



现代 XIANDAI DIANHUAXUE 电化学

邓远富 曾振欧 主编



华南理工大学出版社
SOUTH CHINA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY PRESS

现代

电化学



邓远富 曾振欧 主编



华南理工大学出版社
SOUTH CHINA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY PRESS

· 广州 ·

图书在版编目(CIP)数据

现代电化学/邓远富,曾振欧主编. —广州:华南理工大学出版社,2014. 5
ISBN 978 - 7 - 5623 - 4252 - 6

I. ①现… II. ①邓… ②曾… III. ①电化学 IV. ①O646

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2014)第 110485 号

现代电化学

邓远富 曾振欧 主编

出 版 人: 韩中伟

出版发行: 华南理工大学出版社

(广州五山华南理工大学 17 号楼, 邮编 510640)

<http://www.scutpress.com.cn> E-mail: scute13@scut.edu.cn

营销部电话: 020 - 87113487 87111048 (传真)

责任编辑: 张 媛 潘宜玲

印 刷 者: 佛山市浩文彩色印刷有限公司

开 本: 787mm × 1092mm 1/16 印张: 16.75 字数: 418 千

版 次: 2014 年 5 月第 1 版 2014 年 5 月第 1 次印刷

印 数: 1 ~ 1 000 册

定 价: 36.00 元

版权所有 盗版必究 印装差错 负责调换

前 言

电化学是研究化学能与电能相互转化以及这个转化过程中有关现象和规律的科学。在现代科学中，电化学不仅在许多学科领域中占有重要地位，也是不同领域的专家通力合作研究开创的多领域跨学科科学。近年来，电化学的应用非常广泛，目前已涉及地质、采矿、选矿、冶金、金属材料加工、化学、电子、环保、生物、能源等许多学科领域。因此，学习和掌握有关电化学方面的基础知识，对于这些学科的科技工作者具有十分重要的意义。

本书的主要目的在于向初学者介绍电化学这一科学的基本理论和现代工业中的主要应用。全书从电化学基本原理入手，重点阐述电解质溶液理论、电化学热力学理论、界面电化学理论、电极过程动力学和重要的电极过程，进而阐述电化学的研究方法以及电化学基础理论在电镀技术、电解工业和现代化学电源技术中的应用。

电化学科学现今仍处在发展阶段，目前对某些问题尚缺乏统一看法。为了方便初学者学习，本书主要从应用方面介绍和讨论一些最基本的概念，尽量避免烦琐的理论论述和推导。由于篇幅的限制，本书对电化学在现代工业和现代电源技术中的实际应用只是泛泛介绍一些基本知识，而未深入其细节，对许多重要的实际问题也未曾涉及。因此，要解决这些实际问题或深入了解某些方面的研究动向，还须考虑更多的具体问题和参阅更多的文献。作者希望本书所介绍的有关电化学的基本知识，有助于读者正确地解决所遇到的实际问题。

本书承蒙多位老师的审阅，并提出了宝贵意见，在此表示衷心感谢。本书的出版得到华南理工大学出版基金的资助，特此表示衷心感谢。

由于作者水平和时间有限，书中必然还存在不少缺点和谬误，欢迎读者批评指正。

编 者
2013 年 12 月

目 录

第1章 绪 论	1
1.1 电化学科学的概念	1
1.2 电化学的发展历史	4
1.3 电化学的应用与新领域	5
习题与思考题	6
第2章 电解质溶液	7
2.1 电解质的分类	7
2.2 电解质溶液的静态性质	8
2.3 电解质溶液的离子相互作用理论	11
2.4 离子的溶剂化作用与水化作用	19
2.5 电解质溶液的动态性质	25
习题与思考题	35
第3章 电化学热力学与相间电势	37
3.1 可逆电池的概念	37
3.2 可逆电池热力学	39
3.3 平衡电极电势与可逆电极	41
3.4 可逆电池的分类	48
3.5 电动势形成的机理和电极电势的性质	54
3.6 $\varphi - \text{pH}$ 图及其应用	60
习题与思考题	65
第4章 界面现象与双电层结构	67
4.1 研究电极与溶液界面现象的意义	67
4.2 电极/溶液界面现象的研究方法	67
4.3 零电荷电势 φ_0	73
4.4 双电层结构模型简介	75
4.5 电极/溶液界面上的吸附现象	80
习题与思考题	85

第5章 电极过程动力学	86
5.1 基本概念	86
5.2 浓差极化	89
5.3 电化学极化	97
5.4 浓差极化和电化学极化同时存在的电极过程	107
5.5 多电子电极反应	108
5.6 表面转化步骤控制的电极过程	110
习题与思考题	113
第6章 重要的电极过程	114
6.1 氢电极过程	114
6.2 氧电极过程	119
6.3 金属阴极过程	123
6.4 金属阳极过程	131
习题与思考题	140
第7章 电化学研究方法	141
7.1 电化学研究方法分类	141
7.2 电化学测试系统	142
7.3 电化学的稳态研究方法	147
7.4 交流阻抗的研究方法	154
7.5 控制电流的暂态研究方法	162
7.6 控制电势的暂态研究方法	166
7.7 三角波电势扫描方法	169
习题与思考题	175
第8章 工业电化学	176
8.1 氯碱工业	176
8.2 无机物的电化学合成	181
8.3 有机物的电化学合成	184
8.4 电化学冶金	188
8.5 金属表面处理与电镀技术	198
8.6 电渗析技术	218
习题与思考题	222
第9章 化学电源	223
9.1 化学电源的基础知识	223



9.2 化学电源的组成及其作用	223
9.3 锌 - 锰电池	225
9.4 蓄电池	227
9.5 金属空气电池	247
9.6 太阳能电池	248
9.7 超级电容器	251
9.8 燃料电池	252
习题与思考题	258
参考文献	259

第1章 绪 论

1.1 电化学科学的概念

1.1.1 什么是电化学科学

自然科学的学科是根据某一特定领域的研究对象进行划分的。化学是研究物质发生化学变化的科学。化学在研究化学变化中涉及电子转移的氧化还原反应时，主要是讨论化学能与热能的相互转化(反应热效应)而很少涉及电能。如果进行的氧化还原反应消耗外部电能或直接对外提供电能则称为电化学反应，是电化学研究的对象。为此，电化学定义为研究化学能与电能的相互转化以及这个转化过程中有关现象和规律的科学。

电化学所研究讨论的电化学反应属于氧化还原反应，但又不同于一般化学中讨论的氧化还原反应。电化学反应过程可以通过调节外部电压或电流的方式控制反应速度，而一般化学中讨论的氧化还原反应则难以实现。经典电化学属于物理化学的一个分支，也是化学科学的一部分。然而，随着科学技术的进步与发展，电化学已逐渐发展成为一门不同于化学的独立学科。在现代科学中，电化学不仅是一门在许多学科中占有重要地位的边缘科学，也是不同领域的专家通力合作研究开创的多领域跨学科科学。

1.1.2 电化学反应的特点

为了对电化学作为一门独立学科有比较清楚的了解，有必要更详细地了解一般化学中讨论的氧化还原反应与电化学反应进行的特点。

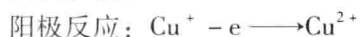
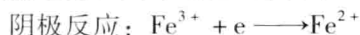
对于下列的氧化还原反应：



如果将 Fe^{3+} 离子溶液和 Cu^{+} 离子溶液混合，混合溶液中 Fe^{3+} 离子与 Cu^{+} 离子之间直接发生电子交换生成 Fe^{2+} 离子和 Cu^{2+} 离子。这就是一般化学中讨论的氧化还原反应。这一氧化还原反应具有如下一些特点：

- (1) 反应质点必须直接接触发生碰撞；
- (2) 反应质点碰撞时直接进行电子交换，电子转移经历的路径很短；
- (3) 反应质点间的碰撞具有混乱性，电子可在空间的任何方向上转移，如图 1-1 所示；
- (4) 反应伴随的能量效应为热能形式。

上述氧化还原反应也可设计在图 1-2 所示的原电池装置中按照电化学反应形式进行。在这种原电池装置中, Fe^{3+} 离子溶液和 Cu^{2+} 离子溶液在空间上是分开的, Cu^{2+} 离子溶液与金属片 M(阳极)构成阳极室, Fe^{3+} 离子溶液与金属片 M(阴极)构成阴极室, 阴极室与阳极室之间用阴离子隔膜 K 隔开。两电极通过导线接通外电路时, 外电路的电流表 A 上就有电流通过, 而原电池的阴、阳两极上分别发生如下反应:



此氧化还原反应按照这种电化学反应形式进行时具有如下特点:

- (1) 反应质点在空间上是完全隔开的, 反应质点不发生碰撞;
- (2) 电子转移经过的路径很长, 有一个公共通道(导线);
- (3) 电子通过外电路由阴极流向阳极而具有方向性(产生电流);
- (4) 反应伴随的能量效应为电能形式。

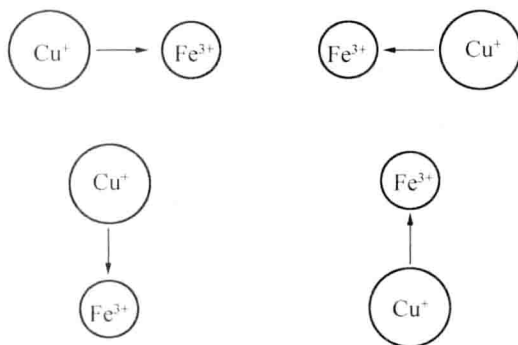


图 1-1 一般氧化还原反应的电子转移示意图

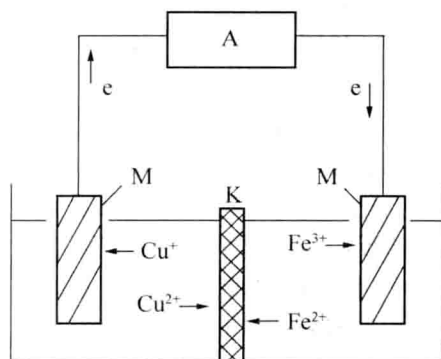


图 1-2 电化学反应原理图

上述分析表明, 电化学反应过程与一般化学中讨论的氧化还原反应进行的方式完全不同, 电子必须从一种反应质点脱出, 沿着唯一的公共通道转移到另一种反应质点上。因此, 反应质点不直接接触而与两电极相接触, 再用金属导体连接两电极, 是进行电化学反应过程的必要条件。

一般来说, 任何的氧化还原反应原则上都可以以电化学反应的形式进行, 其总反应和能量的变化相同, 但其能量效应和反应动力学规律不同。电化学反应速度不仅与温度、参加反应物质的活度、催化剂材料(电极)这些决定氧化还原反应速度的共同因素有关, 而且还依赖于电极电势这一特定因素。控制电极电势或两电极之间的端电压, 就可控制电化学反应速度。为此, 不论是在热力学方面(过程能量效应), 还是在动力学方面(反应活化能), 电化学反应都与一般化学中讨论的氧化还原反应有所区别。

1.1.3 电化学反应体系

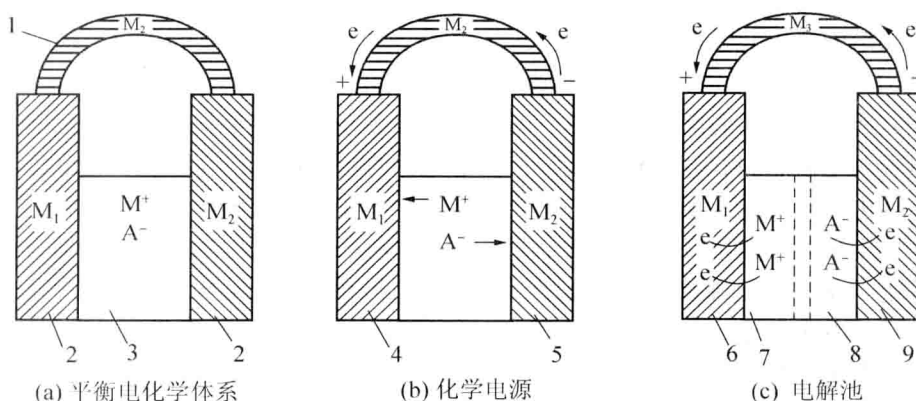
由上述讨论可知, 要实现电化学反应过程必须在将反应质点隔开的特定体系中进行, 而这种特定体系称为电化学反应体系或简称电化学体系。电化学体系一般由图 1-3 所示

的三部分组成。

(1) 电解质溶液(第二类导体): 依靠离子运动传导电流的物质, 也就是离子导体。电解质溶液可以是水溶液、熔融盐、固体电解质等。

(2) 电极(第一类导体): 与电解质溶液接触的金属电极或其他导电材料, 它们和反应质点进行电子交换并把电子转向外电路或从外电路取得电子, 属于电子导体。

(3) 外电路(第一类导体): 联结两电极并保证电流在两电极间通过的金属导体, 属于电子导体。在进行电能转变为化学能时, 外电路还包括外电源。



1—外电路; 2—电极; 3—电解质; 4—正极; 5—负极; 6—阴极; 7—阴极电解质; 8—阳极电解质; 9—阳极

图 1-3 电化学体系

根据电学的观点, 图 1-3 表明的电化学体系也是由第一类导体(电子导体或电子相)和第二类导体(离子导体或离子相)串联组成的电路, 为此, 美国著名电化学家博克里斯(John O'M Bockris)将电化学定义为研究第一类导体和第二类导体界面上所发生的现象的科学。

一个电化学体系可以处于平衡态(图 1-3a)或非平衡态(图 1-3b 和图 1-3c)。由化学变化而产生电能的电化学体系称为化学电源或简称为电池(图 1-3b)。由外部提供电能引起化学变化的电化学体系称为电解池(图 1-3c)。在化学电源中, 给出电子到外电路的电极叫作负电极或电池的负极; 从外电路接受电子的电极叫作正电极或电池的正极。在电解池中, 接受反应物的电子的电极叫作阳极, 把电子给予反应物的电极叫作阴极。在电化学中, 发生氧化反应(失去电子)的电极叫作阳极; 发生还原反应(得到电子)的电极叫作阴极。因此, 化学电源的负极是阳极, 正极是阴极。

1.1.4 现代电化学的研究范畴

根据电化学体系的特点, 电化学科学的研究内容和所涉及的范围主要有以下几个方面:

(1) 电解质溶液: 包括电离平衡、离子间的相互作用、离子与水或溶剂之间的相互作用、离子电导、离子迁移、离子扩散等。

(2) 电化学热力学: 包括可逆电池、电池电动势、平衡电极电势、电动势与热力学函

数之间的关系、化学能与电能之间的能量转换等。

(3) 界面电化学: 包括电极/溶液之间的界面现象和双电层结构(如界面吸附、电动现象、胶体性质和离子交换等)。

(4) 电极过程动力学: 主要讨论电化学反应过程的速度和机理(如电子传递、电化学催化和电结晶过程等)。

(5) 电化学研究方法: 电化学理论研究涉及的各种测试方法和电化学应用涉及的各种现代测试技术。

(6) 电化学应用: 电化学在现代工业领域和科学技术研究等各个方面的应用。

电解质溶液和电化学热力学属于物理化学的一部分, 称为经典电化学。现代电化学主要是讨论(3)~(6)四部分的内容, 基础知识是界面电化学和电极过程动力学。现代电化学的特征具有边缘学科和跨学科性质。国际电化学会分为八个专业分会: ①基础界面电化学; ②电极与电解材料; ③分析电化学; ④电化学的能量转换; ⑤腐蚀、电沉积与表面处理; ⑥工业电化学与电化学工艺学; ⑦分子电化学; ⑧生物电化学。拥有最多会员的美国电化学会的电化学学术活动分为十二个方面: ①电池; ②腐蚀; ③介电体科学与技术; ④沉积; ⑤电子学; ⑥能源技术; ⑦高温材料; ⑧工业电解与电化学工艺; ⑨荧光和显示材料; ⑩有机生物电化学; ⑪物理电化学; ⑫传感器。由此可见, 现代电化学应用非常广泛, 属于横跨纯自然科学(理学)和应用自然科学(工程、技术)的新领域。

1.2 电化学的发展历史

现代电化学是化学科学派生出来的一门新学科, 同样也是建立在科学实验和生产实践的基础上。生产力的发展和科学技术的进步, 促进了电化学科学的逐步完善和发展。现代电化学理论和方法的形成, 尤其与化学、物理学、电子学等学科的发展和电子技术的广泛应用分不开。

电化学至今已有两百多年的历史。最早记载的电化学实例是意大利的解剖学家伽伐尼(Luigi Galvani)在解剖青蛙时偶然发现不同金属的两端接触青蛙时有电流(称为生物电)通过而引起其脚肌肉的伸缩现象, 这一现象揭示生物学与电化学之间有着一种“深奥的联系”(1791年)。这一现象立即引起意大利物理学家伏打(Alessandro Count Volta)的关注, 通过补充实验发明了第一个化学电源——伏打(Volta)电堆(1799年)。科学家们利用这种化学电源进行了一系列的电解实验研究, 加速了电化学的发展。例如, 英国的尼科尔森(William Nicholson)等人的电解水(1800年)和戴维(Humphry Davy)的碱金属制取(1807年)。在物理学得出欧姆定律和发明发电机之后, 戴维的学生法拉第(Although Michael Faraday)从电流与化学反应的研究中得出通过一定量的电荷就会沉积一定量的物质这一著名的法拉第(Faraday)定律(1834年), 成为电化学的一个重大发现。在考察水电解生成氢气和氧气系统时, 格罗夫(William R. Grove)提出了氢-氧燃料电池, 这种电池的能量转换不受卡诺热机的制约而成为电化学的另一个重大发现。1853年海姆荷兹(Helmholtz)提出了电极/溶液界面的固定双电层结构模型。1887年阿仑尼乌斯(Svante A. Arrhenius)在电解质溶液性质和理论研究的基础上创立了电离理论。1889年能斯特(Hermann Walter

Nernst)在化学热力学研究成果的基础上创立了原电池的能斯特(Nernst)方程,逐步完善了电化学热力学理论。1905年塔费尔(Julius Tafel)在研究氢的电极过程时发现了电极的极化现象,提出了电流密度与析氢超电势关系的塔费尔(Tafel)公式,开创了电化学动力学研究的新局面。

热力学的发展是19世纪的伟大成就之一,但热力学只能解决平衡问题而无法解决反应速度问题。电化学热力学(例如能斯特方程)同样也只适用于平衡条件下或平衡未遭破坏时的电化学反应,而无法解释电极/溶液界面上有明显电流通过时电极过程的客观规律。1900年以后,西方电化学家企图用电化学热力学处理全部电化学问题,使电化学理论在西方发展缓慢。然而,苏联的弗鲁姆金(A. V. Frumkin)学派继塔费尔之后一直从事电化学动力学研究而取得了显著成绩,1952年出版的重要著作《电极过程动力学》,显著拓宽了电化学理论。此后,各国的电化学家开始大量从事电极过程动力学方面的研究工作,发展电极过程动力学理论。1960年以后的电子技术发展为电化学研究提供了许多性能优良的测试仪器设备,大大加快了电化学动力学的研究速度,从而使之成为现代电化学科学的主体部分之一。

在电化学热力学基础上,泡拔埃(Poubaix)学派经过十多年的努力,于1963年出版了按元素周期表分类汇编的金属-水系的电势-pH图表,不仅满足了金属腐蚀科学的需要,对于选矿、冶金、化工等许多学科的发展也具有十分重要的意义。

在电极/溶液界面上进行的电极反应,电子跃迁距离只有几个埃,而这一区域电势变化为1V时则相当于有一个约 10^9V/m 的强大电场。对于这种情况,采用常规方法无法解释而只有用量子理论处理才能真正接触到电极反应的实质。1960年以后,量子理论开始引入到电极反应过程的研究中,由此开展量子电化学领域的研究使电化学成为一门超领域学科。不过,量子理论目前尚处于发展阶段,用于解决电化学过程中的实际问题还需进行大量研究工作。

1.3 电化学的应用与新领域

随着电化学科学的不断完善和发展,电化学理论和电化学方法已广泛应用于现代科学技术和工业领域的各个方面。某些有机或无机化合物的电解分离和电合成、各种金属的电化学冶金技术、新型化学电源的研制、金属材料的腐蚀与防护、金属表面处理与电镀技术、电化学分析方法的研究与应用、环境保护中的某些废水处理等都已成为电化学所涉及的重要研究领域。

电化学工业 现代工业中利用电化学方法可以制备氢氧化钠、氯酸盐、过氧化氢和织物尼龙的基本原料己二腈等许多基本化工产品,如氯碱工业已成为目前最大的电化学工业。另外,许多有机合成也常常采用电化学反应来完成,工业中常用的氢气和氧气也可采用电化学方法制得,从海水中获得饮用水最经济的方法也与电化学原理有关。

电化学冶金 电化学冶金包括电解提取和电解精炼。电解提取是通过电解方法从溶液或熔体中提取有价金属。周期表中几乎所有金属都可以采用水溶液电解或熔盐电解的方法提取,用这种方法常常得到高纯的金属。熔盐电解的方法是得到金属铝、碱金属和碱土金

属的主要工业方法,有些甚至是唯一的工业方法。电解方法可以获得致密金属,也可以制取金属粉末,如高熔点的金属铍、铀、钨、钼、锆、铌、钽、钛等常常以粉末状析出。电解精炼是在一定条件下,使含有一定杂质的金属阳极溶解,而在阴极获得纯度高的金属。电解精炼一般是得到高纯度铜、铅、锌、金、银、镍、锡等金属的主要工业方法。

化学电源 化学电源作为一种能源装置一直在工业生产和科学研究中占有重要地位。在现实生活中,汽车启动、各种便携式电器和通信设备都要依赖于化学电源,尤其是航天工业中的宇宙飞船、卫星等航天设备中更少不了化学电源。近年来,由于环境保护的需要,为了防止燃烧煤和石油对我们生存环境的污染,电动汽车和作为其动力的化学电源的研制已成为全世界 21 世纪研究的重要课题之一。

金属的腐蚀与防护 日常生活和工业生产使用大量的金属材料,与此同时,全世界每年因腐蚀损失的金属材料数量为年产量的三分之一。金属的腐蚀与防护与国民经济发展息息相关,而大多数金属腐蚀又是一个电化学过程。目前金属腐蚀与防护已发展成为一门独立的学科,但其腐蚀原理和各种防护方法都与电化学有着必然的联系。

金属表面处理与电镀 在各种元件上沉积一层很薄而光亮的金属层,叫作电镀。电镀不仅在金属元件上进行,现在也可在塑料和陶瓷等非金属元件上进行。电镀作为达到装饰目的或防止金属腐蚀的一门技术在工业领域中也占有重要地位。另外,利用各种图形和字模(如印刷版),也可进行电化学制备。

电化学分析方法 电化学分析方法是利用电化学现象和电化学过程的某些规律进行分析的方法,往往具有快速、灵敏度高和容易自动化等特点,同时又能在小体积的溶液或熔体中进行。近年来,电化学分析方法得到更加广泛的应用,尤其在实现生产控制自动化过程中特别引人注目。

电化学理论和电化学方法应用非常广泛,目前几乎涉及地质、采矿、选矿、冶金、金属材料、化工、电子工业、环境保护、生物医学等许多学科领域。近年来出现与电化学有关的新领域和与电化学紧密结合的边缘学科主要有:熔盐电化学、矿物电化学、冶金电化学、金属电化学、半导体电化学、固体电化学、腐蚀电化学、催化电化学、有机电化学、生物电化学等。电化学的广泛应用使现代电化学的内容得到不断丰富和扩展。

习题与思考题

1. 什么是电化学科学?叙述现代电化学的主要研究内容。
2. 电化学反应与一般化学讨论的氧化还原反应的联系和区别是什么?
3. 电化学反应的特点是什么?
4. 什么是电化学体系?举例说明。
5. 第二类导体与第一类导体有何区别?
6. 阳离子是正离子、阴离子是负离子,因此阳极是正极、阴极是负极,这种说法对吗?为什么?
7. 对于氧化还原反应: $\text{Zn} + \text{CuSO}_4 = \text{ZnSO}_4 + \text{Cu}$, 如何设计成电化学反应?

第2章 电解质溶液

2.1 电解质的分类

电解质通常是指熔化或溶解于溶剂时形成离子而具有导电能力的物质。电解质在适当的溶剂中离解成带相反电荷的正、负离子的现象称为电离，由此形成的溶液称为电解质溶液。电化学的各部分内容都离不开电解质溶液，电解质溶液的导电能力是依靠离子在电场中的移动来实现的，属于第二类导体(离子导体)。

对于能形成电解质溶液的电解质而言，目前在电化学中有三种不同的分类方法。

(1) 强电解质与弱电解质。

电解质在溶液中的电离程度与电解质的本性、溶剂的性质、溶液的浓度和温度等因素有关。根据电解质在溶液中的电离程度，电解质可分为强电解质和弱电解质，这也是电化学中最早的一种分类方法。强电解质在溶液中几乎全部离解成正、负离子，而弱电解质只能部分离解成正、负离子。由于这一分类与溶剂的性质和溶液的浓度有关，同一种电解质在不同溶剂中或不同浓度的溶液中，其性质可能会发生较大的变化。例如，盐酸和硫酸在稀溶液时是强电解质，在浓溶液时是弱电解质；在水中是强电解质，在有机溶剂中是弱电解质。醋酸在水溶液中主要以分子形式存在而导电能力很弱，在液氨溶液中导电能力很强，而只稍低于氯化钠在液氨中的导电能力。有人将溶液中以分子状态存在的部分少于千分之一的化合物认为是强电解质，但强电解质与弱电解质之间并无明显的界限。

(2) 真实电解质与潜在电解质。

为了深入表达电解质的本质，最近人们把电解质分为真实电解质和潜在电解质。真实电解质有时也叫作真正的电解质，是指那些熔融后形成离子导体的物质，如氯化钠等以离子键结合的离子晶体物质。潜在电解质有时也叫作可能的电解质，是指那些能与溶剂发生作用而产生离子的非离子晶体物质，如醋酸、甲酸、硫酸、盐酸等以共价键结合的化合物。这种分类不涉及溶剂的种类和性质。潜在电解质本身是非离子晶体物质，溶解在适当的溶剂中与溶剂分子发生作用后产生正、负离子，形成的离子都是溶剂化的。真实电解质本身是离子晶体，溶解于溶剂后形成的正、负离子也是溶剂化的。离子的溶剂化作用也是离子在溶液中的重要特性。

(3) 缔合式电解质与非缔合式电解质。

在电解质溶液中，电解质离解形成电荷符号相反的正、负离子。当正离子与负离子彼此接近到某一距离时，它们之间的库仑引力大于热运动作用力，就能形成新的缔合单元。这些新的缔合单元有足够的稳定性，溶剂分子的碰撞不能拆散它们，在电化学中称为离子对或缔合体。由于电解质溶液中形成离子对的现象相当普遍，现代观点主张把电解质分为

非缔合式电解质和缔合式电解质两种。非缔合式电解质是指在溶液中只形成正、负离子,没有未离解的分子,也不形成离子对的电解质。缔合式电解质是指在溶液中有未离解的分子或有离子对形成的电解质。这种分类对于讨论强电解质溶液浓度较高时的一些性质尤为重要。

2.2 电解质溶液的静态性质

2.2.1 电离度和电离常数

电解质在溶剂中溶解时,电离成正、负离子的程度用电离度 α 表示。电解质溶解时并不完全电离成离子,只是被溶解分子中的一部分以离子形态存在。到达平衡时,溶解总分子数与电离成离子的分子数之比就是电离度 α 。电离度 α 等于电离成离子的分子数 n 与溶解的分子总数 N 之比(N 包括电离的分子数 n 和未电离的分子数 n_a):

$$\alpha = \frac{n}{N} = \frac{n}{n + n_a} \quad (2-1)$$

在给定的溶剂中,电解质的电离度取决于该电解质的本性和溶液浓度。如果 α 接近 1, 则有 $n \approx N$, 电解质为强电解质。对于许多电解质来说, $0 < \alpha \ll 1$, 而 $n \ll N$, 这样的电解质是弱电解质。电解质溶液的浓度增大或减小时所观测到的性质变化与电离度有关。电离理论把电离度看成是电解质溶液的主要定量特征之一。

电离常数 K 是电解质溶液的另一个定量特征。二元电解质 MA 电离成 M^{Z+} 和 A^{Z-} 两种正、负离子时,电解质 MA 的总浓度为 c , 未电离分子的浓度为 $c_a = (1 - \alpha)c$, 正离子的浓度为 $c_+ = \alpha c$, 负离子的浓度为 $c_- = \alpha c$, 电离常数 K 的定义以及电离常数 K 与电离度 α 之间的关系为:

$$K = \frac{c_+ c_-}{c_a} = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha} \quad (2-2)$$

如果浓度 c 用其倒数稀释度 V 代替, 则上式可写成:

$$K = \frac{\alpha^2}{(1 - \alpha)V} \quad (2-3)$$

式(2-2)和式(2-3)叫作奥斯特瓦尔(W. Ostwald)稀释定律。电离常数 K 与电离度 α 不同, 它不依赖于电解质溶液的浓度而只取决于电解质的本性。

2.2.2 活度与活度系数

溶液的定量组成可以用摩尔分数 X 、质量摩尔浓度 m 和物质量浓度 c 表示。在理想溶液中, 化学势等许多热力学函数与浓度之间具有简单的数学关系。在实际溶液中, 由于存在粒子间的相互作用而与理想溶液有一定偏差, 不遵守这些简单的数学关系, 只有对浓度进行校正后才能适用。为了使实际溶液的热力学计算仍然能像理想溶液那样简单, 路易斯

(Lewis)提出了活度的概念,以活度 a 来代替各种数学关系中的浓度项。如果实际溶液中浓度的校正系数用 γ 表示,其活度的表示方法以及与浓度的关系,见表 2-1。活度具有校正浓度的意义, γ 是浓度的校正项也称为活度系数。因此,活度又定义为浓度与活度系数的乘积。考虑到溶液中的相互作用力,活度的概念包括实际溶液中存在的各种相互作用力,而活度系数则包含着对这些相互作用力的修正。

表 2-1 电解质溶液组成的表示方法

标度	定义	活度	活度系数	关系式
浓度 c	物质的量/溶液体积	a_c	γ_c	$a_c = \gamma_c c$
质量摩尔浓度 m	溶质的物质的量/溶剂的质量	a_m	γ_m	$a_m = \gamma_m m$
摩尔分数 X	溶质的物质的量/溶液的物质的量	a_X	γ_X	$a_X = \gamma_X X$

在电解质溶液中,作为溶质的电解质在溶液中溶解后离解成正、负离子。单独离子的活度和活度系数目前不能用实验方法确定,而用于求活度的方程式也包含给定电解质的全部离子活度的乘积,而不是任何一种离子的活度。为此,电化学在电解质溶液中引出了离子平均活度和离子平均活度系数的概念。离子平均活度(或离子平均活度系数)的定义为构成给定电解质的离子活度(或离子活度系数)的几何平均值。如果电解质电离成 v_+ 正离子和 v_- 负离子,正离子的活度为 a_+ 、负离子的活度为 a_- 时,其离子平均活度表示为:

$$a_{\pm} = (a_+^{v_+} a_-^{v_-})^{\frac{1}{v_+ + v_-}} \quad (2-4)$$

同理,正离子的活度系数为 γ_+ 、负离子的活度系数为 γ_- ,其离子平均活度系数表示为:

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_+^{v_+} \gamma_-^{v_-})^{\frac{1}{v_+ + v_-}} \quad (2-5)$$

相同的概念也能用于浓度。例如,电解质溶液的组成用质量摩尔浓度 m 表示,其离子平均质量摩尔浓度可表示为:

$$m_{\pm} = (m_+^{v_+} m_-^{v_-})^{\frac{1}{v_+ + v_-}} \quad (2-6)$$

由式(2-4)~式(2-6)和个别离子的活度也是浓度与活度系数的乘积可以推导出:

$$a_{\pm} = \gamma_{\pm} m_{\pm} \quad (2-7)$$

若用 μ_+ 和 μ_- 表示正、负离子的化学势,则有:

$$\mu_+ = \mu_+^{\ominus} + RT \ln a_+ \quad (2-8)$$

$$\mu_- = \mu_-^{\ominus} + RT \ln a_- \quad (2-9)$$

如果溶液中电解质作为一个整体时的化学势为 μ_2 ,其活度用 a_2 表示,同理:

$$\mu_2 = \mu_2^{\ominus} + RT \ln a_2 \quad (2-10)$$

由电离理论和物理化学可知,电离平衡时电解质的化学势与正、负离子的化学势具有如下关系:

$$\mu_2 = v_+ \mu_+ + v_- \mu_- \quad (2-11)$$

$$\mu_2^{\ominus} = v_+ \mu_+^{\ominus} + v_- \mu_-^{\ominus} \quad (2-12)$$

由此可推导出:

$$a_2 = a_+^{v_+} a_-^{v_-} \quad (2-13)$$

式(2-13)表示电解质活度与离解成正、负离子的活度有关,根据式(2-4)则有:

$$a_{\pm} = a_{\pm}^{v_{+}+v_{-}} \quad (2-14)$$

这里需要指出,离子平均活度和离子平均活度系数的概念是因为正、负离子的活度和活度系数无法单独测定而提出来的。目前,离子平均活度系数可以用实验测定,由此根据式(2-7)可求得离子平均活度,再由式(2-14)可求得电解质活度。

表2-2列出了一些电解质的离子平均活度系数 $\gamma_{\pm}$ 。表2-2表明电解质的离子平均活度系数与电解质的价型和浓度有关。在稀溶液的范围内,浓度降低,离子平均活度系数增加而在无限稀释时达到极限值1。同一类型的电解质在浓度相同时有大致相等的离子平均活度系数,而不同类型的电解质在浓度相同时离子平均活度系数不同。高价型电解质的离子平均活度系数比低价型电解质小。

表2-2 298K时一些电解质的离子平均活度系数

浓度	HCl	NaCl	KCl	CaCl ₂	ZnCl ₂	H ₂ SO ₄	ZnSO ₄	LaCl ₃
0.001	0.996	0.966	0.966	0.888	0.881	—	0.734	0.853
0.005	0.930	0.928	0.927	0.789	0.767	0.643	0.477	0.716
0.01	0.906	0.903	0.902	0.732	0.708	0.545	0.387	0.637
0.02	0.878	0.872	0.869	0.669	0.642	0.455	0.298	0.552
0.05	0.833	0.821	0.816	0.584	0.556	0.341	0.202	0.417
0.10	0.798	0.778	0.770	0.524	0.502	0.266	0.148	0.356
0.50	0.769	0.679	0.652	0.510	0.376	0.155	0.063	0.303
1.00	0.811	0.656	0.607	0.725	0.325	0.131	0.044	0.387
2.00	1.011	0.670	0.577	1.554	—	0.125	0.035	0.954
3.00	1.310	0.719	0.572	3.38	—	0.142	0.041	—

例题: 已知电解质KCl和CaCl₂的质量摩尔浓度为0.01,由表2-2中的离子平均活度系数求离子平均活度和电解质活度。

解: (1)KCl溶液:

$$m_{\pm} = (m_{+} m_{-})^{\frac{1}{2}} = (mm)^{\frac{1}{2}} = m = 0.01$$

$$a_{\pm} = m_{\pm} \gamma_{\pm} = 0.01 \times 0.902 = 9.02 \times 10^{-3}$$

$$a_2 = a_{\pm}^2 = (9.02 \times 10^{-3})^2 = 81.36 \times 10^{-6}$$

(2)CaCl₂溶液:

$$m_{\pm} = (m_{+} m_{-}^2)^{\frac{1}{3}} = [m(2m)^2]^{\frac{1}{3}} = 4^{\frac{1}{3}} m = 1.58 \times 0.01 = 1.58 \times 10^{-2}$$

$$a_{\pm} = m_{\pm} \gamma_{\pm} = 1.58 \times 10^{-2} \times 0.732 = 1.06 \times 10^{-2}$$

$$a_2 = a_{\pm}^3 = (1.06 \times 10^{-2})^3 = 1.19 \times 10^{-6}$$

2.2.3 离子强度

许多实验事实说明稀溶液中影响离子平均活度系数的主要因素是离子的浓度和离子所