



普通高等教育“十三五”规划教材

PUTONG GAODENG JIAOYU “13-5” GUIHUA JIAOCAI

冶金电化学

翟玉春 编著

 冶金工业出版社
www.cnmp.com.cn



普通高等教育“十三五”规划教材

冶金电化学

翟玉春 编著



北京

冶金工业出版社

2020

内 容 提 要

本书系统地阐述了冶金电化学的基础理论和基本知识,内容包括水溶液电解质理论、水溶液电化学、熔盐理论、熔盐电化学、离子液体、离子液体电化学、固体电解质、固体电解质电化学、熔体电解质电化学,以及在相关领域的应用。

本书为冶金、材料、化工、地质、矿物加工等专业本科生和研究生教材,也可供相关行业的科技人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

冶金电化学 / 翟玉春编著. —北京: 冶金工业出版社, 2020. 7

普通高等教育“十三五”规划教材

ISBN 978-7-5024-8467-5

I. ①冶… II. ①翟… III. ①冶金—电化学—高等学校—教材 IV. ①TF01

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2020)第 119171 号

出 版 人 陈玉千

地 址 北京市东城区嵩祝院北巷 39 号 邮编 100009 电话 (010)64027926

网 址 www.cnmp.com.cn 电子信箱 yjcbcs@cnmp.com.cn

责任编辑 高 娜 宋 良 美术编辑 吕欣童 版式设计 禹 蕊

责任校对 李 娜 责任印制 李玉山

ISBN 978-7-5024-8467-5

冶金工业出版社出版发行;各地新华书店经销;三河市双峰印刷装订有限公司印刷
2020年7月第1版,2020年7月第1次印刷

787mm×1092mm 1/16; 18.75印张; 452千字; 285页

47.00元

冶金工业出版社 投稿电话 (010)64027932 投稿信箱 tougao@cnmp.com.cn

冶金工业出版社营销中心 电话 (010)64044283 传真 (010)64027893

冶金工业出版社天猫旗舰店 yjgycbs.tmall.com

(本书如有印装质量问题,本社营销中心负责退换)

前 言

冶金物理化学是将物理化学的理论、知识、方法和手段应用于冶金过程和冶金体系建立起来的冶金理论和知识体系。物理化学在冶金中的应用使冶金由技艺发展成为科学技术。冶金物理化学是冶金技术的理论基础。

冶金物理化学和冶金原理都是关于冶金过程的理论。两者有共性，也有区别；有重叠的部分，也有不同的内容。作者认为，冶金物理化学更着重于冶金过程和冶金体系的共性物理化学问题，而冶金原理则侧重于对具体的冶金工艺的物理化学分析。

冶金物理化学理论建立之初，是将热力学应用于火法冶金，主要是钢铁冶金。这些开创性工作的代表人物有启普曼 (Chipman)、理查德森 (Richardson)、申克 (Schenck)、萨马林 (Самарин) 等。他们的工作具有重大的历史意义。正是基于这些工作，冶金才从技艺发展为科学技术，使冶金由靠世代相传的经验进行生产的模式转变为有理论指导的科学技术，深化了人们对冶金过程和冶金体系的认识，推动了冶金生产与技术的进步和发展。

我国冶金物理化学学科在 20 世纪 50 年代奠定了基础，80 年代以后蓬勃发展，现已形成了世界上最大的冶金物理化学研究群体，并在很多方面走在世界前列。魏寿昆、邹元熾、陈新民、傅崇说、冀春霖、陈念贻等先生为我国冶金物理化学学科的建立和发展做出了重要贡献。

本书是作者在东北大学为冶金物理化学专业、冶金工程专业的本科生、研究生讲授冶金物理化学课程所编写的讲义基础上完成的，其中有一些内容是作者的研究结果。

冶金物理化学包括冶金热力学、冶金动力学、冶金电化学等。本书为冶金电化学，内容主要有水溶液电解质理论、水溶液电化学、熔盐理论、熔盐电化学、离子液体、离子液体电化学、固体电解质、固体电解质电化学、熔体电解质电化学等。

我的学生谢宏伟博士、黄红波博士、刘彩玲博士、刘佳因博士、王乐博士等共同录入了全书的文字，黄红波博士、刘彩玲博士对全书进行了校对和编排，并编制了全书的插图。在此，向他们表示衷心感谢！

感谢本书引用文献的作者！

感谢我的妻子李桂兰对我的全力支持，使我能够完成本书的写作！

感谢所有支持和帮助我完成本书的人！

由于作者水平所限，书中不妥之处，诚请读者批评指正。

作 者

2019年12月

于东北大学

冶金工业出版社部分图书推荐

书 名	作 者	定价(元)
冶金热力学 (本科教材)	翟玉春 编著	55.00
冶金动力学 (本科教材)	翟玉春 编著	36.00
物理化学 (第4版)(本科教材)	王淑兰 主编	45.00
冶金物理化学 (本科教材)	张家芸 主编	39.00
冶金物理化学研究方法 (第4版)(本科教材)	王常珍 主编	69.00
冶金与材料热力学 (本科教材)	李文超 等编	65.00
冶金与材料近代物理化学研究方法 (上册)(本科教材)	李文超 等编	65.00
冶金与材料近代物理化学研究方法 (下册)(本科教材)	李文超 等编	69.00
钢铁冶金原理 (第4版)(本科教材)	黄希祐 编	82.00
材料科学与工程实验指导书 (本科教材)	李维娟 主编	20.00
金属材料凝固原理与技术 (本科教材)	沙明红 主编	25.00
电磁冶金学 (本科教材)	亢淑梅 主编	28.00
特种熔炼 (本科教材)	薛正良 主编	35.00
相图分析及应用 (本科教材)	陈树江 等编	20.00
稀土金属材料	唐定骧 等著	140.00
高纯金属材料	郭学益 著	69.00
合金相与相变 (第2版)(本科教材)	肖纪美 主编	37.00
金属学原理习题解答 (本科教材)	余永宁 编著	19.00
金属材料学 (第3版)(本科教材)	强文江 主编	66.00
金相实验技术 (第2版)(本科教材)	王 岚 等编	32.00
冶金工程实验技术 (本科教材)	陈伟庆 主编	39.00
轧制工程学 (第2版)(本科教材)	康永林 主编	48.00
软磁合金及相关物理专题研究	何开元 著	79.00

目 录

1 电解质水溶液	1
1.1 电解质溶液	1
1.1.1 电解质和非电解质	1
1.1.2 强电解质和弱电解质	1
1.1.3 缔合式电解质和非缔合式电解质	1
1.2 水的结构	1
1.3 水化焓	2
1.4 离子水化数和水化膜	4
1.4.1 水化数	4
1.4.2 化学水化和物理水化	4
1.4.3 水化膜	5
1.5 电解质活度	5
1.5.1 电解质溶液的浓度表示	5
1.5.2 电解质的活度和标准状态	5
1.5.3 活度系数间的关系	7
1.6 电解质的平均活度	7
1.6.1 离子的活度	7
1.6.2 离子活度的标准状态	8
1.6.3 电解质的平均活度	9
1.6.4 电解质平均活度系数之间的关系	10
1.7 离子强度定律	11
1.8 离子间的相互作用	11
1.8.1 德拜-休克尔离子互吸理论	11
1.8.2 德拜-休克尔理论的应用	15
1.8.3 匹采理论	20
1.9 电解质溶液中离子的扩散	24
1.9.1 稳态扩散	24
1.9.2 非稳态扩散	25
1.9.3 能斯特-哈特利公式	25
1.10 电迁移	28
1.10.1 电导率与当量电导率	29
1.10.2 淌度与绝对淌度	31

1. 10. 3	离子淌度和扩散系数的关系	33
1. 10. 4	离子迁移数	35
1. 10. 5	扩散系数与当量电导的关系	35
1. 10. 6	扩散系数与黏度的关系	36
1. 10. 7	当量电导率与黏度的关系	36
1. 11	离子在电场中的相互作用	37
1. 11. 1	离子在电场中运动的阻力	37
1. 11. 2	昂萨格极限公式	37
1. 11. 3	离子缔合的影响	40
1. 11. 4	李-维顿公式	41
1. 11. 5	法斯公式	41
1. 11. 6	波耳纳德公式	42
1. 11. 7	高频率电场对当量电导率的影响	42
1. 11. 8	高电势梯度对当量电导率的影响	43
1. 12	离子的标准自由能、生成热、标准熵	43
1. 12. 1	离子的标准生成自由能	43
1. 12. 2	离子的标准生成热	44
1. 12. 3	离子的标准熵	44
	习题	45
2	水溶液电化学	46
2. 1	相间电势和电化学势	46
2. 1. 1	相间电势	46
2. 1. 2	电化学势	46
2. 1. 3	电动势	47
2. 2	可逆电池	48
2. 2. 1	可逆电池的条件	48
2. 2. 2	可逆电池的电能	48
2. 3	电池电动势的温度系数	49
2. 4	电极电势	50
2. 4. 1	氢标准电极电势	50
2. 4. 2	平衡电极电势	51
2. 4. 3	可逆电极的类型	52
2. 4. 4	电极电势的标度	54
2. 4. 5	液体接界电势	54
2. 5	电势-pH图	57
2. 5. 1	原理	57
2. 5. 2	水的电势-pH图	59
2. 5. 3	金属-水系的电势-pH图	60

2.5.4 电势-pH 图的应用	61
2.6 双电层	62
2.6.1 三种双电层	62
2.6.2 离子双电层	62
2.6.3 离子双电层的结构模型	64
2.6.4 半导体电极与溶液界面区的双电层	64
2.6.5 电毛细现象	64
2.7 不可逆电极过程	65
2.7.1 不可逆的电化学装置	65
2.7.2 稳态极化曲线	66
2.7.3 电极过程	67
2.8 电极反应中的传质	69
2.8.1 三种传质方式	69
2.8.2 稳态扩散	70
2.8.3 对流扩散	71
2.8.4 电迁移传质	72
2.9 浓差极化	73
2.10 平面电极的非稳态扩散过程的动力学	75
2.10.1 菲克第二定律	75
2.10.2 完全浓度极化	76
2.10.3 恒电势极化	76
2.10.4 恒电流极化	77
2.11 球状电极的非稳态扩散	79
2.12 电化学步骤动力学	80
2.12.1 电极电势对活化吉布斯自由能的影响	80
2.12.2 交换电流密度	82
2.12.3 电极反应速率常数	83
2.13 巴特勒-伏尔摩公式	84
2.13.1 巴特勒-伏尔摩公式	84
2.13.2 高过电势的近似	85
2.13.3 低过电势的近似	85
2.13.4 双电层的影响	86
2.14 多电子电极反应	87
2.14.1 多电子电极反应的巴特勒-伏尔摩公式	87
2.14.2 电极反应的级数	89
2.15 浓差极化和电化学极化同时存在的过程	90
2.15.1 在稳态电极电势与电流密度的关系	90
2.15.2 在恒电势极化电流密度与时间的关系	90
2.15.3 在恒电流极化电极电势与时间的关系	92

2.16 表面转化步骤不可逆条件下的扩散电流	92
2.16.1 动力电流	92
2.16.2 催化电流	95
2.17 阴极过程	96
2.17.1 氢的阴极还原	96
2.17.2 氧的阴极还原	98
2.17.3 金属的阴极过程	100
2.17.4 电催化	100
2.18 金属离子的阴极还原	101
2.18.1 一价金属离子的阴极还原	101
2.18.2 多价金属离子的阴极还原	101
2.18.3 几种简单金属离子共同还原	102
2.18.4 金属络离子的阴极还原	106
2.19 金属的电结晶	106
2.19.1 理想晶面的生长	106
2.19.2 晶体生长的速率控制步骤	107
2.19.3 晶面的生长过程	110
2.19.4 汞齐阴极	111
2.20 阳极过程	111
2.20.1 氢的氧化	111
2.20.2 氧在阳极上的析出	111
2.20.3 金属的阳极溶解	112
2.20.4 金属阳极的钝化	113
2.20.5 不溶性阳极	113
2.20.6 半导体电极	114
2.21 电解	116
2.21.1 电解过程	116
2.21.2 槽电压	116
2.21.3 电流效率	116
2.21.4 电能效率	117
习题	117
3 熔盐	119
3.1 熔盐的组成和结构	119
3.1.1 熔盐的组成	119
3.1.2 熔盐的种类	120
3.1.3 熔盐的结构	120
3.1.4 熔盐的结构模型	122
3.1.5 熔盐中的配合物	124

3.2 熔盐的性质	125
3.2.1 熔点和沸点	125
3.2.2 密度	126
3.2.3 黏度	127
3.2.4 表面张力和界面张力	127
3.2.5 蒸气压	129
3.2.6 导电性	129
3.2.7 迁移数	132
3.2.8 欧姆定律	132
3.2.9 熔盐中离子的扩散	133
3.3 熔盐的热力学	134
3.3.1 熔盐的活度	134
3.3.2 焦姆金模型	135
3.3.3 弗鲁德模型	136
3.3.4 正规溶液理论	137
3.3.5 熔盐的似正规和亚正规溶液理论	140
3.3.6 共形离子溶液理论	140
3.3.7 对应状态原理	142
3.4 熔盐的相图	143
3.4.1 熔盐的二元系相图	143
3.4.2 熔盐的三元系相图	145
习题	146
4 熔盐电化学	148
4.1 熔盐电池及其热力学	148
4.1.1 熔盐电池	148
4.1.2 熔盐电池的热力学	148
4.2 熔盐电池的参比电极	150
4.2.1 气体电极	150
4.2.2 金属电极	151
4.2.3 玻璃电极	151
4.3 熔盐中电极的电势序	152
4.4 熔盐电极过程	154
4.4.1 分解电压	154
4.4.2 熔盐电解的极化现象	154
4.4.3 去极化现象	155
4.4.4 阳极效应	155
4.5 熔盐电解	155
4.5.1 熔盐电解过程	155

4.5.2	熔盐与金属的相互作用	156
4.5.3	电流效率	157
	习题	158
5	离子液体	159
5.1	离子液体的组成和结构	159
5.2	离子液体的种类	161
5.2.1	按阳离子和阴离子化学结构分类	161
5.2.2	按水溶性分类	162
5.2.3	按功能分类	162
5.2.4	按酸碱性分类	162
5.3	离子液体的性质	162
5.3.1	离子液体的熔点	162
5.3.2	离子液体的热分解温度	163
5.3.3	离子液体的密度	163
5.3.4	离子液体的黏度	164
5.3.5	离子液体的表面张力	164
5.3.6	离子液体的酸性和配位能力	164
5.3.7	离子液体的极性与极化能力	165
5.3.8	离子液体的介电常数	165
5.3.9	离子液体的溶解性和溶剂化作用	165
5.3.10	离子液体的电导率	166
5.3.11	离子液体的电化学窗口	166
5.3.12	离子液体的扩散系数	166
5.3.13	离子液体的离子迁移数	166
5.4	以离子液体为电解质电沉积金属	167
5.4.1	AlCl_3 型离子液体	167
5.4.2	非 AlCl_3 型离子液体	171
5.4.3	其他离子液体	172
	习题	172
6	固体电化学	173
6.1	晶体缺陷和缺陷类型	173
6.1.1	点缺陷的类型	173
6.1.2	点缺陷的平衡浓度	173
6.2	离子晶体的点缺陷	176
6.2.1	离子晶体的点缺陷类型	176
6.2.2	化学计量组成的二元化合物	176
6.2.3	非化学计量组成的二元化合物	178

6.2.4	金属或非金属离子过剩的二元化合物	178
6.2.5	三元混合相(固溶体)和化合物	179
6.3	固体电解质的导电和扩散	182
6.3.1	固体电解质的种类	182
6.3.2	固体电解质的导电机理	183
6.3.3	固体电解质中物质的迁移	183
6.3.4	固体电解质的电导率与温度的关系	185
6.3.5	离子电导率和电子电导率	185
6.3.6	氧化物固体电解质的电导率和气相中氧分压的关系	186
6.3.7	离子迁移速率	187
6.3.8	离子自扩散系数	187
6.3.9	热电势	190
6.4	离子导电的化合物	192
6.4.1	离子导电的氧化物	192
6.4.2	卤化物	211
6.4.3	固体硫化物	216
6.4.4	固体氮化物	218
6.4.5	玻璃电解质	220
6.5	固体电解质电池	220
6.5.1	固体电解质电池的电动势	220
6.5.2	固体电解质电池的热力学	222
6.6	氧化锆基和氧化钍基的固体氧化物电解质电池	222
6.6.1	氧浓差电池	222
6.6.2	熔体中氧浓度的测量	223
6.6.3	熔体中金属组元活度的测量	225
6.6.4	合金中组元活度的测量	227
6.6.5	熔渣的氧势和组元活度的测量	228
6.6.6	氧化物生成压和生成吉布斯自由能的测量	229
6.6.7	非氧化物的标准生成自由能的测量	232
6.6.8	金属碳化物的生成吉布斯自由能的测量	233
6.6.9	金属硅化物的生成吉布斯自由能的测量	233
6.6.10	金属硫化物的生成吉布斯自由能的测量	233
6.7	其他固体电解质电池	236
6.7.1	其他氧化物固体电解质电池	236
6.7.2	硫化物固体电解质电池	239
6.7.3	玻璃电解质电池	241
6.7.4	铝酸钠固体电解质电池	245
6.7.5	非 Na^+ 导体铝酸盐固体电解质电池	249
6.7.6	氟化物固体电解质电池	251

6.8 动力学研究	254
6.8.1 液态金属中氧的扩散	254
6.8.2 氧在固态金属中的扩散	256
6.9 金属熔体的电解脱氧	258
习题	260
7 熔体电化学	261
7.1 熔融电解质电池	261
7.1.1 氧化物熔体电解质	261
7.1.2 含硫化物的熔渣电解质	269
7.1.3 熔融卤化物电解质	270
7.2 利用熔渣电解质电池精炼金属	272
7.2.1 以熔渣为电解质, 电解脱氧	272
7.2.2 以熔盐为电解质, 电解脱硫	272
7.2.3 电解脱除铜液中的氧和硫	273
7.3 熔盐电解脱氧制备金属合金和化合物	274
7.3.1 由 MeO 制备 Me	274
7.3.2 由 MeO-MO 制备 Me-M 合金	274
7.3.3 制备碳化物	275
7.3.4 制备氮化物	275
7.4 熔盐电脱硫法制备金属、合金	275
7.4.1 由 MeS 制备金属	275
7.4.2 由 MeS-MS 制备 Me-M 合金	276
7.5 金属-熔渣的界面现象	277
7.5.1 金属-渣体系的电毛细管曲线	277
7.5.2 金属-熔渣界面的双电层	277
7.5.3 金属-熔渣的电化学反应	278
7.6 熔融电解质在工业上的应用	282
7.6.1 铝电解	282
7.6.2 镁电解	283
习题	283
参考文献	285

1

电解质水溶液

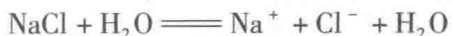
1.1 电解质溶液

电解质溶液有电解质水溶液、熔盐、离子液体和其他电解质溶液。

在电解质溶液中，以电解质和水形成的溶液应用最为广泛。电解质水溶液的性质取决于构成电解质水溶液的离子、水以及它们之间的相互作用。

1.1.1 电解质和非电解质

可以和水形成电解质溶液的物质有两类：一类是离子键晶体，其本身就是由离子构成，在水的作用下，离子的规则排列被破坏，离子进入水中，成为离子溶质；另一类是共价键化合物，在水的作用下，共价键被破坏，以离子形式进入水中，形成离子溶质。前者如氯化钠晶体



后者如氯化氢分子



一种物质是否可以形成电解质溶液并不仅由它自身决定，还与溶剂相关。例如氯化氢在水中可以形成电解质溶液，但在苯中却形成非电解质溶液。葡萄糖在水中形成非电解质溶液，而在液态氟化氢中却形成电解质溶液。因此，说某种物质可以形成电解质溶液，决不能脱离溶剂。

1.1.2 强电解质和弱电解质

根据物质进入溶剂形成溶质时其电离度的大小，将物质划分为强电解质和弱电解质两类。通常把电离度大于30%的物质叫做强电解质，电离度小于30%的物质叫做弱电解质。这种划分是相对的，实际上，电解质的强弱并无严格界限。

1.1.3 缔合式电解质和非缔合式电解质

根据离子在溶液中存在的状态，将其划分为缔合式电解质和非缔合式电解质。前者是指溶液中的离子以单个的、可以自由移动的形式存在；后者是指溶液中两个或两个以上的离子以离子键（静电作用）形成缔合体。

1.2 水的结构

水分子形成的冰晶体分子间的作用力由范德华力和氢键构成，其中范德华力占1/4，氢键占3/4。冰融化形成水所吸收的能量破坏了范德华力和大部分氢键，将冰的晶体分裂

成小的集团和单个水分子。这些小的集团是由氢键结合的几个至十几个水分子组成，称为冰山或流冰。流冰部分地保留了冰的四面体结构，可以自由移动和相互靠近，它们的空隙比冰少，所以，0℃水的密度比冰大。流冰在运动中不断被破坏，又不断形成，流冰之间、流冰和水分子之间不断地进行交换。

随着温度的升高，一方面更多的氢键被破坏，流冰进一步瓦解，水的结构更密实；另一方面，水分子的热运动加剧，水的体积膨胀，密度减小。在这两个相反因素的影响下，温度低于4℃，前一因素占优，水的密度随着温度升高而增大；温度高过4℃，后一因素占优，水的密度随着温度升高减小。因此，在4℃，水的密度最大。

1.3 水化焓

离子进入水中，破坏了原有水的结构，一定数量的水分子在离子周围取向，使得可以自由移动的水分子减少。紧靠离子的水分子会与离子一起移动，增大离子的体积。距离离子稍远的水分子也受到离子电场的影响，改变原来水的结构。把这种由于离子进入水中引起结构的总变化叫做离子水化。如果溶剂不是水，则称为离子溶剂化。

在一定的温度下，1mol 自由的气态离子由真空中转移到大量的水中，形成无限稀溶液过程的焓变称为离子水化焓。对于其他溶剂，则称为离子的溶剂化焓。

电解质在水溶液中，总是正负离子同时存在，根据晶格能和溶解焓，只能求出电解质的正负离子水化焓之和 ΔH_{MX} 。

晶格能 U_0 是自由的气态离子在绝对零度形成 1mol 晶体时的焓变。温度升高，晶体的焓变会发生变化，但与 U_0 差别不大，仍以 U_0 近似表示。可以设想，在恒温条件下，将 1mol 电解质晶体升华为自由的气态离子，其焓变为晶格能 U_0 的负值；然后将气体离子溶解于水中，形成无限稀溶液，其焓变为 ΔH_{MX} 。上述过程的焓变之和等于 1mol 晶体直接溶解于水中形成无限稀溶液的溶解焓，即

$$\Delta H_B = -U_0 + \Delta H_{MX}$$

或

$$\Delta H_{MX} = U_0 + \Delta H_B \quad (1.1)$$

由于溶液中存在正、负两种离子， ΔH_{MX} 应该为正离子水化焓 ΔH_{M^+} 和负离子水化焓 ΔH_{X^-} 之和，即

$$\Delta H_{MX} = \Delta H_{M^+} + \Delta H_{X^-} \quad (1.2)$$

离子水化焓间存在加和性，可以由实验间接证实。例如，几种碱金属氯化物和氟化物的水化焓之差为

$$\Delta H(\text{LiCl}) - \Delta H(\text{LiF}) = -881 + 1020 = 139 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H(\text{NaCl}) - \Delta H(\text{NaF}) = -769 + 905 = 136 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H(\text{KCl}) - \Delta H(\text{KF}) = -689 + 829 = 140 \text{ kJ/mol}$$

说明 Cl^- 和 F^- 水化焓之差接近常数，表明在不同的碱金属化合物中，两者水化焓基本不变。

表 1.1 给出几种碱金属卤化物的晶格能、溶解焓和水化焓。

表 1.1 在 25°C 碱金属卤化物的晶格能、溶解焓和水化焓

盐	$U_0/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta H_B/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta H_{MX}/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
LiF	-1025	4.6	-1020
LiCl	-845	-36	-881
LiBr	-799	-46	-845
LiI	-754	-61.9	-807
NaF	-908	2.5	-905
NaCl	-774	5.4	-769
NaBr	-716	0.8	-715
NaI	-696	-5.9	-702
KF	-812	-17	-829
KCl	-707	18.4	-689
KBr	-682	21.3	-661
KI	-644	21.3	-623

规定负离子水化焓 ΔH_{X^-} 对 H^+ 水化焓 ΔH_{H^+} 的相对值 (相当于以 ΔH_{H^+} 为零) 为负离子的相对水化焓 $\Delta H_{X^-}(\text{rel})$ 。表示为

$$\Delta H_{X^-}(\text{rel}) = \Delta H_{X^-} - \Delta H_{\text{H}^+} = \Delta H_{\text{HX}} \quad (1.3)$$

规定正离子水化焓 ΔH_{M^+} 对 H^+ 水化焓 ΔH_{H^+} 的相对值 $\Delta H_{M^+}(\text{rel})$ 为正离子的相对水化焓。表示为

$$\begin{aligned} \Delta H_{M^+}(\text{rel}) &= \Delta H_{M^+} - \Delta H_{\text{H}^+} \\ &= (\Delta H_{M^+} + \Delta H_{X^-}) - (\Delta H_{\text{H}^+} + \Delta H_{X^-}) \\ &= \Delta H_{MX} - \Delta H_{\text{HX}} \end{aligned} \quad (1.4)$$

由于电解质的水化焓可由实验测定, 所以正负离子的相对水化焓可以测定。

将式 (1.4) 减式 (1.3), 得

$$\Delta H_{M^+} - \Delta H_{X^-} = \Delta H_{M^+}(\text{rel}) - \Delta H_{X^-}(\text{rel}) + 2\Delta H_{\text{H}^+} \quad (1.5)$$

如果离子半径和电荷都相同的正负离子水化焓相等, 即

$$\Delta H_{M^+} - \Delta H_{X^-} = 0$$

则由式 (1.5) 得

$$\Delta H_{M^+}(\text{rel}) - \Delta H_{X^-}(\text{rel}) = -2\Delta H_{\text{H}^+} = \text{常数} \quad (1.6)$$

然而实际并非如此。实验证明, 离子半径和电荷都相同的正负离子的水化焓并不相等。把水偶极子看作电荷相等的四极子, 水分子中两个氢原子是两个正电荷区, 氧原子的两个孤对电子为两个负电荷区。根据离子与四极子 (水分子) 的库仑作用, 推导出在一定温度正负离子水化焓的计算公式

$$\Delta H_{M^+} = 80 - \frac{Z_i C_1}{(r_i + r_w)^2} + \frac{Z_i C_2}{(r_i + r_w)^3} - \frac{Z_i^2 C_3}{r_i + 2r_w} - \frac{\alpha Z_i^2 C_4}{(r_i + r_w)^4} \quad (1.7)$$

$$\Delta H_{X^-} = 120 - \frac{Z_i C_1}{(r_i + r_w)^2} + \frac{Z_i C_2}{(r_i + r_w)^3} - \frac{Z_i^2 C_3}{r_i + 2r_w} - \frac{\alpha Z_i^2 C_4}{(r_i + r_w)^4} \quad (1.8)$$

式中, C_1 、 C_2 、 C_3 和 C_4 为常数, 可以由离子电荷数、阿伏伽德罗常数、水分子的电偶极