

975
高等学校試用教科書



物理化学

WULIHUAXUE

下 册

人民教育出版社高教用书编辑部組織选編

人 民 教 育 出 版 社

下册目录

第七章 电化学	371
(一) 电解质溶液	371
§ 7-1 弱电解质溶液	371
§ 7-2 强电解质溶液理论	372
§ 7-3 电解质溶液的活度和活度系数	374
§ 7-4 电解质溶液的导电机构	376
§ 7-5 迁移数	379
§ 7-6 溶液的电导	381
§ 7-7 电导和离子的运动速度	385
§ 7-8 电导测定的应用	388
(二) 自发电池	390
§ 7-9 化学变化和电池	390
§ 7-10 自发电池的热力学	391
§ 7-11 电动势的测定方法	394
§ 7-12 电动势产生机构	396
§ 7-13 电极电位和电动势	397
§ 7-14 电极的种类	403
§ 7-15 浓差电池	410
§ 7-16 液体接界电位	412
§ 7-17 电动势测定的应用	413
* § 7-18 新的化学电源	415
习题	417
(三) 电解和极化	418
§ 7-19 分解电压和极化作用	418
§ 7-20 离子析出电位与超电压	421
* § 7-21 氢超电压理论	422
§ 7-22 电解时的电极反应	424
§ 7-23 影响电极过程的因素	426
§ 7-24 电解的实际应用	429
(四) 金属的电化腐蚀及防腐法	433
§ 7-25 金属的电化腐蚀	433
§ 7-26 影响腐蚀速度的因素	435

§ 7-27 防腐法	436
第八章 表面现象	439
§ 8-1 緒言	439
§ 8-2 表面能、表面张力	440
§ 8-3 润湿现象	441
§ 8-4 极微小液滴上的饱和蒸气压	443
§ 8-5 介电状态和新相的生成	446
§ 8-6 溶液表面的吸附现象、表面活性物质	448
§ 8-7 固体表面上的吸附作用	450
§ 8-8 吸附等温式	451
§ 8-9 物理吸附和化学吸附的关系	456
§ 8-10 固体从溶液中的吸附	459
* § 8-11 毛细管凝结现象	461
* § 8-12 色层分析	462
§ 8-13 吸附的实际应用	463
第九章 化学动力学	465
§ 9-1 緒言	465
§ 9-2 化学反应的动力学方程式	466
§ 9-3 一级反应和二级反应	473
§ 9-4 复杂反应的速度和浓度的关系	478
* § 9-5 反应机理	485
* § 9-6 流动系统中的均相反应	492
§ 9-7 温度对反应速度的影响及反应的碰撞理论	499
* § 9-8 绝对反应速度理论(过渡状态理论)	505
§ 9-9 溶剂对反应速度的影响	511
§ 9-10 链锁反应	515
* § 9-11 光化反应	522
* § 9-12 辐射的化学作用	527
* § 9-13 超声波的化学作用	529
§ 9-14 多相反应	530
习题	536
第十章 催化作用	539
§ 10-1 緒言	539
§ 10-2 催化剂的作用	540
§ 10-3 单相催化作用	541
§ 10-4 多相催化作用	544
§ 10-5 多相催化理论	546

§ 10-6 催化剂和载体的选择	554
§ 10-7 催化剂的制备和活化	557
§ 10-8 催化剂性能的测定	559
§ 10-9 催化剂的衰化、中毒和再生	561
§ 10-10 多相催化反应动力学	563
第十一章 胶体化学	567
(一) 胶体系统的分类和制备	567
§ 11-1 緒言	567
§ 11-2 胶体系统的制备	571
(二) 胶体系统的运动、电学和光学性质	576
§ 11-3 布朗运动	576
§ 11-4 渗透压	578
§ 11-5 胶体的扩散	580
§ 11-6 沉积(沉降)和沉积平衡	581
§ 11-7 电泳和电渗	586
§ 11-8 双电层与动电现象	590
§ 11-9 胶体粒子的结构	595
§ 11-10 丁达尔效应和它的意义	598
§ 11-11 超显微镜与粒子大小的测定	601
(三) 憎液溶胶的聚结不稳定性 and 凝結	604
§ 11-12 概說	604
§ 11-13 憎液系统因电解质而引起的凝結	605
§ 11-14 混合电解质的凝結作用	609
§ 11-15 凝結的其他因素	610
§ 11-16 凝結过程的动力学	618
§ 11-17 触变作用	613
§ 11-18 高分子对憎液溶胶的保护作用与敏化作用	615
§ 11-19 胶溶	616
(四) 乳状液、泡沫、悬浮体、气溶胶及固溶胶	618
§ 11-20 乳状液	618
§ 11-21 泡沫	623
§ 11-22 悬浮体	626
§ 11-23 气溶胶	630
§ 11-24 固溶胶	635
(五) 高分子化合物和流变性	638
§ 11-25 概說	638

§ 11-26 高分子化合物的重要特性	639
§ 11-27 盐析	643
§ 11-28 胶凝作用	645
§ 11-29 冻胶的分类和膨胀	647
§ 11-30 冻胶的结合液体和脱水收缩	653
§ 11-31 流变性概述	655
§ 11-32 物质的各种粘度	656
§ 11-33 结构粘度	660
§ 11-34 胶体系统的粘度与其内部结构的关系	662
§ 11-35 各种系统的不同流型	667
附录	672

第七章 电化学

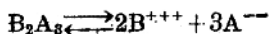
(一) 电解质溶液

§ 7-1 弱电解质溶液

在研究稀溶液性质时,发现有一类物质的溶液,利用实验所观察到的渗透压、沸点上升、冰点下降、蒸气压下降数值比计算值来得大,这类物质大多是无机酸、碱及其盐类,而且它们的水溶液具有良好的导电性。1887年阿累尼乌斯根据这些性质的相互联系,提出了电离学说。他认为当电解质溶解时,不管有无电场的存在,都发生离解为离子的过程。这种离子的存在使得溶液具有良好的导电性,并且使得在溶液中实际存在的质点数超过了不发生离解时应该存在的数目,因此造成了观察到的依数性数值比计算值来得大。

根据离解能力的不同,可把电解质分为强电解质与弱电解质二类。强酸、强碱及大部分的盐类属于强电解质,他们大都形成离子晶体。弱电解质主要是弱酸和弱碱,例如很多的有机酸、胺等。

弱电解质的离解过程是可逆的。由于电荷符号相反的离子的碰撞,可以重新结合为分子。离子和没有离解的分子之间建立起动态平衡,对于 B_2A_3 型的电解质[例如 $Al_2(SO_4)_3$]而言,可用下式表示其离解平衡



对应于这个方程式,可以有下式的平衡常数

$$K_{\text{离解}} = \frac{c_{B^{+++}}^2 \cdot c_{A^{--}}^3}{c_{B_2A_3}} \quad (7-1a)$$

其中 $c_{B^{+++}}$, $c_{A^{--}}$ 和 $c_{B_2A_3}$ 分别表示两种离子及未离解分子的浓度。式

(7-1a)适用于弱电解质的稀溶液。当浓度加大或有相当浓的其他电解质存在时,就必须用相应的活度来代替浓度,即

$$K_{\text{解}} = \frac{a_{B^{+++}} \cdot a_{A^{-}}}{a_{B_1A_1}} \quad (7-1b)$$

其中 $a_{B^{+++}}$, $a_{A^{-}}$ 和 $a_{B_1A_1}$ 分别表示两种离子及未离解分子的活度。对于一定的电解质,在同一溶剂中和一定的温度下, $K_{\text{解}}$ 是一个常数,与电解质的浓度无关。

离解常数也可以用离解度来表示。对于最简单的 BA 型电解质而言,设 c_0 为电解质的原始浓度,则 $c_{B^{+}} = c_0\alpha = c_{A^{-}}$; 未离解分子的浓度为 $c_0(1-\alpha)$, 则

$$K_{\text{解}} = \frac{\alpha^2}{1-\alpha} \cdot c_0 \quad (7-1c)$$

§ 7-2 强电解质溶液理论

阿累尼乌斯的电离理论对弱电解质是适合的,阿累尼乌斯并认为强电解质在溶液中也是部分离解。他认为强电解质与弱电解质的唯一区别在于两者的离解度有程度上的差别,即强电解质虽在很浓的溶液里,还能保持着很高的离解度。由于阿累尼乌斯对强弱电解质都作了同样的假设,因而便产生了强电解质的实验数据与理论相矛盾的一系列现象。例如根据理论所得的强电解质在各种浓度下的解离度,就不符合(7-1)式所表示的质量作用定律。另一方面从研究强电解质溶液的光谱数据所得的结果,可以证明在溶液中并不存在未离解的分子。

强电解质在溶液中既全部解离,则在其溶液中的离子密度就比较大,也就是说离子间的平均距离比较小。在这种情况下,离子间的相互作用,对溶液的性质可发生显著的影响。第拜和尤格尔两人就是估计到这种影响而创立了强电解质理论。他们认为强电解质溶液表现的性质和理想溶液的偏差是由于离子间的相互作用所引起的,这正好象真实气体中分子间的引力使真实气体的性质与理想气体性质发生偏差的

情形。从这个理论所推得的许多公式用来计算强电解质溶液的许多性质，与由实验测得的结果，对稀溶液来讲是相当符合的。这些公式的推演很复杂，这里不拟讨论。下面只介绍这个理论中的基本概念。

在强电解质溶液中，由于离子间的相互作用，使得离子的分布不能毫无约束。例如，我们在溶液中取任一负离子来看，它对其周围的正离子有引力，对周围的其他负离子有斥力；因此平均说来，在靠近中央负离子的空间，正离子分布的平均密度总是大于负离子的分布密度。第拜和尤格尔认为离子间的作用力服从库仑定律，他们由此设想在任一离子的周围，其他离子的分布密度服从波尔茨曼定律，在接近中央负离子处正电荷密度较大，而负电荷密度的分布情况恰巧相反，愈接近中央负离子处密度愈小。即负离子是被它吸引的异电离子的聚集中心，同时这一离子又是和它同号的负离子的疏散中心。这样，我们可以设想在每个离子的周围，正负电荷依上述情况分布，围绕中心离子形成离子云。这种情况在一定程度内与离子晶体中的排列情况类似。必须注意，溶液中的每个离子都是一样，在每个离子周围都可想象有离子云包围着。因为形成这种离子云的原因是由于离子间有相互引力或斥力，对每个离子来讲，引力或斥力都是存在的。更应注意，不要以为离子云的离子是静止的排列着，实际上离子本身还有热运动，它们在不断地运动着，一个时期的中心离子，在另一时期可能变为离子云的一群离子中之一。所以上述离子云情况，只能说是用统计法所得到的平均结果。

在无限冲淡的溶液中，离子间距离大，离子间引力可忽略不计，所以可认为没有离子云，离子行动不受其他离子的影响。但在寻常低浓度溶液中，离子云的存在影响着中心离子的行动，离子间的相互引力随浓度的增大由于离子间的平均距离缩短而增强。离子云的半径随电解质浓度的增大而减小，随温度的增高而增大。

第拜和尤格尔根据上述概念，定量的导出离子间静电作用对于电解质溶液性质所起的影响，但所得结果不能推广到浓溶液。这个理论

的主要缺点,是没有反映出离子的溶剂化过程(溶剂分子在中心离子周围定向排列的结果,使邻近离子的溶剂的介电常数大于全部溶剂中的值),没有考虑到离子本身的体积效应(把离子看作为点电荷),更没有体现出离子在溶液中的缔合作用(由于静电引力的作用,带有相反电荷的离子可以缔合形成一些离子偶。因为在溶液中离子不断改变其位置,所以每一个别离子偶存在的时间都很短;但是,在任一瞬间内,总有某一数目的离子会形成离子偶)。若干年来在强电解质理论方面有一定的进展,例如已知离子在溶液中的缔合度与离子的平均直径、溶液浓度及溶剂的介电常数有关。由于这方面的发展,对于强电解质溶液性质的理解,更为清楚。例如强电解质溶液的渗透压等依数性与假定全部离解不符,可借此得到进一步的认识。

§7-3 电解质溶液的活度和活度系数

电解质溶液特别是强电解质溶液中,主要由于正负离子之间相互静电作用引起了偏差,所以要讨论它的活度。

电解质溶液中某离子 i 的化学位和其若处在理想溶液中化学位之差 $\mu_i - \mu_i^* = -A' = RT \ln \gamma_i$,相当于把离子云消散所需的功。此功相当于离子和离子云作用的电能。离子 i 的活度系数 γ_i 可从第拜-尤格所推出的公式来计算(式7-2),此式只适用于稀溶液。

$$\ln \gamma_i = -\frac{Z_i^2 e_0^2}{2DkT} \sqrt{\frac{4\pi e_0^2 N_0}{1000DkT} \sum m Z_i^2} \quad (7-2)$$

其中 Z_i 为离子的价数; e_0 为单位电荷的电量; D 为溶剂的介电常数; k 为波尔兹曼常数; $\sum m Z_i^2$ 为溶液中所有各种离子的浓度乘上价数的平方的总和,通常把这个数值的一半称为离子强度,并用符号 I 代替,即

$$I = \frac{1}{2} \sum m Z_i^2 \quad (7-3)$$

当溶剂及温度为一定时,式(7-2)又可写为

$$\log \gamma_i = -AZ_i^2 \sqrt{I} \quad (7-4)$$

其中 A 为包括 I, k, T, e_0 等值的常数。在 25°C 及水溶液中 $A=0.5093$ 。从式(7-4)可见离子的活度系数仅与溶液中的离子强度有关。

个别离子的活度系数不能用实验方法来验证, 因为在溶液中总是同时存在着正负两种离子。通常应用离子的平均活度系数 $\gamma_{\pm}$ 来代替正离子或负离子的活度系数。设每个分子电解质离解为 ν_+ 个正离子及 ν_- 个负离子, 它们的活度系数分别为 γ_+ 和 γ_- 。每个分子离解所得离子总数为 $\nu_+ + \nu_- = \nu$ 。则平均活度系数的定义如下:

$$\gamma_{\pm} = \sqrt{\gamma_+^{\nu_+} \cdot \gamma_-^{\nu_-}} \quad (7-5)$$

由此得 $\nu \log \gamma_{\pm} = \nu_+ \log \gamma_+ + \nu_- \log \gamma_-$

设 Z_+ 及 Z_- 分别为正离子和负离子的价数, 用式(7-4)代入时, 可得

$$\nu \log \gamma_{\pm} = -(\nu_+ Z_+^2 + \nu_- Z_-^2) A \sqrt{I} \quad (7-6)$$

因为溶液是电中性的, 故 $\nu_+ Z_+ = \nu_- Z_-$, 则上式变为

$$\begin{aligned} \nu \log \gamma_{\pm} &= -(\nu_- Z_- Z_+ + \nu_+ Z_+ Z_-) A \sqrt{I} \\ &= -(\nu_- + \nu_+) Z_+ Z_- A \sqrt{I} \end{aligned}$$

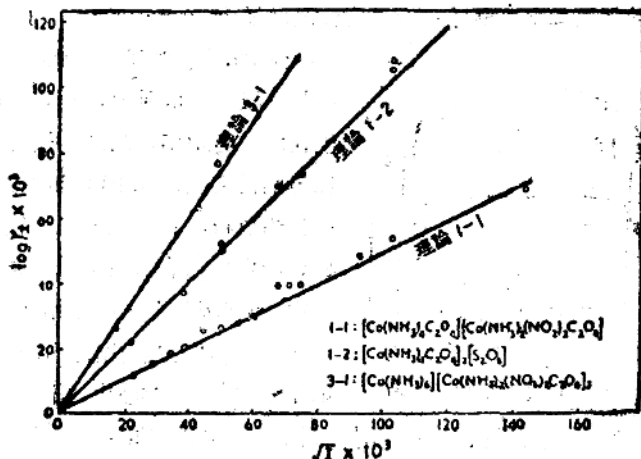


图 7-1 第拜·尤格尔极限公式的验证, 15°C

故
$$\log \gamma_{\pm} = -Z_+ Z_- A \sqrt{I} \quad (7-7)$$

式(7-7)称为第拜·尤格尔极限公式。它指出对于一定的电解质而言,平均活度系数只和电解质的价型及离子强度有关,而与溶液中存在的其他电解质的本性无关。可以看出如果以 $-\log \gamma_{\pm}$ 对 $\sqrt{I}$ 作图,则对于任何电解质都应该通过原点的直线,直线的斜率决定于价型($Z_+ Z_-$)。图7-1中表示用复合钴氨盐验证的数据。“。”的点是实验测定的,实线表示根据式(7-7)所输出的,结果相当符合。当 I 大于0.1时,偏差就较大。第拜·尤格尔曾提出另一适用于较浓溶液的公式,这里不详细介绍。

§7-4 电解质溶液的导电机构

导体可分作二类。一类是金属导体,它们的导电是依靠自由电子(电子气)的运动。当电流通过时导体本身不发生任何化学变化。电导随着温度的升高而减小。另一类是电解质导体,例如各种电解质溶液和熔化状态的电解质,它们的导电是依靠离子的运动。导电时有化学变化发生。电导随着温度升高而增大。

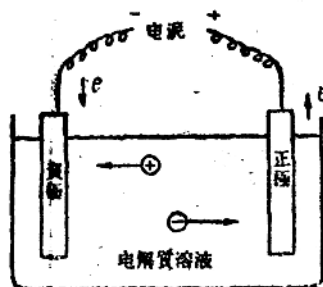
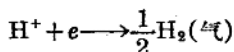


图7-2 电解质溶液的导电机构

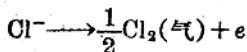
迁移,阴离子向正极迁移(见图7-2)。离子的迁移和电极反应是电解质导电时的基本现象。

与电解质溶液相接触的金属导体称为电极。导电时的化学变化总是发生在这种两相相接触的电极表面,故称为电极反应。和电源负端相接的电极称为负极,正端相接的电极称为正极。当通电时在负极上总是发生还原作用,亦即吸收电子的作用;反之,在正极上总是发生氧化作用,亦即放出电子的作用。在溶液中,阳离子向负极

电极反应常用包含电子在内的电化学反应式来表示。例如当用铂电极电解盐酸时，在负极上的反应是：



在正极上的反应是：



电极反应的性质可以因溶液浓度、电极材料、温度等的不同而有差别。这些因素留待以后讨论。法拉第在 1833 年指出：(1) 电解时发生变化的物质的量与通过的电量成比例；(2) 等量的电通过几种不同的溶液时，在各个电极上发生变化的物质的量与它们的电化当量成比例。电化当量等于参加变化的离子的原子量除以价数的改变。例如用电解法把 Ag^+ 、 Cu^{++} 、 Fe^{+++} 还原成金属时，它们的电化当量分别为 107.88、68.54/2 及 55.84/3。

从电化式中的看法拉第定律就很容易明了，因为任何一价离子所带的电荷都等于一个电子的电荷，二价离子所带的电荷较一价离子多一倍。如果用的电量能使一克原子的一价离子还原为金属时，二价离子就只能还原半个克原子了。实验指出，一库伦的电量能还原 0.001118 克的银离子，故还原一克当量的银需 $\frac{107.88}{0.001118} = 96494$ 库伦的电量。这个数值称为一法拉第，它是一个通用常数。96494 库伦的电量能使 1 电化当量的任何物质发生变化。

在溶液中正负离子彼此向相反的方向迁移就使电流通过溶液。阴离子向正极迁移直接担任输送电子的任务；阳离子向负极迁移相当于负电荷逆向流动。所以在溶液中，阴阳两种离子共同负担输送电流的任务。由于两种离子迁移的速度大都不相等，所以它们输送的电量也有差异。根据法拉第定律，两极上放电的电荷数目应该相等，那末阴阳离子迁移数目的不同是否会引起一个电极附近有过量的一种离子

呢？从图 7-3 的讨论就可明了这点。

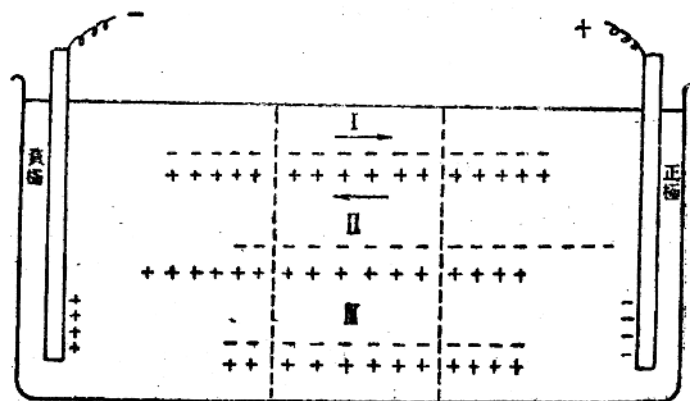


图 7-3 离子迁移的图解

設溶液中只有一种离解为+1价和-1价离子的电解质，则阳离子的数目等于阴离子的数目。在图 7-3 中以-表示阴离子，+表示阳离子。假定溶液中有理想的两界面把溶液分成负极区，中间区和正极区三个部分。当通电后，两种离子就朝不同方向迁移（如图中 I）。設阴离子的迁移速度比阳离子大三倍，且离子的迁移呈鏈状。当一个阳离子向左迁入负极区时，就有三个阴离子迁移出去。相反的，在正极区就有一个阳离子迁移出去，三个阴离子迁移进来。在中间区域则进出的离子数目相等。結果在负极区就多余出四个阳离子到电极上去放电，在正极区同样有四个阴离子去放电，溶液则仍然保持电中性。如图中 II 的情况。可以看出，通电的結果在负极区减少了三对离子，而正极区仅减少一对离子。由此可得結論：（1）离子迁移速度的不同，使在两极区减少的电解质的量不相等。如以 v_+ 和 v_- 分别表示阳离子和阴离子的速度，则正极区减少的电解质和负极区减少的电解质之比等于 v_+/v_- 。（2）通过溶液的电量等于阴阳两种离子迁移电荷之和，在上例中为 $1+3=4$ 个电子的电荷量。

§ 7-5 迁移数

一种离子迁移的电量与通过溶液总电量之比称为该离子的迁移数,以符号 t 表示。

$$\begin{aligned} \text{阳离子迁移数 } t_+ &= \frac{\text{阳离子迁移的电量}}{\text{总电量}} \\ \text{阴离子迁移数 } t_- &= \frac{\text{阴离子迁移的电量}}{\text{总电量}} \end{aligned} \quad (7-8)$$

很明显迁移数总是一个分数,而且 $t_+ + t_- = 1$ 。

从 § 7-4 节中的讨论可以看出,离子运动的速度愈大,则迁移电量愈多,迁移数也愈大。现在我们来详细地讨论一下迁移数和速度的关系。设在截面积为 A 厘米² 的圆玻璃筒中,盛有电解质溶液,筒的两端有两个金属电极,它们之间的距离为 l 厘米,电位差为 E 伏特(见图 7-4)。

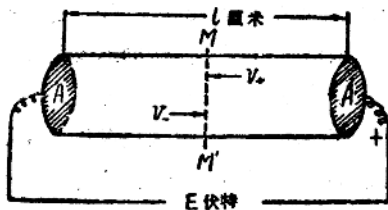


图 7-4 电解质导电图解

设在此电压下阳离子及阴离子运动的速度分别为 v_+ 及 v_- ; n_+ 及 n_- 分别为每毫升溶液中阳离子及阴离子的数目; Z_+ 及 Z_- 为它们的价数; e_0 为一个电子的电量。今在溶液中取任意截面 MM' 。

$$\text{每秒钟向左迁移的阳离子数} = v_+ \cdot A \cdot n_+$$

$$\text{每秒钟向右迁移的阴离子数} = v_- \cdot A \cdot n_-$$

故

$$\text{每秒钟内阳离子所迁移的电量} = v_+ A n_+ \cdot Z_+ e_0$$

$$\text{每秒钟内阴离子所迁移的电量} = v_- A n_- \cdot Z_- e_0$$

$$\text{通过溶液的电流} = v_+ A n_+ Z_+ e_0 + v_- A n_- Z_- e_0$$

(7-9)

因为溶液是中性的,故 $n_+ Z_+ = n_- Z_-$, 由此得

$$t_+ = \frac{Ae_0 n_+ Z_+ v_+}{Ae_0 (n_+ Z_+ v_+ + n_- Z_- v_-)} \quad (7-10)$$

或

$$t_+ = \frac{v_+}{v_+ + v_-} \quad (7-11)$$

同样可得

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

离子运动的速度决定于两个因素，即推动力与阻力。推动力与电场强度(或电位梯度)及离子所带的电荷量成比例。对于一定的离子在指定的溶剂中，电位梯度为1伏特/厘米时的速度称为该离子的绝对速度，运动的阻力主要和液体的粘度有关。温度升高，液体的粘度就减小，故而使离子运动的速度增大。此外由于阴阳离子的相互吸引，电解质的浓度也影响到离子的运动速度。

迁移数的测定有两种方法：一种是直接观察离子的移动速度；另一种是根据电解后两极区电解质量的变化来推算的方法。我们准备讨论后面一种方法。在电极附近引起电解质变化的因素有两个：一是电极反应，二是离子的迁移。如果我们用分析的方法知道了变化的结果，就可以推算出迁移的离子数量，因为电极反应的量是可以用法拉第定律来求出的。今举一例说明如下：

例：用银作电极电解硝酸银溶液。溶液的浓度在电解前为0.04356克分子/1000克 H_2O ，电解后取出正极区溶液分析，结果共有23.14克水及0.001391克分子硝酸银。通过溶液的电量测得为0.000723法拉第，计算 Ag^+ 及 NO_3^- 的迁移数。

解：用银电极电解 $AgNO_3$ 溶液时的电极反应为



在正极区电解前共有银离子

$$\frac{0.04356}{1000} \times 23.14 = 0.001008 \text{ 克当量}$$

在正极区电解后共有银离子 = 0.001391 克当量

电解时从正极上溶解入溶液的 $\text{Ag}^+ = 0.000723$ 克当量

设 x 为从正极区向外迁出的银离子克当量数, 则在正极区对 Ag^+ 作物料平衡清算应有下列关系:

$$0.001008 + 0.000723 - x = 0.001391$$

故
$$x = 0.000340$$

$$t_{\text{Ag}^+} = \frac{0.000340}{0.000723} = 0.470$$

而
$$t_{\text{HCO}_3^-} = 1 - 0.470 = 0.530$$

§ 7-6 溶液的导电

物质的导电能力可以用电阻的倒数来表示。设 L 表示电导, R 表示电阻, 则

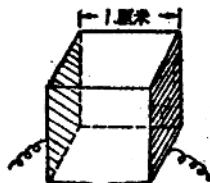
$$L = \frac{1}{R} \quad (7-12)$$

如果 R 的单位为欧姆, 则 L 的单位为 $1/\text{欧姆}$, 又称倒欧。实验知道电导度和物体的横断面 A 成正比, 与长度 l 成反比, 故

$$L = \kappa \cdot \frac{A}{l} \quad (7-13)$$

其中 κ 是比例常数, 称为该物质的电导率, 即单位长度、单位横断面物体所具有的电导。纯金属的电导率在定温下是常数。

对电解质溶液而言, 取面积为 1 厘米^2 的两个电极, 距离 1 厘米 , 中间放置 1 厘米^3 溶液时所表现出来的电导称为该溶液的电导率 (图 7-5)。对一定的电解质的水溶液而言, 电导率决定于温度、浓度、压力等因素。



为面积等于 1 厘米^2 的金属电极

图 7-5 电导率示意图

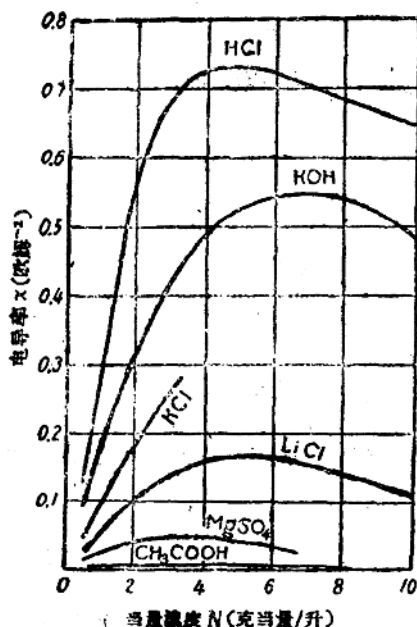


图 7-6 电导率与浓度的关系

度，可使电导率增加 2—2.5%。压力对电导的影响不大，例如压力增加为 200 大气压时，醋酸的电导率仅减小到原来的 0.6 倍。

对于电解质我们常应用当量电导的概念，当量电导用符号 λ 表示，定义如下：

$$\lambda = \chi \frac{1000}{N} \quad (7-14)$$

N 为溶液的当量浓度； χ 为该浓度下溶液的电导率。 $\frac{1000}{N}$ 实际上等于以毫升数表示的冲淡度，即含有 1 克当量电解质溶液的毫升数。当量电导可以看作是相距 1 厘米的二片平行的电极间，放置含有 1 当量电解质的溶液所表现的电导，如图 7-7 所示。故无论溶液的浓淡怎样， λ

图 7-6 中示出几种电解质水溶液在 18°C 时电导率与浓度的关系。很多电解质在图上出现一个极大点，这表示有两个相反的因素在互相消长。电解质的导电是由离子来担任的，浓度增加时离子数目加多，故电导率也增加。但是浓度的增加却使得离子间相互吸引加强而减低了运动的速度，故太浓时电导率反而减小。对弱电解质而言，浓度增加时离解度的减小，也会使电导减低。

升高温度减小了液体的粘度，离子运动的速度加快，故使电导增加。通常升高一