

第七章 电化学总结

一、电解质溶液

1. 法拉第定律 $Q = zF\xi$

2. 迁移数 (t)

$$t_+ = \frac{Q_+}{Q_+ + Q_-} = \frac{v_+}{v_+ + v_-} = \frac{\text{正离子迁出阳极区的物质的量}}{\text{发生电极反应的物质的量}} \quad t_+^\infty = \frac{v_+ A_{m,+}^\infty}{A_m^\infty}$$
$$t_- = \frac{Q_-}{Q_+ + Q_-} = \frac{v_-}{v_+ + v_-} = \frac{\text{负离子迁出阴极区的物质的量}}{\text{发生电极反应的物质的量}} \quad t_-^\infty = \frac{v_- A_{m,-}^\infty}{A_m^\infty}$$

3. 表示溶液导电性能的物理量

电导 $G = \frac{1}{R}$

电导率 $\kappa = G \frac{l}{A_s} = GK_{\text{cell}}$

摩尔电导率 $A_m = \frac{\kappa}{c}$

极限摩尔电导率 A_m^∞



第七章 电化学总结

3. 摩尔电导率与浓度的关系

浓度降低，

摩尔电导率增加

强电解质：满足柯尔劳施公式 $\Lambda_m = \Lambda_m^\infty - A\sqrt{c}$

弱电解质：不满足柯尔劳施公式，可用离子独立运动定律求 $\Lambda_m^\infty = \nu_+ \Lambda_{m,+}^\infty + \nu_- \Lambda_{m,-}^\infty$

4. 电导测定的应用

计算弱电解质的解离度及解离常数 $\alpha = \frac{\Lambda_m}{\Lambda_m^\infty}$

计算难溶盐的溶解度

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

$$\kappa(\text{难溶盐}) = \kappa(\text{溶液}) - \kappa(\text{水})$$

$$\Lambda_m(\text{难溶盐}) \approx \Lambda_m^\infty(\text{难溶盐}) = \nu_+ \Lambda_{m,+}^\infty + \nu_- \Lambda_{m,-}^\infty$$



第七章 电化学总结

5.强电解质离子互吸理论基本要点

强电解质在溶液中全部解离；
离子间的相互作用主要是库仑力；
每个离子都被异性离子所形成的离子氛包围。

(1)德拜-休克尔极限公式（适用于强电解质溶液）

\pm 计算公式 $\lg \gamma_{\pm} = -0.509 z_+ |z_-| \sqrt{I}$ （25 稀水溶液）

(2)平均离子活度

$$a_{\pm} = \frac{\gamma_{\pm} b_{\pm}}{b^{\ominus}} \quad a_B = a_+^{v_+} a_-^{v_-} = a_{\pm}^{v_{\pm}} \quad \gamma_{\pm}^v, b_{\pm}^v \text{ 类似}$$



第七章 电化学总结

二、原电池

1. 原电池符号书写规则

2. 电池反应热力学

$${}_rG_m = -zFE \quad \Delta_rS_m = zF \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p$$

$$\Delta_rH_m = -zFE + zFT \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p \quad Q_{r,m} = T\Delta S = zFT \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p$$

适用于可逆电池
化学可逆性
热力学可逆性
实际可逆性

电池反应的平衡常数 $E^\ominus = \frac{RT}{zF} \ln K^\ominus$

电池反应的能斯特方程

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{zF} \ln \prod_B a_B^{\nu_B} \quad 25$$

$$E = E^\ominus - \frac{0.05916V}{z} \lg \prod_B a_B^{\nu_B}$$

电池的电动势 $E = E(+)-E(-)$



第七章 电化学总结

3. 电极电势：以标准氢电极为基准得到的相对电势



电极反应的能斯特方程

$$E(\text{电极}) = E^\ominus(\text{电极}) - \frac{RT}{zF} \ln \frac{[a(\text{R})]^{v_{\text{R}}}}{[a(\text{O})]^{v_0}}$$

不同电解质间连接盐桥，可消除界面液接电势

盐桥中的电解质应满足：

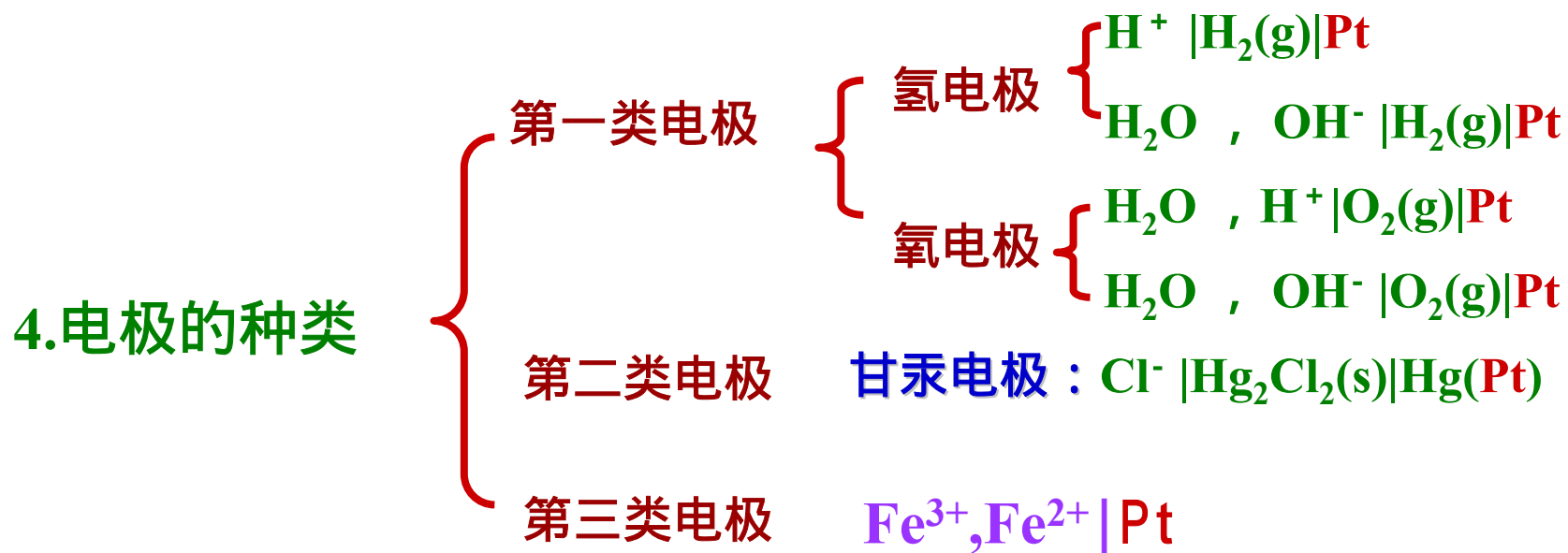
正、负离子的电迁移率很接近；

浓度足够高；

不能与被接触的电解质溶液起反应



第七章 电化学总结



5. 原电池设计

(1) 写出电极反应

(2) 找出正(阴)极、负(阳)极

(3) 写出电池符号

$\left\{ \begin{array}{l} \text{氧化还原反应} \\ \text{扩散过程} \\ \text{沉淀反应} \quad \text{中和反应} \end{array} \right.$

第七章 电化学总结

三、电解池

电流通过电极时，电极电势偏离平衡电极电势的现象

1. 电极的极化

浓差极化：由于浓度差别引起的电极电势的改变

电化学极化：电化学反应本身的迟缓性而引起的极化

极化的结果：

阴极电极电势变得更负， $E_{阴实} = E_{阴,平} - \eta_{阴}$

阳极电极电势变得更正， $E_{阳实} = E_{阳,平} + \eta_{阳}$

产生超电势

某电流密度下的电极电势与其平衡电极电势差值的绝对值

2. 电极产物实际析出电位和析出顺序

阴极：发生还原反应，可放电的有多种金属离子和 H^+ ， $E_{阴}$ 大的先析出。

阳极：发生氧化反应，可放电的有阴离子和可溶性金属， $E_{阳}$ 小的先析出

