

第七章 电化学

电化学是物理化学的重要分支，主要研究电子导体—离子导体、离子导体—离子导体的界面现象、结构化学过程以及与此相关现象。电化学的研究内容包括两个方面：(1)电解质的研究，即电解质学（或离子学），包括电解质的导电性质、离子的传输特性、参与反应的离子的平衡性质等，其中电解质溶液的物理化学研究常称电解质溶液理论。(2)电极研究，即电极学，包括电极界面（通常称电子导体—离子导体界面）和离子导体—离子导体界面（两者通常称电化学界面）的平衡性质和非平衡性质。当代电化学十分重视研究电化学界面结构、界面上的电化学行为及其动力学。

电化学是一门古老而又年轻的学科。一般公认电化学起源于 1791 年意大利解剖学家伽伐尼（1737—1798）发现解剖刀或金属能使蛙腿肌肉抽缩的“动物电”现象。19 世纪末能斯特电极过程热力学的研究和 20 世纪 30 年代德拜—休克尔溶液电化学的研究取得了重大的进展，形成了电化学发展史上两个光辉时期。20 世纪 40 年代末、50 年代初电化学瞬态研究方法的建立和发展，促进了电化学界面和电极过程宏观动力学研究的迅速发展。1958 年美国阿波罗号宇宙飞船上成功地使用燃料电池作为辅助电源，有力地刺激了电化学的迅猛发展。70 年代以来，尤其是最近 10 多年，检测分子水平信息的原位（也称现场，*in situ*）谱学电化学技术的建立以及非原位（也称非现场，*ex situ*）表面物理技术的应用，结构和界面上电化学行为的原子、分子水平信息的大量涌现，促使电化学进入由宏观到分子水平，由经验及唯象到非唯象理论的研究阶段，电化学的研究面目一新，正处于新突破的前夜。

电化学科学的丰富内容，可以图示如下：

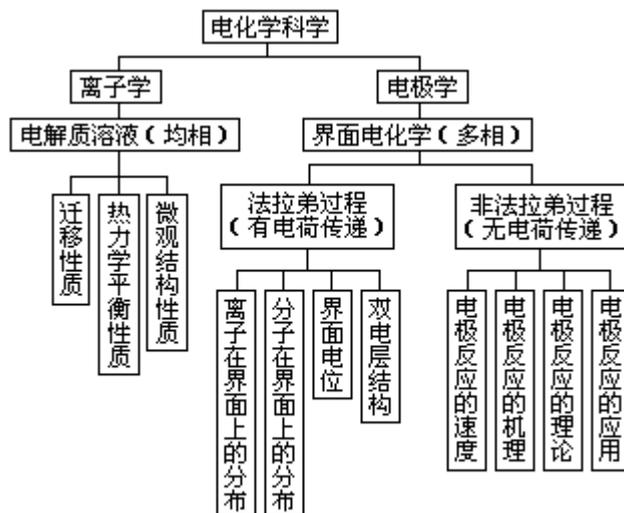


图 7-1 电化学科学的研究对象

一、电解质溶液理论

20 世纪在电解质溶液理论方面取得了光辉的成就，主要是德拜—休克尔的强电解质稀溶液理论和皮策的强电解质浓溶液（每千克水 1~6 摩）理论。

（一）德拜—休克尔强电解质学说的产生

在研究非水溶液和强电解质浓的水溶液时，人们发现有许多事实不能用经典的电离学说给以圆满解释。人们难以理解，为什么最典型的（强）电解质溶液不遵守稀释定律。强电解质的异常现象表现在：随着电解质浓度的增加，根据奥斯特瓦尔德定律所计算出的离解常数也增大了。

1888年奥斯特瓦尔德指出，对于有限浓度的溶液来说， $\frac{\alpha^2}{(1-\alpha)V} = \text{常数}$ ，这一公式一般说来是不正确的，因为影响电导率的还有离解度这一因素，离解度有时可能不一样。最大的差别表现在酸类和碱类方面。能斯特写道：

“这一情况可部分地解释为：由于 μ_{∞} 和 μ_v 的差别不大， $1-\alpha = \frac{\mu_{\infty} - \mu_v}{\mu_{\infty}}$ 所计算出的值很不准确。”很可能，由于尚不知道的理由或原因，电导率不是度量电离度的十分准确的尺度。

这一情况迫使科学家们去寻找解释强电解质性状的新定律。由于实验数据与根据理论计算所得的数值不一致，因此，许多人试图找出对弱电解质和

强电解质都适用的稀释公式。例如：有人提出经验公式： $\frac{\alpha^2}{(1-\alpha)\sqrt{V}} = K$ ，

能较好地符合实验数据。范特霍夫又提出下列修改后的公式： $\frac{\alpha^{3/2}}{(1-\alpha)\sqrt{V}}$

=常数。还有其他人提出了另外的一些公式。

A·A·诺伊斯（1866—1936）的研究终于证明，奥斯特瓦尔德稀释定律对任何强电解质都不能应用。人们越来越相信，强电解质水溶液的性质不可能用电离学说精确地表示出来。因此，重新审查阿累尼乌斯学说中某些原理的问题被提到日程上来了。这时是20世纪初，原子结构的新发现使得化学与物理学更加联系密切，取得了静电化学的发展。研究强电解质的科学家们注意到了离子的静电相互作用。

令人奇怪的是，阿累尼乌斯使用了溶液中游离带电离子的概念，但是长时间里，他却完全忽视了离子电荷间的电力作用。他们一方面承认溶液中离子的存在，指出了它们与溶剂分子的相互作用；而另一方面，不仅不考虑到，而且甚至根本没有提到离子本身的相互作用。

1895年，范·拉尔（Van Laar）提出，为了进一步发展电离学说，必须考虑到离子的强静电场，它可能对通常的离解条件产生影响。按照他的观点，电导率、渗透压和离子化学作用等随浓度增大而减小，不能用离解度的减弱来解释。因此，也就不能用离子数目的减少来解释，而应该用限制离子运动自由的离子间静电相互影响来解释。

能斯特和J·J·汤姆逊确定了离解作用与溶剂介电常数之间的一定联系以后，更加有了发展电解质溶液本质的静电学说的可能。介电常数学说强调静电吸引力的作用，使人们注意到离子电荷的作用和它对强电解质溶液的影响。

1894年，德鲁德（P. Drude, 1836 - 1906）和能斯特从理论上证明，电解质离子使溶液产生收缩的作用与溶液中带电离子的数量有着密切的直接关系。在足够稀释的条件下，溶液的收缩率与完全离解成离子的电解质浓度成正比。他们用离子静电场对溶剂分子的作用来解释电致伸缩作用。他们写道：

“……溶剂处于这些离子中间处于静电场中，就像处于电容器两个带电平面中间的电介质一样。”

大量的事实证明，强电解质在溶液中完全离解为离子，这些溶液的性质是加和性的，由两个常数和所确定，一个常数取决于阳离子，另一个常数取决于阴离子。

在熔融的电解质研究中，也证实了强电解质完全离解的学说，这样就把电离学说扩展到晶体物质领域了。人们提出，固态盐中，其组分接近于离子状态，而不是元素状态。例如 NaCl 的晶体不是由中性分子 NaCl 组成，而是由正离子 (Na^+) 和负离子 (Cl^-) 交替组成。

离子间相互作用的力服从一定的定律，这对论证溶液的静电学说是有帮助的。利用这一定律和静电力学、流体力学的基本概念，人们能够定量地研究离子间相互作用力的影响，并发展一种精确的理论，来论述电解质溶液在一些情况下的性质。在这些情况下，离子间的吸引力起主导作用，其它的因素如分子间力等的影响则可以忽略不计。

1907 年，萨瑟兰 (W.Sutherland) 首先详细研究强电解质溶液中离子间力的作用，他的研究使经典的电离学说获得了进一步的发展。他证明强电解质在溶液中总是全部离解成离子，离解度与浓度无关，总是等于 1。他认为电解质浓度增加时分子电导率改变，其原因不在于离解作用的减弱，而在于溶液中离子的特别阻力——“电解摩擦力”。他进一步发展了柯尔劳许 (Friedrich Kohlrausch, 1840—1910) 的“离子氛”概念，表明这种离子氛由溶剂分子组成，随着离子本质和溶剂组成的不同而变化。但他又认为所有导电溶液都是全部离解了的，没有区分强电解质与弱电解质，因而是错误的。

1912 年赫茨 (Hertz) 根据动力学和静力学的概念发展了溶液学说，他认为由于离子的相互静电作用破坏了离子的直线运动。

离子间相互作用的电吸引力已经是十分明显的事实。能不能用这种电吸引力来解释电解质溶液偏离渗透压定律观点的现象呢？1909 年，在格廷根能斯特实验室工作的米尔纳 (S.R.Milner) 给予了肯定的回答。他认为理想气体定律不能应用于离子溶液，因为离子在溶液中受静电力影响，不像气体那样杂乱无章地分布其中。每一个正离子被负离子占优势的离子氛所围绕，同时每一个负离子被一个正离子占优势的离子氛所围绕。因此，离子溶液的渗透压与应用理想气体定律所得的值产生偏离，导出了强电解质溶液冰点降低与稀释度的关系式。由于数学上的困难他未能得出电导与浓度的关系式。他的著作作为发展新的溶液学说作了必要准备。

美国物理化学家路易斯 (Gilbert Newton Lewis, 1875—1946) 是现代非理想系统热力学的创始人之一。他从实际系统的热力学定义出发，发展了实际溶液的学说。1916 年他采用了“活度”

这一新概念。他证明，在一切情况下，离子活度要比从电导率 $\frac{\lambda}{\lambda_0}$ 计算出来的离子浓度小得多。路易斯认为，活度取决于溶液的离子力 f_{\pm} ， $f_{\pm} = n_{\pm} \cdot Z_{\pm}^2$ ，即离子力等于浓度乘上原子价平方的和。离子力是度量溶液中由离子产生的电场的电场强度的尺度。他证明，活度是真实的物理量，其大小可以用几种方法测定。他的工作给强电解质热力学理论增添许多新内容，把实验工作导向平衡状态的研究，从而便于研究经验定律。

1923 年布耶隆 (N.Bjerrum, 1879—1958) 将路易斯活度的热力学方法推广到电导现象的研究上。他采用两个函数, 一个叫做电导系数 f_{μ} , 另一个叫做渗透压系数 f_0 。他确定了 f_0 与活度系数 f_a 之间的关系, 他采用了两个经验公式:

$$f_{\mu} = 1 - K\sqrt[3]{c}$$
$$f_0 = 1 - \frac{a}{ET}\sqrt[3]{c}$$

其中 a =常数, E =介电常数, c =浓度。系数 f_0 和 f_{μ} 分别表示渗透压减小和电导率减少的程度, 两者都是由离子的静电作用决定的。分子电导率减小并不是由于离子数目减少, 而是由于电摩擦加大, 离子速度减慢了。

印度科学家肖施 (I. A. Chosh) 重新提出了强电解质完全离解的学说, 所根据的设想是:

(1) 强电解质在结晶状态时完全离解, 在溶液中仍保持离子状态, 离子间的吸引力遵守库仑定律;

(2) 离子在溶液中对称分布, 像原子在固体晶格中的分布一样;

(3) 带相反电荷的离子能够形成电中性的复合体;

(4) 假如离子运动能足够克服定向络合物的力场影响, 离子就可以移动;

(5) 速度的分布与麦克斯韦定律一致。

肖施不承认离子氛的形成, 而认为离子像固体晶格一样均匀排列。他也不考虑离子的个别性质, 特别是离子的不同半径。

德拜与休克尔 (Erich Hückel, 1896—?) 不接受肖施的理论, 提出了他们自己的强电解质学说。

德拜 (1884—1966) 是荷兰出生的美籍化学家。1908 年获慕尼黑大学博士学位, 1911 年继爱因斯坦任苏黎世大学理论物理学教授。后来他在莱比锡大学和柏林大学任教。他的第一个重要研究是对偶极矩的理论处理 (后来为了纪念德拜, 偶极矩的单位被称为德拜)。

1916 年, 他推进了布拉格父子的研究工作, 并证明 X 射线不仅能适用于完整的晶体而且也适用于固体粉末, 这种固体粉末是在所有可能的方向上取向的微小晶体的混合物。

德拜因在偶极矩的研究工作中成绩突出而获 1936 年诺贝尔化学奖。1939 年因拒绝加入德国籍回到荷兰, 1940 年去美国任康奈尔大学化学系系主任, 1946 年成为美国公民。1966 年 11 月 2 日卒于纽约州伊萨卡。

德拜—休克尔最引人注目的成就是扩展了阿累尼乌斯的溶液电离的研究工作。他们是在不知道米尔纳的工作情况下提出他们强电解质溶液理论的。

德拜和休克尔学说的中心思想如下: 在电解质溶液中, 阳离子和阴离子互相吸引, 靠近某个阳离子, 由于静电吸引, 阴离子要比其它带同样电荷的阳离子更经常出现而且停留时间较长。这样在每个离子周围就有了带相反电荷的离子氛。离子氛的半径取决于离子的电荷与离子半径、溶液的稀释度、温度、介质的介电常数以及其它一些因素。德拜指出, 在溶液中应该经常考虑到每个离子与其整个周围环境的关系。考虑到离子相互作用的力就有可能找到在离子云中电荷密度分布的简单方法。而这样的计算结果就足以说明强电解质的异常现象, 他同休克尔一起已经这样做了。

按照他们的理论, 强电解质溶液的性质取决于两个主要因素的相互关