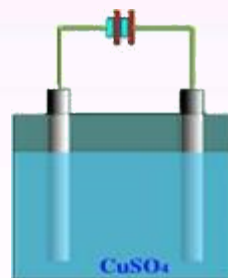


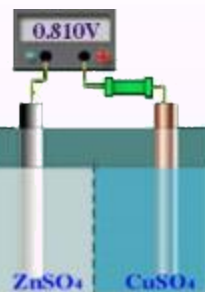
# 物理化学电子教案—第十一章

电  
解  
质  
溶  
液



电解

电能  化学能



# 第十一章 电解质溶液

§ 11.1 电化学中的基本概念和电解定律

§ 11.2 电解质溶液的电导

§ 11.3 电解质的平均活度和平均活度因子

§ 11.4 强电解质溶液理论简介

## § 11.1 电化学中的基本概念和电解定律

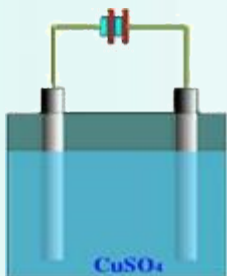
### 原电池和电解池

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。



# 电化学的用途

## 1. 电解 精炼和冶炼有色金属和稀有金属



电解法制备各种化工原料、金属  
复合材料和表面特种材料

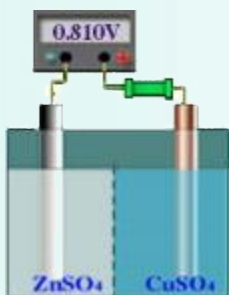
电镀法保护和精饰金属

阳极钝化和氧化着色等

---

---

## 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. 电化学分析

## 4. 生物电化学

能导电的物质称为**导体**，通常分为两类：

**第一类导体**又称电子导体，如金属、石墨等

第一类导体的特点是：

- 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

**第二类导体**又称离子导体，如电解质溶液、熔融电解质等

第二类导体的特点是：

- 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  $\text{AgBr}$ 、 $\text{PbI}_2$  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。还有一类用于固体氧化物燃料电池的固体电解质，如 $\text{ZrO}_2$ 等。

## 正极、负极、

**正极：**电势高的极称为**正极**，外电路（电池以外的电路）电流从正极流向负极。

---

**负极：**电势低的极称为**负极**，外电路（电池以外的电路）电子从负极流向正极。

## 阴极、阳极

阴极：  
(Cathode)

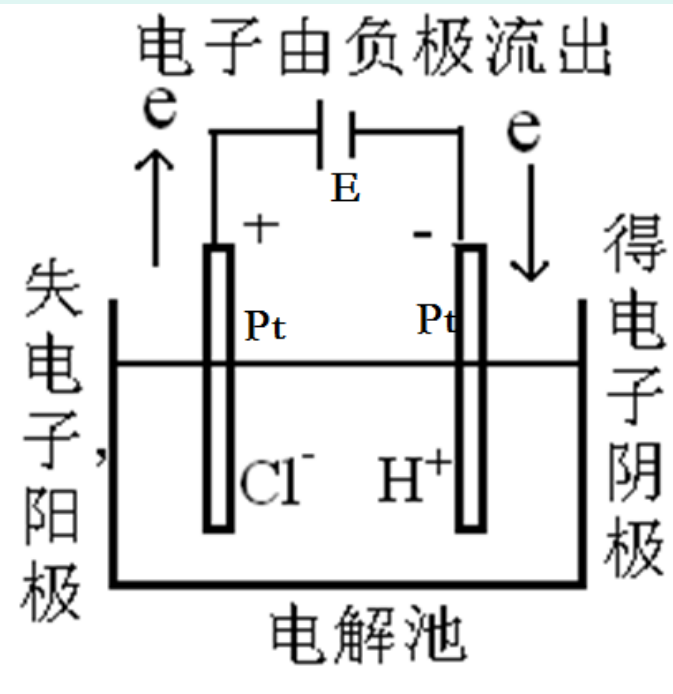
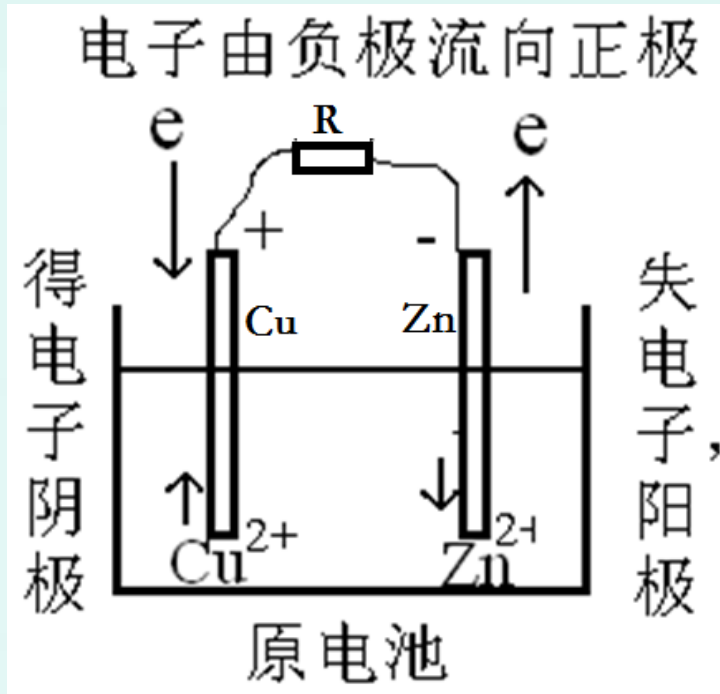
发生还原作用的极称为阴极。  
在原电池中，阴极是正极；在  
电解池中，阴极是负极。

---

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。





电路中没有外加电源，因此电化学池是原电池，作电源驱动外电路。原电池内部是内电路，外部是外电路。如Cu-Zn原电池，Zn电极失电子被氧化，Zn是阳极，电子由Zn电极流出进入外电路，电子带负电，从低电势向高电势移动，Zn电极是负极，Cu电极是正极。电子流入Cu电极，内电路（溶液中） $\text{Cu}^{2+}$ 得电子被还原，是阴极。

电路中有外加电源，因此电化学池是电解池作负载是外电路。如电解盐酸溶液。电子从电源E负极流出到右侧Pt电极，因此是负极，右侧Pt电极上 $\text{H}^+$ 得电子被还原，是阴极；在左侧Pt电极上， $\text{Cl}^-$ 离子失电子，发生氧化反应，是阳极，然后电子流入电池E的正极，左侧Pt电极与正极相连，因此是正极。

## Faraday电解定律

Faraday 归纳了多次实验结果，于1833年总结出了电解定律

1. 在电极界面上发生化学变化物质的质量与通入的电荷量成正比。
2. 通电子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。

人们把在数值上等于1 mol元电荷的电量称为Faraday常数。

已知元电荷电量  $e$  为  $1.6022 \times 10^{-19} \text{ C}$

$$F = L \cdot e$$

$$= 6.022 \times 10^{23} \text{ mol} \times 1.6022 \times 10^{-19} \text{ C}$$

$$= 96\,484.6 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\approx 96\,500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$$

## 电流效率

$$\text{电流效率} = \frac{\text{按Faraday定律计算所需理论电荷量}}{\text{实际所消耗的电荷量}} \times 100\%$$

或

$$\text{电流效率} = \frac{\text{电极上产物的实际质量}}{\text{按Faraday定律计算应获得的产物质量}} \times 100\%$$

根据法拉第定律，这两种算法数值是一致的。

## § 11.3 电解质溶液的电导

电导、电导率、摩尔电导率

\*电导的测定

电导率、摩尔电导率与浓度的关系

离子独立移动定律和离子的摩尔电导率

电导测定的一些应用

# 电导、电导率、摩尔电导率

电导 (electric conductance)

电导是电阻的倒数

$$G = \frac{1}{R} \quad \text{欧姆定律} \quad R = \frac{U}{I}, \quad G = \frac{I}{U}$$

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

电导 $G$ 与导体的截面积成正比，与导体的长度成反比。电导的单位为 $\Omega^{-1}$ 或S。

# 电导率 (electrolytic conductivity)

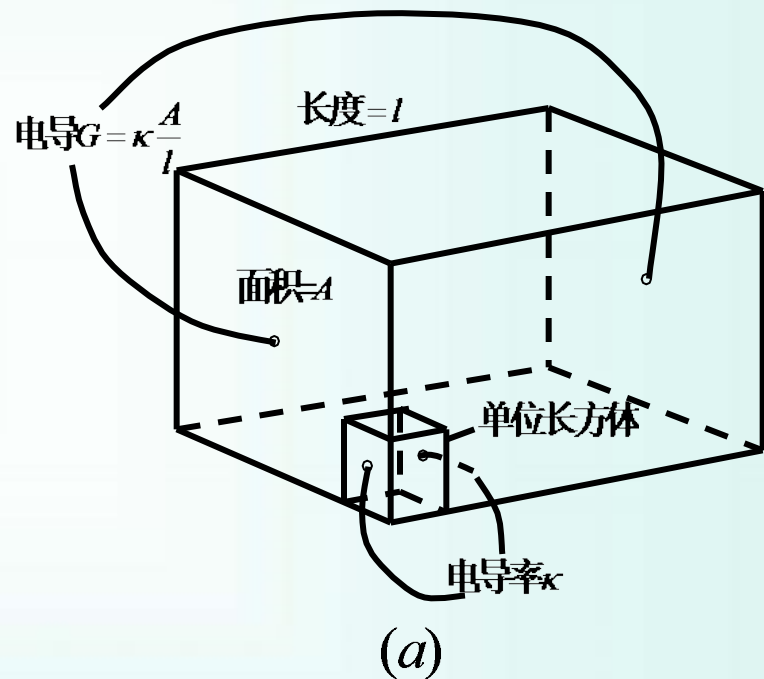
因为  $G \propto \frac{A}{l}$        $G = \kappa \frac{A}{l}$

比例系数 $\kappa$ 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。电导率的单位是 $\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$ 或 $\Omega^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$

电导率也就是电阻率的倒数：

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



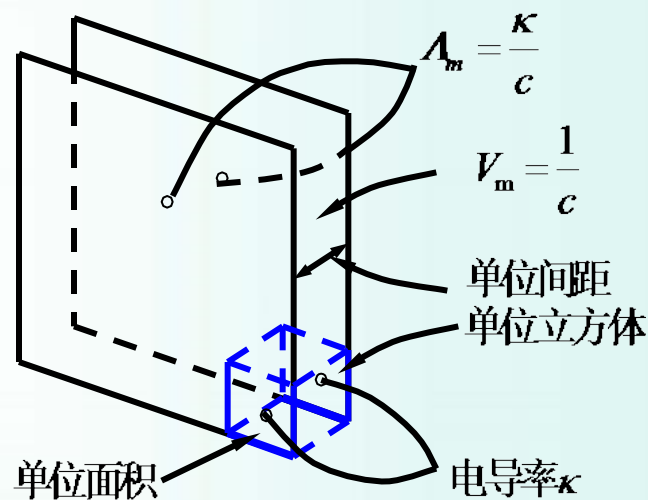
电导率的定义

## 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 $\Lambda_m$ 。

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

$V_m$ 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  $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ 。



摩尔电导率的位为  $\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$



## 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，对于同一电解质溶液基本质点选取不同其摩尔电导率也不同。

例如， $\text{CuSO}_4$ 溶液基本质点可选为 $\text{CuSO}_4$ 或者 $1/2\text{CuSO}_4$ ，显然，在浓度相同时含有1mol  $\text{CuSO}_4$ 溶液的摩尔电导率是含有1mol  $1/2 \text{CuSO}_4$ 溶液的2倍。即：

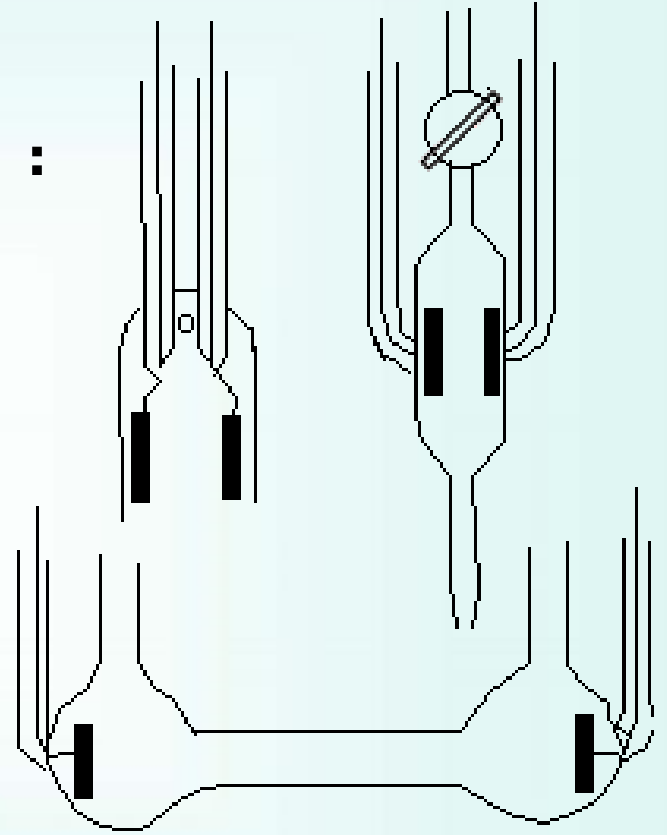
$$\Lambda_m(\text{CuSO}_4) = 2\Lambda_m\left(\frac{1}{2}\text{CuSO}_4\right)$$

为了防止混淆，必要时在 $\Lambda_m$ 后面要注明所取的基本质点。

# 电导的测定

几种类型的电导池（电导电极）：

电导池电极通常用两个平行的铂片制成，为了防止极化，一般在铂片上镀上铂黑，增加电极面积，以降低电流密度。



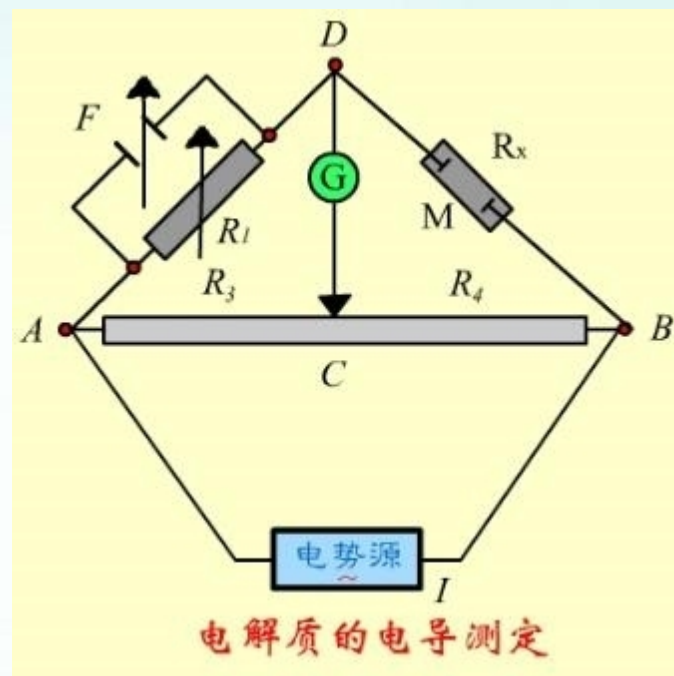
几种类型的电导池

## 电导测定的原理

电导测定实际上测定的是电阻，常用的Wheatstone电桥如图所示。

AB为均匀的滑线电阻， $R_1$ 为可变电阻，并联一个可变电容 $F$ 以便调节与电导池实现阻抗平衡，M为放有待测溶液的电导池， $R_x$ 待测溶液的电阻。

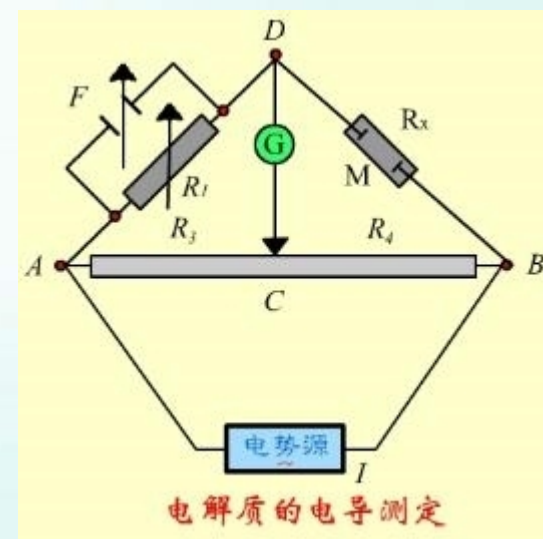
$I$ 是频率1000Hz左右的高频交流电源，G为耳机或阴极示波器。



接通电源后，移动C点，使DGC线路中无电流通过，如用耳机则听到声音最小，这时D，C两点电位降相等，电桥达平衡。根据几个电阻之间关系就可求得待测溶液的电导。

$$\frac{R_1}{R_x} = \frac{R_3}{R_4}$$

$$G = \frac{1}{R_x} = \frac{R_3}{R_1 R_4} = \frac{AC}{BC} \cdot \frac{1}{R_1}$$



# 电导池常数 (cell constant)

$$G = \kappa \frac{A}{l} \quad \text{电导池常数 } K_{\text{cell}} = \frac{l}{A} \quad \text{单位是 } \text{m}^{-1}$$

$$R = \rho \frac{l}{A} = \rho K_{\text{cell}} \quad K_{\text{cell}} = \frac{1}{\rho} \cdot R = kR$$

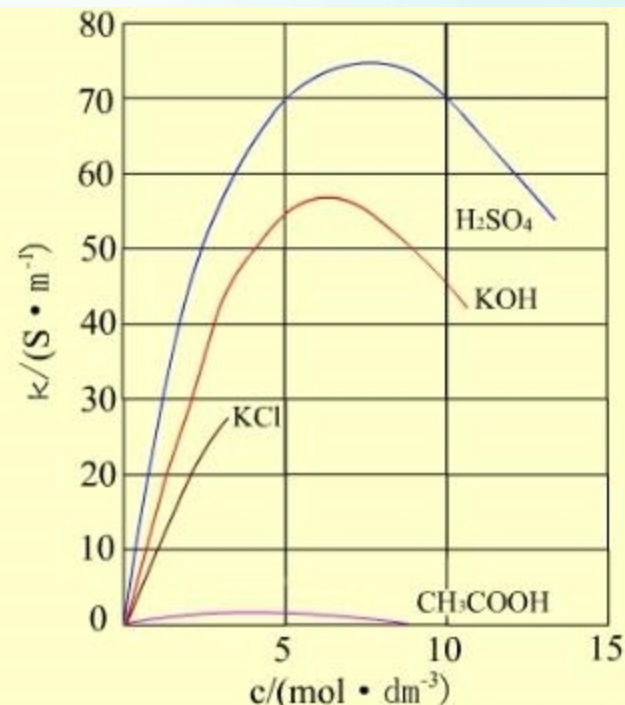
因为两电极间距离 $l$ 和镀有铂黑的电极面积 $A$ 无法用实验测量，通常用已知电导率的KCl溶液注入电导池，测定电阻后得到 $K_{\text{cell}}$ 。然后用这个电导池测未知溶液的电导率。

# 电导率与浓度的关系

对于电解质溶液，电导率不仅与温度有关还与浓度有关。

相同浓度下，强酸电导率最大，强碱次之。因为 $\text{H}^+$ 和 $\text{OH}^-$ 的电迁移率远大于其他离子，酸碱的电导率大于盐。

**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，电导率降低。因为浓度高时离子间的静电作用力增大，正负离子亦会缔合成荷电量小或中性的离子对，使电导率下降。

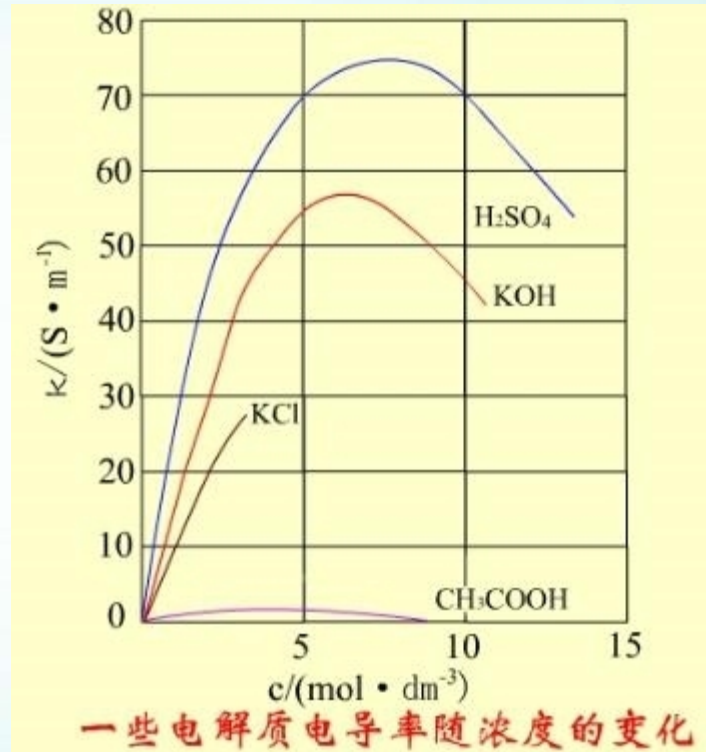


一些电解质电导率随浓度的变化

# 电导率与浓度的关系

**强电解质中性盐**由于受饱和溶解度的限制，浓度不能太高，最大达到饱和溶解度，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，离子数目变化不大，如醋酸。



# 摩尔电导率与浓度的关系

由于溶液中导电物质的量已给定，都为1mol，所以，当**浓度降低**时，粒子之间相互作用减弱，正、负离子迁移速率加快，溶液的**摩尔电导率必定升高**。

不同的电解质，摩尔电导率随浓度降低而升高的程度也大不相同。



# 强电解质的 $\Lambda_m$ 与 $c$ 的关系

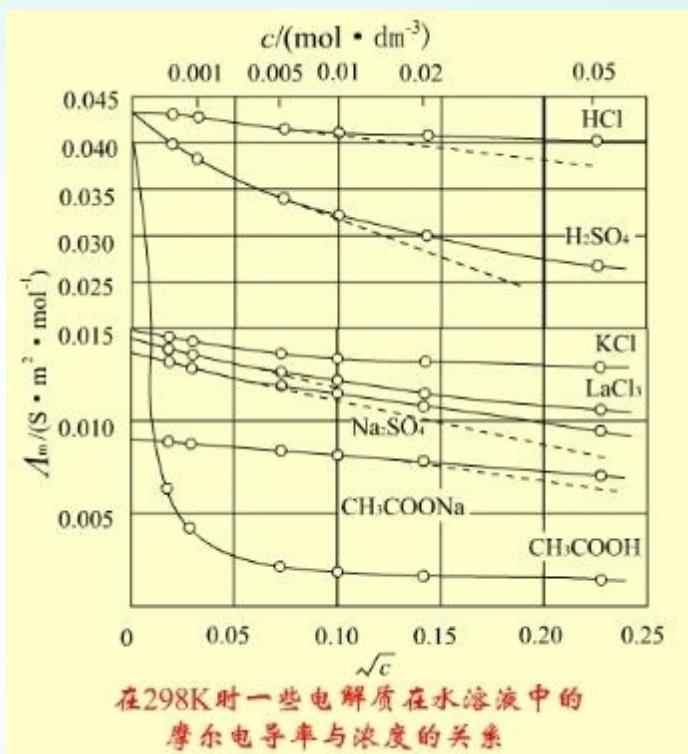
随着浓度下降, $\Lambda_m$ 升高,通常当浓度降至 $0.001\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 以下时, $\Lambda_m$ 与 $\sqrt{c}$ 之间呈线性关系。德国科学家Kohlrausch总结的经验式为:

$$\Lambda_m = \Lambda_m^\infty (1 - \beta\sqrt{c})$$

$\beta$  是与电解质性质有关的常数

将直线外推至  $c \rightarrow 0$

得到无限稀释摩尔电导率  $\Lambda_m^\infty$



公式适用于强电解质的稀溶液。

# 弱电解质的 $\Lambda_m$ 与 $c$ 的关系

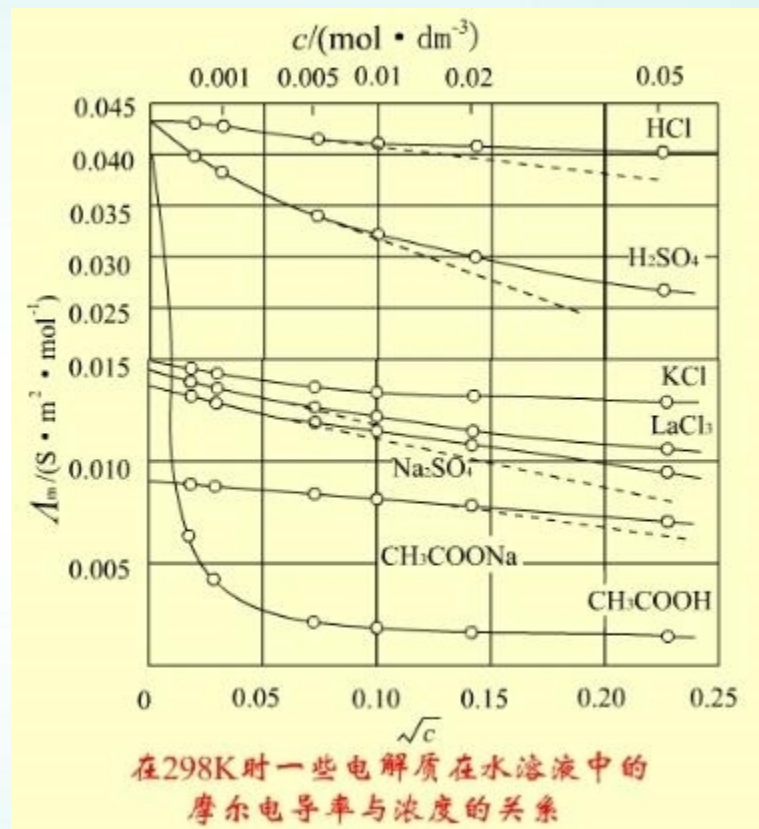
随着浓度下降,  $\Lambda_m$  也缓慢升高, 但变化不大。

当溶液很稀时,  $\Lambda_m$  与  $C^{1/2}$  不呈线性关系

等稀到一定程度,  $\Lambda_m$  迅速升高

见  $\text{CH}_3\text{COOH}$  的  $\Lambda_m$  与  $\sqrt{c}$  的关系曲线

弱电解质的  $\Lambda_m^\infty$  不能用外推法得到。



## 离子独立移动定律和离子的摩尔电导率

德国科学家Kohlrausch 根据大量的实验数据，发现了一个规律：在无限稀释溶液中，每种离子独立移动，不受其它离子影响，电解质的无限稀释摩尔电导率可认为是两种离子无限稀释摩尔电导率之和

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

$A_{\nu+}B_{\nu-}$ 型电解质

这就称为Kohlrausch 离子独立移动定律。这样，弱电解质的 $\Lambda_m^\infty$ 可以通过强电解质的 $\Lambda_m^\infty$ 或从表值上查离子的 $\Lambda_{m,+}^\infty$ 、 $\Lambda_{m,-}^\infty$ 求得。

## 离子独立移动定律和离子的摩尔电导率

$$\begin{aligned}\Lambda_m^\infty(\text{HAc}) &= \Lambda_m^\infty(\text{H}^+) + \Lambda_m^\infty(\text{Ac}^-) \\ &= \{\Lambda_m^\infty(\text{H}^+) + \Lambda_m^\infty(\text{Cl}^-)\} + \{\Lambda_m^\infty(\text{Na}^+) + \Lambda_m^\infty(\text{Ac}^-)\} \\ &\quad - \{\Lambda_m^\infty(\text{Na}^+) + \Lambda_m^\infty(\text{Cl}^-)\} \\ &= \Lambda_m^\infty(\text{HCl}) + \Lambda_m^\infty(\text{NaAc}) - \Lambda_m^\infty(\text{NaCl})\end{aligned}$$

# 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  $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

计算表明纯水的电导率应为  $5.5 \times 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$

普通蒸馏水的电导率约为  $1 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$

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：

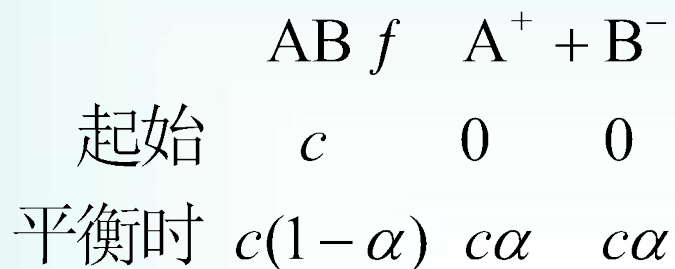
(1) 用不同的离子交换树脂，分别去除阴离子和阳离子，得去离子水。

(2) 用石英器皿，加入  $\text{KMnO}_4$  和  $\text{KOH}$ ，去除有机杂质，二次蒸馏，得“电导水”。

普通的蒸馏水中含有  $\text{CO}_2$  和玻璃器皿溶下的硅酸钠等，不一定符合电导测定的要求。

## (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：



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

$$K_c^\ominus = \frac{c}{c^\ominus} \alpha^2$$

$$K_c^\ominus = \frac{c}{c^\ominus} \left( \frac{\Lambda_m}{\Lambda_m^\infty} \right)^2 = \frac{\frac{c}{c^\ominus} \Lambda_m^2}{\Lambda_m^\infty (\Lambda_m^\infty - \Lambda_m)}$$

将上式改写成

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

以  $\frac{1}{\Lambda_m} \sim \Lambda_m$  作图，从截距和斜率求得  $\Lambda_m^\infty$  和  $K_c^\ominus$  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



### (3) 测定难溶盐的溶解度

难溶盐饱和溶液的浓度极稀，可认为  $\Lambda_m \approx \Lambda_m^\infty$

$\Lambda_m^\infty$  的值可从离子的无限稀释摩尔电导率的表值得到

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  $c$

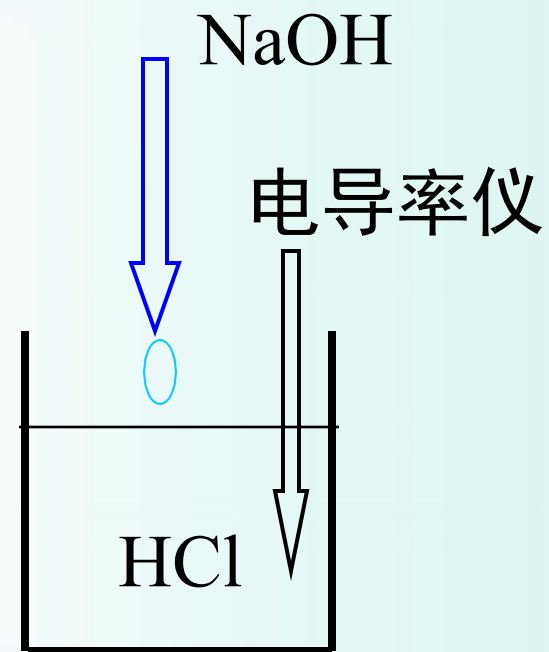
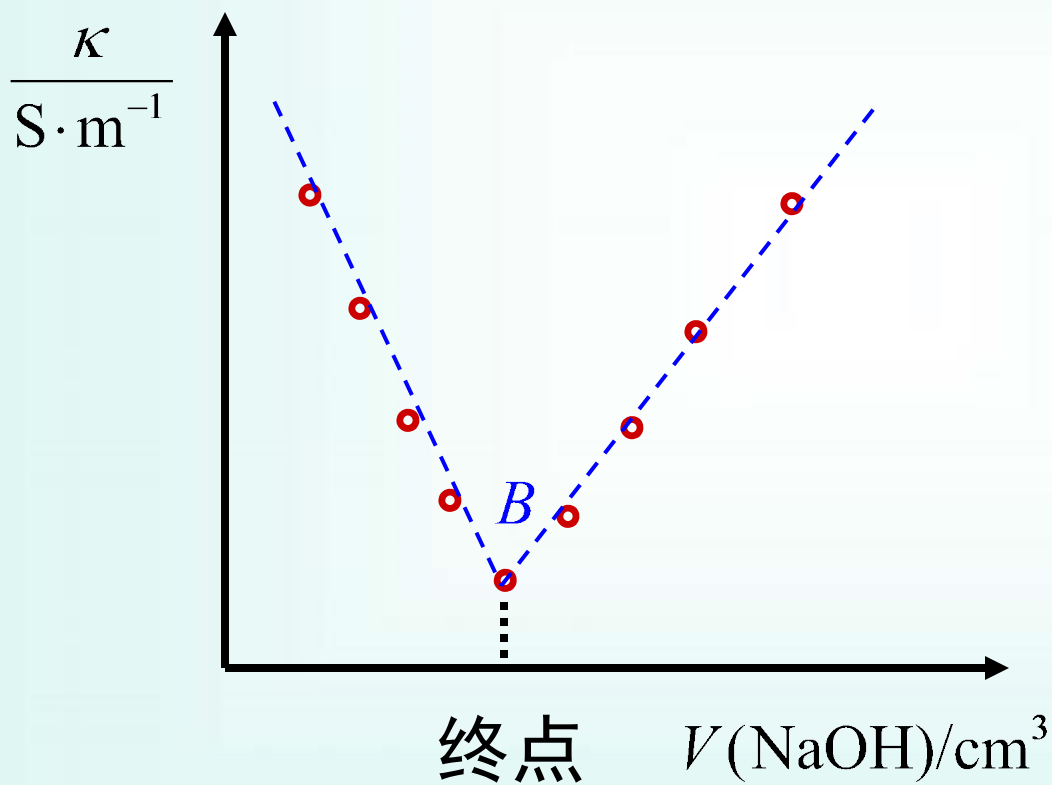
$$\Lambda_m^\infty(\text{难溶盐}) = \frac{\kappa(\text{难溶盐})}{c} = \frac{\kappa(\text{溶液}) - \kappa(\text{H}_2\text{O})}{c}$$

## (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，并能自动记录。

# 1.用NaOH标准溶液滴定HCl



## § 8.4 电解质的平均活度和平均活度因子

电解质的平均活度和平均活度因子

离子强度(略)

# 电解质的平均活度和平均活度因子

## 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：

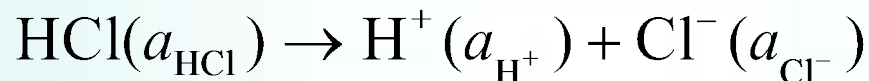
$$a_{\text{B},m} \approx \frac{m_{\text{B}}}{m^{\ominus}}$$

# 电解质化学势的表达式

强电解质溶解后全部变成离子

$$a_+ = \gamma_+ \frac{m_+}{m^\ominus}, \quad a_- = \gamma_- \frac{m_-}{m^\ominus}$$

为简单起见，先考虑1-1价电解质，如HCl



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

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

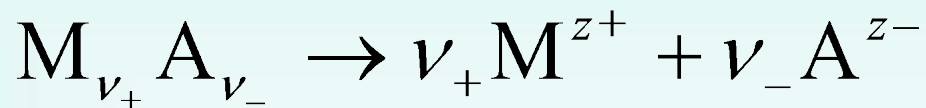
$$\mu_{\text{Cl}^-} = \mu_{\text{Cl}^-}^\ominus(T) + RT \ln a_{\text{Cl}^-}$$

$$\mu_{\text{HCl}} = \mu_{\text{H}^+} + \mu_{\text{Cl}^-}$$

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

$$a_{\text{HCl}} = a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-}$$

## 对任意价型电解质



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

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

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

$$\mu_{\text{B}} = \nu_+ \mu_+ + \nu_- \mu_-$$

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

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

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

**定义：** 离子平均活度 (mean activity of ions)

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

离子平均活度因子 (mean activity factor 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)

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

$$a_{\pm} = \gamma_{\pm} \frac{m_{\pm}}{m^{\ominus}}$$

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



从电解质的  $m_B$  求  $m_{\pm}$

$$M_{\nu_+} A_{\nu_-} \quad m_+ = \nu_+ m_B \quad m_- = \nu_- m_B$$

$$m_{\pm} = (m_+^{\nu_+} m_-^{\nu_-})^{\frac{1}{\nu}}$$

$$= [(\nu_+ m_B)^{\nu_+} (\nu_- m_B)^{\nu_-}]^{\frac{1}{\nu}} = (\nu_+^{\nu_+} \nu_-^{\nu_-})^{\frac{1}{\nu}} m_B$$

对1-1价电解质  $m_{\pm} = m_B$

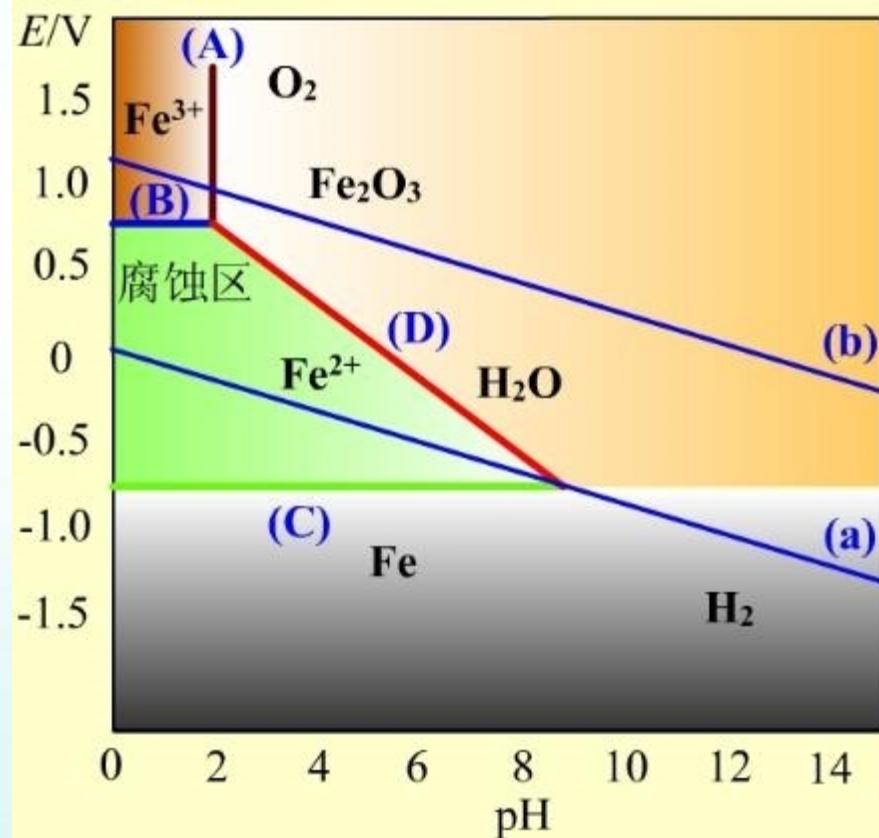
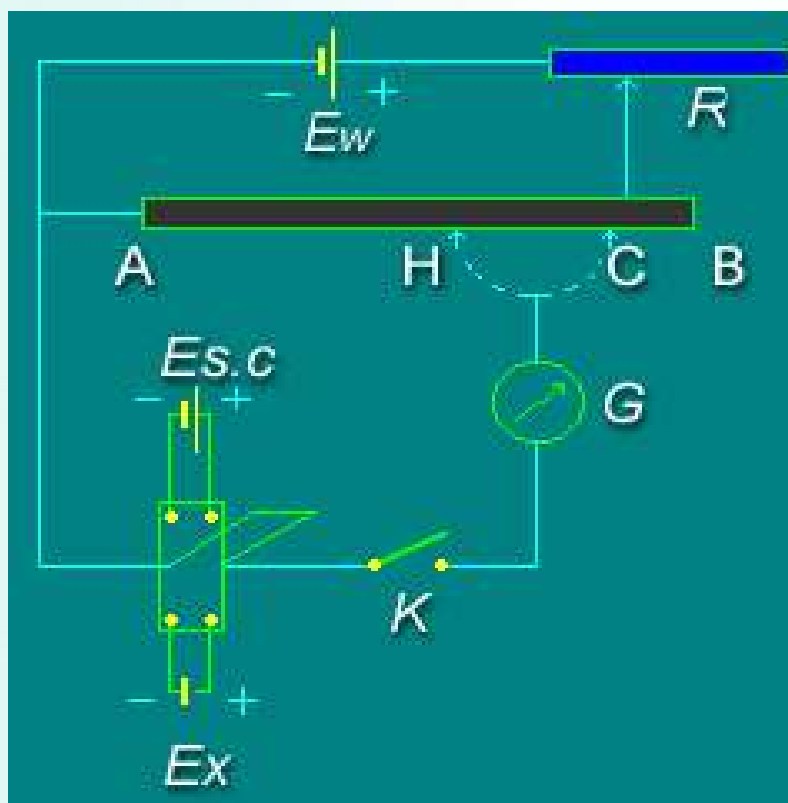
对1-2价电解质  $\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{B})$

$$m_{\pm} = \sqrt[3]{4} m_B \quad \gamma_{\pm} = (\gamma_+^2 \gamma_-)^{\frac{1}{3}}$$

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

# 物理化学电子教案—第九章

## 可逆电池的电动势及其应用



# 第九章 可逆电池的电动势及其应用

§ 9.1 可逆电池和可逆电极

§ 9.2 电动势的测定

§ 9.3 可逆电池的书写方法及电动势的取号

§ 9.4 可逆电池的热力学

§ 9.6 电极电势和电池的电动势

§ 9.7 电动势测定的应用

## §9.1 可逆电池和可逆电极

### 可逆电池

**1** 电极反应可向正逆两个方向进行；

**2** 通过的电流极其微小，电极反应处于平衡态。



# 电化学与热力学的联系



重要公式:  $(\Delta_r G)_{T,p,R} = W_{f,\max} = -nEF$

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

## § 9.3 可逆电池的书写方法及电动势的取号

可逆电池的书写方法

可逆电池电动势的取号



# 可逆电池的书写方法

对于原电池，通常用一个式子来简洁地表示出电池的组成，由电池反应也可以写出这个表达式，反之，由表达式可以确定电池的组成和电池反应。

1. 左边为负极，起氧化作用，是阳极，电子流出；  
右边为正极，起还原作用，是阴极电子流入。

2. “|”表示相界面，有电势差存在。

“||”表示半透膜。

如电极与气体或液体间的界面，溶液与溶液间的界面等。

3. “|||”或“|||”表示盐桥，使液接电势降到忽略不计



# 可逆电池的书写方法

4. 要注明温度和物态，不注明就是298.15 K；  
气体要注明压力和依附的惰性金属；溶液要注明浓度或活度。
5. 电池的电动势等于右边正极的电极电势减去左边负极的电极电势，也就是说用电池的正极电势减去负极的电势。



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/918022074003007010>