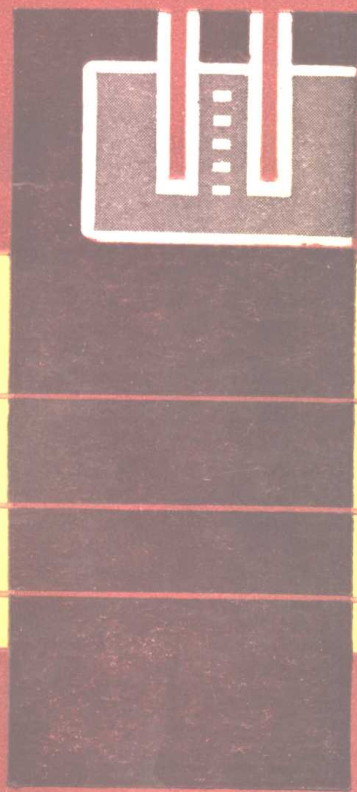


# 电池手册

〔日〕吉泽 四郎 主编

杨玉伟 等译 徐国宪 等校



国防工业出版社

# 电 池 手 册

〔日〕 吉泽四郎 主编

杨玉伟 等译

徐国宪 等校

国 防 工 业 出 版 社

## 内 容 简 介

本书比较全面地介绍了目前正在广泛使用及研制中的一次电池(原电池)与二次电池(蓄电池)的基本理论、制造原理、结构设计、使用与维护方法、常出现的故障与排除故障的措施以及今后的发展动向等。

本书可供从事研制、设计、制造、使用与维修电池的工程技术人员及大专院校有关专业师生参考。

電池ハンドブック

吉沢四郎 監修

電気書院 1975年

\*

电 池 手 册

〔日〕吉沢四郎 主编

杨玉伟 等译

徐国宪 等校

\*

国防工业出版社出版

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

国防工业出版社印刷厂印装

\*

787×1092 1/16 印张 30<sup>5</sup>/<sub>8</sub> 716千字

1987年3月第一版 1987年3月第一次印刷 印数: 0,001—2,550册

统一书号: 15034·2994 定价: 6.50元

## 译 序

能源现在已成为世界人们日益关心的一个重要问题。作为化学电源的电池是能源的重要组成部分之一，它与开发宇宙、国防建设、工农业生产以及人们的日常生活都有着十分密切的关系。为了了解国外化学电源的发展情况，我们翻译了日本京都大学教授、工学博士吉泽四郎主编的《电池手册》(電池ハンドブック)一书，以供有关人员参考。

参加编写本书的人员，大多是日本致力于电化学研究与教学多年的学者、教授，或者是活跃在日本电池行业的科研与生产部门中的著名科技工作者。本书内容丰富，数据齐全，不仅对与电池有关的电化学理论作了详尽地论述，而且更重要的是介绍了许多生产实践方面的经验和近年来某些最新的科研成果，同时对未来电池的发展动向也进行某些预测和说明。

原书共分六章。考虑到四、五、六三章适合我国电池工作者的内容甚少，故出版时予以删除。

该书第一章(基础)与第三章(二次电池)由杨玉伟译，第二章(一次电池)由郭津生译；第一章由徐国宪校，第二章由杨玉伟校，第三章由张勃然校。

对于原书中的错误之处，能够查到原文献者，都一一作了订正，但原书中语义不甚明确且又未能查到原文献者也仍然很多，加之我们的水平与能力有限，所以译错之处，亦所难免，欢迎读者批评指正。

译 者

## 目 录

<b>第一章 基 础</b>	
1.1 电化学概论 .....	1
1.1.1 电解 .....	1
1.1.2 离子的迁移 .....	3
1.1.3 强电解质与弱电解质 .....	6
1.1.4 活度与活度系数 .....	8
1.1.5 电池的理论电动势及理论分解 电压 .....	9
1.1.6 电极的平衡电位 .....	12
1.1.7 界面电化学 .....	15
1.1.8 极化 .....	17
1.1.9 过电压 .....	18
1.1.10 放电化学 .....	23
1.1.11 电化学测定法 .....	25
1.2 电化学常数 .....	35
1.2.1 电化当量 .....	35
1.2.2 标准电极电位 .....	36
1.2.3 电解质溶液的电导(电阻) .....	45
1.2.4 活度系数 .....	52
1.3 电池概论 .....	52
1.3.1 构成电池的必要条件 .....	52
1.3.2 实际使用的电池 .....	54
1.3.3 电池的反应 .....	60
1.3.4 电池的效率 .....	66
1.3.5 各种实际使用的电池及其展望 .....	68
1.3.6 电池反应机理的判断方法及其 意义 .....	79
1.3.7 未来电池的研制方向 .....	93
<b>第二章 一次电池(原电池)</b>	
2.1 一次电池总论 .....	94
2.1.1 定义 .....	94
2.1.2 一次电池的历史 .....	94
2.1.3 种类与用途 .....	104
2.1.4 一次电池工业的现状 .....	116
2.1.5 电池的结构与改进 .....	122
2.1.6 一次电池电解液 .....	123
2.1.7 起电反应及端电压 .....	135
2.1.8 容量的判断和限度 .....	141
2.1.9 极化作用与去极作用 .....	142
2.1.10 自放电及容量 .....	142
2.1.11 一次电池的温度特性 .....	143
2.1.12 一次电池试验法 .....	148
2.1.13 一次电池充电的可能性 .....	155
2.2 干电池 .....	159
2.2.1 锰干电池 .....	159
2.2.2 碱锰电池 .....	194
2.2.3 汞电池 .....	208
2.2.4 空气干电池 .....	221
2.3 空气湿电池 .....	223
2.3.1 历史 .....	223
2.3.2 种类与构造 .....	224
2.3.3 电池零部件的必要条件 .....	230
2.3.4 空气湿电池的理论 .....	233
2.3.5 特性 .....	236
2.3.6 空气湿电池的制造法 .....	239
2.3.7 空气湿电池的用途 .....	240
2.3.8 空气湿电池今后的发展动向 .....	240
2.4 其它一次电池 .....	242
2.4.1 密闭型氧化银电池 .....	242
2.4.2 氯化银电池 .....	243
2.4.3 各种海水电池 .....	246
2.4.4 镁干电池 .....	249
2.4.5 非水电解质电池 .....	250
2.5 标准电池 .....	254
2.5.1 用途和历史 .....	254
2.5.2 韦斯顿电池(镉标准电池) .....	255
2.5.3 电压单位 .....	256
2.5.4 材料分论 .....	256
2.5.5 电动势的温度式 .....	258
2.5.6 滞后现象 .....	259
2.5.7 电解液的酸度 .....	260
2.5.8 重水的影响 .....	261
2.5.9 杂质的影响 .....	261

2.5.10	光及放射线的影响	262	3.2	铅蓄电池	275
2.5.11	内阻	262	3.2.1	铅蓄电池的构成和材料	275
2.5.12	充放电的影响	262	3.2.2	铅蓄电池的制造	289
2.5.13	姿势的影响	263	3.2.3	铅蓄电池的特性	299
2.5.14	机械振动及冲击的影响	264	3.2.4	铅蓄电池的试验方法	320
2.5.15	外加超声波及交流电压 的影响	264	3.2.5	铅蓄电池的使用方法	327
2.5.16	变型镉电池	265	3.2.6	铅蓄电池的故障及其措施	331
2.5.17	性能判断和试验	265	3.2.7	铅蓄电池的应用	336
<b>第三章 二次电池(蓄电池)</b>			3.3	碱性蓄电池	345
3.1	二次电池总论	267	3.3.1	碱性蓄电池概述	345
3.1.1	蓄电池的历史	267	3.3.2	开放型碱性蓄电池	354
3.1.2	蓄电池的种类和用途	268	3.3.3	密闭型镍-镉蓄电池	376
3.1.3	蓄电池工业的现状	269	3.3.4	氧化银蓄电池	386
3.1.4	各种蓄电池的比较	269	3.3.5	空气-锌蓄电池	410
3.1.5	一些主要蓄电池目前的发 展情况	272	3.3.6	充电式碱性锰电池	423
3.1.6	新型的高比能量蓄电池 的研究	274	3.4	新型电池(以有机溶剂、熔 融盐、固体电解质为电解质 的新型电池)	429
			参考文献		458

# 第一章 基 础

## 1.1 电化学概论

### 1.1.1 电 解

#### (1) 导体

物质是由基本粒子组成的。原子核是由带正电荷的质子和不带电荷的中子组成的。在原子核的周围，有与质子数相等的电子。一般说来，整个物体是电中性的。由于构成物体的物质中存在着带电粒子，所以在外电场作用下，物体表现出各种电学性质。在电场的作用下物体中有电流流动，这种现象也是由基本粒子的电荷引起的。

根据导电机理，导体可分为以下两类：

(A) 电子导体（即金属导体或第一类导体），

(B) 离子导体（即电解质导体或第二类导体）。

在电子导体中，电子在电场作用下能够离开原子核的周围，处于自由运动状态。电子的流动，产生了电流。譬如金属，因为金属原子中参与原子互相结合的价电子少于四个，所以不可能在原子之间通过互相夺取价电子，来完成象稳定的惰性气体原子结构那样的八个外层电子。金属原子中电子的配置情况是：一个价电子由两个以上的原子共有，从而形成金属结晶。也就是说，价电子被放到原子共有的地方，原子变成了正离子。而且其离子处于非常接近的位置，以便于共有电子。结果被放出来的价电子，很容易从一个离子向另一个离子传递，即形成了所谓的自由电子，因而能够进行电子导电。

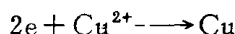
在离子导体中，例如在酸、碱、盐类的水溶液中，不存在自由状态的电子。当给溶液加上外电场时，带正负电的原子或原子团（称之为离子，带正电的称为阳离子，带负电的称为阴离子）受到吸引，分别向与本身带电符号相反的电极移动，形成了电流。假如化合物是由失去电子后能够稳定存在的原子（阳离子）和获得电子后能够稳定存在的原子（阴离子），通过正负电荷之间的静电引力互相吸引形成的，当这种化合物溶解在水中时，水分子就会吸附在离子的周围。另外一些分子或带电符号相反的离子，又吸附在这些水分子的周围，形成了一个保护层，把两种离子的间隔拉开，使离子相互之间的静电引力削弱，于是离子就能够带着正负电荷移动。此外，这种化合物在熔融状态下，还能够由于离子本身的热运动，离开它在晶体中的固定位置，以离子状态进行移动。所以当给这样的溶液或熔融体加上外电场时，带正电荷的阳离子和带负电荷的阴离子分别向相反的方向移动，这就形成了电流。而且从离子的成因也可以知道，在这类导体中，电子显然是被原子核抓住了，因此不能够由电子来输送电流。这样的导体就叫做离子导体，也可称为电解质导体。

有时也有以上两种导电机理混在一起同时发生作用的情况。例如，在碱金属及碱土金属的液体氨溶液中，就是阳离子和电子两者同时移动。即使在氧化物、氢氧化物内也

能够观察到这种混合导电机制。此外，气体虽然是绝缘体，但是在强电场中，或者在射线的照射下，都能放出电子变成离子，成为电子和离子同时导电的导体。

## (2) 电解

电解，即电分解，是在上述两种导体的界面上发生的一种电化学反应。在电子导体中，电子可以移动，但是因为自由电子不能进入电解质，所以在电解质内电流的流动，是由离子的移动形成的。我们来看一个把这两类导体串联起来通上直流电的例子。用铜作电子导体，用硫酸铜的水溶液作电解质导体。当自由电子(e)在铜内流动时，即使电子能够流到两类导体的界面，也不能进入电解质。要使电流连续不断地通过两导体，在其界面处就必须发生如下的化学反应：



也就是发生电解反应。电子流入的电极称为阴极，电子流出的电极称为阳极。电解装置如图 1.1 所示。在这种情况下，电解质和电极之间发生如下电子传递反应：

在阳极： $M \longrightarrow M^{n+} + ne \cdots \cdots$  阳极反应

在阴极： $ne + M^{n+} \longrightarrow M \cdots \cdots$  阴极反应

式中 M——金属；

$M^{n+}$ ——金属离子。

一般把失去电子的反应（即氧化反应），称为阳极反应，把获得电子的反应（即还原反应），称为阴极反应。

这样的电子传递反应式，不是根据上述理论发现的，而是先发现电解现象，在解释这些现象的过程中逐渐形成的。法拉第从大量积累的电解实验结果中，发现了下面两条著名的定律：

(i) 电解时，在电极上析出或溶解去的物质的质量，与通过电解质中的电量成比例。

(ii) 若通过的电量相同，则析出或溶解去的不同物质的质量，与该物质的化学当量（原子量或者原子团的分子量与原子价之比）成比例。

法拉第定律表明：只要是 1 克当量的离子，不管哪种离子，带电量都相等。把这个电量称为 1 法拉第（一般用 Fr 或 F 来表示）。精密测定结果表明：1 法拉第相当于  $96487.0 \pm 1.6$  库仑/克当量，或者相当于 26.802 安时。例如，从含有银离子 ( $Ag^+$ ) 的溶液中析出 1 克当量的 (107.870 克) 银 (Ag)，需要 1F 的电量，所以 1 库仑的电量能够析出银的质量为：

$$107.870/96487 = 0.00118 \text{ (克)}$$

这个量叫做银的电化当量。表 1.1 中列入了各种物质的电化当量值。

法拉第定律为后来电子的发现奠定了理论基础。例如，在 1 克当量的  $Ag^+$  离子中，含有 N 个离子（阿伏加德罗数），因为要中和这 N 个正离子所需带负电荷的粒子的总电量是 1F，所以 1 个带负电荷的粒子所带的电荷 e，可以用下式来表示：

$$e = \frac{F}{N}$$

这个带负电荷的粒子，就是电子。

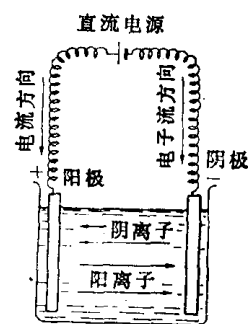


图 1.1 电解装置



一般说来，电解反应中不一定只发生一种反应，在同时发生几种反应的情况下，如果将其中每一种反应在总电量中所占的比例分析一下，就可以知道，法拉第定律在这种情况下也成立。为此用电流效率这个词来表示在同时发生的几种反应中，用于我们所需要的反应的电量占总电量的百分比。

表1.1 电化当量(详细情况请参照表1.10)

离子(原子价)	电化当量		离子(原子价)	电化当量	
	毫克/库仑	克/安时		毫克/库仑	克/安时
Na(I)	0.2383	0.8578	Au(III)	0.6805	2.450
K(I)	0.4053	1.459	Zn(II)	0.3388	1.220
Be(II)	0.04670	0.1681	Cd(II)	0.5825	2.097
Mg(II)	0.1260	0.4536	Sn(II)	0.6151	2.142
Ca(II)	0.2077	0.7477	Sn(IV)	0.3075	1.107
Al(III)	0.09321	0.3356	Pb(II)	1.074	3.865
Cr(III)	0.1796	0.6467	Sb(III)	1.421	1.514
Mn(II)	0.2847	1.025	Bi(III)	0.7220	2.599
Fe(I)	0.2894	1.042	H(I)	0.01045	0.03761
Fe(II)	0.1929	0.6946	O(II)	0.08291	0.2985
Ni(I)	0.3043	1.095	F(I)	0.1969	0.7089
Ni(II)	0.2028	0.7302	Cl(I)	0.3674	1.323
Cu(I)	0.6585	2.371	Br(I)	0.8282	2.982
Cu(II)	0.3293	1.185	I(I)	1.315	4.735
Ag(I)	1.118	4.025			

### 1.1.2 离子的迁移

#### (1) 电导

若长度为 $L$ 厘米，均匀截面的面积为 $A$ 厘米<sup>2</sup>的导体的电阻为 $R$ 欧姆时，则 $r = RA/L$  (欧姆·厘米)叫做电阻率(或叫做比电阻)；而把 $\kappa = 1/r = L/RA$ 叫做电导率(或者叫做比电导)。

把液体倒入任意形状的容器，在液体中插入两个电极，分析一下通电液体的电阻。在这种情况下，虽然上面公式中的 $L$ 和 $A$ 不能确定，但是只要容器的大小和电极的位置确定了，那么 $R$ 就与 $r$ 成正比。其比例常数称为电导池常数，或者叫做电阻容量。这个常数是该容器的固有值。

设已知容器的电导池常数为 $C$ ，先用 $r$ 或 $\kappa$ 已知的液体，把 $R$ 测出，利用 $R = rC$ 或者 $R = \frac{1}{\kappa}C$ 的关系，求出 $C$ ，那么用这个容器就能很容易地求出未知液体的 $\kappa$ 或 $r$ 。

对于电解质溶液， $\kappa$ 与 $r$ 值不仅仅与溶液的种类有关，而且与溶液的浓度也有关，也就是与存在于溶液中的离子数有关。

因此要想比较电解质的导电能力，就必须比较含有相同克当量数的电解质的溶液的电导。现在，紧贴方形槽的侧壁放置两块与侧壁宽度相同的平行板电极，间隔为1厘米。将浓度为 $\eta$  (克当量/厘米<sup>3</sup>)的电解质溶液 $1/\eta$  (厘米<sup>3</sup>)(含有1克当量溶质的体积)倒入槽中，若测得其电阻为 $R$ ，则因为

$$\frac{1}{R} = \kappa \frac{A}{L} \quad L = 1 \text{ 厘米}$$

$$\text{又} \because \bullet \quad A = \frac{1}{\eta} \quad \therefore \quad \frac{1}{R} = \frac{\kappa}{\eta}$$

上式中得到的  $\frac{1}{R}$  ( $= \frac{\kappa}{\eta}$ )，就是含有 1 克当量电解质的溶液的电导，用  $\Lambda$  表示，根据  $\Lambda$  值的大小，就可以比较电解质的导电能力。表 1.2 中列出了各种电解质水溶液的当量电导。

另外，有时也可以用分子电导  $\Lambda_m$  作为衡量电解质电导的尺度，分子电导的定义是：

$$\Lambda_m = \frac{\kappa}{C} \quad (C: \text{克分子/升})$$

表 1.2 当量电导<sup>(1)</sup> (欧姆<sup>-1</sup>·厘米<sup>2</sup>)

稀 释 度 (厘米 <sup>3</sup> /克当量)	HCl	KCl <sup>(2)</sup>	CuSO <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub> COOH
10 <sup>3</sup>	301	98.1	25.8	1.32
10 <sup>4</sup>	351	117.8	43.9	4.60
10 <sup>5</sup>	370	122.2	71.7	14.3
10 <sup>6</sup>	377	127.1	98.5	41.0
10 <sup>7</sup>	—	129.1	110.0	107.0

## (2) 离子的迁移

如表 1.2 所示，电解质的  $\Lambda$  值随电解质溶液浓度的降低而增大，在降到某一稀释度以下时， $\Lambda$  变成恒定值。一般认为，这是因为电解质溶液的浓度越小，从 1 克当量的电解质中生成的离子数就越多，或者限制离子运动的因素就越少，离子本身的能力也就越能够发挥出来。这个极限值用  $\Lambda_0$  或  $\Lambda_\infty$  来表示。

F. 柯尔劳许 (F. Kohlrausch) 在 1875 年比较了各种电解质的  $\Lambda_0$  后，发现了很有意义的关系。例如，就 KCl、KNO<sub>3</sub>、NaCl、NaNO<sub>3</sub> 四种电解质来看，在 18°C 时 它们的  $\Lambda_0$  分别如下：

$$\Lambda_0(\text{KCl}) = 130.10, \quad \Lambda_0(\text{KNO}_3) = 126.50$$

$$\Lambda_0(\text{NaCl}) = 108.99, \quad \Lambda_0(\text{NaNO}_3) = 105.33$$

$$\Lambda_0(\text{KCl}) - \Lambda_0(\text{KNO}_3) = 3.60$$

$$\Lambda_0(\text{NaCl}) - \Lambda_0(\text{NaNO}_3) = 3.66$$

$$\Lambda_0(\text{KCl}) - \Lambda_0(\text{NaCl}) = 21.11$$

$$\Lambda_0(\text{KNO}_3) - \Lambda_0(\text{NaNO}_3) = 21.17$$

可见，对于阳离子 K<sup>+</sup> 与 Na<sup>+</sup>，上面的差与阴离子无关；同样，对于阴离子 Cl<sup>-</sup> 和 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>，这个差又与阳离子无关。由于这种关系对于很多电解质都成立，所以可以认为电解质的当量电导由两部分组成，一部分是阳离子的迁移提供的，另一部是由阴离子的迁移提供的。假设阳离子和阴离子在无限稀释时的当量电导分别为  $\lambda_+^0$  和  $\lambda_-^0$ ，则

$$\Lambda_0 = \lambda_+^0 + \lambda_-^0 \quad (1.1)$$

● 原文误为“∴”——校者

现在假设第  $i$  种离子的克分子浓度为  $n_i$ , 电荷为  $z_i$ , 离子淌度 (在单位电场强度下第  $i$  种离子的迁移速度) 为  $l_i$  时, 那么在总电流中由第  $i$  种离子输送的电流的比例为:

$$\frac{|z_i|n_i l_i}{\sum_i |z_i|n_i l_i}$$

把这个比数定义为第  $i$  种离子的迁移数, 用  $t_i$  表示。最简单的是只含有一种电解质的溶液, 因为在这种情况下电的中性条件  $z_+ n_+ = |z_-| n_-$  成立, 所以阳离子的迁移数和阴离子的迁移数可以分别用下式来表示:

$$t_+ = \frac{l_+}{l_+ + l_-}$$

$$t_- = \frac{l_-}{l_+ + l_-} \quad (t_+ + t_- = 1) \quad (1.2)$$

设第  $i$  种离子的当量电导为  $\lambda_i$ , 因为  $\lambda_i = l_i F$ , 故上式变成:

$$t_+ = \lambda_+ / (\lambda_+ + \lambda_-), \quad t_- = \lambda_- / (\lambda_+ + \lambda_-)$$

再由式 (1.1) 的一般形式  $\lambda_+ + \lambda_- = \Lambda$  和下面的关系式:

$$\lambda_+ = t_+ \Lambda, \quad \lambda_- = t_- \Lambda \quad (1.3)$$

知道了  $\Lambda$  和迁移数  $t$  值 (表 1.3),  $\lambda_+$  和  $\lambda_-$  的值就可以知道, 并可用该值来比较各种离子的导电能力。表 1.4 中列出了各种离子当量电导的测量值。 $\lambda_+$  和  $\lambda_-$  的值分别反映了  $l_+$  和  $l_-$  的值。

$H^+$  和  $OH^-$  的当量电导值异常大, 可以这样解释: 阳离子  $H^+$  和阴离子  $OH^-$  的迁移与

表 1.3 阴离子的迁移数 ( $18^\circ C$ )<sup>(2)</sup> (括号内为推测值)

电解质的种类 \ 浓度(N)	0	0.005	0.01	0.02	0.05	0.1	0.2	0.5	1.0
KCl	(0.504)	0.504	0.504	0.504	0.505	0.506	0.506	0.510	0.515
NH <sub>4</sub> Cl	(0.507)	0.507	0.507	0.508	0.508	0.509	—	—	—
NaCl	(0.603)	0.603	0.604	0.604	0.605	0.607	0.610	0.623	0.637
NaBr	(0.605)	0.605	0.605	0.606	0.606	—	—	—	—
LiCl	(0.670)	0.670	0.670	0.672	0.680	0.687	0.696	0.73	0.74
AgNO <sub>3</sub>	(0.526)	0.526	0.526	0.526	0.526	0.526	0.522	0.510	0.500
HCl	—	0.168	0.169	0.166	0.165	0.164	0.163	0.155	0.155
HNO <sub>3</sub>	—	0.166	0.165	0.165	0.16	—	—	—	—
BaCl <sub>2</sub>	(0.554)	0.554	0.554	0.554	0.560	0.580	0.592	0.611	0.64
CaCl <sub>2</sub>	—	0.562	0.565	0.578	0.5890	0.60	0.60	—	0.69
CdI <sub>2</sub>	—	0.555	0.556	0.557	0.604	0.704	0.873	1.003	1.12
Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ①	—	—	—	—	0.544	—	0.545	—	—
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	—	0.504	0.506	0.508	0.510	—	0.515	—	—
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	—	—	0.668	0.610	0.657	—	0.63	—	—
MgSO <sub>4</sub>	—	0.612	0.605	0.619	0.627	0.84	—	—	—
CuSO <sub>4</sub>	—	—	—	0.625	0.652	0.627	0.640	0.67	—

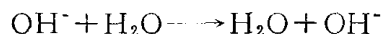
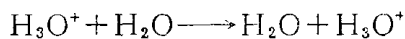
① 原文误为 Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>——译者

② 原文误为  $t$ ——译者

③ 原文误为  $\Lambda$ ——校者

④ 原文误为  $\Lambda_+$ ——校者

其它离子的迁移不同,这两种离子本身并不在电场作用下迁移,而是像下面那样:



踏着水分子跳跃迁移的。

表1.4 离子当量电导及温度系数 (18°C)<sup>(2)</sup>

离子当量电导: 欧姆<sup>-1</sup>·厘米<sup>2</sup>; 温度系数: 欧姆<sup>-1</sup>·厘米<sup>2</sup>/°C

阴离子	浓度 (N)				温度系数	阴离子	浓度 (N)				温度系数
	0	0.001	0.01	0.1			0	0.001	0.01	0.1	
I <sup>-</sup>	66.5	64.9	62.7	58.8	213 × 10 <sup>-4</sup>	Cs <sup>+</sup>	68	66.6	63.7	58	212 × 10 <sup>-4</sup>
Br <sup>-</sup>	67.6	66.1	63.7	59.1	215 × 10 <sup>-4</sup>	K <sup>+</sup>	64.6	63.3	60.7	55.1	217 × 10 <sup>-4</sup>
Cl <sup>-</sup>	65.5	64.0	61.5	55.8	216 × 10 <sup>-4</sup>	Na <sup>+</sup>	43.5	42.4	40.5	36.4	244 × 10 <sup>-4</sup>
F <sup>-</sup>	46.4	45.5	43.2	38	238 × 10 <sup>-4</sup>	Li <sup>+</sup>	33.4	32.5	30.8	27.5	265 × 10 <sup>-4</sup>
CNS <sup>-</sup>	56.6	55.4	53.2	49.1	221 × 10 <sup>-4</sup>	Ag <sup>+</sup>	54.3	52.8	50.2	44	229 × 10 <sup>-4</sup>
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ①	61.7	60.4	57.6	55.8	205 × 10 <sup>-4</sup>	Tl <sup>+</sup>	66.0	64.2	60	50	215 × 10 <sup>-4</sup>
IO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	33.9	32.8	30.4	24.2	234 × 10 <sup>-4</sup>	Ba <sup>2+</sup>	55	51.4	44	—	239 × 10 <sup>-4</sup>
ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	55.0	53.6	50.9	44.0	215 × 10 <sup>-4</sup>	Sr <sup>2+</sup>	51	47.9	41	—	247 × 10 <sup>-4</sup>
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	68.3	63.8	55.5	40	227 × 10 <sup>-4</sup>	Ca <sup>2+</sup>	51	48.0	41.9	32.0	247 × 10 <sup>-4</sup>
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	—	60	55	38	270 × 10 <sup>-4</sup>	Mg <sup>2+</sup>	45	42	37	28	256 × 10 <sup>-4</sup>
OH <sup>-</sup>	174	171	167	157	180 × 10 <sup>-4</sup>	H <sup>+</sup>	315	311	307	294	154 × 10 <sup>-4</sup>

①原文误为NO<sub>3</sub><sup>-</sup>——译者

### 1.1.3 强电解质与弱电解质

如表 1.2 所示,电解质的当量电导随着电解质溶液浓度的减少而增大。为了说明这个问题,可以认为电解质的一部分电离成离子,并与未电离的电解质处于平衡状态。

假设加进的电解质为 C<sub>0</sub> + A<sub>0</sub>, 其总浓度为 C, 处于电离平衡状态时, 下式成立:

$$C_0 + A_0 = \nu^+ C^+ + \nu^- A^-$$

设电离度为  $\alpha$ , 则各种物质的浓度如下:

$$[C_0 + A_0] = C(1 - \alpha)$$

$$[C^+] = \nu^+ C_0$$

$$[A^-] = \nu^- C_0$$

根据质量作用定律, 电离平衡常数 K 可以用下式表示:

$$K = \frac{\alpha^{(\nu^+ + \nu^-)}}{1 - \alpha} [\nu^{+\nu^+} \cdot \nu^{-\nu^-} \cdot C^{(\nu^+ + \nu^- - 1)}] \quad (1.4) \bullet$$

与此同时, 假设全部电离了的离子都在理想状态下参与传递电荷, 那么电离度  $\alpha$  和当量电导之间应满足下面的关系式:

$$\alpha = \frac{A}{A_0} \quad (1.5)$$

● 原文误为

$$K = \frac{\alpha^{(\nu^+ + \nu^-)}}{1 - \alpha} [\nu^{+\nu^+} + \nu^{-\nu^-} - C^{(\nu^+ + \nu^- - 1)}] \text{——译者}$$

因此，如果利用  $\Lambda_0$  和  $\Lambda$  的实测值，用式 (1.5) 求出  $\alpha$ ，再代到式 (1.4) 中计算出  $K$  值，那么如果式 (1.5) 总是成立的，则在温度一定的条件下，各种电解质的  $K$  值应为定值。但是，用表 1.2 中的测量值计算，结果却像表 1.5 中列出的数据那样：对于  $\alpha$  很小的醋酸，计算所得的各个  $K$  值几乎相同；但是对于  $\alpha$  值很大的氯化钾和盐酸，计算出的各个  $K$  值并不相同。由此可知，对于电离大的强电解质，如果式 (1.5) 的假设不加修改，就不能成立。

这种现象也表现在渗透压上。当含有 1 克分子电解质的稀溶液的渗透压为  $P$ ，体积为  $V$  时，按照范特荷甫 (Van't Hoff) 定律，

$$PV = iRT \quad (1.6)$$

式中  $i$  ——范特荷甫系数，一般取大于 1 的值；

$R$  ——气体常数；

$T$  ——绝对温度。

上式可以这样解释：假如 1 克分子电解质中有一部分每个分子电离成  $\nu$  个离子，那么 1 克分子的电解质就相当于  $i$  克分子的非电解质， $i$  满足下式：

$$i = (1 - \alpha) + \nu\alpha = 1 + \alpha(\nu - 1) \quad (1.7)$$

但是在这种情况下，由式 (1.6) 和由式 (1.7) 求出的  $\alpha$  与由式 (1.5) 求出的  $\alpha$  一样，还是在弱电解质时相同，而在强电解质时，相差很大。

表 1.5 各种电解质的电离度 ( $\alpha$ ) 与电离平衡常数 ( $K$ )(18°C)

当量浓度 (N)	HCl		KCl		CH <sub>3</sub> COOH	
	$\alpha$	$K$	$\alpha$	$K$	$\alpha$	$K$
1.0	0.792	3.02	0.756	3.34	0.00379	$1.44 \times 10^{-6}$
0.1	0.924	1.12	0.862	0.54	0.0132	$1.78 \times 10^{-6}$
0.01	0.974	0.37	0.942	0.15	0.0410	$1.75 \times 10^{-6}$
0.001	0.992	0.17	0.980	0.05	0.117	$1.95 \times 10^{-6}$
0.0001	—	—	0.994	0.02	0.307	$1.36 \times 10^{-6}$

从以上事实人们逐渐知道：在强电解质中必须考虑到和弱电解质不同的因素，于是在 1923 年提出了关于强电解质的第拜-优格尔 (Debye-Hückel) 理论。

该理论首先假定：强电解质不管其浓度大小，几乎完全电离，并认为由于离子间的静电引力作用，在阳离子的周围排列着阴离子，在阴离子周围排列着阳离子。这种被相反符号离子包围的气氛，称为离子氛。

因为在离子与离子氛之间有静电引力存在，所以离子的运动就会受到牵制。例如，一个阳离子往阴极迁移时，随着它的迁移，在其周围不断形成阴离子氛，而在阳离子走过的地方，阴离子氛又逐渐消失。但是，由于阴离子氛的更新不能立即跟上阳离子的迁移，总要稍微晚一点，因此，阳离子后面的阴离子数目就必然会多起来，阻碍阳离子的迁移 (离子氛的松弛效应)。此外，在阳离子向阴极迁移的同时，阴离子也向阳极迁移，阴离子的迁移，对阳离子的迁移也产生阻碍作用 (离子氛的徙动效应)。可以知道，这两种效应随着电解质浓度的增加而增加。第拜和优格尔从理论上求出了这两种效应，提出了关于当量电导的相当详尽的理论公式。盎萨格 (Onsager) 又进一步导出了把离子的布朗运动考虑在内的理论公式。这些理论公式都十分复杂，故本书略叙。如果溶剂和温度一

定, 用这些公式可以从理论上推导出柯尔劳许很早以前从实验中求得的关系式:

$$A = A_0 - K\sqrt{C} \quad (K \text{ 为常数}) \quad (1.8)$$

总之, 对于强电解质, 可以说  $\alpha = A/A_0$  是不妥当的, 从这个关系式中求出的  $\alpha$  值, 也不能代入式 (1.4) 中。

根据上面对强电解质状态的分析, 由于强电解质中离子的行动受到静电引力的限制, 所以不能够充分发挥每个离子原有的作用。实际上在强电解质中, 即便有  $m$  重量克分子浓度的离子, 但在一般情况下, 有效浓度的值也要小于重量克分子浓度。

有效浓度用活度  $a$  来表示。这里, 活度  $a$  和分析浓度取相同单位。在质量作用定律和范特荷甫等定律中, 都要用活度来代替浓度。

#### 1.1.4 活度与活度系数

上述的活度概念, 即使对一般溶质、溶剂也是必须考虑的, 至于电解质, 当然就显得更重要了。因为电解质中离子电荷的作用大, 即便在比较低的浓度下, 也不能够直接使用分析浓度。

为了更严密地了解活度这个概念, 首先注意到, 一切溶液在充分稀释的状态下, 都表现出理想溶液的性质。对于理想溶液来说, 溶质的化学位  $\mu^{\text{理}}$  和浓度 (如重量克分子浓度  $m$ ) 之间应该满足下面的关系式:

$$\mu^{\text{理}} = \mu_0 + RT \ln m \quad (1.9)$$

因此, 要在溶液仍然可以看成是理想溶液的浓度范围内, 测定溶质的化学位  $\mu^{\text{理}}$  和  $\ln m$  之间的关系, 并将其直线部分延长到  $\ln m = 0$  处, 把该点相应的  $\mu$  值规定为  $\mu_0$ 。 $\mu_0$  就叫做该溶质的标准化学位。

现在假定实际的化学位  $\mu$  像图 1.2 中的实线那样, 那么  $\mu$  与某一浓度  $m$  的理想基准体系的化学位  $\mu^{\text{理}}$  之间的差, 可由下式给出:

$$\mu^E = \mu - \mu^{\text{理}} \quad (1.10)$$

式中  $\mu^{\text{理}} = \mu_0 + RT \ln m$ ;

$\mu^E$ ——过剩化学位。

如果引进由式  $\mu^E = RT \ln \gamma$  定义的活度系数  $\gamma$ , 则  $\lim_{m \rightarrow 0} \gamma = 1$ , 并有:

$$\mu = \mu_0 + RT \ln \gamma m = \mu_0 + RT \ln a \quad (1.11)$$

即浓度为  $m$  的溶液和浓度为  $\gamma m (= a)$  的理想溶液表现出同样的性质。 $a$  叫做活度。同样, 离子  $i$  的活度  $a_i$  和活度系数  $\gamma_i$  之间量的关系在形式上也可以用下式表示:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i \quad (1.12)$$

( $a_i = \gamma_i m_i$ )

但是, 就第  $i$  种离子而言, 能够明确定义的热力学上的位, 是一个包含电场作用项的电化学位, 而  $\mu_i$  在热力学上是一个不能够定义的假想量。所以, 不管是离子的活度, 还是离子的活度系数, 都不具有热力学上的意义。这一点必须予以充分注意。

在一般情况下, 都把每个离子的活度及其活度系数与由这些离子组成的中性电解质

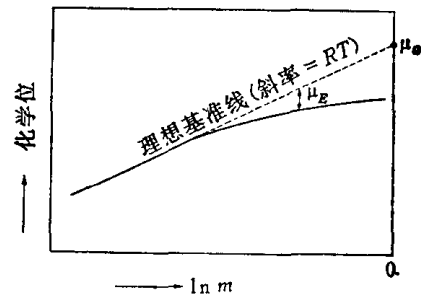


图1.2 电解质溶液的化学位

的各种量之间联系起来分析。

1 克分子的电解质 B，如果分解时生成  $\nu_1$  克离子的  $Z_1$  价阳离子和  $\nu_2$  克离子的  $Z_2$  价阴离子，按照电中性条件，下式成立：

$$\nu_1|Z_1| = \nu_2|Z_2| \quad (1.13)$$

当上述体系达到电离平衡时，电解质 B 的化学位  $\mu_B$  和阳离子及阴离子的电化学位  $\tilde{\mu}_1$ 、 $\tilde{\mu}_2$  之间存在如下关系：

$$\mu_B = \nu_1\tilde{\mu}_1 + \nu_2\tilde{\mu}_2 \quad (1.14)$$

根据电中性法则，在液相内电位均匀的情况下，包含在  $\tilde{\mu}_1$  和  $\tilde{\mu}_2$  中的静电位项相互抵消，故下式成立：

$$\mu_B = \nu_1\mu_1 + \nu_2\mu_2 \quad (1.15)$$

设

$$\mu_B^0 = \nu_1\mu_1^0 + \nu_2\mu_2^0 \quad (1.16)$$

根据式 (1.12)、式 (1.15) 和式 (1.16)，电解质 B 的活度  $a_B$  和阳离子及阴离子的活度  $a_1$ 、 $a_2$  三者之间，满足下面的定义式：

$$a_B = a_1^{\nu_1} a_2^{\nu_2} \quad (1.17)$$

在此，假设电解质 B 的浓度为  $m$ ，当 B 完全电离时，则阳离子及阴离子的浓度可分别用下面二个式子来表示：

$$m_1 = \nu_1 m, \quad m_2 = \nu_2 m \quad (1.18)$$

又设  $\gamma_1$ 、 $\gamma_2$  分别为阳离子和阴离子的活度系数，则 B 的活度最后可以写成：

$$a_B = (\nu_1^{\nu_1} \nu_2^{\nu_2}) m^{\nu} \gamma_1^{\nu_1} \gamma_2^{\nu_2} \quad (1.19)$$

$$\nu = \nu_1 + \nu_2$$

现在，再引入几个用下面各式定义的量：

$$\gamma_{\pm}^{\nu} \equiv \gamma_1^{\nu_1} \gamma_2^{\nu_2} \quad (\gamma_{\pm}: \text{平均离子活度系数})$$

$$a_{\pm}^{\nu} \equiv a_B \quad (a_{\pm}: \text{平均活度})$$

$$m_{\pm}^{\nu} \equiv (\nu_1^{\nu_1} \nu_2^{\nu_2}) m^{\nu} \quad (m_{\pm}: \text{平均离子浓度})$$

于是可得下式：

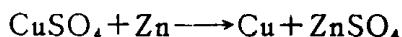
$$a_{\pm} = m_{\pm} \gamma_{\pm} \quad (1.20)$$

从前面讲的强电解质完全电离学说出发，用统计力学的方法引进离子的相互作用，也可以从理论上计算出活度系数  $\gamma$ 。有关这方面的详细论述，请阅读专著。

### 1.1.5 电池的理论电动势及理论分解电压

#### (1) 化学变化与电能

如果像图 1.3 那样做一个丹尼尔 (Daniell) 电池： $\text{Zn}|\text{ZnSO}_4|\text{CuSO}_4|\text{Cu}$ 。则该电池将产生大约 1.1 伏的电动势。当用金属导体将该电池的两极连接的时候，在电池内将发生如下反应：

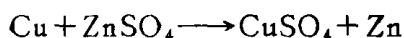


或者

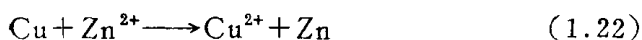


这时电流沿着图中  $\longrightarrow$  所指的方向流动。如果把丹尼尔电池的两极接入外部电源，使电流沿相反方向，即沿着图中  $\longleftarrow$  所指的方向流动，则当电压大约在 1.1 伏以上时，又会

发生下面的电解反应:



或者



也就是说, 看到了化学变化和电能相互对应的现象。

下面从热力学的角度来讨论一下这种关系。在定压、定温的条件下进行式 (1.22) 的反应时, 如果设内能的变化为  $dU$ , 熵的变化设为  $dS$  时, 那么这个系统由于状态变化对外界所作的功  $w$  应满足下式:

$$-dU + TdS \geq w \quad (1.23)$$

也就是说, 系统对外界所作的功  $w$ , 在可逆变化过程中, 等于系统总能量的减少 ( $-dU$ ) 和  $TdS$  之和。在不可逆变化过程中, 系统对外界所作的功  $w$  小于二者之和。

所以,  $TdS - dU$  就是在系统状态变化过程中对外界所能作的最大功。从系统对外界所作的功中减去必须对抗外压所作的外功以后, 所得的即为系统对外所作的有效功  $w'$ 。  $w'$  可由下式给出:

$$w' = w - PdV \quad (1.24)$$

式中  $PdV$ ——使容积相对周围环境发生变化所做的可逆外功。根据式 (1.23) 和式 (1.24) 可以得到下式:

$$-d(U + PV) + T \cdot dS \geq w' \quad (1.25)$$

因式 (1.25) 的左边是自由能 (吉布斯自由能) 的变化, 所以, 如果把它用  $-dG$  来表示, 就会有下面的不等式:

$$-dG \geq w'$$

在变化范围大时可写成:

$$-\Delta G \geq w'$$

还可以认为, 电功就是系统对外所作的有效功。在进行可逆反应时, 就可以得到相当于  $-\Delta G$  的电功。

与此相反, 如果由外部可逆地供给电能, 那么只有与这些电能相当的、自由能增加的部分能够引起电解反应。

现在, 再回到前面所举的丹尼尔电池中来。假设该电池的电动势为  $V$ , 在放电时恰好只发生 1 克分子的可逆化学变化, 则能量的变换满足下面的关系式:

$$w' = -\Delta G = 2FV \quad (1.26)$$

一般说来, 若有  $n$  克当量的阳离子与阴离子参与了  $-\Delta G$  的化学变化, 则上式可变成:

$$-\Delta G = nFV \quad (1.27)$$

其中

$$\begin{aligned} 1 F &= 96487 \text{ 库仑/克当量} \\ &= 23053 \text{ 卡/伏} \cdot \text{克当量} \\ &= 26.802 \text{ 安时/克当量} \end{aligned}$$

故丹尼尔电池的电动势为:

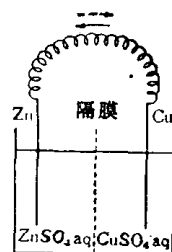


图1.3 丹尼尔电池



$$V = \frac{-\Delta G}{nF} = \frac{-\Delta G}{n \times 23053} \quad (\text{伏}) \quad (1.28)$$

我们还知道, 进行电解时所需要的电压  $V'$  可用下式来表示:

$$\Delta G = nFV' \quad (1.29)$$

这里的  $V'$  是电解时所需要的最低电压, 通常称为理论分解电压。把此式写成与式 (1.28) 相同形式, 即可得出:

$$V' = \frac{\Delta G}{n \times 23053} \quad (\text{伏}) \quad (1.30)$$

上面的  $V$  和  $V'$  都是可逆变化时的值。实际上在电流流出电池时, 因为伴有电极内和电解液中的电压损失, 以及电极表面的极化 (过电压) (参照 1.1.8 及 1.1.9 节) 等不可逆变化, 所以, 在电池放电时, 可逆功  $w'_{\text{可逆}}$  和不可逆功  $w'_{\text{不可逆}}$  可以简化为下面的关系式:

$$-\Delta G = w'_{\text{可逆}} + w'_{\text{不可逆}}$$

伴有不可逆变化时的电池的端电压  $V(i)$  ( $i$  是电流密度 (单位面积上的电流),  $V(i)$  表示  $V$  是  $i$  的函数) 为:

$$V(i) = \frac{-\Delta G - w'_{\text{不可逆}}}{nF}$$

电压  $V(i)$  在电池放电时, 比在式 (1.28) 中所给出的理论电动势低; 与此相反, 在电解时却比理论分解电压高。

### (2) 吉布斯-赫姆霍尔兹 (Gibbs-Helmholtz) 公式

一般说来, 在热力学里作为吉布斯-赫姆霍尔兹的公式, 可表达为下面的关系:

$$\Delta G = \Delta H + T \left( \frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right) \quad \Delta H: \text{焓变化} \quad (1.31)$$

把式 (1.27) 代到这个关系式中, 若压力  $P$  一定, 则

$$-\Delta H = nVF - nF \cdot T \frac{dV}{dT} \quad (1.32)$$

由此可见, 假如电池的电动势  $V$  和  $dV/dT$  已知, 则可求出在电池内进行反应的  $\Delta H$ 。另外, 从  $\Delta H$  和  $\Delta G$  的值又可求出  $dV/dT$ , 所以这个关系式是求解物理化学数据的重要公式。例如欲求某反应的  $\Delta H$ , 可组成一种电池, 使该电池在放电时内部发生这种反应, 测定此时的  $V$ 、 $dV/dT$ , 便可求出  $\Delta H$ , 又从  $\Delta G$ 、 $\Delta H$  之值可以知道  $\Delta S$ 。

### (3) 电动势、分解电压、平衡常数、浓度等之间的相互关系

一般情况下, 对于下述反应:



热力学关系式为:

$$-\Delta G = RT \left( \ln K - \ln \frac{aE^e \cdot aF^f \dots}{aA^a \cdot aB^b \dots} \right)$$

电池放电时, 如果电池内部发生这种反应, 则此时电池的电动势可由式 (1.28) 导出下面的表达式:

$$V = \frac{RT}{nF} \left( \ln K - \ln \frac{aE^e \cdot aF^f \dots}{aA^a \cdot aB^b \dots} \right)$$