

Du Jiajie

电化学

1. 电迁移率和迁移数

电迁移率与迁移数

离子迁移数测定

Hittorf法

界面移动法

2. 电导

电导率与摩尔电导率

电导池常数

摩尔电导率与浓度关系

离子独立移动定律

电导测定应用

测定解离常数

测定难溶盐溶解度

3. 平均活度和活度因子

4. 强电解质溶液

离子强度

Debye-Hückel极限定律

5. 可逆电池

可逆电池

Nernst方程

由电动势求平衡常数

由电动势及其温度系数求取热力学量

电化学

1.电迁移率和迁移数

电迁移率与迁移数

离子在电场中的运动速率

$$r_+ = u_+ \frac{dE}{dl} \quad r_- = u_- \frac{dE}{dl}$$

其中 u_+, u_- 为离子的电迁移率。

迁移数为离子B所运载电流 I_B 与总电流 I 之比

$$t_B = \frac{I_B}{I}$$

满足

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

正离子（或负离子）迁移数满足

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

离子迁移数测定

Hittorf法

阳离子向阴极迁移，阴离子向阳极迁移，对于阳离子有

$$\text{阴极} : n_{\text{末}} = n_{\text{始}} + n_{\text{迁}} - n_{\text{电}} \quad (\text{阳离子})$$

$$\text{阳极} : n_{\text{末}} = n_{\text{始}} - n_{\text{迁}} + n_{\text{电}} \quad (\text{阳离子})$$

Hittorf法常见范式

- 离子迁出，电极反应浓度升高

$$n_{\text{后}} = n_{\text{前}} - n_{\text{迁}} + n_{\text{电}}$$

- 离子迁入，电极反应浓度下降

$$n_{\text{后}} = n_{\text{前}} + n_{\text{迁}} - n_{\text{电}}$$

- 离子迁出，电极无反应

$$n_{\text{后}} = n_{\text{前}} - n_{\text{迁}}$$

- 离子迁入，电极无反应

$$n_{\text{后}} = n_{\text{前}} + n_{\text{迁}}$$

- 不迁移，发生配位

$n_{\text{电}}$ 先由电量计质量变化计算得出电量，算出迁移电子的物质的量，要注意计算参与电解的离子物质的量 $n_{\text{电}}$ 要注意 **离子的价态**。

离子迁移数为

$$t = \frac{n_{\text{迁}}}{n_{\text{电}}}$$

界面移动法

界面移动距离 L ，离子所带电荷为 z ， L 为 Avogadro 常数，界面移动区间体积为 V ，则界面移动离子 B 迁移的电荷量为

$$q_{\text{B}} = z(cV)Le = zcVF$$

通过的总电量为 $q = It$ ，于是离子迁移数为

$$t_{\text{B}} = \frac{q_{\text{B}}}{q} = \frac{zcVF}{It}$$

2. 电导

电导率与摩尔电导率

$$\kappa = \frac{1}{\rho}$$

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

摩尔电导率是**1mol**电介质溶液置于**相距单位距离**的电导池的两个平行电极之间的电导，记作 Λ_m 。

$$\text{1mol电解质溶液体积: } V_m = \frac{1}{c}$$

$$\text{单位距离 } l = 1$$

$$\text{面积 } A = \frac{V_m}{l} = \frac{1}{c}$$

$$(*) \text{摩尔电导率 } \Lambda_m = \kappa \frac{A}{l} = \frac{\kappa}{c}$$

电导池常数

电阻满足

$$R = \rho \frac{l}{A}$$

记 $l/A = K_{\text{cell}}$ ，即电导池常数，于是

$$(*) R = \rho K_{\text{cell}}$$

$$(*) K_{\text{cell}} = \kappa R$$

摩尔电导率与浓度关系

Kohlrausch: **强电解质**、**稀溶液**， Λ_m 与 \sqrt{c} 成线性关系

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

强电解质的 Λ_m^∞ 可以通过外推法得到。（**弱电解质不行!**）

离子独立移动定律

Kohlrausch: 无限稀释时，离子独立移动不受其他离子影响，电解质的 Λ_m^∞ 可以认为是正负离子摩尔电导率之和

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

浓度不太大时，近似有 $\Lambda_m = \nu_+ \Lambda_{m,+} + \nu_- \Lambda_{m,-}$ 。

离子迁移数可以看作离子摩尔电导率占电解质摩尔电导率的分数，即

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

对于浓度为 c 电解质 M_xA_y 在匀强电场中的电迁移，有

$$\begin{aligned} r &= u \frac{dE}{dl} \\ I &= I_+ + I_- = n_+ q_+ A r_+ + n_- q_- A r_- \\ &= (cxN_A)(z_+e)Au_+ \frac{E}{l} + (cyN_A)(z_-e)Au_- \frac{E}{l} \\ &= cFA \frac{E}{l} (xz_+u_+ + yz_-u_-) \end{aligned}$$

电导率为

$$\kappa = G \frac{l}{A} = \frac{I}{E} \cdot \frac{l}{A} = cF(xz_+u_+ + yz_-u_-)$$

摩尔电导率

$$\Lambda_m = \frac{\kappa}{c} = xz_+u_+F + yz_-u_-F$$

又浓度不太大时 $\Lambda_m = x\Lambda_{m,+} + y\Lambda_{m,-}$ ，于是

$$\Lambda_m^+ = z_+u_+F \quad \Lambda_m^- = z_-u_-F$$

电导测定应用

测定解离常数

转化率满足

$$\frac{\Lambda_m}{\Lambda_m^\infty} = \alpha$$

对于AB型电解质，假设起始浓度为 c ，转化率为 α ，平衡常数为

$$K^\ominus = \frac{\left(\frac{c\alpha}{c^\ominus}\right)^2}{\frac{c(1-\alpha)}{c^\ominus}} = \frac{\alpha^2}{1-\alpha} \frac{c}{c^\ominus}$$

于是有

$$K^{\ominus} = \frac{\left(\frac{\Lambda_m}{\Lambda_m^{\infty}}\right)^2}{1 - \frac{\Lambda_m}{\Lambda_m^{\infty}}} \frac{c}{c^{\ominus}} = \frac{\Lambda_m^2}{\Lambda_m^{\infty}(\Lambda_m^{\infty} - \Lambda_m)} \frac{c}{c^{\ominus}}$$

也即Ostwald稀释定律

$$\frac{1}{\Lambda_m} = \frac{1}{\Lambda_m^{\infty}} + \frac{\Lambda_m}{K^{\ominus}(\Lambda_m^{\infty})^2} \frac{c}{c^{\ominus}}$$

$1/\Lambda_m$ 对 $c\Lambda_m$ 作图截距为 $1/\Lambda_m^{\infty}$ 。

测定难溶盐溶解度

难溶盐溶液的电导率满足（不可忽略水的电导）

$$\kappa(\text{难溶盐}) = \kappa(\text{溶液}) - \kappa(\text{H}_2\text{O})$$

难溶盐溶解度小，可认为 $\Lambda_m \approx \Lambda_m^{\infty}$ ，于是

$$c(\text{难溶盐}) = \frac{\kappa(\text{难溶盐})}{\Lambda_m^{\infty}(\text{难溶盐})}$$

3. 平均活度和活度因子

$$\begin{aligned}\mu_B &= \nu_+ \mu_+ + \nu_- \mu_- \\ &= \nu_+ (\mu_+^{\ominus} + RT \ln a_+) + \nu_- (\mu_-^{\ominus} + RT \ln a_-) \\ &= (\nu_+ \mu_+^{\ominus} + \nu_- \mu_-^{\ominus}) + RT \ln (a_+^{\nu_+} a_-^{\nu_-}) \\ &= \mu_B^{\ominus} + RT \ln (a_+^{\nu_+} a_-^{\nu_-})\end{aligned}$$

于是有

$$a_B = a_+^{\nu_+} a_-^{\nu_-}$$

令 $\nu = \nu_+ + \nu_-$ ，记

$$a_{\pm} = (a_+^{\nu_+} a_-^{\nu_-})^{\frac{1}{\nu}}$$

于是

$$(*)a_B = a_{\pm}^{\nu}$$

对于质量摩尔浓度为 m 的电解质溶液，有

$$a_+ = \gamma_+ m_+ = \gamma_+ \nu_+ \frac{m}{m^\ominus}$$
$$a_- = \gamma_- m_- = \gamma_- \nu_- \frac{m}{m^\ominus}$$

于是

$$a_{\pm} = (a_+^{\nu_+} a_-^{\nu_-})^{\frac{1}{\nu}} = ((\gamma_+ \nu_+ \frac{m}{m^\ominus})^{\nu_+} (\gamma_- \nu_- \frac{m}{m^\ominus})^{\nu_-})^{\frac{1}{\nu}} = (\gamma_+^{\nu_+} \gamma_-^{\nu_-})^{\frac{1}{\nu}} (\nu_+^{\nu_+} \nu_-^{\nu_-})^{\frac{1}{\nu}} \frac{m}{m^\ominus}$$

定义

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_+^{\nu_+} \gamma_-^{\nu_-})^{\frac{1}{\nu}}$$
$$(*) m_{\pm} = (\nu_+^{\nu_+} \nu_-^{\nu_-})^{\frac{1}{\nu}} m$$

于是有

$$(*) a_{\pm} = \gamma_{\pm} \frac{m_{\pm}}{m^\ominus}$$

4. 强电解质溶液

离子强度

$$I = \frac{1}{2} \sum_i m_i z_i^2$$

Debye-Hückel极限定律

稀溶液中离子的活度因子

$$\lg \gamma_i = -A z_i^2 \sqrt{I}$$

又 $\gamma_{\pm} = (\gamma_+^{\nu_+} \gamma_-^{\nu_-})^{\frac{1}{\nu}}$ ，于是

$$\lg \gamma_{\pm} = \frac{\nu_+ \lg \gamma_+ + \nu_- \lg \gamma_-}{\nu_+ + \nu_-} = -\frac{A \sqrt{I} (\nu_+ z_+^2 + \nu_- z_-^2)}{\nu_+ + \nu_-}$$

考虑电荷平衡 $z_+ \nu_+ = \nu_- |z_-| = |z_+ z_-|$ ，于是

$$(*) \lg \gamma_{\pm} = -\frac{A\sqrt{I}|z_+z_-|(\nu_+ + \nu_-)}{\nu_+ + \nu_-} = -A|z_+z_-|\sqrt{I}$$

Debye-Hückel极限定律适用条件：强电解质、稀溶液、离子视作点电荷

若考虑离子的直径，Debye-Hückel极限定律为

$$\lg \gamma_{\pm} = -\frac{A|z_+z_-|\sqrt{I}}{1 + aB\sqrt{I}} \approx -\frac{A|z_+z_-|\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}/m^{\ominus}}$$

a 为离子平均有效直径， A, B 为常数。

5.可逆电池

可逆电池

可逆电池满足的条件：1.电极上化学反应可向正反两个方向进行；2.可逆电池无论充电与放电，通过电流十分微小。

可逆电池的电动势

$$-\Delta_r G_m = -W_f = -zFE$$

对于不可逆电池， $-\Delta_r G_m > -W_f$ ，故不可逆电池的电动势一定小于可逆电池的电动势。

Nernst方程

因为

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^{\ominus} + RT \ln \prod_i a_i^{\nu_i}$$

又 $\Delta_r G_m = -zFE$, $\Delta_r G_m^{\ominus} = -zFE^{\ominus}$ ，于是得到Nernst方程

$$E = E^{\ominus} - \frac{RT}{zF} \ln \prod_i a_i^{\nu_i}$$

由电动势求平衡常数

参加反应的各物质处于标准状态，有

$$\Delta_{\text{r}}G_{\text{m}}^{\ominus} = -zE^{\ominus}F = -RT \ln K_{\text{a}}^{\ominus}$$

于是

$$E^{\ominus} = \frac{RT}{zF} \ln K_{\text{a}}^{\ominus}$$

由电动势及其温度系数求取热力学量

考虑

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S \quad \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p = -\Delta S$$

于是

$$\left(\frac{\partial(-zEF)}{\partial T}\right)_p = \Delta_{\text{r}}S_{\text{m}}$$

得到摩尔反应熵变

$$\Delta_{\text{r}}S_{\text{m}} = zF\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$$

等温可逆反应热效应为

$$Q_{\text{R}} = T\Delta_{\text{r}}S_{\text{m}} = zFT\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$$

于是摩尔反应焓变

$$\Delta_{\text{r}}H_{\text{m}} = \Delta_{\text{r}}G_{\text{m}} + T\Delta_{\text{r}}S_{\text{m}} = -zEF + zFT\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$$