

习题

物理化学思考题 第七章 63

第八章 1, 46, 47

南大《物理化学》第八章

复习题 5

teach.xmu.edu.cn

田中群, 课件, jg2101

离子导体(电解质溶液)

平衡

微观

动态

条件标准化

L

K

宏观

Λ_m

Λ_m^∞

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

F

F

v_i

U_i

U_i^∞

t_i

希托夫法
界面移动法

电解质溶液的特点

单种离子不能独自存在(电中性!)

μ_+ 和 μ_- 是不可单独测的物理量

离子相互作用必须考虑

其静电作用 ($1/R^2$) 远大于

分子间相互作用 ($1/R^6$)

理想溶液体系



分子间相互作用

实际溶液体系

(非电解质)



部分电离学说 (1878年)

弱电解质溶液体系



离子间相互作用 (1923年)

强电解质溶液体系

对溶液中的i分子

理想

$$\mu_i = \mu_i^\ominus + RT \ln\left(\frac{m_i}{m_i^\ominus}\right)$$

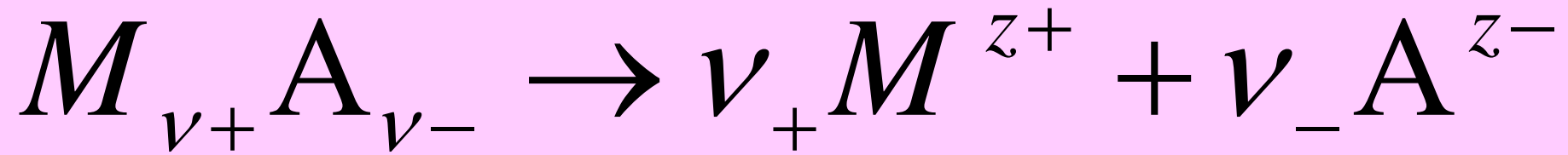
非理想

$$\mu_i = \mu_i^\ominus + RT \ln\left(\gamma_i \cdot \frac{m_i}{m_i^\ominus}\right)$$

(非电解质溶液)



活度 a_i

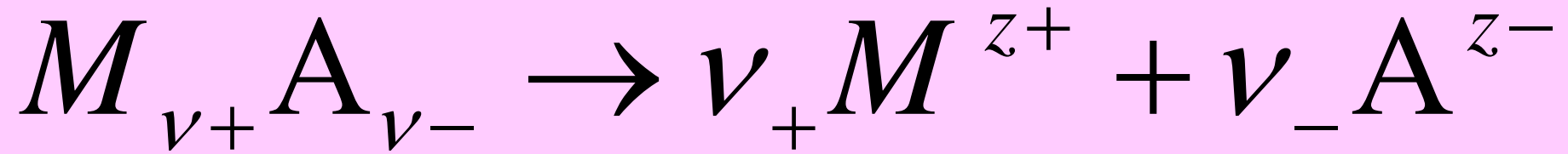


$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_A}$$

强电解质溶液

$$dG = SdT + Vdp + \mu_A dn_A + \mu_+ \nu_+ dn_i + \mu_- \nu_- dn_i$$

$$\mu_i \equiv \nu_+ \mu_+ + \nu_- \mu_-$$



$$\mu \equiv \nu_+ \mu_+ + \nu_- \mu_-$$

$$\mu_+ = \mu_+^{\circ} + RT \ln a_+$$

$$\mu_- = \mu_-^{\circ} + RT \ln a_-$$

$$\mu = \nu_+ \mu_+^{\circ} + \nu_- \mu_-^{\circ} + RT \ln a_+^{\nu_+} + RT \ln a_-^{\nu_-}$$

$$\mu^{\circ} \equiv \nu_+ \mu_+^{\circ} + \nu_- \mu_-^{\circ}$$

$$a \equiv a_+^{\nu_+} \cdot a_-^{\nu_-}$$

$$\mu = \mu^{\circ} + RT \ln a \quad ???$$

$$a \equiv a_{+}^{\nu_{+}} \cdot a_{-}^{\nu_{-}}$$

离子平均活度
mean ionic activity

$$a_{\pm} \equiv (a_{+}^{\nu_{+}} \cdot a_{-}^{\nu_{-}})^{1/\nu}$$

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

$$\mu = \mu^{\ominus} + \nu RT \ln a_{\pm}$$

$$\mu^{\circ} \equiv \nu_{+} \mu_{+}^{\circ} + \nu_{-} \mu_{-}^{\circ}$$

$$a_{\pm} \equiv (a_{+}^{\nu_{+}} \cdot a_{-}^{\nu_{-}})^{1/\nu}$$

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

$$\mu = \mu^{\circ} + \nu RT \ln a_{\pm}$$

$$\mu = \mu^{\circ} + \nu_{+} RT \ln a_{\pm} + \nu_{-} RT \ln a_{\pm}$$

$$\mu = \mu^{\circ} + RT \ln a \quad ???$$

离子平均活度系数

mean ionic activity coefficient

$$\gamma_{\pm} \equiv (\gamma_{+}^{\nu_{+}} \cdot \gamma_{-}^{\nu_{-}})^{1/\nu}$$

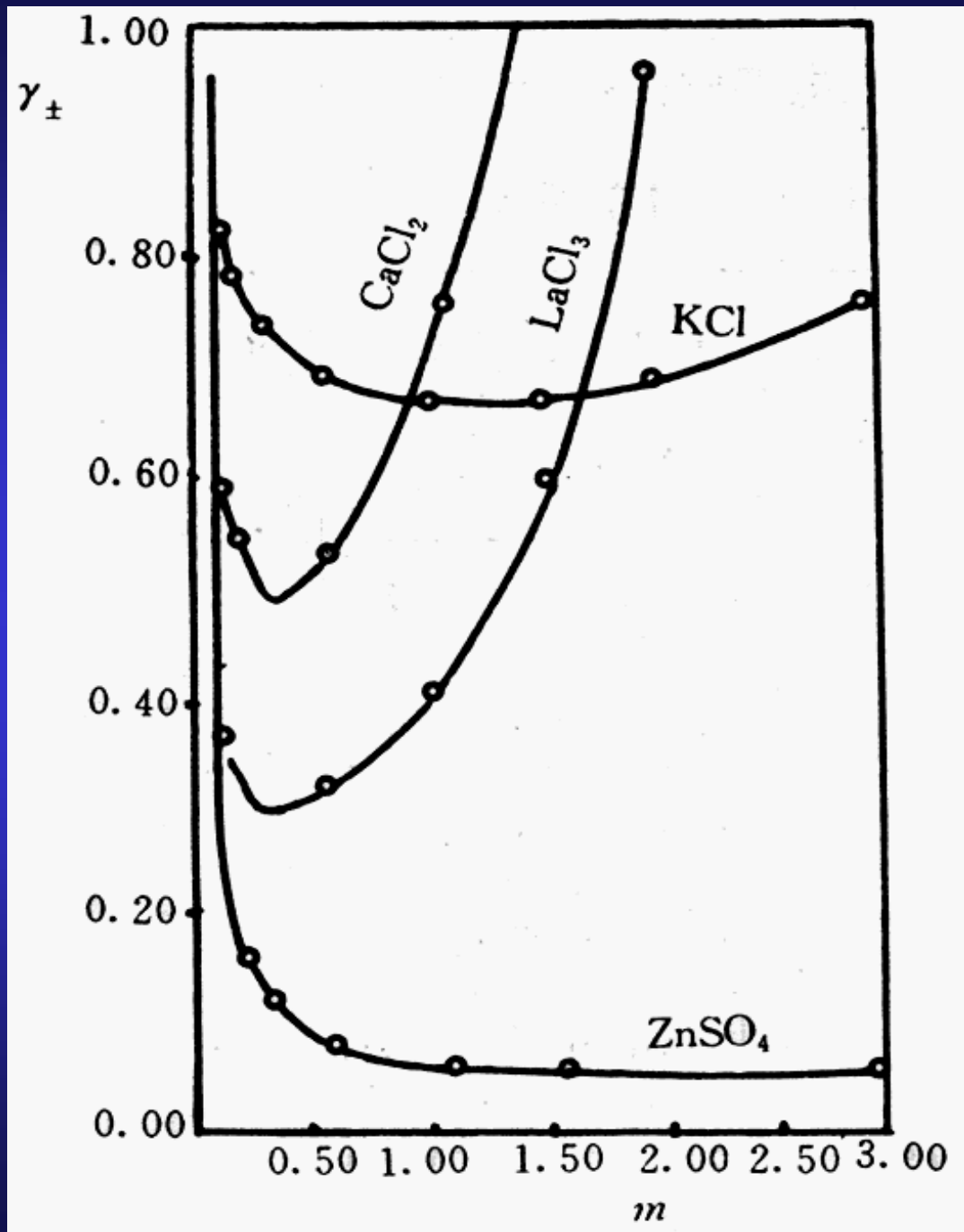
$$m_{\pm} \equiv (m_{+}^{\nu_{+}} \cdot m_{-}^{\nu_{-}})^{1/\nu}$$

$$a_{\pm} = \gamma_{\pm} \cdot m_{\pm}, \quad a_{+} = \gamma_{\pm} \cdot \frac{m_{+}}{m^{\circ}}$$

298K、 p^\ominus 下，一些电解质在水中的离子平均活度系数 γ_{\pm}

m/m^\ominus	LiBr	HCL	CaCl ₂	Mg ₂ (NO) ₄	Na ₂ SO ₄	CuSO ₄
0.001	0.97	0.96	0.89	0.88	0.89	0.74
0.01	0.91	0.90	0.73	0.71	0.71	0.44
0.1	0.80	0.80	0.52	0.52	0.44	0.15
1	0.80	0.81	0.50	0.54	0.20	0.04
10	20	10	43			

几种电解质的 $\gamma_{\pm} \sim m$ 关系



不同电解质的溶液

同价型

γ_{\pm} 相近

z_i 升高

γ_{\pm} 降低

离子强度 (1921年)

ionic strength

反映各离子电荷形成电场的强弱

$$I = \frac{1}{2} \sum \frac{m_i}{m_i^\ominus} z_i^2$$

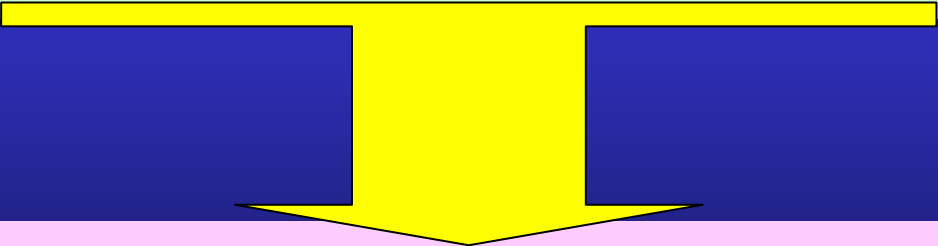
$$m_+ = \nu_+ m$$

$$m_- = \nu_- m$$

仅含一种电解质的溶液的离子强度

$$I = \frac{1}{2} \left[\nu_+ m (z_+)^2 + \nu_- m (z_-)^2 \right]$$

$$= \frac{1}{2} \left[\nu_+ (z_+)^2 + \nu_- (z_-)^2 \right] m$$


$$I = k \cdot m$$

k	x^{1-}	x^{2-}	x^{3-}	x^{4-}
M^+	1	2	6	10
M^{2+}	3	4	15	12
M^{3+}	6	15	9	42
M^{4+}	10	12	42	16

$$I = k \cdot m$$

$$= \frac{1}{2} [v_+(z_+)^2 + v_-(z_-)^2] m$$

实验上 $\lg \gamma_{\pm} = -k\sqrt{I}$

强电解质溶液理论

德拜-休克尔(D-H)理论
Debye-Huckel Theory
(离子互吸理论)

现代溶液理论的基础

D-H理论的四个主要假定

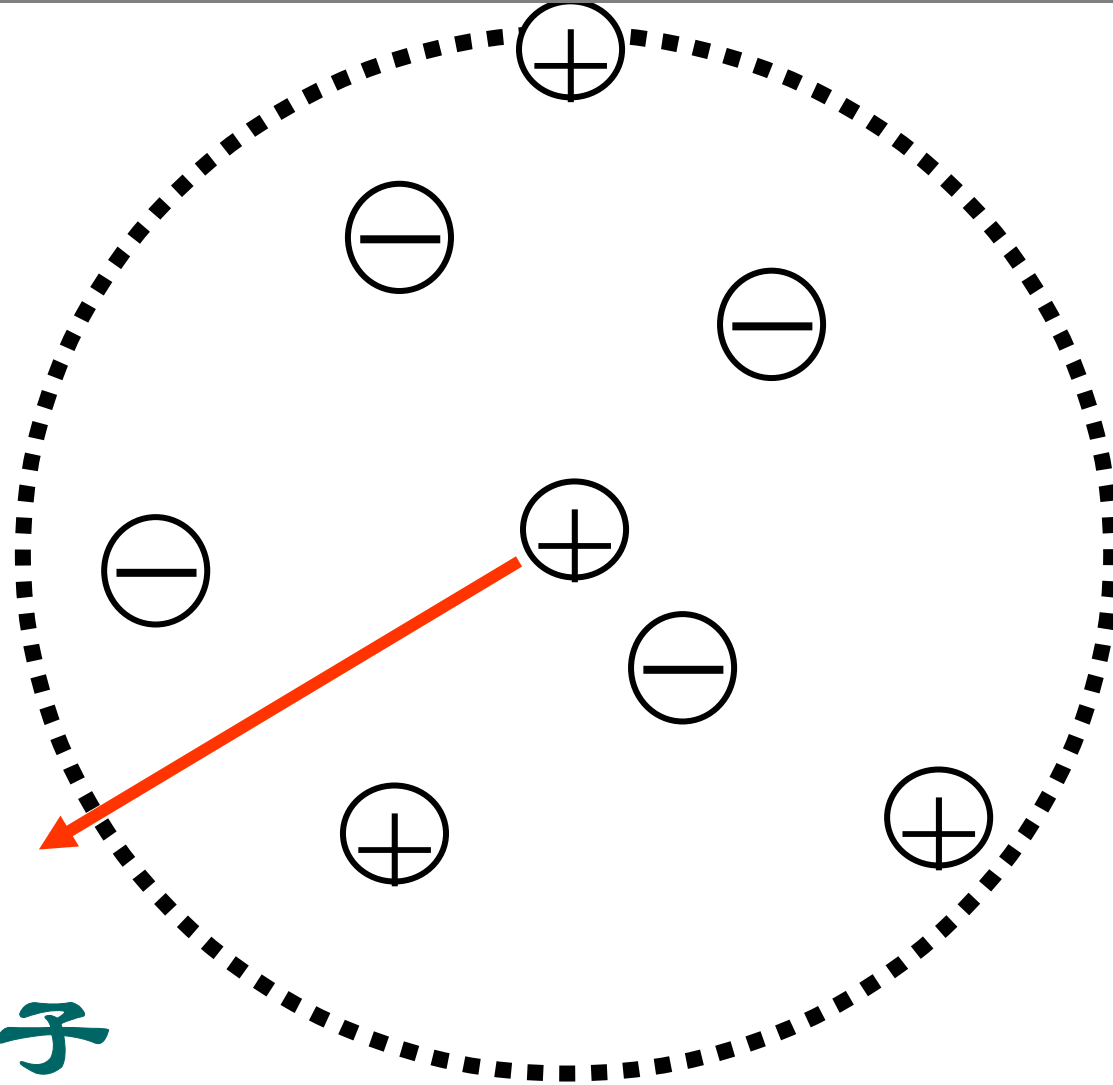
1. 偏差理想溶液主要由于离子间静电引力

2. 大量离子在溶液中分布与晶体不同
(服从Boltzmann分布)

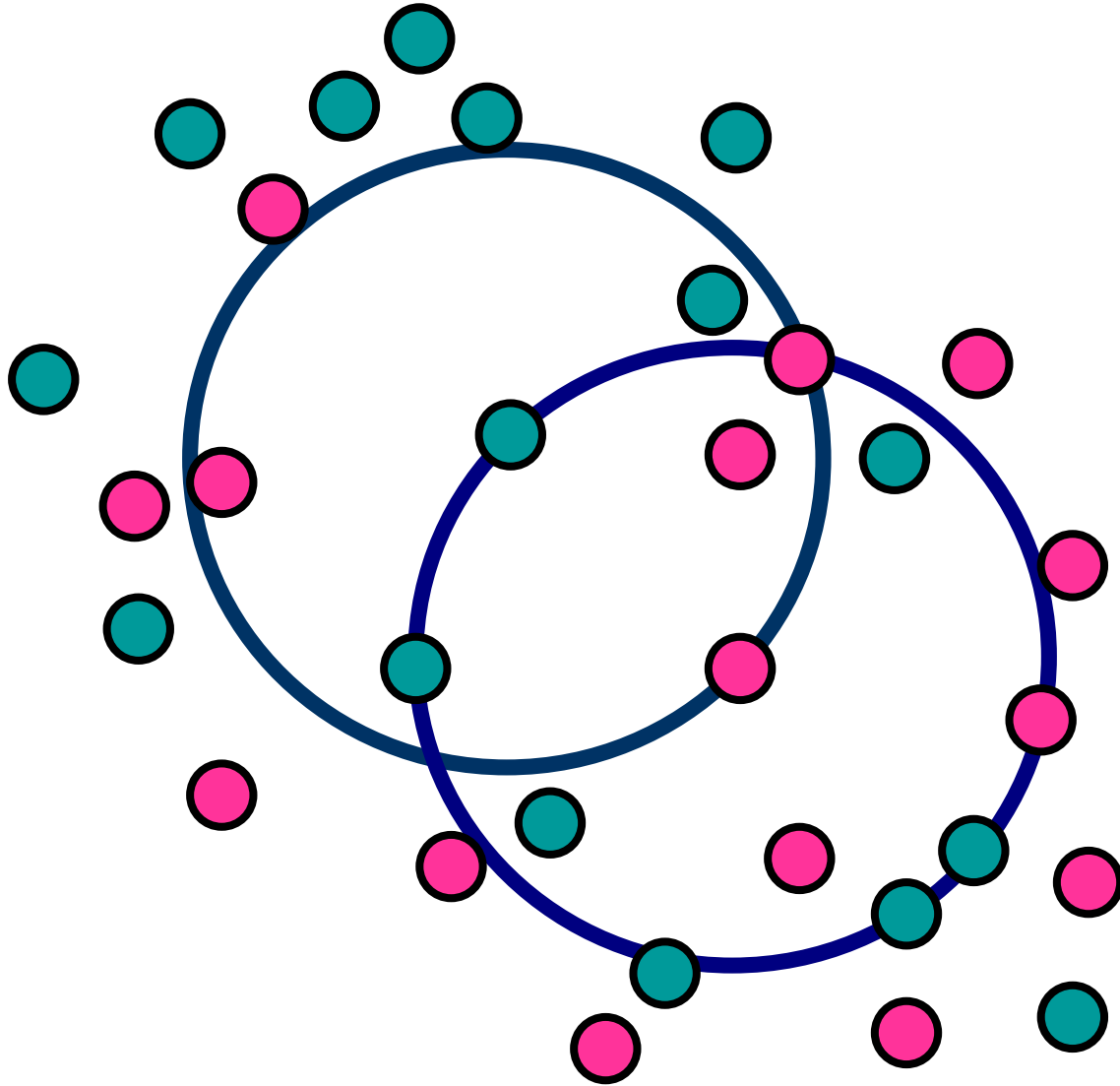
3. 每个离子皆被异性离子所包围
电位分布为球形对称

4. 离子间库仑引力能远小于热运动能

离子氛 ionic atmosphere

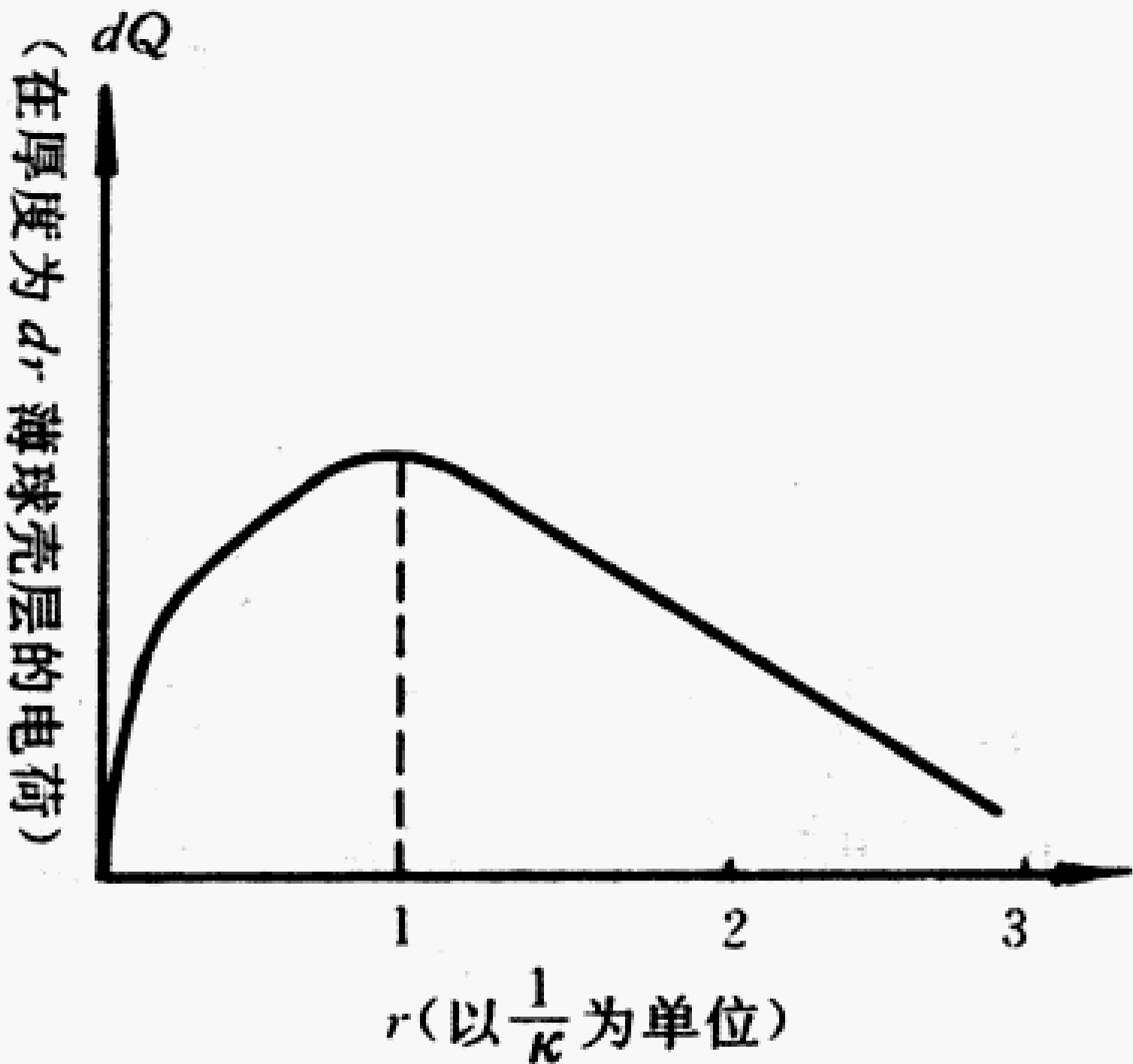


中心离子



Debye-Hückel的离子氛模型

过剩电荷随距离变化关系



$1/K(\text{nm})$	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}	$10^{-1} (\text{mol.dm}^{-3})$
I-I价	30.4	9.60	3.04	0.96
I-II价	17.6	5.55	1.76	0.55

m_i 升高 z_i 升高, \rightarrow 离子氛半径 $1/K$ 降低
 $m \rightarrow 0$ 时 $1/K \rightarrow \infty$

D-H极限定律

Debye-Huckel limiting law

$$\lg \gamma_i = -Az_i^2 \sqrt{I}$$

$$A = \frac{(2\pi)^{1/2}}{2.303} \frac{\tilde{N}^2 e^3}{(\epsilon_0 \epsilon_r RT)^{3/2}}$$
$$= 0.51 \text{ kg}^{-1/2} \quad (25^\circ \text{ C, aq})$$

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

$$\lg \gamma_{\pm} = \frac{\nu_+ \lg \gamma_+ + \nu_- \lg \gamma_-}{\nu_+ + \nu_-}$$

$$\lg \gamma_{\pm} = \frac{\nu_+ \lg \gamma_+ + \nu_- \lg \gamma_-}{\nu_+ + \nu_-}$$

$$\lg \gamma_i = -Az_i^2 \sqrt{I}$$

$$\nu_+ z_+ = \nu_- / z_- /$$

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

某一电解质

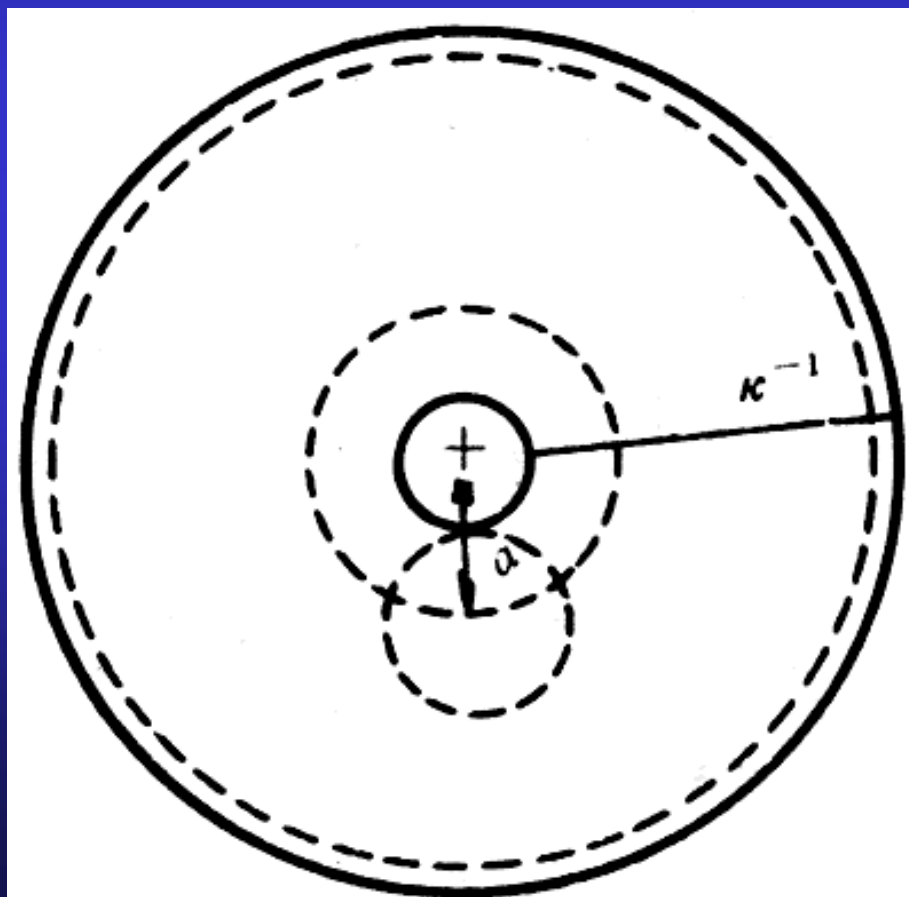
所有电解质

适用范围: $m < 0.001 \text{ mol kg}^{-1}$

D-H理论的修正

a. 点电荷 \rightarrow 中心离子体积 (二级近似)

“最近平均距离”参加a (实验拟合法求)



D-H理论的修正

$$\lg \gamma_{\pm} = -\frac{A|z_+z_-|\sqrt{I}}{1 + Ba\sqrt{I}}$$

适用于离子强度 0.1 mol dm^{-3}

$$\lg \gamma_{\pm} = -\frac{A|z_+z_-|\sqrt{I}}{1 + Ba\sqrt{I}} + bI$$

由实例 γ_{\pm} 用
拟合法求 b

$$a_{\pm} \equiv (a_{+}^{\nu_{+}} \cdot a_{-}^{\nu_{-}})^{1/\nu}$$

$$\gamma_{\pm} \equiv (\gamma_{+}^{\nu_{+}} \cdot \gamma_{-}^{\nu_{-}})^{1/\nu}$$

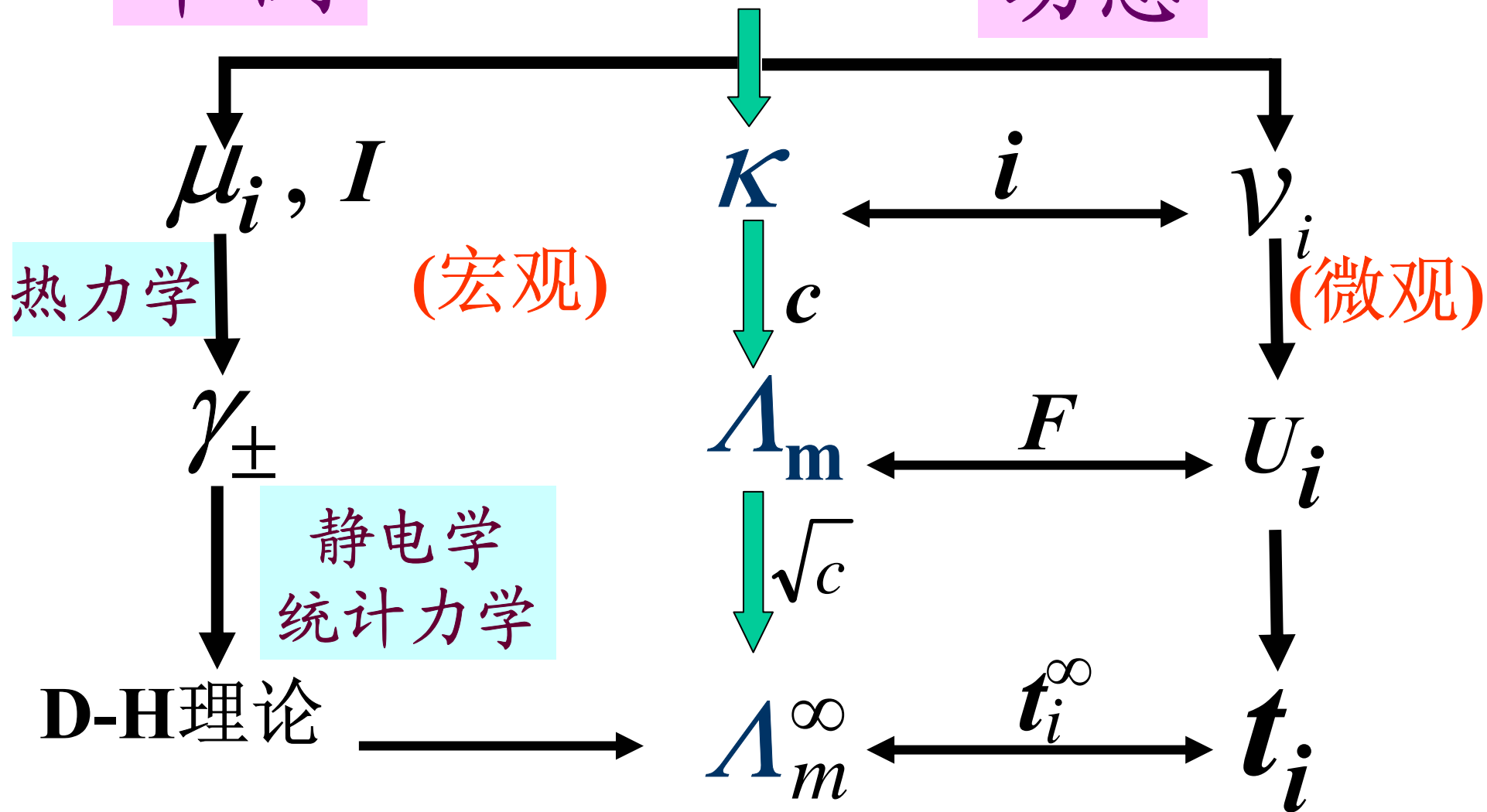
$$\lg \gamma_{\pm} = -A |z_{+} z_{-}| \sqrt{I}$$

$$I = \frac{1}{2} \sum \frac{m_i}{m_i^{\theta}} z_i^2$$

电解质溶液 (离子学)

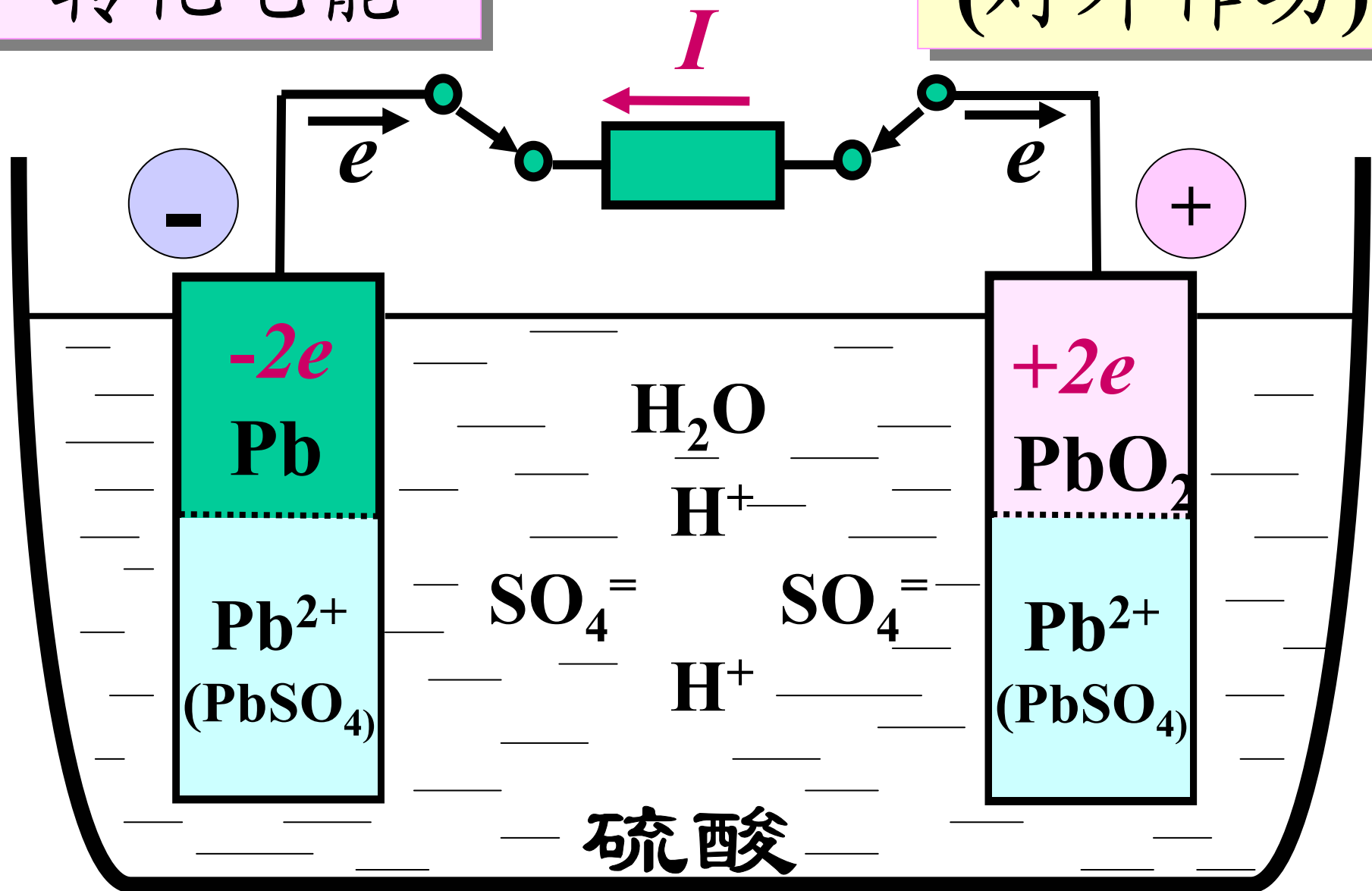
平衡

动态



化学能
转化电能

放电
(对外做功)



化学能与电能

认知化学能转化为
电能的特点、
方向和限度

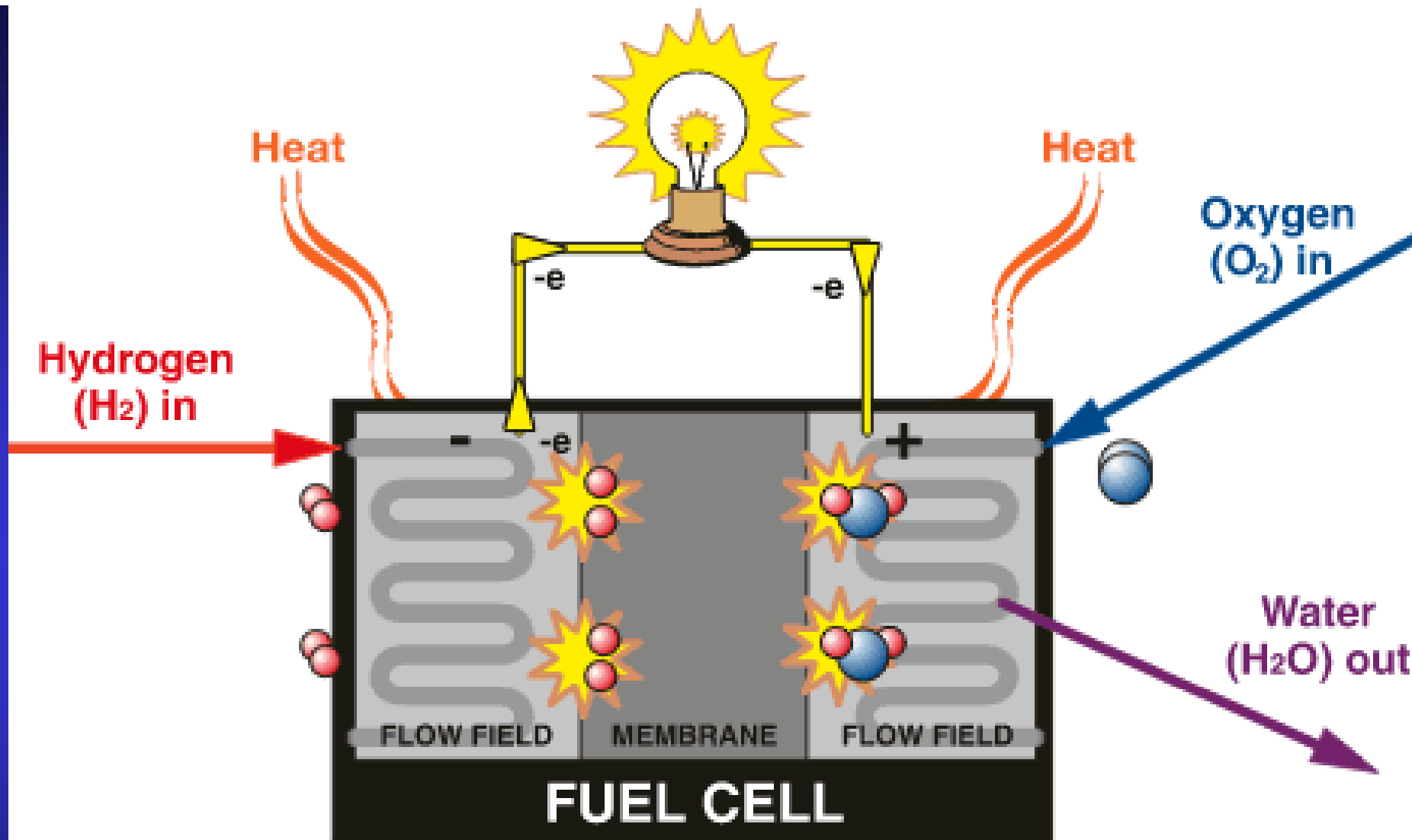
化学能转化为热能和电能的 二个不同的途径



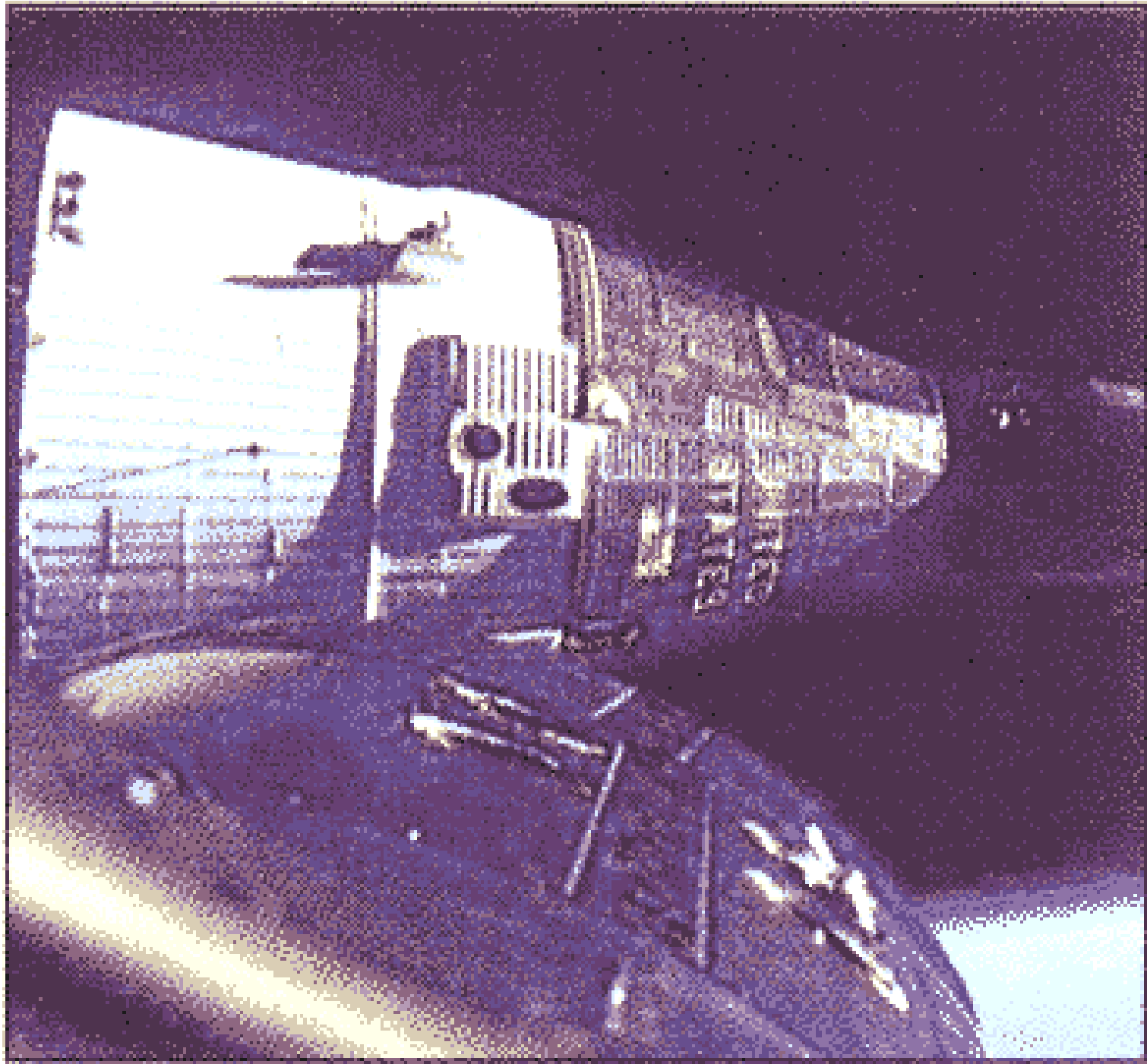
自发反应放热



自发反应输出电能







化学能转化为电能的 效率

恒温恒压下

$$\text{电化学装置效率} = \frac{\Delta G}{\Delta H}$$

$$\text{热机效率} = W / Q$$

$$\text{卡诺循环: } (T_2 - T_1) / T_2$$

$$(600 \text{ K} - 300 \text{ K}) / 600 \text{ K} \times 100\% = 50\%$$

氢氧燃料电池效率

Hydrogen-Oxygen Fuel Cell

$$\text{H}_2\text{O(g)的} \Delta_r G = -229 \text{ KJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_r H = -242 \text{ KJ mol}^{-1}$$

$$(229 / 242) \times 100\% = 94.6\%$$

$$\text{电化学装置效率} = \frac{\Delta G}{\Delta H}$$

$$\text{热机效率} = W / Q$$

**Ostwald(1894年)首次指出
电化学燃料电池须取代热机**

$$\Delta_r G_{T,P} = -W'_R$$

= - 可逆电池的最大电功

$$= - \int_0^Q E dQ$$

$$= -EQ \quad (\text{伏特} \cdot \text{库仑})$$

$$-\Delta_r G_{T,P} = n|z|FE$$

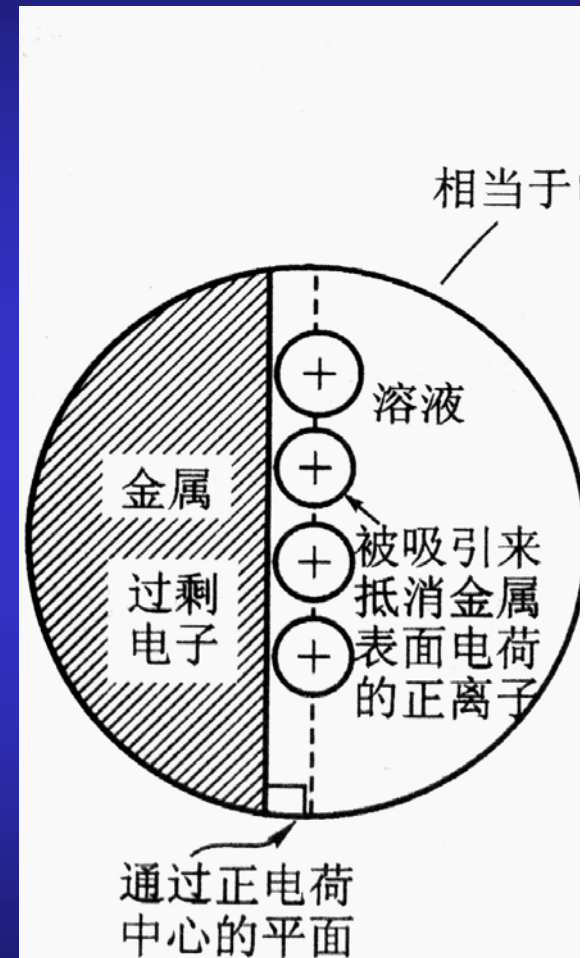
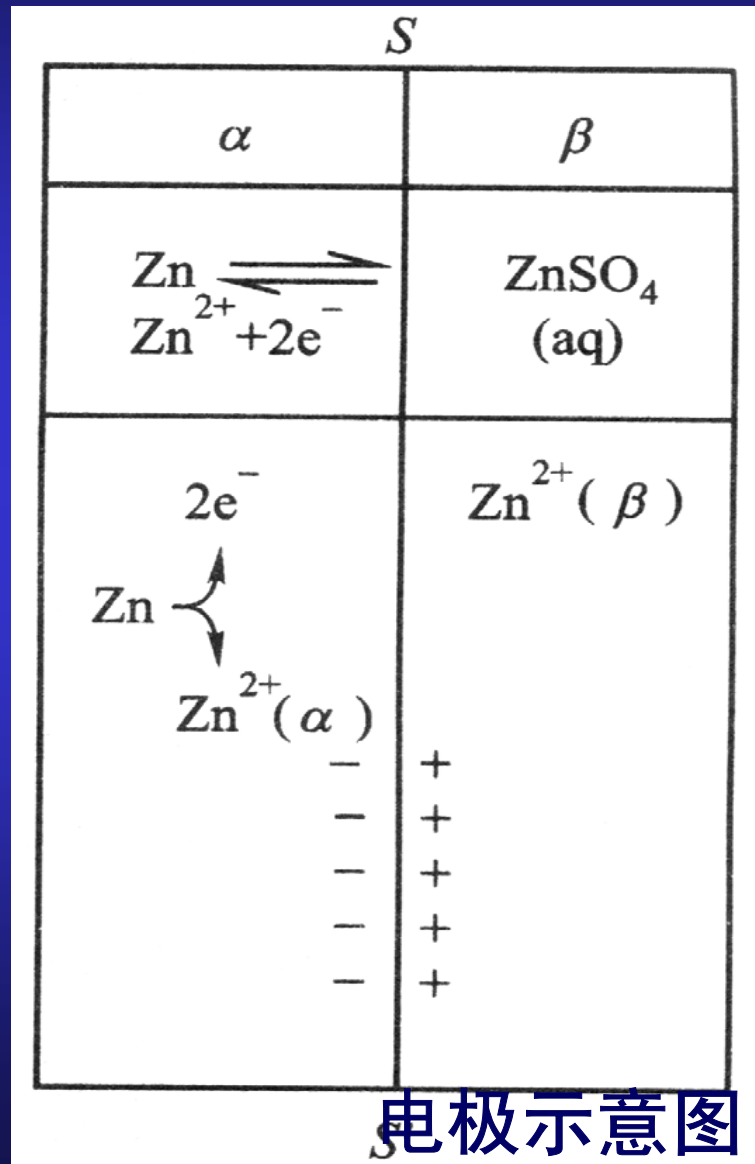
令反应进度 $\xi = 1$

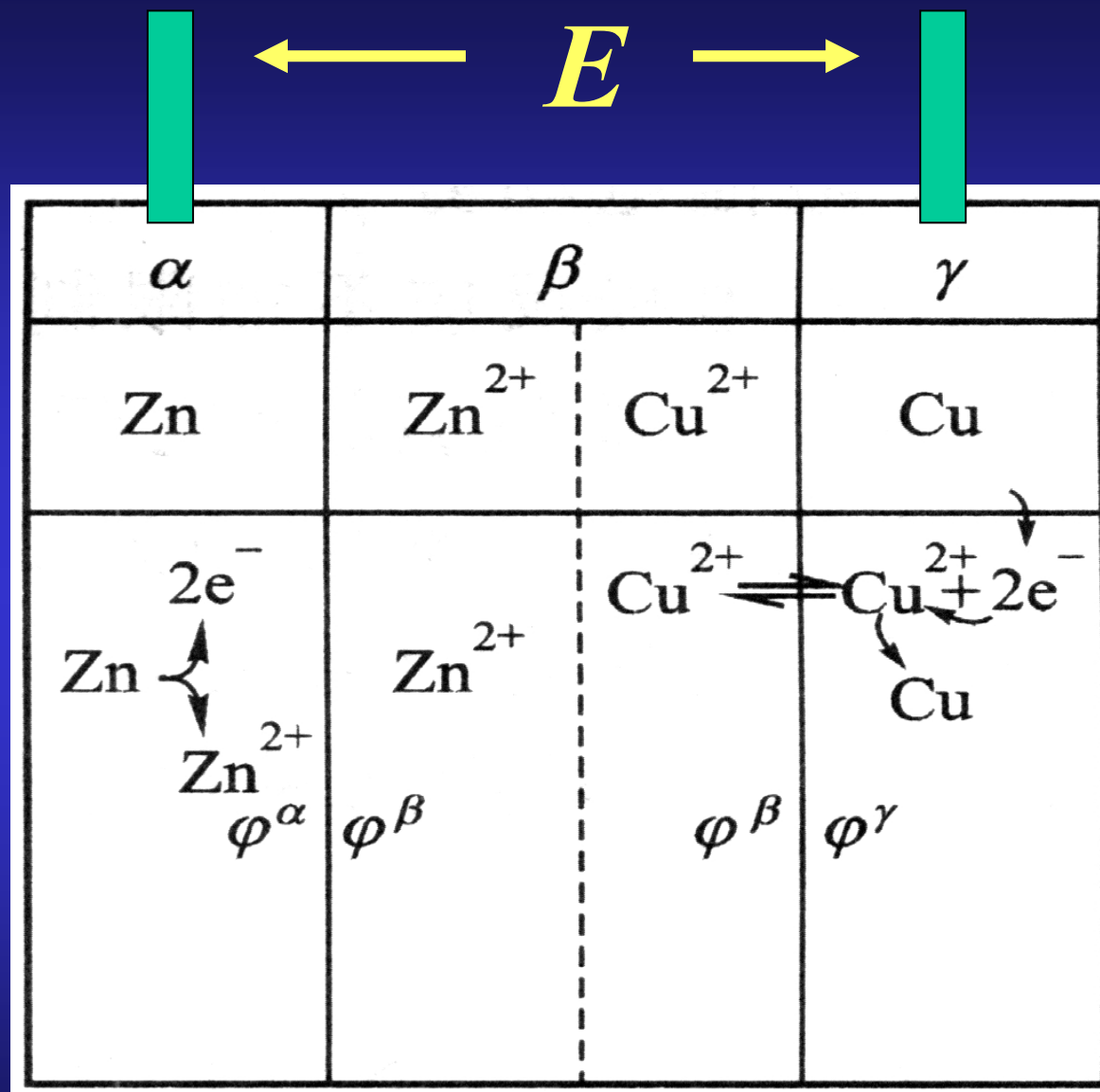
$$-\Delta_r G = |z|FE \quad (\text{J})$$

$$-\Delta_r G^{\circ} = |z|FE^{\circ} \quad (\text{标准态})$$

热力学 \longleftrightarrow 桥 \longrightarrow 电化学

从电化学势角度考虑.....



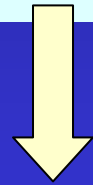


电池电动势示意图

电化学系统的热力学

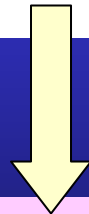
Thermodynamic of Electrochemical Systems

$$dG = SdT + Vdp$$



多相, 多组分

$$dG = SdT + Vdp + \sum_{\alpha=1}^{\pi} \sum_{i=1}^K (\mu_i^{\alpha} dn_i^{\alpha})$$



带电粒子, 多相, 多组分

$$dG = SdT + Vdp + \sum_{\alpha=1}^{\pi} \sum_{i=1}^K (\mu_i^{\alpha} dn_i^{\alpha} + z_i F \phi^{\alpha} dn_i^{\alpha})$$

$$d\tilde{G}^\alpha = -S^\alpha dT^\alpha + V^\alpha dp^\alpha + \sum (\mu_i^\alpha + z_i F \varphi^\alpha) dn_i^\alpha$$

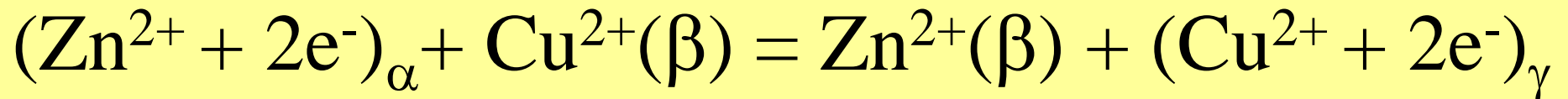
$$\left(\frac{\partial \tilde{G}^\alpha}{\partial n_i^\alpha} \right)_{T, p, n_{j \neq i}} = \mu_i^\alpha + z_i F \varphi^\alpha$$

相平衡条件 $\tilde{\mu}_i^\alpha = \tilde{\mu}_i^\beta$

$$\mu_i^\alpha + z_i F \varphi^\alpha = \mu_i^\beta + z_i F \varphi^\beta$$

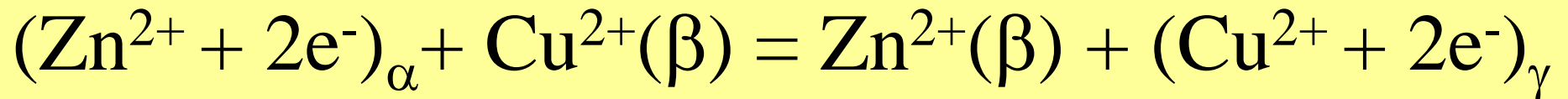
$$\mu_i^\alpha + z_i F \varphi^\alpha = \mu_i^\beta + z_i F \varphi^\beta$$

$$-\Delta_\alpha^\beta G_m = \mu_i^\alpha - \mu_i^\beta = z_i F (\varphi^\beta - \varphi^\alpha) = z_i F \Delta_\alpha^\beta \varphi$$



电化学体系的化学平衡条件 $\sum \nu_i \tilde{\mu}_i = 0$

$$\begin{aligned} & (\mu_{\text{Zn}^{2+}}^\alpha + 2F\varphi^\alpha) + (\mu_{\text{Cu}^{2+}}^\beta + 2F\varphi^\beta) \\ & = (\mu_{\text{Zn}^{2+}}^\beta + 2F\varphi^\beta) + (\mu_{\text{Cu}^{2+}}^\gamma + 2F\varphi^\gamma) \end{aligned}$$

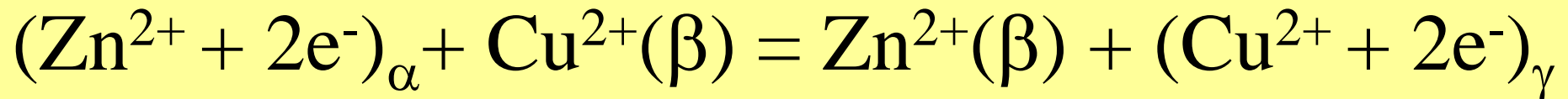


$$\begin{aligned} & (\mu_{\text{Zn}^{2+}}^{\alpha} + 2F\varphi^{\alpha}) + (\mu_{\text{Cu}^{2+}}^{\beta} + 2F\varphi^{\beta}) \\ &= (\mu_{\text{Zn}^{2+}}^{\beta} + 2F\varphi^{\beta}) + (\mu_{\text{Cu}^{2+}}^{\gamma} + 2F\varphi^{\gamma}) \end{aligned}$$

$$-(\mu_{\text{Zn}^{2+}}^{\beta} - \mu_{\text{Zn}^{2+}}^{\alpha}) + (\mu_{\text{Cu}^{2+}}^{\gamma} - \mu_{\text{Cu}^{2+}}^{\beta}) = 2F(\varphi^{\gamma} + \varphi^{\beta} - \varphi^{\beta} - \varphi^{\alpha})$$

$$-(\mu_{\text{Zn}^{2+}}^{\beta} - \mu_{\text{Zn}}^{\alpha}) + (\mu_{\text{Cu}}^{\gamma} - \mu_{\text{Cu}^{2+}}^{\beta}) = 2F(\varphi^{\gamma} + \varphi^{\beta} - \varphi^{\beta} - \varphi^{\alpha})$$

$$-\Delta_r G_m = 2F(\varphi^{\gamma} - \varphi^{\alpha}) = 2FE$$



$$-(\mu_{\text{Zn}^{2+}}^{\beta} - \mu_{\text{Zn}}^{\alpha}) + (\mu_{\text{Cu}}^{\gamma} - \mu_{\text{Cu}^{2+}}^{\beta}) = 2F(\varphi^{\gamma} + \varphi^{\beta} - \varphi^{\beta} - \varphi^{\alpha})$$

$$-\Delta_r G_m = 2F(\varphi^{\gamma} - \varphi^{\alpha}) = 2FE$$

普遍公式为：

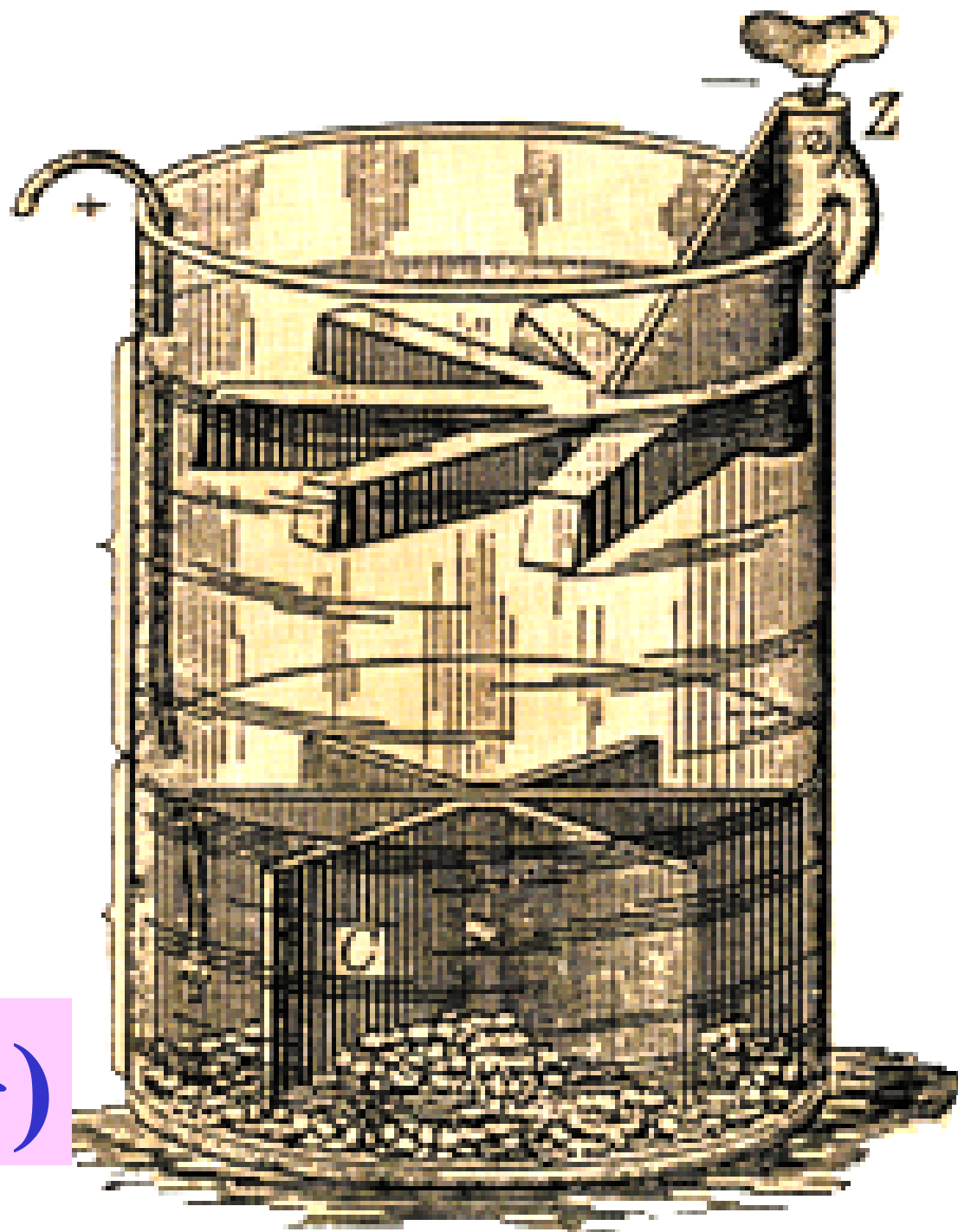
$$-\Delta_r G_m = zFE$$

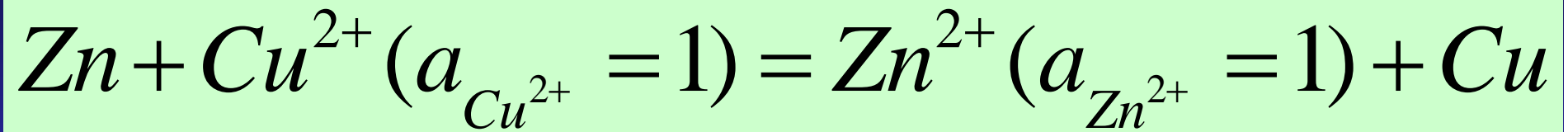
热力学 $\xleftrightarrow{\text{桥}}$ 电化学

$$\Delta_r G = -|z|FE \leq 0 \quad \begin{array}{l} \text{(自发)} \\ \text{(平衡)} \end{array}$$
$$> 0 \quad \text{(非自发)}$$

丹尼尔电池

(1836年)





$$\Delta_r G^\ominus = \Delta_f G^\ominus [\text{Zn}^{2+}] - \Delta_f G^\ominus [\text{Cu}^{2+}]$$

$$= (-147.21 - 64.98) \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= -212.19 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

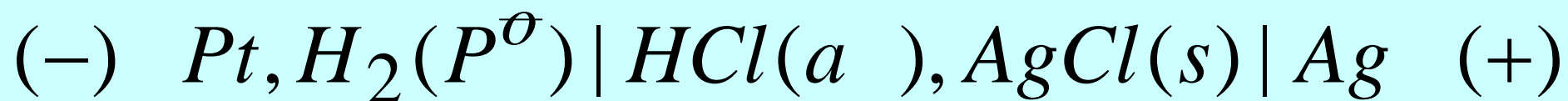
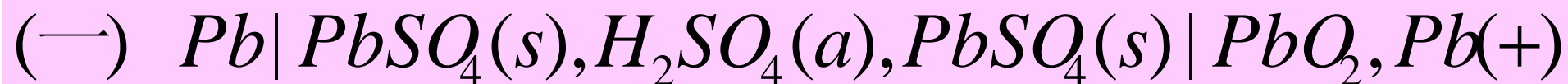
$$E^{\ominus} = - \frac{\Delta_r G^{\ominus}}{zF}$$

$$= - \frac{(-21219 \text{ J mol}^{-1})}{2 \times (96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1})}$$

$$= 1.10 \text{ J} \cdot \text{C}^{-1} = 1.10 \text{ V}$$

为可逆电池标准电动势

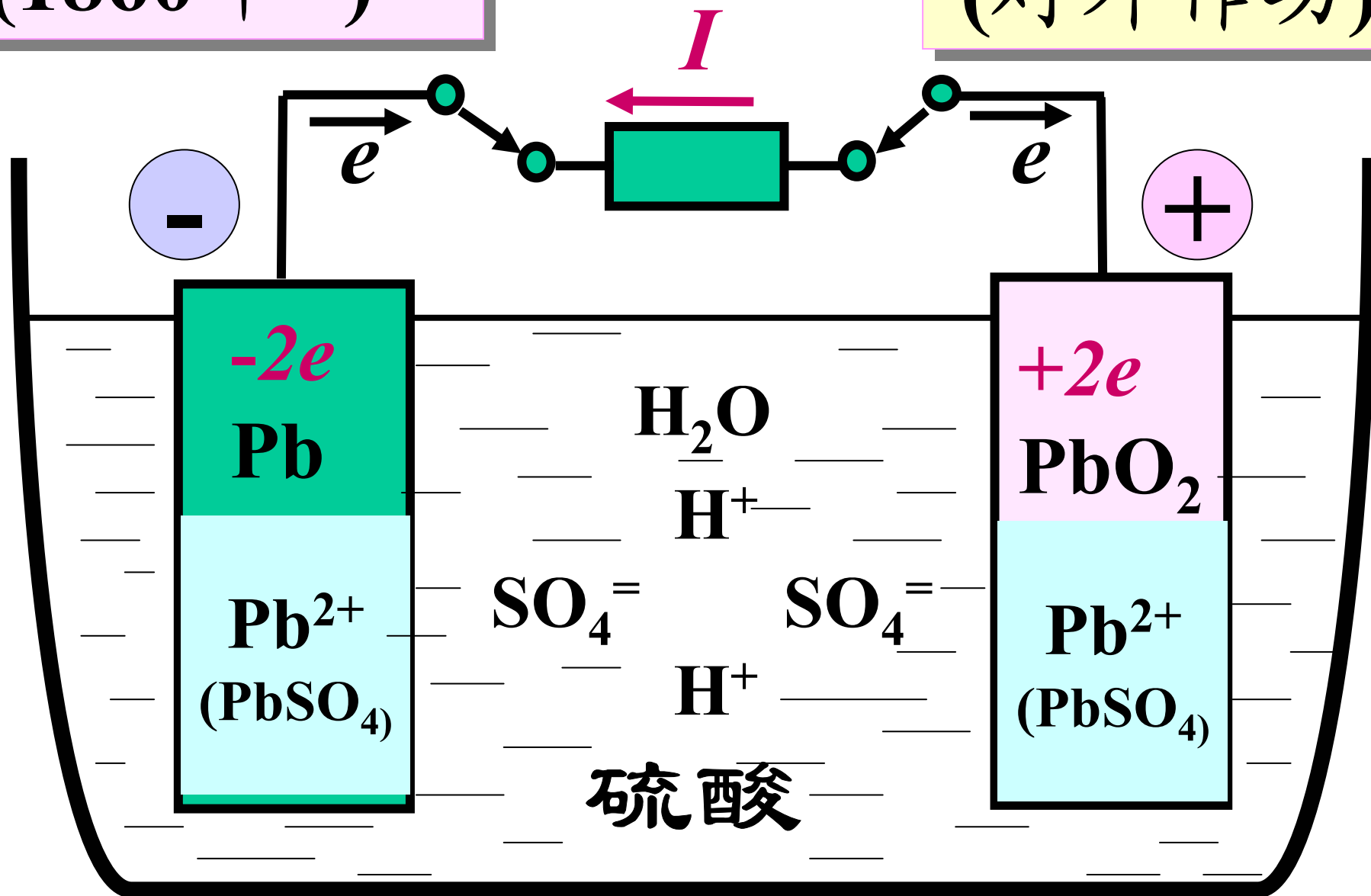
电池标志规则



1. 从左至右书写, 负极 (阳极: 氧化)、正极 (阴极: 还原)
2. 用 |, \perp , || 区分两相界面
3. 标明各相状态组成
4. 遵守物理和电量平衡

铅酸蓄电池
(1860年--)

放电
(对外做功)



可逆电动势

Reversible Electromotive Force (emf)

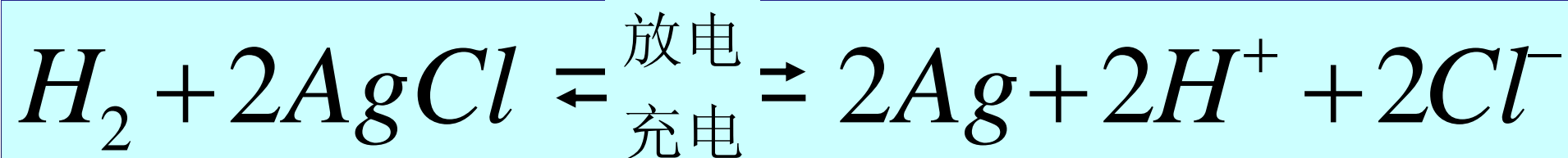
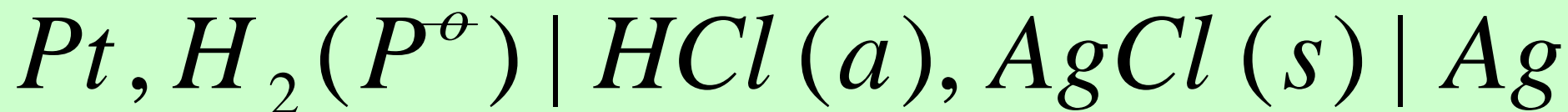
可逆电动势必须满足的两个条件

1. 电池中的化学反应可向正反两方向进行
2. 电池在十分接近平衡状态下工作

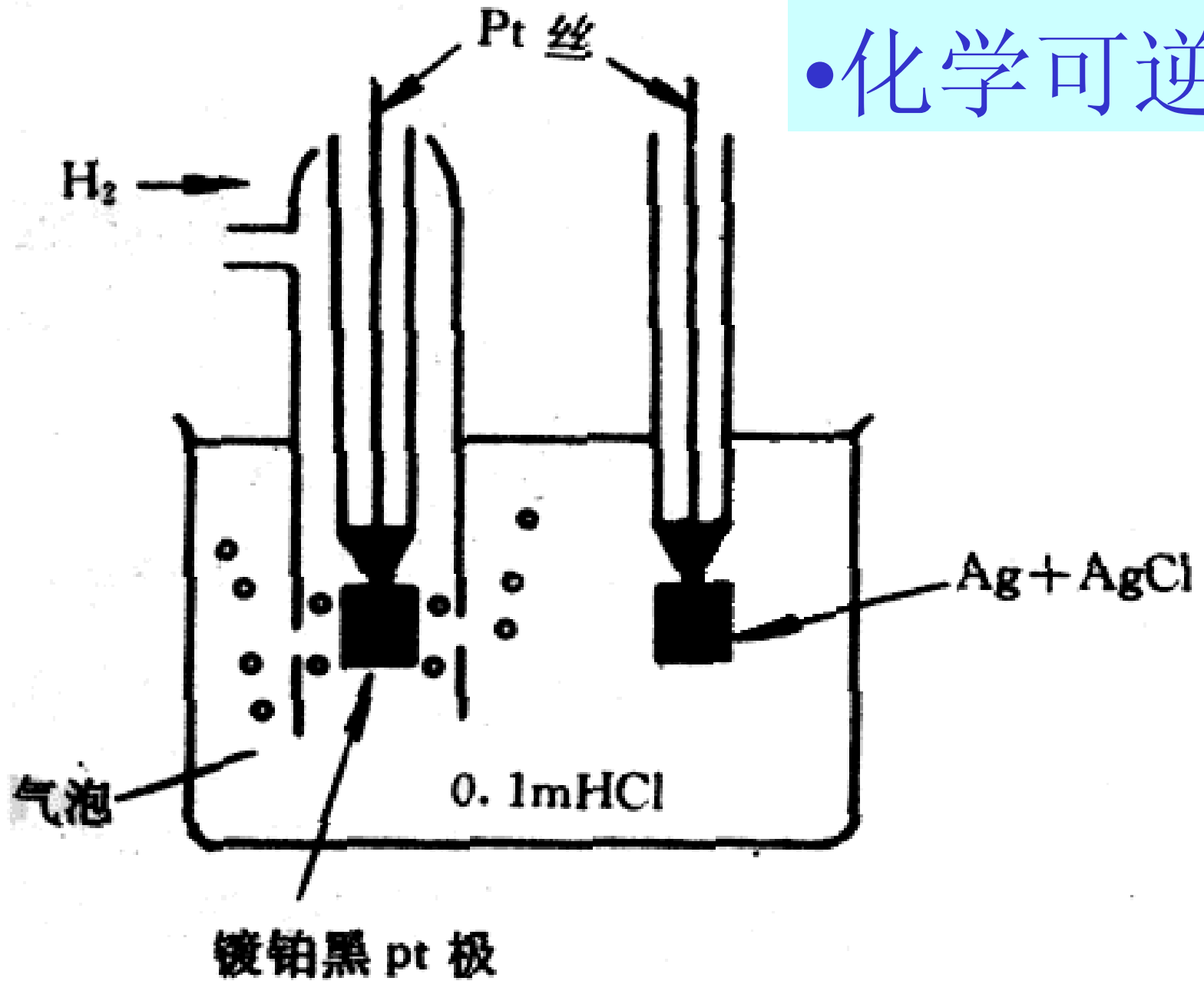
1. 电池中的化学反应可向正反两方向进行

(化学可逆)

“可逆(平衡)电动势



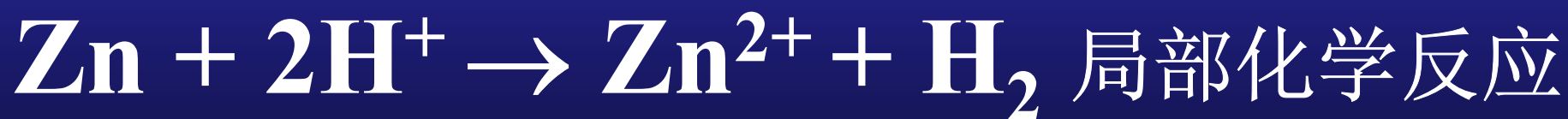
• 化学可逆

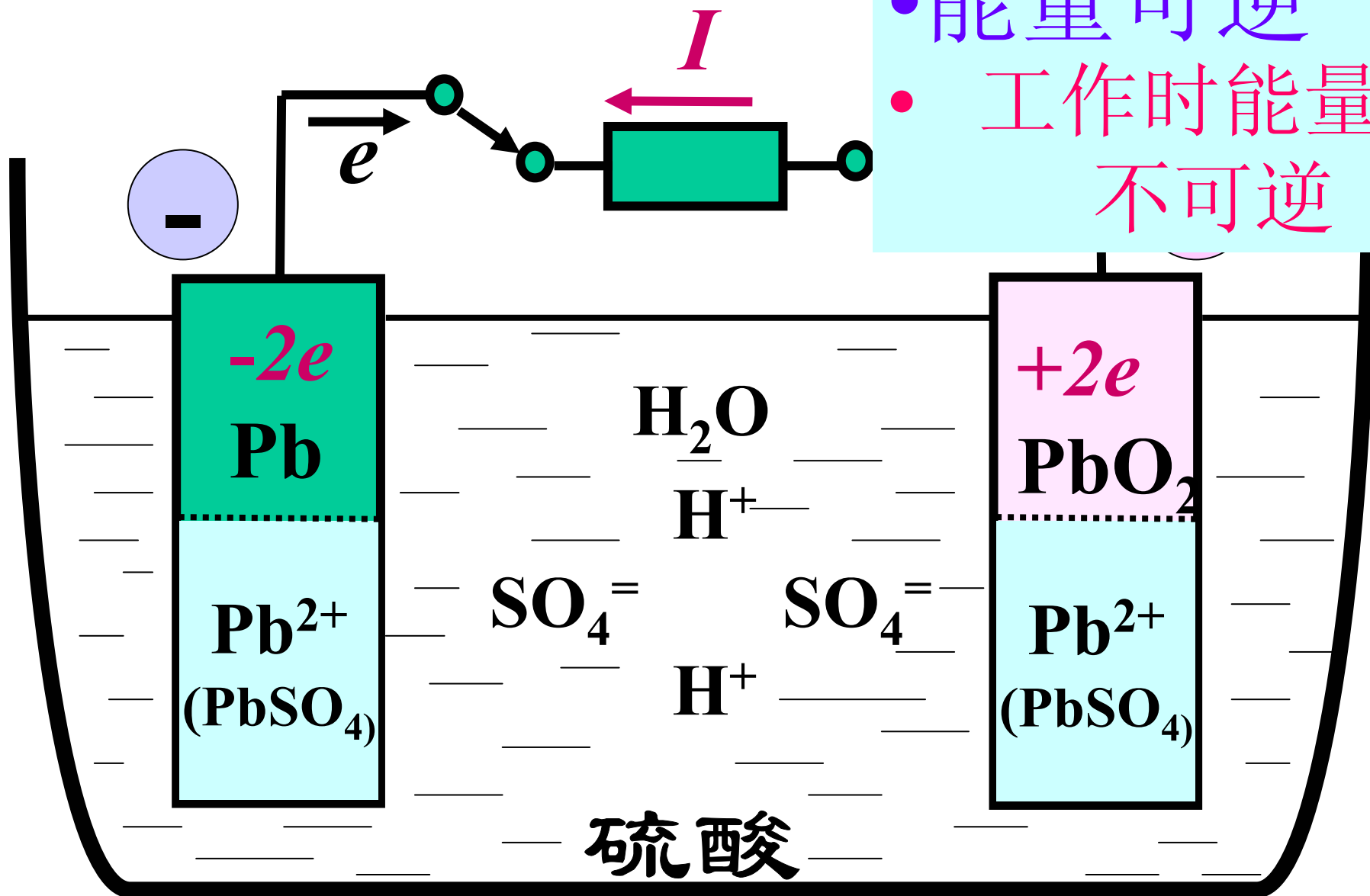


(a) 氢~氯化银电池



化学不可逆





- 化学可逆
- 能量可逆
- 工作时能量不可逆

(能量可逆为理想状态)


电池在十分接近平衡状态下工作

$$I \rightarrow 0, \quad dE \rightarrow 0$$

热力学可逆 \neq 电化学可逆

三、可逆电池的电动势测定

电动势 E 开路电压 V 工作电压 V_i



端电压

热力学 $\xleftrightarrow{\text{桥}}$ 电化学

$$\Delta_r G = -|z|FE \leq 0 \quad \begin{array}{l} \text{(自发)} \\ \text{(平衡)} \end{array}$$
$$> 0 \quad \text{(非自发)}$$

$$\mu_i = \left(\frac{dG}{dn_i} \right)_{T, p, n_A}$$

恒温恒压下荷电粒子*i*从α相转移到β相

$$\Delta G_i^{\alpha \rightarrow \beta} = \mu_i^\beta - \mu_i^\alpha + z_i e_0 (\phi^\beta - \phi^\alpha)$$

平衡时: $\mu_i^\beta + z_i e_0 \phi^\beta = \mu_i^\alpha + z_i e_0 \phi^\alpha$

$$\begin{array}{ccc} \text{---} & \beta & \text{---} \\ & & \alpha \\ \mu_i & = & \mu_i \end{array}$$

i 粒子在两相间的电势相等

习题

物理化学思考题 第七章 63

第八章 1, 46, 47

南大《物理化学》第八章

复习题 5

teach.xmu.edu.cn

田中群, 课件, jg2101