

物理化学(下册)

朱文涛 编著

清华大学出版社

物 理 化 学

(下 册)

朱文涛 编著

清华大学出版社

(京)新登字 158 号

内 容 简 介

本套书是清华大学化学和化工专业的教材。分上、下两册。上册包括第一至第七章,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、相平衡和化学平衡;下册包括第八至第十二章,内容有电解质溶液、电化学平衡、电极过程动力学、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,各章都安排了丰富的例题和习题,并附有答案。

读者对象:化学、化工、医药、食品等专业的大学师生及其技术人员。

图书在版编目(CIP)数据

物理化学 下册/朱文涛编著. —北京:清华大学出版社,1995

ISBN 7-302-01778-6

I. 物… I. 朱… III. 物理化学 IV. 064

中国版本图书馆 CIP 数据核字(95)第 02859 号

出版者:清华大学出版社(北京清华大学校内,邮编 100084)

责任编辑:刘明华

印刷者:北京市海淀区清华园印刷厂

发行者:新华书店总店科技发行所

开 本:787×1092 1/16 印张:19.5 字数:463 千字

版 次:1995 年 8 月 第 1 版 1995 年 8 月 第 1 次印刷

书 号:ISBN 7-302-01778-6/O·162

印 数:0001—3000

定 价:12.80 元

目 录

第八章 电解质溶液	(1)
* 第一节 电化学系统.....	(1)
第二节 电解质溶液的导电机理与 Faraday 定律.....	(3)
一、电解质溶液的导电机理.....	(3)
二、物质的量的基本单元.....	(4)
三、Faraday 电解定律.....	(6)
第三节 离子的电迁移.....	(6)
一、离子的电迁移率.....	(6)
二、离子的迁移数.....	(8)
三、离子迁移数的测定.....	(11)
第四节 电解质溶液的导电能力.....	(15)
一、电导与电导率.....	(15)
二、摩尔电导率.....	(17)
三、摩尔电导率的测定.....	(19)
四、摩尔电导率的决定因素.....	(21)
第五节 单个离子对导电的贡献及电导的加和性.....	(23)
一、电导的加和性.....	(23)
二、无限稀薄条件下离子的摩尔电导率.....	(26)
第六节 电导法的应用.....	(27)
* 一、水质的检验.....	(27)
二、弱电解质电离常数的测定.....	(27)
三、难溶盐溶度积的测定.....	(29)
* 四、电导滴定.....	(30)
第七节 强电解质溶液的活度及活度系数.....	(31)
一、电解质的化学势.....	(31)
二、离子平均活度和平均活度系数.....	(32)
三、离子平均活度系数的计算.....	(36)
* 第八节 电解质溶液中离子的规定热力学性质.....	(43)
一、规定及其推论.....	(43)
二、水溶液中离子的热力学性质.....	(44)
* 第九节 带电粒子在相间的传质方向和限度.....	(46)
一、电化学势.....	(46)

二、带电粒子在相间传质方向和限度的判据	(49)
习题	(50)
第九章 电化学平衡	(53)
第一节 化学能与电能的相互转换	(53)
第二节 可逆电池及可逆电极的一般知识	(54)
一、电池的习惯表示方法	(54)
二、电极反应和电池反应	(56)
三、可逆电池的条件	(57)
四、可逆电极的分类	(59)
第三节 可逆电池电动势的测量与计算	(60)
一、电动势的测量	(60)
二、电动势的符号	(61)
三、电动势与电池中各物质状态的关系——Nernst 公式	(61)
* 四、Nernst 公式的理论推导	(62)
第四节 可逆电极电势	(64)
一、标准氢电极	(64)
二、任意电极的电极电势	(65)
三、由电极电势计算可逆电池的电动势	(69)
四、甘汞电极	(70)
第五节 浓差电池及液接电势	(72)
一、浓差电池	(72)
二、液接电势的产生及计算	(73)
三、盐桥的作用	(76)
第六节 根据反应设计电池	(77)
第七节 电动势法的应用	(79)
一、求取化学反应的 Gibbs 函数变和平衡常数	(80)
二、测定化学反应的熵变	(81)
三、测定化学反应的焓变	(81)
四、电解质溶液中平均活度系数的测定	(84)
五、标准电动势及标准电极电势的测定	(85)
六、pH 的测定	(86)
* 七、电势滴定	(88)
* 八、电势-pH 图及其应用	(89)
* 第八节 膜平衡	(94)
* 第九节 离子选择性电极	(96)
习题	(98)

第十章 电极过程动力学	(102)
第一节 电极的极化与超电势的产生.....	(102)
一、电极的极化	(102)
二、超电势	(104)
第二节 不可逆情况下的电池和电解池.....	(109)
一、几个常用名词	(109)
二、不可逆情况下电池的端电压和电解池的外加电压	(111)
第三节 电解池中的电极反应.....	(112)
习题.....	(116)
第十一章 表面化学与胶体的基本知识	(118)
第一节 基本概念.....	(118)
一、表面功和表面能	(118)
二、表面张力	(119)
三、影响表面张力的主要因素	(121)
四、巨大表面系统的热力学不稳定性	(122)
第二节 弯曲液面下的附加压力——Young-Laplace 方程	(123)
第三节 Young-Laplace 方程的应用	(125)
一、弯曲表面下液体的蒸气压——Kelvin 方程	(126)
* 二、固体颗粒大小对于溶解度的影响	(127)
* 三、固体熔点与颗粒半径的关系	(128)
* 四、亚稳相平衡	(129)
第四节 固-液界面	(132)
一、液体对固体的润湿作用	(132)
二、液体在固体表面上的铺展	(134)
* 三、毛细现象及表面张力的测定方法	(135)
第五节 溶液表面.....	(139)
一、溶液的表面张力与表面吸附现象	(139)
二、Gibbs 吸附方程	(141)
第六节 表面活性剂.....	(145)
一、表面活性剂的分子结构	(145)
二、表面活性剂的分类	(147)
三、表面活性剂的应用举例	(147)
第七节 固体表面.....	(151)
一、固体表面对气体的吸附现象	(151)
二、Langmuir 吸附理论	(152)
三、BET 吸附理论	(156)

* 四、Freundlich 公式	(159)
五、吸附热力学	(159)
六、吸附的体质——物理吸附和化学吸附	(160)
第八节 胶体及其基本特征	(161)
一、分散系统的分类	(161)
二、胶体的基本特征	(162)
第九节 胶体的性质	(163)
一、胶体的光学性质	(163)
二、胶体的动力性质	(164)
三、胶体的电性质	(168)
第十节 胶体的稳定与破坏	(172)
一、胶体的老化与聚沉	(172)
二、电解质对聚沉影响的两重性	(173)
三、胶体的相互聚沉	(175)
* 第十一节 胶体的制备与净化	(176)
一、胶体的制备	(176)
二、胶体的净化	(177)
* 第十二节 乳状液	(177)
一、乳状液的类型与形成	(177)
二、乳状液的稳定	(179)
三、乳状液的变型与破坏	(179)
习题	(180)
第十二章 化学动力学基础	(183)
第一节 基本概念	(184)
一、化学反应速率	(184)
二、元反应及反应分子数	(186)
三、简单反应和复合反应	(187)
第二节 物质浓度对反应速率的影响	(187)
一、速率方程	(187)
二、元反应的速率方程——质量作用定律	(188)
三、反应级数与速率系数	(188)
第三节 具有简单级数的化学反应	(189)
一、一级反应	(189)
二、二级反应	(192)
三、三级反应和零级反应	(195)
第四节 反应级数的测定	(199)
一、几点说明	(199)

二、 $r = kc_A^a$ 型反应级数的测定	(200)
三、 $r = kc_A^a c_B^b \dots$ 型反应级数的测定	(206)
第五节 温度对反应速率的影响	(209)
一、经验规则	(209)
二、Arrhenius 公式	(210)
第六节 活化能及其对反应速率的影响	(211)
一、元反应的活化能	(211)
二、微观可逆性原理及其推论	(212)
三、复合反应的活化能	(215)
四、活化能对反应速率的影响	(216)
* 五、Arrhenius 公式的修正	(217)
六、活化能的求取	(218)
* 第七节 元反应速率理论	(220)
一、碰撞理论	(220)
二、势能面和反应坐标简介	(227)
三、过渡状态理论	(230)
四、两个速率理论与 Arrhenius 公式的比较	(235)
第八节 反应机理	(237)
一、对峙反应	(237)
二、平行反应	(239)
三、连续反应	(240)
四、链反应	(243)
五、稳态假设与平衡假设	(247)
* 六、反应机理的推测	(253)
* 七、微观反应动力学简介	(255)
* 第九节 非理想反应与快速反应	(257)
一、非理想元反应的速率方程	(257)
二、快速反应的测定方法	(258)
第十节 催化剂对反应速率的影响	(261)
一、催化剂和催化作用	(261)
二、催化机理	(261)
三、催化剂的一般性质	(264)
* 第十一节 均相催化反应和酶催化反应	(265)
一、均相催化反应	(265)
二、酶催化反应	(267)
第十二节 复相催化反应	(269)
一、催化剂的活性与中毒	(270)
* 二、催化剂表面活性中心的概念	(271)

三、气-固复相催化反应的一般步骤	(272)
* 四、催化作用与吸附的关系	(273)
* 第十三节 光化学反应	(279)
一、光化学基本定律	(280)
二、光化学反应的特点	(282)
三、光化学反应的速率方程	(283)
四、光化学平衡	(284)
五、激光化学简介	(285)
习题	(287)
习题答案	(296)
附录	(300)
附录一 本书中一些量的名称和符号	(300)
附录二 本书中一些量的单位符号	(302)
附录三 本书中所用的单位词头符号	(302)
附录四 298.15K 时水溶液中某些物质的标准热力学数据	(303)
参考文献	(304)

第八章 电解质溶液

从本章开始,我们将分三章讨论电化学问题。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。本书简要地讨论前三方面的内容,关于应用电化学方面的问题则分别穿插到以上三个部分予以简单介绍。

* 第一节 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作电子逸出功。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。

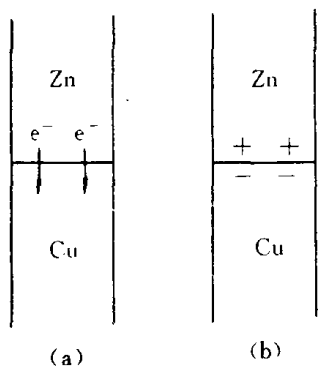


图 8-1 相间电位差的形成

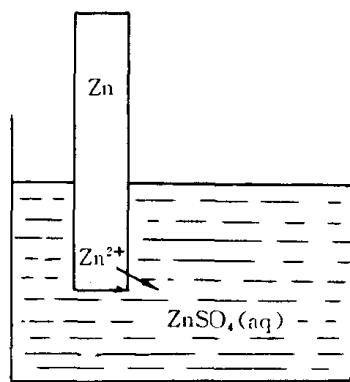


图 8-2 相间电位差的形成

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。

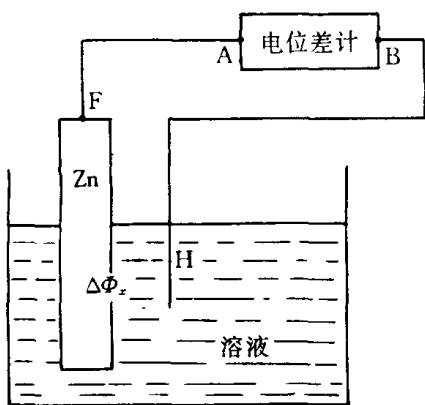


图 8-3 相间电位差不可直接测量的图示

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,其它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 $\Delta\Phi_z$ 。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

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

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。

第二节 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。在本章第二至第六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。

一、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:

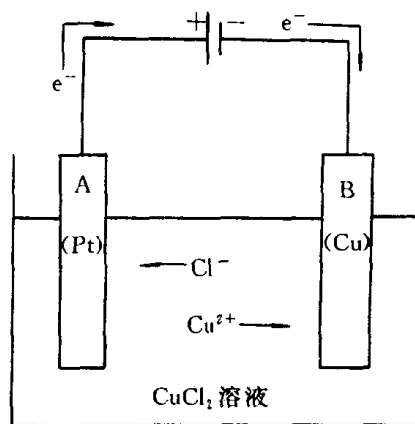
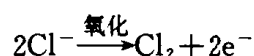
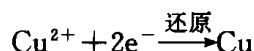


图 8-4 电解质溶液的导电机理



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: 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是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。

二、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 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、光子及其它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 $n(2\text{H}_2) = 1\text{mol}\dots$ 。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 $4\text{mol } \frac{1}{2}\text{H}_2$ 和 $1\text{mol } 2\text{H}_2\dots$ 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

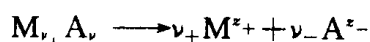
^① 也有人将电极分作正极和负极, 这种划分方法是以电位的高低为依据的, 与阳、阴极的划分方法不是一回事, 二者不应混为一谈。

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) 对于任意离子 M^{z+} , 指定 $\frac{1}{z_+} M^{z+}$ 作基本单元, 于是一摩尔该离子是指 $1\text{mol } \frac{1}{z_+} M^{z+}$ 。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, 1mol Cl^- , 1mol 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都是 $6.023 \times 10^{23}e$ (e 是质子电荷), 因此一摩尔离子是与 1mol 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

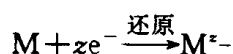


指定 $\frac{1}{\nu_+ z_+} M_{\nu_+} A_{\nu_-}$ 作为电解质的基本单元, 于是一摩尔该电解质是指 $1\text{mol } \frac{1}{\nu_+ z_+} M_{\nu_+} A_{\nu_-}$ 。

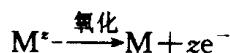
例如 1mol NaCl , $1\text{mol } \frac{1}{2}\text{CuSO}_4$, $1\text{mol } \frac{1}{2}\text{Na}_2\text{SO}_4$, $1\text{mol } \frac{1}{3}\text{FeCl}_3$ ……。可以看出, 1mol 的任何电解质, 在溶液中全部电离后所产生的正电荷和负电荷均为 $6.023 \times 10^{23}e$, 因此一摩尔电解质是与 $1\text{mol } e$ 相对应的电解质的量。

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。

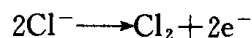
(3) 对参与氧化或还原反应的任意物质 M



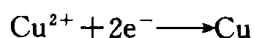
或



指定 $\frac{1}{z} M$ 作为基本单元, 于是 1mol 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, 1mol 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。

在本章第二至第六节中，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 $1\text{mol Cu}^{2+} = 2\text{mol } \frac{1}{2}\text{Cu}^{2+}$ ； $1\text{mol FeCl}_3 = 3\text{mol } \frac{1}{3}\text{FeCl}_3$ ； $1\text{mol Cu} = 2\text{mol } \frac{1}{2}\text{Cu}$ ； $1\text{mol H}_2 = 2\text{mol } \frac{1}{2}\text{H}_2$ 等。

三、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总是相等。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。

第三节 离子的电迁移

一、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，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

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

^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。

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。

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场强(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

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

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对它的作用有关。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,因此溶液中离子的 u 要具体进行实验测定。

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

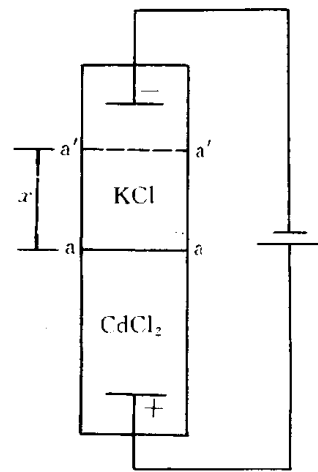


图 8-5 离子电迁移率的测定

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

于是,根据式(8-4)得

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

因此只要能准确测量时间 t 和界面移动的距离 x 就可得到 KCl 溶液中 K^+ 的电迁移率。

以上所讨论的是一般浓度的溶液中离子的电迁移率,现在来看浓度趋近于零的极限情况。我们把 $c \rightarrow 0$ 的溶液称为无限稀薄溶液。无限稀薄溶液具有以下两个特点:

(1) 无限稀薄溶液中离子的密度极小,因而离子间无静电作用,这就是“无限稀薄”的物理意义。从这个意义上讲,无限稀薄溶液并不需要浓度趋近于零,只要溶液足够稀,相邻离子间的平均距离足够大,以致离子间的静电作用力可以忽略不计。无限稀薄溶液是实际溶液的极限,这种溶液的性质可以通过实际溶液性质外推来得到。

(2) 在一般浓度范围内,强电解质完全电离而弱电解质只有少部分电离,例如 25°C 时,一般浓度的 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶液电离度只有百分之几或者更低。由无机化学中电离平衡的知识可知,弱电解质的电离度随浓度变小而增大,当 $c \rightarrow 0$ 时将达 100%。可见无限稀薄溶液中弱电解质将完全电离,因此在无限稀薄溶液中弱电解质与强电解质没有区别。

无限稀薄溶液中的离子不受其他离子的静电作用,这种情况下离子的电迁移必定是独立的而与其他离子的情况无关。据式(8-5),在一定温度和压力下,不同无限稀薄溶液中的同种离子,其电迁移率只决定于这种离子本身,而与什么离子与它共存无关。因此在 298.15K , 101325Pa 下各种离子在无限稀薄溶液中的电迁移率 u^∞ 是离子的特性参数。 u^∞ 称做无限稀薄电迁移率或极限电迁移率,上标“ ∞ ”代表无限稀薄溶液。大多数离子在 298.15K , 101325Pa 下的极限电迁移率可从手册上查到,表 8-1 列出了几种离子的 u^∞ 值。由表可知, H^+ 和 OH^- 的 u^∞ 比一般离子大得多。后来有人提出了水溶液中 H^+ 和 OH^- 的迁移机理,解释了这种现象。

表 8-1 298.15K 时离子的极限电迁移率^①

离子	$u^\infty \times 10^8 / \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$	离子	$u^\infty \times 10^8 / \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$
H^+	36.2	OH^-	20.6
Li^+	4.0	Cl^-	7.9
Na^+	5.2	Br^-	8.1
K^+	7.6	I^-	8.0
Ag^+	6.4	CO_3^{2-}	7.2
Cu^{2+}	5.9	Ac^-	4.2
Zn^{2+}	5.5	NO_3^-	7.4
Ba^{2+}	6.6	SO_4^{2-}	8.3

① 由于压力对电迁移率的影响很小,电迁移率数据一般不标注压力。

二、离子的迁移数

现在具体分析通电时溶液中离子的电迁移情况。假设在某个电解质溶液(例如 HCl