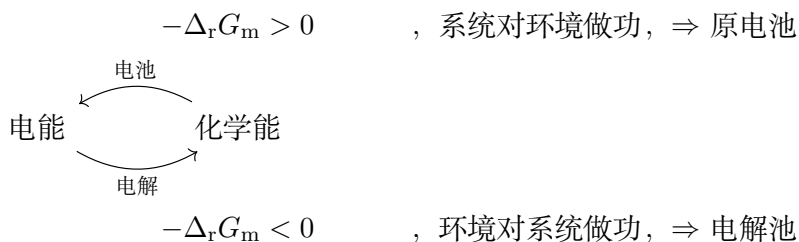


## §7 电化学

肖遥 (2021 1414 90279)

2024 年 3 月 19 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

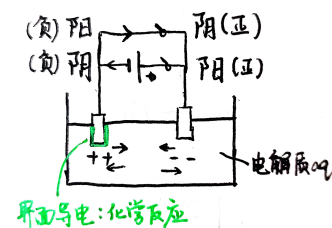
#### 1.1 导电机理与 Faraday 定律

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  $\pi$   
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  $\begin{cases} \text{阳极: 氧化} \\ \text{阴极: 还原} \end{cases}$       电池反应  $\begin{cases} \text{正极: 电势高} \\ \text{负极: 电势低} \end{cases}$



## 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  $[\text{ox}] + z\text{e}^- \longrightarrow [\text{re}]$ ，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

$$Q = zLe\xi$$

这里的  $L$  即 Avogadro 常数  $N_A$

定义 Faraday 常数

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

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

于是有

$$Q = zF\xi$$

对于任意  $T, p$  均成立，故可根据此原理制成电量计。

其中  $\xi$  为化学反应进度。

## 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。  $[\text{S} \cdot \text{m}^{-1}]$

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

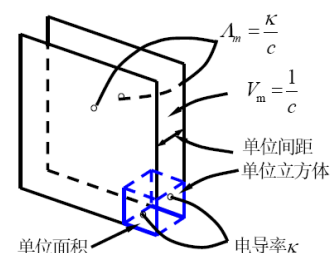
## 3. 摩尔电导率 (molar conductivity)

在相距为单位距离的两个平行电导电极之间，放置含有  $1 \text{ mol}$  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  $1 \text{ mol}$  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

测定电导常用 Wheatstone 电桥，如右图所示。

$AB$  为均匀的滑线电阻， $R_1$  为可变电阻，并联一个可变电容以  $F$  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， $I$  是频率 1000 Hz 左右的高频交流电源， $G$  为耳机或阴极示波器， $R_x$  电阻待测。

电桥平衡时，有  $\frac{R_1}{R_x} = \frac{R_3}{R_4}$ ，于是电导和电导率分别为

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

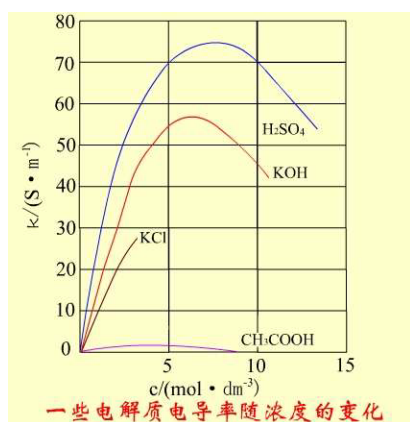
$$\kappa = G \cdot \frac{l}{A_S} = \frac{1}{R} \cdot \frac{l}{A_S}$$

由于  $l, A_S$  分别测量误差很大，于是定义电解池常数

$$K_{\text{cell}} = \frac{l}{A_S}$$

## \* 电导率、摩尔电导率与浓度的关系

## ① 电导率与浓度的关系

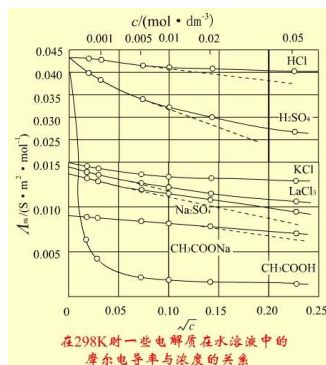


**强电解质** 先随浓度增大，但之后受解离度限制，所以下降。

**中性盐** 由于受饱和溶解度的限制，浓度不会太高。

**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。

## ② 摩尔电导率与浓度的关系



由于溶液中导电物质的量已给定，都为 1 mol，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

**强电解质** 通常当浓度降至  $0.001 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

以下时， $\Lambda_m$  与  $\sqrt{c}$  之间呈线性关系。可根据 Kohlrausch 经验公式

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

利用外推法得到  $c \rightarrow 0$  的无限稀释摩尔电导率  $\Lambda_m^\infty$ 。

**弱电解质** 溶液很稀时， $\Lambda_m$  迅速升高。只能利用离子独立运动定律

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

间接求得。

$\beta$  是与电解质性质有关的常数

## \* 电导测定的应用

$$\kappa = \sum_B \kappa_B = \begin{cases} \text{强电解质: } \kappa_{\text{aq}} \\ \text{弱电解质: } \kappa_{\text{aq}} - \kappa_{\text{H}_2\text{O}} \end{cases}$$

(1) 计算弱电解质的离解度和离解平衡常数:  $\alpha = \frac{\Lambda_{\text{m}}}{\Lambda_{\text{m}}^{\infty}}$

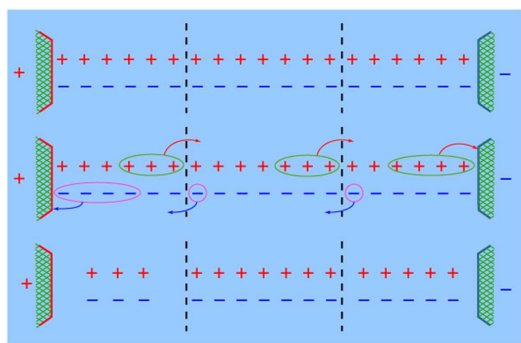
(2) 计算难溶盐的溶解度:  $\Lambda_{\text{m}}^{\infty} \approx \Lambda_{\text{m}} = \frac{\kappa}{c_{\text{饱和}}}$

(由于难溶盐的电导率较小, 此时不能忽略水的电导率, 故  $\kappa = \kappa_{\text{aq}} - \kappa_{\text{H}_2\text{O}}$ )

## 1.3 离子迁移数

总电量  $Q = Q_+ + Q_-$ , 然而离子的运动速度  $v_+ \neq v_-$ , 所以  $Q_+ \neq Q_-$ , 故而通电一段时间后, 两极附近溶液浓度不同.

以 1-1 型电解质为例:



## 1. 离子迁移数

某离子传输的电流 (量) 占总电流 (量) 的分数.

$$t_+ = \frac{I_+}{I_+ + I_-} = \frac{Q_+}{Q_+ + Q_-} \quad t_- = \frac{I_-}{I_+ + I_-} = \frac{Q_-}{Q_+ + Q_-}$$

显然有  $t_+ + t_- = 1$ .

特别地, 对于 1-1 型电解, 当溶液为电中性, 且只有一种阳离子和一种阴离子时, 有

$$t_+ = \frac{I_+}{I_+ + I_-} = \frac{v_+}{v_+ + v_-} \quad \text{同理, } t_- = \frac{v_-}{v_+ + v_-}$$

离子迁移数可看作离子的摩尔电导率占电解质摩尔电导率的分数

$$t_+^{\infty} = \frac{v_+ \Lambda_{\text{m},+}^{\infty}}{\Lambda_{\text{m}}^{\infty}} \xrightarrow{\text{稀溶液}} t_+ = \frac{v_+ \Lambda_{\text{m},+}}{\Lambda_{\text{m}}}$$

## 2. 离子的电迁移率

当其它因素一定时, 离子的运动速率与电位梯度成正比, 即

$$v_+ = U_+ \frac{dE}{dl} \quad v_- = U_- \frac{dE}{dl}$$

其中,  $U_+$  和  $U_-$  称为电迁移率, 又称为离子的淌度. 表示单位电位梯度时 ( $1 \text{ V} \cdot \text{m}^{-1}$ ) 离子的运动速度 [ $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$ ].

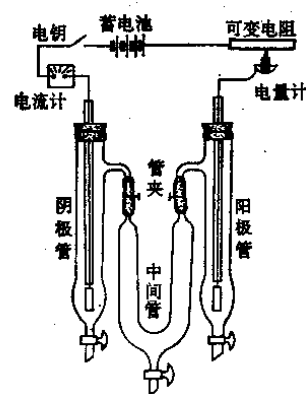
## 3. 离子迁移数的测定: Hittorf 法

界面移动法不做要求

$$n_{\text{后}} = n_{\text{前}} \pm n_{\text{电解}} \pm n_{\text{迁移}}$$

例如对于阳离子, 如果阳极惰性, 那么  $n_{\text{后}} = n_{\text{前}} - n_{\text{迁}}$  即  $n_{\text{迁}} = n_{\text{前}} - n_{\text{后}}$ ; 而  
如果阳极溶解, 那么  $n_{\text{后}} = n_{\text{前}} + n_{\text{电}} - n_{\text{迁}}$  即  $n_{\text{迁}} = n_{\text{前}} + n_{\text{电}} - n_{\text{后}}$ .

注意: 希托夫法测定离子迁移时, 溶剂不迁移.



## 1.4 平均离子活度

### 1. 平均离子活度

设有电解质  $\text{C}_{\nu_+} \text{A}_{\nu_-}$  全部解离:  $\text{C}_{\nu_+} \text{A}_{\nu_-} = \nu_+ \text{C} + \nu_- \text{A}$ , 则整体的化学势为

$$\mu = \nu_+ \mu_+ + \nu_- \mu_-$$

其中  $\begin{cases} \mu = \mu^\ominus + RT \ln a \\ \mu_+ = \mu_+^\ominus + RT \ln a_+ \\ \mu_- = \mu_-^\ominus + RT \ln a_- \end{cases}$ , 代入化简得  $a = a_+^{\nu_+} a_-^{\nu_-}$ , 但是由于  $a_+, a_-$  无法直接测定, 所以定义平均活度

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

其中  $\nu = \nu_+ + \nu_-$ .

### 2. 平均离子活度系数

把离子活度系数  $\begin{cases} a_+ = \gamma_+ \frac{b_+}{b^\ominus} \\ a_- = \gamma_- \frac{b_-}{b^\ominus} \end{cases}$  代入化学势, 可得  $\mu = \mu^\ominus + RT \ln (\gamma_+^{\nu_+} \gamma_-^{\nu_-} (b_+/b^\ominus)^{\nu_+} (b_-/b^\ominus)^{\nu_-})$ ,

定义平均离子活度系数

$$\begin{cases} \gamma_{\pm} = (\gamma_+^{\nu_+} \gamma_-^{\nu_-})^{1/\nu} \\ b_{\pm} = (b_+^{\nu_+} b_-^{\nu_-})^{1/\nu} \end{cases}$$

可得

$$a_{\pm} = \gamma_{\pm} \frac{b_{\pm}}{b^\ominus}$$

$\gamma_{\pm}$  可查表

## 1.5 离子强度

### 1. 离子强度

事实表明：

- 1)  $c \rightarrow 0$ ,  $\gamma_{\pm} \rightarrow 0$ ;
- 2) 在稀溶液范围内，相同价态电解质  $\gamma_{\pm}$  相近，不同价态电解质高价型  $\gamma_{\pm}$  更大。

于是路易斯总结出

$$\lg \gamma_{\pm} \propto -\sqrt{I}$$

其中离子强度

$$I = \frac{1}{2} \sum_B b_B z_B^2$$

### 2. Debye-Hückel 公式

1923 年，Debye-Hückel 提出强电解质理论，基于以下假设

1. 强电解质在溶液中全部解离；
2. 离子间的相互作用主要是库仑力；
3. 每一个离子都处在异号电荷所形成的离子氛的包围中。

得出单个离子的活度系数公式

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

平均离子活度系数

$$\lg \gamma_{\pm} = -Az_{+}|z_{-}|\sqrt{I}$$

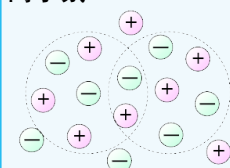
## 二、电化学系统

### 2.1 电化学系统

在两相或数相间存在电势差的系统称为电化学系统，电解池和原电池都是电化学系统。

电化学系统的特点是：自发电荷分离形成电势差、超薄双电层、超强电场强度的特殊多相系统。

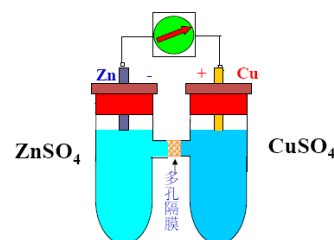
#### 离子氛



- 1) 正离子周围，负离子出现机会多，反之亦然，但溶液整体为电中性；
- 2) 每个离子既是中心离子，又是离子氛中一员；
- 3) 从统计平均看，离子氛是球形对称的；
- 4) 离子氛不固定，是瞬息万变的。

单个离子推出平均离子有条件

在 298.15 K 水溶液中，  
 $A = 0.509 (\text{mol}^{-1} \cdot \text{kg})^{0.5}$



## 2.2 可逆电池

### 2.3 可逆电池热力学

### 2.4 电池电动势的测定

### 2.5 韦斯顿标准电池

### 2.6 电池电动势产生的机理