

金属表面的电化学处理

Electrochemistry Treatment on Metal Surface

陈尔跃 梁 敏 赵云鹏 编著

东北林业大学出版社

金属表面的电化学处理

陈尔跃 梁 敏 赵云鹏 编著

东北林业大学出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

金属表面的电化学处理/陈尔跃, 梁敏, 赵云鹏编著. —哈尔滨: 东北林业大学出版社, 2008.5

ISBN 978-7-81131-242-3

I. 金… II. ①陈…②梁…③赵… III. 金属表面处理: 电化学处理 IV. TG17

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2008) 第 068561 号

责任编辑: 倪乃华

封面设计: 彭 宇



NEFUP

金属表面的电化学处理

Jinshu Biaomian De Dianhuaxue Chuli

陈尔跃 梁 敏 赵云鹏 编著

东北林业大学出版社出版发行

(哈尔滨市和兴路26号)

哈尔滨市工大节能印刷厂印装

开本787×1092 1/16 印张14.5 字数322千字

2008年5月第1版 2008年5月第1次印刷

印数1—1 000册

ISBN 978-7-81131-242-3

TG·7 定价: 26.00元

前 言

近年来,表面工程技术在国内外迅速发展并得到广泛的应用,其中金属的表面工程技术占有很重要的地位。在金属表面的电化学处理方面有许多文章发表,但一直没有较为系统的书籍出现。作者结合多年来从事这方面的教学和科研工作的经验,以及近年来出现的新成果和新技术,编写了此书。本书主要介绍和讨论了电化学基本原理在金属表面工程中的应用,实用性强,能展示出现代的研究成果及现代研究的新技术、新手段,可供化学、化工和材料专业的研究生、高年级本科生和相关的科技人员使用,不但可以作为选修课教材,开阔学生的视野及研究方向,也可作为本科生毕业论文的先期参考资料。本书具有开拓性、前沿性,是将物理化学原理与文献、科学实验结果相衔接的书籍。与国内同等学校的相近书籍比较,内容更深入、更丰富,与最新相关文献衔接更充分。

本书共分八章:第1章介绍电解质溶液;第2章介绍电化学反应热力学;第3章介绍电化学反应动力学;第4章介绍金属表面的结构;第5章介绍金属的腐蚀;第6章介绍金属的钝化;第7章介绍金属的电化学保护;第8章介绍金属表面的电镀。

本书由陈尔跃、梁敏、赵云鹏编著,其中第1章、第2章、第4章和第5章由齐齐哈尔大学陈尔跃编写,第8章由齐齐哈尔大学梁敏编写,第3章、第6章和第7章为齐齐哈尔大学赵云鹏编写。

由于编者水平有限,书中错误和不当之处在所难免,欢迎读者批评指正。

编 者
2007 年 7 月

目 录

1 电解质溶液	(1)
1.1 电解质溶液的导电机理及法拉第定律	(1)
1.2 电解质溶液的电导和摩尔电导率	(4)
1.3 电导与离子运动速度	(7)
1.4 离子的迁移	(9)
1.5 电导测定的应用	(11)
1.6 电解质离子的平均活度系数及德拜—休克尔极限公式	(13)
1.7 强电解质溶液理论简介	(15)
2 电化学反应热力学	(22)
2.1 可逆电池的构成及其电动势测定	(22)
2.2 可逆电池的热力学	(26)
2.3 电极电势和电池电动势的计算	(28)
3 电化学反应动力学	(38)
3.1 电极的极化现象	(38)
3.2 双电层及其结构	(48)
3.3 极化和电极过程	(53)
3.4 稳态扩散和浓差极化方程式	(56)
3.5 非稳态扩散	(59)
3.6 电荷转移反应动力学	(64)
3.7 电流密度和过电位的关系	(67)
3.8 电解的实际应用	(71)
4 金属表面的结构	(74)
4.1 金属的晶体结构	(74)
4.2 金属晶体的表面	(78)
4.3 晶界偏析和晶界迁移	(89)
5 金属的腐蚀	(94)
5.1 金属腐蚀的定义和分类	(94)
5.2 腐蚀电池	(96)
5.3 金属腐蚀的电位—pH 值图	(102)
5.4 腐蚀速率与极化作用	(106)
5.5 金属腐蚀介质的处理	(115)
6 金属的钝化	(119)
6.1 化学钝化与阳极钝化	(119)

6.2	金属的自钝化	(122)
6.3	金属钝化理论	(125)
6.4	影响金属钝化的因素	(127)
7	金属的电化学保护	(131)
7.1	阴极保护	(131)
7.2	阳极保护	(141)
8	金属表面的电镀	(145)
8.1	电镀技术基础	(145)
8.2	合金电镀	(165)
8.3	复合电镀	(169)
8.4	特种材料上的电镀	(173)
8.5	电刷镀	(181)
8.6	化学镀	(197)
8.7	化学转化膜	(210)
参考文献		(223)

1 电解质溶液

电化学主要是研究电能和化学能之间的互相转化及转化过程中相关规律的科学。能量的转变需要提供一定的装置和介质。电能转化为化学能的过程称为电解,相应的装置即电解池;而化学能转换为电能则必须借助原电池放电来实现。无论是原电池还是电解池,都需要知道电极和相应的电解质溶液中所发生的变化及其机理。

1.1 电解质溶液的导电机理及法拉第定律

1.1.1 第二类导体的导电机理

导体是能够导电的物体,它们可分为两类:第一类是靠自由电子的迁移导电,可称之为电子导体或第一类导体,如金属、石墨、某些金属氧化物(如 PbO_2)、金属碳化物(如 WC)等。温度升高,金属导体中离子振动增强,电子移动的阻力增大,因此电导性降低;第二类导体是靠离子的移动导电,也称为离子导体,如电解质溶液、熔融电解质及固体电解质,当温度升高,离子迁移速率加快,电导性增加。

除了温度的影响外,电解质溶液导电与金属导体导电的另一不同点是:在电场作用下离子分别向两极迁移的同时,两电极上发生氧化或还原反应。

1.1.2 原电池和电解池

根据化学能与电能间相互转化方向的不同,电化学装置可分为原电池和电解池两类。

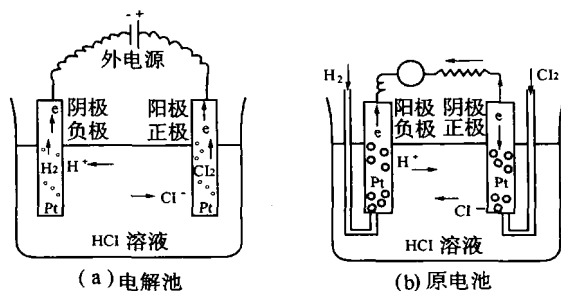
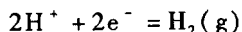


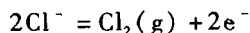
图 1-1 电化学装置示意图

图 1-1 是电解池和原电池的示意图。从(a)可见,在外电场的作用下, H^+ 和 Cl^- 分别向负极和正极迁移。而这些带电离子的定向迁移造成了电流在溶液中的通过。但是,要保持整个回路中电流的连续,还必须有两电极上发生的氧化还原反应。

当外加电压达到足够数值时, H^+ 便会在负极上得到电子而发生还原反应:



同时, Cl^- 将在正极上放出电子而发生氧化反应:



两电极上发生的氧化还原反应分别放出或消耗了电子,其效果就好像负极上的电子进入了溶液,然后又从溶液中跑到正极上一样,如此使电流在电极与溶液界面处得以连续。该电解池的总结果是:外电源消耗了电功而电解池内发生了非自发反应:

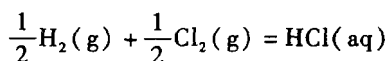
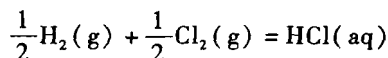
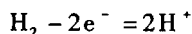


图 1-1 的(b)表示在盛有 HCl 水溶液的容器中插入两个 Pt 片,并使氢气和氧气分别冲打到两边的 Pt 片上,这样构成了一个原电池。在该电池中,有自发反应

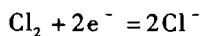


发生,此反应正是上述电解反应的逆反应。

在电池反应中,由于 H_2 在电极上失去电子而发生氧化反应:

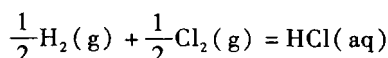


H^+ 进入溶液,电子留在电极上而使电极具有较低的电势;与此同时, Cl_2 在另一电极上得到电子而发生还原反应:



Cl^- 进入溶液,该电极因缺少电子而具有较高的电势。如此造成了两电极间的电势差。若以导线连通两电极,必然产生电流而对外做电功。与此同时,溶液中 Cl^- 和 H^+ 分别向正极和负极迁移,形成了通过溶液的电流,两电极间靠第一类导体的电子迁移导电,这样就构成了整个回路中连续的电流。

该原电池的总结果是由于自发化学反应



的进行,导致两电极间产生电势差,形成了电池对外做电功的本领。

根据上述讨论,可得以下结论:

(1) 可借助电解池及原电池来实现电能与化学能的互相转化。其中,电解池是将电能转化成化学能的装置。借助它可使 $\Delta G_{\text{T.P}} > 0$ 的化学变化发生,而原电池则相反;

(2) 要使得电能与化学能的相互转化顺利进行,必须保证整个回路中电流的连续,而电解质溶液中离子的定向迁移与电极上发生的氧化还原反应是保证电流连续的两个必要条件;

(3) 不管是电解池或原电池,正、负极总是对应于电势的高低,而阴、阳极总是对应于还原反应和氧化反应,但由于电能与化学能转化方向的不同,电解池的正、负极与阳极和阴极一致,而原电池却相反。

1.1.3 Faraday 定律

Faraday 定律是 1833 年由英国化学家法拉第从实验结果归纳出来的定律,其内容是:

- ①给定电极上发生化学变化的物质的量与通过的电量成正比；
 ②通过相同电量时，不论生成或消耗何种物质，总发生同样物质的量的化学变化。

Faraday 定律可更简洁地表示成：

$$n = \frac{Q}{zF} \quad (1-1)$$

式中： n ——电极上反应的物质的量；

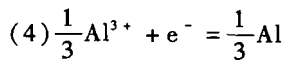
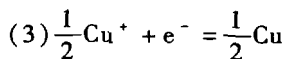
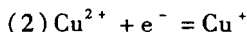
Q ——通过的电量；

z ——电极反应的电子计量数；

F ——Faraday 常数，它等于 1mol 电子所带的电量，即 $F = 6.0220 \times 10^{23} \times 1.6022 \times 10^{-19} \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1} = 96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$

从式(1-1)可以看出，对各种不同的电解质溶液，当通过相同的电量 Q 时，由于电子计量系数 z 不同，则 n 应不同，即 n 与 z 有关。若令 $z = 1$ ，则此时 n 表示电极反应的物质连同其前面系数为基本单元的物质的量。

在下列各反应：



中 Ag^+ , Cu^{2+} , $\frac{1}{2} \text{Cu}^{2+}$, $\frac{1}{3} \text{Al}^{3+}$ 均称为粒子的基本单元。采用粒子的基本单元为单位的好处是，当通过不同电极的电量相同时，则任一电极上发生反应的基本单元的物质的量也是相同的。

Faraday 定律是为数不多的最准确和最严格的自然科学定律之一。它在任何温度和压力下均可适用，也不受电解质浓度、电极材料及溶剂性质的影响。此外，不管是电解池或者是原电池，法拉弟定律都同样适用。

根据 Faraday 定律可设计出用于测量电路中所通过电量的装置，这种装置称为“库仑计”或“电量计”。常用电量计有银电量计、气体电量计等。

银电量计是将银电极作为阴极置于 AgNO_3 水溶液中，根据通电后在电极上析出银的质量计算所通过的电量。如每析出 1g 银相当于通过 $96485/107.88 = 894.4 \text{ C}$ 电量，同理 1C 电量相当于 1.118mg 银。

在酸或碱的溶液中电解水，将在阴极上和阳极上分别析出氢气和氧气。两极上所析出的气体体积与通过电极的电量成正比，故测量出电解时析出的气体体积，就可以计算出通过电解池的电量。这种电量计称为气体电量计(见图 1-2)。

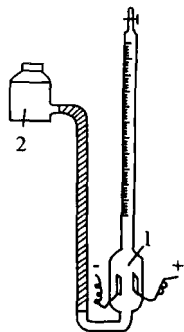


图 1-2 气体电量计

1. 电量计; 2. 水准瓶

由于电极上往往存在着副反应或次级反应,所以,对于所需要的产物来说,存在着电流效率问题。通常可将电流效率定义如下:

$$\eta = \frac{Q(\text{根据 Faraday 定律计算所需电量})}{Q_t(\text{实际消耗的总电量})} \times 100\% \quad (1-2)$$

或

$$\eta = \frac{W_t(\text{实际所获产物质量})}{W(\text{根据 Faraday 定律计算应得产物质量})} \times 100\% \quad (1-3)$$

一般情况下,电流效率小于 100%,而且阴极与阳极的电流效率不同。但偶而也有电流效率大于 100% 的,这是由于电化学反应以外的原因引起的。

1.2 电解质溶液的电导和摩尔电导率

1.2.1 电导及电导率

电导是衡量金属导体和电解质溶液导电能力的物理量,用符号 L 表示,其 SI 单位是西门子,符号为 S, $1\text{S} = 1\Omega^{-1}$ 。

电导是电阻的倒数,即

$$L = \frac{1}{R} = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{A}{l} \quad (1-4)$$

式(1-4)表明,均匀导体在均匀电场中的电导与导体截面积 A 成正比,与其长度成反比。式中 ρ 为电阻率,其倒数为电导率,用 κ 表示,其 SI 单位为 $\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$,因此式(1-4)可改写为

$$\kappa = L \cdot \frac{l}{A} \quad (1-5)$$

式(1-5)表明, κ 是电极距离为 1m 而两极板面积均为 1m^2 时电解质溶液的电导,故 κ 有时亦称为比电导。

由于电导 L 与 $\frac{l}{A}$ ($\frac{l}{A}$ 称为电导池常数,是一个表示电导池几何特征的因子)有关,而 κ 却与此无关,因此,在表示电解质溶液的导电能力方面, κ 比 L 更常用。

电导率 κ 的测量实质上是电解质溶液电阻的测量。测定时先将已知电导率的标准 KCl 溶液注入电导池中,用电导仪测其电导,再将待测溶液置于同一电导池中,用同一电导仪测其电导(温度相同),最后利用式(1-5)可求待测溶液的电导率 κ 。

利用电导仪或电导率仪测量电解质溶液的电导或电导率时,应注意以下几个问题:

- ①必须采用交流电源以防止产生电解反应和极化现象;
- ②测定低电导率溶液时宜采用电导池常数小的电导池(如用铂黑电极增加表面积)及低频信号,反之,则需用电导池常数大的电导池及高频信号;
- ③应用高纯蒸馏水作溶剂,测量低电导率溶液时,应自观测值中扣除水的电导率;
- ④电导池应置于恒温槽中并严格控制恒温温度,因为温度每升高 1°C 溶液的电导率增加 $2\% \sim 2.5\%$ 。

1.2.2 摩尔电导率

虽然电导率已消除了电导池几何结构的影响,但它仍与溶液浓度或单位体积的质点数有关。因此,无论是比较不同种类的电解质溶液在指定温度下的导电能力,还是比较同一电解质溶液在不同温度下的导电能力,都需要固定被比较溶液所包含的质点数。这就引入了一个比 κ 更有用的物理量 Λ_m ,称为摩尔电导率。

在 SI 单位制中, Λ_m 规定为相距为 1m 的两个平行板电极之间装有含 1mol 电解质(基本单元)的溶液所具有的电导,见图 1-3。

Λ_m 用公式表示为

$$\Lambda_m = \kappa \cdot V_m = \frac{\kappa}{c} \quad (1-6)$$

式中: V_m ——含有 1mol 电解质(基本单元)的溶液的体积, m^3 ;

c ——电解质溶液的物质的量浓度, $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$;

Λ_m ——摩尔电导率, $\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

1.2.3 电导率、摩尔电导率与浓度的关系

电解质溶液的电导率及摩尔电导率均随溶液的浓度变化而变化,但强、弱电解质的变化规律却不尽相同。几种不同的强弱电解质的电导率 κ 与摩尔电导率 Λ_m 随浓度的变化关系如图 1-4 和图 1-5 所示。

从图 1-4 可以看出,对强电解质来说,在浓度不是很大时, κ 随浓度增大而明显增大。这是因为单位体积溶液中导电粒子数增多的缘故。当浓度超过某值之后,由于正、负离子间相互作用力增大,而由此造成的导电能力减小大于导电粒子增多而引起的导电能力增大,故净结果是 κ 随浓度增大而下降。所以在电导率与浓度的关系曲线上可能会出现最高点。弱电解质溶液的电导率随浓度的变化不显著,这是因为浓度增加电离度随之减少,所以溶液中离子数目变化不大。

与电导率不同,无论是强电解质还是弱电解质,溶液的摩尔电导率 Λ_m 均随浓度的增加而减小(见图 1-5),但两者的变化规律不同。对强电解质来说,在水溶液中可视为 100% 电离,因此,能导电的离子数已经给定。当浓度降低时,离子之间的相互作用力随之减弱,正、负离子的运动速度增加,故 Λ_m 增大。当浓度降低到一定程度、离子之间作用力已降到极限时,摩尔电导率趋于一极限值——无限稀释时的摩尔电导率 Λ_m^∞ 。在浓度较低的范围内, Λ_m 、 Λ_m^∞ 与浓度 c 之间存在着下列经验关系式:

$$\Lambda_m = \Lambda_m^\infty (1 - A\sqrt{c}) \quad (1-7)$$

式中: A ——常数。

但对弱电解质来说,溶液变稀时电离度增大,致使参加导电的离子数目大为增加(注意:电解质数量未变),因此 Λ_m 的数值随浓度的降低而显著增大。当溶液无限稀释时,电解质已达 100% 电离,

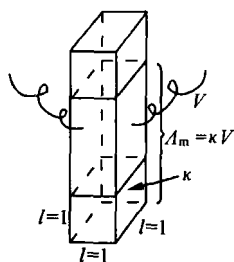


图 1-3 摩尔电导率与电导率的关系

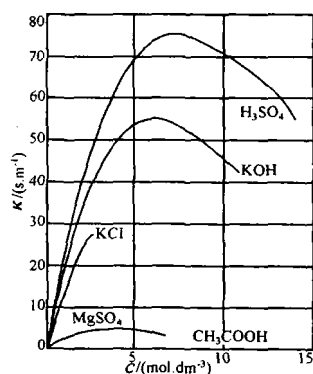


图 1-4 一些电解质
电导率随浓度的变化

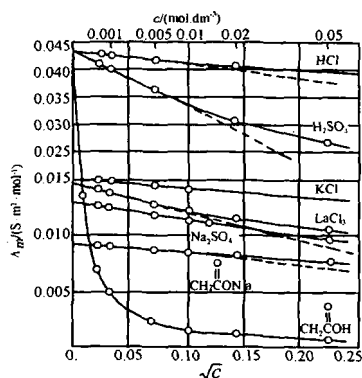


图 1-5 在 298K 时一些电解质在
水溶液中的摩尔电导率与浓度的关系

且离子间距离很大,相互作用力可以忽略。因此,弱电解质溶液在低浓度区的稀释过程中 Λ_m 的变化比较剧烈,且 Λ_m 与 Λ_m^∞ 相差甚远, Λ_m 与 c 之间也不存在式(1-7)所示的关系。

1.2.4 离子独立移动定律与离子的摩尔电导率

无限稀释时电解质的摩尔电导率 Λ_m^∞ 是电解质的一个很重要的性质。它反映了离子之间没有相互作用力时电解质所具有的导电能力。虽然 Λ_m^∞ 有一客观存在的数值,却无法从实验直接测出。对于强电解质来说,可利用式(1-7)由作图外推得到。但弱电解质却不能以此方法得到 Λ_m^∞ 。而科尔劳施的离子独立运动定律解决了这一问题。

科尔劳施从实验数据中总结出含有共同导电离子的一对正离子或一对负离子,其极限摩尔电导率的差值为一常数,这一规律可自表 1-1 中数据看出。

表 1-1 25℃ 时一些电解质的极限电导率数据

电解质	Λ_m^∞ /($S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$)	Δ (差值)	电解质	Λ_m^∞ /($S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$)	Δ (差值)
KCl	0.01499	0.00349	HCl	0.04262	0.00049
LiCl	0.01150		HNO ₃	0.04213	
KNO ₃	0.01450		KCl	0.01499	
LiNO ₃	0.01101	0.00349	KNO ₃	0.01450	0.00049
KOH	0.02715	0.00348	LiCl	0.01150	0.00049
LiOH	0.02367		LiNO ₃	0.01101	

从表 1-1 左侧所列数据可以看出,指定温度下,在无限稀释时,不管负离子是什么, K 盐和 Li 盐的导电能力的差值总是相同的,可以推知 K^+ 和 Li^+ 的导电能力的差值为定值,亦即此时一种正离子的导电能力不受共存负离子的影响;同理,表 1-1 右侧所列数据说明,指定温度下,无限稀释时一种负离子的导电能力不受共存正离子的影响。

由上述事实,科尔劳施提出了离子独立运动定律:在无限稀释时,所有电解质均完全电离且相互作用力消失,每一种离子的迁移速度仅取决于该离子的本性而与共存的其他离子的性质无关。

由这一定律可得以下两点推论:

(1) 无限稀释时,任何电解质的 Λ_m^∞ 应是正、负离子极限摩尔电导率的简单加和值,即

$$\Lambda_m^\infty(M_xA_y) = x\Lambda_{m,+}^\infty + y\Lambda_{m,-}^\infty \quad (1-8)$$

无限稀释时的离子极限摩尔电导率用 $\Lambda_{m,+}^\infty$ 或 $\Lambda_{m,-}^\infty$ 表示。

(2) 一定温度下,任一种离子的极限摩尔电导率为一定值。

利用上述结论,可由有关强电解质的 Λ_m^∞ 求得一弱电解质的 Λ_m^∞ 值。

1.3 电导与离子运动速度

式(1-8)提供了由离子的极限摩尔电导率求电解质的极限摩尔电导率的方法。那么,又如何求得各种离子的极限摩尔电导率呢?

上已述及,离子的导电能力与离子的本性、浓度及离子的运动速度有关,而离子的运动速度 v 又与外加电场强度 dE/dl 成正比:

$$v \propto \frac{dE}{dl}$$

$$v_+ = U_+ \frac{dE}{dl} \quad (1-9)$$

$$v_- = U_- \frac{dE}{dl} \quad (1-10)$$

式中: v_+, v_- ——正、负离子的运动速度;

U_+ 和 U_- ——单位电场强度下离子的运动速度,称为“离子的淌度”, $\text{m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

下面推导 $\Lambda_{m,+}^\infty, \Lambda_{m,-}^\infty$ 与 U_+, U_- 之间的关系。在图 1-6 的电导池中,充以浓度为 $c(\text{mol} \cdot \text{m}^{-3})$ 的电解质 M_xA_y 溶液,设它的电离度为 α 。并以 $v_+, v_-; z_+, z_-$ (z_- 表示负离子价数的绝对值,下同)表示正、负离子的运动速度和价数,则正、负离子的浓度分别为 $\alpha x c z_+$ 和 $\alpha y c z_-$ 。同时,正、负离子在通电 1s 内通过截面 A 的物质的量分别为

$$n_+ = \alpha c x z_+ \cdot v_+ A$$

$$n_- = \alpha c y z_- \cdot v_- A$$

根据 Faraday 定律,正、负离子在迁移过程中所传输的电量为:

$$Q_+ = n_+ \cdot Ft = \alpha c x z_+ \cdot v_+ A Ft \quad (1-11)$$

$$Q_- = n_- \cdot Ft = \alpha c y z_- \cdot v_- A Ft \quad (1-12)$$

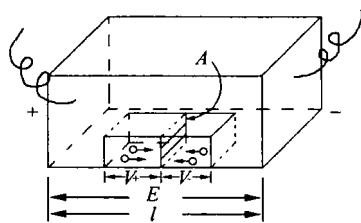


图 1-6 离子迁移速度与电导关系

按定义并设电场是均匀的, 即 $\frac{dE}{dl} = \frac{E}{l}$, 则

$$\Lambda_m = \frac{\chi}{c} = \frac{L(\frac{l}{A})}{c} = \frac{I \cdot l}{E \cdot Ac} = \frac{It}{\frac{E}{l} \cdot Ac \cdot t} = \frac{Q}{\frac{dE}{dl} \cdot Act} \quad (1-13)$$

将 $Q_+ + Q_- = Q$ 代入式(1-13)得:

$$\Lambda_m = \frac{\alpha F(xz_+ \cdot v_+ + yz_- \cdot v_-)}{dE/dl} = \alpha \cdot F(xz_+ \cdot U_+ + yz_- U_-) \quad (1-14)$$

对无限稀释溶液, $\alpha \rightarrow 1, \Lambda_m \rightarrow \Lambda_m^\infty$, 因此

$$\Lambda_m^\infty = xz_+ F U_+^\infty + yz_- F U_-^\infty \quad (1-14')$$

对照式(1-8)可知:

$$\Lambda_{m,+}^\infty = z_+ F U_+^\infty, \Lambda_{m,-}^\infty = z_- F U_-^\infty \quad (1-15)$$

式(1-15)提供了由 U_+^∞, U_-^∞ 求 $\Lambda_{m,+}^\infty, \Lambda_{m,-}^\infty$ 的方法, 一些常见离子的极限摩尔电导率之值见表 1-2。

为解释实验结果, 柯尔劳施提出了离子独立运动定律, 即在无限稀溶液中, 所有电解质均完全电离且相互作用力消失, 每一种离子的迁移速度仅取决于离子的本性而不受与之结合的导电离子的影响。

由表 1-2 数据可以看出, 正离子中以 H^+ 离子的极限摩尔电导率, 而负离子中以 OH^- 离子的极限摩尔电导率最为特殊, 远较其他离子为大。这一现象可用格鲁萨斯 (Grotthus) 导电机理加以说明, 如图 1-7。在水溶液中水分子间存在着氢键, 这使 H^+ 离子传递正电荷和 OH^- 传递电子的过程不必直接通过离子的迁移而是通过氢键传递来实现。在电场作用下水分子基本上是定向排列, 水合 H^+ 离子 (H_3O^+) 通过氢键将电子朝正极方向传递, 这种传递方式的速度显然比直接迁移快得多。如果不是传递后分子需要重排才能实现下一次传递, 则速度将会更快。在非水溶剂如二氧杂环己烷中 H^+ 无法显示出高的电导证实了上述机理的合理性。应该注意, 离子是水合的, Li^+ 离子的水合程度远较 K^+ 和 Na^+ 为大, 故虽然其电价与 K^+ 和 Na^+ 相同而其质量较 K^+ 和 Na^+ 为小, 但离子的极限摩尔电导率却反而比 K^+ 和 Na^+ 为小。

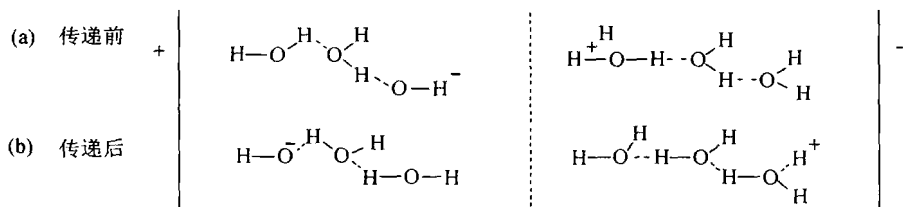


图 1-7 格鲁萨斯机理

表 1-2 25℃ 时一些离子的极限摩尔电导率

 $S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$

正离子	$\Lambda_{m,+}^{\infty} \times 10^4$	负离子	$\Lambda_{m,-}^{\infty} \times 10^4$
K^+	73.52	Cl^-	76.34
Na^+	50.11	Br^-	78.4
Li^+	38.69	I^-	76.8
NH_4^+	73.4	NO_3^-	71.44
H^+	349.82	HCO_3^-	44.48
Ag^+	61.92	OH^-	198
Tl^+	74.7	CH_3COO^-	40.0
$\frac{1}{2}Ca^{2+}$	59.50	CH_2ClCOO^-	39.7
$\frac{1}{2}Ba^{2+}$	63.64	ClO_4^-	68.0
$\frac{1}{2}Sr^{2+}$	59.46	$\frac{1}{2}SO_4^{2-}$	79.8
$\frac{1}{2}Mg^{2+}$	53.06	$\frac{1}{3}Fe(CN)_6^{3-}$	101.0
$\frac{1}{3}La^{3+}$	69.6	$\frac{1}{4}Fe(CN)_6^{4-}$	110.5

1.4 离子的迁移

1.4.1 迁移数

同一电解质中正、负离子的运动速度不一定相等,因而通过一定电量时,由正负离子所传输的电量也不一样,常用迁移数来表示这方面的区别。

定义:电解质溶液中某种离子在通电过程中所传输的电量与总电量之比称为该离子的迁移数,以 t_i 表示。

$$t_i = \frac{Q_i}{Q} = \frac{Q_i}{\sum Q_i} \quad (1-16)$$

显而易见,电解质溶液中所有离子的迁移数加和应等于 1,即 $\sum t_i = 1$ 。

当溶液中只含一种电解质,而正、负离子均只有一种时,则

$$t_+ = \frac{Q_+}{Q_+ + Q_-}, t_- = \frac{Q_-}{Q_+ + Q_-}$$

因溶液总是电中性的, $zx_+ = yz_-$, 由式(1-11)和式(1-12)得:

$$t_- = \frac{v_-}{v_+ + v_-} \quad (1-17)$$

$$t_+ = \frac{v_+}{v_+ + v_-} \quad (1-18)$$

上面两式之比为:

$$\frac{t_+}{t_-} = \frac{v_+}{v_-} \quad (1-19)$$

对于多种电解质的混合溶液:

$$t_i = \frac{c_i z_i v_i}{\sum_i c_i z_i v_i} \quad (1-20)$$

在同一电解质溶液中电势梯度恒定时,式(1-17)和式(1-18)亦可写成:

$$t_+ = \frac{U_+}{U_+ + U_-}, \quad t_- = \frac{U_-}{U_+ + U_-}$$

当电解质溶液为无限稀释的情况下,则

$$t_+^{\infty} = \frac{U_+^{\infty}}{U_+^{\infty} + U_-^{\infty}}, \quad t_-^{\infty} = \frac{U_-^{\infty}}{U_+^{\infty} + U_-^{\infty}}$$

结合式(1-15),有

$$t_+^{\infty} = \frac{v_+ \Lambda_{m,+}^{\infty}}{\Lambda_m^{\infty}}, \quad t_-^{\infty} = \frac{v_- \Lambda_{m,-}^{\infty}}{\Lambda_m^{\infty}} \quad (1-21)$$

由迁移数实验数据外推至无限稀溶液以求得 t_+^{∞} 和 t_-^{∞} , 结合 Λ_m^{∞} , 可计算出离子极限摩尔电导率 $\Lambda_{m,+}^{\infty}$ 和 $\Lambda_{m,-}^{\infty}$ 。

1.4.2 迁移数测定

1.4.2.1 希托夫法

希托夫法迁移数测定实验装置见图 1-8。迁移数管分为阳极区、中间区和阴极区三个部分。通电后,正、负离子分别向阴、阳极迁移,并在两电极上产生氧化还原反应。电解后,可自活塞放出两电极附近的电解液以分析其浓度。所通过电量可自电量计测出。最后,通过下面二式计算 t_+ 和 t_- 。

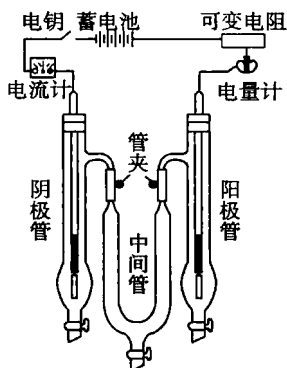


图 1-8 希托夫法测定离子迁移数的装置

$$t_+ = \frac{\text{正离子迁出阳极的物质的量}}{\text{通过电解池电荷的物质的量}} \quad (1-22)$$

$$t_- = \frac{\text{负离子迁出阴极的物质的量}}{\text{通过电解池电荷的物质的量}} \quad (1-23)$$

上面二式中的分母可通过电量计所测电量得到,而分子项必须由电解前后两极区的物质的量结合电极上发生的氧化还原的物质的量来计算。具体计算如下:

阳极区: $n_+(\text{迁出阳极区}) + n_+(\text{电解后}) = n_+(\text{电解前}) + n_+(\text{阳极反应})$

阴极区: $n_+(\text{迁入阴极区}) + n_+(\text{电解前}) = n_+(\text{电解后}) + n_+(\text{阴极反应})$

希托夫法的原理较简单,但实验中由于对流、扩散、外界振动及水分子随离子的迁移等因素的影响,数据的准确性往往较差。

1.4.2.2 界面移动法

界面移动法是由测定离子的运动速度以确定离子迁移数的一种实验方法,如图1-9所示。

为测定已置于玻璃管下方的CA溶液中 C^+ 离子的迁移数,可由上部小心地加入CA溶液做指示溶液。两种溶液在 ab 处呈现一清晰界面。通电后, C^+ 和 C'^+ 离子同时向阴极移动,若选择适宜的条件以使 C 离子的移动速度略小于 C^+ 离子的移动速度,则可观察到清晰界面的缓缓移动。若通电 nF 电量后界面移动到 $a'b'$,则可通过溶液的浓度 c 及 ab 与 $a'b'$ 间的溶液体积以计算 C^+ 离子的迁移数。

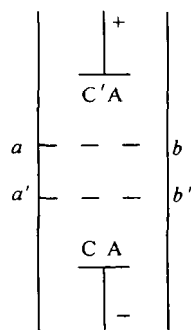


图1-9 界面移动法原理图

$$t_+ \cdot n = V \cdot c \text{ 或 } t_+ = \frac{V \cdot c}{n} \quad (1-24)$$

1.5 电导测定的应用

1.5.1 难溶盐溶解度和溶度积的测定

用测定电导的方法可计算难溶盐(如 $AgIO_3$ 、 $BaSO_4$ 等)的溶解度及溶度积,其测定步骤大致如下:

- (1)用已知电导率的高纯水配制难溶盐的饱和溶液;
- (2)测定此饱和溶液的电导率,从中扣去水的电导率后即为盐的电导率;
- (3)用难溶盐的 Λ_m^∞ 代替 Λ_m 并用式(1-6)计算难溶盐的溶解度 c ;
- (4)求 K_{sp} 。

1.5.2 电离度和电离常数的测定

由式(1-14)和(1-14')可得:

$$\frac{\Lambda_m}{\Lambda_m^\infty} = \frac{\alpha(U_+ + U_-)}{(U_+^\infty + U_-^\infty)}$$