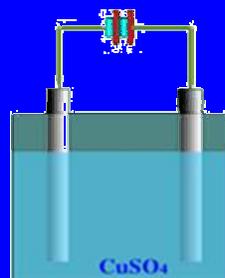
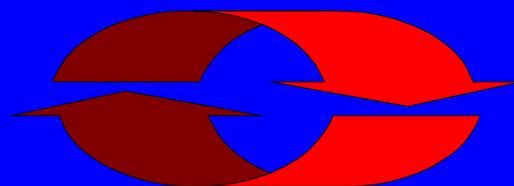


第七章 电化学



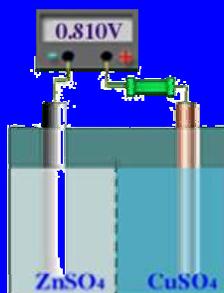
电解

电能



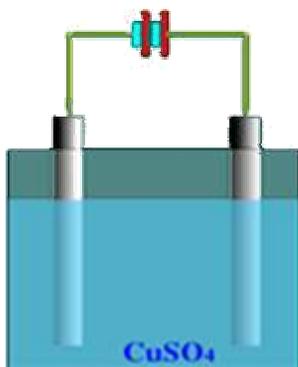
化学能

电池

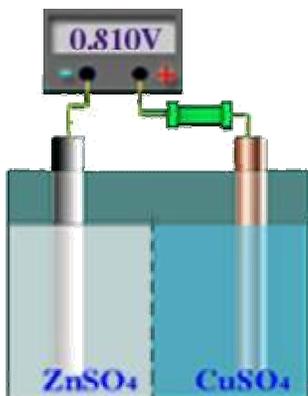


电化学主要是研究电能和化学能之间的相互转化及转化过程中有关规律的科学。

电化学的应用



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. 电池 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

4. 生物电化学

两类导体

1. **第一类导体** 又称电子导体(*electronic conductive body*)，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(*ionic conductive body*)，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

*固体电解质，如 AgBr 、 PbI_2 等，也属于离子导体，但它导电的机理比较复杂，导电能力不高，本章以讨论电解质水溶液为主。

正极、负极

正极：电势高的极称为**正极**，电流从正极流向负极。

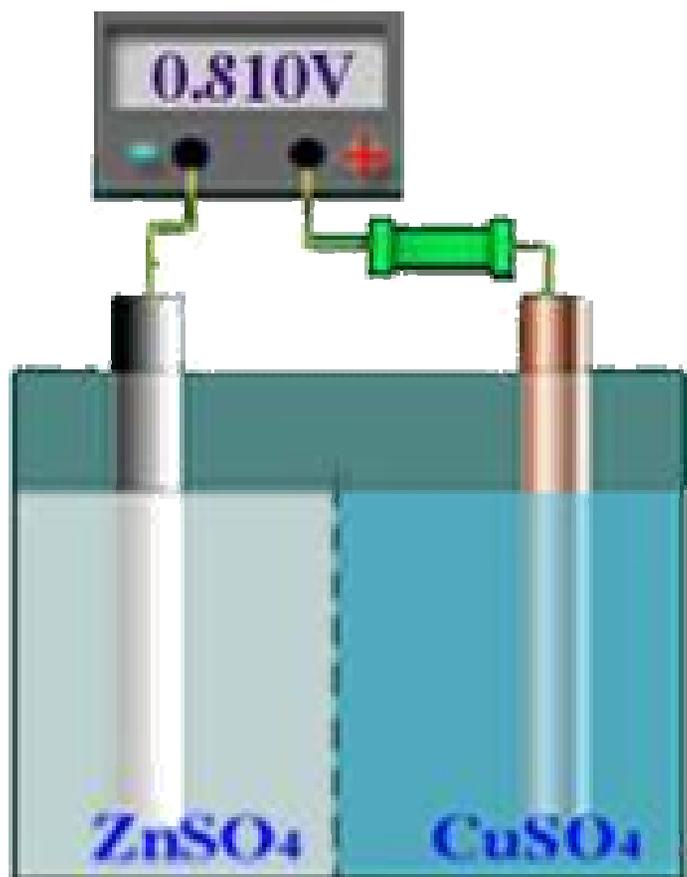
负极：电势低的极称为**负极**，电子从负极流向正极。

阴极、阳极

阴极(Cathode)：发生**还原作用**的极称为**阴极**，在原电池中，阴极是正极；在电解池中，阴极是负极。

阳极(Anode)：发生**氧化作用**的极称为**阳极**，在原电池中，阳极是负极；在电解池中，阳极是正极。

原电池 (*galvanic cell*)



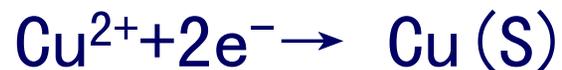
Zn电极:



发生氧化作用，是**阳极**。

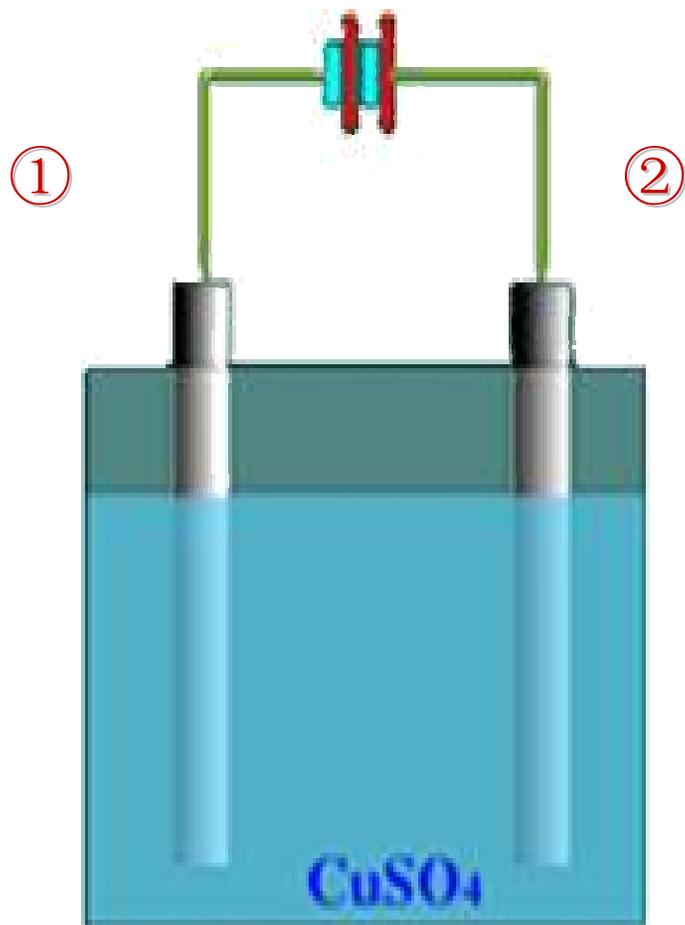
电子由Zn极流向Cu极，Zn极电势低，是**负极**。

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**。

电解池(*electrolytic cell*)



电极①:

与外电源负极相接，是**负极**。
发生还原反应，是**阴极**。



电极②:

与外电源正极相接，是**正极**。
发生氧化反应，是**阳极**。



7.1 电解质溶液的导电机理及法拉第定律

7.1.1 电解质溶液的导电机理

电解质溶液 (*electrolyte solution*)

正离子 (*positive ion*)

负离子 (*negative ion*)

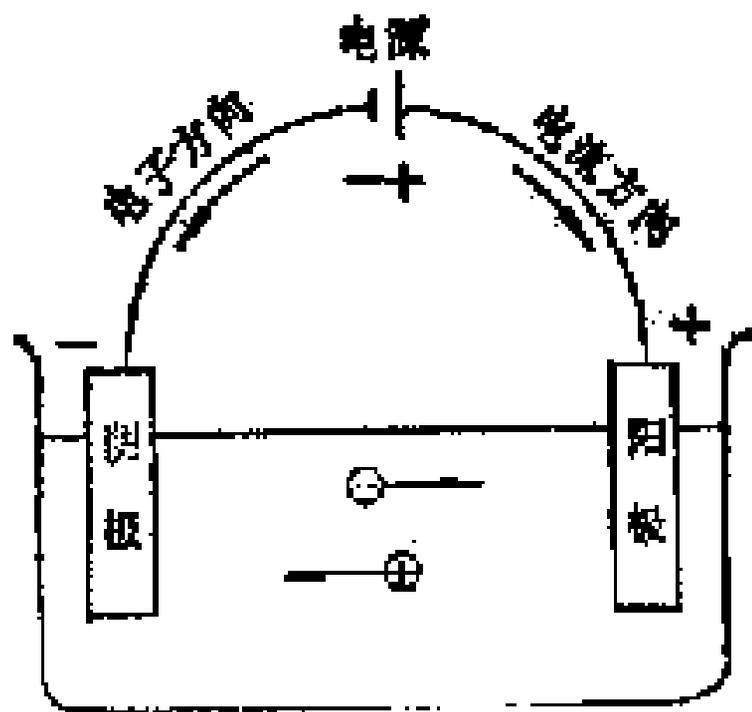
离子迁移方向:

阴离子迁向阳极

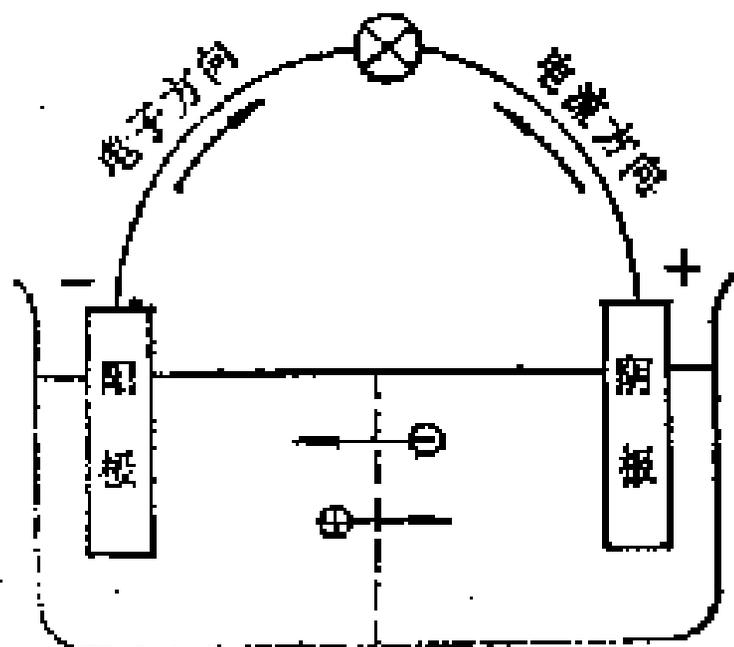
Anion → Anode

阳离子迁向阴极

Cation → Cathode



电解池示意图

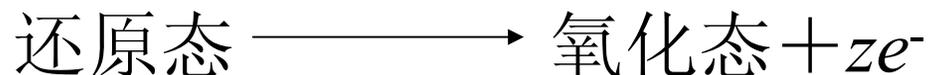
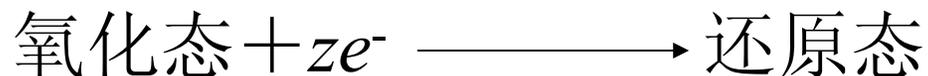


原电池示意图

7.1.2 法拉第定律 *Faraday's Law*

通过电极的电量 Q 正比于电极反应的反应进度 ξ 与电极反应电荷数 z 的乘积。

电极反应：



$$Q = zF\xi$$

法拉第常数 F ：

$$\begin{aligned} F &= Le = 6.0221367 \times 10^{23} \text{mol}^{-1} \times 1.60217733 \times 10^{-19} \text{C} \\ &= 96485.309 \text{C} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

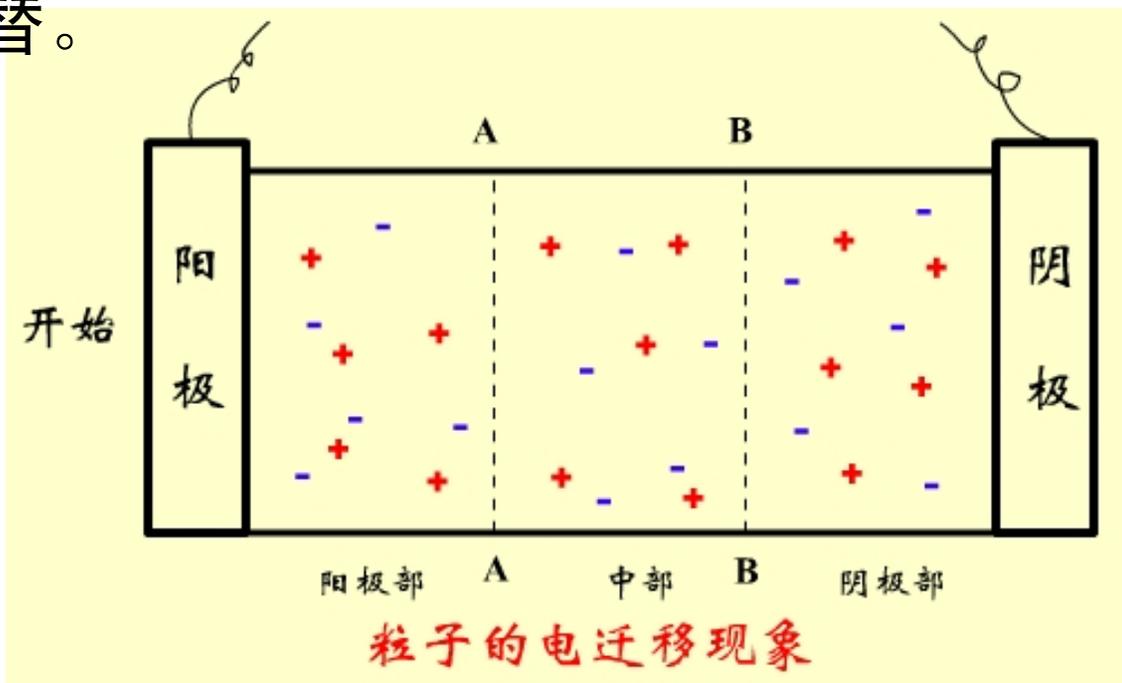
法拉第定律是电化学上最早的定量的基本定律，揭示了通入的电量与析出物质之间的定量关系。

该定律在任何温度、任何压力下均可以使用。该定律的使用没有什么限制条件。

7.2 离子的迁移数

7.2.1 离子的电迁移现象

设想在两个惰性电极之间有想象的平面AA和BB，将溶液分为阳极部、中部及阴极部三个部分。假定未通电前，各部均含有正、负离子各5 mol，分别用+、-号代替。

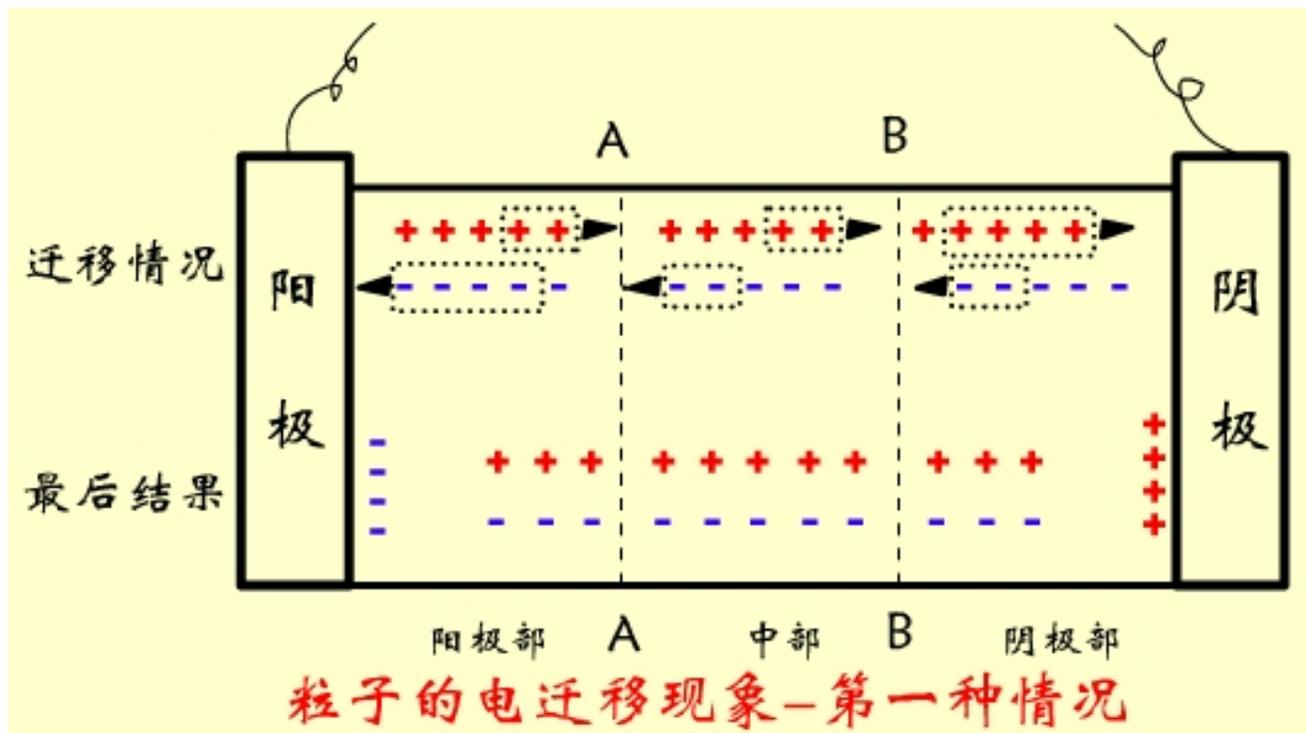


设离子都是一价的，当通入4 mol电子的电量时，阳极上有4 mol负离子氧化，阴极上有4 mol正离子还原。

两电极间正、负离子要共同承担4 mol电子电量的运输任务。

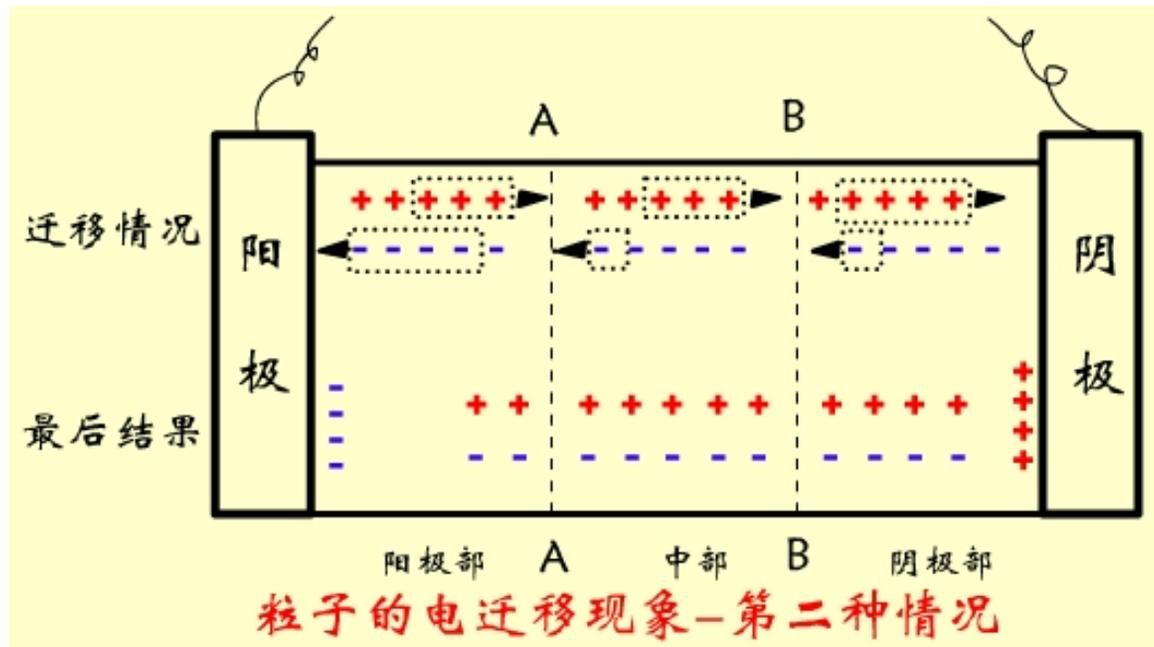
离子都是一价的，则离子运输电荷的数量只取决于离子迁移的速度。

1. 设正、负离子迁移的速率相等, $r_+ = r_-$, 则导电任务各分担2mol, 在假想的AA、BB平面上各有2mol正、负离子逆向通过。



当通电结束, 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。

2. 设正离子迁移速率是负离子的三倍, $r_+ = 3r_-$, 则正离子导3mol电量, 负离子导1mol电量。在假想的AA、BB平面上有3mol正离子和1mol负离子逆向通过。



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。

7.2.2 离子的电迁移率

向阴、阳两极迁移的正、负离子物质的量总和恰好等于通入溶液的总电量。

$$\frac{\text{正离子迁出阳极区物质 的量}}{\text{负离子迁出阳极区物质 的量}} = \frac{\text{正离子运载的电量 } Q_+}{\text{负离子运载的电量 } Q_-}$$
$$= \frac{\text{正离子运动速度 } v_+}{\text{负离子运动速度 } v_-}$$

离子在电场中运动的速率用公式表示为：

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

式中 $\frac{dE}{dl}$ 为电位梯度，比例系数 u_+ 和 u_- 分别称为正、负离子的电迁移率 (*electric mobility*) u ，又称为离子淌度 (*ionic mobility*)，即相当于单位电位梯度时离子迁移的速率。它的单位是 $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$ 。

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

表7-1 298.15K时一些离子的无限稀释电迁移率

正离子	$\frac{u_+^\infty \times 10^8}{\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}}$	负离子	$\frac{u_-^\infty \times 10^8}{\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}}$
H ⁺	36.30	OH ⁻	20.52
K ⁺	7.62	SO ₄ ⁻	8.27
Ba ⁺	6.59	Cl ⁻	7.91
Na ⁺	5.19	NO ₃ ⁻	7.40
Li ⁺	4.01	HCO ₃ ⁻	4.61

7.2.3 离子迁移数

把离子B所运载的电流与总电流之比称为离子B的迁移数 (*transference number*) 用符号 t_B 表示。

其定义式为：
$$t_B \stackrel{\text{def}}{=} \frac{I_B}{I}$$

t_B 是量纲为1的量，数值上总小于1。

由于正、负离子移动的速率不同，所带的电荷不等，因此它们在迁移电量时所分担的分数也不同。

迁移数在数值上还可表示为：

$$t_+ = \frac{I_+}{I} = \frac{Q_+}{Q} = \frac{v_+}{v_+ + v_-} = \frac{u_+}{u_+ + u_-}$$

负离子应有类似的表示式。如果溶液中只有一种电解质，则：

$$t_+ + t_- = 1$$

如果溶液中有多种电解质，共有 i 种离子，则：

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

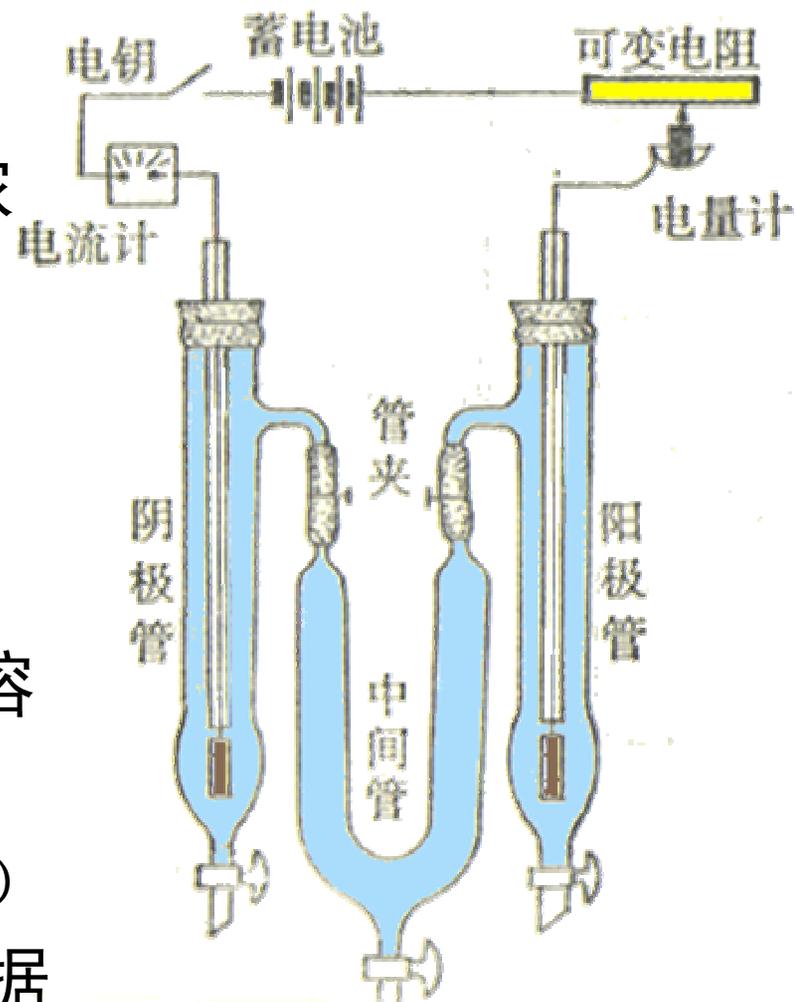
7.2.4 迁移数的测定方法

1. Hittorf 法

在Hittorf迁移管中装入已知浓度的电解质溶液，接通稳压直流电源，这时电极上有反应发生，正、负离子分别向阴、阳两极迁移。

通电一段时间后，电极附近溶液浓度发生变化，中部基本不变。

小心放出阴极部（或阳极部）溶液，称重并进行化学分析，根据输入的电量和极区浓度的变化，就可计算离子的迁移数。



希托夫法测定迁移数的装置

Hittorf 法中必须采集的数据:

1. 通入的电量, 由库仑计中称重阴极质量的增加而得, 例如, 银库仑计中阴极上有0.0405 g Ag析出,

$$n(\text{电}) = 0.0405 \text{ g} / 107.88 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 3.754 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

2. 电解前含某离子的物质的量 n (起始)。

3. 电解后含某离子的物质的量 n (终了)。

4. 写出电极上发生的反应, 判断某离子浓度是增加了、减少了还是没有发生变化。

5. 判断离子迁移的方向。

例7.2.1 在Hittorf 迁移管中，用Cu电极电解CuSO₄溶液。已知在通电前其中含CuSO₄ 1.1276g，通电一定时间后，串联在电路中的银库仑计阴极上有0.0405gAg(s)析出。阴极部溶液质量为36.434g，通电后含CuSO₄ 1.109g。试求Cu²⁺和SO₄²⁻的离子迁移数。

解：先求 Cu^{2+} 的迁移数，以 $\frac{1}{2}\text{Cu}^{2+}$ 为基本粒子，已知：

$$M\left(\frac{1}{2}\text{CuSO}_4\right) = 79.75 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$n(\text{电}) = 0.0405 \text{ g} / 107.88 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 3.754 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

$$n(\text{始}) = 1.1276 \text{ g} / 79.75 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 1.4139 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

$$n(\text{终}) = 1.109 \text{ g} / 79.75 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 1.3906 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

阴极上 Cu^{2+} 还原，使 Cu^{2+} 浓度下降

Cu^{2+} 迁往阴极，迁移使阴极部 Cu^{2+} 增加，

$$n(\text{终}) = n(\text{始}) + n(\text{迁}) - n(\text{电}) \quad \text{求得} \quad n(\text{迁}) = 1.424 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

$$t(\text{Cu}^{2+}) = \frac{n(\text{迁})}{n(\text{电})} = 0.38$$

$$t(\text{SO}_4^{2-}) = 1 - t_+ = 0.62$$

7.3 电导、电导率和摩尔电导率

7.3.1 电导及电导率

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

电导(*conductance*) G 的SI制单位是西门子(Siemens), 符号为S, $1\text{S} = 1\Omega^{-1}$ 。

电导率(*conductivity*) κ

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

κ 的SI制单位为 $\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$

电导池常数(*cell constant*)

$$\frac{l}{A}$$

电导池常数的SI制单位为 m^{-1}

7.3.2 电导的测定

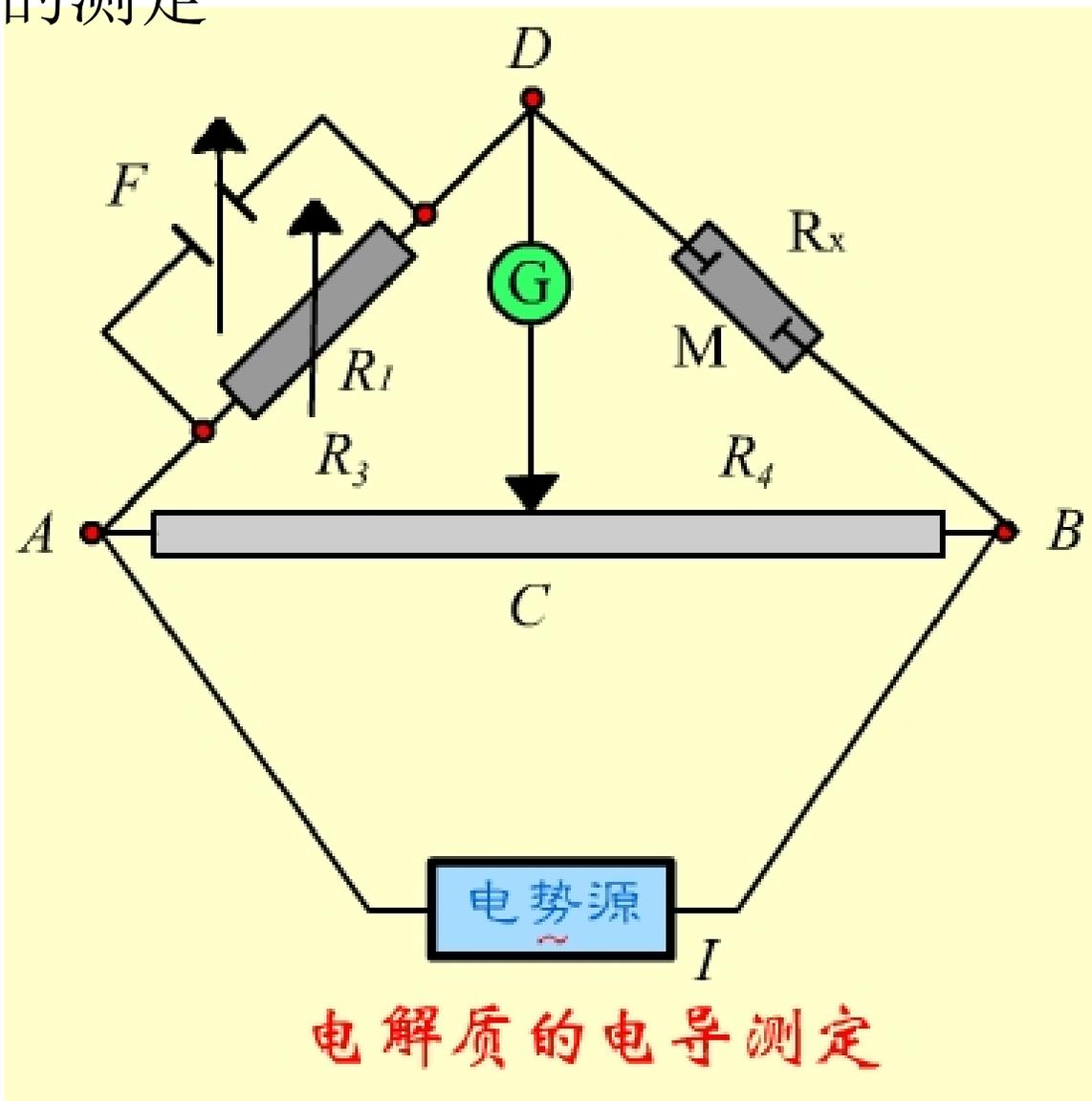


表7-2 标准KCl溶液的电导率 κ

$c / \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$	电导率 $\kappa / \text{S}\cdot\text{m}^{-1}$		
	273.15K	291.15K	298.15K
1.00	6.643	9.820	11.173
0.100	0.7154	1.1192	1.2886
0.0100	0.07751	0.1227	0.14114

7.3.3 摩尔电导率(*molar conductivity*)

$$\Lambda_m \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\kappa}{c}$$

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

$$\Lambda_m (\text{K}_2\text{SO}_4) = 0.02485 \text{ S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Lambda_m \left(\frac{1}{2}\text{K}_2\text{SO}_4\right) = 0.01243 \text{ S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Lambda_m (\text{K}_2\text{SO}_4) = 2\Lambda_m \left(\frac{1}{2}\text{K}_2\text{SO}_4\right)$$

例7.3.1 在298.15K时，将 $0.0200\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 的KCl溶液放入电导池中，测得其电阻为 82.4Ω 。若用同一电导池放入 $0.0500\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 的 K_2SO_4 溶液，测得其电阻为 326Ω 。已知该温度时， $0.0200\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 的KCl溶液的电导率 κ 为 0.2768S m^{-1} 。试求：

(i)电导池常数(l / A)；

(ii) $0.0500\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 的 K_2SO_4 溶液的电导率 κ ；

(iii) $0.0500\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 的 K_2SO_4 溶液的摩尔电导率 Λ_m 。

解： (i) $(l / A) = \kappa(\text{KCl})R(\text{KCl})$

$$= 0.2768 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1} \times 82.4 \Omega = 22.81 \text{ m}^{-1}$$

$$\text{(ii)} \quad \kappa\left(\frac{1}{2} \text{K}_2\text{SO}_4\right) = (l / A)G\left(\frac{1}{2} \text{K}_2\text{SO}_4\right)$$

$$= 6.997 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$$

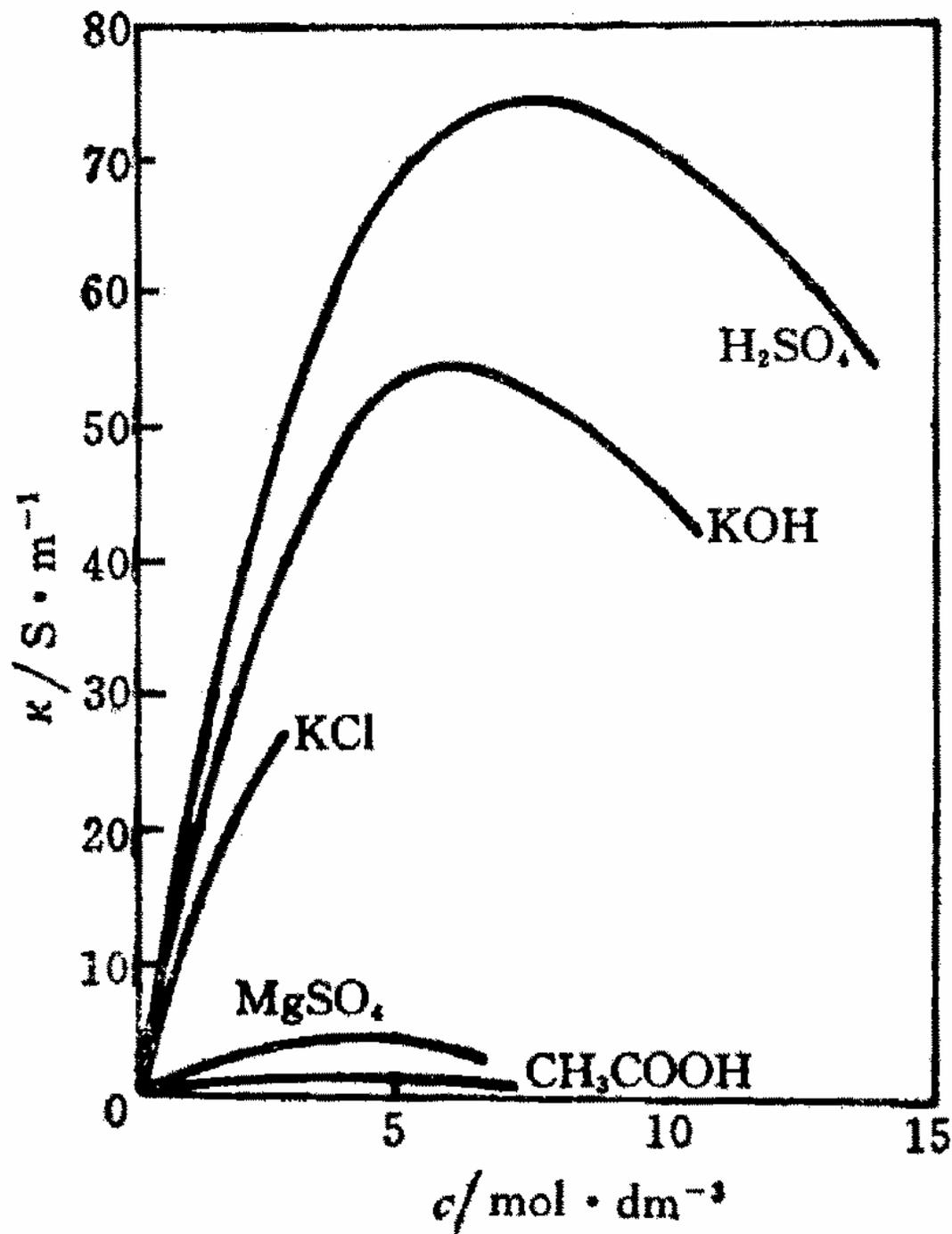
$$\text{(iii)} \quad \Lambda_{\text{m}}\left(\frac{1}{2} \text{K}_2\text{SO}_4\right) = \frac{\kappa\left(\frac{1}{2} \text{K}_2\text{SO}_4\right)}{c\left(\frac{1}{2} \text{K}_2\text{SO}_4\right)}$$

$$= \frac{6.997 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}}{0.0500 \times 10^3 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}}$$

$$= 1.399 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

7.3.4 电导率及摩尔电导率与电解质浓度的关系

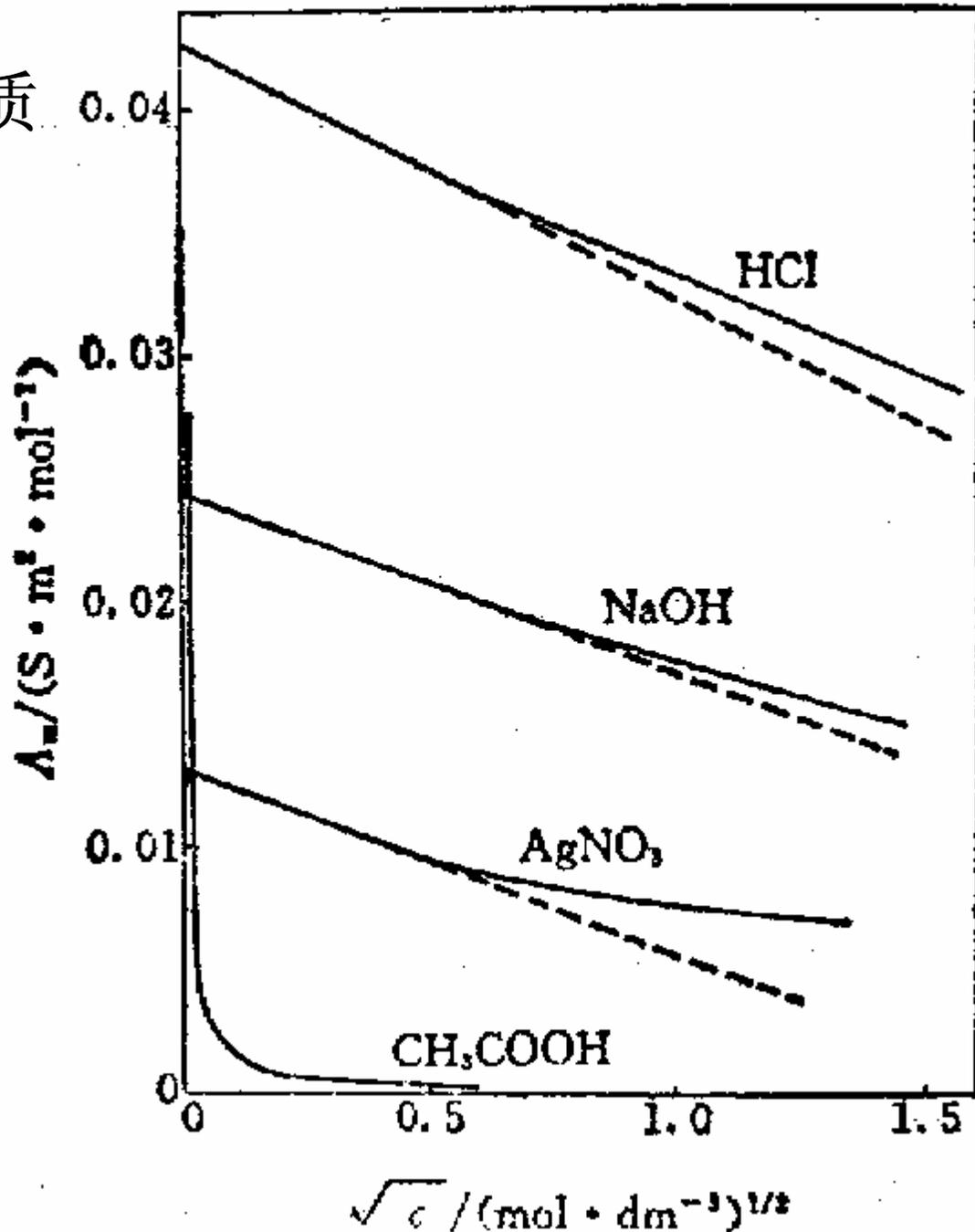
① 电导率与电解质浓度的关系



②摩尔电导率与电解质浓度的关系

无限稀薄摩尔电导率 (*molar conductivity at infinite dilution*)

$$\Lambda_m^\infty$$

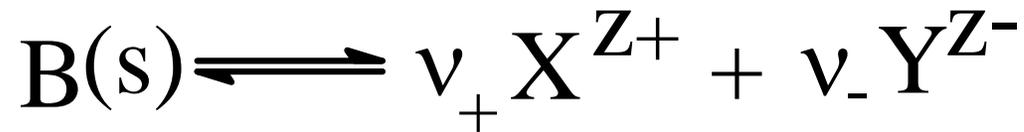


7.3.5 离子独立运动定律

电解质	$\frac{\Lambda_m^\infty}{\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta \Lambda_m^\infty \times 10^4}{\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}}$
KCl	0.014986	34.83
LiCl	0.011503	
KClO ₄	0.014004	35.06
LiClO ₄	0.010598	
KNO ₃	0.01450	34.9
LiNO ₃	0.01101	

电解质	$\frac{\Lambda_m^\infty}{\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta \Lambda_m^\infty \times 10^4}{\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}}$
HCl	0.042616	4.90
HNO ₃	0.04213	
KCl	0.014986	4.90
KNO ₃	0.014496	
LiCl	0.011503	4.90
LiNO ₃	0.01101	

离子独立运动定律(*law of the independent migration of ion*)



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

298.15K时，正、负离子的无限稀薄摩尔电导率

正离子	$\frac{\Lambda_{m,+}^{\infty} \times 10^4}{\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}}$	负离子	$\frac{\Lambda_{m,-}^{\infty} \times 10^4}{\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}}$
H ⁺	349.8	OH ⁻	198.3
Li ⁺	38.7	F ⁻	55.4
NH ₄ ⁺	73.4	Cl ⁻	76.4
Na ⁺	50.1	Br ⁻	78.1
K ⁺	73.5	I ⁻	76.8
Ag ⁺	61.9	HCO ₃ ⁻	44.5
Tl ⁺	74.7	CN ⁻	82
$\frac{1}{2}$ Mg ²⁺	53.1	NO ₃ ⁻	71.4
$\frac{1}{2}$ Ca ²⁺	59.5	HSO ₄ ⁻	52
$\frac{1}{2}$ Fe ²⁺	54	ClO ₃ ⁻	64.6

例7.3.2 已知25°C时,

$$\Lambda_m^\infty(\text{NaAc}) = 91.0 \times 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1},$$

$$\Lambda_m^\infty(\text{HCl}) = 426.2 \times 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1},$$

$$\Lambda_m^\infty(\text{NaCl}) = 126.5 \times 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1},$$

求25°C时 $\Lambda_m^\infty(\text{HAc})$ 。

解：根据离子独立运动定律：

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

$$= \Lambda_m^\infty(\text{H}^+) + \Lambda_m^\infty(\text{Cl}^-) + \Lambda_m^\infty(\text{Na}^+) \\ + \Lambda_m^\infty(\text{Ac}^-) - \Lambda_m^\infty(\text{Na}^+) - \Lambda_m^\infty(\text{Cl}^-)$$

$$= \Lambda_m^\infty(\text{HCl}) + \Lambda_m^\infty(\text{NaAc}) - \Lambda_m^\infty(\text{NaCl})$$

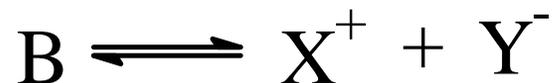
$$= (426.2 + 91.0 - 126.5) \times 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$= 390.7 \times 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$$

7.3.6 电导测定的其它应用

①弱电解质的电离平衡 $\alpha = \frac{\Lambda_m}{\Lambda_m^\infty}$

对于1-1型电解质B，其电离平衡为：



$$K^\ominus = \frac{\frac{b_{\text{X}^+}}{b^\ominus} \frac{b_{\text{Y}^-}}{b^\ominus}}{\frac{b_{\text{B}}}{b^\ominus}} = \frac{\alpha^2 b_{\text{B}}}{1 - \alpha b^\ominus}$$

$$K^\ominus = \frac{b_{\text{B}}}{b^\ominus} \frac{\Lambda_m^2}{\Lambda_m^\infty (\Lambda_m^\infty - \Lambda_m)}$$

奥斯特瓦德稀释定律(Ostwald's dilute law)

②测定微溶盐的溶解度及溶度积



$$c = \kappa / \Lambda_m$$

$$\Lambda_m \approx \Lambda_m^\infty = \nu_+ \Lambda_+^\infty + \nu_- \Lambda_-^\infty$$

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

$$c = \frac{\kappa(\text{溶液}) - \kappa(\text{水})}{\nu_+ \Lambda_+^\infty + \nu_- \Lambda_-^\infty}$$

由于微溶盐的溶解度很小

$$c \approx \rho_A b$$

对于溶剂水的体积质量 ρ_A :

$$\rho_A \approx 1000 \text{kg} \cdot \text{m}^{-3} = 1.00 \text{kg} \cdot \text{dm}^{-3}$$

对于1—1型微溶盐，其沉淀平衡常数：

$$K^\ominus = \left(\frac{b_+}{b^\ominus} \right) \left(\frac{b_-}{b^\ominus} \right) = \left(\frac{b}{b^\ominus} \right)^2$$

例7.3.3 已知25℃时，测得氯化银饱和溶液的电导率为 $3.41 \times 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ ，而同温度下纯水的电导率为 $1.60 \times 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ 。已知

$$\Lambda_{\text{m}}^{\infty} (\text{Ag}^+) = 61.9 \times 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1},$$

$$\Lambda_{\text{m}}^{\infty} (\text{Cl}^-) = 76.4 \times 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}.$$

计算25℃时氯化银沉淀的平衡常数 K^{\ominus} 。

解： $\Lambda_{\text{m}}^{\infty} (\text{AgCl}) = \Lambda_{\text{m}}^{\infty} (\text{Ag}^+) + \Lambda_{\text{m}}^{\infty} (\text{Cl}^-)$

$$= (61.9 + 76.4) \times 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$= 138.3 \times 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned}\kappa &= \kappa(\text{溶液}) - \kappa(\text{水}) \\ &= (3.41 - 1.60) \times 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{m}^{-1} \\ &= 1.81 \times 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}c &= \kappa / \Lambda_{\text{m}}^{\infty}(\text{AgCl}) \\ &= 1.81 \times 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{m}^{-1} / (138.3 \times 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}) \\ &= 1.31 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3} = 1.31 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}\end{aligned}$$

$$b \approx c / \rho_{\text{A}}$$

$$\begin{aligned}&\approx 1.31 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} / 1.00 \text{ kg}\cdot\text{dm}^{-3} \\ &= 1.31 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}\end{aligned}$$

$$K^{\ominus} = \left(\frac{b}{b^{\ominus}} \right)^2 = \left(\frac{1.31 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}}{1.00 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}} \right)^2 = 1.72 \times 10^{-10}$$

7.4 电解质的平均离子活度因子 及德拜—休克尔极限公式

电解质的价型



电中性条件, $\nu_+ z_+ = \nu_- z_-$



$$z_+ = 1 \quad z_- = 1$$

称为1-1型电解质



$$z_+ = 2 \quad z_- = 2$$

称为2-2型电解质



$$z_+ = 1 \quad z_- = 2$$

称为1-2型电解质



$$z_+ = 2 \quad z_- = 1$$

称为2-1型电解质

7.4.1 离子的平均活度因子

(1) 电解质和离子的化学势

溶剂A的化学势 μ_A $\mu_A \stackrel{\text{def}}{=} \left(\frac{\partial G}{\partial n_A} \right)_{T,p,n_B}$

溶质B(即电解质)的化学势 μ_B $\mu_B \stackrel{\text{def}}{=} \left(\frac{\partial G}{\partial n_B} \right)_{T,p,n_A}$

正离子的化学势 μ_+ $\mu_+ \stackrel{\text{def}}{=} \left(\frac{\partial G}{\partial n_+} \right)_{T,p,n_A,n_-}$

负离子的化学势 μ_- $\mu_- \stackrel{\text{def}}{=} \left(\frac{\partial G}{\partial n_-} \right)_{T,p,n_A,n_+}$

设电解质B在溶液中完全电离：



$$dG = -SdT + Vdp + \mu_A dn_A + \mu_+ dn_+ + \mu_- dn_-$$

$$dn_B = \nu_+ dn_+ = \nu_- dn_-$$

$$dG = -SdT + Vdp + \mu_A dn_A + (\nu_+ \mu_+ + \nu_- \mu_-) dn_B$$

封闭系统、无非体积功时电解质溶液的热力学基本方程

当 T 、 p 及 n_A 保持不变时： $dG = (\nu_+ \mu_+ + \nu_- \mu_-) dn_B$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_A} = \nu_+ \mu_+ + \nu_- \mu_-$$

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

(2) 电解质和离子的活度及活度因子

真实溶液中，溶质B的活度定义：

$$\mu_{b,B} = \mu_{b,B}^{\ominus} + RT \ln a_{b,B}$$

正离子的活度 $a_{b,+}$

$$\mu_{b,+} = \mu_{b,+}^{\ominus} + RT \ln a_{b,+}$$

负离子的活度 $a_{b,-}$

$$\mu_{b,-} = \mu_{b,-}^{\ominus} + RT \ln a_{b,-}$$

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

定义: $\mu_{b,B}^{\ominus} \stackrel{\text{def}}{=} \nu_+ \mu_{b,+}^{\ominus} + \nu_- \mu_{b,-}^{\ominus}$

电解质**B**的活度(*activity of electrolyte B*) $a_{b,B} \stackrel{\text{def}}{=} a_{b,+}^{\nu_+} a_{b,-}^{\nu_-}$

正离子的活度因子(*activity factor of cation*) $\gamma_{b,+} = \frac{a_{b,+}}{b_+ / b^{\ominus}}$

负离子的活度因子(*activity factor of anion*) $\gamma_{b,-} = \frac{a_{b,-}}{b_- / b^{\ominus}}$

若电解质完全解离, 正、离子的质量摩尔浓度(*molality of cation and anion*);

$$b_+ = \nu_+ b_B$$

$$b_- = \nu_- b_B$$

(3) 离子的平均活度和平均活度因子

$$\nu = \nu_+ + \nu_-$$

离子平均活度 (*ionic mean activity*)

$$a_{\pm} \stackrel{\text{def}}{=} \sqrt[\nu]{a_{b,+}^{\nu_+} a_{b,-}^{\nu_-}}$$

离子平均活度因子 (*ionic mean activity factor*)

$$\gamma_{\pm} \stackrel{\text{def}}{=} \sqrt[\nu]{\gamma_{b,+}^{\nu_+} \gamma_{b,-}^{\nu_-}}$$

离子平均质量摩尔浓度 (*ionic mean molality*)

$$b_{\pm} \stackrel{\text{def}}{=} \sqrt[\nu]{b_{+}^{\nu_+} b_{-}^{\nu_-}}$$

离子平均活度 a_{\pm} 、离子平均活度因子 γ_{\pm} 及离子平均质量摩尔浓度 b_{\pm} 三者的关系:

$$a_{\pm} \stackrel{\text{def}}{=} \gamma_{\pm} \frac{b_{\pm}}{b^{\ominus}}$$

电解质B的活度 $a_{b,B}$ 与离子平均活度 a_{\pm} 的关系:

$$a_{b,B} = a_{b,+}^{\nu_+} a_{b,-}^{\nu_-} = a_{\pm}^{\nu}$$

强电解质B的质量摩尔浓度 b_B 与离子平均质量摩尔浓度 b_{\pm} 之间就有如下的关系式:

$$b_{\pm} = \sqrt[\nu]{b_+^{\nu_+} b_-^{\nu_-}} = \sqrt[\nu]{\nu_+^{\nu_+} \nu_-^{\nu_-} b_B}$$

不同价型的电解质B，其离子平均活度 a_{\pm} ：

1—1型和2—2型电解质

$$a_{\pm} = \sqrt{a_{b,B}} = \gamma_{\pm} \frac{b_B}{b^{\ominus}}$$

1—2型和2—1型电解质

$$a_{\pm} = \sqrt[3]{a_{b.B}} = \sqrt[3]{4} \gamma_{\pm} \frac{b_B}{b^{\ominus}}$$

1—3型和3—1型电解质

$$a_{\pm} = \sqrt[4]{a_{b.B}} = \sqrt[4]{27} \gamma_{\pm} \frac{b_B}{b^{\ominus}}$$

例7.4.1 电解质 NaCl 、 K_2SO_4 、 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 水溶液的质量摩尔浓度均为 b ，正、负离子的活度因子分别为 $\gamma_{b,+}$ 和 $\gamma_{b,-}$ 。

(i) 写出各电解质离子平均活度因子 γ_{\pm} 与单个离子的活度因子 $\gamma_{b,+}$ 及 $\gamma_{b,-}$ 的关系；

(ii) 用 b 及 γ_{\pm} 表示各电解质的离子平均活度及电解质活度 a_{B} 。

解：(i) $\text{NaCl} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$

$$\nu_+ = 1, \quad \nu_- = 1, \quad \nu = \nu_+ + \nu_- = 2$$

$$\gamma_{\pm} = \sqrt[\nu]{\gamma_{b,+}^{\nu_+} \gamma_{b,-}^{\nu_-}} = \sqrt{\gamma_{b,+} \gamma_{b,-}}$$



$$\nu_+ = 2, \quad \nu_- = 1, \quad \nu = \nu_+ + \nu_- = 3$$

$$\gamma_{\pm} = \sqrt[\nu]{\gamma_{b,+}^{\nu_+} \gamma_{b,-}^{\nu_-}} = \sqrt[3]{\gamma_{b,+}^2 \gamma_{b,-}}$$



$$\nu_+ = 3, \quad \nu_- = 1, \quad \nu = \nu_+ + \nu_- = 4$$

$$\gamma_{\pm} = \sqrt[\nu]{\gamma_{b,+}^{\nu_+} \gamma_{b,-}^{\nu_-}} = \sqrt[4]{\gamma_{b,+}^3 \gamma_{b,-}}$$

$$(ii) \quad b_{\pm} = \sqrt[\nu]{\nu_+^{\nu_+} \nu_-^{\nu_-}} b_B$$

$$\text{对于 NaCl: } b_{\pm} = b \quad a_{\pm} = \gamma_{\pm} \frac{b_{\pm}}{b^{\ominus}} = \gamma_{\pm} \frac{b}{b^{\ominus}}$$

$$a(\text{NaCl}) = a_{\pm}^{\nu} = \gamma_{\pm}^2 \left(\frac{b}{b^{\ominus}} \right)^2$$

对于 K_2SO_4 : $b_{\pm} = \sqrt[3]{4b}$

$$a_{\pm} = \gamma_{\pm} \frac{b_{\pm}}{b^{\ominus}} = \sqrt[3]{4} \gamma_{\pm} \frac{b}{b^{\ominus}}$$

$$a(\text{K}_2\text{SO}_4) = a_{\pm}^{\nu} = 4 \gamma_{\pm}^3 \left(\frac{b}{b^{\ominus}} \right)^3$$

对于 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$: $b_{\pm} = \sqrt[4]{27b}$

$$a_{\pm} = \gamma_{\pm} \frac{b_{\pm}}{b^{\ominus}} = \sqrt[4]{27} \gamma_{\pm} \frac{b}{b^{\ominus}}$$

$$a[\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6] = a_{\pm}^{\nu} = 27 \gamma_{\pm}^4 \left(\frac{b}{b^{\ominus}} \right)^4$$

表7-3 25°C时某些电解质水溶液中的
离子平均活度因子 γ_{\pm}

$b_B/(\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})$	0.001	0.005	0.010	0.050	0.100	0.500	1.00	2.00	4.00
HCl	0.965	0.928	0.904	0.830	0.796	0.757	0.809	1.009	1.762
NaCl	0.965	0.929	0.904	0.823	0.778	0.682	0.658	0.671	0.783
KCl	0.965	0.927	0.901	0.815	0.769	0.650	0.605	0.575	0.582
HNO ₃	0.965	0.927	0.902	0.823	0.785	0.715	0.720	0.783	0.982
NaOH			0.899	0.818	0.766	0.693	0.679	0.700	0.890
CaCl ₂	0.887	0.783	0.724	0.574	0.518	0.448	0.500	0.792	
K ₂ SO ₄	0.890	0.781	0.715	0.529	0.441	0.262	0.210		
H ₂ SO ₄	0.830	0.639	0.544	0.340	0.265	0.154	0.130	0.124	0.171
CdCl ₂	0.819	0.623	0.524	0.304	0.228	0.100	0.066	0.044	
BaCl ₂	0.880	0.781	0.725	0.556	0.496	0.396	0.399		
CuSO ₄	0.740	0.560	0.444	0.230	0.164	0.066	0.044		
ZnSO ₄	0.734	0.477	0.387	0.202	0.148	0.063	0.043	0.035	

7.4.2 电解质溶液的离子强度(*ionic strength*)

$$I \stackrel{\text{def}}{=} \frac{1}{2} \sum_{\text{B}} b_{\text{B}} z_{\text{B}}^2$$

离子强度 I 的SI单位为 $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$

例7.4.2 分别计算 $b_B = 0.500 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的(i) KNO_3 、(ii) K_2SO_4 和(iii) $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 溶液的离子强度 I 。



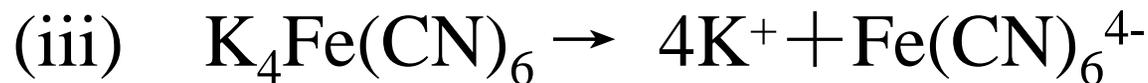
$$I = \frac{1}{2} [0.500 \times 1^2 + 0.500 \times (-1)^2] \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$$

$$= 0.500 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$$



$$I = \frac{1}{2} [(2 \times 0.500) \times 1^2 + 0.500 \times (-2)^2] \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$$

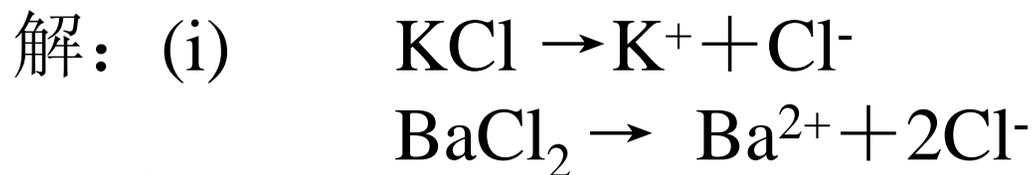
$$= 1.500 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$$



$$I = \frac{1}{2} [(4 \times 0.500) \times 1^2 + 0.500 \times (-4)^2] \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$$

$$= 5.000 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$$

例7.4.3 含有 $b(\text{KCl})=0.100 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $b(\text{BaCl}_2)=0.200 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的溶液，求该溶液的离子强度 I 。



$$I = \frac{1}{2} [0.100 \times 1^2 + 0.200 \times 2^2 + (0.100 + 2 \times 0.200) \times (-1)^2] \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$$
$$= 0.700 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$$

7.4.3 电解质溶液的离子互吸理论

(1) 德拜—许克尔极限定律(Debye—Hückel *limiting law*)

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

$$\ln \gamma_B = -A z_B^2 \sqrt{I}$$

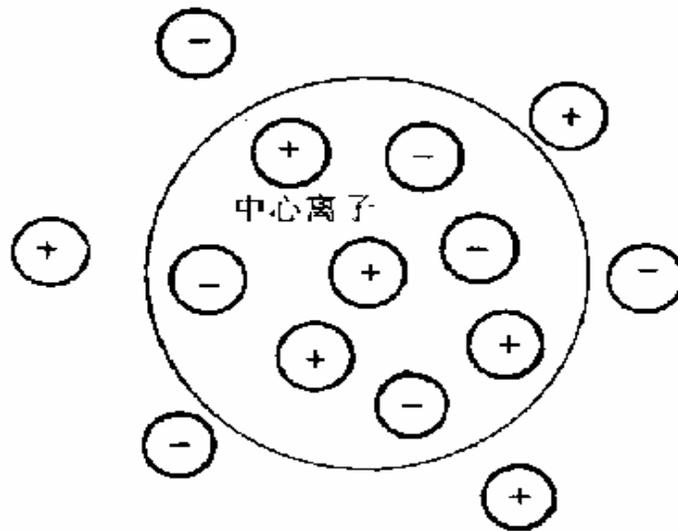
$$A = 2\pi L \rho_A^* \sqrt{\left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \epsilon_r^* kT} \right)^3}$$

以H₂O为溶剂，25℃时， $A = 1.171(\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})^{-1/2}$ ，适用于很稀($b_B < 0.01 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$)的电解质溶液。

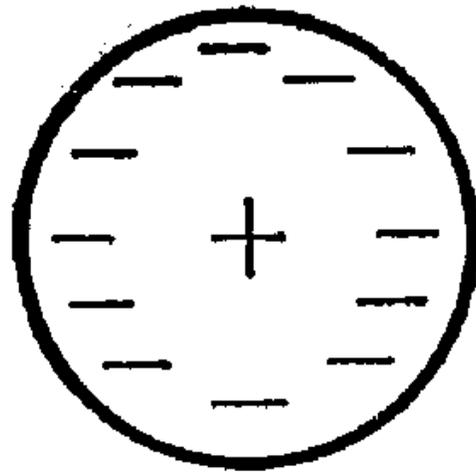
(2)离子氛模型

这是德拜-休克尔理论中的一个重要概念。他们认为在溶液中，每一个离子都被反号离子所包围，由于正、负离子相互作用，使离子的分布不均匀。

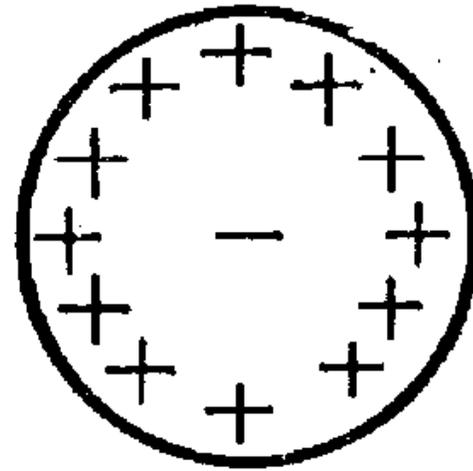
中心离子(*center ionic*)



离子氛(*ionic atmosphere*)



负离子氛



正离子氛

对称离子氛

若中心离子取正离子，周围有较多的负离子，部分电荷相互抵消，但余下的电荷在距中心离子 r 处形成一个球形的负离子氛；反之亦然。一个离子既可为中心离子，又是另一离子氛中的一员。

例7.4.4 根据德拜-许克尔极限定律，计算在25℃时，0.0050 mol·kg⁻¹的BaCl₂水溶液中，BaCl₂的平均活度因子 γ_{\pm} 。

解： BaCl₂ → Ba²⁺ + 2Cl⁻

先算出溶液的离子强度：

$$I = \frac{1}{2} [0.0050 \times 2^2 + (0.0050 \times 2) \times (-1)^2] \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$
$$= 0.0150 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

计算BaCl₂的离子平均活度因子 γ_{\pm} ：

$$\ln \gamma_{\pm}(\text{BaCl}_2) = -C \left| z_+ z_- \right| I^{1/2}$$
$$= -1.171 (\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})^{-1/2} \left| 2 \times (-1) \right| (0.0150 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1})^{1/2}$$
$$= -0.2868$$

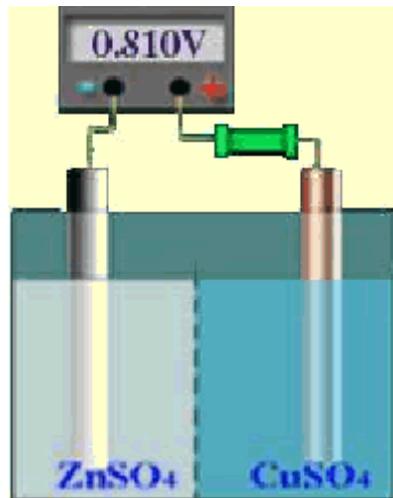
$$\gamma_{\pm}(\text{BaCl}_2) = 0.7506$$

7.5 可逆电池及其电动势的测定

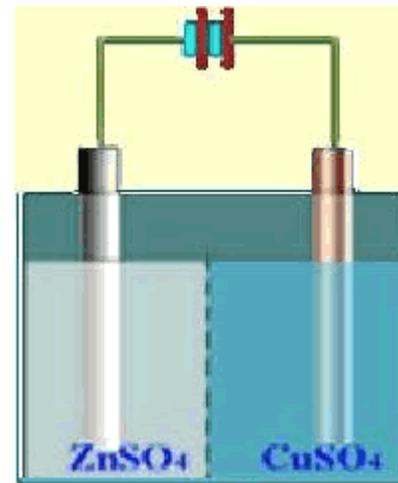
7.5.1 可逆电池(*reversible cell*)

- 电极及电池的化学反应本身必须是可逆的。
- 还要求电池的化学反应必须在可逆的状态下进行。

原电池 \rightleftharpoons 电解池



化学反应可逆

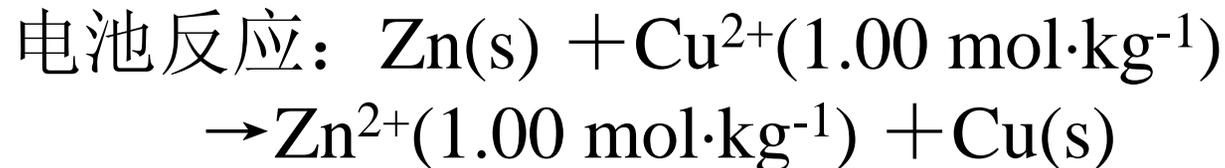
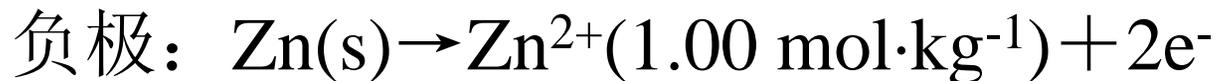


能量变化可逆

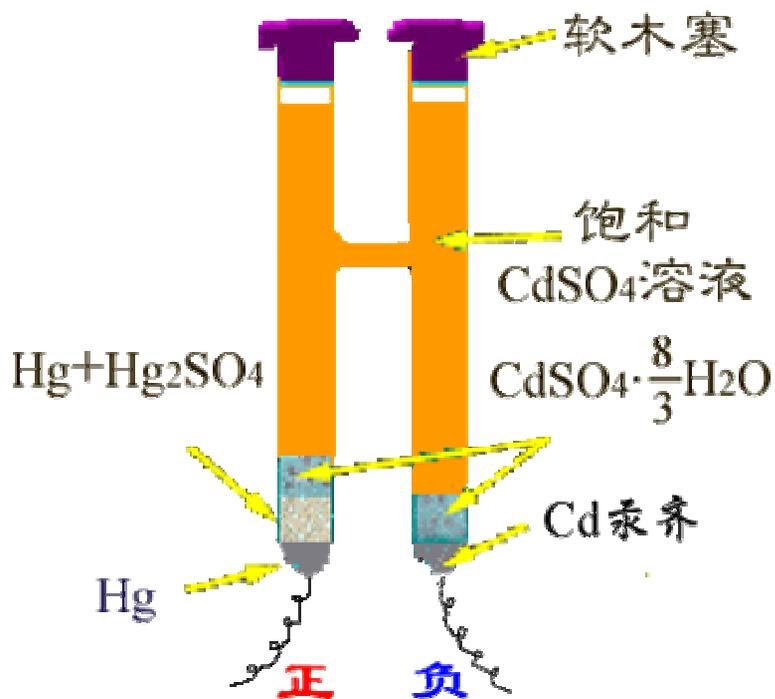
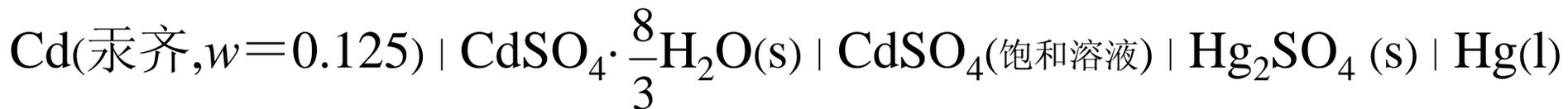
电池的书面表示法

1. 左边为负极，起氧化作用；
右边为正极，起还原作用。
2. “|” 表示相界面，有电势差存在。
3. “||” 表示盐桥，使液接电势降到可以忽略不计。
4. “|” 表示半透膜。
5. 要注明温度，不注明就是298.15 K；要注明物态，
气体要注明压力；溶液要注明浓度。
6. 气体电极和氧化还原电极要写出导电的惰性电极，
通常是铂电极。

丹尼尔电池(Daniall cell)

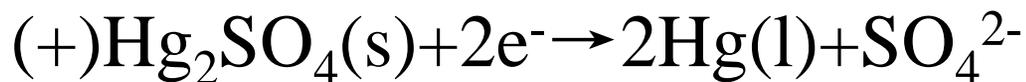


7.5.2 标准电池(*standard cell*) 韦斯顿电池(*Weston cell*)

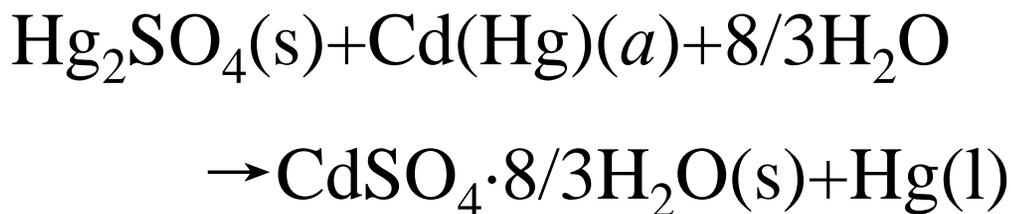


韦斯顿标准电池简图

电极反应:



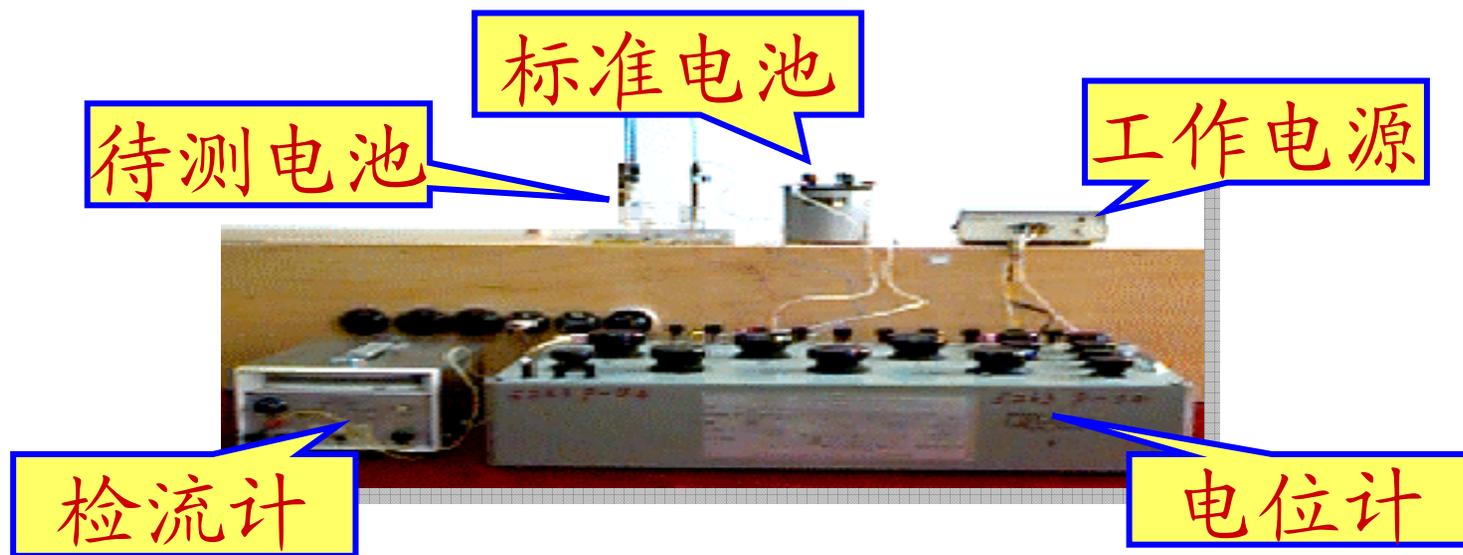
电池反应:



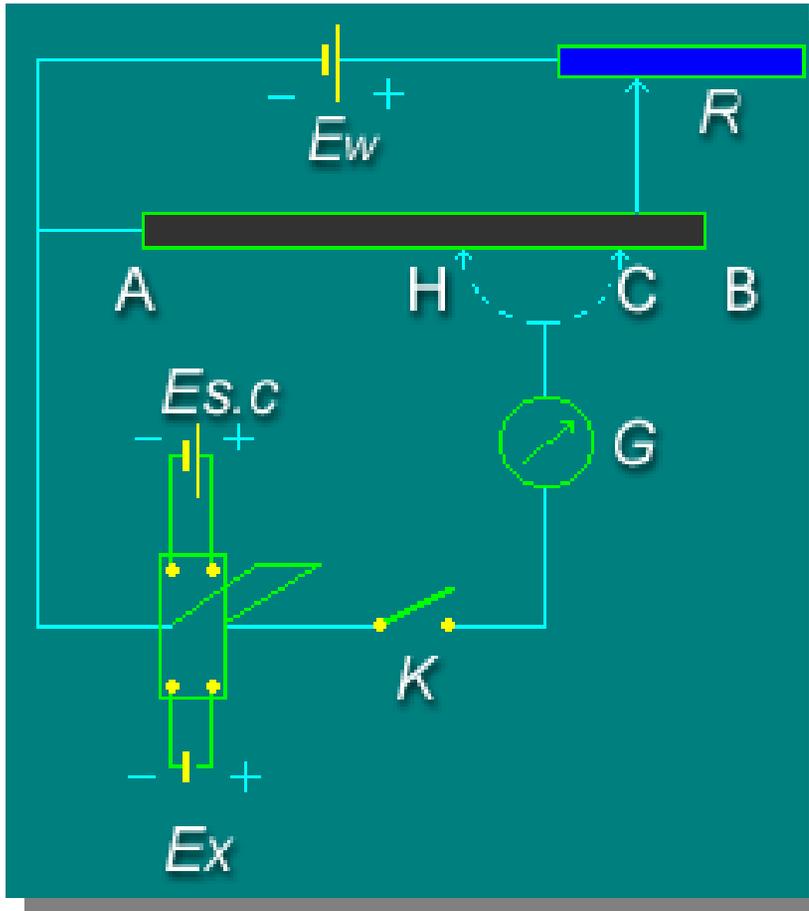
标准电池电动势与温度的关系

$$E_T/\text{V}=1.01845-4.05 \times 10^{-5}(T/\text{K}-293.15) \\ - 9.5 \times 10^{-7}(T/\text{K}-293.15)^2+1 \times 10^{-8}(T/\text{K}-293.15)^3$$

7.5.3 电池电动势的测定



对消法测电动势的实验装置



$$E = (R_0 + R_i)I$$

$$U = R_0 I$$

当 $R_0 \rightarrow \infty$ 时,

有:

$$R_0 + R_i \rightarrow R_0$$

$$E \approx U$$

7.6 原电池热力学

7.6.1 电池反应的摩尔吉布斯函数变

$$\Delta_r G_m = -zFE$$

7.6.2 电池反应的摩尔焓变

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

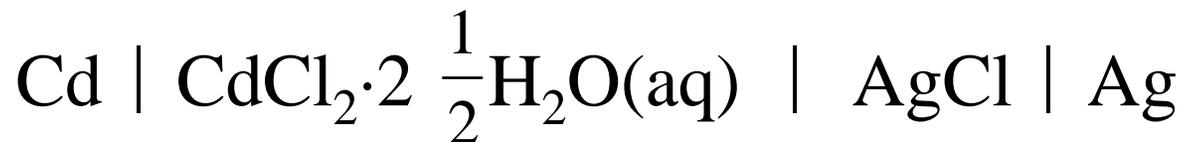
7.6.3 电池反应的摩尔熵变

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

7.6.4 原电池可逆放电时的反应热

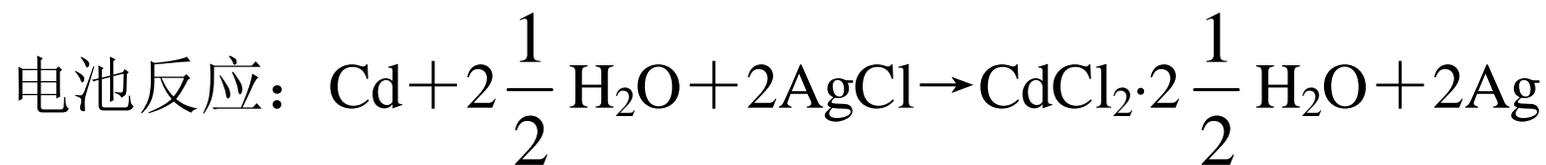
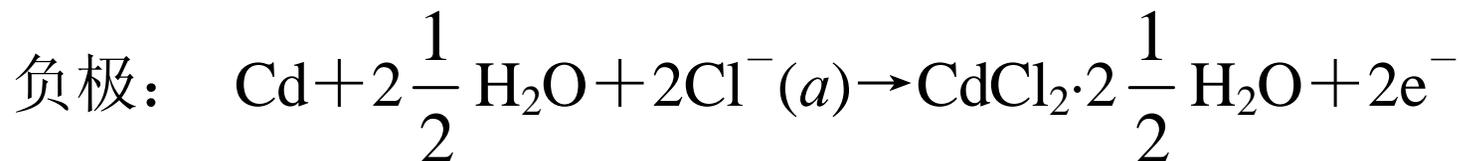
$$Q_r = T \Delta_r S_m = zFT \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p$$

例7.6.1 在25°C时，化学电池：



的 $E=0.67533\text{V}$ ， $dE/dT=-6.5 \times 10^{-4}\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ 。求该温度下的 $\Delta_r G_m$ 、 $\Delta_r H_m$ 、 $\Delta_r S_m$ 和 Q_r 。

解：首先写出电极及电池反应：



$$\begin{aligned} \Delta_r G_m &= -zFE = -2 \times 96485 \text{C}\cdot\text{mol}^{-1} \times 0.67533 \text{V} \\ &= -130.32 \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

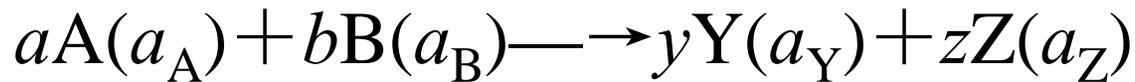
$$\begin{aligned}\Delta_r S_m &= zF \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p \\ &= 2 \times 96485 \text{C} \cdot \text{mol}^{-1} \times (-6.5 \times 10^{-4} \text{V} \cdot \text{K}^{-1}) \\ &= -125.4 \text{J}^{-1} \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta_r H_m &= zF \left[T \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p - E \right] \\ &= 2 \times 96485 \text{C} \cdot \text{mol}^{-1} \times [298.15 \text{K} \times \\ &\quad (-6.5 \times 10^{-4} \text{V} \cdot \text{K}^{-1}) - 0.67533 \text{V}] \\ &= -167.7 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}Q_r &= T \Delta_r S_m = zFT \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p \\ &= 298.15 \text{K} \times (-125.4 \text{J}^{-1} \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}) \\ &= -37.38 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

7.6.5 能斯特方程

$$\Delta G_{T,p} = W'_r$$



$$\Delta_r G_m = W'_r = -zFE$$

$$\Delta_r G_m^\ominus = -zFE^\ominus$$

标准电动势(*standard electromotive force*)

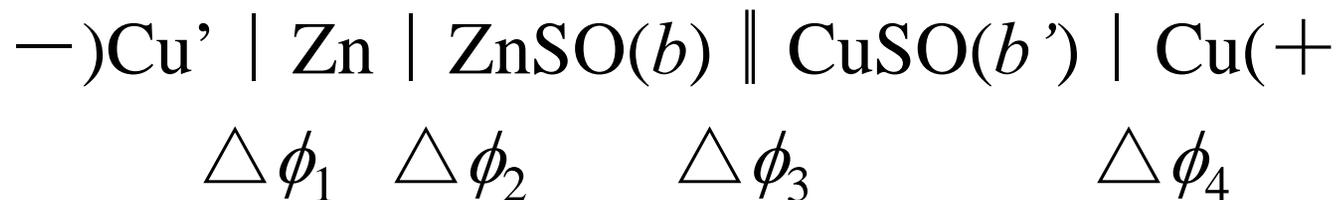
$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln \prod_B a_B^{v_B}$$

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{zF} \ln \prod_B a_B^{v_B}$$

电池反应的能斯特方程(*Nerst equation*)。

$$\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K^\ominus \quad E^\ominus = \frac{RT}{zF} \ln K^\ominus$$

7.7 电极电势和液体接界电势



$\Delta\phi_1$: 金属接触电势

$\Delta\phi_2$: 阳极电势差

$\Delta\phi_3$: 液体接界电势

$\Delta\phi_4$: 阴极电势差

$$E = [\Delta\phi_1 + \Delta\phi_2 + \Delta\phi_3 + \Delta\phi_4]_{I \rightarrow 0}$$

$$E = [\Delta\phi_2 + \Delta\phi_4]_{I \rightarrow 0}$$

7.7.1 标准电极势

确定电极势的惯例

一)标准氢电极 || 待测电极(+)

标准电极势(*standard electrode potential*) E^{\ominus} (电极)

$$E^{\ominus}(\text{Cl}^- | \text{AgCl} | \text{Ag})$$

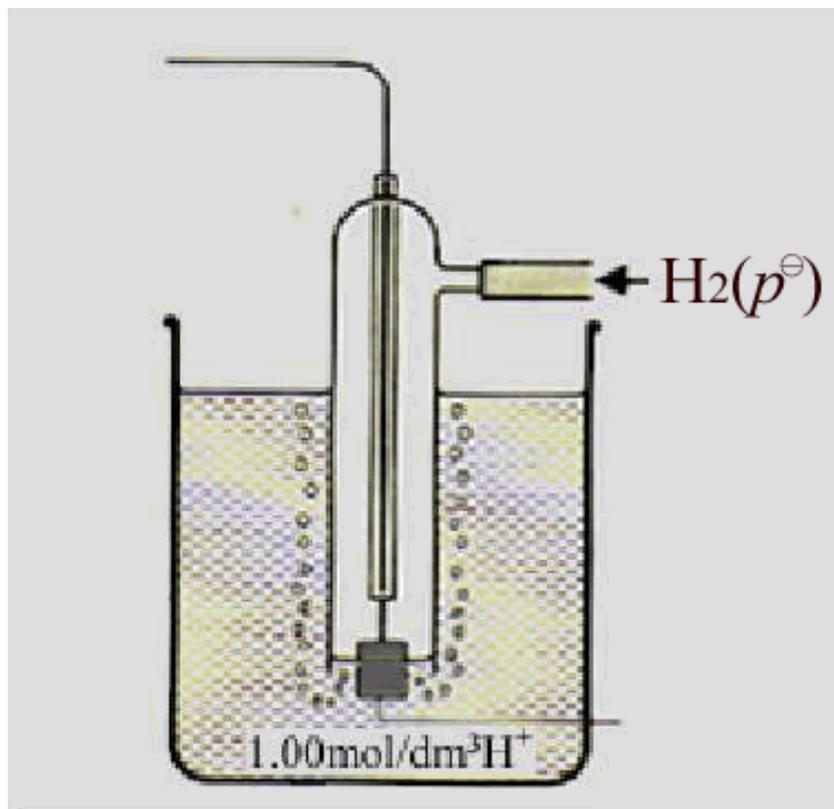


实验测得25°C时, $E^{\ominus} = 0.2225\text{V}$

因此 $E^{\ominus}(\text{Cl}^- | \text{AgCl} | \text{Ag}) = 0.2225\text{V}$

$$E^{\ominus} = E^{\ominus}(\text{正极}) - E^{\ominus}(\text{负极})$$

标准氢电极(*standard hydrogen electrode, SHE*):



规定

$$E^\ominus (\text{H}^+ \mid \text{H}_2) = 0$$

用镀铂黑的金属铂导电

7.7.2 电极反应的能斯特方程

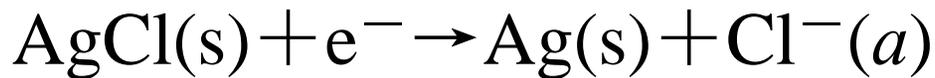


$$E(\text{电极}) = E^\ominus(\text{电极}) - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{B}}(\text{还原态})}{a_{\text{B}}(\text{氧化态})}$$

电极反应的能斯特方程式

(*Nerst equation of electrode reaction*)

例如， $\text{Cl}^- | \text{AgCl} | \text{Ag}$ 电极的电极反应：



$$E(\text{Cl}^- | \text{AgCl} | \text{Ag}) = E^\ominus(\text{Cl}^- | \text{AgCl} | \text{Ag}) - \frac{RT}{F} \ln a(\text{Cl}^-)$$

$\text{Cl}^- | \text{Cl}_2 | \text{Pt}$ 电极的电极反应：



$$E(\text{Cl}^- | \text{Cl}_2 | \text{Pt}) = E^\ominus(\text{Cl}^- | \text{Cl}_2 | \text{Pt}) - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a^2(\text{Cl}^-)}{p(\text{Cl}_2)/p^\ominus}$$

$$E = E(\text{正极}) - E(\text{负极})$$

$$E^\ominus = E^\ominus(\text{正极}) - E^\ominus(\text{负极})$$

例7.7.1 试计算化学电池：



在25℃时的电极势*E*。

解：查得 $E^{\ominus}(\text{Zn}^{2+} \mid \text{Zn}) = -0.7626\text{V}$

$$E^{\ominus}(\text{Cu}^{2+} \mid \text{Cu}) = 0.3402\text{V}$$

首先写出正、负两极的还原反应：

负极的氧化反应： $\text{Zn} - 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}^{2+}(a=0.100)$

正极的还原反应： $\text{Cu}^{2+}(a=0.0100) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$

$$\begin{aligned} E(\text{负极}) &= E^\ominus(\text{Zn} | \text{Zn}^{2+}) - \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{a(\text{Zn}^{2+})} \\ &= -0.792\text{V} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} E(\text{正极}) &= E^\ominus(\text{Cu} | \text{Cu}^{2+}) - \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{a(\text{Cu}^{2+})} \\ &= 0.281\text{V} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} E &= E(\text{正极}) - E(\text{负极}) \\ &= 0.281\text{V} - (-0.792\text{V}) = 1.073\text{V} \end{aligned}$$

例7.7.2 试用电极的标准电极势 E^\ominus 计算出下列反应在25℃时的标准平衡常数 $K^\ominus(298.15\text{K})$:



解：将反应组成电池为： $\text{Zn} \mid \text{Zn}^{2+}(a) \parallel \text{Cu}^{2+}(a') \mid \text{Cu}$

查得 $E^\ominus(\text{Zn}^{2+} \mid \text{Zn}) = -0.7626\text{V}$

$$E^\ominus(\text{Cu}^{2+} \mid \text{Cu}) = 0.3402\text{V}$$

$$E^\ominus = E^\ominus(\text{Cu}^{2+} \mid \text{Cu}) - E^\ominus(\text{Zn}^{2+} \mid \text{Zn})$$

$$= 0.3402\text{V} - (-0.7626\text{V}) = 1.1028\text{V}$$

$$\begin{aligned} \ln K^\ominus(298.15\text{K}) &= \frac{zFE^\ominus}{RT} \\ &= \frac{2 \times 96485\text{C} \cdot \text{mol}^{-1} \times 1.103\text{V}}{8.314\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 298.15\text{K}} = 85.866 \end{aligned}$$

$$K^\ominus(298.15\text{K}) = 1.95 \times 10^{37}$$

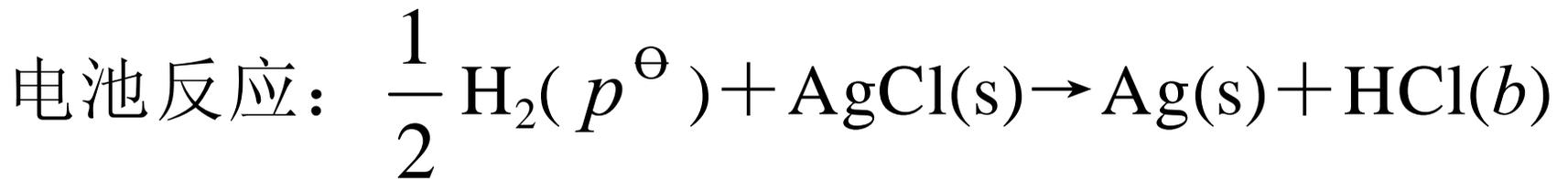
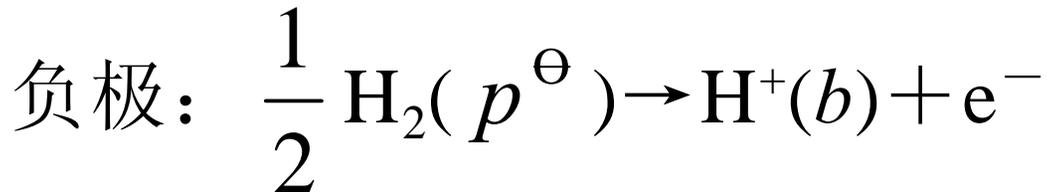
例7.7.3 在25°C时，测得电池：



的 $E=0.3665\text{V}$ 。试计算 $0.07503 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ HCl的平均活度因子 γ_{\pm} 。

解：已知25°C时， $E^\ominus(\text{Cl}^- \mid \text{AgCl}, \text{Ag})=0.2222\text{V}$

所以， $E^\ominus=0.2222\text{V}$



$$E = E^{\ominus} - \frac{RT}{F} \ln [a(\text{H}^+) a(\text{Cl}^-)]$$

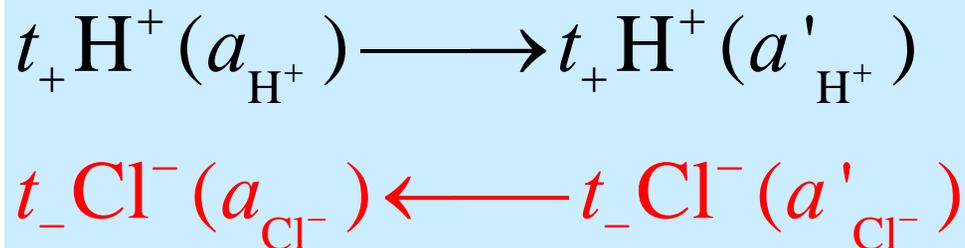
$$= E^{\ominus} - \frac{2RT}{F} \ln \frac{b\gamma_{\pm}}{b^{\ominus}}$$

$$0.3665\text{V} = 0.2222\text{V} - \frac{2 \times 8.314\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298.15\text{K}}{96485\text{C} \cdot \text{mol}^{-1}} \ln \frac{0.07503\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} \times \gamma_{\pm}}{1.00\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}}$$

$$\gamma_{\pm} = 0.804$$

7.7.3 液体接界电势及其消除

液接电势 (*Liquid Junction Potential*)



整个变化的 $\Delta G_j = t_+ RT \ln \frac{a'_{\text{H}^+}}{a_{\text{H}^+}} + t_- RT \ln \frac{a_{\text{Cl}^-}}{a'_{\text{Cl}^-}}$

盐桥

- 盐桥中离子的 $v^+ \approx v^-$, $t^+ \approx t^-$, 使 $E_j \approx 0$ 。
- 常用饱和KCl盐桥, 因为 K^+ 与 Cl^- 的迁移数相近, 当有 Ag^+ 时用 KNO_3 或 NH_4NO_3 。
- 盐桥中盐的浓度要很高, 常用饱和溶液。
- 盐桥只能降低液接电势, 但不能完全消除, 只有电池反串联才能完全消除 E_j , 但化学反应和电动势都会改变。

7.8 电极的种类

7.8.1 金属—金属离子电极

例如： $\text{Zn}^{2+} | \text{Zn}$ ， $\text{Cu}^{2+} | \text{Cu}$
以及 $\text{Ag}^+ | \text{Ag}$ 等。

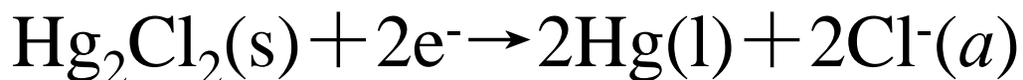
电极反应： $\text{M}^{z+}(a) + ze^- \rightarrow \text{M}(s)$

7.8.2 铂—非金属—非金属离子电极

例如： $\text{H}^{2+} | \text{H}_2 | \text{Pt}$ (氢电极)，
 $\text{OH}^- | \text{O}_2 | \text{Pt}$ (氧电极)，
 $\text{Br}^- | \text{Br}_2(l) | \text{Pt}$ ，
 $\text{I}^- | \text{I}_2(s) | \text{Pt}$ 等。

7.8.3 金属—金属微溶盐—微溶盐负离子电极

例如： $\text{Cl}^- \mid \text{AgCl}(\text{s}) \mid \text{Ag}$ ，
 $\text{Cl}^- \mid \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) \mid \text{Hg}$ ，
 $\text{SO}_4^{2-} \mid \text{Hg}_2\text{SO}_4(\text{s}) \mid \text{Hg}$ 等。



甘汞电极(*calomel electrode*)，
 是一种常用的参比电极
 (*reference electrode*)



$$a_{\text{Cl}^-} \quad E(\text{Cl}^- \mid \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) \mid \text{Hg}) / \text{V}$$

0.1 0.3337

1.0 0.2801

饱和 0.2412

7.8.4 氧化还原电极

例如： $\text{Fe}^{3+} | \text{Fe}^{2+} | \text{Pt}$,

$\text{Tl}^{3+} | \text{Tl}^+ | \text{Pt}$,

$\text{MnO}_4^- | \text{MnO}_4^{2-} | \text{Pt}$ 等。

7.8.5 离子选择性电极

①玻璃电极

$$E\{\text{H}^+(a) | \text{玻璃电极}\} = E^\ominus(\text{H}^+ | \text{玻璃电极}) + (RT / F) \ln a(\text{H}^+)$$

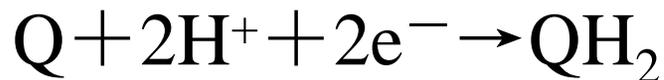
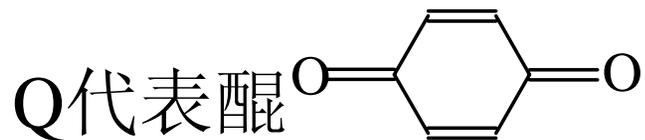
②固态膜电极 Ag_2S 膜电极，它能检测 S^{2-} 和 Ag^+

$\text{PbS}(\text{Pb}^{2+})$ 、 $\text{CdS}(\text{Cd}^{2+})$ 、 $\text{CuS}(\text{Cu}^{2+})$ 、 $\text{LaF}_3(\text{F}^-)$ 、
 $\text{AgCl}(\text{Cl}^-)$ 、 $\text{AgBr}(\text{Br}^-)$ 和 $\text{AgI}(\text{I}^-)$

③离子交换膜电极

7.8.6 测定溶液的pH值

醌氢醌电极 H^+ , Q, QH_2 | Pt



$$E(\text{H}^+, \text{Q}, \text{QH}_2 | \text{Pt}) = E^\ominus(\text{H}^+, \text{Q}, \text{QH}_2 | \text{Pt}) - \frac{RT \ln 10}{F} \text{pH}$$

例7.8.1 在25℃时，测得电池：

饱和甘汞电极 \parallel $\text{H}^+(\text{pH}=?)$ $|$ Q, QH_2 $|$ Pt

的 $E=0.025\text{V}$ 。求溶液的pH值。

解：查出 $E(\text{饱和甘汞电极})=0.2410\text{V}$

$$E = E(\text{正极}) - E(\text{负极})$$

$$= (0.6995\text{V} - 0.05916\text{V} \times \text{pH}) - 0.2410\text{V}$$

$$= 0.025\text{V}$$

$$\text{pH} = 7.3$$

7.9 浓差电池(*concentration cell*)

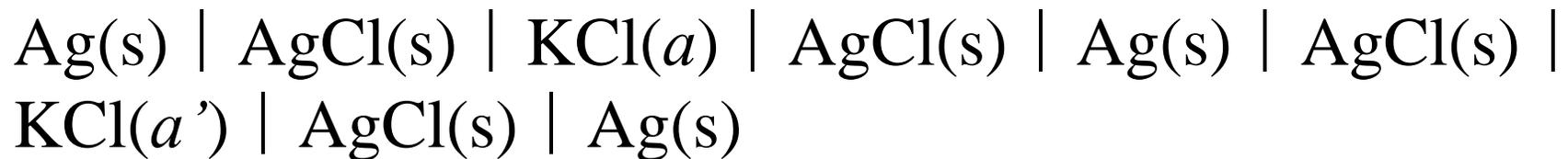
7.9.1 电解质浓差电池(*electrolyte concentration cell*)

有液体接界现象:



电池反应: $\text{H}^+(a') \rightarrow \text{H}^+(a)$

无液体接界现象:



电池反应: $\text{Cl}^-(a) \rightarrow \text{Cl}^-(a')$

7.9.2 电极浓差电池(*electrode concentration cell*)

无液体接界现象:



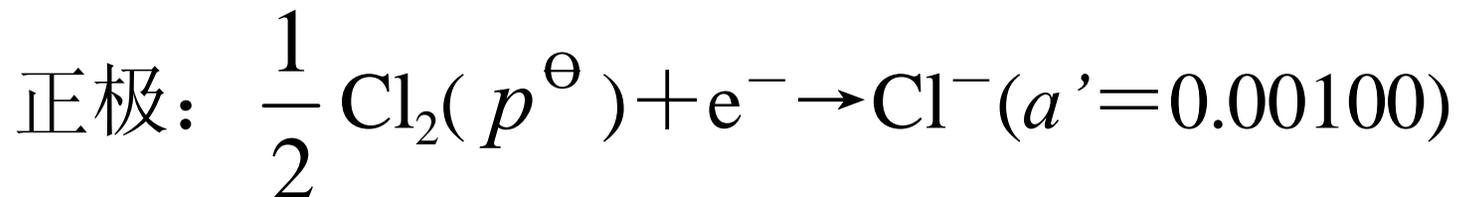
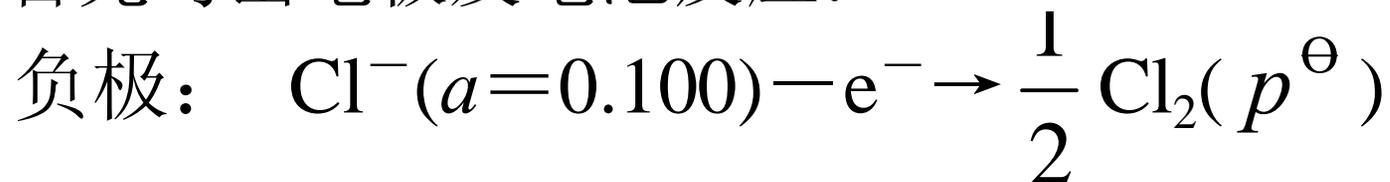
电池反应: $\text{H}_2(p) \rightarrow \text{H}_2(p')$

例7.9.1 试计算浓差电池：



在25°C时的电极势 E 。

解：首先写出电极及电池反应：



由电池反应的能斯特方程有：

$$E = E^{\ominus} - \frac{RT}{F} \ln \frac{a'}{a}$$

对于浓差电池， $E^{\ominus} = 0$

$$E = -\frac{RT}{F} \ln \frac{a'}{a}$$

$$= -\frac{8.314\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 298.15\text{K}}{96485\text{C} \cdot \text{mol}^{-1}} \times \ln \frac{0.00100}{0.100}$$

$$= 0.1183 \text{ V}$$

7.9.3 测定难溶盐的溶度积

例7.9.2 已知在25°C时,

$$E^{\ominus}(\text{I}^{-} | \text{AgI} | \text{Ag}) = -0.1521\text{V}$$

$$E^{\ominus}(\text{Ag}^{+} | \text{Ag}) = 0.7989\text{V}$$

求25°C时AgI的活度积 K_{sp} 。

解: 负极: $\text{Ag} \rightarrow \text{Ag}^{+}(a) + e^{-}$

 正极: $\text{AgI} + e^{-} \rightarrow \text{Ag} + \text{I}^{-}(a)$

电池反应: $\text{AgI}(s) \rightarrow \text{Ag}^{+}(a) + \text{I}^{-}(a)$

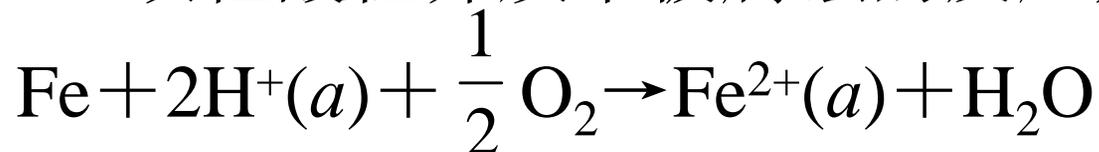
$$\begin{aligned} E^{\ominus} &= E^{\ominus}(\text{I}^{-} \mid \text{AgI} \mid \text{Ag}) - E^{\ominus}(\text{Ag}^{+} \mid \text{Ag}) \\ &= (-0.1521\text{V}) - 0.7989\text{V} \\ &= -0.9510\text{V} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \ln K_{\text{sp}} &= \frac{zFE^{\ominus}}{RT} = \frac{1 \times 96485\text{C} \cdot \text{mol}^{-1} \times (-0.9510\text{V})}{8.314\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 298.15\text{K}} \\ &= -37.0165 \end{aligned}$$

$$K_{\text{sp}} = 8.39 \times 10^{-17}$$

7.9.4 判断反应方向

例7.9.3 铁在酸性介质中被腐蚀的反应为：

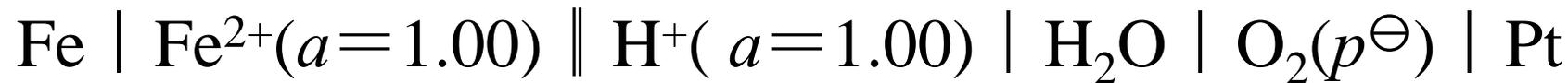


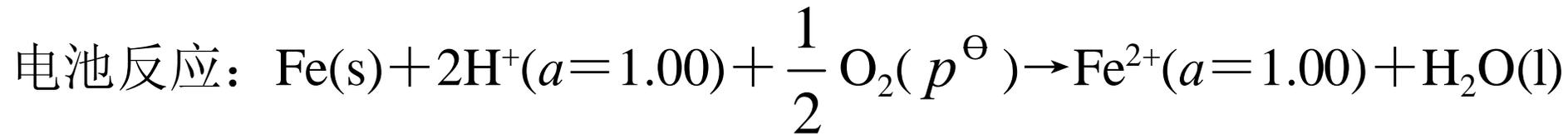
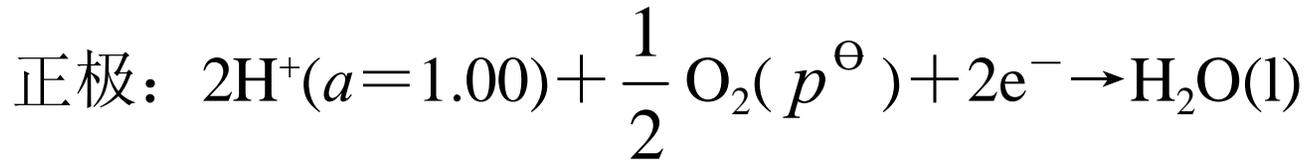
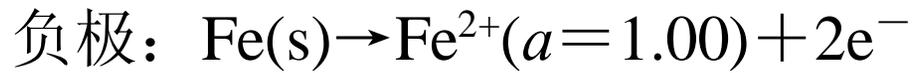
问在25°C时，当 $a(\text{H}^+) = 1.00$ ， $a(\text{Fe}^{2+}) = 1.00$ ， $p(\text{O}_2) = p^\ominus$ ，反应向哪个方向进行？已知在25°C时，

$$E^\ominus(\text{H}^+, \text{O}_2 \mid \text{H}_2\text{O} \mid \text{Pt}) = 1.229\text{V},$$

$$E^\ominus(\text{Fe}^{2+} \mid \text{Fe}) = -0.409\text{V}。$$

解：设计如下电池：





$$E = E^{\ominus} = E^{\ominus}(\text{H}^{+}, \text{O}_2 \mid \text{H}_2\text{O} \mid \text{Pt}) - E^{\ominus}(\text{Fe}^{2+} \mid \text{Fe})$$

$$= 1.229\text{V}) - (-0.409\text{V}) = 1.638\text{V}$$

$$\Delta_{\text{r}}G_{\text{m}} = -zFE$$

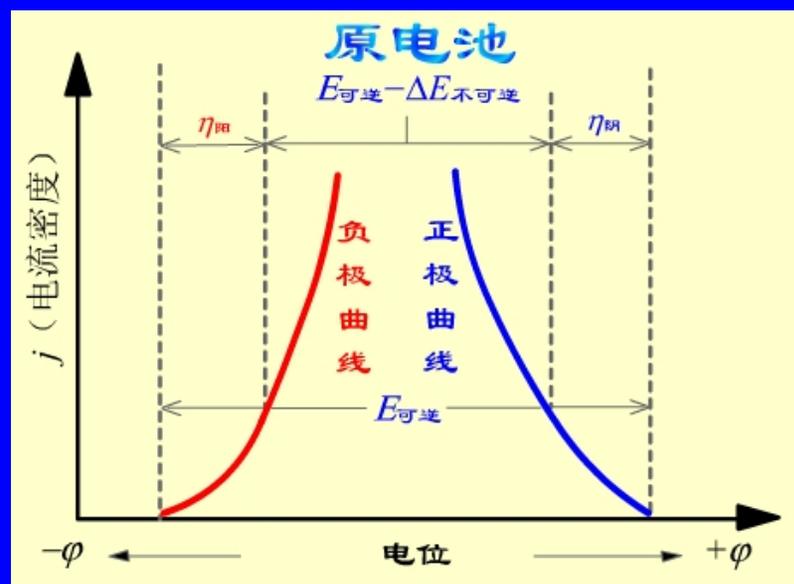
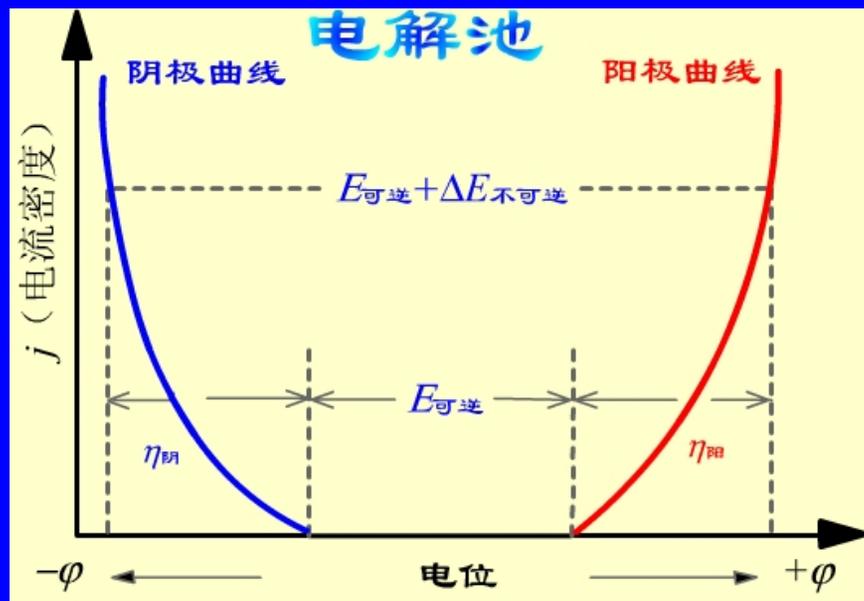
$$= -2 \times 96485\text{C} \cdot \text{mol}^{-1} \times 1.638\text{V}$$

$$= -316.1\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$E > 0$, $\Delta_{\text{r}}G_{\text{m}} < 0$, 所以, 从热力学上看, 在 25°C 下, 铁在酸性介质中被腐蚀的反应是自发进行的。

第七章

电化学



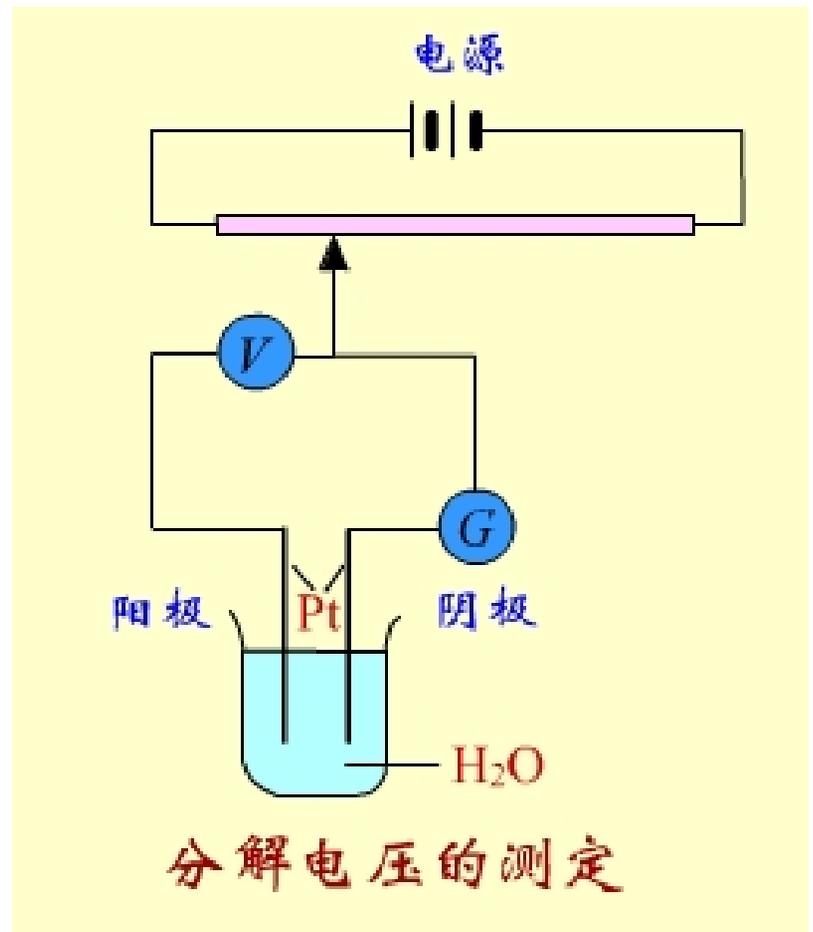
7.10 分解电压

7.10.1 分解电压(*decomposition voltage*)

理论分解电压 使某电解质溶液能连续不断发生电解时所必须外加的最小电压，在数值上等于该电解池作为可逆电池时的可逆电动势 $E(\text{理论分解}) = E(\text{可逆})$

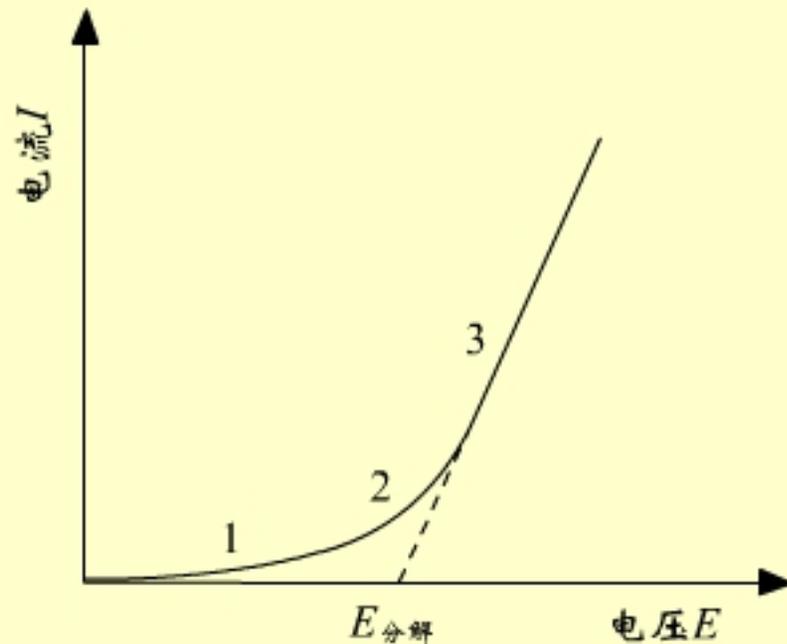
使用Pt电极电解 H_2O ，加入中性盐用来导电，实验装置如图所示。

逐渐增加外加电压，由安培计 G 和伏特计 V 分别测定线路中的电流强度 I 和电压 E ，画出 I - E 曲线。



外加电压很小时，几乎无电流通过，阴、阳极上无 H_2 气和氧气放出。

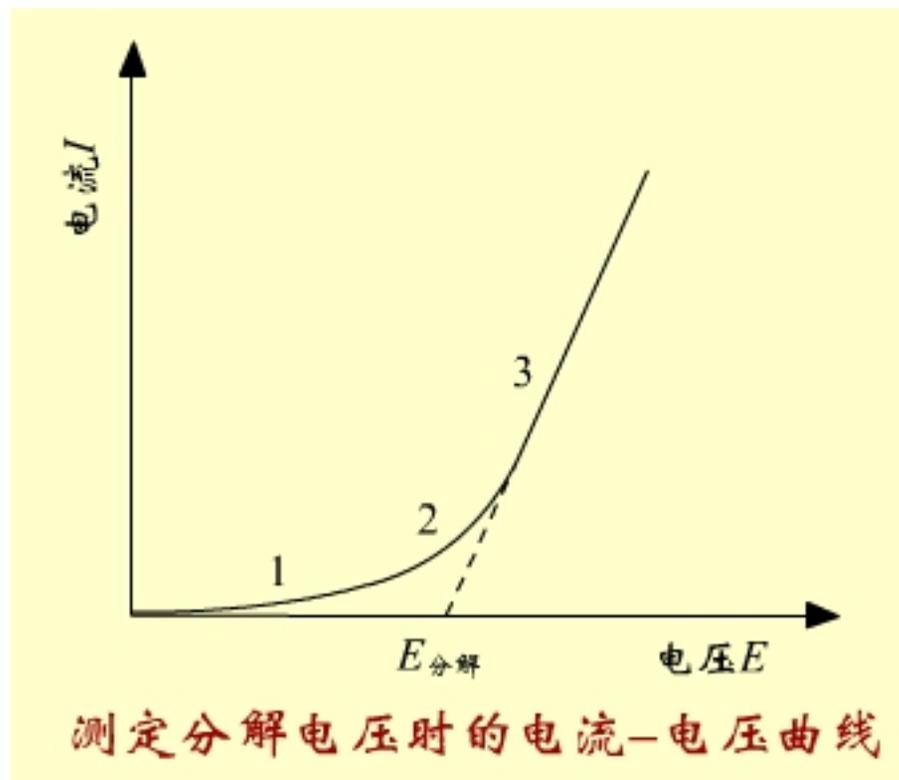
随着 E 的增大，电极表面产生少量氢气和氧气，但压力低于大气压，无法逸出。所产生的氢气和氧气构成了原电池，外加电压必须克服这反电动势，继续增加电压， I 有少许增加，如图中1-2段。



测定分解电压时的电流-电压曲线

当外压增至2-3段，
氢气和氧气的压力等于大气压力，呈气泡逸出，反电动势达极大值 $E_{b,max}$ 。

再增加电压，使 I 迅速增加。将直线外延至 $I=0$ 处，得 E (分解) 值，这是使电解池不断工作所必需外加的最小电压，称为分解电压。



要使电解池顺利地进行连续反应，除了克服作为原电池时的可逆电动势外，还要克服由于极化在阴、阳极上产生的超电势 $\eta(\text{阴})$ 和 $\eta(\text{阳})$ ，以及克服电池电阻所产生的电位降 IR 。这三者的加和就称为实际分解电压。

$$E(\text{分解}) = E(\text{可逆}) + \Delta E(\text{不可逆}) + IR$$

$$\Delta E(\text{不可逆}) = \eta(\text{阳}) + \eta(\text{阴})$$

显然分解电压的数值会随着通入电流强度的增加而增加。

7.11 极化作用

7.11.1 极化 (*polarization*)

当电极上无电流通过时，电极处于平衡状态，这时的电极电势分别称为阳极平衡电势 $E_{(\text{阳}, \text{平})}$ 和阴极平衡电势 $E_{(\text{阴}, \text{平})}$ 。

在有电流通过时，随着电极上电流密度的增加，电极实际分解电势值对平衡值的偏离也愈来愈大，这种对平衡电势的偏离称为电极的极化。

极化使得阳极电势升高 ($E_a \gt E_{a,e}$)，阴极电势下降 ($E_c \lt E_{c,e}$)，实际电极势偏离平衡电极势的程度随电流密度的增大而增大。

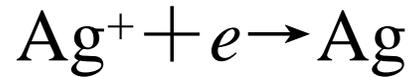
7.11.2 极化的类型

根据极化产生的不同原因，通常把极化大致分为两类：浓差极化和电化学极化。

(1) 浓差极化 在电解过程中，电极附近某离子浓度由于电极反应而发生变化，本体溶液中离子扩散的速度又赶不上弥补这个变化，就导致电极附近溶液的浓度与本体溶液间有一个浓度梯度，这种浓度差别引起的电极电势的改变称为**浓差极化**，也称为**扩散超电势**(*diffusion overpotential*)。

用搅拌和升温的方法可以减少浓差极化，但也可以利用滴汞电极上的浓差极化进行极谱分析。

例如，把两个银电极插到组成为 b_0 的 AgNO_3 溶液中进行电解时，阴极发生还原反应，



电极表面附近 Ag^+ 的组成 b' 低于本体溶液中的 Ag^+ 的组成 b_0 ，电极平衡时：

$$E_{c,e} = E_c^\ominus + \frac{RT}{zF} \ln \frac{b_0}{b^\ominus}$$

当有电流通过时：

$$E_c = E_c^\ominus + \frac{RT}{zF} \ln \frac{b'}{b^\ominus}$$

$$\eta_c = E_c - E_{c,e} = \frac{RT}{ZF} \ln \frac{b'}{b_0}$$

(2) 电化学极化

电极反应总是分若干步进行，若其中一步反应速率较慢，需要较高的活化能，为了使电极反应顺利进行所额外施加的电压称为**电化学超电势** (*electrochemical overpotential*)，（亦称为活化超电势），这种极化现象称为电化学极化。

7.11.3 超电势 (overpotential)

在某一电流密度下，实际发生电解的电极电势 $E(\text{不可逆})$ 与平衡电极电势之间的差值称为超电势。

阳极上由于超电势使电极电势变大，阴极上由于超电势使电极电势变小。

为了使超电势都是正值，把阴极超电势 $\eta(\text{阴})$ 和阳极超电势 $\eta(\text{阳})$ 分别定义为：

$$\eta(\text{阴}) = E(\text{阴, 平}) - E(\text{阴, 不可逆}) \quad E(\text{阴, 不可逆}) = E(\text{阴, 平}) - \eta(\text{阴})$$

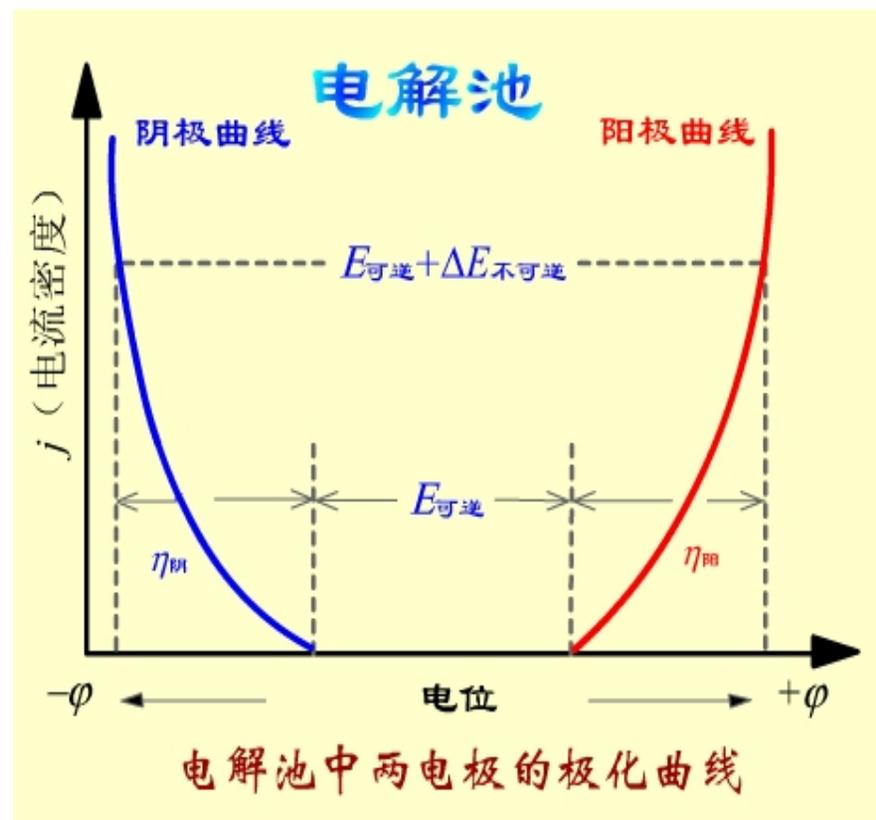
$$\eta(\text{阳}) = E(\text{阳, 不可逆}) - E(\text{阳, 平}) \quad E(\text{阳, 不可逆}) = E(\text{阳, 平}) + \eta(\text{阳})$$

7.11.4 极化曲线 (*polarization curve*)

超电势或电极电势与电流密度之间的关系曲线称为极化曲线，极化曲线的形状和变化规律反映了电化学反应过程的动力学特征。

(1) 电解池中两电极的极化曲线

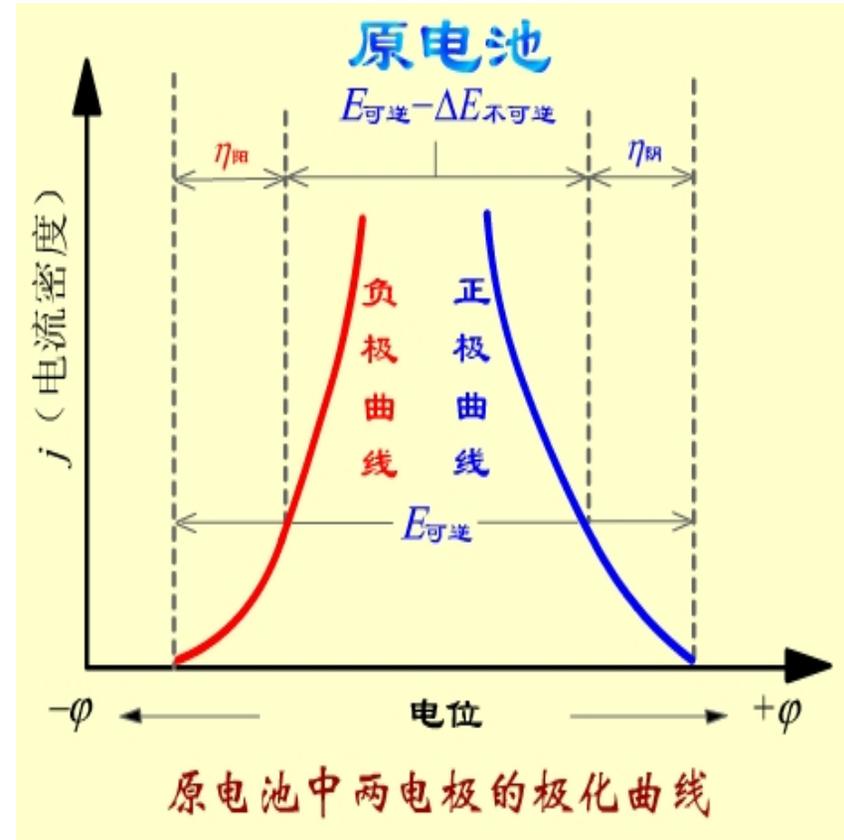
随着电流密度的增大，两电极上的超电势也增大，**阳极**析出电势**变大**，**阴极**析出电势**变小**，使外加的电压增加，额外消耗了电能。



(2) 原电池中两电极的极化曲线

原电池中，**负极是阳极**，**正极是阴极**。随着电流密度的增加，阳极析出电势变大，阴极析出电势变小。由于极化，使原电池的作功能力下降。

但可以利用这种极化降低金属的电化腐蚀速度。



7.11.5 氢气的析出有超电势

电解质溶液通常用水作溶剂，在电解过程中， H^+ 在阴极会与金属离子竞争还原。

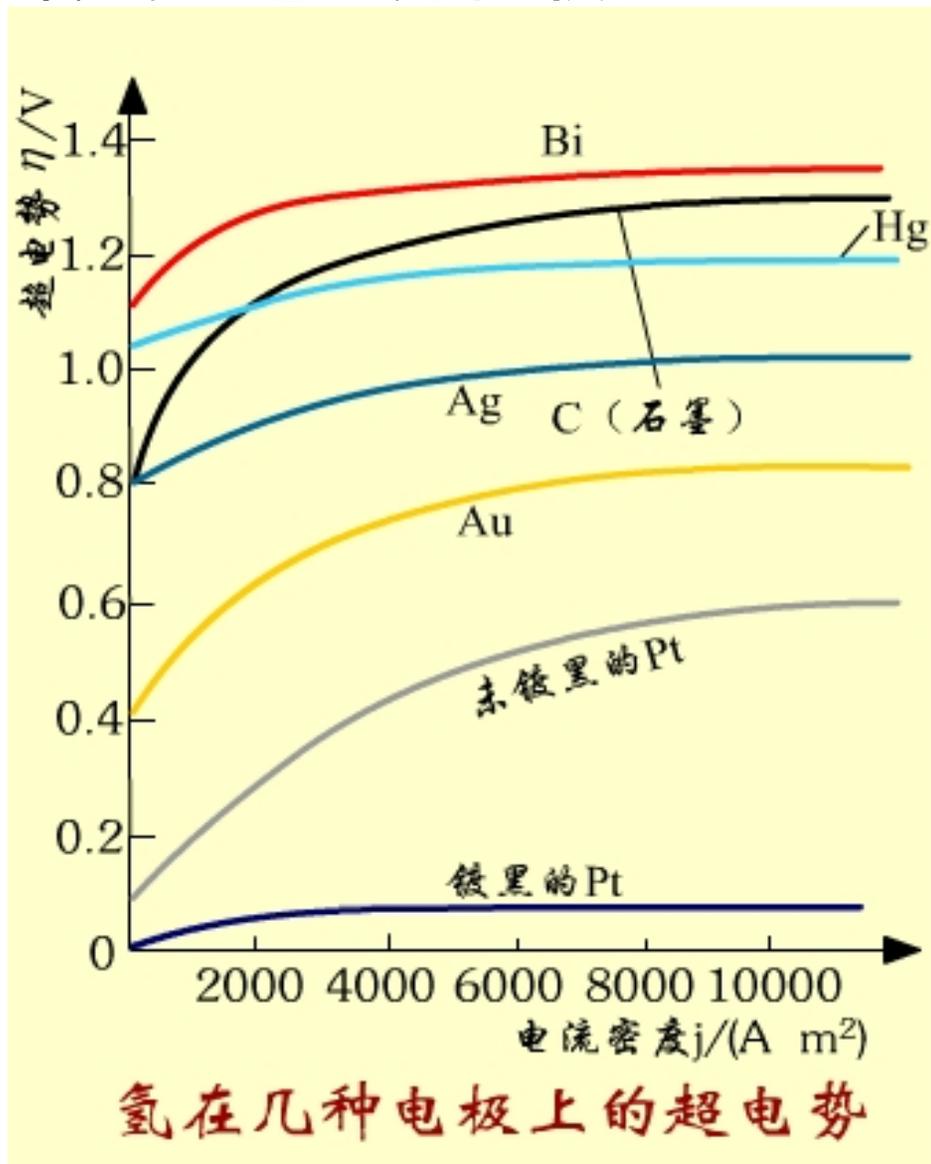
利用氢在电极上的超电势，可以使比氢活泼的金属先在阴极析出，这在电镀工业上是很重要的。

例如，只有控制溶液的pH，利用氢气的析出有超电势，才使得镀Zn，Sn，Ni，Cr等工艺成为现实。

金属在电极上析出时超电势很小，通常可忽略不计。而气体，特别是氢气和氧气，超电势值较大。

氢气在几种电极上的超电势如图所示。可见在石墨和汞等材料上，超电势很大，而在金属Pt，特别是镀了铂黑的铂电极上，超电势很小，所以标准氢电极中的铂电极要镀上铂黑。

影响超电势的因素很多，如电极材料、电极表面状态、电流密度、温度、电解质的性质、浓度及溶液中的杂质等。



7.11.6 Tafel 公式 (*Tafel's equation*)

早在1905年, Tafel 发现, 对于一些常见的电极反应, 超电势与电流密度之间在一定范围内存在如下的定量关系:

$$\eta = a + b \ln \left(\frac{J}{[J]} \right)$$

这就称为Tafel 公式。式中 J 是电流密度, a 是单位电流密度时的超电势值, 与电极材料、表面状态、溶液组成和温度等因素有关, b 是超电势值的决定因素。在常温下一般等于0.050V。

7.12 电解时电极上的反应

阴极上的反应 电解时阴极上发生还原反应。发生还原的物质通常有 (1) 金属离子, (2) 氢离子 (中性水溶液中 $a(\text{H}^+) = 10^{-7}$)。

判断在阴极上首先析出何种物质, 应把可能发生还原物质的电极电势计算出来, 同时考虑它的超电势。电极电势最大的首先在阴极析出。

$$E(\text{M}^{z+} | \text{M}) = E^\ominus(\text{M}^{z+} | \text{M}) - \frac{RT}{zF} \ln \frac{1}{a(\text{M}^{z+})} - \eta(\text{M})$$

$$E(\text{H}^+ | \text{H}) = -\frac{RT}{F} \ln \frac{1}{a(\text{H}^+)} - \eta(\text{H}_2)$$

阳极上的反应 电解时阳极上发生氧化反应。发生氧化的物质通常有：（1）阴离子，如Cl⁻，OH⁻等，（2）阳极本身发生氧化。

判断在阳极上首先发生什么反应，应把可能发生氧化物质的电极电势计算出来，同时要考虑它的超电势。电极电势**最小的首先在阳极氧化**。

$$E(A|A^{z-}) = E^\ominus(A|A^{z-}) - \frac{RT}{zF} \ln a(A^{z-}) + \eta(A)$$

分解电压 确定了阳极、阴极析出的物质后，将两者的析出电势相减，就得到了实际分解电压。因为电解池中阳极是正极，电极电势较高，**所以用阳极析出电势减去阴极析出电势。**

$$E(\text{分解})=E(\text{阳极,析出})-E(\text{阴极,析出})$$

电解水溶液时，由于 H_2 或 O_2 的析出，会改变 H^+ 或 OH^- 的浓度，计算电极电势时应把这个因素考虑进去。

理论分解电压(*theory decomposition voltage*)

实际分解电压(*real decomposition voltage*)

$$E(\text{实际})=E(\text{理论})+(\eta_a-\eta_c)+IR$$

金属离子的分离

如果溶液中含有多个析出电势不同的金属离子，可以控制外加电压的大小，使金属离子分步析出而达到分离的目的。

为了使分离效果较好，后一种离子反应时，前一种离子的活度应减少到 10^{-7} 以下，这样要求两种离子的析出电势相差一定的数值。

$$E = \frac{RT}{zF} \ln 10^{-7}$$

当 $z=1$	$E > 0.41\text{V}$
$z=2$	$E > 0.21\text{V}$
$z=3$	$E > 0.14\text{V}$

电解的应用

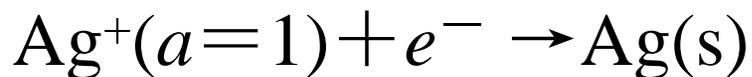
阴极产品：电镀、金属提纯、保护、产品的美化（包括金属、塑料）和制备 H_2 及有机物的还原产物等。

阳极产品：铝合金的氧化和着色、制备氧气、双氧水、氯气以及有机物的氧化产物等。

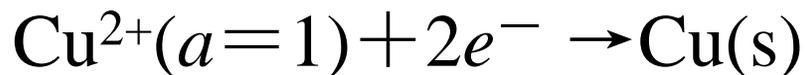
常见的电解制备有氯碱工业、由丙烯腈制乙二腈、用硝基苯制苯胺等。

电极反应的竞争

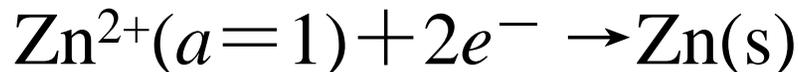
例如，在25°C时，电解含有Ag⁺、Cu⁺、Zn⁺离子的溶液。假定溶液为中性，溶液中各离子的活度*a*均为1，



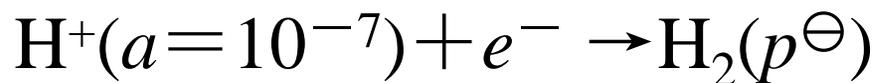
$$E(\text{Ag}^+ | \text{Ag}) = E^\ominus(\text{Ag}^+ | \text{Ag}) = 0.7998\text{V}$$



$$E(\text{Cu}^{2+} | \text{Cu}) = E^\ominus(\text{Cu}^{2+} | \text{Cu}) = 0.3402\text{V}$$



$$E(\text{Zn}^{2+} | \text{Zn}) = E^\ominus(\text{Zn}^{2+} | \text{Zn}) = -0.7626\text{V}$$



$$E(\text{H}^+ | \text{H}_2 | \text{Pt}) = (RT / F) \ln 10^{-7} = -0.414\text{V}$$

析出的顺序是Ag→Cu→Zn→H₂

例7.12.1 设有某 CuSO_4 及 ZnSO_4 的混合电解质溶液，其中 $a(\text{Cu}^{2+})=0.0100$ ， $a(\text{Zn}^{2+})=0.100$ 。该溶液在298.15K下进行电解。如果Cu及Zn的超电势可以忽略不计，试确定在阴极上优先的析出是哪种金属？已知在298.15K时， $E^\ominus(\text{Zn}^{2+} | \text{Zn})=-0.7628\text{V}$ ， $E^\ominus(\text{Cu}^{2+} | \text{Cu})=0.3370\text{V}$ 。

解： $\text{Zn}^{2+}(a=0.100) + 2e^- \rightarrow \text{Zn(s)}$

$$\begin{aligned} E(\text{Zn}^{2+} | \text{Zn}) &= E^\ominus(\text{Zn}^{2+} | \text{Zn}) - \frac{RT}{ZF} \ln \frac{1}{a(\text{Zn}^{2+})} \\ &= -0.7628\text{V} - \frac{8.314\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K} \times 298.15\text{K}}{2 \times 96485\text{C} \cdot \text{mol}^{-1}} \ln \frac{1}{0.100} \\ &= -0.7924\text{V} \end{aligned}$$



$$\begin{aligned} E(\text{Cu}^{2+} | \text{Cu}) &= E^{\ominus}(\text{Cu}^{2+} | \text{Cu}) - \frac{RT}{ZF} \ln \frac{1}{a(\text{Cu}^{2+})} \\ &= 0.3370\text{V} - \frac{8.314\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K} \times 298.15\text{K}}{2 \times 96485\text{C} \cdot \text{mol}^{-1}} \ln \frac{1}{0.0100} \\ &= 0.2778\text{V} \end{aligned}$$

$E(\text{Cu}^{2+} | \text{Cu}) > E(\text{Zn}^{2+} | \text{Zn})$, 所以在阴极上, Cu优先于Zn还原析出。

例7.12.2 298.15K时溶液中含有活度分别为1.00的 Ag^+ 、 Cu^{2+} 和 Cd^{2+} ，能否用电解方法将它们分离完全？已知在298.15K时， $E^\ominus(\text{Ag}^+ | \text{Ag})=0.799\text{V}$ ， $E^\ominus(\text{Cu}^{2+} | \text{Cu})=0.337\text{V}$ ， $E^\ominus(\text{Cd}^{2+} | \text{Cd})=-0.4029\text{V}$ ，假设金属超电势很小，可以忽略不计。

解：因为 $E(\text{Ag}^+ | \text{Ag}) > E(\text{Cu}^{2+} | \text{Cu}) > E(\text{Cd}^{2+} | \text{Cd})$ ，所以电解时金属析出的顺序是Ag、Cu、Cd。

当阴极电势由高变低到达0.799V时，Ag首先开始析出。当阴极电势降低到0.337V时，Cu也开始析出，此时溶液中 Ag^+ 的组成计算如下：

$$E(\text{Cu}^{2+} | \text{Cu}) = E^\ominus(\text{Ag}^+ | \text{Ag}) + \frac{RT}{ZF} \ln a(\text{Ag}^+)$$
$$0.337\text{V} = 0.799\text{V} + \frac{8.314\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298.15\text{K}}{1 \times 96485\text{C} \cdot \text{mol}^{-1}} \ln a(\text{Ag}^+)$$

$$a(\text{Ag}^+) = 1.5 \times 10^{-8}$$

$$b(\text{Ag}^+) \approx 1.5 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

当阴极电势降低至 -0.4029V 时，Cd 开始析出，此时溶液中 Cu^{2+} 的组成计算如下：

$$E(\text{Cd}^{2+}|\text{Cd}) = E^\ominus(\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}) + \frac{RT}{ZF} \ln a(\text{Cu}^{2+})$$

$$-0.4029 = 0.337 + \frac{8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298.15 \text{ K}}{2 \times 96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}} \ln a(\text{Cu}^{2+})$$

$$a(\text{Cu}^{2+}) = 9.7 \times 10^{-26}$$

$$b(\text{Cu}^{2+}) \approx 9.7 \times 10^{-26} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

例7.12.3 298.15K时，今有一含有KCl、KBr、KI的溶液中含有活度分别为1.00的溶液，放入插有Pt电极的多孔杯中，将此杯放入一盛有大量 $a(\text{ZnCl}_2)=0.1000$ 的溶液及一Zn电极的大器皿中。若液体接界电势可忽略不计。求298.15K时下列情况所需施加的电解电压？

(i)析出99%的 I_2 ；

(ii)使 Br^- 的质量摩尔浓度降至 $0.0001 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ ；

(iii)使 Cl^- 的质量摩尔浓度降至 $0.0001 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。

解：已知在298.15K时，

$$E^\ominus(\text{Zn}^{2+} | \text{Zn}) = -0.763\text{V},$$

$$E^\ominus(\text{I}^- | \text{I}_2, \text{Pt}) = 0.535\text{V},$$

$$E^\ominus(\text{Br}^- | \text{Br}_2 | \text{Pt}) = 1.065\text{V},$$

$$E^\ominus(\text{Cl}^- | \text{Cl}_2 | \text{Pt}) = 1.360\text{V}$$



$$E(\text{Zn}^{2+} | \text{Zn}) = E^{\ominus}(\text{Zn}^{2+} | \text{Zn}) + \frac{RT}{ZF} \ln a(\text{Zn}^{2+})$$
$$= -0.763\text{V} + \frac{8.314\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298.15\text{K}}{2 \times 96485\text{C} \cdot \text{mol}^{-1}} \ln 0.100 = -0.793\text{V}$$

$$(i) \quad E(\text{I}^{-} | \text{I}_2, \text{Pt}) = E^{\ominus}(\text{I}^{-} | \text{I}_2, \text{Pt}) - \frac{RT}{ZF} \ln a^2(\text{I}^{-})$$
$$= 0.535\text{V} - \frac{8.314\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298.15\text{K}}{2 \times 96485\text{C} \cdot \text{mol}^{-1}} \ln 0.0010^2$$
$$= 0.712\text{V}$$

外加电压 $E = E(\text{I}^{-} | \text{I}_2, \text{Pt}) - E(\text{Zn}^{2+} | \text{Zn})$

$$= 0.712\text{V} - (-0.793\text{V}) = 1.505\text{V}$$

$$\begin{aligned}
 \text{(ii)} \quad E(\text{Br}^- | \text{Br}_2, \text{Pt}) &= E^\ominus(\text{Br}^- | \text{Br}_2, \text{Pt}) - \frac{RT}{ZF} \ln a^2(\text{Br}^-) \\
 &= 1.065 \text{ V} - \frac{8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298.15 \text{ K}}{2 \times 96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}} \ln 0.0001^2 \\
 &= 1.302 \text{ V}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \text{外加电压 } E &= E(\text{Br}^- | \text{Br}_2, \text{Pt}) - E(\text{Zn}^{2+} | \text{Zn}) \\
 &= 1.302 \text{ V} - (-0.793 \text{ V}) = 2.095 \text{ V}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{(iii)} \quad E(\text{Cl}^- | \text{Cl}_2, \text{Pt}) &= E^\ominus(\text{Cl}^- | \text{Cl}_2, \text{Pt}) - \frac{RT}{zF} \ln a^2(\text{Cl}^-) \\ &= 1.360 \text{ V} - \frac{8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298.15 \text{ K}}{2 \times 96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}} \ln 0.0001^2 \\ &= 1.597 \text{ V} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{外加电压 } E &= E(\text{Cl}^- | \text{Cl}_2, \text{Pt}) - E(\text{Zn}^{2+} | \text{Zn}) \\ &= 1.597 \text{ V} - (-0.793 \text{ V}) = 2.390 \text{ V} \end{aligned}$$