

一些酸、碱、盐的电离度,如表 1-1-1 所列。必须注意,电离度的大小与许多因素有关,它首先取决于电解质和溶剂的本性,此外,与溶液的浓度、温度等也有关系。根据电离度数值的大小,可以衡量各种弱电解质的电离程度。强电解质在水中是全部电离的,不存在电离平衡。它们的电离度似乎应当等于 100%,但事实并不如此,由实验测得的强电解质的电离度小于 100%,这是因为离子是带电荷的粒子,它们受着互相牵制的作用,也就是说溶液中的离子并不是完全自由的,所以由实验测得的强电解质的电离度,或多或少反映在溶液中离子之间牵制作用的程度。为了区别于真正的电离度,由实验测得的强电解质的电离度叫做表观电离度。

表 1-1-1 18℃ 时一些酸、碱、盐在 0.1mol 溶液中的电离度

电解质	分子式	电离度/%	电解质	分子式	电离度/%	电解质	分子式	电离度/%
盐酸	HCl	92	氢氰酸	HCN	0.01	氯化钠	NaCl	84
氢溴酸	HBr	93	硼酸	H ₃ BO ₃ ^②	0.01	氯化锌	ZnCl ₂ ^①	73
氢碘酸	HI	95	氢氧化铵	NH ₄ OH	1.3	硝酸钾	KNO ₃	83
硝酸	HNO ₃	92	氢氧化钾	KOH	89	硝酸银	AgNO ₃	81
硫酸	H ₂ SO ₄ ^①	58	氢氧化钠	NaOH	84	醋酸钠	CH ₃ COONa	79
醋酸	CH ₃ COOH	1.3	氯化钾	KCl	86	硫酸锌	ZnSO ₄ ^①	40
碳酸	H ₂ CO ₃ ^①	0.17	氯化铵	NH ₄ Cl	85	硫酸铜	CuSO ₄ ^①	40
氢硫酸	H ₂ S ^①	0.07						

① 溶液的浓度为 0.05mol;
② 溶液的浓度为 0.033mol

三、电离平衡常数

因为弱电解质的电离是可逆的,所以弱电解质在水溶液中的电离,最后必然达到平衡状态。弱电解质溶于水达到电离平衡时,已电离的离子浓度的乘积与未电离的分子浓度的比值,叫做电离平衡常数,用符号 K 表示。以醋酸为例,当其达到电离平衡时,反应式如下:



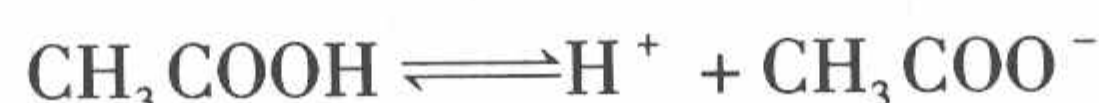
其电离平衡常数为

$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

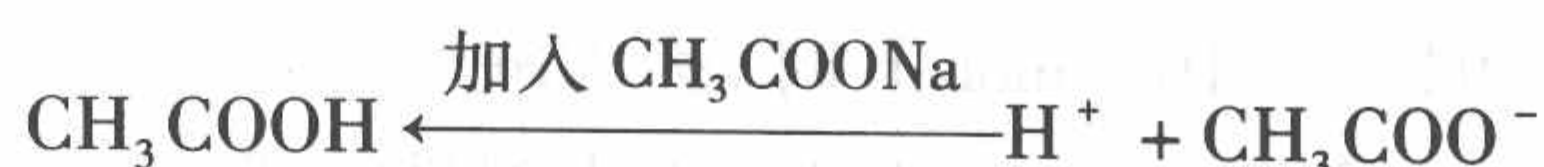
式中 $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ 、 $[\text{H}^+]$ 表示 CH_3COO^- 和 H^+ 离子的浓度, $[\text{CH}_3\text{COOH}]$ 表示醋酸分子的浓度。由上式可知, K 值越大,离子的浓度越大,也就是电解质电离得越多。强电解质在水中是完全电离的,不存在电离平衡,所以没有电离平衡常数。

四、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,使弱电解质的电离度降低的现象,叫做同离子效应。例如,在弱电解质醋酸溶液中,加入一些强电解质(醋酸钠, CH_3COONa),醋酸的电离平衡为



因 CH_3COO^- 离子浓度的增加,上述电离平衡即被破坏,而向生成 CH_3COOH 分子的方向移动,即反应向反应方程式的左方进行

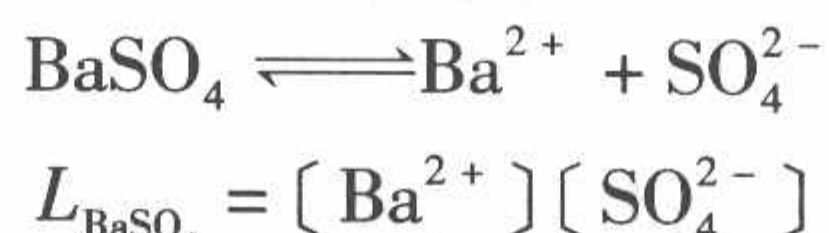


直到重新建立新的平衡为止,其结果使醋酸的电离度降低。

利用同离子效应可以使电离平衡向所需要的方向进行,在电镀中广泛应用这一原理来控制某些离子的浓度,例如在镀镍溶液中为了维持一定的 pH 值,可在溶液中加入硼酸来控制 H^+ 离子的浓度。同离子效应在电镀溶液分析方面也得到广泛应用,缓冲溶液的制备就是具体例子。

第二节 溶度积

强电解质的固体与其饱和溶液间的平衡,称为多相平衡(或不均匀系平衡)。如果把固态 BaSO_4 投入水中,束缚在固体中的 Ba^{2+} 和 SO_4^{2-} 会不断地从固相表面溶入水中,而溶解下来的 Ba^{2+} 及 SO_4^{2-} 也会不断地从液相中固体表面而结晶析出。当溶解及结晶速度相等时,溶液便成为 BaSO_4 的饱和溶液。在一定温度下,难溶物质的溶液达到饱和状态时,各离子浓度的乘积,叫做该物质在该温度时的溶度积,此乘积是一个常数,又叫做溶度积常数(见附录),用符号 L 表示。例如:在 BaSO_4 的饱和溶液中,达到溶解平衡时



式中: $[\text{Ba}^{2+}]$ 为溶液中 Ba^{2+} 离子的浓度 ($\text{mol}(\text{离子})/\text{L}$); $[\text{SO}_4^{2-}]$ 为溶液中 SO_4^{2-} 离子的浓度 ($\text{mol}(\text{离子})/\text{L}$)。

如果上述方程式中各离子的系数不等于 1,则在溶度积的式子中,应该把系数作为离子浓度的指数。



在一定温度下,溶度积常数值的大小,表示在该温度下某难溶物质溶解度的大小。 L 大,溶解度也大。

根据溶度积判断沉积的生成和溶解的规则,叫做溶度积规则。其规则是,在难溶电解质 MA 的溶液中



$[\text{M}^+][\text{A}^-] > L_{\text{MA}}$ 时,溶液达到饱和状态,有固体沉积出来;

$[\text{M}^+][\text{A}^-] = L_{\text{MA}}$ 时,溶液达到饱和状态;

$[\text{M}^+][\text{A}^-] < L_{\text{MA}}$ 时,溶液尚未饱和。

在镀铬溶液中加入 BaCO_3 ,使过多的 SO_4^{2-} 离子和 Ba^{2+} 离子的浓度乘积超过 L_{BaSO_4} ,生成 BaSO_4 沉淀出来,就是利用了这个溶度积规则。

第三节 pH 值与缓冲溶液

一、pH 值

根据平衡常数的概念,在温度一定时,任何水溶液中,不论 H^+ 和 OH^- 浓度怎样改变,两者的乘积必为常数,即等于 K_w 值

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-7} \times 10^{-7} = 10^{-14}$$

当 $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{mol/L}$ 时,称为中性溶液;

当 $[H^+] > 10^{-7} \text{ mol/L}$ 或 $[OH^-] < 10^{-7} \text{ mol/L}$ 时,称为酸性溶液;

当 $[H^+] < 10^{-7} \text{ mol/L}$ 或 $[OH^-] > 10^{-7} \text{ mol/L}$ 时,称为碱性溶液。

显然,无论在酸性或碱性溶液中必然同时存在 H^+ 和 OH^- 。酸性或碱性不过是指 $[H^+]$ 和 $[OH^-]$ 相对大小不同而已。用氢离子的实际浓度表示溶液的酸、碱性极不方便,通常用氢离子浓度的负对数来表示。这个负对数叫做 pH 值:

$$pH = -\lg[H^+]$$

pH 值和溶液的酸、碱性之间的关系如表 1-1-2 所列。pH 值与酸和碱的浓度关系,如表 1-1-3 所列。

表 1-1-2 pH 值和酸、碱性之间的关系

$[H^+]$	1.0	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}	10^{-7}	10^{-8}	10^{-9}	10^{-10}	10^{-11}	10^{-12}	10^{-13}	10^{-14}	$[H^+]$
$[OH^-]$	10^{-14}	10^{-13}	10^{-12}	10^{-11}	10^{-10}	10^{-9}	10^{-8}	10^{-7}	10^{-6}	10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}	1.0	$[OH^-]$
← 酸性增强								中性 溶液	碱性增强 →							
pH	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	pH

表 1-1-3 pH 值与酸和碱的浓度关系

pH	酸或碱的摩尔浓度/mol	浓度/% (质量分数)
0	酸	①硫酸 4.95 盐酸 3.64
1		0.495 0.364
2		0.0495 0.0364
3		0.00495 0.00364
4		0.000495 0.000364
5		0.0000495 0.0000364
6	0.00000495 0.00000364	
7	中 性	
8	碱	氢氧化钠 0.000004
9		0.00004
10		0.0004
11		0.004
12		0.04
13		0.4
14		4.0

①硫酸的摩尔浓度为 0.5 mol

二、缓冲溶液

在弱酸中加入它的盐以后,不仅降低了弱酸的电离度和溶液中 H^+ 的浓度,同时这种混合溶液还具有抵抗 H^+ 浓度改变的能力使溶液的 pH 基本保持不变。弱碱和它的盐的混合溶液也有同样情况。这种溶液叫做缓冲溶液。例如硼酸和硼酸钠、柠檬酸和柠檬酸钠、醋酸和醋酸钠或氢氧化铵和氯化铵溶液都是缓冲溶液。能起缓冲作用的物质叫做缓冲剂。缓冲剂在电镀工业中得到广泛的应用,如酸性镀镍溶液中加入硼酸就是典型的例子。

任何缓冲溶液的缓冲作用都有一定的限度,如加入的酸和碱的量超过一定范围时,缓冲作用就

会消失。

25℃时各种不同 pH 的缓冲溶液,如表 1-1-4 所列。

表 1-1-4 25℃时各种不同 pH 值的缓冲溶液

A		B		C		D		E	
pH	<i>x</i>	pH	<i>x</i>	pH	<i>x</i>	pH	<i>x</i>	pH	<i>x</i>
1.00	67.0	2.20	49.5	4.10	1.3	5.80	3.6	7.00	46.6
1.10	52.8	2.30	45.8	4.20	3.0	5.90	4.6	7.10	45.7
1.20	42.5	2.40	42.2	4.30	4.7	6.00	5.6	7.20	44.7
1.30	33.6	2.50	38.8	4.40	6.6	6.10	6.8	7.30	43.4
1.40	26.6	2.60	35.4	4.50	8.7	6.20	8.1	7.40	42.0
1.50	20.7	2.70	32.1	4.60	11.1	6.30	9.7	7.50	40.3
1.60	16.2	2.80	28.9	4.70	13.6	6.40	11.6	7.60	38.5
1.70	13.0	2.90	25.7	4.80	16.5	6.50	13.9	7.70	36.6
1.80	10.2	3.00	22.3	4.90	19.4	6.60	16.4	7.80	34.5
1.90	8.1	3.10	18.8	5.00	22.6	6.70	19.3	7.90	32.0
2.00	6.5	3.20	15.7	5.10	25.5	6.80	22.4	8.00	29.2
2.10	5.1	3.30	12.9	5.20	28.8	6.90	25.9	8.10	26.2
2.20	3.9	3.40	10.4	5.30	31.6	7.00	29.1	8.20	22.9
		3.50	8.2	5.40	34.1	7.10	32.1	8.30	19.9
		3.60	6.3	5.50	36.6	7.20	34.7	8.40	17.2
		3.70	4.5	5.60	38.8	7.30	37.0	8.50	14.7
		3.80	2.9	5.70	40.6	7.40	39.1	8.60	12.2
		3.90	1.4	5.80	42.3	7.50	41.1	8.70	10.3
		4.00	0.1	5.90	43.7	7.60	42.8	8.80	8.5
						7.70	44.2	8.90	7.0
						7.80	45.3	9.00	5.7
						7.90	46.1		
						8.00	46.7		
8.00	20.5	9.20	0.9	9.60	5.0	10.90	3.3	12.00	6.0
8.10	19.7	9.30	3.6	9.70	6.2	11.00	4.1	12.10	8.0
8.20	18.8	9.40	6.2	9.80	7.6	11.10	5.1	12.20	10.2
8.30	17.7	9.50	8.8	9.90	9.1	11.20	6.3	12.30	12.8
8.40	16.6	9.60	11.1	10.00	10.7	11.30	7.6	12.40	16.2
8.50	15.2	9.70	13.1	10.10	12.2	11.40	9.1	12.50	20.4
8.60	13.5	9.80	15.0	10.20	13.8	11.50	11.1	12.60	25.6
8.70	11.6	9.90	16.7	10.30	15.2	11.60	13.5	12.70	32.2
8.80	9.6	10.00	18.3	10.40	16.5	11.70	16.2	12.80	41.2
8.90	7.1	10.10	19.5	10.50	17.8	11.80	19.4	12.90	53.0
9.00	4.6	10.20	20.5	10.60	19.1	11.90	23.0	13.00	66.0
9.10	2.0	10.30	21.3	10.70	20.2	12.00	26.9		
		10.40	22.1	10.80	21.2				
		10.50	22.7	10.90	22.0				
		10.60	23.3	11.00	22.7				
		10.70	23.8						
		10.80	24.25						

(续)

<i>F</i>		<i>G</i>		<i>H</i>		<i>I</i>		<i>J</i>	
pH	<i>x</i>	pH	<i>x</i>	pH	<i>x</i>	pH	<i>x</i>	pH	<i>x</i>
注: <i>A</i> : 25mL 0.2molKCl + <i>x</i> mL 0.2molHCl;					<i>F</i> : 50mL 0.025mol 硼砂 + <i>x</i> mL 0.1molHCl;				
<i>B</i> : 50mL 0.1mol 苯二甲酸氢钾 + <i>x</i> mL 0.1molHCl;					<i>G</i> : 50mL 0.025mol 硼砂 + <i>x</i> mL 0.1molNaOH;				
<i>C</i> : 50mL 0.1mol 苯二甲酸氢钾 + <i>x</i> mL 0.1molNaOH;					<i>H</i> : 50mL 0.05mol 碳酸氢钠 + <i>x</i> mL 0.1molNaOH;				
<i>D</i> : 50mL 0.1mol 磷酸二氢钾 + <i>x</i> mL 0.1molNaOH;					<i>I</i> : 50mL 0.05mol 磷酸氢二钠 + <i>x</i> mL 0.1molNaOH;				
<i>E</i> : 50mL 0.1mol 硼砂(四硼酸钠) + <i>x</i> mL 0.1molHCl;					<i>J</i> : 25mL 0.2molKCl + <i>x</i> mL 0.2molNaOH				

第二章 电化学基本概念

电化学是研究化学现象和电现象之间关系的科学,或者说是研究化学能与电能之间相互转换关系的科学。它所研究的对象包括:第一类导体、第二类导体、两类导体的界面性质以及界面上所发生的一切变化。

第一节 两类导体

能导电的物质称为导体。根据传导电流的电荷载体(载流子)的不同,可以将导体分为两类:第一类导体和第二类导体。

一、第一类导体

由电子来传导电流的导体称为第一类导体或电子导体。属于这类导体的物质有金属、合金、石墨、碳以及某些金属的氧化物(如 PbO_2 、 Fe_3O_4)和碳化物(如 WC)等。电镀生产中经常用到的各种导线、汇流排、导电棒以及各种阳极板等,都是用第一类导体制作的。

上述金属、石墨等各种物质虽都能导电,但由它们制成的各种物体的导电能力却各不相同,这是因为它们的电阻(即阻滞电流的能力)不同,物体的电阻愈大,其导电能力愈差。实践表明,物体的电阻与它们的几何形状密切相关:电阻与物体的长度成正比,与物体的横截面积成反比,即

$$R = \rho \frac{l}{A}$$

式中: R 为物体的电阻(Ω); l 为物体的长度(cm); A 为物体的横截面积(cm^2); ρ 是个系数,称为电阻率。它代表长 1cm、截面积为 1cm^2 这样一段物体的电阻($\Omega \cdot \text{cm}$)。

利用电阻率 ρ 的大小来比较各种物体的导电能力,比利用电阻 R 更为方便,因为这时不再需要考虑物体几何形状的影响。

第一类导体的电阻率如表 1-2-1 所列。

表 1-2-1 第一类导体的电阻率(18°C)

导体材料	电阻率/ $\Omega \cdot \text{cm}$	温度系数(平均值)	导体材料	电阻率/ $\Omega \cdot \text{cm}$	温度系数(平均值)
银(99.9%)	1.65×10^{-6}	3.77×10^{-3}	镉	7.54×10^{-6}	4.19×10^{-3}
铜(控制的)	1.78×10^{-6}	4.45×10^{-3}	纯铁	1×10^{-5}	4.5×10^{-3}
金	2.42×10^{-6}	3.7×10^{-3}	铂	1.1×10^{-5}	2.47×10^{-3}
铝(99%)	2.94×10^{-6}	4.23×10^{-3}	锡(拉制的)	1.13×10^{-5}	4.4×10^{-3}
青铜	$(2.1 \sim 4) \times 10^{-6}$	4×10^{-3}	碳素钢	$(1.1 \sim 1.5) \times 10^{-5}$	5.2×10^{-3}
黄铜	$(6 \sim 9) \times 10^{-6}$	1×10^{-3}	灰铸铁	$(1.39 \sim 1.88) \times 10^{-5}$	5.8×10^{-3}
铯	6×10^{-6}		铅(轧制的)	2.08×10^{-5}	4×10^{-3}
锌	6.1×10^{-6}	3.9×10^{-3}	汞	9.56×10^{-5}	7.2×10^{-4}
钴	6.24×10^{-6}	6.58×10^{-3}	碳	5×10^{-3}	
镍(97%)	6.9×10^{-6}	6.21×10^{-3}			

电阻率的数值随温度的升高而增大。温度对第一类导体电阻率的影响可用下式表示：

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

式中： ρ_t 为任一温度下导体的电阻率； ρ_{18} 为 18°C 时导体的电阻率； α 为温度系数； t 为导体所处的温度。

为了避免和减少导电过程中导体的升温现象，一般要使用电阻率小的如银、铜、铝等作为导体，在使用时必须要有足够大的导电截面，同时不宜过长，可以根据经验公式进行合理设计。两导体的连接必须紧固，接触面要保持清洁。

二、第二类导体

依靠离子的定向移动来传导电流的导体称为第二类导体或离子导体。电解质溶液、熔融电解质和固体电解质，都属于第二类导体。电解质溶液是最常见的第二类导体，电镀生产中的除油溶液、浸蚀溶液以及各类电解液等，都属于这类导体。

第二类导体的导电能力一般比第一类导体小得多。某些第二类导体的电阻率数值如表 1-2-2 所列。与第一类导体相反，第二类导体的电阻率随温度升高而变小，大量实验证明，温度每升高 1°C ，第二类导体的电阻率大约减小 2%。

表 1-2-2 第二类导体的电阻率 (18°C)

电解质溶液名称	质量百分浓度 /%	电阻率 / $\Omega \cdot \text{cm}$	电解质溶液名称	质量百分浓度 /%	电阻率 / $\Omega \cdot \text{cm}$
硫酸 (H_2SO_4)	10	2.55	碳酸钠 (Na_2CO_3)	25	2.48
	15	1.84		5	22.2
	20	1.53		10	14.2
盐酸 (HCl)	10	1.59	硫酸铜 (CuSO_4)	5	52.9
	15	1.34		10	31.3
	20	1.31		硫酸锌 (ZnSO_4)	15
氢氧化钠 (NaOH)	10	3.18	25		20.8
	氯化钠 (NaCl)	5	14.9	氯化钾 (KCl)	1 mol
氯化铵 (NH_4Cl)	20	2.98	乙醇 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)		3.33×10^5

第二节 原电池和电解池

电化学所研究的体系大体上可分为原电池(自发电池)和电解池两大类。

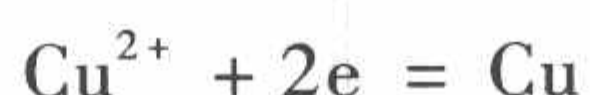
一、原电池

浸在电解质溶液中的两个电极，当其与外电路中的负载接通后，能够自发地将电流输送到外电路中而作功，这类装置称为原电池或自发电池。常用的锌锰干电池和铅酸蓄电池等，都属于这类装置。

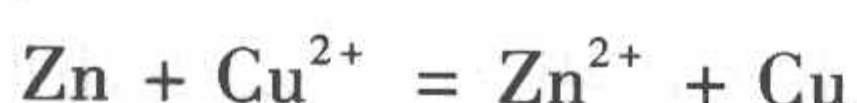
图 1-2-1 是铜—锌原电池示意图。它是由两个电极和连接电极的电解质溶液组成。当用导线将两个电极接通后，在锌电极上发生氧化反应：



在铜电极上发生还原反应：



整个电池的总反应是：



在两个电极上发生化学反应的同时，电子从锌电极流出，经外线路到达铜电极（或者说，电流从铜电极流出，经过外线路流入锌电极）。这样，通过电极上具有自发倾向的化学反应，可以产生在外电路上作功的电流，这是一个化学能转变为电能的过程。因此也可以说，凡能将化学能直接转变为电能的装置就叫做原电池或自发电池。

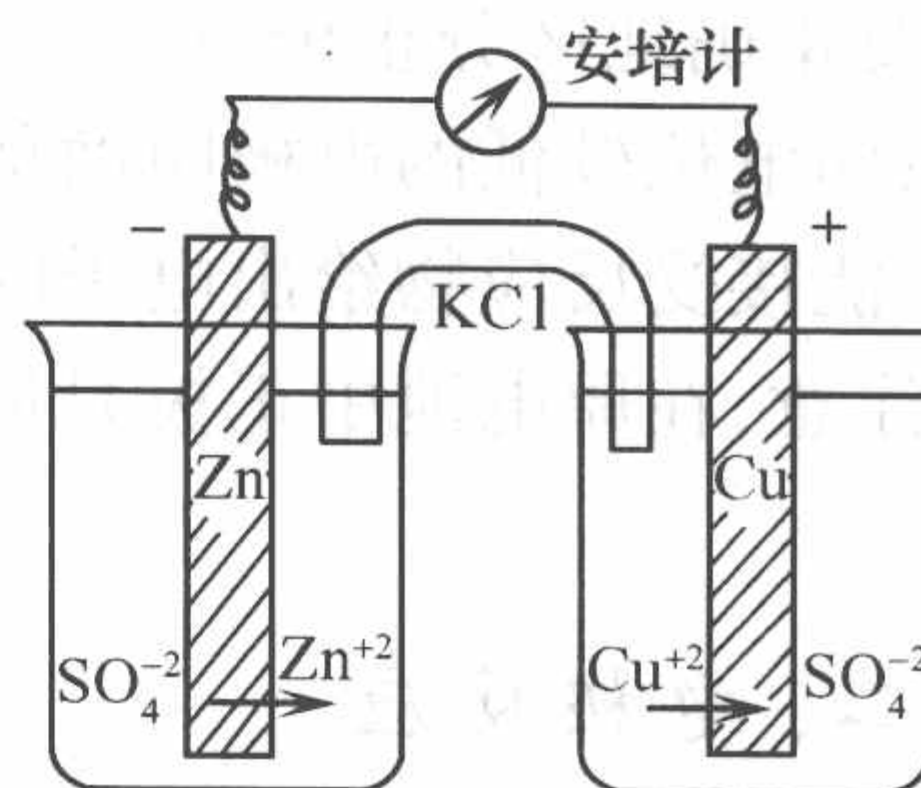


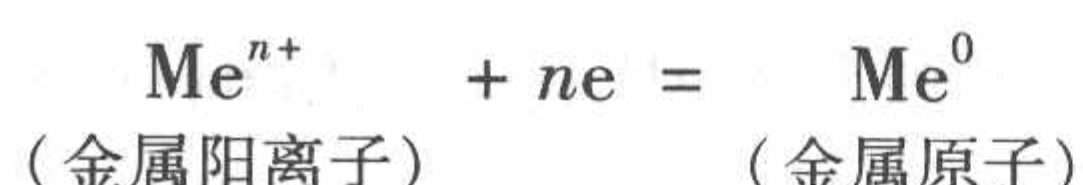
图 1-2-1 铜—锌原
电池示意图

在原电池中，电子流出的这一极，称为负极，电极上发生的是氧化反应。电子流入的这一极，称为正极，电极上发生的是还原反应（从电流方向来说，电流流出的这一极，称为阳极，电流流入的这一极，称为阴极）。在锌—铜原电池中，锌电极是负极（阳极），铜电极是正极（阴极）。

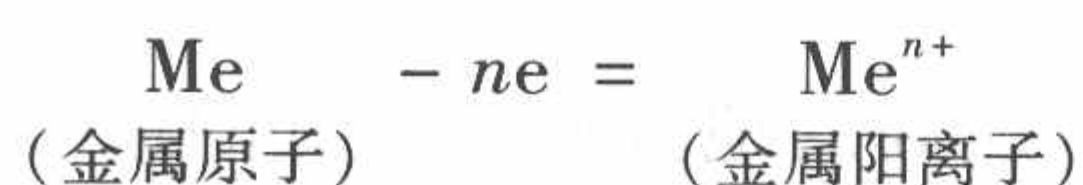
二、电解池

浸在电解质溶液中的两个电极，与外加直流电源接通后，强制电流在体系中通过，从而在电极上发生化学反应，这种装置就叫做电解池。电镀、电铸和电解加工等都是在这类装置中进行的。

图 1-2-2 是电镀电路示意图。将直流电源的正极和负极，用金属导线分别连接到镀槽的阳极和阴极上（电源正极接阳极，负极接阴极），两个电极间就形成了电场，在这种电场的作用下，电解液中的阴、阳离子立即发生定向移动：阳离子移向阴极，而阴离子移向阳极。几乎与此同时，金属阳离子在阴极上获得电子，发生还原反应：



而阳极板上的金属原子失去电子，进行氧化反应，生成的金属离子进入溶液：



由上述可见，电镀过程是在外电源作用下，通过两类导体，在阳极和阴极两个电极上分别进行氧化、还原反应的过程。也就是将电能转变为化学能的过程。

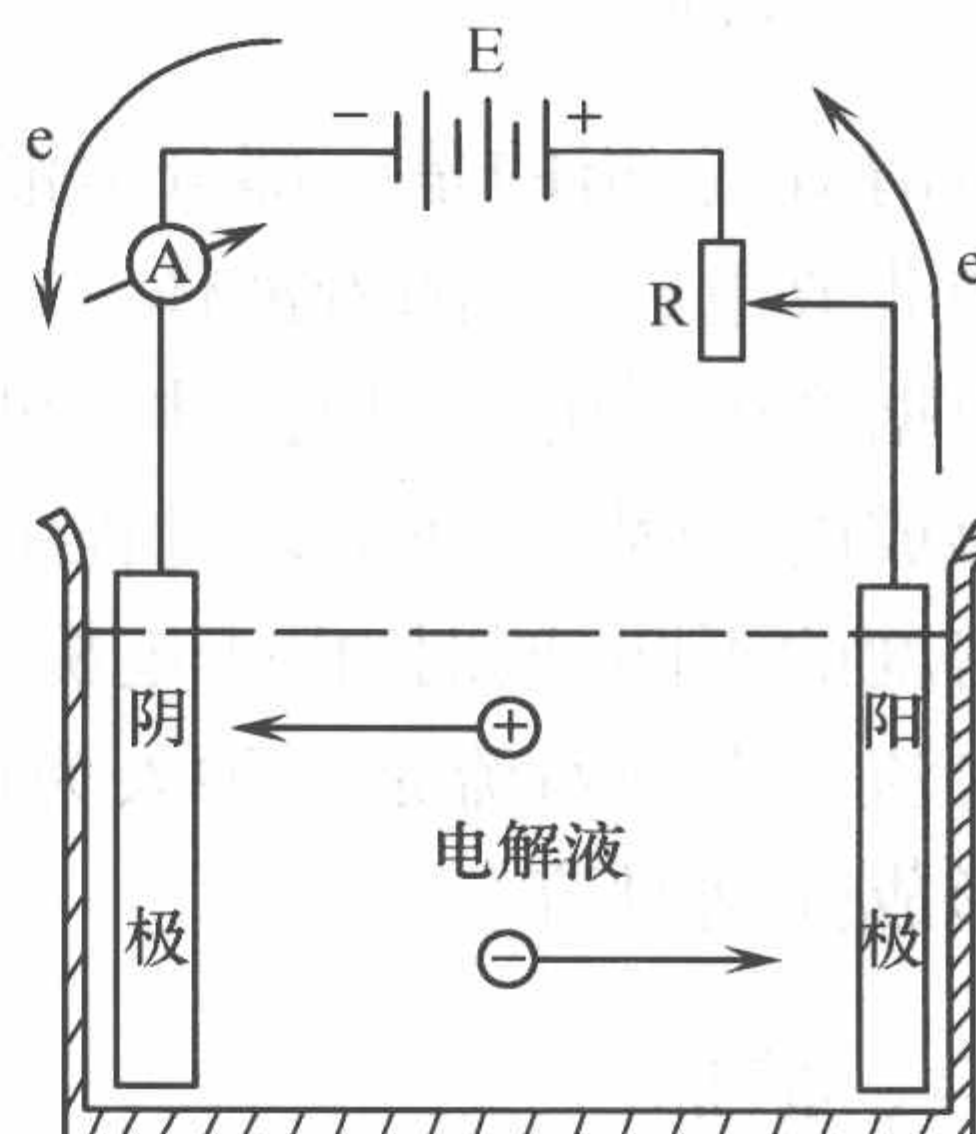


图 1-2-2 电镀电路示意图
E—直流电源；R—可变电阻器；
A—电流表；⊕—阳离子；⊖—阴离子。

第三节 电极和电极反应

一、电极

在原电池和电解池中各有两个电极。这里所说的电极，一般指的是与电解质溶液相接触的第一类导体，如铜电极、锌电极等。它既是电荷的贮存器，又是电化学反应发生的地点。也就是说，它担负着使电流通过电解液的任务，同时在电极与溶液界面间有得失电子的反应发生。

在电化学中，电极总是与电解质溶液联系在一起，而且电极的特性也与其上进行的反应分不开。因此，所谓电极有时指的是第一类导体与电解质溶液所组成的整个体系，如甘汞电极、氯化银电极等，它们又叫做半电池；也有时指的是电极上所发生的特定反应，如氢电极、氧电极等。

要正确地地区分正极、负极、阴极和阳极。在原电池或电解池的两个电极中,电位较高的电极叫做正极;而电位较低的电极叫做负极。反应物于其上获得电子的电极,即发生还原反应的电极叫做阴极;而能接受反应物给出电子的电极,即发生氧化反应的电极叫做阳极。

注意,在原电池中正极是阴极,而负极是阳极;在电解池中恰与此相反,正极是阳极而负极是阴极。

二、电极反应

上面说的电极,实际上是一个第一类导体与第二类导体的串联体系,在两类导体之间存在着一个界面。为了使电流在原电池或电解池中通过,则在两类导体的界面上必然会有得电子或失电子的化学反应发生。这种在两类导体界面间进行的有电子参加的化学反应就叫做电极反应。在阴极和阳极上发生的电极反应分别叫做阴极反应和阳极反应。

第四节 电解质溶液中的三种传递方式

物质在电解质溶液中的传递方式(运动方式)有三种:对流、扩散和电迁移。

一、对流

所谓对流,指的是一部分溶液相对于另一部分溶液的相对运动。对流时,溶质粒子(包括放电粒子和非放电粒子)随着液体一起流动,液体与溶质粒子之间并无相对运动。

根据产生对流原因的不同,可将对流分为自然对流和强制对流。自然对流是在某一过程中自然而然形成的。例如,在电镀过程中,由于电极反应引起了局部浓度或温度的变化,从而导致溶液中各部分密度的不同;同时,由于电极上气态产物对溶液的搅拌作用,则会使整个溶液流动起来,形成了自然对流。强制对流是一种人为造成的对流。例如,在电镀过程中采用机械搅拌或压缩空气搅拌,则可形成强制对流。

二、扩散

当溶液中某一组分存在着浓度差时,该组分将从浓度高的地方向浓度低的地方移动,这种传递运动叫做扩散。例如,当电极上有电流通过时,由于电极上消耗了反应粒子并形成了反应产物,就会使反应物或产物在电极附近液层中的浓度发生变化,即与溶液内部(溶液本体)形成了浓度差,从而将发生反应物或产物的扩散。

与对流不同,扩散的粒子与溶液本身之间存在着相对运动。

三、电迁移

当电极上有电流通过时,溶液中的带电粒子(离子)在电场作用下沿着一定方向移动,这就叫做电迁移。这时阳离子向阴极定向移动,而阴离子向阳极定向移动。第二类导体可以导电,就是通过电迁移实现的,阴、阳离子移动的方向虽然相反,但它们传导电流的方向却是一致的。

在溶液中,一切带电粒子在电场作用下都进行电迁移。有些带电粒子迁移到电极附近以后,参加了电极反应,不断消耗,也不断通过电迁移来补充;有些带电粒子到达电极表面附近以后,并不参加电极反应,但也并不会因此而造成它们在电极附近过度积累,因为通过对流和扩散这两种传递方式,它们又可回到远离电极表面的溶液本体中去。

第五节 电解质溶液的电导与电导率

不同的电解质溶液,其导电能力不同。第二类导体的导电能力,习惯上用导电或电导率的大小来表示。

电导(L)是电阻(R)的倒数,它的单位是 Ω^{-1} :

$$L = \frac{1}{R}$$

导体的电阻越小,电导越大。例如,强电解质的电导大,弱电解质的电导小。

电导率(κ)是电阻率(ρ)的倒数,它的单位是 $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$:

$$\kappa = \frac{1}{\rho}$$

电导率(κ)表示每边长为 1cm 的 1cm^3 体积溶液的电导。它不受导体几何形状的影响,因此可用它来比较各种电解质溶液的导电能力。

表 1-2-3 所列为 18°C 时,某些盐类水溶液的电导率。

电导率与电阻、电导的关系如下:

$$\kappa = \frac{1}{\rho} = \frac{l}{RS} = L \frac{l}{S}$$

式中: l 为导体的长度; S 为导体的横截面积。

电解质溶液是靠离子导电的,因此,其导电能力的大小取决于①导电的离子数目;②离子的运动速度;③离子所带电荷的数目。凡是与这些因素有关的因素,如电解质的本性、浓度以及温度等,都会影响电解质溶液的电导率。

表 1-2-3 某些盐类水溶液的电导率(18°C)

盐的名称	浓度		密度($\frac{18}{4}^\circ\text{C}$)	电导率/ $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	温度系数(α)
	/%	/ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$			
硝酸银	5	0.307	1.0422	0.0256	0.0218
	10	0.641	1.0893	0.0476	0.0217
	20	1.407	1.958	0.0872	0.0212
	25	1.847	1.2555	0.1054	0.0210
	30	2.332	1.3213	0.1239	0.0209
	35	2.872	1.3945	0.1406	0.0207
	40	3.477	1.4743	0.1565	0.0205
	45	4.158	1.5705	0.1716	0.0204
	50	4.226	1.6745	0.1856	0.0205
	55	5.791	1.7895	0.1984	0.0206
60	6.764	1.9158	0.2101	0.0209	
氯化钡	5	0.501/2	1.0445	0.0389	0.0214
	10	1.050/2	1.0939	0.0739	0.0206
	15	1.652/2	1.1473	0.1051	0.0200
	20	2.314/2	1.2047	0.1331	0.0195
	24	2.984/2	1.2559	0.1534	0.0192

(续)

盐的名称	浓 度		密度($\frac{18}{4}^{\circ}\text{C}$)	电导率/ $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	温度系数(α)
	/%	/mol · L ⁻¹			
氯化钙	5	0.938/2	1.0409	0.0643	0.0213
	10	1.957/2	1.0852	0.1141	0.0206
	15	3.059/2	1.1311	0.1505	0.0202
	20	4.253/2	1.1794	0.1798	0.0200
	25	5.545/2	1.2305	0.1781	0.0204
	30	6.945/2	1.2841	0.1658	0.0216
	35	8.468/2	1.3420	0.1366	0.0236
硫酸镉	5	0.504/2	1.0486	0.0146	0.0206
	10	1.060/2	1.1026	0.0247	0.0206
	20	2.354/2	1.2245	0.0388	0.0214
	25	3.112/2	1.2950	0.0430	0.0223
	30	3.958/2	1.3725	0.0436	0.0236
	35	4.902/2	1.4575	0.0424	0.0251
硫酸亚铁	10	0.5/2	1.0344	0.0154	0.0218
	15	1/2	1.0692	0.0258	0.0218
	20	1	1.1375	0.0390	0.0223
	25	3/2	1.2018	0.0461	0.0231
	30	3.56/2	1.2359	0.0470	0.0243
硫酸铜	2.5	0.321/2	1.0246	0.0109	0.0213
	5.0	0.658/2	1.0531	0.0189	0.0216
	10.0	1.387/2	1.1073	0.0320	0.0218
	15.0	2.194/2	1.1675	0.0421	0.0231
	17.5	2.631/2	1.203	0.0458	0.0236
氯化钾	5	0.691	1.0308	0.0690	0.0201
	10	1.427	1.0638	0.1359	0.0188
	15	2.208	1.0978	0.2020	0.0179
	20	3.039	1.1335	0.2677	0.0168
氰化钾	3.25	0.506	1.0154	0.0527	0.0297
	6.5	1.029	1.0316	0.1026	0.0193
硫酸镁	5	0.873/2	1.0510	0.0263	0.0226
	10	1.836/2	1.1052	0.0414	0.0241
	15	2.891/2	1.1602	0.0480	0.0252
	20	4.054/2	1.2200	0.0476	0.0269
	25	5.342/2	1.2861	0.0415	0.0288