

卷之四
 卷之五
 卷之六
 卷之七
 卷之八
 卷之九
 卷之十
 卷之十一
 卷之十二
 卷之十三
 卷之十四
 卷之十五
 卷之十六
 卷之十七
 卷之十八
 卷之十九
 卷之二十
 卷之二十一
 卷之二十二
 卷之二十三
 卷之二十四
 卷之二十五
 卷之二十六
 卷之二十七
 卷之二十八
 卷之二十九
 卷之三十
 卷之三十一
 卷之三十二
 卷之三十三
 卷之三十四
 卷之三十五
 卷之三十六
 卷之三十七
 卷之三十八
 卷之三十九
 卷之四十
 卷之四十一
 卷之四十二
 卷之四十三
 卷之四十四
 卷之四十五
 卷之四十六
 卷之四十七
 卷之四十八
 卷之四十九
 卷之五十
 卷之五十一
 卷之五十二
 卷之五十三
 卷之五十四
 卷之五十五
 卷之五十六
 卷之五十七
 卷之五十八
 卷之五十九
 卷之六十
 卷之六十一
 卷之六十二
 卷之六十三
 卷之六十四
 卷之六十五
 卷之六十六
 卷之六十七
 卷之六十八
 卷之六十九
 卷之七十
 卷之七十一
 卷之七十二
 卷之七十三
 卷之七十四
 卷之七十五
 卷之七十六
 卷之七十七
 卷之七十八
 卷之七十九
 卷之八十
 卷之八十一
 卷之八十二
 卷之八十三
 卷之八十四
 卷之八十五
 卷之八十六
 卷之八十七
 卷之八十八
 卷之八十九
 卷之九十
 卷之九十一
 卷之九十二
 卷之九十三
 卷之九十四
 卷之九十五
 卷之九十六
 卷之九十七
 卷之九十八
 卷之九十九
 卷之一百

下 册

高等教育出版社

高等学校函授教材

(兼作高等教育自学用书)

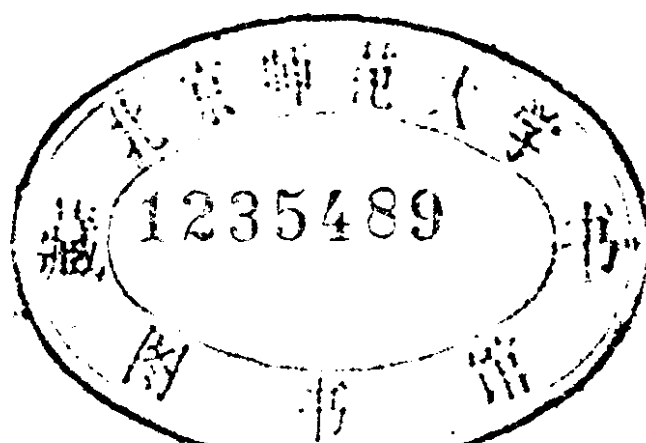
物 理 化 学

下 册

中南矿冶学院物理化学教研室

李世丰 曾庆衡 张平民 编

JY1/212/22



高等教育出版社

本书是根据教育部 1981 年审订的适用于有色冶金、钢铁冶金、金属材料、选矿及矿产地质等专业的《高等工业学校物理化学函授教学大纲(草案)》编写的。全书内容分为热力学基础,化学热力学,电化学,表面、胶体及动力学四个单元共计 14 章,分为上下两册出版。为了适应各专业的需要,书中有些内容标题上加有注号。此外,为了兼顾自学要求,另行增加了少量内容(用小字排印),读者可酌情取舍。为了便于自学,各章节都有自学要求,节末有例题,思考题,章末有小结及习题。每单元末还有阶段总结,复习参考提纲及测验作业题。

本书除作为高等学校函授教材外,兼作高等教育自学用书。

本书经审稿会议审稿,参加审稿的有北京钢铁学院(主审)程述武,罗经源,昆明工学院蒋莲芬,东北工学院刘灵清,重庆大学李昌箴等。

高等学校函授教材
(兼作高等教育自学用书)

物 理 化 学

下 册

中南矿冶学院物理化学教研室
李世丰 曾庆衡 张平民 编

*

高等教育出版社出版

新华书店北京发行所发行

北京印刷一厂印装

*

开本 850×1168 1/32 印张 10.5 字数 252,000

1984 年 2 月第 1 版 1984 年 10 月第 1 次印刷

印数 00,001—15,300

书号 13010·0978 定价 1.65 元

目 录

第九章 电解质溶液	1
§ 9-1 电解质溶液的导电机理及法拉第定律	2
§ 9-2 离子的电迁移速率和迁移数	6
§ 9-3 电解质溶液的电导	10
§ 9-4 离子独立运动定律	17
§ 9-5 电导测定的应用	21
§ 9-6 电解质溶液的离子互吸理论	25
§ 9-7 电解质的活度与活度系数	27
§ 9-8 离子强度和活度系数的极限公式	31
第九章小结	33
第九章习题	35
第十章 原电池的电动势	37
§ 10-1 原电池的电动势	37
§ 10-2 可逆电池与不可逆电池	41
§ 10-3 原电池的表示式(符号)	43
§ 10-4 原电池电动势的测定与标准电池	45
§ 10-5 可逆电池的热力学	48
§ 10-6 电动势与作用物质浓度的关系——能斯特公式	51
§ 10-7 电极电位	54
§ 10-8 标准还原电极电位	60
§ 10-9 浓差电池和液体接界电位	65
§ 10-10 电动势测定的应用	70
§ 10-11 电位-pH图	76
§ 10-12 固体电解质电池	83
第十章小结	85
第十章习题	87
第十一章 电极过程	90

§ 11-1 极化现象·····	90
§ 11-2 极化曲线·····	97
§ 11-3 浓差极化·····	99
§ 11-4 电化学极化·····	102
§ 11-5 金属的阴极沉积·····	107
§ 11-6 阳极反应·····	111
§ 11-7 金属的腐蚀与防护·····	113
第十一章小结·····	116
第十一章习题·····	117
第三单元(电化学部分)阶段总结及复习参考提纲·····	118
第三次测验作业题·····	121
第十二章 表面化学 ·····	122
§ 12-1 引言·····	122
§ 12-2 表面能·····	123
§ 12-3 表面现象的热力学基础·····	128
§ 12-4 曲面附加压力·····	131
§ 12-5 弯曲表面的特性·····	135
§ 12-6 润湿原理·····	140
§ 12-7 润湿的应用·····	146
§ 12-8 固体吸附气体·····	148
§ 12-9 吸附等温式·····	153
§ 12-10 固体在溶液中的吸附·····	161
§ 12-11 电动电位·····	166
§ 12-12 电毛细管现象·····	174
§ 12-13 交换吸附·····	178
§ 12-14 吸附的应用·····	182
§ 12-15 溶液表面的吸附·····	185
§ 12-16 表面活性物质·····	191
§ 12-17 泡沫·····	197
§ 12-18 表面活性物质的应用·····	201
§ 12-19 铺展膜与表面压·····	204
第十二章小结·····	210

第十二章习题	211
第十三章 胶体化学	213
§ 13-1 引言	213
§ 13-2 分散体系与溶胶的分类	214
§ 13-3 溶胶的制备与净化	217
§ 13-4 溶胶的通性与光学性质	218
§ 13-5 溶胶的动力性质与粘度	220
§ 13-6 溶胶的电性质与结构	226
§ 13-7 溶胶的稳定性与聚结	230
§ 13-8 高分子溶液与流变性质	233
§ 13-9 悬浊体与絮凝	238
§ 13-10 其他分散体系	242
第十三章小结	248
第十三章习题	248
第十四章 化学动力学	250
§ 14-1 引言	250
§ 14-2 反应速度的表示方法及其测定原理	252
§ 14-3 浓度对反应速度的影响	256
§ 14-4 简单反应级数的反应动力学方程式	261
§ 14-5 典型复杂反应的动力学分析	273
§ 14-6 温度对反应速度的影响	282
§ 14-7 反应速度理论的简介	291
§ 14-8 链反应	300
§ 14-9 多相反应动力学	306
§ 14-10 催化概念	314
第十四章小结	319
第十四章习题	320
第四单元(表面、胶体化学及化学动力学部分)阶段	
总结及复习参考提纲	323
第四次测验作业题	324
下册习题答案	326
参考书目	328

第九章 电解质溶液

【自学要求】

1. 理解电导率和当量电导的意义, 温度和浓度对它的影响以及电导率和当量电导的应用;
2. 了解迁移速率与迁移数的意义及其与电导的关系;
3. 了解离子独立运动定律及其应用;
4. 理解电解质溶液平均活度系数的意义, 学会用离子强度计算离子平均活度系数。

电化学是研究电能和化学能之间互相转化及在这种转化过程中出现的有关现象的科学。它与化学热力学、化学动力学、胶体化学及物质结构的关系密切, 它在物理化学中占有重要的地位。

由于生产上的需要, 促进了电化学科学的发展, 而电化学领域内的新成就又推动了生产上的飞跃变革。现时电解、电镀、电冶等电化学工业已成为国民经济中重要组成部分。例如有色金属中的铝、镁、锂、锌、铅、镍、铜及钛等都是用电化学方法进行冶炼及提纯。金属的电化学腐蚀也是重要的科学领域。化学电源随着工业、国防、空间科学技术发展的需要也在迅速地发展。

电化学研究方法如电化学分析、极谱技术等已成为工部门及科研单位常采用的研究手段。近年来, 由于电化学逐渐与其它科学相互渗透, 因而出现了新的边缘科学——生物电化学及环境电化学等新领域。

电化学的主要内容有: 电解质溶液、原电池热力学及电极过程

动力学。本章讨论电解质溶液有关问题。

§ 9-1 电解质溶液的导电机理及法拉第定律

本节要求：理解电解质溶液的导电机理和法拉第定律，并学会运用法拉第定律。

1. 导体 能导电的物质称为导体，如金属及石墨等，它们靠其原子内部的自由电子定向运动而导电，常称这种导体为第一类导体。这类导体在导电过程中自身不发生变化。当温度升高时，由于物质内部质点的热运动加剧，阻碍自由电子的定向运动，因而增大电阻，即这类导体的导电能力随温度升高而减弱。电解质溶液或熔融电解质借内部带电离子的迁移而导电，这种导体称为第二类导体。当温度升高时，由于溶液的粘度降低、离子水化作用减弱等原因，减少了离子运动的阻力，所以这类导体的导电能力随温度升高而增强。

2. 电解质溶液的导电机理 将两片金属板(如铂片)分开插入电解质溶液(例如 HCl 的水溶液)中，并接上直流电源，与电源正极相连的金属板称为正极，与电源负极连接的金属板称为负极，如图 9.1 所示。当接通电源时(按习惯规定，电流的方向与带负电的电子流动方向恰恰相反)，在电场作用下，溶液中的正离子(H^+)向负极迁移，负离子(Cl^-)向正极迁移。这些离子的定向运动就使得电流通过电解质溶液。

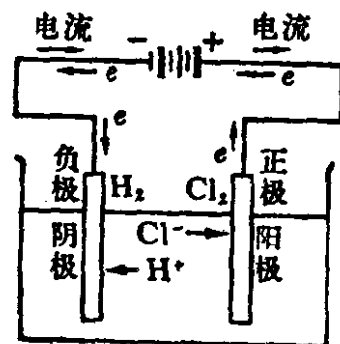


图 9.1 电解质溶液导电机理示意图

当外加电压达到足够大的数值时，两极将分别吸引其附近溶液中的异性离子，并分别在两电极与溶液接触的界面上发生氧化及还原反应(物质变化的当量数相同)，例如在负极附近的 H^+ 会

与极上的电子作用发生还原反应,放出氢气,即 $2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2 \uparrow$, 而在正极附近的 Cl^- 将其所带的电子交给正极,按 $2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 \uparrow + 2e$ 析出氯气。这种分别在两极与溶液接触的界面上发生的氧化还原反应,就好像是正极接受来自溶液的电子而向外路输出,负极将使外路来的电子进入溶液,从而使电流通过电极与溶液界面,并通过外电路形成闭合回路。

目前对于电极的命名,尚未统一,本书将按下面规定命名电极的名称。

(1) 在电池中(原电池或电解池),将电位较高的一极称为正极,电位较低的一极称为负极;

(2) 在电池中,将进行氧化反应的电极称为阳极,进行还原反应的电极称为阴极。

根据以上规定,对于电解池而言,正极发生氧化反应,故又称为阳极,负极发生还原反应,故又称为阴极,如图 9.1 所示。对于原电池而言,正极进行还原反应故为阴极,负极进行氧化反应故为阳极。为了避免混乱,我们在原电池中只称正、负极,而不叫阴、阳极。

3. 法拉第定律 法拉第(Faraday)通过大量实验总结出两条电解定律如下:

法拉第第一定律:电解时,在两相界面上发生化学变化的物质的量与所通过的电量成正比;

法拉第第二定律:相同的电量通过不同的电解质溶液时,在各电极上析出的物质的当量数相等,即发生变化的物质的量与它们的化学当量成正比。

从实验得知,在电极上析出 1 克当量(用符号 equiv 表示)物质,所需的电量为 96484.6 库仑(C),这个电量在电化学中称为 1 法拉第(用 F 表示)。

这个电量相当于 1 摩尔电子所具有的电量。因为根据阿伏加德罗常数 $\tilde{N}$ 和电子电荷 e ，可以计算 1 mol 电子所具有的电量 F (称为法拉第常数)：

$$F=\tilde{N}e \tag{9-1}$$

即
$$F=6.022\times 10^{23}\text{ mol}^{-1}\times 1.6022\times 10^{-19}\text{ C}$$
$$=96484.6\text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$$

所以，每当有 $1F$ 电量通过任何电池时，每个电极上就会有 1 克当量物质发生化学变化。价数改变为 n 的物质, 1mol 有 n 克当量, 故在电解时 1 mol 物质发生变化所需的电量 Q 为

$$Q=nF$$

可见 n 应是电极上有 1mol 物质电解时所需电子的摩尔数。

通过一库仑电量能在电极上析出的物质克数称为电化当量, 即

$$\text{电化当量}=\frac{\text{克当量}}{96484.6}\approx\frac{\text{克当量}}{96500} \tag{9-2}$$

96484.6 C 常近似地写作 96500 C。某些元素的电化当量列于表 9-1 中。

表 9-1 某些元素的电化当量

元素	价数	$10^3\text{g}\cdot\text{C}^{-1}$	$\text{g}\cdot\text{A}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$	元素	价数	$10^3\text{g}\cdot\text{C}^{-1}$	$\text{g}\cdot\text{A}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$
银	1	1.11798	4.02473	钴	2	0.30540	1.09942
金	3	0.68047	2.44971	铜	2	0.32390	1.18548
锌	2	0.33881	1.21971	氢	1	0.01045	0.3762
镍	2	0.30419	1.09507	氧	2	0.08291	0.29848

法拉第定律是自然科学中最准确的定律之一，它不仅适用于水溶液、熔融电解质，而且还可以用于固体电解质。

4. 电流效率 法拉第定律指出，在电解过程中，通过电解质溶液的电量与在电极上析出的物质质量是严格相当的。但是在电解

生产实践中所得到的产物总是比理论值要低, 其原因是多方面的。现在常将电解时实际析出的物质质量与按法拉第定律计算理论析出量值的比(用百分数表示), 称为电流效率, 用 η 表示,

$$\eta = \frac{\text{实际析出量}}{\text{理论析出量}} \times 100\% \quad (9-3)$$

例 1 某电解食盐水车间, 每个电解槽通过电流为 10000 A, 试计算理论上每槽每天能生产氯、氢和 NaOH 各多少公斤? 如电流效率为 97%, 问每天实际产量各是多少?

解: 每槽每天通过的电量为:

$$10000 \times 60 \times 60 \times 24 = 864000000 \text{ C}$$

$$\text{相当于法拉第数} \quad \frac{864000000}{96484.6} = 8954.80 \text{ F}$$

$$\text{理论上氯的产量: } 35.453 \times 8954.80 = 317474.41 \text{ g} \approx 317.47 \text{ kg}$$

$$\text{氢的产量: } 1.0079 \times 8954.80 = 9025.54 \text{ g} \approx 9.03 \text{ kg}$$

$$\text{NaOH 的产量: } 40 \times 8954.80 = 358192 \text{ g} \approx 358.19 \text{ kg}$$

$$\text{氯实际产量 } 317.47 \times 0.97 = 307.95 \text{ kg}$$

$$\text{氢实际产量 } 9.03 \times 0.97 = 8.759 \text{ kg}$$

$$\text{NaOH 实际产量 } 358.19 \times 0.97 = 347.44 \text{ kg}$$

例 2 镀镍槽以 600 A 的电流通 1.7 小时, 在表面积为 60000 cm^2 的零件上, 镀上金属镍层厚为 20 μm , 已知镍的密度为 8.9 $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 试计算实际镀镍量、理论镀镍量以及电流效率?

$$\text{解: 实际镀镍量: } 60000 \times 2 \times 10^{-3} \times 8.9 = 1068 \text{ g} = 1.068 \text{ kg}$$

$$\text{电解槽通过的电量: } 600 \times 1.7 = 1020 \text{ A} \cdot \text{h}$$

$$\text{由表 9-1 知镍的电化当量为 } 1.09507 \text{ g} \cdot \text{A}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$$

$$\text{理论镀镍量: } 1.09507 \times 1020 = 1116.97 \text{ g} \approx 1.117 \text{ kg}$$

$$\eta = \frac{1.608}{1.117} \times 100\% = 95.6\%$$

• 思考题 •

1. 试以原电池为例, 说明电解质溶液的导电机理。
2. 什么叫做电化学当量, 它与化学当量有何关系, 并指出表 9-1 中的数据是怎样计算出来的? 它有什么用处?

§ 9-2 离子的电迁移速率和迁移数 [色, 钢, 材]

本节要求: 理解离子的迁移速率与迁移数的概念; 了解它们之间的关系; 还需理解迁移数与各电极区电解质的当量数变化的关系。

1. **离子淌度** 通过溶液的电流的大小应与离子运动速度成正比, 离子运动速度则与两极间的电位差成正比, 而与两极间的距离成反比。故

$$v_+ = u_+ \frac{dE}{dl}; \quad v_- = u_- \frac{dE}{dl} \quad (9-4)$$

式中 v_+ 、 v_- 分别表示正、负离子迁移速率。 $\frac{dE}{dl}$ 表示单位距离的电位差, 称电位梯度。 u_+ 、 u_- 为比例常数, 表示当电位梯度 (dE/dl) 等于 $1 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$ 时, 正、负离子的运动速度, 称为离子的绝对迁移速率, 又称离子淌度, 其单位为 $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。有了离子淌度概念, 就不必考虑两极间的电位差和极间距离对离子运动速度的影响。因为已经指定电位梯度为 1。这样对于讨论问题会带来很多方便。

离子淌度的大小与离子的水化强弱有关。易于水化的离子迁移较慢, 即淌度较小, 因而在一定时间内到达电极放电的量较小, 即导电能力较弱。表 9-2 列举某些正、负离子在 25°C 时离子淌度值。由表列数值可以看出, H^+ 及 OH^- 的离子淌度特别大, 其余离子的淌度都较小 (即这些离子在电解时移动缓慢)。故在电解时常用浓溶液, 因为浓溶液的扩散作用加速离子的移动速度, 从而可以强化过程。

表 9-2 25°C时水溶液中各种离子的淌度

正离子	$u_+/(10^{-4}\text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1})$	负离子	$u_-/(10^{-4}\text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1})$
H^+	36.20	OH^-	20.50
Li^+	3.88	Cl^-	7.91
Na^+	5.20	Br^-	8.12
K^+	7.62	I^-	7.96
NH_4^+	7.60	NO_3^-	7.40
Ag^+	6.42	HCO_3^-	4.61
Mg^{2+}	5.50	$\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$	4.24
Ca^{2+}	6.16	$\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2^-$	4.11
Sr^{2+}	6.16	ClO_4^-	7.05
Ba^{2+}	6.59	SO_4^{2-}	8.27
La^{3+}	7.21	$\text{Fe}(\text{CN})_4^{3-}$	11.40
Tl^+	7.74	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	10.40

2. 离子的电迁移现象 电解质溶液之所以能导电,是由于外电场作用下,正、负离子分别向阴极及阳极迁移的结果,由于离子迁移速度不同,故在两极附近的溶液浓度有所变化,现在用图 9.2 说明如下:

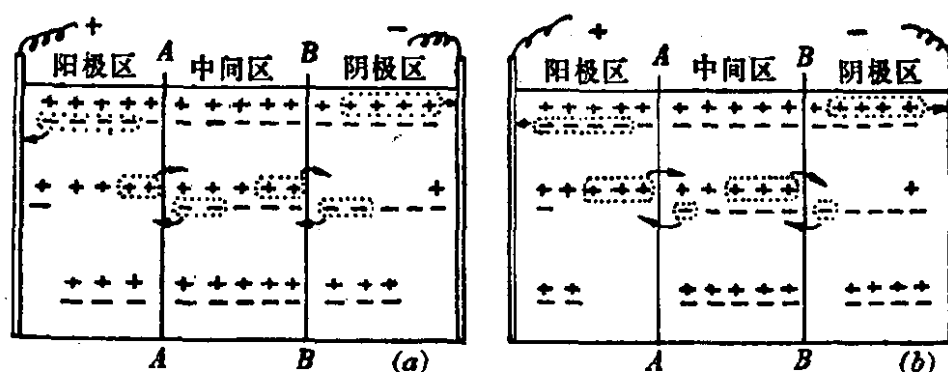


图 9.2 (a) 当正、负离子迁移速率相等时,各区域中电解质当量数的变化;
(b) 当正离子迁移速率为负离子的三倍时,各区域中电解质当量数的变化

设在两个惰性电极(本身不起化学变化)之间有假想的两个平面 AA、BB, 将电解质溶液分成三个区域, 即阳极区、中间区及阴极区。没有通入电流前, 各区内有 5 克当量的正离子及负离子(分别

用“+”、“-”表示正、负离子的克当量数,如图 9.2 的上部所示)。当有 $4F$ 电量通入电解池之后,则有 4 克当量的正离子移向阴极并在其上获得电子而沉积下来。同样有 4 克当量的负离子移向阳极,并在其上丢掉电子而析出。如果正、负离子迁移速率相等,同时在电解质溶液中与电流方向垂直的任一截面上通过的电量必然相等,所以在 AA (或 BB)面所通过的电量也应是 $4F$,即有 2 克当量的正离子和 2 克当量的负离子通过 AA (或 BB)截面,就是说在正、负离子迁移速率相等的情况下,电解质溶液中的导电任务由正、负离子均匀分担(如图 9.2(a)的中部所示)。离子迁移的结果,使得阳极区和阴极区的溶液中各含 3 克当量的电解质(即正、负离子各为 3 克当量),只是中间区所含电解质的克当量数仍然不变(如图 9.2(a)的下部所示)。

如果正离子的迁移速率为负离子的三倍,则 AA 平面(或 BB 平面)上分别有 3 克当量的正离子和 1 克当量的负离子通过(如图 9.2(b)的中部所示)。通电后离子迁移的总结果是,中间区所含的电解质克当量数仍然不变,而阳极区减少了 3 克当量的电解质,阴极区减少了 1 克当量的电解质(如图 9.2(b)的下部所示)。

综上所述可以得出:

$$\frac{\text{阳极区减少的克当量数}}{\text{阴极区减少的克当量数}} = \frac{\text{正离子所传递的电量}(Q_+)}{\text{负离子所传递的电量}(Q_-)} \quad (9-5)$$

如果正、负离子的价数相同,则

$$\frac{\text{阳极区减少的克当量数}}{\text{阴极区减少的克当量数}} = \frac{\text{正离子的迁移速率}(v_+)}{\text{负离子的迁移速率}(v_-)} \quad (9-6)$$

如果电极本身参加电化学反应,则阳极区及阴极区的电解质当量数的变化情况就要复杂得多。

3. 离子迁移数 前已述及,由于正、负离子的迁移速率不同,所以它们传递电量也不相同,为了表示各种离子传递电量的比例关系,提出了离子迁移数的概念。所谓离子迁移数是指每种离子

所传递电量的分数, 即它所传递的电量对正、负离子所传递的总电量之比。离子迁移数常用 t 表示。对于只含正、负离子各为一种的电解质溶液而言, 正离子的迁移数

$$\left. \begin{aligned} t_+ &= \frac{\text{正离子传递的电量}}{\text{正、负离子传递的总电量}} = \frac{Q_+}{Q_+ + Q_-} \\ \text{负离子的迁移数} \quad t_- &= \frac{\text{负离子传递的电量}}{\text{正、负离子传递的总电量}} = \frac{Q_-}{Q_+ + Q_-} \end{aligned} \right\} \quad (9-7)$$

迁移数也可说是迁移速率分数, 即该离子的迁移速率对正、负离子的总迁移速率之比。由式(9-6)及(9-7)可以得出:

$$\left. \begin{aligned} t_+ &= \frac{Q_+}{Q_+ + Q_-} = \frac{v_+}{v_+ + v_-} \\ t_- &= \frac{Q_-}{Q_+ + Q_-} = \frac{v_-}{v_+ + v_-} \end{aligned} \right\} \quad (9-8)$$

结合式(9-4), 则

$$\frac{Q_+}{Q_-} = \frac{t_+}{t_-} = \frac{v_+}{v_-} = \frac{u_+}{u_-} \quad (9-9)$$

当然, 正离子迁移数与负离子迁移数之和等于 1。如果溶液为多种离子, 各有其迁移数, 其总和仍应等于 1。

表 9-3 某些正离子的迁移数 (25°C)

电解质	溶液浓度 / N				
	0.01	0.02	0.05	0.10	0.20
HCl	0.825	0.827	0.829	0.831	0.834
LiCl	0.329	0.326	0.321	0.317	0.311
NH ₄ Cl	0.491	0.491	0.491	0.491	0.491
AgNO ₃	0.465	0.465	0.466	0.468	
CaCl ₂	0.426	0.422	0.414	0.406	0.395
NaCl	0.392	0.390	0.388	0.385	0.382
Na ₂ SO ₄	0.385	0.384	0.383	0.383	0.383
KCl	0.490	0.490	0.490	0.490	0.489
KNO ₃	0.508	0.509	0.509	0.510	0.512
KI	0.488	0.488	0.488	0.488	0.489

电解质溶液中正、负离子的迁移数随溶液的浓度及温度而变,现将某些电解质在 25°C 及不同浓度下的正离子迁移数的实测值列于表 9-3 中。

从表列数据可以看出,同一离子在不同的电解质中,其迁移数不同。迁移数可由实验测定,详细测量方法可参阅电化学专著。

• 思考题 •

1. 如果图 9.2 中正、负离子的迁移速率为 $v_+ = 2v_-$, 试指出各区中电解质当量数的变化。
2. 离子迁移数与离子迁移速率及淌度有何异同?

§ 9-3 电解质溶液的电导

本节要求: 理解电导率的概念、影响因素及测定方法; 理解当量电导的含义、影响因素以及它与电导率的关系。

1. 电导率 电解质溶液的电阻(R)同金属导体一样, 与其长度(l)成正比, 与垂直于离子迁移方向的截面积(A)成反比, 即

$$R = \rho \frac{l}{A} \quad (9-10)$$

其中 ρ 为比例常数, 称为电阻率(过去也称比电阻), 即相距单位长度(如 1 cm)的单位横截面积(如 1 cm^2)的两电极间溶液的电阻。对于电解质溶液, 常用电导(G)及电导率(κ)(过去也称比电导)来量度溶液的导电能力。所谓溶液的电导率是指其电阻率的倒数, 即

$$\left. \begin{aligned} \kappa &= \frac{1}{\rho} = \frac{1}{R} \cdot \frac{l}{A} = G \frac{l}{A} \\ \text{或} \quad G &= \kappa \cdot \frac{A}{l} \end{aligned} \right\} \quad (9-11)$$

电导率表示相距单位长度(如 1 cm)的单位横截面积(如 1 cm^2)的

两电极间溶液的电导。电导的单位是 Ω^{-1} 或 S(西门子); 电导率的单位是 $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 或 $\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。在国际单位制(SI)中, 电导率定义为电极面积为 1 m^2 , 电极间距离为 1 m 时溶液的电导, 其单位为 $\Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ 或 $\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$ 。

2. 电导的测定 常利用惠斯通(Wheatstone)电桥测定溶液的电阻, 再换算出溶液的电导或电导率。将待测电解质溶液装入电导池 M 中, 其连线如图 9.3 所示。测量原理及方法与测金属导体的电阻相同。为了避免电极上发生反应(即避免溶液的浓度及电极的性质发生变化), 测量时常使用频率约为 $1000 \sim 3000 \text{ Hz}$ 的交流电, 同时将检流计改用耳机或荧光屏。为了补偿电导池电容的影响, 需在桥的另一臂可变电阻 R_2 上并联一可变电容 K 。电极常用镀铂黑的铂, 其面积 A 及极间距离 l 应力求稳定, 这样 l/A 比值对该电导池而言, 是一固定值, 称为电导池常数。当电桥平衡时, 则

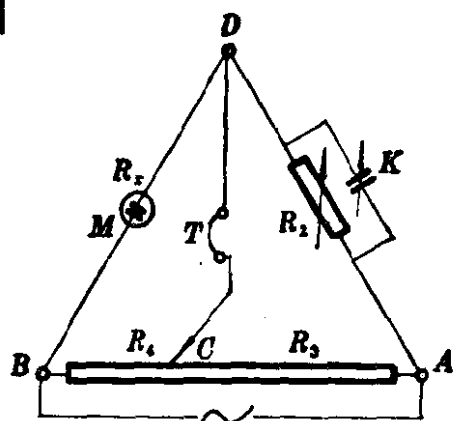


图 9.3 测定电解质溶液的电阻装置示意图

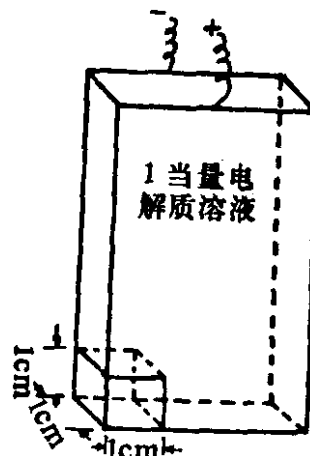


图 9.4 当量电导示意图

$$\frac{R_2}{R_x} = \frac{R_3}{R_4}$$

待测电解质溶液的电导可按下式计算:

$$G = \frac{1}{R_x} = \frac{R_3}{R_2 \cdot R_4}$$

待测溶液的电导率按下式计算:

$$\kappa = G \left(\frac{l}{A} \right) = \frac{1}{R_x} \left(\frac{l}{A} \right) \quad (9-12)$$