

电导的测量

一、电导概述

能导电的物体称为导体。导体主要有两类：一类是电子导体，如金属、石墨等，它们是靠自由电子在电场作用下的定向移动而导电。当电流通过电子导体时，除了可能产生热效应外，不发生任何化学变化。该类导体的导电能力随温度的升高而降低，因为温度升高时，这类导体的内部晶格质点的热运动加剧，自由电子的定向运动的阻碍增加，因而电阻增大，导电能力下降。另一类是离子导体，如电解质溶液、熔融电解质或固体电解质等，这类导体依靠离子在电场作用下的定向迁移而导电。离子导体的导电能力随温度的升高而增强。因为温度升高时，溶液的粘度降低，离子运动速率加快，在水溶液中离子水化作用减弱等因素的综合影响，加快了离子的定向运动速率，因而导电能力增强。

电解质溶液的导电能力由电导 G 来量度，它是电阻的倒数，即：

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

电导的单位是“西门子”，符号为“S”， $1\text{S}=1\Omega^{-1}$ 。

将电解质溶液放入两平行电极之间，若两电极距离为 l ，电极面积为 A ，则溶液的电导为：

$$G = \kappa \frac{A}{l}$$

式中 κ 为电导率，其物理意义是 $l=1\text{m}$ ， $A=1\text{m}^2$ 时溶液的电导，其单位为 $\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$ 。

定义电导池系数

$$K_{\text{cell}} = \frac{l}{A}$$

则

$$\kappa = K_{\text{cell}} G$$

通常将一个电导率 κ 已知的电解质溶液注入电导池中，测其电导 G ，根据上式即可求出 K_{cell} 。

二、平衡电桥法

电解质溶液的电导通常利用惠斯登（Wheatston）电桥测量，但测量时不能用直流电源，因直流电流通过溶液时，导致电化学反应发生，不但使电极附近溶液的浓度改变引起浓差极化，还会改变电极的本质。因此必须采用较高频率的交流电，其频率通常选为 1000Hz 左右。另外，构成电导池的两极采用惰性铂电极，避免电极发生化学反应。

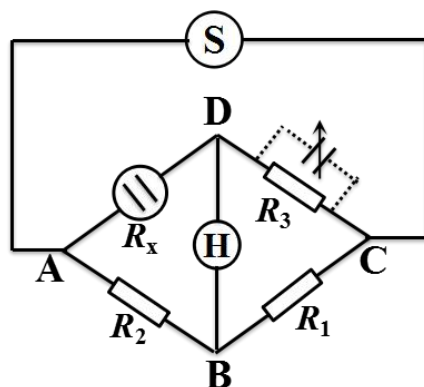


图 7-1 惠斯登电桥

惠斯登电桥的线路如图 7-1 所示，其中 **S** 为交流信号发生器，**R₁**、**R₂** 和 **R₃** 是三个可变交流变阻箱的电阻，**R_x** 为待测溶液的电阻，**H** 为耳机（或示波器），**C₁** 为在 **R₃** 上并联的可变电容器，以实现容抗平衡。测定时，调节 **R₁**、**R₂**、**R₃** 和 **C₁**，使 **H** 中无电流通过，此时电桥达到了平衡。则有：

$$\frac{R_x}{R_2} = \frac{R_3}{R_1} \quad \text{即 } R_x = \frac{R_3 R_2}{R_1}$$

R_x 的倒数即为溶液的电导，即

$$G = \frac{1}{R_x} = \frac{R_1}{R_2 R_3}。$$

由于温度对溶液的电导有影响，因此实验在恒温条件下进行。

如上所述，电解质溶液属于离子导体，其电阻同电子导体一样，也服从欧姆定律和 $R = \rho \frac{l}{A}$ 式，因此两者测量电阻的原理和方法相同，即都是利用惠斯登电桥。所不同的是，电解质溶液的导电是由正、负离子共同承担的，导电过程中在两电极上总是伴随着电化学反应，这种特殊性导致在测量技术上需做如下三点改变：（1）使用交流电源，且保证交流电的波形对称，使交流电前半周在电极上产生的变化在后半周得以抵消，最好是纯正弦波（可采用音频振荡器），它可使正反两方向流过的电量完全相等，因而可以认为电极上没有化学反应产生。如果交流波形不对称，则可能在某一方向上电量过剩，造成电极的极化。（2）因采用交流电源，所以不能用直流检流器，而改用示波器或耳机。（3）需补偿电导池的电容。对交流电来说，电导池的两个电极相当于一个电容器，因此须在电阻 R_x 上并联一个可变电容器。为防止电导池中溶液浓度改变而产生极化，交流电源的频率应高一些。但是另一方面，由于电阻箱（ R_1 ， R_2 ， R_3 ）存在电感和电容，电导池也有电容，因此在使用高频交流信号时，电桥平衡条件应当是： $\frac{Z_x}{Z_2} = \frac{Z_3}{Z_1}$ ，式中 Z 阻抗（包括电阻、电容和电感），若交流

信号的频率不太高，则电感和电容的影响可以忽略，此时 $\frac{R_x}{R_2} = \frac{R_3}{R_1}$ 仍然成立。综合以上因

素，交流信号的频率一般选择在 1000Hz 左右。另外为防止电导池中产生热效应，电源电压一般不超过 10V。

电导电极的选用应根据被测溶液电导率的大小而定。对电导率大的溶液，此时因极化严重，应选择电导池系数小的铂黑电极；反之，应选择电导池系数大的光亮铂电极。

惠斯登电桥的示零装置采用示波器，其灵敏度高而且很直观，但常受到外来电磁波的干扰，若采用低阻值的耳机则可避免这种干扰，但灵敏度不高，且克服不了测量过程中的人为因素。

三、电阻分压法

测量电解质溶液的电导最常用的是电导仪。电导仪的测量原理完全不同于平衡电桥法，它是基于电阻分压原理的一种不平衡测量法，图 7-2 是 DDS-11 型电导仪测量原理的示意图。

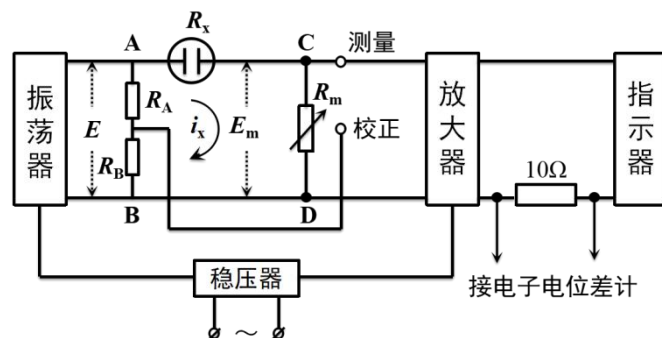


图 7-2 DDS-11 型电导仪的测量原理

稳压器输出稳定的直流电压，供给振荡器和放大器，使它们在稳定状态下工作。振荡器输出电压不随电导池电阻 R_x 的变化而变化，从而为电阻分压回路提供一个稳定的标准电压 E ，电阻分压回路由电导池 R_x 和测量电阻 R_m 串联组成。 E 加在该回路 AB 两端，产生电流强度 I_x 。根据欧姆定律可知：

$$I_x = \frac{E}{R_x + R_m} = \frac{E_m}{R_m}$$

则

$$E_m = \frac{ER_m}{R_m + R_x} = \frac{ER_m}{R_m + 1/G}$$

式中 G 为电导池中溶液的电导。

上式中 E 不变， R_m 经设定后也不变，所以电导 G 只是 E_m 的函数。 E_m 经放大器后，换算成电导（率）值后显示在指示器上。

为了消除电导池两电极间分布电容对 R_x 的影响，电导仪中设有电容补偿电路，它通过电容产生一个反向电压加在 R_m 上，使电极间分布电容的影响得以消除。

电导率仪的工作原理与电导仪相同，根据上式可知，当 R_m 、 E 为定值时， $\kappa = GK_{\text{cell}}$ 也只是 E_m 的函数，据此，即可在电导率仪的显示屏上直接读出溶液的电导率。图是 7-3 国产 DDS-11A 型电导率仪的面板示意图。

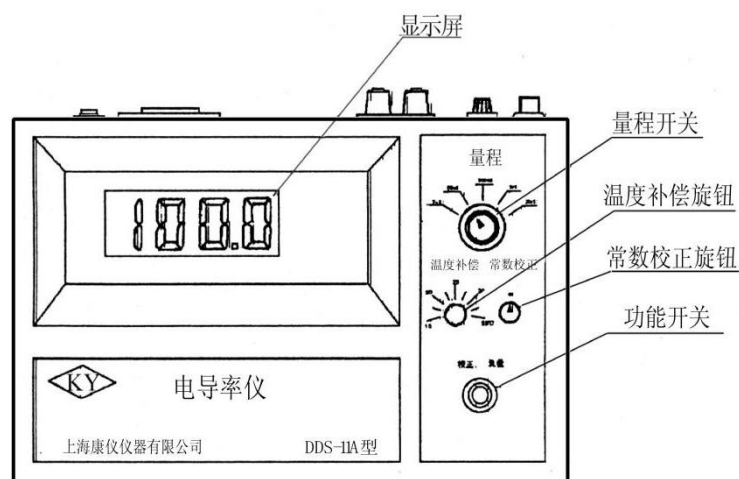


图 7-3 DDS-IIA 型电导率仪

其使用方法如下：

- (1) 打开电源开关（位于仪器背面），待显示屏显示数字稳定后即可工作。
- (2) 将电导电极插入待测液体中，使液体完全浸没电极。将“量程开关”置于适当位置（视液体电导率大小而定），调节“温度补偿”旋钮，使其指示的温度与液体温度相同。
- (3) 将“功能开关”置于“校正”档，调节“常数校正”旋钮，使仪器显示电导池系数值（电导池系数值见仪器背面）。
- (4) 将“功能开关”置于“测量”档，则仪器显示出被测液的电导率。测量结束后，用蒸馏水将电极冲洗干净，浸泡在蒸馏水中。

4. 电导电极的选用及处理

测量电解质溶液电导所用的电导池的形式很多，目前实验室多采用市售的电导电极，其结构如图 7-4 所示。主要部件是两片固定在不溶性玻璃上的平行铂片，作为电导池的两个电极，测量时电极间充满被测溶液。电导池系数 K_{cell} 值可通过已知电导率的溶液（如 KCl 溶液）进行标定。

为了精确测定溶液的电导，应尽量减少电极的极化作用，为此选择电极时，根据被测溶液电导率的大小可采用不同形式的电极：若被测溶液的电导率很小（ $\kappa < 10^{-3} \text{S} \cdot \text{m}^{-1}$ ）此时极化不严重，一般采用光亮铂电极；若被测溶液电导率较大（ $10^{-3} \text{S} \cdot \text{m}^{-1} < \kappa < 1 \text{S} \cdot \text{m}^{-1}$ ），采用镀上铂黑的铂电极；若被测溶液的电导率很大（ $\kappa > 1 \text{S} \cdot \text{m}^{-1}$ ），应选用自制的 U 型管电导池（如图 7-5 所示），这种电导池两电极间距离较大（5~16cm），两极间管径很小，所以电导池系数很大。

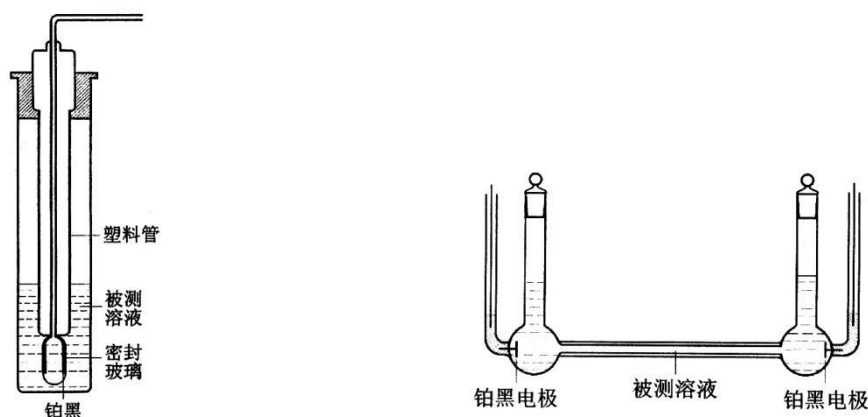


图 7-4 电导电极

图 7-5 U 型管电导池示意图

铂黑电极是在铂片上镀一层微小颗粒的铂晶体，因光线射入铂晶体经过不断反射后均被吸收，因而呈现黑色。镀上铂黑后极大地增加了电极的表面积，相应地减小了电流密度，同时又因为铂黑能吸附气体起到了催化作用，也降低了活化超电势，从而减少了电极的极化。对于市售的光亮铂电极如果需要镀铂黑，可按图 7-6 连接电路进行电镀：

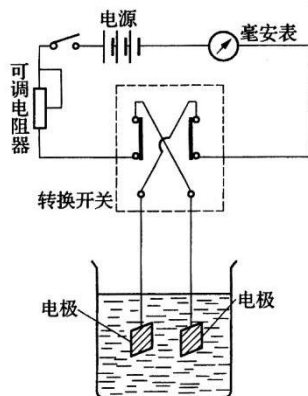


图 7-6 电极镀铂黑电路图

将光滑铂片电极经 KOH、HNO₃ 等溶液去油污并洗净后，浸入氯铂酸（H₂PtCl₆）电镀液（由 3% 铂氯酸，0.25% 的醋酸铅组成）中，调节可变电阻器，控制电流大小，使电极上略有气泡逸出即可（电流不易过大）。每隔 30s，用转换开关改变一次电流方向，连续电镀 20~30min，即可得到镀有紧密铂黑层的铂电极。电镀结束后，取出电极再置于 1mol·dm⁻³ 的 H₂SO₄ 溶液中进行阴极极化，此时铂黑电极为阴极，另一铂电极为阳极，利用电解时产生的 H₂ 除去吸附在电极上的残余 Cl₂。10min 后取出清洗，并浸于蒸馏水中备用，勿使其干燥。