

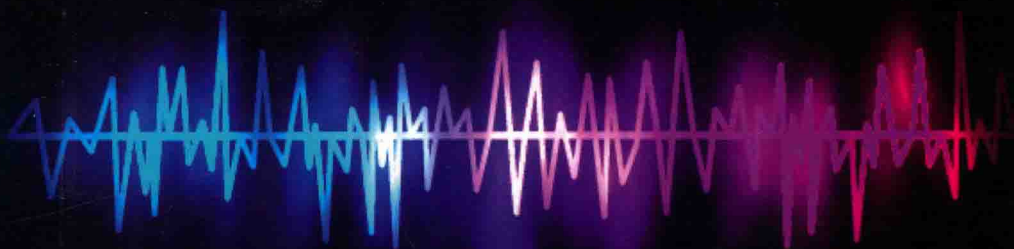
Electrochemistry for Materials Science

材料电化学

Waldfried Plieth

廖维林 吴伯荣 穆道斌 | 译
陈飞彪 雷志伟

译



非
外
借



科学出版社

Electrochemistry for Materials Science

材料电化学

Waldfried Plieth

廖维林 吴伯荣 穆道斌 陈飞彪 雷志伟 译

科学出版社

北京

图字:01-2019-2362号

内 容 简 介

本书介绍了应用电化学经典理论和分子轨道理论,重点阐述了与材料科学紧密相关的电化学过程及参数,包括电解质、结构与成键、电极电位、双电层及吸附原子、物质传输与电荷传递,以及晶体成核与生长过程等;全书侧重理论与实际应用相结合,通过应用实例对当今材料科学中的重要材料电化学体系,如金属和合金电化学沉积(金属键材料)、氧化物和半导体(无机非金属材料)、腐蚀与防护(材料表面)、本征导电聚合物(有机共价键材料)及纳米电化学(复合材料)等都进行了专题细致论述,同时结合应用体系介绍了各种现代先进的电化学研究方法。本书内容不仅有助于深化对材料电化学基本过程的认识,而且对各种先进材料设计、电化学可控制备、电化学表征研究等材料电化学方面的研究等都具有重要实际指导意义。

本书可供致力于材料化学相关研究和应用开发人员参考,对相关领域研究生也是一本具有较高价值的专业参考书。

图书在版编目(CIP)数据

材料电化学 / (德) 瓦尔弗里德·普利特(Waldfried Plieth)著;廖维林等译. —北京:科学出版社,2019.5

书名原文:Electrochemistry for Materials Science
ISBN 978-7-03-061216-8

I. ①材… II. ①瓦… ②廖… III. ①材料科学-电化学 IV. ①O646

中国版本图书馆CIP数据核字(2019)第090046号

责任编辑:霍志国 / 责任校对:杜子昂

责任印制:吴兆东 / 封面设计:东方人华

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

北京中石油彩色印刷有限责任公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2019年5月第一版 开本:720×1000 1/16

2019年5月第一次印刷 印张:21 1/4

字数:426 000

定价:128.00元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

Electrochemistry for Materials Science, First edition

Waldfried Plieth

ISBN: 9780444527929

Copyright © 2008 Elsevier B. V. All rights reserved.

Authorized Chinese translation published by Science Press.

材料电化学(廖维林等译)

ISBN: 9787030612168

Copyright © Elsevier BV. and Science Press. All rights reserved.

No part of this publication may be reproduced or transmitted in any form or by any means, electronic or mechanical, including photocopying, recording, or any information storage and retrieval system, without permission in writing from Elsevier (Singapore) Pte Ltd. Details on how to seek permission, further information about the Elsevier's permissions policies and arrangements with organizations such as the Copyright Clearance Center and the Copyright Licensing Agency, can be found at our website: www.elsevier.com/permissions.

This book and the individual contributions contained in it are protected under copyright by Elsevier BV. and Science Press (other than as may be noted herein).

This edition of Electrochemistry for Materials Science, is published by Science Press under arrangement with ELSEVIER BV.

This edition is authorized for sale in China only, excluding Hong Kong, Macau and Taiwan. Unauthorized export of this edition is a violation of the Copyright Act. Violation of this Law is subject to Civil and Criminal Penalties.

本版由 ELSEVIER BV. 授权科学出版社在中国大陆地区(不包括香港、澳门以及台湾地区)出版发行。

本版仅限在中国大陆地区(不包括香港、澳门以及台湾地区)出版及标价销售。未经许可之出口,视为违反著作权法,将受民事及刑事法律之制裁。

本书封底贴有 Elsevier 防伪标签,无标签者不得销售。

注 意

本书涉及领域的知识和实践标准在不断变化。新的研究和经验拓展我们的理解,因此须对研究方法、专业实践或医疗方法作出调整。从业者和研究人员必须始终依靠自身经验和知识来评估和使用本书中提到的所有信息、方法、化合物或本书中描述的实验。在使用这些信息或方法时,他们应注意自身和他人的安全,包括注意他们负有专业责任的当事人的安全。在法律允许的最大范围内,爱思唯尔、译文的原文作者、原文编辑及原文内容提供者均不对因产品责任、疏忽或其他人身或财产伤害及/或损失承担责任,亦不对由于使用或操作文中提到的方法、产品、说明或思想而导致的人身或财产伤害及/或损失承担责任。

前 言

电化学是基础化学和物理学的长期基石,在应用科学和技术的许多领域发挥着重要作用。电化学原理和技术在材料科学中的应用非常广泛。金属和合金的电化学沉积,氧化膜和半导体的形成,腐蚀和腐蚀保护,能够在金属导电性和半导体性能之间切换的新型聚合物材料,以及在快速发展的纳米技术中的新应用就是其中的一些例子。然而,如果要完全理解它们,首先应该理解电化学的基本概念。因此,这些基础知识将在前6章中予以介绍和描述。本书首先介绍了固态电解质和电极的特性,尤其是对电极材料的研究。接下来,讨论了电极和电解质结合时产生的电位差。此外,还解释了如何通过电位测量来确定固体的热力学函数。从分子和原子两个方面描述了电化学双层膜的性能。对传质和电荷转移两个主要反应步骤的动力学进行了研究。新读者和有经验的读者都可在本书上半部分找到对基本原理的介绍,以及随后对问题和举例的讨论,这样既提供了信息又便于理解。

本书的后半部分介绍和讨论了电化学在材料科学的几个领域中的各种应用,介绍并讨论了其原理和相关文献。书中涉及快速发展特定应用,但没有对其进行更详细的讨论。本书的目标是向来自不同领域和背景的人们传达电化学方面基本原理的工作知识,并通过在各种环境中的电化学应用、策略和技术来指导读者。作者在一所技术大学长期教学并具有丰富的研究经验,特别是在材料科学方面,也对本书的构思和出版发挥了作用。

作者要感谢几位人员在撰写稿件时给予的帮助,特别是他们对各章节的校对、有价值的讨论和批评性意见。他们是 Andreas Bund 博士、Hartmut Dietz 博士、Karl Doblhofer 博士、Ulrich Guth 教授、Thomas Heine 博士、Ursula Rammelt 博士和 Holger Sahrhage 博士。还要感谢 Pamela Winchester 博士对文本进行了语言润色和编辑。

Waldfried Plieth, 德国德累斯顿工业大学

目 录

前言

第1章 电解质	1
1.1 液体电解质溶液	1
1.2 离子熔体	5
1.2.1 碱金属卤化物熔体	5
1.2.2 玻璃状熔盐	6
1.2.3 离子液体	6
1.3 聚合物中离子电导	8
1.3.1 聚合物电解质	9
1.3.2 凝胶聚合物电解质	10
1.3.3 离子交换聚合物电解质	10
1.4 固体中离子电导	10
1.4.1 晶体缺陷	11
1.4.2 内在无序	12
1.4.3 外在无序	14
1.4.4 亚晶格无序	15
1.4.5 缺陷传输	17
1.4.6 离子导电玻璃	18
1.4.7 混合离子-电子导体	18
参考文献	19
第2章 结构与成键	21
2.1 结构因子	21
2.2 金属的密堆积结构	22
2.3 合金的密堆积结构	24
2.4 固溶体形成的 Hume-Rothery 规律	24
2.5 体心立方结构	25
2.6 Hume-Rothery 相	26
2.7 离子结构	27
2.8 分子多面体配位	29
2.9 固体的电子能带模型	31
2.9.1 金属中自由电子	31

2.9.2	固体中的轨道	33
2.9.3	态密度	34
2.9.4	电子填充和费米能级	36
2.9.5	晶体的轨道重叠集聚,键的形成	38
2.9.6	多维扩展	39
2.9.7	d 区金属能带结构	40
2.9.8	半导体;以 TiO_2 例	40
2.9.9	Peierls 畸变	43
2.9.10	电解质的能带	43
2.10	固体中的凝聚力	44
2.10.1	晶格焓	44
2.10.2	升华焓	45
2.10.3	金属的键能	47
2.10.4	合金的键能	48
	参考文献	57
第 3 章	电极电位	59
3.1	纯金属	59
3.1.1	金属相与电解质相之间的平衡	59
3.1.2	标准电极电位	59
3.1.3	金属络合物的标准电极电位	66
3.2	合金	69
3.2.1	偏摩尔吉布斯自由能	69
3.2.2	偏摩尔函数的电化学测试	70
3.2.3	Ag_xAu_y -固溶体实例	71
3.2.4	组分 B 的偏摩尔函数	75
3.2.5	从偏摩尔函数到整体函数	77
3.3	金属间相和化合物	78
3.3.1	电位-摩尔分数图	78
3.3.2	库仑滴定法	79
3.3.3	库仑滴定; LiAl 体系	79
3.3.4	金属间化合物; LiSb 体系	82
3.3.5	在室温下的测量; CuZn	83
	参考文献	84
第 4 章	吸附原子和欠电位沉积	86
4.1	界面相的热力学描述	86
4.1.1	电化学双电层	86

4.1.2	理想极化电极	89
4.1.3	电毛细曲线	89
4.1.4	吸附等温线	91
4.1.5	可逆电极	92
4.1.6	部分电荷和电吸附价	93
4.1.7	固体电解质界面热力学	95
4.2	电化学双电层的主要研究方法	96
4.2.1	电容测量	97
4.2.2	循环伏安和计时电流法	100
4.2.3	吸附量的测定	101
4.2.4	扫描隧道显微镜和相关方法	104
4.3	吸附原子	106
4.3.1	吸附原子的吸附和脱附	106
4.3.2	平衡吸附原子浓度	108
4.3.3	吸附原子的表面扩散	108
4.4	欠电位沉积	109
4.4.1	银表面沉积铅	110
4.4.2	金表面沉积铜	113
4.4.3	欠电位沉积二维相的形成	115
4.4.4	多步骤欠电位沉膜的形成	117
	注释	117
	参考文献	117
第5章	物质传输	120
5.1	稳态扩散	121
5.2	非稳态扩散	123
5.2.1	计时电位法	123
5.2.2	计时电流和计时电量法	124
5.2.3	瓦尔堡阻抗	126
5.2.4	循环伏安法	130
5.2.5	微电极	131
5.3	固相中的扩散	132
5.3.1	恒电位法	133
5.3.2	恒电流法	134
5.4	扩散过电位的控制方法	136
5.4.1	旋转圆盘电极	136
5.4.2	旋转环盘电极	139

5.4.3	旋转圆柱电极	139
	参考文献	140
第6章	电荷传递	142
6.1	电子传递	142
6.1.1	Butler-Volmer 方程	142
6.1.2	塔费尔曲线	145
6.1.3	电荷传递电阻	146
6.1.4	电荷传递理论	146
6.2	电化学反应级数	149
6.2.1	由塔费尔曲线测定电化学反应级数	150
6.2.2	由电荷转移电阻测定电化学反应级数	151
6.3	离子传递	154
6.4	电荷传递和物质传递	155
6.4.1	旋转圆盘电极消除扩散过电位	156
6.4.2	计时电流和计时电位法消除扩散过电位	158
6.4.3	阻抗谱消除扩散过电位	161
	参考文献	161
第7章	金属的成核与生长	162
7.1	成核	162
7.1.1	三维成核	162
7.1.2	二维成核	164
7.1.3	成核速率	164
7.1.4	瞬时成核和分步成核	166
7.2	电沉积中间态	168
7.2.1	结晶超电势	169
7.3	表面动力学	170
7.3.1	扭结位置的驻留时间	170
7.3.2	计算驻留时间	171
7.4	扭结点密度	173
7.4.1	平衡状态	173
7.4.2	沉积状态	174
7.5	电沉积的实验研究	176
7.5.1	在汞齐电极上的电沉积	176
7.5.2	固体电极的研究	176
7.5.3	水性溶剂电沉积的应用	179
7.5.4	平行反应	180

7.6 非水溶剂电沉积	180
7.6.1 铝的熔盐沉积	181
7.6.2 铝的有机电解质沉积	182
7.6.3 铝的离子液体沉积	182
7.7 添加剂	183
7.7.1 软-硬吸附的概念	184
7.7.2 添加剂对不同结晶面沉积的影响	185
7.7.3 阳极溶出法研究添加剂行为	185
7.8 光谱方法研究金属沉积	187
7.8.1 氟化物溶液中银表面拉曼光谱	187
7.8.2 有机添加剂的拉曼光谱	188
参考文献	190
第8章 合金的沉积	193
8.1 沉积电势和平衡电势	193
8.2 合金成核与生长:部分电流概念	193
8.3 勃伦纳的合金分类	194
8.4 混合电位理论	195
8.5 合金沉积中的表面选择性	196
8.5.1 合金的扭结位点	196
8.5.2 分离率和停留时间	198
8.5.3 停留时间和合金的结构	198
8.6 马尔可夫链理论和概率矩阵定义	199
8.6.1 平衡结晶过程	199
8.6.2 速率控制过程	200
8.6.3 选择性常数的测定	201
8.6.4 用选择性常数表征合金	202
8.6.5 扭结位点的选择性常数和停留时间	203
8.7 实验实例	203
8.7.1 钴铁合金系统	203
8.7.2 钴镍合金系统	206
8.7.3 铁镍合金系统	208
8.7.4 诱导沉积:镍钼合金系统	209
8.8 三元体系	215
8.8.1 三元体系中的扭结位点	215
8.8.2 三元体系的马尔可夫链理论	216
8.8.3 举例:对 CoFeNi 合金成分预测	217

参考文献	218
第9章 氧化物和半导体	220
9.1 半导体的电化学性质	220
9.1.1 半导体的能带模型	220
9.1.2 半导体电解质接触	221
9.1.3 能隙态和表面态	223
9.1.4 电流-电位曲线	224
9.1.5 空间电荷层电容	225
9.2 半导体的光电化学	227
9.2.1 光电流	228
9.2.2 强度调制光电流谱(IMPS)	230
9.2.3 光电压和光电压的瞬态	231
9.3 光谱方法	232
9.3.1 原位光谱方法	232
9.3.2 原位X射线衍射和X射线吸收光谱	232
9.3.3 原位穆斯堡尔谱	234
9.3.4 非原位光谱方法	234
9.4 显微镜	234
9.5 氧化物颗粒	236
9.5.1 电池	236
9.5.2 锂离子电池	237
9.5.3 TiO ₂ 光伏电池	238
9.5.4 氧化物颗粒的催化活性	240
9.6 氧化物层	240
9.7 半导体的电沉积	241
参考文献	241
第10章 腐蚀与防护	244
10.1 腐蚀	244
10.1.1 基本过程	245
10.1.2 金属溶解机理	248
10.1.3 补偿反应机制	249
10.1.4 铁和不锈钢	250
10.1.5 钢铁冶金方面	250
10.1.6 铜	251
10.1.7 锌	252
10.1.8 腐蚀产物	253

10.1.9 合金腐蚀	253
10.2 腐蚀保护	256
10.2.1 钝态	257
10.2.2 阴极防蚀	265
10.2.3 缓蚀	266
10.2.4 磷化	267
10.2.5 钝化	267
10.2.6 表面防腐	268
参考文献	268
第 11 章 固有导电性高聚物	271
11.1 化学合成	272
11.2 电化学合成和表面膜的形成	274
11.3 膜的形成与附着力促进剂	276
11.4 氧化还原过程中的离子运输	278
11.4.1 使用 QCM 分析氧化还原循环反应	278
11.5 膜的光电和特性	281
11.5.1 导电聚合物的阻抗	281
11.5.2 中性属性	283
11.5.3 光电化学性质	286
11.5.4 极化子-双极化子导电聚合物模型	287
11.5.5 光谱电化学方法	288
11.6 共聚	289
11.6.1 共聚机理	291
11.6.2 共聚物的结构分析	293
11.6.3 共聚物的性质	299
11.7 固有导电性高聚物的腐蚀保护	300
11.7.1 膜形成在非惰性金属上	300
11.7.2 腐蚀保护的动力学实验	300
11.7.3 导电聚合物阴离子可能的腐蚀保护作用	301
参考文献	302
第 12 章 纳米电化学	307
12.1 进入原子尺度	307
12.2 共沉积	307
12.2.1 颗粒分散	307
12.2.2 ζ 电势的测定	310
12.2.3 ζ 电势和粒子特性的影响因素	311

12.2.4	金属表面特性	312
12.2.5	影响融合的工艺参数	313
12.2.6	机理模型	313
12.2.7	模型发展的一般概念	318
12.2.8	实例	321
12.3	组分可调多层膜	322
12.3.1	多层膜电镀	322
12.3.2	多层膜的例子	324
12.4	核-壳复合材料	324
12.4.1	制备程序	324
12.4.2	颗粒特性;应用	325
	参考文献	325

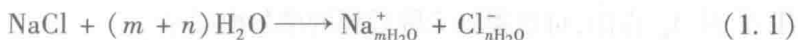
第 1 章 电 解 质

导电是基于金属内电子的自由移动,然而一些物质没有自由电子也能传输电。通过自由移动的离子传导电流的导体称为离子导体。第一代离子导体是水性电解液。之后,随着聚合物和固体电解质被发现,电解质成为离子导体的同义词。

电解液各类溶剂的物理化学性质是物理化学学科一个具体的领域,对其有着大量的文献描述。Harned 和 Owen^[1]及 Robinson 和 Stokes^[2]对该领域进行了经典的阐述。在 Barthel、Krienke 和 Kunz^[3]的著作里可以找到较为先进的制备方法,多篇综述介绍了离子导体聚合物和离子固体电解质所存在的问题,Gray^[4]对聚合物电解质进行了介绍,Rickert^[5]、Kudo 和 Fucki^[6]的著作记录了离子固体电解质的经典制备方法。由于这些材料广泛应用于电池和燃料电池中,在关于这一研究领域有很多文献,如 Julien 和 Nazri^[7]的详细综述及 CRC 固态电化学手册^[8]。

1.1 液体电解质溶液

阿伦尼乌斯(Arrhenius)^[9]描述了盐溶解在水中形成自由移动的阴阳离子。由于盐是非常稳定的物质,因此很长一段时间内这都是一个难以认同的假设,称为 Arrhenius 解离假设。之后,逐渐意识到这是一个水溶剂和离子之间的反应过程,离子-离子偶极子之间的反应提供了足够强大的晶格能补偿。例如,氯化钠的解离可用下面的公式表示:



溶解焓为晶格焓和阴阳离子溶剂化焓变的差值,故其值很小。许多年来,解离理论解释了大部分实验现象。类比金属的电导率,电导率 σ 定义为电阻率的倒数。电阻率通常可以测量,单位是 $\Omega \cdot \text{cm}$,电导率的单位为 $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} = \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

图 1.1 为一种测量电池导电性的典型方法。该电池填充已知电导率的电解质,如 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的氯化钾溶液, $\sigma = 0.0129 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$,填充到标志水平线(FI)。在通过测量电池电阻确定电池常数 $Z = R \cdot \sigma$ 之后,填充未知电导率的电解液。该电解液的电导率就可以用新测量的电阻来计算。

摩尔电导率为电导率值除以浓度 c ,即

$$\Lambda_m = \frac{\sigma}{c} \quad (1.2)$$

式中, σ 的单位为 $\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$; c 的单位为 $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$,故 Λ_m 的单位为 $\text{S} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。水性电解液的电导率与阴阳离子的迁移率 u_+ 和 u_- 有关,阴阳离子的电导率表示为

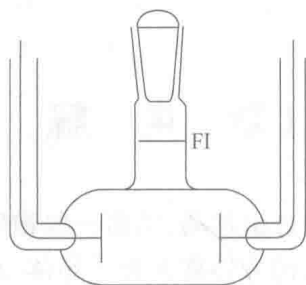


图 1.1 电导池模型及模型中的 FI 填充水平
电导率通常用交流电来测量,以防止电极处的极化效应

$$\Lambda_+ = Fu_+ \quad (1.3)$$

$$\Lambda_- = Fu_- \quad (1.4)$$

式中, F 为法拉第常数。摩尔电导率是阴阳离子电导率的总和,即

$$\Lambda_m = \Lambda_+ + \Lambda_- \quad (1.5)$$

迁移数用来定义阴阳离子转移的数量(也可称为转移数)(Hittorf^[10])

$$t_+ = \frac{u_+}{u_+ + u_-} \quad (1.6a)$$

$$t_- = \frac{u_-}{u_+ + u_-} = 1 - t_+ \quad (1.6b)$$

迁移数是指阴阳离子对电流的贡献。

对强电解液(阴阳离子几乎完全解离的电解液)来说,科尔劳施(Kohlrausch)定律描述了摩尔电导率对观测浓度依赖性,即

$$\Lambda_m = \Lambda_\infty - B\sqrt{c} \quad (1.7)$$

用 \sqrt{c} 对 Λ_m 作图,可以得到无限稀释的摩尔电导率 Λ_∞ 。

弱电解液不遵循 Kohlrausch 定律。这可能与不完全解离有关。盐 CA(C 阳离子, A 阴离子)在稀释的电解液中的解离平衡可以表示为式(1.8),其中,活度 a 可近似由浓度 c 取代,即

$$\frac{a_C \cdot a_A}{a_{CA}} \approx \frac{c_C \cdot c_A}{c_{CA}} = K_c \quad (1.8)$$

通过引入解离度 α ,式(1.8)可以改写为

$$\frac{\alpha^2 \cdot c_0}{1 - \alpha} = K_c \quad (1.9)$$

式中, c_0 为盐的总浓度。解离度可以通过式(1.10)来描述:

$$\alpha = \frac{\Lambda_m}{\Lambda_\infty} \quad (1.10)$$

奥斯特瓦尔德(Ostwald)定律^[11]通过组合式(1.9)和式(1.10)得到,可以表

示为

$$\frac{1}{\Lambda_m} = \frac{1}{\Lambda_\infty} + \frac{1}{\Lambda_\infty^2 K_c} \cdot (c_0 \Lambda_m) \quad (1.11)$$

用 $c_0 \Lambda_m$ 对 $1/\Lambda_m$ 作图,可以得到特征常数 Λ_m 和 K_c 。

强电解质与理想行为的偏差来源于离子与离子的相互作用。1923年,德拜(Debye)和休克尔(Hückel)^[12]发表了电解质离子间相互作用的理论。这一理论的主要概念是,每个离子周围带相反符号的电荷所形成的离子层,其半径与总离子浓度和离子强度 I 成反比。其中, I 被定义为

$$I = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2 \quad (1.12)$$

因此,可以推导出单个离子 i 的活度系数的近似方程,即

$$\lg \gamma_i = \frac{1.8246}{(\epsilon T)^{3/2} z_i^2} \sqrt{I} \quad (1.13)$$

式(1.13)适用于离子强度达到 $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。对 25°C 的水(相对介电常数 $\epsilon = 78.54$)来说,可以用式(1.14)表示:

$$\lg \gamma_i = -0.509 z_i^2 \sqrt{I} \quad (1.14)$$

式中,离子强度的单位为 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。平均离子活度系数为

$$\lg \gamma_{\pm} = -0.509 |z_+ z_-| \sqrt{I} \quad (1.15)$$

更准确的近似是,水在 25°C 时达到 $10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的离子强度也要考虑离子直径 d_i 的计算,即

$$\lg \gamma_i = -\frac{0.509 z_i^2 \sqrt{I}}{1 + 3.29 d_i \sqrt{I}} \quad (1.16)$$

式中,离子强度的单位为 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$; d_i 的单位为 nm 。用平均离子直径 d_{\pm} 计算的平均离子活度系数近似为

$$\lg \gamma_i = -\frac{0.509 |z_+ z_-| \sqrt{I}}{1 + 3.29 d_{\pm} \sqrt{I}} \quad (1.17)$$

对于离子强度更高的情况需引入另外一项,即

$$\lg \gamma_i = -\frac{0.509 |z_+ z_-| \sqrt{I}}{1 + 3.29 d_{\pm} \sqrt{I}} + C \cdot I \quad (1.18)$$

式中, C 和 d_{\pm} 可以通过已知活度数据得到, C 项的引入是因为考虑到盐析效应。离子活度不同公式的比较如图 1.2 所示。

昂萨格(Onsager)^[13]对 Debye-Hückel 的理论进行了扩展,得到了与 Kohlrausch 定律类似的公式:

$$\Lambda = \Lambda_\infty - (B_1 \Lambda_\infty + B_2) \sqrt{I} \quad (1.19)$$

式中,一价/一价电解液的常量 B_1 和 B_2 值分别为

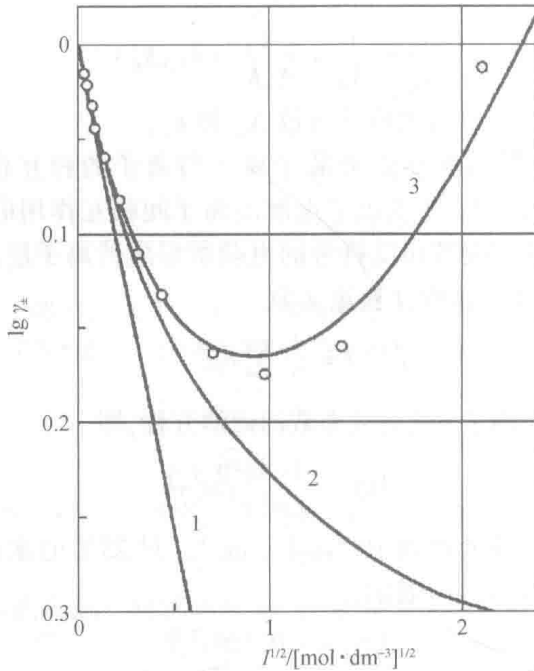


图 1.2 NaCl 的活性系数实验值与使用不同近似计算值的比较

$\lg \gamma_{\pm}$ 是相对于离子强度 I 的平方根绘图, 1 代表式(1.15), 2 代表 $d_{\pm} = 0.3 \text{ nm}$ 式(1.17), 3 代表 $d_{\pm} = 0.4 \text{ nm}$ 和 $C = 0.55 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 式(1.18)

$$B_1 = \frac{8.204 \times 10^5}{(\epsilon T)^{3/2}} \tag{1.20}$$

$$B_2 = \frac{82.5}{\eta (\epsilon T)^{1/2}} \tag{1.21}$$

在 25°C 的水性电解液 [相对介电常数 $\epsilon = 78.54$, 黏度 $\eta = 0.8397P$ (P 为经验因素)] 中, 得到式(1.22):

$$\Lambda = \Lambda_{\infty} - (0.2290\Lambda_{\infty} + 60.32) \sqrt{I} \tag{1.22}$$

在 Kohlrausch 定律中, 常数 B_1 、 B_2 的两项表示对 Onsager 方法中两个效应的补偿: 电泳效应, 其中离子向离子层的相反方向移动; 弛豫效应, 其中离子层的极化产生一个区域使离子的运动减慢。Onsager 方程适用范围为稀溶液 ($< 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)。应该指出的是, 在非常强的电场 (大于 $10^6 \text{ V} \cdot \text{m}^{-1}$) 或高频的电场 ($> 10^6 \text{ Hz}$) 给出的等式有偏差 (分别是 Wien 和 Debye-Falkenhgen 效应)。

注意, 基于离子对形成的方法 (Bjerrum 理论^[14]) 非常适用于高浓溶液。Bjerrum 半径 r_B 为

$$r_B = \frac{|z_+ z_-| e_0^2}{2\epsilon k_B T} \tag{1.23}$$