

蓄 电 池 手 册

朱松然 主编



天 津 大 学 出 版 社

蓄 电 池 手 册

朱松然 主编

天 津 大 学 出 版 社

内 容 提 要

本书是实用性的专业技术手册,收集、归纳了国内外蓄电池方面的有关成果。全书共 18 章,内容包括电化学的基本概念,化学电源的工作原理和电性能,以及不同体系的蓄电池。手册全面、系统地介绍了铅酸蓄电池的设计、制造、试验、标准和使用维护方面大量的数据和图表,并将阀控式铅酸蓄电池专门列为一章。碱性蓄电池部分包括袋式、烧结式镍镉蓄电池,密封镍镉蓄电池和锌银蓄电池,本书对其性能、结构均给予简明的阐述。此外对当今国内外化学电源的热点——氢镍蓄电池,也专门列了一章作了较系统的介绍。

本书适用于蓄电池使用部门和设计、制造单位中具有高中以上文化程度工程技术人员使用,也可供大专院校有关专业师生参考。

图书在版编目(CIP)数据

蓄电池手册/朱松然主编. —天津:天津大学出版社,
1998.7(2000.4重印)
ISBN 7-5618-1055-5

I. 蓄... II. 朱... III. 蓄电池-手册
IV. TM912-62

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2000)第 21774 号

出 版 天津大学出版社
出版人 杨风和
地 址 天津市卫津路 92 号天津大学内(邮编:300072)
电 话 发行部:022-27403647 邮购部:022-27402742
印 刷 河北省邮电印刷厂
发 行 新华书店天津发行店
开 本 787mm × 1092mm 1/16
印 张 27.25
字 数 883 千
版 次 1998 年 7 月第 1 版
印 次 2000 年 4 月第 2 次
印 数 4 001 - 7 000
定 价 40.00 元

前 言

最近几年,随着电子技术,特别是移动通信的发展,要求提供质量更好、规格品种更多的小型高比能量的蓄电池,而邮电、电力事业的需要,又为固定式阀控式密封铅蓄电池的开发提供了良机。于是低压氢-镍蓄电池和阀控式密封铅酸蓄电池获得很大发展,整个蓄电池行业呈现出良好的势头,随之就产生了对图书资料的需要。

很多读者来信要求《铅蓄电池技术》(机械工业出版社出版)再版,考虑到至今尚缺乏一本适合我国国情的蓄电池手册,于是我们接受约稿编写了这本蓄电池手册。

编写手册既需要对本领域有更多更全面的了解,又需要拥有大量的可靠数据,本人深感势单力薄,难以胜任。为此,特请了在碱性蓄电池方面具有多年生产实践经验,又曾译过美国《Handbook of battery and fuel cells》一书的郝玉先生,组织 755 厂有关人员撰写碱性蓄电池(何有奇、毛书彦、郭红霞、王庆河执笔);还邀请了对氢-镍蓄电池研究成绩卓著的南开大学周作祥教授撰写氢-镍蓄电池;铅酸蓄电池方面由我和张勃然先生完成。

铅酸蓄电池的编写是在本人主编的两本书的基础上完成的。在编写过程中主要查阅了《蓄电池》、《电源技术》、《电池》和金风帆蓄电池有限公司的《蓄电池技术》,以及多年来众多作者发表的文章,此外也查阅了一些国外资料。由于引用之处甚多,不能一一加以署名,敬请有关作者谅解,并请加以指正。

编写“全国各省市蓄电池厂家一览表”的困难很大,幸而金风帆蓄电池有限公司情报室王保金先生慷慨地提供了 1992 年收集的资料。在此基础上,本人又在各方面大力支持下,对几个省市的情况进行了核对。曾得到淄博厂胡兆璞、哈尔滨厂王智平、镇江厂崔璟和戴秀玲、南京厂邢仁敬、山西厂许福贵、苏州所曹国庆、山东质检中心胡济祥等各位工程师和哈工大董保光教授的热情帮助,在此一并表示感谢。

经过一年多的时间,现在手册终于写成,限于编者水平,衷心希望读者对书中的错误与不妥之处多加指正。

朱松然

1997 年于天津大学

目 录

第 1 章 电化学基本概念

1 导体	(1)
1.1 导体的分类	(1)
1.2 第一类导体(电子导体)	(1)
1.3 第二类导体(离子导体)	(3)
2 电解质溶液	(3)
2.1 两类电解质	(3)
2.2 电解质电离	(4)
2.3 水化作用	(4)
2.4 水的离子积和难溶电解质溶度积	(5)
2.5 摩尔电导率	(6)
2.6 离子的迁移数和淌度	(7)
2.7 扩散和扩散系数	(8)
2.8 电解质离子的活度与活度系数	(8)
3 电池的电动势和电极电势	(9)
3.1 电池和电解池	(9)
3.2 电池的电动势	(9)
3.3 电极电势	(11)
3.4 参比电极	(13)
3.5 液体接界电势	(13)
3.6 各类电极	(14)
3.7 电势-pH图	(16)
4 法拉第定律及其应用	(22)
4.1 法拉第定律	(22)
4.2 电流效率	(22)
4.3 活性物质利用率	(22)
5 实际的电极过程	(23)
5.1 电化学可逆过程	(23)
5.2 电极的极化及产生的原因	(23)
5.3 交换电流密度	(26)
5.4 金属钝化	(27)
5.5 金属的自溶	(27)

第 2 章 化学电源的基本概念

1 概述	(29)
------	------

1.1 工作原理	(29)
1.2 化学电源的基本组成	(29)
1.3 电极的组成	(30)
2 电池分类	(30)
3 粉末多孔电极	(31)
3.1 粉末电极的成型	(31)
3.2 骨架的类型	(31)
3.3 基板的类型	(31)
3.4 多孔电极特点	(31)
3.5 孔隙率的测定	(32)
3.6 多孔电极行为	(33)
4 蓄电池的电特性	(33)
4.1 主要蓄电池体系的电动势	(33)
4.2 开路电压与工作电压	(34)
4.3 电池的容量	(34)
4.4 电池内阻	(35)
4.5 电池的自放电	(36)
4.6 电池的能量	(37)
4.7 电池功率与比功率	(37)
4.8 电池的输出效率	(38)
4.9 电池的使用寿命	(38)
5 蓄电池的使用和维护	(38)
5.1 蓄电池的运行制度	(38)
5.2 蓄电池的充电	(39)
5.3 蓄电池的维护	(41)
6 蓄电池生产的环境保护和工业卫生	(41)
6.1 有害物质性质及其危害	(41)
6.2 铅酸蓄电池厂废水处理	(42)
6.3 铅烟、铅尘的净化	(43)
6.4 碱性蓄电池厂含镉、镍废水处理	(44)

第 3 章 铅蓄电池的一般结构和电特性

1 概述	(46)
1.1 各类蓄电池一般性能比较	(46)

1.2 铅蓄电池的优缺点	(46)	2 正极板栅的腐蚀	(81)
2 铅蓄电池的一般结构和分类	(46)	2.1 腐蚀的原因	(81)
2.1 一般结构	(46)	2.2 影响腐蚀速率的因素	(82)
2.2 铅蓄电池的种类	(48)	2.3 板栅合金腐蚀速率的测定方法	(83)
2.3 铅蓄电池的技术发展历史	(48)	2.4 正极板栅的长大	(83)
2.4 铅蓄电池产品型号	(52)	3 板栅合金	(83)
3 铅蓄电池的电压和充放电特性	(53)	3.1 铅锑和铅锑砷系列合金	(83)
3.1 铅蓄电池的电动势和开路电压	(53)	3.2 低锑合金和成核剂	(86)
3.2 开路电压与荷电状态的关系	(54)	3.3 铅钙锡铝合金	(89)
3.3 充放电曲线	(55)	3.4 铅钙锡铝合金的应用领域及改进	(94)
3.4 充放电特性曲线	(56)	3.5 铅镉锡铝合金	(96)
4 铅蓄电池容量	(58)	3.6 轻型板栅	(96)
4.1 放电率对电池容量的影响	(58)	4 板栅的结构及参数	(98)
4.2 温度对电池容量的影响	(59)	4.1 栅的典型结构及发展	(98)
4.3 终止电压对电池容量的影响	(60)	4.2 板栅结构对性能的影响	(100)
4.4 极板几何尺寸对电池容量的影响	(61)	4.3 板栅设计参数	(101)
4.5 电解液浓度对电池容量的影响	(63)	4.4 板栅的优化设计	(104)
4.6 制造工艺的影响	(65)		
4.7 铅蓄电池的容量计算	(65)	第5章 正极活性物质	
4.8 容量变换	(66)	1 二氧化铅电极的充放电机理	(106)
5 铅蓄电池内阻	(67)	1.1 液相和固相反应机理	(106)
5.1 影响内阻的因素	(67)	1.2 非化学计量的二氧化铅充放电机理	(107)
5.2 电池内阻的测定方法	(69)	1.3 硫酸铅氧化时的副反应	(107)
5.3 连接条和极柱等零件的计算	(69)	1.4 二氧化铅电极的自放电	(108)
6 使用期限寿命	(71)	1.5 正极的钝化	(109)
6.1 蓄电池失效模式	(71)	2 正极活性物质的活性和失效	(112)
6.2 影响蓄电池寿命的因素	(71)	2.1 氢(质子)活性模型	(112)
6.3 提高蓄电池寿命的途径	(73)	2.2 α -PbO ₂ 、 β -PbO ₂ 变体模型	(113)
7 荷电保持能力	(73)	2.3 具有质子和电子传输功能的凝胶-晶体体系	(115)
7.1 影响荷电保持能力的因素	(73)	2.4 正极活性物质软化脱落机理	(117)
7.2 蓄电池自放电的表述方法	(74)	2.5 正极活性物质物理特性的变化	(118)
7.3 减少自放电的措施	(74)	2.6 充放电条件和杂质对电极失效的影响	(118)
8 低温充电接受能力	(75)	3 早期容量损失	(119)
8.1 概述	(75)	3.1 早期容量损失现象	(119)
8.2 正、负极在低温下充电接受能力的比较	(76)	3.2 早期容量损失模型	(119)
		3.3 钝化与早期容量损失的区别	(120)
第4章 板 栅		4 正极循环性能的改善	(121)
I 概论	(78)	4.1 磷酸的作用	(121)
1.1 板栅	(78)	4.2 有机还原剂的作用	(121)
1.2 金属	(78)		
1.3 合金	(79)		

4.3 硫酸钴的作用	(121)
4.4 纤维材料	(122)
4.5 镍的作用	(122)

5 提高正极活性物质利用率的添加剂

(123)

5.1 导电性添加剂	(123)
5.2 无机类添加剂	(124)
5.3 有机和高分子材料	(126)

6 二氧化铅结构的检测方法

(126)

6.1 X射线衍射	(126)
6.2 核磁共振	(128)
6.3 热分析技术	(129)
6.4 光电子能谱和俄歇能谱	(129)

第6章 负极活性物质

1 铅电极的充放电机理

(130)

1.1 溶解沉淀和固相反应机理	(130)
1.2 钝化	(130)
1.3 充电过程	(131)
1.4 铅负极的自放电	(132)

2 添加剂的作用

(134)

2.1 负极比表面积的收缩	(134)
2.2 无机膨胀剂	(134)
2.3 有机膨胀剂	(135)
2.4 氢析出的阻化剂	(138)
2.5 干荷电极板与氧还原阻化剂	(140)
2.6 膨胀剂功能的电化学技术条件	(142)
2.7 电极-溶液界面上的吸附	(143)

3 硫酸盐化及防止方法

(145)

第7章 汽车起动用蓄电池

1 应用与规格

(148)

1.1 汽车起动用蓄电池的应用	(148)
1.2 品种与规格	(148)

2 起动用蓄电池结构和设计

(148)

2.1 起动用蓄电池结构	(148)
2.2 汽车用蓄电池产品设计	(155)

3 产品性能和标准

(160)

3.1 我国现行标准	(160)
3.2 标准的比较	(160)
3.3 国外标准	(161)

4 新型起动用蓄电池

(171)

4.1 免维护和少维护蓄电池	(171)
4.2 扩展式板栅	(174)
4.3 80年代新型汽车蓄电池	(174)

第8章 工业用蓄电池

1 固定型蓄电池的应用与要求

(177)

1.1 通信用蓄电池	(177)
1.2 电力系统用蓄电池	(177)
1.3 备用电源	(178)

2 固定型蓄电池的分类与基本规格

(178)

2.1 分类	(178)
2.2 固定型防酸式蓄电池外观结构	(178)
2.3 固定型蓄电池基本规格及尺寸	(178)
2.4 固定型蓄电池的性能与标准	(178)

3 固定型蓄电池的设计与容量选择

(179)

3.1 固定型蓄电池设计	(179)
3.2 固定型蓄电池容量标准	(185)

4 牵引用蓄电池

(188)

4.1 牵引用蓄电池的应用与要求	(188)
4.2 牵引用蓄电池的结构与基本规格	(188)
4.3 牵引用蓄电池的设计	(188)
4.4 井下防爆牵引用蓄电池的一般结构要求	(190)
4.5 设计计算举例	(191)

5 牵引用蓄电池性能与标准

(193)

5.1 牵引用蓄电池性能标准	(193)
5.2 防爆特殊型铅蓄电池性能标准	(193)

第9章 铁路及其他用途的铅蓄电池

1 铁路客车用蓄电池

(197)

1.1 铁路客车用蓄电池的结构	(197)
1.2 铁路客车用蓄电池的基本规格	(197)
1.3 铁路客车用铅蓄电池性能标准	(198)

2 铁路内燃机车用蓄电池

(199)

2.1 铁路内燃机车用蓄电池应用、结构与基本规格	(199)
2.2 铁路内燃机车用蓄电池性能标准	(200)

3 摩托车用蓄电池

(202)

3.1 摩托车用蓄电池应用、结构与基本规格	(202)
3.2 摩托车用蓄电池性能标准	(202)
4 矿灯用蓄电池	(203)
4.1 矿灯用蓄电池结构与基本规格	(203)
4.2 矿灯用蓄电池性能标准	(204)

第 10 章 阀控式密封铅蓄电池

1 概述	(205)
1.1 气体再化合的早期研究	(205)
1.2 早期的不流动电解液体系和免维护电池	(206)
1.3 阀控式密封铅酸蓄电池	(207)
2 阀控式密封铅酸蓄电池技术	(208)
2.1 充电和过充电时的析气反应	(208)
2.2 氧循环的基本原理	(209)
2.3 不流动电解液	(210)
2.4 氧复合效率表达式及其测定方法	(213)
2.5 阀控式密封铅蓄电池的寿命和失效模式	(216)
2.6 阀控式密封铅蓄电池结构	(218)
3 设计中几个问题	(221)
3.1 电解液量	(221)
3.2 安全阀	(223)
3.3 滤酸片	(225)
3.4 隔膜	(225)
3.5 密封铅蓄电池中隔膜数量计算举例	(227)
3.6 电池化成注入酸浓度和体积的估算举例	(228)
4 阀控式密封铅蓄电池的生产工艺	(229)
4.1 铅及合金的纯度	(229)
4.2 板栅合金	(230)
4.3 化成方式	(230)
5 阀控式密封铅蓄电池标准	(231)
5.1 小型阀控式密封铅蓄电池标准	(231)
5.2 固定型阀控密封铅蓄电池标准	(231)

第 11 章 铅蓄电池生产的 原材料和半成品

1 金属及合金	(233)
---------	-------

1.1 铅	(233)
1.2 铝合金	(233)
1.3 锡	(235)
2 硫酸及电解液	(236)
2.1 标准	(236)
2.2 硫酸	(237)
2.3 硫酸电解液的物理化学性质	(241)
3 活性物质的添加剂	(243)
3.1 腐植酸	(243)
3.2 木素及其衍生物	(244)
3.3 栲胶	(245)
3.4 合成鞣剂	(247)
3.5 炭素材料	(247)
3.6 短纤维	(249)
3.7 硫酸钡	(249)
4 隔板	(249)
4.1 概述	(249)
4.2 微孔硬橡胶隔板	(249)
4.3 烧结式聚氯乙烯(PVC)微孔塑料隔板	(251)
4.4 聚氯乙烯软质塑料隔板	(251)
4.5 玻璃纤维和聚丙烯隔板	(251)
4.6 玻璃丝隔板及复合隔板	(252)
4.7 蓄电池用排管和玻璃丝管	(252)
5 电池槽	(253)
5.1 硬橡胶电池槽	(253)
5.2 塑料电池槽	(253)
5.3 电池槽标准与性能要求	(253)
5.4 其他电池槽	(253)
6 封口用材料和防酸隔爆装置	(255)
6.1 沥青封口剂	(255)
6.2 环氧树脂封口剂	(255)
6.3 热封法黏合	(255)
6.4 防酸隔爆栓和密闭消氢栓	(255)

第 12 章 铅蓄电池的制造工艺

1 板栅	(256)
1.1 板栅生产流程	(256)
1.2 合金配制步骤	(256)
1.3 脱模剂	(256)
1.4 铅锡合金在液体状态下的性质	(257)
1.5 板栅铸造	(257)

1.6	板栅及零件铸造设备	(259)
2	生极板制造	(260)
2.1	生极板生产流程	(260)
2.2	铅粉的制造	(260)
2.3	纯水的制备	(263)
2.4	电解液配制	(265)
2.5	和膏工艺及设备	(266)
2.6	管式正极板的生产	(272)
2.7	极板的涂填、淋酸、固化、干燥	(273)
3	极板化成与电池装配	(276)
3.1	涂膏式极板的化成	(276)
3.2	管式和形成式极板的化成	(284)
3.3	不焊接化成	(284)
4	电池组装	(285)
4.1	组装电池工艺流程	(285)
4.2	极群焊接	(285)
4.3	电池装配	(286)

第13章 碱性蓄电池概论

1	碱性蓄电池正极活性物质	(290)
1.1	NiOOH 正极	(290)
1.2	氧化银电极	(293)
2	碱性蓄电池负极活性物质	(295)
2.1	镉电极	(295)
2.2	铁电极	(295)
2.3	锌电极	(295)
3	碱性蓄电池电解液	(296)
3.1	电解液的基本要求	(296)
3.2	电解液(KOH)的性质	(296)
4	镉镍蓄电池极板和电池分类	(298)

第14章 镉镍袋式碱性蓄电池 制造工艺

1	袋式碱性蓄电池生产流程	(300)
2	正极活性物质制造	(301)
2.1	Ni(OH) ₂ 的制备	(301)
2.2	Ni(OH) ₂ 的技术要求	(301)
3	负极活性物质制造	(301)
3.1	负极活性物质的组成	(301)
3.2	CdO 的制造	(302)
3.3	Fe ₃ O ₄ 的制造	(302)

3.4	负极活性物质中添加剂的作用和有害杂质的影响	(303)
4	极板制造	(304)
4.1	穿孔钢带制造	(304)
4.2	极板条制造	(304)
4.3	毛坏制造	(304)
4.4	极板成型	(305)
5	电池装配	(305)
5.1	正负极板组	(305)
5.2	电池装配	(305)
5.3	试密封	(306)
6	电池的化成与试漏	(306)
6.1	化成电解液的配制	(306)
6.2	化成	(306)
6.3	电解液中添加剂的影响	(306)
6.4	清洗、试漏	(307)
7	电池组组装	(307)

第15章 镉镍蓄电池板式极板的 制造工艺

1	烧结式镉镍极板的生产	(308)
1.1	烧结式极板的生产流程	(308)
1.2	烧结式极板的生产工艺	(308)
2	非烧结式极板的生产	(315)
2.1	泡沫镍电极	(315)
2.2	塑料粘结式电极	(315)
2.3	非烧结式负极板的制造	(315)
3	开口式单体电池的装配	(316)
3.1	极板冲切	(317)
3.2	极板焊接	(317)
3.3	隔膜(隔离物)加工	(317)
3.4	电池装配	(317)
3.5	电池封口	(318)
3.6	电池试漏	(318)
4	电池化成	(318)
4.1	电解液配剂	(318)
4.2	电池化成	(319)
5	总装及组合	(319)
6	密封电池的装配及分类	(319)
6.1	密封电池装配流程	(320)
6.2	密封的措施	(320)

6.3 电池分类	(320)
7 主要原材料技术规格	(320)

第 16 章 锌银蓄电池制造工艺

1 正极活性物质的制备	(322)
2 负极活性物质的制备	(323)
3 隔膜的制作	(323)
4 正极板的制造	(324)
5 负极板的制造	(324)
6 单体电池装配	(325)
7 电解液的配制	(326)
8 主要原材料半成品技术要求	(326)

第 17 章 各种碱性蓄电池

1 镉镍袋式碱性蓄电池	(328)
1.1 概述	(328)
1.2 工作原理	(328)
1.3 结构	(328)
1.4 工作性能	(329)
1.5 充电性能	(331)
1.6 外形尺寸和重量	(331)
1.7 用途	(331)
2 开口镉镍烧结式碱性蓄电池	(332)
2.1 概述	(332)
2.2 工作原理	(333)
2.3 结构	(333)
2.4 工作性能	(335)
2.5 充电性能	(339)
2.6 蓄电池维护	(340)
2.7 蓄电池的失效	(340)
2.8 单体蓄电池及电池组设计	(341)
3 镉镍密封碱性蓄电池	(341)
3.1 概述	(341)
3.2 工作原理	(342)
3.3 电池结构	(342)
3.4 工作特性	(344)
3.5 充电特性	(346)
3.6 电池规格	(346)
4 锌银碱性蓄电池	(348)
4.1 概述	(348)
4.2 工作原理	(348)

4.3 结构	(348)
4.4 工作性能	(349)
4.5 国产锌银电池主要品种和规格	(354)

第 18 章 金属氢化物-镍蓄电池

1 概述	(356)
1.1 高压氢-镍与氢化物-镍蓄电池比较	(356)
1.2 金属氢化物-镍蓄电池发展概况	(357)
2 贮氢合金	(358)
2.1 贮氢合金的性质	(358)
2.2 吸氢电极寿命估算	(361)
2.3 吸氢电极自放电	(361)
3 贮氢合金分类	(361)
3.1 稀土镍系贮氢合金(AB_2 型)	(361)
3.2 Laves 相贮氢合金(AB_2 相)	(364)
3.3 镍基贮氢合金	(364)
4 吸氢电极	(365)
4.1 吸氢电极的制备	(365)
4.2 合金表面改性	(365)
5 金属氢化物-镍电池	(366)
5.1 结构与充放电反应	(366)
5.2 MH-Ni 电池的内压	(368)

参考文献	(371)
附录	(375)

附录 1 IEC 国际标准	(375)
IEC 1056—1(第一版 1991—04)	
携带式铅酸蓄电池(阀控式)	
附录 2 日本工业标准	(384)
JISC C 8707—1992	
固定型密封铅蓄电池(阀控式)	
附录 3 阀控式密封铅酸蓄电池生产厂家	(392)
附录 4 中小型阀控密封铅蓄电池型号及生产厂家	(394)
附录 5 大中小型阀控式密封铅蓄电池厂及其产品	(396)
附录 6 阀控密封铅蓄电池壳体生产厂家及产品规格	(404)
附录 7 超细玻璃纤维膜标准报批稿	(409)
附录 8 各省市铅蓄电池厂一览表	(410)

第1章 电化学基本概念

1 导体

1.1 导体的分类

能够传导电流的物质称为导体。电学的理论和生产都离不开导体。电阻或电导是表示导体导电能力的物理量,它们互为倒数。电阻的单位为欧[姆],符号为 Ω ;电导的单位为西[门子],符号为 S_0 。

一物体的电阻值正比于电流流经的长度,反比于所流经的截面积。每边长为1m的 $1m^3$ 物体的电阻称为该物体的电阻率或比电阻,其倒数称为电导率或比电导。它不受物体几何形状的影响,因此,可以用来比较各种导电物体的导电能力。

根据导电机理的不同,导体可以分为两类:电子导体即金属导体,称第一类导体;离子导体即电解质导体,称第二类导体。

1.2 第一类导体(电子导体)

凡依靠电子流动传导电流的导体称第一类导体,如金属、碳、金属化合物等,它们能够独立完成导电任务。

1.2.1 第一类导体的某些物理性能

电流通过第一类导体时没有化学反应伴随,但由于电阻的存在将有热(电流²×电阻)产生。这类导体电导率的数量级为 $10^6 S/m \sim 10^8 S/m$,并随温度升高而下降。温度对第一类导体电阻率的影响可用下式表示:

$$\rho_t = \rho_{20}[1 + \alpha(t - 20)] \quad (1-1)$$

式中 ρ_t ——任一温度下导体的电阻率($\Omega \cdot m$);

ρ_{20} ——20℃下导体的电阻率($\Omega \cdot m$);

α ——温度系数(1/℃);

t ——导体所处的温度(℃)。

金属的电阻率及其温度系数在表1-1中给出。为了避免导电过程中导体的温升和电压损失过

大,使用的第一类导体必须有足够大的导电截面积和尽可能短的长度,可以根据经验公式进行合理设计。两导体之间的连接必须紧固,接触面保持清洁,不要有夹杂物。

半导体也属第一类导体,其电导率一般在 $10^{-7} S/m \sim 10^3 S/m$ 。

1.2.2 电子导体的导电机理

物质是由基本粒子组成的。原子核由中子和带正电荷的质子所构成,在原子核的周围有与质子数目相等的电子。通常可近似假定原子核是固定不动的,围绕着核的每一电子不是自由的,而是在原子核的位场和除本身以外的其他电子所产生的平均位场中运动。电子在晶体周期性位场中运动的能量状态构成能带。电子能够稳定存在的能量区域称之为允带;电子不可能存在的能量区域叫做禁带。通常将被价电子填满的允带称为价带或满带,将能量较高未被价电子填充的允带称为导带或空带。金属导体的价带与导带紧靠着,甚至于交叠在一起,电子可以在其间运动。外加电场能够使电子沿着电场方向运动而形成电流。

1.2.3 半导体的导电机理

半导体的价带与导带之间有一较窄的禁带。升高温度或受到光照射时,价带中的电子由于能量起伏使得一部分电子具有较高的能量,可以越过禁带进入导带,这一过程称为激发。价带中由于一部分电子离开而留下一个空位,相当于一个正电荷,称之为空穴。在外电场作用下,价带中的空穴可接受相邻原子上的电子,而相邻原子上又产生一个新空穴。这种现象好似带正电荷的空穴在运动而传导电流,但实际上仍然是电子的运动。因此,半导体也是电子导电。

半导体中电子和空穴的浓度对其导电能力起主导作用。随着温度的升高,将有更多的电子受到激发,因而电导率显著增加,这又与金属导体不同。

表 1-1 常用第一类导体的某些物理性能

名称	符号	电阻率(20℃) ($\Omega \cdot m$)	温度系数(0℃~100℃) (1/℃)	密度 (kg/L)	熔点 (℃)	线膨胀系数 (1/℃)
银	Ag	1.62×10^{-8}	$(3.6 \sim 4.1) \times 10^{-3}$	10.5	960	1.89×10^{-6}
铝	Al	$(2.5 \sim 2.69) \times 10^{-8}$	4.2×10^{-3}	2.7	657	24×10^{-6}
金	Au	2.3×10^{-8}	3.9×10^{-3}	19.22	1063	14×10^{-6}
铂	B	1.8×10^{10} (0℃)	—	2.35	2300	8.3×10^{-6}
钨	Ba	50×10^{-8}	—	3.5	725	$18.1 \sim 21.0$
碳	C	1.375×10^{-5}	—	2.1	>3500	—
钙	Ca	$(4.1 \sim 4.37) \times 10^{-8}$	4.6×10^{-3}	1.55	840	22×10^{-6}
镉	Cd	7.4×10^{-8}	4.3×10^{-3}	8.65	321	29.8×10^{-6}
钴	Co	6.24×10^{-8}	6.04×10^{-3}	8.9	1495	12×10^{-6}
铬	Cr	12.9×10^{-8}	2.14×10^{-3}	7.2	1860	16.7×10^{-6}
铜	Cu	1.67×10^{-8}	4.45×10^{-3}	8.96	1084	11.7×10^{-6}
铁	Fe	9.7×10^{-8}	6.51×10^{-3}	7.87	1536	85×10^{-6}
镓	Ga	17.4(a轴)	—	5.91	29.8	6.0×10^{-6}
锗	Ge	46×10^{-7} (22℃)	—	5.32	937	—
汞	Hg	95.8×10^{-8}	0.9×10^{-3}	13.55	-38.65	—
铟	I	1.3×10^7	—	4.93	113.5	—
钾	K	6.86×10^{-8}	5.8×10^{-3}	0.86	63.3	56×10^{-6}
锂	Li	9.35×10^{-8}	4.75×10^{-3}	0.53	180	25×10^{-6}
镁	Mg	3.9×10^{-8}	4.2×10^{-3}	1.74	650	25×10^{-6}
钼	Mo	5.7×10^{-8}	4.23×10^{-3}	10.22	2620	$(3.7 \sim 5.3) \times 10^{-6}$
钠	Na	4.6×10^{-8}	5.0×10^{-3}	0.97	97.83	—
镍	Ni	6.14×10^{-8}	6.81×10^{-3}	8.9	1453	12.8×10^{-6}
磷	P	1×10^7 (11℃)	—	1.82	44.1	—
铅	Pb	20.6×10^{-8}	3.36×10^{-3}	11.35	327.5	29.5×10^{-6}
铂	Pt	10.6×10^{-8}	3.9×10^{-3}	21.45	1770	8.9×10^{-6}
硫	S	2×10^{15}	—	1.96~2.07	113	—
锑	Sb	42×10^{-8}	5.1×10^{-3}	6.69	630	11×10^{-6}
硒	Se	1×10^{-2} (0℃)	—	4.8	217	多晶 20.6×10^{-6} 无定形 48.7×10^{-6}
硅	Si	23×10^7	—	2.33	1411	2.4×10^{-6}
锡	Sn	12.8×10^{-8}	4.2×10^{-3}	7.31	232	21×10^{-6}
钛	Ti	55×10^{-8}	4.1×10^{-3}	4.54	1670	9×10^{-6}
铀	U	29×10^{-8}	3.4×10^{-3}	18.8	1132	—
钒	V	26×10^{-8}	3.4×10^{-3}	6.1	1900	7.8×10^{-6}
钨	W	5.5×10^{-8}	4.6×10^{-3}	19.3	3400	4.5×10^{-6}
锌	Zn	5.92×10^{-8}	4.19×10^{-3}	7	419.5	30×10^{-6}
铋	Bi	118×10^{-8}	—	9.8	271.4	13.45×10^{-6}

表 1-2 某些金属氧化物的电阻率

金属氧化物	电阻率($\Omega \cdot m$)	金属氧化物	电阻率($\Omega \cdot m$)
片状 PbO ₂	2×10^{-6} (电沉积)	β -PbO ₂	4×10^{-5}
紧密 PbO ₂ 活性物质	74×10^{-6}	As ₂ O	约 10^6
微孔 PbO ₂ 活性物质	95×10^{-6}	Pb ₃ O ₄	9.6×10^5
α -PbO ₂	1×10^{-5}	CuO	$(0.5 \sim 1) \times 10^6$

在化学电源中使用的各种金属氧化物多属于半导体,例如 PbO_2 、 NiOOH 和 Ag_2O , 其电阻率见表 1—2。

1.3 第二类导体(离子导体)

凡依靠离子的移动来传导电流的导体,称为第二类导体。这类导体包括所有的电解质溶液和熔融态电解质。

1.3.1 离子导体导电特点

在电解质的水溶液中不存在自由状态的电子,而是同时存在着带正电荷的阳离子和带负电荷的阴离子。在电场的作用下,阳离子朝向电解槽的阴极方向移动,阴离子向电解槽的阳极方向移动。这种现象称为电迁移。虽然两种离子迁移的方向相反,但电流的方向一致,如图 1—1 所示。

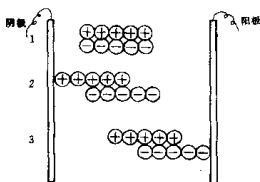


图 1—1 离子电迁移

- 1—未加电场时离子状态;
- 2—外加电场时阳离子向阴极迁移;
- 3—外加电场时阴离子向阳极迁移

离子导体在导电的同时,除由于电阻的存在有热效应外,还经常伴随着化学反应的发生。单独离子导体不能完成导电任务,必须有电子导体相连接。图 1—2 给出的电解槽,两极均为石墨, NiCl_2 为电解质溶液。与直流电源负极相连接的石墨为阴极,接受由外电源提供的电子,但该电子不能直接进入溶液传导电流。溶液中的 Ni^{2+} 在外电源电场作用下朝向阴极运动,并从第一类导体石墨上接受电子,即 $\text{Ni}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Ni}$, 发生还原反应。这时电子在两类导体的阴极界面上消失,同时镍离子减少,金属镍产生。在此区域的溶液中出现多余的 Cl^- 向右边的石墨电极移动,并将电子转给电极,即 $2\text{Cl}^- - 2e \rightarrow \text{Cl}_2$, 发生氧化反应。这样,通过离子导体在两类导体界面上发生的氧化还原反应,把电子由左边的石墨电

极上输送到右边的石墨电极上。当电流持续不断地流过时,两类导体界面上就必然有失电子和得电子的氧化还原过程,分别而同时发生。将这种在两类导体界面上有电子参加的化学反应称为电极反应或电化学反应。

某些电解质如 Na_2SO_4 、 KCl 等与其他电解质同时存在,在一定电势范围内也可能只起传导电流的作用,而本身不发生电化学反应,这种电解质称为支持电解质或局外、惰性电解质。

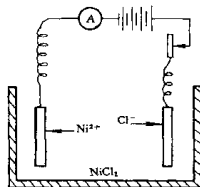


图 1—2 电解电路示意

1.3.2 离子导电与温度的关系

一般说来,第二类导体的电导率比第一类导体的小得多,并随温度升高而增大。电导率随温度的变化可用下列经验公式表示:

$$\kappa_t = \kappa_{18} [1 + \alpha(t - 18) + \beta(t - 18)^2] \quad (1-2)$$

式中 κ_t ——温度为 t °C 时的电导率(S/cm);

κ_{18} ——温度为 18 °C 时的电导率(S/cm);

α 、 β ——温度系数(1/°C)。

熔融状态的盐类和大部分固体电解质也属于第二类导体,但固体电解质中也有电子导电的。

2 电解质溶液

2.1 两类电解质

在溶液中能够形成自由运动之离子的物质叫电解质。根据电解质的结构,可以将其分为两类。一类是离子键化合物,是由离子组成的晶体,通过正负电荷之间的静电力互相吸引而形成。离子键化合物在熔融状态下,由于热运动,离子离开它在晶体中的固定位置进行移动。在外电场作用下,两种离子分别向两极移动,形成电流。当这种化合物溶解在水中时,水分子与离子间互相作用,把两种离子间距拉

开,使互相之间的静电力减弱,于是在外电场作用下,离子就能够按一定方向迁移。

另一类为共价键化合物,它们本身不是离子,但在一定条件下可能成为电解质。途径是通过该化合物与溶剂(多数为水)间的作用,使之离解为离子,从而导电。

2.2 电解质电离

电解质溶于水或加热熔融时离解为可自由运动的离子的过程称为电离。电离的离子与未电离的电解质处于平衡状态。

电解质分为真正的电解质和潜在的电解质。离子晶体物质都是真正的电解质,也称强电解质。潜在的电解质是那些能与溶剂发生作用而产生离子的非离子物质,如醋酸、甲酸等,一般电离度较小,也称弱电解质。

2.2.1 弱电解质的电离度与电离平衡常数

弱电解质溶解在水中后发生电离,这是可逆的过程。电离的离子与未电离的电解质分子间建立动态平衡,各自的浓度保持不变,分子和离子之间建立的这种平衡叫电离平衡。

1) 电离度

电离度(α)是电离达到平衡时,已电离的溶质分子数与溶质分子总数之比,即

$$\alpha = \frac{\text{已电离的溶质分子数}}{\text{溶质分子总数}} \times 100\% \quad (1-3)$$

2) 电离平衡常数

达到平衡时,电离物质浓度之间的关系用电离平衡常数表示。

根据质量作用定律和平衡原理,从电离方程式可以导出电离(离解)常数。例如,醋酸(HAc)在水溶液中的电离:



通常用浓度电离常数来表示,即

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]} \quad (1-5)$$

$$[\text{HAc}] = c(1 - \alpha)$$

$$[\text{H}^+] = \alpha c$$

$$[\text{Ac}^-] = \alpha c$$

则

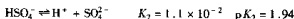
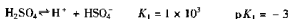
$$K_a = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha} \quad (1-6)$$

式中 c 为电解质的浓度(mol/L)。

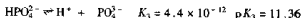
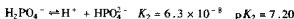
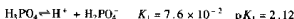
常用负对数表示,即

$$pK_a = -\lg K_a \quad (1-7)$$

对于二元酸 H_2SO_4 , 分步电离(25 °C), 即

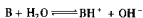


对于三元酸 H_3PO_4 (25 °C)



式中 K_1, K_2, K_3 称为分步电离常数。

弱碱的电离常数 K_b 是下述电离平衡的平衡常数:



$$K_b = \frac{[\text{BH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{B}]} \quad (1-8)$$

同样用负对数表示:

$$pK_b = -\lg K_b$$

根据酸碱共轭的质子理论,可由下式计算水溶液中的电离常数:

$$K_a K_b = K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] \quad (1-9)$$

$$pK_a + pK_b = pK_w$$

式中 K_w 为水的离子积。

弱电解质的电离度随浓度变化,而电离常数与浓度无关,只受温度的影响。

2.2.2 强电解质的表现电离度

强电解质包括大部分盐类和一些强碱,其晶体由离子构成,在水溶液中形成水化的正、负离子,完全离子化,不存在未电离的分子。其电离度理应为100%,其离子浓度不服从弱电解质电离平衡常数。但事实上,由实验测得的强电解质的电离度小于100%,为了区别于弱电解质的电离度,称其为表现电离度。电离度小于100%是因为在离子间存在着静电力的作用。在阳离子的周围分布着阴离子,在阴离子的周围分布着阳离子。这种被相反符号离子包围的集团称为离子氛。

由于离子与离子氛间存在静电引力,离子的运动受到牵制,对离子的迁移起阻碍作用。这种阻碍作用随着电解质浓度的增加而增加,所以随着强电解质浓度的增加表现电离度减小,或有效浓度降低,其电导也随浓度的变化出现最大值。

2.3 水化作用

离子化合物加入水中后,由于水分子是极性的,它的正负电荷的重心并不重合,其一端显正电性,能

吸引离子化合物中的阴离子；另一端显负电性，能吸引离子化合物中的阳离子。结果，离子化合物从固体表面溶于水，溶液中的阴、阳离子的周围吸引着数目不等的水分子，这个过程叫水化作用。发生水化作用的离子叫水化离子。

离子与水分子之间的作用只在一定的间距内有效，超过这个距离，其作用可忽略不计。在离子周围对水分子有明显电场作用的空间内含有的水分子数称为水化数，它代表与离子相结合的水分子的有效数目。离子在溶液中运动时总是携带着有效水化数目的水分子一起运动，但并不是有若干固定的水分子与离子牢固地结合在一起，而是水分子不断地交换着。

离子半径和离子所带电荷数目都影响离子与水分子之间的相互作用力，因而也影响其水化数目。

2.4 水的离子积和难溶电解质溶度积

2.4.1 水的离子积

水的离子积用 K_w 表示，

$$K_w = [H^+][OH^-]$$

用负对数表示，

$$pK_w = -\lg K_w$$

式中 $[H^+]$ 、 $[OH^-]$ 是 1 升水中 H^+ 和 OH^- 的浓度 (mol/dm^3)。

表 1—3 列出不同温度时水的离子积。

表 1—3 不同温度时水的离子积

温度(°C)	K_w	pK_w	$\sqrt{K_w}$	温度(°C)	K_w	pK_w	$\sqrt{K_w}$
0	0.13×10^{-14}	14.89	0.36×10^{-7}	30	1.89×10^{-14}	13.73	1.37×10^{-7}
5	0.21×10^{-14}	14.68	0.46×10^{-7}	31	2.04×10^{-14}	13.69	1.43×10^{-7}
10	0.36×10^{-14}	14.45	0.59×10^{-7}	32	2.19×10^{-14}	13.66	1.48×10^{-7}
15	0.58×10^{-14}	14.24	0.76×10^{-7}	33	2.35×10^{-14}	13.63	1.53×10^{-7}
16	0.63×10^{-14}	14.20	0.79×10^{-7}	34	2.51×10^{-14}	13.60	1.59×10^{-7}
17	0.68×10^{-14}	14.17	0.82×10^{-7}	35	2.71×10^{-14}	13.57	1.65×10^{-7}
18	0.74×10^{-14}	14.13	0.86×10^{-7}	36	2.92×10^{-14}	13.54	1.71×10^{-7}
19	0.79×10^{-14}	14.10	0.89×10^{-7}	37	3.13×10^{-14}	13.51	1.77×10^{-7}
20	0.86×10^{-14}	14.07	0.93×10^{-7}	38	3.35×10^{-14}	13.48	1.83×10^{-7}
21	0.93×10^{-14}	14.03	0.96×10^{-7}	39	3.59×10^{-14}	13.45	1.89×10^{-7}
22	1.00×10^{-14}	14.00	1.00×10^{-7}	40	3.80×10^{-14}	13.42	1.95×10^{-7}
23	1.10×10^{-14}	13.96	1.05×10^{-7}	50	5.60×10^{-14}	13.25	2.40×10^{-7}
24	1.19×10^{-14}	13.93	1.09×10^{-7}	60	12.60×10^{-14}	12.90	3.5×10^{-7}
25	1.27×10^{-14}	13.90	1.13×10^{-7}	70	21×10^{-14}	12.68	4.6×10^{-7}
26	1.38×10^{-14}	13.86	1.17×10^{-7}	80	34×10^{-14}	12.47	5.8×10^{-7}
27	1.5×10^{-14}	13.83	1.23×10^{-7}	90	52×10^{-14}	12.28	7.2×10^{-7}
28	1.62×10^{-14}	13.79	1.27×10^{-7}	100	74×10^{-14}	12.13	8.6×10^{-7}
29	1.76×10^{-14}	13.76	1.33×10^{-7}	120	125×10^{-14}	11.90	11×10^{-7}

2.4.2 难溶电解质溶度积

在难溶电解质的饱和溶液中，溶解和结晶两个可逆过程建立的平衡叫做溶解平衡。这时各离子浓度的乘积叫做该物质的溶度积，在一定温度下是一个常数，用 K_{sp} 表示。离子浓度用 mol/dm^3 表示。

根据溶度积可以得出电解质在水中的溶解度 (mol/dm^3)，及沉淀其中的一种离子所需沉淀剂的量。

当离子浓度的乘积大于 K_{sp} 时，溶液达到过饱和

状态，有固体沉淀出来；当离子浓度的乘积等于 K_{sp} 时，溶液达到平衡；小于 K_{sp} 时溶液未饱和。

2.4.3 同离子效应

在 MA 的电解质饱和溶液中，加入一种易溶的含有相同离子 M^+ 或 A^- 的电解质时，这时 M^+ 和 A^- 的乘积将大于 K_{sp} ，有 MA 沉淀析出，MA 的溶解度降低，这种作用称为同离子效应。在弱电解质溶液中，加入与弱电解质具有相同离子的强电解质，使弱电质的电离度降低的现象，也叫同离子效应。有关

难溶电解质在水溶液中的溶度积见表 1—4。

表 1—4 难溶电解质在水溶液中的溶度积

化合物	温度 (°C)	K_{sp}	化合物	温度 (°C)	K_{sp}
AgCl	5	0.2×10^{-10}	Ni(OH) ₂	25	2.0×10^{-15}
Hg ₂ Cl ₂	25	1.1×10^{-18}	BaSO ₄	25	1.1×10^{-10}
PbCl ₂	25	1.7×10^{-5}	PbSO ₄	25	1.6×10^{-8}
PbCO ₃	25	1.0×10^{-11}	Hg ₂ SO ₄	25	6.1×10^{-7}
Gd(OH) ₂	25	2.2×10^{-14}	NiCO ₃	25	1.35×10^{-7}
Fe(OH) ₂	25	1×10^{-13}	BaCO ₃	25	5.1×10^{-9}
Fe(OH) ₃	25	3.2×10^{-39}	GdCO ₃	25	5.2×10^{-12}

2.5 摩尔电导率

2.5.1 电解质浓度与电导率的关系

不同电子导体导电能力的差别用电导率或电阻率就足以显示,而电解质溶液则较复杂。电解质的本性、浓度、电离度等均对电导率有重要影响。因为电解质导电是靠离子,因此离子的数目(即浓度和电

高度)、离子的运动速度(即电解质本性)、离子带电荷数目等势必影响导电能力。

电离度大的电解质,在水溶液中电离为离子的数目多,所以其电导率大。

电解质的电离是和水作用的结果。在水溶液中,离子半径是带有水化膜的水化离子半径,在相同电场力作用下,半径小的离子运动速度快。

同是一个离子若所带的电荷数目多,在电场力作用下所带电量也多,故导电能力强。

电解质浓度对电导率的影响存在两种互相矛盾的因素。随着浓度增加,单位体积的溶液中离子数目增加,这有利于导电;但随着离子浓度增加,导致阴、阳离子之间的静电力增大和电解质的电离度下降,又对导电不利。由于上述原因,在电导率和浓度关系中出现最大值。

表 1—5、表 1—6、表 1—7 分别给出 $\frac{1}{2}$ (H₂SO₄)、KOH 和 NaOH 的电导率与浓度的关系。

表 1—5 $\frac{1}{2}$ (H₂SO₄) 溶液的电导率与摩尔电导率 (18 °C)

浓度 (W%)	电导率 (S·m ⁻¹)	温度系数 α (1/°C)	摩尔电导率 (S·m ² ·mol ⁻¹)	浓度 (W%)	电导率 (S·m ⁻¹)	温度系数 α (1/°C)	摩尔电导率 (S·m ² ·mol ⁻¹)
5	20.85	0.012 1	0.019 8	85	9.80	0.035 7	0.000 317
10	39.15	0.012 8	0.0179 9	86	9.92	0.033 9	0.000 316
15	54.32	0.013 6	0.016 09	87	10.10	—	0.000 317
20	65.27	0.014 5	0.014 02	88	10.33	0.032 0	0.000 319
25	71.71	0.015 4	0.011 92	89	10.55	—	0.000 321
30	73.88	0.016 2	0.009 89	90	10.75	0.029 5	0.000 322
35	72.43	0.017 0	0.008 04	91	10.93	—	0.000 324
40	68.00	0.017 8	0.006 38	92	11.02	0.028 0	0.000 322
50	54.05	0.019 3	0.003 97	93	10.96	—	0.000 316
60	57.26	0.021 3	0.002 027	94	10.71	0.028 0	0.000 305
65	29.05	0.023 0	0.001 440	95	10.25	—	0.000 289
70	21.57	0.025 6	0.000 936	96	9.44	0.028 6	0.000 262
75	15.22	0.029 1	0.000 595	97	8.0	0.0286	0.000 220
80	11.05	0.034 9	0.000 391	99.4	0.85	0.040	0.000 023

表 1—6 KOH 溶液的电导率与摩尔电导率 (18 °C)

浓度 (W%)	电导率 (S·m ⁻¹)	温度系数 α (1/°C)	摩尔电导率 (S·m ² ·mol ⁻¹)	浓度 (W%)	电导率 (S·m ⁻¹)	温度系数 α (1/°C)	摩尔电导率 (S·m ² ·mol ⁻¹)
4.2	14.64	0.018 7	0.018 84	29.4	54.34	0.022 1	0.008 09
8.4	27.23	0.018 6	0.016 89	33.6	52.21	0.023 6	0.006 54
16.8	45.58	0.019 3	0.013 15	42	42.12	0.028 3	0.003 94
25.2	54.03	0.020 9	0.006 8				

表 1-7 NaOH 溶液的电导率与摩尔电导率(18 °C)

浓度 (W%)	电导率 (S·m ⁻¹)	摩尔电导率 (S·m ² ·mol ⁻¹)	浓度 (W%)	电导率 (S·m ⁻¹)	摩尔电导率 (S·m ² ·mol ⁻¹)
1	4.65	0.018 45	27.5	23.68	0.002 67
2	3.87	0.017 37	30	20.74	0.002 08
4	16.28	0.015 63	32.5	17.98	0.001 64
6	22.40	0.014 05	35	15.60	0.001 29
8	27.29	0.012 56	37.5	13.61	0.001 03
10	30.93	0.011 17	40	12.66	0.000 84
15	34.90	0.008 00	45	9.77	0.000 59
20	32.84	0.005 40	50	8.20	0.000 43
25	27.17	0.003 42			

2.5.2 摩尔电导率

在两个平行板电极间距为 1 m 的溶液中含有 1 mol 电解质物质时的电导称为摩尔电导,用 Λ 表示。平行板电极面积则依电解质浓度而定。溶液越稀,所需面积也就越大,而离子所带的总电荷量一定,这时电导只受电离度和离子运动速度的影响。

为了在离子所带电荷数日相同的条件下,比较各种电解质的导电能力,可使用摩尔电导率的概念,但需标明基本单元。通常用物质的化学式表示的基本单元应取最小值,例如 $\frac{1}{2}(\text{H}_2\text{SO}_4)$ 、 $\frac{1}{3}(\text{H}_3\text{PO}_4)$ 等。

若 V 是含有 1 mol 电解质溶液的体积(m³/mol),则摩尔电导率 Λ 与电导率 κ 的关系为:

$$\Lambda = \kappa V \quad (\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}) \quad (1-10)$$

设电解质的浓度为 c (mol/L),则

$$V = \frac{1}{c}$$

$$\Lambda = \frac{\kappa}{c} \quad (1-11)$$

阳离子的摩尔电导率表示为 λ_+ ; 阴离子的摩尔电导率表示为 λ_- 。

随着电解质浓度减小,摩尔电导率逐渐增大,因为弱电解质越稀,电离度越大。在强电解质中,随着溶液浓度的减小,离子间的相互作用力也减小,离子运动受阻的作用也减小。摩尔电导率随溶液浓度减小而趋于一个极限大的值 Λ_0 ,称为无限稀释时的摩尔电导率。这时电解质完全电离,离子间互相作用消失。相应的离子摩尔电导率表示为 λ_{+0} 和 λ_{-0} 。

2.6 离子的迁移数和淌度

2.6.1 离子的迁移数

电解质的电导由两种离子来提供,一部分由阳

离子的迁移,另一部分由阴离子的迁移来提供。

某一种离子迁移所输送的电量与通过溶液的总电量之比,称为迁移数,以符号 t 表示。若溶液中只有一种电解质的阴、阳离子存在,则其迁移数可分别表示为

$$t_+ = \frac{\text{阳离子输送的电量}}{\text{总电量}}$$

$$t_- = \frac{\text{阴离子输送的电量}}{\text{总电量}}$$

当溶液中只有一种电解质的情况下, $t_+ + t_- = 1$ 。若有多种离子存在,则各离子迁移数总和仍等于 1。

2.6.2 离子的淌度

离子在外电场作用下移动的速度与两极间的电压降即电势梯度(或电场力)成正比。在单位电场力作用下的离子运动速度,称为离子的淌度或绝对移动速度。用符号 u_+ 表示阳离子的淌度, u_- 表示阴离子的淌度。

离子淌度与电解质的摩尔电导具有如下关系:

$$\Lambda = \alpha(u_+ + u_-)F \quad (1-12)$$

式中 α ——电解质的电离度, $\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_0}$;

F ——法拉第常数, $96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

因为 $\lambda_+ = u_+ F$, $\lambda_- = u_- F$

所以 $\Lambda = \alpha(u_+ + u_-)F = \alpha(\lambda_+ + \lambda_-)$ (1-13)

阳离子和阴离子输送的电量分别表示为

$$Q_+ = \alpha u_+ F$$

$$Q_- = \alpha u_- F$$

根据迁移数定义可得

$$t_+ = \frac{\alpha u_+ F}{\alpha(u_+ + u_-)F} = \frac{u_+}{u_+ + u_-} = \frac{\lambda_+}{\lambda_+ + \lambda_-}$$

$$t_- = \frac{\alpha u_- F}{\alpha(u_+ + u_-)F} = \frac{u_-}{u_+ + u_-} = \frac{\lambda_-}{\lambda_+ + \lambda_-}$$