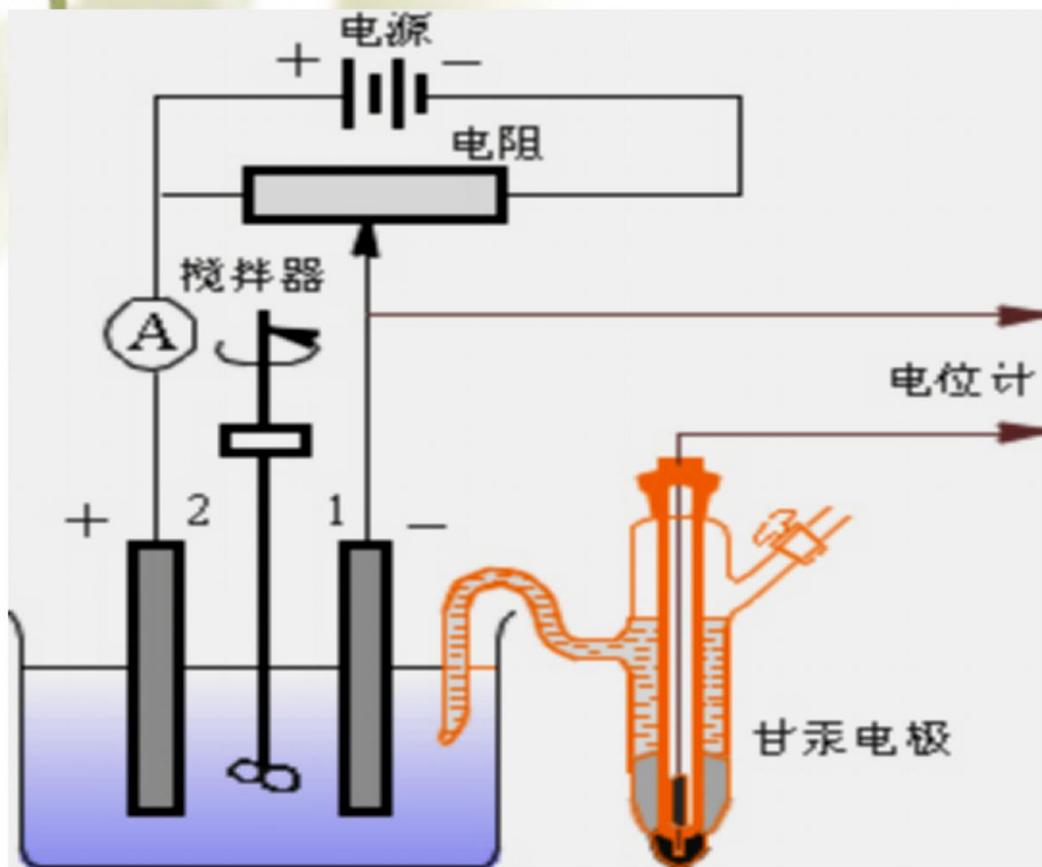


2. 测定极化的方法



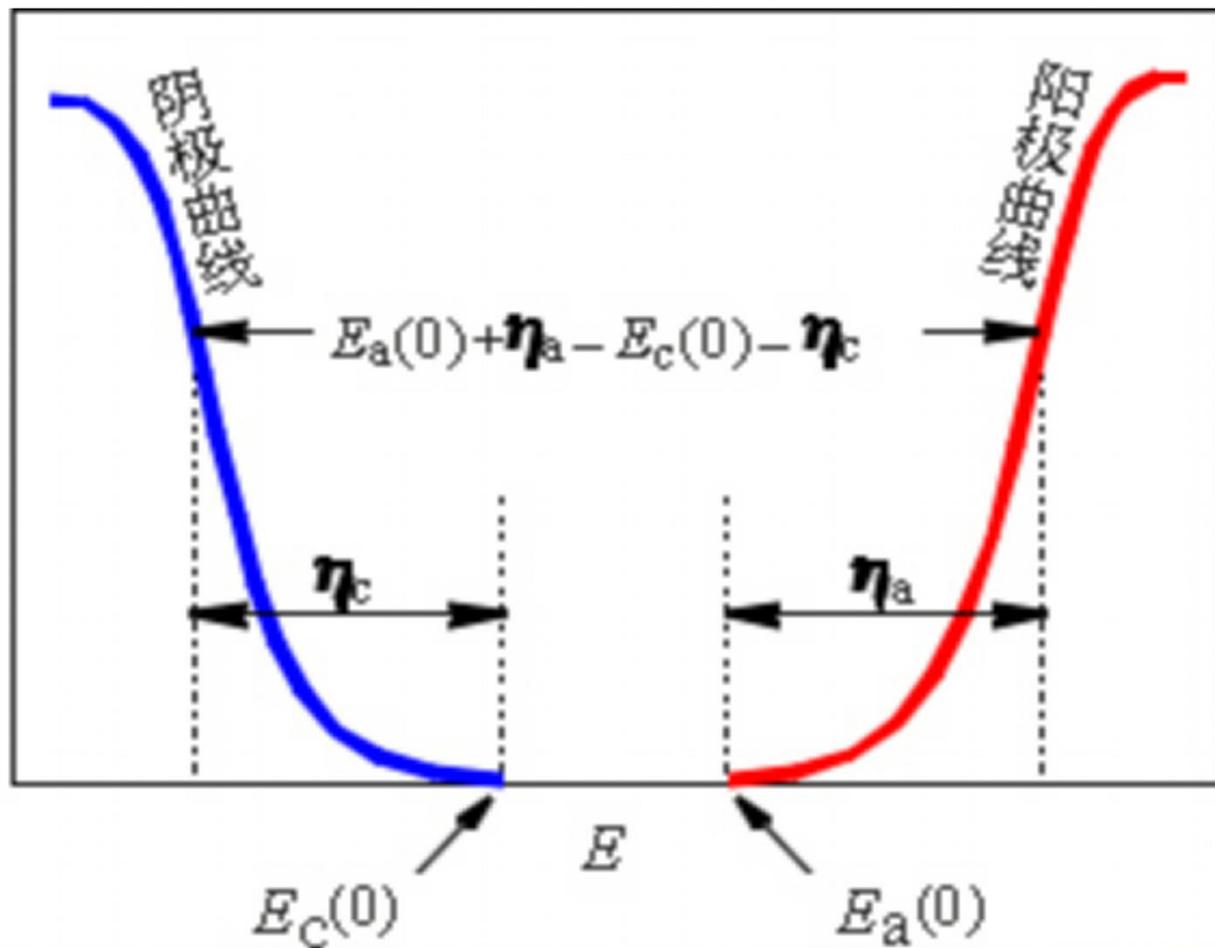
影响 η 的因素:

- 电极材料及表面处理状态
- J
- T
- 电解质种类、浓度
- 溶液中的其他物质

塔费尔经验式: 氢的超电势 $\eta = a + b \lg(J/[J])$

3 电解池与原电池极化的差别

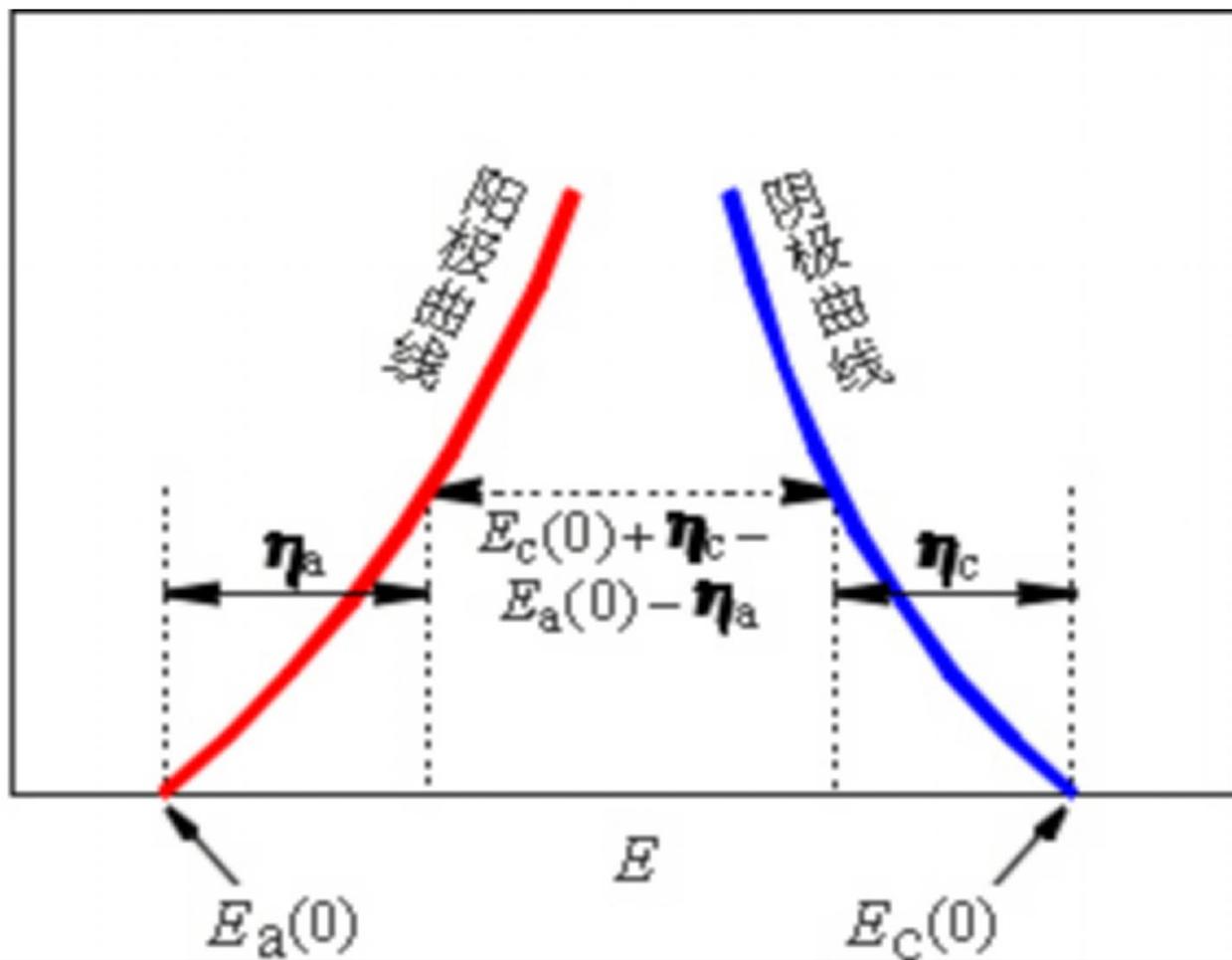
电解池



$$V_{\text{电解池}} = E_{\text{阳}} - E_{\text{阴}} + IR$$

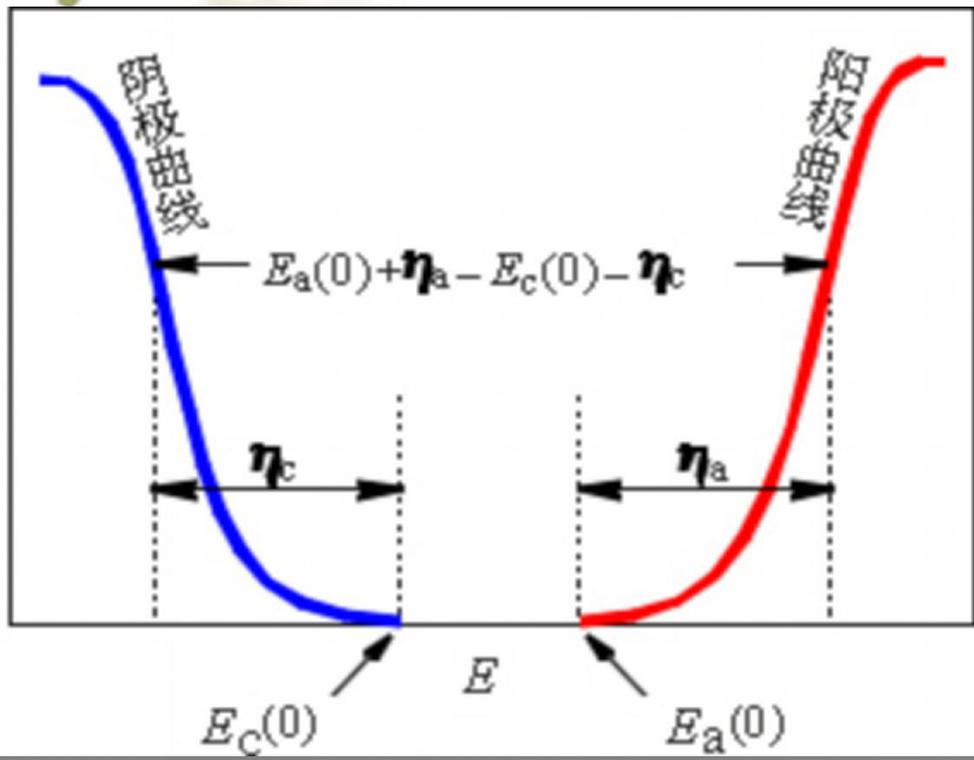
$$= (E_{\text{阳,平}} + \eta_{\text{阳}}) - (E_{\text{阴,平}} - \eta_{\text{阴}}) + IR$$

原电池

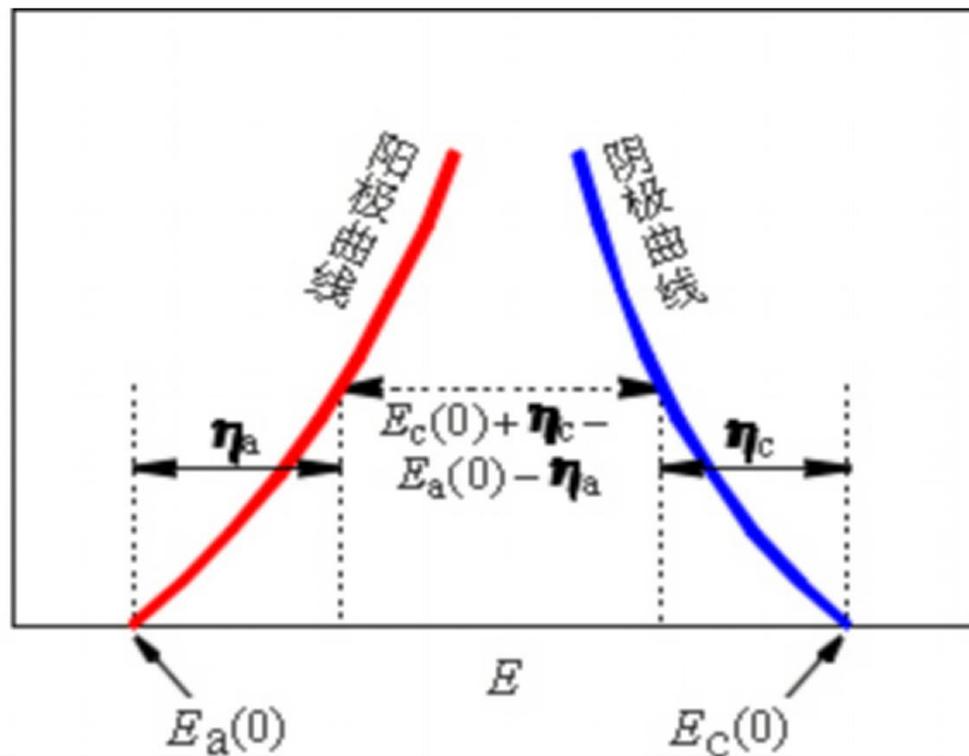


$$E_{\text{原电池}} = E_{\text{阴}} - E_{\text{阳}} - IR$$

$$= (E_{\text{阴,平}} - \eta_{\text{阴}}) - (E_{\text{阳,平}} + \eta_{\text{阳}}) - IR$$



电解池



原电池

$$E_{\text{原电池}} = (E_{\text{阴,平}} - E_{\text{阳,平}}) - (\eta_{\text{阴}} + \eta_{\text{阳}}) - IR$$

$$V_{\text{电解池}} = (E_{\text{阳,平}} - E_{\text{阴,平}}) + (\eta_{\text{阴}} + \eta_{\text{阳}}) + IR$$

§ 7.12 电解时的电极反应

The Electrodes Reactions in Electorsis

电解时：阳极上优先发生极化电极电势最低的电极反应；

阴极上优先发生极化电极电势最高的电极反应

例：25°C时以 Zn 为阴极电解 $a_{\pm} = 0.1$

的 ZnSO_4 中性水溶液，电流密度为 10mAcm^{-2} ，问此时是析出 Zn 还是析出 H_2 。何种条件下可析出第二种物质。

解：在阴极可能发生的反应为





$$\begin{aligned} E &= E^\circ \{ \text{Zn}^{2+} | \text{Zn} \} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{a_{\text{Zn}^{2+}}} \\ &= \left(-0.762 + \frac{0.05916}{2} \lg 0.1 \right) \text{V} = -0.792 \text{V} \end{aligned}$$



$$\begin{aligned} E &= E^\circ \{ \text{H}^+ | \text{H}_2 \} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{a_{\text{H}^+}^2} \\ &= (-0.05916 \lg 10^7) \text{V} = -0.414 \text{V} \end{aligned}$$

氢在锌电极上的超电势

$$\eta(\text{H}_2, \text{Zn}) = 0.746 \text{ V}$$

$$\begin{aligned} E(\text{H}^+ (a_{\text{H}^+} = 10^{-7}) | \text{H}_2, \text{Zn}) &= -0.414 \text{ V} - 0.746 \text{ V} \\ &= -1.160 \text{ V} \end{aligned}$$

阳极： 电势低者先析出 （氧化反应）

阴极： 电势高者先析出 （还原反应）

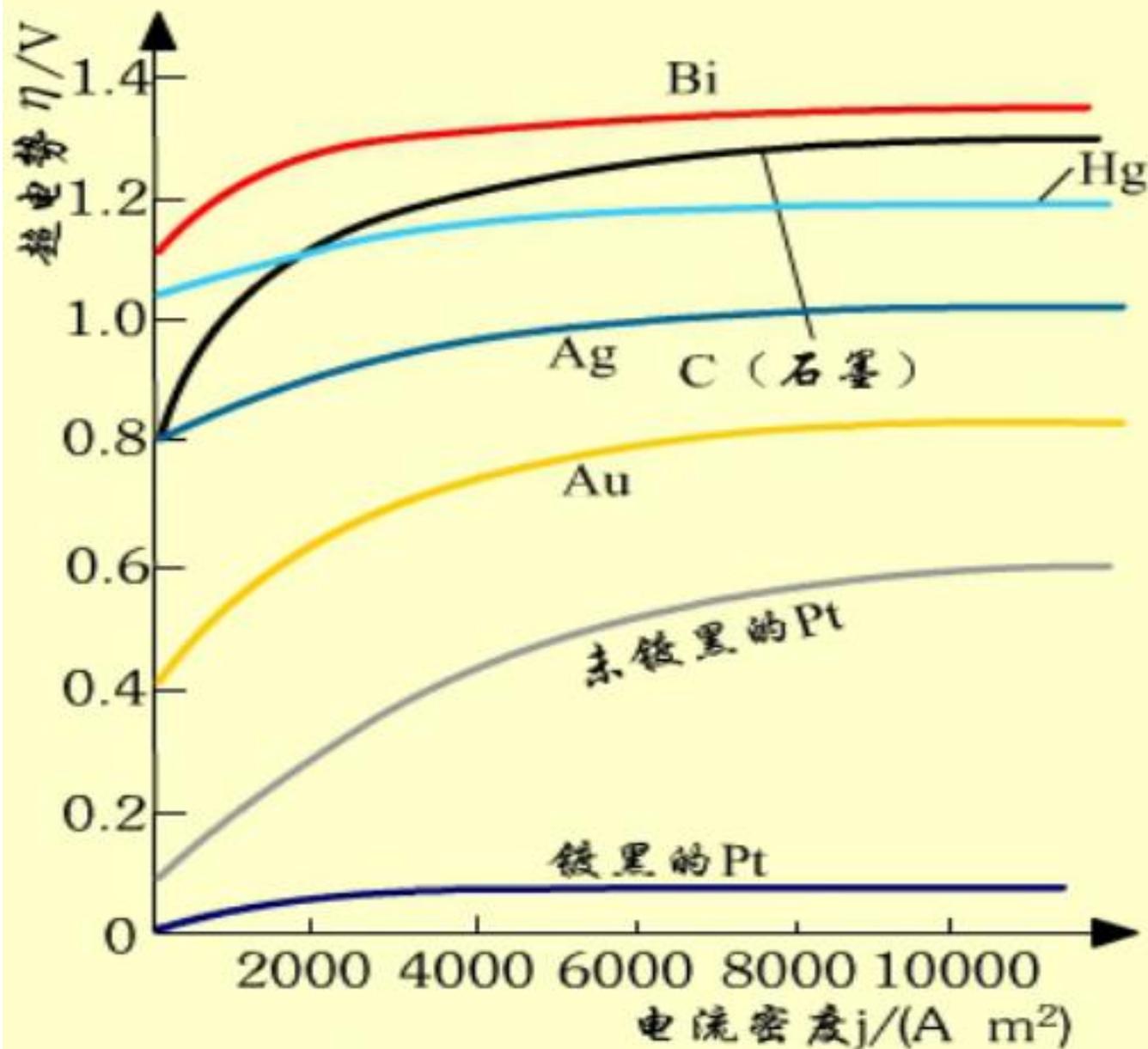
★如果要使 H_2 析出，则 $\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}$ 的电极电势必须降低至 -1.160V 以下，这时 ZnSO_4 溶液的活度必须降低

$$E = E^\ominus \{ \text{Zn}^{2+} | \text{Zn} \} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{a_{\text{Zn}^{2+}}}$$

$$-1.160 \text{ V} = \left(-0.762 + \frac{0.05916}{2} \lg a_{\text{Zn}^{2+}} \right) \text{ V}$$

$$a_{\text{Zn}^{2+}} = 3.8 \times 10^{-14}$$

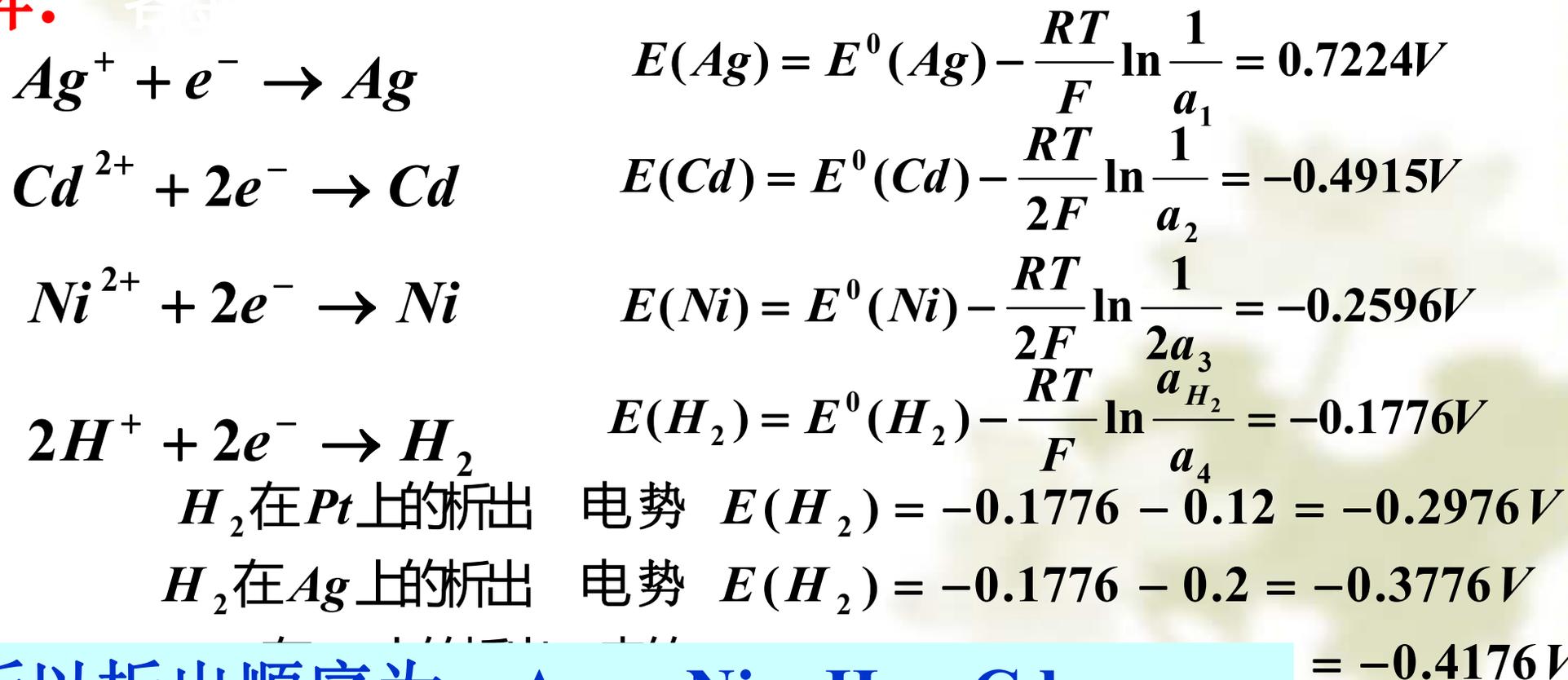
金属在电极上析出时超电势很小，通常可忽略不计。而气体，特别是氢气和氧气，超电势值较大。



氢在几种电极上的超电势

例： 25°C时，某溶液中含有 $\text{Ag}^+(a_1=0.05)$ 、 $\text{Cd}^{2+}(a_2=0.01)$ 、 $\text{Ni}^{2+}(a_3=0.1)$ 和 $\text{H}^+(a_4=0.001)$ ，已知 $\text{H}_2(\text{g})$ 在 Pt、Ag、Cd 及 Ni 上的 η 分别为 0.12、0.2、0.3、及 0.24V。用 Pt 电极电解上述溶液，当外加电压从 0 开始逐渐增加时，在阴极上依次发生什么反应？（在 Pt 等金属上析出上述各金属之 η 可忽略）

解：



所以析出顺序为：Ag、Ni、 H_2 、Cd

例：已知25°C时，AgBr在纯水中的溶度积 $K_{sp}=4.86 \times 10^{-13}$ 。Ag电极的标准电极电势 $E^\theta(\text{Ag}^+ | \text{Ag})=0.7994\text{V}$ ，Br(l)电极标准电极电势 $E^\theta(\text{Br}^- | \text{Br}_2)=1.065\text{V}$ 。试求25°C时：

(1) Ag-AgBr电极的标准电极电势 $E^\theta(\text{Br}^- | \text{AgBr(s)} | \text{Ag})$

(2) AgBr(s) 的标准生成摩尔吉布斯函数 $\Delta_f G_m^\theta$ 。

解： (1) $\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag(s)} \quad \Delta G_m^\theta(1) = -FE^\theta(\text{Ag}^+ | \text{Ag})$

$\text{AgBr(s)} \rightarrow \text{Ag}^+ + \text{Br}^- \quad \Delta G_m^\theta(2) = -RT \ln K_{sp}$

$\text{AgBr(s)} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag(s)} + \text{Br}^- \quad \Delta G_m^\theta(3) = -FE^\theta(\text{Br}^- | \text{AgBr(s)} | \text{Ag})$

$$\Delta G_m^\theta(3) = \Delta G_m^\theta(1) + \Delta G_m^\theta(2)$$

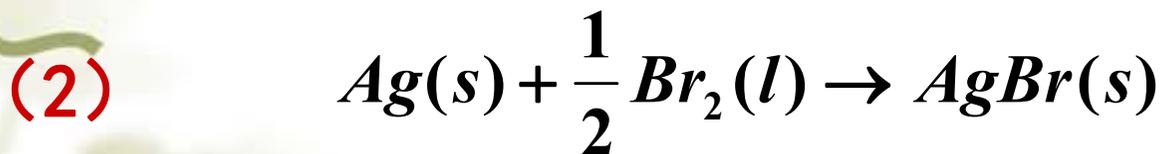
$$E^\theta(\text{Br}^- | \text{AgCl, Ag}) = E^\theta(\text{Ag}^+ | \text{Ag}) + \left(\frac{RT}{F} \right) \ln K_{sp} = 0.7994\text{V} + \left(\frac{8.314 \times 298.15}{96500} \right) \ln(4.86 \times 10^{-13})\text{V} = 0.0711\text{V}$$

方法二：

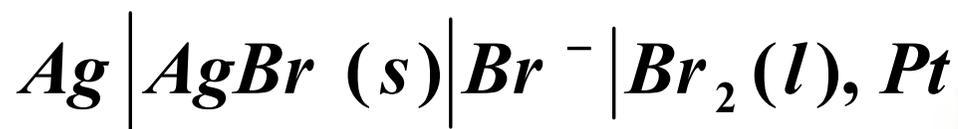
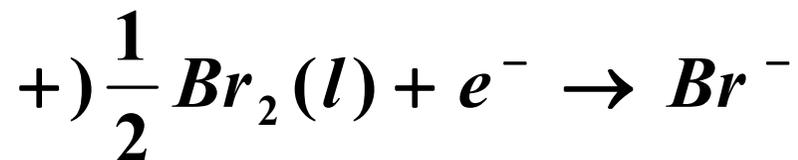
将反应设计成电池：



$$E^\circ \{ \text{Br}^- \mid \text{AgBr} \mid \text{Ag} \} - E^\circ \{ \text{Ag}^+ \mid \text{Ag} \} = \left(\frac{RT}{F} \right) \ln K_{\text{sp}}$$



设计为电池: $-) Ag(s) + Br^- \rightarrow AgBr(s) + e^-$



$$\begin{aligned} \Delta_f G_m^\theta &= -zFE^\theta \\ &= -F \{ E^\theta (Br^- | Br_2 | Pt) - E^\theta (Br^- | AgBr | Ag) \} \\ &= -96500 \times (1.065 - 0.0711) J \cdot mol^{-1} \\ &= -95.91 kJ \cdot mol^{-1} \end{aligned}$$

电化学内容小结

一、电解质溶液

1. 电池正负、阴阳极的规定：

2. 法拉第定律 $Q = z\xi F$

3. 电导率和摩尔电导率

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

$$\kappa = G \cdot \frac{l}{A_s} = \frac{1}{R} \cdot K_{cell}$$

$$\Lambda_m = \frac{\kappa}{c}$$

4. 电解质离子的平均活度和平均活度系数

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

$$a_{\pm} = \left(b_{\pm} / b^{\ominus} \right) \gamma_{\pm}$$

5. 德拜-许克尔公式

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

二、原电池

1.原电池热力学

$$\Delta_r G_m = -zFE_r$$

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

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

$$E^\ominus = \frac{RT}{zF} \ln K^\ominus$$

2.能斯特方程

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

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_R^{\nu_R}}{a_O^{|\nu_O|}}$$

三、电极过程

1. 电极的极化

阳极电势变得更正； 阴极电势变得更负。

2. 电解时的电极反应

阳极上优先发生极化电极电势最低的电极反应；
阴极上优先发生极化电极电势最高的电极反应

第九章 统计热力学 初步

Chapter 9 Statistical Thermodynamics

引言

经典热力学:以大量分子的集合体作为研究对象,以实验归纳出来的三大定律为基础,讨论宏观平衡体系的宏观性质,并利用状态函数 S 、 A 、 G 来预测变化的方向与限度。

如何由粒子的微观性质,如(分子量、原子量、分子形状)推测大量粒子构成的宏观系统的热力学性质,即是**统计热力学**研究的内容。

统计热力学:以大量分子的集合体作为研究对象,在统计的基础,运用力学规律对分子的微观量求统计平均值,从而得到宏观性质。

个别粒子运动速率的大小和方向是任意的、偶然的、无规则的,而大量粒子集合体的速率大小和方向则有稳定的分布规律。

利用统计热力学的方法，不需要进行低温下的量热实验，就能求得熵函数，其结果甚至比热力学第三定律所求得的熵值更为准确。

对简单分子使用统计热力学的方法进行运算，其结果常是令人满意的。对复杂分子的计算存在很大的近似性。

从历史的发展看，最早所用的是经典统计方法，1868年最早的统计方法出现，被后人称为**麦克斯韦—玻尔兹曼统计**。

1900年普朗克提出量子论，发展成为初期的量子统计

1924年以后开始有了量子力学，产生了**玻色—爱因斯坦统计**和**费米—狄拉克统计**