

电化学

原电池原理：通过自发的氧化还原反应把化学能转化为电能。

电解原理：使电流通过电解质溶液在阴阳两极上被迫发生氧化还原反应，从而把电能转化化学能。

[返回](#)

原电池的原理是什么？

- **负极**:发生氧化反应(**失电子**);
- **正极**:发生还原反应(**得电子**)。

原电池正负极应根据氧化还原反应确定，
活泼金属不一定是负极。

电解池的原理是什么？

- 负极(e^-) \rightarrow **阴极**(还原反应) \leftarrow (溶液中) 阳离子
- 正极 \leftarrow (e^-)**阳极**(氧化反应) \leftarrow (溶液中) 阴离子

★溶液导电性的表示法

▲电导

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

▲电导率

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

▲摩尔电导率

$$\Lambda_m = \kappa / c$$

▲极限摩尔电导率

$$\Lambda_m^\infty$$

★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

$$\Lambda_m = \Lambda_m^\infty - A\sqrt{c}$$

(可用作图法求 Λ_m^∞)

弱电解质：不满足柯尔劳施公式

↓ 可用离子独立运动定律求 Λ_m^∞

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

★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

$$\Lambda_m = \kappa / c$$

$$\kappa_{\text{溶液}} = \kappa_{\text{溶解的盐}} + \kappa_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$\Lambda_m(\text{溶解的盐}) \approx \Lambda_m^\infty(\text{溶解的盐}) = \nu_+ \lambda_{m,+}^\infty + \nu_- \lambda_{m,-}^\infty$$

★离子平均活度、平均活度因子

平均离子活度:

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

平均离子活度因子:

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

平均离子质量摩尔浓度:

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

$$\nu = \nu_{+} + \nu_{-}$$

$$a = a_{\pm}^{\nu} = a_{+}^{\nu_{+}} a_{-}^{\nu_{-}}$$

★离子强度:

$$I = \frac{1}{2} \sum b_{\text{B}} z_{\text{B}}^2$$

德拜-休克尔极限公式 (适用于强电解质溶液)

平均离子活度因子公式

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

25°C 水溶液

$$\lg \gamma_{\pm} = -0.509 z_{+} |z_{-}| \sqrt{I}$$

电池反应热力学

$$\Delta_r G_m = -zFE$$

$$\Delta_r H_m = -zFE + zFT \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p$$

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

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

$$K^\ominus = \exp \left(\frac{zE^\ominus F}{RT} \right)$$

能斯特方程

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

$$E_{(\text{电极})} = E_{(\text{电极})}^\ominus - \frac{RT}{zF} \ln \prod_{B(\text{电极})} \{ a_{B(\text{电极})} \}^{\nu_{B(\text{电极})}}$$

电池的电动势

$$E_{(\text{电池})} = E_{(+)} - E_{(-)}$$

◆原电池设计:

(1) 写出电极反应

(2) 找出正(阳)极、负(阴)极

(3) 写出电池符号

氧化还原反应 $\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+} | \text{Pt}$

扩散过程

沉淀反应 中和反应

甘汞电极: $\text{Cl}^- | \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) | \text{Hg}(\text{Pt})$

◆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

阴极极化的结果, 使电极电势变得更负

阳极极化的结果, 使电极电势变得更正

产生超电势 η

◆电极产物实际析出电位和析出顺序

$$E_{\text{阳}} = E_{\text{阳,平}} + \eta_{\text{阳}}$$

$$E_{\text{阴}} = E_{\text{阴,平}} - \eta_{\text{阴}}$$

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

金属腐蚀的分类、腐蚀快慢:

金属腐蚀

(腐蚀速率)

电化腐蚀

电解腐蚀(电解池的阳极活性金属电极)



原电池腐蚀(负极金属被氧化而腐蚀)

如:钢铁的腐蚀

负极: $\text{Fe} - 2\text{e} = \text{Fe}^{2+}$,

正极:(析氢腐蚀 $2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{H}_2$)

(吸氧腐蚀: $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e} = 4\text{OH}^-$)

化学腐蚀(发生氧化反应的金属)



有防腐措施的金属腐蚀:

物理保护 > 原电池保护(正极) > 电解保护(阴极)

化学动力学

宏观动力学：温度、浓度、压力等宏观变量对基元反应和复合反应速率的影响。

1. 化学反应的速率：用反应量表示，用参加反应的各物质表示，它们间的关系
 2. 0级、1级、2级反应：三个基本特征，速率方程的微分式、积分式的各种表示形式
- 结合普遍规律进行实验数据处理，求得特定反应的速率问题：
- (1) 积分法；
 - (2) 微分法；
 - (3) 半衰期法

- 3. 对峙反应、连串反应、平行反应：速率的表示、最基本特征
- 4. 温度、活化能对化学反应速率的影响规律，阿仑尼乌斯方程
- 5. 基元反应的活化能与复合反应的活化能之间的关系与运算规律

微观动力学：从分子水平上研究基元反应的速率。

- 1. 掌握质量作用定律和由反应机理建立复合反应速率方程的方法：平衡态处理法、恒稳态处理法
- 由反应机理预测反应的宏观动力学特性～质量作用定律
- 2. 基元反应速率理论概要：简单碰撞理论、过渡状态理论、单分子理论、分子动力学
- 笼效应、原盐效应
- 3. 光化学反应和催化反应

界面与胶体

比表面积 a_s : 物质的表面积 A_s 与其质量 m 的比

$$a_s = A_s / m \quad (\text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1})$$

单位面积的表面功，单位为 $\text{J} \cdot \text{m}^{-2}$ 。

$$\gamma = \delta W'_r / dA_s$$

单位面积的表面吉布斯函数也称比表面自由能，单位为 $\text{J} \cdot \text{m}^{-2}$ 。

$$\gamma = \left(\frac{\partial G}{\partial A_s} \right)_{T, p}$$

单位长度上的力也称表面张力，单位为 $\text{N} \cdot \text{m}^{-1} = \text{J} \cdot \text{m}^{-2}$ 。

$$\gamma = F / 2l$$

界面张力及其影响因素 (物质的本性、温度、压力。)

◆弯曲液面的附加压力(拉普拉斯方程)

$$\Delta p = \frac{2\gamma}{r}$$

对于球形液膜, $\Delta P = 4\gamma / r$

则液体在毛细管中上升的高度:

$$h = \frac{2\gamma}{r_1 \rho g} = \frac{2\gamma}{\frac{r}{\cos \theta} \rho g} = \frac{2\gamma \cos \theta}{r \rho g}$$

◆微小液滴的饱和蒸气压(开尔文公式)

$$RT \ln \frac{P'}{P_0} = \frac{2\gamma M}{\rho r} = \frac{2\gamma V_m}{r}$$

在一定温度下, 液滴越小, 饱和蒸气压越大;

当液体中存在小气泡时, 液面呈凹形, 气泡半径越小, 泡内蒸气压越小。

◆亚稳状态及新相的形成

★物理吸附与化学吸附

物理吸附：吸附剂与吸附质分子间以范德华引力相互作用；

化学吸附：吸附剂与吸附质分子间发生化学反应，以化学键相结合。

★朗缪尔单分子层吸附理论及吸附等温式

●单分子层吸附理论

- ①单分子层吸附
- ②固体表面是均匀的
- ③被吸附在固体表面上的分子相互之间无作用力
- ④吸附平衡是动态平衡

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：<https://d.book118.com/837045002060010000>