

高等学校教材

物理化学

(下册)

郭子成 任聚杰 罗青枝 编著



化学工业出版社

013027837

064-43

58

V2

高等学校教材

物理化学

(下册)

郭子成 任聚杰 罗青枝 编著



化学工业出版社

· 北京 ·



北航

C1637057

064-43
58
V2

788790910

本书是根据国家教育部关于高等学校教学精品课课程建设工作精神和工科物理化学教学的基本要求而编写的一部面向 21 世纪课程教材。全书使用国内物理化学常用教材的基本框架,重点阐述了物理化学的基本概念和基本理论。对各章节的重点及难点内容,尽可能写得通俗易懂,但又不失严谨性。本着与时俱进的精神,书中也介绍了一些新的内容于相关的章节之中,希望能拓宽教材的深度和广度。各章内都有例题,章末有思考题和习题,以便于读者自学与练习,提高解题能力,巩固所学知识。

全书共分十一章,内容包括:气体的性质、热力学第一定律、热力学第二定律、多组分系统热力学、化学平衡、相平衡、电化学、统计热力学基础、界面现象、化学动力学、胶体化学。本书配有学习与解题指导书和电子教案。

本书根据不同章节的组合与取舍,可作为化学、化工、环境、生物、轻工、材料、纺织等专业不同(80~110)学时本科生的物理化学教材,也可供其他相关专业读者参考。

图书在版编目(CIP)数据

物理化学. 下册/郭子成,任聚杰,罗青枝编著.
北京:化学工业出版社,2013.1
高等学校教材
ISBN 978-7-122-16025-6

I. ①物… II. ①郭…②任…③罗… III. ①物理
化学-高等学校-教材 IV. ①O64

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2012)第 300570 号

责任编辑:徐雅妮
责任校对:王素芹

文字编辑:孙凤英
装帧设计:关 飞

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 刷:北京市振南印刷有限责任公司

装 订:三河市宇新装订厂

787mm×1092mm 1/16 印张 14½ 字数 362 千字 2013 年 3 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:27.00 元

版权所有 违者必究

目 录

第7章 电化学	1
7.1 电化学中的基本概念及法拉第定律	1
7.1.1 原电池和电解池	1
7.1.2 法拉第定律	2
7.2 离子的电迁移和迁移数	3
7.2.1 离子的电迁移	3
7.2.2 离子的迁移数	4
7.2.3 离子迁移数的测定	5
7.3 电解质溶液的电导	7
7.3.1 电导、电导率、摩尔电导率	7
7.3.2 电导的测定	8
7.3.3 电导率和摩尔电导率与浓度的关系	9
7.3.4 离子独立运动定律和离子的摩尔电导率	10
7.3.5 电导测定的应用	11
7.4 电解质的活度和活度因子	12
7.4.1 电解质的平均离子活度和平均离子活度因子	12
7.4.2 离子强度	14
7.4.3 德拜-休克尔 (Debye-Hückel) 电解质溶液理论及其极限公式	15
7.5 电化学过程方向判据及其应用	16
7.5.1 电化学过程方向判据	16
7.5.2 判据的应用	17
7.6 可逆电池及电池电动势的测定	18
7.6.1 可逆电池	18
7.6.2 标准电池	19
7.6.3 电池电动势的测定	19
7.7 可逆电池的热力学	20
7.7.1 用可逆电池的数据计算反应的热力学函数	20
7.7.2 化学能转化为电能的效率问题	21
7.7.3 电池可逆放电时的反应热	22
7.7.4 能斯特方程	22
7.8 电动势的组成及电极电势	23
7.8.1 电池电动势的组成	23
7.8.2 电化学势概念简介	23
7.8.3 电极与其电极液之间的电势差	24
7.8.4 液体接界电势及其消除	25
7.8.5 电极电势	26
7.8.6 电池电动势的计算	28
7.9 电极的种类	30
7.9.1 第一类电极	30
7.9.2 第二类电极	30
7.9.3 第三类电极	32
7.9.4 离子选择性电极	32
7.10 原电池的设计及其应用	33
7.10.1 将氧化还原反应设计成电池	34
7.10.2 将中和反应设计成电池	35
7.10.3 将沉淀反应设计成电池	35
7.10.4 将扩散过程设计成电池——浓差电池	36
7.10.5 化学电源	36
7.11 分解电压	39
7.11.1 分解电压与理论分解电压	39
7.11.2 实际分解电压与析出电势	40
7.12 极化作用	41
7.12.1 极化现象	41
7.12.2 极化曲线的测定	42
7.12.3 电解池与原电池极化的区别	42
7.13 电解时电极上的竞争反应	43
本章要求	45
思考题	45
习题	47
第8章 统计热力学基础	52
8.1 概 论	52
8.1.1 统计热力学的研究内容和方法	52
8.1.2 统计系统的分类	52
8.1.3 统计热力学的基本原理	53

8.1.4 统计方法的分类	54	8.6.1 粒子配分函数的定义	64
8.2 微观粒子的运动形式、能级、量子态与 简并度	54	8.6.2 配分函数与热力学函数的关系	65
8.2.1 微观粒子的运动形式	54	8.6.3 配分函数的析因子性质	66
8.2.2 运动自由度	54	8.6.4 能量零点的选择对配分函数的 影响	67
8.2.3 分子的平动能级	54	8.6.5 能量零点的选择对热力学函数的 影响	68
8.2.4 双原子分子的转动能级	55	8.7 粒子配分函数的计算	69
8.2.5 双原子分子的振动能级	55	8.7.1 平动配分函数的计算	69
8.2.6 电子运动与核运动的能级	56	8.7.2 转动配分函数的计算	70
8.3 最概然分布	56	8.7.3 振动配分函数的计算	71
8.3.1 微观粒子的分布	56	8.7.4 电子运动与核运动配分函数的 计算	72
8.3.2 最概然分布	57	8.8 统计热力学在理想气体中的应用	72
8.4 能级分布的微态数	59	8.8.1 理想气体热力学函数的计算	72
8.4.1 定域子系统能级分布的微态数	59	8.8.2 理想气体反应的标准平衡常数	76
8.4.2 离域子系统能级分布的微态数	60	8.9 热力学定律的统计力学解释	81
8.5 玻尔兹曼统计	61	8.9.1 热力学第一定律	81
8.5.1 经典玻尔兹曼统计	61	8.9.2 热力学第二定律	81
8.5.2 按量子力学修正了的玻尔兹曼 统计	63	8.9.3 热力学第三定律	82
8.5.3 Bose-Einstein 统计	63	本章要求	82
8.5.4 Fermi-Dirac 统计	63	思考题	82
8.5.5 几种统计方法的比较	64	习题	83
8.6 粒子配分函数的定义、性质及与热力学 函数的关系	64		

第9章 界面现象 86

9.1 界面现象的本质	86	9.4 液-固界面现象	107
9.1.1 界(表)面张力	86	9.4.1 润湿现象	108
9.1.2 关于界面的描述	87	9.4.2 接触角与杨氏方程	110
9.1.3 多组分、多界面系统的热力学 基本方程	89	9.4.3 接触角与沾湿、浸湿和铺展的 关系	110
9.1.4 界面张力及其影响因素	90	9.4.4 毛细现象	111
9.2 气-液界面现象	91	9.4.5 固体自溶液中的吸附	112
9.2.1 弯曲液面的附加压力	91	9.5 液-液界面现象	113
9.2.2 弯曲液面的蒸气压	93	9.5.1 液-液界面的铺展	113
9.2.3 亚稳状态	95	9.5.2 液-液界面张力	113
9.2.4 溶液表面的吸附	95	9.5.3 不溶性单分子表面膜	114
9.2.5 表面活性剂及其性质	97	本章要求	115
9.3 气-固界面现象	100	思考题	116
9.3.1 气-固界面上的吸附	100	习题	116
9.3.2 气-固吸附理论	101		

第10章 化学动力学 120

10.1 化学反应速率的表示和速率方程	121	10.1.1 反应速率的定义	121
---------------------------	-----	----------------------	-----

10.1.2	反应速率的测定	122		与临界能的关系	155
10.1.3	速率方程	123	10.8.3	碰撞理论导出的阿伦尼乌斯公式 指前因子	155
10.1.4	非基元反应, 基元反应, 基元 反应分子数	123	10.8.4	简单碰撞理论的校正	156
10.1.5	基元反应的速率方程——质量 作用定律	123	10.9	过渡态理论	156
10.1.6	总包反应的速率方程	125	10.9.1	势能面	157
10.1.7	反应级数和速率常数	125	10.9.2	由过渡态理论计算反应速率 常数——艾琳方程	158
10.2	速率方程的积分式	126	10.9.3	艾琳方程的热力学表示形式	160
10.2.1	一级反应	126	10.9.4	过渡态理论导出的阿伦尼乌斯 活化能和指前因子	161
10.2.2	二级反应	128	10.10	溶液中的反应	164
10.2.3	零级反应	130	10.10.1	笼效应	164
10.2.4	n 级反应	131	10.10.2	原盐效应——离子强度的 影响	166
10.2.5	简单级数反应动力学特征 小结	132	10.11	光化学反应	168
10.3	速率方程的确定	132	10.11.1	光化学反应的初级过程、次级 过程	168
10.3.1	尝试法	132	10.11.2	光化学反应的基本定律	169
10.3.2	半衰期法	133	10.11.3	量子效率和量子产率	169
10.3.3	初速率法	134	10.11.4	光化学反应动力学	170
10.3.4	隔离法	134	10.11.5	温度对光化学反应速率的 影响	172
10.4	温度对反应速率的影响	134	10.11.6	光化学平衡	172
10.4.1	阿伦尼乌斯 (Arrhenius) 方程	134	10.11.7	化学发光*	173
10.4.2	阿伦尼乌斯 (Arrhenius) 活化能	136	10.11.8	激光化学简述*	174
10.4.3	活化能与反应热的关系	137	10.12	催化作用	175
10.4.4	理想气体反应时两种速率常数对 应的活化能间的关系*	138	10.12.1	催化剂和催化作用	175
10.5	典型的复合反应	138	10.12.2	催化反应的一般机理和催化反 应活化能	175
10.5.1	对行反应	139	10.12.3	催化剂的基本特征	177
10.5.2	平行反应	141	10.13	均相催化反应	178
10.5.3	连串反应	142	10.13.1	酸碱催化	178
10.6	复合反应速率的近似处理方法	144	10.13.2	配位催化	179
10.6.1	速控步骤近似法	144	10.13.3	酶催化反应	180
10.6.2	稳态近似法	144	10.14	多相催化反应	182
10.6.3	平衡态近似法	145	10.14.1	固体催化剂表面上的吸附	183
10.6.4	复合反应的活化能	148	10.14.2	表面反应控制的气-固相反应 动力学	184
10.7	链反应	149	10.14.3	气-固催化反应的表现活 化能	186
10.7.1	链反应的特征	149	10.15	分子反应动态学简介*	186
10.7.2	直链反应的机理及速率方程	150		本章要求	188
10.7.3	支链反应与爆炸	151		思考题	188
10.8	气体反应的碰撞理论	154			
10.8.1	气体反应的碰撞理论	154			
10.8.2	阿伦尼乌斯活化能 (实验活化能)				

习题	189
----------	-----

第 11 章 胶体化学 197

11.1 分散系统及胶体系统概述	197	电势	208
11.1.1 分散系统的定义及分类	197	11.5.4 胶团结构	209
11.1.2 胶体系统的分类	197	11.6 溶胶的稳定与聚沉	210
11.1.3 溶胶系统的特点	198	11.6.1 溶胶稳定性理论——DLVO	
11.2 溶胶的制备及净化	198	理论	210
11.2.1 制备溶胶的一般条件	198	11.6.2 溶胶的聚沉	211
11.2.2 制备溶胶的方法	199	11.7 高分子溶液与唐南平衡	213
11.2.3 溶胶的净化	199	11.7.1 高分子溶液的渗透压	213
11.3 溶胶的动力性质	200	11.7.2 唐南平衡	214
11.3.1 布朗运动	200	11.8 乳状液、微乳液	215
11.3.2 扩散	201	11.8.1 乳状液的定义及分类	215
11.3.3 沉降与沉降平衡	202	11.8.2 乳化剂和乳状液的稳定性	216
11.4 溶胶的光学性质	203	11.8.3 乳状液的破坏	216
11.4.1 丁铎尔 (Tyndall) 效应	203	11.8.4 微乳液	216
11.4.2 雷利 (Rayleigh) 公式	203	11.9 凝胶	217
11.4.3 溶胶的颜色	204	11.9.1 凝胶及其通性	217
11.4.4 超显微镜与粒子形状、大小的		11.9.2 凝胶的分类	218
测定	204	11.9.3 凝胶的形成	219
11.5 溶胶的电学性质和胶团结构	205	11.9.4 凝胶的性质	220
11.5.1 溶胶粒子表面电荷的来源	205	本章要求	222
11.5.2 电动现象	206	思考题	222
11.5.3 溶胶双电层结构模型与 ζ		习题	223

参考文献 225

第7章 电 化 学

电化学是研究电能和化学能相互转化及其转化规律的科学。即研究电能和化学能相互转化的技术、理论及应用。所谓电能和化学能的相互转化是指通过化学反应来获得电能，或者反过来利用电能使得某化学反应进行。实现前一过程的装置为原电池，实现后一过程的装置为电解池。

电能和化学能的相互转化现象是在 18 世纪末和 19 世纪初相继被发现。1799 年伏特 (Volta) 将锌片和铜片交替叠放在一起，中间由盐水浸湿的布片隔开，成功制得了第一个化学电源，实现了化学能向电能的转变。紧接着，1800 年卡莱尔 (Carlir) 和尼科尔逊 (Nicholson) 用银币和锌币叠成的化学电源成功电解了水，实现了电能对化学能的转换。这些事件标志着电化学这门学科的兴起。随着研究的不断深入，1833 年法拉第 (Faraday) 提出了著名的法拉第定律。而直到 1870 年发电机的发明才使得电解被广泛应用于工业生产中。

电化学发展到今天已经涵盖非常广泛的领域。属于电解的如电化学合成、电冶金、电镀、电催化、腐蚀与防护、电着色、电抛光、电铸、电泳涂漆等，属于原电池的有各种各样的化学电源，如干电池、锂电池、燃料电池等，它们已经应用于日常生活和尖端科技的各个领域。另外，电化学分析、光电化学、生物电化学等也与电化学密不可分。随着电化学理论和研究手段的不断深入以及与其他学科的交叉渗透，它在能源、信息、生命、材料、环保等诸多领域起着越来越重要的作用。

电化学作为物理化学的一个重要分支除了有自己的特点外，它也遵从物理化学的基本规律，如热力学和动力学基本定律，将这些理论应用于电化学系统，形成了电化学的基本理论，本章将对此进行重点介绍。由于在所有的电化学过程中都要涉及电解质，因此，本章还将介绍电解质的基本知识。

7.1 电化学中的基本概念及法拉第定律

7.1.1 原电池和电解池

电能和化学能的相互转化必须借助一定的装置，这种装置称作**电化学池**。其中，将化学能转化成电能的装置称为**原电池**（如图 7.1.1 所示的 Daniell 电池），将电能转化成化学能的装置称为**电解池**（如图 7.1.2 所示）。所有的电化学池都至少由两个电极和相关的电解质溶液构成，当电化学池工作时，外电路中有电子流过，而在内电路（电解质溶液或熔融物）中则通过正负离子的相向运动来传递电荷，而在电极/溶液界面上则必须有氧化或者还原反应发生，使电荷在电极和溶液间进行传递，这几部分总和起来使得电荷在闭合回路中得以流动。

在电化学池中，电势高的一极叫**正极**，电势低的一极叫**负极**，或者根据电极上进行的化学反应来命名，把有氧化反应发生的一极叫**阳极**，有还原反应发生的一极叫**阴极**。

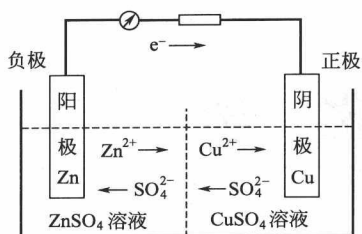


图 7.1.1 Daniell 电池示意图

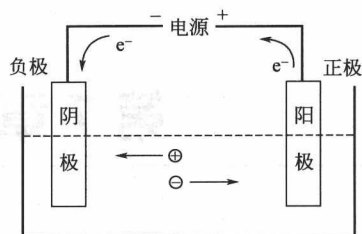


图 7.1.2 电解池示意图

在原电池中，失电子能力强的物质，将电子传给电极，如 Daniell 电池的锌极， $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$ ，发生了失电子的氧化反应，所以该电极为阳极。该电极的负电荷增多，电势变得较低，所以为负极。电子从负极流出经过外电路流入正极，在正极上，得电子能力强的物质得到电子， $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$ ，由此，把负电荷传给内电路，在内电路中，阳离子向阴极（正极）移动，阴离子向阳极（负极）移动，从而把这些负电荷传递到负极，这样就形成了一个电子流动的闭合回路。

在电解池中，电子从外接电源的负极流入电解池的阴极（负极），电解质溶液中的还原能力强的物质在阴极得到这些电子被还原，由此，把负电荷传给内电路，在内电路中，阳离子向阴极（负极）移动，阴离子向阳极（正极）移动，由此，把这些负电荷运送到阳极，在阳极上失电子能力强的物质失去电子，这样电子从电解池的阳极（正极）流出，然后流入外电源的正极，从而形成闭合回路。

7.1.2 法拉第定律

从上一部分的讨论可知，电子和离子都可以导电，通过电子进行导电的导体叫第一类导体，如金属、石墨等，通过离子导电的导体叫第二类导体，如电解质溶液或熔融盐等。对于第一类导体，温度升高时，内部质点的热运动（不规则运动）加剧，阻碍了电子的定向移动，导电能力下降。对于第二类导体，温度升高时，溶液的黏度降低，离子运动速度加快，导电能力升高。电化学池则是由第一类导体和第二类导体共同构建而成，即，将第一类导体作为电极放入第二类导体中而形成。当有电流流过时，在第一类和第二类导体的相界面为了完成电荷的传递，必须发生氧化—还原反应。并且，很显然，电极上发生反应的量和流过的电量相关。最早发现这种定量关系的是英国科学家法拉第（M. Faraday）。

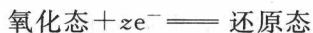
1833 年，法拉第在研究了大量电解实验结果的基础上，总结出了一条基本定律，后被称为法拉第定律，即：①电解时电极上发生反应的物质的量与通入的电量成正比；②如将几个电解池串联，通入一定的电量后，各电解池的电极上发生反应的物质的量都相等。在理解了第 1 部分所述的电化学池的工作原理后，这个定律的正确性就是显而易见的了。并且可知，这个定律也适用于原电池。

人们把 1mol 电子的电荷量称作法拉第常数，记为 F 。

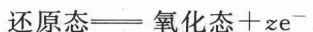
$$F = Le = 6.022142 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} \times 1.602176 \times 10^{-19} \text{ C} = 96485.31 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$$

在通常的计算中可取 $F = 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

电极反应可表示为



或



式中, z 表示电极反应中的电子转移数, 取正值, 量纲为 1。因为发生反应的物质的量与反应进度成正比, 流过电极的元电荷(e)的物质的量也与反应进度成正比, 即 $\xi = \Delta n_B / \nu_B = \Delta n_e / z$, 所以当反应进度为 ξ 时, 流过电极的电量为

$$Q = zF\xi \quad (7.1.1)$$

此式为法拉第定律的数学表达式。

根据法拉第定律, 通过分析电极上发生反应的物质的量就可以求出流过电极的电量, 据此, 可以将一个电解时阴极上可析出金属的电解池串联在电路中, 根据析出金属的物质的量, 得到流过电路的电量, 这种装置称作电量计或库仑计。

7.2 离子的电迁移和迁移数

7.2.1 离子的电迁移

不管是在原电池还是在电解池中, 两个电极的电势不同, 当两极间有电流流过时, 在这种电场的作用下, 阳离子就会向阴极移动, 阴离子就会向阳极移动。离子在外加电场的作用下发生定向移动的现象称为电迁移。根据法拉第定律, 溶液中阴、阳离子运送的总电量等于流过阳极或者阴极的电量, 也等于还原态物质(可以是阴离子, 也可以是阳离子或不带电的物质, 如: $\text{Cl}^- \xrightarrow{\quad} \frac{1}{2}\text{Cl}_2 + e^-$, $\text{Co}^{2+} \xrightarrow{\quad} \text{Co}^{3+} + e^-$, $\frac{1}{2}\text{H}_2 \xrightarrow{\quad} \text{H}^+ + e^-$)在阳极上失去的电量或氧化态物质(可以是阴、阳离子, 也可以是不带电的物质)在阴极上得到的电量。下面用图 7.2.1 说明这个过程。

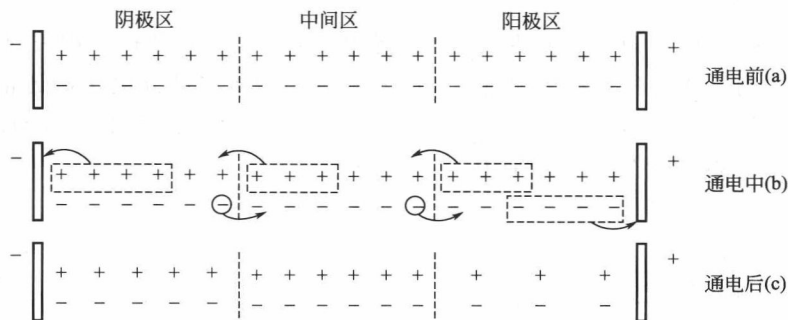


图 7.2.1 离子的电迁移

设在两个惰性电极间只有一种 1-1 价型电解质溶液(如 HCl 溶液), 通电时, 也只有这种电解质的阳、阴离子分别在阴极和阳极上得失电子。用想象的两个平面将溶液分成相等的三部分, 靠近阳极的部分称为阳极区, 靠近阴极的部分称为阴极区, 剩下的为中间区。假定通电前各区都含有 6mol 电解质, 即有 6mol 阳离子和 6mol 阴离子, 图中每个十、一号分别代表 1mol 阳离子和 1mol 阴离子, 如图 7.2.1(a)所示。

假设有 4mol 电子的电量流过电极, 在阳极区就会有 4mol 阴离子在阳极上失去 4mol 电荷被氧化, 阳极区因此减少 4mol 负电荷, 阴极区就会有 4mol 阳离子在阴极上得到 4mol 电荷, 因此, 阴极区就会减少 4mol 正电荷。这 4mol 电荷的电量必须穿过中间区, 电路才能导通。假设阳离子的运动速率是阴离子的 3 倍, $v_+ = 3v_-$, 这 4mol 电荷的电量将由阳离子运送 3mol、阴离子运送 1mol, 如图 7.2.1(b)所示。

通电完成后,如图 7.2.1(c)所示,阳极区有 4mol 负电荷流入电极,为了完成导电,有 3mol 正电荷迁出,有 1mol 负电荷迁入,阳极区还剩余 3mol 电解质。阴极区有 4mol 正电荷流入电极,为了完成导电,有 3mol 正电荷迁入,有 1mol 负电荷迁出,阴极区还剩余 5mol 电解质。而中间区,迁出、迁入的阴离子都是 1mol,迁出、迁入的阳离子都是 3mol,剩余的电解质的量和开始时相同。

如果阴阳离子的运动速率相同,通电后,阴阳两极区的电解质的浓度也会变化,只不过变化的程度相同,而中间区浓度总是不变的。

通过以上讨论可得以下结论。

① 电解质溶液的导电任务是由阴、阳离子共同完成的,阴阳离子输送的电量之和等于通过溶液的总电量,即 $Q = Q_+ + Q_-$, 因为阴阳离子共处于同一种溶液中,所以也有: $I = I_+ + I_-$ 。

②
$$\frac{\text{阳离子所传导的电量}}{\text{阴离子所传导的电量}} = \frac{\text{阳离子的迁移速率}}{\text{阴离子的迁移速率}} = \frac{\text{阳离子迁出阳极区的物质的量}}{\text{阴离子迁出阴极区的物质的量}}$$

即
$$\frac{Q_+}{Q_-} = \frac{I_+}{I_-} = \frac{v_+}{v_-}$$

在上述讨论中,假定电极均为惰性电极,如果电极不是惰性电极,上述关系仍成立,各极区电解质浓度的变化可根据上述关系和具体情况进行分析。如 Daniell 电池中的锌电极,在讨论该极区的电解质溶液浓度的变化时要考虑到锌电极的氧化溶解过程对溶液浓度的贡献。

另外,在以上讨论中,曾假设电解质为 1-1 价型电解质,而以上关系对于其他类型的电解质也成立。

7.2.2 离子的迁移数

从 7.2.1 的讨论中可知,正负离子担当的导电份额是与其迁移速率相关的,通常是不同的,如果溶液中有不止一种正离子和负离子时,各种离子担当的导电份额通常也是不同的,为了表示这种不同,引入离子迁移数的概念。把任意离子 B 所运载的电流与总电流之比定义为离子 B 的迁移数,记为 t_B ,量纲为 1,定义式为

$$t_B = \frac{I_B}{I} \quad (7.2.1)$$

对于整个电解质溶液有 $\sum_B t_B = 1$ 。

设在两个面积相同的平面电极间有一定浓度的电解质溶液,对于其中的任一离子 B,其传导的电流为

$$I_B = A_s v_B c_B |z_B| F \quad (7.2.2)$$

式中, A_s 为横截面积; v_B 为离子 B 的迁移速率; c_B 为离子 B 的物质的量浓度; z_B 为离子 B 的电荷。总电流为

$$I = \sum_B I_B = A_s F \sum_B v_B c_B |z_B| \quad (7.2.3)$$

所以离子 B 的迁移数为
$$t_B = \frac{I_B}{I} = \frac{v_B c_B |z_B|}{\sum_B v_B c_B |z_B|} \quad (7.2.4)$$

从上式可以看出,每种离子的迁移速率不同,浓度不同,所带电荷不同,因此,其担当的导电份额也就不同。离子的运动速率又与离子的本性、温度、电解质的浓度、电场强度、溶剂的性质、其他离子的性质等多种因素有关,因此,离子的迁移数也和这因素有关。

对于溶液中只有一种电解质的情况，因溶液总体是电中性的，则 $c_+ z_+ = c_- |z_-|$ ，所以

$$t_+ = \frac{I_+}{I_+ + I_-} = \frac{v_+}{v_+ + v_-}, \quad t_- = \frac{I_-}{I_+ + I_-} = \frac{v_-}{v_+ + v_-} \quad (7.2.5)$$

上式看似没有了浓度项和电荷数项，但离子的迁移速率是和这两项相关的，因此只有一种电解质的情况下，离子的迁移数也还是与之相关。

前已指出，离子的迁移速率是与电场强度 E （绝对值与电势梯度相等）相关的，在其他条件都相同的情况下，离子的迁移速率与电场强度成正比

$$v_B = u_B E \quad (7.2.6)$$

式中，比例系数 u_B 是单位电场强度时离子的迁移速率，称为离子的电迁移率（也称为离子淌度），单位是 $\text{m}^2 \cdot \text{V}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ 。表 7.2.1 列出了无限稀释水溶液中一些离子的电迁移率。

表 7.2.1 25℃ 时无限稀释水溶液中离子的电迁移率

正离子	$u_+^\infty / 10^{-8} \text{m}^2 \cdot \text{V}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$	负离子	$u_-^\infty / 10^{-8} \text{m}^2 \cdot \text{V}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$
H^+	36.30	OH^-	20.52
K^+	7.62	SO_4^{2-}	8.27
Ba^{2+}	6.59	Cl^-	7.92
Na^+	5.19	NO_3^-	7.40
Li^+	4.01	HCO_3^-	4.61

将式(7.2.6)代入式(7.2.4)可得

$$t_B = \frac{I_B}{I} = \frac{v_B c_B |z_B|}{\sum_B v_B c_B |z_B|} = \frac{u_B c_B |z_B|}{\sum_B u_B c_B |z_B|}$$

分子和分母中的电场强度项被消去，因此，在其他条件都不变的情况下，电场强度不会改变离子的迁移数，这是因为，电场强度改变后各种离子的迁移速率都按相同比例被改变了。

7.2.3 离子迁移数的测定

常用的离子迁移数测定方法有两种，一种称为希托夫（Hittorf）法，一种为界面移动法。

(1) 希托夫（Hittorf）法

希托夫法测定离子迁移数的原理如图 7.2.2 所示。开始时，管中装有已知浓度的电解质溶液，通电一段时间后，将阳极管和阴极管中的电解质溶液放出进行浓度测定，可知两极区电解质浓度的变化。流过两极的电量可以通过外电路上的电量计获知，由此可以算出进行电极反应的物质的量，这些相关的参数得到后，选定阳极区或阴极区进行物料衡算，就可算出相关离子的迁移数。物料衡算的基本方程是

$$n_{\text{终了}} = n_{\text{起始}} + \Delta n_{\text{反应}} + \Delta n_{\text{迁移}} \quad (7.2.7)$$

式中， $\Delta n_{\text{反应}}$ 是由于电极反应而引起的该离子物质的量的增量，反应中生成该离子则 $\Delta n_{\text{反应}}$ 为正值，如果消耗该离子则为负值，如果该离子未参与电极反应则该项为零。对于 $\Delta n_{\text{迁移}}$ 一项，如果该离子迁入该极区则为正值，迁出该极区

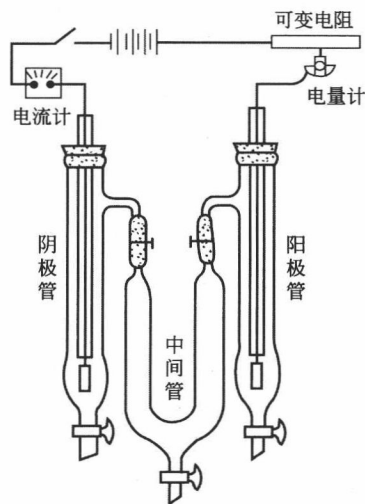


图 7.2.2 希托夫法测定离子迁移数原理示意图

则为负值。

在式(7.2.7)中 $n_{\text{终}}$ 由测定通电终了后电极区的溶液而获得, $n_{\text{起始}}$ 在开始时就知道, $\Delta n_{\text{反应}}$ 则由通入的电量而获得, 然后就可以求得 $\Delta n_{\text{迁移}}$, 进而可求得该离子迁移的电量 $|\Delta n_{\text{迁移}} z_B| F$, 这个电量与流经电解质溶液的总电量之比即为该离子的迁移数, 或者用 $|\Delta n_{\text{迁移}} z_B|$ 与流经电解质溶液的电子的物质的量之比计算该离子的迁移数。

【例 7.2.1】 在 Hittorf 迁移管中, 用 Cu 电极电解已知浓度的 CuSO_4 溶液。通电一定时间后, 串联在电路中的银库仑计阴极上有 0.0405g Ag(s) 析出。阴极区溶液质量为 36.434g, 据分析知, 在通电前其中含 1.1276g CuSO_4 , 通电后含 1.109g CuSO_4 。试求 Cu^{2+} 和 SO_4^{2-} 的迁移数。

解: 先求 Cu^{2+} 的迁移数, 以 Cu^{2+} 为基本粒子进行物质的量的计算。

已知 $M_{\text{CuSO}_4} = 159.62 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M_{\text{Ag}} = 107.88 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, 所以 Cu^{2+} 的

$$n_{\text{起始}} = 1.1276 \text{ g} / 159.62 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 7.0643 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n_{\text{终}} = 1.109 \text{ g} / 159.62 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 6.948 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

流过电池的电荷的物质的量为 $n_{\text{电子}} = 0.0405 \text{ g} / 107.88 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 3.75 \times 10^{-4} \text{ mol}$, 在阴极区将有对应量的 Cu^{2+} 在阴极上得到这些电子被还原, $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cu}$, 所以

$$\Delta n_{\text{反应}} = -3.75 \times 10^{-4} \text{ mol} / 2 = -1.88 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

由式(7.2.7)可知 $\Delta n_{\text{迁移}} = n_{\text{终}} - n_{\text{起始}} - \Delta n_{\text{反应}} = 7.2 \times 10^{-5} \text{ mol}$, 正值表示 Cu^{2+} 迁入阴极区。则 Cu^{2+} 的迁移数为

$$t_{\text{Cu}^{2+}} = \frac{z_{\text{Cu}^{2+}} |\Delta n_{\text{迁移}}|}{n_{\text{电子}}} = \frac{z_{\text{Cu}^{2+}} |\Delta n_{\text{迁移}}|}{z_{\text{Cu}^{2+}} |\Delta n_{\text{反应}}|} = \frac{|\Delta n_{\text{迁移}}|}{|\Delta n_{\text{反应}}|} = \frac{7.2 \times 10^{-5} \text{ mol}}{1.88 \times 10^{-4} \text{ mol}} = 0.38$$

SO_4^{2-} 的迁移数则为

$$t_{\text{SO}_4^{2-}} = 1 - t_{\text{Cu}^{2+}} = 0.62$$

此题也可以先对 SO_4^{2-} 进行物料衡算, 以 SO_4^{2-} 为基本粒子进行物质的量的计算。

阴极上 SO_4^{2-} 不发生反应, 电解不会使阴极区 SO_4^{2-} 的浓度改变。式(7.2.7)中 $\Delta n_{\text{反应}}$ 一项为零。据已知条件计算 SO_4^{2-} 的 $n_{\text{起始}}$ 和 $n_{\text{终}}$ (与 Cu^{2+} 的相同, 这里不再详细计算), 然后代入式(7.2.7)得 SO_4^{2-} 的 $\Delta n_{\text{迁移}}$

$$\Delta n_{\text{迁移}} = n_{\text{终}} - n_{\text{起始}} = 6.948 \times 10^{-3} \text{ mol} - 7.0643 \times 10^{-3} \text{ mol} = -1.16 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

负值表示 SO_4^{2-} 迁出阴极区。所以

$$t_{\text{SO}_4^{2-}} = z_{\text{SO}_4^{2-}} \frac{|\Delta n_{\text{迁移}}|}{n_{\text{电子}}} = \frac{2 \times 1.16 \times 10^{-4} \text{ mol}}{3.75 \times 10^{-4} \text{ mol}} = 0.62, t_{\text{Cu}^{2+}} = 1 - t_{\text{SO}_4^{2-}} = 0.38$$

(2) 界面移动法

欲测定电解质 MX 中离子的迁移数, 可在一直立的带刻度的玻璃管中先放入一种密度高于 MX 溶液的具有相同离子 X^- 的另一种电解质 NX 溶液, 并且要求 $u_{\text{N}^+} < u_{\text{M}^+}$, 然后在其上小心注入 MX 溶液, 由于两溶液的折射率或者颜色不同, 两溶液间就会出现一个明显的界面, 如图 7.2.3 中的 AB 所示。

通电时, 正离子向阴极移动, 由于 N^+ 的电迁移率小, 移动时不会超过 M^+ , 界面可以总保持清晰。通电一段时间后, 界面从 AB 移动到 A'B' 处, 由玻璃管的直径和刻度可求得从 AB 到 A'B' 间液体的体积 V。这期间, 有 $c_{\text{M}^+} V$ 的 M^+ 通过了 A'B', 所携带的电量为 $c_{\text{M}^+} VF$ 。通过溶液的总电量可由库仑计测得, 设为 $n_{\text{电子}} F$, 则

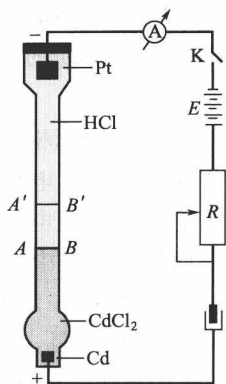


图 7.2.3 界面移动法测离子迁移数

$$t_{M^+} = \frac{c_{M^+} VF}{n_{\text{电子}} F} = \frac{c_{M^+} V}{n_{\text{电子}}} \quad (7.2.8)$$

如果金属离子所带的电荷为 z ，则

$$t_{M^{z+}} = \frac{z c_{M^{z+}} VF}{n_{\text{电子}} F} = \frac{z c_{M^{z+}} V}{n_{\text{电子}}} \quad (7.2.9)$$

7.3 电解质溶液的电导

7.3.1 电导、电导率、摩尔电导率

金属的导电能力的强弱用电阻表示，而电解质溶液的导电能力用电导来表示。

电导：电阻的倒数称为电导，用 G 来表示。

$$G = \frac{1}{R} \quad (7.3.1)$$

其单位为 S（西门子，Siemens）或者 Ω^{-1} ，两者等同。

电导率：电导与导体的截面积 A 成正比、与导体的长度 l 成反比。

$$G = \kappa \frac{A}{l} \quad (7.3.2)$$

比例常数 κ 称为电导率，单位是 $S \cdot m^{-1}$ 。它是单位长度、单位横截面积时导体的电导，因此它更能代表导体导电性的本质。电导率是电阻率 ρ 的倒数。

摩尔电导率：将含有 1mol 电解质的溶液置于相距 1m 的两平行电极之间时，溶液的电导称为摩尔电导率，用 Λ_m 表示。设电解质 B 溶液的浓度为 c_B ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$)，则其体积为 $V = \frac{n_B}{c_B}$ ，如果置于相距长度为 l 的两电极之间，其截面积为 $A = \frac{V}{l} = \frac{n_B}{lc_B}$ ，溶液的电导为

$$G = \kappa \frac{A}{l} = \kappa \frac{n_B}{l^2 c_B}$$

如果 $n_B = 1\text{mol}$ ， $l = 1\text{m}$ ，则上式中的电导即为摩尔电导率，因此

$$\Lambda_m = \frac{\kappa}{c_B} = \kappa V_m \quad (7.3.3)$$

式中, V_m 是含 1mol 电解质的、浓度为 c_B 的电解质溶液的体积。由上式可知, 摩尔电导率是单位浓度电解质溶液的电导率, 因此它更能代表电解质的导电本性。其单位是 $S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$ 。

7.3.2 电导的测定

因为电导是电阻的倒数, 因此, 测电导在实际测量中是测电阻, 测量原理和物理中的惠斯通 (Wheatstone) 电桥相似, 如图 7.3.1 所示。测量中不能用直流电, 以防止电极上发生持续的向着某个方向进行的电极反应而改变溶液中电解质的浓度。

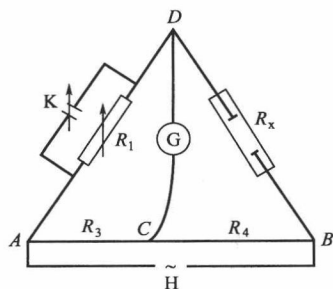


图 7.3.1 惠斯通电桥
测电导示意图

图中 H 为具有一定频率的交流电源, AB 为均匀的滑线电阻, R_1 为可变电阻, R_x 为待测电阻, R_3 和 R_4 分别为 AC 段和 BC 段的电阻, G 为检流计, K 为可变电容器, 用于抵消电导池电容。测量时, 接通电源后, 选取一定的电阻 R_1 , 移动接触点 C 使 CD 中的电流为零, 这时电桥平衡, 并有 $R_1/R_x = R_3/R_4$, 则

$$\frac{1}{R_x} = \frac{R_3}{R_4} \times \frac{1}{R_1} = \frac{AC}{BC} \times \frac{1}{R_1}$$

由此可测得 $\frac{1}{R_x}$, 亦为溶液的电导 $G_x = \frac{1}{R_x}$ 。

由式(7.3.2), 溶液的电导率为

$$\kappa = \frac{1}{R_x} \times \frac{l}{A} = \frac{1}{R_x} K_{\text{cell}} \quad (7.3.4)$$

式中, l 是被测电导池两极间的距离; A 为电极的面积; 通常把 $\frac{l}{A}$ 称作电导池常数, 用 K_{cell} 表示, 单位是 m^{-1} 。A 和 l 是很难直接测量的, 通常是把已知电导率的电解质溶液放入电导池中, 测得电阻 R_x 后利用式(7.3.4)求得电导池常数, 然后再将待测溶液置于此电导池中测其电阻, 由式(7.3.4)计算出待测液的电导率。而在实际的测量过程中, 根据所用的电导池 (电导电极) 的参数, 在电导率仪上将正确的电导池常数设置好后, 电导率仪通过内部运算, 会将其测得的电阻转换为电导率显示出来。用来测定电导池常数的溶液通常是 KCl 水溶液, 表 7.3.1 给出了不同浓度的 KCl 水溶液的电导率。

表 7.3.1 25℃ 时不同浓度 KCl 水溶液的电导率

$c/mol \cdot m^{-3}$	1000	100.0	10.00	1.000	0.1000
$\kappa/S \cdot m^{-1}$	11.19	1.289	0.1413	0.1469	0.001489

【例 7.3.1】 25℃ 时, 在一电导池内盛以 $0.01000 mol \cdot dm^{-3}$ 的 KCl 溶液, 测得其电阻为 150.0Ω , 在同一个电导池中盛入 $0.02500 mol \cdot dm^{-3}$ 的 K_2SO_4 溶液时测得其电阻为 326.0Ω 。求出电导池常数、 K_2SO_4 溶液的电导率和摩尔电导率。

解: 从表 7.3.1 查得 $0.01000 mol \cdot dm^{-3}$ KCl 溶液的电导率为 $0.1413 S \cdot m^{-1}$ 。由式(7.3.4)可知, 该电导池的电导池常数为

$$K_{\text{cell}} = \kappa R = 0.1413 S \cdot m^{-1} \times 150.0 \Omega = 21.20 m^{-1}$$

25℃ 时 $0.02500 mol \cdot dm^{-3}$ 的 K_2SO_4 溶液的电导率为

$$\kappa = \frac{1}{R} K_{\text{cell}} = \frac{21.20 \text{ m}^{-1}}{326.0 \Omega} = 0.06503 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$$

由式(7.3.3)可知, 上述电解质溶液的摩尔电导率为

$$\Lambda_{\text{m}} = \frac{\kappa}{c_{\text{B}}} = \frac{0.06503 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}}{0.02500 \times 10^3 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}} = 2.601 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

7.3.3 电导率和摩尔电导率与浓度的关系

浓度对于电解质溶液导电能力的影响主要在两个方面, 一是影响单位体积中的导电质点(离子)数, 二是影响离子的运动速率。对于强电解质, 在浓度不太高的范围内, 随着浓度的升高, 单位体积内的导电质点数增多, 溶液的电导率升高, 但当浓度增高到一定程度后, 正负离子间的相互作用力增大, 使得离子的运动速率降低, 电导率反而下降。所以, 在强电解质的电导率与浓度的关系曲线上可能有最高点。对于弱电解质, 在浓度较低时, 解离度较大, 浓度较大时, 解离度较小, 单位体积中导电质点数随着浓度变化不大, 所以, 其电导率随着浓度的变化较小。如图 7.3.2 所示。

摩尔电导率随浓度的变化与电导率不同。根据摩尔电导率的定义, 两极间的距离和溶液中的电解质个数都是定值。对于强电解质, 与电极成平行的单位厚度层溶液中导电质点数不因浓度的改变而改变, 因此, 单位时间内穿过溶液横截面的离子的数目决定于离子的运动速率, 溶液浓度越低, 离子的运动速率就越大, 所以, 溶液的摩尔电导率就越大。科尔劳施(Kohlrausch, 1840—1910, 德国)发现, 在低浓度范围内, 强电解质的摩尔电导率 Λ_{m} 与电解质的浓度的开平方 $\sqrt{c}$ 有线性关系, 如图 7.3.3 所示。这种线性关系的代数形式是

$$\Lambda_{\text{m}} = \Lambda_{\text{m}}^{\infty} - A\sqrt{c} \quad (7.3.5)$$

式中, $\Lambda_{\text{m}}^{\infty}$ 和 A 是与温度、电解质种类及溶剂有关的常数。将直线外推至 $c=0$ 处, 可得电解质在无限稀释时的摩尔电导率 $\Lambda_{\text{m}}^{\infty}$, 又称为极限电导率。对于弱电解质, 随着浓度的降低, 解离度增加, 在极稀时解离度迅速增大, 与电极成平行的单位厚度层溶液中的导电质点数随着溶液浓度的降低而增多, 极稀时迅速增多, 摩尔电导率迅速增大。如图 7.3.3 所示, 弱电解质无限稀释时的摩尔电导率无法用外推法求得, 亦不服从式(7.3.5)。然而, 科尔劳施的离子独立运动定律解决了弱电解质无限稀释时的摩尔电导率的求算问题。

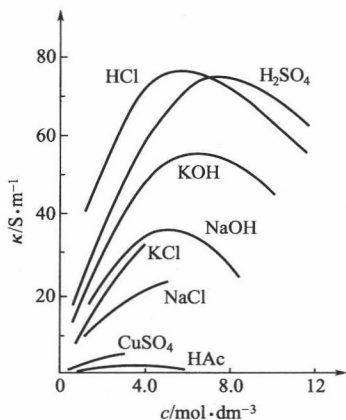


图 7.3.2 电导率与电解质浓度的关系

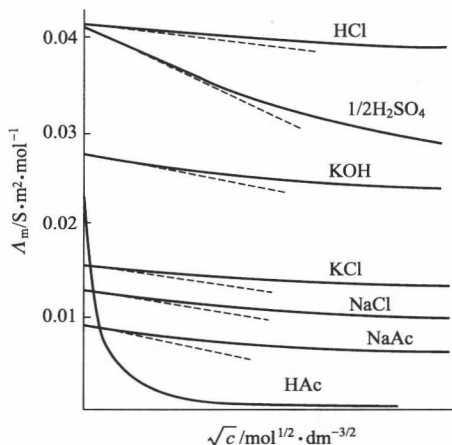
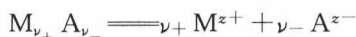


图 7.3.3 摩尔电导率与浓度的关系

7.3.4 离子独立运动定律和离子的摩尔电导率

科尔劳施研究了大量强电解质在无限稀释时的摩尔电导率,发现了一些规律。如表 7.3.2 所示, 25℃时, KCl 与 LiCl, KClO₄ 与 LiClO₄, KNO₃ 与 LiNO₃ 三对电解质的 Λ_m^∞ 的差值相等, 与负离子的本性无关。表中另外三对电解质 HCl 与 HNO₃、KCl 与 KNO₃、LiCl 与 LiNO₃ 的 Λ_m^∞ 的差值与正离子的本性无关。科尔劳施由此提出: 在无限稀的溶液中, 每一种离子独立移动, 不受其他离子的影响, 每一种离子对 Λ_m^∞ 的贡献有特定值, 无限稀释时电解质溶液的摩尔电导率是正、负离子的摩尔电导率之和, 这就是科尔劳施离子独立运动定律。根据这一定律, 对于强电解质 $M_{\nu+} A_{\nu-}$, 在溶液中全部解离



其无限稀释时的摩尔电导率为

$$\Lambda_m^\infty = \nu+ \Lambda_{m,+}^\infty + \nu- \Lambda_{m,-}^\infty \quad (7.3.6)$$

这是离子独立运动定律的数学表达式, 式中, $\Lambda_{m,+}^\infty$ 、 $\Lambda_{m,-}^\infty$ 分别代表正、负离子在无限稀释时的摩尔电导率。

表 7.3.2 25℃时一些强电解质的无限稀释摩尔电导率

电解质	$\Lambda_m^\infty / S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$	差数 $\times 10^4$	电解质	$\Lambda_m^\infty / S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$	差数 $\times 10^4$
KCl	0.014986	34.83	HCl	0.042616	4.86
LiCl	0.011503		HNO ₃	0.04213	
KClO ₄	0.014004	34.06	KCl	0.014986	4.90
LiClO ₄	0.010598		KNO ₃	0.014496	
KNO ₃	0.01450	34.90	LiCl	0.011503	4.93
LiNO ₃	0.01101		LiNO ₃	0.01101	

在无限稀释的情况下, 无论是强电解质还是弱电解质都全部解离了, 根据离子独立运动定律, HAc 中的 H⁺ 和 HCl 中的 H⁺ 具有相同的 $\Lambda_{m,+}^\infty$, HAc 中的 Ac⁻ 和 NaAc 中的 Ac⁻ 具有相同的 $\Lambda_{m,-}^\infty$, 这样就可以用强电解质的 Λ_m^∞ 计算弱电解质的 Λ_m^∞ 。如

$$\Lambda_m^\infty(\text{HAc}) = \Lambda_m^\infty(\text{H}^+) + \Lambda_m^\infty(\text{Ac}^-) = \Lambda_m^\infty(\text{HCl}) + \Lambda_m^\infty(\text{NaAc}) - \Lambda_m^\infty(\text{NaCl})$$

即用 HCl、NaAc 和 NaCl 的 Λ_m^∞ 可计算 HAc 的 Λ_m^∞ , 如果能够获得离子的 Λ_m^∞ , 上述计算将变得更加简单。

在式(7.3.6)中 $\nu+ \Lambda_{m,+}^\infty$ 和 $\nu- \Lambda_{m,-}^\infty$ 分别是正、负离子对电导率的贡献, 由离子迁移数的概念可知

$$t_+^\infty = \frac{\nu+ \Lambda_{m,+}^\infty}{\Lambda_m^\infty}, \quad t_-^\infty = \frac{\nu- \Lambda_{m,-}^\infty}{\Lambda_m^\infty} \quad (7.3.7)$$

t_+^∞ 、 t_-^∞ 和 Λ_m^∞ 一样都可以通过实验外推求得, 因此, $\Lambda_{m,+}^\infty$ 、 $\Lambda_{m,-}^\infty$ 可以由式(7.3.7) 算出。一些离子的无限稀释摩尔电导率列于表 7.3.3 中。

从表中数据可以看出, 原子序数小的正离子其 $\Lambda_{m,+}^\infty$ 一般较小, 这是因为, 半径小的正离子其水化程度较强, 致使其移动速率较小, 电导率较低。从表中还可看出, H⁺ 和 OH⁻ 的 Λ_m^∞ 特别大, 这是因为这两种离子的导电机理与其他离子不同所致。格鲁撒斯 (Cortthus) 提出它们导电时并不是依靠自身的运动, 而是通过质子的传递进行, 如图 7.3.4 所示。