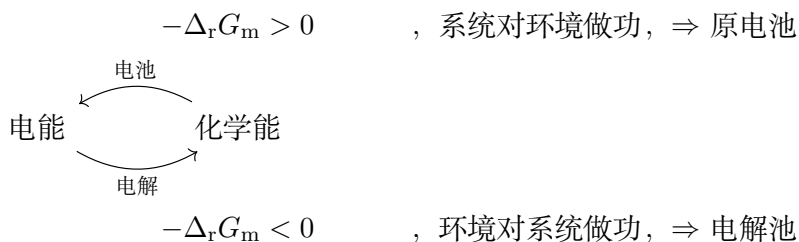


§7 电化学

肖遥 (2021 1414 90279)

2024 年 3 月 12 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.

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

一、电解质溶液的导电规律

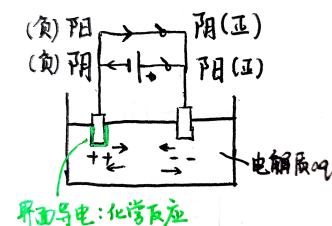
1.1 导电机理与 Faraday 定律

导体 $\left\{ \begin{array}{l} \text{电子导体: } T \uparrow, \text{ 导电能力 } \downarrow \\ \text{离子导体: } T \uparrow, \text{ 导电能力 } \uparrow \end{array} \right.$

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 $\left\{ \begin{array}{l} \text{阳极: 氧化} \\ \text{阴极: 还原} \end{array} \right.$ 电池反应 $\left\{ \begin{array}{l} \text{正极: 电势高} \\ \text{负极: 电势低} \end{array} \right.$



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

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

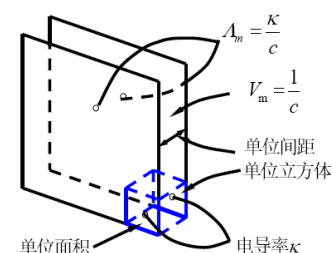
3. 摩尔电导率 (molar conductivity)

在相距为单位距离的两个平行电导电极之间，放置含有 1 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

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

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

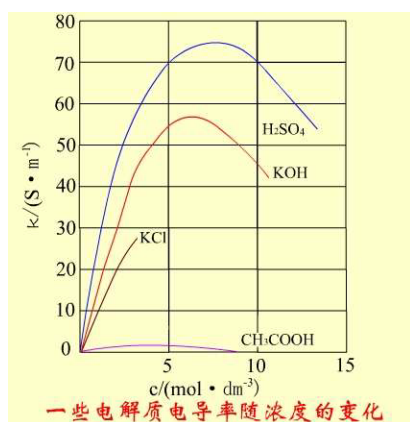
$$\kappa = G \cdot \frac{l}{A_S} = \frac{1}{R} \cdot \frac{l}{A_S}$$

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

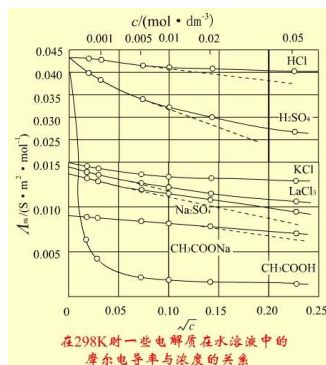


强电解质 先随浓度增大，但之后受解离度限制，所以下降。

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， Λ_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 Λ_m^∞ 。

弱电解质 溶液很稀时， Λ_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。

β 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: $\alpha = \frac{\Lambda_{\text{m}}}{\Lambda_{\text{m}}^{\infty}}$

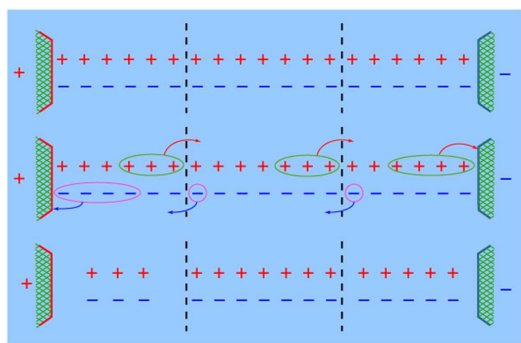
(2) 计算难溶盐的溶解度: $\Lambda_{\text{m}}^{\infty} \approx \Lambda_{\text{m}} = \frac{\kappa}{c_{\text{饱和}}}$

(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 [$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$].

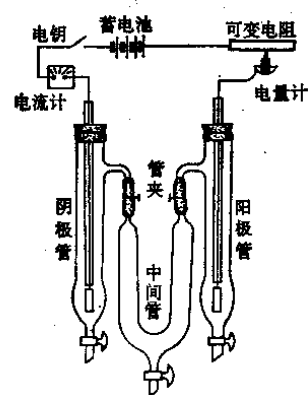
3. 离子迁移数的测定: Hittorf 法

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

2. 平均离子活度系数