

高等学校“十二五”规划教材

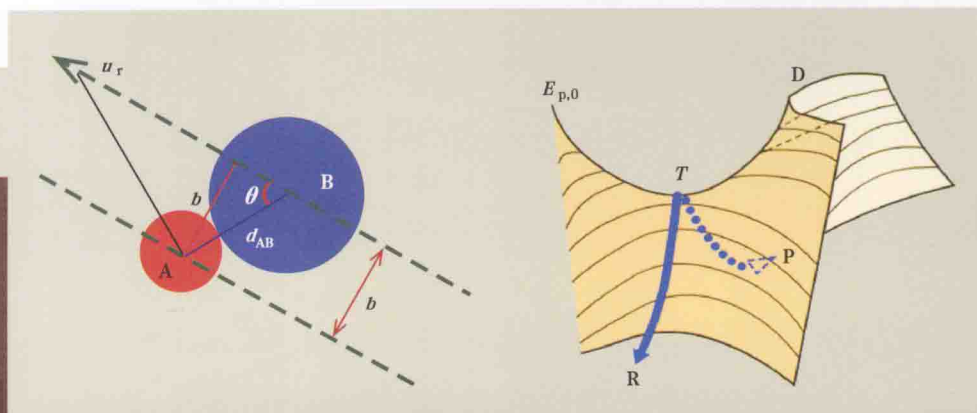
浙江省“十二五”重点建设教材

Physical Chemistry

物理化学

下

吕德义 李小年 唐浩东 主编



化学工业出版社

高等学校“十二五”规划教材

浙江省“十二五”重点建设教材

物 理 化 学

Physical Chemistry

(下)

吕德义 李小年 唐浩东 主编



化学工业出版社

· 北 京 ·

本教材是根据 2010 年教育部高等学校化学与化工学科教学指导委员会制定的近化学专业化学基础课教学基本要求编写而成的。全书所有物理量的符号和单位一律采用国际单位制 (SI), 专业名词则尽可能与全国自然科学名词审定委员会所公布的《化学名词》一致。

全书分上、下册出版。上册包括气体的 pTV 关系和性质、热力学第一定律、热力学第二定律、多组分系统热力学、化学平衡和相平衡六章; 下册包括电化学、统计热力学、界面现象、胶体化学和化学动力学五章。书中列举了众多物理化学在日常生活和科研生产中的实例, 将有助于读者对物理化学原理和定律的理解。此外, 与本书配套的含有全部习题详解的解题指南与本书同步出版。

本书可作为高等院校化工类、材料类、制药类、环境类、化学类、生化类等化学类和近化学类有关专业的教学用书, 亦可作为科研和工程技术人员的参考书。

图书在版编目 (CIP) 数据

物理化学 (下)/吕德义, 李小年, 唐浩东主编. —北京: 化学工业出版社, 2014. 1

高等学校“十二五”规划教材 浙江省“十二五”重点建设教材

ISBN 978-7-122-19216-5

I. ①物… II. ①吕…②李…③唐… 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 (2013) 第 290575 号

责任编辑: 宋林青

文字编辑: 刘 丹 林 媛

责任校对: 王素芹

装帧设计: 史利平

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: 大厂聚鑫印刷有限责任公司

787mm×1092mm 1/16 印张 20 字数 496 千字 2014 年 4 月北京第 1 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

第 7 章 电化学

1

7.1 离子的迁移	2
7.1.1 原电池和电解池	2
7.1.2 电解质溶液的导电机理	4
7.1.3 法拉第 (Faraday) 定律	4
7.1.4 离子的迁移数	6
7.1.5 离子迁移数的测定方法	8
7.2 电解质溶液的电导	10
7.2.1 电导、电导率和摩尔电导率	10
7.2.2 电导率和摩尔电导率随浓度的变化	11
7.2.3 离子独立运动定律和离子的摩尔电导率	12
7.2.4 电导测定及其应用	14
7.3 强电解质的活度、活度因子及德拜-休克尔极限公式	17
7.3.1 溶液中离子平均活度和离子平均活度因子	18
7.3.2 德拜-休克尔极限公式	20
7.4 可逆电池及其电动势的测定	22
7.4.1 电池的构造及各部分功能	22
7.4.2 电池的书写规定	22
7.4.3 电极电势产生的机理	23
7.4.4 可逆电池	24
7.4.5 可逆电极的类型	25
7.4.6 韦斯顿 (Weston) 标准电池	26
7.4.7 可逆电池电动势的测定	27
7.5 可逆电池热力学	28
7.5.1 由可逆电动势 E 计算电池反应的 $\Delta_r G_m$	28
7.5.2 由电池的温度系数计算电池反应的 $\Delta_r S_m$	28
7.5.3 由可逆电动势 E 和电池温度系数 $(\partial E / \partial T)_p$ 计算电池反应的 $\Delta_r H_m$	28
7.5.4 计算原电池可逆放电时的热效应 Q_r	29
7.5.5 可逆电池电动势与浓度关系——能斯特 (Nernst) 方程	30
7.6 电极电势	32
7.6.1 金属接触电势 $\Delta \phi_1$	32

7.6.2	液体接界电势及盐桥	32
7.6.3	电极电势	33
7.7	不同类型电池电动势的计算	38
7.7.1	单液化学电池	38
7.7.2	双液化学电池	39
7.7.3	浓差电池	39
7.7.4	液体接界电势及其计算公式	42
* 7.7.5	膜电势及其计算公式	43
7.8	原电池的设计	44
7.8.1	氧化还原反应	44
7.8.2	扩散过程——浓差电池	45
7.8.3	中和反应	46
7.8.4	沉淀反应——求难溶盐的活度积	46
7.9	电池电动势测定的应用	47
7.9.1	判断氧化还原反应的方向	47
7.9.2	求一价离子的迁移数 t_+ 、 t_-	47
7.9.3	求离子的平均活度系数	48
7.9.4	测定未知的 $E^\ominus$ 值	48
7.9.5	求化学反应的平衡常数	49
7.9.6	测定溶液的 pH	49
7.10	可逆电池热力学的计算举例	50
7.11	分解电压	55
7.11.1	理论分解电压	55
7.11.2	分解电压	55
7.12	极化作用和极化曲线	57
7.12.1	电极的极化和超电势	57
7.12.2	测定极化曲线的方法	58
7.12.3	电解池与原电池极化的差别	59
7.12.4	塔菲尔 (Tafel) 方程	59
7.13	电解时电极反应	60
7.13.1	电解时的电极反应	60
7.13.2	金属离子的分离	62
* 7.14	金属电化学腐蚀与防腐	64
7.14.1	电化学腐蚀的机理	65
7.14.2	腐蚀电流与腐蚀速率	65
7.14.3	金属的防腐方法	66
* 7.15	化学电源	68
7.15.1	化学电源	68
7.15.2	一次电池	68
7.15.3	二次电池	69

7.15.4 燃料电池	71
本章小结及基本要求	72
习题	74

◎ 第8章 统计热力学初步

80

8.1 统计热力学的研究对象及基本定理	80
8.1.1 统计热力学的研究对象及系统分类	80
8.1.2 统计热力学基本假设	81
8.2 系统微观状态及分子运动形式和能级表达式	82
8.2.1 系统微观状态的描述	82
8.2.2 粒子的运动形式和能级表达式	83
8.3 独立子系统的统计规律性	85
8.3.1 能级分布	85
8.3.2 状态分布	86
8.3.3 定域子系统能级分布及其微观状态数的计算	87
8.3.4 离域粒子能级分布及其微观状态数的计算	89
8.3.5 系统的总微观状态数 Ω	90
8.3.6 最概然分布与平衡分布	90
8.4 玻尔兹曼分布及配分函数	94
8.4.1 玻尔兹曼分布	94
8.4.2 粒子配分函数	96
8.5 独立离域分(粒)子配分函数及其计算	97
8.5.1 粒子配分函数的析因子性质	97
8.5.2 能量零点的选择对配分函数的影响	98
8.5.3 平动配分函数的计算	99
8.5.4 转动配分函数的计算	100
8.5.5 振动配分函数的计算	101
8.5.6 电子运动的配分函数	103
8.5.7 核运动的配分函数	103
8.5.8 分(粒)子全配分函数	103
8.6 热力学性质与分子配分函数的关系	104
8.6.1 热力学能与配分函数的关系	104
8.6.2 熵与分子配分函数的关系	105
8.6.3 其他热力学函数与分子配分函数的关系	107
8.7 热力学能和摩尔恒容热容的计算	108
8.7.1 热力学能	108
8.7.2 U_t 、 U_r 和 U_v^0 的计算	109
8.7.3 摩尔恒容热容及其计算	110
8.8 系统熵的计算及统计熵	112
8.8.1 熵与各独立运动配分函数的关系	112

8.8.2 统计熵 (光谱熵) 及其计算	113
8.8.3 统计熵与量热熵的比较	115
8.9 理想气体的统计热力学处理	116
8.9.1 理想气体状态方程	116
8.9.2 摩尔恒容热容和标准摩尔统计熵	117
8.9.3 理想气体反应的标准平衡常数	117
本章小结及基本要求	121
习题	122

◎ 第 9 章 界面现象

126

9.1 界面张力	127
9.1.1 产生界 (表) 面现象的本质原因	127
9.1.2 液体的表面张力、表面功及表面吉布斯函数	128
9.1.3 热力学基本关系式及界 (表) 面的热力学分析	129
9.1.4 影响界 (表) 面张力的因素	130
9.2 弯曲液面的附加压力及其后果	132
9.2.1 弯曲液面的附加压力	132
9.2.2 拉普拉斯方程	133
9.2.3 毛细现象	134
9.2.4 弯曲表面上的蒸气压-开尔文方程	135
9.2.5 新相生成及亚稳状态	137
9.3 固/液界面	139
9.3.1 接触角和杨氏方程	139
9.3.2 润湿现象	140
9.3.3 固体自溶液中吸附	142
9.4 气体在固体表面的吸附	142
9.4.1 吸附类型	143
9.4.2 吸附等温式	147
9.4.3 吸附热	151
9.5 溶液的表面吸附	152
9.5.1 溶液表面吸附现象	152
9.5.2 表面吸附量与吉布斯吸附等温式	152
9.5.3 表面活性物质在表面相的定向排列	155
9.6 表面活性剂	157
9.6.1 表面活性剂的分类	157
9.6.2 胶束和临界胶束浓度	158
* 9.6.3 (分子) 自组装简介	159
9.6.4 表面活性剂的作用	160
9.6.5 HLB 值的定义与应用	161
本章小结及基本要求	162

习题	163
----------	-----

◎ 第 10 章 胶体化学

167

10.1 分散系统的分类及憎液溶胶的特性	167
10.2 溶胶的制备和净化	169
10.2.1 分散法	169
10.2.2 凝聚法	170
10.2.3 溶胶的净化	171
10.3 溶胶的光学性质	171
10.3.1 丁铎尔效应	171
10.3.2 瑞利公式	172
10.3.3 超显微镜原理简介及胶粒大小的测定	173
10.4 溶胶的动力学性质	174
10.4.1 布朗运动	174
10.4.2 扩散和渗透压	176
10.4.3 沉降和沉降平衡	177
10.5 胶体的电学性质	179
10.5.1 电动现象	179
10.5.2 扩散双电层理论及电动电势	181
10.5.3 溶胶的胶团结构	184
10.6 溶胶的稳定与聚沉	185
10.6.1 动力学稳定性	185
10.6.2 溶剂化稳定性	185
10.6.3 电学稳定性	185
10.6.4 溶胶系统中粒子间作用能与稳定性关系	186
10.6.5 溶胶的聚沉及影响聚沉的因素	187
* 10.6.6 溶胶稳定性的 DLVO 理论简介	190
10.7 乳状液	191
10.7.1 乳化剂及其乳化作用	191
10.7.2 影响乳状液类型的因素及乳状液类型的鉴别	192
* 10.7.3 微乳状液	193
10.7.4 乳状液的去乳化	194
10.8 泡沫	194
10.9 气溶胶	196
10.10 凝胶	196
10.10.1 凝胶的分类	196
10.10.2 凝胶网状结构的类型	197
10.11 大分子溶液	198
10.11.1 大分子溶液的渗透压	198

10.11.2 唐南平衡	199
10.11.3 大分子溶液的黏度	201
本章小结及基本要求	205
复习题	206
习题	206

◎ 第 11 章 化学动力学

209

11.1 基本概念及速率测量方法	210
11.1.1 化学反应速率	210
11.1.2 反应速率的测定方法	212
11.1.3 基元反应、反应分子数和反应机理	212
11.2 反应速率方程	213
11.2.1 基元反应的速率方程	213
11.2.2 复杂反应的速率方程	214
11.3 简单反应速率方程的积分形式	215
11.3.1 零级反应 ($n=0$)	216
11.3.2 一级反应 ($n=1$)	216
11.3.3 二级反应 ($n=2$)	219
11.3.4 n 级反应	223
11.4 速率方程与反应级数的测定	224
11.4.1 积分法	225
11.4.2 半衰期法	227
11.4.3 微分法	228
11.4.4 孤立法和过量浓度法	229
11.5 温度对反应速率的影响	230
11.5.1 阿累尼乌斯方程	231
11.5.2 关于阿累尼乌斯方程的几点讨论	232
11.6 基元反应碰撞理论	239
11.6.1 碰撞理论的基本假设	239
11.6.2 气相双分子碰撞数的计算	240
11.6.3 阈能、反应截面及有效碰撞分数	241
11.6.4 碰撞理论的反应速率方程和速率常数	242
11.6.5 碰撞理论与阿累尼乌斯方程比较	243
11.7 基元反应的过渡态理论	246
11.7.1 莫尔斯公式及双原子分子的势能曲线	246
11.7.2 三体直线碰撞系统势能面	247
11.7.3 艾林过渡态理论的基本要点	249
11.7.4 过渡态理论的统计力学处理	250
11.7.5 艾林方程的热力学表达式	252
11.7.6 艾林方程热力学表达式与阿累尼乌斯方程及碰撞理论速率常数方程之	

比较·····	252
11.7.7 过渡态理论的评价·····	255
11.8 典型的复杂反应 ·····	256
11.8.1 对峙(可逆)反应·····	256
11.8.2 平行反应·····	260
11.8.3 连串反应·····	262
11.9 复杂反应动力学的近似处理 ·····	265
11.9.1 速率控制步骤近似法·····	265
11.9.2 平衡态近似法·····	266
11.9.3 稳态近似法·····	266
11.10 单分子反应理论简介 ·····	268
11.11 链反应 ·····	270
11.11.1 直链反应机理及反应动力学 ·····	271
11.11.2 支链反应与爆炸 ·····	272
11.12 溶液反应动力学 ·····	274
11.12.1 溶剂对反应组分无明显作用的情况 ·····	274
11.12.2 溶剂对反应组分产生明显作用情况 ·····	278
11.13 光化学反应初步 ·····	280
11.13.1 光化学反应的初级过程、级次过程和猝灭 ·····	281
11.13.2 光化学反应定律 ·····	282
11.13.3 光化学反应动力学 ·····	284
11.13.4 光化学反应与热反应比较 ·····	285
11.14 催化反应动力学 ·····	287
11.14.1 催化剂与催化作用 ·····	287
11.14.2 催化剂加速反应速率的根本原因 ·····	287
11.14.3 催化作用的基本特征 ·····	289
11.14.4 酶催化 ·····	290
11.14.5 多相催化反应动力学 ·····	294
本章小结及基本要求 ·····	299
习题 ·····	301

第7章

电化学

电化学主要是研究电能和化学能之间的相互转化及转化过程中有关规律的科学。

电化学是一门历史悠久而又前沿的学科。说它悠久，最早可以追溯到 1791 年意大利生物学家伽法尼 (L. Galvani) 发现的两端与金属相连的蛙腿肌肉发生抽缩的“生物电”现象。但是真正的电化学当从 1799 年算起，1799 年意大利物理学家伏特 (A. Volta) 在伽法尼“生物电”现象启发下发明的用不同金属片夹湿纸组成的“电堆”，即所谓“伏打堆”，这是化学电源的雏型。“电堆”的出现早于“电-磁”转换现象的发现和直流电机发明，化学电源是当时唯一能提供恒稳电流的电源。因此，在“伏打堆”产生电流后，当时的人们不禁要问：“电”从何而来？为回答这一提问，产生了两种有代表性的解释。一为“接触”说——伏特本人的观点，伏特认为，金属内有一种物质叫“电流体”，是金属本身所固有的，同时他还认为不同的金属其“张力”不同，当两金属接触时，“电流体”从“张力”高的金属流向“张力”低的金属从而形成电流。尽管伏特的“接触”说很形象（“张力”相当于现在的电压，“电流体”相当于现在的电子），但他既没有说清“电流体”和“张力”的物理意义，如何测定？也没有解释介质的作用。另一解释为“化学说”——法拉第（随后还有奥斯特瓦尔德等化学工作者）认为：电堆供电必须伴随着金属/溶液界面上的化学反应，否则不可能产生电，也就是说“化学作用产生了电，电就是化学作用”（法拉第语）。随后的法拉第定律提供了电量与化学反应物质的量之间的定量关系，成为“化学说”无可辩驳的事实根据。1834 年法拉第电解定律的发现为电化学奠定了定量基础。其后，19 世纪下半叶，经过亥姆霍兹和吉布斯的工作，赋予电池的电动势以明确的热力学含义；1889 年能斯特用热力学导出了参与电极反应的物质活度与电极电势的关系，即著名的能斯特方程；1923 年德拜和休克尔提出了人们普遍接受的强电解质稀溶液静电理论。这些研究大大地促进了电化学在理论探讨和实验方法方面的发展。20 世纪 40 年代以后电化学暂态技术的应用和发展、电化学方法与光学和表面技术的联用，使人们可以研究快速和复杂的电极反应，可提供电极界面上反应中间物的信息。电化学的发展与固体物理、催化、生命科学等学科的互相渗透，使得电化学一直是物理化学中一支比较活跃的分支学科。

电化学应用非常广泛，举例如下。①电解工业和电化学合成：氯碱工业是仅次于合成氨和硫酸的无机基础工业，尼龙 66 的单体己二腈是通过电解合成的；铝、钠等轻金属的冶炼，铜、锌等金属的精炼用的都是电解法。②金属表面处理：机械工业中用电镀、电抛光、电泳涂漆等来完成部件的表面精整。③电化学环保：可用电渗析的方法除去氟离子、铬离子等污染物，以达到环境保护的目的。④化学电源：如手机的可充电电池、宇宙飞船上使用的燃料电池。⑤金属防腐（大部分金属腐蚀是电化学腐蚀）：对大型钢铁桥梁和钢铁建筑通过外加电流的阴极保护、对海洋中战舰进行牺牲阳极的防腐等都是利用电化学原理进行的金属防

腐。⑥生理过程中的电化学现象：许多生命现象如人体横膈肌及其动作神经产生电，神经通过生物电流进行信息传递等，都涉及电化学机理。⑦电分析：利用电化学原理发展起来的各种电化学分析法已成为实验室和工业监控的不可缺少的手段。正如马克思所说“世界上几乎没有一件事物的发生、变化不伴随着电现象的产生”。

物理化学课程中的电化学主要介绍电化学的基础理论和部分应用，即用热力学的方法来研究化学能与电能之间相互转换的规律。其中主要包括电能与化学能相互转化的两方面内容：一方面是利用化学反应来产生电能——将能够自发进行的化学反应放在原电池装置中使化学能转化为电能；另一方面是利用电能来驱动化学反应——将不能自发进行的反应放在电解池装置中输入电流使反应得以进行。

无论是化学能转化为电能，还是电能转化为化学能，都离不开作为介质的电解液。因此本章在介绍原电池和电解池的电化学原理之前，先介绍一些电解质溶液的基本性质。

7.1 离子的迁移

7.1.1 原电池和电解池

电化学过程必须通过电化学池（简称为电池）才能实现，电池可以分为两类：原电池和电解池。

(1) 原电池

原电池又称为化学电源，是将化学能转变为电能的装置。在原电池中，体系通过电极反应自发地将自身的化学能转变为电能。如图 7-1(a) 所示的丹尼尔电池。在图 7-1 中，虚线框内称为内电路，虚线框外为外电路。内电路导体为电极和电解质溶液，电解质通过离子导电。外电路通过电子导电。电极是电子得失场所，即发生氧化-还原的地方。（允许离子通过的）多孔滤芯膜将电池分为两部分：一部分由 Zn 电极及其相应的电解质（ ZnSO_4 溶液）构成；另一部分由 Cu 电极和相应的电解质（ CuSO_4 溶液）构成，两个电极与相应的电解质构成一完整的电池（或电解池）。在原电池中，作为电极，Zn 板和 Cu 板分别插入用多孔滤芯膜隔开的 ZnSO_4 和 CuSO_4 溶液中，并通过铜线与负载电阻串联形成回路。在丹尼尔电池中，由于 Zn 较 Cu 易失去电子而发生氧化反应 $\text{Zn} \longrightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$ ， Zn^{2+} 进入溶液，电子则留在电极上并通过导线向 Cu 电极运动，故 Zn 板电势较低作为负极；相对于 Zn 而言，Cu 较易获得电子而发生还原反应 $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Cu}$ ，溶液中 Cu^{2+} 在 Cu 电极上获得电子变成

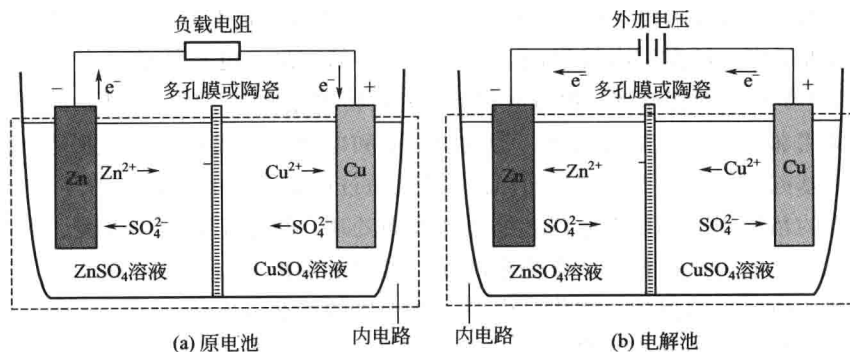


图 7-1 原电池与电解池

Cu。Cu 极由于缺少电子而具有较 Zn 高的电势作为正极。总的结果是，自发化学反应 $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} \longrightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$ 发生的同时，对外做了电功，即化学能转化成了电能。

(2) 电解池

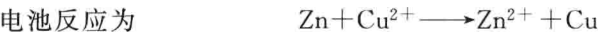
电解池是将电能转变为化学能的装置。最常见的情况是使原本自发进行的化学反应逆向进行，如图 7-1(b) 所示。为了使 Zn 极发生还原反应，需要从外电路输入电子，故将 Zn 电极与外电路的低电势端（负极）相连；而 Cu 电极上发生氧化反应，需要向外输出电子，故将 Cu 电极与外电路的高电势端（正极）相连。即外加电压的正、负极与原电池的正、负极一致。当外加电压足够高时，非自发化学反应 $\text{Zn}^{2+} + \text{Cu} \longrightarrow \text{Zn} + \text{Cu}^{2+}$ 发生，总的结果是，外电路消耗了电功而实现了电能转化为化学能。

无论是原电池还是电解池，其共同特性是：当外电路接通时，在电极与溶液的界面上有电子得失的化学反应发生，溶液内部有离子作定向迁移运动。这种在电极与溶液界面上进行的化学反应称为电极反应；两个电极反应之和为总的化学反应，对原电池而言，称为电池反应，对电解池则称为电解反应。

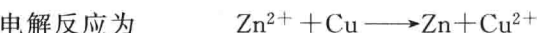
(3) 电极的命名

电化学中规定：无论是原电池，还是电解池，发生氧化反应的电极为阳极，发生还原反应的电极为阴极。由于历史习惯，对于原电池，同时又规定：电势高的电极为正极，电势低的电极为负极。换言之，对于原电池，有两套电极名称的规定，使用时要加以区别和注意。

以丹尼尔电池为例，在丹尼尔电池中，Zn 在阳极上自动被氧化，失去的电子输出到外电路中， Cu^{2+} 在阴极得到从外电路传来的电子被还原。电极及电池反应为



在电解池中 Zn^{2+} 在阴极得到由外电路输入的电子被还原，而 Cu 在阳极失去电子被氧化。电极与总的电解反应如下。



原电池与电解池的不同之处为：原电池中电子在外电路运行的方向是从阳极（负极）到阴极（正极），而电流的方向是阴极到阳极，阴极的电极电势较阳极电势高，故原电池中正极又称为阴极，负极为阳极。电解池中 [图 7-1(b)]，虚线框内为内电路，电子由外电源的负极流向阴极，电流由外电源的正极流向阳极，再通过溶液流向阴极，故在电解池中阳极的电势较高，阴极的电势较低。

值得注意的是，无论是原电池还是电解池，在溶液内部，被还原的（阳）离子总是向阴极运动，被氧化的（阴）离子总是向阳极运动。电化学池的电极过程及电极名称如表 7-1 所示。

表 7-1 电极过程及电极名称

电极	阳极	阴极
电极反应	氧化反应	还原反应
原电池	负极	正极
电解池	阳极	阴极

7.1.2 电解质溶液的导电机理

无论是原电池还是电解池,其外部的电流都是由金属导线传导,而内部的电流则是由电解质溶液传导。电解质的导电机理与金属的导电机理不同。能导电的物质统称为导体,常见的导体分为两类。一类是电子导体,如金属、石墨、某些金属氧化物(如 PbO_2)、金属碳化物(如 WC)等。当电流通过时,导体本身不发生化学变化。温度升高,导体内部质点的热运动加剧,阻碍自由电子的定向运动,电阻增大,导电能力下降。第二类是离子导体,如电解质溶液、熔盐及固体电解质。在电场作用下,正、负离子分别向阴极和阳极运动,共同承担导电任务。在第二类导体中使用最广泛的是电解质的水溶液,当温度升高时,由于溶液的黏度降低,离子迁移速度加快,导电能力增加。

离子导体本身并不能构成回路,需要与电子导体一起共同构成回路。通常使用两个第一类导体作为电极,将其浸入电解质溶液中使极板与溶液直接接触。当电流通过时,溶液中阴离子向阳极运动,阳离子向阴极运动,同时在两个极板与溶液接触的界面上分别发生电子得失反应,同时溶液中阴离子向阳极运动,阳离子向阴极运动,从而保持整个回路中电流的连续性。如图 7-1(a)、图 7-1(b) 所示,在回路中任一截面上,无论是金属导线、电解质溶液还是在极板与溶液的界面上,在相同时间内,必然有相同的电量通过。

7.1.3 法拉第 (Faraday) 定律

1834 年英国科学家法拉第 (Faraday Michael) 在研究了大量电解过程后提出了著名的法拉第定律,即电解时在电极上发生化学变化的物质 B 的量与通入的电量成正比。仔细分

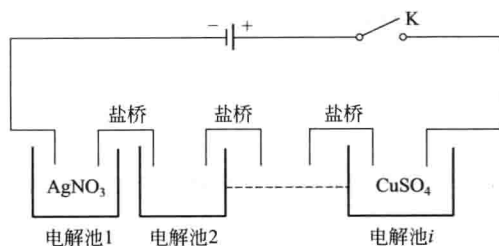


图 7-2 电解池串联的电路

析,法拉第定律包括两个方面:①在电极/溶液界面上发生化学变化的物质的质量与通入的电量成正比;②通于若干个电解池串联的电路中,当所取的基本粒子的荷电数相同时,在各个电极上发生反应的物质,其物质的量相同,析出物质的质量与其摩尔质量成正比。如图 7-2 所示,当合上电键 K,同时有 1mol 电子和 1mol Ag^+ 向阴极运动并在电解池 1 的阴极上析出 1mol Ag (107.868g)。与此同时,根据法拉第定律,在电解池 i 中一定有 1mol 电子和 $1\text{mol } 1/2\text{Cu}^{2+}$ 在其阴极上析出 ($1/2 \times 63.546\text{g}$)。

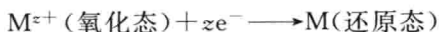
如果以 Q 表示通过的电量(单位为库仑, C), $n_{\text{电}}$ 表示电极反应得失电子的物质的量(单位为 mol),法拉第定律可表示为

$$Q = n_{\text{电}} F \quad (7-1)$$

式中, F 称为法拉第常数,其物理意义为 1mol 电子的电量。已知一个电子的电量 $e = 1.602176487 \times 10^{-19} \text{C}$, 所以

$$\begin{aligned} F &= Le = 6.02214179 \times 10^{23} \times 1.602176487 \times 10^{-19} \\ &= 96485.34 \text{C} \cdot \text{mol}^{-1} \approx 96500 \text{C} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

电极反应的通式可写为



或



式中, z 为电极反应的电荷数(即转移的电子数),取正值,量纲为 1。当电极反应的反

应进度为 ξ 时, 通过电极的元电荷的物质的量为 $z\xi$, 通过的电荷数为 $z\xi L$ (L 为阿伏加德罗常数), 通过的电量为 $z\xi Le$, 因为 $F=Le$, 所以通过的电量可写为 $z\xi F$, 即

$$Q=z\xi F \quad (7-2a)$$

电极上发生反应的物质的质量 m 为

$$m=nM=\frac{MQ}{zF} \quad (7-2b)$$

式中, n 和 M 分别为发生反应的物质的量和摩尔质量。以上二式皆为法拉第定律的数学表达式。

法拉第定律是自然界中为数不多的最准确和最严格的自然科学定律之一, 也是整个电化学研究和应用的基础, 对电化学的发展起了巨大的作用。它反映了电量与电极上发生反应的物质的量的定量关系。在任何温度、压力下均可适用, 也不受电解液浓度、溶剂、电极材料的影响。此外, 不管是电解池还是原电池, 不管是多个电化学装置串联起来的反应还是同一电极上的平行反应, 法拉第定律都适用。

通过串联的电化学装置, 可以设计出用于测量电路中所通过电量的装置, 这种装置称为“电量计”或“库仑计”。常见电量计有“银电量计”、“铜电量计”、“气体电量计”。

例 7-1 在电路中串联有两个电量计, 一个银电量计, 一个铜电量计。当有 1 法拉第的电量通过电路时, 问两个电量计上分别析出多少摩尔的银和铜?

解 (1) 银电量计的电极反应为



当 $Q=1F=96500\text{C}$ 时, 根据法拉第定律有

$$\xi = \frac{Q}{zF} = \frac{96500}{1 \times 96500} \text{mol} = 1 \text{mol}$$

由反应进度的定义可知

$$\xi = \frac{\Delta n_{\text{B}}}{\nu_{\text{B}}}$$

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

即当有 1 法拉第电量通过电路时, 银电量计中就有 1mol 的 Ag^+ 被还原为 Ag 析出。

(2) 铜电量计的电极反应为



当 $Q=1F=96500\text{C}$ 时, 根据法拉第定律有:

$$\xi = \frac{Q}{zF} = \frac{96500}{2 \times 96500} \text{mol} = 0.5 \text{mol}$$

由 $\xi = \Delta n_{\text{B}} / \nu_{\text{B}}$ 可得

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

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

即当有 1mol 的法拉第电量通过电路时, 铜电量计就有 0.5mol 的 Cu^{2+} 还原为 Cu 析出。

注意: 当铜电量计的电极反应写为



时, 则相应的计算为

$$\xi = \frac{\Delta n_B}{\nu_B}$$

$$\Delta n_{\frac{1}{2}\text{Cu}} = \nu_{\frac{1}{2}\text{Cu}} \xi = 1 \times 1 = 1 \text{ mol} \left(\frac{1}{2} \text{Cu} \right)$$

上述计算说明: ①两种计算方法所得的析出 Cu 的质量相同, 这说明虽然电荷数 z 和反应进度 ξ 与电极反应的书写 (即计量数的不同) 有关, 但相同电量与所对应某物质发生反应的质量是相同的, 与化学计量式书写无关, 即电极上发生化学反应的物质的质量是与通过的电量成正比的; ②通电于若干个电解池串联的电路中, 当所取的基本粒子的荷电数相同时, 在各个电极上发生反应的物质, 其物质的量相同。

7.1.4 离子的迁移数

(1) 电迁移率

由电解质溶液导电机理可知, 溶液中电流的传导是由离子的定向运动来完成的。电化学中把在电场作用下溶液中阳离子、阴离子分别向两极运动的现象称为电迁移。在一定的温度和溶液条件下, 离子在电场中运动的速率与电位梯度有关, 用公式表示为

$$v_+ \propto dE/dl, \quad v_- \propto dE/dl$$

$$v_+ = U_+ (dE/dl), \quad v_- = U_- (dE/dl)$$

式中, dE/dl 为电位梯度; 比例系数 U_+ 和 U_- 分别称为正、负离子的电迁移率, 又称为离子淌度, 即相当于单位电位梯度时离子迁移的速率, 其单位是 $\text{m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。电迁移率的数值与离子本性、溶剂性质、温度等因素有关, 可以用界面移动法测量。表 7-2 列出了 25℃ 无限稀释水溶液中几种离子的电迁移率。

表 7-2 25℃ 无限稀释水溶液中几种离子的电迁移率

阳离子	$U_+^\infty \times 10^8 / \text{m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	阴离子	$U_-^\infty \times 10^8 / \text{m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
H^+	36.30	OH^-	20.52
K^+	7.62	SO_4^{2-}	8.27
Ba^{2+}	6.59	Cl^-	7.91
Na^+	5.19	NO_3^-	7.40
Li^+	4.01	HCO_3^-	4.61

(2) 迁移数

由法拉第定律可知, 对于每一个电极来说, 一定时间内, 流出的电量 = 流入的电量 = 电路中任意截面流过的总电荷量 Q 。在金属导线中, 电流完全是由电子传递的, 而在溶液中却是由阳、阴离子共同完成的。即

$$Q = Q_+ + Q_- \quad \text{或} \quad I = I_+ + I_- \quad (7-3)$$

式中, Q_+ 、 Q_- 及 I_+ 、 I_- 、 I 分别为阳、阴离子运载的电量、电流及总电流。由于大多数电解质的阳、阴离子的运动速率不同, 即 $v_+ \neq v_-$, 因而通过一定电量时, 由阳、阴离子运载的电量及电流也不相等, 即 $Q_+ \neq Q_-$, $I_+ \neq I_-$ 。为了表示不同离子对运载电流的贡献, 提出了迁移数的概念。当电流通过电解质溶液时, 某种离子 B 所迁移的电量 Q_B 与通过溶液的总电量 ($\sum Q_B$) 之比叫做该离子的迁移数。以符号 t 表示, 其量纲为 1。若溶液中只有一种阳离子和阴离子, 它们的迁移数分别以 t_+ 和 t_- 表示, 有

$$t_+ = \frac{Q_+}{Q_+ + Q_-} = \frac{I_+}{I_+ + I_-} \quad (7-4)$$

$$t_- = \frac{Q_-}{Q_+ + Q_-} = \frac{I_-}{I_+ + I_-} \quad (7-5)$$

显然

$$t_+ + t_- = 1 \quad (7-6)$$

对于由多种离子组成的电解质溶液则有 $t_B = Q_B/Q$, $\sum t_B = 1$ 。

某种离子运载电量的多少, 与该离子的运动速率、浓度及所带电荷的多少有关。通电过程中, 单位时间内正、负离子流过溶液中某一截面积 A 的电量可由下式计算:

$$\begin{aligned} I_+ &= A v_+ c_+ z_+ F \\ I_- &= A v_- c_- z_- F \end{aligned} \quad (7-7)$$

式中, c_+ 、 c_- 分别为正、负离子的体积摩尔浓度; z_+ 、 z_- 分别为正、负离子的荷电数; v_+ 、 v_- 分别为正、负离子的运动速率; A 为截面积, m^2 ; F 为法拉第常数。

很明显, 单位时间内在 $A v_+$ 体积元内的正离子均可穿越截面 A , 其所带的电量取决于 $c_+ z_+ F$, 负离子与之类似。由于溶液整体是电中性, 故有 $c_+ z_+ = c_- z_-$, 而 A 和 F 均为常数, 所以, 将式(7-7)代入式(7-4)和式(7-5)得

$$t_+ = \frac{v_+}{v_+ + v_-}, \quad t_- = \frac{v_-}{v_+ + v_-} \quad (7-8)$$

式(7-8)表明, 离子迁移数主要取决于溶液中离子的运动速率, 与离子的浓度及价态无关。尤其在电解质浓度较低, 阴、阳离子价数相同时, 更是如此。然而离子的运动速率要受到如温度、浓度、离子的大小、离子的荷电数(价态)、离子的水化程度等诸多因素的影响。因此说, t_i 实际上是与离子的浓度及价态等因素有关的, 尤其是在高浓度、多种电解质系统中。所以在给出离子在某种溶液中的迁移数时, 应当标明相应的条件, 特别是温度、离子种类及其浓度等。

离子的运动速率受浓度影响主要缘于离子间的相互作用。浓度较低时, 这种作用不明显, 但当浓度较大时, 离子间的相互作用随距离的减小而增强, 这时阴、阳离子的运动速率均会减慢。若阴、阳离子价数相同, 由式(7-8)可知, 理论上 t_+ 、 t_- 受离子浓度的影响不是很大, 例如 KCl 溶液中的阴、阳离子价数相同, 其迁移数 t_+ 、 t_- 基本不受浓度的影响。但是, 其他离子的迁移数一般会受到不同程度的影响。尤其当阴、阳离子价数不同时, 高价离子的迁移速率随着浓度增加而减少的情况比低价离子要显著。图 7-3 为离子的电迁移过程的示意图。

假设有一 1-1 价型的电解质盛于电解池中, 将电解池划分为阴极区、中间区和阳极区, 通电前每部分含有 5mol 电解质, 即 5mol 阳离子和 5mol 阴离子, 如图 7-3(a) 所示, 同时假设电极为惰性电极。图中每个 +、- 分别代表 1mol 阳离子和 1mol 阴离子。通电后, 根据正、负离子的相对运动速率之差异, 阴、阳极区所剩下的电解质的物质的量亦不同。

第一种情况假设阳离子的运动速率等于阴离子运动速率 ($v_+ = v_-$), 如图 7-3(b) 所示。根据电流通路上载荷量处处相等的原则, 若通电 $4F$ 电量, 阴极区将有 4mol 基本单元的物质(阳离子)在阴极上被还原; 而阳极区则有 4mol 基本单元的物质(阴离子)在阳极上被氧化。为了保持整个回路中电流的连续, 在任意截面处, 有 2mol 的阳离子向阴极区迁移, 同时有 2mol 的阴离子向阳极区迁移。最后的结果是: 阳极上有 4mol 阴离子被氧化, 阴极上有 4mol 阳离子被还原, 而电解质溶液的阳极区、中间区和阴极区中电解质则分别由开始的 5mol 变成 3mol、5mol 和 3mol, 中间区电解质的量在通电前后没有变化, 而阴极区