

电化学部分 { 电解质溶液部分
原电池部分
电解与极化部分

动力学部分 { 动力学基础 (一)
动力学基础 (二)

表面物理化学部分

胶体系统与高分子溶液

第八章 电解质溶液

- § 1. 电化学的基本概念和法拉第定律
- § 2. 离子的电迁移和迁移数
- § 3. 电解质溶液的电导
- § 4. 电解质的平均活度和平均活度因子
- § 5. 强电解质溶液理论简介

1. 法拉第定律的灵活运用—数学表达式

电极上发生的反应可写为 $0 = \sum \nu_B B + z e^-$

$$\xi = \frac{\Delta n_B}{\nu_B} = \frac{\Delta n_e}{z}$$

$$Q = \Delta n_e F = \int I dt$$

$$Q = \xi \cdot z F$$

$$\Delta m_B = \nu_B M_B \cdot \frac{Q}{z F}$$

$$\xi_1 \cdot z_1 = \xi_2 \cdot z_2 = \dots$$

3. 电迁移率和迁移数—离子迁移数的定义

把离子B所运载的电流与总电流之比称为离子B的迁移数（transference number）用符号 t_B 表示。

其定义式为：
$$t_B \stackrel{\text{def}}{=} \frac{I_B}{I}$$

迁移数在数值上还可表示为：
$$t_+ = \frac{I_+}{I} = \frac{Q_+}{Q} = \frac{r_+}{r_+ + r_-} = \frac{U_+}{U_+ + U_-}$$

溶液中只有一种电解质，则： $t_+ + t_- = 1$

如果溶液中有多种电解质，共有 i 种离子，则：

$$\sum t_i = \sum t_+ + \sum t_- = 1$$

4. 离子迁移数的测定— Hittorf 法

计算公式： $t_B = n_B(\text{迁移}) / n_B(\text{电解})$

正离子总是从阳极区迁往阴极区。

$$\begin{aligned} n_{\text{迁移, 正离子}} &= n_{\text{电解前阳区电解质}} - n_{\text{电解后阳区电解质}} + n_{\text{电解反应}} \\ &= n_{\text{电解后阴区电解质}} - n_{\text{电解前阴区电解质}} + n_{\text{电解反应}} \end{aligned}$$

负离子总是从阴极区迁往阳极区。对不参与反应的离子，取消 $n_{\text{电解反应}}$ 一项即可，如负离子不参与反应，则

$$\begin{aligned} n_{\text{迁移, 负离子}} &= n_{\text{电解后阳区电解质}} - n_{\text{电解前阳区电解质}} \\ &= n_{\text{电解前阴区电解质}} - n_{\text{电解后阴区电解质}} \end{aligned}$$

5. 电导、电导率、摩尔电导率

电导 (electric conductance) G

电解质溶液的导电能力称为电导，是电阻的倒数。

电导率 (electrolytic conductivity) κ

将电解质溶液放置于单位面积电极，两平行电极间隔为单位距离的电导池中，所测量出的电导称为该电解质溶液的电导率。

摩尔电导率 (molar conductivity) Λ_m

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 Λ_m ，单位为 $\text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ 。 $\Lambda_m = \kappa V_m = \kappa / c$

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

6. 电解质的 Λ_m 与 c 的关系及电导测定的应用

随着浓度下降， Λ_m 升高，当浓度降至 $0.001\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 以下时， Λ_m 与浓度之间呈线性关系。符合Kohlrausch总结的经验式：

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

将直线外推至 $c \rightarrow 0$ ，得到无限稀释摩尔电导率 Λ_m^∞ 。

弱电解质的 Λ_m^∞ 不能用外推法得到。可由离子独立移动定律得到。

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

电导测定的应用

计算弱电解质的解离度和解离常数

测定难溶盐的溶解度

电导滴定

$$K_c = \frac{c\alpha^2}{1-\alpha}, \quad \alpha = \frac{\Lambda_m}{\Lambda_m^\infty}$$
$$c = \frac{\kappa(\text{溶液}) - \kappa(\text{H}_2\text{O})}{\Lambda_m^\infty(\text{难溶盐})}$$

7. 电解质的平均活度和平均活度因子

定义： 离子平均活度 (mean activity of ions)

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

离子平均活度系数 (mean activity coefficient 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)

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

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

7. 电解质的平均活度和平均活度因子

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

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

$$a_{\text{B}} = \left[\gamma_{\pm} (\nu_{+}^{\nu_{+}} \nu_{-}^{\nu_{-}})^{1/\nu} \frac{m_{\text{B}}}{m^{\ominus}} \right]^{\nu}$$

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

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

第九章 可逆电池的电动势及其应用

本章内容

§ 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

§ 9.5 电动势产生的机理

§ 9.6 电极电势和电池的电动势

§ 9.7 电动势测定的应用

1.组成可逆电池的必要条件

电池反应与电解池反应若是互为可逆的反应，称为电池反应可逆。是可逆电池的必要条件之一。

可逆电池的另一个必要条件是能量交换可逆。这要求电池在放电和充电时电流强度要无限小，使得电池在放电时放出的能量和充电时充入的能量相等。

$$\left\{ \begin{array}{l} (\Delta_r G)_{T,P,R} = W_{f,\max} = -\Delta n_e FE \\ (\Delta_r G_m)_{T,P,R} = -\frac{\Delta n_e FE}{\xi} = -zFE \end{array} \right.$$

2.组成可逆电池的可逆电极的类型

(1)第一类电极

金属与其阳离子组成的电极

氢电极

氧电极

卤素电极

汞齐电极

(2)第二类电极

金属-难溶盐及其阴离子组成的电极

金属-氧化物电极

(3)第三类电极

氧化-还原电极

3.可逆电池的热力学

电池反应的Nernst方程

$$E = E^{\$} - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b} = E^{\$} - \frac{RT}{zF} \ln \prod_B a_B^{\nu_B}$$

$$\Delta_r G_m^{\$} = -zE^{\$} F = -RT \ln K^{\$}$$

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

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

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

4. 电极电势计算式

电极的Nernst方程

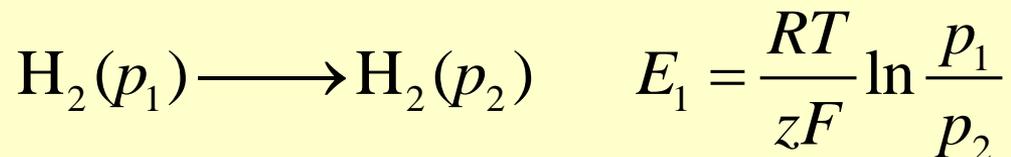


$$E_{(\text{Ox}|\text{Red})} = E^{\$}_{(\text{Ox}|\text{Red})} - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{(\text{Red})}}{a_{(\text{Ox})}}$$

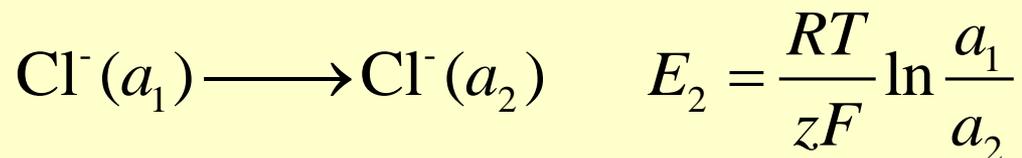
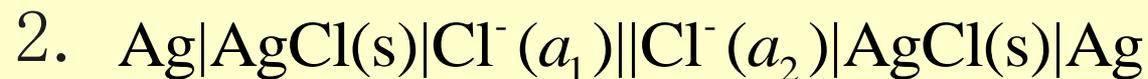
$$E_{(\text{Ox}|\text{Red})} = E^{\$}_{(\text{Ox}|\text{Red})} - \frac{RT}{zF} \ln \prod_{\text{B}} a_{\text{B}}^{v_{\text{B}}}$$

5. 浓差电池

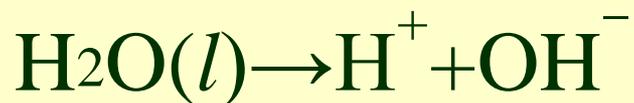
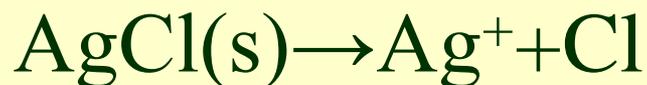
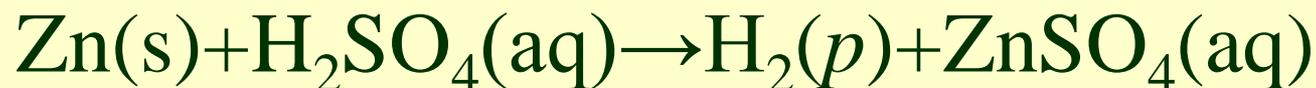
A. 电极浓差电池



B. 电解质浓差电池



6.从化学反应设计电池(1)



7.电动势测定的应用

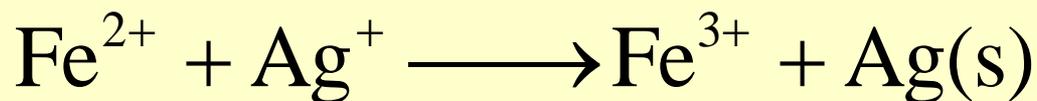
- 一. 求热力学函数的变化值
- 二. 判断氧化还原的方向
- 三. 求离子迁移数
- 四. 测平均活度系数 γ_{\pm}
- 五. 求平衡常数
- 六. 测溶液的pH

7.2 判断氧化还原的方向

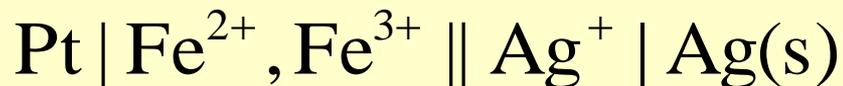
应用：(2) 判断氧化还原的方向

已知： $E^{\$}_{(\text{Ag}^+|\text{Ag})} = 0.799 \text{ V}$ $E^{\$}_{(\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}^{2+})} = 0.771 \text{ V}$

试判断下述反应向哪方进行？



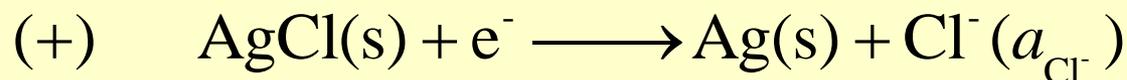
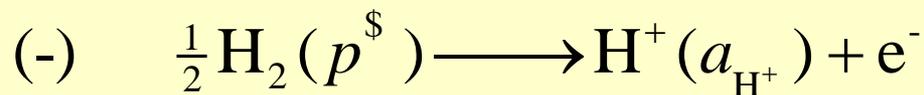
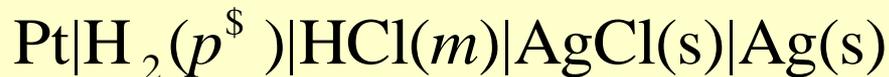
排成电池：设活度均为1



$$E = E^{\$} = 0.799\text{V} - 0.771\text{V} > 0 \quad \text{正向进行。}$$

7.4 测离子平均活度系数 γ_{\pm}

应用：(4) 测离子平均活度系数 γ_{\pm}



$$E = E_{(\text{Cl}^-|\text{AgCl},\text{Ag})}^{\$} - E_{(\text{H}^+|\text{H}_2)}^{\$} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} a_{\text{Cl}^-}$$

$$= E_{(\text{Cl}^-|\text{AgCl},\text{Ag})}^{\$} - \frac{RT}{F} \ln \gamma_{\pm}^2 \left(\frac{m}{m^{\$}} \right)^2$$

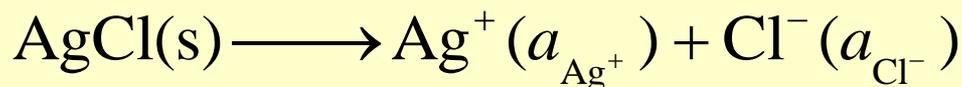
$E^{\$}$ 和 m 已知，测定 E ，可求出 γ_{\pm}

7.5 求 $K_{\text{ap}}^{\$}$, $K_{\text{w}}^{\$}$, $K^{\$}$

应用：(6) 求 $K_{\text{ap}}^{\$}$, $K_{\text{w}}^{\$}$, $K_{\text{不稳定}}^{\$}$...

A. 求 $\text{AgCl}(s)$ 的 $K_{\text{ap}}^{\$}$

设计电池，使电池反应为



$$E^{\$} = E_{(\text{Cl}^- | \text{AgCl} | \text{Ag})}^{\$} - E_{(\text{Ag}^+ | \text{Ag})}^{\$} = 0.2224\text{V} - 0.7991\text{V} = -0.5767\text{V}$$

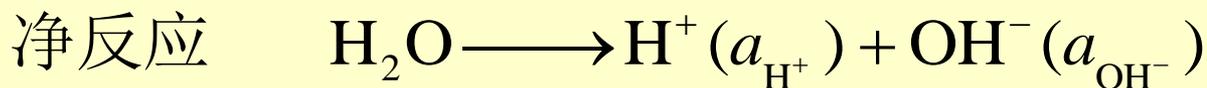
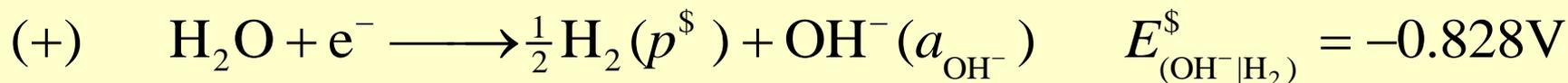
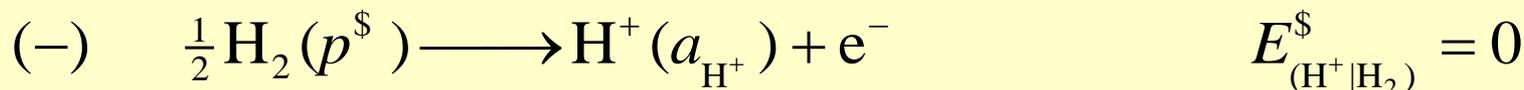
$$K_{\text{ap}}^{\$} = \exp\left(\frac{zE^{\$} F}{RT}\right) = 1.76 \times 10^{-10}$$

7.5 求 $K_{\text{ap}}^{\$}$, $K_{\text{w}}^{\$}$, $K^{\$}$

B. 求水的 $K_{\text{w}}^{\$}$

设计电池，使电池反应为： $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$

电池 I： $\text{Pt} | \text{H}_2(p^{\$}) | \text{H}^+(a_{\text{H}^+}) || \text{OH}^-(a_{\text{OH}^-}) | \text{H}_2(p^{\$}) | \text{Pt}$



$$E^{\$} = -0.828\text{V}$$

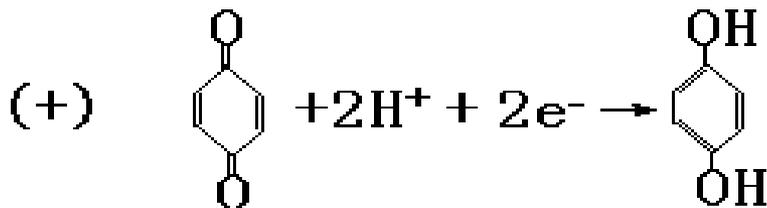
$$K_{\text{w}}^{\$} = \exp\left(\frac{zE^{\$} F}{RT}\right) = 1.004 \times 10^{-14}$$

7.6 测溶液的pH

应用：(7) 测溶液pH

A. 醌·氢醌电极

摩尔甘汞电极 || 醌·氢醌 | Pt



$$E_{(\text{Ox}|\text{Red})} = E_{(\text{Ox}|\text{Red})}^{\$} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{(\text{氢醌})}}{a_{(\text{醌})} a_{\text{H}^+}^2}$$
$$= 0.6995\text{V} - 0.05916\text{V} \times \text{pH}$$

其中 $a_{(\text{氢醌})} = a_{(\text{醌})}$, $E_{(\text{Ox}|\text{Red})}^{\$} = 0.6995\text{V}$, $\text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+}$

第十章 电解与极化作用

§ 10.1 分解电压

§ 10.2 极化作用

§ 10.3 电解时电极上的竞争反应

§ 10.4 金属的电化学腐蚀与防腐

§ 10.5 化学电源

1. 分解电压

理论分解电压 使某电解质溶液能连续不断发生电解时所必须外加的最小电压，在数值上等于该电解池作为可逆电池时的可逆电动势

$$E(\text{理论分解}) = E(\text{可逆})$$

要使电解池顺利地进行连续反应，除了克服作为原电池时的可逆电动势外，还要克服由极化作用而在阴、阳极上产生的超电势 $\eta(\text{阴})$ 和 $\eta(\text{阳})$ ，以及克服电池电阻所产生的电位降 IR 。这三者的加和就称为**实际分解电压**

$$E(\text{分解}) = E(\text{可逆}) + \Delta E(\text{不可逆}) + IR$$

$$\Delta E(\text{不可逆}) = \eta(\text{阳}) + \eta(\text{阴})$$

2. 超电势 (overpotential)

在某一电流密度下，实际发生电解的电极电势 $E(\text{不可逆})$ 与平衡电极电势之间的差值称为超电势。超电势由极化作用引起。

规律：阳极上由于超电势使电极电势变大，阴极上由于超电势使电极电势变小。

为了使超电势都是正值，把阴极超电势 $\eta(\text{阴})$ 和阳极超电势 $\eta(\text{阳})$ 分别定义为：

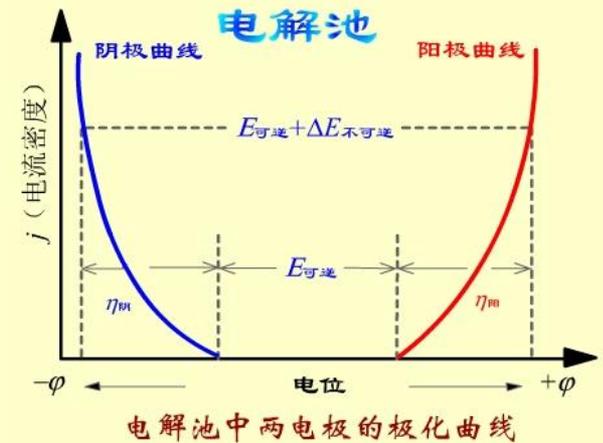
$$\eta(\text{阴}) = E(\text{阴, 平}) - E(\text{阴, 不可逆}) \quad E(\text{阴, 不可逆}) = E(\text{阴, 平}) - \eta(\text{阴})$$

$$\eta(\text{阳}) = E(\text{阳, 不可逆}) - E(\text{阳, 平}) \quad E(\text{阳, 不可逆}) = E(\text{阳, 平}) + \eta(\text{阳})$$

3. 极化曲线 (polarization curve)

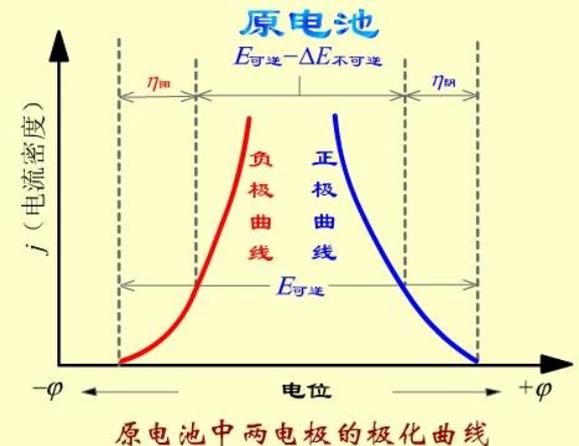
(1) 电解池中两电极的极化曲线

随着电流密度的增大，两电极上的超电势也增大，**阳极**析出电势**变大**，**阴极**析出电势**变小**，使外加的电压增加，额外消耗了电能。



(2) 原电池中两电极的极化曲线

原电池中，**负极是阳极**，**正极是阴极**。随着电流密度的增加，阳极析出电势变大，阴极析出电势变小。由于极化，使原电池的作功能力下降。



4. 电解时电极上的反应

阴极上的反应 电解时阴极上发生还原反应。发生还原的物质通常有(1)金属离子, (2)氢离子(中性水溶液中 $a_{\text{H}^+} = 10^{-7}$)。

判断在阴极上首先析出何种物质, 应把可能发生还原物质的电极电势计算出来, 同时考虑它的超电势。电极电势最大的首先在阴极上析出。

$$E(\text{M}^{z+}|\text{M}) = E^\ominus(\text{M}^{z+}, \text{M}) - \frac{RT}{zF} \ln \frac{1}{a_{\text{M}^{z+}}}$$

$$E(\text{H}^+|\text{H}) = -\frac{RT}{F} \ln \frac{1}{a_{\text{H}^+}} - \eta_{\text{H}_2} \quad \eta = a + b \ln j$$

4. 电解时电极上的反应

阳极上的反应 电解时阳极上发生氧化反应。发生氧化的物质通常有：（1）阴离子，如 Cl^- , OH^- 等，（2）阳极本身发生氧化。

判断在阳极上首先发生什么反应，应把可能发生氧化物质的电极电势计算出来，同时要考虑它的超电势。电极电势**最小的首先在阳极上氧化**。

$$E(\text{A}|\text{A}^{z-}) = E^{\$}(\text{A}|\text{A}^{z-}) - \frac{RT}{zF} \ln a_{\text{A}^{z-}} + \eta(\text{阳})$$

例题

298K时下述电池的电动势 $E=0.1326\text{V}$

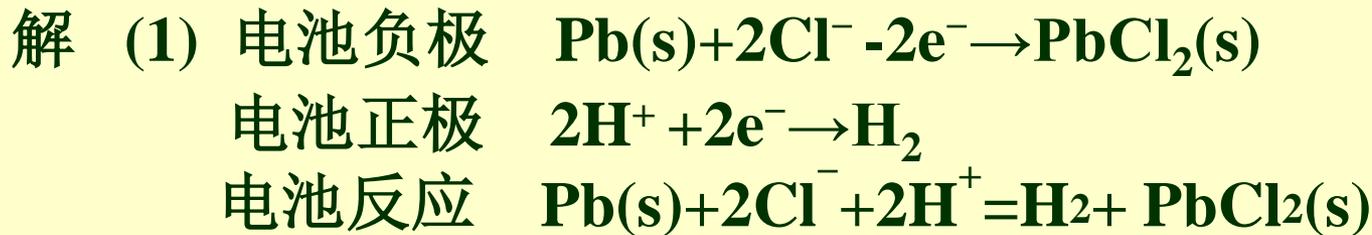
$\text{Pb(s)} + \text{PbCl}_2(\text{s}) | \text{HCl}(0.1\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}) | \text{H}_2(0.1 \times p^\ominus), \text{Pt}$
已知 $\varphi^\ominus(\text{Pb}^{2+}, \text{Pb}) = -0.126\text{V}$, 298K时, $\text{PbCl}_2(\text{s})$ 在水中饱和溶液的浓度为 $0.039\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。(设饱和溶液中 Pb^{2+} , Cl^{-1} 活度系数均等于1)。

(1) 写出电极反应与电池反应;

(2) 求 $\text{Pb(s)} + \text{PbCl}_2(\text{s}) | \text{Cl}^{-1}$ 电极的标准电极电势;

(3) 求 $\text{HCl}(0.1\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})$ 溶液的离子平均活度因子 γ_{\pm} 。

例题



$$(2) \varphi^\$ (\text{二类电极}) = \varphi^\$ (\text{一类电极}) + \frac{RT}{zF} \ln K_{sp}$$
$$\varphi^\$ (\text{Pb, PbCl}_2, \text{Cl}^-) = -0.126\text{V} + \frac{RT}{2F} \ln [0.039 \times (2 \times 0.039)^2]$$
$$= -0.126\text{V} - 0.1071\text{V} = -0.2331\text{V}$$

$$(3) E = \{ \varphi^\$ (\text{H}^+, \text{H}_2) - \varphi^\$ (\text{Pb, PbCl}_2, \text{Cl}^-) \} - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{H}_2}}{a_{\text{H}^+}^2 a_{\text{Cl}^-}^2}$$
$$= \{ \varphi^\$ (\text{H}^+, \text{H}_2) - \varphi^\$ (\text{Pb, PbCl}_2, \text{Cl}^-) \} - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{H}_2}}{\gamma_{\pm}^4 (m/m^\$)^4}$$

代入数据 $\gamma_{\pm} = 0.794$

第十一章 化学动力学基础(一)

§ 11.1 化学动力学的任务和目的

§ 11.2 化学反应速率表示法

§ 11.3 化学反应的速率方程

§ 11.4 具有简单级数的反应

§ 11.5 几种典型的复杂反应

§ 11.6 温度对反应速率的影响

§ 11.7 活化能对反应速率的影响

§ 11.8 链反应

§ 11.9 拟定反应历程的一般方法

1. 反应速率 (rate of reaction)

通常的反应速率都是指定容反应速率，它的定义为：

$$r = \frac{\xi}{V} = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} \quad \left(\frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{\nu_B} \frac{dn_B}{dt} \right)$$
$$= \frac{1}{\nu_B} \frac{dn_B / V}{dt} = \frac{1}{\nu_B} \frac{dc_B}{dt}$$

对任意反应： $eE + fF = gG + hH$

$$r = -\frac{1}{e} \frac{d[E]}{dt} = -\frac{1}{f} \frac{d[F]}{dt} = \frac{1}{g} \frac{d[G]}{dt} = \frac{1}{h} \frac{d[H]}{dt} = \frac{r_B}{|\nu_B|}$$

2. 质量作用定律 (law of mass action)

对于基元反应，反应速率与反应物浓度的幂乘积成正比，幂指数是基元反应方程中各反应物的系数。这就是**质量作用定律**，**它只适用于基元反应**。

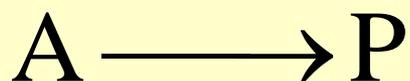
例如：	基元反应	反应速率 r
(1)	$\text{Cl}_2 + \text{M} = 2\text{Cl} + \text{M}$	$k_1[\text{Cl}_2][\text{M}]$
(2)	$\text{Cl} + \text{H}_2 = \text{HCl} + \text{H}$	$k_2[\text{Cl}][\text{H}_2]$
(3)	$\text{H} + \text{Cl}_2 = \text{HCl} + \text{Cl}$	$k_3[\text{H}][\text{Cl}_2]$
(4)	$2\text{Cl} + \text{M} = \text{Cl}_2 + \text{M}$	$k_4[\text{Cl}]^2[\text{M}]$

3. 反应分子数(molecularity of reaction)

在基元反应中，实际参加反应的分子数目称为反应分子数。反应分子数可区分为单分子反应、双分子反应和三分子反应，目前尚未发现四分子反应。反应分子数只能是简单的正整数1，2或3。

基元反应

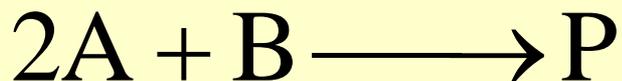
反应分子数



单分子反应



双分子反应



三分子反应

4. 反应级数 (order of reaction)

速率方程中各反应物浓度项上的指数称为该反应物的级数；

所有浓度项指数的代数和称为该反应的总级数，通常用 n 表示。 n 的大小表明浓度对反应速率影响的程度。

反应级数可以是正数、负数、整数、分数或零，有的反应无法用简单的数字来表示级数。

反应级数是由实验测定的。

5. 准级数反应 (pseudo order reaction)

在速率方程中，若某一物质的浓度远远大于其他反应物的浓度，或是在速率方程中出现催化剂的浓度项，在反应过程中可以认为其值没有变化，可并入速率系数项，这时反应总级数可相应下降，下降后的级数称为准级数反应。例如：

$$(1) \quad r = k[A][B] \quad [A] \gg [B]$$

$$r = k'[B] \quad (k' = k[A]) \quad \text{准一级反应}$$

$$(2) \quad r = k[H^+][A] \quad H^+ \text{为催化剂}$$

$$r = k'[A] \quad (k' = k[H^+]) \quad \text{准一级反应}$$

6. 简单级数的反应的速率方程与特征

级数	速率方程		特征		
	微分式	积分式	半衰期	直线关系	k 的单位
0	$-\frac{dc_A}{dt} = k(c_A)^0$	$c_{A,0} - c_A = kt$	$\frac{c_{A,0}}{2k}$	$c_A \sim t$	浓度·时间 ⁻¹
1	$-\frac{dc_A}{dt} = kc_A$	$\ln \frac{c_{A,0}}{c_A} = kt$	$\frac{\ln 2}{k}$	$\ln c_A \sim t$	时间 ⁻¹
2	$-\frac{dc_A}{dt} = k(c_A)^2$	$\frac{1}{c_A} - \frac{1}{c_{A,0}} = kt$	$\frac{1}{kc_{A,0}}$	$\frac{1}{c_A} \sim t$	浓度 ⁻¹ ·时间 ⁻¹
n	$-\frac{dc_A}{dt} = k(c_A)^n$	$\frac{1}{n-1} \left(\frac{1}{c_A^{n-1}} - \frac{1}{c_{A,0}^{n-1}} \right) = kt$	$\frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)kc_{A,0}^{n-1}}$	$\frac{1}{c_A^{n-1}} \sim t$	浓度 ¹⁻ⁿ ·时间 ⁻¹

7. 温度对反应速率的影响-阿仑尼乌斯公式

(1) 指数式: $k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$

(2) 对数式: $\ln k = -\frac{E_a}{RT} + B$

(3) 定积分式 $\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$

(4) 微分式 $\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}$

8. 根据反应机理拟定速率方程

选取速控步骤
稳态近似
平衡假设

9.用稳态近似法求碘原子浓度

$$\frac{1}{2} \frac{d[\text{I}]}{dt} = k_1[\text{I}_2][\text{M}] - k_{-1}[\text{I}]^2[\text{M}] - k_2[\text{H}_2][\text{I}]^2 = 0$$

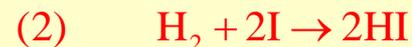
$$[\text{I}]^2 = \frac{k_1[\text{I}_2][\text{M}]}{k_{-1}[\text{M}] + 2k_2[\text{H}_2]}$$

$$r = k_2[\text{H}_2][\text{I}]^2 = \frac{k_1k_2[\text{H}_2][\text{I}_2][\text{M}]}{k_{-1}[\text{M}] + 2k_2[\text{H}_2]}$$

反应机理:



快平衡



慢

因为(1)是快平衡, k_{-1} 很大; (2)是慢反应, k_2 很小, 分母中略去 $2k_2[\text{H}_2]$ 项, 得:

$$r = \frac{k_1k_2}{k_{-1}}[\text{H}_2][\text{I}_2] = k[\text{H}_2][\text{I}_2]$$

与实验测定的速率方程一致。

10.用平衡假设法求碘原子浓度

反应(1)达到平衡时:

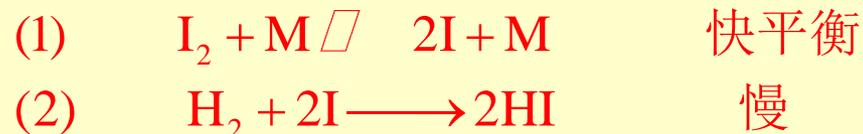
$$k_1[\text{I}_2][\text{M}] = k_{-1}[\text{I}]^2[\text{M}]$$

$$[\text{I}]^2 = \frac{k_1}{k_{-1}}[\text{I}_2]$$

$$r = k_2[\text{H}_2][\text{I}]^2 = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}}[\text{H}_2][\text{I}_2] = k[\text{H}_2][\text{I}_2]$$

显然这个方法简单, 但这个方法只适用于快平衡下面是慢反应的机理, 即 $k_{-1} \gg k_2$ 。

反应机理:



第十二章 化学动力学基础(二)

- ⊗ § 12.1 碰撞理论 § 12.9 催化反应动力学
- ⊗ § 12.2 过渡态理论
- ⊗ § 12.3 单分子反应理论
- ⊗ § 12.4 分子反应动态学简介*
- ⊗ § 12.5 在溶液中进行的反应
- ⊗ § 12.6 快速反应的测试*
- ⊗ § 12.7 光化学反应
- ⊗ § 12.8 化学激光简介*

三个理论的模型 解决的主要问题 存在的缺陷

2. 反应阈能与实验活化能的关系

碰撞理论计算速率系数的公式：

$$k = \pi d_{AB}^2 \left(\frac{8RT}{\pi\mu} \right)^{1/2} \exp\left(-\frac{E_c}{RT}\right)$$

将与 T 无关的物理量总称为 B ：

$$\text{有 } \ln k = -\frac{E_c}{RT} + \frac{1}{2} \ln T + \ln B$$

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_c}{RT^2} + \frac{1}{2T}$$

$$P = k(\text{实验}) / k(\text{理论})$$

实验活化能的定义：

$$E_a = RT^2 \frac{d \ln k}{dT}$$

$$E_a = E_c + \frac{1}{2} RT$$

总结： 阈能 E_c 与温度无关，但无法测定，要从实验活化能 E_a 计算。在温度不太高时，

$$E_a \approx E_c$$

6.溶液中进行的反应---原盐效应

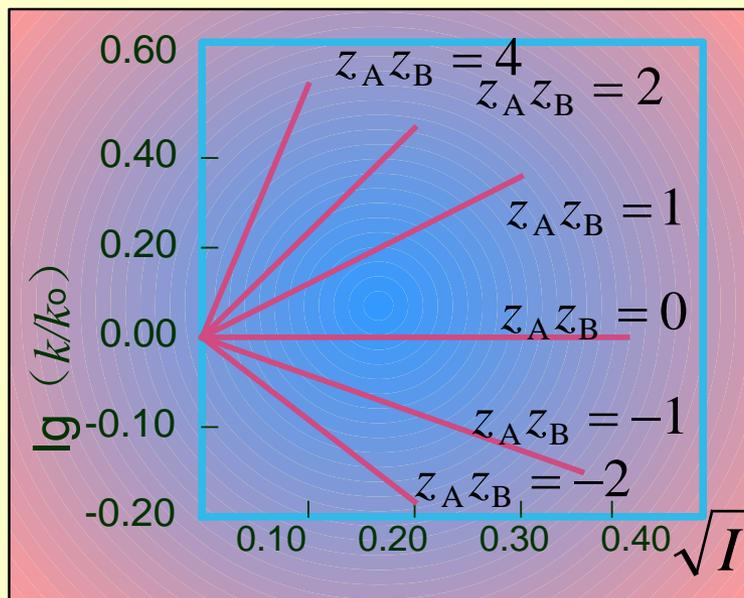
$$\lg \frac{k}{k_0} = 2z_A z_B A \sqrt{I}$$

k 和 k_0 分别为有和无电解质时的速率系数。

(1) $z_A z_B > 0$, 离子强度增大, k 增大, 正原盐效应。

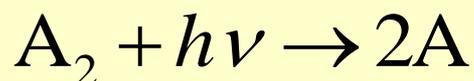
(2) $z_A z_B < 0$, 离子强度增大, k 下降, 负原盐效应。

(3) $z_A z_B = 0$, 离子强度不影响 k 值, 无原盐效应。

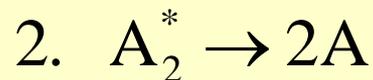
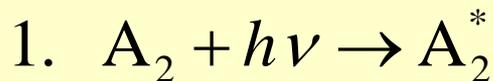


7.光化学反应动力学

总包反应



反应机理



反应(1)中, 速率只与 I_a 有关, 与反应物浓度无关。

动力学方程

$$r = \frac{1}{2} \frac{d[A]}{dt} = k_2[A_2^*]$$

$$\frac{d[A_2^*]}{dt} = I_a - k_2[A_2^*] - k_3[A_2^*][A_2] = 0$$

$$[A_2^*] = \frac{I_a}{k_2 + k_3[A_2]}$$

$$r = \frac{1}{2} \frac{d[A]}{dt} = \frac{k_2 I_a}{k_2 + k_3[A_2]}$$

$$\phi = \frac{r}{I_a} = \frac{k_2}{k_2 + k_3[A_2]}$$

光化学与热化学的区别

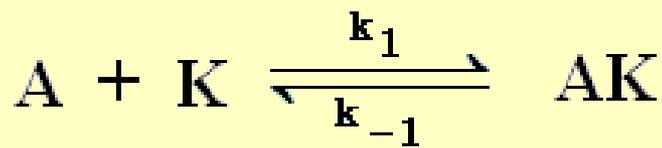
8. 催化剂的基本特征

- (1) 催化剂参与催化反应，但反应终了时，催化剂的化学性质和数量都不改变，但物理性质可能改变。
- (2) 催化剂只能缩短达到平衡的时间，而不能改变平衡状态，即 $K^\theta = f(T)$ 与催化剂无关。
- (3) 催化剂不改变反应热 $\Delta_r H_m$ 。
- (4) 催化剂对反应的加速作用具有选择性。含义：同一反应选择不同催化剂可得不同产物；不同类型的反应需选不同的催化剂。

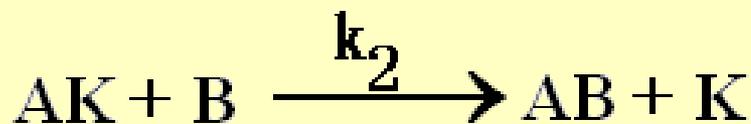
9. 催化反应的一般机理

催化剂所以能改变反应速率，是与反应物生成了不稳定的中间化合物，改变了反应途径，使活化能降低所致。（或增大了表观指前因子）

设催化剂K能加速反应 $A+B \rightarrow AB$ 催化机理如下



若第一个反应为快平衡，则



$$c_{AK} = \frac{k_1}{k_{-1}} c_A c_K$$

总反应速率

$$r = k_2 c_{AK} c_B = k_2 \frac{k_1}{k_{-1}} c_K c_A c_B = k c_A c_B$$

表观速率常数

$$k = k_2 \frac{k_1}{k_{-1}} c_K = A_2 \frac{A_1}{A_{-1}} c_K \exp\left(-\frac{E_1 + E_2 - E_{-1}}{RT}\right)$$

酶催化动力学

§ 13.1 表面张力和表面吉布斯自由能

- 1.表面和界面
- 2.界面现象的本质
- 3.比表面
- 4.分散度与比表面
- 5.表面功
- 6.表面自由能
- 7.表面张力
- 8.界面张力与温度的关系
- 9.影响表面张力的因素

1. 考虑表面因素的热力学基本公式

考虑了表面功，热力学基本公式中应相应增加 γdA 一项，即：

$$dU = TdS - PdV + \gamma dA + \sum_B \mu_B dn_B$$

$$dH = TdS + VdP + \gamma dA + \sum_B \mu_B dn_B$$

$$dF = -SdT - PdV + \gamma dA + \sum_B \mu_B dn_B$$

$$dG = -SdT + VdP + \gamma dA + \sum_B \mu_B dn_B$$

由此可得：

$$\gamma = \left(\frac{\partial U}{\partial A} \right)_{S, V, n_B} = \left(\frac{\partial H}{\partial A} \right)_{S, P, n_B} = \left(\frac{\partial F}{\partial A} \right)_{T, V, n_B} = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T, P, n_B}$$

3. 杨-拉普拉斯公式

1805年Young-Laplace导出了附加压力与曲率半径之间的关系式：

特殊式（对球面）：

$$P_s = \frac{2\gamma}{R'}$$

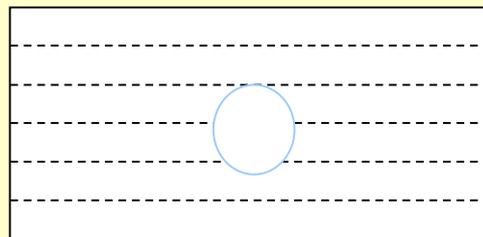
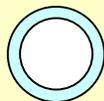
根据数学上规定，凸面的曲率半径取正值，凹面的曲率半径取负值。所以，凸面的附加压力指向液体，凹面的附加压力指向气体，即附加压力总是指向球面的球心。

拉普拉斯公式简单应用

①小液滴  $P_s = \frac{2\gamma}{R'}$

②液体中的气泡

③肥皂泡

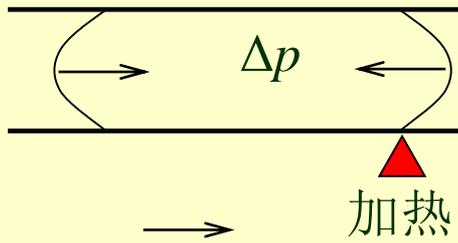
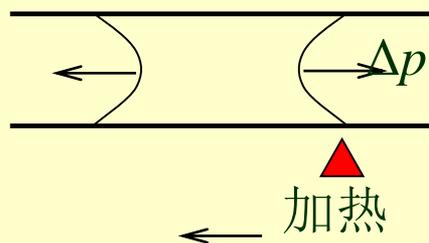
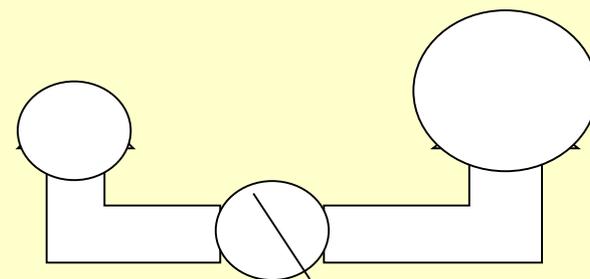


$$P_s = \frac{2\gamma}{R'}$$

$$p_s = \Delta p = \frac{2\gamma}{R} + \frac{2\gamma}{R} = \frac{4\gamma}{R}$$

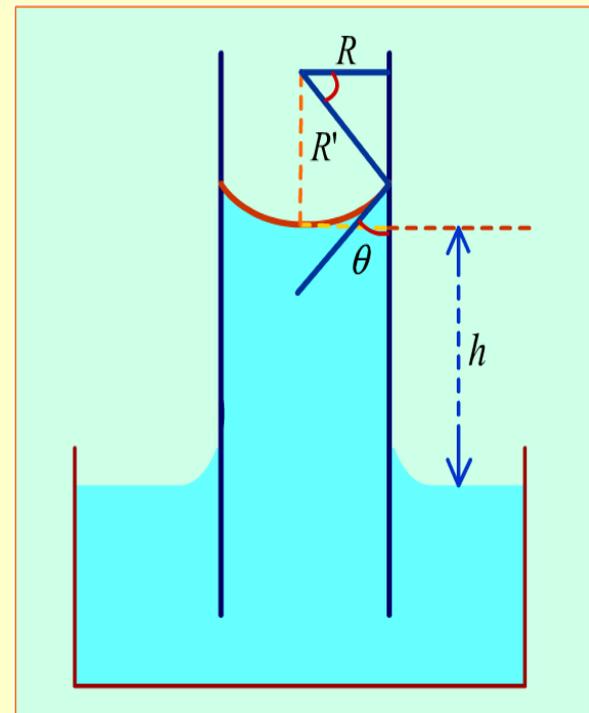
④毛细管连通的大小不等的气泡

⑤加热毛细管中液体



4.毛细管中液面高度的关系式

$$2\gamma \cos \theta / R = \Delta \rho g h \approx \rho_l g h,$$
$$h = 2\gamma \cos \theta / (\rho_l g R)$$



开尔文公式的应用

$$RT \ln\left(\frac{p}{p_0}\right)_g = \frac{2\gamma V_m(1)}{R'} = \frac{2\gamma M}{\rho R'}$$

5. 溶液中表面吸附的Gibbs吸附公式

$$\Gamma_2 = -\frac{a_2}{RT} \frac{d\gamma}{da_2}$$

式中 Γ_2 为溶质2的表面过剩。

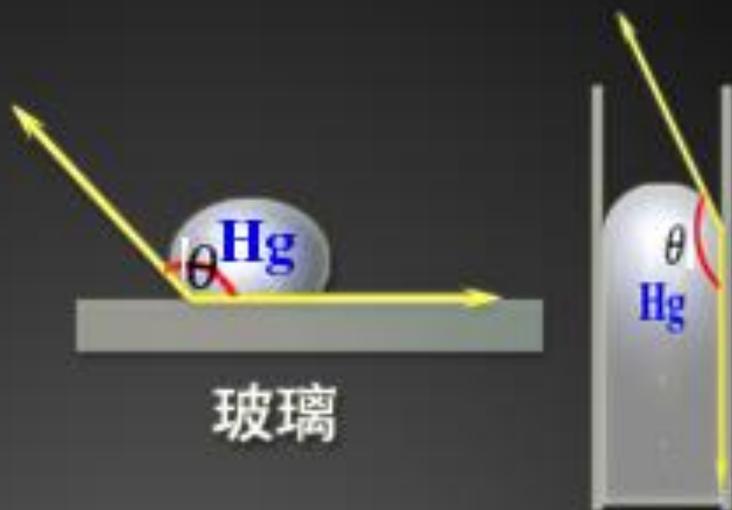
它的物理意义是：在单位面积的表面层中，所含溶质的物质的量与具有相同数量溶剂的本体溶液中所含溶质的物质的量之差值。即：

$$\Gamma_2 = \frac{n_2 - n_1(n_2^0/n_1^0)}{A}$$

a_2 是溶质2的活度， $d\gamma/da_2$ 是在等温下，表面张力 γ 随溶质活度的变化率。

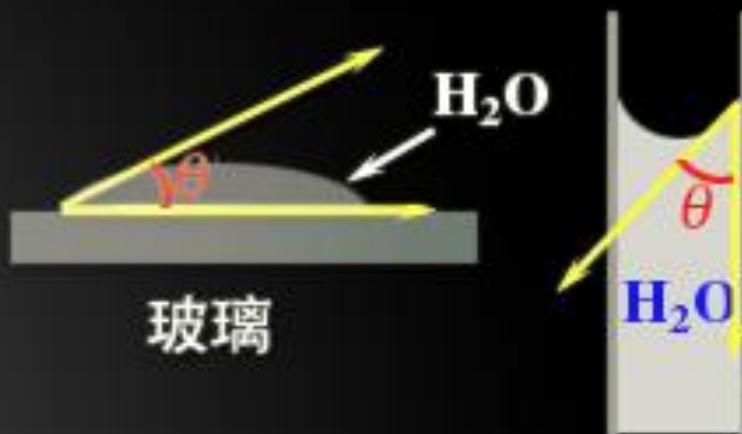
5 接触角

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{s-g} - \gamma_{l-s}}{\gamma_{l-g}}$$



玻璃

$\theta > 90^\circ$ 不润湿



玻璃

$\theta < 90^\circ$ 能润湿

6.接触角(contact angle)与润湿方程

将杨氏方程代入 W_a , W_i , S 的表示式, 得

$$W_a = \gamma_{g-s} + \gamma_{g-l} - \gamma_{s-l} = \gamma_{g-l} (1 + \cos\theta)$$

$$W_i = \gamma_{g-s} - \gamma_{s-l} = \gamma_{g-l} \cos\theta$$

$$S = \gamma_{g-s} - \gamma_{g-l} - \gamma_{s-l} = \gamma_{g-l} (\cos\theta - 1)$$

根据 $\cos\theta$ 和 γ_{g-l} 的实验测定值便可计算这些参数。

能被液体所润湿的固体, 称为亲液性固体; 不被液体所润湿的固体, 称为憎液性固体。

表面活性剂

各种作用，尤其润湿、增溶

7. 固体表面吸附的Langmuir吸附等温式

$$r_{(\text{吸附})} = k_a p (1 - \theta) = r_{(\text{脱附})} = k_d \theta$$

$$k_a p (1 - \theta) = k_d \theta$$

设 $a = k_a/k_d$ 得: $\theta = \frac{ap}{1 + ap}$

这公式称为 **Langmuir吸附等温式**，式中 a 称为 **吸附系数**，它的大小代表了固体表面吸附气体能力的强弱程度。

重排后可得：

$$\frac{p}{V} = \frac{1}{V_m a} + \frac{p}{V_m} \quad \theta = \frac{V}{V_m} = \frac{ap}{1+ap}$$

这是Langmuir吸附公式的又一表示形式。用实验数据，以 $p/V \sim p$ 作图得一直线，从斜率和截距求出吸附系数 a 和铺满单分子层的气体体积 V_m 。

V_m 是一个重要参数。

从吸附质分子截面积 A_m ，可计算吸附剂的总表面积 S 和比表面 A 。

$$S = A_m L n$$

$$n = V_m / (22.4 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}) \quad (\text{STP})$$

$$A = S / m \quad m \text{ 为吸附剂质量}$$

BET多层吸附公式

为了使用方便，将二常数公式改写为：

$$\frac{p}{V(p_s - p)} = \frac{1}{V_m c} + \frac{c-1}{V_m c} \frac{p}{p_s}$$

用实验数据 $\frac{p}{V(p_s - p)}$ 对 $\frac{p}{p_s}$ 作图，得一条直线。从直线的斜率和截距可计算两个常数值 c 和 V_m ，从 V_m 可以计算吸附剂的比表面：

$$S = \frac{A_m L V_m}{22.4 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}}$$

A_m 是吸附质分子的截面积，要换算到标准状态(STP)。

BET多层吸附公式

二常数公式较常用，比压一般控制在
0.05~0.35之间。

比压太低，建立不起多分子层物理吸附；

比压过高，容易发生毛细凝聚，使结果偏高

。

9. 表面反应动力学（一种反应物）

2. 表面反应动力学（表面质量作用定律）

(1) 只有一种反应物的表面反应： $A \rightarrow B$

机理： 1) 吸附： $A + S \rightleftharpoons A \cdot S$ （快）

2) 表面反应： $A \cdot S \xrightarrow{k} B \cdot S$ （慢）

3) 解吸： $B \cdot S \rightleftharpoons B + S$ （快）

S表示吸附剂表面活性中心

9. 表面反应动力学（一种反应物）

在表面上，分子A的单分子反应的速率正比于分子A对表面的覆盖率 θ_A 。

$$-\frac{dp_A}{dt} = k\theta_A$$

吸附平衡时，按(Langmuir吸附等温式)：

$$\theta_A = \frac{b_A p_A}{1 + b_A p_A} \quad (b_A \text{为吸附平衡常数})$$

代入上式可得：

$$-\frac{dp_A}{dt} = \frac{kb_A p_A}{1 + b_A p_A}$$

- § 14.1 胶体及其基本特性
- § 14.2 溶胶的制备与净化
- § 14.3 溶胶的动力性质
- § 14.4 溶胶的光学性质
- § 14.5 溶胶的电学性质
- § 14.6 溶胶的稳定性和聚沉作用
- § 14.7 乳状液（见十三章）
- § 14.8 大分子概说
- § 14.9 大分子的相对摩尔质量
- § 14.10 Donnan平衡

1.憎液溶胶的特性

(1) 特有的分散程度

粒子大小在 $10^{-9}\sim 10^{-7}$ m之间，因而扩散较慢，不能透过半透膜，渗透压低但有较强的动力稳定性和乳光现象。

(2) 多相不均匀性

具有纳米级的粒子是由许多离子或分子聚结而成，结构复杂，有的保持了该难溶盐的原有晶体结构，而且粒子大小不一，与介质之间有明显的相界面，比表面很大。

(3) 热力学不稳定性

因为粒子小，比表面大，表面自由能高，是热力学不稳定体系，有自发降低表面自由能的趋势，即小粒子会自动聚结成大粒子。

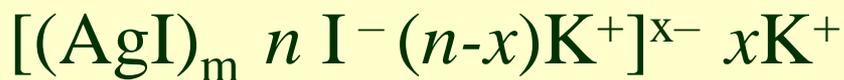
2.胶团的结构



胶团的图示式:

过量的 **KI** 作稳定剂

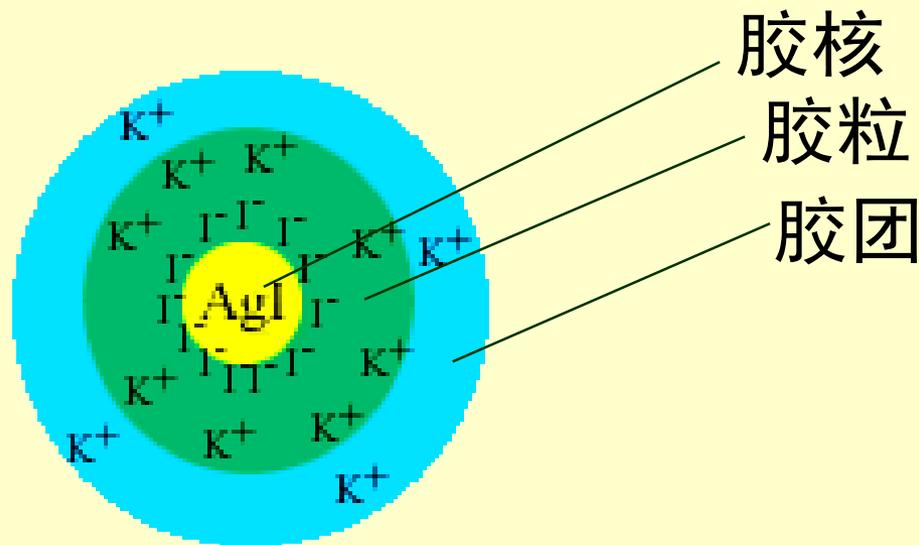
胶团的结构表达式:



胶核

胶粒 (带负电)

胶团 (电中性)



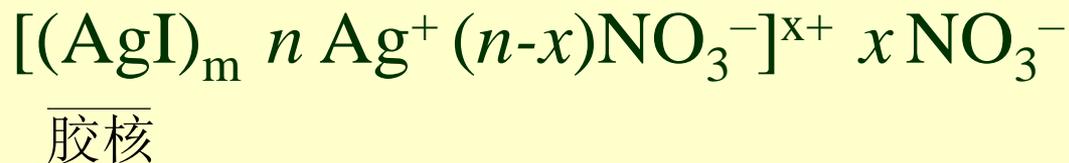
2.胶团的结构



过量的 AgNO_3 作稳定剂

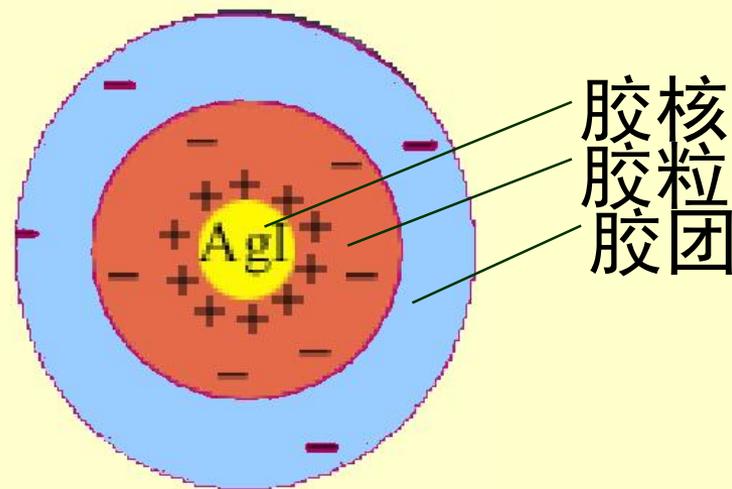
胶团的图示式:

胶团的结构表达式:



胶粒 (带正电)

胶团 (电中性)

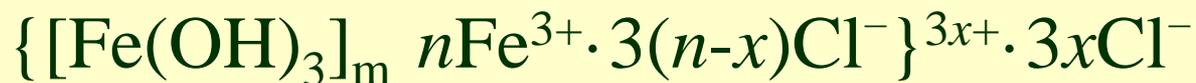


2.胶团的结构

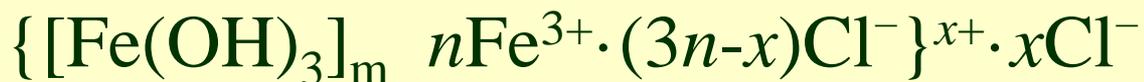
例3:



写出Fe(OH)₃溶胶的胶团结构为



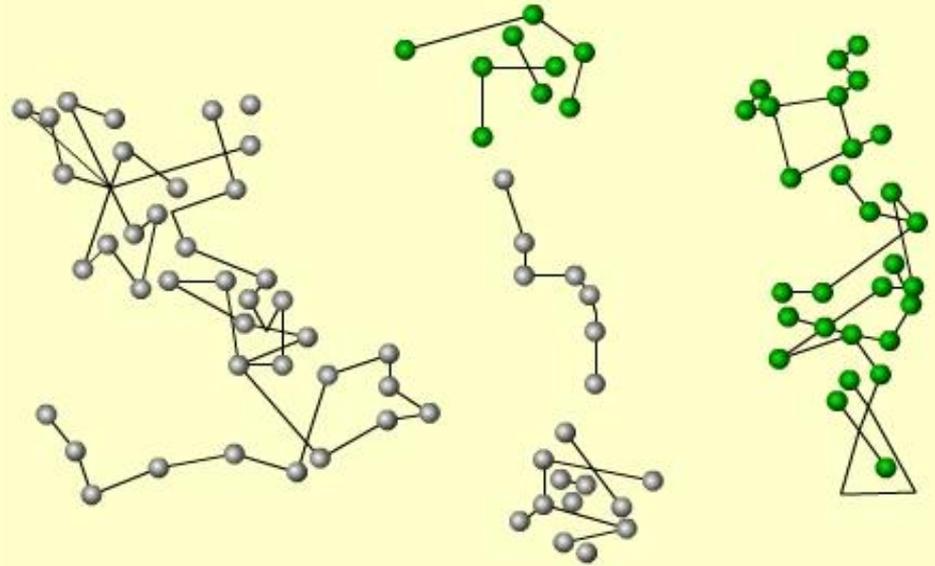
溶胶的胶团结构还可写为



3. 憎液溶胶的动力性质， Brown运动及本质

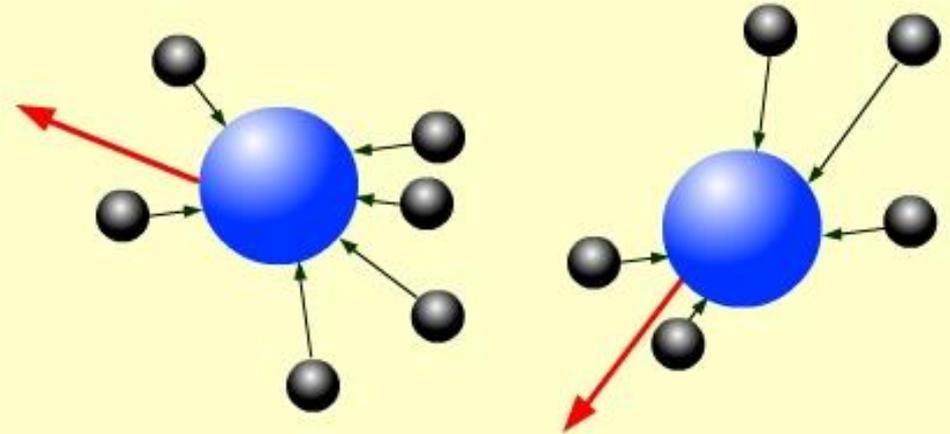
用超显微镜可以观察到溶胶粒子不断地作不规则“之”字形的运动，这就是布朗运动。

通过大量观察，得出结论：**粒子越小，布朗运动越激烈**。其运动激烈的程度不随时间而改变，但**随温度的升高而增加**。



3. 憎液溶胶的动力性质， Brown运动及本质

1905年和1906年爱因斯坦 (Einstein)和斯莫鲁霍夫斯基 (Smoluchowski)分别阐述了Brown运动的本质。



液体分子对胶体粒子的冲击

认为Brown运动是分散介质分子以不同大小和不同方向的力对胶体粒子不断撞击而产生的，由于受到的力不平衡，所以连续以不同方向、不同速度作不规则运动。随着粒子增大，撞击的次数增多，而作用力抵消的可能性亦大。当半径大于 $5\ \mu\text{m}$ ，Brown运动消失。

4. 沉降平衡时的高度分布定律

不同高度的粒子数之比等于不同高度的浓度之比，又

$$M = \frac{4}{3} \pi r^3 \rho L$$

若用 h 代替 x 表示高度，则高度分布公式又可表示为

$$\frac{c_2}{c_1} = \exp\left[-\frac{Mg}{RT} \left(1 - \frac{\rho_0}{\rho}\right) (h_2 - h_1)\right]$$

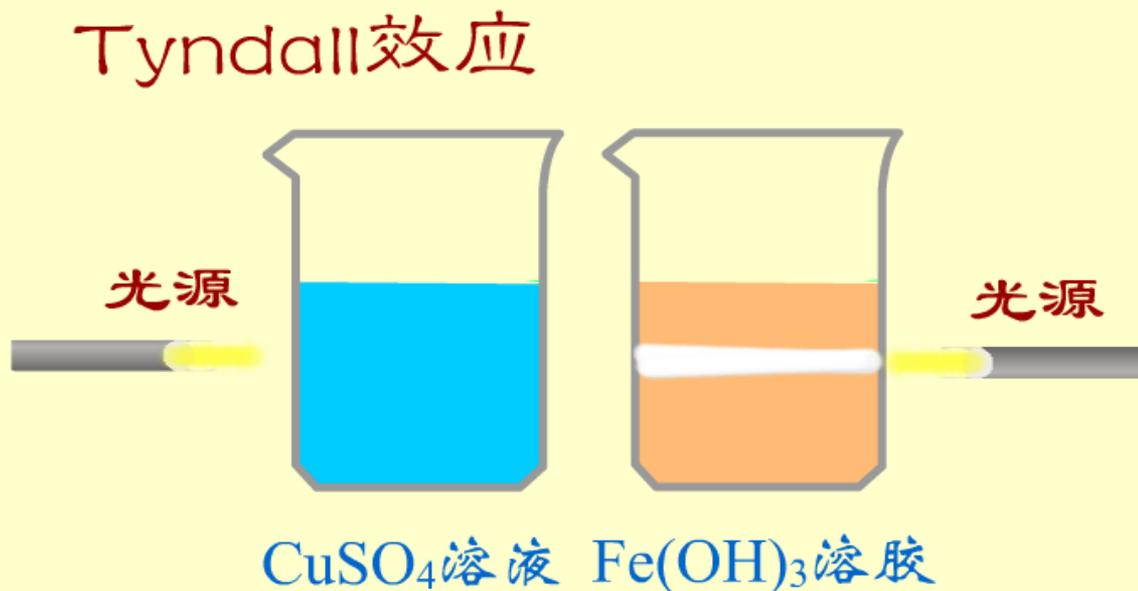
不同高度空气的粒子数之比等于不同高度的气压之比，真空介质 $\rho_0=0$ ，若海平面气压用 p_0 表示，距海平面高度 h 处的气压为

$$p = p_0 \exp\left(-\frac{Mgh}{RT}\right)$$

5. 溶胶光散射的Tyndall效应

1869年Tyndall发现，若令一束会聚光通过溶胶，从侧面（即与光束垂直的方向）可以看到一个发光的圆锥体，这就是**Tyndall效应**。其他分散体系也会产生一点散射光，但远不如溶胶显著。

Tyndall效应实际上已成为判别溶胶与分子溶液的最简便的方法。



6. 溶胶光散射的Rayleigh公式

从Rayleigh公式可得出如下结论：

1. 散射光总能量与入射光波长的四次方成反比。入射光波长愈短，散射愈显著。所以可见光中，蓝、紫色光散射作用强。
2. 分散相与分散介质的折射率相差愈显著，则散射作用亦愈显著。
3. 散射光强度与单位体积中的粒子数成正比。

7. 电动电势及计算

$$\zeta = \frac{K\eta u}{\varepsilon E}$$

式中： u 为电泳或电渗速率， m/s ；

E 为电势梯度， V/m ；

η 为介质黏度， $Pa \cdot s = kg/(ms)$ ；

ε 为介质的介电常数， $C/(Vm) = F/m$ ；

当粒子半径 r 较小， $r\kappa \ll 1$ 时 $K=1.5$ ， κ 是离子氛半径的倒数；当粒子半径 r 较大， $r\kappa \gg 1$ 时 $K=1$ 。

8. 影响溶胶稳定性的因素

1. **外加电解质的影响。**
这影响最大，主要影响胶粒的带电情况，使 ζ 电位下降，促使胶粒聚结。
2. **浓度的影响。**
浓度增加，粒子碰撞机会增多。
3. **温度的影响。**
温度升高，粒子碰撞机会增多，碰撞强度增加。
4. **胶体体系的相互作用。**
带不同电荷的胶粒互吸而聚沉。

9. 聚沉值与聚沉能力

聚沉值 使一定量的溶胶在一定时间内完全聚沉所需电解质的最小浓度。从已知的表值可见，对同一溶胶，外加电解质的离子价数越低，其聚沉值越大。

聚沉能力 是聚沉值的倒数。聚沉值越大的电解质，聚沉能力越小；反之，聚沉值越小的电解质，其聚沉能力越强。

10. Schulze-Hardy规则

聚沉能力主要决定于胶粒带相反电荷的离子的价数。
聚沉值与异电性离子价数的六次方成反比，这就是
Schulze-Hardy规则。

例如，对于给定的溶胶，异电性离子分别为一、二、三价，则聚沉值的比例为：

$$100 : 1.6 : 0.14$$

即为：
$$\left(\frac{1}{1}\right)^6 : \left(\frac{1}{2}\right)^6 : \left(\frac{1}{3}\right)^6$$

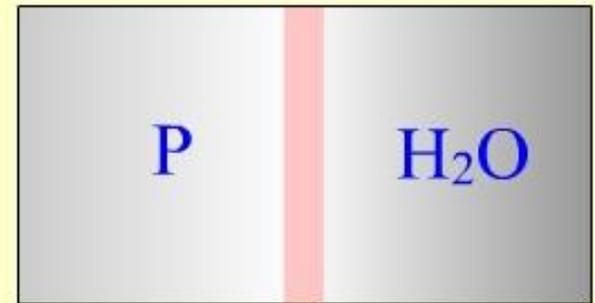
11. 唐南平衡与建立膜平衡时的三种情况

(1) 不电离的大分子溶液的膜平衡

由于大分子P不能透过半透膜，而H₂O分子可以，所以在膜两边会产生渗透压。渗透压可以用不带电粒子的范霍夫公式计算，即：

$$\pi_1 = c_2 RT$$

其中 c_2 是大分子溶液的浓度。

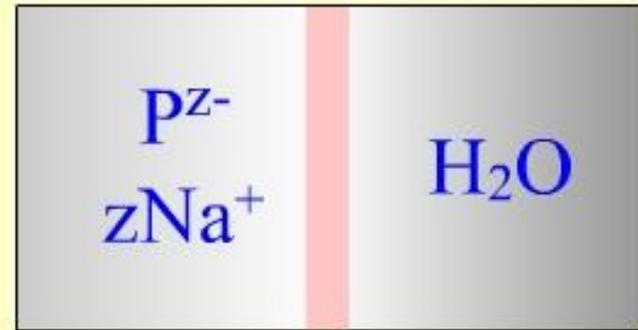


由于大分子物质的浓度不能配得很高，否则易发生凝聚，如等电点时的蛋白质，所以产生的渗透压很小，用这种方法测定大分子的摩尔质量误差太大。

11. 唐南平衡与建立膜平衡时的三种情况

(2) 能电离的大分子溶液的膜平衡

以蛋白质的钠盐为例，它在水中发生如下离解：



蛋白质分子 P^{z-} 不能透过半透膜，而 Na^+ 可以，但为了保持溶液的电中性， Na^+ 也必须留在 P^{z-} 同一侧。

这种 Na^+ 在膜两边浓度不等的状态就是**唐南平衡**。因为渗透压只与粒子的数量有关，所以： $\pi_2 = (z+1)c_2RT$

由于大分子中 z 的数值不确定，就是测定了 π_2 也无法正确地计算大分子的摩尔质量。

11. 唐南平衡与建立膜平衡时的三种情况

(3) 外加电解质时的大分子溶液的膜平衡

在蛋白质钠盐的另一侧加入浓度为 c_1 的小分子电解质，如上图。

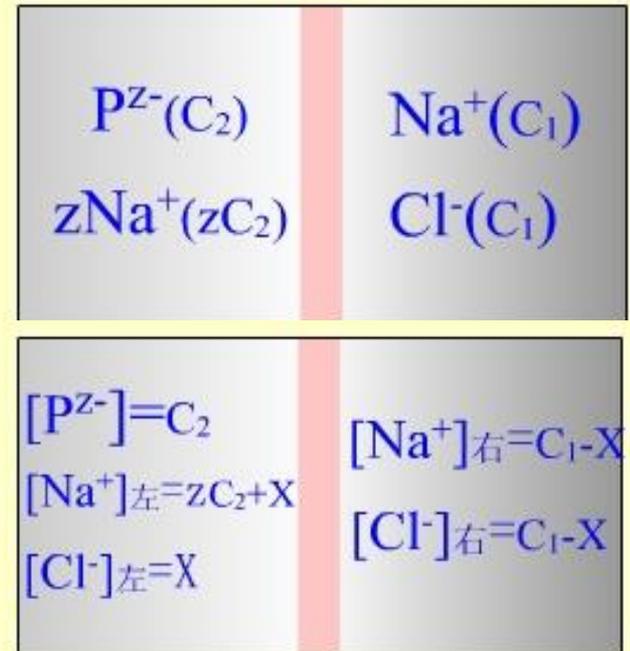
达到膜平衡时（如下图），为了保持电中性，有相同数量的 Na^+ 和 Cl^- 扩散到了左边。

虽然膜两边 NaCl 的浓度不等，但达到膜平衡时 NaCl 在两边的化学势应该相等，即：

$$\mu(\text{NaCl}, \text{左}) = \mu(\text{NaCl}, \text{右})$$

所以：

$$a(\text{NaCl}, \text{左}) = a(\text{NaCl}, \text{右})$$



11. 唐南平衡与建立膜平衡时的三种情况

即 $(a_{Na^+} \cdot a_{Na^-})_{左} = (a_{Na^+} \cdot a_{Na^-})_{右}$

设活度系数均为1, 得: $[Na^+]_{左}[Cl^-]_{左} = [Na^+]_{右}[Cl^-]_{右}$

即 $(zc_2 + x)x = (c_1 - x)^2$

解得 $x = \frac{c_1^2}{zc_2 + 2c_1}$

由于渗透压是因为膜两边的粒子数不同而引起的, 所以:

$$\pi_3 = [(c_2 + zc_2 + 2x) - 2(c_1 - x)]RT$$

11. 唐南平衡与建立膜平衡时的三种情况

将 x 代入 π_3 计算式得：

$$\pi_3 = \frac{zc_2^2 + 2c_2c_1 + z^2c_2^2}{zc_2 + 2c_1} RT$$

(A) 当加入电解质太少, $c_1 \ll zc_2$, 与(2)的情况类似：

$$\pi_3 \approx (c_2 + zc_2)RT = (z+1)c_2RT$$

(B) 当加入的电解质足够多, $c_1 \gg zc_2$ 则与(1)的情况类似：

$$\pi_3 \approx c_2RT$$

这就是加入足量的小分子电解质，消除了唐南效应的影响，使得用渗透压法测定大分子的摩尔质量比较准确。因此实际测定时都使用此法。