

第七章 电化学

Chapter 7 *Electrochemistry*

前言

Introduction

电化学是研究电能和化学能相互转化规律的科学

化学能 $\longleftrightarrow$ 电能
(*Chemical Energy*) (*Electrical Energy*)

电化学应用领域

化学电源——各种电池

电解工业——贵金属的冶炼与回收(铝、镁、钾、钠、锆、钎等);
化工产品(NaOH 、 Cl_2 、 H_2O_2)

金属腐蚀与防护

电化合成

电化学分析

研究内容

- 电解质溶液: (§ 7.1 -- § 7.4)
- 原电池: (§ 7.5 -- § 7.9)
- 电解和极化: (§ 7.10-- § 7.12)

§ 7-1 电解质溶液的导电机理

The Conducting Mechanism of Electrolytes

1. 电解质溶液的导电机理

(1) 导体(*Conductor*)

电子导体 (**第一类导体**) 依靠自由电子的运动而导电。
例如金属、石墨等。
温度升高, 导电能力下降。

离子导体 (**第二类导体**) 依靠离子定向运动和电极反应而导电。
例如电解质溶液和熔融电解质。
温度升高, 电解质溶液的导电能力增大

(2) 电解池和原电池

(*Electrolytic Cell and Primary Cell*)

电解池

电能转换为化学能的装置

例：电解HCl水溶液

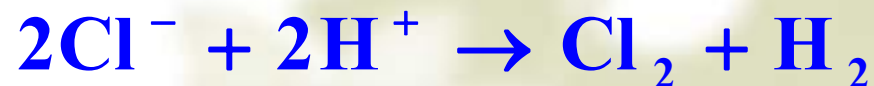
负极(发生还原反应—**阴极**)



正极(发生氧化反应—**阳极**)



电池反应



$\text{Cl}^- \rightarrow$ 正极

$\text{H}^+ \rightarrow$ 负极

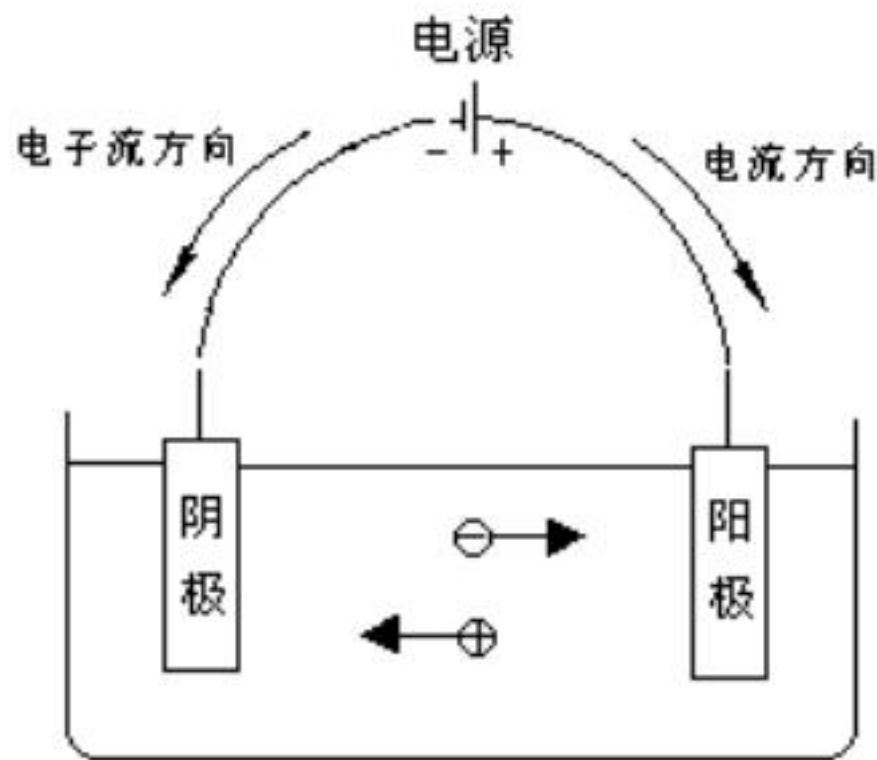
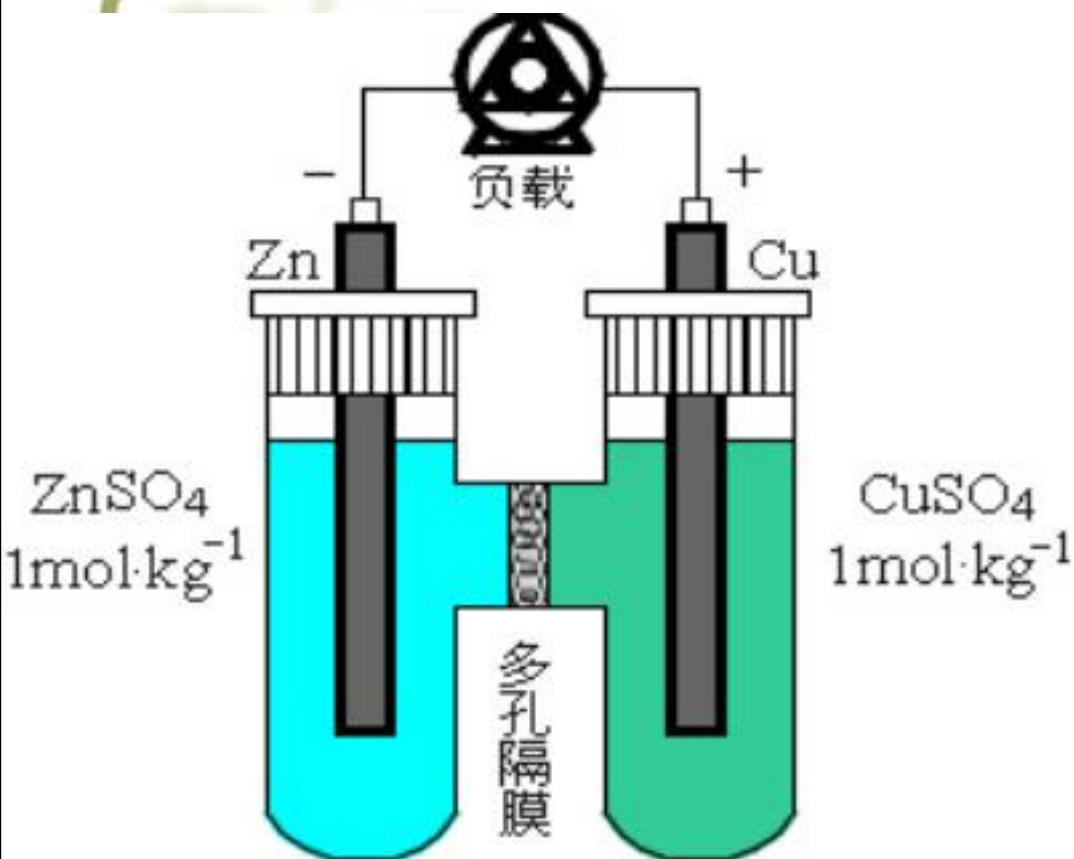


图 7.1.1 电解池导电原理示意图

离子的定向迁移

原电池

化学能转换为电能的装置



阳极(负极)



阴极(正极)



电池反应



导电机理:

电极上得失电子的反应

溶液中离子的定向迁移

关于正负、阴阳极的规定：

电势高的电极是**正极**，电势低的电极是**负极**；
发生氧化反应的是**阳极**，发生还原反应的是**阴极**。

电解池	{	阳极	↔	正极
		阴极	↔	负极

原电池	{	阳极	↔	负极
		阴极	↔	正极

2. 法拉第定律 *Faraday's Law*

(1) 内容

1833年，英国科学家法拉第在归纳总结了大量电解作用的实验结果之后，提出了如下的基本规律：

通电子电解质溶液之后，在电极上发生化学反应的物质的量与通过溶液的电量成正比

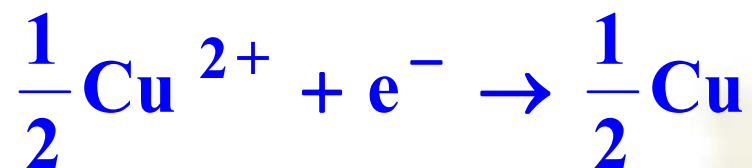
当以相同的电量分别通过含有不同电解质溶液的电解池时，各电极上发生化学变化的物质的得失电子数是相同的

例如: $\text{Ag}^+ + e^- \rightarrow \text{Ag}(s)$

析出1molAg $\longrightarrow$ 1mol 电子由外电路流入阴极



析出1molCu $\longrightarrow$ 2mol 电子由外电路流入阴极



析出1mol $\frac{1}{2}\text{Cu}$ $\longrightarrow$ 1mol 电子由外电路流入阴极

2) 数学表达式 (*The Equation of Faraday's Law*)

$$Q = z\xi Le = zF\xi \quad (7.1.1)$$

z —电极反应的电荷数

ξ —反应进度

$z\xi$ —通过电极的元电荷的物质的量

$$F = eL = 96485\text{C}\cdot\text{mol}^{-1} \approx 96500\text{C}\cdot\text{mol}^{-1} \quad (\text{法拉第常数})$$

通过电极的电量正比于电极反应的反应进度与电极反应电荷数的乘积，比例系数为法拉第常数。

(3) 对法拉第定律的讨论

- * 法拉第定律是自然科学中最准确的定律之一，不受溶液浓度、电极材料、溶剂性质等因素的影响。
- * 根据法拉第定律，只要称量出电解过程中电极析出的物质的量，就可以准确地计算出电路中通过的电量。
- * 据此原理制成的装置称为电量计（铜电量计、银电量计、气体电量计）。

在实际电解时，电极常发生一些副反应，因此在实际生产中要得到一定量的产物，消耗的电量要比按照法拉第定律计算出的理论电量要多。

$$\text{电流效率 } \varepsilon = \frac{\text{按法拉第定律计算出的理论电量}}{\text{实际所消耗的电量}} \times 100\%$$

$$\text{电流效率 } \varepsilon = \frac{\text{电极上所得产物的实际质量}}{\text{按法拉第定律计算应获得该产物的质量}} \times 100\%$$

§ 7-2 离子的迁移数

Transference Number

1. 离子的迁移数的定义

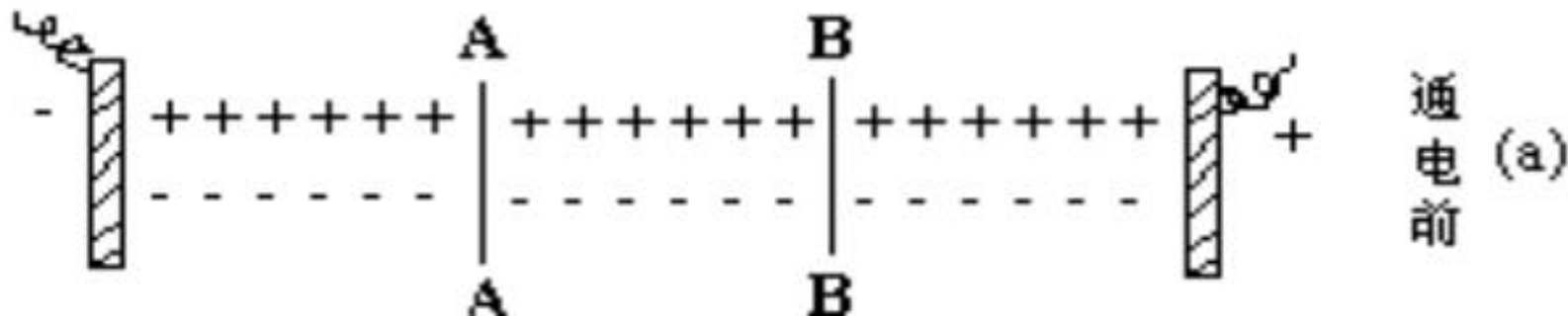
(1) 离子的电迁移现象

离子在电场作用下的定向运动称为电迁移

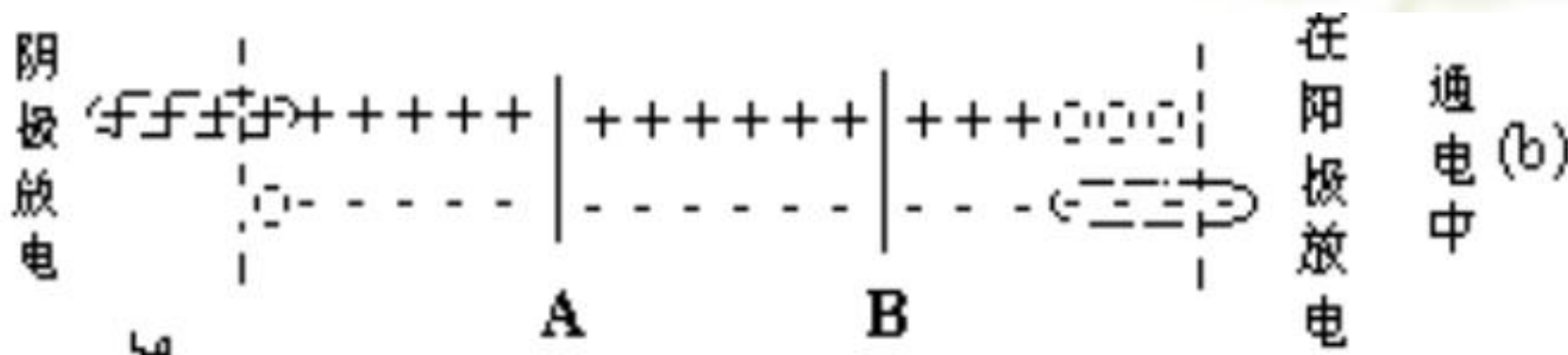
正负离子的迁移速率往往不同，输送的电量亦不同，根据法拉第定律，两电极上离子放电的电荷总数应相等并等于通过的电量，那么正负离子输送电量的差异是否会引起一个电极附近某种离子的积累呢？

例：

通电前 (a)：各区均含有 6 mol 阴离子(-) 和阳离子(+)



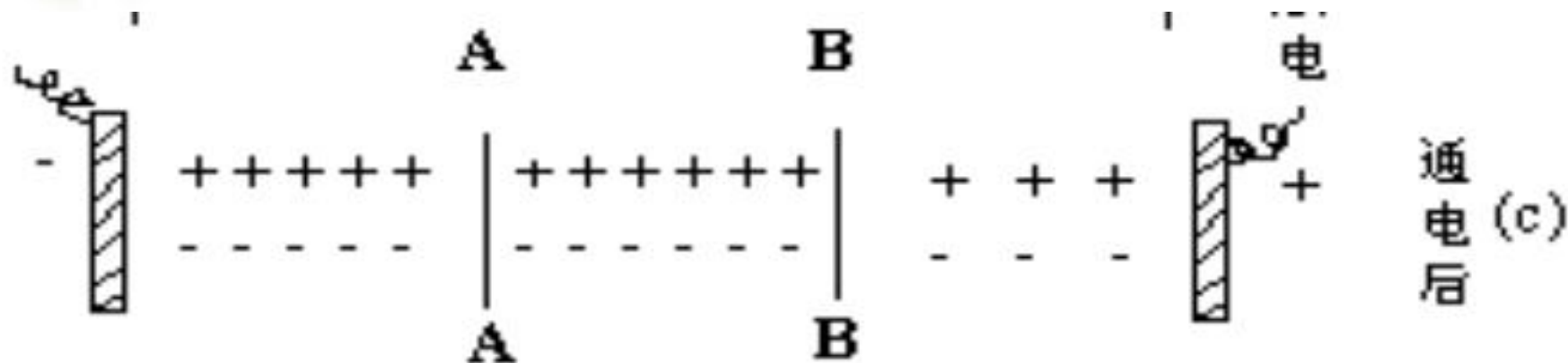
通电 $4 F$ ：电极反应 (b)：阴，阳极分别发生 4 mol 电子还原及氧化反应若 $v_+ = 3v_-$



溶液中 (c)：中间区电解质物质的量维持不变

阴极区电解质物质的量减少 1mol

阳极区电解质物质的量减少 3mol



在溶液任一截面上都有 3 mol 阳离子与 1 mol 阴离子相对通过, 所以任一截面上通过的电量都是 $4F$ 。

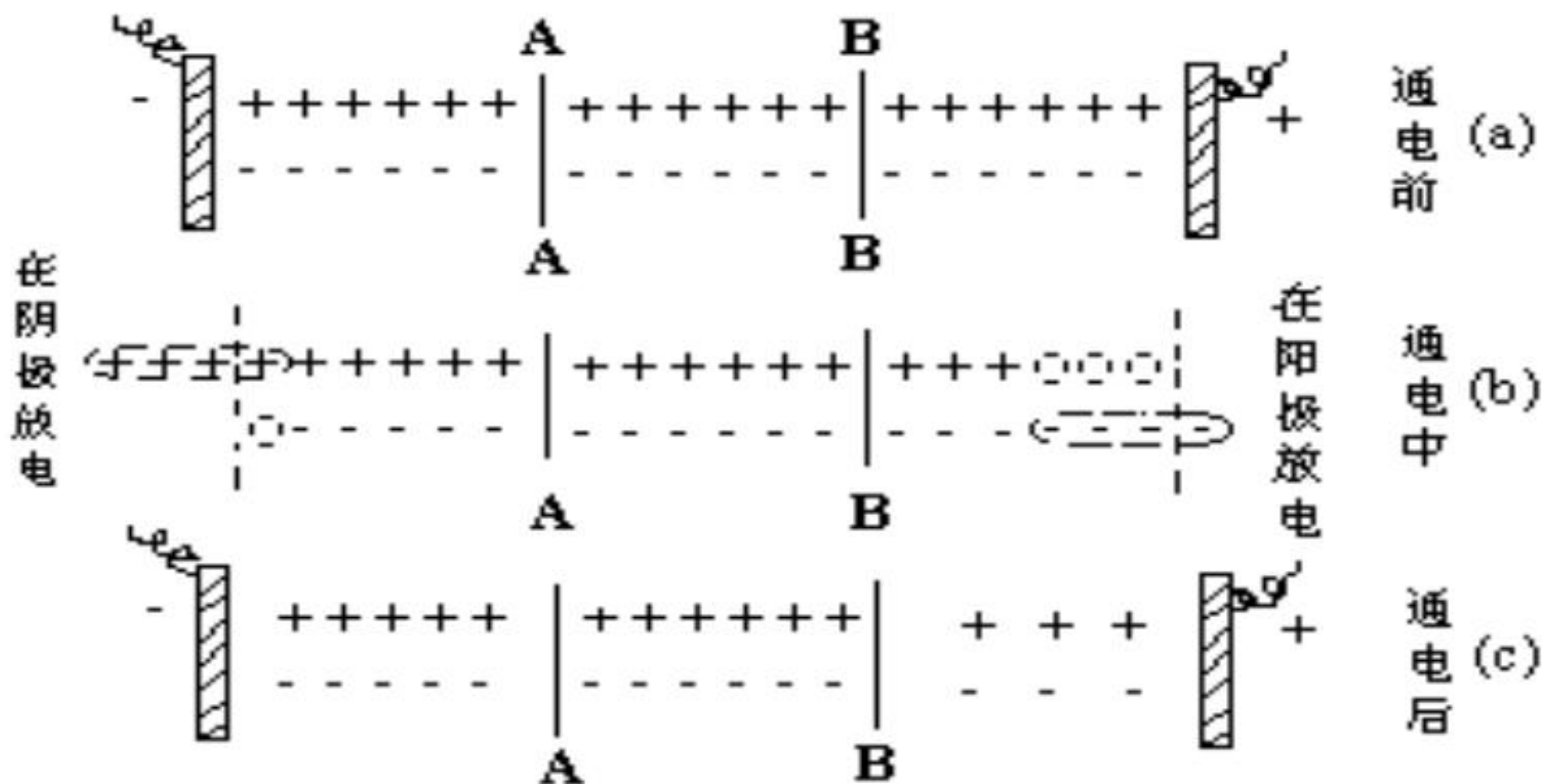


图 7.2.1 离子的电迁移现象

- 阴，阳离子运动速度的不同
- ➡ 阴，阳离子迁移的电量不同
- ➡ 离子迁出相应电极区质量的不同

$$\frac{\text{正离子迁移的电量 } Q_+}{\text{负离子迁移的电量 } Q_-} = \frac{\text{正离子运动速度 } v_+}{\text{负离子运动速度 } v_-}$$

$$= \frac{\text{正离子迁出阳极区的物质的量 } n_+}{\text{负离子迁出阴极区的物质的量 } n_-}$$

(2) 离子迁移数：

定义：某离子迁移的电量与通过溶液的总电量之比为该离子的**迁移数**

$$t_+ = \frac{Q_+}{Q_+ + Q_-} = \frac{I_+}{I_+ + I_-} = \frac{v_+}{v_+ + v_-} = \frac{n_+}{n}$$

$$t_- = \frac{Q_-}{Q_+ + Q_-} = \frac{I_-}{I_+ + I_-} = \frac{v_-}{v_+ + v_-} = \frac{n_-}{n}$$

(7.2.2)

$$t_+ + t_- = 1$$

讨论:

1) 影响因素

浓度、溶液温度、外加电压 (无影响)

2) 如果溶液中正、负离子不止一种, 则任一离子迁移数为:

$$t_i = \frac{Q_i}{Q_{\text{总}}} \quad \sum t_i = \sum t_+ + \sum t_- = 1$$

(3) 离子的电迁移率 (离子淌度)

离子电迁移率 u —— 离子在指定溶剂中电场强度为 $E=1\text{V/m}$ 时的运动速度

(7.2.2)

$$u_B \stackrel{\text{def}}{=} v_B / E$$

$\text{m}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ $\text{V} \cdot \text{m}^{-1}$

离子电迁移率与迁移数的关系

$$t_+ = \frac{u_+}{u_+ + u_-}$$

$$t_- = \frac{u_-}{u_+ + u_-}$$

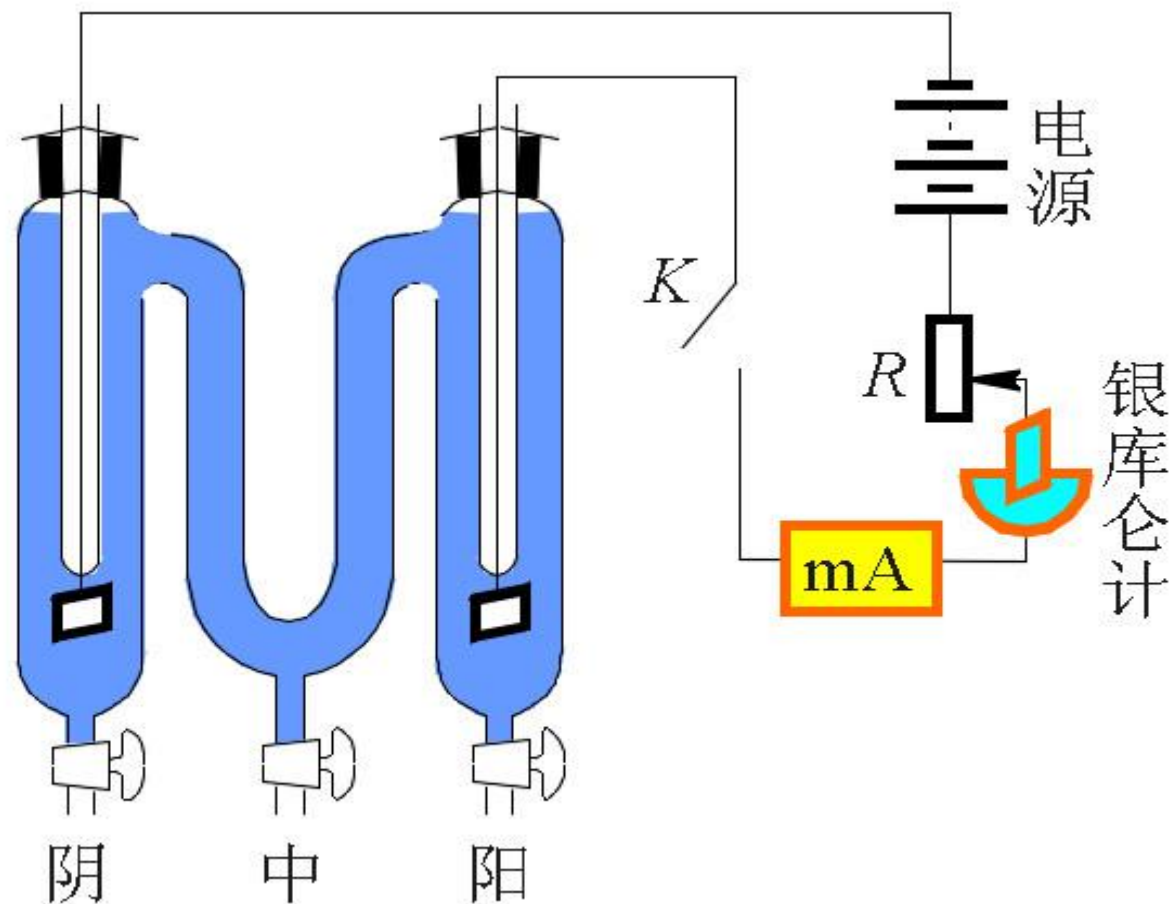
(7.2.3)

(4) 测定迁移数的方法

希托夫法(Hittorf method)

原理:

分别测定离子迁
出相应极区的物质的
量及发生电极反应的
物质的量



希托夫法实验装置图

希托夫法的测定原理和计算

由式 (7.2.1)及式(7.2.2)可得

$$\begin{aligned} t_+ &= \frac{\text{正离子迁出阳极区的物质的量 } n_+}{\text{通过电解池电荷的物质 的量 } n_e} \\ &= \frac{\text{正离子迁出阳极区的物 质的量 } n_+}{\text{电极反应的物质的量 } n} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} t_- &= \frac{\text{负离子迁出阴极区的物 质的量 } n_-}{\text{通过电解池电荷的物质 的量 } n_e} \\ &= \frac{\text{负离子迁出阴极区的物 质的量 } n_-}{\text{电极反应的物质的量 } n} \end{aligned}$$