

《物理化学》下册

* 主 讲：孙艳辉

* 联系方式：sunyanhui0102@163.com

* 13535015669

* 理一栋314物理化学研究所

反思 & 升华

* 归纳一下化学热力学**用什么方法**解决了化学工作者所关注的哪些问题？

- * **理想模型**
- * **演绎推理**
- * **可测量求不可测量**

解决的问题：

- * **能量变化（转化）**
- * **方向和限度**

物理化学中的理想模型

理想气体：理想气体状态方程

焦耳实验：理想气体的热力学特征

可逆过程：最大功；最大非体积功

卡诺循环：最大的热机效率

理想溶液：拉乌尔定律等

对理想模型修正，可以得到实际情况的简单规律。

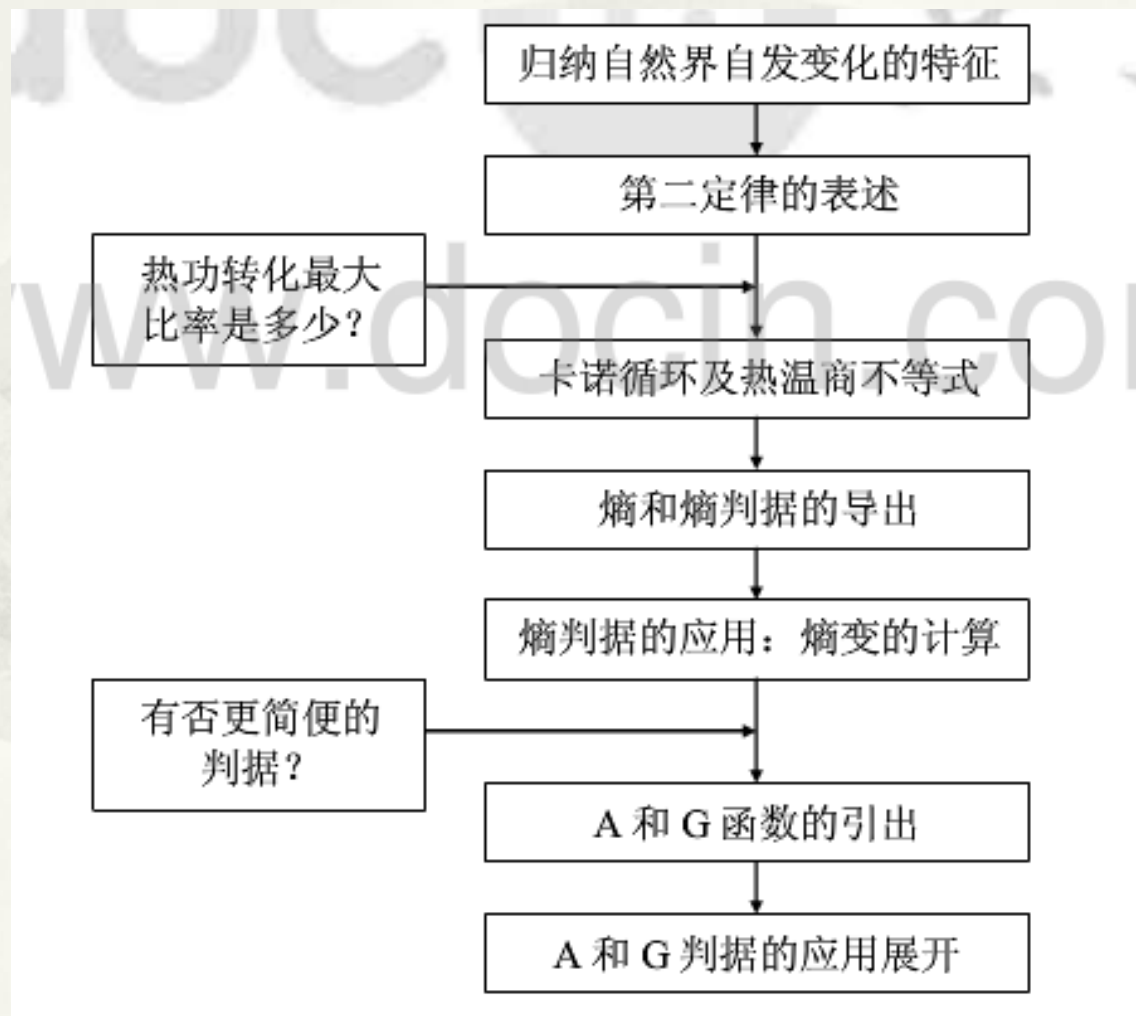
如：实际气体状态方程（范德华方程、维里方程等）

逸度和活度；

焦-汤系数等

演绎推理

物理化学课程体系中，每一个科学问题的提出、逻辑展开和推演都是环环相扣，引人入胜的。



由实验室可测量求不可测量

- * U, H, S, G, A 绝对值不可测
- * 设计特殊过程，由实验室可测量求得相应变化量。

本学期课程学习要求

- * 请同学们在学完每一章内容后进行反思：
 - * 这一章实验上可测量的物理量是什么？如何求得不能直接测量的物理量，解决什么问题？特别是在科研或实际工作中的应用。
- * 如果能够做到这一点，物理化学才算真正学明白！
- * 不要被抽象深奥的物理化学概念所迷惑，我们学习的目的就是在这纷繁复杂的物理化学知识背后，去寻找有价值的方法。

教学形式

- * 一、课堂讲授（60%）
- * 二、砺儒云课堂（40%）
 - * 专业性强的知识点
 - * 需要拓展的知识点
 - * 难点知识可反复学

教学要求

- * 课前预习，带着问题听课。
 - * 有问题可在云平台随时提问讨论
- * 课后总结，思前、想后。
- * 多做习题，在解题中理解抽象的知识。

教学要求

(1) 严禁作业抄袭。

(2) 平台作业与课后习题作业同等对待。

(3) 课堂（平台）小测（请随时做好复习）

成绩组成：

平时20%（习题作业+平台作业+不定期考勤）

期中20%（笔试 or 平台测试）

期末60%（闭卷笔试）

参考书

(1) 韩德刚, 高执棣等编, 物理化学 (第2版), 高等教育出版社, 2007)

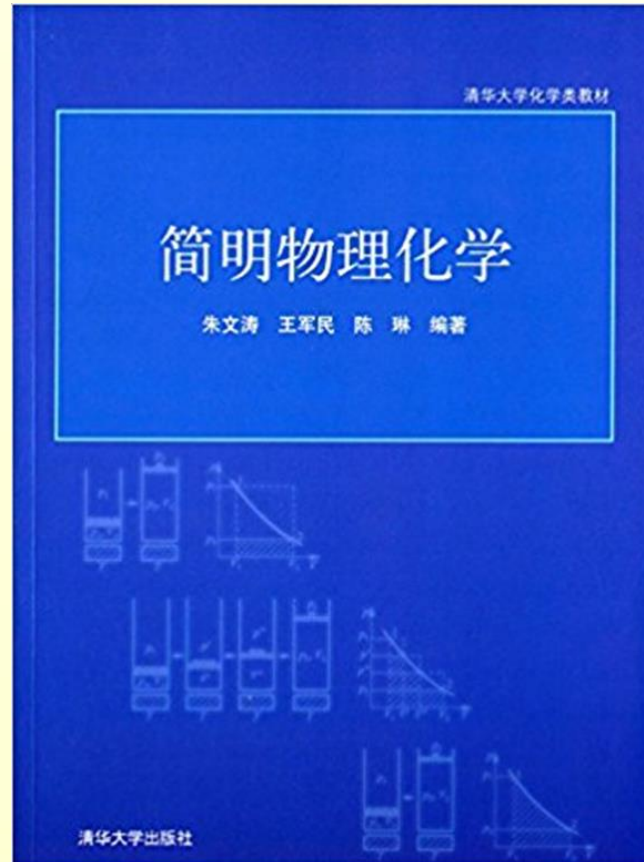
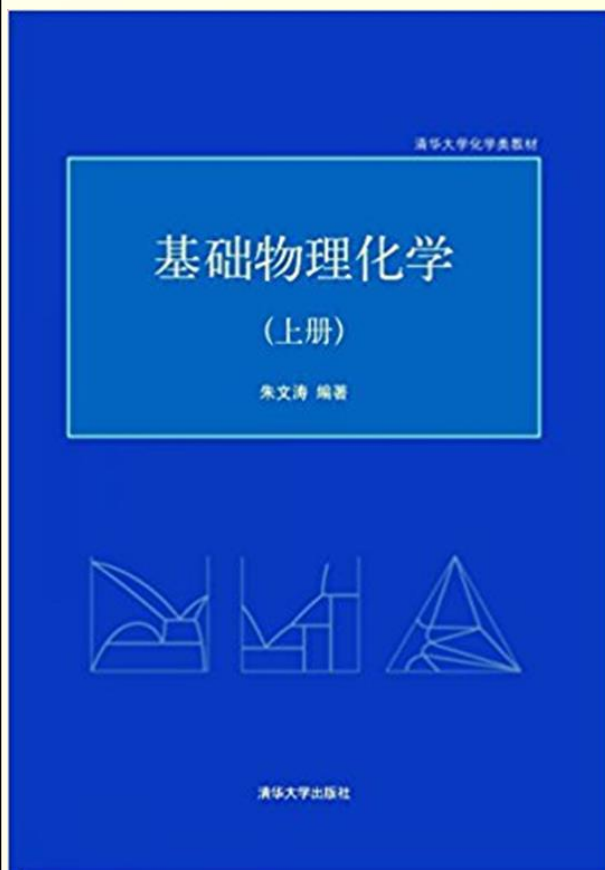


北京
大学

参考书:

清华大学

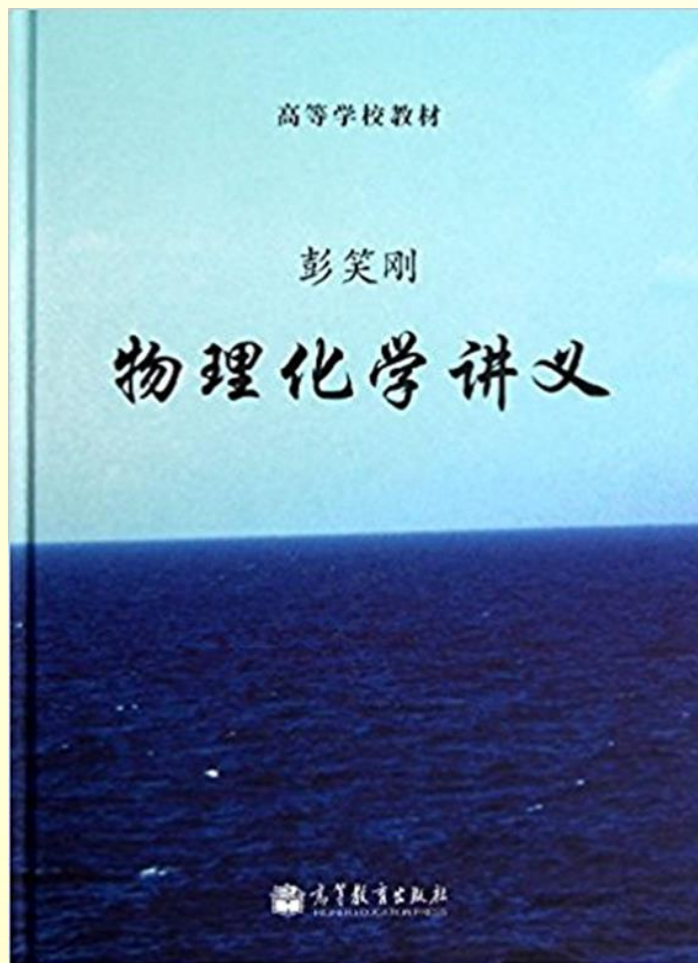
(2) 朱文涛等编, 物理化学 (基础版和简明版), 清华大学出版社, 2011。



参考书

(3) 彭笑刚编, 物理化学讲义, 高等教育出版社, 2012.

挺神奇的一本书...真的非常非常神奇...建议读完傅献彩先生的《物理化学》和《马克思主义基本原理》的科学社会主义部分后再阅读...



浙江大学

作者自述：

我以为，科学意味着不断探索。

我们可以不断接近科学真理，但我们谁也不拥有真理。

昨天的大哲先贤们不拥有真理，今天的大牌学者们也不拥有真理，明天的科学先驱们也同样不能自称“因为我拥有真理，所以我是权威”。

为此，《物理化学讲义》写作的一个基本出发点就是想打破“不求有功但求无过”的中庸之道。

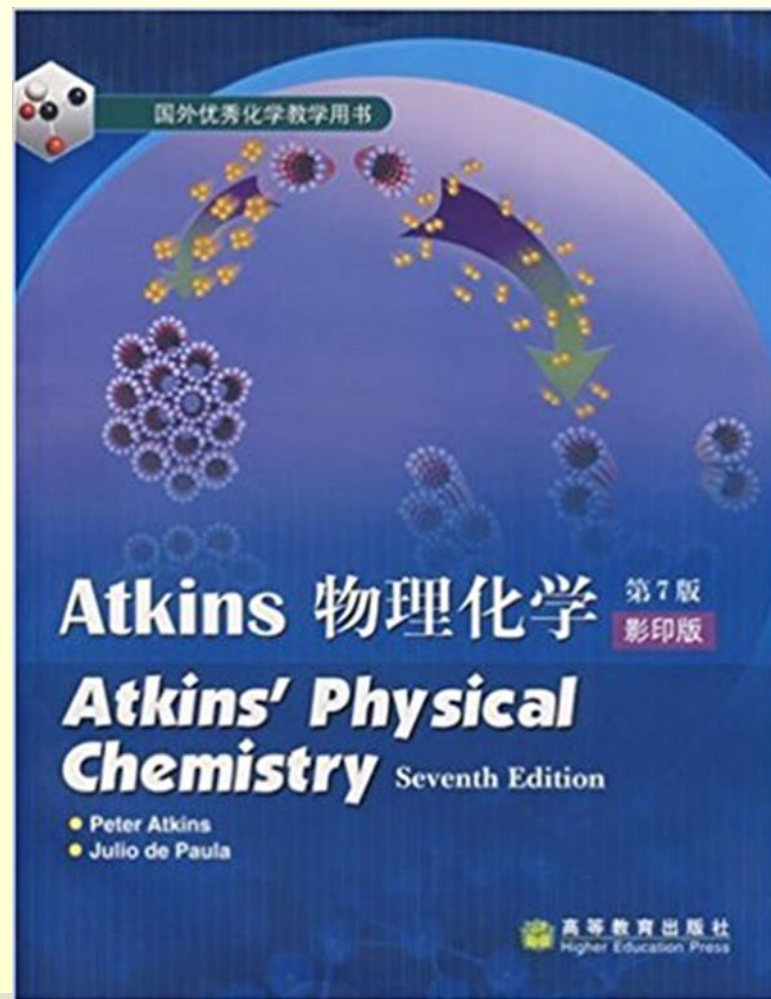
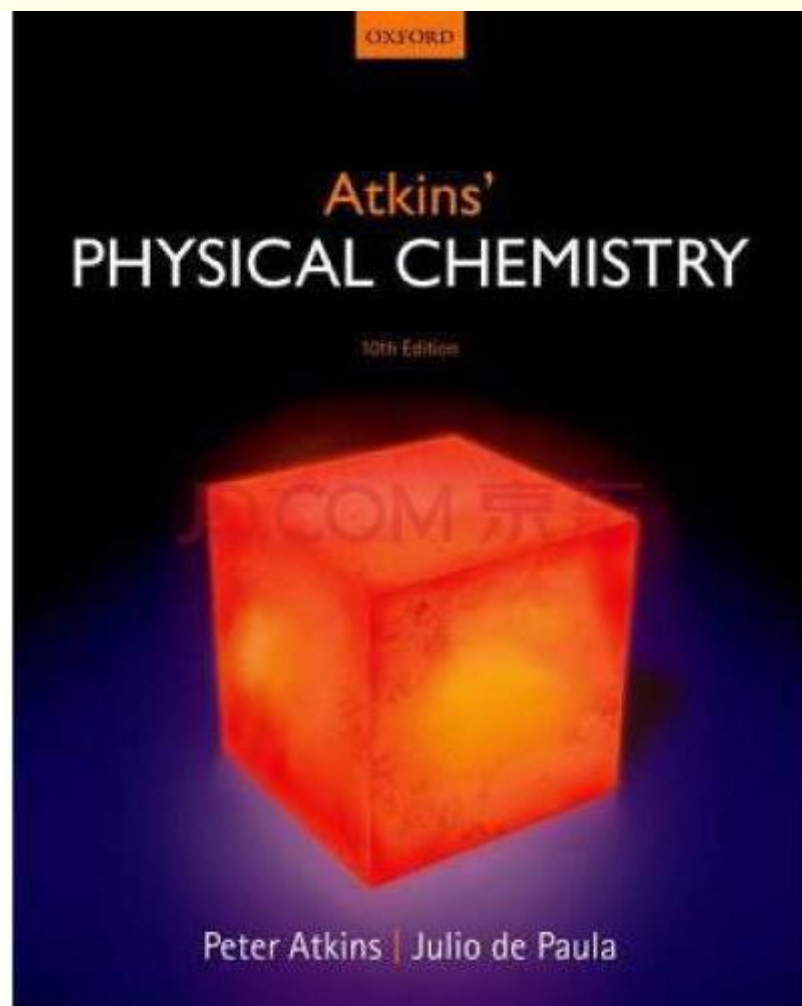
这导致了本书带有明显的探索与开放味道，也希望读者以探索的眼光来读这本书。

内容简介

《物理化学讲义》从量子化学基础出发，通过统计热力学过渡到宏观物理化学理论框架，突出了溶液在化学中的地位，并在此基础上将化学动力学统一到热力学理论中，以新体系、新角度、新内容全面梳理物理化学的知识结构。本教材兼顾经典理论与学科的新发展，并试图展现物理化学各个分支的统一性。

全书分上、中、下三篇，共十五章。上篇为基本理论，中篇为宏观物质的性质，下篇为化学变化，包括化学平衡、非平衡态热力学与输运过程、局域平衡态与理论动力学、实验化学动力学。

(4) Atkins, Atkins' Physical Chemistry, 双语, 牛津大学出版社 / 高等教育出版社, 2006.



参考书:

(5) 朱传征等编, 物理化学, 科学出版社

(6) 天津大学物理化学教研室编, 物理化学, 高等教育出版社, 2009

(7) 胡英主编, 物理化学, 高等教育出版社, 2009,
(华东理工大学)

(8) 葛华才等编, 物理化学, 高等教育出版社,
2008.

物理化学的课程内容

* 热力学

目的：解决物理、化学变化的方向和限度问题，以及变化发生时能量的转化问题。

热力学一、二、三
基本定律

应用
多组分体系；
相平衡体系
化学平衡体系
电化学
表面与胶体化学

动力学

宏观动力学;
各种过程的动力学;

- * 电极过程动力学;
- * 光化学反应;
- * 催化动力学;
- * 溶液中反应;
- * 快速反应;

目的：解决化学反应
的速率和机理问题

微观动力学

- * 碰撞理论;
- * 过渡态理论;
- * 单分子反应理论

物理化学的课程内容（下册）

电化学——研究电能和化学能之间的互相转换和转换过程中相关规律的科学

动力学——解决化学反应的速率和机理问题

胶体与表面化学 — 在分子（原子）尺度上研究界面上的物理和化学过程的科学，包括研究物质的界面特性和分散体系的性质

教学安排

* 本学期共54学时。教学计划如下：

- | | |
|-----------------|-------|
| * 1、电解质溶液 | 8 学时 |
| * 2、可逆电池电动势及其应用 | 9 学时 |
| * 3、电解与极化作用 | 6 学时 |
| * 4、化学动力学基础（一） | 11 学时 |
| | |
| * 期中考试 | 2 学时 |
| | |
| * 5、化学动力学基础（二） | 6 学时 |
| * 6、表面物理化学 | 6 学时 |
| 7、胶体分散系统和大分子溶液 | 6 学时 |

电化学简介

电化学主要研究内容

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。



电化学简介

* 电化学发展过程

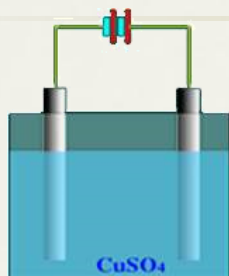
- * 1600 Gilbert 摩擦起电
- * 1799 Volta 电池
- * 1807 Davy 电解法分离钾和钠
- * 1833 Farady 定律
- * 1870 电解广泛应用
- * 1893 Nernst 方程 电化学平衡理论
- * 1905 Tafel 电极反应不可逆
- * 1923 Debye-Huckel 强电解质溶液理论
- * 1940s 弗鲁姆金 电极反应动力学
- * 目前 量子电化学
- *

诺贝尔奖 - 电化学

- * 1903年，S A 阿累尼乌斯（瑞典），发展了电解质溶液理论中的电离理论而获奖；
- * 1920年，WH 能斯特（德国），电化学、热力学、动力学；
- * 1959年，J. 海洛夫斯基（捷克），提出极谱学理论并发明“极谱法”
- * 1992年，R.A.Marcus 马库斯（美国），创立溶液中的电子转移过程理论

电化学的用途 (请同学自行上网查阅相关资料)

1. 电解 精炼和冶炼有色金属和稀有金属



电解法制备各种化工原料、金属
复合材料和表面特种材料

电镀法保护和精饰金属

阳极钝化和氧化着色等 (本学期实验)

2. 电池



汽车、宇宙飞船、照明、通讯、生
化和医学等方面都要用不同类型的化学
电源。

3. 电化学分析

4. 生物电化学

《电化学》课程内容

电化学的过程包括

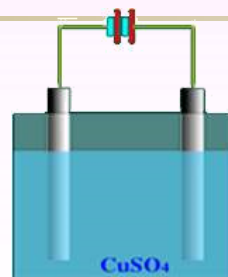
- (1) 溶液中离子的定向迁移
- (2) 电极上发生的电化学反应.

无论是原电池或电解池,都需要知道电极 (electrode) 和 相应 电解质 溶液 (electrolytic solution)中发生的变化和机理。

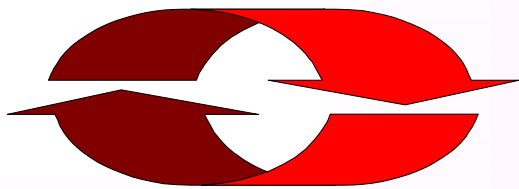


物理化学电子教案—第八章

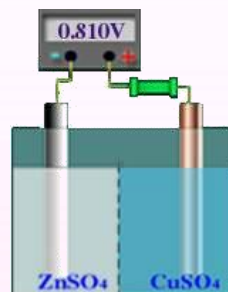
电
解
质
溶
液



电解

电能  化学能

电池



第八章 电解质溶液

§ 8.1 电化学中的基本概念和电解定律

§ 8.2 离子的电迁移率和迁移数

§ 8.3 电解质溶液的电导

§ 8.4 电解质的平均活度和平均活度因子

§ 8.5 强电解质溶液理论简介

8.1 电化学的基本概念和法拉第定律

(1) 基本概念

- u 两类导体
- u 正极、负极
- u 阴极、阳极
- u 原电池
- u 电解池

(2) 法拉第定律

- u 定律的文字表述
- u 法拉第常数
- u 定律的数学式
- u 电流效率

能导电的物质称为导电体，通常分为两类：

第一类导体又称电子导体，如金属、石墨等

1. 两类导体

第一类导体的特点是：

A. **自由电子**作定向移动而导电

B. 导电过程中**导体本身不发生化学变化**

*C. **温度升高，电阻也升高。导电能力下降。**
为什么？

D. 导电总量全部由电子承担

第二类导体又称离子导体，如电解质溶液、熔融电解质等

第二类导体的特点是：

1. 两类导体

A. 正、负离子作反向移动而导电

B. 导电过程中有/没有化学反应发生???

*C. 温度升高，电阻下降，导电能力升高。为什么？

D. 导电总量分别由正、负离子分担（引出迁移数，主要特点，记住、理解）

*固体电解质，如 AgBr 、 PbI_2 等，也属于离子导体，但它导电的机理比较复杂，导电能力不高，本章以讨论电解质水溶液为主。

2. 正极、负极 (物理学上的规定)

正极： 电势**高**的极称为**正**极，电流从正极流向负极。

负极： 电势**低**的极称为**负**极，电子从负极流向正极。

3. 阴极、阳极（电化学中的规定）

阴极(Cathode) 发生还原作用的极称为阴极。

阳极(Anode) 发生氧化作用的极称为阳极。

*离子迁移方向

阴离子迁向阳极

Anion → Anode

阳离子迁向阴极

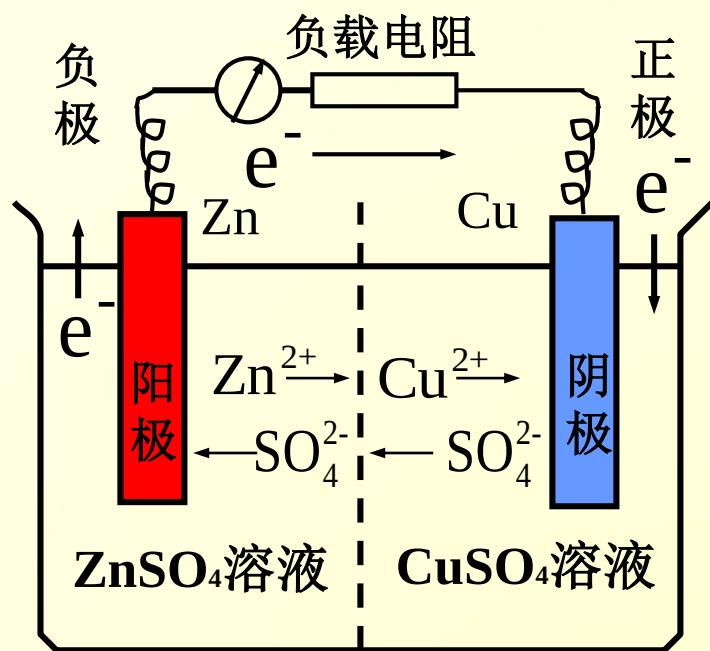
Cation → Cathode

4. 原电池-将化学能转化成电能的装置

在原电池中

Zn极氧化: $\text{Zn(s)} \rightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^{-}$

发生氧化的是阳极



Danill电池

Cu极还原:

$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Cu(s)}$

发生还原的是阴极

电解质溶液中:

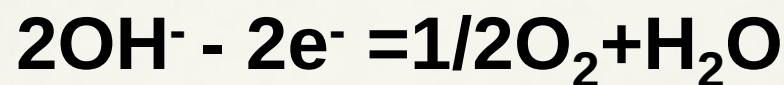
阳离子迁向阴极。

阴离子迁向阳极

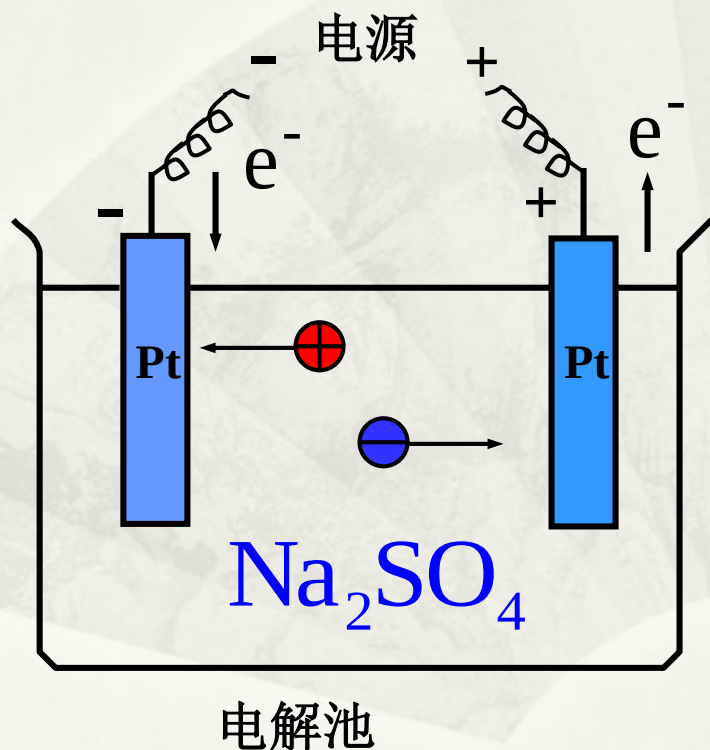
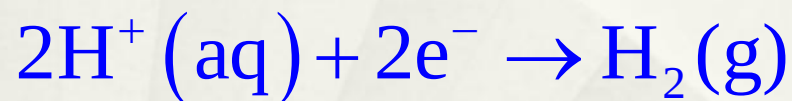
在原电池中，阳极是负极；阴极是正极。

在电解池中，用惰性电极电解 Na_2SO_4

阳极上发生氧化作用



阴极上发生还原作用



电极上的反应次序由
离子的活泼性决定
(电极电势大小)

总结：阴极、阳极、正极、负极

发生还原作用的极称为阴极。

在原电池中，阴极是正极；

在电解池中，阴极是负极。

发生氧化作用的极称为阳极。

在原电池中，阳极是负极；

在电解池中，阳极是正极。

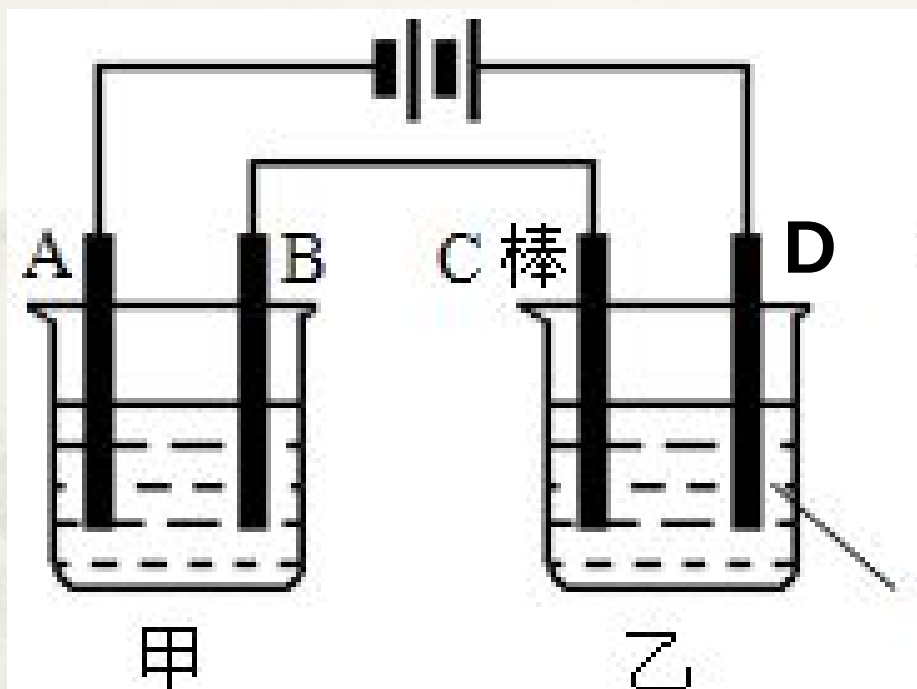
6. Faraday电解定律—P4

电化学装置通过的电量和发生电化学反应的物质的量之间的关系。

Faraday 归纳了多次实验结果，于1833年总结出了电解定律

1. 在电极界面上发生化学变化物质的量与通入的电荷量成正比。
2. 通于若干个电解池串联的线路中，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。

举例



假设： A电极析出 H_2 ， B电极析出 O_2 ； C电极析出 Au ， D电极析出 Cl_2 。

基本粒子的荷电数（荷电粒子基本单元）选取 (理解、了解)

根据法拉第定律，通于若干串联电解池中，每个电极上析出物质的物质的量相同（前提：这时所选取的基本粒子的荷电绝对值必须相同）。例如：

荷一价电

阴极 $\frac{1}{2}\text{H}_2, \frac{1}{2}\text{Cu}, \frac{1}{3}\text{Au}$

阳极 $\frac{1}{4}\text{O}_2, \frac{1}{2}\text{Cl}_2$

荷二价电

阴极 $\text{H}_2, \text{Cu}, \frac{2}{3}\text{Au}$

阳极 $\frac{1}{2}\text{O}_2, \text{Cl}_2$

荷三价电

阴极 $\frac{3}{2}\text{H}_2, \text{Au}$

阳极 $\frac{3}{4}\text{O}_2, \frac{3}{2}\text{Cl}_2$

法拉第常数

人们把在数值上等于1 mol元电荷的电量称为Faraday常数。

已知1个电荷（元电荷）电量 e 为 $1.6022 \times 10^{-19} \text{ C}$

那么1 mol元电荷的电量 F

$$F = L \cdot e$$

$$= 6.022 \times 10^{23} \text{ mol} \times 1.6022 \times 10^{-19} \text{ C}$$

$$= 96\,484.6 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\approx 96\,500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$$

如果在电解池中发生如下反应：



电子得失的计量系数为 z_+ ，欲从阴极上沉积出 1 mol $M(s)$ ，即反应进度为 1 mol 时，需通入的电量为 Q

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

若反应进度为 ξ 时需通入的电量为

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

若通入任意电量 Q 时，阴极上沉积出金属 B 的物质的量 n_B 和质量 m_B 分别为：



$$n_B = \frac{Q}{z_+ F} \quad m_B = \frac{Q}{z_+ F} M_B$$

这就是Faraday电解定律的数学表达式

根据电学上的计量关系

$$I = dQ / dt \quad Q = \int_0^t I dt$$

若电流强度是稳定的，则

$$Q = I \cdot t$$

例题：P5（理解荷电粒子基本单元的概念）

通电于 $\text{Au}(\text{NO}_3)_3$ 溶液，电流强度 $I = 0.025 \text{ A}$

阴极上析出 $\text{Au}(\text{s}) = 1.20 \text{ g}$

已知 $M(\text{Au}) = 197.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M(\text{O}_2) = 32.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

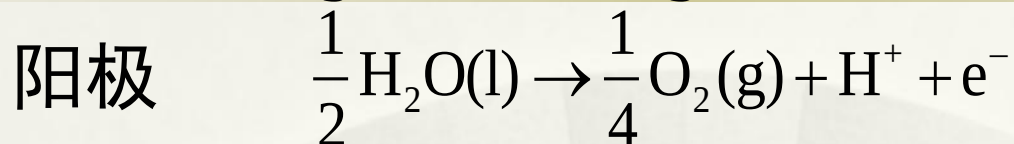
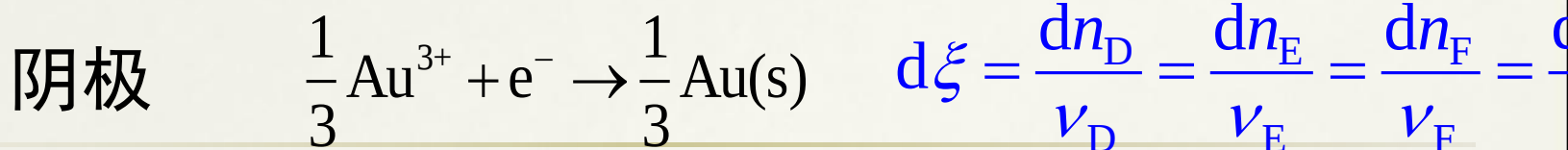
求：(1) 通入电荷量 Q

(2) 通电时间 t

(3) 阳极上放出氧气的质量

解1

若电极反应表示为



析出1.20g Au(s)时的反应进度为

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

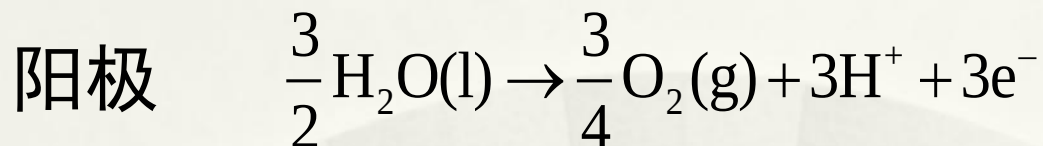
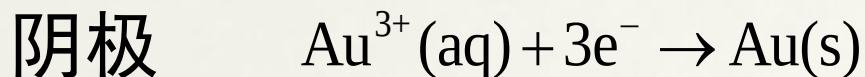
$$(1) Q = zF\xi = 1 \times 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1} \times 0.0183 \text{ mol} = 1\,766 \text{ C}$$

$$(2) t = \frac{Q}{I} = \frac{1766 \text{ C}}{0.025 \text{ C} \cdot \text{s}^{-1}} = 7.06 \times 10^4 \text{ s}$$

$$(3) m(\text{O}_2) = 0.0183 \text{ mol} \times M(\frac{1}{4}\text{O}_2) \\ = 0.0183 \text{ mol} \times \frac{1}{4} \times 32.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0.146 \text{ g}$$

解2

若电极反应表示为



析出1.20g Au(s)时的反应进度为

$$\xi = \frac{1.20 \text{ g}}{197.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 6.09 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$(1) Q = zF\xi = 3 \times 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1} \times 6.09 \times 10^{-3} \text{ mol} = 1766 \text{ C}$$

$$(2) t = \frac{Q}{I} = \frac{1766 \text{ C}}{0.025 \text{ C} \cdot \text{s}^{-1}} = 7.06 \times 10^4 \text{ s}$$

$$(3) m(\text{O}_2) = 6.09 \times 10^{-3} \text{ mol} \times M\left(\frac{3}{4}\text{O}_2\right) \\ = 6.09 \times 10^{-3} \text{ mol} \times \frac{3}{4} \times 32.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0.146 \text{ g}$$

Faraday电解定律的意义

1. 是电化学上最早的定量的基本定律，揭示了通入的电量与析出物质之间的定量关系。
2. 该定律在任何温度、任何压力下均可以使用。
3. 该定律的使用没有什么限制条件。

链接：迈克尔·法拉第（Michael Faraday）

迈克尔·法拉第 (Michael Faraday, 1791-1867)

英国物理学家、化学家，也是著名的自学成才的科学家。

由于爱好科学研究，受到英国化学家戴维的赏识，**1813年3月**由戴维举荐到皇家研究所任实验室助手。这是法拉第一生的转折点。

同年**10月**戴维到欧洲大陆作科学考察，法拉第作为秘书随同前往。在此期间结识了安培、盖·吕萨克等著名学者。

1816年法拉第发表了第一篇科学论文。



主要成就

从1818年起和J·斯托达特合作研究合金钢，首创金相分析方法。

1820年他用取代反应制得六氯乙烷和四氯乙烯。

1821年第一项重大的电发明：只要有电流通过线路，线路就会绕着一块磁铁不停地转动。

1823年发现氯气和其他气体的液化方法。1824年当选皇家学会会员。

1825年接替戴维任皇家研究所实验室主任。同年发现苯。

1831发现第一块磁铁穿过一个闭合线路时，线路内就会有电流产生，即电磁感应定律，是他的一项最伟大的贡献。

在电化学方面所做出的贡献也是不可磨灭的。两个电解定律均以他的名字命名，构成了电化学的基础。他将化学中的许多重要术语给予了通俗的名称，如阳极、阴极、电极、离子等。

还发现如果有偏振光通过磁场，其偏振作用就会发生变化。这一发现具有特殊意义，首次表明了光与磁之间存在某种关系。

7. 电流效率

问：用法拉第定律计算出的电极上析出产物的质量 $m_{\text{理论}}$ 与 电极上产物的实际质量 $m_{\text{实际}}$ 是否相同？

$$\text{电流效率} = \frac{\text{按Faraday定律计算所需理论电荷量}}{\text{实际所消耗的电荷量}} \times 100\%$$

或

$$\text{电流效率} = \frac{\text{电极上产物的实际质量}}{\text{按Faraday定律计算应获得的产物质量}} \times 100\%$$

小结

请熟记电化学的每个基本概念。这是学好电化学的最基本知识。

§ 8.2 离子的电迁移率和迁移数

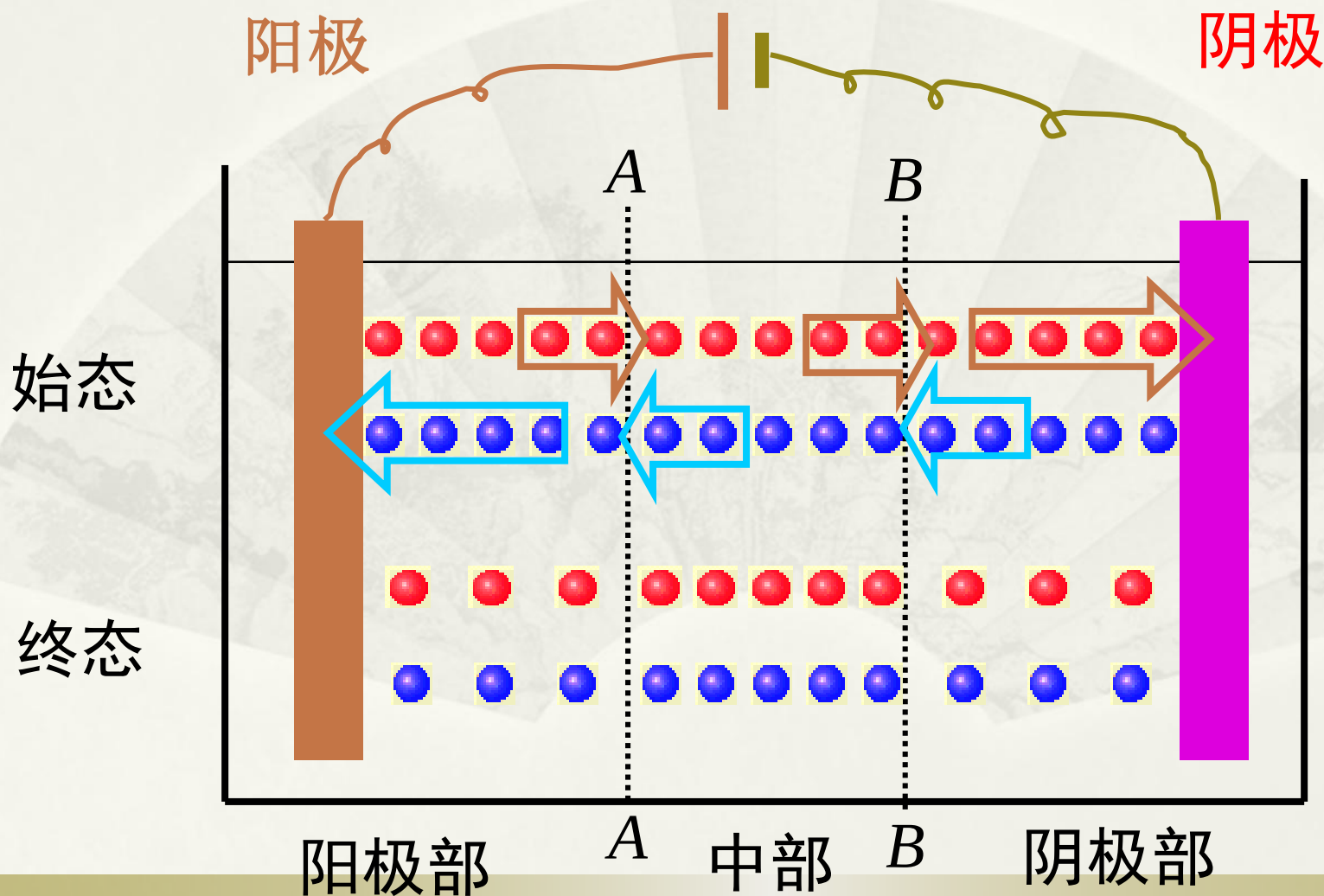
- 离子的电迁移现象
- 离子的电迁移率和迁移数
- 离子迁移数的测定

离子的电迁移现象

当电流通过电解质溶液时，离子在外电场作用下发生定向运动称为离子电迁移。

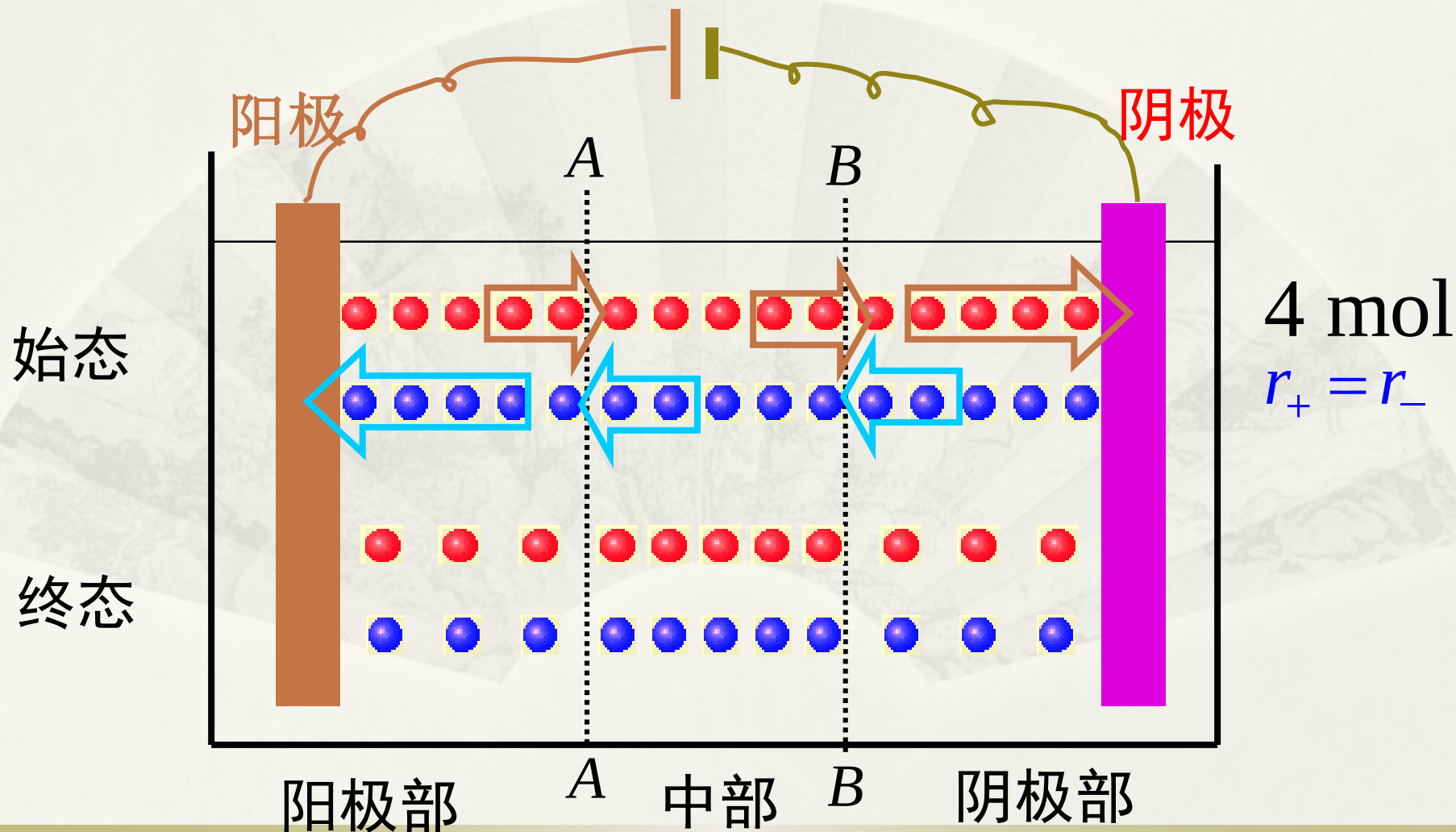
由于阴、阳离子的运动速度的差别，使得阴阳离子迁移的电量并不相等。

设想在两个惰性电极之间有想象的平面AA和BB，将溶液分为**阳极部**、**中部**及**阴极部**三部分。假定未通电前，各部均含有正、负离子各5 mol，分别用 **红、兰球**代替。假设离子都是一价。

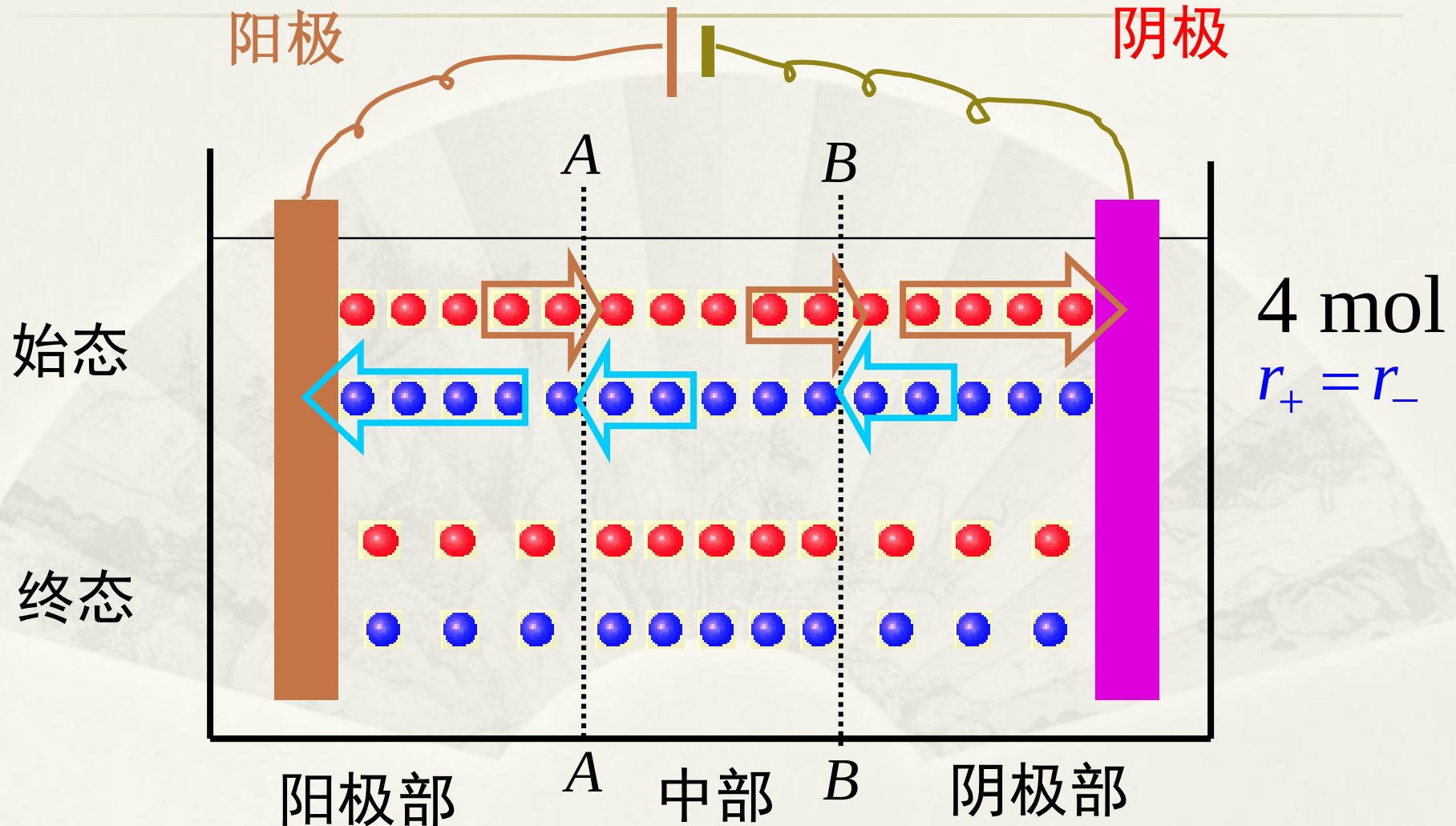


当通入 4 mol 电子的电量时，阳极上有 4 mol 负离子氧化，阴极上有 4 mol 正离子还原。

两电极间正、负离子共同承担4 mol电子电量的运输任务。



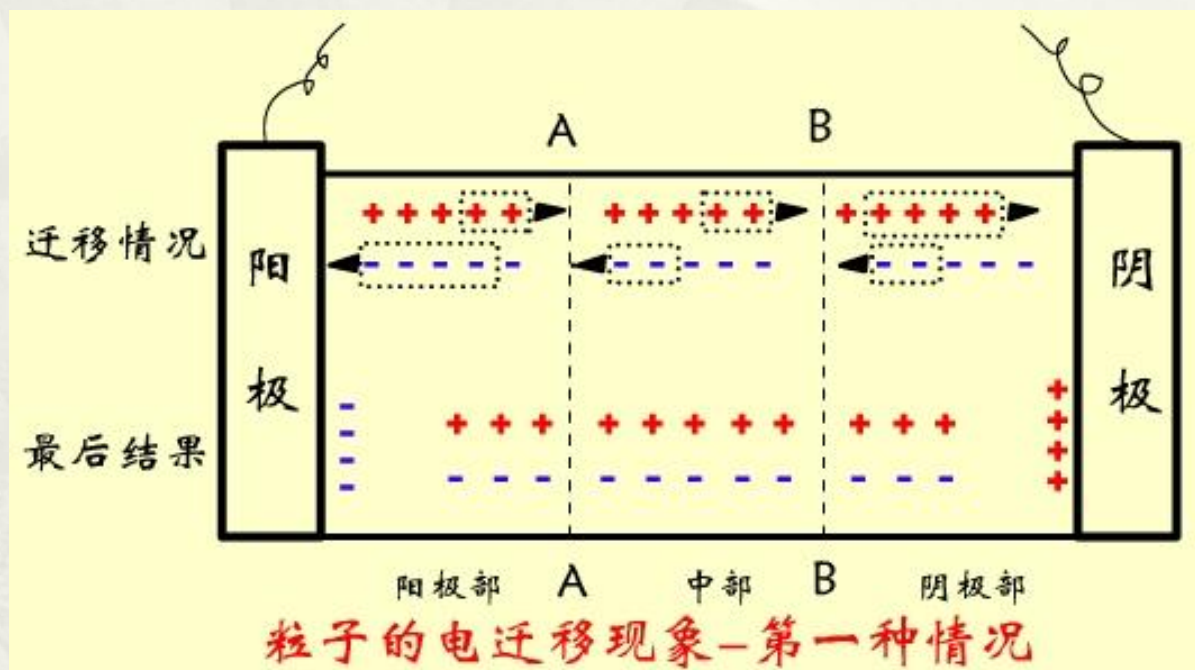
假设离子都是一价的，则离子运输电荷的数量只取决于离子迁移的速度。



离子电迁移

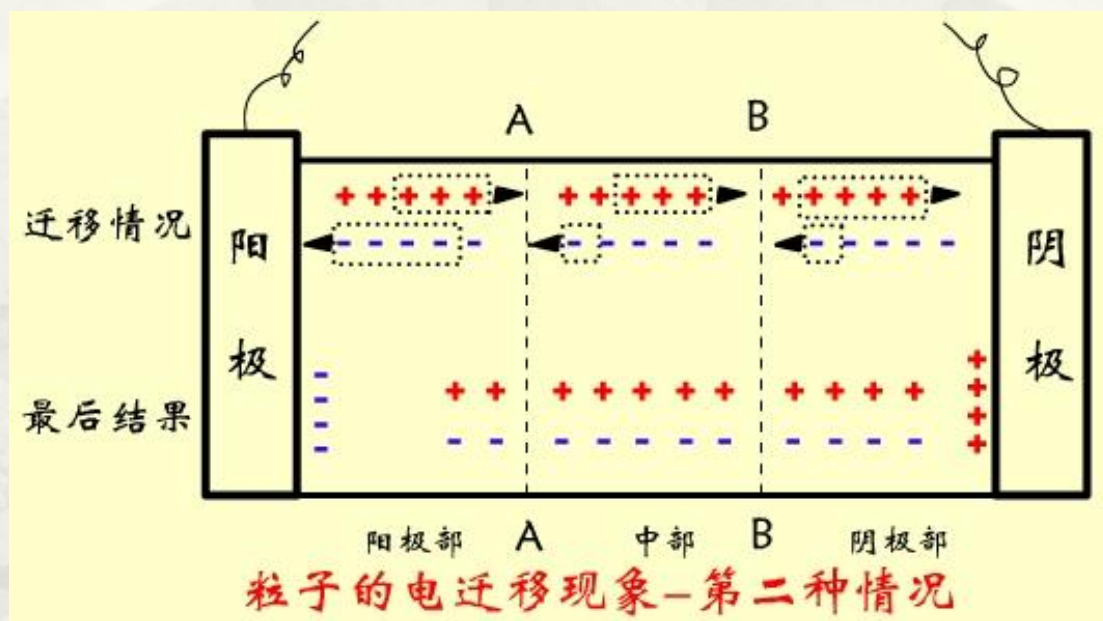
1. 设正、负离子迁移的速率相等, $r_+ = r_-$, 则导电任务各分担2 mol, 在假想的AA, BB平面上各有2 mol正、负离子逆向通过。

当通电结束, 阴、阳两极部溶液浓度相同, 但比原溶液各少了2 mol



而中部溶液浓度不变。

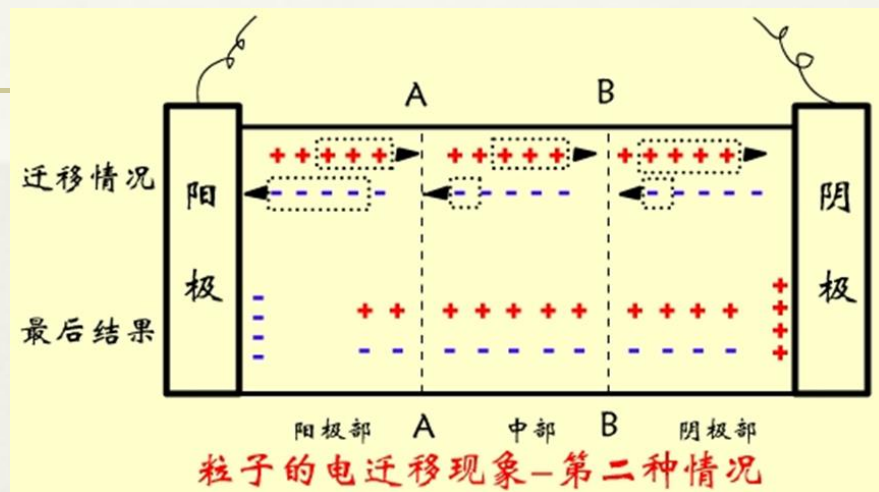
2. 设正离子迁移速率是负离子的三倍, $r_+ = 3r_-$, 则正离子导3 mol电量, 负离子导1 mol电量。在假想的AA,BB平面上有3 mol正离子和1 mol负离子逆向通过。



通电结束, 阳极部正、负离子各少了3 mol, 阴极部只各少了1 mol, 而中部溶液浓度仍保持不变。

得出离子电迁移的规律 (重要)

1. 向阴、阳两极迁移的正、负离子物质的量总和恰好等于通入溶液的总电量。



$$\begin{aligned} 2. \quad \frac{\text{阳极部物质的量的减少}}{\text{阴极部物质的量的减少}} &= \frac{\text{正离子所传导的电量}(Q_+)}{\text{负离子所传导的电量}(Q_-)} \\ &= \frac{\text{正离子的迁移速率}(r_+)}{\text{负离子的迁移速率}(r_-)} \end{aligned}$$

如果正、负离子荷电量不等，如果电极本身也发生反应，情况就要更复杂些。

离子的电迁移率 = 单位电位梯度下的离子运动速率 = 离子淌度

电迁移速率的数值与离子本性、电位梯度、溶剂性质、温度、浓度等因素有关

在其他条件固定时, 离子在电场中运动的速率主要受电位梯度影响, 用公式表示为:

$$r_+ = u_+ \left(\frac{dE}{dl} \right) \quad \left(\frac{dE}{dl} \right) \text{ 为电位梯度}$$

$$r_- = u_- \left(\frac{dE}{dl} \right) \quad u_+, u_- \text{ 称为正、负离子的电迁移率, 单位 } \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}。$$

离子的电迁移率又称为离子淌度 (ionic mobility), 相当于单位电位梯度时离子运动速率

离子迁移数的定义

把离子B所运载的电流与总电流之比称为离子B的迁移数（transference number）用符号 t_B 表示。

其定义式为：
$$t_B \stackrel{\text{def}}{=} \frac{I_B}{I}$$

t_B 是量纲一的量，单位为1，数值上总小于1。

由于正、负离子迁移的速率不同，所带的电荷不等，因此它们在迁移电量时所承担的分数也不同。

迁移数在数值上还可表示为：

$$t_+ = \frac{I_+}{I} = \frac{Q_+}{Q} = \frac{r_+}{r_+ + r_-} = \frac{U_+}{U_+ + U_-}$$

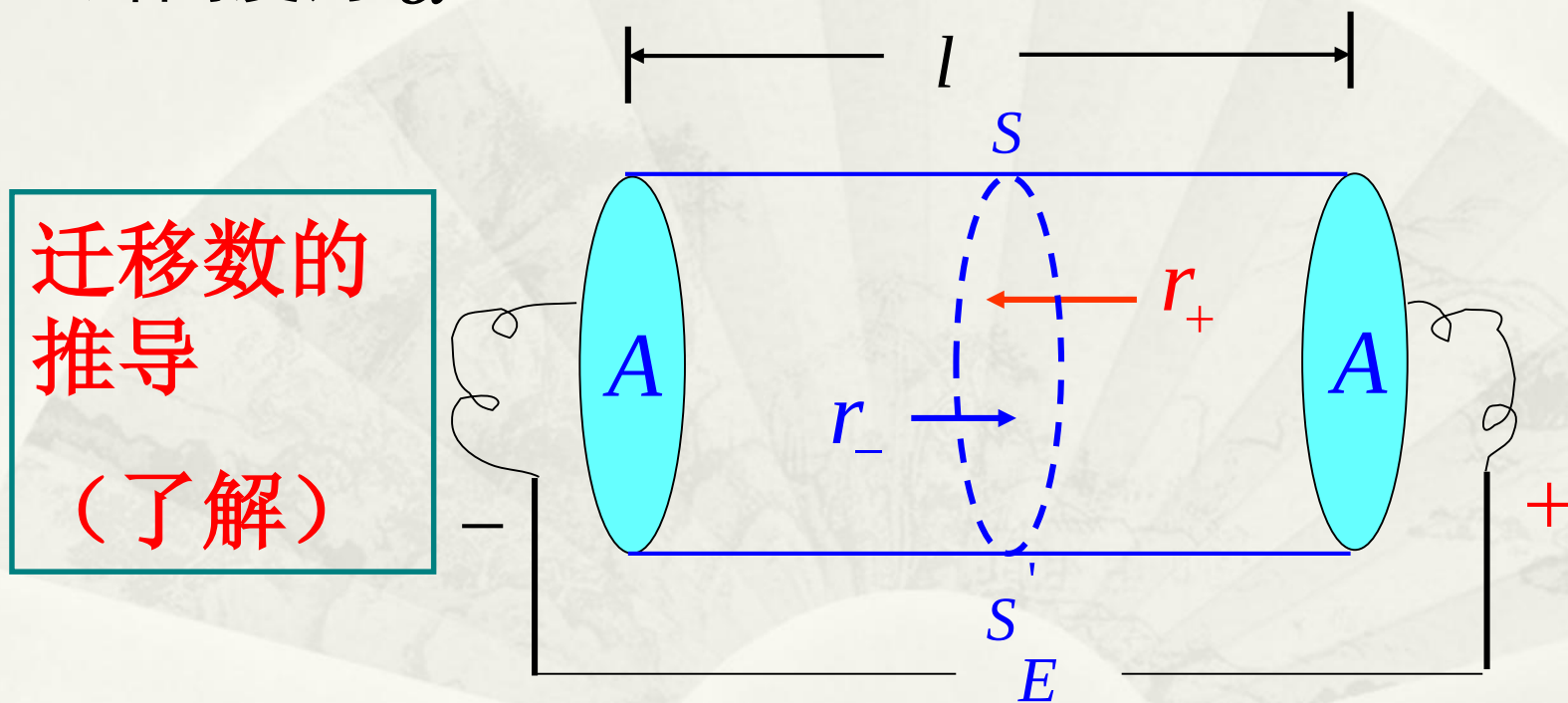
负离子应有类似的表示式。如果溶液中只有一种电解质，则：

$$t_+ + t_- = 1$$

如果溶液中有多种电解质，共有 i 种离子，则：

$$\sum t_i = \sum t_+ + \sum t_- = 1$$

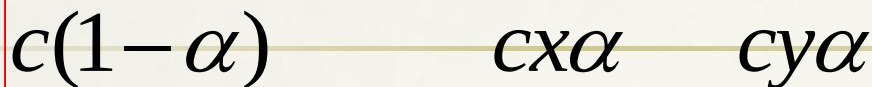
设相距为 l 、面积为 A 的两个平行惰性电极，左方接外电源负极，右方接正极，外加电压为 E 。在电极间充以电解质 M_xN_y 的溶液，它的浓度为 $c(\text{mol} \cdot \text{m}^{-3})$ ，解离度为 α 。



离子的电迁移



电离平衡
的浓度



设正离子迁移速率为 r_+ ，单位时间向阴极方向通过任意截面 ss' 的物质的量为 $(cx\alpha Ar_+) \text{mol}$ ，所迁移的电量为 $(cx\alpha Ar_+)z_+F$ ，因为是单位时间，所以：

$$\frac{Q_+}{t} = I_+ = (cx\alpha Ar_+)z_+F$$

同理

$$\frac{Q_-}{t} = I_- = (cy\alpha Ar_-)z_-F$$

因为溶液是电中性的，所以 $xz_+ = yz_-$

$$I = I_+ + I_-$$

$$= cx\alpha z_+ A(r_+ + r_-)F$$

$$= cy\alpha z_- A(r_+ + r_-)F$$

$$t_+ = \frac{I_+}{I} = \frac{r_+}{r_+ + r_-} = \frac{u_+}{u_+ + u_-}$$

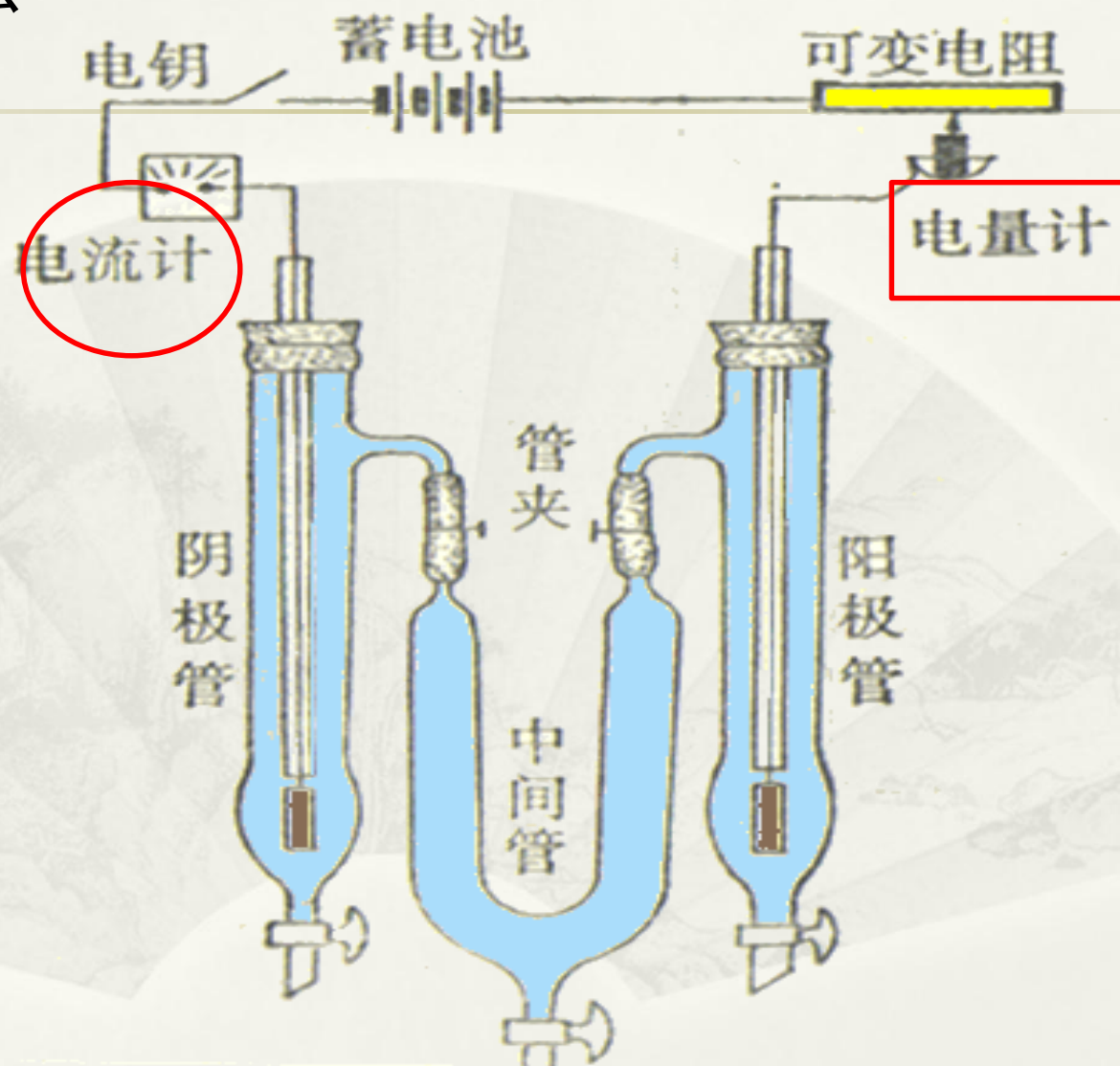
($r_+ = u_+ \frac{dE}{dl}$, 电场梯度相同)

$$t_- = \frac{I_-}{I} = \frac{r_-}{r_+ + r_-} = \frac{u_-}{u_+ + u_-}$$

$$\frac{t_+}{t_-} = \frac{r_+}{r_-} = \frac{u_+}{u_-}$$

离子迁移数的测定（了解）

1. Hittorf 法



希托夫法测定迁移数的装置

电量计

根据法拉第定律，用电极上发生反应的物质的量可以精确计算出通过电路的电量。利用这个原理设计出的用于测量电路中所通过电量的装置，称为“电量计”或“库仑计”。常用电量计有“银（铜）电量计”、“气体电量计”等。

重量库仑计（银库仑计）是一个以银棒为阳极、铂坩埚为阴极、**1mol/L**硝酸银溶液为电解液的电解池。称量电解后铂坩埚的增重（银量），从而换算成通过电解池的电量。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。最常用的库仑计有银电量计、铜电量计等。

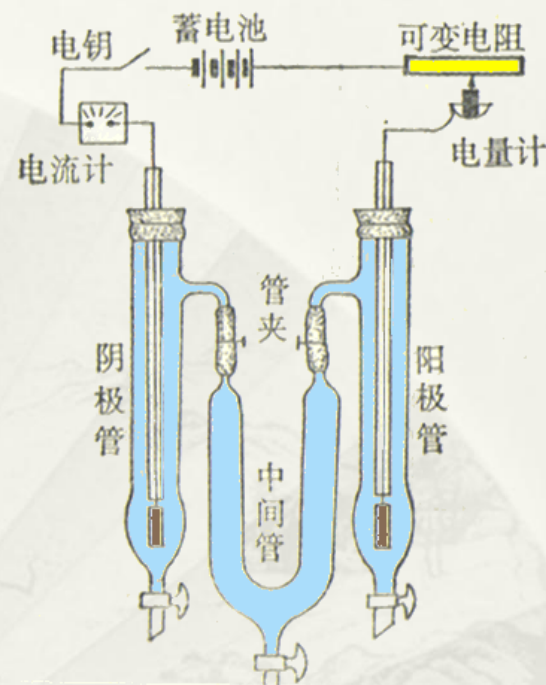
离子迁移数的测定（了解）

1. Hittorf 法

在Hittorf迁移管中装入已知浓度的电解质溶液，接通稳压直流电源，这时电极上有反应发生，正、负离子分别向阴、阳两极迁移

通电一段时间后，电极附近溶液浓度发生变化，中部基本不变

小心放出阴极部（或阳极部）溶液，称重并进行化学分析，根据输入的电量和极区浓度的变化，就可计算离子的迁移数。



希托夫法测定迁移数的装置

Hittorf 法中必须采集的数据：

1. 通入的电量，由库仑计中称重阴极质量的增加而得，例如，银库仑计中阴极上有0.0405 g Ag析出，

$$n(\text{电}) = 0.0405 \text{ g} / 107.88 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 3.754 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

2. 电解前含某离子的物质的量 n (起始)

3. 电解后含某离子的物质的量 n (终了)

4. 写出电极上发生的反应，判断某离子浓度是增加了、减少了还是没有发生变化

5. 判断离子迁移的方向

例题：

在Hittorf 迁移管中，用Cu电极电解已知浓度的 CuSO_4 溶液。通电一定时间后，串联在电路中的银库仑计阴极上有 0.0405 g Ag(s) 析出。

称重阴极部溶液质量为 36.434 g

据分析知，在通电前含 CuSO_4 1.1276 g

在通电后含 CuSO_4 1.1090 g

试求 Cu^{2+} 和 SO_4^{2-} 的离子迁移数。

解法1:

先求 Cu^{2+} 的迁移数, 以 $\frac{1}{2}\text{Cu}^{2+}$ 为基本粒子, 已知:

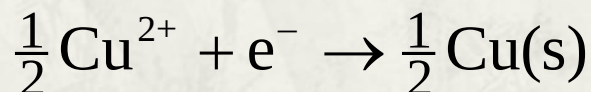
$$M(\frac{1}{2}\text{CuSO}_4) = 79.75 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \quad M(\text{Ag}) = 107.88 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$n(\text{电}) = 0.0405 \text{ g} / 107.88 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 3.754 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

$$n(\text{终}) = 1.1090 \text{ g} / 79.75 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 1.3906 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

$$n(\text{始}) = 1.1276 \text{ g} / 79.75 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 1.4139 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

阴极上 Cu^{2+} 还原, 使 Cu^{2+} 浓度下降



Cu^{2+} 迁往阴极, 迁移使阴极部 Cu^{2+} 增加,

$$n(\text{终}) = n(\text{始}) + n(\text{迁}) - n(\text{电}) \quad \text{求得} \quad n(\text{迁}) = 1.424 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

$$t(\text{Cu}^{2+}) = \frac{n(\text{迁})}{n(\text{电})} = 0.38$$

$$t(\text{SO}_4^{2-}) = 1 - t_+ = 0.62$$

解法2:

先求 SO_4^{2-} 的迁移数, 以 $\frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-}$ 为基本粒子

阴极上 SO_4^{2-} 不发生反应, 电解不会使阴极部 SO_4^{2-} 离子的浓度改变。电解时 SO_4^{2-} 迁向阳极, 迁移使阴极部 SO_4^{2-} 减少。

$$n(\text{终}) = n(\text{始}) - n(\text{迁})$$

求得 $n(\text{迁}) = 2.33 \times 10^{-4} \text{ mol}$

$$t(\text{SO}_4^{2-}) = \frac{n(\text{迁})}{n(\text{电})} = 0.62 \quad t_+ = 1 - t_- = 0.38$$

解法3:

先求 Cu^{2+} 的迁移数, 以 Cu^{2+} 为基本粒子

已知 $M(\text{CuSO}_4) = 159.62 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$n(\text{电}) = 0.0405 \text{ g} / (2 \times 107.88 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}) = 1.8771 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

$$n(\text{始}) = 1.1276 \text{ g} / 159.62 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 7.0643 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n(\text{终}) = 1.109 \text{ g} / 159.62 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 6.9476 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n(\text{终}) = n(\text{始}) + n(\text{迁}) - n(\text{电})$$

$$n(\text{迁}) = 7.10 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

$$t(\text{Cu}^{2+}) = \frac{n(\text{迁})}{n(\text{电})} = 0.38 \qquad t(\text{SO}_4^{2-}) = 1 - t_+ = 0.62$$

解法4:

如果分析的是阳极部的溶液，基本计算都相同，只是离子浓度变化的计算式不同。

(1) 阳极部先计算 Cu^{2+} 的迁移数，阳极部Cu氧化成 Cu^{2+} ，另外 Cu^{2+} 是迁出的，

$$n(\text{终}) = n(\text{始}) + n(\text{电}) - n(\text{迁})$$

(2) 阳极部先计算 SO_4^{2-} 迁移数，阳极部 SO_4^{2-} 不发生反应， SO_4^{2-} 迁入。

$$n(\text{终}) = n(\text{始}) + n(\text{迁})$$

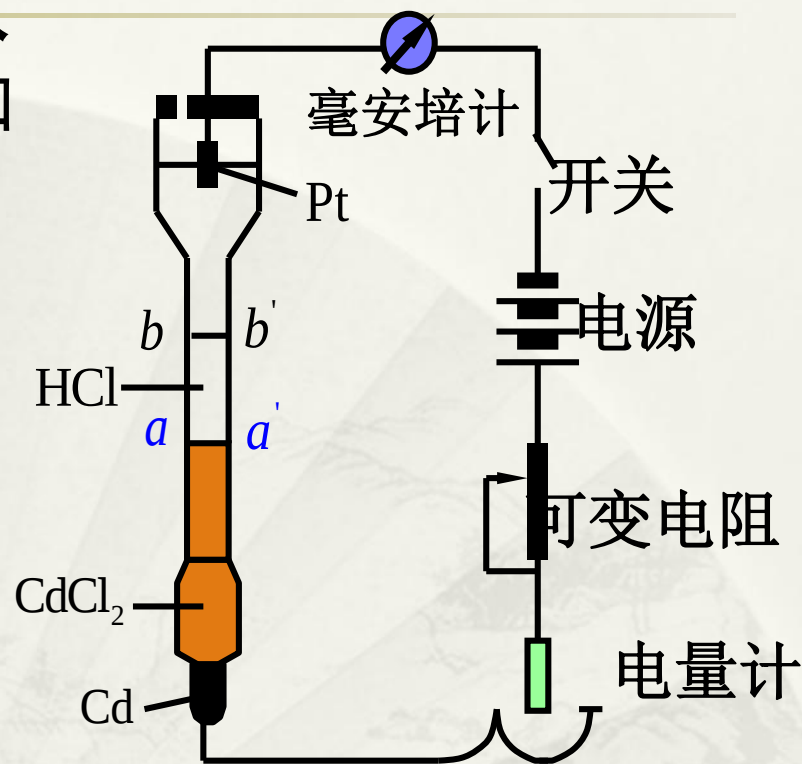
2. 界面移动法（自学，了解）

在界移法的左侧管中先放入 CdCl_2 溶液至 aa' 面，然后小心加入 HCl 溶液，使 aa' 面清晰可见。

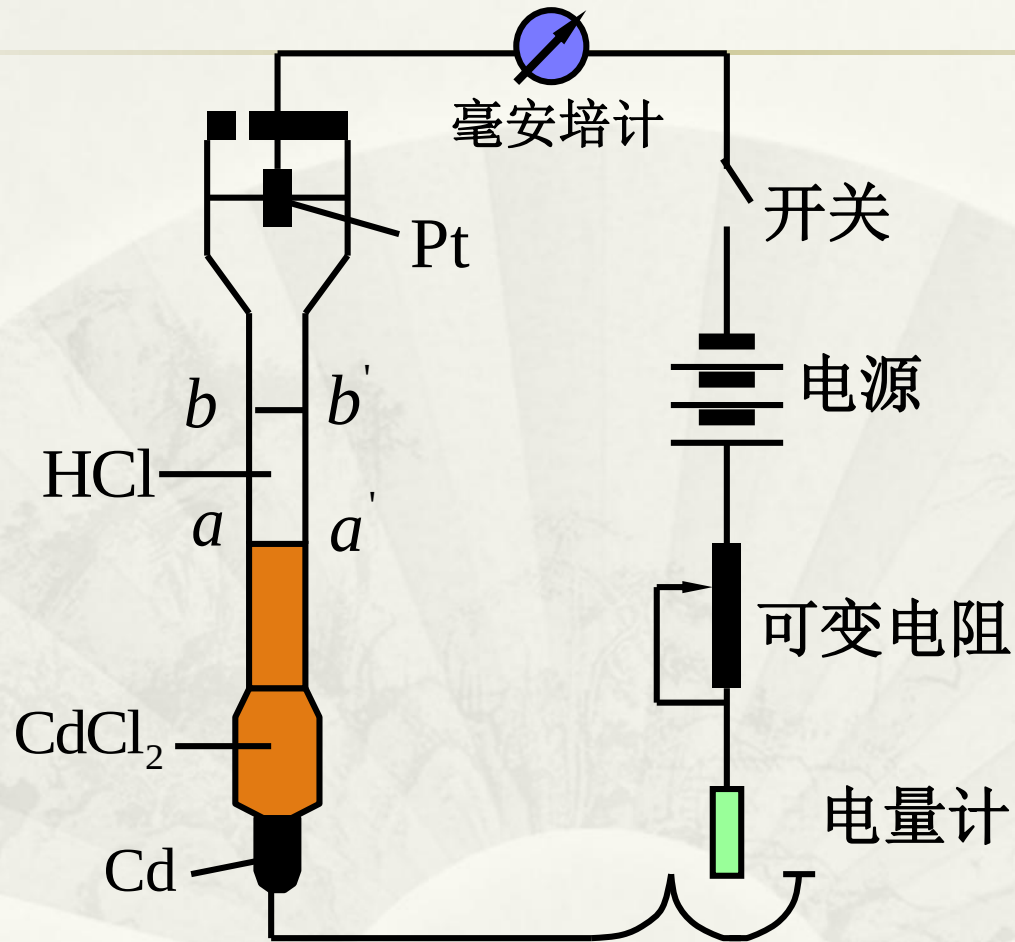
通电后 H^+ 向上面负极移动， Cd^{2+} 淌度比 H^+ 小，随其后，使 aa' 界面向上移动，通电一段时间移动到 bb' 位置。

根据毛细管内径、液面移动的距离、溶液浓度及通入的电量，可以计算离子迁移数。

界移法比较精确，也可用来测离子的淌度。



2. 界面移动法



界面移动法测定迁移数的装置

设毛细管半径为 r ，截面积 $A = \pi r^2$

aa' 与 bb' 之间距离为 l ，溶液体积 $V = l \cdot A$ 。

在这个体积范围内， H^+ 迁移的数量为 cVL ，

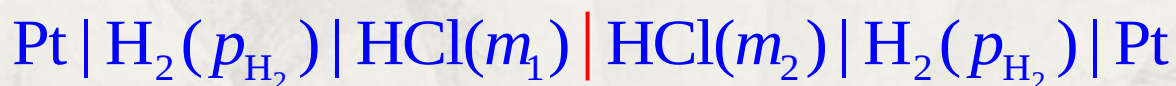
H^+ 迁移的电量为 $cVLz_+e = z_+cVF$ ，

H^+ 的迁移数为：

$$t_{H^+} = \frac{\text{H}^+\text{所迁移的电量}}{\text{通过的总电量}} = \frac{z_+cVF}{It}$$

3. 电动势法（了解，见下章）

在电动势测定应用中，如果测得液接电势值，就可计算离子的迁移数。以溶液界面两边都是相同的1-1价电解质为例，



由于HCl浓度不同所产生液接电势 E_j 的计算式为

$$\begin{aligned} E_j &= (t_+ - t_-) \frac{RT}{F} \ln \frac{m_1}{m_2} \\ &= (2t_+ - 1) \frac{RT}{F} \ln \frac{m_1}{m_2} \end{aligned}$$

已知 m_1 和 m_2 ，测定 E_j ，就可得 t_+ 和 t_- 的值（见下章）

影响迁移数的外在因素

- * 1、**浓度**对离子迁移数的影响与正负离子价数有关；
- * 若价数相同，则迁移数基本不变；
- * 若价数不同，则**价数大的影响显著**；
- * 2、**温度**对迁移数的影响：温度升高，两者趋于相等 $t_+ = t_-$ ；
- * 3、**外加电压**一般不影响迁移数。

§8.3 电解质溶液的电导（重点）

**商品化的电池对电解质的基本要求：

电导率足够高

热稳定性好，在较宽的温度范围内不分解

电化学窗口宽，即在较宽的电压范围内稳定

较好的溶剂化性能、无毒、低蒸汽压。。。

§8.3 电解质溶液的电导（重点）

电导、电导率、摩尔电导率

*电导的测定

电导率、摩尔电导率与浓度的关系

离子独立移动定律和离子的摩尔电导率

电导测定的一些应用

电导、电导率、摩尔电导率

电导：表征电解质溶液的导电能力

电导是电阻的倒数

$$G = \frac{1}{R}$$

$$R = \frac{U}{I},$$

$$G = \frac{I}{U}$$

$$R \propto \frac{l}{A}$$

$$G \propto \frac{A}{l}$$

电导 G 与导体的截面积成正比，与导体的长度成反比

电导的单位为 Ω^{-1} 或 S

电导率 (electrolytic conductivity)

因为 $G \propto \frac{A}{l}$ $G = k \frac{A}{l}$

比例系数 k 称为电导率。

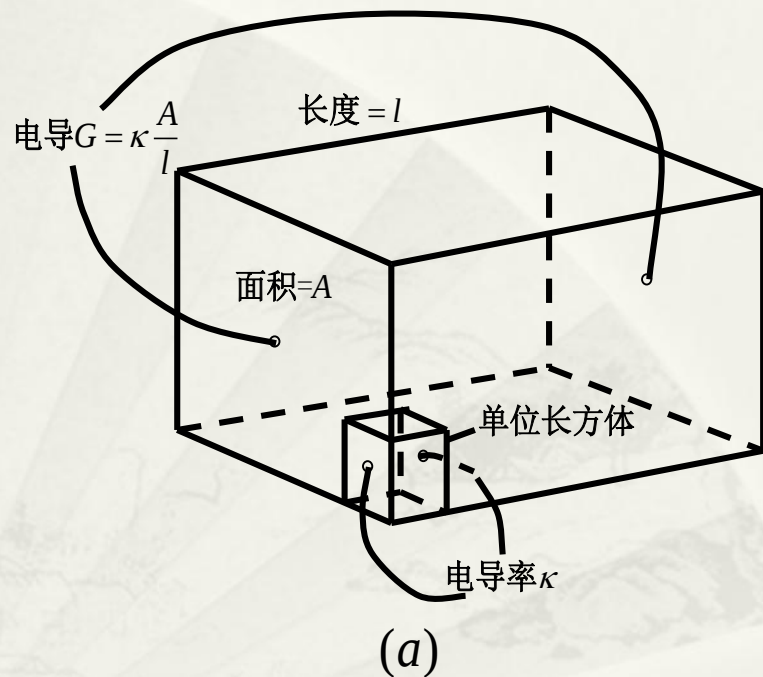
电导率相当于单位长度、单位截面积导体的电导

电导率的单位是 $\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$ 或

$$\Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$$

电导率是电阻率的倒数：

$$R = \rho \frac{l}{A} \quad k = \frac{1}{\rho}$$



电导率的定义

摩尔电导率 (molar conductivity)

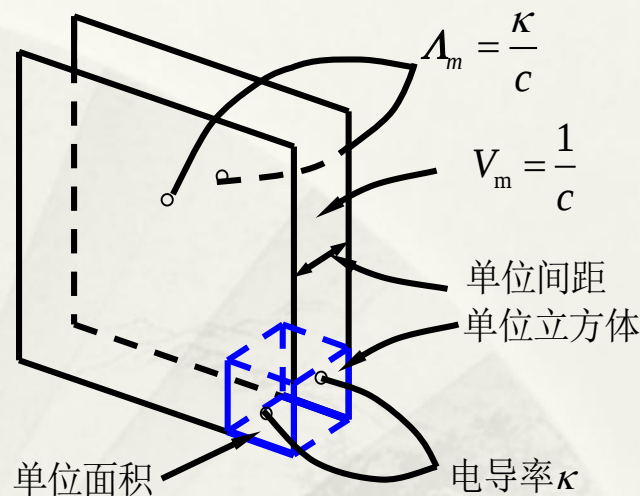
在相距为单位距离的两个平行电极之间，放置含有1 mol电解质的溶液，这时溶液所具有的电导称为摩尔电导率 Λ_m

$$\Lambda_m \stackrel{\text{def}}{=} k V_m = \frac{k}{c}$$

V_m 是含有1 mol电解质的溶液的体积，单位为 $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ， c 是电解质溶液的浓度，单位为 $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ 。

摩尔电导率单位为 $\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$

- 便于比较不同电解质的导电能力。比较时选取的电解质基本粒子的荷电量应相同。



基本质点的选取

摩尔电导率必须对应于溶液中含有1mol电解质，但对电解质基本质点的选取决定于研究需要。

例如，对 CuSO_4 溶液，基本质点可选为 CuSO_4 或 $(\frac{1}{2} \text{CuSO}_4)$ ，显然在浓度 c 相同时，含有1mol CuSO_4 溶液的摩尔电导率是含有1mol $(\frac{1}{2} \text{CuSO}_4)$ 溶液的2倍。即：

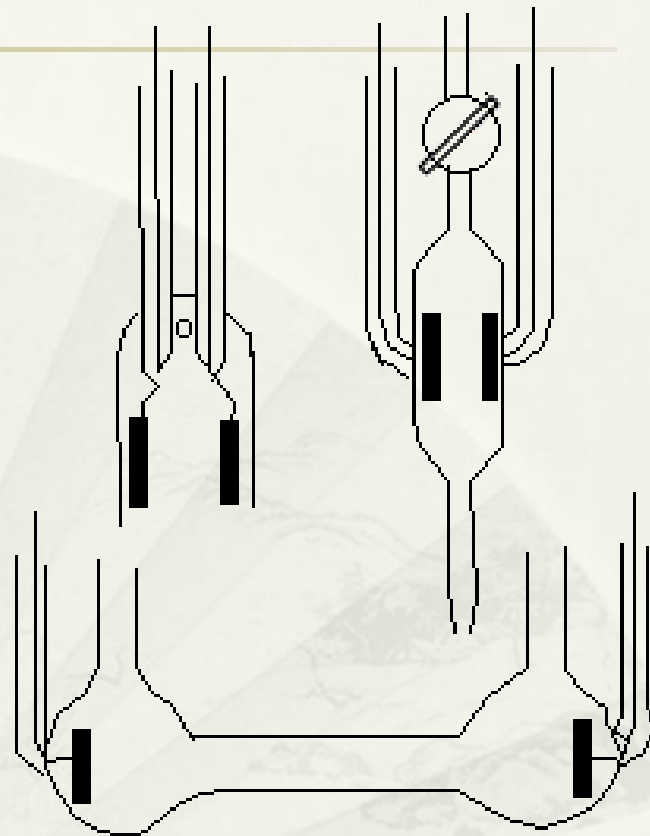
$$\Lambda_{\text{m}}(\text{CuSO}_4) = 2\Lambda_{\text{m}}(\frac{1}{2} \text{CuSO}_4)$$

为了防止混淆，必要时在 Λ_{m} 后面要注明所取的基本质点。

*电导的测定（了解，实验课）

几种类型的电导池：

电导池电极通常用两个平行的铂片制成，为了防止极化，一般在铂片上镀上铂黑，增加电极面积，以降低电流密度。

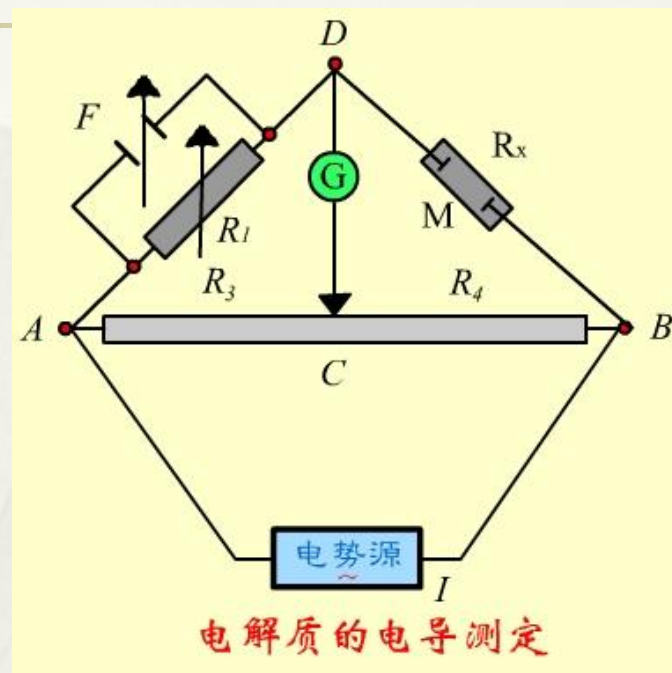


几种类型的电导池

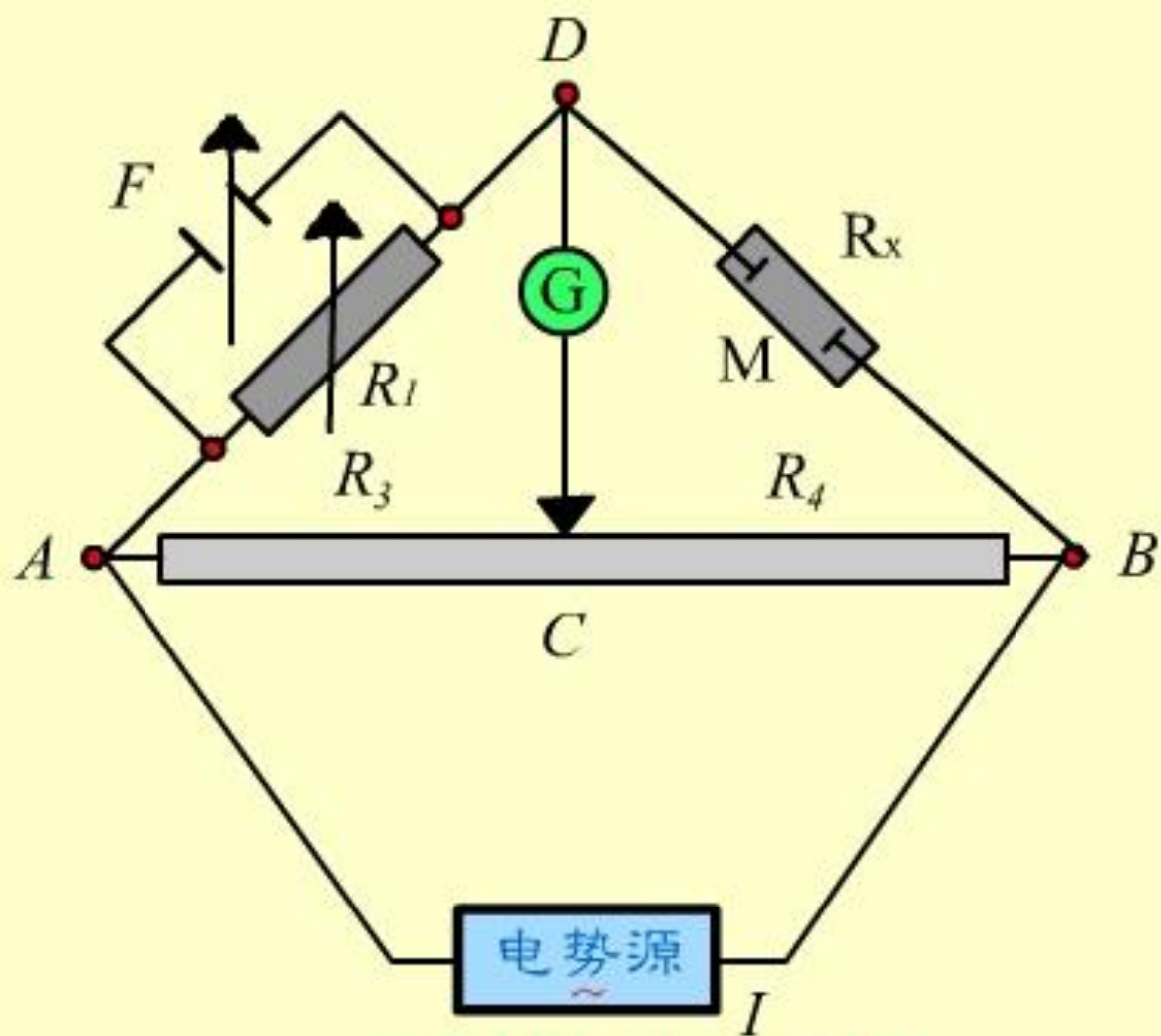
电导测定的装置（了解）

电导测定实际上测定的
是电阻，常用的Wheatstone电
桥如图所示

AB为均匀的滑线电阻， R_1 为可变电阻，并联一个可变电容 F 以便调节与电导池实现阻抗平衡，M为放有待测溶液的电导池， R_x 电阻待测



I 是频率1000Hz左右的高频交流电源，G为
耳机或阴极示波器。



电解质的电导测定

接通电源后，移动C点，使DGC线路中无电流通过，如用耳机则听到声音最小，这时D，C两点电位降相等，电桥达平衡。根据几个电阻之间关系就可求得待测溶液的电导。

$$\frac{R_1}{R_x} = \frac{R_3}{R_4}$$

$$G = \frac{1}{R_x} = \frac{R_3}{R_1 R_4} = \frac{AC}{BC} \cdot \frac{1}{R_1}$$

测得电导后，如何求得电导率 k 和摩尔电导率？

$$G = k \frac{A}{l} \quad A \text{ 和 } l \text{ 难测量，引入 电导池常数。}$$

电导测定

测得电导后，如何求得电导率 k 和 摩尔电导率 Λ_m

$$G = k \frac{A}{l}$$

$$\Lambda_m \stackrel{\text{def}}{=} k V_m = \frac{k}{c}$$

A 和 l 难测量，引入电导池常数。

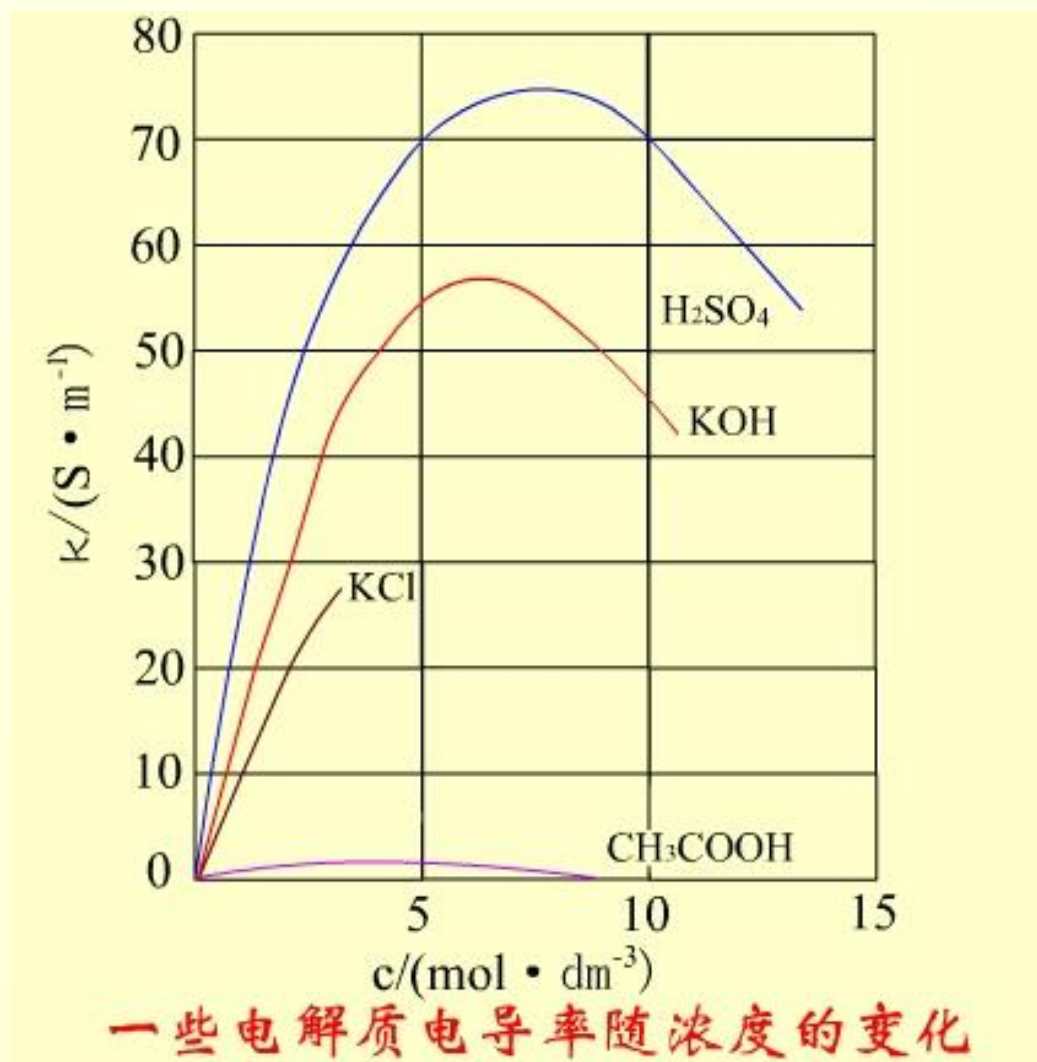
电导池常数 (cell constant)

电导池常数 $K_{\text{cell}} = \frac{l}{A}$ 单位是 m^{-1}

$$R = \rho \frac{l}{A} = \rho K_{\text{cell}} \quad K_{\text{cell}} = \frac{1}{\rho} \cdot R = kR$$

因为两电极间距离 l 和镀有铂黑的电极面积 A 无法用实验测量，通常用已知电导率的KCl溶液注入电导池，测定电阻后得到 K_{cell} 。然后用这个电导池测未知溶液的电导率。

电导率与浓度的关系

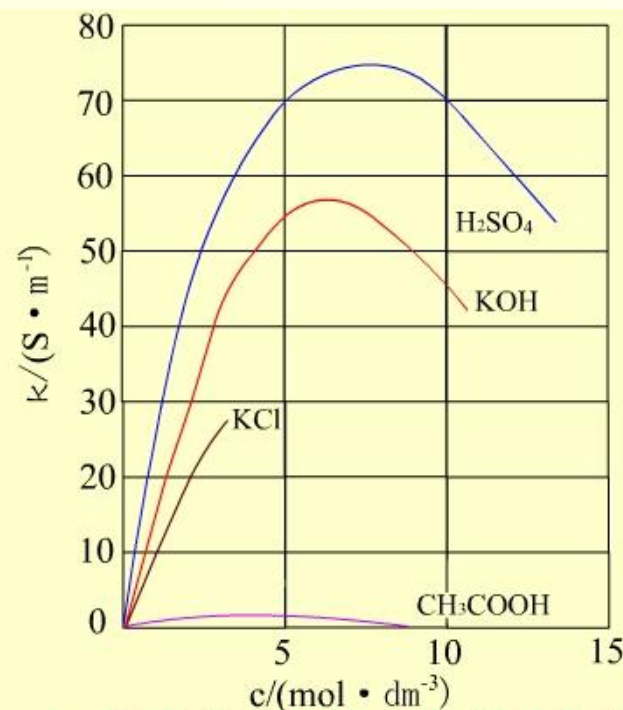


电导率、摩尔电导率与浓度的关系（重要） P19

强电解质溶液的电导率随着浓度的增加而升高。当浓度增加到一定程度后，解离度下降，正负离子间相互作用增强，离子运动速率降低，电导率也降低，如 H_2SO_4 和 KOH 溶液。

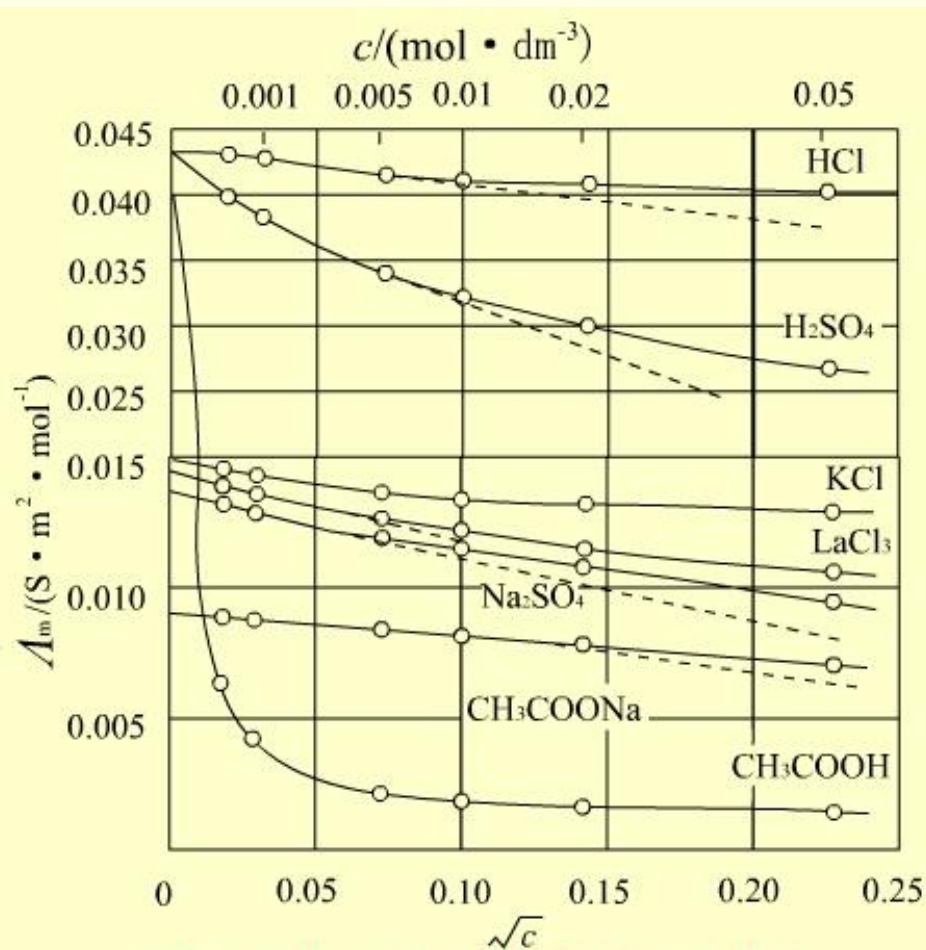
中性盐由于受饱和溶解度的限制，浓度不能太高，如 KCl 。

弱电解质溶液电导率随浓度变化不显著，因浓度增加使其电离度下降，粒子数目变化不大，如醋酸。



一些电解质电导率随浓度的变化

电解质的 Λ_m 与 c 的关系



在298K时一些电解质在水溶液中的
摩尔电导率与浓度的关系

摩尔电导率与浓度的关系(重要)

由于溶液中导电物质的量已给定，都为1mol，所以，当浓度降低时，粒子之间相互作用减弱，正、负离子迁移速率加快，溶液的摩尔电导率必定升高。

不同的电解质，摩尔电导率随浓度降低而升高的程度也大不相同。

强电解质的 Λ_m 与 c 的关系（记住）

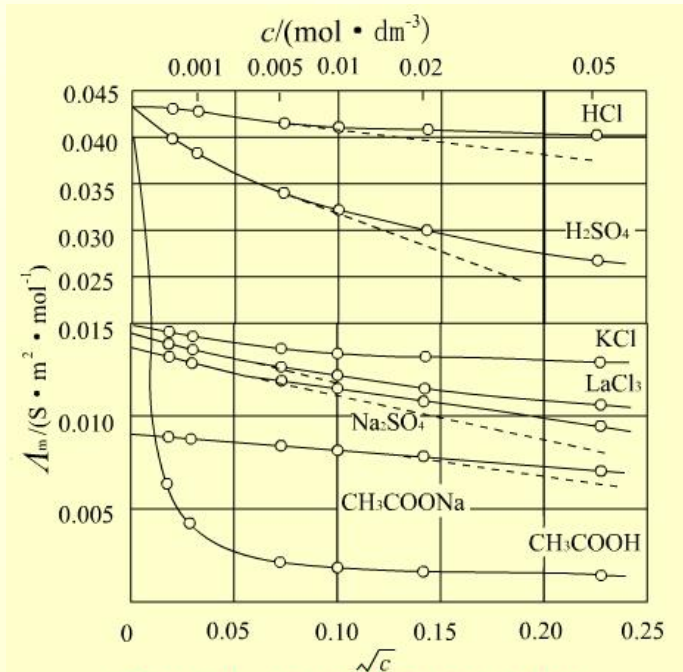
随着浓度下降, Λ_m 升高, 通常当浓度降至 $0.001\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 以下时, Λ_m 与 $\sqrt{c}$ 之间呈线性关系。德国科学家Kohlrausch总结的经验式为:

$$\Lambda_m = \Lambda_m^\infty (1 - \beta\sqrt{c})$$

β 是与电解质性质有关的常数

将直线外推至 $c \rightarrow 0$

得到无限稀释摩尔电导率 Λ_m^∞



在298K时一些电解质在水溶液中的
摩尔电导率与浓度的关系

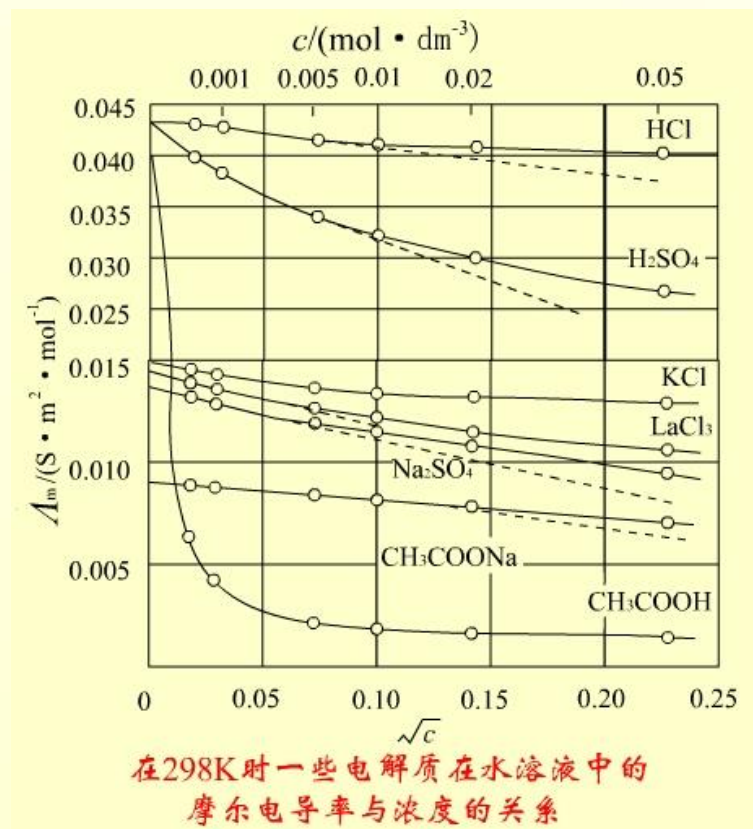
弱电解质的 Λ_m 与 c 的关系

随着浓度下降， Λ_m 也缓慢升高，但变化不大。

当溶液很稀时， Λ_m 与 c 不呈线性关系

等稀到一定程度， Λ_m 迅速升高

见 CH_3COOH 的 Λ_m 与 $\sqrt{c}$ 的关系曲线



弱电解质的 Λ_m^∞ 不能用外推法得到。

离子独立运动定律

实验数据： 25℃时一些强电解质的无限稀释摩尔电导率 Λ_m^∞

电解质	$\Lambda_m^\infty/\text{S.m}^2.\text{mol}^{-1}$	差/ 10^{-4}	电解质	$\Lambda_m^\infty/\text{S.m}^2.\text{mol}^{-1}$	差/ 10^{-4}
KCl	0.014896		HCl	0.042616	
LiCl	0.011503	34.83	HNO ₃	0.04213	4.9
KClO ₄	0.014004		KCl	0.014896	
LiClO ₄	0.010598	35.06	KNO ₃	0.014496	4.9
KNO ₃	0.01450		LiCl	0.014896	
LiNO ₃	0.01101	34.9	LiNO ₃	0.01101	4.9

从上表中数据可以看出，有相同负离子的锂盐和钾盐，其无限稀释摩尔电导率之差相同，而与共存的负离子无关；

同样，有相同正离子的盐酸盐和硝酸盐，其无限稀释摩尔电导率之差相同，而与共存的正离子无关。

离子独立移动定律和离子的摩尔电导率（重要）

德国科学家Kohlrausch 根据大量的实验数据，发现了一个规律：在无限稀释溶液中，每种离子独立移动，不受其它离子影响，电解质的无限稀释摩尔电导率可认为是两种离子无限稀释摩尔电导率之和

$$\Lambda_m^\infty = \Lambda_{m,+}^\infty + \Lambda_{m,-}^\infty \quad \Lambda_m^\infty = \nu_+ \Lambda_{m,+}^\infty + \nu_- \Lambda_{m,-}^\infty$$

这就称为Kohlrausch 离子独立移动定律。这样，弱电解质的 Λ_m^∞ 可以通过强电解质的 Λ_m^∞ 或从表值上查离子的 $\Lambda_{m,+}^\infty$ ， $\Lambda_{m,-}^\infty$ 求得。

离子独立移动定律和离子的摩尔电导率的应用

$$\begin{aligned}\Lambda_{\text{m}}^{\infty}(\text{HAc}) &= \Lambda_{\text{m}}^{\infty}(\text{H}^{+}) + \Lambda_{\text{m}}^{\infty}(\text{Ac}^{-}) \\&= \{\Lambda_{\text{m}}^{\infty}(\text{H}^{+}) + \Lambda_{\text{m}}^{\infty}(\text{Cl}^{-})\} + \{\Lambda_{\text{m}}^{\infty}(\text{Na}^{+}) + \Lambda_{\text{m}}^{\infty}(\text{Ac}^{-})\} \\&\quad - \{\Lambda_{\text{m}}^{\infty}(\text{Na}^{+}) + \Lambda_{\text{m}}^{\infty}(\text{Cl}^{-})\} \\&= \Lambda_{\text{m}}^{\infty}(\text{HCl}) + \Lambda_{\text{m}}^{\infty}(\text{NaAc}) - \Lambda_{\text{m}}^{\infty}(\text{NaCl})\end{aligned}$$

离子独立移动定律的近似应用

1. $\Lambda_m^\infty = \Lambda_{m,+}^\infty + \Lambda_{m,-}^\infty$

对于强电解质，在浓度不太大时近似有 $\Lambda_m = \Lambda_{m,+} + \Lambda_{m,-}$

2. 离子电迁移数可以看作某种离子的摩尔电导率占电解质的摩尔电导率的分数。

$$t_+ = \frac{\Lambda_{m,+}^\infty}{\Lambda_m^\infty} \approx \frac{\Lambda_{m,+}}{\Lambda_m} \quad t_- = \frac{\Lambda_{m,-}^\infty}{\Lambda_m^\infty} \approx \frac{\Lambda_{m,-}}{\Lambda_m}$$

3. 离子的摩尔电导率和电迁移速率间的关系

$$\Lambda_{m,+}^\infty = u_+^\infty F \quad \Lambda_{m,-}^\infty = u_-^\infty F$$

对强电解质近似有

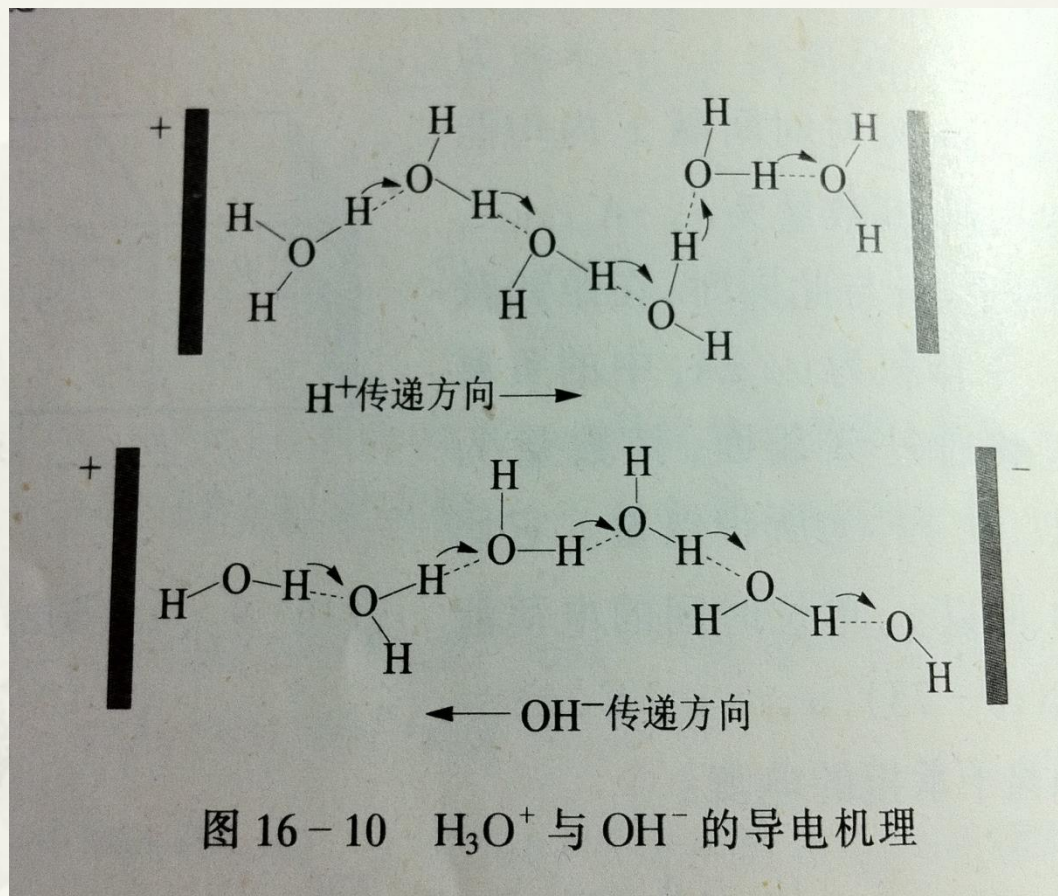
$$\Lambda_{m,+} = u_+ F \quad \Lambda_{m,-} = u_- F$$

5. $t_+ = \frac{\Lambda_{m,+}}{\Lambda_m} = \frac{u_+ F}{\Lambda_m}$

利用这些关系式，从实验可测量 t_+ , t_- , u_+ , u_- 求不可测量 Λ_+ , Λ_- 。

思考

* 相对于其他离子，
为何无限稀释溶液中， H^+ 和 OH^- 的电
迁移率都很大？



作业

P55-56 习题 2, 3, 10

