

# 电化学

## Electrochemistry



Faraday



Nernst



Onsager



Stern



请列举生产和生活中的电化学现象：

什么叫做电化学？

### 一、电化学的定义 P1

电化学主要是研究电能和化学能之间的相互转化及转化过程中有关规律的科学。

### 二、电化学发展的概况

1600年，吉尔白特发现用毛皮擦过的琥珀对轻微物体有吸引行为；

1799年，伏打从银片/锌片交替的叠堆中成功产生可见火花，提供用直流电进行广泛研究的可能性；

1807年，戴维用电解成功从钠、钾的氢氧化物中分离出了钠和钾；

1833年，法拉第根据多次实验结果归纳出了著名的法拉第定律（电化学的理论基础）。

1870年以后，发明了发电机，电解应用于工业中；

1893年，能斯特（Nernst）提出Nernst方程；

1923年，德拜（Debye）与休克尔提出强电解质溶液的离子互吸理论，推动了电化学理论的发展；

1905年，塔菲尔（Tafel）提出Tafel公式，描述电流密度与超电势之间关系；

20世纪40年代，弗鲁姆金以电极反应速率及其影响因素为主要研究对象，形成了电极反应动力学；

量子电化学：利用固体物理的理论和量子力学的方法研究电极和溶液界面上所进行反应的机理。

### 三、电化学的用途

1. 电解：精炼和冶炼有色金属和稀有金属；电解法制备化工原料；电镀法保护和美化金属；还有氧化着色等

2. 化学电源：汽车、宇宙飞船、照明、通讯、生化和医学等方面都要用不同类型的化学电源

3. 电分析：分为电导、电位、电解、库仑分析法及伏安法和极谱分析法

4. 生物电化学：心电图、脑电图、微电极

### 四、电化学研究的主要内容

- ❖ 电解质溶液理论（如离子互吸、离子水合、离子缔合、电导理论、电离平衡等） chap08
- ❖ 电化学平衡（如可逆电池、电极电势、电动势以及可逆电动势与热力学函数之间的关系等） chap09
- ❖ 电极过程动力学（从动力学角度阐明电极上所发生反应细节） 研究生课程
- ❖ 实用电化学（电化学原理在各有关领域中的应用，如半导体电化学，燃料电池等） chap10

## 第八章 电解质溶液

Edited by SudaSunRu

- 8.1 电化学中的基本概念和电解定律P2
- 8.2 离子的电迁移率和迁移数P7
- 8.3 电解质溶液的电导 P16
- 8.4 电解质的平均活度和平均活度因子P30
- 8.5 强电解质溶液理论简介P35

7

## 8.1 电化学中的基本概念和电解定律 P2

Edited by SudaSunRu

### 一、原电池和电解池

#### 1、两类导体

第一类导体（电子导体，如金属、石墨等）

第二类导体（离子导体，如电解质溶液,熔融电解质等）

分类	材质	导电粒子	通电后的变化	电阻随温度的变化
电子导体	金属、石墨	电子		
离子导体	电解质溶液 熔融电解质	离子		

### 2、电池 —— 原电池和电解池

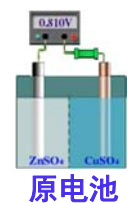
Edited by SudaSunRu



### 3、电极

按电势高低	正极：电势高的极， <u>      </u> 从正极流向负极 负极：电势低的极， <u>      </u> 从负极流向正极
按反应类型	阴极(Cathode)：发生还原作用的极 阳极(Anode)：发生氧化作用的极

9

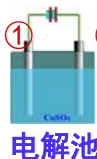


**Zn电极：**  $\text{Zn(s)} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$

发生氧化作用是**阳极**；电势低是**负极**。

**Cu电极：**  $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu(s)}$

发生还原作用是**阴极**；电势高是**正极**。



**电极①：**  $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu(s)}$

与外电源负极相接是**负极**；发生还原反应是**阴极**

**电极②：**  $\text{Cu(s)} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$

与外电源正极相接是**正极**；发生氧化反应是**阳极**

10

电极的对应关系：

Edited by SudaSunRu

	原电池	电解池
正极		
负极		

11

## 二、法拉第定律(Faraday's Law) P4

Edited by SudaSunRu

### 1、内容

通电于电解质溶液之后

(1)  $n \propto Q$

(2) 若干个电解池串联，则在各个电解池的电极上发生化学变化的物质的量相等

### 2、数学表达式

$Q = z F \xi$  式中  $\xi$  为化学反应进度

12

## 2、数学表达式

$Q = z F \xi$  式中  $\xi$  为化学反应进度

(1) \_\_\_\_\_

$Q$  ---电量(C)

$F = Le = 96500 \text{C} \cdot \text{mol}^{-1}$  法拉第常数

$z$  ---电子的计量系数



(2)  $m = nM = \frac{Q}{zF} M$

注意:  $z$  与  $M$  的取值对应关系!

13

荷电粒子基本单元的选取:

例题P5

根据法拉第定律, 通电于若干串联电解池中, 每个电极上析出物质的物质的量相同, 这时, 所选取的基本粒子的荷电绝对值必须相同。例如:

	阴极	阳极
荷一价电	$\frac{1}{2} \text{H}_2, \frac{1}{2} \text{Cu}, \frac{1}{3} \text{Au}$	$\frac{1}{4} \text{O}_2, \frac{1}{2} \text{Cl}_2$
荷二价电	$\text{H}_2, \text{Cu}, \frac{2}{3} \text{Au}$	$\frac{1}{2} \text{O}_2, \text{Cl}_2$
荷三价电	$\frac{3}{2} \text{H}_2, \text{Au}$	$\frac{3}{4} \text{O}_2, \frac{3}{2} \text{Cl}_2$

14

## 3、法拉第定律的意义 P6

(1) 法拉第定律是电化学上最早的定量的基本定律, 揭示了通入的电量与析出物质之间的定量关系。

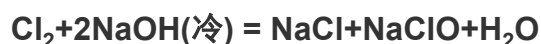
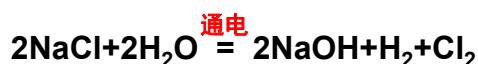
(2) 该定律在任何温度、任何压力下均可使用。

## 4、电流效率(副反应或次级反应)

$$\text{电流效率} = \frac{Q_{\text{理论}}}{Q_{\text{实际}}} \times 100\% = \frac{m_{\text{产}}(\text{实际})}{m_{\text{产}}(\text{理论})} \times 100\%$$

15

例如: 氯碱工业

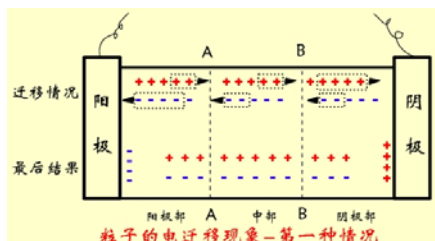


16

## 8.2 离子的电迁移率和迁移数 P7

一、离子的电迁移现象 共承担4mol电子的导电任务

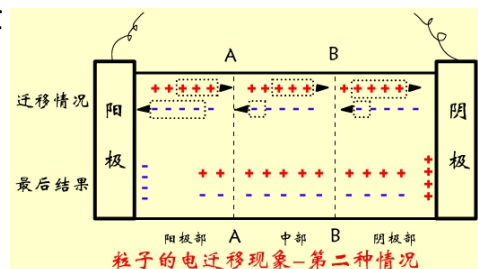
1. 设  $r_+ = r_-$ , 则导电任务各分担 2mol



通电结束, 阴、阳两极部溶液浓度相同, 但比原溶液各少了2mol, 而中部溶液浓度不变。

17

2. 设  $r_+ = 3r_-$ , 则正离子导3mol电量, 负离子导1mol电量



通电结束, 阳极部正、负离子各少了3mol, 阴极部只各少了1mol, 而中部溶液浓度仍保持不变。

18

## 离子电迁移的规律P8:

1. 向阴、阳两极迁移的正、负离子电量的总和恰好等于通入溶液的总电量。

即:  $Q = Q_+ + Q_-$

2. 阳极部电解质物质的量的减少  $= \frac{Q_+}{Q} = \frac{r_+}{r_-}$   
阴极部电解质物质的量的减少

如果正、负离子荷电量不等, 如果电极本身也发生反应, 情况就要复杂一些。

## 二、离子的电迁移率和迁移数P9

### 1. 电迁移率

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

式中  $u_+$  和  $u_-$  分别称为正、负离子的电迁移率, 又称为 离子迁移率 (ionic mobility), 单位是  $m^2 \cdot s^{-1} \cdot V^{-1}$ 。

$u$  的数值与离子本性、电位梯度、溶剂性质、温度、浓度等因素有关, 可以用界面移动法测量。

表 8.1(P9)列出了298.15K无限稀释时几种离子的电迁移率



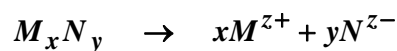
为什么  $H^+$  和  $OH^-$  的电迁移率比较大?

## 2. 迁移数 (transference number) P9

$$t_B^{def} = \frac{I_B}{I_{总}}$$

证明???

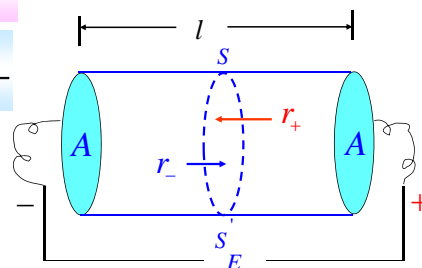
$$t_+ = \frac{I_+}{I_{总}} = \frac{Q_+}{Q_{总}} = \frac{r_+}{r_+ + r_-} = \frac{u_+}{u_+ + u_-}$$



$$c(1-\alpha) \quad cx\alpha \quad cy\alpha$$

$$c_+ \left( \frac{1}{z_+} M^{z+} \right) = cx\alpha z_+$$

$$c_- \left( \frac{1}{z_-} N^{z-} \right) = cy\alpha z_-$$



## 1秒钟内正负离子所迁移的电流(量)为:

$$I_+ = \frac{Q_+}{t} = \frac{n_+ F}{t} = \frac{c_+ V F}{t} = (cx\alpha z_+) (Ar_+) F$$

$$I_- = \frac{Q_-}{t} = \frac{n_- F}{t} = \frac{c_- V F}{t} = (cy\alpha z_-) (Ar_-) F$$

电中性条件:  $x z_+ = y z_-$

∴ 单位时间内通过任一截面的总电流(量)为:

$$I_{sum} = I_+ + I_- = (cx\alpha z_+ Ar_+ + cy\alpha z_- Ar_-) F$$

$$I_{sum} = I_+ + I_- = (cx\alpha z_+ Ar_+ + cy\alpha z_- Ar_-) F$$

则正负离子的迁移数分别为:

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

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

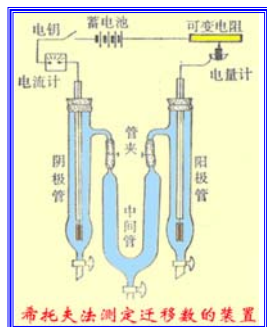
$$t_+ + t_- = 1 \quad \sum t_+ + \sum t_- = 1$$

Caution:  $t$  的计算结果一般用 表示!

### 三、离子迁移数的测定\* P11

#### 1. Hittorf (希托夫) 法

为何同时串联电流计和电量计???



$$t_+ = \frac{n_{\text{迁}}}{n_{\text{电}}}$$

若分析阳极液计算 $t_+$ :

阳极溶解  $n_{\text{迁}} = n_{\text{始}} + n_{\text{电}} - n_{\text{终}}$

阳极不溶解  $n_{\text{迁}} = n_{\text{始}} - n_{\text{终}}$

若分析阴极液计算 $t_+$ :

$$n_{\text{迁}} = n_{\text{终}} + n_{\text{电}} - n_{\text{始}}$$

25

Edited by SudaSunRu



在希托夫法测定迁移数的实验中, 用Ag电极电解AgNO<sub>3</sub>溶液, 测出在阳极部AgNO<sub>3</sub>的浓度增加了x mol, 而串联在电路中的Ag库仑计上有y mol的Ag析出, 则Ag<sup>+</sup>离子的迁移数为 ( )

- (A) x/y (B) y/x  
(C) (x-y)/x (D) (y-x)/y

26

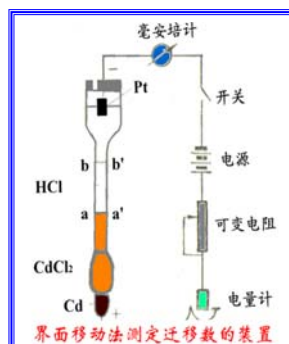
#### Notes:

Hittorf 法的原理简单, 但在实验过程中很难避免由于对流、扩散、振动等引起溶液相混, 所以不易获得准确结果。另外, 在计算时没有考虑水分子随离子的迁移, 这样得到的迁移数常称为**表观迁移数**  $t_{\text{表观}}$  (apparent transference number 或称 Hittorf 迁移数)。

27

#### 2. 界面移动法P13

设毛细管半径为r, 截面积  $A = \pi r^2$



aa'与bb'之间距离为l, 则溶液体积  $V = l \cdot A$ 。

则H<sup>+</sup>迁移的数量为cVL,

H<sup>+</sup>迁移的电量为

$$cVLz_+e = z_+cVF$$

H<sup>+</sup>的迁移数为:

$$t_{H^+} = \frac{Q_{\text{迁}}(H^+)}{Q_{\text{总}}} = \frac{z_+cVF}{Q_{\text{总}}} = \frac{z_+c l A F}{It}$$

28

#### Notes:

CdCl<sub>2</sub>溶液的作用是作为指示溶液。要使界面清晰, 两种离子的迁移速率应尽可能地相近。

此法是直接测定溶液中离子的移动速率(或淌度), 能获得较为精确的结果。教材上的常见离子的迁移数就是通过界移法测定的。

29

Edited by SudaSunRu

#### 3. 电动势法 (chap09可逆电池电动势及其应用中介绍)

$$E_j = (t_+ - t_-) \frac{RT}{F} \ln \frac{m}{m'} = (2t_+ - 1) \frac{RT}{F} \ln \frac{m}{m'} \quad (1-1\text{价电解质})$$



30

表8.2(P14)列出了在 298.15K 时一些正离子的  $t_+$

影响迁移数的因素:

浓度: 溶液  $c$  增加, 离子间相互引力增强, 致使离子的  $r$  减小, 从而  $t_B$  减小

同一电解质溶液中, 价数大的离子  $t_B$  减小明显

温度:  $T$  增加,  $\eta$  减小, 致使离子的  $r$  加快, 从而  $t_B$  增大

同一电解质溶液中, 价数大的离子  $t_B$  增大明显

## 8.3 电解质溶液的电导 P14

欧姆定律

### 一、电导、电导率、摩尔电导率

#### 1. 电导 (electric conductance)

单位: \_\_\_\_\_ 或  $\Omega^{-1}$

#### 2. 电导率 (kapa)

单位: \_\_\_\_\_ 或  $\Omega^{-1} \cdot m^{-1}$

$\kappa$  与电解质种类、溶液浓度及温度等有关

### 3. 摩尔电导率 (P15图8.8)

单位: \_\_\_\_\_  $V_m$ :  $m^3 \cdot mol^{-1}$

Caution!

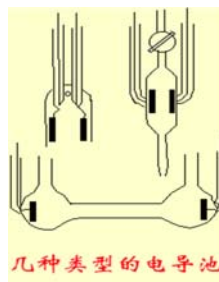
摩尔电导率  $\Lambda_m$  必须对应于溶液中含有 1mol 电解质, 但对电解质基本质点的选取决定于研究需要。

$$\Lambda_m(CuSO_4) = 2\Lambda_m\left(\frac{1}{2}CuSO_4\right)$$

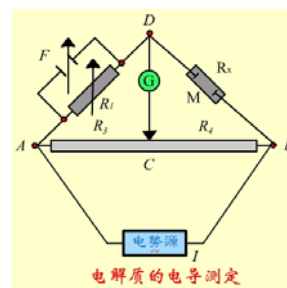
为了防止混淆, 必要时在  $\Lambda_m$  后面要注明所取的基本质点。

### 二、电导的测定 P17

#### 1、几种类型的电导池 2、电导测定的装置



几种类型的电导池



电解质的电导测定

### 2、电导测定的装置

特点:

(1) 直流电源  $\rightarrow$  频率约为

1000Hz (中波)的 \_\_\_\_\_

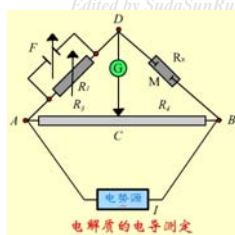
目的: \_\_\_\_\_, 使

测量结果失真

(2) 直流检流计  $\rightarrow$  \_\_\_\_\_

(3) 可变电阻  $R$  上并联 \_\_\_\_\_

目的: \_\_\_\_\_



电解质的电导测定

电桥平衡时, 有

$$\frac{R_1}{R_3} = \frac{R_x}{R_4}$$

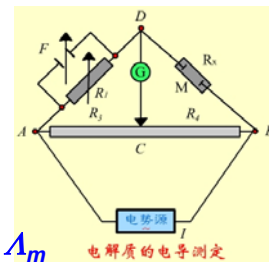
$$G_x = \frac{I}{R_x} = \frac{R_3}{R_4} \cdot \frac{I}{R_1} = \frac{AC}{BC} \cdot \frac{I}{R_1}$$

若已知  $l, A, c$ , 则可求得  $\kappa, \Lambda_m$

电导池常数:

$$K_{cell} = \frac{l}{A} = \frac{1}{\rho} \cdot R = \text{_____}$$

已知  $\kappa$  的 KCl 溶液 (P18表8.3)

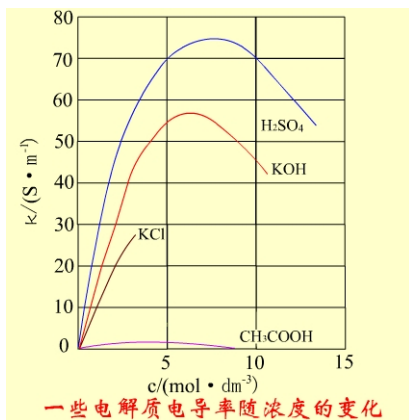


电解质的电导测定



### 三、浓度对 $\kappa$ 、 $\Lambda_m$ 的影响 P19

#### 1、 $\kappa$ - $c$ 曲线



37

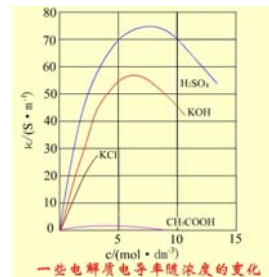
### 三、浓度对 $\kappa$ 、 $\Lambda_m$ 的影响

#### 1、 $\kappa$ - $c$ 曲线

**强电解质:**  $c \uparrow$ , 导电粒子数 $\uparrow$ ,  $\kappa \uparrow$ ; 但达一最高点下降 (浓度增加到一定程度后,  $\alpha \downarrow$ , 离子间相互作用也 $\uparrow$ , 限制离子定向迁移) 如 $H_2SO_4$ ,  $KOH$

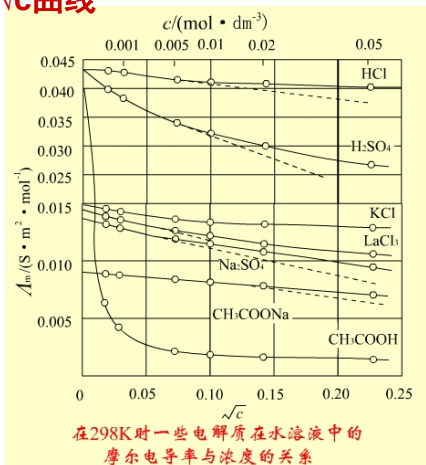
**中性盐:** 受饱和溶解度的限制, 浓度不能太高, 如 $KCl$ 。

**弱电解质:**  $\kappa$  随 $c$ 变化不显著 (因 $c \uparrow$ 使其 $\alpha \downarrow$ , 粒子数目变化不大) 如醋酸。



38

#### 2、 $\Lambda_m$ - $\sqrt{c}$ 曲线



39

#### 2、 $\Lambda_m$ - $\sqrt{c}$ 曲线

##### (1) 强电解质 Kohlrausch稀释定律:

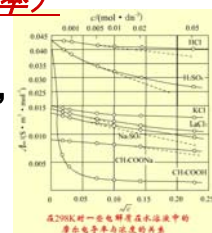
浓度对价型高的离子盐类的影响较大!  
(静电引力大) P20表8.4

可用外推法求  $\Lambda_m^\infty$  (极限摩尔电导率)

##### (2) 弱电解质

随 $c \downarrow$ , 弱电解质的 $\alpha \uparrow$ , 离子数目 $\uparrow$ ,  $\Lambda_m \uparrow$ ; 当 $c \rightarrow 0$ 时,  $\alpha \rightarrow 1$ ,  $\Lambda_m \uparrow \uparrow$ 。

不可用外推法求  $\Lambda_m^\infty$



40

### 四、离子独立移动定律和离子的摩尔电导率P21

**1. 内容:** 在无限稀释溶液中, 离子之间无相互作用, 正负离子独立移动, 与共存的其它离子无关, 电解质的无限稀释摩尔电导率可认为是正负离子贡献之和 (p21表8.5):

课本:

$$\Lambda_m^\infty(M_{v_+}N_{v_-}) = v_+ \Lambda_{m,+}^\infty + v_- \Lambda_{m,-}^\infty$$

离子的个数

41

$$\Lambda_m^\infty(HAc) = \Lambda_m^\infty(H^+) + \Lambda_m^\infty(Ac^-)$$

表8.6 (P22) 298K时无限稀释水溶液中一些离子的 $\Lambda_m^\infty$

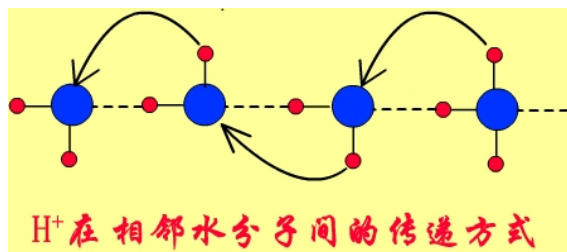
表中可见 $H^+$ 和 $OH^-$ 的 $\Lambda_m^\infty$ 特别大, 表8.1中的离子淌度也较大



42

## 质子传递机理（接力赛形式）P25:

通过氢键形成链状结构——质子传递机理P25图8.13



43

## 2. 几个有用的关系式P23

(1)  $\Lambda_m^\infty = x\Lambda_{m,+}^\infty + y\Lambda_{m,-}^\infty$  强电解质  $\Rightarrow \Lambda_m = x\Lambda_{m,+} + y\Lambda_{m,-}$

(2)  $t_+ = \frac{x\Lambda_{m,+}^\infty}{\Lambda_m^\infty} \approx \frac{x\Lambda_{m,+}}{\Lambda_m}$ ,  $t_- = \frac{y\Lambda_{m,-}^\infty}{\Lambda_m^\infty} \approx \frac{y\Lambda_{m,-}}{\Lambda_m}$

(3)  $\Lambda_{m,+}^\infty = z_+ u_+^\infty F$  强电解质:  $\Lambda_{m,+} = z_+ u_+ F$   
 $\Lambda_{m,-}^\infty = z_- u_-^\infty F$  强电解质:  $\Lambda_{m,-} = z_- u_- F$

推导??

44

3.  $\Lambda_{m,+}^\infty = z_+ u_+^\infty F$  强电解质:  $\Lambda_{m,+} = z_+ u_+ F$

$\Lambda_{m,-}^\infty = z_- u_-^\infty F$  强电解质:  $\Lambda_{m,-} = z_- u_- F$

推导:

$$\left. \begin{aligned} I_{sum} &= cx\alpha z_+ A(r_+ + r_-)F \\ r_+ &= u_+ \frac{dE}{dl} \approx u_+ \frac{E}{l} \end{aligned} \right\} \Rightarrow I_{sum} = cx\alpha z_+ A(u_+ + u_-) \frac{E}{l} F$$

$$\Lambda_m = \frac{\kappa}{c} = \frac{G}{c} \frac{l}{A} = \frac{I \cdot l}{E \cdot A} = \alpha x z_+ (u_+ + u_-) F \quad \text{课本上P23有误!}$$

45

$$\Lambda_m = \frac{\kappa}{c} = \frac{G}{c} \frac{l}{A} = \frac{I \cdot l}{E \cdot A} = \alpha x z_+ (u_+ + u_-) F \quad \text{课本上P23有误!} \quad (8.21)$$

无限稀释时:  $\alpha \approx 1 \Rightarrow \Lambda_m^\infty = x z_+ (u_+^\infty + u_-^\infty) F \quad (8.22)$

$$\text{又} \because \Lambda_m^\infty = x\Lambda_{m,+}^\infty + y\Lambda_{m,-}^\infty \quad (8.23)$$

46

## 五、电导测定的一些应用P24

### 1. 检验水的纯度

普通蒸馏水:  $\kappa > 10^{-3} S \cdot m^{-1}$  纯水:  $\kappa = 5.5 \times 10^{-6} S \cdot m^{-1}$

电导水:  $\kappa < 10^{-4} S \cdot m^{-1}$  (高纯水, 半导体工业或电导研究)

去除杂质的方法较多, 根据需要, 常用的方法有:

- (1) 用不同的离子交换树脂, 分别去除阴离子和阳离子, 得去离子水。
- (2) 用石英器皿, 加入  $KMnO_4$  和  $KOH$ , 去除  $CO_2$  及有机杂质, 二次蒸馏, 得“电导水”。

47



SZ-93A自动双重纯水蒸馏器

48



## 2. 计算弱电解质的解离度和解离常数P25

$\Lambda_m$  (表观摩尔电导率) 与  $\Lambda_m^\infty$  有差别的原因:

⎧ 电解质的不完全电解  
⎧ 离子间存在相互作用力

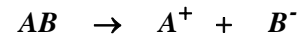
$$\frac{\Lambda_m}{\Lambda_m^\infty} = \alpha \frac{xz_+u_+F + yz_-u_-F}{xz_+u_+^\infty F + yz_-u_-^\infty F}$$



起始	$c$	$0$	$0$
平衡	$c(1-\alpha)$	$c\alpha$	$c\alpha$

Edited by SudaSunRu

49



起始	$c$	$0$	$0$
平衡	$c(1-\alpha)$	$c\alpha$	$c\alpha$

$$K_c^\theta = \frac{\left(\frac{c\alpha}{c^\theta}\right)^2}{\frac{c}{c^\theta}(1-\alpha)} = \frac{\frac{c}{c^\theta}\alpha^2}{1-\alpha} = \frac{\frac{c}{c^\theta}\Lambda_m^2}{\Lambda_m^\infty(\Lambda_m^\infty - \Lambda_m)}$$

$$\text{或 } \frac{1}{\Lambda_m} = \frac{1}{\Lambda_m^\infty} + \frac{\frac{c}{c^\theta}\Lambda_m}{K_c^\theta(\Lambda_m^\infty)^2}$$

Edited by SudaSunRu

50

—— Ostwald稀释定律 (Ostwald's dilution law)

## 3. 测定难溶盐的溶解度或溶度积 $K_{sp}$ P27

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

$$\text{即: } \Lambda_m^\infty(\text{难溶盐}) = \frac{\kappa(\text{难溶盐})}{c} = \frac{\kappa(\text{溶液}) - \kappa(H_2O)}{c}$$

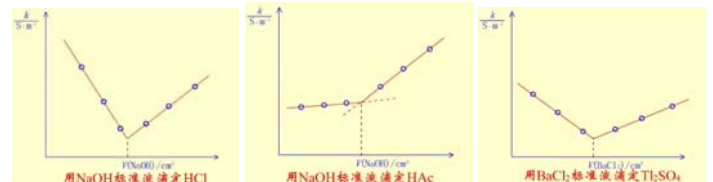
$$c = \frac{\kappa(\text{难溶盐})}{\Lambda_m^\infty(\text{难溶盐})} = \frac{\kappa(\text{溶液}) - \kappa(H_2O)}{\Lambda_m^\infty(\text{难溶盐})}$$

$$K_{sp} = c_+ c_- (1 - 1\text{价电解质})$$

Edited by SudaSunRu

51

## 4. 电导滴定 (酸碱反应, 沉淀反应) P28



优点: 与溶液是否有色或指示剂的灵敏度无关, 并能自动纪录。

Edited by SudaSunRu

52

## 8.4 电解质的平均活度和平均活度因子P30-31

### 一、电解质的平均活度和平均活度因子

非理想溶液:  $\mu_B = \mu_B^\theta(T) + RT \ln a_B$   $a_B = \gamma_B \frac{m_B}{m^\theta}$

推导:  $M_{\nu_+} A_{\nu_-} \rightarrow \nu_+ M^{z_+} + \nu_- A^{z_-}$

$$\begin{cases} \mu_+ = \mu_+^\theta(T) + RT \ln a_+ \\ \mu_- = \mu_-^\theta(T) + RT \ln a_- \end{cases}$$

$$\mu_B = \nu_+ \mu_+ + \nu_- \mu_-$$

$$= [\nu_+ \mu_+^\theta(T) + \nu_- \mu_-^\theta(T)] + RT \ln a_+^{\nu_+} a_-^{\nu_-}$$

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

Edited by SudaSunRu

53

### 定义P31:

$$\begin{cases} \nu = \nu_+ + \nu_- \\ a_{\pm} = (a_+^{\nu_+} a_-^{\nu_-})^{\frac{1}{\nu}} \\ m_{\pm} = (m_+^{\nu_+} m_-^{\nu_-})^{\frac{1}{\nu}} \\ \gamma_{\pm} = (\gamma_+^{\nu_+} \gamma_-^{\nu_-})^{\frac{1}{\nu}} \\ a_{\pm} = \gamma_{\pm} \frac{m_{\pm}}{m^\theta} \end{cases}$$

◆ 能够测定的物理量:

$$m_B, \gamma_{\pm}$$

◆ 不能直接测定的物理量:

$$a_+, a_-, \gamma_+, \gamma_-, a_{\pm}, m_{\pm}, a_B$$

Edited by SudaSunRu

54

$$\left. \begin{aligned} m_{\pm} &= (m_+^{\nu_+} m_-^{\nu_-})^{\frac{1}{\nu}} \\ m_+ &= \nu_+ m_B \\ m_- &= \nu_- m_B \end{aligned} \right\} \Rightarrow m_{\pm} = (\nu_+^{\nu_+} \nu_-^{\nu_-})^{\frac{1}{\nu}} m_B$$

如  $\text{CaCl}_2$  :

$\gamma_{\pm}$  的值可测或用德拜-休克尔公式计算  
P33表8.8

### 影响 $\gamma_{\pm}$ 的因素P32-33:

- (1)  $\gamma_{\pm}$  随  $c \downarrow$  而  $\uparrow$  (无限稀释时  $\gamma_{\pm} \rightarrow 1$ ),  
一般  $\gamma_{\pm} < 1$ , 但  $c$  增加到一定程度后,  $\gamma_{\pm}$  反而  $\uparrow$ , 甚至大于1, 如  $\text{HCl}$ , 这是由于离子的水化作用造成 (束缚了离子的运动, 相当于降低浓度)
- (2) 电解质类型相同, 浓度相同时,  $\gamma_{\pm}$  近似相等
- (3) 浓度相同时, 不同类型电解质  $\gamma_{\pm}$  相差大,  $|z_+ z_-|$  越大, 偏离理想行为越大。

结论:

### 二、离子强度P34

(溶液中由于离子电荷所形成的静电场的强度的一种度量)

单位:  $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$

$m_B$  为  $B$  种离子的质量摩尔浓度!

某种电解质:  $I = k m_B$  (见P34表8.9)

Lewis经验式:  $\lg \gamma_{\pm} = -\text{常数} \sqrt{I}$  (稀溶液)

### 8.5 强电解质溶液理论简介P35

#### 一、Debye-Hückel离子互吸理论

van't Hoff 因子 (系数)  $i = \frac{\pi_{\text{实验}}}{\pi_{\text{计算}}}$

依数性: 非电解质

电解质

$$\Delta p_A = p_A^* x_B$$

$$\Delta p_A = i p_A^* x_B$$

$$\Delta T_f = k_f m_B$$

$$\Delta T_f = i k_f m_B$$

$$\Delta T_b = k_b m_B$$

$$\Delta T_b = i k_b m_B$$

$$\pi = c_B RT$$

$$\pi = i c_B RT$$

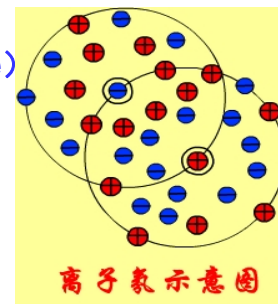
1887年, Arrhenius提出了部分电离学说;

1923年, Debye-Hückel提出强电解质溶液理论:

强电解质在低浓度溶液中\_\_\_\_\_, 强电解质与理想溶液偏差主要是由离子之间的\_\_\_\_\_所引起。

离子氛 (ionic atmosphere)

- ◆ 离子氛是球形对称的; 离子氛的性质决定于离子的价数、溶液的浓度、温度和溶剂的介电常数等



离子氛示意图

### 基本假设P37, P43:

Edited by SudaSunRu

- ① 在稀溶液中，强电解质是完全电离的；
- ② 离子间的相互作用主要是静电引力；
- ③ 离子在静电场中的分布遵守Boltzman分布定律(P44 8.56式)，而电荷密度与电势间的关系遵守Poisson方程(P44最下面)；
- ④ 离子所形成的静电场是球形对称的（离子氛），每个离子可看成是点电荷；
- ⑤ 离子的静电能远小于离子的热运动能；
- ⑥ 溶液的介电常数约等于纯溶剂的介电常数。

61

### Debye-Hückel极限定律P37

Edited by SudaSunRu

$$\lg \gamma_i = -Az_i^2 \sqrt{I} \quad (8.45)$$

$$\gamma_{\pm}^{\nu} = \gamma_+^{\nu_+} \gamma_-^{\nu_-}$$

$$\Rightarrow \nu \lg \gamma_{\pm} = \nu_+ \lg \gamma_+ + \nu_- \lg \gamma_-$$

$$= \nu_+ (-Az_+^2 \sqrt{I}) + \nu_- (-Az_-^2 \sqrt{I})$$

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

$$= -A |z_+ z_-| \sqrt{I} \quad (\text{利用 } \nu_+ z_+ = |\nu_- z_-|)$$

62

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

Edited by SudaSunRu

式中A与T及溶剂有关；

298K水溶液中A = \_\_\_\_\_ (mol<sup>-1</sup>·kg)<sup>1/2</sup>

适用范围：I < \_\_\_\_\_ mol·kg<sup>-1</sup>的水溶液。

$$\ln \gamma_{\pm} = -A |z_+ z_-| \sqrt{I}$$

$$A(298K) = 1.172(\text{mol}^{-1} \cdot \text{kg})^{1/2}$$

$$A(273K) = 1.123(\text{mol}^{-1} \cdot \text{kg})^{1/2}$$

63

### 点电荷修正：

Edited by SudaSunRu

$$(1) \text{ 离子半径的修正 } \lg \gamma_{\pm} = \frac{-A |z_+ z_-| \sqrt{I}}{1 + aB \sqrt{I}} \approx -\frac{A |z_+ z_-| \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I} / m^{\theta}}$$

(如 络合离子)

$$298K \text{ 水溶液中, } A = \text{_____} (\text{mol}^{-1} \cdot \text{kg})^{1/2}$$

$$(2) \text{ 拟合常数修正 } \lg \gamma_{\pm} = \frac{-A |z_+ z_-| \sqrt{I}}{1 + aB \sqrt{I}} + bI$$

### 不足之处：

完全忽略离子的水化作用以及溶剂化程度对离子之间相互作用的影响，忽略离子的个性及离子本身的结构等离子间的静电作用。

64

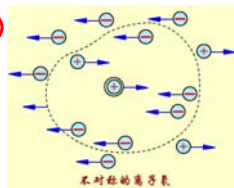
## 二、Debye-Hückel-Onsager电导理论P40

Edited by SudaSunRu

### 1. 弛豫效应 (relaxation effect)

弛豫时间

弛豫力 (使 $r \downarrow$ , 从而使 $\Lambda_m \downarrow$ )



### 2. 电泳效应 (electrophoretic effect)

Debye-Hückel-Onsager电导公式：

$$\Lambda_m = \Lambda_m^{\infty} - (p + q \Lambda_m^{\infty}) \sqrt{c}$$

Kohlrausch的经验式：(1-1型电解质)

$$\Lambda_m = \Lambda_m^{\infty} (1 - \beta \sqrt{c}) \quad (\text{令 } p + q \Lambda_m^{\infty} = \beta \Lambda_m^{\infty})$$

65

## 第八章 基本要求

Edited by SudaSunRu

1. 掌握电化学基本概念和电解定律，了解迁移数的意义及其常用的测定方法。
2. 掌握电导率、摩尔电导率的意义及它们与溶液浓度的关系。
3. 熟悉离子独立移动定律及电导测定的一些应用。
4. 掌握迁移数与摩尔电导率、离子电迁移率之间的关系，能熟练地进行计算。
5. 理解电解质的离子平均活度、平均活度因子的意义及其计算方法。
6. 了解强电解质溶液理论的基本内容及运用范围，并会计算离子强度及使用德拜—休克尔极限公式。

66

## 第八章 题目类型

Edited by SudaSunRu

- 一、应用法拉第定律计算电解产量及电流效率
- 二、离子的淌度和迁移数的计算
- 三、溶液的电导、电导率、摩尔电导率以及离子电导率的计算
- 四、电导法求难溶盐的溶解度
- 五、电导法求弱电解质的电离度和离解常数
- 六、计算电解质溶液的离子强度
- 七、利用德拜—休格尔极限定律求平均活度系数

67

## MICHAEL FARADAY (1791–1867)

Edited by SudaSunRu

English chemist and physicist, was a completely selftaught man. In 1812, while still a bookbinder's apprentice, Faraday was drawn to chemistry by attending Davy's lectures at the Royal Institute. His life was changed by an accident when Davy was temporarily blinded by an explosion and took on Faraday as his secretary.

Faraday presented Davy with the careful notes he had taken at his lectures, and Faraday became a laboratory assistant when his predecessor was fired for brawling. Faraday's first experiment consisted in constructing a voltaic pile using copper halfpenny pieces and zinc discs separated by paper soaked in salt solution. He decomposed magnesium sulfate with the pile.

He produced the first known chlorides of carbon,  $C_2Cl_6$  and  $C_2Cl_4$ , in 1820, and discovered benzene in 1825. He investigated alloy steels and optical glass. During this latter work, he discovered the rotation of the plane of polarization of light in a magnetic field. He discovered diamagnetism and coined the words *paramagnetic* and *diamagnetic*.

68

法拉第在演讲

Edited by SudaSunRu

