

专家讲座

编者按

储能科学与技术是电网调峰、区域能源系统、可再生能源大规模利用及节能减排的重要支撑,对我国能源可持续发展战略具有举足轻重的作用。由于储能技术具有十分强烈的学科交叉特点,涉及物理、化学、先进材料、过程工程、热力学、机械工程、能源工程、电力电子等学科,加深对这些学科基础知识的认知和理解是发展储能科学与技术的前提,对于储能领域的科研与技术人员十分重要。《储能科学与技术》作为我国乃至国际上储能领域的开创性期刊和交流平台,将推动我国储能技术在战略性新兴产业领域占据制高点,并肩负着普及储能科学基础知识的使命。因此,在专家及读者的要求下,本刊特设“专家讲座”栏目,刊登介绍不同储能技术的学科基础及发展脉络的文章,以期吸引更多的专家学者及管理者认识储能、关注储能、参与储能!本期刊登清华大学王保国教授课题组撰写的有关电化学储能的系列文章之一。电化学储能装置技术涉及电化学理论、电解质溶液理论、电池材料和化学反应工程等多方面的知识。该课题组结合近年来在该领域的科研,组织了一系列电化学基础理论和应用技术方面的论文,和广大读者进行交流。

电化学基础 (I) ——物质守恒与法拉第定律及其应用

马洪运, 贾志军, 吴旭冉, 廖斯达, 王保国

(清华大学化学工程系, 北京 100084)

摘要: 法拉第定律描述电化学反应过程电子转移与物质转化之间的定量关系,是电荷守恒定律和物质守恒法则在电化学反应过程中的具体表现,构成现代电化学工程的科学基础之一。法拉第定律对早期的电化学理论发展起到重要推动作用,一直影响到现代电化学工业技术领域,包括电沉积行业、电池行业以及电化学分析技术等。通过回顾法拉第定律提出和发展的科学背景,分析其解决问题的思路,对于探究和解决现代电化学工程领域的课题有重要启示作用,对于理解电化学过程物质守恒、电荷守恒的“电中性”原则具有重要理论价值和科研指导意义。

关键词: 法拉第定律; 电化学; 电解

中图分类号: N 092

文献标志码: A

文章编号: 2095-4239 (2012) 02-139-05

Mass conservation and Faraday's Law—One of the fundamental theories of electrochemistry (I)

MA Hongyun, JIA Zhijun, WU Xuran, LIAO Sida, WANG Baoguo

(Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: Faraday's Law describes the quantitative relationship between electronic transfer and matter transformation during electrochemical reaction, which constitutes one of the fundamental theories for the modern electrochemical engineering. Faraday's Law denotes an alternative formation of the charge and mass conservation in electrochemical reaction. Nowadays, it has been used in many advanced and mature industrial fields, including electro-deposition industry, battery manufacture, Coulomb analysis processes and so on. For better understanding Faraday's Law, this paper reviews the background of basic idea of Faraday's experiment and the following proof, since we believe that a historical review will discover some important factors in the past, which can highlight our future research in the electrochemical field.

Key words: Faraday's Law; electrochemistry; electrolysis

收稿日期: 2012-10-08。

基金项目: 化学工程联合国家重点实验室 2011 年自主课题立项支持, 国家自然科学基金项目 (21076112, 21276134)。

第一作者: 马洪运 (1985—), 男, 博士研究生, 主要研究方向为液流电池储能技术, E-mail: hongyunma@126.com; 通讯联系人: 王保国, 博士, 教授, 从事膜材料、储能科学与技术研究, E-mail: bgwang@tsinghua.edu.cn。

1 法拉第定律提出的电化学背景

1.1 生物电现象的发现

1780年,意大利外科医生伽伐尼(Luigi Galvani)意外地将手术刀尖触及到悬挂在金属挂钩上的青蛙腿时,蛙腿剧烈抽动。伽伐尼重复该现象,将蛙腿放在玻璃板上,用铜和铁的叉子碰蛙腿的神经和肌肉,每次触碰,蛙腿都会发生抽动。

为了进一步确认这种现象,伽伐尼在不同的条件下对实验进行重复:①用铜丝把青蛙与铁窗相连,分别在雨天和晴天做试验,蛙腿痉挛;②只用铜丝去接触蛙腿,蛙腿不发生痉挛;③在一间封闭的房间中将蛙腿放在铁板上,用铜丝去触碰,蛙腿收缩,排除了外来电的可能性;④选择不同的日期,不同的时间,不同的金属多次重复,总是得到相同的结果。只是在使用某些金属时,蛙腿收缩得更加强烈。1791年,伽伐尼在其题为“电流在肌肉运动中所起的作用”的论文中总结了上述实验结果后指出:动物体内存在着一种与“自然”形式或“人工”形式都不同的“动物电”^[1-2],人类由此开始生物电现象的研究。

1.2 伏打电池堆的发明及应用

1792—1796年,伏打(Alessandro Volta)重复了伽伐尼的实验,并进一步发现只要有两种不同金属互相接触,中间隔以湿纸、皮革或其它海绵状的物质,无论有没有蛙腿,都有电流产生。此外,伏打用碗盛满盐水,将黄铜和锌制成的电极置于盐水中,连接铜锌电极后,发现有电流产生。通过以上实验,伏打否定了伽伐尼的“动物电”观点,认为蛙腿收缩只是放电过程的一种表现,两种不同金属的接触才是电流现象的真正原因。1799年伏打用锌片与铜片夹以盐水浸湿的纸片组装成电堆,该装置后来称为伏打电堆,成为人类历史上最初的化学电源雏形^[2]。

伏打电堆的发明,提供了产生恒定电流的电源,对于电化学发展具有里程碑意义,从此,人们开始进入对电流和电磁效应的探索时期^[2]。

化学家迅速利用伏打发明的电堆研究其它化学反应。1800年,英国化学家W·尼科尔森用银锌伏打电堆完成了水的电解,证明水的组成元素是氢和氧。1807年,戴维在电流作用下对熔融苛性钾进行电解,最终发现了金属钾。随后,电解苛性钠、石灰、氧化锶以及氧化钡,先后发现许多碱金属^[3]。

2 法拉第定律的建立过程

2.1 法拉第实验

英国物理学家法拉第(Michael Faraday)重复了戴维等进行的电解实验。为了进一步探究电解产物准确的产量,法拉第利用伏打电堆进行定量电解实验。首先用7片硬币、7片锌片以及6片浸过盐水的湿纸组成伏打电池堆,然后探究电解产生的气体量与电量之间的关系,发现以下实验事实:①对不同浓度的硫酸进行电解,只要电量保持相同,释放的氢气和氧气的体积都相同;②对电极的大小、形状、电极间的距离以及电流强度等实验因素进行调整,均不影响电化作用的数量;③用苛性钠、苛性钾、硫酸镁、硫酸铵、碱式碳酸钾等水溶液实验,只要电量相同,释放出的氢气和氧气的量相同。在总结上述实验事实基础上得出结论:水在电流的作用下,其被分解的量,恰恰与通过的电量成正比^[4-6]。

1833年,法拉第预言:“电化学分解发生时,我们有足够的理由相信,被分解物质的量不与电流强度成比例,而与通过的电量成比例”。1834年1月,法拉第在皇家学会上宣读了他的《论电化学分解(续)》论文,阐明了电解定律的基本内容。同年,将这篇文章编入他的《电学实验研究》第七辑,发表在皇家学会的《哲学学报》上。自此,电化学进入了定量化学的时期。

此外,法拉第还定义了一系列电化学术语,如阳极、阴极、电解质、电解、离子、阳离子和阴离子等,这些名词一直沿用至今^[4]。

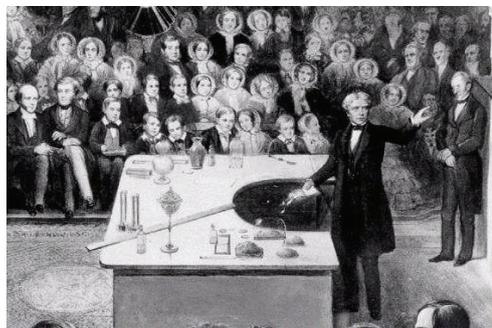


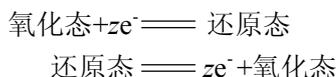
图1 法拉第在皇家学会上宣读论文^[7]

Fig.1 Faraday presented his paper in the Royal Society

2.2 法拉第电解定律

1834年法拉第总结电解过程通过的电量与物质质量间的有机联系,他自己的表述(I:“the chemical power of a current of electricity is in direct proportion to the absolute quantity of electricity which passes”;

II: “electro-chemical equivalents coincide, and are the same, with ordinary chemical equivalents”)^[8] 一直延续到当今教科书。具体内容为: ①当电流通过电解质溶液时, 在电极 (即相界面) 上发生化学变化物 B 的物质的量与通入的电量成正比; ②若几个电解池串联通入一定的电量后, 各个电极上发生化学变化物 B 的物质的量相同^[9-11]。在电极反应表达式中:



其中, z 为电极反应转移的电荷数, 取正值。当反应进度为 ξ 时, 通过电极元电荷的物质的量为 $z\xi$, 通过的电荷数为 $z\xi L$ (L 为阿伏伽德罗常数)。因为每个电荷所带电量为 e , 故通过的电量为 $Q = z\xi Le$ 。定义法拉第常数为 $F = Le$, 得出: 通过电极的电量正比于电极反应进度与电极反应电荷数之积^[10], 见式 (1)。

$$Q = zF\xi \quad (1)$$

此即法拉第定律表达式。因 $L = 6.0221367 \times 10^{23}$ 以及 $e = 1.60217733 \times 10^{-19} \text{ C}$, 故法拉第常数为 $F = Le = 96485.309 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

法拉第定律虽然是通过电解实验得出的, 但其本质是物质守恒定律和电荷守恒定律在电化学过程中的具体体现形式, 反映化学反应中物质变化与电量间的客观联系, 适用于所有电化学过程^[10]。同时, 该定律不受温度、压力、电解质溶液的组成和浓度、电极材料和形状等因素的影响, 在水溶液中、非水溶液中或熔融盐中均可使用。

根据式 (1) 可以得到电流密度与电化学反应速率的关系, 见式 (2)。

$$I = \frac{dQ}{dt} = zF \frac{d\xi}{dt} = zFr_c \quad (2)$$

式中, r_c 为电化学反应速率。若用物质的质量 m 表示, 可以得到关系式 (3)^[12]。

$$m = \frac{ItM}{zF} \quad (3)$$

式中, M 为物质的摩尔质量。用电解时间去除式 (3), 可以得到生成速率的表达式^[12], 见式 (4)。

$$\frac{dm}{dt} = \frac{IM}{zF} \quad (4)$$

式 (2) ~ 式 (4) 为研究电化学反应动力学奠定了理论基础。

在原电池热力学方面, 根据式 (1), 微分可

以得到电池可逆放电的电功, $\Delta W = E \cdot dQ = -zFE d\xi$, 从而建立重要的关系式, 即恒温恒压下电池的摩尔反应吉布斯自由能与原电池可逆电动势的关系^[10], 见式 (5)。

$$\Delta_r G_m = \left(\frac{\partial \Delta_r G}{\partial \xi} \right)_{T,p} = -zFE \quad (5)$$

此外, 郭子成应用式 (1), 得到电量变化量 $\Delta Q = \int_0^I Idt = zF\Delta\xi$, 从而导出消耗的电量与化学反应进度间的定量关系^[13], 见式 (6)。

$$\Delta Q = \left[\frac{|\nu_B|}{\nu_B} \cdot \Delta n (|\nu_B| B) \right] zF \quad (6)$$

式中, ν_B 为化学物质 B 的计量数, Δn 为电子转移量。

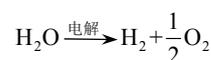
3 法拉第定律的理论与实际应用

法拉第在探究电解定律的过程中, 采用电解法测量了多种原子的原子量, 在很大程度上反证了法拉第定律的正确性。随后的发展, 法拉第定律为原子量的准确确定提供了强有力的工具, 在原子量测量方面具有重要的意义。

在实际应用方面, 依据法拉第定律, 通过分析测试电解过程中电极反应物和产物的量的变化, 来计算通过电路的电量, 从而发明了库仑计。库仑计在很多领域的定量研究中发挥了重要作用。此外, 在电解和电沉积行业, 电解池的设计、电极的设计以及大量辅助设计和计算的理论基础都是法拉第电解定律。

3.1 法拉第定律用于原子量测定

法拉第用电解装置电解熔融状态的 SnCl_2 , 装置如图 2 所示。在左边石英玻璃容器中装入固体 SnCl_2 , 使用酒精灯将其熔化, 右边接入伏特电量计。实验进行过程中, 发生如下电解反应:



实验前, 称量左边负极质量 m_1 ; 电解后称其质量 m_2 , 计算差值 $m_2 - m_1$, 得出负极上沉积 Sn 的质量。通过右边的伏特电量计, 得到混合气体的质量 m_3 。根据法拉第定律, $m_3 : (m_2 - m_1) = x_{\text{H}_2\text{O}} \text{的当量} : x_{\text{Sn}} \text{的当量}$, 得出 Sn 原子当量为 57.9。这个数值与当时用化学分析法测得的值 58 或 57.9 极为吻合。于是, 法拉第指出: “恒定电化作用定律的可靠性是不容怀疑

的”，“我得到的数字与刚才所引用的是如此吻合，目前尚不多见”^[4-6]。

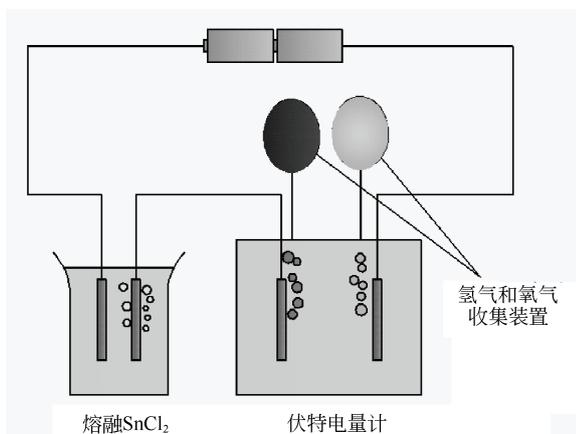


图2 电解熔融 SnCl₂ 装置示意图

Fig.2 Schematic diagram of electrolysis of molten SnCl₂

法拉第还电解了许多其它物质，其中包括 PbCl₂，并测得 Pb 的电化当量为 100.85，与其化学当量 103.5 接近。经过反复实验，以氢的当量为 1，法拉第测得氧、氯、溴、碘、铅、锡的电化当量（取其整数）分别为 8、36、78、126、104、59，已经接近现代公认值^[4-6]。

3.2 法拉第定律在库仑计和库仑分析法上的应用

3.2.1 库仑计

库仑计是测量一定时间内电路中通过的电量值的一种装置。其工作原理为：在库仑计中进行电解反应，准确测定电极上反应物或者产物的量的变化，根据法拉第电解定律，计算出通过电路的电量。目前常用的库仑计有银电量计、铜电量计等。例如，银或铜电量计接入电路后，发生如下反应：



准确称量反应后银或铜电极的质量变化，根据法拉第定律计算出通过电路的电量值。电量计在电路测定电量方面，如希托夫法测定离子迁移数，起着重要的作用。

3.2.2 库仑分析法

目前，应用于成分分析的库仑分析法，其理论基础就是法拉第电解定律。利用电解反应进行分析时，使用库仑计可以精确测定电解时通过的电量，根据法拉第定律计算反应物的量，这就是库仑分析的基本依据。

为了保证工作电极上只发生单纯的电极反应，常常采用控制电位库仑分析以及恒电流库仑滴定，

图3是控制电位库仑分析装置示意图^[14]。

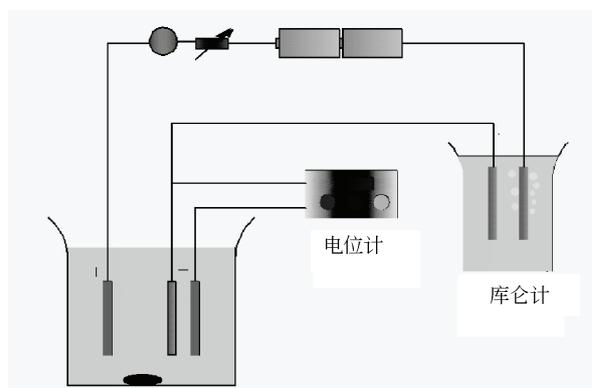


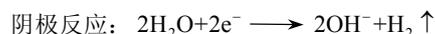
图3 控制电位库仑分析装置示意图^[13]

Fig.3 Schematic diagram of controlled potential coulometry device

由于控制电位库仑分析以及恒电流库仑滴定等库仑分析法是通过电解反应消耗的电量求算成分的含量，因此省去了洗涤、干燥以及称量等步骤，提高了分析效率及准确度，并可应用于微量成分的分析。目前，多种库仑分析仪，如钢铁中碳含量的测定、大气污染检测等，已经得到普遍应用^[14]。

3.3 法拉第定律——电解及电沉积行业的理论基础

目前，电解行业中典型的应用——氯碱电解技术已相对成熟。在氯碱工业中通过电解饱和食盐水制取氯气、氢气和烧碱等一系列产品，并以它们为原料生产后续其它化工产品。氯碱电解过程中，电解槽中电极上发生的核心化学反应为：



由反应式可见，反应物氯化钠、产物氯气、氢气以及氢氧化钠的量与电量密切相关，利用法拉第电解定律计算原料、产物与电量的关系，从而进一步为电解设备、供电设备、进出料设备及管道等方面的设计提供理论基础。

电沉积过程是指采用电解的方法，金属离子在电解池的阴极上发生还原反应，从而在阴极表面生成金属层的过程。电沉积领域包括电冶炼、电精炼、电铸和电镀等四个方面^[15]。法拉第定律给出了电极上通过的电量和反应物的定量关系，以此为依据确定电解槽处理量、进出料量、电极和供电电源等参数和相关设计。

此外，法拉第定律为实际生产设备提供了坚实的理论基础。张万城^[16]利用库仑定律设计了电解式工业气相微量水分仪，利用吸附剂将管路中的气体

完全吸附, 然后在电解池中将水分电解, 测出电路中的电量, 根据法拉第电解定律计算出工业气中微量水分的含量。法拉第定律是电化学工程的重要理论基础之一, 无论对于电化学技术发展, 还是从事电化学行业的工作人员, 都需要熟悉这一著名定律。从法拉第定律的提出与验证过程, 可以汲取宝贵的经验, 为未来电化学理论与工程发展提供方法论。

附: 迈克尔·法拉第简介^[17-18]



迈克尔·法拉第 (Michael Faraday, 1791—1867), 英国物理学家、化学家, 著名的自学成才科学家。1791 年 9 月 22 日法拉第出生在萨里郡纽因顿一个贫苦铁匠家庭。1813 年 3 月由戴维举荐到皇家研究所任实验室助手, 从此, 法拉第走上了科学研究的道路。1815 年 5 月, 法拉第在戴维指导下在皇家研究所进行化学研究。1824 年 1 月当选皇家学会会员, 1825 年 2 月任皇家研究所实验室主任, 1831 法拉第发现磁铁穿过一个闭合线路时, 线路内

就会有电流产生, 这个效应被称作电磁感应。1834 年, 法拉第提出法拉第定律。1846 年荣获伦福德奖章和皇家勋章。1867 年 8 月 25 日逝世。

参 考 文 献

- [1] <http://baike.baidu.com/view/344461.htm>.
- [2] <http://baike.baidu.com/view/549864.htm>.
- [3] <http://baike.baidu.com/view/25814.htm>.
- [4] 陈雪莲. 法拉第电解定律的发现和当量的确定[J]. 沈阳教育学院学报, 2000, 2 (S1): 220-222.
- [5] <http://www.chemonline.net/history/index/theory/discoverfaradaylaw.html>.
- [6] 张清建. Faraday 电解定律的发现[J]. 大学化学, 1991, 6(6): 54-63.
- [7] <http://baike.baidu.com/view/4241.htm>.
- [8] Frank A J L James . Michael Faraday's First Law of Electrochemistry. How Context Develops New Knowledge[M]// Electrochemistry, Past and Present , chapter 3: 32-49.
- [9] <http://baike.baidu.com/view/38349.htm>.
- [10] 王正烈, 周亚平, 李松林, 等. 物理化学 (下册) [M]. 北京: 高等教育出版社, 2008: 2.
- [11] Stanley M Guralnick. The contexts of Faraday's electrochemical laws[J]. *ISIS*, 1979, 70: 59-75.
- [12] 贾梦秋, 杨文胜. 应用电化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2004: 4-6.
- [13] 郭子成. 法拉第定律与反应进度[J]. 大学化学, 1998, 13 (1): 22-24.
- [14] 朱明华. 仪器分析[M]. 北京: 高等教育出版社, 2000: 183.
- [15] 李获. 电化学原理[M]. 北京: 北京航空航天大学出版社, 2006: 419-425.
- [16] 张万城. 电解式工业气相微量水分仪及其应用[J]. 分析仪器, 1996, 23 (5): 48-50.
- [17] <http://baike.baidu.com/view/4241.htm>.
- [18] <http://zh.wikipedia.org/wiki/麦可·法拉第>.

欢迎订阅 2013 年《储能科学与技术》杂志

国际标准刊号: ISSN 2095-4239

国内定价: 28 元/期

联系电话: 010-64519601/9602

国内统一刊号: CN 10-1076/TK

全年 6 期, 单月 1 日出刊

E-mail: esst_edit@126.com