



面向 21 世纪 课 程 教 材  
Textbook Series for 21st Century

# 物 理 化 学

下 册 第四版

天津大学物理化学教研室 编

王正烈 周亚平 李松林 刘俊吉 修订



高 等 教 育 出 版 社  
HIGHER EDUCATION PRESS

面向 21 世纪 课程教材  
Textbook Series for 21st Century

# 物 理 化 学

下 册 第四版

天津大学物理化学教研室 编

王正烈 周亚平 李松林 刘俊吉 修订



高等教育出版社  
HIGHER EDUCATION PRESS

## 内容提要

本书是在第三版基础上,并根据教育部1995年修订的高等工科院校“物理化学课程教学基本要求”,适应培养新世纪人才的需要进行修订的。本书仍保持原有的基本框架,但在教材内容的选择和体系上做了调整。其主要变动是:增加了量子力学基础一章,将化学动力学基础和各类特殊反应的动力学合并为化学动力学,精简了原电池的设计,增加了表面相的吉布斯模型等。本书主要内容有:电化学、量子力学基础、统计热力学初步、界面现象、化学动力学、胶体化学。

全书分上、下册出版。可作为高等工科院校化工类各专业物理化学课程教材,也可供有关人员参考。

## 图书在版编目(CIP)数据

物理化学.下册/天津大学物理化学教研室编.—4  
版.—北京:高等教育出版社,2001.12  
ISBN 7-04-010163-7

I. 物… II. 天… III. 物理化学—高等学校—教材 IV. 064

中国版本图书馆CIP数据核字(2001)第063834号

|      |     |      |     |      |     |
|------|-----|------|-----|------|-----|
| 责任编辑 | 白淑琴 | 封面设计 | 于文燕 | 责任绘图 | 杜晓丹 |
| 版式设计 | 马静如 | 责任校对 | 康晓燕 | 责任印制 | 陈伟光 |

物理化学 下册 第四版  
天津大学物理化学教研室编

|      |                                                                                                                        |      |                            |
|------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|----------------------------|
| 出版发行 | 高等教育出版社                                                                                                                |      |                            |
| 社 址  | 北京市东城区沙滩后街55号                                                                                                          | 邮政编码 | 100009                     |
| 电 话  | 010-64054588                                                                                                           | 传 真  | 010-64014048               |
| 网 址  | <a href="http://www.hep.edu.cn">http://www.hep.edu.cn</a><br><a href="http://www.hep.com.cn">http://www.hep.com.cn</a> |      |                            |
| 经 销  | 新华书店北京发行所                                                                                                              |      |                            |
| 印 刷  | 北京外文印刷厂                                                                                                                |      |                            |
|      |                                                                                                                        | 版 次  | 1979年11月第1版<br>2001年12月第1版 |
| 开 本  | 787·960 1/16                                                                                                           | 印 次  | 2001年12月第1次印刷              |
| 印 张  | 22.75                                                                                                                  | 定 价  | 19.30元                     |
| 字 数  | 420 000                                                                                                                |      |                            |

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



面向 21 世纪课程教材



普通高等教育“九五”  
国家教委重点教材

# 目 录

|                                     |    |
|-------------------------------------|----|
| 第七章 电化学 .....                       | 1  |
| § 7.1 电解质溶液的导电机理及法拉第定律 .....        | 1  |
| 1. 电解质溶液的导电机理 .....                 | 1  |
| 2. 法拉第定律 .....                      | 2  |
| § 7.2 离子的迁移数 .....                  | 3  |
| 1. 离子迁移数的定义 .....                   | 3  |
| 2. 离子迁移数的测定方法 .....                 | 6  |
| § 7.3 电导、电导率和摩尔电导率 .....            | 8  |
| 1. 定义 .....                         | 8  |
| 2. 电导的测定 .....                      | 9  |
| 3. 摩尔电导率与浓度的关系 .....                | 10 |
| 4. 离子独立运动定律和离子的摩尔电导率 .....          | 11 |
| 5. 电导测定的应用 .....                    | 13 |
| § 7.4 电解质的平均离子活度因子及德拜-休克尔极限公式 ..... | 14 |
| 1. 平均离子活度和平均离子活度因子 .....            | 14 |
| 2. 离子强度 .....                       | 17 |
| 3. 德拜-休克尔极限公式 .....                 | 18 |
| § 7.5 可逆电池及其电动势的测定 .....            | 20 |
| 1. 可逆电池 .....                       | 20 |
| 2. 韦斯顿标准电池 .....                    | 22 |
| 3. 电池电动势的测定 .....                   | 23 |
| § 7.6 原电池热力学 .....                  | 23 |
| 1. 由可逆电动势计算电池反应的摩尔吉布斯函数变 .....      | 23 |
| 2. 由原电池电动势的温度系数计算电池反应的摩尔熵变 .....    | 24 |
| 3. 由电池电动势及电动势的温度系数计算电池反应的摩尔焓变 ..... | 24 |
| 4. 计算原电池可逆放电时的反应热 .....             | 25 |
| 5. 能斯特方程 .....                      | 26 |
| § 7.7 电极电势和液体接界电势 .....             | 27 |
| 1. 电极电势 .....                       | 27 |
| 2. 液体接界电势及其消除 .....                 | 32 |
| § 7.8 电极的种类 .....                   | 33 |

|                           |           |
|---------------------------|-----------|
| 1. 第一类电极 .....            | 33        |
| 2. 第二类电极 .....            | 35        |
| 3. 氧化还原电极 .....           | 36        |
| § 7.9 原电池设计举例 .....       | 37        |
| § 7.10 分解电压 .....         | 40        |
| § 7.11 极化作用 .....         | 42        |
| 1. 电极的极化 .....            | 42        |
| 2. 测定极化曲线的方法 .....        | 43        |
| 3. 电解池与原电池极化的差别 .....     | 44        |
| § 7.12 电解时的电极反应 .....     | 45        |
| 习题 .....                  | 46        |
| <b>第八章 量子力学基础 .....</b>   | <b>53</b> |
| § 8.1 量子力学的基本假设 .....     | 53        |
| § 8.2 势箱中粒子的薛定谔方程求解 ..... | 57        |
| 1. 一维势箱中粒子 .....          | 57        |
| 2. 三维势箱中粒子 .....          | 60        |
| § 8.3 一维谐振子 .....         | 63        |
| 1. 一维谐振子的经典力学处理 .....     | 63        |
| 2. 一维谐振子的量子力学处理 .....     | 64        |
| § 8.4 二体刚性转子 .....        | 65        |
| 1. 二体问题 .....             | 66        |
| 2. 中心力场问题 .....           | 66        |
| 3. 二体刚性转子 .....           | 68        |
| § 8.5 类氢离子及多电子原子的结构 ..... | 69        |
| 1. 类氢离子的定态薛定谔方程及其解 .....  | 69        |
| 2. 原子轨道及其图形表示 .....       | 71        |
| 3. 电子自旋 .....             | 75        |
| 4. 多电子原子的结构 .....         | 75        |
| 5. 量子力学中的全同粒子 .....       | 78        |
| § 8.6 分子轨道理论简介 .....      | 79        |
| 1. 氢分子离子薛定谔方程的解 .....     | 79        |
| 2. 氢分子离子的近似处理 .....       | 81        |
| 3. 同核双原子分子的近似分子轨道 .....   | 86        |
| § 8.7 分子光谱简介 .....        | 87        |
| 1. 双原子分子的转动光谱 .....       | 88        |
| 2. 双原子分子的振动光谱 .....       | 89        |
| 3. 双原子分子的振动-转动光谱 .....    | 89        |

|                                                |     |
|------------------------------------------------|-----|
| 习题 .....                                       | 90  |
| 第九章 统计热力学初步 .....                              | 92  |
| § 9.1 粒子各运动形式的能级及能级的简并度 .....                  | 94  |
| 1. 三维平动子 .....                                 | 94  |
| 2. 刚性转子 .....                                  | 95  |
| 3. 一维谐振子 .....                                 | 96  |
| 4. 电子及原子核 .....                                | 96  |
| § 9.2 能级分布的微态数及系统的总微态数 .....                   | 96  |
| 1. 能级分布 .....                                  | 96  |
| 2. 状态分布 .....                                  | 97  |
| 3. 定域子系统能级分布微态数的计算 .....                       | 98  |
| 4. 离域子系统能级分布微态数的计算 .....                       | 100 |
| 5. 系统的总微态数 .....                               | 101 |
| § 9.3 最概然分布与平衡分布 .....                         | 101 |
| 1. 概率 .....                                    | 102 |
| 2. 等概率定理 .....                                 | 102 |
| 3. 最概然分布 .....                                 | 103 |
| 4. 最概然分布与平衡分布 .....                            | 103 |
| § 9.4 玻耳兹曼分布 .....                             | 107 |
| 1. 玻耳兹曼分布 .....                                | 107 |
| 2. 拉格朗日待定乘数法 .....                             | 108 |
| 3. 玻耳兹曼分布的推导 .....                             | 110 |
| § 9.5 粒子配分函数的计算 .....                          | 111 |
| 1. 配分函数的析因子性质 .....                            | 112 |
| 2. 能量零点的选择对配分函数的影响 .....                       | 113 |
| 3. 平动配分函数的计算 .....                             | 114 |
| 4. 转动配分函数的计算 .....                             | 117 |
| 5. 振动配分函数的计算 .....                             | 118 |
| 6. 电子运动的配分函数 .....                             | 120 |
| 7. 核运动的配分函数 .....                              | 120 |
| § 9.6 系统的热力学能与配分函数的关系 .....                    | 120 |
| 1. 热力学能与配分函数的关系 .....                          | 120 |
| 2. $U_r^0$ , $U_r^0$ 及 $U_v^0$ 的计算 .....       | 122 |
| 3. 玻耳兹曼公式中 $\beta$ 值的推导 .....                  | 124 |
| § 9.7 系统的摩尔定容热容与配分函数的关系 .....                  | 125 |
| 1. 摩尔定容热容与配分函数的关系 .....                        | 125 |
| 2. $C_{V,r}$ , $C_{V,r}$ , $C_{V,v}$ 的计算 ..... | 126 |

|                              |     |
|------------------------------|-----|
| § 9.8 系统的熵与配分函数的关系 .....     | 128 |
| 1. 玻耳兹曼熵定理 .....             | 128 |
| 2. 摘取最大项原理 .....             | 129 |
| 3. 熵的统计意义 .....              | 130 |
| 4. 熵与配分函数的关系 .....           | 131 |
| 5. 统计熵的计算 .....              | 133 |
| 6. 统计熵与量热熵的简单比较 .....        | 136 |
| § 9.9 其它热力学函数与配分函数的关系 .....  | 137 |
| 1. $A, G, H$ 与配分函数的关系 .....  | 137 |
| 2. 理想气体的标准摩尔吉布斯函数 .....      | 137 |
| 3. 理想气体的标准摩尔吉布斯自由能函数 .....   | 138 |
| 4. 理想气体的标准摩尔焓函数 .....        | 139 |
| § 9.10 理想气体反应的标准平衡常数 .....   | 140 |
| § 9.11 系综理论简介 .....          | 144 |
| 习题 .....                     | 147 |
| <b>第十章 界面现象</b> .....        | 151 |
| § 10.1 界面张力 .....            | 152 |
| 1. 液体的表面张力、表面功及表面吉布斯函数 ..... | 152 |
| 2. 热力学公式 .....               | 153 |
| 3. 界面张力及其影响因素 .....          | 154 |
| § 10.2 弯曲液面的附加压力及其后果 .....   | 156 |
| 1. 弯曲液面的附加压力——拉普拉斯方程 .....   | 156 |
| 2. 微小液滴的饱和蒸气压——开尔文公式 .....   | 160 |
| 3. 亚稳状态及新相的生成 .....          | 161 |
| § 10.3 固体表面 .....            | 164 |
| 1. 物理吸附与化学吸附 .....           | 165 |
| 2. 等温吸附 .....                | 166 |
| 3. 吸附经验式——弗罗因德利希公式 .....     | 167 |
| 4. 朗缪尔单分子层吸附理论及吸附等温式 .....   | 168 |
| 5. 多分子层吸附理论——BET 公式 .....    | 171 |
| 6. 吸附热力学 .....               | 173 |
| § 10.4 液-固界面 .....           | 175 |
| 1. 接触角与杨氏方程 .....            | 175 |
| 2. 润湿现象 .....                | 175 |
| 3. 固体自溶液中的吸附 .....           | 178 |
| § 10.5 溶液表面 .....            | 180 |
| 1. 溶液表面的吸附现象 .....           | 180 |

|                                   |            |
|-----------------------------------|------------|
| 2. 表面过剩与吉布斯吸附等温式 .....            | 182        |
| 3. 表面活性物质在吸附层的定向排列 .....          | 184        |
| 4. 表面活性物质 .....                   | 186        |
| 习题 .....                          | 191        |
| <b>第十一章 化学动力学</b> .....           | <b>195</b> |
| § 11.1 化学反应的反应速率及速率方程 .....       | 196        |
| 1. 反应速率的定义 .....                  | 196        |
| 2. 基元反应和非基元反应 .....               | 198        |
| 3. 基元反应的速率方程——质量作用定律, 反应分子数 ..... | 199        |
| 4. 化学反应速率方程的一般形式, 反应级数 .....      | 200        |
| 5. 用气体组分的分压表示的速率方程 .....          | 202        |
| § 11.2 速率方程的积分形式 .....            | 203        |
| 1. 零级反应 .....                     | 203        |
| 2. 一级反应 .....                     | 204        |
| 3. 二级反应 .....                     | 206        |
| 4. $n$ 级反应 .....                  | 209        |
| 5. 小结 .....                       | 210        |
| § 11.3 速率方程的确定 .....              | 210        |
| 1. 微分法 .....                      | 211        |
| 2. 尝试法 .....                      | 215        |
| 3. 半衰期法 .....                     | 216        |
| § 11.4 温度对反应速率的影响, 活化能 .....      | 218        |
| 1. 阿伦尼乌斯方程 .....                  | 219        |
| 2. 活化能 .....                      | 221        |
| 3. 活化能与反应热的关系 .....               | 223        |
| § 11.5 典型复合反应 .....               | 224        |
| 1. 对行反应 .....                     | 224        |
| 2. 平行反应 .....                     | 227        |
| 3. 连串反应 .....                     | 229        |
| § 11.6 复合反应速率的近似处理法 .....         | 231        |
| 1. 选取控制步骤法 .....                  | 231        |
| 2. 平衡态近似法 .....                   | 232        |
| 3. 稳态近似法 .....                    | 234        |
| 4. 非基元反应的表现活化能与基元反应活化能之间的关系 ..... | 237        |
| § 11.7 链反应 .....                  | 237        |
| 1. 单链反应的特征 .....                  | 238        |
| 2. 由单链反应的机理推导反应速率方程 .....         | 239        |

|                                       |     |
|---------------------------------------|-----|
| 3. 支链反应与爆炸界限 .....                    | 241 |
| § 11.8 气体反应的碰撞理论 .....                | 244 |
| 1. 气体反应的碰撞理论 .....                    | 244 |
| 2. 碰撞理论与阿伦尼乌斯方程的比较 .....              | 246 |
| § 11.9 势能面与过渡状态理论 .....               | 248 |
| 1. 势能面 .....                          | 249 |
| 2. 反应途径 .....                         | 250 |
| 3. 活化络合物 .....                        | 251 |
| 4. 艾林方程 .....                         | 251 |
| 5. 艾林方程的热力学表示式 .....                  | 254 |
| § 11.10 溶液中反应 .....                   | 255 |
| 1. 溶剂对反应组分无明显相互作用的情况 .....            | 256 |
| 2. 溶剂对反应组分产生明显作用的情况——溶剂对反应速率的影响 ..... | 258 |
| 3. 离子强度对反应速率的影响 .....                 | 259 |
| § 11.11 多相反应 .....                    | 260 |
| § 11.12 光化学 .....                     | 263 |
| 1. 光化反应的初级过程、次级过程和淬灭 .....            | 263 |
| 2. 光化学定律 .....                        | 264 |
| 3. 光化反应的机理与速率方程 .....                 | 266 |
| 4. 温度对光化反应速率的影响 .....                 | 267 |
| 5. 光化平衡 .....                         | 268 |
| 6. 激光化学 .....                         | 270 |
| § 11.13 催化作用的通性 .....                 | 270 |
| 1. 引言 .....                           | 270 |
| 2. 催化剂的基本特征 .....                     | 271 |
| 3. 催化反应的一般机理及速率常数 .....               | 272 |
| 4. 催化反应的活化能 .....                     | 273 |
| § 11.14 单相催化反应 .....                  | 274 |
| 1. 气相催化 .....                         | 274 |
| 2. 酸碱催化 .....                         | 275 |
| 3. 络合催化 .....                         | 277 |
| 4. 酶催化 .....                          | 278 |
| § 11.15 多相催化反应 .....                  | 280 |
| 1. 催化剂表面上的吸附 .....                    | 280 |
| 2. 多相催化反应的步骤 .....                    | 282 |
| 3. 表面反应控制的气-固相催化反应动力学 .....           | 283 |
| 4. 温度对表面反应速率的影响 .....                 | 285 |
| 5. 活性中心理论 .....                       | 286 |

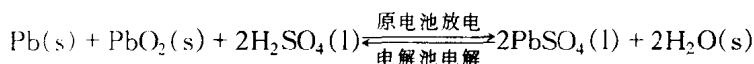
|                                     |            |
|-------------------------------------|------------|
| · § 11.16 分子动态学 .....               | 287        |
| 习题 .....                            | 288        |
| <b>第十二章 胶体化学</b> .....              | <b>300</b> |
| § 12.1 胶体系统的制备 .....                | 301        |
| 1. 分散法 .....                        | 301        |
| 2. 凝聚法 .....                        | 302        |
| 3. 溶胶的净化 .....                      | 303        |
| § 12.2 胶体系统的光学性质 .....              | 303        |
| 1. 丁铎尔效应 .....                      | 303        |
| 2. 瑞利公式 .....                       | 304        |
| 3. 超显微镜与粒子大小的近似测定 .....             | 305        |
| § 12.3 胶体系统的动力性质 .....              | 306        |
| 1. 布朗运动 .....                       | 306        |
| 2. 扩散 .....                         | 308        |
| 3. 沉降与沉降平衡 .....                    | 309        |
| § 12.4 溶胶系统的电学性质 .....              | 310        |
| 1. 双电层理论 .....                      | 311        |
| 2. 溶胶的电动现象 .....                    | 313        |
| 3. 溶胶的胶团结构 .....                    | 315        |
| § 12.5 溶胶的稳定与聚沉 .....               | 316        |
| 1. 溶胶的经典稳定理论——DLVO 理论 .....         | 316        |
| 2. 溶胶的聚沉 .....                      | 319        |
| § 12.6 悬浮液 .....                    | 321        |
| § 12.7 乳状液 .....                    | 323        |
| 1. 乳状液类型的鉴别 .....                   | 323        |
| 2. 乳状液的稳定 .....                     | 324        |
| 3. 乳状液的去乳化 .....                    | 326        |
| § 12.8 泡沫 .....                     | 326        |
| § 12.9 气溶胶 .....                    | 328        |
| 1. 粉尘的分类 .....                      | 328        |
| 2. 粉尘的性质 .....                      | 329        |
| 3. 气体除尘 .....                       | 331        |
| § 12.10 高分子化合物溶液的渗透压和粘度 .....       | 332        |
| 1. 高分子溶液的渗透压 .....                  | 332        |
| 2. 唐南平衡 .....                       | 333        |
| 3. 高分子溶液的粘度 .....                   | 335        |
| · § 12.11 高分子溶液的盐析、胶凝作用与凝胶的溶胀 ..... | 337        |

---

|                         |     |
|-------------------------|-----|
| 1. 盐析作用 .....           | 337 |
| 2. 胶凝作用、触变现象和脱水收缩 ..... | 338 |
| 3. 凝胶的溶胀 .....          | 339 |
| 习题 .....                | 339 |
| 参考书目 .....              | 342 |
| 索引 .....                | 344 |

## 第七章 电 化 学

电化学是研究电能和化学能相互转换规律的科学。电能转换为化学能的过程称为电解,相应的装置即**电解池**;而化学能转换为电能则必须借助**原电池**放电来实现。以铅酸蓄电池为例:



在可逆条件下,电能可全部转化为电功。所谓“化学能”,即恒温恒压下化学反应的 $\Delta_r G_m$ (在量值上等于 $W'_r$ )。故只有自发化学反应( $\Delta G < 0$ )才有可能构成原电池,产生电功。反之,对非自发反应( $\Delta G > 0$ ),至少须加入电功 $W'_r$ 进行电解,才有可能实现。

无论是电解池还是原电池,其工作介质都离不开电解质溶液。因而本章在重点讨论原电池及电解池中进行的电化学过程之前,需了解电解质溶液的导电性质。

### § 7.1 电解质溶液的导电机理及法拉第定律

#### 1. 电解质溶液的导电机理

电解质溶液的导电机理与金属的导电不同。金属是依靠自由电子的定向运动而导电,因而称为电子导体,除金属外,石墨和某些金属氧化物也属于电子导体。这类导体的特点是当电流通过时,导体本身不发生任何化学变化。电解质溶液的导电则依靠离子的定向运动,故称为离子导体。但这类导体在导电的同时必然伴随着电极与溶液界面上发生的得失电子反应:一般而言,阴离子

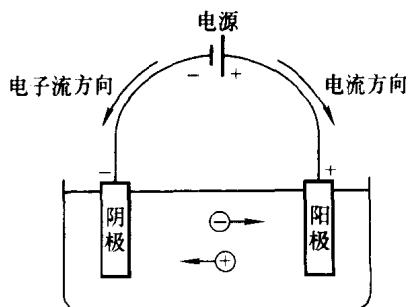


图 7.1.1 电解池导电机理示意图

在阳极上失去电子发生氧化反应,失去的电子经外线路流向电源正极;阳离子在阴极上得到外电源负极提供的电子发生还原反应。只有这样整个电路才有电流通过,如图 7.1.1 所示。并且回路中的任一截面,无论是金属导线、电解质溶液,还是电极与溶液之间的界面,在相同时间内,必然有相同的电量通过。

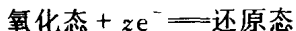
电化学中把电极上进行的有电子得失的化学反应称为**电极反应**。两个电极反应的总和即为**电池反应**。同时规定:发生氧化反应的电极为**阳极**,发生还原反应的电极为**阴极**。因正极、负极是依电势高低来确定的,故对电解池,阳极即正极,阴极即负极。而在原电池中,阳极是负极,阴极则为正极,这点须注意。

既然电解质溶液导电包括电极反应和溶液中离子的定向迁移,这就要涉及到电极反应的物质的量和通过的电量之间的定量关系,即法拉第定律;以及阴、阳离子迁移的电量占通过溶液总电量的分数,即迁移数。

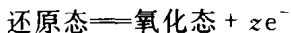
## 2. 法拉第定律

法拉第定律是法拉第(Faraday M)研究电解时从实验结果归纳得出的。它表示通过电极的电量与电极反应的物质的量之间的关系。

在电极反应表达式



或



中, $z$ 为电极反应的电荷数(即转移电子数),取正值。当电极反应的反应进度为 $\xi$ 时,通过电极的元电荷的物质的量为 $z\xi$ ,通过的电荷数为 $zL\xi$ ( $L$ 为阿伏加德罗常数),因每个元电荷的电量为 $e$ ,故通过的电量为 $Q = zLe\xi$ 。因 $F = Le$ 为法拉第常数,故得出:通过电极的电量正比于电极反应的反应进度与电极反应电荷数的乘积:

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

此即法拉第定律。

由 $L = 6.022\,136\,7 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ 及 $e = 1.602\,177\,33 \times 10^{-19} \text{ C}$ ,故得

$$F = Le = 96\,485.309 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$$

在一般计算中可近似取 $F = 96\,500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

下面结合具体实例给以说明。

(1) 电极反应  $\text{Ag}^+ + e^- \longrightarrow \text{Ag}$ (电解  $\text{AgNO}_3$  溶液时的阴极反应)

$z = 1$ , 当  $Q = 96\,500 \text{ C}$  时,求得

$$\xi = \frac{Q}{zF} = \frac{96\,500 \text{ C}}{1 \times 96\,500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}} = 1 \text{ mol}$$

由  $\xi = \frac{\Delta n(\text{Ag})}{\nu(\text{Ag})} = \frac{\Delta n(\text{Ag}^+)}{\nu(\text{Ag}^+)}$ , 分别得

$$\Delta n(\text{Ag}) = \nu(\text{Ag}) \xi = 1 \text{ mol}$$

$$\Delta n(\text{Ag}^+) = \nu(\text{Ag}^+) \xi = -1 \text{ mol}$$

即每有 1 mol  $\text{Ag}^+$  被还原或 1 mol Ag 沉积下来, 通过的电量一定为 96 500 C。

(2) 电极反应  $\text{Cu} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$  ( $\text{Cu}$  电极电解  $\text{CuSO}_4$  水溶液时的阳极反应)

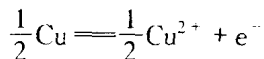
$z = 2$ , 当  $Q = 96\,500 \text{ C}$  时, 求得

$$\xi = \frac{Q}{zF} = \frac{96\,500 \text{ C}}{2 \times 96\,500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0.5 \text{ mol}$$

又由  $\xi = \frac{\Delta n(\text{Cu})}{\nu(\text{Cu})}$  得

$$\Delta n(\text{Cu}) = \nu(\text{Cu}) \xi = -0.5 \text{ mol}$$

但同一电极反应, 若写作



$z = 1$ , 当  $Q = 96\,500 \text{ C}$  时, 求得

$$\xi = \frac{Q}{zF} = \frac{96\,500 \text{ C}}{1 \times 96\,500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}} = 1 \text{ mol}$$

由  $\xi = \frac{\Delta n(\text{Cu})}{\nu(\text{Cu})}$ , 现  $\nu(\text{Cu}) = -0.5$ , 得

$$\Delta n(\text{Cu}) = \nu(\text{Cu}) \xi = -0.5 \text{ mol}$$

需要说明的是, 法拉第定律虽是在研究电解时归纳出来的, 但它对原电池放电过程的电极反应也是适用的。

依据法拉第定律, 人们往往通过分析测定电解过程中电极反应的反应物或产物物质的量的变化(常常测量阴极上析出的物质的量)来计算电路中通过的电量, 相应的测量装置称为**电量计**或**库仑计**。最常用的有银电量计、铜电量计等。

## § 7.2 离子的迁移数

### 1. 离子迁移数的定义

离子在电场作用下的运动称为**电迁移**。电迁移的存在是电解质溶液导电的

必要条件。下面结合图 7.2.1 对电迁移过程进行介绍并引出离子迁移数的概念。

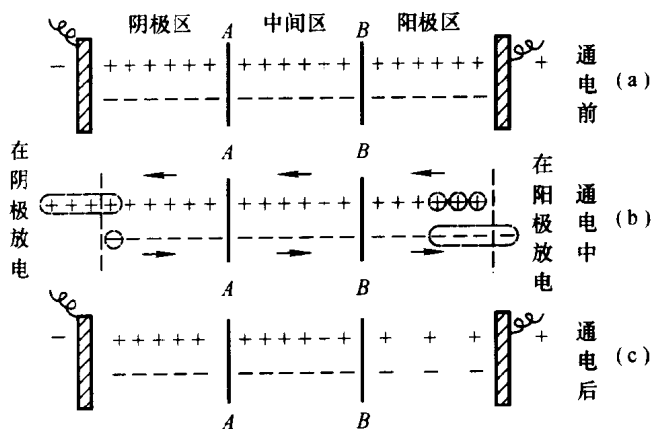


图 7.2.1 离子的电迁移现象

在图 7.2.1 中,两个惰性电极<sup>①</sup>之间充满 1-1 型电解质溶液。现以两个假想界面 AA 和 BB 将电解质溶液隔为阴极区、中间区和阳极区三个部分,每个部分均含有 6 mol 阳离子和 6 mol 阴离子,分别用 +、- 号的数量来代表两种离子的物质的量,如图 7.2.1(a)所示(通电前状态)。

现将两个电极接上直流电源,并假设有  $4 \times 96\,500\text{ C}$  电量通过,我们分析一下电极上的反应,溶液中离子迁移过程及迁移结果。

电极反应:依法拉第定律,阴极上,阳离子要得到 4 mol 电子发生还原反应,还原态产物在阴极上析出;而阳极上,阴离子要失去 4 mol 电子发生氧化反应,氧化态产物在阳极析出,如图 7.2.1(b)所示。

溶液中:如果假设阳离子运动速度( $v_+$ )是阴离子运动速度( $v_-$ )的 3 倍,即  $v_+ = 3v_-$ ,则在任一截面上均有 3 mol 阳离子和 1 mol 阴离子逆向通过,即任何一截面上通过的电量都是  $4 \times 96\,500\text{ C}$ 。通电后中间区电解质的物质的量维持不变(由 AA 面迁出或迁入的离子正好由 BB 面迁入或迁出的离子所补偿),而由于发生电极反应,使阴极区和阳极区电解质的物质的量均有下降,但下降程度不同:阴极区内减少的电解质的量,等于阴离子迁出阴极区的物质的量(1 mol);阳极区内减少的电解质的量等于阳离子迁出阳极区的物质的量(3 mol),如图 7.2.1(c)所示。

由以上分析可知,阴、阳离子运动速度的不同决定了阴、阳离子迁移的电量

① 通电过程中,电极材料本身不参与电极反应的电极称为惰性电极,如铂电极。

在通过溶液的总电量中所占的份额不同,也决定了离子迁出相应电极区内物质的量的不同,即

$$\frac{\text{阳离子运动速度 } v_+}{\text{阴离子运动速度 } v_-} = \frac{\text{阳离子运载的电量 } Q_+}{\text{阴离子运载的电量 } Q_-} = \frac{\text{阳离子迁出阳极区物质的量}}{\text{阴离子迁出阴极区物质的量}}$$

定义某离子运载的电流与通过溶液的总电流之比为该离子的迁移数,以  $t$  表示,其量纲为一。当溶液中只有一种阳离子和一种阴离子时,以  $I_+$ 、 $I_-$  及  $I$  分别代表阳离子、阴离子运载的电流及总电流( $I = I_+ + I_-$ ),则结合上式有

$$t_+ = \frac{I_+}{I_+ + I_-} = \frac{Q_+}{Q_+ + Q_-} = \frac{v_+}{v_+ + v_-} = \frac{\text{阳离子迁出阳极区物质的量}}{\text{发生电极反应的物质的量}}$$

$$t_- = \frac{I_-}{I_+ + I_-} = \frac{Q_-}{Q_+ + Q_-} = \frac{v_-}{v_+ + v_-} = \frac{\text{阴离子迁出阴极区物质的量}}{\text{发生电极反应的物质的量}}$$

(7.2.1)

显然,  $t_+ + t_- = 1$ 。

由式(7.2.1)可知,离子迁移数主要取决于溶液中阴、阳离子的运动速度,故凡是能影响离子运动速度的因素均有可能影响离子迁移数。而离子在电场中的运动速度除了与离子本性 & 溶剂性质有关外,还与温度、浓度及电场强度等因素有关。

为了便于比较,通常将离子在指定溶液中电场强度  $E = 1 \text{ V} \cdot \text{m}^{-1}$  时的运动速度称为该离子的电迁移率(历史上称为离子淌度),以  $u$  表示。离子 B 的电迁移率与其在电场强度  $E$  下的运动速度  $v_B$  之间的关系为

$$u_B = v_B / E \quad (7.2.2)$$

电迁移率的单位为  $\text{m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

表 7.2.1 列出了 25℃ 无限稀释溶液中几种离子的电迁移率。

表 7.2.1 25℃ 无限稀释水溶液中离子的电迁移率

| 阳离子              | $u^\infty / \text{m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ | 阴离子                           | $u^\infty / \text{m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ |
|------------------|-----------------------------------------------------------------|-------------------------------|-----------------------------------------------------------------|
| H <sup>+</sup>   | $36.30 \times 10^{-8}$                                          | OH <sup>-</sup>               | $20.52 \times 10^{-8}$                                          |
| K <sup>+</sup>   | $7.62 \times 10^{-8}$                                           | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | $8.27 \times 10^{-8}$                                           |
| Ba <sup>2+</sup> | $6.59 \times 10^{-8}$                                           | Cl <sup>-</sup>               | $7.91 \times 10^{-8}$                                           |
| Na <sup>+</sup>  | $5.19 \times 10^{-8}$                                           | NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>  | $7.40 \times 10^{-8}$                                           |
| Li <sup>+</sup>  | $4.01 \times 10^{-8}$                                           | HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | $4.61 \times 10^{-8}$                                           |

根据迁移数的定义,显然有