



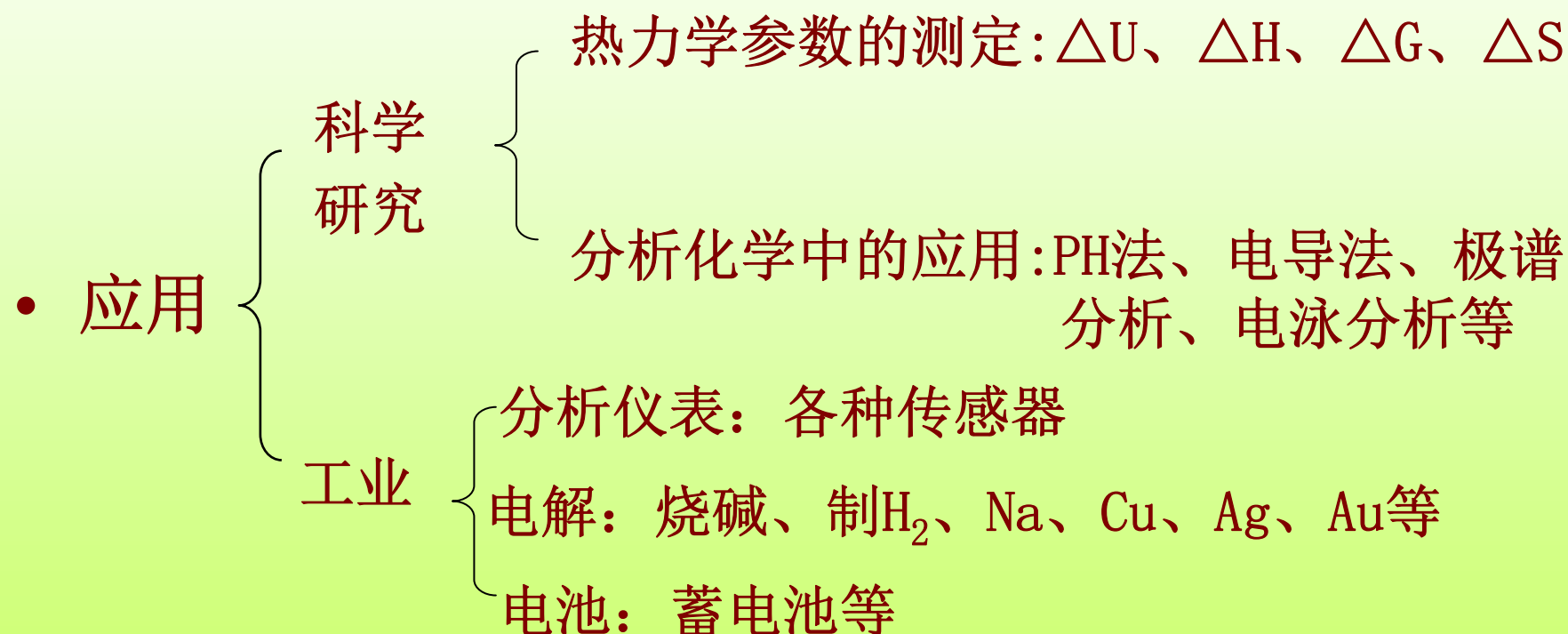
物 理 化 学

第五章 电 化 学

电 化 学

- 电化学是研究化学能和电能之间相互转化规律的科学。

- 电化学的应用



生物体本身就是电解质溶液系统，生物学中许多过程需要以电化学为基础的知识或手段来解释与分析。

电化学的研究内容

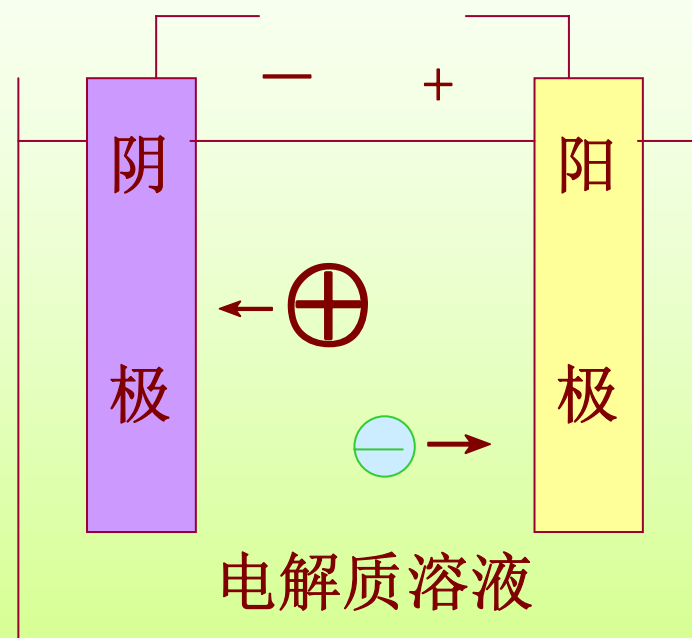
- 1、电解质溶液理论
- 2、电化学平衡
- 3、电极过程动力学
- 4、应用电化学（包括电化学腐蚀及防护，电分析研究等）

本章主要讨论电解质溶液与可逆电池。

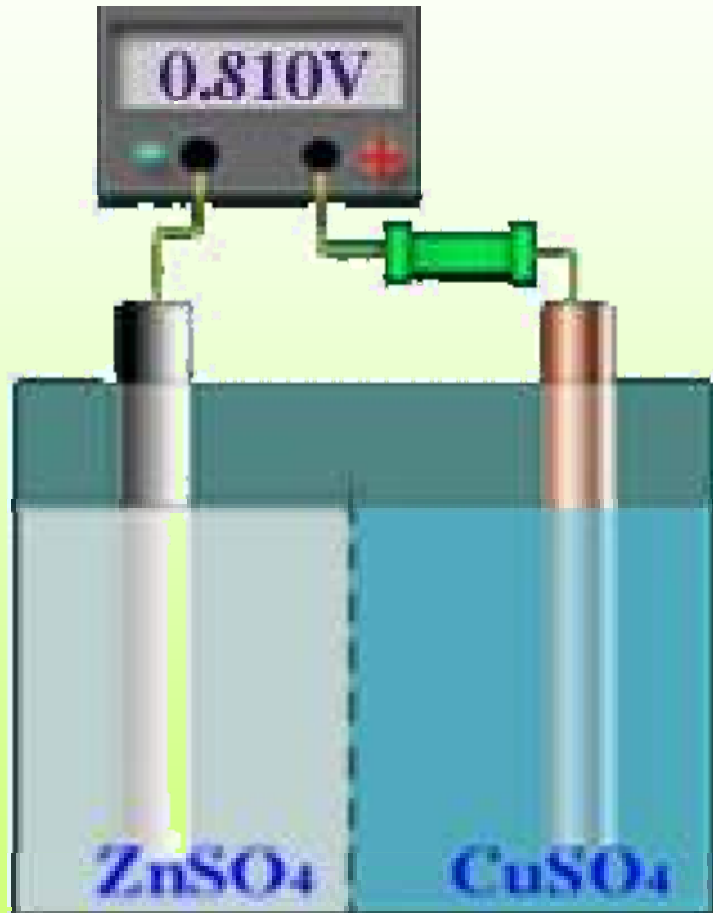
§ 1 电解质溶液导电的特点

电解池(*electrolytic cell*)

- 在电解质溶液两端的电极上施加一定的直流电压，使组成电解池。
- 电解 CuCl_2 :
- 阳极(氧化): $2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{e}^-$ $\text{Cu} - 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^{2+}$ (材料为Cu)
- 阴极(还原): $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$
- $\text{CuCl}_2(\text{aq}, a=1) = \text{Cu}(\text{s}) + \text{Cl}_2(\text{g})$ $\Delta_r G_m^0 = 196.86 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$



原电池 (*galvanic cell*)

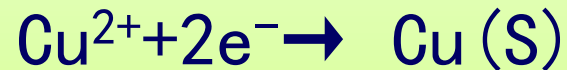


Zn电极:

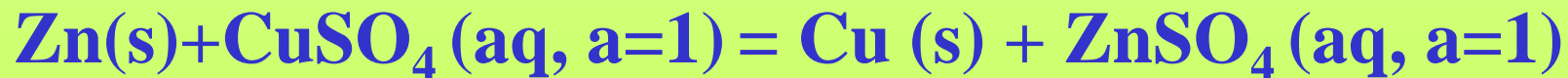


发生氧化作用，是**阳极**。电子由Zn极流向Cu极，Zn极电势低，是**负极**。

Cu电极:



发生还原作用，是**阴极**。电流由Cu极流向Zn极，Cu极电势高，是**正极**。



$$\Delta_r G_m^0 = -212.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

电化学体系由两类导体共同完成电流的传递，导体间电流传递任务的交接是在电极界面上完成，途径为电极反应：

例如： $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Cu}(\text{S})$

电极界面上电极反应的发生以及电解质溶液中离子的移动都是电化学重要的研究对象。

两类导体

1. 第一类导体 又称电子导体，如金属、石墨等。

- A.自由电子作定向移动而导电
- B.导电过程中导体本身不发生变化
- C.温度升高，电阻也升高
- D.导电总量全部由电子承担

2. 第二类导体 又称离子导体，如电解质溶液、熔融电解质等。

- A.正、负离子作反向移动而导电
- B.导电过程中有化学反应发生
- C.温度升高，电阻下降
- D.导电总量分别由正、负离子分担

电极的分类

正极： 电势高的极称为**正极**，**电流**从正极流向负极。

负极： 电势低的极称为**负极**，**电子**从负极流向正极。

阴极： (*Cathode*)发生还原作用的极称为**阴极**，

阳极： (*Anode*)发生氧化作用的极称为**阳极**，

离子迁移方向

离子的定向迁移和电极反应同时进行

- 阴离子迁向阳极
- **Anion → Anode**
- 阳离子迁向阴极
- **Cation → Cathode**

法拉第定律

Faraday's Law

1. 在电极界面上发生化学变化物质的质量与通入的电量成正比。
2. 通电于若干个电解池串联的线路中，当所取的基本粒子的荷电数相同时，在各个电极上发生反应的物质，其物质的量相同，析出物质的质量与其摩尔质量成正比。

- (1)电解**NaCl**水(氯碱工业):



- (2)电解**CuCl₂**:



- (3)电解**Na₂SO₄**:



法拉第定律的数学表达式



取电子的得失数为 z ，通入的电量为 Q ，则电极上发生反应的物质的量 n 为： $n=Q/(zF)$ 或 $Q=nzF$
电极上发生反应的物质的质量 m 为：

$$m=nM=QM/(zF)$$

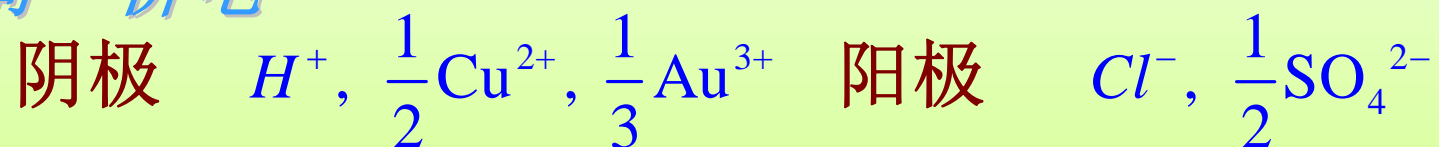
F 为法拉第常数，在数值上等于1 mol电子的电量。

$$\begin{aligned} F &= L \cdot e = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} \times 1.6022 \times 10^{-19} \text{ C} \\ &= 96484.6 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &\approx 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

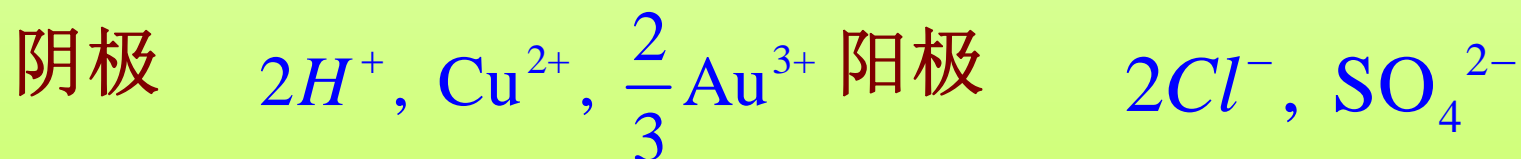
荷电粒子基本单元的选取

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：

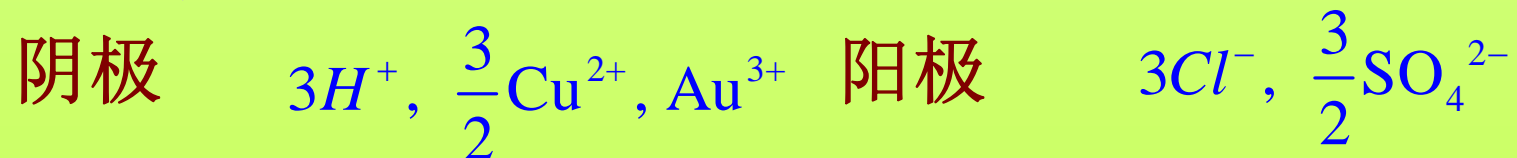
荷一价电



荷二价电



荷三价电

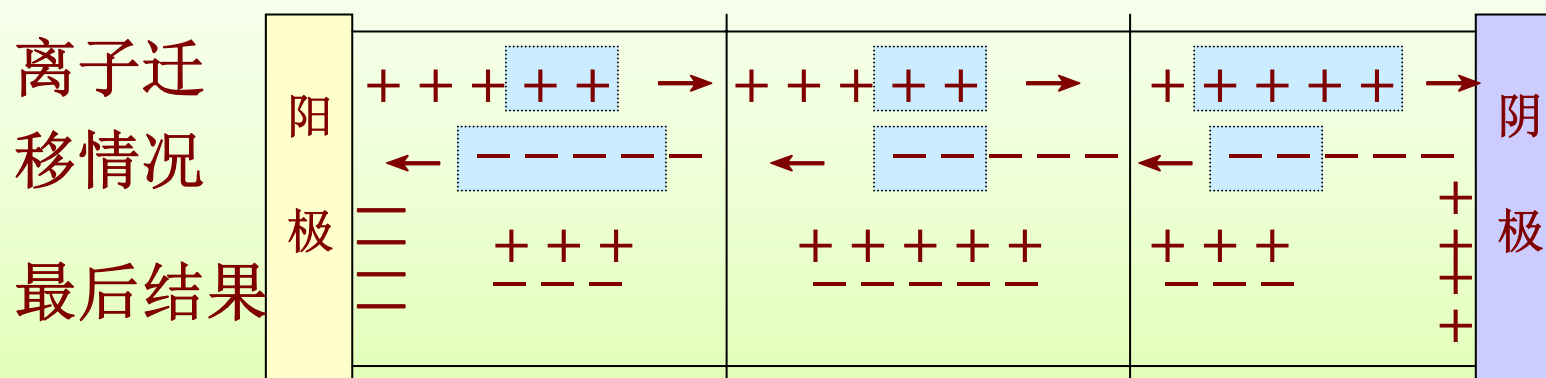


法拉第定律的意义

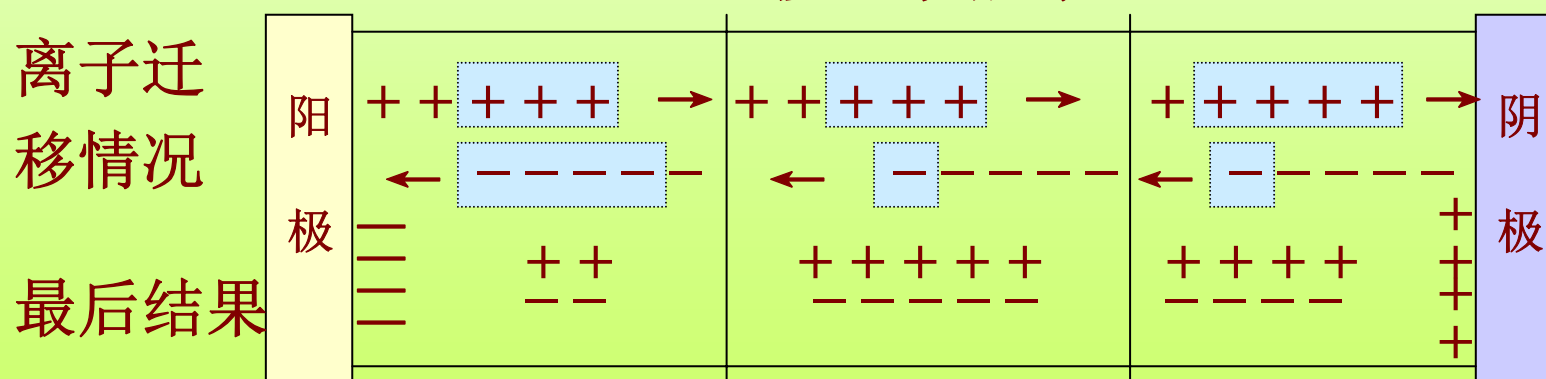
1. 是电化学上最早的定量的基本定律，揭示了通入的电量与析出物质之间的定量关系。
2. 该定律在任何温度、任何压力下均可以使用。
3. 该定律的使用没有什么限制条件。
4. 该定律是自然科学中最准确的定律之一。

§ 2 离子的电迁移和迁移数

- 电解质溶液的电导靠离子，而离子总是成对出现，正离子与负离子，电导靠正、负两种离子的迁移完成电导。
对1: 1型电解质，惰性电极， $Q=4$ ，其迁移现象如图：



迁移速率相等



迁移速率不等

结 论

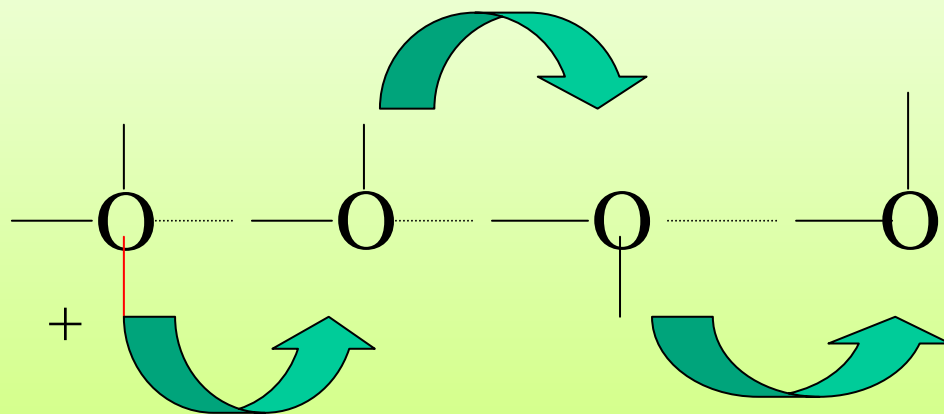
- 中间部分浓度不变，两极浓度降低，正离子迁移快时，阴极浓度大；负离子迁移快时，阳极浓度大。
- 正、负离子的总迁移电量等于通电总量。
- $Q = Q_+ + Q_-$
- 一般而言， $Q_+ \neq Q_-$ ，二者关系如下：

$$\frac{\text{阳极物质减少的量}}{\text{阴极物质减少的量}} = \frac{Q_+}{Q_-} = \frac{u_+}{u_-}$$

- $Q_{+(-)}$ ：离子传导的电量
- $u_{+(-)}$ ：离子的速率

- 离子的淌度（离子迁移率）
- 离子迁移速度与电位梯度成正比：
- $u_{+(-)} = U_{+(-)} \cdot dE/dl$
- E ：电位 l ：距离
- U ：离子的淌度 $m^2 \cdot sec^{-1} \cdot V^{-1}$
- $U_{+(-)}$ 是当电位梯度为 $1 V/m$ 时的离子速率。
- 淌度也称为离子的绝对速率，其大小与溶剂性质、离子的本性、溶液浓度以及温度等因素有关，与外加的电场强度无关。
- H^+ 与 OH^- 的淌度比一般离子大
- H^+ ： 36.3×10^{-8} K^+ ： 7.62×10^{-8} $m^2 \cdot sec^{-1} \cdot V^{-1}$
- OH^- ： 20.52×10^{-8} Cl^- ： 7.91×10^{-8} $m^2 \cdot sec^{-1} \cdot V^{-1}$
- 这是因为 H^+ 与 OH^- 移动的机制与其它离子不同。

链式传递



- 离子的迁移数
- 某离子迁移的电量与通过溶液总电量之比为该离子的迁移数。在单位时间内： $Q = I$
- $Q = I = I_+ + I_- = A u_+ n_+ Z_+ e_0 + A u_- n_- Z_- e_0$
- $n_{+(-)}$: 单位体积中的离子数目； $Z_{+(-)}$: 离子的电价
- A : 导电截面的面积； $A u_+$: 单位时间离子经过的体积
- ∴ 电中性 ∴ $n_+ Z_+ = n_- Z_-$
- ∴ $I = A \cdot n_+ Z_+ \cdot e_0 \cdot (u_+ + u_-)$
- $I_+ = A \cdot n_+ Z_+ \cdot e_0 \cdot u_+$ $I_- = A \cdot n_- Z_- \cdot e_0 \cdot u_-$
- 按迁移数的定义: $t_+ = \frac{I_+}{I} = \frac{u_+}{u_+ + u_-}$ $t_- = \frac{I_-}{I} = \frac{u_-}{u_+ + u_-}$

由于正、负离子处在同一电场中，故电位梯度相同，所以：

$$t_+ = \frac{U_+}{U_+ + U_-} \quad t_- = \frac{U_-}{U_+ + U_-} \quad t_+ + t_- = 1$$

离子的迁移数同离子的淌度类似，与溶剂性质、离子的本性、溶液浓度以及温度等因素有关，与外加的电场强度无关。

§ 3 电 导

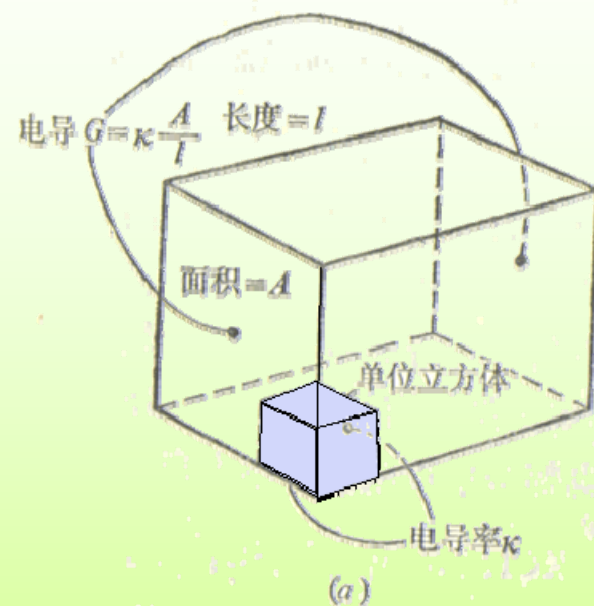
电导 (electric conductance)

电导是电阻的倒数，单位为 Ω^{-1} 或 S。

$$G = \frac{1}{R}$$

$$R = \frac{U}{I},$$

$$G = \frac{I}{U}$$



电导率的定义

电导 G 与导体的截面积成正比，与导体的长度成反比：

$$G \propto \frac{A}{l}$$

电导率 (electrolytic conductivity)

因为 $G \propto \frac{A}{l}$ $G = \kappa \frac{A}{l}$

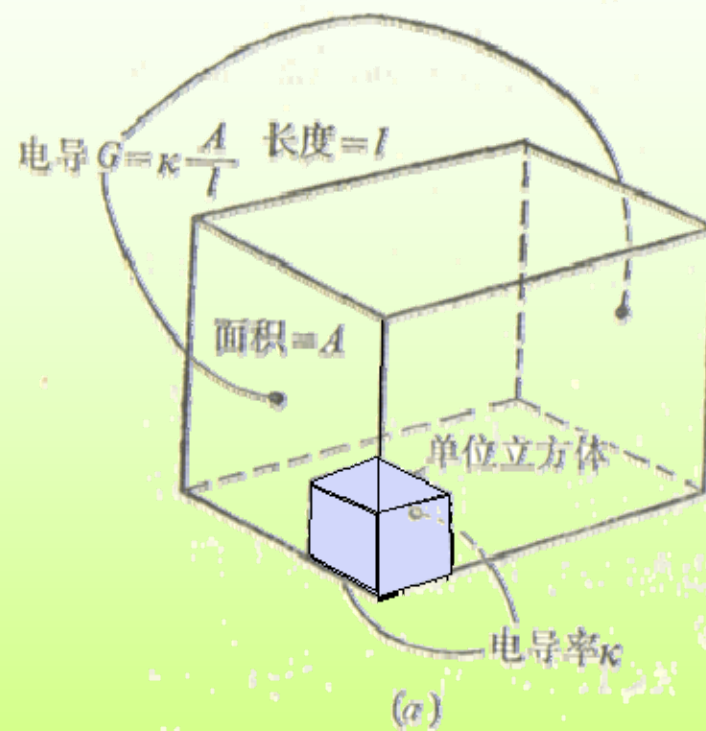
比例系数 κ 称为电导率。

电导率相当于单位长度、
单位截面积导体的电导，
单位是 $\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$ 或 $\Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ 。

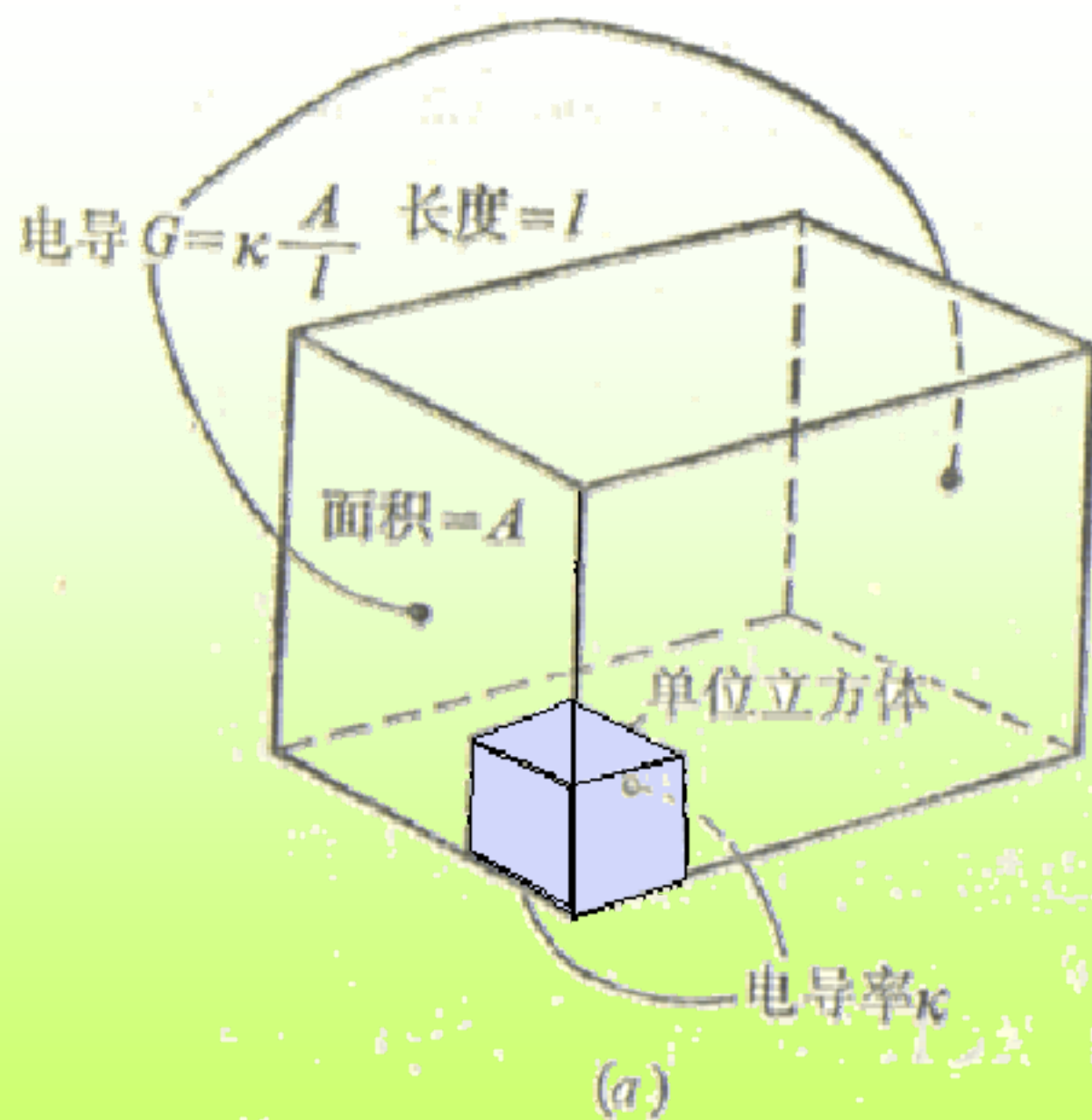
电导率也就是电阻率的倒数：

$$R = \rho \frac{l}{A} \qquad \kappa = \frac{1}{\rho}$$

κ 与电解质种类、价态，溶液的浓度及温度有关。



电导率的定义



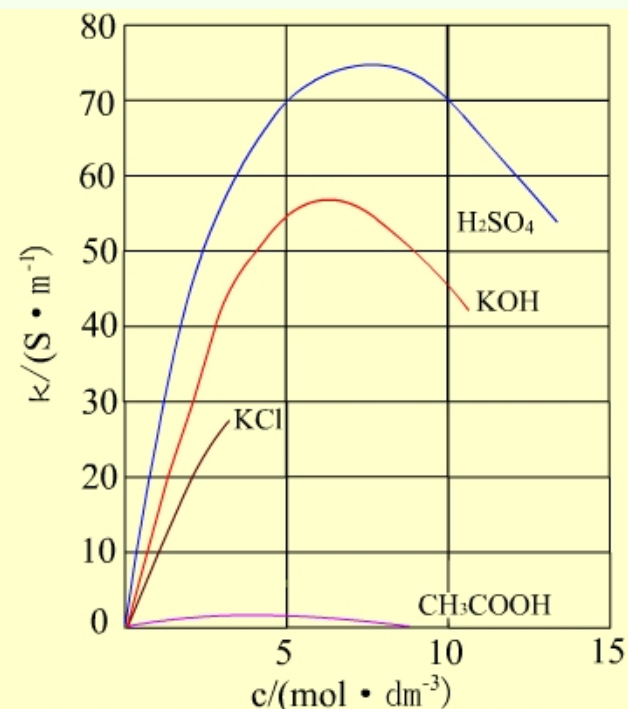
电导率的定义

电导率与浓度的关系

强电解质溶液的电导率随着浓度的增加而升高。当浓度增加到一定程度后，解离度下降，离子运动速率降低，电导率也降低，如 H_2SO_4 和 KOH 溶液。

中性盐由于受饱和溶解度的限制，浓度不能太高，如 KCl 。

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，粒子数目变化不大，如醋酸。



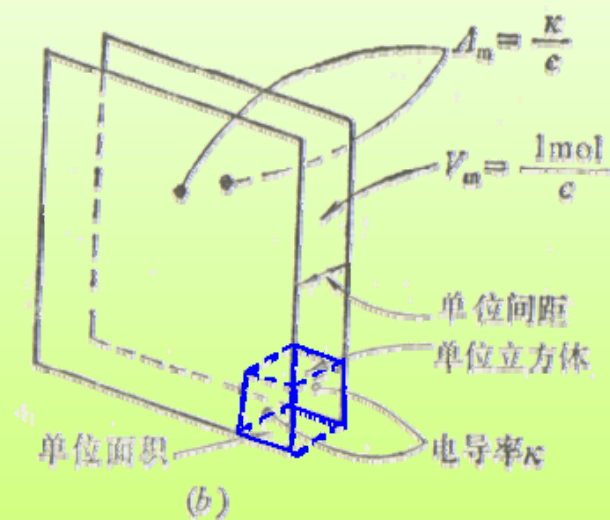
一些电解质电导率随浓度的变化

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 Λ_m ，单位为 $\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$

$$\Lambda_m \stackrel{\text{def}}{=} k V_m = \frac{k}{c}$$

V_m 是含有1 mol电解质的溶液的体积，单位为 $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ， c 是电解质溶液的浓度，单位为 $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ 。



摩尔电导率的定义

摩尔电导率可用于比较电解质溶液的导电能力的大小。

基本质点的选取

摩尔电导率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。

例如，对 CuSO_4 溶液，基本质点可选为 CuSO_4 或 $(\frac{1}{2}\text{CuSO}_4)$ ，显然，在浓度相同时，含有1mol CuSO_4 溶液的摩尔电导率是含有1mol $(\frac{1}{2}\text{CuSO}_4)$ 溶液的2倍。即：

$$\Lambda_{\text{m}}(\text{CuSO}_4) = 2\Lambda_{\text{m}}(\frac{1}{2}\text{CuSO}_4)$$

为了防止混淆，必要时在 Λ_{m} 后面要注明所取的基本质点。

摩尔电导率与浓度的关系

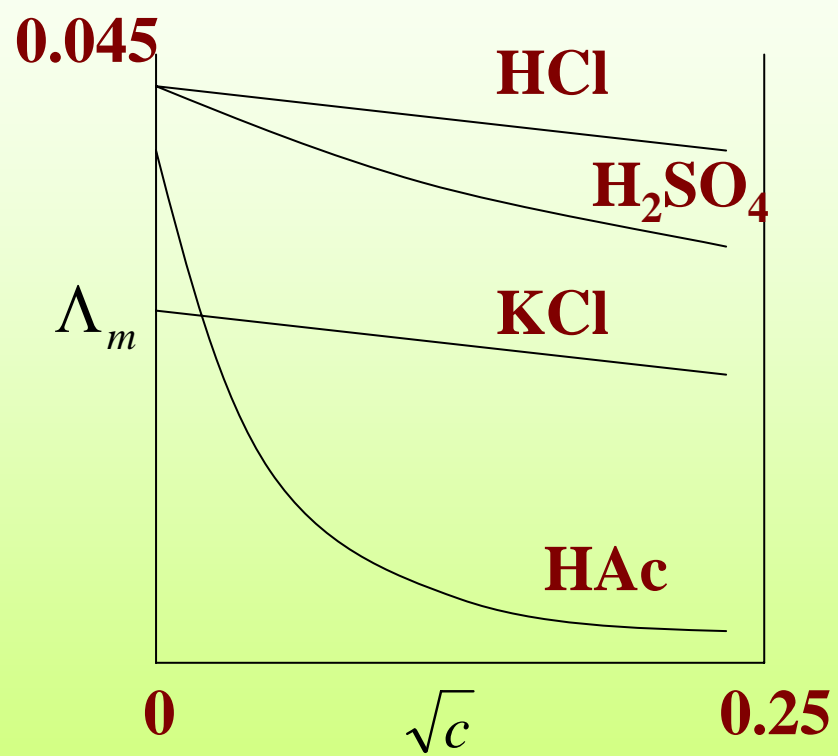
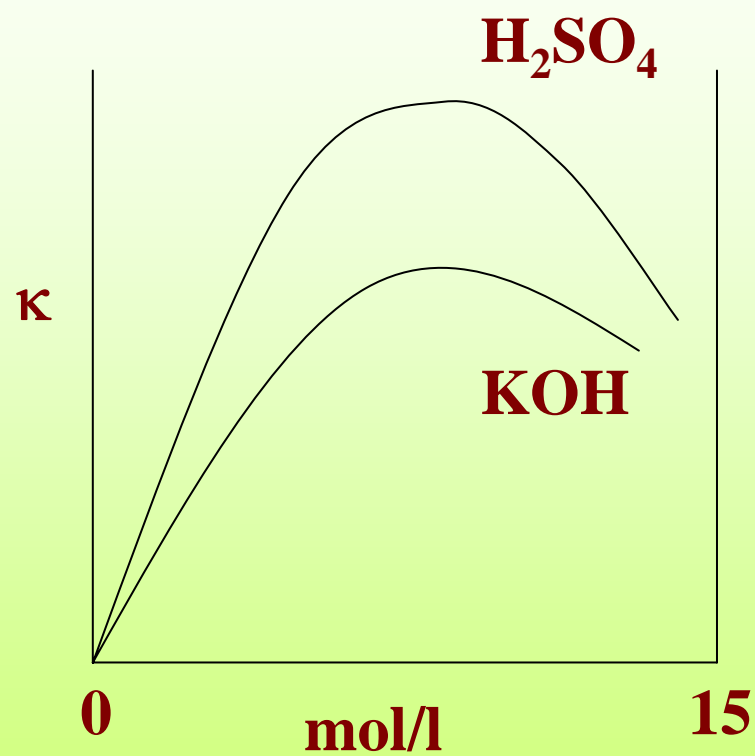
由于溶液中物质的量已给定，都为 1mol 。当浓度变化时，溶液的摩尔电导率的变化与以下两种因素有关。

①导电离子数目的变化

②离子间的作用力的变化

不同的电解质，其摩尔电导率随浓度变化的规律也不相同。

摩尔电导率与浓度的关系



- 对强电解质， Λ_m 随 c 的减小而增加，与 \sqrt{c} 成正比。

$$\Lambda_m = \Lambda_m^\infty (1 - \rho\sqrt{c}) \quad \Lambda_m^\infty : \text{极限摩尔电导率}$$

对弱电解质，稀释时导电粒子数目大增加，因此 Λ_m 大大增加，其无限稀释摩尔电导率 Λ_m^∞ 不可用实验外推法得到。

离子独立移动定律和离子摩尔电导

科尔劳乌施在测定多种电解质的极限摩尔电导率（无限稀释摩尔电导率）时发现含同一种离子的各化合物的极限摩尔电导率之间存在着如下的规律：

电解质	$\Lambda_m^\infty \times 10^4$	差值	电解质	$\Lambda_m^\infty \times 10^4$	差值
KCl	149.9	34.9×10^{-4}	HCl	426.2	4.9×10^{-4}
LiCl	115.0		HNO ₃	421.3	
KNO ₃	145.0	34.9×10^{-4}	KCl	149.9	4.9×10^{-4}
LiNO ₃	110.1		KNO ₃	145.0	
KOH	271.5	34.9×10^{-4}	LiCl	115.0	4.9×10^{-4}
LiOH	236.7		LiNO ₃	110.1	

• 表中的数值指出， K^+ 及 Li^+ 不论和那一种负离子形成化合物，它们的极限摩尔电导率的差值都是 $34.9 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。这就是 K^+ 和 L^+ 极限摩尔电导率的差值。负离子 Cl^- 及 NO_3^- 和同一正离子组成各种电解质时，极限摩尔电导率的差值都是 $4.9 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ ，此值与组成电解质正离子的性质无关。

• 柯尔拉乌希认为，在无限稀的电解质溶液中，每一个离子都可以独立行动，离子间互相不受影响。正离子的导电能力，与负离子的属性无关。如 KCl 溶液中 K^+ 的极限摩尔电导率与 KNO_3 中 K^+ 的极限摩尔电导率相等。负离子的导电能力，与正离子的属性无关。如 KCl 中的 Cl^- 的极限摩尔电导率与 LiCl 中 Cl^- 的极限摩尔电导率相等。所以电解质的极限摩尔电导率，是正离子和负离子的极限摩尔电导率之和。

柯尔拉乌希(Kohlrausch)离子独立运动定律

- 科尔劳乌施：在无限稀时，每一种离子是独立运动的，不受其它离子的影响。某种电解质的 Λ_m^∞ 可认为是正、负离子无限稀释摩尔电导率之和。
- 公式为：

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

λ_m^∞ : 离子的极限摩尔电导率

离子独立地运动，是它在极稀溶液中表现出的规律。如果不是极稀溶液，离子的电导不仅与自身属性有关，同时还要受到其他离子的影响。这时的离子不再是独立地运动，电解质的摩尔电导率也不等于各离子摩尔电导率之和了。

应用：用已知的离子极限摩尔电导率计算某些不能由实验方法准确地测定的电解质的极限摩尔电导率，如弱电解质的极限摩尔电导率和难溶盐类的极限摩尔电导率。

$$\begin{aligned}\Lambda_m^\infty(HAc) &= \Lambda_m^\infty(HAc) + \Lambda_m^\infty(NaCl) - \Lambda_m^\infty(NaCl) \\&= \lambda_m^\infty(H^+) + \lambda_m^\infty(Ac^-) + \lambda_m^\infty(Na^+) + \lambda_m^\infty(Cl^-) - \lambda_m^\infty(Na^+) - \lambda_m^\infty(Cl^-) \\&= \lambda_m^\infty(H^+) + \lambda_m^\infty(Cl^-) + \lambda_m^\infty(Na^+) + \lambda_m^\infty(Ac^-) - \lambda_m^\infty(Na^+) - \lambda_m^\infty(Cl^-) \\&= \Lambda_m^\infty(HCl) + \Lambda_m^\infty(NaAc) - \Lambda_m^\infty(NaCl) \\t_+ &= \frac{\lambda_{m,+}^\infty}{\Lambda_m^\infty} \qquad t_- = \frac{\lambda_{m,-}^\infty}{\Lambda_m^\infty}\end{aligned}$$

稀溶液：

$$\Lambda_m \approx \lambda_{m,+} + \lambda_{m,-}$$

计算25°C时难溶盐类AgCl及BaSO₄的极限摩尔电导率。

解：

$$\begin{aligned}\Lambda_m^\infty(\text{AgCl}) &= \Lambda_m^\infty(\text{Ag}^+) + \Lambda_m^\infty(\text{Cl}^-) \\ &= 61.92 + 76.34 \\ &= 138.26 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Lambda_m^\infty(\text{BaSO}_4) &= \Lambda_m^\infty(\text{Ba}^{2+}) + \Lambda_m^\infty(\text{SO}_4^{2-}) \\ &= 63.64 + 79.8 \\ &= 143.44 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

离子迁移数，离子淌度和 $\lambda_{m,\pm}^{\infty}$ 的关系

由 $\Lambda_m^{\infty} = \lambda_{m,+}^{\infty} + \lambda_{m,-}^{\infty}$

因此 $\frac{\lambda_{m,+}^{\infty}}{\Lambda_m^{\infty}} + \frac{\lambda_{m,-}^{\infty}}{\Lambda_m^{\infty}} = 1$

又有 $t_+ + t_- = 1$

迁移数可以看作是离子的导电能力占电解质总导电能力的分数

所以 $t_+ = \frac{\lambda_{m,+}^{\infty}}{\Lambda_m^{\infty}}, t_- = \frac{\lambda_{m,-}^{\infty}}{\Lambda_m^{\infty}}$

即 $\lambda_{m,-}^{\infty} = t_- \Lambda_m^{\infty} \quad \lambda_{m,+}^{\infty} = t_+ \Lambda_m^{\infty}$

几个有用的关系式

$$1. \Lambda_m^\infty = \Lambda_{m,+}^\infty + \Lambda_{m,-}^\infty$$

对于强电解质，在浓度不太大时近似有 $\Lambda_m = \lambda_{m,+} + \lambda_{m,-}$

$$2. t_+ = \frac{\lambda_{m,+}^\infty}{\Lambda_m^\infty} \approx \frac{\lambda_{m,+}}{\Lambda_m} \quad t_- = \frac{\lambda_{m,-}^\infty}{\Lambda_m^\infty} \approx \frac{\lambda_{m,-}}{\Lambda_m}$$

$$3. \alpha = \frac{\Lambda_m}{\Lambda_m^\infty}$$

$$4. \lambda_{m,+}^\infty = U_+^\infty F \quad \text{对强电解质近似有} \quad \lambda_{m,+} = U_+ F$$

$$\lambda_{m,-}^\infty = U_-^\infty F \quad \text{对强电解质近似有} \quad \lambda_{m,-} = U_- F$$

$$5. t_+ = \frac{\lambda_{m,+}}{\Lambda_m} = \frac{U_+ F}{\Lambda_m}$$

利用这些关系式，从实验可测量求不可测量。

电导的测定

测定电解质溶液的电导实际上是测其电阻再求电导，常用方法是惠斯登电桥法。

与测金属电阻相似，而应注意：

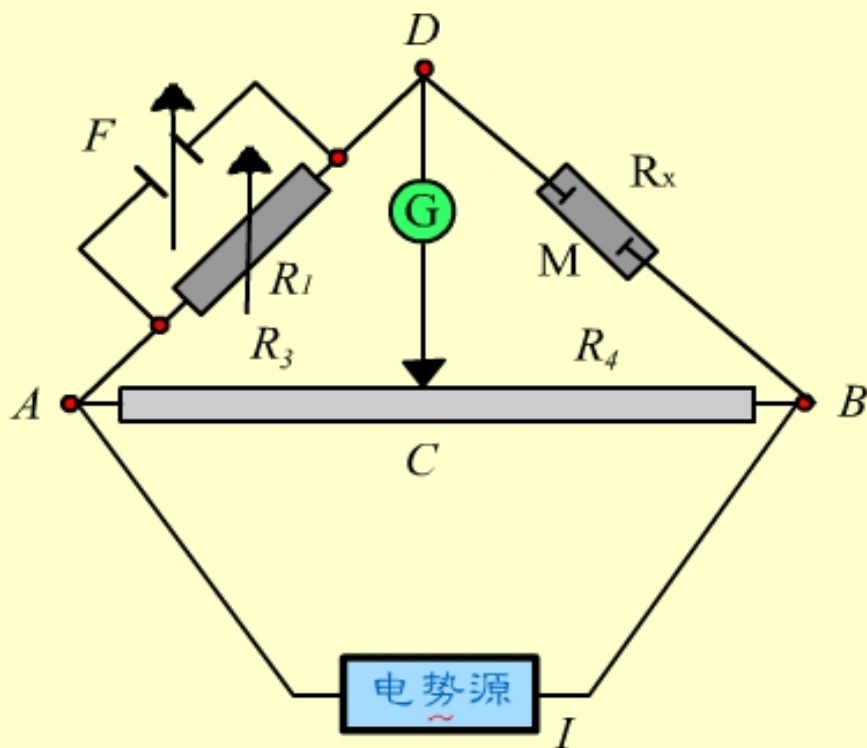
- ①不能用直流电流。
- ②直流检流计改用耳机或示波器。

③为补偿电导池的电容，常在 R_1 上并联一可变电容器，当电桥平衡时

$$R_1/R_X = R_3/R_4$$

电导：

$$G_X = 1/R_X = R_3/R_4 R_1$$



电解质的电导测定

电导测定的一些应用

(1) 检验水的纯度

纯水本身有微弱的解离， H^+ 和 OH^- 的浓度近似为 $10^{-7}\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ，查表得 $\Lambda_{\text{m}}^{\infty}(\text{H}_2\text{O})=5.5\times 10^{-2}\text{ S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ ，这样，纯水的电导率应为 $5.5\times 10^{-6}\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$ (25 °C)。

事实上，水的电导率小于 $1\times 10^{-4}\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$ 就认为是很纯的了，有时称为“电导水”，若大于这个数值，那肯定含有某种杂质。

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。

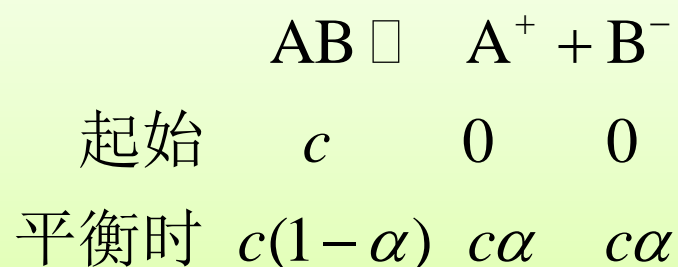
(2) 用石英器皿，加入 KMnO_4 和 KOH ，去除 CO_2 及有机杂质，二次蒸馏，得“电导水”。

普通的蒸馏水中含有 CO_2 和玻璃器皿溶下的硅酸钠等，不一定符合电导测定的要求。

电导测定的一些应用

(2) 计算弱电解质的解离度和解离常数

设弱电解质**AB**解离如下：



$$\alpha = \frac{\Lambda_m}{\Lambda_m^\infty}$$

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

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

以 $\frac{1}{\Lambda_m} \sim c\Lambda_m$ 作图，从截距和斜率求得 Λ_m^∞ 和 K_c 值。
这就是德籍俄国物理化学家**Ostwald**提出的定律，
称为**Ostwald**稀释定律（**Ostwald's dilution law**）。

电导测定的一些应用

(3) 测定难溶盐的溶解度

1. 难溶盐饱和溶液的浓度极稀，可认为 $\Lambda_m \approx \Lambda_m^\infty$ ， Λ_m^∞ 的值可从离子的无限稀释摩尔电导率的表值得到。
2. 难溶盐本身的电导率很低，这时水的电导率就不能忽略，所以：

$$\kappa(\text{难溶盐}) = \kappa(\text{溶液}) - \kappa(\text{H}_2\text{O})$$

运用摩尔电导率的公式就可以求得难溶盐饱和溶液的浓度 c 。

$$\Lambda_m^\infty(\text{难溶盐}) = \frac{\kappa(\text{难溶盐})}{c} = \frac{\kappa(\text{溶液}) - \kappa(\text{H}_2\text{O})}{c}$$

电导测定的一些应用

(4) 电导滴定

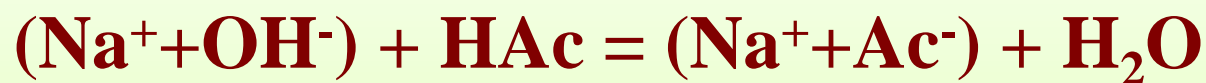
在滴定过程中，离子浓度不断变化，电导率也不断变化，利用电导率变化的转折点，确定滴定终点。电导滴定的优点是不用指示剂，对有色溶液和沉淀反应都能得到较好的效果，并能自动纪录。例如：

电导测定的一些应用

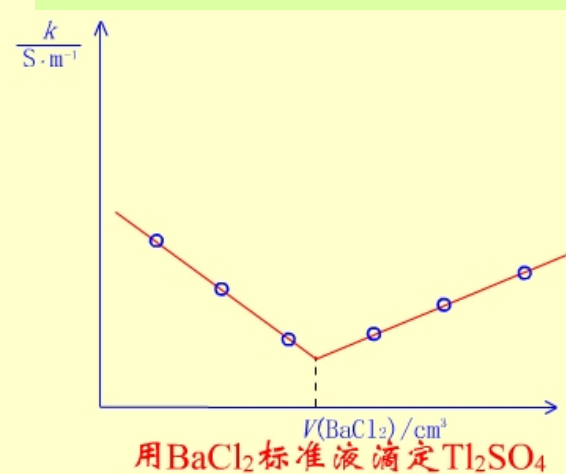
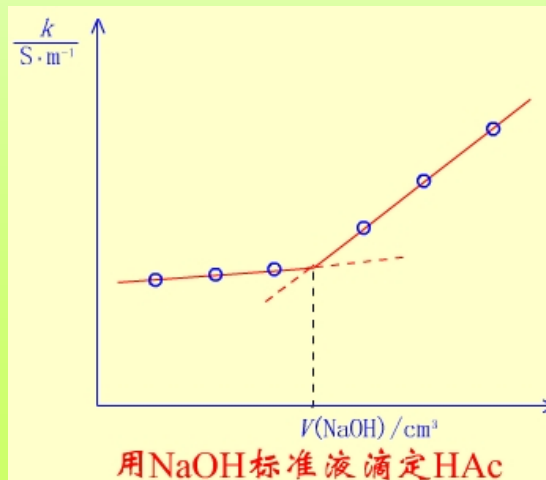
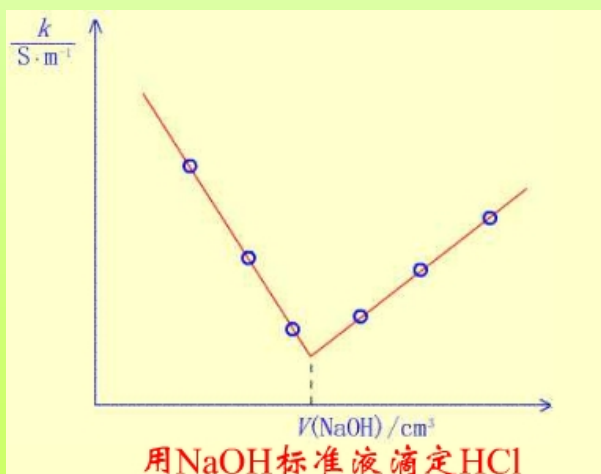
1. 用NaOH标准溶液滴定HCl



2. 用NaOH滴定HAc



3. 用BaCl₂滴定Tl₂SO₄，产物BaSO₄、TlCl均为沉淀



§ 4 强电解质溶液的活度和活度系数

非电解质化学势表示式

$$\mu_{\text{B}} = \mu_{\text{B}}^{\ominus}(T) + RT \ln \gamma_{\text{B},m} \frac{m_{\text{B}}}{m^{\ominus}}$$

$$= \mu_{\text{B}}^{\ominus}(T) + RT \ln a_{\text{B},m}$$

$$a_{\text{B},m} = \gamma_{\text{B},m} \frac{m_{\text{B}}}{m^{\ominus}}$$

当溶液很稀，可看作是理想溶液， $\gamma_{\text{B},m} \rightarrow 1$ ，则：

$$a_{\text{B},m} \approx \frac{m_{\text{B}}}{m^{\ominus}}$$

采用活度求得的化学势才能有效地反映它在化学反应的平衡和过程的方向性中的规律。

电解质化学势的表达式

强电解质溶解后全部变成离子。为简单起见，先考虑1-1价电解质，如**NaCl**， $\text{NaCl}(a_{\text{HCl}}) \rightarrow \text{Na}^+(a_{\text{Na}^+}) + \text{Cl}^-(a_{\text{Cl}^-})$

$$\mu_{\text{Na}^+} = \mu_{\text{Na}^+}^{\ominus} + RT \ln a_{\text{Na}^+} \quad \mu_{\text{Cl}^-} = \mu_{\text{Cl}^-}^{\ominus} + RT \ln a_{\text{Cl}^-}$$

$$\therefore \mu_{\text{NaCl}} = \mu_{\text{Na}^+} + \mu_{\text{Cl}^-}$$

$$\therefore \mu_{\text{NaCl}}^{\ominus} + RT \ln a_{\text{NaCl}} = \mu_{\text{Na}^+}^{\ominus} + \mu_{\text{Cl}^-}^{\ominus} + RT \ln a_{\text{Na}^+} + RT \ln a_{\text{Cl}^-}$$

$$\therefore RT \ln a_{\text{NaCl}} = RT \ln a_{\text{Na}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-}$$

$$\therefore a_{\text{NaCl}} = a_{\text{Na}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-}$$

$$a_{\text{Na}^+} = \gamma_{\text{Na}^+} \cdot \frac{m_{\text{Na}^+}}{m^{\ominus}} \quad a_{\text{Cl}^-} = \gamma_{\text{Cl}^-} \cdot \frac{m_{\text{Cl}^-}}{m^{\ominus}}$$

- 单个离子的 $a_{+(-)}$ 、 $\gamma_{+(-)}$ ，不易直接测出。

对任意价型电解质 $\text{M}_{\nu_+} \text{A}_{\nu_-} \rightarrow \nu_+ \text{M}^{z_+} + \nu_- \text{A}^{z_-}$

$$\mu_{\text{B}} = \mu_{\text{B}}^{\ominus}(T) + RT \ln a_{\text{B}}$$

$$\mu_+ = \mu_+^{\ominus}(T) + RT \ln a_+$$

$$\mu_- = \mu_-^{\ominus}(T) + RT \ln a_-$$

$$\mu_{\text{B}} = \nu_+ \mu_+ + \nu_- \mu_- = (\nu_+ \mu_+^{\ominus} + \nu_- \mu_-^{\ominus}) + RT \ln(a_+^{\nu_+} \cdot a_-^{\nu_-})$$

$$= \mu_{\text{B}}^{\ominus} + RT \ln(a_+^{\nu_+} \cdot a_-^{\nu_-})$$

$$a_{\text{B}} = a_+^{\nu_+} a_-^{\nu_-}$$

定义： 离子平均活度（mean activity of ions）

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

离子平均活度系数（mean activity coefficient of ions）

$$\gamma_{\pm} \stackrel{\text{def}}{=} (\gamma_+^{\nu_+} \gamma_-^{\nu_-})^{1/\nu}$$

离子平均质量摩尔浓度（mean molality of ions）

$$m_{\pm} \stackrel{\text{def}}{=} (m_+^{\nu_+} m_-^{\nu_-})^{1/\nu} \quad a_{\text{B}} = a_+^{\nu_+} a_-^{\nu_-} = a_{\pm}^{\nu}$$

$$a_{\pm} = \gamma_{\pm} \frac{m_{\pm}}{m^{\ominus}} = \left(\gamma_{\pm} \frac{m_{\pm}}{m^{\ominus}} \right)^{\nu}$$

从电解质的 m_B 求 m_{\pm}

$$m_+ = \nu_+ m_B \quad m_- = \nu_- m_B$$

$$\begin{aligned} m_{\pm} &= (m_+^{\nu_+} m_-^{\nu_-})^{1/\nu} \\ &= [(\nu_+ m_B)^{\nu_+} (\nu_- m_B)^{\nu_-}]^{1/\nu} \\ &= (\nu_+^{\nu_+} \nu_-^{\nu_-})^{1/\nu} m_B \end{aligned}$$

对1-1价电解质 $m_{\pm} = m_B$

$$\therefore m_{Na^+} = m_B \quad m_{Cl^-} = m_B$$

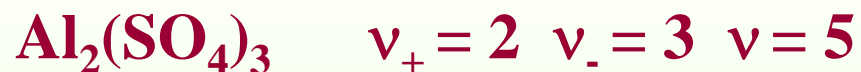
$$\left\{ \begin{array}{l} W^{\mp} = (N_{K^+}^+ N_{K^-}^-)_{\frac{1}{I}} \cdot W^B \\ \lambda^{\mp} = (\lambda_{K^+}^+ \lambda_{K^-}^-)_{\frac{1}{I}} \\ a_{\pm} = \gamma_{\pm} \cdot \frac{m_{\pm}}{m^{\oplus}} \\ a_B = \gamma_{\pm}^{\nu} (v_+^{\nu_+} \cdot v_-^{\nu_-}) \cdot \left(\frac{m_B}{m^{\oplus}}\right)^{\nu} \end{array} \right.$$

- **1-1型:** $m_{\pm} = m_B \quad a_B = \gamma_{\pm}^2 \cdot \left(\frac{m_B}{m^{\oplus}}\right)^2$
- **1-2型:** $\text{K}_2\text{CO}_3 \quad \nu_+ = 2 \quad \nu_- = 1 \quad \nu = 3$

$$m_{\pm} = \sqrt[3]{2^2 \cdot 1^1} \cdot m_B = \sqrt[3]{4} \cdot m_B$$

$$a_B = a_{\pm}^3 = \left[\gamma_{\pm} \cdot \frac{m_{\pm}}{m^{\oplus}}\right]^3 = 4\gamma_{\pm}^3 \left(\frac{m_B}{m^{\oplus}}\right)^3$$

- 2-3型:



$$m_{\pm} = \sqrt[5]{2^2 \cdot 3^3} \cdot m_B = \sqrt[5]{108} \cdot m_B$$

$$a_B = a_{\pm}^5 = \left[\gamma_{\pm} \cdot \frac{m_{\pm}}{m^{\ominus}} \right]^5 = 108 \cdot \gamma_{\pm}^5 \left(\frac{m_B}{m^{\ominus}} \right)^5$$

- γ_{\pm} 一般小于 1，但当浓度很大时， γ_{\pm} 有可能大于 1，这是因为离子水化的结果。

γ_{\pm} 可用多种方法测得,如: 蒸汽压, 凝固点降低, 沸点升高, 渗透压, 电动势等。

例：写出 CuSO_4 ， K_2SO_4 与 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 离子平均浓度与电解质浓度的关系

$$\text{CuSO}_4: \quad m_{\text{Cu}^{2+}} = m, \quad m_{\text{SO}_4^{2-}} = m, \quad \nu_+ = \nu_- = 1, \quad \nu = \nu_+ + \nu_- = 2$$

$$m_{\pm} = \left(m_+^{\nu_+} \cdot m_-^{\nu_-} \right)^{1/\nu} = m$$

$$\text{Na}_2\text{SO}_4: \quad m_{\text{Na}^+} = 2m, \quad m_{\text{SO}_4^{2-}} = m, \quad \nu_+ = 2, \quad \nu_- = 1, \quad \nu = \nu_+ + \nu_- = 3$$

$$m_{\pm} = \left(m_+^{\nu_+} \cdot m_-^{\nu_-} \right)^{1/\nu} = \left[(2m)^2 \cdot m \right]^{1/3} = 4^{1/3} \cdot m$$

$$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3: \quad m_{\text{Na}^+} = 2m, \quad m_{\text{SO}_4^{2-}} = 3m, \quad \nu_+ = 2, \quad \nu_- = 3, \quad \nu = \nu_+ + \nu_- = 5$$

$$m_{\pm} = \left(m_+^{\nu_+} \cdot m_-^{\nu_-} \right)^{1/\nu} = \left[(2m)^2 \cdot (3m)^3 \right]^{1/5} = 108^{1/5} \cdot m$$

计算 $m = 1.20 \text{ mol kg}^{-1}$ 的 MgCl_2 水溶液在 298K 时的电解质活度已知 $\gamma_{\pm} = 0.630$.

解：先求平均浓度与电解质浓度的关系

$$m_{\text{Mg}^{2+}} = m, \quad m_{\text{Cl}^{-}} = 2m, \quad \nu_{+} = 1, \quad \nu_{-} = 2, \quad \nu = \nu_{+} + \nu_{-} = 3$$

$$m_{\pm} = \left(m_{+}^{\nu_{+}} \cdot m_{-}^{\nu_{-}} \right)^{1/\nu} = \left[m \cdot (2m)^2 \right]^{1/3} = 4^{1/3} \cdot m$$

$$a_{\pm} = \gamma_{\pm} \cdot m_{\pm} / m^{\ominus} = 0.630 \times 4^{1/3} \times 1.20 = 1.20$$

$$a_B = a_{\pm}^{\nu} = 1.20^3 = 1.73$$

离子强度

从大量实验事实看出，影响离子平均活度系数的主要因素是离子的浓度和价数，而且价数的影响更显著。1921年，Lewis提出了离子强度（ionic strength）的概念。当浓度用质量摩尔浓度表示时，离子强度 I 等于：

$$I = \frac{1}{2} \sum_{\text{B}} m_{\text{B}} z_{\text{B}}^2$$

式中 m_{B} 是离子的真实浓度， z_{B} 是离子的价数。若是弱电解质，应乘上电离度。 I 的单位与 m 的单位相同。

德拜-休克尔极限定律

(Debye – Hückel's limiting law)

德拜-休克尔根据离子氛的概念，并引入若干假定，推导出**强**电解质**稀**溶液中离子活度系数 γ_{\pm} 的计算公式，称为德拜-休克尔极限定律。

$$\lg \gamma_{\pm} = -A |z_+ z_-| \sqrt{I} \quad (I < 0.01 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1})$$

这个公式只适用于强电解质的稀溶液、离子可以作为点电荷处理的体系。式中 γ_{\pm} 为离子平均活度系数，25°C时的水溶液， $A = 0.509(\text{kg} \cdot \text{mol})^{-1/2}$. 从这个公式得到的 γ_{\pm} 为理论计算值。用电动势法可以测定 γ_{\pm} 的实验值，用来检验理论计算值的适用范围。

- 例：298K， CdCl_2 $0.002\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ ， ZnSO_4 为 $0.002\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ ，求 ZnSO_4 的平均活度系数。
- 解：要求 γ_{\pm} ，先求 I。

$$I \equiv \frac{1}{2} \sum_i m_i Z_i^2$$

离子： Cd^{2+} : 0.002M Zn^{2+} : 0.002M
 Cl^- : 0.004M SO_4^{2-} : 0.002M

$$\therefore I = 1/2[0.002 \times 4 + 0.002 \times 2^2 + 0.004 + 0.002 \times 2^2] = 0.014$$

$$\lg \gamma_{\pm} = -A \cdot |Z_+ Z_-| \cdot \sqrt{I} \quad Z_+ = 2; \quad Z_- = 2 \quad (\text{ZnSO}_4)$$

298K时，水溶液的 $A = 0.509$

$$\begin{aligned} \therefore \lg \gamma_{\pm}(\text{ZnSO}_4) &= -0.509 \times |2 \times (-2)| \times \sqrt{0.014} \\ &= -0.509 \times 4 \times 0.1183 \end{aligned}$$

$$= -0.2409$$

$$\therefore \lambda^{\mp}(\text{ZnSO}_4) = 0.2409$$

I 的计算需对所有离子进行加合。

γ_{\pm} 只与一种电解质有关。

第七章 第二部分电化学平衡

Electrochemical equilibria



桥梁公式:

$$(\Delta_r G)_{T,P,R} = W_{f,\max} = -nEF$$

$$(\Delta_r G_m)_{T,P,R} = -\frac{nEF}{\xi} = -zEF$$

7.6 Reversible cell and reversible electrodes

1. Electrochemical reaction

热化学反应和电化学反应的区别

热化学反应

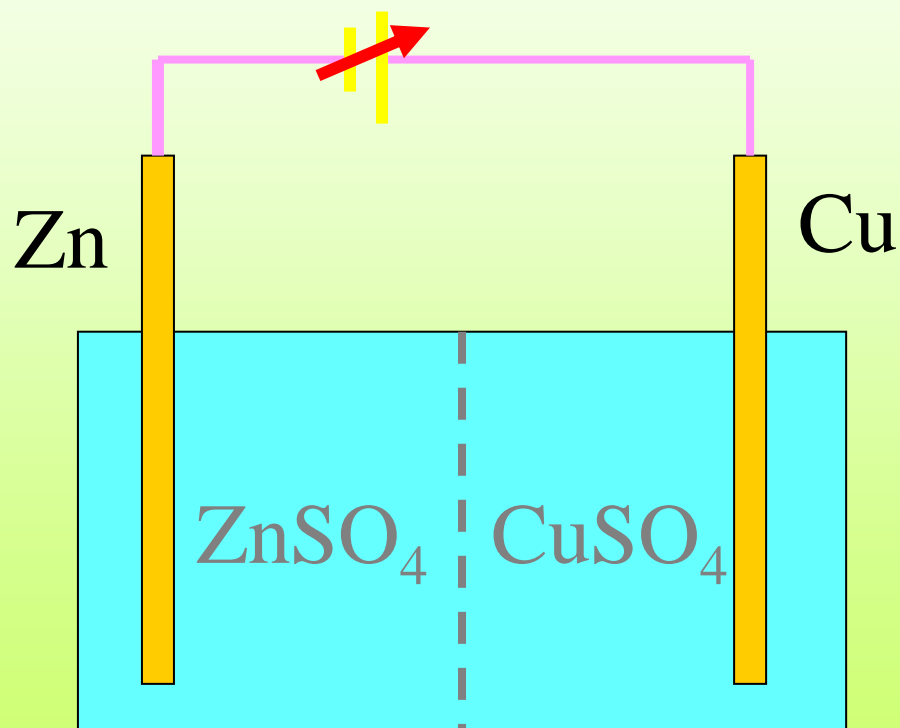
- (1) 反应质点必须接触
- (2) 电子转移路径短，
且电子无规则运动
- (3) 活化能来自于分子
碰撞，反应速率取
决于温度。
- (4) 释放能量的形式：热

电化学反应

- 反应质点彼此分开
- 电子转移路径长，且是有
序运动
- 活化能来自于电能，反应
速率取决于电势
- 释放能量的形式：电能

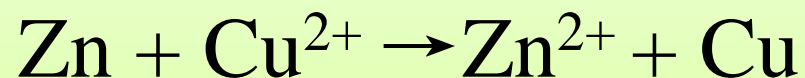
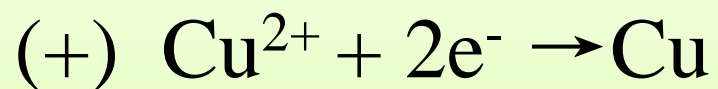
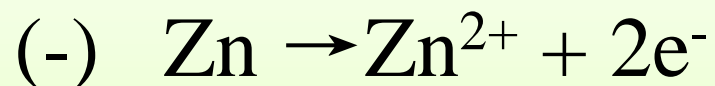
7.6 Reversible cell and reversible electrodes

2. Condition of reversible cell

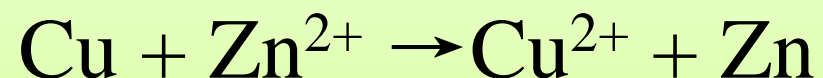
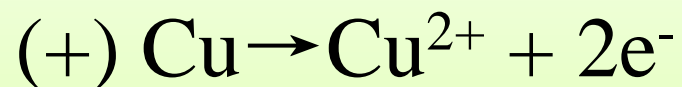
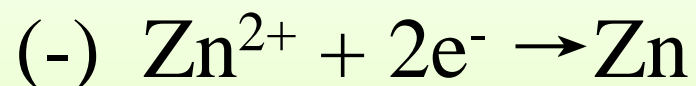


7.6 Reversible cell and reversible electrodes

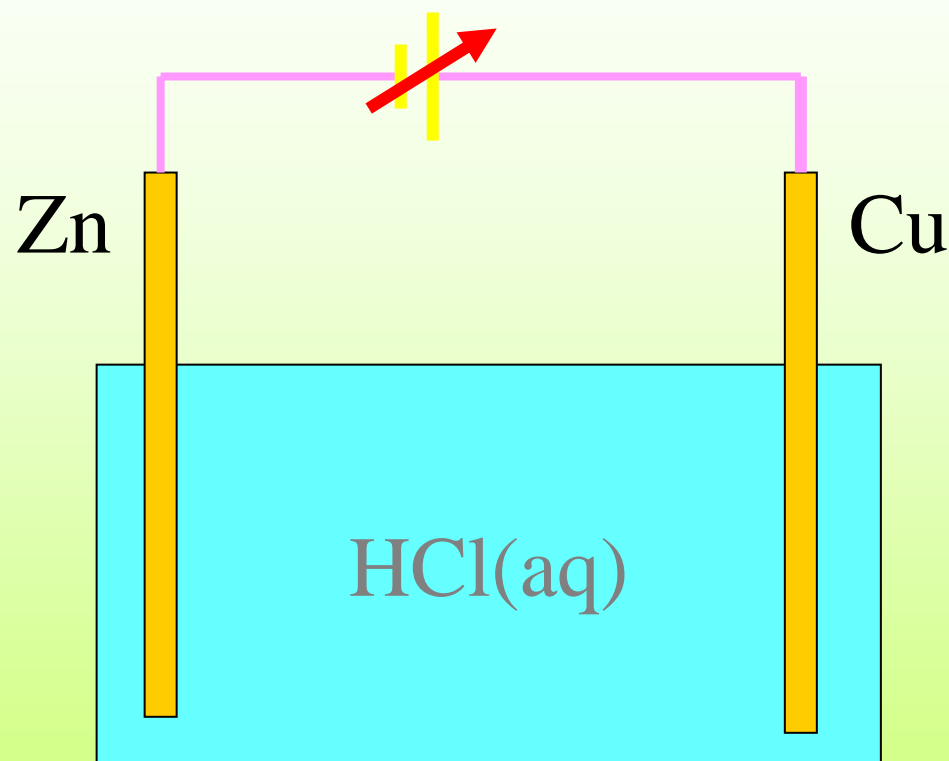
放电时:



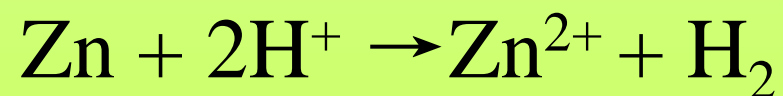
充电时:



7.6 Reversible cell and reversible electrodes



放电:



充电:



7.6 Reversible cell and reversible electrodes

为了严格的热力学处理，电池必须是可逆电池。可逆电池必须满足的最基本的条件：

(1) 电极反应必须是可逆的。 随着通过电极的电流方向的不同，电极反应必须随之而正向、逆向进行。

(2) 放电过程必须是可逆的 要求通过电极的电流无限小，电极反应在接近电化学平衡的条件下进行。

此外，在电池中所进行的其他过程也必须是可逆的。

7.6 Reversible cell and reversible electrodes

3. Expression of cell

(1) 负极在左，正极在右，按物质接触顺序书写。

(2) 注明物质的相态、压力（逸度）或浓度（活度）。

(3) “|”：代表两相的界面；“||”：代表盐桥；

“|”：代表两种液体的接界；

“,” 代表混合溶液中的不同组分。

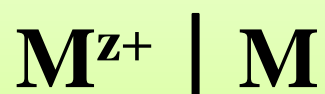
例 $\text{Zn(s)} \mid \text{ZnCl}_2(\text{aq}, 0.1 \text{ mol kg}^{-1}) \mid \text{AgCl(s)} \mid \text{Ag(s)}$
 $\text{H}_2(\text{g}, p^0) \mid \text{H}^+(\text{a}=0.1) \parallel \text{Fe}^{2+} (\text{a}=0.05), \text{Fe}^{3+}(\text{a}=0.2) \mid \text{Pt}$

7.6 Reversible cell and reversible electrodes

4. Reversible electrodes

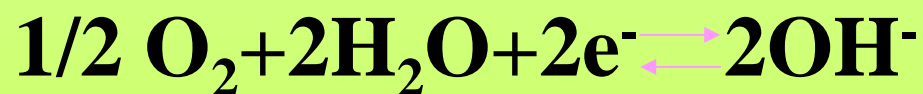
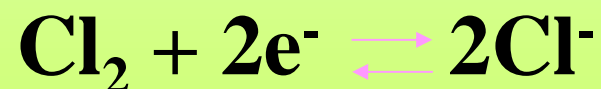
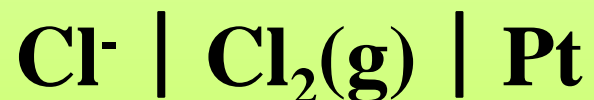
(1) 第一类电金属及氢气和其阳离子形成的电极和非金属与阴离子形成的电极

① Metallic electrode



M^{z+}, M : oxidation-reduction couple

② Non-metallic electrodes

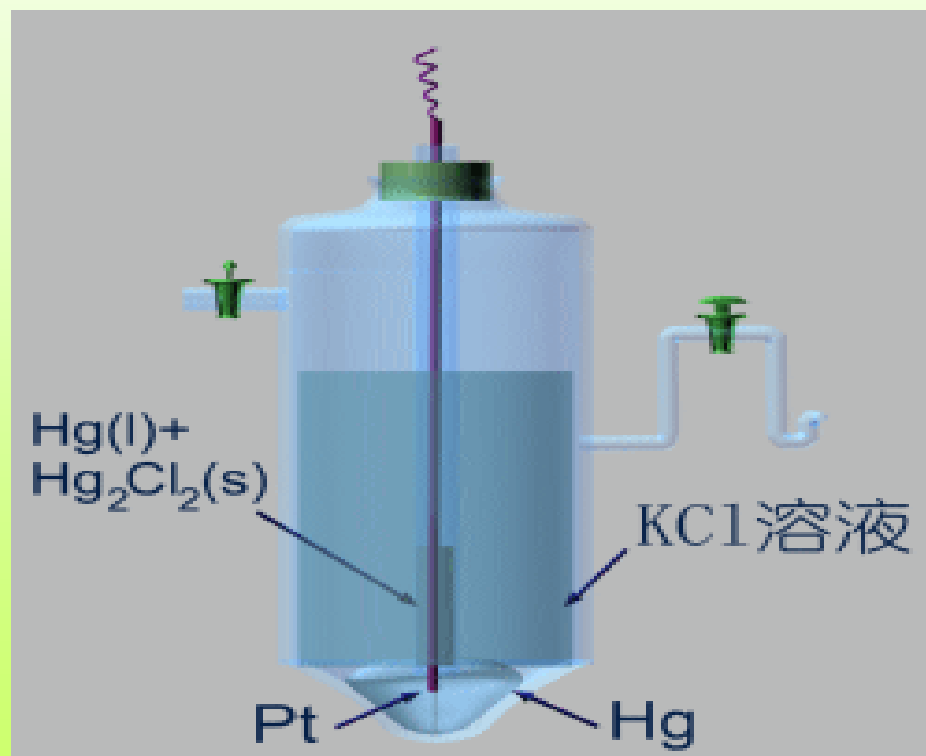


7.6 Reversible cell and reversible electrodes

(2) 第二类电极

(1) 金属-难溶盐电极 (slight-salt electrodes)

构成：金属 + 金属难溶盐 + 与难溶盐有相同负离子的易溶盐溶液
如：甘汞电极(见图)



7.6 Reversible cell and reversible electrodes

(2) 金属-难溶氧化物电极

构成：金属 + 金属难溶氧化物 + 碱性（或酸性）

溶液 如： $\text{OH}^-(a) | \text{CdO}(s) | \text{Cd}(s)$

3. 第三类电极——氧化 - 还原电极

构成：参加电极反应的物质（氧化态、还原态）

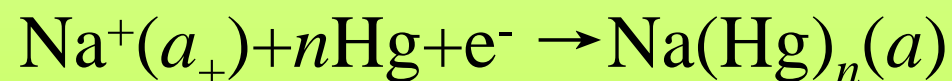
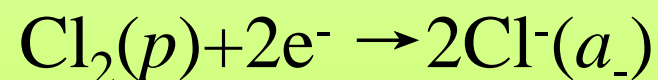
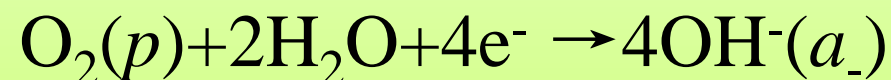
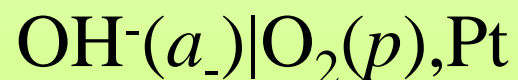
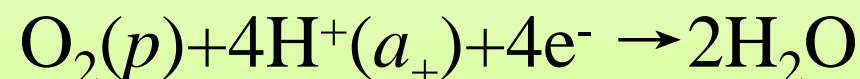
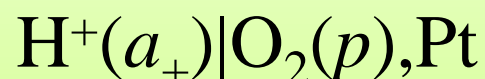
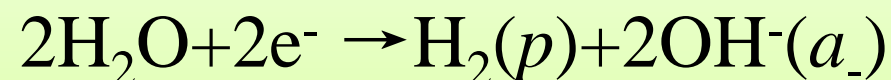
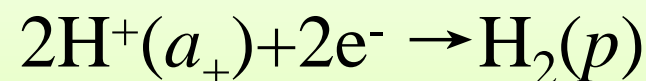
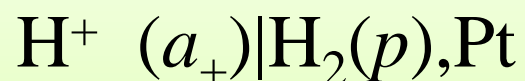
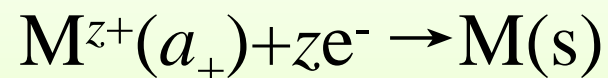
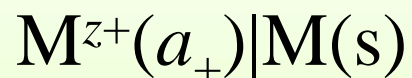
均在溶液中，电极板（Pt）仅起输送电子的作用。

例： $\text{Fe}^{3+} \text{Fe}^{2+} | \text{Pt}$ $\text{Sn}^{4+} \text{Sn}^{2+} | \text{Pt}$

7.6 Reversible cell and reversible electrodes

第一类电极

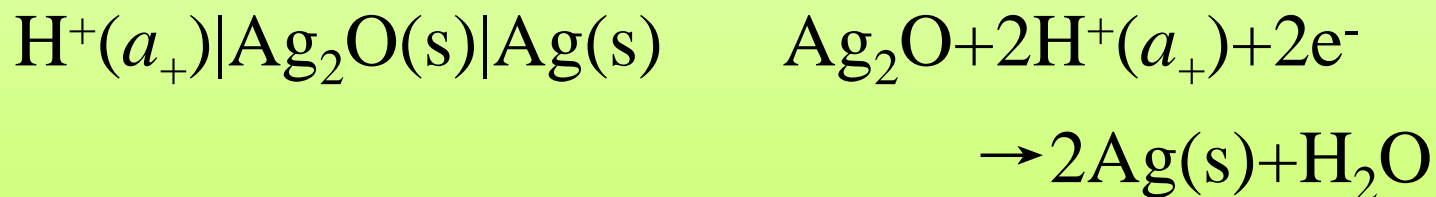
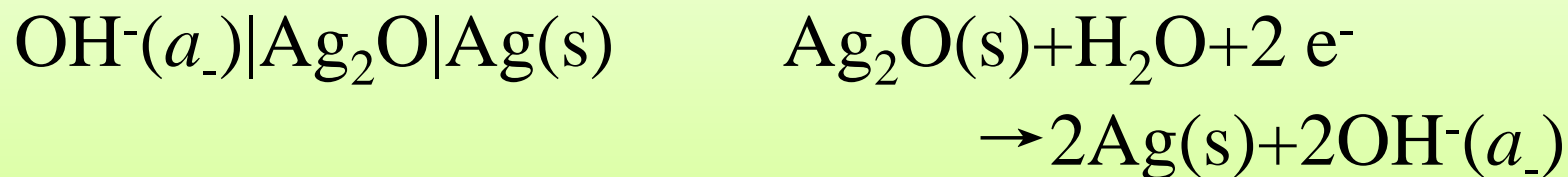
电极反应



7.6 Reversible cell and reversible electrodes

第二类电极

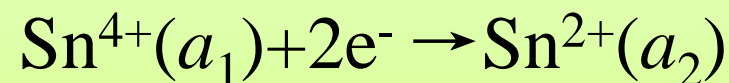
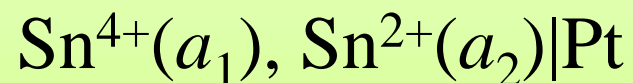
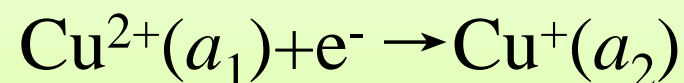
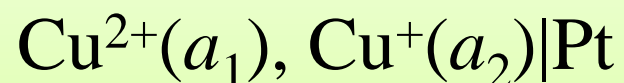
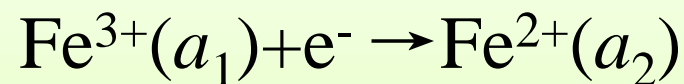
电极反应



7.6 Reversible cell and reversible electrodes

第三类电极

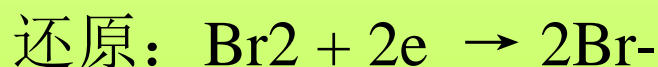
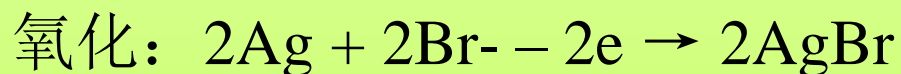
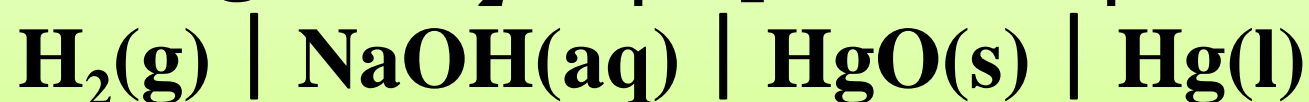
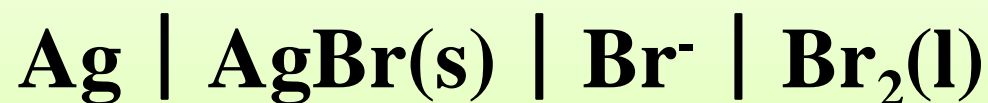
电极反应



7.6 Reversible cell and reversible electrodes

4. Electrode and cell reaction

写出下列电极及电池反应：



7.6 Reversible cell and reversible electrodes

书写电极和电池反应的几条原则：

- (1) 若已确定反应方向，则按规定的反应方向写，并用单箭头表示反应方向；若未确定方向，则电极反应写成还原反应并用双箭头表示可逆。
- (2) 两个电极反应的电荷数应相同
- (3) 反应式中不要出现电池图式中没有的物质（但可有 H_2O ）。
- (4) 不要轻易将离子合并成分子。

7.7 Electromotive force (EMF) of cell

1. Definition and sign of EMF

E: 电池可逆放电 ($I \rightarrow 0$) 时的端电压。

$$\Delta G_m = -w_r' = -ZFE$$

$$E = E_+ - E_- = E_{\text{右}} - E_{\text{左}}$$

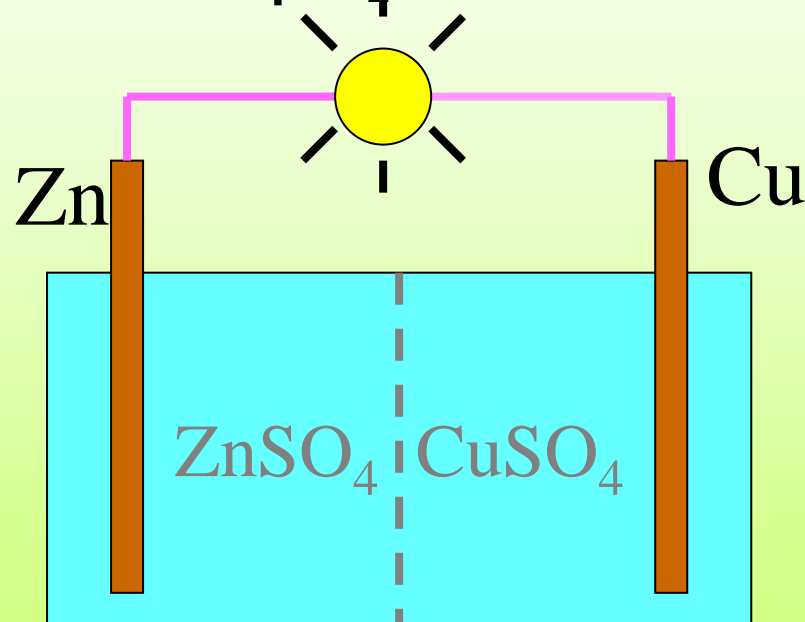
$\Delta G_m < 0,$	$E > 0$	电池反应按图式方向进行
$\Delta G_m > 0,$	$E < 0$	电池反应按图式反向进行

7.7 Electromotive force (EMF) of cell

2. Mechanism of EMF formation

For $\text{Cu} \mid \text{Zn} \mid \text{ZnSO}_4(\text{aq}) \parallel \text{CuSO}_4(\text{aq}) \mid \text{Cu}$

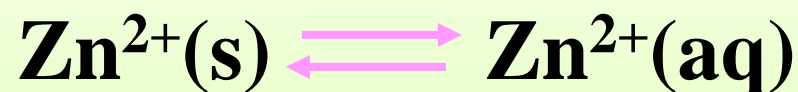
电动势是各相界面电势差的代数和



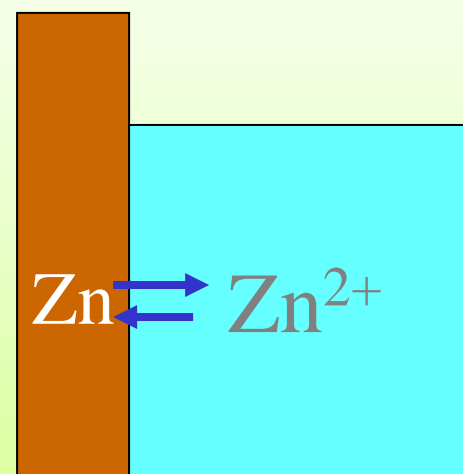
$$E = \Delta E(\text{Cu}/\text{Zn}) + \Delta E(\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}) + \Delta E(\text{Zn}^{2+}/\text{Cu}^{2+}) + \Delta E(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})$$

7.7 Electromotive force (EMF) of cell

(1) Electric potential difference between metal and solution



是什麼因素决定了带电物质的相间转移？

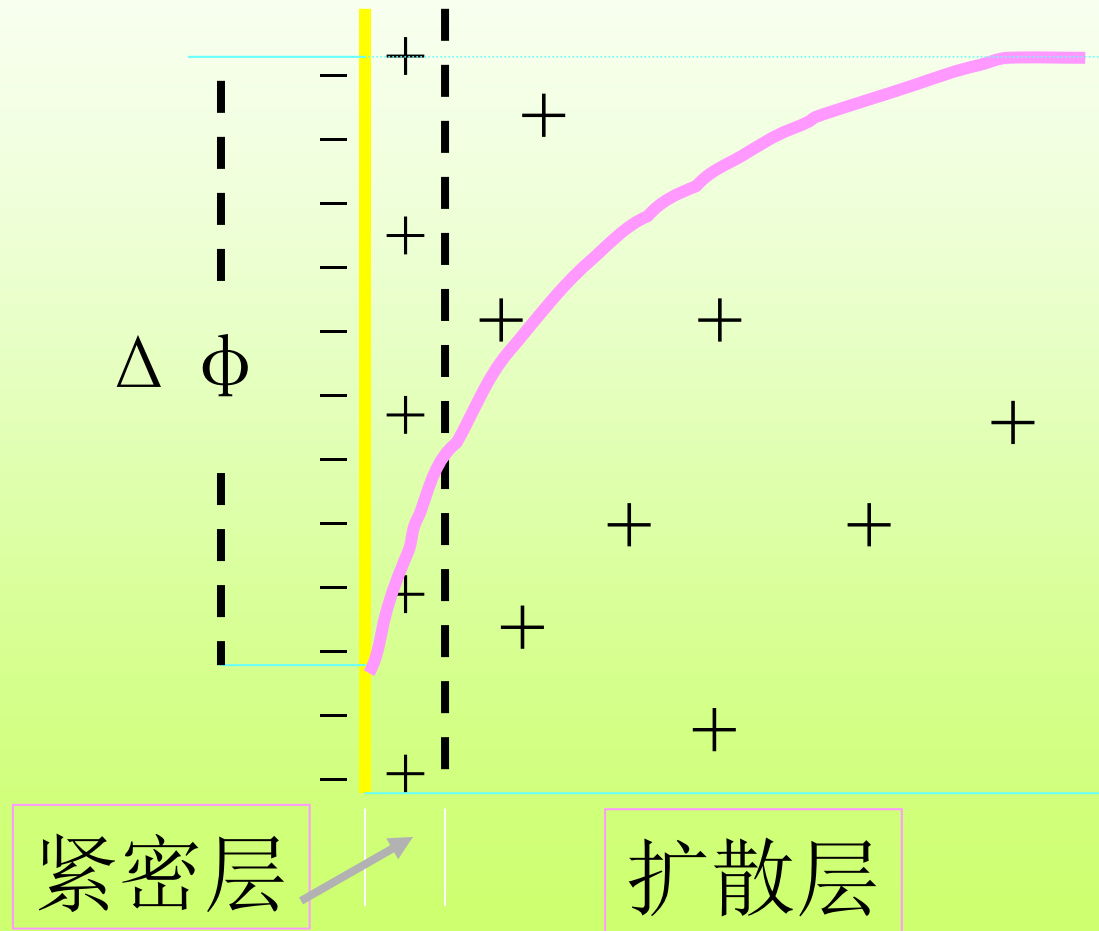


Electrochemical potential

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_c \dots, w' \neq 0} = \tilde{\mu}_B$$

7.7 Electromotive force (EMF) of cell

电极表面的
双电层结构



7.7 Electromotive force (EMF) of cell

(2) Contact electric potential between different metals (接触电势)

由于在不同金属中自由电子的电化学势不同而在两种金属接界处形成双电层产生的电势差。

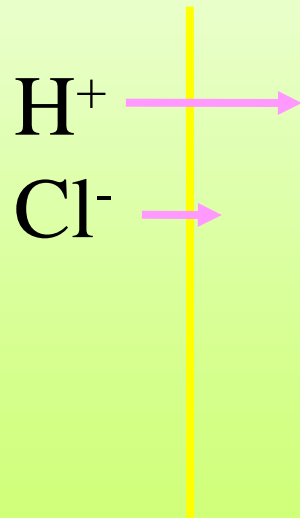
7.7 Electromotive force (EMF) of cell

(3) Liquid-junction potential(diffusion potential)

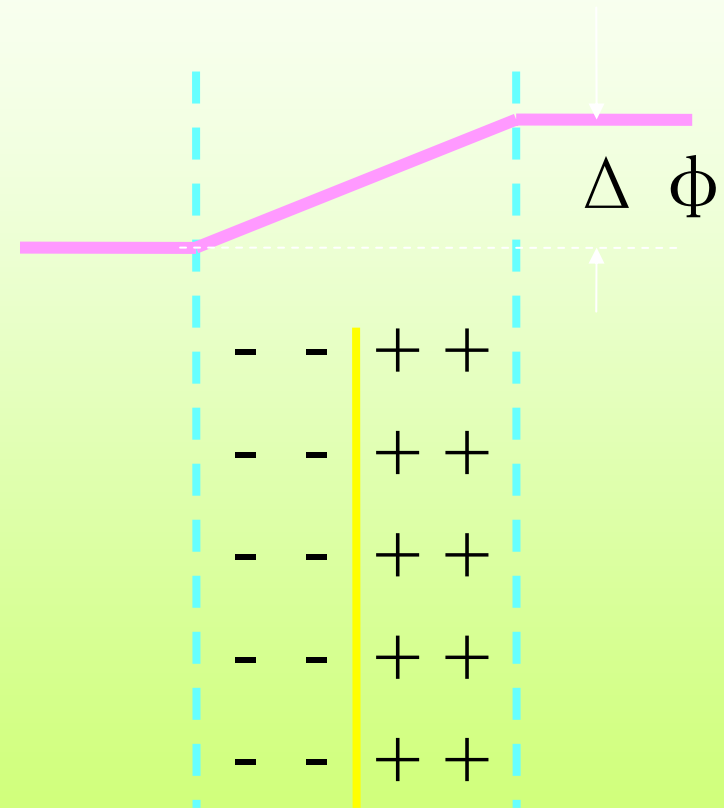
(液接电势)

HCl(b_1) HCl(b_2)

$b_1 > b_2$



$$v_{H^+} \succ v_{Cl^-}$$



7.7 Electromotive force (EMF) of cell

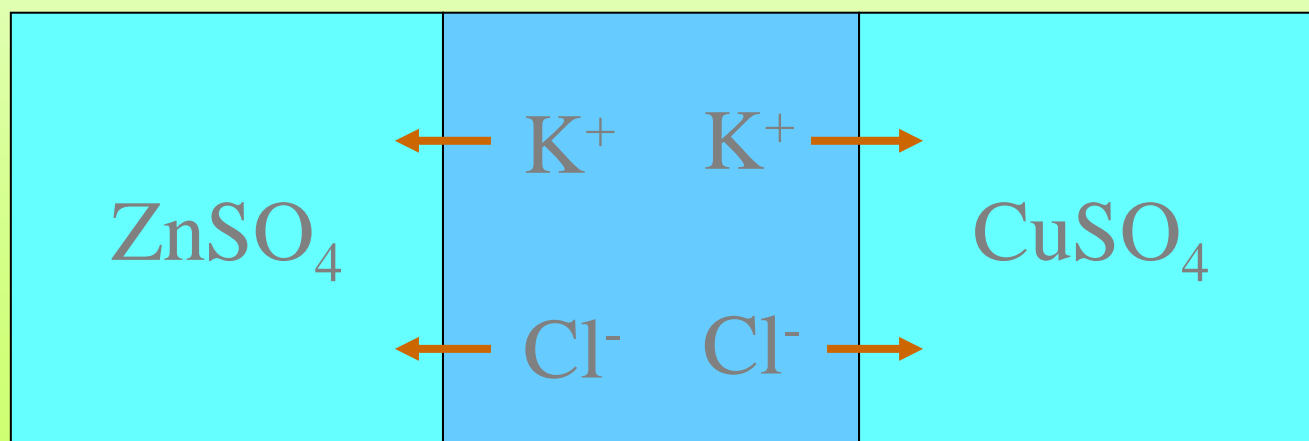
由于两种离子扩散迁移速率不同，而在两种不同电解质的溶液（或溶质相同但浓度不同的溶液）接界处形成双电层产生的电势差。

7.7 Electromotive force (EMF) of cell

盐桥的作用：尽可能地减小液接电势

选择盐桥的原则：

- (1) 正、负离子的迁移速率相近；
- (2) 不和相接触的电解质溶液发生反应；
- (3) 浓度高。



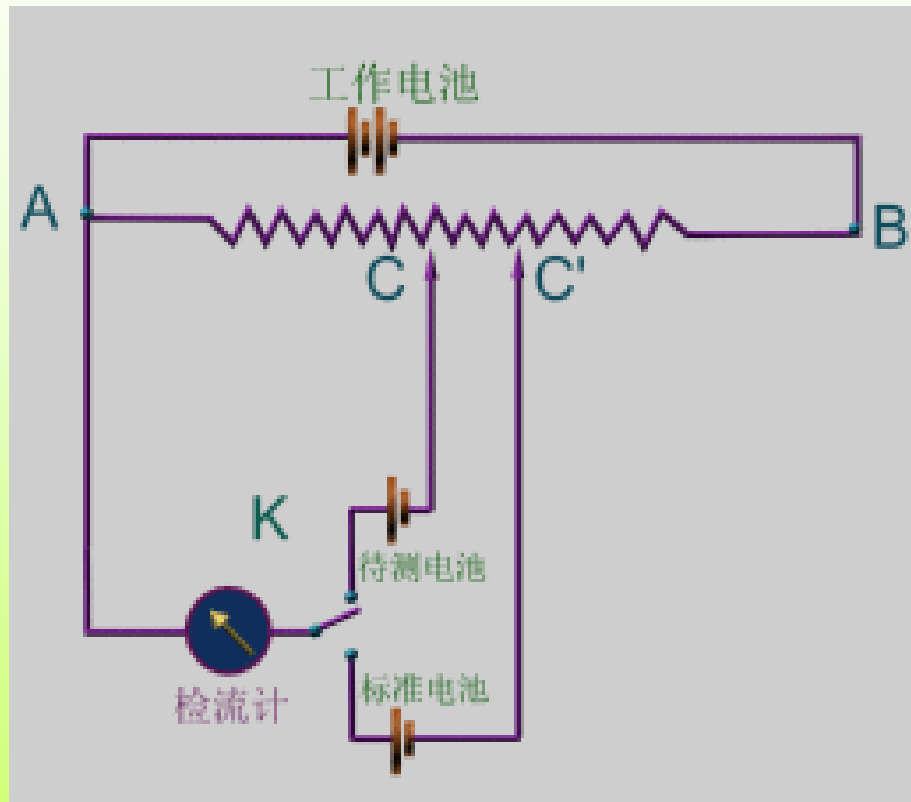
7.7 Electromotive force (EMF) of cell

(1) 原理:

电池电动势的测定必须在电路中的电流接近于零的条件下进行。Poggendorff 对消法根据上述原理，用一个方向相反，但数值相同的外加电动势，来对抗待测电池的电动势，使电路中无电流通过。这时测出的两极的电位差等于电池的电动势。为了求得 AC 段的电位差 可用已知电动势的标准电 池来标定

7.7 Electromotive force (EMF) of cell

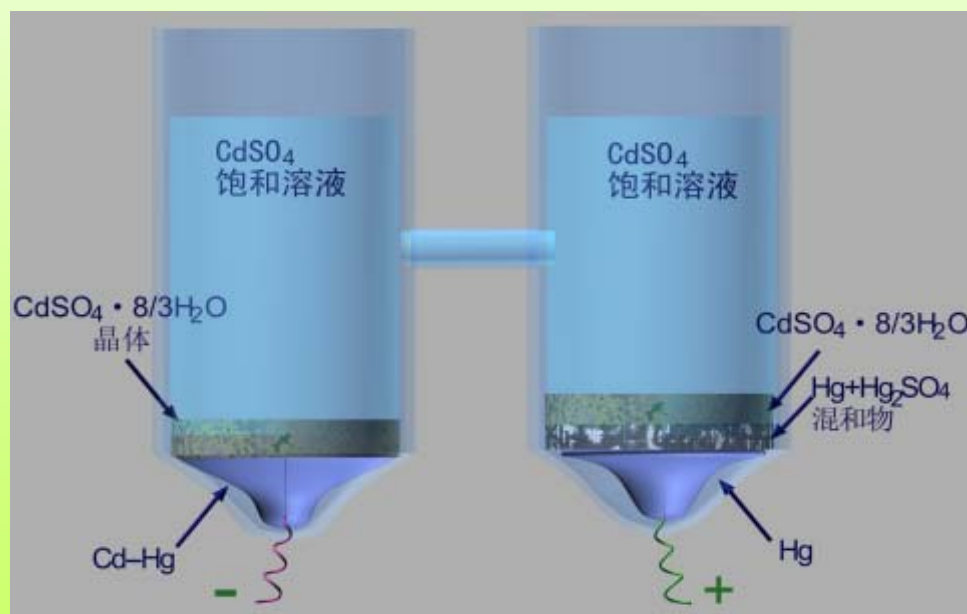
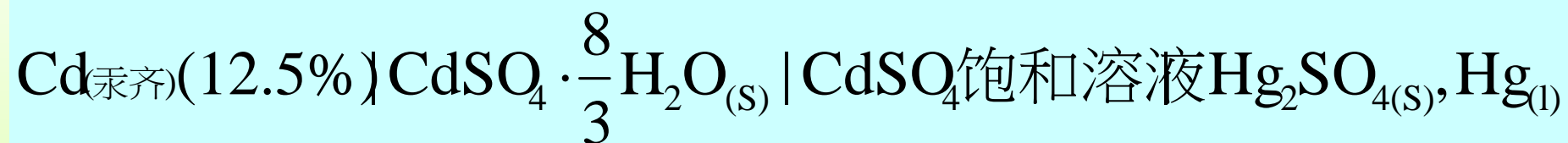
3. Measurement of EMF



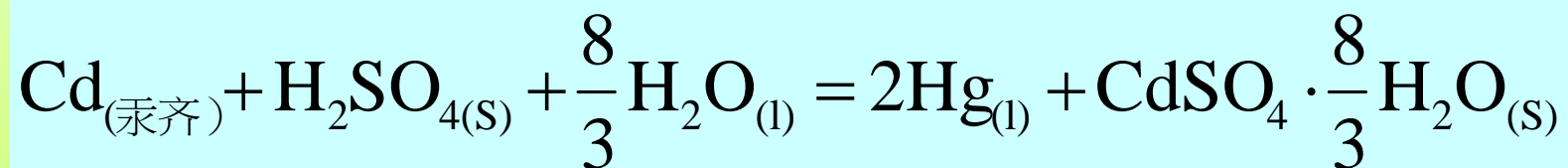
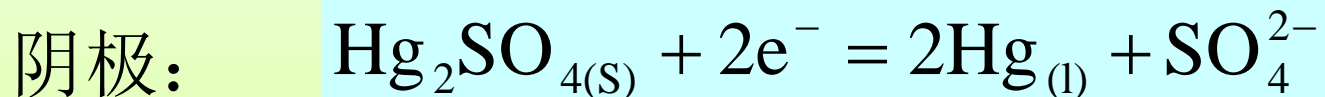
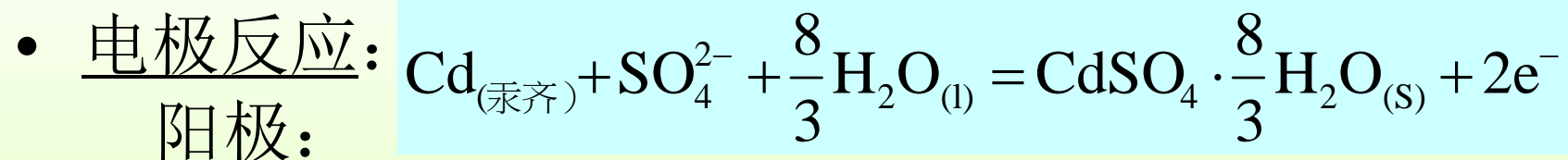
$$E_{\text{待测}} = E_{\text{标准}} \frac{AC}{AC'}$$

7.7 Electromotive force (EMF) of cell

(2) 标准电池: Weston 标准电池是一个高度可逆的
电池电池图示式:



7.7 Electromotive force (EMF) of cell



优点: 电动势的温度系数很小, 其电动势稳定。

7.7 Electromotive force (EMF) of cell

4. Relationship of E and the activities (concentrations) of reactants in solution

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\theta + RT \ln \prod_B a_B^{\nu_B}$$

Nernst's equation (Nernst 方程)

$$\Delta G_m = -zEF$$

$$E = E^\theta - \frac{RT}{zF} \ln \prod_B a_B^{\nu_B}$$

E^θ : 标准电动势(Standard electromotive force)

7.7 Electromotive force (EMF) of cell

5. Thermodynamics of cell

$$\Delta G_m = -zEF$$

$$\Delta S = -\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p$$

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S$$

$$Q_r = T\Delta S$$

$$K^\theta = \exp\left(-\frac{\Delta G_m^\theta}{RT}\right)$$

$$\Delta_r S_m = zF \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$$

$$\Delta_r H_m = zF \left[T \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p - E \right]$$

$$Q_r = zFT \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$$

$$K^\theta = \exp\left(\frac{zFE^\theta}{RT}\right)$$

7.7 Electromotive force (EMF) of cell

1. 电池电动势

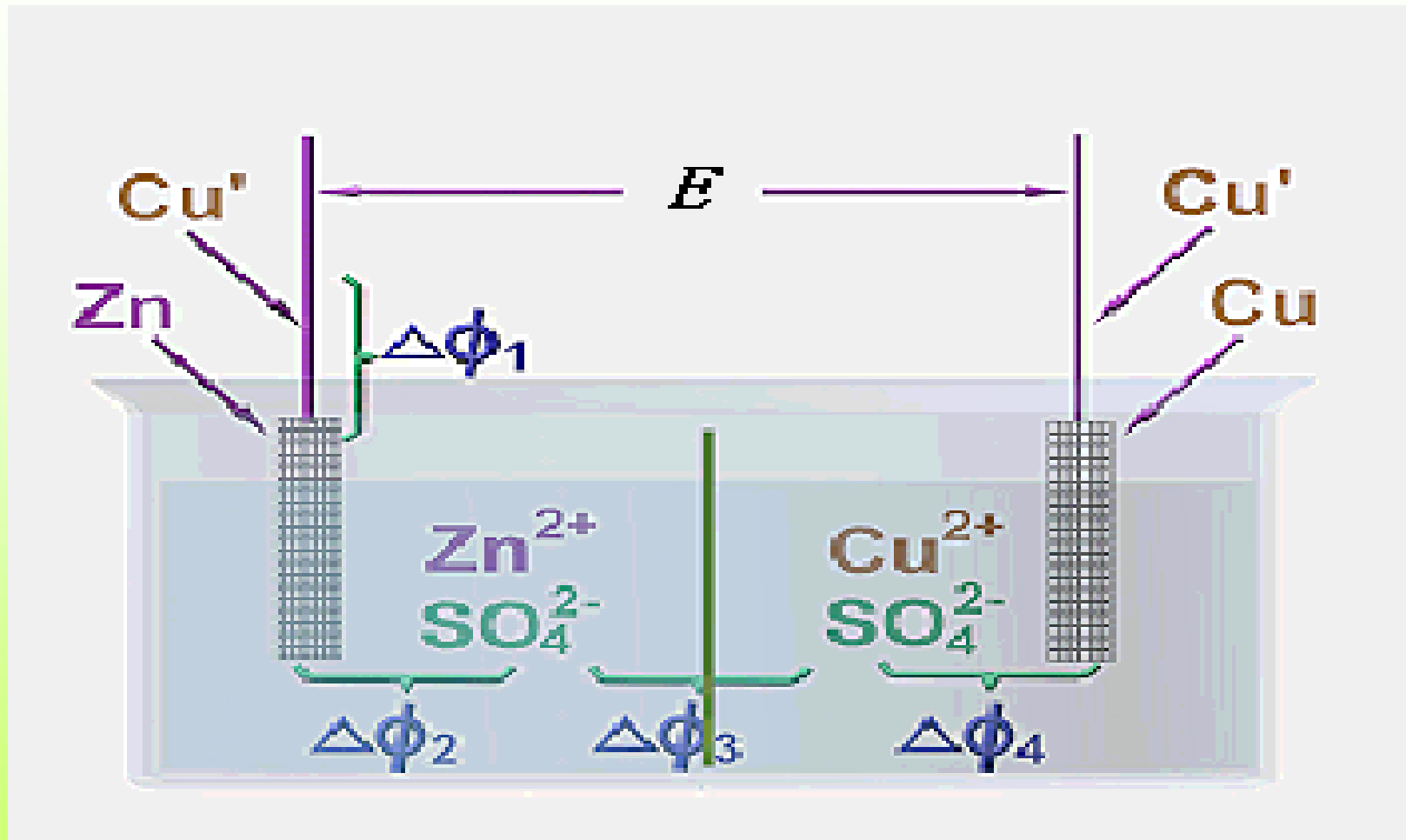
定义：电池电动势 E 是在通过电池的电流趋于零的条件下，两极间的电位差。数值上等于构成电池的各相界面上所产生的电位差 $\Delta \phi$ 的代数和。

例：Daniell 电池

$$\text{电动势 } E = \Delta \phi_1 + \Delta \phi_2 + \Delta \phi_3 + \Delta \phi_4$$

其中： $\Delta \phi_1$ 金属的接触电位 $\Delta \phi_2$, $\Delta \phi_4$ 阳极, 阴极的电位差 $\Delta \phi_3$ 液接电位

7.7 Electromotive force (EMF) of cell



$$\text{电动势 } E = \Delta\phi_1 + \Delta\phi_2 + \Delta\phi_3 + \Delta\phi_4$$

7.8 Reversible electrode potential



若忽略金属接触电势和液接电势

$$\begin{aligned} E &= \Delta E_{(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})} + \Delta E_{(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})} \\ &= E_{(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})} - E_{(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})} \end{aligned}$$

单独电极的电势(即金属与溶液间的电势差)
是无法测定的

7.8 Reversible electrode potential

2. Standard hydrogen electrode



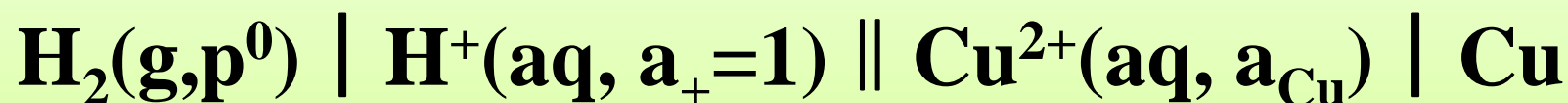
规定：在任意温度下：

$$E^\theta(\text{H}^+ / \text{H}_2) = 0$$

7.8 Reversible electrode potential

2. Potential of an arbitrary electrode

以标准氢电极为负（阳）极，以一任意给定电极为正（阴）极组成可逆电池，该电池的电动势即为此给定电极的**电极电势**。



$$E_{(\text{Cu}^{2+} / \text{Cu})} = E$$

$$\text{If } E > 0, \quad E_{(\text{Cu}^{2+} / \text{Cu})} > 0$$

$$E < 0, \quad E_{(\text{Cu}^{2+} / \text{Cu})} < 0$$

7.8 Reversible electrode potential

如果电极中所有物质均处于各自的标准态，则称为标准电极电势 E^θ (**standard electrode potential**)

298.15K的标准电极电势可以从各种电化学手册查到。

3 . Nernst's equation for electrode potential

$$E = E^\theta - \frac{RT}{zF} \ln(a_B^{\nu_B})_{reduction}$$

7.8 Reversible electrode potential

例如: $\text{OH}^-(a_1) \mid \text{H}_2(p)$ $2\text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightarrow 2\text{OH}^- + \text{H}_2$

$$E = E_{(\text{OH}^-/\text{H}_2)}^\theta - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{OH}^-}^2 \cdot p_{\text{H}_2} / p^\theta}{a_{\text{H}_2\text{O}}^2}$$

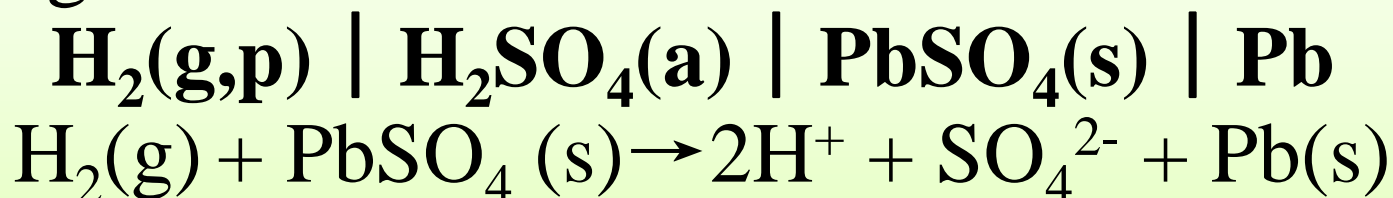
$$E_{(\text{电极})} = E_{(\text{电极})}^\theta - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{(\text{还原态})}}{a_{(\text{氧化态})}}$$

式中 $E_{(\text{电极})}^\theta$ 为电极的标准电极电位，可查表得到。

7.9 Calculation of E

1. Chemical cell

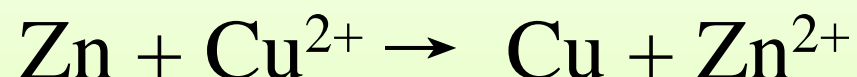
(1) single-solution chemical cell



$$E = E^\theta - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}^2 \cdot a_{\text{SO}_4^{2-}}}{\frac{p_{\text{H}_2}}{p^\theta}} = [E^\theta_{(\text{SO}_4^{2-} / \text{PbSO}_4 / \text{Pb})} - E^\theta_{(\text{H}^+ / \text{H}_2)}]$$
$$- \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\pm, \text{H}_2\text{SO}_4}^3}{\frac{p_{\text{H}_2}}{p^\theta}}$$

7.9 Calculation of E

(2) Double-solution chemical cell (双液电池)



$$E = E^{\theta} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Zn}^{2+}}}{a_{\text{Cu}^{2+}}}$$

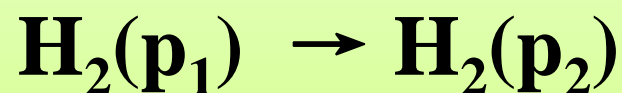
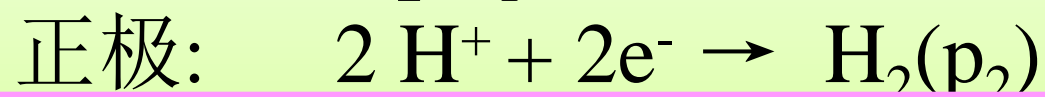
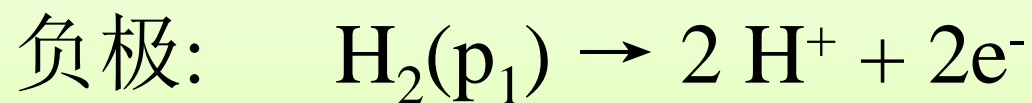
假设: $a_{+} = a_{-} = a_{\pm}$

$$= E^{\theta} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\pm}(\text{ZnSO}_4)}{a_{\pm}(\text{CuSO}_4)}$$

7.9 Calculation of E

2. Concentration cell (浓差电池)

(1) Electrode - concentration cell

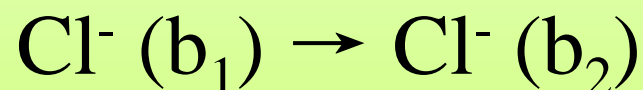
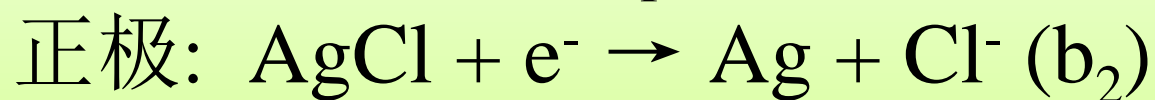
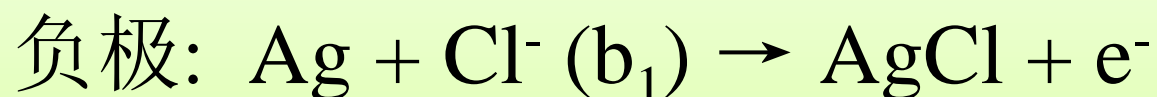
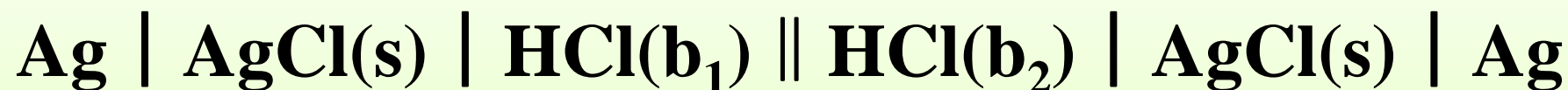


$$E = E^\theta - \frac{RT}{2F} \ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{RT}{2F} \ln \frac{p_1}{p_2}$$

$$p_1 > p_2, \quad E > 0 \quad p_1 < p_2, \quad E < 0$$

7.9 Calculation of E

(2) Electrolyte - concentration cell



$$E = - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\pm,2}}{a_{\pm,1}}$$

7.9 Calculation of E

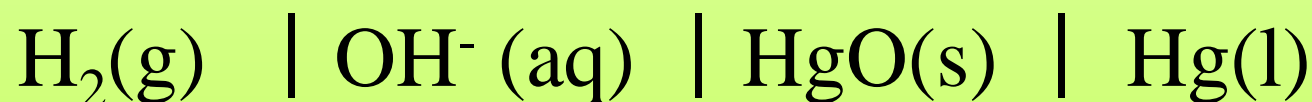
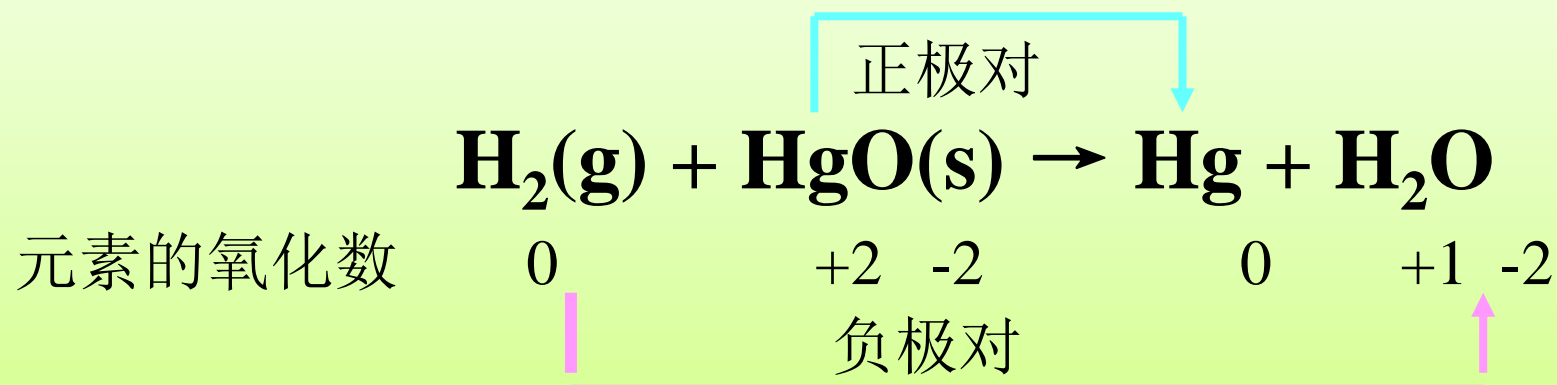
电动势计算的基本步骤:

- (1) 写出电池反应的方程式;
 - (2) 代入Nernst公式计算
 - (3) 单独离子活度用平均活度代替。
- (双液电池的电动势不能准确计算)

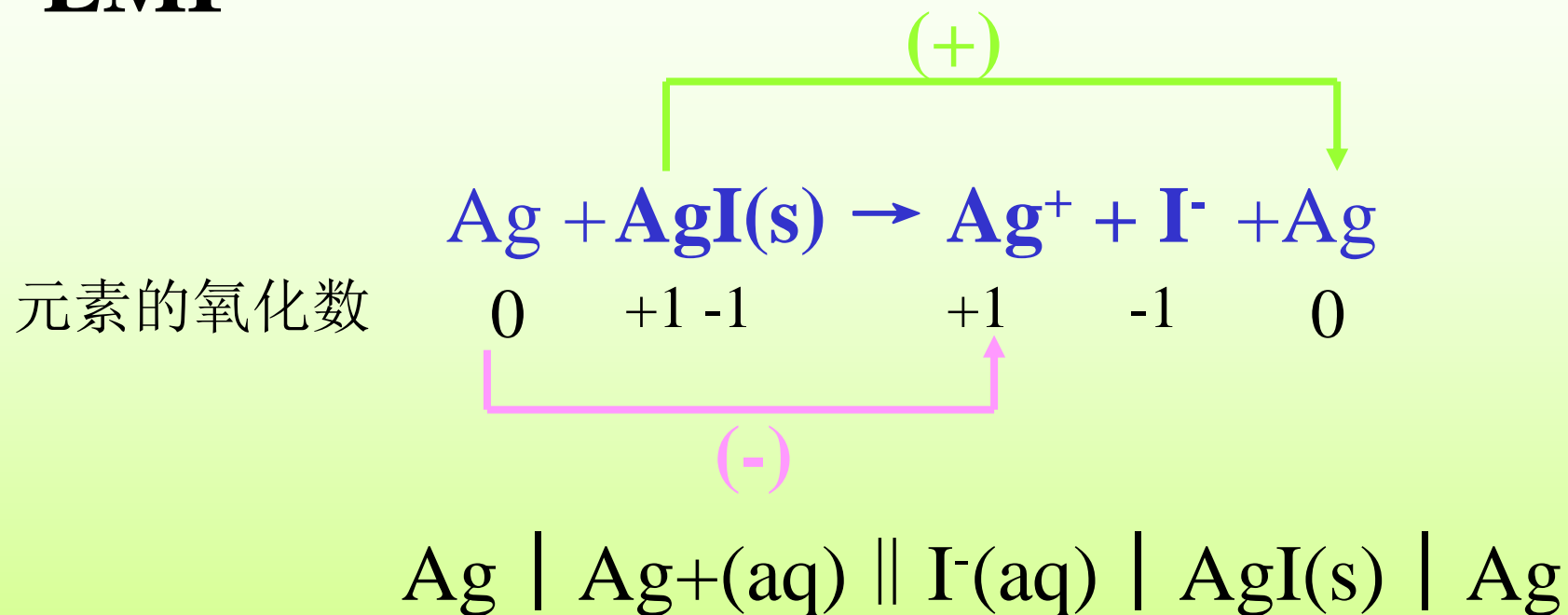
7.10 Applications of measurement of EMF

1. Determination of thermodynamic functions of cell reaction

将下列反应设计成可逆电池：



7.10 Applications of measurement of EMF



7.10 Applications of measurement of EMF

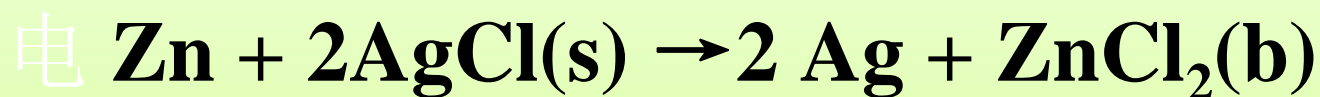
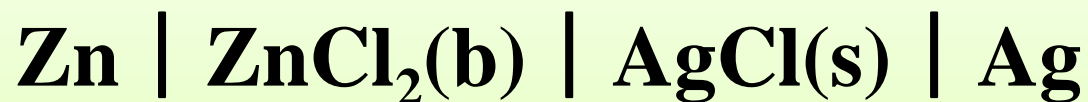
设计电池基本思路：

- (1) 根据元素氧化数的变化，确定正极对、负极对及其对应的方程式（必要时可在方程式两边加同一物质）
- (2) 设计可逆电池（双液电池必须加盐桥）
- (3) 检查所设计电池反应是否与原给反应吻合）

7.10 Applications of measurement of EMF

2. Determination of γ_{\pm}

通过实验测定 $\text{ZnCl}_2(\text{b})$ 溶液中的 γ_{\pm}



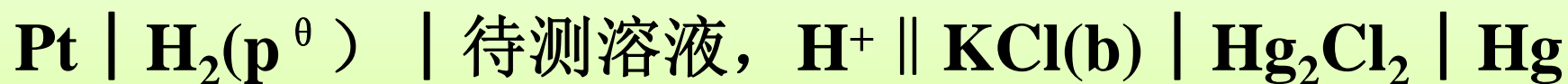
$$\begin{aligned} E &= E^{\theta} - \frac{RT}{2F} \ln a_{\pm(\text{ZnCl}_2)}^3 = E^{\theta} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{\gamma_{\pm}^3 b_{\pm}^3}{(b^{\theta})^3} \\ &= (E_{\text{AgCl}}^{\theta} - E_{\text{Zn}}^{\theta}) - \frac{3RT}{2F} \ln \gamma_{\pm} - \frac{3RT}{2F} \ln \frac{\sqrt[3]{4} \cdot b}{b^{\theta}} \end{aligned}$$

7.10 Applications of measurement of EMF

3. Determination of pH value of a solution

$$pH = -\lg a_{H^+}$$

(1) 利用氢电极



$$E = E_{\text{甘汞}} - E_{(\text{H}^+/\text{H}_2)} = E_{\text{甘汞}} - \left(\frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} \right)$$

$$= E_{\text{甘汞}} + \frac{2.303RT}{F} \cdot pH$$

7.10 Applications of measurement of EMF

$$pH = \frac{(E - E_{\text{甘汞}})F}{2.303RT}$$

实际测量时，要先用已知pH值的标准缓冲溶液进行标定

$$pH_s = \frac{(E_s - E_{\text{甘汞}})F}{2.303RT}$$

$$pH_x = \frac{(E_x - \phi E)F}{2.303RT}$$

$$pH_x = \frac{(E_x - E_s)F}{2.303RT} + pH_s$$

7.10 Applications of measurement of EMF

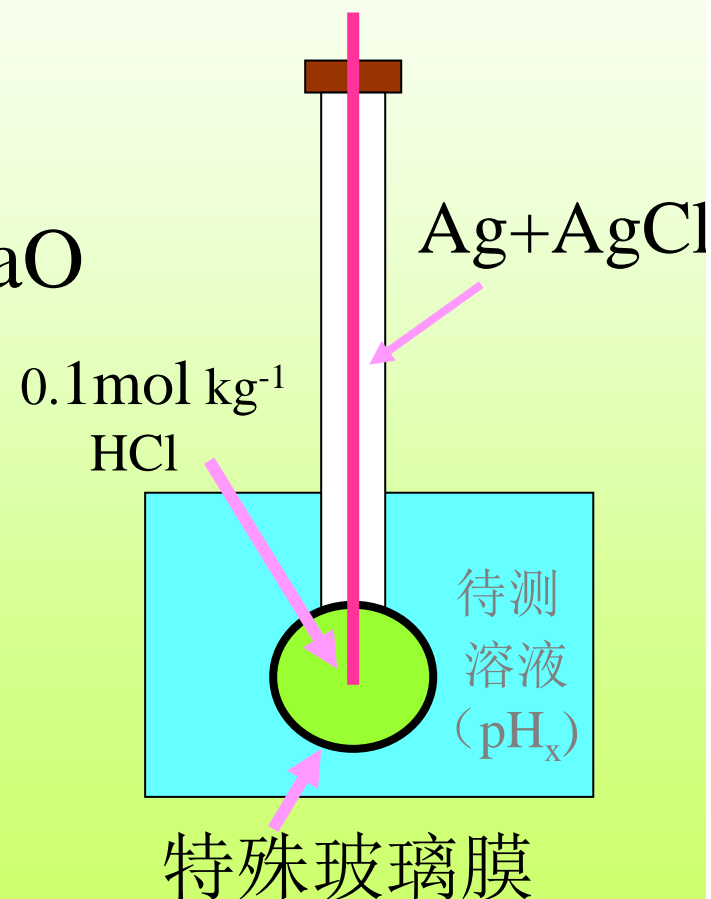
(2) 玻璃电极 --- pH 计

玻璃组成:

72% SiO_2 + 22% Na_2O + 6% CaO

实验发现:

$$E_{\text{玻璃}} = E' - \frac{2.303RT}{F} \cdot \text{pH}_x$$

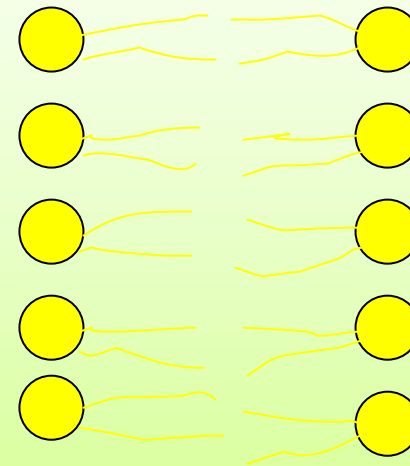


7.10 Applications of measurement of EMF

生物膜电势

生物膜是由两个分子厚度的卵磷脂层构成, 可以允许离子和小分子(H_2O)通过

生物膜电势成因复杂, 只考虑由于细胞内外离子浓度不同而引起的扩散膜电势



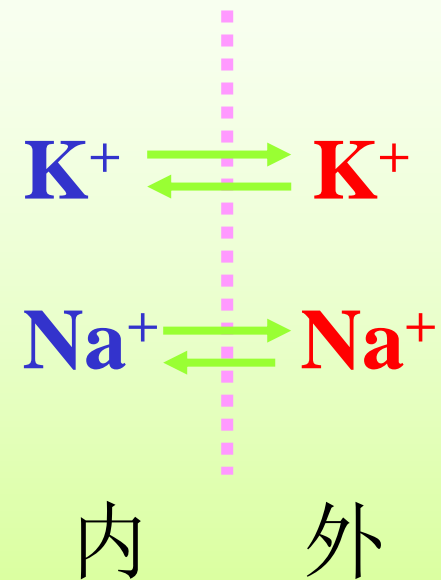
7.10 Applications of measurement of EMF

人的神经细胞

$$\frac{b_{K^+, \text{内}}}{b_{K^+, \text{外}}} = \frac{400}{15}$$

若只考虑 K^+ 浓度差引起的膜电势, 37°C 时,

$$\Delta E = E_{\text{内}} - E_{\text{外}} = \frac{RT}{F} \ln \frac{b_{K^+, \text{外}}}{b_{K^+, \text{内}}} = -88 \text{ mV}$$



7.10 Applications of measurement of EMF

如果同时考虑 Na^+ 的浓度差

$$\Delta E = \frac{RT}{F} \ln \frac{c_{\text{K}^+, \text{外}} p_{\text{K}^+} + c_{\text{Na}^+, \text{外}} p_{\text{Na}^+}}{c_{\text{K}^+, \text{内}} p_{\text{K}^+} + c_{\text{Na}^+, \text{内}} p_{\text{Na}^+}}$$

Goldman-Hodgkin-Katz 方程

P_i : 离子i的透过率

神经细胞在安静状态时

$$\frac{c_{\text{Na}^+, \text{外}}}{c_{\text{Na}^+, \text{内}}} = \frac{440}{20} \quad \frac{p_{\text{K}^+}}{p_{\text{Na}^+}} = 100$$

$$\Delta E = -81 \text{ mV}$$

(实测值: -77 mV)

7.10 Applications of measurement of EMF

当神经细胞受到外界刺激时

$$\frac{p_{K^+}}{p_{Na^+}} = 0.17$$

$$\Delta E = 43 \text{ mV}$$

不同的细胞膜电位不同

静止的肌肉细胞膜电势：约为 - 90 mV

肝细胞膜电势：约为 - 40 mV

P299

2, 4, 6, 8, 10, 11, 12, 13, 15, 19, 23