

第八章 电解质溶液及电化学系统

一. 基本概念和公式

1. 电解质的类型

电解质是指溶于溶剂或熔化时能形成带相反电荷的离子,从而具有导电能力的物质。电解质在溶剂(如 H_2O)中解离成正、负离子的现象叫解离。根据电解质解离度的大小,电解质分为**强电解质**和**弱电解质**,强电解质在溶液中几乎全部解离成正、负离子。弱电解质的分子在溶液中部分地解离为正、负离子,正、负离子与未解离的电解质分子间存在解离平衡。

2. 离子的平均活度和平均活度因子

(1) 电解质及其解离的正、负离子的化学势和活度

$$\mu_B = \mu_B^\theta + RT \ln a_B$$

$$\mu_+ = \mu_+^\theta + RT \ln a_+$$

$$\mu_- = \mu_-^\theta + RT \ln a_-$$

式中, a_B, a_+, a_- 分别为电解质和正、负离子的活度, $\mu_B^\theta, \mu_+^\theta, \mu_-^\theta$ 分别为三者的标准态化学势。

定义 $\mu_B^\theta = \nu_+ \mu_+^\theta + \nu_- \mu_-^\theta$

又有 $\mu_B = \nu_+ \mu_+ + \nu_- \mu_-$ 则 $\alpha_B = (\alpha_+^{\nu_+} \alpha_-^{\nu_-})$

式中 ν_+, ν_- 分别为正负离子的化学计量数。

正、负离子的活度因子定义为:

$$\gamma_+ = \frac{\alpha_+}{b_+/b^\theta}, \gamma_- = \frac{\alpha_-}{b_-/b^\theta}$$

式中, b_+, b_- 为正、负离子的质量摩尔浓度, $b^\theta = 1\text{mol/kg}$ 。若电解质完全解离,

则 $b_+ = \nu_+ b, b_- = \nu_- b$ 。

(2) 离子的平均活度和平均活度因子

α_+, α_- 和 γ_+, γ_- 无法由实验单独测出,而只能测出它们的平均值,因此引入离子平均活度和平均活度因子的概念。

$$\alpha_{\pm} = (\alpha_+^{\nu_+} \alpha_-^{\nu_-})^{1/\nu} \quad \gamma_{\pm} = (\gamma_+^{\nu_+} \gamma_-^{\nu_-})^{1/\nu}$$

式中, $\nu = \nu_+ + \nu_-$, $\alpha_{\pm}, \gamma_{\pm}$, 分别叫做离子平均活度和离子平均活度; 电解质离子平均活度与离子平均活度因子及质量摩尔浓度的关系式

$$\alpha_{\pm} = \alpha_B^{1/\nu} = \gamma_{\pm} (\nu_+^{\nu_+} \nu_-^{\nu_-})^{1/\nu} b/b^\theta$$

3. 电解质溶液的离子强度

(1) 离子强度的定义

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

式中, b_B 和 z_B 分别为离子 B 的质量摩尔浓度和电价, I 的单位为 $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

(2) 德拜—休克尔极限定律

由离子互吸理论出发, 加上一些近似处理, 推导出一个适用于计算电解质稀溶液正、负离子活度因子的理论公式, 再转化为计算离子平均活度因子的公式:

$$-\ln \gamma_{\pm} = A |z_+ z_-| I^{1/2}$$

若以 H_2O 为溶剂, 25°C 时, $A=0.509$, 该式只适用于很稀 (一般 $b < 0.01 \sim 0.001 \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$) 的电解质溶液。

4. 电导及电导率和摩尔电导率

(1) 电导及电导率

衡量电解质溶液导电能力的物理量为电导, 用符号 G 表; 电导是电阻的倒数, 即 $G=1/R$ 电导的单位是西门子 S , $1S=1\Omega^{-1}$ 。均匀导体在均匀电场中的电导 G 与导体截面积 A 成正比, 与其长度 l 成反比, 即

$$G = A/l$$

式中, κ 称为电导率, 其单位为 $\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$ 。电导率 κ 是电阻率 ρ 的倒数。

(2) 摩尔电导率

定义了摩尔电导率, 用 Λ_m 表示,

$$\Lambda_m = \kappa / c$$

式中, c 为电解质溶液的物质的量浓度, 单位是 $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$, κ 为电导率, 单位是 $\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$, 所以 Λ_m 的单位为 $\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

在表示电解质的摩尔电导率时, 应标明物质的基本单元。通常用元素符号和化学式指明基本单元。例如, 在某一定条件下, $\Lambda_m(\text{K}_2\text{SO}_4) = 0.02485 \text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$

$$\Lambda_m(1/2\text{K}_2\text{SO}_4) = 0.01243 \text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}; \text{显然有 } \Lambda_m(\text{K}_2\text{SO}_4) = \Lambda_m(1/2\text{K}_2\text{SO}_4)$$

5. 离子独立运动定律

科尔劳施根据大量实验事实提出了**离子独立运动定律**:

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

它表明: 无论是强电解质还是弱电解质, 在无限稀释时, 离子间的相互作用均可忽略不计, 离子彼此独立运动, 互不影响。每种离子的摩尔电导率不受其他离子的影响, 它们对电解质的摩尔电导率都有独立的贡献, 因而电解质摩尔电导率为正、负离子摩尔电导率之和。根据离子独立运动定律, 可以应用强电解质无限稀释摩尔电导率计算弱电解质无限稀释摩尔电导率。

6. 可逆电池的电动势

将一个化学反应的化学能转变为电能时,

$$(\Delta_r G_m)_{T,P} = W'_{\text{最大}} = -zFE$$

式中 z 为电极的氧化或还原反应式中电子的计量系数, F 是法拉第常数。 $\Delta_r G_m$ 的单位为 $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

7. 摩尔电子反应熵变

$$\Delta_r S_m = zF(\partial E / \partial T)_p$$

8. 摩尔电子反应焓变

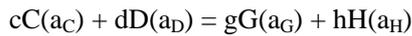
$$\Delta_r H_m = -zFE + zF(\partial E / \partial T)_p$$

9. 在等温情况下, 可逆电池中化学反应热效应为

$$Q_r = T\Delta_r S_m = zRT(\partial E / \partial T)_p$$

10. 电池反应能斯特方程

若在等温等压下可逆电池中发生的化学反应是



则可逆电池电动势

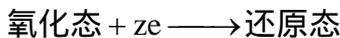
$$E = E^\theta - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_G^g a_H^h}{a_C^c a_D^d}$$

即 $0 = \sum_B \nu_B B$ 有 $E = E^\theta - \frac{RT}{zF} \ln \prod_B a_B^{\nu_B}$

式中 z 为电极反应中电子的计量系数, E^θ 为参加反应的各组分都处于标准状态时的电动势, 称为电池反应的能斯特(Nernst)公式。

11. 电极电势

按电极电势的规定, 给定电极的反应为:



$$E = E^\theta - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{还}}}{a_{\text{氧}}}$$

12. 可逆电极

可逆电极主要有以下三种类型:

(1) 第一类电极, 包括金属电极, 气体电极和汞齐电极。金属电极是将金属浸在含有该金属离子的溶液中构成。

(2) 第二类电极, 包括微溶盐电极和微溶氧化物电极。微溶盐电极是将金属覆盖一薄层该金属的一种微溶盐, 然后浸入含有该微溶盐负离子的溶液中而构成。

(3) 第三类电极, 又称氧化还原电极, 由惰性金属(如 Pt、Au 等)插入含有某种离子的不同氧化态的溶液中构成, 醌-氢醌电极也属于这一类。

二. 本章练习

(一) 是非题

- 1、原电池的阴、阳极就是正负极?
- 2、任何强电解质水溶液的摩尔电导率在数值上大于其电导率。
- 3、在指定温度下, 某电池反应的 $\ln K^\theta = zFE^\theta/RT$, 则表明是电池反应达到平衡时的电动势。

- 4、极化的结果都将使阳极的电极电势变大，阴极的电极电势变小。
- 5、通常把溶解在水或其他溶剂里而具有电离性质的物质称为电解质。
- 6、在电迁移过程，溶液中正、负离子传递的电量恰等于流过电极的电量。
- 7、离子独立运动定律是指溶液中每一种离子是独立运动的，不受其他离子的影响。
- 8、电池的电动势随电池反应的化学计量系数不同而不同。
- 9、常用甘汞电极有三种，即饱和甘汞电极、摩尔甘汞电极和 0.1 mol 甘汞电极。因为三者浓度不同，所以它们的标准电极电势 E^0 不相等。
- 10、某电池在可逆情况下放电时，当 $(\partial E/\partial T)_p > 0$ 时，电池将放热。

(二) 选择题

- 1、描述电极上通过的电量与已发生电极反应的物质的量之间的关系的是
 - (a) 欧姆(Ohm)定律
 - (b) 离子独立运动定律
 - (c) 法拉第(Faraday)定律
 - (d) 能斯特(Nernst)定律
- 2、0.3 mol · kg⁻¹ Na₂SO₄ 水溶液的离子强度是
 - (a) 0.9
 - (b) 1.8
 - (c) 0.3
 - (d) 1.2
- 3、在 25°C 无限稀的水溶液中，离子摩尔电导最大的是
 - (a) La³⁺
 - (b) Mg²⁺
 - (c) NH₄⁺
 - (d) H⁺
- 4、在 25°C 无限稀的水溶液中，离子摩尔电导最大的是
 - (a) CH₃COO⁻
 - (b) Br⁻
 - (c) Cl⁻
 - (d) OH⁻
- 5、电解质溶液的摩尔电导可以看作是正负离子的摩尔电导之和，此规律仅适用于
 - (a) 强电解质
 - (b) 弱电解质
 - (c) 无限稀溶液
 - (d) 摩尔浓度为 1 mol · dm⁻³ 的溶液
- 6、科尔劳施(Kohlrausch)定律认为电解质溶液的摩尔电导与其浓度平方根成线性关系，此规律适用于
 - (a) 弱电解质
 - (b) 强电解质的稀溶液
 - (c) 无限稀溶液
 - (d) 摩尔浓度为 1 mol · dm⁻³ 的溶液
- 7、在 25°C 时电池反应 $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 所对应得电池的标准电动势为 E_1^0 ，则反应 $2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow 2 \text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$ 所对应得电池的标准电动势为 E_2^0 是
 - (a) $E_2^0 = -2 E_1^0$
 - (b) $E_2^0 = 2 E_1^0$
 - (c) $E_2^0 = -E_1^0$
 - (d) $E_2^0 = E_1^0$
- 8、电池在恒定温度、压力下可逆情况下放电，则与环境间的热交换为
 - (a) 一定为零
 - (b) ΔH
 - (c) $T\Delta S$
 - (d) 与 ΔH 和 $T\Delta S$ 均无关
- 9、在下列电解质溶液中，不能用外推法求得极限摩尔电导率的是
 - (a) NaCl
 - (b) NaOH
 - (c) HCl
 - (d) HAC

10、298.15K 时, 已知 $E^{\ominus}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.771 \text{ V}$, $E^{\ominus}(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = 0.150 \text{ V}$, 今若利用反 $\text{Sn}^{2+} + 2 \text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Sn}^{4+} + 2 \text{Fe}^{2+}$ 组成电池, 则电池的标准电动势 E^{\ominus} 为

- (a) 1.39 V (b) 0.62 V (c) 0.92 V (d) 1.07 V

11、实际电解时, 在阴极上首先发生还原反应而放电的是

- (a) 标准还原电极电势最大者
 (b) 标准还原电极电势最小者
 (c) 考虑极化后实际上的不可逆还原电势最大者
 (d) 考虑极化后实际上的不可逆还原电势最小者

(三) 填空题

1、在电解池中正极发生_____反应; 在原电池中正极发生_____反应。

2、反应 $2 \text{AgCl} + 2 \text{Hg} \rightarrow 2 \text{Ag} + \text{Hg}_2\text{Cl}_2$ 可设计成下列原电池_____, 阴极反应_____, 阳极反应_____。

3、已知 25°C 时, 下列物质的无限稀释摩尔电导率: $\Lambda_{\text{m}}^{\infty}(\text{NaNO}_3) = a \text{ S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Lambda_{\text{m}}^{\infty}(\text{AgNO}_3) = b \text{ S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Lambda_{\text{m}}^{\infty}(\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{SO}_4) = c \text{ S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$, 则 25°C 的 Ag_2SO_4 溶液无限稀释摩尔电导率 $\Lambda_{\text{m}}^{\infty}(\frac{1}{2} \text{Ag}_2\text{SO}_4) =$ _____ $\text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

4、在 25°C 无限稀释时, _____ 离子的摩尔电导率为最大。

5、在电解池中, 由于极化的结果, 使阳极电势变得_____, 阴极电势变得_____, 使外加电压增加。

三. 部分习题解答

1. $0.1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ KCl 水溶液置于电导池中, 已知 25°C 测其电阻为 24.36Ω 。已知该水溶液的电导率为 $1.164 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ 。而纯水的电导率为 $7.5 \times 10^{-6} \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$, 若在上述电导池中改装入 $0.01 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ HAc, 在 25°C 时测得电阻为测得其电阻为 1982Ω , 同一电导池中若装入同样体积; 试计算 $0.01 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ HAc 的溶液在 25°C 时的摩尔电导率?

解: $K_{(l/A)} = R \times \kappa = 28.355 \text{ m}^{-1}$

$$C(\text{HAc}) = 0.01 \text{ mol/L} = 10 \text{ mol/m}^3$$

$$\kappa_{(\text{溶液})} = K_{(l/A)} / R$$

$$\lambda_{\text{m}} = \frac{\kappa}{c} = \frac{\kappa_{(\text{溶液})} - \kappa_{(\text{水})}}{c_{(\text{HAc})}} = 1.43 \times 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$$

2. 25°C 时, 在某电导池中充以 $0.01 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ KCl 水溶液, 测得其电阻为 112.3Ω , 电导率为 $0.14114 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$; 若改充以同样浓度的溶液 X, 测得其电阻为 2183Ω , 计算 (i) 其电池常数(l/A); (ii) 溶液 X 的电导率; (iii) 溶液 X 的摩尔电导率 (水的电导率可以忽略不计)

解: (i) $K_{(l/A)} = R \times \kappa = 15.85 \text{ m}^{-1}$

$$(ii) \kappa_x = K_{(l/A)} / R = 7.257 \times 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$$

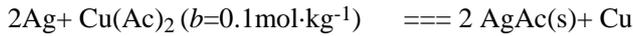
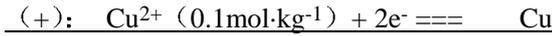
$$(iii) \lambda_{m,x} = \frac{\kappa_x}{c} = 7.257 \times 10^{-4} S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$$

3、原电池 $Ag | AgAc(s) | Cu(Ac)_2 (b=0.1mol \cdot kg^{-1}) | Cu$ 的电动势为 $E(298K) = -0.372V$, $E(308K) = -0.374V$ 。在 290K 到 310K 温度范围内, 电动势的温度系数为常数 (注: Ac^- 为醋酸根)。

(1) 写出电池的电极反应式及电池反应式;

(2) 试计算该电池反应在 298K 时的 $\Delta_r G_m$, $\Delta_r H_m$ 及 $\Delta_r S_m$ 。

解: (1) (-): $2Ag + 2Ac^- \rightleftharpoons 2AgAc(s) + 2e^-$



(2) $\Delta_r G_m = -zFE = [-2 \times 96485 (-0.372)] J \cdot mol^{-1} = 71.785 kJ$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p = \left[\frac{-0.372 - (-0.374)}{298 - 308} \right] V \cdot K^{-1} = -2.0 \times 10^{-4} V \cdot K^{-1}$$

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

$$= [2 \times 96485 (-2.0 \times 10^{-4})] J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1} = -38.594 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$$

$$\Delta_r H_m = [71.785 + 298 (-38.594)] J \cdot mol^{-1} = 60.28 kJ \cdot mol^{-1}$$

4、有一原电池 $Ag | AgCl(s) | Cl^-(a=1) || Cu^{2+}(a=0.01) | Cu$ 。

(1) 写出上述原电池的反应式;

(2) 计算该原电池在 25°C 时的电动势 E ;

(3) 25°C 时, 原电池反应的吉布斯函数变 ($\Delta_r G_m$) 和平衡常数 K 各为多少?

已知: $E(Cu^{2+} | Cu) = 0.3402V$, $E(Cl^- | AgCl(s) | Ag | Cu^{2+} | Cu) = 0.3402V$ 。

解: (1) $2Ag + 2Cl^-(a=1) + Cu^{2+}(a=0.01) \rightleftharpoons 2AgCl(s) + Cu$

$$(2) E = [0.3402V - 0.2223V - \frac{0.05916}{2} \lg \frac{1}{1^2 \times 0.01}] V = 0.05875V$$

(3) $\Delta_r G_m = -zFE = [-2 \times 96485 \times 0.05875] J \cdot mol^{-1}$

$$= -11.337 kJ \cdot mol^{-1}$$

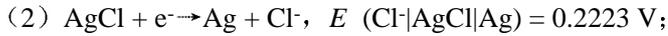
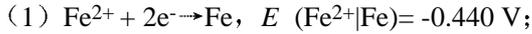
$$\Delta_r G_m^\ominus = -zFE^\ominus = -RT \ln K^\ominus$$

$$\ln K^\ominus = -zFE^\ominus / RT = \frac{2 \times 96485 \times (0.3402 - 0.2223)}{8.314 \times 298.15}$$

$$= 9.1782$$

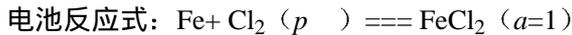
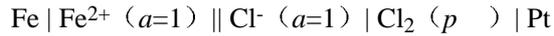
$$K^\ominus = 9.68 \times 10^3$$

5 有下列各电极, 并设所有各离子的活度均等于 1。



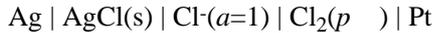
试将 (1) 与 (3), (2) 与 (3) 组成电池, 写出电池图式及反应方程式, 并计算相应的电动势。

解: (1) 与 (3) 组成电池:



$$\begin{aligned} \text{电动势: } E &= E_{+} - E_{-} = E(\text{Cl}^{-}|\text{Cl}_2) - E(\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}) \\ &= [1.3583\text{V} - (-0.440\text{V})] = 1.7983\text{V} \end{aligned}$$

(2) 与 (3) 组成电池:



$$\begin{aligned} E &= E_{+} - E_{-} = E(\text{Cl}^{-}|\text{Cl}_2) - E(\text{Cl}^{-}|\text{AgCl}|\text{Ag}) \\ &= [1.3583 - 0.2223] \text{ V} = 1.136 \text{ V} \end{aligned}$$

6、在 25°C, p 条件下, 以 Pt 作阴极, 石墨为阳极, 电解含有 $\text{FeCl}_2(0.01 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1})$ 和 $\text{CuCl}_2(0.020.01 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1})$ 的水溶液。若电解过程不搅拌溶液, 并假设超电势均可忽略不计, 问: (1) 何种金属离子先析出? (2) 第二种离子析出时, 外加电压至少为多少?

已知 $E(\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}) = -0.440 \text{ V}$, $E(\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}) = 0.337 \text{ V}$, $E(\text{H}^{+}|\text{O}_2|\text{Pt}) = 1.229 \text{ V}$ 。

解: (1) $E(\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}) = -0.4992 \text{ V}$

$$E(\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}) = 0.2867\text{V}$$

由于 $E(\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}) > E(\text{Fe}^{2+}|\text{Fe})$, 所以, Cu 先析出。

(2) 当在阴极上析出第二种离子 Fe^{2+} 时, 在阳极上将 O_2 气析出, 即 $E(\text{阳极}) = 0.815 \text{ V}$

所以至少需加的外加电压 $E(\text{外})$:

$$\begin{aligned} E(\text{外}) &= E_{+} - E_{-} = E(\text{阳极}) - E(\text{阴极}) = E(\text{H}^{+}|\text{O}_2|\text{Pt}) - E(\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}) \\ &= [0.815 - (-0.4992)] \text{ V} = 1.3142 \text{ V} \end{aligned}$$