



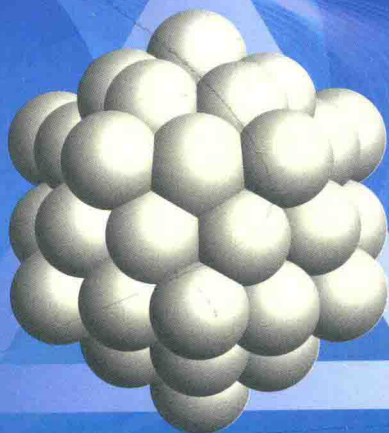
“十二五”普通高等教育本科国家级规划教材

# 物理化学

(第六版) 下册

天津大学物理化学教研室 编

李松林 冯 霞 刘俊吉 周亚平 修订



高等教育出版社

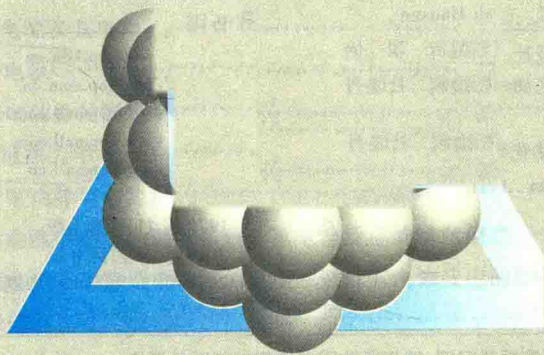
“十二五”普通高等教育本科国家级规划教材

# 物理化学

(第六版)下册

天津大学物理化学教研室 编

李松林 冯 霞 刘俊吉 周亚平 修订



高等教育出版社·北京

## 内容提要

本书是“十二五”普通高等教育本科国家级规划教材,也是面向 21 世纪课程教材。

本书是在天津大学物理化学教研室编写的《物理化学》前五版的基础上进行补充修订而成。修订时保持了前几版教材的框架结构,全书共十二章,分上、下两册出版,上册包括气体的  $pVT$  关系、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、量子力学基础、统计热力学初步、界面现象、化学动力学和胶体化学六章。

本书可作为高等院校化工类、制药类、环境类、材料类、化学类等有关专业的教学用书,也可供其他相关专业使用,并可作为科研和工程技术人员参考用书。

## 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.--  
6版.--北京:高等教育出版社,2017.8  
ISBN 978-7-04-047962-1

I. ①物… II. ①天… 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 155381 号

### Wuli Huaxue

策划编辑 翟 怡	责任编辑 翟 怡	封面设计 张 志	版式设计 杜微言
插图绘制 杜晓丹	责任校对 殷 然	责任印制 刘思涵	

出版发行 高等教育出版社	网 址 <a href="http://www.hep.edu.cn">http://www.hep.edu.cn</a>
社 址 北京市西城区德外大街 4 号	<a href="http://www.hep.com.cn">http://www.hep.com.cn</a>
邮政编码 100120	网上订购 <a href="http://www.hepmall.com.cn">http://www.hepmall.com.cn</a>
印 刷 山东鸿君杰文化发展有限公司	<a href="http://www.hepmall.com">http://www.hepmall.com</a>
开 本 787mm×960mm 1/16	<a href="http://www.hepmall.cn">http://www.hepmall.cn</a>
印 张 26.25	版 次 1979 年 11 月第 1 版
字 数 480 千字	2017 年 8 月第 6 版
购书热线 010-58581118	印 次 2017 年 9 月第 3 次印刷
咨询电话 400-810-0598	定 价 43.80 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 47962-00

# 目 录

第七章 电化学 .....	309
§ 7.1 电极过程、电解质溶液及法拉第定律 .....	309
1. 电解池和原电池 .....	309
2. 电解质溶液和法拉第定律 .....	311
§ 7.2 离子的迁移数 .....	313
1. 离子的电迁移与迁移数的定义 .....	313
2. 离子迁移数的测定方法 .....	316
§ 7.3 电导、电导率和摩尔电导 .....	318
1. 定义 .....	318
2. 电导的测定 .....	319
3. 摩尔电导率与浓度的关系 .....	321
4. 离子独立运动定律和离子的摩尔电导率 .....	322
5. 电导测定的应用 .....	324
§ 7.4 电解质溶液的活度、活度因子及德拜-休克尔极限公式 .....	326
1. 平均离子活度和平均离子活度因子 .....	326
2. 离子强度 .....	329
3. 德拜-休克尔极限公式 .....	330
§ 7.5 可逆电池及其电动势的测定 .....	333
1. 可逆电池 .....	333
2. 电池电动势的测定 .....	337
§ 7.6 原电池热力学 .....	338
1. 可逆电动势与电池反应的吉布斯函数变 .....	338
2. 由原电池电动势的温度系数计算电池反应的摩尔熵变 .....	338
3. 由原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 .....	339
4. 计算原电池可逆放电时的反应热 .....	339
5. 能斯特方程 .....	340
§ 7.7 电极电势和液体接界电势 .....	342
1. 电极电势 .....	342

2. 原电池电动势的计算 .....	347
3. 液体接界电势及其消除 .....	348
§ 7.8 电极的种类 .....	350
1. 第一类电极 .....	350
2. 第二类电极 .....	352
3. 第三类电极 .....	355
* 4. 离子选择性电极 .....	355
§ 7.9 原电池的设计 .....	357
1. 氧化还原反应 .....	357
2. 中和反应 .....	358
3. 沉淀反应 .....	359
4. 扩散过程——浓差电池 .....	360
* 5. 化学电源 .....	360
§ 7.10 分解电压 .....	364
§ 7.11 极化作用 .....	367
1. 电极的极化 .....	367
2. 测定极化曲线的方法 .....	367
3. 电解池与原电池极化的差别 .....	369
§ 7.12 电解时的电极反应 .....	370
本章小结 .....	371
思考题 .....	372
习题 .....	372
<b>第八章 量子力学基础</b> .....	378
§ 8.1 量子力学的基本假设 .....	380
§ 8.2 势箱中粒子的薛定谔方程求解 .....	389
1. 一维势箱中粒子 .....	389
2. 三维势箱中粒子 .....	392
§ 8.3 一维谐振子 .....	396
1. 一维谐振子的经典力学处理 .....	396
2. 一维谐振子的量子力学处理 .....	397
§ 8.4 二体刚性转子 .....	398
1. 二体问题 .....	399
2. 中心力场问题 .....	399
3. 二体刚性转子 .....	401

§ 8.5 氢原子及多电子原子的结构 .....	402
1. 类氢离子的定态薛定谔方程及其解 .....	402
2. 原子轨道及其图形表示 .....	404
3. 氢原子轨道的径向分布函数 .....	409
4. 电子自旋 .....	410
5. 多电子原子的结构 .....	410
6. 量子力学中的全同粒子 .....	413
§ 8.6 分子轨道理论简介 .....	414
1. 氢分子离子 $H_2^+$ 薛定谔方程的解 .....	414
2. 氢分子离子 $H_2^+$ 的近似处理 .....	416
3. 同核双原子分子的近似分子轨道 .....	420
§ 8.7 分子光谱简介 .....	422
1. 双原子分子的转动光谱 .....	423
2. 双原子分子的振动光谱 .....	424
3. 双原子分子的振动-转动光谱 .....	425
本章小结 .....	425
思考题 .....	426
习题 .....	426
<b>第九章 统计热力学初步</b> .....	<b>428</b>
§ 9.1 粒子各种运动形式的能级及能级的简并度 .....	429
1. 分子的平动 .....	430
2. 双原子分子的转动 .....	431
3. 双原子分子的振动 .....	432
4. 电子及核运动 .....	432
§ 9.2 能级分布的微态数及系统的总微态数 .....	432
1. 能级分布 .....	433
2. 状态分布 .....	434
3. 能级分布的微态数 .....	434
4. 系统的总微态数 .....	438
§ 9.3 最概然分布与平衡分布 .....	438
1. 等概率原理——统计热力学的基本假设 .....	438
2. 最概然分布 .....	439
3. 最概然分布与平衡分布 .....	440
§ 9.4 玻耳兹曼分布及配分函数 .....	443

1. 玻耳兹曼分布 .....	443
* 2. 拉格朗日待定乘数法 .....	445
3. 玻耳兹曼分布的推导 .....	447
§ 9.5 粒子配分函数的计算 .....	449
1. 配分函数的析因子性质 .....	449
2. 能量零点选择对配分函数的影响 .....	450
3. 平动配分函数的计算 .....	452
4. 转动配分函数的计算 .....	454
5. 振动配分函数的计算 .....	456
6. 电子运动的配分函数 .....	458
7. 核运动的配分函数 .....	458
§ 9.6 系统的热力学能与配分函数的关系 .....	459
1. 热力学能与配分函数的关系 .....	459
2. $U_i^0$ 、 $U_r^0$ 及 $U_v^0$ 的计算 .....	461
* 3. 玻耳兹曼公式中 $\beta$ 值的推导 .....	463
§ 9.7 系统的熵与配分函数的关系 .....	465
1. 玻耳兹曼熵定理 .....	465
2. 摘取最大项原理 .....	466
3. 熵的统计意义 .....	467
4. 熵与配分函数的关系 .....	467
5. 统计熵的计算 .....	470
6. 统计熵与量热熵的简单比较 .....	473
§ 9.8 其他热力学性质与配分函数的关系 .....	474
1. $H$ 、 $A$ 、 $G$ 与配分函数的关系 .....	475
2. 系统的摩尔定容热容 $C_{V,m}$ 与配分函数的关系 .....	476
§ 9.9 理想气体反应标准平衡常数的统计热力学计算 .....	479
1. 理想气体的摩尔吉布斯自由能函数 .....	479
2. 理想气体的标准摩尔焓函数 .....	481
3. 理想气体反应标准平衡常数的统计热力学计算 .....	482
4. 理想气体反应平衡常数 ( $K_N$ 、 $K_C$ ) 与配分函数的关系 .....	484
§ 9.10 系综理论简介 .....	487
1. 系综与系综平均 .....	487
2. 系综分类 .....	488
* 3. 正则系综的统计热力学 .....	488

本章小结 .....	490
思考题 .....	491
习题 .....	491
<b>第十章 界面现象</b> .....	<b>495</b>
§ 10.1 界面张力 .....	496
1. 液体的表面张力、表面功及表面吉布斯函数 .....	496
2. 热力学公式 .....	498
3. 界面张力及其影响因素 .....	499
§ 10.2 弯曲液面的附加压力及其后果 .....	502
1. 弯曲液面的附加压力——拉普拉斯方程 .....	502
2. 微小液滴的饱和蒸气压——开尔文公式 .....	505
3. 亚稳状态及新相的生成 .....	506
§ 10.3 固体表面 .....	510
1. 物理吸附与化学吸附 .....	510
2. 等温吸附 .....	511
3. 吸附经验式——弗罗因德利希公式 .....	512
4. 朗缪尔单分子层吸附理论及吸附等温式 .....	513
5. 多分子层吸附理论——BET 公式 .....	517
6. 吸附热力学 .....	518
§ 10.4 固-液界面 .....	520
1. 接触角与杨氏方程 .....	520
2. 润湿现象 .....	521
3. 固体自溶液中的吸附 .....	524
§ 10.5 溶液表面 .....	526
1. 溶液表面的吸附现象 .....	526
2. 表面过剩浓度与吉布斯吸附等温式 .....	527
3. 表面活性物质在吸附层的定向排列 .....	530
4. 表面活性剂 .....	531
本章小结 .....	537
思考题 .....	537
习题 .....	537
<b>第十一章 化学动力学</b> .....	<b>541</b>
§ 11.1 化学反应的反应速率及速率方程 .....	542
1. 反应速率的定义 .....	542

2. 基元反应和非基元反应 .....	544
3. 基元反应的速率方程——质量作用定律 .....	545
4. 化学反应速率方程的一般形式, 反应级数 .....	547
5. 用气体组分的分压表示的速率方程 .....	549
6. 反应速率的测定 .....	549
§ 11.2. 速率方程的积分形式 .....	550
1. 零级反应 .....	551
2. 一级反应 .....	552
3. 二级反应 .....	554
4. $n$ 级反应 .....	558
5. 小结 .....	559
§ 11.3 速率方程的确定 .....	559
1. 尝试法 .....	560
2. 半衰期法 .....	562
3. 初始速率法 .....	564
4. 隔离法 .....	565
§ 11.4 温度对反应速率的影响, 活化能 .....	565
1. 阿伦尼乌斯方程 .....	565
2. 活化能 .....	568
3. 活化能与反应热的关系 .....	570
§ 11.5 典型复合反应 .....	570
1. 对行反应 .....	571
2. 平行反应 .....	574
3. 连串反应 .....	576
§ 11.6 复合反应速率的近似处理法 .....	579
1. 选取控制步骤法 .....	579
2. 平衡态近似法 .....	580
3. 稳态近似法 .....	583
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 .....	586
§ 11.7 链反应 .....	587
1. 单链反应的特征 .....	588
2. 由单链反应的机理推导反应速率方程 .....	589
3. 支链反应与爆炸界限 .....	591
§ 11.8 气体反应的碰撞理论 .....	594

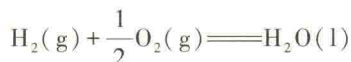
1. 气体反应的碰撞理论 .....	594
* 2. 碰撞理论与阿伦尼乌斯方程的比较 .....	596
§ 11.9 势能面与过渡状态理论 .....	599
1. 势能面 .....	599
2. 反应途径 .....	600
3. 活化络合物 .....	601
4. 艾林方程 .....	602
5. 艾林方程的热力学表示式 .....	604
§ 11.10 溶液中反应 .....	606
1. 溶剂对反应组分无明显相互作用的情况 .....	606
* 2. 溶剂对反应组分产生明显作用的情况——溶剂对反应速率的影响 .....	608
* 3. 离子强度对反应速率的影响 .....	610
§ 11.11 多相反应 .....	611
§ 11.12 光化学 .....	614
1. 光化反应的初级过程、次级过程和淬灭 .....	614
2. 光化学定律 .....	616
3. 光化反应的机理与速率方程 .....	618
4. 温度对光化反应速率的影响 .....	619
5. 光化平衡 .....	620
* 6. 激光化学 .....	622
§ 11.13 催化作用的通性 .....	622
1. 引言 .....	622
2. 催化剂的基本特征 .....	623
3. 催化反应的一般机理及反应速率常数 .....	624
4. 催化反应的活化能 .....	625
§ 11.14 单相催化反应 .....	627
* 1. 气相催化 .....	627
* 2. 酸碱催化 .....	627
* 3. 络合催化 .....	629
4. 酶催化 .....	630
§ 11.15 多相催化反应 .....	633
1. 催化剂表面上的吸附 .....	633
2. 多相催化反应的步骤 .....	636
3. 表面反应控制的气-固相催化反应动力学 .....	637

* 4. 温度对表面反应速率的影响	639
* 5. 活性中心理论	640
* § 11.16 分子动力学	641
本章小结	642
思考题	643
习题	644
<b>第十二章 胶体化学</b>	<b>655</b>
§ 12.1 溶胶的制备	657
1. 分散法	658
2. 凝聚法	658
3. 溶胶的净化	660
§ 12.2 溶胶的光学性质	660
1. 丁铎尔效应	660
2. 瑞利公式	661
3. 超显微镜与粒子大小的近似测定	662
§ 12.3 溶胶的动力学性质	663
1. 布朗运动	663
2. 扩散	664
3. 沉降与沉降平衡	666
§ 12.4 溶胶的电学性质	667
1. 电动现象	667
2. 扩散双电层理论	670
3. 溶胶的胶团结构	673
§ 12.5 溶胶的稳定与聚沉	674
1. 溶胶的经典稳定理论——DLVO 理论	674
2. 溶胶的聚沉	677
§ 12.6 乳状液	680
1. 乳状液的分类及鉴别	680
2. 乳状液的稳定	681
3. 乳状液的去乳化	683
§ 12.7 泡沫	684
§ 12.8 悬浮液	685
§ 12.9 气溶胶	688
1. 粉尘的分类	688

2. 粉尘的性质 .....	689
3. 气体除尘 .....	691
§ 12.10 高分子化合物的渗透压和黏度 .....	692
1. 高分子溶液的渗透压 .....	692
2. 唐南平衡 .....	693
3. 高分子溶液的黏度 .....	695
§ 12.11 高分子溶液的盐析、胶凝作用与凝胶的溶胀 .....	697
1. 盐析作用 .....	697
2. 胶凝作用、触变现象和脱水收缩 .....	698
3. 凝胶的溶胀 .....	700
本章小结 .....	700
思考题 .....	701
习题 .....	701
参考书目 .....	704
索引 .....	706

与外部导体接通时,电极上的反应会自发进行,可将化学能转换为电能输出,实用的原电池又称为化学电源。**电解池**的主要特点是,当外加电势高于分解电压时可使不能自发进行的反应在电解池中被强制进行。电解池的主要用途是利用电能来完成所希望的化学反应,如电解合成、电镀、电冶金等,二次电池在充电时也可认为是一个电解池。

以氢氧燃烧的化学反应为例,反应方程式为



25℃下,反应的  $\Delta_r G_m^\ominus = -237.129 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $K^\ominus = 3.512 \times 10^{41}$ 。这是一个众所周知的极易进行的燃烧反应,逆反应则不能自发进行。但是如果在如图 7.1.1 所示的电解池装置中,加入酸性或碱性电解质水溶液,插入适当的金属作为阳极和阴极,并将其与直流电源相连,使电流通过溶液,这时上面的逆向反应即水的分解反应可以进行,在阴极和阳极上分别得到氢气和氧气,这就是人们所熟知的电解水制氢的基本原理。

反过来,如果把上述可自发进行的反应放到如图 7.1.2 所示的原电池装置中,以适当的金属作电极,适当的电解质溶液作内部的导电介质,在阳极和阴极分别通入氢气和氧气,外电路以导线与负载相连。则氢与氧的反应可以通过电池自发进行,反应的化学能可转变为电能输出。这就是原电池工作的基本原理。此例也是燃料电池工作的基本原理。

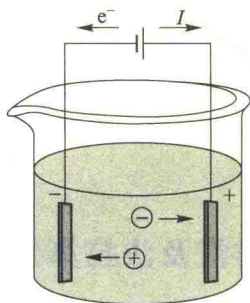


图 7.1.1 电解池装置示意图

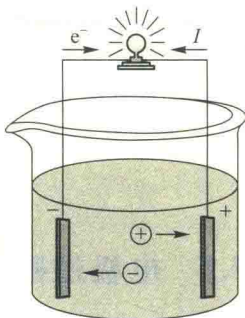
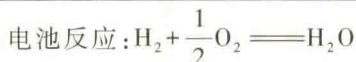
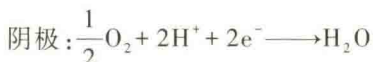


图 7.1.2 原电池装置示意图

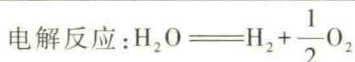
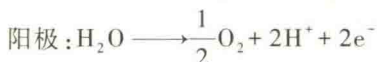
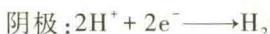
无论是原电池还是电解池,其共同特点是:当外电路接通时在电极与溶液的界面上有电子得失的反应发生,溶液内部有离子做定向迁移运动。这种在极板与溶液界面上进行的化学反应称为**电极反应**;两个电极反应之和为总的化学反应,对原电池称为**电池反应**,对电解池则称为**电解反应**。

电化学中规定:发生氧化反应的电极为**阳极**,发生还原反应的电极为**阴极**。同时又规定:电势高的电极为**正极**,电势低的电极为**负极**。

上面氢与氧的反应,在原电池中,氢气在阳极自动被氧化,失去的电子输出到外电路中;氧气在阴极从外电路得到电子被还原。电极与电池反应如下:



在电解池中氢离子在阴极得到外电源供给的电子被强迫还原,而水分子中的氧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在于:原电池中电子在外电路中流动的方向是从阳极到阴极,而电流的方向则是从阴极到阳极,所以阴极的电势高,阳极的电势低,阴极是正极,阳极是负极;在电解池中,电子从外电源的负极流向电解池的阴极,而电流则从外电源的正极流向电解池的阳极,再通过溶液流到阴极,所以电解池中,阳极的电势高,阴极的电势低,故阳极为正极,阴极为负极。不过在溶液内部阳离子总是向阴极运动,而阴离子则总是向阳极运动。

## 2. 电解质溶液和法拉第定律

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的,而内部的电流则是由电解质溶液传导的。电解质的导电机理与金属导线不同。能导电的物质统称为导体,导体可分为两大类。第一类导体是电子导体,如金属、石墨和某些金属氧化物等。电子导体依靠自由电子的定向运动而导电。当电流通过时,导体本身不发生化学变化,不过温度升高金属的导电能力会降低。第二类导体是离子导体,如电解质溶液或熔融电解质等,离子导体是依靠离子的定向运动而导电的。电解质水溶液是应用最广泛的第二类导体,通常使用两个第一类导体作为电极,将其浸入到溶液中以形成极板与溶液之间的直接接触。当电流通

过时,在极板与溶液的界面上发生电子得失的反应,同时溶液中阳离子和阴离子分别向两极移动。与金属导体相反,温度升高电解质溶液的导电能力会增大。

1833年英国科学家法拉第(Faraday M)在研究了大量电解过程后提出了著名的**法拉第定律**——电解时电极上发生化学反应的物质的量与通过电解池的电荷量成正比。也就是说当电路中有1 mol 电子的电荷量通过时,任一电极上发生得失1 mol 电子的电极反应,电极上析出或溶解的物质的量与之相应。如果以 $Q$ 表示通过的电荷量(单位为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

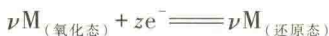
$$Q = n_{\text{电}} F \quad (7.1.1)$$

式中 $F$ 为**法拉第常数**,其物理意义为1 mol 电子的电荷量。已知一个电子的电荷量 $e = 1.602\ 176\ 487 \times 10^{-19}$  C,所以

$$\begin{aligned} F &= Le = (6.022\ 141\ 79 \times 10^{23} \times 1.602\ 176\ 487 \times 10^{-19}) \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 96\ 485.340 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

一般计算时可取 $F \approx 96\ 500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

电极反应的通式可写为



或



式中 $z$ 为电极反应的电荷数(即转移电子数),取正值,量纲为1; $\nu$ 为化学计量数。很显然,当电极反应的进度为 $\xi$ 时,得失电子的物质的量 $n_{\text{电}} = z\xi$ ,将其代入式(7.1.1)可得

$$Q = zF\xi \quad (7.1.2)$$

该式即为**法拉第定律的数学表达式**。法拉第定律虽然是研究电解池时得出的,但对于原电池也同样适用。

法拉第定律说明,无论是原电池还是电解池,在稳恒电流的情况下,同一时间内流过电路中各点的电荷量是相等的。根据这一原理,可以通过测量电流流过后电极反应的物质的量的变化(通常测量阴极上析出的物质的量)来计算电路中通过的电荷量。相应的测量装置称为**库仑计**。最常用的库仑计为银库仑计和铜库仑计。

**例 7.1.1** 在电路中串联有两个库仑计,一个是银库仑计,一个是铜库仑计。当有96 500 C 的电荷量通过电路时,问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 $\text{Ag}^{+} + \text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Ag}$ ,  $z = 1$ 。

当 $Q = 96\ 500 \text{ C}$ 时,根据法拉第定律有

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

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

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

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

即当有  $1F$  的电荷量流过电路时, 银库仑计中有  $1 \text{ mol}$  的  $\text{Ag}^+$  被还原成  $\text{Ag}$  析出。

(2) 铜库仑计的电极反应为  $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}$ ,  $z = 2$ 。

当  $Q = 96\,500 \text{ C}$  时, 根据法拉第定律有

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

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

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

即当有  $1F$  的电荷量流过电路时, 铜库仑计中有  $0.5 \text{ mol}$  的  $\text{Cu}$  析出。

注意: 铜库仑计的电极反应也可以写为  $\frac{1}{2}\text{Cu}^{2+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{Cu}$ ,  $z = 1$ 。

这时相应的计算为

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

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

两种方法计算所得析出  $\text{Cu}$  的物质的量相同。这说明虽然电荷数  $z$  和反应进度  $\xi$  与反应式的写法(即化学计量数的写法)有关, 但相同电荷量所对应的某物质发生反应的物质的量是相同的, 与化学反应计量式的写法无关, 即电极上发生化学反应的物质的量是与通过的电荷量成正比的。

## § 7.2 离子的迁移数

### 1. 离子的电迁移与迁移数的定义

由上节可知, 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**。由法拉第定律可知, 对于每个电极来说, 一定时间内: 流出的电荷量 = 流入的电荷量 = 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

$$Q = Q_+ + Q_- \quad \text{或} \quad I = I_+ + I_- \quad (7.2.1)$$

式中  $Q_+$ 、 $Q_-$  及  $I_+$ 、 $I_-$ 、 $I$  分别代表由阳、阴离子运载的电荷量、电流及总电流。由于大多数电解质的阳离子和阴离子的运动速度不同,即  $v_+ \neq v_-$ , 所以由阳离子和阴离子分别运载的电荷量和电流也不相等,即  $Q_+ \neq Q_-$ ,  $I_+ \neq I_-$ 。为了表示不同离子对运载电流的贡献,提出了离子迁移数的概念。定义离子 B 的迁移数为该离子所运载的电流占总电流的分数,以符号  $t$  表示,其量纲为 1。若溶液中只有一种阳离子和一种阴离子,它们的迁移数分别以  $t_+$  和  $t_-$  表示,有

$$t_+ = \frac{I_+}{I_+ + I_-}, \quad t_- = \frac{I_-}{I_+ + I_-} \quad (7.2.2)$$

$$\text{显然} \quad t_+ + t_- = 1 \quad (7.2.3)$$

对于一个含有多种离子的电解质溶液则有  $t_B = I_B / I$ ,  $\sum t_B = 1$ 。

某种离子运载电流的多少,取决于该离子的运动速度,另外还与该离子的浓度及所带电荷的多少有关。通电过程中,单位时间内流过溶液中某一截面  $A_s$  的正、负电流的量可由下式计算:

$$\begin{aligned} I_+ &= A_s v_+ c_+ z_+ F \\ I_- &= A_s v_- c_- |z_-| F \end{aligned} \quad (7.2.4)$$

式中  $c_+$ 、 $c_-$  分别为正、负离子的物质的量浓度,  $z_+$ 、 $z_-$  分别为正、负离子的电荷数,  $A_s$  为截面的面积,  $F$  为法拉第常数。显然,单位时间内在  $A_s \times v_+$  体积元内的正离子均可穿过截面  $A_s$ , 其所带的电荷量由  $c_+ z_+ F$  决定; 负离子与之类似。由于溶液整体为电中性,有  $c_+ z_+ = c_- |z_-|$ , 而  $A_s$  和  $F$  均为常数, 所以将式(7.2.4)代入式(7.2.2), 可得

$$t_+ = \frac{v_+}{v_+ + v_-}, \quad t_- = \frac{v_-}{v_+ + v_-} \quad (7.2.5)$$

该式表明,离子的迁移数主要取决于溶液中离子的运动速度,与离子的价数及浓度无关。不过离子的运动速度可受许多因素的影响,如温度、浓度、离子的大小、离子的水化程度等。所以在给出离子在某种溶液中的迁移数时,应当指明相应的条件,特别是温度和浓度条件。

迁移数受浓度影响的主要原因是由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、阳离子的运动速度均会减慢。若阴、阳离子价数相同,则  $t_+$ 、 $t_-$  的变化不是很大,尤其是 KCl 溶液中阴、阳离子的迁移数基本不受浓度的影响,但其他离子的迁移数一般会受到不同程度的影响。当阴、阳离子价数不同时,高价离子的迁移速度随浓度增加而减小的情况比低价离子要显著。