

高等学校“十三五”规划教材  
获中国石油和化学工业优秀教材奖

# 物理化学

(下册)

第二版

郭子成 任聚杰 罗青枝 任杰 编著



化学工业出版社

高等学校“十三五”规划教材  
获中国石油和化学工业优秀教材奖

# 物理化学

第二版

(下册)

郭子成 任聚杰 罗青枝 任杰 编著



化学工业出版社

· 北京 ·

《物理化学》(第二版)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。

全书分为上、下两册,共11章,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、反应系统热力学、相平衡、电化学、统计热力学基础、界面现象的热力学、化学动力学和胶体化学。书中注重阐述物理化学的基本概念与基本理论;强调基础理论与实际应用之间的联系;秉承与时俱进的精神,修正与完善基础理论并扩展其实际应用。

通过不同章节的组合与取舍,本书可作为化学、化工、环境、生物、轻工、材料、纺织等专业60~110学时的本科生物理化学教材,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/郭子成等编著.—2版.—北京:化学工业出版社,2017.12  
高等学校“十三五”规划教材  
ISBN 978-7-122-30842-9

I. ①物… II. ①郭… 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(2017)第256895号

责任编辑:徐雅妮  
责任校对:王静

文字编辑:刘志茹  
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)  
印装:三河市双峰印刷装订有限公司  
787mm×1092mm 1/16 印张16 字数392千字 2018年3月北京第2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:38.00元

版权所有 违者必究

# 前言

《物理化学》第一版内容深入浅出，通俗易懂，理论与实际相结合，很适合普通高校本科生阅读与自学。教材问世后，受到很多读者与学习者的欢迎和关注。本着与时俱进的原则，我们此次对《物理化学》第一版进行修订。

《物理化学》第二版将在下述几方面有所改变，并希望给予读者一个清新、易读的印象。

(1) 从系统性与易学性考虑，把化学反应焓变和熵变的计算这两部分内容与化学平衡放在一起介绍，并称为反应系统热力学。此时，已经讲完物质的偏摩尔量与化学势，化学反应也是多组分系统，这样对定义和理解化学反应焓、化学反应熵和化学反应吉布斯函数都比较简便。反应系统热力学这部分最后一节的相关内容亦有所调整和改动。

(2) 根据科学知识所遵循的逻辑性原理，从传承角度考虑，将在气体的性质部分补充理想气体温标、在热力学第二定律部分补充热力学温标的内容。

(3) 在热力学第二定律部分，总熵判据其实就是克劳休斯不等式。不可逆过程应该包含自发与非自发两类过程，所以说总熵判据就不是自发过程的判据。本书第二版在原来总熵判据的基础上给出一个用于封闭系统无约束条件的做功能力判据，这是一个可以分辨各种自发与非自发过程的判据。做功能力判据在相应的条件下可以还原为隔离系统的熵判据，封闭系统的热力学能判据、焓判据、亥姆霍兹函数判据和吉布斯函数判据。做功能力判据还能很自如地用于电化学和表面化学这些与环境之间有非体积功交换的系统。做功能力判据中的自发过程，也将包含上述各种判据中的自发过程。根据做功能力判据所给出的自发过程定义应该是包容性更强的定义。

(4) 电化学部分增加了电化学系统的热力学描述一节，主要介绍了电化学系统中带电粒子电化学势的概念和电化学势判据，强调了电化学平衡。电化学势判据是做功能力判据在电化学系统中的具体表现形式。借助电化学势概念来解释电池电动势产生的机理，也体现了电化学势概念在电化学系统中的应用和可操作性。

(5) 在界面现象部分的气-液界面现象中，推导弯曲液面附加压力公式和弯曲液面蒸气压公式时都使用了做功能力判据中的平衡判据。

(6) 在化学动力学部分将过渡态理论之艾琳方程的热力学表现形式较第一版做了部分删减。

本书第1、3、5、8、9章由郭子成执笔，第4、6、11章由罗青枝执笔，第2、7、10章由任聚杰执笔，绪论和附录由任杰执笔，全书由郭子成统稿。教研室的李俊新、周广芬、刘艳春、崔敏、孙宝、李英品、张彦辉、赵晶等老师也多次参与研讨，对修订工作提出了许多宝贵的意见。校、院、系各级领导对修订工作也给予了很多支持。在此向所有对本书修订出版过程中给予各种帮助的人士表示衷心的感谢！

由于编者水平所限，书中难免有不当和疏漏之处，恳请读者批评指正。

编者

2017年8月于石家庄

# 第一版前言

物理化学是化学、化工、环境、生物、轻工、纺织、材料等各专业本科生的一门基础课，是知识面很广的一门课程。物理化学课在培养学生科学思维能力、研究方法和综合素质方面起着重要的作用。

根据河北省教育厅和河北科技大学开展精品课程建设的工作精神，按照国家教育部关于工科物理化学教学的基本要求，我们在使用和参考了国内外有代表性的物理化学教材和多年教学实践的基础上编写了此书，在教材的知识结构上维持了以往工科教材的典型结构，力求顺畅、自然，但在教学内容及理论与实际的结合方面试图写深、写透并有所创新。这具体表现在下述几个方面。

(1) 有非体积功存在时过程的方向与限度的判据问题。

(2) 热力学恒压系统与动力学恒容系统的关联问题。在热力学中涉及两种标准态时的平衡常数及热力学函数间的关系问题，在动力学中涉及两种单位时的速率系数及活化能间的关系问题。

(3) 理想系统和实际系统与平衡相关的一些问题。

本书内容包括绪论和气体的性质、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、胶体化学共11章。每章配有习题，全书最后附有参考文献和附录，并将配套出版《物理化学学习与解题指导》。本书根据不同章节的组合与取舍，可适用于不同学时的不同专业。

本书是河北科技大学理学院化学系物理化学教研室全体老师共同努力的结果。本书绪论、第1、2、5、8、9章和附录由郭子成编写，第3、7、10章由任聚杰编写，第4、6、11章由罗青枝编写，全书由郭子成统稿。在编写过程中，我们得到了校、院、系各级领导的支持和鼓励，教研室的任杰、杨建一、李俊新、周广芬、刘艳春、崔敏、孙宝、李英品、张彦辉老师也对本书的编写提出了许多宝贵的意见，在这里向他们和所有对本书出版过程中给予各种帮助的人士表示衷心的感谢！

由于编者水平所限，书中难免有疏漏和不妥之处，恳请读者批评指正。

编者

2012年6月于石家庄



# 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                            | 7.8.1 可逆电池电动势与电池中化学反应<br>吉布斯函数的关系 ..... 27     |
| 7.1.1 原电池和电解池 ..... 1                                  | 7.8.2 由电池电动势的温度系数计算电池<br>中化学反应的摩尔反应熵 ..... 27  |
| 7.1.2 法拉第定律 ..... 2                                    | 7.8.3 电池可逆放电时的摩尔反应热 ..... 28                   |
| 7.2 离子的电迁移和迁移数 ..... 3                                 | 7.8.4 由电池电动势及其温度系数计算<br>电池中化学反应的摩尔反应熵 ..... 28 |
| 7.2.1 离子的电迁移 ..... 3                                   | 7.8.5 化学能转化为电能的效率问题* ... 28                    |
| 7.2.2 离子的迁移数 ..... 5                                   | 7.8.6 能斯特方程 ..... 29                           |
| 7.2.3 离子迁移数的测定 ..... 6                                 | 7.9 电极电势 ..... 30                              |
| 7.3 电解质溶液的电导 ..... 8                                   | 7.9.1 电极电势 ..... 30                            |
| 7.3.1 电导、电导率、摩尔电导率 ..... 8                             | 7.9.2 电池电动势的计算 ..... 33                        |
| 7.3.2 电导的测定 ..... 8                                    | 7.10 电极的种类 ..... 34                            |
| 7.3.3 电导率和摩尔电导率与<br>浓度的关系 ..... 9                      | 7.10.1 第一类电极 ..... 35                          |
| 7.3.4 离子独立运动定律和离子<br>的摩尔电导率 ..... 10                   | 7.10.2 第二类电极 ..... 35                          |
| 7.3.5 电导测定的应用 ..... 12                                 | 7.10.3 第三类电极 ..... 36                          |
| 7.4 电解质的活度和活度因子 ..... 13                               | 7.10.4 离子选择性电极 ..... 37                        |
| 7.4.1 电解质的平均离子活度和<br>平均离子活度因子 ..... 13                 | 7.11 原电池的设计及其应用 ..... 38                       |
| 7.4.2 离子强度 ..... 15                                    | 7.11.1 将氧化还原反应设计成电池 ..... 39                   |
| 7.4.3 德拜-休克尔 (Debye-Hückel) 电<br>解质溶液理论及其极限公式 ..... 16 | 7.11.2 将中和反应设计成电池 ..... 40                     |
| 7.5 电化学系统的热力学描述 ..... 18                               | 7.11.3 将沉淀反应设计成电池 ..... 41                     |
| 7.5.1 电化学势定义 ..... 18                                  | 7.11.4 将扩散过程设计成电池——<br>浓差电池 ..... 41           |
| 7.5.2 不同物质的电化学势 ..... 18                               | 7.11.5 化学电源 ..... 42                           |
| 7.5.3 电化学势判据 ..... 19                                  | 7.12 分解电压 ..... 44                             |
| 7.6 电池电动势产生的机理 ..... 20                                | 7.12.1 分解电压与理论分解电压 ..... 45                    |
| 7.6.1 电池的书写方法 ..... 20                                 | 7.12.2 实际分解电压与析出电势 ..... 46                    |
| 7.6.2 电池电动势的组成 ..... 21                                | 7.13 极化作用 ..... 47                             |
| 7.6.3 电极与其电极液之间的电势差 ..... 21                           | 7.13.1 极化现象 ..... 47                           |
| 7.6.4 液体接界电势及其消除 ..... 22                              | 7.13.2 极化曲线的测定 ..... 47                        |
| 7.6.5 接触电势差 ..... 23                                   | 7.13.3 电解池与原电池极化的区别 ..... 48                   |
| 7.7 可逆电池及电池电动势的测定 ..... 24                             | 7.14 电解时电极上的竞争反应 ..... 49                      |
| 7.7.1 可逆电池 ..... 24                                    | 本章要求 ..... 51                                  |
| 7.7.2 标准电池 ..... 25                                    | 思考题 ..... 51                                   |
| 7.7.3 电池电动势的测定 ..... 26                                | 习题 ..... 53                                    |
| 7.8 可逆电池的热力学 ..... 27                                  |                                                |

第 8 章 统计热力学基础

58

|                          |    |                            |    |
|--------------------------|----|----------------------------|----|
| 8.1 概论                   | 58 | 8.6 粒子配分函数的定义、性质及与热力学函数的关系 | 71 |
| 8.1.1 统计热力学的研究内容和方法      | 58 | 8.6.1 粒子的配分函数的定义           | 71 |
| 8.1.2 统计系统的分类            | 58 | 8.6.2 配分函数与热力学函数的关系        | 72 |
| 8.1.3 统计热力学的基本原理         | 59 | 8.6.3 配分函数的析因子性质           | 73 |
| 8.1.4 统计方法的分类            | 60 | 8.6.4 能量零点的选择对配分函数的影响      | 74 |
| 8.2 微观粒子的运动形式、能级、量子态与简并度 | 60 | 8.6.5 能量零点的选择对热力学函数的影响     | 75 |
| 8.2.1 微观粒子的运动形式          | 60 | 8.7 粒子配分函数的计算              | 76 |
| 8.2.2 运动自由度              | 60 | 8.7.1 平动配分函数的计算            | 76 |
| 8.2.3 分子的平动能级            | 61 | 8.7.2 转动配分函数的计算            | 77 |
| 8.2.4 双原子分子的转动能级         | 61 | 8.7.3 振动配分函数的计算            | 78 |
| 8.2.5 双原子分子的振动能级         | 62 | 8.7.4 电子运动与核运动配分函数的计算      | 80 |
| 8.2.6 电子运动与核运动的能级        | 62 | 8.8 统计热力学在理想气体中的应用         | 80 |
| 8.3 最概然分布                | 62 | 8.8.1 理想气体热力学函数的计算         | 80 |
| 8.3.1 微观粒子的分布            | 62 | 8.8.2 理想气体反应的标准平衡常数        | 84 |
| 8.3.2 最概然分布              | 63 | 8.9 热力学定律的统计力学解释           | 89 |
| 8.4 能级分布的微态数             | 65 | 8.9.1 热力学第一定律              | 89 |
| 8.4.1 定域子系统能级分布的微态数      | 65 | 8.9.2 热力学第二定律              | 90 |
| 8.4.2 离域子系统能级分布的微态数      | 66 | 8.9.3 热力学第三定律              | 90 |
| 8.5 玻尔兹曼统计               | 67 | 本章要求                       | 91 |
| 8.5.1 经典玻尔兹曼统计           | 67 | 思考题                        | 91 |
| 8.5.2 按量子力学修正了的玻尔兹曼统计    | 69 | 习题                         | 92 |
| 8.5.3 Bose-Einstein 统计   | 70 |                            |    |
| 8.5.4 Fermi-Dirac 统计     | 70 |                            |    |
| 8.5.5 几种统计方法的比较          | 70 |                            |    |

第 9 章 界面现象的热力学

94

|                           |     |                       |     |
|---------------------------|-----|-----------------------|-----|
| 9.1 界面现象的本质               | 94  | 等温式的热力学导出             | 102 |
| 9.1.1 界(表)面张力、表面功和表面吉布斯函数 | 94  | 9.2.7 表面活性剂及其性质       | 105 |
| 9.1.2 纯组分表面热力学基本方程        | 96  | 9.3 气-固界面现象           | 107 |
| 9.1.3 界面张力的影响因素           | 96  | 9.3.1 气-固界面上的吸附       | 107 |
| 9.2 气-液界面现象               | 98  | 9.3.2 气-固吸附理论         | 109 |
| 9.2.1 弯曲液面的附加压力           | 98  | 9.4 液-固界面现象           | 115 |
| 9.2.2 弯曲液面的蒸气压            | 99  | 9.4.1 润湿现象            | 115 |
| 9.2.3 亚稳状态                | 100 | 9.4.2 接触角与杨氏方程        | 118 |
| 9.2.4 溶液表面的吸附             | 101 | 9.4.3 接触角与沾湿、浸湿和铺展的关系 | 118 |
| 9.2.5 溶液的表面吸附量与吉布斯吸附等温式   | 101 | 9.4.4 毛细现象            | 119 |
| 9.2.6 吉布斯界面模型和吉布斯吸附       |     | 9.4.5 固体自溶液中的吸附       | 120 |
|                           |     | 9.5 液-液界面现象           | 121 |

|                       |     |
|-----------------------|-----|
| 9.5.1. 液-液界面的铺展 ..... | 121 |
| 9.5.2 液-液界面张力 .....   | 121 |
| 9.5.3 不溶性单分子表面膜 ..... | 122 |

|            |     |
|------------|-----|
| 本章要求 ..... | 124 |
| 思考题 .....  | 124 |
| 习题 .....   | 124 |

## 第10章 化学动力学 ..... 128

|                                     |     |
|-------------------------------------|-----|
| 10.1 化学反应速率的表示和速率方程 .....           | 129 |
| 10.1.1 反应速率的定义 .....                | 129 |
| 10.1.2 反应速率的测定 .....                | 130 |
| 10.1.3 速率方程 .....                   | 130 |
| 10.1.4 非基元反应、基元反应、<br>基元反应分子数 ..... | 131 |
| 10.1.5 基元反应的速率方程-质量作用<br>定律 .....   | 131 |
| 10.1.6 总包反应的速率方程 .....              | 132 |
| 10.1.7 反应级数和速率常数 .....              | 133 |
| 10.2 速率方程的积分式 .....                 | 134 |
| 10.2.1 一级反应 .....                   | 134 |
| 10.2.2 二级反应 .....                   | 136 |
| 10.2.3 零级反应 .....                   | 138 |
| 10.2.4 $n$ 级反应 .....                | 139 |
| 10.2.5 简单级数反级动力学特征小结 .....          | 139 |
| 10.3 速率方程的确定 .....                  | 140 |
| 10.3.1 积分法 .....                    | 140 |
| 10.3.2 微分法 .....                    | 141 |
| 10.3.3 半衰期法 .....                   | 143 |
| 10.3.4 隔离法 .....                    | 143 |
| 10.4 温度对反应速率的影响 .....               | 144 |
| 10.4.1 阿伦尼乌斯(Arrhenius)方程 .....     | 144 |
| 10.4.2 阿伦尼乌斯(Arrhenius)活化能 .....    | 146 |
| 10.4.3 活化能与反应热的关系 .....             | 147 |
| 10.5 典型的复合反应 .....                  | 148 |
| 10.5.1 对行反应 .....                   | 148 |
| 10.5.2 平行反应 .....                   | 150 |
| 10.5.3 连串反应 .....                   | 152 |
| 10.6 复合反应速率的近似处理方法 .....            | 154 |
| 10.6.1 速控步骤近似法 .....                | 154 |
| 10.6.2 稳态近似法 .....                  | 154 |
| 10.6.3 平衡态近似法 .....                 | 155 |
| 10.6.4 复合反应的活化能 .....               | 159 |
| 10.7 链反应 .....                      | 160 |
| 10.7.1 链反应的特征 .....                 | 160 |
| 10.7.2 直链反应的机理及速率方程 .....           | 161 |
| 10.7.3 支链反应与爆炸 .....                | 162 |
| 10.8 气体反应的碰撞理论 .....                | 164 |

|                                         |     |
|-----------------------------------------|-----|
| 10.8.1 气体反应的碰撞理论 .....                  | 165 |
| 10.8.2 阿伦尼乌斯活化能(实验活化能)<br>与临界能的关系 ..... | 166 |
| 10.8.3 碰撞理论导出的阿伦尼乌斯<br>公式指前因子 .....     | 166 |
| 10.8.4 简单碰撞理论的校正 .....                  | 167 |
| 10.9 过渡态理论 .....                        | 168 |
| 10.9.1 势能面 .....                        | 168 |
| 10.9.2 由过渡态理论计算反应速率<br>常数——艾琳方程 .....   | 170 |
| 10.9.3 艾琳方程的热力学表示形式 .....               | 172 |
| 10.9.4 过渡态理论导出的阿伦尼乌斯<br>活化能和指前因子 .....  | 173 |
| 10.10 溶液中的反应 .....                      | 174 |
| 10.10.1 笼效应 .....                       | 174 |
| 10.10.2 原盐效应——离子强度的影响 .....             | 176 |
| 10.11 光化学反应 .....                       | 178 |
| 10.11.1 光化学反应的初级过程、次级<br>过程 .....       | 178 |
| 10.11.2 光化学反应的基本定律 .....                | 179 |
| 10.11.3 量子效率和量子产率 .....                 | 180 |
| 10.11.4 光化学反应动力学 .....                  | 181 |
| 10.11.5 温度对光化学反应速率的影响 .....             | 183 |
| 10.11.6 光化学平衡 .....                     | 183 |
| 10.11.7 化学发光 * .....                    | 185 |
| 10.11.8 激光化学简述 * .....                  | 185 |
| 10.12 催化作用 .....                        | 186 |
| 10.12.1 催化剂和催化作用 .....                  | 186 |
| 10.12.2 催化反应的一般机理和催化反<br>应活化能 .....     | 186 |
| 10.12.3 催化剂的基本特征 .....                  | 188 |
| 10.13 均相催化反应 .....                      | 189 |
| 10.13.1 酸碱催化 .....                      | 190 |
| 10.13.2 络合催化 .....                      | 191 |
| 10.13.3 酶催化反应 .....                     | 192 |
| 10.14 多相催化反应 .....                      | 194 |
| 10.14.1 固体催化剂表面上的吸附 .....               | 195 |
| 10.14.2 表面反应控制的气-固相反应<br>动力学 .....      | 196 |



|                       |     |
|-----------------------|-----|
| 10.14.3 气-固催化反应的表观活化能 | 198 |
| 10.15 分子反应动力学简介       | 199 |
| 本章要求                  | 200 |

|     |     |
|-----|-----|
| 思考题 | 201 |
| 习题  | 202 |

## 第11章 胶体化学 209

|                              |     |
|------------------------------|-----|
| 11.1 分散系统及胶体系统概述             | 209 |
| 11.1.1 分散系统的定义及分类            | 209 |
| 11.1.2 胶体系统的分类               | 209 |
| 11.1.3 溶胶系统的特点               | 210 |
| 11.2 溶胶的制备及净化                | 210 |
| 11.2.1 制备溶胶的一般条件             | 210 |
| 11.2.2 制备溶胶的方法               | 211 |
| 11.2.3 溶胶的净化                 | 211 |
| 11.3 溶胶的动力性质                 | 212 |
| 11.3.1 布朗运动                  | 212 |
| 11.3.2 扩散                    | 213 |
| 11.3.3 沉降与沉降平衡               | 214 |
| 11.4 溶胶的光学性质                 | 215 |
| 11.4.1 丁铎尔 (Tyndall) 效应      | 215 |
| 11.4.2 雷利 (Rayleigh) 公式      | 216 |
| 11.4.3 溶胶的颜色                 | 216 |
| 11.4.4 超显微镜与粒子形状、大小的测定       | 217 |
| 11.5 溶胶的电学性质和胶团结构            | 217 |
| 11.5.1 溶胶粒子表面电荷的来源           | 217 |
| 11.5.2 电动现象                  | 218 |
| 11.5.3 溶胶双电层结构模型与 $\zeta$ 电势 | 220 |
| 11.5.4 胶团结构                  | 222 |
| 11.6 溶胶的稳定与聚沉                | 223 |

|                                 |     |
|---------------------------------|-----|
| 11.6.1 溶胶稳定性理论——DLVO理论          | 223 |
| 11.6.2 溶胶的聚沉及电解质的聚沉作用           | 224 |
| 11.6.3 高分子化合物 (聚合物) 对溶胶的稳定及聚沉作用 | 225 |
| 11.6.4 正负溶胶间的相互作用               | 226 |
| 11.7 高分子溶液与唐南平衡                 | 226 |
| 11.7.1 高分子化合物溶液的渗透压             | 227 |
| 11.7.2 唐南平衡                     | 227 |
| 11.8 乳状液、微乳液                    | 229 |
| 11.8.1 乳状液的定义及分类                | 229 |
| 11.8.2 乳化剂和乳状液的稳定性              | 229 |
| 11.8.3 乳状液的破坏                   | 230 |
| 11.8.4 微乳液                      | 230 |
| 11.9 凝胶                         | 231 |
| 11.9.1 凝胶及其通性                   | 231 |
| 11.9.2 凝胶的分类                    | 232 |
| 11.9.3 凝胶的形成                    | 232 |
| 11.9.4 凝胶的性质                    | 234 |
| 本章要求                            | 236 |
| 思考题                             | 236 |
| 习题                              | 237 |

## 下册习题参考答案 239

## 参考文献 245

# 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。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能够发生。

电能和化学能的相互转化现象是在 18 世纪末和 19 世纪初相继被发现的。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 (Carlin) 和尼科尔逊 (Nicholson) 用银币和锌币交叠后制成的化学电源成功地电解了水，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了非常广泛的领域。属于电解的有电化学合成、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、生产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，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，在外电路中通过电子流动传递电荷，而在内电路中则通过电解质溶液或熔融物中的正、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还原反应发生，才能使离子和电子在电极和溶液间进行交换来传递电荷，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。

在原电池中,失电子能力强的物质,发生失电子的氧化反应,如 Daniell 电池的锌电极,

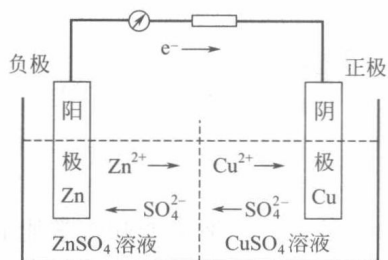


图 7.1.1 Daniell 电池示意图

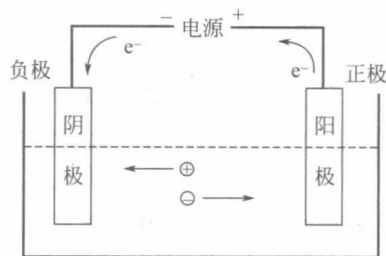


图 7.1.2 电解池示意图

$\text{Zn} \longrightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$ , 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,发生得电子的还原反应,如 Daniell 电池的铜电极,  $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Cu}$ , 该电极为阴极。消耗电子的阴极负电荷减少,电势变得较高,所以为正极。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,这样就形成了一个电荷传递的闭合回路。

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,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,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

电子和离子都可以导电,通过电子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的,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处为了完成电荷的传递,必须发生氧化还原反应。同时,电极上发生反应的量应和流过的电量相关。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,即法拉第定律: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,若各电解池的电极上发生反应的物质所荷电荷数相同,则它们发生反应的物质的量也都相等。

人们把 1mol 电子携带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 氧化态 +  $ze^- \longrightarrow$  还原态

或

还原态  $\longrightarrow$  氧化态 +  $ze^-$

式中,  $z$  表示电极反应中的电子转移数,取正值,量纲为 1。因为发生反应的各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 [大学化学, 1998,

13(1):22;河北科技大学学报.2006,27(3):200], 即  $\xi = \Delta n_B / \nu_B = \Delta n_e / z$ , 所以当反应进度为  $\xi$  时, 流过电极的电量为

$$Q = \xi z F \quad (7.1.1)$$

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。对于单个带电粒子  $B^{z_B}$ ,  $\nu_B = 1$ ,  $\Delta n_B = n_B$ , 所带电量为  $Q_B = n_B z_B F$ 。

**【例 7.1.1】** 在电路中串联有两个库仑计, 一个是银库仑计, 另一个是铜库仑计。当有  $0.5F$  的电量通过电路时, 计算两个库仑计上分别析出多少摩尔的银和铜?

**解** (1) 银库仑计的电极反应为  $\text{Ag}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Ag}$ ,  $z = 1$ , 根据法拉第定律

$$\xi = \frac{Q}{zF} = \frac{0.5F}{1 \times F} = 0.5 \text{ mol}$$

由  $\xi = \Delta n_B / \nu_B$ , 得

$$\Delta n_{\text{Ag}} = \nu_{\text{Ag}} \xi = 1 \times 0.5 \text{ mol} = 0.5 \text{ mol}$$

$$\Delta n_{\text{Ag}^+} = \nu_{\text{Ag}^+} \xi = -1 \times 0.5 \text{ mol} = -0.5 \text{ mol}$$

即当有  $0.5F$  电量流过电路时, 银库仑计中有  $0.5 \text{ mol}$  的  $\text{Ag}^+$  被还原成  $\text{Ag}$  析出。

(2) 铜库仑计的电极反应可写为  $\frac{1}{2}\text{Cu}^{2+} + e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{Cu}$ ,  $z = 1$ , 得

$$\xi = \frac{Q}{zF} = \frac{0.5F}{1 \times F} = 0.5 \text{ mol}$$

当物质所荷电荷数不同时, 计算结果不同, 选基本粒子为  $\frac{1}{2}\text{Cu}$  和  $\frac{1}{2}\text{Cu}^{2+}$  时, 得

$$\Delta n_{\frac{1}{2}\text{Cu}} = \nu_{\frac{1}{2}\text{Cu}} \xi = 1 \times 0.5 \text{ mol} = 0.5 \text{ mol}$$

$$\Delta n_{\frac{1}{2}\text{Cu}^{2+}} = \nu_{\frac{1}{2}\text{Cu}^{2+}} \xi = -1 \times 0.5 \text{ mol} = -0.5 \text{ mol}$$

结果和  $\text{Ag}$  相同, 这是因为它们所荷电荷数相同。这就是法拉第定律第二部分揭示的结果。若选基本粒子为  $\text{Cu}$  和  $\text{Cu}^{2+}$  时, 得

$$\Delta n_{\text{Cu}} = \nu_{\text{Cu}} \xi = \frac{1}{2} \times 0.5 \text{ mol} = 0.25 \text{ mol}$$

$$\Delta n_{\text{Cu}^{2+}} = \nu_{\text{Cu}^{2+}} \xi = -\frac{1}{2} \times 0.5 \text{ mol} = -0.25 \text{ mol}$$

结果和  $\text{Ag}$  不同, 这是因为它们所荷电荷数不同。当铜库仑计的电极反应写为  $\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cu}$  时, 所得结果与  $\frac{1}{2}\text{Cu}^{2+} + e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{Cu}$  时一致。

## 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。下面用图 7.2.1 说明这个过程。

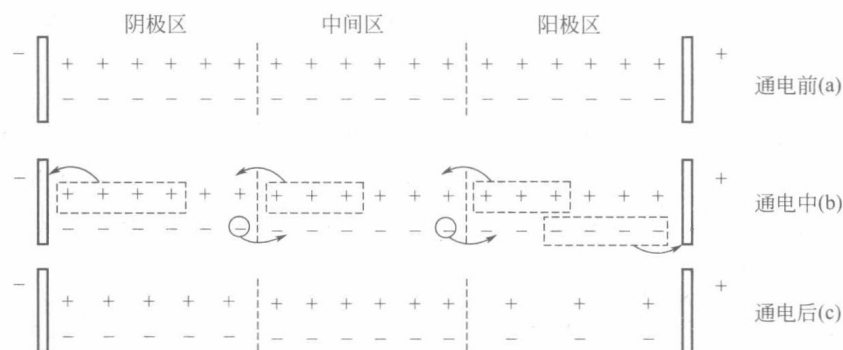


图 7.2.1 离子的电迁移

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, 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。

通过以上讨论可知:

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, 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  $\sum_B t_B = 1$ 。

设有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 的电荷数。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些因素有关。

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  $\text{m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。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              | $u_+^\infty / (10^{-8} \text{m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$ | 负离子                | $u_-^\infty / (10^{-8} \text{m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$ |
|------------------|-----------------------------------------------------------------------------|--------------------|-----------------------------------------------------------------------------|
| $\text{H}^+$     | 36.30                                                                       | $\text{OH}^-$      | 20.52                                                                       |
| $\text{K}^+$     | 7.62                                                                        | $\text{SO}_4^{2-}$ | 8.27                                                                        |
| $\text{Ba}^{2+}$ | 6.59                                                                        | $\text{Cl}^-$      | 7.92                                                                        |
| $\text{Na}^+$    | 5.19                                                                        | $\text{NO}_3^-$    | 7.40                                                                        |
| $\text{Li}^+$    | 4.01                                                                        | $\text{HCO}_3^-$   | 4.61                                                                        |

将式 (7.2.6) 代入式 (7.2.4) 可得

$$t_B = \frac{I_B}{I} = \frac{v_{BCB} |z_B|}{\sum_B v_{BCB} |z_B|} = \frac{u_{BCB} |z_B|}{\sum_B u_{BCB} |z_B|}$$

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，希托夫 (Hittorf) 法和界面移动法。

(1) 希托夫 (Hittorf) 法

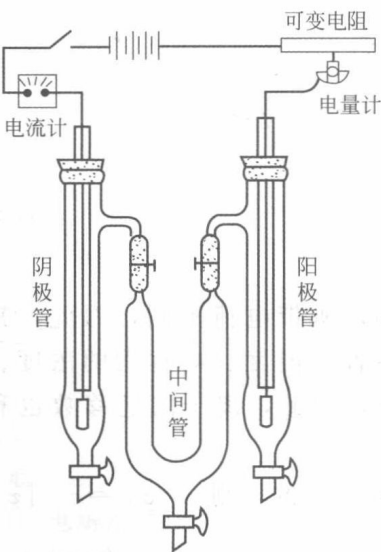


图 7.2.2 希托夫法测定离子迁移数装置示意图

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，得到这些相关的参数后，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

$$n_{\text{终了}} = n_{\text{起始}} + \Delta n_{\text{反应}} + \Delta n_{\text{迁移}} \tag{7.2.7}$$

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改变，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，迁出该极区则为负值； $n_{\text{终了}}$  由测定通电结束后电极区的溶液而获得， $n_{\text{起始}}$  可由开始时电极区的

溶液浓度获得。

由式 (7.2.7) 求得  $\Delta n_{\text{迁移}}$ ，进而可求得该离子迁移的电量  $|\Delta n_{\text{迁移}}| zF$ ，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  $|\Delta n_{\text{迁移}}| z$  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  $\text{CuSO}_4$  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。据分析知，在通电前阴极

区含 1.1276g  $\text{CuSO}_4$ ，通电后含 1.109g  $\text{CuSO}_4$ 。试求  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  的迁移数。

解 先求  $\text{Cu}^{2+}$  的迁移数，以  $\text{Cu}^{2+}$  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  $\text{Cu}^{2+}$  的

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

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

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

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

$\text{SO}_4^{2-}$  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  $\text{SO}_4^{2-}$  进行物料衡算，以  $\text{SO}_4^{2-}$  为基本粒子进行物质的量的计算。

阴极上  $\text{SO}_4^{2-}$  不发生反应，电解不会使阴极区  $\text{SO}_4^{2-}$  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  $\text{SO}_4^{2-}$  的  $n_{\text{起始}}$  和  $n_{\text{終了}}$  (与  $\text{Cu}^{2+}$  的相同，这里不再详细计算)，然后代入式 (7.2.7) 得  $\text{SO}_4^{2-}$  的  $\Delta n_{\text{迁移}}$

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

负值表示  $\text{SO}_4^{2-}$  迁出阴极区。所以

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

## (2) 界面移动法

欲测定电解质 MX 中离子的迁移数，可在一垂直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  $\text{X}^-$  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。

插入电极通电时，正离子向阴极移动，由于  $\text{N}^+$  的电迁移率小，移动时不会超过  $\text{M}^+$ ，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  $\text{M}^+$  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

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

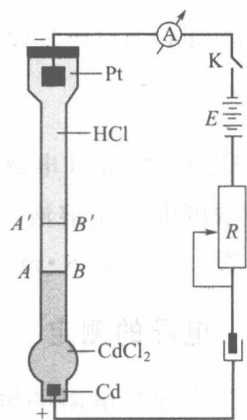


图 7.2.3 界面移动法测离子迁移数

如果金属离子所带的电荷数为  $z$ ，则

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

## 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  $\Omega^{-1}$ ，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  $\kappa$  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  $\rho$  的倒数。

**摩尔电导率：**将含有  $1\text{mol}$  电解质的溶液置于相距  $1\text{m}$  的两平行电极之间时，溶液的电导称为摩尔电导率，用  $\Delta_m$  表示。设电解质  $B$  溶液的浓度为  $c_B (\text{mol} \cdot m^{-3})$ ，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  $A = \frac{V}{l} = \frac{n_B}{l c_B}$ ，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

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

式中， $V_m$  是含  $1\text{mol}$  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，它更能代表电解质的导电本性，单位是  $S \cdot m^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

### 7.3.2 电导的测定

因为电导是电阻的倒数，因此，测电导实际上是测电阻，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地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。

图中  $H$  为具有一定频率的交流电源， $AB$  为均匀的

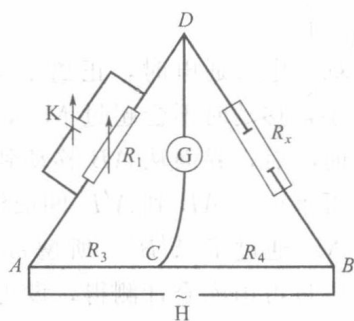


图 7.3.1 惠斯通电桥测电导示意图