

APPLIED
ELECTROCHEMISTRY

邝生鲁 等编著

应用 电化学

华中理工大学出版社

54.24
156

应用 电化学

邝生鲁
陈芬儿 编著
梁啟勇

华中理工大学出版社

(鄂)新登字第 10 号

图书在版编目(CIP)数据

应用电化学/邝生鲁 一武汉:

华中理工大学出版社,1994年9月

ISBN 7-5609-1038-6

I. 应…

I. ①邝… ②陈… ③梁…

II. 电化学—电化学平衡—电化学反应速度

IV. O06

应用电化学

邝生鲁等

责任编辑 苏嫦 李德

*

华中理工大学出版社出版发行

(武昌喻家山 邮编:430074)

新华书店北京发行所经销

华中理工大学出版社印刷厂印刷

*

开本:850×1168 1/32 印张:17.875 插页:2 字数:448 000

1994年9月第1版 1994年9月第1次印刷

印数:1-2 500

ISBN 7-5609-1038-6/O·129

定价:13.00元

内 容 简 介

本书是一本应用化学和精细化工专业的教材,其内容包括:电化学基本原理、无机和有机电化学合成、金属腐蚀和保护、电化学能源、氯-碱工业、金属表面精饰、电渗析、电化学传感器和电化学变色显示、金属电解加工和金属冶炼电化学,共十六章,其特点是阐明电化学原理同时,介绍它的实际应用,有实用价值,书中反映最近的科技成果。

本书可作为高等学校化学、化工等专业教学参考书,也可供从事电化学有关的工程技术人员参考。

3/557/05

43035

序

电化学是研究电能与化学能相互转化及转化过程规律的科学。它是一门由于实际需要而发展起来的学科；在实用电化学发展的同时，理论电化学也得到了发展。当代科学技术的进步，无论在能源科学、材料科学、生命科学、环境科学等主要领域，都与电化学发生日益深入、相互渗透而紧密相关。今日的电化学科学已不再是只涉及电化学、热力学和电极过程动力学的范畴了，它已成为一门崭新的综合性学科。那么，向高等院校的本科生、研究生，以及从事与电化学有关的科技工作者推荐一本能反映近代电化学的主要成就和新面貌的适用参考书，已是非常急需和必要的。

本书第一作者，现任武汉化工学院精细化工系主任，长期从事电化学教学和科研工作。他与其它作者结合亲身的教学实践和科研成果，在本书的第一章到第六章扼要地论述了电化学科学的基本原理，第七章到第十六章综述了电化学学科在各个实际方面的应用及其新近发展。各章既有一定的相对独立性，全书又是一个统一的整体，能适应于不同层次的读者。相信本书的出版，能在更大范围内促进我国电化学科学的推广与发展，激发读者对学习电化学科学的兴趣和掌握电化学技术的热情。

我乐于为之推荐。

屈松生

1994年5月20日于珞珈山

前 言

电化学是物理化学学科的重要组成部分,它是一门研究化学平衡和电化学反应速度的科学,电化学平衡属热力学范畴,而电化学反应速度则属动力学范围。化学能与电能相互转换的规律及应用是电化学的重要方面。

电化学所研究的内容有:(1)电解质溶液理论(离子水化、离子互吸、离子缔合及电导理论等);(2)电化学平衡(可逆电池、电极电位、电动势与热力学函数间关系等);(3)电化学动力学——电极反应过程的规律(电化学极化、液相传质、气体电极过程等);(4)电化学应用。

电化学是在科学研究和生产实践中发展起来的,反过来它又促进了生产力的发展。在化工、冶金、化学电源、金属腐蚀和保护、电化学加工和电化学分析等工业部门中占有极重要的地位。近20年来,它在高新技术领域,如新能源、新材料、微电子技术、生物化学等方面也扮演重要角色。与此同时,由于电化学理论与方法的发展,在与其它学科边缘地域形成了熔盐电化学、半导体电化学、催化电化学、腐蚀电化学、金属电化学、生物电化学等新兴学科。电化学的应用已远远超出化学领域,在国民经济很多部门发挥了巨大的作用。

本书在论述电化学基本原理基础上,介绍电化学在应用方面的主要成果。全书共十六章,第一章到第六章是电化学原理部分,参考文献列在第六章末。第七章以后是应用部分。由于电化学分析已出版很多专著,在本书中将不再赘述。

本书第一章至第七章和第十、十一、十二、十四和十六章由邝生鲁撰写,陈芬儿撰写第八、九章,梁放勇撰写第十三章,刘常坤撰

写第十五章。全书由邝生鲁统稿。

本书可作为高等学校教材和参考书,适用于大学生、研究生、教师以及从事与电化学有关的工程技术人员阅读。

在编写过程中,曾援用参考文献中部分内容、图表和数据,特此向有关作者致谢。屈松生教授为本书执笔作序,中国技术监督局局长、国家经贸委副主任徐鹏航为本书题词,湖北省化学化工学会、蒋子铎教授、黄卓熙高工、李喻生、杨诗兰和邝洪晖工程师、“现代化工”主编张明高工等均给予热情支持,熊建宏女士以极大的热情和熟练的技巧为全书绘制描图,在此一并致谢。

限于我们水平,书中难免会有一些不足之处和错误,如蒙不吝指正,将十分感谢!

作者

1994年5月2日

目 录

第一章 电解质溶液	(1)
1.1 电解质的分类	(1)
1.1.1 强电解质与弱电解质	(1)
1.1.2 缔合电解质和非缔合电解质	(1)
1.1.3 真实电解质和潜在电解质	(2)
1.2 离子的水化作用	(2)
1.2.1 水的结构	(3)
1.2.2 水化热	(4)
1.2.3 水化数	(6)
1.3 电解质溶液的活度和活度系数	(6)
1.3.1 活度概念	(7)
1.3.2 离子活度和电解质活度	(8)
1.3.3 离子强度定律	(10)
1.4 离子间相互作用理论	(10)
1.4.1 离子间相互作用的离子氛理论	(10)
1.4.2 离子缔合	(24)
1.5 电解质溶液的电导	(32)
1.5.1 第二类导体的导电机理	(32)
1.5.2 电解质溶液的电导	(33)
1.5.3 离子淌度和绝对淌度	(36)
1.5.4 离子迁移数	(37)
1.5.5 电导与离子间相互作用	(38)
第二章 电化学热力学	(41)
2.1 电动势形成的机理	(41)

2.1.1	电化学体系中的电位差	(41)
2.1.2	内电位差的测量	(44)
2.1.3	金属接触电位差	(45)
2.1.4	液接电位差	(45)
2.1.5	原电池电动势	(45)
2.2	电极电位	(47)
2.2.1	绝对电位与相对电位	(47)
2.2.2	电极电位的数值表示方法	(49)
2.3	电池的构成与种类	(51)
2.3.1	可逆电池与可逆电极	(51)
2.3.2	电池书写法及其分类	(53)
2.4	可逆电池热力学	(56)
第三章	双电层	(59)
3.1	界面电荷层	(59)
3.1.1	界面电荷层的形成	(59)
3.1.2	研究双电层的意义	(60)
3.2	电毛细管曲线和双电层电容	(61)
3.2.1	电毛细管曲线法	(61)
3.2.2	双电层的微分电容法	(66)
3.3	双电层结构模型	(70)
3.3.1	双电层的平行板电容器理论	(70)
3.3.2	古依-查普曼分散层理论	(71)
3.3.3	斯特恩双电层模型	(72)
3.3.4	现代紧密层结构理论	(80)
3.4	半导体/电解质溶液界面双电层	(84)
3.4.1	基本概念	(84)
3.4.2	半导体和电解质溶液的某些类似	(85)
3.4.3	半导体/电解质界面的双电层结构	(86)
3.5	电极/溶液界面上的吸附现象	(90)
3.5.1	无机离子的吸附	(91)

3.5.2 有机物的特性吸附	(93)
----------------------	------

第四章 电极过程中的液相传质

(102)

4.1 电极过程概述	(102)
4.2 不可逆电极过程中电极的极化	(103)
4.2.1 电极极化	(103)
4.2.2 过电位的测量	(106)
4.2.3 不可逆情况下电池的端电压及电解池的分解电压	(108)
4.2.4 极化曲线和极化度	(110)
4.3 液相中的传质方式	(111)
4.3.1 液相传质的三种方式	(111)
4.3.2 三种液相传质的比较	(117)
4.3.3 三种传质的相互影响	(119)
4.4 稳态扩散过程	(119)
4.4.1 理想情况下的稳态扩散	(119)
4.4.2 实际情况下的稳态扩散	(122)
4.4.3 旋转圆盘电极	(126)
4.4.4 电迁移对稳态扩散过程的影响	(129)
4.5 浓差极化及极化曲线	(132)
4.5.1 浓差极化的规律	(132)
4.5.2 浓差极化的特征	(136)
4.5.3 阳极过程的浓差极化	(138)
4.6 非稳态扩散过程动力学	(138)
4.6.1 平面电极上的非稳态扩散	(139)
4.6.2 球形电极的非稳态扩散	(149)
4.6.3 滴汞电极的扩散电流及极谱法	(151)

第五章 电化学步骤动力学

(156)

5.1 电化学极化的经验公式	(156)
5.2 电极电位对电极反应活化能的影响	(157)

5.2.1 电极处于零电荷电位下的反应速度和活化能之间的关系	(158)
5.2.2 电极电位改变对电极反应速度的影响	(160)
5.3 电化学步骤的基本动力学参数	(162)
5.4 稳态极化的动力学公式	(166)
5.4.1 强极化时的近似公式	(168)
5.4.2 微极化时的近似公式	(169)
5.5 双电层结构对电化学步骤反应速度的影响	(171)
5.6 多电子的电极反应	(175)
5.6.1 多电子的电极反应	(175)
5.6.2 多电子转移步骤的动力学规律	(177)
5.7 浓差极化与活化极化共存时的动力学规律	(179)
5.7.1 混合控制时的动力学规律	(179)
5.7.2 两种极化规律的比较	(181)
第六章 气体电极过程	(183)
6.1 氢电极过程	(183)
6.2 氧电极过程	(189)
6.3 电催化过程	(193)
参考文献 (第一章~第六章)	(197)
第七章 无机电解过程	(198)
7.1 电解过程中的一些参数	(198)
7.2 氯酸盐	(200)
7.2.1 氯酸钠	(200)
7.2.2 氯酸钾	(211)
7.2.3 氯酸盐生产中减低电耗的途径	(214)
7.2.4 次氯酸钠	(215)
7.2.5 亚氯酸钠	(219)
7.2.6 高氯酸钠	(220)

7.3	高锰酸钾	(220)
7.4	电解二氧化锰	(221)
7.5	氧化亚铜	(222)
7.6	过硫酸盐和过氧化氢的电解合成	(223)
	参考文献	(226)
第八章 有机电化学合成		(227)
8.1	概述	(227)
8.2	间接电化学有机合成	(239)
8.3	SPE 法有机电化学合成	(247)
8.4	C ₁ 化学的开发	(249)
8.5	牺牲阳极法进行有机电化学合成	(251)
8.6	有机氟电化学合成	(252)
8.7	电化学聚合	(255)
8.7.1	ECP 中的化学和电化学步骤	(255)
8.7.2	电化学聚合	(259)
8.7.3	ECP 方法及其特点	(263)
8.7.4	ECP 实例	(264)
8.8	声电化学合成	(266)
	参考文献	(268)
第九章 金属腐蚀与防护		(270)
9.1	研究金属腐蚀的重要意义	(270)
9.2	金属腐蚀的热力学原理及电位-pH 图	(271)
9.3	平衡电位与腐蚀电位	(278)
9.4	电化学腐蚀分类	(280)
9.5	电化学腐蚀过程的控制因素	(283)
9.6	腐蚀极化图及应用	(284)
9.7	金属腐蚀的防护	(287)

参考文献..... (294)

第十章 电化学能源和能源开发 (296)

10.1 引言..... (296)

10.2 一次电池 (298)

10.2.1 一次电池的主要类型及性质 (298)

10.2.2 一次电池简介 (302)

10.3 二次电池 (306)

10.3.1 二次电池的一般性质 (306)

10.3.2 二次电池结构组成 (308)

10.3.3 典型的二次电池 (312)

10.4 燃料电池 (330)

10.4.1 燃料电池概述 (331)

10.4.2 燃料电池的能量转换效率分析 (334)

10.4.3 气体扩散电极 (336)

10.4.4 燃料电池的主要类型 (337)

10.4.5 燃料电池的应用 (340)

10.5 光电化学电池 (346)

10.5.1 PEC 电池基本原理 (348)

10.5.2 光电化学电池的类型 (349)

10.6 电化学与氢能开发..... (352)

参考文献..... (354)

第十一章 氯碱工业 (356)

11.1 氯碱工业的发展史..... (356)

11.2 食盐水电解的理论基础..... (357)

11.3 理论分解电压和槽电压 (358)

11.3.1 理论分解电压 (358)

11.3.2 过电位与槽电压 (361)

11.4 电解方法 (362)

11.4.1	隔膜法电解	(362)
11.4.2	水银法电解	(366)
11.4.3	离子膜法电解	(368)
11.4.4	新的制氯碱方法	(374)
	参考文献	(376)

第十二章 金属的表面精饰 (378)

12.1	金属电沉积原理	(378)
12.1.1	电镀液的组成	(378)
12.1.2	简单金属离子的还原	(379)
12.1.3	金属络离子的还原过程	(380)
12.1.4	电荷转移步骤	(382)
12.1.5	晶体生长过程	(386)
12.1.6	电镀的种类和影响因素	(387)
12.2	阳极氧化	(396)
12.3	红宝石膜的合成	(398)
12.4	铝的彩化	(403)
12.5	电泳涂料	(406)
	参考文献	(407)

第十三章 电渗析 (409)

13.1	电渗析技术的基本原理及过程	(409)
13.2	离子交换膜	(414)
13.3	电渗析脱盐的原理和结构	(428)
13.4	电渗析工艺参数	(430)
13.5	电渗析技术的应用	(433)
	参考文献	(443)

第十四章 电化学传感器和电化学变色显示 (445)

14.1	电化学传感器	(445)
------	--------------	-------

14.1.1	气敏传感器	(445)
14.1.2	生物传感器	(450)
14.2	电化学变色显示	(461)
14.2.1	电化学变色显示现象	(461)
14.2.2	电化学变色材料	(461)
14.2.3	电化学显色器件特性及应用	(464)
	参考文献	(465)

第十五章 金属的电化学加工

(467)

15.1	电解加工法	(467)
15.2	电蚀—电解加工法	(470)
15.3	电解磨削	(471)
15.4	电化学去毛刺	(472)
15.5	电铸	(473)
	参考文献	(478)

第十六章 金属冶炼电化学

(479)

16.1	铝的熔盐冶金电化学	(479)
16.1.1	冰晶石-氧化铝熔盐的离子结构	(480)
16.1.2	铝电解机理	(483)
16.1.3	阴极副反应	(486)
16.1.4	阳极副反应	(490)
16.1.5	铝电解中的电流效率	(495)
16.1.6	氧化铝的分解电压	(496)
16.1.7	惰性电极	(498)
16.1.8	铝的电解精炼	(502)
16.1.9	氯化铝电解法	(502)
16.2	熔盐电解提取稀土元素	(503)
16.2.1	熔盐电解制取稀土金属的一般方法	(503)
16.2.2	熔盐电解提取稀土金属的特点	(504)

16.2.3	熔融稀土氯化物体系的电解	(506)
16.2.4	稀土氧化物在氟化物熔体中的电解	(518)
16.2.5	两种熔盐体系的比较	(529)
16.3	镁的电解制取	(530)
16.4	钠的电解制取	(533)
16.5	电解法制取金属粉末	(534)
16.6	金属的湿法冶炼和精炼	(536)
16.6.1	铜的电解精炼与冶炼	(536)
16.6.2	锌的电解冶炼	(539)
16.6.3	镍的电解精炼	(540)
16.6.4	铅的电解精炼	(541)
16.6.5	锡的电解精炼	(542)
16.6.6	铈的电解提取	(544)
16.6.7	汞的电解提取	(546)
16.6.8	钴的电解精炼	(547)
16.6.9	银的电解精炼	(549)
16.6.10	金的电解精炼	(550)
16.7	金的浸取	(551)
	参考文献	(554)

第一章 电解质溶液

1.1 电解质的分类

电解质是指溶于溶剂或熔化时能形成离子的物质。从不同角度可将电解质分为：

1.1.1 强电解质与弱电解质

电解质在溶剂中离解成正、负离子的现象称电离。电离的程度与电解质的本性、溶剂的极性、溶液的浓度和温度等因素有关。根据电离度(α)大小,可将电解质分为强电解质和弱电解质两大类。前者在溶液中几乎是全部电离的。强碱、强酸和大部分盐类属于强电解质。后者在溶液中是部分电离的,存在电离平衡,如弱碱,弱酸等。这种分类简单,但与科学发展的需要尚不能适应。它不能解释同一物质在不同溶剂中表现为弱或强电解质;醋酸在液氨中为强电解质,葡萄糖在氢氟酸中为强电解质。KI、LiCl 在丙酮中为弱电解质,HCl 在苯中为非电解质。因此,这种分类不能作为物质本身属性的一种分类,而仅仅是电解质所处状态的分类。

1.1.2 缔合电解质和非缔合电解质

按离子在溶液中存在的形态可分为缔合电解质和非缔合电解质。在溶液中所有离子均以自由离子形态存在的叫非缔合电解质。有碱金属,碱土金属和过渡金属的卤化物及过氯酸盐。此类电解质比较少见,但理论上十分重要,近代电解质溶液理论就是按这类电解质推导出来的。