



普通高等教育“十五”国家级规划教材

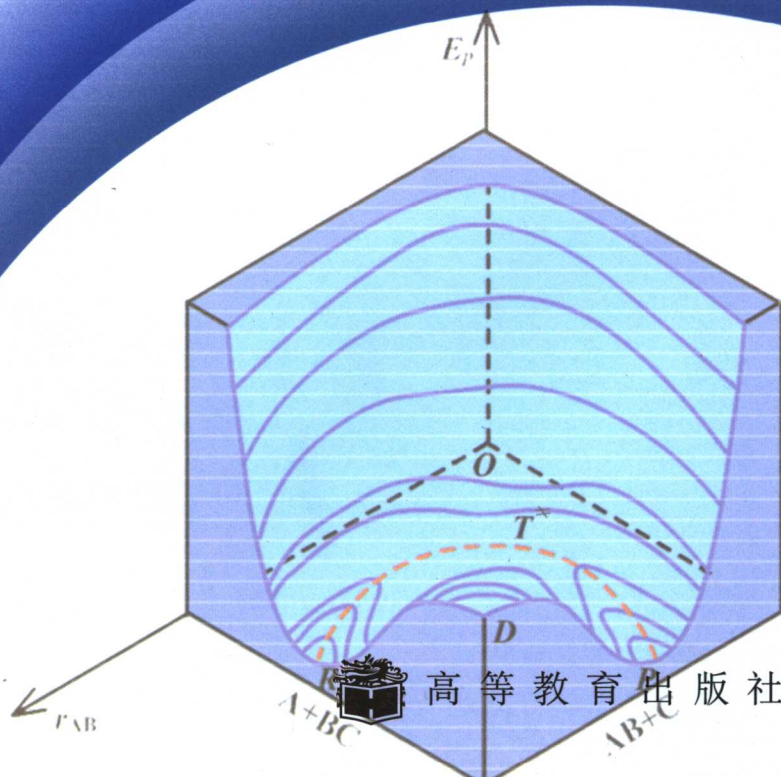
Physical Chemistry

南京大学化学化工学院

傅献彩 沈文霞 姚天扬 侯文华 编

物理化学

(第五版) 下册



高等教育出版社

普通高等教育“十五”国家级规划教材

物 理 化 学

(第五版)

下 册

南京大学化学化工学院

傅献彩 沈文霞 姚天扬 侯文华 编

高等教育出版社

内容提要

本书是在第四版的基础上,遵照教育部高等学校化学与化工教学指导委员会 2004 年通过的“化学专业和应用化学专业化学教学基本要求”进行了适当的调整和增删。全书重点阐述了物理化学的基本概念和基本理论,同时考虑到不同读者的需要也适当介绍了一些与学科发展趋势有关的前沿内容。各章附有扩展阅读资料和参考书目,拓宽了教材的深度和广度。为便于读者巩固所学到的知识,提高解题能力,同时也为了便于自学,书中编入了较多的例题,每章末分别有复习题和习题,供读者练习之用。全书采用了以国际单位制(SI)单位为基础的“中华人民共和国法定计量单位”和国家标准(GB 3100~3102-93)所规定的符号。

全书分上、下两册出版,共 14 章。上册内容包括:气体,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,相平衡和统计热力学基础。下册内容有:化学动力学基础,电解质溶液,可逆电池电动势的测定和应用,电解和极化,表面化学和胶体分散系统。

即将与本书配套出版的有:学习与解题指导书,多媒体电子教案,多媒体网络课程等,从而形成一套新型的立体教材。

本书可作为理科化学专业物理化学课程的教材,也可供高等师范院校和工科院系的有关系科参考使用。

图书在版编目(CIP)数据

物理化学·下册/傅献彩等编.—5 版.—北京:高等教育出版社,2006.1

ISBN 7-04-017796-X

I.物… II.傅… III.物理化学-高等学校-教材 IV.O64

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2005)第 141228 号

出版发行	高等教育出版社	购书热线	010-58581118
社 址	北京市西城区德外大街 4 号	免费咨询	800-810-0598
邮政编码	100011	网 址	http://www.hep.edu.cn
总 机	010-58581000		http://www.hep.com.cn
经 销	蓝色畅想图书发行有限公司	网上订购	http://www.landaco.com
印 刷	北京北苑印刷有限责任公司		http://www.landaco.com.cn
		畅想教育	http://www.widedu.com
开 本	787×960 1/16	版 次	1961 年 8 月第 1 版
印 张	32.5		2006 年 1 月第 5 版
字 数	610 000	印 次	2006 年 1 月第 1 次印刷
		定 价	36.90 元

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请到所购图书销售部门联系调换。

版权所有 侵权必究

物料号 17796-00

郑重声明

高等教育出版社依法对本书享有专有出版权。任何未经许可的复制、销售行为均违反《中华人民共和国著作权法》，其行为人将承担相应的民事责任和行政责任，构成犯罪的，将被依法追究刑事责任。为了维护市场秩序，保护读者的合法权益，避免读者误用盗版书造成不良后果，我社将配合行政执法部门和司法机关对违法犯罪的单位和个人给予严厉打击。社会各界人士如发现上述侵权行为，希望及时举报，本社将奖励举报有功人员。

反盗版举报电话：(010) 58581897/58581896/58581879

传 真：(010) 82086060

E - mail：dd@hep.com.cn

通信地址：北京市西城区德外大街4号

高等教育出版社打击盗版办公室

邮 编：100011

购书请拨打电话：(010)58581118

策划编辑	岳延陆
责任编辑	耿承延
封面设计	于文燕
责任绘图	朱 静
版式设计	胡志萍
责任校对	朱惠芳
责任印制	杨 明

目 录

第八章 电解质溶液.....	1
§ 8.1 电化学中的基本概念和电解定律	2
原电池和电解池	2
Faraday 电解定律	4
§ 8.2 离子的电迁移率和迁移数	7
离子的电迁移现象	7
离子的电迁移率和迁移数	9
* 离子迁移数的测定	11
§ 8.3 电解质溶液的电导	14
电导、电导率、摩尔电导率	14
* 电导的测定	16
电导率、摩尔电导率与浓度的关系	18
离子独立移动定律和离子的摩尔电导率	21
电导测定的一些应用	24
§ 8.4 电解质的平均活度和平均活度因子	29
电解质的平均活度和平均活度因子	30
离子强度	34
§ 8.5 强电解质溶液理论简介	35
Debye-Hückel 离子互吸理论	35
Debye-Hückel-Onsager 电导理论	40
* Debye-Hückel 极限公式的推导	43
本章基本要求	53
课外参考读物	53
复习题	55
习题	55
第九章 可逆电池的电动势及其应用	60
§ 9.1 可逆电池和可逆电极	60
可逆电池	61
可逆电极和电极反应	63
§ 9.2 电动势的测定	64
* 对消法测电动势	64
标准电池	65



§ 9.3 可逆电池的书写方法及电动势的取号	67
可逆电池的书写方法	67
可逆电池电动势的取号	68
§ 9.4 可逆电池的热力学	68
Nernst 方程	69
由标准电动势 E^\ominus 求电池反应的平衡常数	69
由电动势 E 及其温度系数求反应的 $\Delta_r H_m$ 和 $\Delta_r S_m$	70
§ 9.5 电动势产生的机理	72
电极与电解质溶液界面间电势差的形成	72
接触电势	73
液体接界电势	74
液接电势的计算公式	74
电池电动势的产生	76
§ 9.6 电极电势和电池的电动势	77
标准电极电势——标准氢电极	77
电池电动势的计算	80
§ 9.7 电动势测定的应用	83
求电解质溶液的平均活度因子	84
求难溶盐的活度积	84
pH 的测定	86
电势-pH 图及其应用	89
细胞膜与膜电势	96
离子选择性电极和化学传感器简介	99
§ 9.8 内电位、外电位和电化学势	101
内电位与外电位	101
电化学势	105
本章基本要求	107
课外参考读物	107
复习题	108
习题	109
第十章 电解与极化作用	117
§ 10.1 分解电压	117
§ 10.2 极化作用	119
浓差极化	120
电化学极化	121
极化曲线——超电势的测定	122
氢超电势	124



· Tafel 公式的理论推导	126
§ 10.3 电解时电极上的竞争反应	129
金属的析出与氢的超电势	129
金属离子的分离	131
电解过程的一些其他应用	132
§ 10.4 金属的电化学腐蚀、防腐与金属的钝化	134
金属的电化学腐蚀	134
金属的防腐	137
金属的钝化	138
§ 10.5 化学电源	139
燃料电池	141
蓄电池	144
· § 10.6 电有机合成简介	145
本章基本要求	148
课外参考读物	149
复习题	150
习题	150
第十一章 化学动力学基础(一)	154
§ 11.1 化学动力学的任务和目的	154
§ 11.2 化学反应速率的表示法	156
§ 11.3 化学反应的速率方程	160
基元反应和非基元反应	160
反应的级数、反应分子数和反应的速率常数	162
§ 11.4 具有简单级数的反应	163
一级反应	163
二级反应	165
三级反应	170
零级反应和准级反应	173
反应级数的测定法	176
§ 11.5 几种典型的复杂反应	182
对峙反应	183
平行反应	185
连续反应	187
· § 11.6 基元反应的微观可逆性原理	190
§ 11.7 温度对反应速率的影响	191
速率常数与温度的关系——Arrhenius 经验式	191
反应速率与温度关系的几种类型	194



* 反应速率与活化能之间的关系	195
* § 11.8 关于活化能	197
活化能概念的进一步说明	197
活化能与温度的关系	200
活化能的估算	200
§ 11.9 链反应	201
直链反应(H_2 和 Cl_2 反应的历程)——稳态近似法	202
支链反应—— H_2 和 O_2 反应的历程	205
* § 11.10 拟定反应历程的一般方法	207
本章基本要求	213
课外参考读物	213
复习题	214
习题	216
第十二章 化学动力学基础(二)	225
§ 12.1 碰撞理论	225
双分子的互碰频率和速率常数的推导	225
* 硬球碰撞模型——碰撞截面与反应阈能	228
* 反应阈能与实验活化能的关系	232
概率因子	233
§ 12.2 过渡态理论	235
势能面	235
由过渡态理论计算反应速率常数	238
* 活化络合物的活化能 E_a 和指前因子 A 与诸热力学函数之间的关系	244
§ 12.3 单分子反应理论	246
* § 12.4 分子反应动力学简介	249
研究分子反应的实验方法	250
分子碰撞与态-态反应	252
直接反应碰撞和形成络合物的碰撞	253
§ 12.5 在溶液中进行的反应	255
溶剂对反应速率的影响——笼效应	256
原盐效应	257
* 由扩散控制的反应	259
* § 12.6 快速反应的几种测试手段	262
弛豫法	263
闪光光解	265
§ 12.7 光化学反应	266
光化学反应与热化学反应的区别	266



光化学反应的初级过程和次级过程	267
光化学最基本定律	268
量子产率	269
分子中的能态——Jablonski 图	270
光化学反应动力学	273
光化学平衡和热化学平衡	275
感光反应、化学发光	277
§ 12.8 化学激光简介	278
受激辐射、受激吸收和自动辐射	279
粒子数反转	279
三能级和四能级系统的粒子数反转	280
化学激光	281
§ 12.9 催化反应动力学	283
催化剂与催化作用	283
均相酸碱催化	287
络合催化	289
酶催化反应	292
自催化反应和化学振荡	296
本章基本要求	302
课外参考读物	302
复习题	303
习题	305
第十三章 表面物理化学	311
§ 13.1 表面张力及表面 Gibbs 自由能	313
表面张力	313
表面热力学的基本公式	315
界面张力与温度的关系	315
溶液的表面张力与溶液浓度的关系	316
§ 13.2 弯曲表面上的附加压力和蒸气压	318
弯曲表面上的附加压力	318
Young-Laplace 公式	321
弯曲表面上的蒸气压——Kelvin 公式	323
§ 13.3 溶液的表面吸附	324
溶液的表面吸附——Gibbs 吸附公式	324
Gibbs 吸附等温式的推导	326
§ 13.4 液-液界面的性质	330
液-液界面的铺展	330



单分子表面膜——不溶性的表面膜	330
表面压	331
π - a 曲线与表面不溶膜的结构类型	333
不溶性表面膜的一些应用	335
§ 13.5 膜	337
L-B 膜的形成	337
生物膜简介	338
自发单层分散	340
§ 13.6 液-固界面——润湿作用	340
粘湿过程	341
浸湿过程	341
铺展过程	342
接触角与润湿方程	343
§ 13.7 表面活性剂及其作用	344
表面活性剂的分类	344
表面活性剂的结构对其效率及能力的影响	345
表面活性剂的 HLB 值	349
表面活性剂在水中的溶解度	352
表面活性剂的一些重要作用及其应用	352
§ 13.8 固体表面的吸附	356
固体表面的特点	356
吸附等温线	358
Langmuir 等温式	360
混合气体的 Langmuir 吸附等温式	362
Freundlich 等温式	364
BET 多层吸附公式	365
Тёмкин 方程式	367
吸附现象的本质——化学吸附和物理吸附	368
化学吸附热	372
影响气-固界面吸附的主要因素	374
固体在溶液中的吸附——吸附等温线	374
§ 13.9 气-固相表面催化反应	376
化学吸附与催化反应	376
气-固相表面催化反应速率	378
气-固相系统中的吸附和解吸速率方程式	383
从物理吸附转变为化学吸附的势能曲线示意图	389
对五种类型吸附等温线的说明	391
BET 多分子层吸附等温式的导出	392



本章基本要求	396
课外参考读物	397
复习题	398
习题	399
第十四章 胶体分散系统和大分子溶液	404
§ 14.1 胶体和胶体的基本特性	405
分散系统的分类	405
胶团的结构	407
§ 14.2 溶胶的制备和净化	408
溶胶的制备	408
溶胶的净化	411
溶胶的形成条件和老化机理	413
均分散胶体的制备和应用	415
§ 14.3 溶胶的动力性质	416
Brown 运动	417
扩散和渗透压	418
沉降和沉降平衡	421
§ 14.4 溶胶的光学性质	424
Tyndall 效应和 Rayleigh 公式	424
* 超显微镜的基本原理和粒子大小的测定	427
§ 14.5 溶胶的电学性质	428
电动现象	428
电泳	429
电渗	432
沉降电势和流动电势	432
§ 14.6 双电层理论和 ζ 电势	433
§ 14.7 溶胶的稳定性和聚沉作用	437
溶胶的稳定性	437
影响聚沉作用的一些因素	439
胶体稳定性的 DLVO 理论大意	442
* DLVO 理论的一种简化表示式	443
高分子化合物对溶胶的絮凝和稳定作用	444
§ 14.8 乳状液	446
两种乳状液——O/W 型和 W/O 型乳状液	446
乳化剂的作用	447
乳状液的不稳定性——分层、变型和破乳	449
§ 14.9 凝胶	450



凝胶的分类	450
凝胶的形成	451
凝胶的性质	452
§ 14.10 大分子溶液	454
大分子溶液的界定	454
大分子的平均摩尔质量	455
聚合物摩尔质量的测定方法	458
聚合物的分级	460
§ 14.11 Donnan 平衡和聚电解质溶液的渗透压	461
Donnan 平衡	461
聚电解质溶液的渗透压	461
· § 14.12 流变学简介	464
Newton 流体	464
非 Newton 流体	465
触变性流体	467
黏弹性流体	468
· § 14.13 纳米粒子	469
纳米系统是典型的介观系统	469
纳米粒子的结构和特性	470
纳米粒子的制备	472
自组织技术——仿生纳米合成	474
模板合成技术	475
纳米材料的应用	475
本章基本要求	477
课外参考读物	478
复习题	479
习题	480
附录	484
附表 1 在 298 K 的水溶液中,一些电解质的离子平均活度因子 γ_{\pm}	484
附表 2 在 298 K 和标准压力($p^{\ominus} = 100 \text{ kPa}$)下,在水溶液中,一些电极的 标准(氢标还原)电极电势 φ^{\ominus}	485
全书索引	487

第八章 电解质溶液

电化学主要是研究电能和化学能之间的互相转化以及转化过程中相关规律的科学。能量的转变需要一定的条件(即要提供一定的装置和介质)。例如,化学能转变成电能必须通过原电池(primary cell)来完成,电能转变成化学能则需要借助于电解池(electrolytic cell)来完成。无论是电池还是电解池,都需要知道电极(electrode)和相应的电解质溶液(electrolytic solution)中所发生的变化及其机理。

电化学的发展历史可以追溯到人们对电的认识。早在1600年,Gilbert(吉尔伯特,Sir William Gilbert,1544—1603)观察到用毛皮擦过的琥珀具有吸引其他轻微物体的能力,就用“electric”(希腊语,意即“琥珀”)这个字来描述这种行为。但直到1799年,Volta(伏打,Alessandro Volta,1745—1827,意大利物理学家)从银片、锌片交替的叠堆中成功地产生了可见火花,才提供了用直流电源进行广泛研究的可能性。1807年,Davy(戴维,H. Davy,1778—1829,英国化学家)用电解成功地从钠、钾的氢氧化物中分离出了金属钠和钾。1833年Faraday(法拉第,Michael Faraday,1791—1867,英国物理学家和化学家)根据多次实验结果归纳出了著名的Faraday定律,为电化学的定量研究和以后的电解工业奠定了理论基础。但直到1870年以后,人们发明了发电机,电解才被广泛地应用于工业中。

1893年,Nernst(能斯特,1864—1941,德国化学家和物理学家)根据热力学的理论提出了可逆电池电动势的计算公式,即Nernst方程,表示电池的电动势与参与电池反应的各种物质的性质、浓度以及外在条件(温度、压力等)的关系,为电化学的平衡理论的发展作出了突出的贡献。

1923年,Debye(德拜,1884—1966,物理化学家,原籍荷兰,1946年加入美国籍)与Hückel(休克尔,生于1896年,德国物理化学家)提出了强电解质溶液中的离子互吸理论,推动了电化学理论的进一步发展。1905年,Tafel(塔菲尔)开始注意到电极反应的不可逆现象,提出了一个半经验的Tafel公式,用以描述电流密度和氢超电势之间的关系。在20世纪40年代,前苏联学者弗鲁姆金以电极反应速率及其影响因素为主要研究对象,而逐步形成了电极反应动力学。

在电极上发生氧化或还原反应时,电子的跃迁距离小于1 nm,显然,利用固体物理的理论和量子力学的方法研究电极和溶液界面上所进行反应的机理,更能反映出问题的实质。这是研究在界面上进行电化学反应的一个崭新的领域,被称为量子电化学。



生产上的需要推动着电化学的发展,电化学工业在今天已成为国民经济中的重要组成部分。许多有色金属以及稀有金属的冶炼和精炼都采用电解的方法。利用电解的方法可以制备许多基本的化工产品,如氢氧化钠、氯气、氯酸钾、过氧化氢以及一些有机化合物等,在化工生产中也广泛采用电催化和电合成反应。材料科学在当今新技术开发中占有极其重要的位置,用电化学方法可以生产各种金属复合结构材料或表层具有特殊功能的材料。

电镀工业与机械工业、电子工业和人们日常生活都有密切的关系,绝大部分机械的零部件、电子工业中的各种器件都要镀上很薄的金属镀层,从而起到装饰、防腐、增强抗磨能力和便于焊接等作用。此外,工业上发展很快的电解加工、电铸、电抛光、铝的氧化保护、电着色以及电泳喷漆法等等也都是采用电化学方法。

化学电源是电化学在工业上应用的另一个重要方面,锌锰干电池、铅酸蓄电池等以其稳定又便于移动等特点在日常生活和汽车工业等方面已起到了重要作用,随着尖端科技如火箭、宇宙飞船、半导体、集成电路、大规模集成电路、计算机和移动通讯等技术的迅速发展,对化学电源也提出了新的要求,故而能连续工作的燃料电池,各种体积小、质量轻,既安全又便于存放的新型高能电池、微电池如锂离子电池,不断地被研制、开发,使得它们在照明、宇航、通讯、生化、医学等方面得到了越来越广泛的应用。

电化学与生物学和医学之间有密切的联系。生物体内的细胞膜便具有电化学电极的作用,生物体内有双电层和电势差存在,从而通过神经传递信息。心电图、脑电图等都与电化学有关。微电极作为电化学传感器在生物学研究及医学诊断中起着十分重要的作用。

电化学无论在理论上还是在实际应用上都有十分丰富的内涵,在本书中仅对如下几个方向作简要的概述:① 电解质溶液理论(如离子互吸、离子水合、离子缔合、电导理论、解离平衡等);② 电化学平衡(如可逆电池、电极电势、电动势以及可逆电池电动势与热力学函数之间的关系等);③ 电极过程动力学(如从动力学的角度阐明电极上所发生的反应);④ 实用电化学等。电化学的内容相当广泛,并已形成一支独立的科学,在本书中主要着重于讨论电化学中的一些基本原理和共同规律。

§ 8.1 电化学中的基本概念和电解定律

原电池和电解池

能导电的物质称为导体(electrical conductor),简称导体。导体大致上可



分为两类,第一类导体是电子导体,例如金属、石墨及某些金属的化合物(如WC)等,它是靠自由电子的定向运动而导电,在导电过程中自身不发生化学变化。当温度升高时由于导电物质内部质点的热运动加剧,阻碍自由电子的定向运动,因而电阻增大,导电能力降低。第二类导体是离子导体,它依靠离子的定向运动(即离子的定向迁移)而导电,例如电解质溶液或熔融的电解质等。当温度升高时,由于溶液的黏度降低,离子运动速度加快,在水溶液中离子水化作用减弱等原因,导电能力增强。

今将一个外加电源的正、负极用导线分别与两个电极相连,然后插入电解质溶液中,就构成了电解池,如图 8.1 所示。溶液中的正离子(cation)将向阴极(cathode)迁移,而负离子(anion)将向阳极(anode)迁移,并在阳极上发生氧化作用。

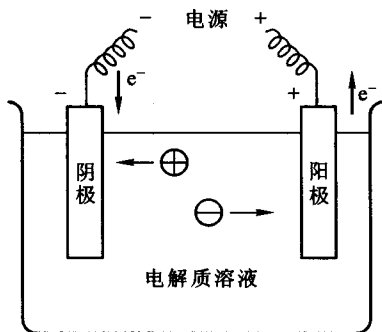


图 8.1 电解池示意图

例如,若电解质是 CuCl_2 的浓溶液(设电极是惰性金属,本身不发生反应,由于极化作用氧气不可能在阳极析出),则电极反应为:

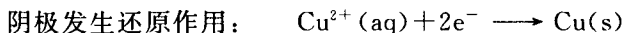
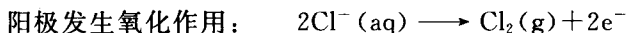


图 8.2 所示的是 Daniell(丹尼尔)电池,是一种最简单的原电池。

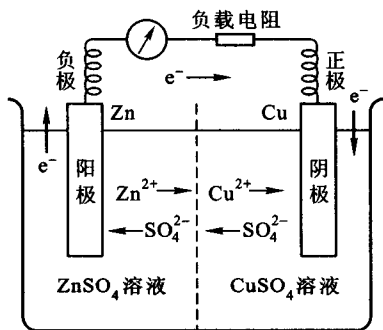
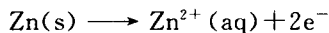


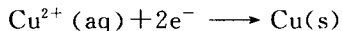
图 8.2 Daniell 电池示意图

在 Zn 电极上发生氧化反应,故 Zn 电极是阳极。在 Cu 电极上自动发生还原反应,故 Cu 电极是阴极,其反应为:

阳极发生氧化作用:



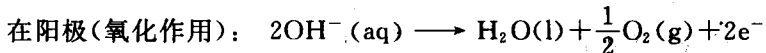
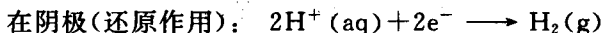
阴极发生还原作用:



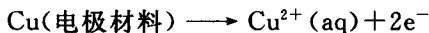
总之,无论是电解池或是原电池,在讨论其中单个电极时,都把发生氧化作用的电极称为阳极,把发生还原作用的电极称



为阴极,这是在电化学中公认的约定^①。但是在电极上究竟发生什么反应,这与电解质的种类、溶剂的性质、电极材料、外加电源的电压、离子浓度以及温度等有关。例如,若用惰性电极电解 Na_2SO_4 溶液,



因为溶液中的正离子 H^+ 较 Na^+ 更易于在阴极放电, Na^+ 只是移向阴极但并不在阴极放电。同样,在阳极上起作用的是水中的 OH^- , 而不是 SO_4^{2-} , 但 SO_4^{2-} 也移向阳极而参与导电。又如在用惰性电极电解 FeCl_3 溶液时,在阴极上 Fe^{3+} 也可以进行 $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \longrightarrow \text{Fe}^{2+}$ 的还原反应。在电解 CuCl_2 溶液时,若溶液浓度很稀,阳极上可能发生 OH^- 的氧化而不是 Cl^- 的氧化;若用 Cu 为电极,则在阳极可能发生下述反应:



Faraday 电解定律

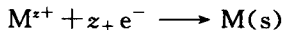
Faraday(法拉第)归纳了多次实验的结果,于 1833 年总结出了一条基本定律,称为 Faraday 电解定律(Faraday's law of electrolysis),即通电子于电解质溶液之后,(1)在电极上(即两相界面上)物质发生化学变化的物质的量与通入的电荷量成正比;(2)若将几个电解池串联,通入一定的电荷量后,在各个电解池的电极上发生化学变化的物质的量都相等。

人们把 1 mol 元电荷的电荷量称为 Faraday 常数,用 F 表示

$$\begin{aligned} F &= Le \\ &= 6.022 \times 10^{23} \text{ mol} \times 1.6022 \times 10^{-19} \text{ C} \\ &= 96484.5 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1} \approx 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

式中 L 为 Avogadro 常数, e 是元电荷的电荷量。

如果在电解池中发生如下的反应:



式中 e^- 代表电子, z_+ 是电极反应中电子转移的计量系数。如欲从该溶液中沉

^① 在物理学中认为,电子在电场作用下发生定向移动而显示电流,并规定:以正电荷的运动方向为电流的方向,且电流总是从电势高的正极流向电势低的负极,这与电子的流向刚好相反。按照这一规定,在 Daniell 电池中电子在外电路中是从 Zn 极流向 Cu 极,而“电流”则是从 Cu 极流向 Zn 极,即称 Cu 极是正极,称 Zn 极是负极。这就是有人也常常用正、负极来表示原电池中两个电极的原因。在本书中采用电化学中公认的规定。



积出 1 mol 金属 $M(s)$, 若反应进度为 1 mol 时, 需通入电荷量为:

$$Q_{(\xi=1)} = z_+ eL = z_+ F$$

若反应进度为 ξ 时, 需通入电荷量为:

$$Q_{(\xi)} = z_+ F\xi$$

若通入任意电荷量 Q 时, 则沉积出金属 B 的物质的量 n_B 和质量 m_B 分别为:

$$n_B = \frac{Q}{z_+ F} \quad (8.1a)$$

$$m_B = \frac{Q}{z_+ F} M_B \quad (8.1b)$$

式中 M_B 是金属 B 的摩尔质量。式(8.1a)和式(8.1b)就是 Faraday 电解定律的数学表达式。

根据电学上的有关计量关系, 电流强度 $I = dQ/dt$, 所以

$$Q = \int_0^t I dt$$

若电流强度是稳定的, 则 $Q = It$ 。

根据 Faraday 定律, 通过分析电解过程中反应物(或生成物)在电极上物质的量的变化, 就可求出通入电荷量的数值[通常是在电路中串联一个电解池, 根据电解池中在阴极上析出金属的物质的量来计算通入的电荷量, 这种装置就称为电荷量计或库仑计(coulomb meter)]。

例题 用强度为 $0.025A$ ($A = C \cdot s^{-1}$) 的电流通过硝酸金 $[Au(NO_3)_3]$ 溶液, 当阴极上有 $1.20 g Au(s)$ 析出时, 试计算: (1) 通过多少电荷量? (2) 需通电多长时间? (3) 阳极上放出氧气的质量。已知 $Au(s)$ 的摩尔质量为 $197.0 g \cdot mol^{-1}$, $M(O_2)$ 为 $32.0 g \cdot mol^{-1}$ 。

解 1 若电极反应表示为:



当阴极上析出 $1.20 g Au(s)$ 时的反应进度为:

$$\xi = \frac{1.20 g}{M(\frac{1}{3} Au)} = \frac{1.20 g}{\frac{1}{3} \times 197.0 g \cdot mol^{-1}} = 0.0183 mol$$

$$(1) Q = zF\xi = 1 \times 96500 C \cdot mol^{-1} \times 0.0183 mol = 1766 C$$