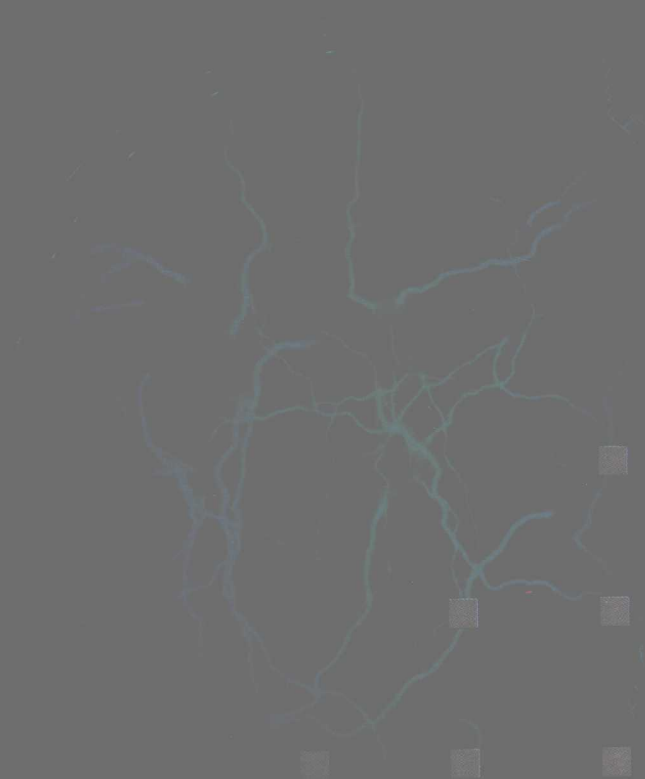


新世纪理工系列

应用电化学



应用电化学

主 编 陈 伟 邹淑君
副主编 齐 刚 赵振伟

哈尔滨工程大学出版社

内 容 简 介

本书是在作者多年从事“电化学”课程教学的基础上编写而成的。其内容包括：电化学基础理论、金属表面的电化学处理加工、化学电源的电化学过程、无机物的电解合成、有机物的电合成、金属的电化学腐蚀与防护、电化学测试方法等共七章。其特点是旨在能反映应用电化学学科的全貌，又能理论联系实际，在阐明电化学原理的同时，介绍电化学在相关领域最新的科技成果和实际应用，反映学科的综合性和实用性。

本书可作为高等学校化学、化学工程等专业高年级本科生和研究生的教学参考书，也可供从事电化学教学、科研和有关的工程技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

应用电化学/陈伟,邹淑君主编. —哈尔滨:哈尔滨工程大学出版社,2008. 6

ISBN 978-7-81133-239-1

I 应. … II. ①陈…②邹… III. 电化学 IV. 0646

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2008)第 092158 号

出版发行 哈尔滨工程大学出版社
社 址 哈尔滨市南岗区东大直街 124 号
邮政编码 150001
发行电话 0451-82519328
传 真 0451-82519699
经 销 新华书店
印 刷 哈尔滨工业大学印刷厂
开 本 787mm×1092mm 1/16
印 张 12
字 数 260 千字
版 次 2008 年 6 月第 1 版
印 次 2008 年 6 月第 1 次印刷
定 价 21.00 元

<http://press.hrbeu.edu.cn>

E-mail: heupress@hrbeu.edu.cn

前 言

电化学是物理化学的重要组成部分之一,它不仅与传统的四大化学——无机、有机、分析、物化有着密切的联系,而且还涉及民用、工农医、国防以及尖端科学技术,已渗透到生物学、环境科学、金属工业等领域,形成了许多边缘学科。

近年来随着现代科学技术的发展,电化学的基本理论和应用研究在不断完善和深化,使电化学得到进一步的发展与提高,其应用范围日益广阔。我们在多年教学和科研工作中,不断认识到:不仅在化学各学科中需要用到电化学的理论知识 and 研究方法,而且从事电池、电解、电工、化工、冶金、原子能、医药、卫生、环境保护等与电化学有关工作的科技人员也需要这方面的知识。可见应用电化学在现代社会发展中承担着极为重要的作用,一方面基础研究推动着电化学应用技术不断进步;另一方面应用技术的的研究和发展又为基础研究提出了新的课题,现在电化学已发展形成了一支独立的学科。

本教材的编写是在作者多年来从事本科的应用电化学教学的基础上整理而成的,可作为化学、应用化学、化学工程、材料工程及相关专业领域的高年级本科生和硕士研究生的教学参考书,也可供从事应用电化学教学、科研生产的有关人员参考阅读。全书共分为七章:电化学理论基础、金属表面的电化学处理加工、化学电源的电化学过程、无机物的电解合成、有机物的电合成、金属的电化学腐蚀与防护和电化学测试方法。

齐齐哈尔大学陈伟编写第1、2、7章,黑龙江中医药大学邹淑君撰写第3章,大庆市环境监测中心站齐刚、黑龙江省环境监测中心站赵振伟共同编写第4、5章,齐齐哈尔大学赵春艳编写第6章,研究生李晓丽、刘翠翠参加了本书部分书稿的打印、编排和校对工作,全书由陈伟统稿、定稿。

本书在编写过程中参阅了大量文献,将参考文献列于全书后,同时引用了参考资料中的某些内容、数据和图表,在此向有关作者表示衷心的感谢。

由于作者水平有限,书中不妥或疏漏之处在所难免,敬请同行与读者批评指正。

陈 伟 邹淑君

2008 年 4 月

目 录

第 1 章 电化学基础理论	1
§ 1.1 电化学体系中两类导体	1
§ 1.2 电化学体系的基本单元	1
§ 1.3 电解质的活度和活度系数	5
§ 1.4 迁移数和电导	8
§ 1.5 电化学过程热力学	12
§ 1.6 法拉第过程和影响电极反应速度的因素	14
第 2 章 金属表面的电化学处理加工	23
§ 2.1 金属电沉积和电镀原理	23
§ 2.2 电镀过程	28
§ 2.3 金属的阳极氧化	41
§ 2.4 电化学抛光	45
§ 2.5 电解加工	49
§ 2.6 电泳涂装技术	51
第 3 章 化学电源的电化学过程	54
§ 3.1 化学电源基本概述	54
§ 3.2 一次电池	61
§ 3.3 二次电池	69
§ 3.4 燃料电池	87
第 4 章 无机物的电解合成	93
§ 4.1 概 述	93
§ 4.2 氯碱工业	95
§ 4.3 水的电解	101
§ 4.4 氯含氧酸盐的电合成	106
§ 4.5 锰化合物的电解合成	109
§ 4.6 电解法生产过氧化氢	110
§ 4.7 赤血盐和高铁酸钠	112

第 5 章 有机物的电合成	114
§ 5.1 概 述	114
§ 5.2 有机化合物的电合成反应	120
§ 5.3 有机电合成的若干发展方向	130
§ 5.4 有机化合物工业化实例	138
第 6 章 金属的电化学腐蚀与防护	145
§ 6.1 金属腐蚀与防护的意义	145
§ 6.2 金属的电化学腐蚀与腐蚀原电池模型	145
§ 6.3 电化学腐蚀的分类	149
§ 6.4 析氢腐蚀	154
§ 6.5 吸氧腐蚀	158
§ 6.6 金属的电化学防腐蚀	164
第 7 章 电化学测试方法	169
§ 7.1 测量电化学步骤动力学参数的稳态和暂态方法	169
§ 7.2 控制电势技术——单电势阶跃法	171
§ 7.3 电势扫描技术	172
§ 7.4 控制电流技术	175
§ 7.5 光谱电化学方法	176
§ 7.6 旋转圆环—圆盘电极(RRDE)	182
参考文献	185

第 1 章 电化学基础理论

§ 1.1 电化学体系中两类导体

§ 1.1.1 第一类导体

凡是靠自由电子来传导电流的导体叫做第一类导体,也称为电子导体。电流通过这类导体时除本身发热以及产生磁化现象外,不引起任何化学变化,如金属、合金、石墨、某些金属氧化物及碳化物等。电镀生产中的各种导线、电极均属于电子导体。

特点:电阻率很小,电阻值随温度升高而增大。

$$\rho_t = \rho_{18^\circ\text{C}} [1 + (t - 18^\circ\text{C})]$$

§ 1.1.2 第二类导体

凡是靠带电离子的移动来传导电流的导体叫第二类导体,也称为离子导体。离子导体的导电能力比电子导体的导电能力弱得多。它包含电解质溶液、熔融电解质和固体电解质。如电镀生产中的除油溶液、浸蚀溶液以及各种电镀溶液等。

特点:电阻随温度的升高而减小。

§ 1.2 电化学体系的基本单元

电极、电解质溶液、外线路是组成电化学体系的必然要素,而且在一般情况下要采用隔膜将两极分隔开。

§ 1.2.1 电极

电极(electrode)是实现电化学反应的主要场所,是与电解质溶液或电解质接触的电子导体,借助于电极实现电能的输入或输出。一般电化学体系为三电极体系,分别为工作电极、辅助电极和参比电极,如图 1-1(a)所示。

工作电极(working electrode,简称 CE) 又称研究电极或试验电极,是指所研究的反应在该电极上发生。一般来讲,对工作电极的基本要求是:(1)电极必须不与溶剂或电解液组分发生反应;(2)电极自身所发生的反应不能影响所研究的电化学反应;(3)能够在较大的电势范围内进行测定;(4)电极表面应均一、平滑,面积不宜太大,且能够通过简单的方法进行表面净化等等。工作电极可以是固体,也可以是液体,各种能导电的固体材料均可用作电极。通常根据研究的性质来预先确定电极材料,但最普通的“惰性”固体电极材料是玻碳(GC)、铂、金、银和导电玻璃等。汞和汞齐是最常用的液体工作电极,都有可重现的相表面,

电极上较高的氢析出超电势提高了在负电势下的工作窗口,已被广泛地用于电化学分析中。

辅助电极(counter electrode,简称CE)又称为对电极,它只用于通过电流以实现研究电极的极化。它与工作电极组成回路,使工作电极上电流畅通,以保证所研究的反应在工作电极上发生。研究阴极过程时,辅助电极作阳极,而研究阳极过程时,辅助电极作阴极。由于工作电极发生氧化或还原反应时,为使电解液组分不变,辅助电极上一般可进行气体的析出反应或工作电极反应的逆反应。为避免辅助电极对测量到的数据产生任何特征性影响,对辅助电极也有一定的要求,即辅助电极应具有大的表面积,使得外部所产生的极化作用主要发生在工作电极上;辅助电极本身电阻要小,并且不容易极化,同时对其形状和位置也有相应的要求。

参比电极(reference electrode,简称RE)是测量电极电势的比较标准,是一类接近于理想不极化的电极,它在测量过程中具有已知且稳定的电极电势,因而用参比电极和待测电极组成测量电池,根据测出的测量电池的电动势便可计算待测电极的电极电势。在控制电势实验中,因为参比电极保持固定的电势,因而加到电化学电池上的电势的任何变化值直接表现在工作电极/电解质溶液的界面上。实际上,参比电极起着既提供热力学参比,又将工作电极作为研究体系隔离的双重作用。一般对参比电极性能的要求比较严格,参比电极应是一个良好的可逆电极,它的电势是平衡电势,符合Nernst电极电势公式。原则上参比电极应是不极化电极,即当有电流流过时电极电势变化很微小。在使用中要求参比电极的稳定性和重现性要好,也就是说参比电极放置一定时间后其电极电势值应不改变,而且每次制作的参比电极的电势也应相同。参比电极的电势随温度变化较小,并且断电后能很快恢复到原来的电极电势,不发生滞后现象。参比电极的制备、使用和维护要求方便。常用的参比电极有甘汞电极和银-氯化银电极。

对于化学电源和电解装置,辅助电极和参比电极通常合二为一,如图1-1(b)所示。

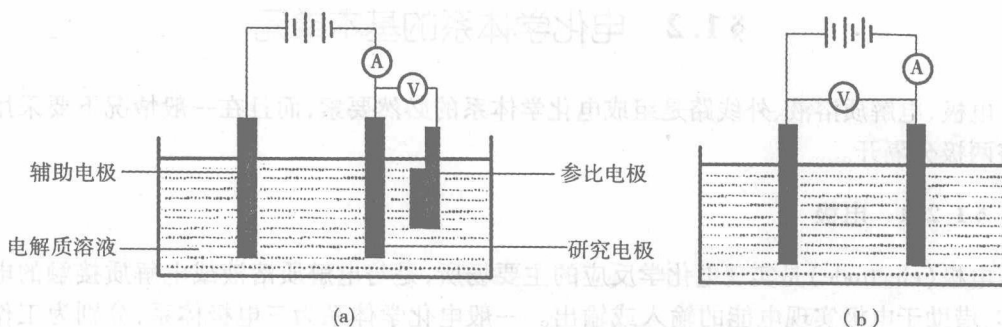


图1-1 电化学体系电极示意图

(a)三电极方式;(b)两电极方式

§1.2.2 电解质溶液

电解质溶液是由溶剂和高浓度的电解质盐(作为支持电解质)以及电活性物质等组成,它是电化学体系中电极间电子传递的媒介,也可能含有其他物质(如络合剂、缓冲剂)。电解质溶液大致可以分成三类,即水溶液体系、有机溶剂体系和熔融盐体系。

电解质(electrolyte)是使溶液具有导电能力的物质,它可以是固体、液体,偶尔也用气

体,一般分为四种:(1)电解质作为电极反应的起始物质,与溶剂相比,其离子能优先参加电化学氧化-还原反应,在电化学体系中起导电和反应物双重作用;(2)电解质只起导电作用,在所研究的电势范围内不参与电化学氧化-还原反应,这类电解质称为支持电解质;(3)固体电解质为具有离子导电性的晶态或非晶态物质,如聚环氧乙烷和全氟磺酸膜 Nafion 膜及 β -铝氧土($\text{Na}_2\text{O} \cdot \beta - \text{Al}_2\text{O}_3$)等;(4)溶盐电解质,兼顾(1)、(2)的性质,多用于电化学方法制备碱金属和碱土金属及其合金体系中。需要指出的是,除溶盐电解质外,一般电解质只有溶解在一定溶剂中才具有导电能力,因此溶剂的选择也十分重要,介电常数很低的溶剂不适合作为电化学体系的介质。

由于电极反应可能对溶液中存在的杂质非常敏感,如即使在 $10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的浓度下,有机物种也常常能被从水溶液中强烈地吸附到电极表面,因此溶剂必须仔细纯化。如果以水作为溶剂,在电化学实验前通常要将离子交换水进行二次或三次蒸馏后使用。蒸馏最好采用石英容器,第一次蒸馏时常通过 KMnO_4 溶液以除去可能存在的有机杂质。尽管在绝大部分的电化学研究中都使用水作为溶剂,但进行水溶液电解时必须考虑到氢气和氧气的产生。近年来,有机电化学研究日益受到人们的关注,有机溶剂的使用日益增多。作为有机溶剂应具有如下条件:可溶解足够量的支持电解质;具有足够使支持电解质离解的介电常数;常温下为液体,并且其蒸气压不大;黏性不能太大,毒性要小;可以测定的电势范围(电势窗口)大等。有机溶剂使用前也必须进行纯化,一般在对溶剂进行化学处理后采用常压或减压蒸馏提纯。在非水溶剂中,一种普遍存在的杂质是水,降低或消除水的方法一般是先通过分子筛交换,然后通过 CaH_2 吸水,再蒸馏而除去。表 1-1 列出了电化学实验常用的溶剂和介质性质。

表 1-1 电化学实验中常用溶剂的物理性质

溶剂	沸点/℃	凝固点/℃	蒸气压/Pa	相对密度 /g · mL ⁻¹	介电常数	偶极矩[D]	黏度[cP]	电导率 /S · cm ⁻¹
水	100	0	23.76	0.997	20.3	1.76	0.89	5.49×10^{-8}
无水乙酸	140	-73.1	5.1	1.069	78.3	2.82	0.78	5×10^{-9}
甲醇	64.70	-97.6	125.03	0.787	32.7	2.87	0.54	1.5×10^{-9}
四氢呋喃	66	-108.5	197	0.889	7.58	1.75	0.64	—
碳酸丙烯酯	241.7	-49.2	—	1.20	64.9	4.9	2.53	1×10^{-8}
硝化甲烷	101.2	-28.55	36.66	1.131	35.9	3.56	0.61	5×10^{-9}
乙腈	81.60	-45.7	92	0.776	36.0	4.1	0.34	6×10^{-10}
二甲基甲酰胺	152.3	-61	3.7	0.944	37.0	3.9	0.79	6×10^{-8}
二甲基亚砜	189.0	18.55	0.60	1.096	46.7	4.1	2.00	2×10^{-9}

§ 1.2.3 隔膜

隔膜(diaphragm)在电化学研究的大部分场合是电解槽必要的结构单元。隔膜将电解

槽分隔为阳极区和阴极区,以保证阴极、阳极上发生氧化-还原反应的反应物和产物不互相接触和干扰,特别是在化学电源的研究中,隔膜常常是影响电池性能的重要因素。隔膜可以采用玻璃滤隔膜、盐桥和离子交换膜等,起传导电流作用的离子可以透过隔膜。电化学工业上使用的隔膜一般可分为多孔膜和离子交换膜两种。而离子交换膜又分为阳离子交换膜和阴离子交换膜两种。

§ 1.2.4 IR 降的补偿与 Luggin 毛细管

极化过程中,研究电极和参比电极之间的溶液会形成欧姆电势降,它们会包括在所测电势中造成测量误差。通常在参比电极体系中使用 Luggin 毛细管,使其尽可能地接近电极表面以减少溶液欧姆降对测量结果的影响。

但是, Luggin 毛细管过于靠近电极针会带来其他问题,如可能会测到电极表面的局部电势;毛细管对电极表面的屏蔽作用导致电场线分布不均匀;影响氧的补充可能会诱发局部浓差等。一般毛细管与电极表面的距离不应小于 2 mm。这时的溶液欧姆降仍可能对实验结果产生影响,尤其是在极化电流大和溶液电导低时。例如,在强极化区测定极化曲线,由于 IR 降的影响,曲线将逐渐弯曲而失去 Tafel 线性区,定量计算参数将不可能。IR 降对扫描速率也有不可忽略的影响。严格的实验中必须对 IR 降进行补偿。通常可以采用断电流法测定 IR 降,使用电桥方法或正反馈方法进行补偿。

§ 1.2.5 电解池的设计与安装

电化学电解池 (electrochemical cell) 主要包括电极和电解液,以及一个连通的容器。本部分讨论的电解池是指一些实验室进行电化学测量的小型电解池。电解池的材料一般采用玻璃,视使用目的不同可采用不同材料,如在 HF 液和浓碱液中可采用聚四氟乙烯 (PTFE)、聚乙烯和有机玻璃等作槽体,也有采用不锈钢容器作为槽体的。电解池设计时一般应注意以下几点。

(1) 电解池的体积不宜太大,尤其是所研究的物质较昂贵时(如对于生物体系的电化学研究),因为体积大,耗液量多。

(2) 工作电极和辅助电极最好分腔放置。一般当工作电极上发生氧化(或还原)反应时,辅助电极上肯定要发生一对应的还原(或氧化)反应,分腔放置可以避免两个电极上的反应物和产物之间相互影响,分腔放置的方法是使用隔膜;同时工作电极和对电极的放置应使整个工作电极的电流分布均匀。

(3) 参比室应有一个液体密封帽,以在不同溶液间造成接界,同时应选择合适的盐桥和 Luggin 毛细管位置,以降低液接电势和 IR 降。

(4) 进行电化学测量时常常需要通高纯氮气或氩气,以除去溶液中存在的氧气,因此,电化学电解池设计时还要注意留有气体的进出口。

(5) 如要温度保持恒定,必须考虑恒温装置;还要考虑搅拌装置。

此外,辅助电极的位置也必须放置得当。常见的电解槽有单室、双室和三室电解槽等。图 1-2 为几种三电极体系电解池的示意图。

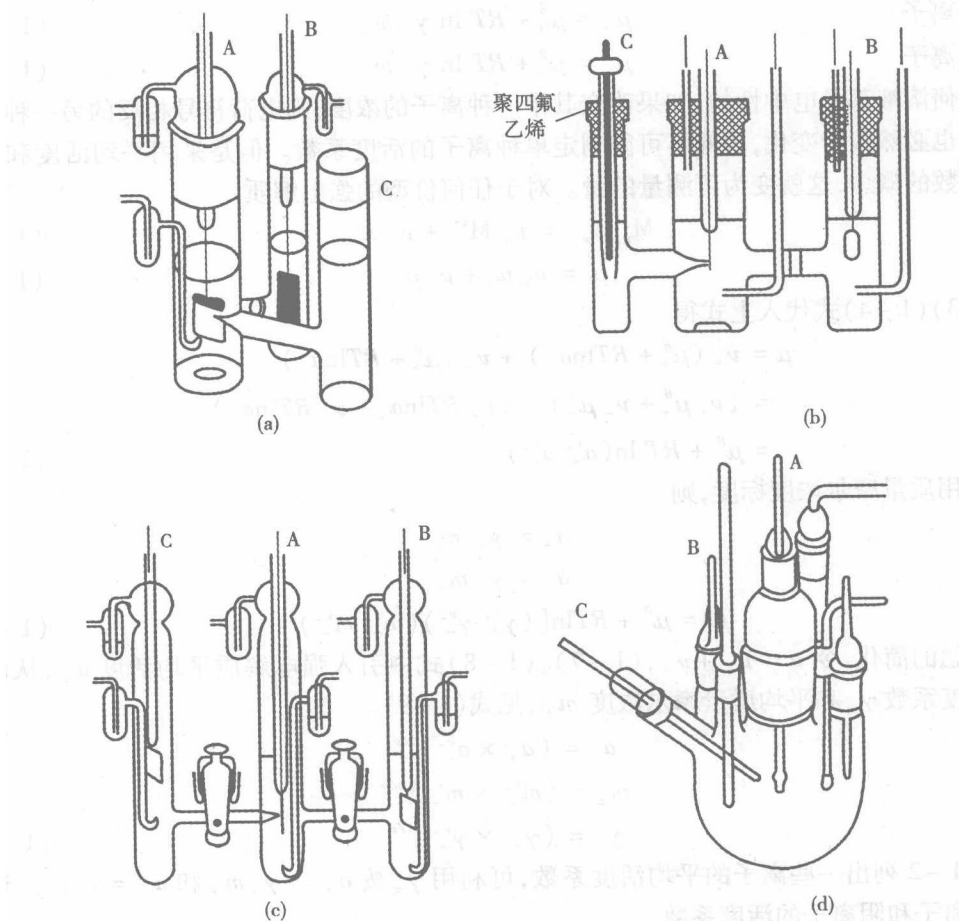


图 1-2 电化学研究用的几种简单电解池

A—工作电极; B—对电极; C—参比电极。

§ 1.3 电解质的活度和活度系数

§ 1.3.1 电解质的活度和活度系数

对于理想溶液某组分 i 的化学势 μ_i 与质量摩尔浓度 m_i 的关系为

$$\mu_i = \mu_i^\theta + RT \ln m_i \quad (1-1)$$

此式近似地可用于无限稀溶液。对于非理想溶液, 若用活度 a 代替 m , 则有

$$\mu_i = \mu_i^\theta + RT \ln a_i \quad (1-2)$$

a/m 的比值表示真实溶液与理想溶液性质上的偏差, 称为活度系数 γ 。(1-2)式可用于理想或非理想溶液。如采用体积摩尔浓度或物质的量分数, 则 $a = \gamma c$ 或 $a = \gamma x$ 。

电解质溶液比非电解质溶液复杂一些, 因为电解质会电离为阴阳离子。对于 1:1 价电解质, 它们的化学势表示为

$$\text{阳离子} \quad \mu_+ = \mu_+^\ominus + RT \ln \gamma_+ m_+ \quad (1-3)$$

$$\text{阴离子} \quad \mu_- = \mu_-^\ominus + RT \ln \gamma_- m_- \quad (1-4)$$

任何溶液都是电中性的,如果改变其中一种离子的浓度,则电荷符号相反的另一离子的浓度也必然跟着变化,因此不可能测定单种离子的活度系数。但是采用平均活度和平均活度系数的概念,这就变为可测量的量。对于任何价型的强电解质

$$M_{\nu_+} A_{\nu_-} = \nu_+ M^{z+} + \nu_- A^{z-} \quad (1-5)$$

$$\mu = \nu_+ \mu_+ + \nu_- \mu_- \quad (1-6)$$

将(1-3)(1-4)式代入上式得

$$\begin{aligned} \mu &= \nu_+ (\mu_+^\ominus + RT \ln a_+) + \nu_- (\mu_-^\ominus + RT \ln a_-) \\ &= (\nu_+ \mu_+^\ominus + \nu_- \mu_-^\ominus) + (\nu_+ RT \ln a_+ + \nu_- RT \ln a_-) \\ &= \mu^\ominus + RT \ln (a_+^{\nu_+} a_-^{\nu_-}) \end{aligned} \quad (1-7)$$

如果采用质量摩尔浓度标度,则

$$a_+ = \gamma_+ m_+$$

$$a_- = \gamma_- m_-$$

$$\mu = \mu^\ominus + RT \ln [(\gamma_+^{\nu_+} \gamma_-^{\nu_-})(m_+^{\nu_+} m_-^{\nu_-})] \quad (1-8)$$

为了问题的简化,令 $\nu = \nu_+ + \nu_-$, (1-7), (1-8) 式中引入强电解质平均活度 $a_\pm$, 从而有平均活度系数 $\gamma_\pm$ 和平均质量摩尔浓度 $m_\pm$, 见式(1-9)。

$$a_\pm = (a_+^{\nu_+} \times a_-^{\nu_-})^{1/\nu}$$

$$m_\pm = (m_+^{\nu_+} \times m_-^{\nu_-})^{1/\nu}$$

$$\gamma_\pm = (\gamma_+^{\nu_+} \times \gamma_-^{\nu_-})^{1/\nu} \quad (1-9)$$

表1-2 列出一些离子的平均活度系数,可利用 $\gamma_\pm$ 按 $a_+ = \gamma_+ m_+$ 和 $a_- = \gamma_- m_-$, 近似计算阳离子和阴离子的活度系数。

表1-2 298 K 时某些电解质的离子平均活度系数

m	HCl	NaCl	KCl	CaCl ₂	LaCl ₃	HNO ₃	NaNO ₃	H ₂ SO ₄	K ₂ SO ₄	ZnSO ₄	Al ₂ (SO ₄) ₃
0.001	0.965	0.965	0.965	0.889	0.790	0.965	0.966	0.830	0.885	0.700	—
0.005	0.928	0.928	0.927	0.789	0.636	0.927	0.929	0.639	0.777	0.477	—
0.01	0.904	0.903	0.902	0.731	0.560	0.902	0.905	0.544	0.711	0.387	—
0.02	0.875	0.872	0.869	0.668	0.483	0.871	0.873	0.453	0.638	0.298	—
0.05	0.830	0.822	0.816	0.583	0.388	0.823	0.821	0.340	0.525	0.202	—
0.10	0.796	0.778	0.770	0.518	0.314	0.791	0.762	0.265	0.441	0.150	0.035
0.20	0.767	0.735	0.718	0.472	0.274	0.754	0.501	0.209	0.360	0.104	0.023
0.50	0.757	0.681	0.649	0.448	0.266	0.720	0.617	0.156	0.264	0.063	0.014
1.00	0.809	0.657	0.604	0.500	0.342	0.724	0.548	0.132	—	0.043	0.018
1.60	0.916	0.657	0.580	0.644	0.567	0.758	0.501	0.126	—	0.036	—
2.00	1.009	0.668	0.573	0.792	0.825	0.793	0.478	0.128	—	—	—
3.00	1.316	0.714	0.569	1.483	—	0.909	0.437	0.142	—	—	—

§1.3.2 德拜-休克尔方程

活度系数可以通过离子强度 I 进行计算, I 定义为

$$I = \frac{1}{2} \sum m_i Z_i^2 \quad (1-10)$$

计算时把一切离子都算进去。例如含有 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的 NaCl 和 $0.02 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的 CdCl_2 溶液, 内含 Na^+ 、 Cd^{2+} 及 Cl^- , 其离子强度为

$$I = \frac{1}{2} [0.01 \times 1^2 + 0.02 \times 2^2 + 0.05 \times (-1)^2] = 0.07$$

实验表明, 电解质的平均活度系数在稀溶液范围内符合如下经验式

$$\lg \gamma_{\pm} = - \text{常数} \sqrt{I}$$

此式与德拜-休克尔 (Debye - Huckel) 理论推导的结果相一致。

德拜-休克尔认为在溶液中, 每一个离子周围都有异号离子和同号离子, 由于静电作用力和热运动, 使异号离子多于同号离子, 且按一定规律分布, 形成了离子氛。他们在此基础上, 运用统计方法推出

$$\lg \gamma_i = - A Z_i^2 \sqrt{I} \quad (1-11)$$

$$\lg \gamma_{\pm} = - A |Z_+ Z_-| \sqrt{I} \quad (1-12)$$

此即为德拜-休克尔极限方程式, 只适用于浓度低于 $0.001 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的溶液。引入离子半径进行修正, 得到德拜-休克尔方程 (1-13 式), 可用到 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

$$\lg \gamma_{\pm} = \frac{- A |Z_+ Z_-| \sqrt{I}}{I + B a \sqrt{I}} \quad (1-13)$$

上式中的 a 为离子的平均有效直径 (见图 1-3), 大多数电解质的离子平均直径为

$$a = (3 \sim 4) \times 10^{-8} \text{ cm}。$$

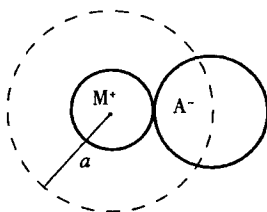


图 1-3 离子的平均有效半径

A 和 B 为与溶剂介电常数、温度有关的常数。

$$A = \frac{1.8246 \times 10^6}{(\epsilon T)^{3/2}} \quad (1-14)$$

$$B = \frac{50.29 \times 10^8}{(\epsilon T)^{1/2}} \quad (1-15)$$

25 °C 水溶液的 A 和 B 的值为 0.5115 和 0.329×10^8 , 当 $I < 0.1$ 时 (1-12) 式可得较准确的结果。若溶液更浓, 进一步修正为

$$\lg \gamma_{\pm} = \frac{- A |Z_+ Z_-| \sqrt{I}}{I + B a \sqrt{I}} + bI \quad (1-16)$$

式中 b 为调节参数,例如 NaCl 水溶液的 b 由实验测得为 0.05。(1-16)式用在非缔合式 1:1 价电解质上,理论计算值与实验值符合到 $1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

§ 1.4 迁移数和电导

§ 1.4.1 迁移数

在电场作用下,溶液中的阴离子向阳极迁移,而阳离子向阴极迁移。电解质溶液传导电流靠离子迁移,每种离子传导电流的能力是不同的,把某种离子的传电量在通过溶液的总电量中所占的份数称为迁移数。若以 t_i, Q_i, I_i 和 Q, I 分别表示溶液中第 i 种离子的迁移数、传电量、电流和总电量、总电流,则

$$t_i = \frac{Q_i}{Q} = \frac{I_i}{I}$$

若溶液只有一种阳离子与一种阴离子,则

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

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

式中, v 为迁移速率。

§ 1.4.2 电导率和摩尔电导率

物质导电能力常用电阻 R 或电导 ($1/R$) 来表示。根据欧姆定律

$$\frac{1}{R} = \frac{I}{U} \quad (1-17)$$

式中 I 为电流强度, U 为外加电压。电导与物体的横截面 A 成正比,与长度 l 成反比,

$$\frac{1}{R} = \kappa \frac{A}{l} \quad (1-18)$$

比例系数 κ 称为电导率,在国际单位制(SI)中是指长为 1 m、截面积为 1 m^2 的导体的电导,单位为 $\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$ (也有用 $\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)。 $1/\kappa$ 为电阻率 ρ , 单位为 $\Omega \cdot \text{m}$ 或 $\Omega \cdot \text{cm}$ 。表 1-3 列出某些物质的电导率,可以比较它们导电能力的大小。

电导率可衡量电解质溶液的导电能力,但它和电解质的含量有关,因此引入摩尔电导率 Λ_m , 即把含有 1 摩尔电解质的溶液置于相距 1 m 的两个平行电极之间的电导,单位为 $\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。 Λ_m 和 κ 的关系为

$$\Lambda_m = \kappa V_m = \frac{\kappa}{c} \quad (1-19)$$

摩尔电导率的概念具有重要意义,它便于不同类型电解质导电能力的比较。需要注意的是:

(1) 当浓度 c 的单位取 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 时,则要换算成 $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ 进行计算;

(2) 所取的基本单元不同时,摩尔电导率 Λ_m 数值不同,如 $\Lambda_m(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2\Lambda_m\left(\frac{1}{2}\right)$

H₂SO₄),本书所采用的基本单元所带电量相同,即单元电荷所带电量,在符号后的括号中予以注明,以免产生错误;

(3)摩尔电导率 Λ_m 中电解质的量为 1 mol,同时两平行电极间的距离为 1 m。

表 1-3 某些物质的电导率/S · m⁻¹

类别	物质	电导率	电导率范围
金属	银	6.2×10^7 (18 °C)	一般为 $10^5 \sim 10^8$
半导体	汞	1.0×10^6	一般为 $10^{-7} \sim 10^4$
	锗	1.0×10^4	
	铜酞花青	5×10^3	
电解质水溶液	30wt% H ₂ SO ₄	73.88 (18 °C)	一般为 $10^{-6} \sim 10^4$
	0.1 mol · L ⁻¹ KCl	1.288 (25 °C)	
	0.1 mol · L ⁻¹ NH ₄ OH	3.1×10^2 (18 °C)	
熔融盐	KCl	224 (800 °C)	一般为 $10^8 \sim 10^{20}$
	NaF	495 (1 000 °C)	
固体电解质绝缘体	K ₄ AgI ₅	24 (25 °C)	
	AgBr	4×10^{-7} (25 °C)	
	石蜡	10^{-14}	
	云母	10^{13}	

§ 1.4.3 电导率、摩尔电导率与浓度的关系

电导率、摩尔电导率皆随温度上升而增加,但随电解质浓度的变化却比较复杂。图 1-4 是几种电解质的 κ 随 c 变化的曲线。强电解质的电导率随导电粒子数增多而增加;当浓度增加到一定程度后,正、负离子的相互作用力增大到妨碍离子的运动,电导率便降低,故出现最高点。

电解质摩尔电导率随浓度的变化与其电导率的变化不同,由于电解质的总量已经限定为 1 mol,故浓度降低时,由于离子间相互作用的减弱,阴、阳离子的运动速度增加,因此其摩尔电导率增加,当浓度降低到一定值后,摩尔电导率曲线趋于平坦,强电解质的摩尔电导率值接近于一定值。对于弱电解质则不同,在较浓溶液中,电离度小,表现出较低摩尔电导值,当溶液冲稀至一定程度后,由于电离度的迅速增大,于是其摩尔电导率急剧上升,曲线的变化表现得很陡。随着浓度降低,摩尔电导率趋向一极值 Λ_m^∞ ,摩尔电导率与浓度的关系见图 1-5,图中虚线代表用(1-20)式外推到无限稀时的线性关系。

柯尔拉乌希(Kohlrausch)从实验得到摩尔电导率与浓度的经验公式

$$\Lambda_m = \Lambda_m^\infty (1 - \beta \sqrt{c}) \quad (1-20)$$

式中, β 为与温度、溶剂、电解质有关的常数。此式适用于 $c < 0.001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液。

在电解过程中还要考虑气泡或悬浮物对电导的影响。例如电解食盐水,阴阳极分别析出氢气、氯气,气泡分散在溶液中使表观电导率减小。

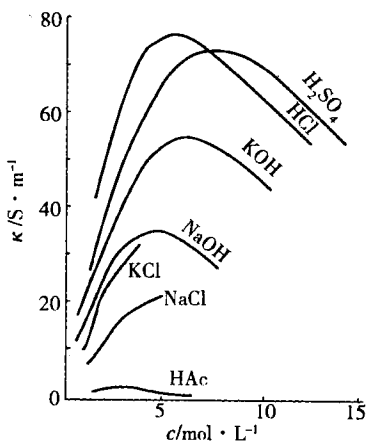


图 1-4 电导率随浓度 c 变化的曲线

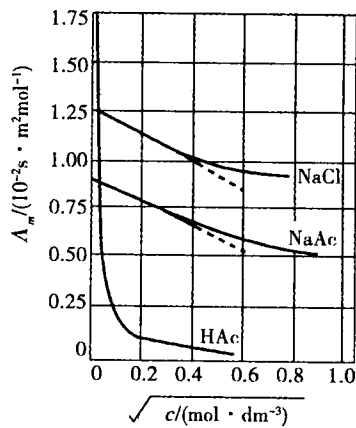


图 1-5 几种电解质水溶液中 Λ_m 与浓度 c 的关系

§ 1.4.4 离子独立移动定律

柯尔拉乌希从大量实验数据中发现具有共同离子的一对电解质无限稀释时的摩尔电导率之差几乎总是常数,从而总结出一条规律:即在无限稀释溶液中,每一种离子是独立移动的,不受其他离子的影响,每一种离子对溶液的 Λ_m^∞ 都有其恒定的贡献,即电解质的 Λ_m^∞ 是由两种离子的摩尔电导率独立量所组成的。这就是离子独立移动定律,用公式表示为

$$\Lambda_m^\infty = \nu_+ \lambda_{m+}^\infty + \nu_- \lambda_{m-}^\infty \tag{1.21}$$

式中 Λ_m^∞ 称为无限稀时的摩尔电导率, λ_{m+}^∞ 、 λ_{m-}^∞ 称为正、负离子在无限稀时摩尔电导率,常见的离子电导值见表 1-4。

表 1-4 25 °C 时常见离子在无限稀时的摩尔电导率/ $S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$

阳离子	H^+	Li^+	Na^+	K^+	NH_4^+	$(1/3)La^{3+}$	Ba^{2+}
$\lambda_{m+}^\infty \times 10^4$	349.82	38.69	50.11	73.52	73.4	69.6	63.64
阳离子	Ag^+	$(1/2)Ca^{2+}$	$(1/2)Sr^{2+}$	$(1/2)Cu^{2+}$	$(1/2)Zn^{2+}$	$(1/2)Cd^{2+}$	$(1/2)Mg^{2+}$
$\lambda_{m+}^\infty \times 10^4$	61.92	59.50	59.46	56.6	53.5	54	53.06
阴离子	OH^-	$(1/4)Fe(CN)_6^{4-}$	$(1/3)Fe(CN)_6^{3-}$	$(1/2)CO_3^{2-}$	$(1/2)SO_4^{2-}$	Br^-	I^-
$\lambda_{m-}^\infty \times 10^4$	198	110.5	101.1	83	79.8	78.4	76.8
阴离子	Cl^-	NO_3^-	ClO_4^-	ClO_3^-	MnO_4^-	HCO_3^-	Ac^-
$\lambda_{m-}^\infty \times 10^4$	76.3	71.44	67.2	64.6	62.8	44.48	40.9

迁移数也可以表示为

$$t_+ = \frac{\lambda_{m+}^{\infty}}{\Lambda_m^{\infty}} \quad t_- = \frac{\lambda_{m-}^{\infty}}{\Lambda_m^{\infty}} \quad (1-22)$$

对浓度不太大的强电解质溶液,可近似认为

$$t_+ = \frac{\lambda_{m+}}{\Lambda_m} \quad t_- = \frac{\lambda_{m-}}{\Lambda_m} \quad (1-23)$$

§1.4.5 电导测定的应用

电导是电阻的倒数,测定电阻常用交流电桥法,这里不再赘述。电解液的电阻 R 与电导率 κ 的关系为

$$R = \left(\frac{1}{\kappa} \right) \left(\frac{l}{A} \right) \quad (1-24)$$

式中, l 为电导池中两电极的距离, A 为电极面积, l/A 称电导池常数。测量电导率高的电解液用电极距离大的电导池,而电导率低的电解液则用电极距离小的电导池。用已知电导率的电解液(常用 KCl 溶液)测定电导,可算出电导池常数。表 1-5 列出不同浓度 KCl 溶液的电导率。

电导测定在理论上和实际上都有不少用途,简要介绍如下。

1. 电离常数的测定

对于弱电解质, $AB \rightleftharpoons A + B$, 其平衡常数 $K_a = K_0 \gamma_{\pm}^2 / \gamma_{AB}$, 近似表示为 $K_a = K_0 \gamma_{\pm}^2$, 把此式取对数,代入 Debye-Huckel 方程式得

$$\begin{aligned} \lg K_0 &= \lg K_a + 2A\sqrt{I} \\ &= \lg K_a + 2A\sqrt{\alpha c} \end{aligned} \quad (1-25)$$

用 $\lg K_0$ 对 $\sqrt{I}$ 或 $\sqrt{\alpha c}$ 作图,直线的截距便是 $\lg K_a$ 。例如,测定醋酸的 K_a 为 1.735×10^{-5} (25 °C)。

表 1-5 在 291 K 和 298 K 及标准压力下 KCl 溶液的电导率

$c/\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	电导率 $\kappa/\times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$	
	291 K	298 K
1.0	98.13	111.7
0.1	11.19	12.89
0.01	1.25	1.413
0.001		0.146 9
0.000 1		0.014 89

2. 难溶盐溶解度的测定

BaSO_4 、 AgCl 等在水中的溶解度很小,用电导方法可测定其溶解度。根据(1-24)式

$$\text{溶解度} = c \approx \kappa/\Lambda_m^{\infty} = \kappa/(\lambda_{m+}^{\infty} + \lambda_{m-}^{\infty}) \quad (1-26)$$