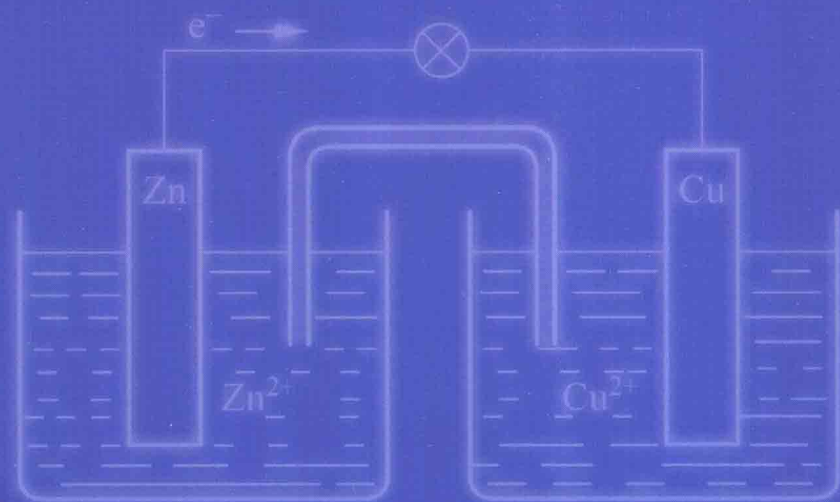


清华大学化学类教材

基础物理化学

(下册)

朱文涛 编著



清华大学出版社

基础物理化学

(下册)

朱文涛 编著

清华大学出版社
北京

内 容 简 介

本书为清华大学教材。全书侧重于物理化学基本理论和基础知识的介绍。分为上下两册,共12章。上册包括第1章至第7章,内容有:绪论,气体,热力学第一定律,热力学第二定律,统计热力学基础及熵的统计意义,溶液热力学,相平衡,化学平衡。下册包括第8章至第12章,内容有:电解质溶液,电化学平衡,应用电化学,表面化学与胶体的基本知识,化学动力学基础。

每册末均有附录,各章安排了丰富的例题和习题,并附有参考答案。

本书可用做高等学校化学、化工、生物、材料等专业的教材,以及研究生入学考试参考书,并供相关科技人员参考。

版权所有,侵权必究。侵权举报电话:010-62782989 13701121933

图书在版编目(CIP)数据

基础物理化学.下册/朱文涛编著.--北京:清华大学出版社,2011.11
(清华大学化学类教材)

ISBN 978-7-302-26600-6

I. ①基… II. ①朱… 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(2011)第 177374 号

责任编辑:柳 萍

责任校对:赵丽敏

责任印制:何 芊

出版发行:清华大学出版社

地 址:北京清华大学学研大厦 A 座

<http://www.tup.com.cn>

邮 编:100084

社 总 机:010-62770175

邮 购:010-62786544

投稿与读者服务:010-62776969, c-service@tup.tsinghua.edu.cn

质 量 反 馈:010-62772015, zhiliang@tup.tsinghua.edu.cn

印 装 者:三河市李旗庄少明印装厂

经 销:全国新华书店

开 本:185×260 印 张:20 字 数:485 千字

版 次:2011 年 11 月第 1 版 印 次:2011 年 11 月第 1 次印刷

印 数:1~3000

定 价:43.00 元

产品编号:043136-01

前 言

本书是在 1995 年编著的《物理化学》(上、下册)基础上改写而成的。《物理化学》已出版多年,经 8 次重印,受到读者欢迎。近些年来物理化学课程教学,从内容到形式都进行了许多改革,《物理化学》已不能完全满足当前的教学要求。部分读者和出版单位都希望作者将该书进行一些修改,于是特编写本书,以期本书能在相关专业人才培养方面发挥更好的作用。考虑到教材使用的连续性,本书保持了《物理化学》的内容结构和框架,对部分内容进行了修改。因此,本书实际上是《物理化学》的再版。就其知识内容而言,本书主要介绍物理化学的最基本知识,故将书名定为《基础物理化学》(上、下册)。

物理化学是一门重要的化学类专业基础课,对于学生理性思维和科研素养的培养训练尤其重要。由于理论性较强,难于自学,许多学生往往把它看作最难的一门化学课,甚至称之为“老虎课”。作者在清华大学从事物理化学课程教学多年,深知该课程中哪些基础知识对化学人才培养至关重要,同时了解学生在学习过程中的困难所在。努力为本科生打好坚实的物理化学基础,是作者多年组织教学内容的宗旨。因此,为学生编写一套突出基础知识且便于自学的物理化学教材是作者多年的夙愿,本书正是在这种背景下编写的,也是作者编写本书的初衷。

本书是在总结多年来本科物理化学教学工作的基础上编写的,适用于以物理化学为主干课程的化学、化工等各类专业。本书除绪论外,共分气体、热力学第一定律、热力学第二定律、统计热力学基础及熵的统计意义、溶液热力学、相平衡、化学平衡、电解质溶液、电化学平衡、应用电化学、表面化学与胶体的基本知识、化学动力学基础等 12 章。本书对内容的难点力争给出详尽的解释,以期降低读者的学习难度。

书中标注 * 的章节分为两类:一类的内容难度较小,一般可以通过学生自学达到基本要求;另一类的内容则超出教学要求,是为学有余力或对本学科极有兴趣的部分学生准备的。总之,以 * 标出的章节教师可根据学时情况和学生的具体条件进行较灵活的安排,或安排学生自学,或以讲座形式讲授。这对培养学生的自学能力和因材施教都是有帮助的。

书中的量和公式,一律采用国家法定计量单位及 SI 单位制。为了利于读者掌握基本内容,书中的基本公式均加阴影标出。对于这些公式,建议能在理解的基础上记忆,以便能够熟练地应用。考虑到查阅手册上标准数据的方便,书中的标准压力一律采用 101325Pa 的规定。

本书的出版得到清华大学出版社的鼎力支持,编者在此深致谢意。

由于编者水平有限,书中难免存在不当之处甚至错误,热切希望读者多提意见,以利进一步改进和提高。

朱文涛

2011 年 6 月于清华园

目 录

第 8 章 电解质溶液	1
*8.1 电化学系统	1
8.2 电解质溶液的导电机理与 Faraday 定律	3
8.2.1 电解质溶液的导电机理	3
8.2.2 物质的量的基本单元	4
8.2.3 Faraday 电解定律	6
8.3 离子的电迁移	6
8.3.1 离子的电迁移率	6
8.3.2 离子的迁移数	8
8.3.3 离子迁移数的测定	11
8.4 电解质溶液的导电能力	15
8.4.1 电导与电导率	15
8.4.2 摩尔电导率	16
8.4.3 摩尔电导率的测定	19
8.4.4 摩尔电导率的决定因素	21
8.5 单个离子对电解质溶液导电能力的贡献	23
8.5.1 导电能力的加和性	23
8.5.2 无限稀薄条件下离子的摩尔电导率	25
8.6 电导法的应用	26
*8.6.1 水质的检验	27
8.6.2 弱电解质电离常数的测定	27
8.6.3 难溶盐溶度积的测定	28
*8.6.4 电导滴定	29
8.7 强电解质溶液的活度和活度系数	30
8.7.1 电解质的化学势	30
8.7.2 离子平均活度和平均活度系数	32
8.7.3 离子平均活度系数的计算	35
*8.8 电解质溶液中离子的规定热力学性质	42
8.8.1 规定及其推论	42
8.8.2 水溶液中离子的热力学性质	44
*8.9 带电粒子在相间的传质方向和限度	45
8.9.1 电化学势	46
8.9.2 带电粒子在相间传质方向和限度的判据	48

习题	49
----------	----

第 9 章 电化学平衡	53
--------------------------	-----------

9.1 化学能与电能的相互转换	53
9.2 可逆电池及可逆电极的一般知识	54
9.2.1 电池的习惯表示方法	54
9.2.2 电极反应和电池反应	55
9.2.3 可逆电池的条件	57
9.2.4 可逆电极的分类	59
9.3 可逆电池电动势的测量与计算	60
9.3.1 电动势的测量	60
9.3.2 电动势的符号	61
9.3.3 电动势与电池中各物质状态的关系——Nernst 公式	62
*9.3.4 Nernst 公式的理论推导	63
9.4 可逆电极电势	64
9.4.1 标准氢电极	65
9.4.2 任意电极的电极电势	65
9.4.3 由电极电势计算可逆电池的电动势	69
9.4.4 甘汞电极	70
9.5 浓差电池及液接电势	71
9.5.1 浓差电池	71
9.5.2 液接电势的产生与计算	72
9.5.3 盐桥的作用	75
9.6 根据反应设计电池	77
9.7 电动势法的应用	79
9.7.1 求取化学反应的 Gibbs 函数变和平衡常数	79
9.7.2 测定化学反应的熵变	80
9.7.3 测定化学反应的焓变	81
9.7.4 电解质溶液中平均活度系数的测定	84
9.7.5 标准电动势及标准电极电势的测定	85
9.7.6 pH 的测定	86
*9.7.7 电势滴定	88
*9.7.8 电势-pH 图及其应用	89
*9.8 膜平衡	94
9.8.1 膜平衡与膜电势	94
9.8.2 膜电势的计算	94
*9.9 离子选择性电极和电化学传感器	96
习题	98

第 10 章 应用电化学	102
10.1 电极的极化与超电势的产生	102
10.1.1 电极的极化	102
10.1.2 超电势	104
10.2 不可逆情况下的电池和电解池	109
10.2.1 几个常用名词	109
10.2.2 不可逆情况下电池的端电压和电解池的外加电压	111
10.3 电解池中的电极反应	112
10.4 金属的腐蚀与防护	116
10.4.1 电化学腐蚀	117
10.4.2 防腐蚀方法	117
10.5 化学电源	118
10.5.1 原电池	118
10.5.2 蓄电池	118
10.5.3 燃料电池	119
习题	119
第 11 章 表面化学与胶体的基本知识	122
11.1 基本概念	122
11.1.1 表面功和表面能	122
11.1.2 表面张力	123
11.1.3 影响表面张力的主要因素	125
11.1.4 巨大表面系统的热力学不稳定性	126
11.2 弯曲表面下的附加压力——Young-Laplace 方程	127
11.3 Young-Laplace 方程的应用	129
11.3.1 弯曲表面下液体的蒸气压——Kelvin 方程	129
*11.3.2 固体颗粒大小对于溶解度的影响	131
*11.3.3 固体熔点与颗粒半径的关系	132
*11.3.4 亚稳相平衡	133
11.4 固-液界面	136
11.4.1 液体对固体的润湿作用	136
11.4.2 液体在固体表面上的铺展	138
*11.4.3 毛细现象及表面张力的测定方法	139
11.5 溶液表面	143
11.5.1 溶液的表面张力与表面吸附现象	143
11.5.2 Gibbs 吸附方程	144
11.6 表面活性剂	148
11.6.1 表面活性剂的分子结构	149

11.6.2	表面活性剂的分类	151
11.6.3	表面活性剂的应用举例	151
11.7	固体表面	154
11.7.1	固体表面对气体的吸附现象	154
11.7.2	Langmuir 吸附理论	156
11.7.3	BET 吸附理论	159
*11.7.4	Freundlich 公式	162
11.7.5	吸附热力学	162
11.7.6	吸附的本质——物理吸附和化学吸附	163
11.8	胶体及其基本特征	164
11.8.1	分散系统的分类	164
11.8.2	胶体的基本特征	165
11.9	胶体的性质	166
11.9.1	胶体的光学性质	166
11.9.2	胶体的动力性质	167
11.9.3	胶体的电性质	171
11.9.4	胶体的稳定性质	175
*11.10	胶体的制备与净化	178
11.10.1	胶体的制备	178
11.10.2	胶体的净化	179
*11.11	乳状液	179
11.11.1	乳状液的类型与形成	180
11.11.2	乳状液的稳定	181
11.11.3	乳状液的变型与破坏	182
习题	182
第 12 章	化学动力学基础	186
12.1	基本概念	187
12.1.1	化学反应速率	187
12.1.2	元反应及反应分子数	189
12.1.3	简单反应和复合反应	189
12.2	物质浓度对反应速率的影响	190
12.2.1	速率方程	190
12.2.2	元反应的速率方程——质量作用定律	191
12.2.3	反应级数与速率系数	191
12.3	具有简单级数的化学反应	192
12.3.1	一级反应	192
12.3.2	二级反应	195
12.3.3	三级反应和零级反应	198

12.4	反应级数的测定	202
12.4.1	几点说明	202
12.4.2	$r = kc_A^n$ 型反应级数的测定	203
12.4.3	$r = kc_A^\alpha c_B^\beta \dots$ 型反应级数的测定	209
12.5	温度对反应速率的影响	212
12.5.1	经验规则	212
12.5.2	Arrhenius 公式	213
12.6	活化能及其对反应速率的影响	215
12.6.1	元反应的活化能	215
12.6.2	微观可逆性原理及其推论	215
12.6.3	复合反应的活化能	218
12.6.4	活化能对反应速率的影响	219
*12.6.5	Arrhenius 公式的修正	220
12.6.6	活化能的求取	221
*12.7	元反应速率理论	223
12.7.1	碰撞理论	223
12.7.2	势能面和反应坐标简介	230
12.7.3	过渡状态理论	233
12.7.4	两个速率理论与 Arrhenius 公式的比较	238
12.8	反应机理	240
12.8.1	对峙反应	240
12.8.2	平行反应	242
12.8.3	连续反应	243
12.8.4	链反应	246
12.8.5	稳态假设与平衡假设	250
*12.8.6	反应机理的推测	255
*12.8.7	微观反应动力学简介	258
*12.9	非理想反应与快速反应	259
12.9.1	非理想元反应的速率方程	260
12.9.2	快速反应的测定方法	261
12.10	催化剂对反应速率的影响	263
12.10.1	催化剂和催化作用	263
12.10.2	催化机理	264
12.10.3	催化剂的一般性质	266
*12.11	均相催化反应和酶催化反应	267
12.11.1	均相催化反应	267
12.11.2	酶催化反应	269
12.12	复相催化反应	272
12.12.1	催化剂的活性与中毒	272

*12.12.2	催化剂表面活性中心的概念	273
12.12.3	气-固复相催化反应的一般步骤	274
*12.12.4	催化作用与吸附的关系	275
12.13	溶剂对反应速率的影响	281
12.13.1	溶剂与反应物分子无特殊作用	281
12.13.2	溶剂与反应物分子有特殊作用	282
*12.14	光化学反应	284
12.14.1	光化学基本定律	284
12.14.2	光化学反应的特点	286
12.14.3	光化学反应的速率方程	287
12.14.4	光化学平衡	288
12.14.5	激光化学简介	290
习题	291
习题参考答案	301
附录	306
附录 A	本书中一些量的名称和符号	306
附录 B	本书中一些量的单位符号	308
附录 C	本书中所用的单位词头符号	308
附录 D	298.15K 时水溶液中某些物质的标准热力学数据	309
附录 E	298.15K 时一些电极的标准电极电势	309

第 8 章 电解质溶液

从本章开始,我们将用 3 章讨论电化学问题。电化学是研究电现象与化学现象之间内在联系的一门学科。电化学所涉及的内容有热力学问题也有动力学问题,是物理化学的重要组成部分。

化学现象与电现象有着密切的联系,例如氧化还原反应实质是电子的得失问题,电解质溶液中的化学反应、电池及电解池中的化学反应等都是与电现象不可分割的。从化学现象与电现象的联系出发来研究化学反应,就构成了电化学的全部内容。

在 19 世纪初有人就进行了电解水的实验,后来有人又用电解法制出了碱金属,这就是电化学的开始。电化学的诞生促进了工业的发展,而工业的需求又不断为电化学提出新的问题,从而又促进了电化学实验与理论的发展。在化学工业中,氯碱工业是基础工业之一,它以食盐为原料,将其水溶液电解同时制取氢气、氯气和烧碱。这些产品都是重要的基本化工原料,在化学工业中的重要作用是众所周知的。至今,电化学工业已在国民经济的许多领域(例如冶金、化工、电镀、化学电源、金属防腐等)发挥着重要作用。另外,电化学分析方法具有高精度的特点,例如电流的测量可以达到 10^{-9} A,这是一般化学分析方法所望尘莫及的,因此在科学研究中许多重要参数的精确值往往通过电化学方法得到;电化学分析方法也是生产部门常用的手段之一。随着我国电力工业的不断发展,电化学的应用及发展有着广阔的前景。

电化学的研究内容主要包括以下几个方面:①电解质溶液理论;②电化学平衡;③电极过程动力学;④应用电化学。本书分 3 章简要地介绍上述内容的基本知识。

* 8.1 电化学系统

在上述各章所研究的系统,一般来说是不导电的。电化学系统则必须能够导电,否则就没有研究的意义,因此构成电化学系统的物相包括导体(金属、电解质溶液、熔融盐)和半导体。

以前所讨论的多相系统中,每一相都是电中性的,因此相与相之间没有电位差。然而,多相的电化学系统由于含有带电粒子(离子、电子),而且有些带电粒子不能进入所有各相,从而使得某些相可能带电,结果产生了相间电位差(也称相间电势)。

早在 18 世纪 90 年代,Galvani 和 Volta 就通过实验首先发现两块不同金属接触时的带电现象。例如将一块金属 Zn 和一块金属 Cu 相接触,然后再把它们分开,在验电器上便会发现它们分别带上了正电和负电。由物理学得知,固体金属中有金属离子和自由电子。自由电子必须克服金属原子核的引力才可从固体逸出,电子从金属中逸出时所需要做的功称做电子逸出功。在相同的条件下,不同金属的电子逸出功不同。逸出功越小,金属就越容易被氧化。当金属 Zn 和 Cu 相接触时,如图 8-1(a)所示,由于室温下固体的扩散速度极其缓慢,所以 Zn^{2+} 和 Cu^{2+} 在相间没有明显的传质过程。由于 Zn 中电子的逸出功小于 Cu 中电

子的逸出功,相界面附近的电子 e^- 便由 Zn 相迁入 Cu 相。结果如图 8-1(b)所示,金属 Zn 由于失去电子而荷正电,金属 Cu 由于得到电子而荷负电,于是在相间产生电位差。相间电位差的形成对于电子的进一步转移产生屏蔽作用,在很短时间内电子的这种转移过程在宏观上便告停止,因此,在一定条件下,平衡时 Zn-Cu 相间电位差具有定值。

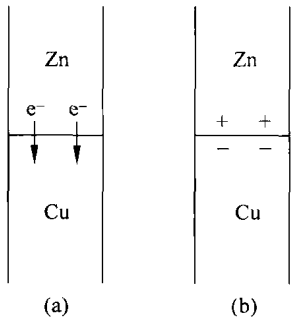


图 8-1 相间电位差的形成(1)

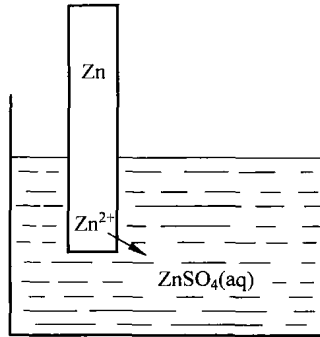


图 8-2 相间电位差的形成(2)

如果将一根金属 Zn 棒插入某 $ZnSO_4$ 水溶液,如图 8-2。 Zn 棒及溶液中均有 Zn^{2+} 离子。如果 $ZnSO_4$ 溶液的浓度很稀,则 Zn 棒中 Zn^{2+} 的化学势必高于溶液中 Zn^{2+} 的化学势,即

$$\mu(Zn^{2+}, s) > \mu(Zn^{2+}, aq)$$

于是 Zn^{2+} 便由金属棒迁入溶液。 Zn 棒中虽然存在自由电子,但它却不能自由进入溶液,于是 Zn^{2+} 转移的结果使 Zn 荷负电而溶液荷正电,在金属与溶液间形成相间电位差。在一定条件下,金属与溶液的平衡相间电位差有定值。

若用一张 Na^+ 的半透膜将两个浓度分别为 c_1 和 c_2 的 $NaCl$ 溶液隔开。假设 $c_1 > c_2$, 则 Na^+ 便由 c_1 进入 c_2 , 结果使溶液 c_1 荷负电而 c_2 荷正电,在两溶液间形成相间电位差。当 T, p, c_1 和 c_2 确定时,这种相间的平衡电位差有确定值。

总之,电化学系统是相间存在电位差的系统。相间平衡电位差的数值和符号取决于温度、压力、浓度以及相邻两相的本性。在一般情况下,相间电位差 $1 \sim 2V$, 在处理电化学问题时这是一个不允忽略的数字。

除了相间电荷转移以外,还有其他原因产生或影响相间电位差,但与相间电荷转移相比,其他因素的效应要小得多。

应该指出,相间电位差不能进行直接的实验测量。这是由于在测量过程中不可避免地添加一个或多个新的相界面。如图 8-3,假设欲用电位差计测量金属 Zn 与溶液的相间电位差 $\Delta\Phi_x$ 。通过导线将二者分别与电位差计的两端相连。其中 A, B, F 和 H, 分别为四个不同的接点,实际上是四个不同的相界面,它们也都有各自的相间电位差 $\Delta\Phi(A), \Delta\Phi(B), \Delta\Phi(F)$ 和 $\Delta\Phi(H)$ 。显然电位差计上的读数 $\Delta\Phi$ 为

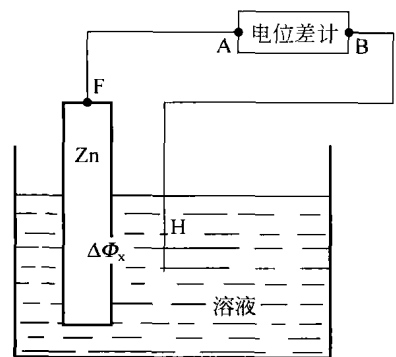


图 8-3 相间电位差不可直接测量的图示

$$\Delta\Phi = \Delta\Phi_x + \Delta\Phi(A) + \Delta\Phi(B) + \Delta\Phi(F) + \Delta\Phi(H)$$

可见由电位差计测量的是回路中所有相间电位差的代数和而不是我们企图测定的量。因为添加新界面是不可避免的事情,因此相间电位差不可直接进行测量。

8.2 电解质溶液的导电机理与 Faraday 定律

电化学的根本任务是揭示化学能与电能相互转换的规律,实现这种转换的特殊装置称为电化学反应器。电化学反应器分为两类:①电池;②电解池。在电池中,发生化学反应的同时对外放电,结果将化学能转变成电能。在电解池中情况相反,在给电解池通电的情况下池内发生化学反应,结果将电能转变为化学能。值得提出的是,多数电池或电解池都包含电解质溶液,或者说电解质溶液是电化学反应器的重要组成部分。本章将专门讨论电解质溶液的性质。

电解质溶液与非电解质溶液的主要区别之一,是前者能够导电而后者则不能。在本章 8.2 节至 8.6 节中我们讨论电解质溶液的导电性质。这部分内容不属于热力学而属于物理动力学的范畴。

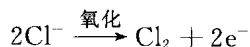
8.2.1 电解质溶液的导电机理

金属与电解质溶液都是电的导体,但它们的导电机理却不同。金属称为第一类导体,在外电场作用下,金属中的自由电子定向移动,是这类导体的导电机理;电解质溶液称为第二类导体,自由电子不能进入溶液,这类导体的导电机理比第一类导体复杂。

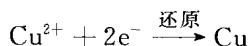
一杯一般浓度的 CuCl_2 水溶液,其中含有大量的 Cl^- 和 Cu^{2+} 。将电极 A(例如金属 Pt)和电极 B(例如金属 Cu)插入溶液,然后接通电源,便有电流通过溶液,这就是一个简单的电解池,如图 8-4 所示。在通电过程中电解池内发生如下两种变化:

(1) 由于电极 A 和 B 的电位不同(A 的电位高于 B 的电位),于是在 A 与 B 之间产生一个指向 B 方向的电场。在该电场的作用下,溶液中的 Cl^- 和 Cu^{2+} 向不同的方向迁移。在电场作用下,溶液中离子的这种定向迁移过程称为离子的电迁移。显然离子的电迁移是一个物理变化。

(2) 在电极 A 与溶液的界面处, Cl^- 失去电子 e^- 变成氯气由电极冒出:



在电极 B 与溶液的界面处, Cu^{2+} 得到电子 e^- 变成金属铜:



显然两个电极处发生的是化学变化,分别是氧化反应和还原反应,也叫做电极反应。在有电流通过时,阳极反应和阴极反应同时发生且反应速率相等,将它们称为一对共轭反应。

在通电过程中以上两种过程(离子的电迁移和电极反应)是同时发生的,具体情况如下:

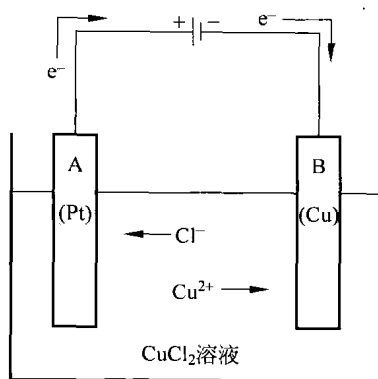


图 8-4 电解质溶液的导电机理

由电池提供的电子在电极 B 上被 Cu^{2+} 消耗,而迁移到电极 A 处的 Cl^- 却将自己本身的电子释放给电极 A。可见两种过程的总结果相当于电池负极上的电子由 B 进入溶液,然后通过溶液到达 A,最后回到电池的正极。因此,离子的电迁移和电极反应的总结果便构成电解质溶液的导电过程,即电解质溶液的导电机理。

应该指出,在电化学中讨论电极时,最关心的是电极上发生的化学反应是什么,为此我们按照电极反应的不同来命名和区分电极:将发生氧化反应的电极称为阳极,发生还原反应的电极称为阴极^①。于是上例中的电极 A 是阳极,电极 B 是阴极。

电解质溶液的导电性质是以溶液中含有大量的带电粒子(即离子)为前提的。如果没有离子,便没有电迁移和电极反应,也就没有导电本领。一杯酒精溶液,其中没有离子,所以不能导电。

8.2.2 物质的量的基本单元

物质的量 n 是大家熟知的基本量之一,它在量纲上是独立的,即它不是由其他量导出来的。

物质 B 的物质的量 n_B 正比于物质 B 的特定单元的数目 N_B ,即 $n_B = (1/L)N_B$,其中 L 是 Avogadro(阿伏加德罗)常数。我们将这种特定单元称为基本单元,它可以是分子、原子、离子、原子团、电子、光子及其他粒子或这些粒子的任意特定组合。例如, H_2 , $\frac{1}{2}\text{H}_2$, $\frac{1}{3}\text{H}_2$, $\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$ 等都可作为基本单元。因为 n_B 与基本单元的数目有关,所以在具体使用 n_B 时必须指明基本单元。例如某封闭系统中含有氢气,若以 H_2 作基本单元,记作 $n(\text{H}_2) = 2\text{mol}$,若以 $\frac{1}{2}\text{H}_2$ 为基本单元则 $n\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\right) = 4\text{mol}$,若以 2H_2 为基本单元则 $n(2\text{H}_2) = 1\text{mol}, \dots\dots$ 。此处, $n(\text{H}_2)$, $n\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\right)$, $n(2\text{H}_2)$, \dots 的值虽然不同,但它们所代表的物质的数量却是相同的,即 2mol H_2 与 $4\text{mol } \frac{1}{2}\text{H}_2$, $1\text{mol } 2\text{H}_2$, \dots 所代表的氢气量是相同的。由此可以看出,为了确定 n_B 的值,用化学式指明基本单元是必要的。

实际上,不仅在使用 n_B 时必须用 B 的化学式指明基本单元,而且在使用任何含有 n_B 的导出量时都必须这样做,例如物质的量浓度(即 $c_B = n_B/V$)、质量摩尔浓度(即 $b_B = n_B/m_A$)、摩尔量、偏摩尔量等都与基本单元有关,在使用这些量时都必须将化学式给出。

在上述各章,物质的量(即物质的摩尔数)都是以分子或离子作基本单元。例如一摩尔硫酸是指 $1\text{mol H}_2\text{SO}_4$ 、一摩尔铜是指 1mol Cu 、一摩尔氯离子是指 1mol Cl^- 等。但在电化学中所讨论的物质都与电现象有联系,例如在电极反应中物质得到或失去电子、电解质溶于水产生带电的离子。为了方便,在讨论电解质溶液导电问题时,本书总是以一个单位电荷(即质子电荷或电子电荷)为基础指定基本单元。这一规定与前面各章的习惯不同,必须引起大家的注意。根据上述规定:

^① 也有人将电极分作正极和负极,这种划分方法是以电位的高低为依据的。与阳、阴极的划分方法不是一回事,二者不应混为一谈。

(1) 对于任意离子 M^{z+} , 指定 $\frac{1}{z_+} M^{z+}$ 作基本单元, 于一摩尔该离子是指 $1 \text{ mol } \frac{1}{z_+} M^{z+}$ 。对于任意离子 A^{z-} , 则指定 $\frac{1}{|z_-|} A^{z-}$ 作基本单元, 一摩尔该离子是指 $1 \text{ mol } \frac{1}{|z_-|} A^{z-}$ 。例如, $1 \text{ mol } \text{Cl}^-$, $1 \text{ mol } \text{H}^+$, $1 \text{ mol } \frac{1}{2} \text{Fe}^{2+}$, $1 \text{ mol } \frac{1}{3} \text{Fe}^{3+}$, $1 \text{ mol } \frac{1}{2} \text{SO}_4^{2-}$, ...。不难看出, 一摩尔的任意离子所包含的总电量(电量又称电荷[量])都是 $6.023 \times 10^{23} e$ (e 是质子电荷), 因此一摩尔离子是与 1 mol 质子 e 相对应的离子的量。

(2) 对任意电解质 $M_{\nu_+} A_{\nu_-}$, 其电离式为

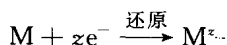


指定 $\frac{1}{\nu_+ z_+} M_{\nu_+} A_{\nu_-}$ 作为电解质的基本单元, 于一摩尔该电解质是指 $1 \text{ mol } \frac{1}{\nu_+ z_+} M_{\nu_+} A_{\nu_-}$ 。

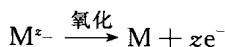
例如 $1 \text{ mol } \text{NaCl}$, $1 \text{ mol } \frac{1}{2} \text{CuSO}_4$, $1 \text{ mol } \frac{1}{2} \text{Na}_2\text{SO}_4$, $1 \text{ mol } \frac{1}{3} \text{FeCl}_3$, ...。可以看出, 1 mol 的任何电解质, 在溶液中全部电离后所产生的正电荷和负电荷均为 $6.023 \times 10^{23} e$, 因此一摩尔电解质是与 $1 \text{ mol } e$ 相对应的电解质的量。

对于离子和电解质, 基本单元都与一个基本电荷相对应, 所以 $a \text{ mol}$ 的任何电解质当其全部电离后都产生 $a \text{ mol}$ 的正离子和 $a \text{ mol}$ 的负离子。一个电解质溶液中, 正离子与负离子的数目不一定相同, 但它们的物质的量相同, 因而它们的浓度 c_B 也相同, 这种规定便于处理问题。

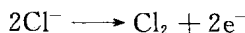
(3) 对参与氧化或还原反应的任意物质 M



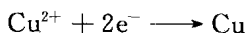
或



指定 $\frac{1}{z} M$ 作为基本单元, 于是 1 mol 该物质是指 $1 \text{ mol } \frac{1}{z} M$ 。例如, 在某电解池的阳极上产生氯气:



在这里, 一摩尔氯气是指 $1 \text{ mol } \frac{1}{2} \text{Cl}_2$; 若在阴极上有金属铜析出:



在这里, 一摩尔铜是指 $1 \text{ mol } \frac{1}{2} \text{Cu}$ 。可见, 在氧化还原反应中, 1 mol 的任意物质是指得到或失去 $6.023 \times 10^{23} e$ 电荷时所消耗或产生的物质的数量, 即一摩尔物质是指与 $1 \text{ mol } e$ 相对的物质的数量。按照这种规定, 在任意两个电极上如果参与反应的物质的 n 相等, 则两极上通过的电量必相等; 反之, 若通过的电量相等, 则物质的 n 相等。

在 8.2 节~8.6 节中, 若不特殊写明, 基本单元均是按以上方法来指定的。在具体描述物质的量时要注意与以前的习惯有区别, 例如 $1 \text{ mol } \text{Cu}^{2+} = 2 \text{ mol } \frac{1}{2} \text{Cu}^{2+}$; $1 \text{ mol } \text{FeCl}_3 = 3 \text{ mol } \frac{1}{3} \text{FeCl}_3$; $1 \text{ mol } \text{Cu} = 2 \text{ mol } \frac{1}{2} \text{Cu}$; $1 \text{ mol } \text{H}_2 = 2 \text{ mol } \frac{1}{2} \text{H}_2$ 等。

8.2.3 Faraday 电解定律

英国科学家 M. Faraday(法拉第)曾经做了大量的电解实验,在实验基础上于 1833 年总结出如下规律:在电极上起反应的物质的量与通入的电量成正比。这便是 Faraday 定律,若以 Q 代表通入的电量,单位是库[仑],用符号 C 表示;用 n 代表电极上起反应的物质的量,单位是 mol ,则根据 Faraday 定律:

$$\begin{aligned} Q &\propto n \\ Q &= nF \end{aligned} \quad (8-1)$$

此式即是 Faraday 定律的表达式,其中比例常数 F 叫做 Faraday 常数,它代表 1mol 物质在电极上起反应时所通过的电量, 1mol 物质是指与 1mol e 相对应的物质的数量,而一个质子所具有的电量是 $1.60219 \times 10^{-19} \text{C}$,所以 F 的值为

$$\begin{aligned} F &= Le \\ &= 6.023 \times 10^{23} \times 1.60219 \times 10^{-19} \text{C} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 96484.6 \text{C} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &\approx 96500 \text{C} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

由式(8-1)看出:若通入电解池 $a \text{mol e}$ 的电量,则在电极上就有 $a \text{mol}$ 的物质起反应。由于在电路中不会产生电荷的聚集,因此在电路的任何一个截面上通过的电量相同。根据 Faraday 定律,电解池的阳极和阴极上起反应的物质的量相等。如图 8-4,若实验测得在阴极上沉积出 $2\text{mol} \frac{1}{2}\text{Cu}$,则在阳极上必有 $2\text{mol} \frac{1}{2}\text{Cl}_2$ 产生。显然,如果将多个电解池串联,通电后所有电极上起反应的物质的量都相同。

Faraday 定律虽然是在电解实验的基础上总结出来的,但也适用于电池。即电池所放出的电量与电极上起反应的物质的量成正比,且电池的两极上起反应的物质的量相等。

8.3 离子的电迁移

8.3.1 离子的电迁移率

在电场 E 的作用下,溶液中的正、负离子分别向阴极和阳极迁移称为离子的电迁移。设溶液中含有 B 和 D 两种离子(由于它们所带电荷的符号相反,故二者互为反离子),则 B 离子的迁移速度 v_B 决定于电场强度 E 、温度 T 、压力 p 、离子浓度 c 以及 B 离子和 D 离子的本性^①,即

$$v_B = f(E, T, p, c, \text{B 的本性}, \text{D 的本性}) \quad (8-2)$$

其中离子的本性是指离子的电荷及离子的大小等。在溶液中 B 离子和 D 离子的电性相反,具有不可忽略的相互作用,加上它们迁移方向相反,因此 B 的迁移速度不仅决定于 B 离子本身也与 D 离子对它的作用有关,即 D 离子的本性也会影响 B 离子的迁移。

^① 严格说,离子的迁移速度还与溶剂的性质有关,但鉴于本章所讨论的溶液均是水溶液,所以溶剂种类对电迁移的影响不予讨论。

在一定温度和压力下,对于一个指定的溶液,其中 B 离子的迁移速度只取决于电场强度 E 的大小。实验表明,迁移速度与电场强度成正比,即

$$\begin{aligned} v_B &\propto E \\ v_B &= u_B E \end{aligned} \quad (8-3)$$

其中 u_B 是比例系数,叫做 B 离子的电迁移率(以前也称为离子的淌度)。将上式写作

$$u_B = \frac{v_B}{E} \quad (8-4)$$

因此离子的电迁移率就是单位电场强度(1 伏·米⁻¹)时离子的迁移速度,单位是 $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$ 。

当人们比较任意两种离子的迁移快慢时,显然是在指定场强的条件下进行比较的,实际上是指电迁移率的相对大小。因为电迁移率只不过是特定条件($E=1\text{V} \cdot \text{m}^{-1}$)下的速度,所以据式(8-2)得

$$u_B = f(T, p, c, B \text{ 的本性}, D \text{ 的本性}) \quad (8-5)$$

可见,即使在一定的温度和压力下,某种离子的 u 也不是它的特性参数,而与另一种与之共存的离子(即反离子)对它的作用有关,作用越强,迁移越慢, u 值越小。例如 298K, 101325Pa 下有两杯溶液,一杯是 $1\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 KCl 溶液,另一杯是 $1\text{mol} \left(\frac{1}{2}\text{K}_2\text{SO}_4\right) \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 K_2SO_4 溶液。两溶液中 K^+ 的浓度虽然相同,但由于 Cl^- 和 SO_4^{2-} 对 K^+ 的作用不同,结果使得两溶液中的 $u(\text{K}^+)$ 不同。即使对于同一种电解质的溶液,若浓度不同,离子间的静电作用不同,于是同一离子的 u 也不同。因此溶液中离子的 u 要具体进行实验测定。

既然 u 不是离子本身的性质,可以推断,凡是与 u 有关的物理量一定不是该离子自身的性质,即一定与溶液浓度和反离子的本性有关。

离子的电迁移率可用界面移动法测定,其装置(迁移管)如图 8-5 所示。将一根带刻度的玻璃管垂直放置,然后把一对电位差为 U 的平行板电极装入其中,使两极板相距 l 。例如欲测某 KCl 溶液中 K^+ 的电迁移率 $u(\text{K}^+)$,需另选一种合适的氯化物溶液,其中金属离子的电迁移率应小于待测 KCl 溶液中 K^+ 的电迁移率,例如选某个合适浓度的 CdCl_2 溶液。分别小心地将两溶液注入迁移管。由于二者对光的折射率不同而在刻度 a 处形成一个清晰可见的界面 aa 。然后通电,在电场的作用下 Cl^- 向下迁移, K^+ 向上迁移。同时 Cd^{2+} 紧随 K^+ 之后向上迁移,于是两溶液间的界面随之上移。通过时间 t 后界面移到刻度 a' 处,如图 $a'a'$ 。设刻度差 $a'a$ 为 x ,则 K^+ 的迁移速度

$$v(\text{K}^+) = \frac{x}{t}$$

而电场强度为

$$E = \frac{U}{l}$$

于是,根据式(8-4)得

$$u(\text{K}^+) = \frac{v(\text{K}^+)}{E} = \frac{xl}{tU}$$

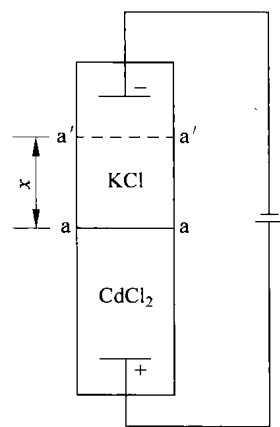


图 8-5 离子电迁移率的测定