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

$$r_+ = u_+ rac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}l} \quad r_- = u_- rac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}l}$$

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

$$t_{
m B}=rac{I_{
m B}}{I}$$

满足

$$\sum t_{
m B} = \sum t_+ + \sum t_- = 1$$

正离子(或负离子)迁移数满足

$$t_+ = rac{I_+}{I} = rac{r_+}{r_+ + r_-} = rac{u_+}{u_+ + u_-}$$

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

阴极:
$$n_{\pm} = n_{\text{始}} + n_{\pm} - n_{\pm}$$
 (阳离子)
阳极: $n_{\pm} = n_{\text{\theta}} - n_{\pm} + n_{\pm}$ (阳离子)

Hittorf法常见范式

• 离子迁出, 电极反应浓度升高

$$n_{\mathrm{fi}} = n_{\mathrm{fi}} - n_{\mathrm{ff}} + n_{\mathrm{fl}}$$

• 离子迁入, 电极反应浓度下降

$$n_{
m fi}=n_{
m fi}+n_{
m fi}-n_{
m fl}$$

• 离子迁出, 电极无反应

$$n_{
m fi} = n_{
m fi} - n_{
m fi}$$

• 离子迁入, 电极无反应

$$n_{\mathrm{ff}} = n_{\mathrm{ff}} + n_{\mathrm{ff}}$$

• 不迁移,发生配位

 $n_{\rm e}$ 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 $n_{\rm e}$ 要注意<mark>离子的价态</mark>。

离子迁移数为

$$t=rac{n_{ootnotesize{\pm}}}{n_{lat}}$$

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

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

通过的总电量为q = It,于是离子迁移数为

$$t_{
m B} = rac{q_{
m B}}{q} = rac{zcVF}{It}$$

2.电导

电导率与摩尔电导率

$$\kappa = rac{1}{
ho} \ G = \kappa rac{A}{l}$$

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 $\Lambda_{\rm m}$ 。

$$1$$
mol电解质溶液体积: $V_{\mathrm{m}} = \frac{1}{c}$ 单位距离 $l = 1$
面积 $A = \frac{V_{\mathrm{m}}}{l} = \frac{1}{c}$
 $(*)$ 摩尔电导率 $\Lambda_{\mathrm{m}} = \kappa \frac{A}{l} = \frac{\kappa}{c}$

电导池常数

电阻满足

$$R=
horac{l}{A}$$

记 $l/A = K_{cell}$, 即电导池常数, 于是

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

摩尔电导率与浓度关系

Kohlrausch: 强电解质、 稀溶液, $\Lambda_{\rm m}$ 与 \sqrt{c} 成线性关系

$$arLambda_{
m m} = arLambda_{
m m}^{\infty} (1 - eta \sqrt{c})$$

 $\overline{\mathbf{g}}$ 电解质的 $\Lambda_{\mathrm{m}}^{\infty}$ 可以通过外推法得到。(\mathbf{g} 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 $\Lambda_{\mathrm{m}}^{\infty}$ 可以认为是正负离子摩尔电导率之和

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

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

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

$$t_+ = rac{arLambda_{
m m,+}}{arLambda_{
m m}} \quad t_- = rac{arLambda_{
m m,-}}{arLambda_{
m m}}$$

对于浓度为c电解质MxAy在匀强电场中的电迁移,有

$$egin{aligned} r &= u rac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}l} \ I &= I_{+} + I_{-} = n_{+}q_{+}Ar_{+} + n_{-}q_{-}Ar_{-} \ &= (cxN_{\mathrm{A}})(z_{+}e)Au_{+}rac{E}{l} + (cyN_{\mathrm{A}})(z_{-}e)Au_{-}rac{E}{l} \ &= cFArac{E}{l}(xz_{+}u_{+} + yz_{-}u_{-}) \end{aligned}$$

电导率为

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

摩尔电导率

$$\Lambda_{
m m}=rac{\kappa}{c}=xz_+u_+F+yz_-u_-F$$

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

$$\Lambda_{
m m}^+=z_+u_+F$$
 $\Lambda_{
m m}^-=z_-u_-F$

电导测定应用

测定解离常数

转化率满足

$$rac{arLambda_{
m m}}{arLambda_{
m m}^{\infty}}=lpha$$

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

$$K^\ominus = rac{(rac{clpha}{c^\ominus})^2}{rac{c(1-lpha)}{c^\ominus}} = rac{lpha^2}{1-lpha}rac{c}{c^\ominus}$$

于是有

$$K^\ominus = rac{(rac{arLambda_{
m m}}{arLambda_{
m m}^\infty})^2}{1-rac{arLambda_{
m m}}{arLambda_{
m m}^\odot}}rac{c}{c^\ominus} = rac{arLambda_{
m m}^2}{arLambda_{
m m}^\infty(arLambda_{
m m}^\infty-arLambda_{
m m})}rac{c}{c^\ominus}$$

也即Ostwald稀释定律

$$rac{1}{arLambda_{
m m}} = rac{1}{arLambda_{
m m}^{\infty}} + rac{arLambda_{
m m}}{K^{\ominus} (arLambda_{
m m}^{\infty})^2} rac{c}{c^{\ominus}}$$

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

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)

$$\kappa$$
(难溶盐) = κ (溶液) - κ (H₂O)

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

$$c($$
难溶盐 $) = \frac{\kappa($ 难溶盐 $)}{\Lambda_{\rm m}^{\infty}($ 难溶盐 $)}$

3.平均活度和活度因子

$$egin{aligned} \mu_{
m B} &=
u_+ \mu_+ +
u_- \mu_- \ &=
u_+ (\mu_+^\ominus + RT \ln a_+) +
u_- (\mu_-^\ominus + RT \ln a_-) \ &= (
u_+ \mu_+^\ominus +
u_- \mu_-^\ominus) + RT \ln \left(a_+^{
u_+} a_-^{
u_-}
ight) \ &=
u_{
m B}^\ominus + RT \ln \left(a_+^{
u_+} a_-^{
u_-}
ight) \end{aligned}$$

于是有

$$a_{\mathrm{B}}=a_{+}^{
u_{+}}a_{-}^{
u_{-}}$$

令 $\nu = \nu_+ + \nu_-$,记

$$a_{\pm}=(a_{+}^{
u_{+}}a_{-}^{
u_{-}})^{rac{1}{
u}}$$

于是

$$(*)a_{
m B}=a_\pm^
u$$

对于质量摩尔浓度为m的电解质溶液、有

$$a_+=\gamma_+ m_+=\gamma_+
u_+ rac{m}{m^\ominus} \ a_-=\gamma_- m_-=\gamma_-
u_- rac{m}{m^\ominus}$$

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

$$egin{align} \gamma_{\pm} &= (\gamma_{+}^{
u_{+}} \gamma_{-}^{
u_{-}})^{rac{1}{
u}} \ (*) m_{\pm} &= (
u_{+}^{
u_{+}}
u_{-}^{
u_{-}})^{rac{1}{
u}} m
onumber \end{array}$$

于是有

$$(*)a_{\pm}=\gamma_{\pm}rac{m_{\pm}}{m_{\ominus}}$$

4.强电解质溶液

离子强度

$$I=rac{1}{2}\sum_{i}m_{i}z_{i}^{2}$$

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

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

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

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

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

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

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

$$-\Delta_{
m r}G_{
m m}=-W_{
m f}=-zFE$$

对于不可逆电池, $-\Delta_{\rm r}G_{\rm m}>-W_{\rm f}$,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

$$\Delta_{
m r} G_{
m m} = \Delta_{
m r} G_{
m m}^\ominus + RT \ln \prod_i a_i^{
u_i}$$

又 $\Delta_{
m r}G_{
m m}=-zFE, \Delta_{
m r}G_{
m m}^{\ominus}=-zFE^{\ominus},$ 于是得到Nernst方程

$$E=E^{\ominus}-rac{RT}{zF}{
m ln}\prod_i a_i^{
u_i}$$

由电动势求平衡常数

参加反应的各物质处于标准状态,有

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

于是

$$E^\ominus = rac{RT}{zF} {
m ln}\, K_{
m a}^\ominus$$

由电动势及其温度系数求取热力学量

考虑

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

于是

$$\left(rac{\partial (-zEF)}{\partial T}
ight)_p = \Delta_{
m r} S_{
m m}$$

得到摩尔反应熵变

$$\Delta_{
m r} S_{
m m} = z F igg(rac{\partial E}{\partial T}igg)_p$$

等温可逆反应热效应为

$$Q_{
m R} = T \Delta_{
m r} S_{
m m} = z F T igg(rac{\partial E}{\partial T}igg)_{p}$$

于是摩尔反应焓变

$$\Delta_{
m r} H_{
m m} = \Delta_{
m r} G_{
m m} + T \Delta_{
m r} S_{
m m} = -z E F + z F T igg(rac{\partial E}{\partial T}igg)_p$$