

高等学校教学用书

冶金电化学

中南矿冶学院 蒋汉瀛 主编

冶金工业出版社

高等学校教学用书

冶 金 电 化 学

中南矿冶学院 蒋汉瀛 主编

冶金工业出版社出版

(北京灯市口74号)

新华书店北京发行所发行

冶金工业出版社印刷厂印刷

850×1168 1/32 印张 11 3/8 字数 296 千字
1983年11月第一版 1983年11月第一次印刷

印数00,001~3,500册

统一书号: 15062·4050 定价1.45元

前 言

本书是按照冶金部一九八二年教材会议制定的教材编写计划，根据冶金物理化学专业冶金电化学课程教学大纲编写的。书中内容共分两篇，第一篇为水溶液冶金电化学，主要讲述电解质溶液理论及其动态性质，电极平衡，扩散和电化学动力学，电极结晶和电沉积，阳极及半导体电极行为。关于电位-pH图的原理及应用，将在另一卷《湿法冶金过程物理化学》中详细讨论。第二篇为高温电化学，主要讲述熔盐结构及其物理化学性质、熔盐电化学、炉渣的电化学性质；对高温电化学中的一个新分支——固体电解质电化学也给予了适当的介绍。

本书由中南矿冶学院龚竹青（编写第十二章和第五章中的第三、四两节）、赵瑞荣（编写第十九章和第五章中的第五、六两节）、蒋汉瀛（其余各章、节）编写，蒋汉瀛任主编。

本书除供冶金物理化学专业教学使用外，也可供冶金、金属材料、选矿、地质、环境保护、电镀、表面处理、金属腐蚀和化工等有关科技工作者参考。

该书在编写过程中曾由中南矿冶学院陈新民教授、赵天从教授和湖南大学杜海清教授进行评阅，并提出了许多宝贵意见，编者表示衷心感谢。

由于作者水平有限，书中错误之处在所难免，诚恳希望读者批评指正。

编 者

一九八二年九月

目 录

绪 论	1
一、电化学的研究对象和意义	1
二、冶金电化学的主要任务及研究方法	2
第一篇 水溶液冶金电化学	5
第一章 活度系数和离子互吸理论	5
第一节 电解质溶液的分类	5
第二节 水的结构和离子-溶剂间的相互作用	6
第三节 电解质溶液的活度和活度系数	8
一、电解质溶液的活度和活度系数的定义	8
二、电解质平均活度系数和离子平均活度系数	9
三、关于标准状态	10
四、离子强度定义及其意义	11
第四节 离子间的相互作用——离子互吸理论	12
第二章 电解质水溶液的动态性质	19
第一节 离子淌度、迁移数和比电导之间的关系	19
第二节 当量电导及德拜-尤格尔-盎萨格理论简介	21
一、当量电导与浓度和温度的经验规律	21
二、德拜-尤格尔-盎萨格电导理论大意	22
第三节 扩散系数和离子无规则运动的联系	25
第四节 扩散系数、淌度和当量电导之间的关系	27
第五节 扩散系数和粘度之间的关系	30
第三章 电化学体系的相间电位和热力学	33
第一节 相间电位和电化学位	33
第二节 电池、电极符号和标准电极电位表	36
一、电池和电极符号的国际规定	36
二、标准电位的实验测定及应用	37
第三节 电化学体系的热力学	41
一、可逆电池与热力学函数的关系	41

二、电位-pH图原理和标准电位的热力学计算	43
第四章 双电层及其结构模型	48
第一节 研究界面电化学的意义	48
第二节 电毛细管曲线及双电层电容	49
一、电毛细管曲线及微分电容的测定方法	49
二、电毛细管曲线及其热力学意义	51
第三节 双电层结构模型简介	57
一、平板电容器的双电层模型	57
二、分散双电层模型	58
三、吸附双电层模型	58
四、双电层结构理论的发展	61
第五章 电极过程扩散动力学	63
第一节 电极反应中的传质方式	63
第二节 扩散电流和电迁移电流	64
第三节 经典浓差极化方程	67
一、反应产物生成独立相	68
二、反应产物可溶时的浓差极化方程	70
第四节 极谱原理及其应用	72
一、极谱原理	72
二、极谱的应用	75
第五节 对流扩散理论大意	76
第六节 旋转圆盘电极	79
第七节 恒电位和恒电流条件下的非稳态扩散	81
一、菲克第二扩散定律	81
二、在恒电位和恒电流条件下扩散方程式的求解	84
三、恒电位下菲克第二定律解的意义及应用	87
四、恒电流下菲克第二定律解的意义及应用	90
第六章 电化学步骤动力学基础	96
第一节 电化学步骤的动力学方程	96
一、塔菲尔公式	96
二、巴特勒-伏尔默 (Butler-Volmer) 方程的推导	97

第二节	几种特定情况下的电动力学方程式	100
一、	当电位处在平衡条件下的情况	100
二、	当 $i_K(i_A) \gg i_0$ 时的情况	102
三、	当 $i_K(i_A) \ll i_0$ 时的情况	103
第三节	电子分步传递的电化学反应	105
第四节	浓差极化和电动力学极化共同控制的过程	108
第五节	前置或随后化学转化步骤对极化的影响	109
第七章	金属的电极结晶	113
第一节	概述	113
第二节	形成晶核时的相变极化	114
一、	形成三维晶核时的相变极化	114
二、	形成二维晶核时的相变极化	117
三、	表面扩散迟缓引起的相变极化	117
第三节	金属电极结晶过程机理的数学模型分析	118
一、	平均吸附离子随时间变化的表达式	119
二、	关于总电流的表示式	120
三、	关于控制步骤(即数学模型合理性的论证)	121
第四节	影响电极结晶生长的因素	124
一、	过电位与交换电流密度的影响	124
二、	电解液组成对电极结晶的影响	126
三、	金属离子浓度和电流密度的影响	127
四、	晶体缺陷对电极结晶的影响	128
五、	有机表面活性添加剂的影响	129
第八章	氢和氧析出的电极过程机理	132
第一节	确定电极反应机理的一般方法	132
第二节	氢析出的电极过程机理	133
一、	概述	133
二、	缓慢放电机理	136
三、	复合脱附机理	138
四、	电动力学脱附机理	139
第三节	其他一些重要的机理判据	140
一、	控制步骤计量数 θ	140

二、覆盖度 θ	141
三、反应级数的测定	141
四、反应活化能的测定	142
第四节 氧析出的反应机理	142
第九章 金属电极过程机理分析	148
第一节 概述	148
第二节 铁的电沉积和溶解过程机理分析	148
第三节 暂态法在电极动力学参数测定中的应用	156
一、从极化曲线确定电极动力学参数	156
二、从电位-时间曲线确定电极动力学参数	157
三、交流阻抗法确定电极动力学参数简介	159
第十章 离子的共同放电	163
第一节 研究离子共同放电的意义及条件	163
一、研究离子共同放电的意义	163
二、几种离子共同放电的基本条件	163
第二节 影响析出金属的纯度或合金组成的因素	166
一、待沉积金属离子的比值对合金组成比值的影响	167
二、电流密度、搅拌和温度的影响	170
三、双电层结构对离子共同放电的影响	171
第三节 汞齐电解冶金基础	171
第十一章 阳极过程和半导体电极	175
第一节 不溶性阳极和可溶性阳极	175
一、研究阳极过程的意义	175
二、不溶性阳极材料及应用	175
三、可溶性阳极的溶解特点	176
第二节 阳极纯化现象和周期反向电解	180
第三节 阳极的自动溶解——金属的电化学腐蚀	186
第四节 半导体电极	190
一、半导体的特点及电化学反应	190
二、半导体电极反应机理	191
第十二章 金属的提取和精炼	196

第一节 铁族金属电解生产原理及金属粉末的制取	196
一、铁族金属的一般电化学性质	196
二、铁、钴和镍的交换电流及传递系数	196
三、镍电解精炼技术条件的选择	198
四、电解法制取金属粉末	202
第二节 铈自硫化碱溶液中的电解提取	204
一、电解液的组成	204
二、阴极过程	205
三、阳极过程	206
四、关于电流效率的影响因素	206
第二篇 离子熔体及固体电解质电化学	209
第十三章 熔盐结构和性质-组成图	209
第一节 熔盐结构模型简介	209
一、研究熔盐的意义及其特点	209
二、空穴模型的基本概念	213
三、细胞模型的基本概念	214
四、熔盐中络合离子形成的概念	216
第二节 熔盐的熔点和熔度图	217
一、纯盐的熔点和沸点	217
二、混合熔盐的冰点下降现象	219
三、混合熔盐的熔度图	221
第三节 粘度、表面张力与组成的关系	224
第十四章 熔盐中的动态性质	228
第一节 熔盐中的扩散	228
一、纯熔盐中的扩散	228
二、混合熔盐中离子的扩散	229
三、扩散系数和粘度之间的关系	231
第二节 熔盐电导与其它动态性质的关系	231
一、熔盐电导的定义和测定原理	231
二、纯熔盐电导与结构的关系	232
三、熔盐电导与温度的关系	233
四、熔盐电导与扩散系数的关系	234

五、熔盐电导与粘度的关系	236
六、电导等温线与组成的关系	236
第三节 熔盐中离子迁移数	238
一、纯熔盐中迁移数的概念	238
二、混合熔盐中迁移数的计算和应用	239
第十五章 熔盐电池及其应用	243
第一节 熔盐电池的热力学	243
一、可逆电池与热力学函数的关系	243
二、熔盐结构的热力学模型简介	247
三、熔盐电池应用的几个实例	249
第二节 熔盐中的参比电极	255
一、气体电极	255
二、金属电极	257
三、玻璃电极	258
第三节 关于熔盐中电位序问题的讨论	258
第十六章 熔盐电极过程	265
第一节 熔盐分解电压及极化现象	265
一、分解电压	265
二、熔盐电解的极化现象和研究方法简介	267
第二节 铝电解机理的探讨	272
第三节 镁电解生产原理	275
一、电解质组成的选择	275
二、电解质组成的电化学性质	277
第四节 高熔点金属的熔盐电解	278
第十七章 金属在熔盐中的溶解	280
第一节 金属的溶解及其研究方法	280
一、化学分析法	280
二、相图和冰点降低法	281
三、电化学测定法	281
第二节 金属在熔盐中的溶解机理	284
一、生成低价化合物理论	284
二、生成原子-分子溶液	285

三、生成离子-电子熔体	286
第三节 影响金属溶解的因素	287
第四节 金属在熔盐中的溶解平衡	290
一、金属在其本身熔盐中的溶解平衡	290
二、金属在非本身熔盐中的溶解平衡	291
第十八章 熔盐电解电流效率和阳极效应	292
第一节 法拉第定律在熔盐电解中的适用性	292
第二节 电流效率的各种影响因素	293
一、温度的影响	294
二、电流密度的影响	294
三、极间距离和电解槽结构形式的影响	295
四、电解质组成的影响	295
第三节 阳极效应及其产生的原因	296
第十九章 炉渣的电化学性质	301
第一节 熔渣的离子结构模型	301
第二节 在熔渣中的迁移现象	305
一、熔渣电导	305
二、扩散系数	307
第三节 金属-渣体系的界面现象	308
一、金属-渣体系的电毛细管曲线	308
二、在金属-熔渣界面上的双电层	309
第四节 金属-熔渣体系的电化学平衡	313
第二十章 固体电解质电化学	316
第一节 概述	316
第二节 固体电解质的分类和导电机理	316
一、固体电解质的特点和分类	316
二、固体电解质的导电机理	318
第三节 固体电解质电池的类型和应用	324
一、生成型电池的构成和应用	324
二、浓差电池的构成和应用	326
三、氧浓差电池在炼钢、炼铜等工业中的应用	330

四、固体电解质电池在冶金反应动力学中的应用	333
附录	335
主要参考书	351

绪 论

一、电化学的研究对象和意义

电化学是研究电与化学变化之间的关系，以及化学能与电能相互转化规律的一门科学。从原子结构观点来看，化学变化常常涉及电子的转移，但化学反应和电化学反应仍可区别。电化学的研究对象包括离子溶液的性质和结构，溶液/电极界面的电现象，以及电极/溶液界面附近发生的各种过程的规律和机理。

从1791年伽伐尼的蛙腿实验和1799年伏特发明了第一个电池—伏特电堆开始，电化学已经有一百八十多年的历史，然而电化学研究领域至今仍在不断扩大。电化学是物理化学中的一个分支，但它又与电子学，固体物理学，生物学等学科有密切联系，形成了一门边缘科学。以水溶液电化学为基础，现代已分出熔盐（炉渣）电化学；固体电解质、半导体电化学；腐蚀电化学；催化电化学；生物电化学等分支。

电化学内容主要分成三个部分：离子学——主要研究溶液或熔体中离子的行为，离子平衡，离子的动态性质（电导，迁移数，扩散，粘度等）及其相互关系；界面电化学——内容包括双电层理论，电动现象，吸附，胶体和离子交换等；电极学——分为可逆电极和不可逆电极过程，前者属于热力学范畴，后者则从动力学观点研究电极过程速度和机理，电子传递反应，电化学催化和电极结晶过程等。

电化学的应用范围十分广泛，在国民经济中已形成规模庞大的两个电化学工业体系，即电解工业和电池工业。电镀各种金属和合金是电化学另一重要的工业应用，在机械和仪表工业中起到防腐蚀、装饰和使镀件具有某种特殊性能的表面的作用。在化学工业中，有机物和无机盐的氧化-还原合成，氯、碱的制取等电解生产规模也是很大的。此外，在电化学加工、电铸、阳极处理

等方面的应用也是大家熟知的。分析化学中的电化学分析，湿法冶金中的浸出和置换，溶液采矿（或叫化学采矿），电化学探矿，硫化矿的浮选等，都涉及电化学的应用。

二、冶金电化学的主要任务及研究方法

冶金电化学是研究冶金过程中的电化学现象及其应用的学科。它的主要任务是如何用电化学方法从矿物中分离和提取有价值组分，以及进行金属的电沉积和精炼等。电解是冶金工业中大规模用来提取金属的主要方法之一，它与火法冶金比较，具有产品纯度高，并且能处理低品位矿石和复杂的多金属矿的优点。元素周期表中几乎所有的金属都可以用水溶液或熔盐电解方法来制取，表0-1是冶金工业中大规模用电解沉积或精炼方法制取的金属种类。由于涉及的金属品种、性质差异比较大，因此，系统地掌握电化学的基本原理具有十分重要的意义。

表 0-1 工业上大规模生产的金属品种

电解体系	电 沉 积	电解精炼
水溶液电解	Cu, Zn, Co, Ni, Fe, Cr, Mn, Cd, Pb, Sb, Sn, In, Ag等	Cu, Ni, Co, Sn, Pb, Hg, Ag, Sb, In等
熔盐电解	Al, Mg, Na, Li, K, Ca, Sr, Ba, Be, B, Th, U, Ce, Ti, Zr, Mo, Ta, Nb等	Al, Ti, V等

工业电解生产首先要求产品质量好和产量大；为了降低成本又要求具有较高的电流效率和尽可能低的电能消耗；同时又能综合利用和保护环境。为了达到这些目的，一般需要从三个方面来研究：

1. 探讨最佳的电解质组成 对于工业电解质溶液的要求是：物理和化学性质稳定；具有较高的导电性；能溶解所制取的金属盐，溶解度尽可能的大；无毒，价格低廉以及废溶液容易处理或回收循环使用。因此需要系统地研究电解质溶液中离子的平

衡和动态性质，杂质的影响及其性质-组成关系，从中找出合理的电解质组成。

2. 研究电极反应的条件、速度和机理 电极过程包括可逆和不可逆过程，前者能确定离子放电的基本条件，后者可探明过程的速度和机理及影响反应速度的主要因素，进而使我们有目的地控制生产过程，找出最佳的电解工艺技术条件。

3. 归纳上述研究结果进行综合电解条件试验 因为各种条件之间是相互制约的，一个因素改变必须调整其它因素与之相适应，才能取得最好的效果。因此试验规模必须从小到大，将所得结果反复对比分析，为工业设计提供可靠的依据，并在半工业和试生产中继续考察，最后制订出合理的电解工艺制度。上述的研究步骤仅仅是一般的程序，对于具体问题需作具体分析，没有一成不变的规范。

第一篇 水溶液冶金电化学

第一章 活度系数和离子互吸理论

第一节 电解质溶液的分类

在冶金生产过程中，湿法冶金主要是在水溶液中进行，从水溶液中用电解法可提取的主要金属有二十余种（有机溶剂除了萃取之外目前尚没有工业使用价值）；火法冶金中的炉渣和熔盐也是一种离子熔体，这些都叫做液态电解质。除此之外，本世纪初发现一些固体物质，在固态条件下和适当的温度时能以离子导电，叫做固体电解质；它们在高温物理化学研究和冶金工业中很有应用价值（本书有专章介绍）。本章将着重讨论水溶液体系的热力学基础和溶液结构模型。

从电离程度来看，过去曾经把电解质溶液分为强和弱电解质两种。这种分类已经证明是不适当的，因为同一种电解质在不同浓度或不同溶剂中，其性质可能发生较大的变化。例如，盐酸和硫酸只在稀溶液时是强电解质，在浓溶液时则是弱电解质；在水中是强电解质，在有机溶剂中则是弱电解质。除了盐酸和硫酸外，其它许多酸是弱电解质。NaOH和KOH是强电解质，其它的碱则是弱电解质。有人将溶液中以分子状态存在的部分少于千分之一者，认为是强电解质，但实际上在强和弱电解质中划出一条明显的界限是很难的，现代已不用这种分类法了。

现代观点主张把电解质溶液分为非缔合式和缔合式的两种。前一种电解质在水中形成阴离子和阳离子，没有未离解的分子，也没有形成离子对，卤化碱、碱土卤化物、过氯酸盐和过渡金属卤化物等属于此类。后一类电解质在溶液中存在有共价键形成的未离解的分子，全部的酸，包括卤酸和过氯酸，它们通过静电

吸引而使阴、阳离子形成离子对。

许多电解质在固态时就是离子晶体，以离子键联结，这种电解质叫“真实电解质”。另一类以共价键结合的物质如酸和许多有机碱，它们在溶液中通过共价键分子的溶剂化而形成离子，例如：



具有这种性质的物质叫做“可能电解质”。溶剂化作用对电解质的电离起了很重要的作用。

第二节 水的结构和离子-溶剂间的相互作用

水是工业上和生物体中十分重要的溶剂，水的结构对电解质的性质影响很大，因此必须充分了解水的性质和作用。

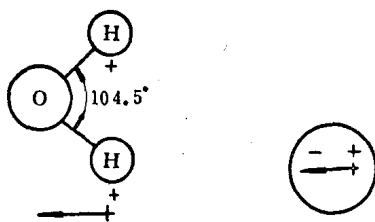


图 1-1 单独水分子的结构

水是一种缔合式的液体，曾经分析过水蒸气中分子的结构，结果表明，其结构是两个氢离子以 104.5° 夹角排在氧离子的两边，如图1-1所示。

液体水在短程范围内和短时间内具有和冰相似的结构，即一个水分子有四个水分子占据四面体的顶角包围着它，这个四面体是通过氢键形成的，如图1-2(a)所示。水的这种结构与熔融石英的结构很相似[图1-2(b)]，熔融石英是冶金炉渣、玻璃和陶瓷的主要成分。

液体状态的水一般是网络状结构，聚合的水分子是通过静电力的作用形成的，但热运动不断将其破坏，因此处在动态平衡之