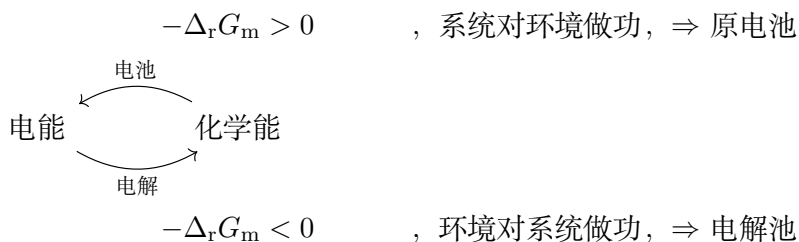


§7 电化学

肖遥 (2021 1414 90279)

2024 年 3 月 10 日

零、电化学



设最大电功 $-\Delta_r G_m$, 于是有 $-W' \leq -\Delta_r G_m$.

在 T, p , 可逆条件下, 有

$$-W'_r = -\Delta_r G_m = nFE$$

联系热力学和电化学的
桥梁公式

其中 n 为电池反应中电子的物质的量, E 为可逆电池的电动势, F 为法拉第常数.

$$\Delta_r H_m = \overset{\text{恒压热}}{\Delta_r H_m} = \overset{\text{可逆电功}}{\Delta_r G_m} + \overset{\text{可逆热}}{T\Delta_r S_m}$$

一、电解质溶液的导电规律

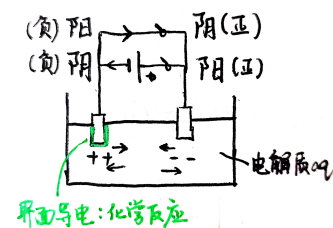
1.1 导电机理与 Faraday 定律

导体 $\begin{cases} \text{电子导体: } T \uparrow, \text{ 导电能力 } \downarrow \\ \text{离子导体: } T \uparrow, \text{ 导电能力 } \uparrow \end{cases}$

与金属离子导带和 π
共轭有关

阴阳极/正负极的判断 不管是原电池还是电解池, 都是

电极反应	{	阳极: 氧化	电池反应	{	正极: 电势高
		阴极: 还原			负极: 电势低



Faraday 定律

1. 在电极上发生电极反应的物质的量与通过溶液的电量成正比；
2. 对于串联电解池，每一个电解池的每一个电极上发生电极反应的物质的量相等。

对于电极反应 $[\text{ox}] + ze^- \longrightarrow [\text{re}]$ ，根据 Faraday 定律，通过电极的电量与发生电极反应的物质的量的关系可描述为

$$Q = zLe\xi$$

定义 Faraday 常数

$$F \stackrel{\text{def}}{=} Le = 96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1} \approx 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$$

于是有

$$Q = zF\xi$$

其中 ξ 为化学反应进度。

这里的 L 即 Avogadro 常数 N_A

在数值上等于 1 mol 元电荷 ($1.6022 \times 10^{-19} \text{ C}$) 的电量

对于任意 T, p 均成立，故可根据此原理制成电量计。

1.2 电解质溶液的导电性质**1. 电导 electric conductance**

描述导体的导电能力的物理量，等于电阻的倒数。单位是西门子 $[\text{S}]$ 或 $[\Omega^{-1}]$ 。

$$G = R^{-1} = \frac{I}{U}$$

2. 电导率 electrolytic conductivity

电阻率 $\rho = R \frac{A_S}{l}$ 的倒数，相当于单位长度、单位截面积导体的电导。 $[\text{S} \cdot \text{m}^{-1}]$

$$\kappa = \rho^{-1} = G \frac{l}{A_S}$$

3. 摩尔电导率 molar conductivity

在相距为单位距离的两个平行电导电极之间，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 $\Lambda_m [\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}]$

$$\Lambda_m = \frac{\kappa}{c} = \kappa V_m$$

其中 V_m 是含有 1 mol 电解质的溶液的体积。

基本单位的选取： $\Lambda_m(\text{NaCl}) = 2\Lambda_m(\frac{1}{2}\text{NaCl})$

4. 电解池常数