

高等学校试用教材

应用电化学

YING YONG DIAN HUA XUE

广西师范大学出版社

0646

高等学校试用教材

应用电化学

覃海错



广西师范大学出版社

(桂)新登字04号

高等学校试用教材

应用电化学

覃海错 编著

责任编辑: 汤志林

封面设计: 蒋 萌

广西师范大学出版社出版发行 邮政编码: 541001

(广西桂林市中华路36号)

桂林漓江印刷厂印刷

*

开本: 850×1168 1/32 印张: 9.125 字数: 229千字

1994年4月第一版 1994年4月第一次印刷

印数: 0001—1200册

ISBN 7—5633—1796—1/O·006

定价: 5.00元

前 言

编者在从事物理化学教学的工作中,深感学生对电化学知识在生产实际中的应用了解甚少,为了跟上时代发展的步伐,开设应用电化学选修课是很有必要的.我们在多年讲授应用电化学讲稿的基础上,经过修改、充实,编成了这本书.全书分两篇共十章,第一篇为理论电化学基础,简要论述电解质溶液理论、双电层理论、电极过程动力学等,作为基础物理化学中电化学部分的深化和提高,并为学习第二篇打下理论基础.第二篇为应用电化学,介绍电化学基本原理在生产实际中的主要应用,包括电解冶金、电镀、金属的电解抛光和电解着色、无机化合物的电解制备、有机化合物的电合成以及化学电源等.我们认为,这样编排可以使教材形成一个比较完整的体系,既有一定分量的基础理论知识,又有比较充实的实际生产知识,把重点集中到应用电化学部分.与此同时,对有关的电化学生产的基本原理、工艺过程、操作条件、原料配方等都作了较系统的介绍,并注意介绍有关工艺技术的最新发展动向,使读者对这些电化学生产过程得到完整、系统的知识,便于在工作实际中应用.

由于本书的编写是基于作为教材考虑,因此,选录的内容大部分都是基础理论和较成熟的工艺技术,经过精心安排,构成了本书特有的体系和实用的特色.

本书的编写,作者曾参考了大量已公开发表的专著和文献(参见本书末参考文献),在此,向有关作者表示感谢.

本书在编写过程中,得到广西师范大学化学系领导和物理化学教研室的老师们的大力支持和帮助,陈琼教授在百忙中审阅了

本书的全稿,并提出许多宝贵的修改意见,广西师范大学出版社的汤志林副编审为本书的出版付出了辛勤的劳动并提出许多中肯的修改意见,在此一并表示衷心的感谢。

由于水平和学识有限,书中错误和不妥之处,恳请读者批评指正。

本书在编写过程中,得到了许多领导和同志的支持和帮助,特别是广西师范大学出版社的汤志林副编审,在百忙之中,不辞辛劳,多次审阅书稿,提出了许多宝贵的修改意见,使本书得以顺利出版。此外,还得到了许多领导和同志的关心和支持,特别是广西师范大学的领导和同志,在百忙之中,不辞辛劳,多次审阅书稿,提出了许多宝贵的修改意见,使本书得以顺利出版。此外,还得到了许多领导和同志的关心和支持,特别是广西师范大学的领导和同志,在百忙之中,不辞辛劳,多次审阅书稿,提出了许多宝贵的修改意见,使本书得以顺利出版。

本书在编写过程中,得到了许多领导和同志的支持和帮助,特别是广西师范大学出版社的汤志林副编审,在百忙之中,不辞辛劳,多次审阅书稿,提出了许多宝贵的修改意见,使本书得以顺利出版。

此外,还得到了许多领导和同志的关心和支持,特别是广西师范大学的领导和同志,在百忙之中,不辞辛劳,多次审阅书稿,提出了许多宝贵的修改意见,使本书得以顺利出版。

此外,还得到了许多领导和同志的关心和支持,特别是广西师范大学的领导和同志,在百忙之中,不辞辛劳,多次审阅书稿,提出了许多宝贵的修改意见,使本书得以顺利出版。

此外,还得到了许多领导和同志的关心和支持,特别是广西师范大学的领导和同志,在百忙之中,不辞辛劳,多次审阅书稿,提出了许多宝贵的修改意见,使本书得以顺利出版。

此外,还得到了许多领导和同志的关心和支持,特别是广西师范大学的领导和同志,在百忙之中,不辞辛劳,多次审阅书稿,提出了许多宝贵的修改意见,使本书得以顺利出版。

(47)	介質中离子濃度的變遷	第二章
(87)	鹽差電池	第六章
(88)	鹽差電池	第六章
(101)	目 录	第八章

学分中試立 第二卷

绪 言.....	(1)
(001).....	金部雜申 章正第
(001).....	第一篇 理论电化学基础
(011).....	金部申 去強化學 第二章
第一章 电解质溶液.....	(7)
(011).....	金部雜申 第二章
第一节 电解质与溶剂的相互作用.....	(7)
(011).....	金部雜申 第二章
第二节 离子间的相互作用.....	(8)
(011).....	金部雜申 第二章
第三节 电解质的活度系数.....	(14)
(011).....	金部雜申 第二章
第四节 电导.....	(17)
(011).....	金部雜申 第二章
第二章 电池的电动势及其热力学.....	(21)
(011).....	金部雜申 第二章
第一节 相间电位和电池的电动势.....	(21)
(011).....	金部雜申 第二章
第二节 可逆电池热力学.....	(24)
(011).....	金部雜申 第二章
第三节 标准电极电位和平衡电极电位.....	(27)
(011).....	金部雜申 第二章
第三章 充电界面——双电层.....	(31)
(011).....	金部雜申 第二章
第一节 双电层的形成.....	(31)
(011).....	金部雜申 第二章
第二节 充电界面的热力学——电毛细管曲线和双电层电容.....	(36)
(011).....	金部雜申 第二章
第三节 电极/溶液界面上的特性吸附.....	(43)
(011).....	金部雜申 第二章
第四节 充电界面的结构模型和双电层理论的发展.....	(46)
(011).....	金部雜申 第二章
第四章 电极过程动力学.....	(52)
(011).....	金部雜申 第二章
第一节 电极过程.....	(52)
(011).....	金部雜申 第二章
第二节 液相传质过程动力学.....	(57)
(011).....	金部雜申 第二章
第三节 浓度极化.....	(61)
(011).....	金部雜申 第二章
第四节 电化学极化.....	(65)
(011).....	金部雜申 第二章

第五节	电子转移步骤的量子理论简介	(74)
第六节	气体电极过程	(78)
第七节	金属电极过程	(83)
第八节	电化学催化	(101)

第二篇 应用电化学

第五章	电解冶金	(109)
第一节	电解冶金的基本理论和操作条件	(109)
第二节	锌的湿法电冶金	(115)
第三节	金属的电解精炼	(121)
第四节	铝的电解提取——熔盐电冶金	(124)
第六章	电镀	(131)
第一节	电镀基本原理及工艺	(131)
第二节	几种典型的金属镀层	(145)
第三节	塑料电镀	(168)
第七章	金属的电解抛光和电解着色	(175)
第一节	金属的电解抛光	(175)
第二节	铝及其合金的阳极氧化及电解着色	(183)
第八章	无机化合物的电解制备	(191)
第一节	食盐水溶液的电解——氯碱工业	(191)
第二节	氯酸钠的电解制备	(204)
第三节	高氯酸钠的电解制备	(213)
第四节	高锰酸钾的电解制备	(215)
第五节	电解制备二氧化锰	(215)
第六节	其他无机化合物的电解制备	(221)
第九章	有机化合物的电合成	(223)
第一节	概述	(223)
第二节	有机电极反应	(226)
第三节	有机化合物电合成实例	(238)

第十章 化学电源.....	(243)
第一节 概述.....	(243)
第二节 一次电池.....	(248)
第三节 二次电池.....	(259)
第四节 燃料电池.....	(276)
参考文献.....	(283)

绪 言

一、电化学的研究对象和意义

电化学主要是研究电能和化学能之间的相互转化以及转化过程中有关规律的科学。要实现电能和化学能之间的转化，必须有一定的电化学装置，这就是各类电池和电解池等电化学反应体系，主要由电极和电解质组成。因此，电化学研究的内容可概括为三个部分：

(1) 离子学。即电解质溶液理论，主要研究溶液或熔体中离子的行为，离子平衡和离子的动态性质，如电导、离子迁移、扩散等。

(2) 界面电化学。电化学反应都是在电极/溶液界面上进行的，因此必须研究界面的结构和性质、界面上的吸附、界面双电层的形成、以及它们对电化学反应的影响等。

(3) 电极学。即通常所说的电极过程，包括可逆电极过程和不可逆电极过程。可逆过程是研究电极/溶液界面上的平衡，即电化学热力学。不可逆电极过程是研究界面上过程的速度和机理、电子传递反应、电催化及电结晶过程等所遵循的规律，即电化学动力学。

电化学是在科学实验和生产实践的基础上发展起来的，生产的需要推动着电化学的发展。今天的电化学工业已成为国民经济发展中不可缺少的重要组成部分。电化学与化工、冶金、材料、电子、机械、航天、能源、金属腐蚀与防护、环境保护等科学技术部门有着密切的联系，电化学的发展又将促进这些学科的进步和发展。因此，研究电化学在理论上和应用上都有着重要的意义。

二、应用电化学的内容和意义

电化学方法在现代技术各个领域的应用构成了应用电化学。这些应用领域主要有：电化学冶金、电镀、金属的腐蚀和防护、无机化合物和有机化合物的电合成、电分析、化学电源等。

电化学冶金包括电解提取和电解精炼。元素周期表中几乎所有金属都可以用水溶液或熔盐电解法提取，用这种方法进行电解精炼还可以得到高纯度的金属。熔盐电解是作为得到铝、碱金属和碱土金属的工业方法，有的则是唯一的工业制法。一些贵金属如金、银等的回收利用也是应用电解方法实现的。

电镀工业与机械工业、电子工业以及人民的生活都有着密切的关系，绝大部分的机械零部件，电子工业中的各种电器零件和许多日用品的表面，都要镀上很薄的金属镀层，以达到装饰、防腐蚀、增加抗磨强度和便于焊接等目的。现在许多非金属元件如塑料、陶瓷等也可以进行电镀，使它们“金属化”，不仅可以节省大量的金属，而且扩大了非金属材料的使用范围，丰富人们的生活内容。

“电”是一种适应性很广的氧化剂和还原剂，利用电解方法可以制备许多基本化工产品，如氢氧化钠、氯气、氯酸钾、高锰酸钾、过氧化氢等无机产品；一些有机化合物的电解合成也有了长足的发展，电催化和电合成反应已被广泛应用于化工生产过程中。

化学电源是应用电化学的另一个重要方面。锌锰干电池和铅酸蓄电池是目前生产量最大、应用最广泛的化学电源，它们在人们的日常生活和交通运输业中发挥着非常重要的作用。随着尖端技术如火箭、宇宙飞船、半导体元件、大规模集成电路等的迅速发展，对化学电源也提出了更高的要求，各种体积小、重量轻、寿命长的新型高能电池和微型电池已不断地被研制和开发，使它们在照明、宇航、通讯、生活、文化、医学等方面得到越来越广泛的应用。

总之，应用电化学已渗透到国民经济发展和人民的物质和精神生活的各个方面。因此，学习应用电化学，了解和掌握电化学方

法在各个应用领域中一些典型过程的基本原理、工艺条件、生产过程、操作方法等知识,对发展我国的电化学工业和加速国民经济的发展、丰富人民的物质和文化生活都有着重要的现实意义.

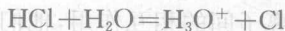
第一篇

理论电化学基础

第一章 电解质溶液

第一节 电解质与溶剂的相互作用

电解质溶液是电化学装置的重要组成部分,它是由溶剂水和电解质组成.电解质可分为“真正的电解质”和“潜在的电解质”.所有的离子晶体物质都是真正的电解质,它们熔融后成为离子导体;潜在的电解质是那些能与溶剂发生作用而产生离子的非离子晶体物质,如甲酸、醋酸、盐酸、硫酸等.水是最常用的溶剂,水的性质对电解质的性质影响很大.水是缔合式的液体,分子中两个氢原子以 104.5° 的夹角排在氧原子的两边.因此,水是一种偶极分子,其正负电荷中心不重合.若把离子晶体物质放在水中,晶体受到溶剂水分子的偶极作用而发生电离,同时水的偶极分子受到离子电场的作用而定向在离子周围形成水化壳,这就是水的第一种溶剂作用——离子水化.水分子还可以与“潜在的电解质”起化学作用,例如,氯化氢在纯态时是不导电的,当它与水起化学作用后,生成带电的离子就可以导电



这是水的第二种溶剂化作用,在酸碱理论中称为质子转移或酸碱反应.

离子的水化作用对电解质溶液的性质产生两种重要的影响:

(1) 离子水化减少了溶液中自由水分子的数量,增加了离子的体积,起到了均化作用,使离子的扩散系数接近于相同;离子的水化也改变了电解质的活度系数(使 γ_{\pm} 增大)和电导等静态和动态

性质.

(2)带电离子的水化,破坏了附近水层中的正四面体结构.由于水的偶极分子对离子的定向,降低了离子邻近水分子层的相对介电常数,这种情况将影响双电层的结构,同时也对电极过程、金属的电沉积和结晶等产生影响.

第二节 离子间的相互作用

电解质溶液中,除了有离子与溶剂之间的作用外,还有离子与离子之间的相互作用.1923年德拜(Debye)-休克尔(Hückel)提出的离子互吸理论定量地表达了这种离子之间的相互作用.他们认为,强电解质溶液与理想溶液行为的偏差是由于正、负离子之间的静电引力所引起,他们提出五个基本假设:

- (1)电解质在溶液中完全电离;
- (2)离子是带电的小球,电荷不会极化,离子的电场是球形对称的;
- (3)离子间的相互作用主要是库仑力,其他分子间力都可以忽略;
- (4)离子间的相互作用能小于其热运动能;
- (5)溶液的介电常数与溶剂的介电常数相同,即忽略电解质的加入对介电常数的影响.

为了定量地说明离子间的相互作用,他们基于上述假设,提出了离子氛的模型.

强电解质溶液是由溶剂化的离子和溶剂分子组成.若在体系中选择一个正离子作为参考离子,称之为中心离子,则由于静电作用使负离子靠近中心离子,其他正离子则远离中心离子.而离子的热运动又促使离子在溶液中趋于均匀分布.当溶液很稀时,静电作用力小于热运动的作用力.由于中心离子对正离子的排斥和对负

离子的吸引,平均统计来看,距中心离子越近,正离子出现的机率越小,负离子出现的机率越大,总的结果是中心离子周围负电荷密度大于正电荷密度.所超过的电量与中心离子的电量大小相等符号相反.若选取任一负离子作为中心离子,情况亦然.这样,中心离子就好像被一层符号相反的电荷所包围,这层电荷所构成的球体称为离子氛或离子云,对于每一个中心离子,它同时又是另一异性中心离子的离子氛的一员.

离子互吸理论的基本关系是从量的方面表示中心离子与离子氛的相互作用,这就需求得由于离子氛的存在所引起的中心离子位能的变化.为此,首先要设法求出中心离子周围离子氛中任一点的电位 ψ ,它是中心离子在该点所引起的电位 ψ' 和离子氛在该点所引起的电位 ψ'' 的代数和,即

$$\psi = \psi' + \psi''$$

现在考虑距中心离子为 r 的该点处一无限小的体积元 dV ,该体积元中的静电荷密度为 ρ ,平均静电位为 ψ ,由静电学中的泊松(Poisson)方程可得

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} = -\frac{4\pi}{D}\rho \quad (1-1)$$

x, y, z 是这个体积元的坐标, D 为介质的介电常数.由于离子氛是球形对称的,今取中心离子为坐标原点,则上式可用极坐标方程表示为

$$\frac{1}{r} \cdot \frac{d^2(r\psi)}{dr^2} = -\frac{4\pi}{D}\rho \quad (1-2)$$

或

$$\rho = -\frac{D}{4\pi} \left[\frac{1}{r} \cdot \frac{d^2(r\psi)}{dr^2} \right] \quad (1-3)$$

体积元中过剩电荷的密度等于总离子密度(单位体积离子数)乘上每个离子所带的电荷.设溶液中有 $1, 2, 3, \dots, i$ 种离子,其价数分