会

主 编

樱井良文 大阪大学名誉教授

副主编

西川祐一 大阪工业大学校长
京都大学名誉教授

编委(按姓氏笔画顺序)

广濑全孝	广岛大学教授	井口征士	大阪大学教授
木村磐根	大阪工业大学教授 京都大学名誉教授	仁田旦三	东京大学教授
白井良明	大阪大学教授	西原浩	大阪大学教授
池田克夫	京都大学教授	滨川圭弘	立命馆大学教授 大阪大学名誉教授

前 言

电池、燃料电池作为一种清洁、高效的电化学能源转换、贮存系统,作为一种解决现代文明面临的环境和能源问题的有效方法,正在倍受人们的关注。例如,首先在日本实用化的混合型汽车和仅用电池驱动的电动汽车,几乎完全仰仗高性能蓄电池的开发、应用。其次,世界各国竞争激烈的汽车驱动用实用型燃料电池,作为代替火力发电的技术储备用的燃料电池等等,都是以电化学反应为核心的装置。另一方面,在用来制造氢气和氧气的水电解法中众所周知的电解,还被用于制造氢氧化钠和氯气、提炼纯铝,已经成为材料生产的基础产业。用来制作半导体印制电路的电镀铜、镍、金等,也是电解技术的一个分支。还有,利用氧化钛的光电化学反应进行环境净化等,也是电化学的重要领域。

在有关电化学的教科书中,法拉第、伏特、能斯特等在物理化学的开创时期做过大量基础性工作的伟大科学家的名字频繁出现。由此可知,电化学是非常古老的物理化学的一个分支领域。但是,现在的电化学不仅用在电池和燃料电池、功能性电镀等高新技术领域,而且,就像在物理、有机化学中经常见到的、用电位扫描法确定氧化还原电位等那样,它还在许多前沿技术领域承担着重任。

也有人认为,电解技术是在 1800 年伏特发明了叫做电池的电源不久后才开始应用的技术,但镀覆技术从公元前就开始使用了,比出现电的概念要早得多。

电池和电解,是电极与反应物之间的电子交换扮演主要角色的一连串电化学反应。伴随着电子交换,通常会连续发生化学键的断开和生成。因为电子交换的对象是叫做“电极”的固体,其反应就与在液体中进行的普通化学反应稍有差异。本书力图使读者充分理解在液固界面上进行的电化学反应的特征、反应的场所、反应的速度等基础知识。在此基础上,理解使用电化学反应的电池、燃料电池、电解合成、光电化学、表面改性的原理和特点。

本书以电力和能源专业的大学本科或专科的高年级学生为对象,力图尽可能简单明了地阐述电化学领域的基础知识。考虑到

学校一学期的课程教学为 13 周左右,本书由 12 章组成,目标是一周消化一章。每章后面附有练习题,以帮助理解本章内容。第 1 章到第 5 章介绍化学的基础知识,为便于充分理解力图写得通俗易懂。第 6 章到第 12 章,选取了倍受关注的实际内容,也介绍了一些高新技术。因此,涉及了若干专业知识,但跳过某些章节,对整体知识的理解也无大碍。

电化学是一门古老的学科,相信今后也将或明或暗地活跃在广阔的领域之中。如果读者通过本书的学习能够获得哪怕是一点点新的知识,作者们将感到不胜荣幸。

最后,在本书出版之际,谨对给予大力协助的 OHM 社的各位,致以衷心的感谢。

小久见善八

目 录

第 1 章	电化学系统的原理	1
1.1	氧化、还原反应及其装置	1
1.2	电极的原理和电化学反应的特征	3
1.3	电势的意义	4
1.4	电池和电解的作用	6
1.5	电解质溶液	7
1.5.1	电离与水合	8
1.5.2	离子淌度与电导	8
1.5.3	离子活度	10
1.6	界面现象与电化学的关系	10
	练习题	12
第 2 章	法拉第定律与量的关系	13
2.1	电解时的电流方向	13
2.2	电极与电解液之间的电流转换及其 反应式	15
2.3	电池工作时的电流方向与反应式	17
2.4	电解与法拉第定律	18
	练习题	21
第 3 章	电极电势与电池的电动势	23
3.1	电极与电势	23
3.2	可逆电池与电极电势的意义	24
3.3	电极电势与吉布斯自由能的关系	27
3.4	电池电动势的测定方法	28
	练习题	31
第 4 章	与离子导体接界的界面	33
4.1	双电层的定义	33

4.2	界面上的电荷分离	35
4.3	绝缘体的双电层	37
4.3.1	电势差滴定	38
4.3.2	电 泳	39
4.3.3	流动电势	41
4.4	关于表面传导的注意事项	42
	练习题	42
第 5 章	电极反应速度	43
5.1	反应速度的计算方法	43
5.2	电极反应的步骤	44
5.3	电荷转移步骤的反应速度	45
5.4	液相传质步骤的反应速度	49
5.5	氢电极反应与电极材料	52
5.6	欧姆损失对电极电势测定的影响	53
	练习题	54
第 6 章	光与电化学的关系	55
6.1	光的性质与光化学反应	55
6.2	在半导体中光的吸收与电子的行为	58
6.3	光照射半导体电极与太阳能电池	62
6.4	半导体的光催化反应及其应用	65
	练习题	66
第 7 章	一次电池	69
7.1	原电池的电极反应与电动势	69
7.2	电池的种类与电池性能的评价	71
7.3	一次电池的放电反应与电池的特征和用途	75
7.3.1	锰干电池	75
7.3.2	碱性锰干电池	77
7.3.3	氧化银电池	78
7.3.4	空气电池	80
7.3.5	锂电池	81
	练习题	85

第 8 章 二次电池	87
8.1 二次电池概述	87
8.2 充电电能与放电电能的关系	90
8.3 二次电池中的反应	92
8.4 铅蓄电池	95
8.5 密闭的碱性蓄电池	97
8.5.1 镍-镉二次电池	97
8.5.2 氧化银-锌二次电池	98
8.5.3 镍-氢二次电池	99
8.6 能量密度高的锂电池	100
8.7 在能量运输、贮存领域中的新型电池	102
8.7.1 在高温下工作的电池	102
8.7.2 活性物质外置的电池	104
练习题	105
第 9 章 燃料电池的结构	107
9.1 燃料电池与电能	107
9.2 燃料电池发电的特征	111
9.3 常温型燃料电池	111
9.3.1 碱性电解质型燃料电池	112
9.3.2 磷酸电解质型燃料电池	112
9.3.3 固体高分子型燃料电池	113
9.4 高温型燃料电池	114
9.4.1 熔融碳酸盐电解质型燃料电池	114
9.4.2 固体氧化物电解质型燃料电池	115
练习题	117
第 10 章 物质的电解合成	119
10.1 电化学过程的特征	119
10.2 水溶液电解的反应式与水电解法	121
10.2.1 水电解	121
10.2.2 碱性水电解	122
10.2.3 固体高分子膜水电解与高温水蒸气水电解	125
10.3 食盐电解	126

10.3.1	水银法食盐电解	127
10.3.2	隔膜法食盐电解	128
10.3.3	离子交换膜法食盐电解	129
10.4	熔融盐电解	131
	练习题	132
第 11 章	有机化合物的电极反应	135
11.1	有机电极反应的种类	135
11.1.1	按反应类型分类(氧化反应与还原反应)	135
11.1.2	按反应方式分类(直接反应与间接反应)	135
11.1.3	按通电方法分类(恒电流电极反应与恒电势电极反应)	137
11.2	有机电极反应的过程	137
11.3	有机电极反应的实例	138
11.3.1	使用的装置(单槽式反应容器和双槽式反应容器)	138
11.3.2	使用的溶剂、电解质和电极	139
11.4	有机化合物的合成	140
11.4.1	利用电极氧化反应的有机合成反应	140
11.4.2	利用电极还原反应的有机合成反应	141
11.4.3	利用间接电极反应的有机合成反应	142
	练习题	144
第 12 章	表面改性	147
12.1	镀覆的目的与金属的性质	147
12.2	镀覆的目的与标准电极电势	150
12.3	电镀与化学镀	152
12.3.1	电 镀	152
12.3.2	化学镀	154
12.4	镀覆技术在电子产业中的应用	156

12.4.1 印制电路板的制作	156
12.4.2 大规模集成电路的配线制作 ...	157
练习题	159
练习题简答	161
参考文献	171

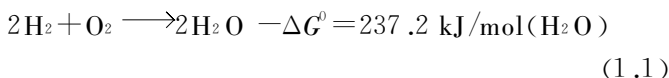
第 1 章

电化学系统的原理

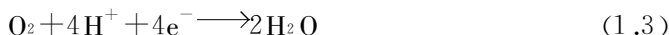
电化学反应包含电极与反应物质之间的电子交换过程。虽然在普通化学反应中也有的有电子转移,但在电极成为电子交换的对象这一点上,电化学反应与普通化学反应不同。为了进行电化学反应,还需要一些“装置”。本章介绍电化学反应的特征、电化学体系的构成,以及电化学反应的装置。

1.1 氧化、还原反应及其装置

氢气和氧气混合点火将发生爆炸性反应。这是因为在生成水的同时放出大量的热的缘故。其反应式如下:



如果稍微仔细分析,反应过程可分成如下两步:



氢放出电子后变成质子,即氢被氧化。另一方面,氧接受电子与质子反应生成水,即氧被还原。氧化反应与还原反应同时急剧地进行。

若使上述的氢的反应和氧的反应各自在控制下进行。那么,以电子为中介,就能使反应式(1.2)和式(1.3)中的反应各自进行。为使电子成为中介,应当使用金属之类的导电物质。也就是使反应式(1.2)中的氢在氧化反应时放出的电子进入金属,再让电子参与反应式(1.3)中的氧的还原反应。

如图 1.1 所示,用导线连接两个铂网,放入盛满硫酸溶液($0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$)的玻璃容器中,分别向铂网外的气罩中通入氢气和氧气。于是,在左侧的气罩中氢被氧化,反应式(1.2)所示反

应产生的电子进入左侧的铂网,再通过外回路到达右侧气罩中的铂网,进行反应式(1.3)所示反应,氧被还原。结果,反应式(1.1)所示总反应得以完成。

质子的原形

质子在水中不能单独存在,常常被水合。质子究竟被几个水(分子)包围,将因条件而异。一般质子被4个水包围变成 H_9O_4^+ 或被6个水包围成为 $\text{H}_{13}\text{O}_6^+$ 。通常用 H_3O^+ 表示水合质子。在水溶液中,其他阳离子也被水合。离子的价位与离子的尺寸之间的比值越大,水合强度越高,水合数也越大。即,价位高、尺寸小的离子容易被水合。 H^+ 非常小,容易被水合。碱金属离子中,按 $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+$ 的顺序水合数减小。二价、三价的阳离子也符合同样规律。与阳离子相比,阴离子的半径相对较大,因此除了 F^- 以外很少发生水合。

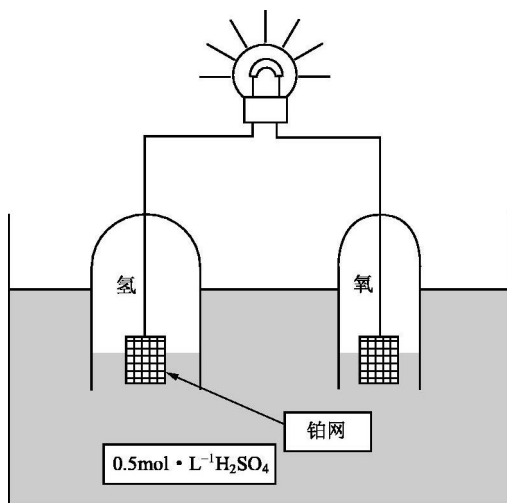


图 1.1 氢气和氧气的电化学反应

如果使氢气和氧气混合使其反应,会放出大量的热。然而,如图 1.1 所示,让电子通过外回路移动,氧化反应和还原反应分别在各自的场所进行时,已经看不到大量热的放出。取而代之的是,在外回路中装上灯泡,灯泡会被点亮;接上电阻丝,电阻丝会放出热

量。外回路中的电子流动,便是可以利用的电能。即在反应式(1.1)的反应中放出的自由能转换成电能。这样的反应称为**电化学氧化和电化学还原**。

图 1.1 中的反应就是燃料电池的反应。

1.2 电极的原理和电化学反应的特征

如图 1.1 中的铂网那样,可以接受电子或放出电子成为中介的导电物质叫做**电极**(electrode)。因为氧化反应和还原反应是各自分别进行的,所以需要两个电极。例如,如果只进行氢的氧化反应,电子将进入铂网。若铂网再接受一些带负电荷的电子,就会发生电子积蓄,铂网也将带很大的负电荷,必将排斥带负电荷的电子,不能继续接受电子。积蓄在铂电极中的电子,必然通过导线移向另一方的铂电极,并且必须在那里消耗掉。另一方的铂电极必然发生还原反应。

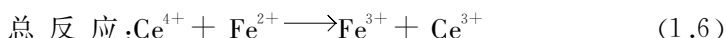
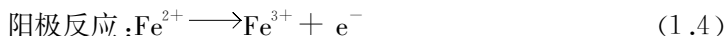
进行氧化反应的电极称为**阳极**,进行还原反应的电极称为**阴极**。阳极是接受电子的电极,阴极是供给电子的电极,用来表示反应的方向。电池的正极和负极是电池特有的叫法,以电势(如后所述)的高、低为基准。与电源中电压高的一侧为正的定義相同。

在图 1.1 中,铂电极仅是电子的接受体和供给体,与反应无关。承担这种任务的电极,一定要在反应条件下本身不参加反应。例如,在图 1.1 中,用铜做电极时会发生什么?在氧电极一侧,铜和氧反应变成铜离子进入溶液。另一方面,在氢电极一侧,铜不活泼,不溶解。作为氢气被氧化的电极,能够使用铂和铜(用铜做电极时,在氢用光了的情况下也可能被氧化)。

下面,比较一下氢被氧化一侧的电极使用铂和铜时的情况。用铂做电极时,反应式(1.2)的反应顺利地進行,总反应[反应式(1.1)]也顺利地進行。在反应式(1.2)的反应中,铂和铜的化学活性是不同的(详见第 5 章)。虽说电极与反应无关,实际在发生电子交换反应的难易程度上是有差别的。铂能够促进反应式(1.2)和(1.3)的反应,即催化作用强。这种催化作用称为**电化学催化作用**。将铂之类催化作用强的材料(**电极催化剂**)添加到稳定的材料中,可以制成**催化电极**。

除了上述铂电极那样的电极之外,还有参与反应的电极。例

如,如图 1.2 所示,把金属镍板浸入硫酸铜溶液中,以金属铜板作为另一个电极。接上电源,铜为正极,镍为负极。通电后,铜被氧化变成铜离子,铜离子在镍板上被还原,即镍板被镀上铜。铜作为阳极持续氧化溶解,镍作为阴极在其表面不断析出铜。当然,在镍电极上析出铜以后,镍电极已经显示铜的性质。氧化与还原必定成对发生。如果把铁的氧化还原反应和铈的氧化还原反应组合起来,就成了众所周知的氧化还原滴定体系:



这类多价金属离子的氧化还原体系也归入电化学中,是均匀体系的电化学反应。

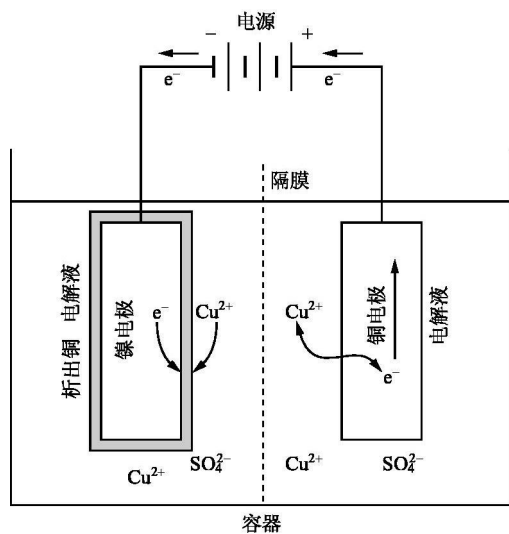


图 1.2 在硫酸铜水溶液中镀铜

1.3 电势的意义

势能高的电极是正极,势能低的电极是负极。带电粒子感受到的势能的高低叫做电势。如 1.2 节所述的图 1.1 中,在切断连接两个电极的外回路(开路状态)的状态下,电子必定进入左侧的电极。左侧的铂电极积蓄电子而变负,到一定程度后电子将不再

进入。为使反应继续进行,必须用导线接通两个电极。

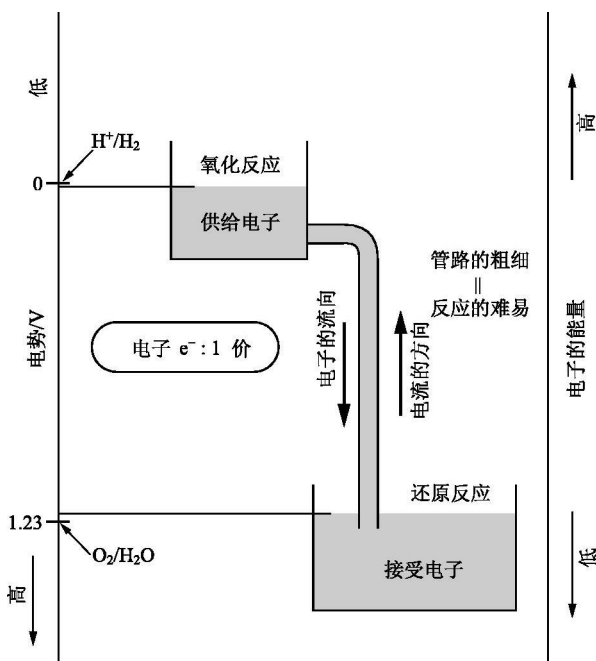


图 1.3 考虑电势的思路(示意图)

图 1.3 是这种情况的示意图。即氢的电子处于高能量状态,而氧处于容易接受电子的状态。图中,容易放出电子的氢在上方,成为电子的供给源,氧成为电子的接受体。如果纵轴表示电子的势能,氢电子的势能高,氧电子的势能低。众所周知,电势的高低用伏[特]表示(V)。电势“高”和“低”的基准是什么?正如海平面为地上高度的基准一样,某种基准都是经过协商才被确定的。公认的电势基准,是标准状态下(参与反应的所有物质的活度均为 1)氢的氧化还原电势,表示为 $E_{(\text{H}^+/\text{H}_2)}^0 = 0$ 。

在图 1.3 中,电势上低下高,与通常的表示方法相反。这是由于电子带负电,电势低而能量高,是为了便于理解。

若把电势不同的两个氧化、还原体系组合起来,就产生电压。哪一个是正极,由组合的氧化还原体系的电势决定。电势的高、低是相对的。电势高的体系氧化能力强,电势低的体系还原能力强。还往往把电势高说成电势贵(noble),把电势低说成电势贱(less-noble)。

1.4 电池和电解的作用

从对图 1.1 和图 1.2 的分析可知,电极一旦积蓄了电子,电化学反应就停止。下面注意两个电极之间。如果图 1.1 的反应进行,左侧电极附近积蓄 H^+ ,于是反应式(1.2)的反应不再进行。另一方面,右侧电极附近 H^+ 贫乏,因此反应式(1.3)的反应停止。如果看两个电极间的电解液,左侧带正电,右侧带负电。

若出现这种状态,则 H^+ 将从左向右移动, HSO_4^- 或 SO_4^{2-} 会从右向左移动,以消解电荷的偏聚。即离子运送电荷,产生电流。为使电化学系统进行反应,必须形成连接电子流和离子流的闭合回路。可以说,电化学反应(也叫电极反应)是在电子导体与离子导体之间,电子和离子交替变成电荷的载体的情况下进行的。

由图 1.1 可知,在电化学系统中,有氧化剂和还原剂参与反应。假如它们直接接触发生了化学反应,电化学反应将不再进行。因此,必须设置隔膜,使阳极一侧的反应物与阴极一侧的反应物互不接触。隔膜必须隔断反应物,只让离子迅速通过。这类隔膜,通常采用多微孔型高分子膜或离子交换膜。

如图 1.4 所示,电化学系统由作为阳极和阴极的电极 1 和电极 2、离子导体(多数用电解质水溶液)、隔膜、容器,以及通过外电源或负载连接两个电极的导体组成。

图 1.2 中的镀铜,是由电源向系统供电获得有用的物质,是电解。另一方面,在图 1.1 的氢和氧的体系中,在氢气与氧气反应生成水时,可以得到电力,因此是电池(此反应是燃料电池的反应)。综上所述,如图 1.5 所示,在电化学系统中,以投入电力获得附加值高的生成物为目的的是**电解**;通过反应物反应得到电力的是**电池**。

为使电化学系统中的反应顺利进行,要求:①电极与反应物之间的电子交换顺利地进行(即如在第 5 章说明的,极化要小);②电子导体或离子导体中的电子或离子通畅地移动;③欧姆损失小。此外,还需要反应物迅速到达进行反应的电极表面(物质输送要快)。

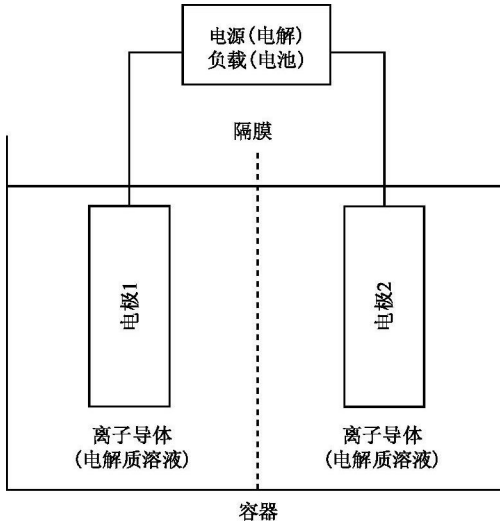


图 1.4 电化学系统的组成

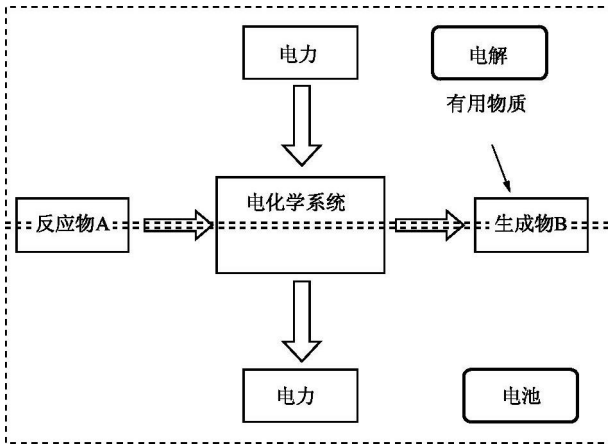


图 1.5 电化学系统——电池和电解

投入电力获得有用的生成物 B 时: 电解
 反应物 A 通过反应变成生成物 B 时可以得到电力: 电池

1.5 电解质溶液

在电化学系统的组成要素中, 电极将在后面作详细介绍, 本节简单介绍电解质水溶液, 它是进行电极反应的电极/电解质界面的

重要组成部分。

1.5.1 电离与水合

电解质包括硫酸等强酸、醋酸等弱酸、氢氧化钠之类强碱、氨水之类弱碱以及由它们组合生成的盐。如果电解质溶解于水,将发生电离。例如,在 NaCl 水溶液中,固态时存在的 Na—Cl 离子键断开,形成 Na^+ 和 Cl^- 离子,作为溶剂的水吸附在其周围,发生水合并稳定存在。即在水中,以水合状态存在比以固体状态存在所需要的能量更低。强酸、强碱及其盐几乎均可电离,弱酸、弱碱及其盐只有少数电离。

电解质溶解时,电离的程度、变成离子的比例,可以用**电离度** α 表示。电离度除了与电解质本身性质有关之外,还受溶剂的性质很大的影响。在介电常数高的溶剂中,盐容易电离。当浓度为 c 的电解质 MA 溶解时,各自的离子浓度用电离度表示如下(为了简化,离子用 M^+ 、 A^- 表示):



$$[\text{M}^+] = [\text{A}^-] = \alpha c \quad (1.8)$$

$$[\text{MA}] = (1 - \alpha) c \quad (1.9)$$

反应式(1.7)所示电离平衡还可写成

$$K = [\text{M}^+][\text{A}^-]/[\text{MA}] = \alpha^2 c / (1 - \alpha) \quad (1.10)$$

电离容易、 α 接近 1 的电解质,叫做**强电解质**;电离困难、 $\alpha \ll 1$ 的电解质,叫做**弱电解质**。

1.5.2 离子淌度与电导

因为离子带电,一旦被放置在电场中,就会受力移动,产生电流。离子移动的难易程度,与离子进行分子运动的难易程度有关。在电解质溶液中加入电场的情况下,可以用**淌度**(mobility,用 u 表示)表示离子移动的难易程度。

离子电导的难易程度叫做**电导率**(为了避免与热导率混淆,因此不用电率和传导率等词)。通常用**摩尔电导率**(molar electric conductivity)表示电导率,用 $\Lambda(\text{S} \cdot \text{cm}^2/\text{mol})$ 表示。摩尔电导,有时也叫当量电导,是在 1cm 的间隔中(截面积因浓度而异)充满 1mol 的电解质溶液时的电导率 $\kappa(\text{S}/\text{cm})$ 。设电解质浓度为 c^* (mol/cm^3),有

$$\Lambda = \kappa / c^* \quad (1.11)$$

如果电解质溶液用摩尔浓度 $c(\text{mol}/\text{dm}^3)$, 则变成

$$\Lambda = 1000\kappa/c \quad (1.12)$$

由于电离度取决于浓度, 加上后述的离子相互作用, 摩尔电导率与浓度密切相关(参见图 1.6)。将用外推法求出的浓度为 0 时的电导率值, 称为无限稀释的摩尔电导率, 用 Λ_0 表示。电导率的值与离子淌度有直接关系。科尔劳希(Kohlrausch)把图 1.6 所示的摩尔电导率与浓度的关系用下式(在低浓度范围内成立)表述:

$$\Lambda = \Lambda_0 - Ac \quad (1.13)$$

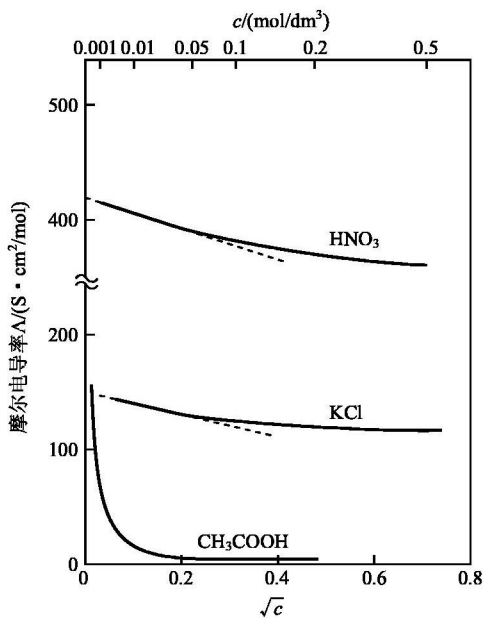


图 1.6 电解质溶液的摩尔电导率与浓度的关系

阳离子和阴离子在电场中各自独立移动, 叫做克劳修斯离子独立移动定律。但应当注意, 无论在溶液中任何地方(分子级尺度除外), 阳离子与阴离子的电荷之和都为零, 保持电中性。因为溶液中存在多种离子, 有电流流过时, 在电流中特定离子承担的比例称为离子迁移数。离子迁移数 T_i 表征如下:

$$T_i = u_i / \sum_i u_i = \lambda_i / \sum_i \Lambda_i \quad (1.14)$$

其中, u 为淌度; λ 为各种离子的电导率。

1.5.3 离子活度

电解质电离后,生成带正、负电荷的阳离子和阴离子。阳离子和阴离子与水分子水合。在浓度极低的稀溶液中,阳离子和阴离子之间相距甚远,不发生相互作用。但是浓度稍高,离子之间相互接近,开始产生相互作用。即其他离子分布在中心离子周围。像这样的在中心离子周围形成的离子分布,称为**离子氛**。

由于周围离子的静电作用,阳离子和阴离子的活动受到束缚。与没有相互作用的情况比,离子的活性降低。设质量摩尔浓度为 m ,这时的化学势表示为

$$\mu = \mu^0 + RT \ln \alpha \quad (1.15)$$

式中, α 称为**活度**,与质量摩尔浓度 m 有如下关系:

$$\alpha = \gamma m \quad (1.16)$$

其中, γ 叫做活度系数。对于体积摩尔浓度 c ,也有同样的活度系数,但多半用 f 表示。

$$\alpha = fc \quad (1.17)$$

阳离子和阴离子的活度系数分别用 γ^+ 、 γ^- 表示。 γ^+ 、 γ^- 是不能分别求出的,用平均活度系数 γ_{\pm} 表示。在 1-1 价电解质溶液中, γ_{\pm} 与 γ^+ 、 γ^- 有如下关系:

$$(\gamma_{\pm})^2 = \gamma^+ \times \gamma^- \quad (1.18)$$

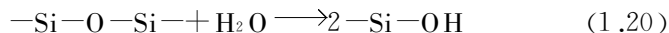
德拜(Debye)和休克(Hückel)研究了离子相互作用,在浓度较低 ($10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 以下)时,活度系数可以用下式表示:

$$\lg \gamma_{\pm} = A |z^+ z^-| I^{1/2} \quad (1.19)$$

其中, I 是**离子强度**; A 是常数,在 25°C 的水溶液中 $A = 0.5091$ 。此公式叫做德拜-休克极限方程式。

1.6 界面现象与电化学的关系

石英由 SiO_2 组成,如果将其浸在水溶液中,如图 1.7 所示,其表面的一 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键就与水反应,形成 SiOH 基:



与其接触的水溶液的 pH 值高时(碱性), $-\text{SiOH}$ 发生如下反应:

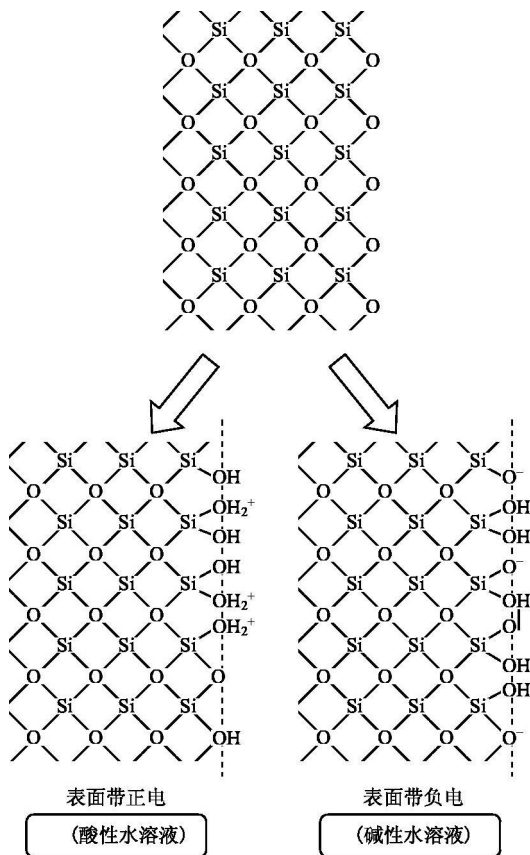


图 1.7 将石英浸在水溶液中时的表面



与其接触的水溶液的 pH 值低时(酸性),发生如下反应:



例如,把石英颗粒浸在 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液中,负电荷必然积蓄在石英表面。如图 1.18 所示,表面的负电荷将正电荷吸引到表面附近。因此,电极带电,吸引溶液中的离子,形成了类似电容器的形态。此形态的电荷分布叫做双电层。在含有电解质的溶液与固体接触时,几乎都生成双电层。

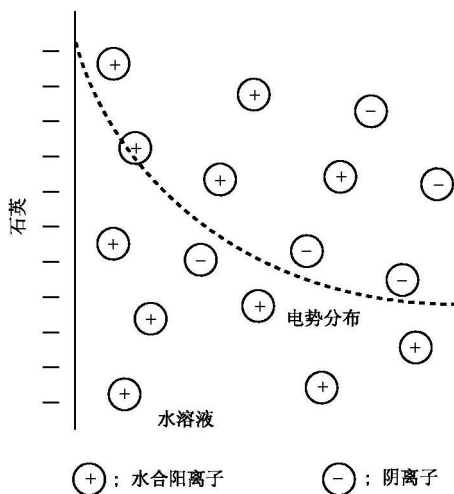


图 1.8 带负电的石英与水溶液界面的双电层

练习题

1. 试指出组成电化学系统的各要素。
2. 试说明阳极与阴极的作用以及在其表面进行的反应。
3. 试说明电解质溶液的离子导电性。
4. 试说明活度系数。
5. 用镍板做阳极和阴极,电解 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$ 氢氧化钾水溶液。试画出反应装置图。
6. 试说明摩尔电导率和无限稀释的摩尔电导率。

第 2 章

法拉第定律与量的关系

通过本章需要理解的是,当电解或者化学电池(以下简化为电池)工作时,不仅在外回路的导线中有电流,在插有电极的电解质溶液(通常称为电解液)中也有电流。还需要理解的是,当有电流流动时,在电极表面上发生的化学变化与流过的电量成正比。

2.1 电解时的电流方向

电解时,必须将两个电极互不接触地插入电解质溶液(以下简称电解液),接上直流电源并通电,如图2.1所示。像电极与电解

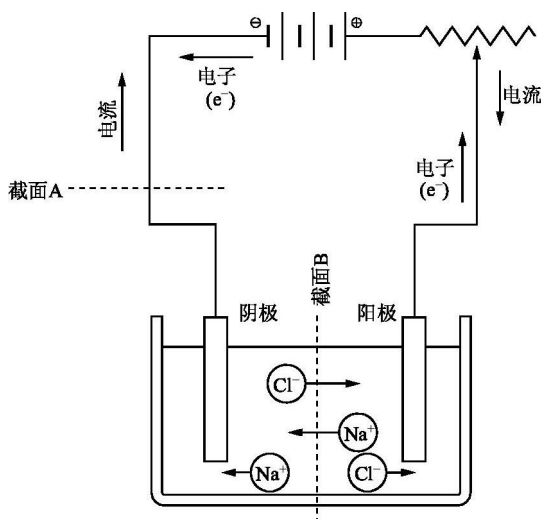


图 2.1 在氯化钠水溶液进行电解时,电流的流向和电荷的流向
单位时间内通过导线截面 A 的电子电量,等于单位时间内
过电解液截面 B 的 Na^+ 和 Cl^- 离子电量之和

液那样不同物质的交界处,叫做**界面**。电极与电解液的交界处,叫做**电极界面**。

在金属导体中,通过电子的移动输送电流。在电解质溶液中,通过离子的移动输送电流。在溶剂中加入可以溶解并电离成离子的物质(叫做电解质),即可制成电解液。溶剂本身具有电绝缘性,电流不能通过。水是常用的溶剂,蒸馏水的电阻率为 $2.3 \times 10^7 \Omega \cdot \text{m}$ 。

在表 2.1 中,给出了几种电解液的**电导率**。电导率的倒数是**电阻率**。如表所示,电解质的浓度越高,电解液的电导率越大。但是,即使浓度相同,电导率的值也因电解质的种类而异。

表 2.1 在 25°C 时电解质水溶液的电导率 / ($\Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$)

电解质	浓度 / ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) ¹⁾			
	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}	1
KCl	0.014 7	0.141	1.29	11.19
NaCl	0.012 4	0.118	1.067	8.58
H ₂ SO ₄	0.080 0	0.672 8	5.016	
Na ₂ SO ₄	0.024 84	0.223 2	1.802	9.38
NaOH	0.024 4	0.238	2.215	14.4

1) 1 mol 是等于物质的原子量或分子量的以克为单位的质量,如果将 1 mol 的电解质溶于 1 dm³ (1L) 的溶剂,可制成 1 mol/dm³ 的溶液。

电子带有负电荷,一个电子的电量是 $-1.60 \times 10^{-19} \text{C}$ 。另一方面,在氯化钠(NaCl)溶液中,一价的阳离子(Na^+)与一价的阴离子(Cl^-)等量存在。因为一个钠离子是由中性的钠原子放出一个电子形成的,所以一个钠离子的电量与一个电子的电量绝对值相同,但带正电荷。即一个钠离子带有 $1.60 \times 10^{-19} \text{C}$ 的电量。相反,一个氯离子是在氯原子中添加一个电子形成的,带有与电子相同的电量,为 $-1.60 \times 10^{-19} \text{C}$ 。如果用硫酸钠作电解质,以两个 Na^+ 和一个 SO_4^{2-} 的比例电离。 SO_4^{2-} 离子带有两倍 Cl^- 离子的电量。

电流流动时必须形成闭合回路。如图 2.1 所示,进行电解时,电流从外电源的正极流出,通过与其连接的电极(叫做**阳极**),经过电解液通过与外电源的负极连接的电极(叫做**阴极**),返回外电源的负极。但是,电子带有负电荷,因此电子的流向与电流的流向相

反,从外电源的负极流向阴极,经过阳极返回外电源的正极。这时,在电解液中,并非是电子直接移动。

如上所述,电解液的溶剂电导率小,电子难以流动。因为离子是带电物质,在电解液中通过离子输送电荷。即电解液中的阳离子向阴极移动,阴离子向阳极移动。阴极是阴离子移出的电极,并因此而命名。同样,阳极是阳离子移出的电极,也因此而得名。在电解时,也常把与外电源正端相连的电极叫做阳极,把与负端相连的电极叫做阴极。

但是,本书按照国际标准定义阳极(anode)和阴极(cathode)。在通电时,单位时间内流过外回路导线截面 A 的电子电量等于单位时间内流过电解液截面 B 的离子电量。这种情况,无论取何处的截面都成立。并且在通电时,这些电极与电解液之间,即在电极界面上,通过电子的交接进行如后面所述的电荷转换。

2.2 电极与电解液之间的电流转换及其反应式

通电解时,在电极界面上发生从电极中的电子向电解液中的离子的电荷转移,或者与此相反,发生从电解液中的离子向电极中的电子的电荷转移。并且,同时产生化学变化。在氯化钠饱和水溶液中,插入两根(或块)碳棒(或板),接上外电源并通电,电解液中的氯离子(Cl^-)向阳极移动,如图 2.2 所示。到达阳极表面的氯离子把电子交给阳极,本身变成中性的氯原子。然后,与由相同反应生成的氯原子结合变成氯分子,从电极表面逸出溶液。通电时,电子不断地从氯离子进入阳极,所以氯离子连续地生成氯分子。

用化学反应方程式表示上述反应如下:



氯离子在电解液中,电子经常在导体(电极)中,存在的场所不同,但反应式中没有表述。

另一方面,与氯离子的移动方向相反,电解液中的钠离子移向阴极,但不发生从阴极接受电子形成金属钠的反应(参照第 3 章、第 8 章),而发生水分子接受电子、还原出氢气的反应。因此,在通

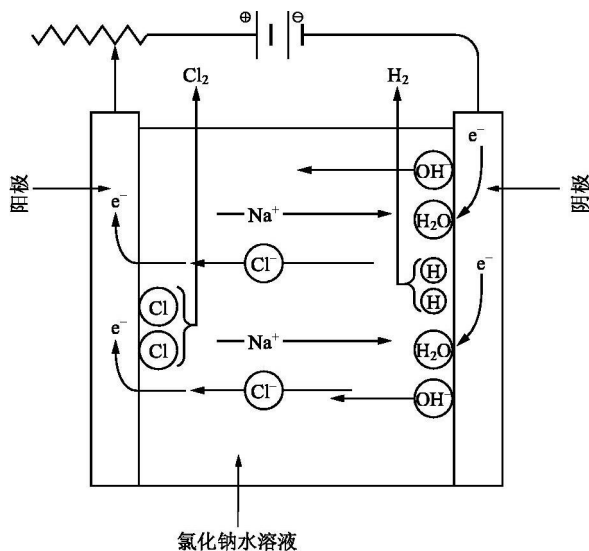
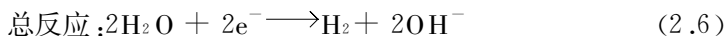
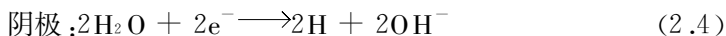


图 2.2 在氯化钠饱和水溶液中通电时发生在电极表面的化学变化

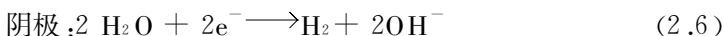
电期间,电解液中的钠离子把电荷输送到阴极表面,在电极界面上一个水分子从阴极接受一个电子,生成一个氢氧根离子和一个氢原子,完成电荷转移。即这时电极中的电子,以带负电荷的氢氧根离子的形式,进入电解液。同时,其他水分子也发生相同反应,在电极表面生成另一个氢原子,已生成的两个氢原子结合,变成氢分子,并离开电极表面。其反应可以写成下面的反应式:



电解液中存在的反应物与电极中的电子,在电极界面上进行电子交换,因此发生的化学变化叫做**电极反应**。阳极上生成氯[反应式(2.3)]和阴极上生成氢[反应式(2.6)]的反应,如果细看,能够分别用反应式(2.1)和式(2.2)、反应式(2.4)和式(2.5)来表示,但不论氯原子或氢原子均不能取出。因此,在书写电极反应方程式时,省略这些反应式,仅仅用反应式(2.3)表示氯的生成反应,用反应式(2.6)表示氢的生成反应。发生电极反应时,电子在电极/电解液界面上移动,界面上有电阻。这种电阻是电极反应中特有的,取决于外加电压的大小,具有可变性(参照第5章)。

如果考察上述氯化钠水溶液进行电解的情况,可以发现,在阳

极和阴极的电极界面上流过的电流是相同的,因此单位时间内通过两个电极界面的电量相等。电解一定时间后,在反应式(2.3)中生成氯,在反应式(2.6)中生成氢和氢氧根离子,能够求出它们的生成量,参与电极反应的电子在电子导体中不积蓄。即只发生电解引起的化学反应。因此,并列书写阳极反应和阴极反应时,电子数要一致。于是,将阳极和阴极的电极反应相加,能够由总反应式正确地求出电解引起的化学变化量(生成量或消耗量):



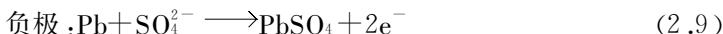
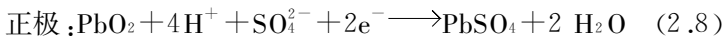
2.3 电池工作时的电流方向与反应式

电池的情况是,将作为正极和负极的工作物质制成电极的形状,在互不接触的状态下接触电解液,将正极端和负极端与负载连接后,就有电流流动。化学电池并非外加电力使其反应,是通过电极反应自身发电。请看铅蓄电池的情况。

在铅蓄电池中,用二氧化铅(PbO_2)做正极的工作物质(叫做正极活性物质),用铅(Pb)做负极的工作物质(负极活性物质),中间夹着被称为隔板的隔离膜,电解液是浓的硫酸(H_2SO_4)水溶液。如果电极接上负载,由于两个电极间存在电势差,电流从正极通过负载流向负极,通过电解液返回正极(参见图2.3)。

与电解时一样,导线中的电子从负极通过负载流向正极,在硫酸水溶液中,阳离子(H^+)向正极移动,硫酸根离子(SO_4^{2-})向负极移动。

在正极表面,依靠从外回路输送来的电子与通过电解液移过来的阳离子,二氧化铅被还原,这时电解液中大量存在的硫酸根离子也参加反应,生成硫酸铅(PbSO_4),[式(2.8)]。另一方面,在负极表面,移过来的硫酸根离子与电极的铅反应,变成硫酸铅,同时硫酸根离子携带的电荷在电极上以电子的形式放出,[式(2.9)]。



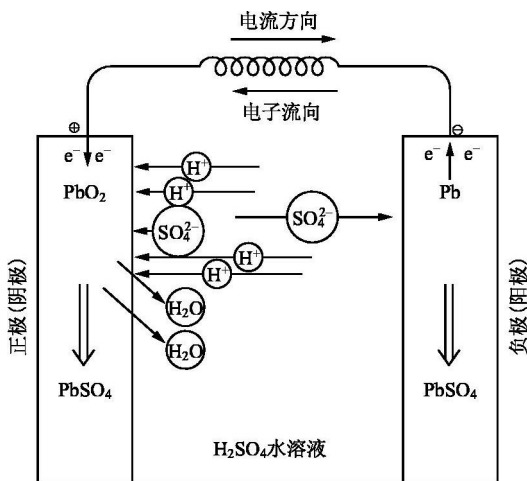
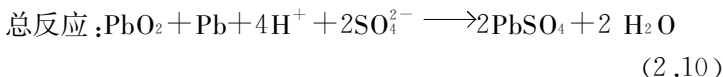


图 2.3 铅蓄电池放电时电极的化学变化与电解液中的离子移动

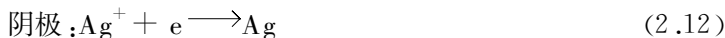


可见,如果电流流过外负载(叫做**放电**),将消耗电极上的二氧化铅和铅。从反应式(2.8)和(2.9)可知,正极的二氧化铅因放电变成硫酸铅,负极的铅也变成了硫酸铅。因此,电池放电后,再接上外电源,正极接电源的正端,负极接电源的负端,进行电解。正极将起阳极的作用,发生反应式(2.8)的逆反应;负极也会成为阴极,发生反应式(2.9)的逆反应。结果是,放电时在正极上生成的硫酸铅重新变成二氧化铅,在负极上生成的硫酸铅重新变成铅。这就是电池的**充电**。

2.4 电解与法拉第定律

在硝酸银水溶液[把 10~20g 硝酸银(AgNO_3)溶于 100cm^3 的蒸馏水]中,插入两块银板,接上 1V 的直流电源。通电后,在电解液中,银离子(Ag^+)向阴极移动,硝酸根离子(NO_3^-)向阳极移动。因此,在阴极上析出银,在阳极上却不发生 NO_3^- 的氧化反应(失去电子的反应),而发生银的溶解,如图 2.4(a)所示。





在阳极上,溶解 1 个银原子就残留 1 个电子,并向电源的正极移动。在阴极上,银离子从电极接受 1 个电子,析出 1 个银原子。同样,在阳极上,溶解 1 摩尔[尔]的银原子,即生成 1 摩尔[尔](6.02×10^{23} 个)银离子。在阴极上,析出 1 摩尔[尔]的银原子时,就有 1 摩尔[尔]的电子参与反应。如果用硫酸铜水溶液取代硝酸银水溶液、用铜板取代银板,在阳极上铜溶解,在阴极上析出铜。在阳极上,溶解 1 个铜原子,将残留 2 个电子。在阴极上,1 个铜离子变成铜原子析出时,要从电极接受 2 个电子。如图 2.4(b)所示。

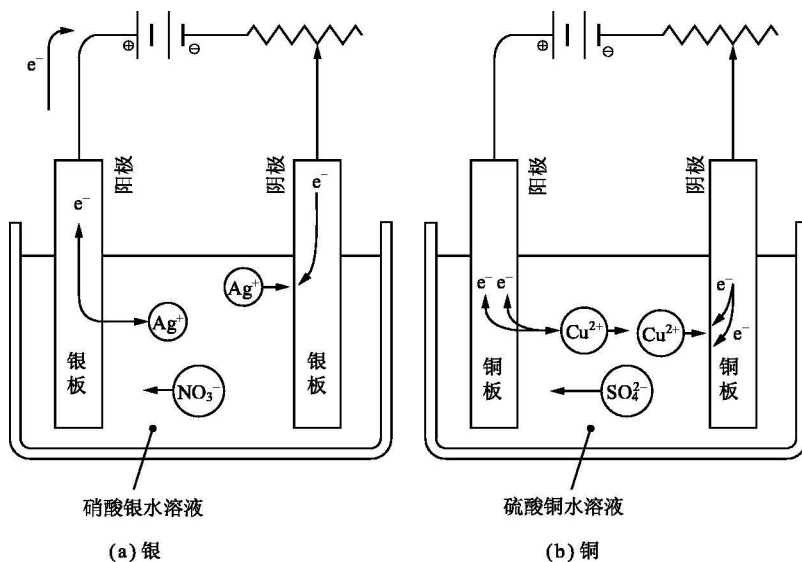
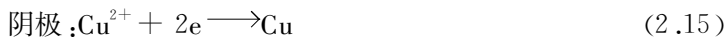


图 2.4 金属的电解析出与溶解反应



就是说,在溶解或析出 1 摩尔[尔]铜时,要有 2 摩尔[尔]电子参与反应。1 个原子、离子或分子在电极反应中生成或被消耗时,参与反应的电子数叫做**反应电子数**。在反应式(2.11)和(2.12)中所示的银溶解或析出的反应中,反应电子数为 1。在反应式(2.14)和(2.15)中所示的铜溶解或析出的反应中,反应电子数是 2。图 2.2 所示的氯化钠电解中,产生 1 摩尔[尔]的氢气和氯气,就有 2 摩尔[尔]

电子参与反应,反应电子数是2。还有,铅蓄电池的正极反应(二氧化铅的还原)和负极反应(铅的氧化),也是2电子反应。

如上所述,一个电子携带的电量是 -1.60×10^{-19} C,1摩[尔]电子的电量是 $-1.60 \times 10^{-19} \times 6.02 \times 10^{23} = -96485$ C。将1摩[尔]电子所带电量的绝对值96485 C叫做**1 法拉第**,用 F 表示,称为**法拉第常量**。法拉第常量是1摩[尔]电子的电量,因此 F 的单位是C/mol。1库[仑](C)的电量是1秒钟通过1安[培](A)电流时的电量。即

$$1\text{C}=1\text{A} \cdot \text{s} \quad (2.16)$$

无论0.1s通过10A电流,还是100s通过0.01A,都可以得到此电量。如果电流和时间之积相同,电量就相等。1法拉第的电量是96485 A·s,如果将时间用小时表示,1法拉第变成96485/3600=26.8A·h。与库[仑]相比,多数用A·h作为电池的电量单位。

在图2.4(a)中,如果通过1F的电量,将从阳极上溶解1摩[尔]银(108g),在阴极上析出1摩[尔]银。在图2.4(b)所示的铜的溶解或析出反应中,通过1F的电量,从阳极上溶解0.5摩[尔]的铜(31.77g),并使同量的铜在阴极上析出。可见,由电极反应生成或消耗的物质质量,取决于通过的电量和反应电子数。这个规律,是英国化学家法拉第于1833年发现的,被称为法拉第定律。

法拉第定律的内容可以归纳如下:

- ① 电极上发生的化学变化量,与通过的电量成正比。
- ② 通过相同电量时,不论生成或消耗的何种物质,总发生同样克当量的化学变化。通过1法拉第的电量,就发生1克当量的化学变化。

所谓**1克当量**,是指用反应电子数去除反应物的1摩[尔]质量的值。表2.2中给出了几个实例。

电解时,设通过的电量为 Q ,生成物的摩尔数为 m ,由法拉第定律可以得到如下关系:

$$m=Q/nF \quad (2.17)$$

其中, n 是反应电子数。如果物质的摩尔数 m 乘以物质的原子量或分子量(M),可以求出电极反应获得的物质的质量。若用 W 表示质量,可以得到如下关系:

$$W=mM=QM/nF=ItM/nF \quad (2.18)$$

单位时间内的物质生成量,叫做**生成速度**。若用电解时间去