

电化学

研究的是（电）功与（物质中的化学）能（化学反应）的关系，属于化学热力学的范畴。

化学反应的过程：将热力学能（分子动能）转化成物质中的势能（分子势能）储存起来 / 将物质中的势能转化成热力学能释放出来。

电化学：热力学能中的电能，分子势能中的电势能，反应类型中的氧化还原反应。

- 本质：高中物理中的（电）功能关系
- 表述方式：普通化学中的统计口径

1 热力学背景知识

普通化学（H）中对于热力学的量化的前提：恒温反应

对于单一反应过程的热力学量化：恒温恒压反应

- 标准状态： $P = 101.325\text{kPa}, p_\theta$
- 标准摩尔生成自由能：在标准压力 p_θ 下由最稳定相态的单质生成 1 mol 该物质的恒压反应的自由能增量 $\Delta_f G_m$ ，一般给出 298K 状态下的标准摩尔生成自由能 $\Delta_f G_m(298\text{K})$ 。
- 恒温状态下的自由能变： $\Delta_r G_m = \Delta_r H_m - T\Delta_r S_m$
- 反应自由能变的计算：对于反应 $aA + bB = mM + nN$ ， $\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\theta + RT \ln \frac{\frac{p_M}{p_\theta}^m \times \frac{p_N}{p_\theta}^n}{\frac{p_A}{p_\theta}^a \times \frac{p_B}{p_\theta}^b}$
- 计算过程： $\Delta_f G_m(T, p_\theta) \rightarrow \Delta_r G_m^\theta(T, p_\theta) \rightarrow \Delta_r G_m(T, p)$ ，经常计算 $T = 298\text{K}$ 条件下
- 反应的自发性：在给定的 T, p 下， $\Delta_r G_m$ 为负
- 平衡常数： $\Delta_r G_m = -RT \ln K(T)$
- 相对压力： $\frac{p}{p_\theta}, p_\theta = 101.325\text{kPa}$
相对浓度： $\frac{c}{c_\theta}, c_\theta = 1\text{mol/L}$

2 电化学理论

2.1 微观解释

- 金属结构
金属晶体：金属离子和自由电子构成
金属性 \rightarrow 还原性 \rightarrow 失电子的能力
- 双电层
一种物体暴露于流体时出现在物体表面的结构，物体可以是固体颗粒、气泡、液滴或多孔介质
金属表面的金属离子溶解而进入溶液中，使得金属表面带负电，同时金属电极附近的溶液带正电
- 电势

金属表面的绝对电势，金属和金属之间的相对电势

Zn - Cu 原电池: $\phi_{Zn} < \phi_{Cu}$, 所以 Zn 为负极, Cu 为正极

- 原电池
 - 原理: 金属离子的溶解 \rightarrow 电极电势 \rightarrow 电极之间的电势差 (电场) \rightarrow 电子 (和离子) 的移动 \rightarrow 电流
 - 电荷守恒: 外电路中的电子移动, 内电路中的离子移动
 - 反应类型: 氧化还原反应
- 电极

2.2 概念

- 电势: 衡量电能
- 阴极和阳极: 化学上的还原反应和氧化反应
- 正极和负极: 物理上的电势的高低
- 自发的反应: 阴极是正极, 阳极是负极 (原电池); 非自发的反应: 阴极是负极, 阳极是正极 (电解池)
- 法拉第常量: 1 mol 电子所带电量

$$F = N_A \times e = 6.022 \times 10^{23} \times 1.6022 \times 10^{19} = 96485 C * mol^{-1} \approx 96500 C * mol^{-1}$$

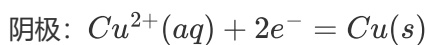
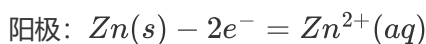
- 盐桥
 - 目的: 溶液的电荷守恒、分开阴阳极反应
 - 动力: 溶液中的电场
 - 构成: 电解质和聚合物胶冻, 高分子的网格

2.3 能斯特方程

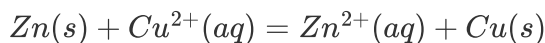
2.3.1 原电池的方程

原电池

- 定义: 利用化学反应对外界做电功的装置
- 表示方法: $Zn | ZnSO_4(c_1) || CuSO_4(c_2) | Cu$
- 电极反应式



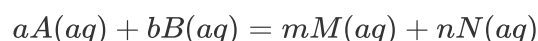
电池反应: 阳极 + 阴极



- 能量的转化: 化学能 \rightarrow 电能

与热力学联系起来

- 对原电池的宏观表征



- 电能: $W = \Delta U = nFE$ (增加或减小)
- 化学能: $W = \Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\theta + RT \ln \frac{\frac{p_M}{p^\theta}^m \times \frac{p_N}{p^\theta}^n}{\frac{p_A}{p^\theta}^a \times \frac{p_B}{p^\theta}^b}$ (减小或增加)
- 能量守恒: $\Delta U = -\Delta_r G_m$

$$\text{所以: } -nFE = \Delta_r G_m^\theta + RT \ln \frac{\frac{p_M^m \times p_N^n}{p_\theta}}{\frac{p_A^a \times p_B^b}{p_\theta}}$$

如果是标准状态 (p_θ 或 c_θ) , 则 $-nFE^\theta = \Delta_r G_m^\theta$

$$E = E^\theta - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\frac{p_M^m \times p_N^n}{p_\theta}}{\frac{p_A^a \times p_B^b}{p_\theta}} \quad (c_\theta \rightarrow p_\theta)$$

起个名字: **能斯特方程**

注意的点:

- 这是一种近似, 精确的方式是使用活度
- 纯液体或固体, 活度为 1, 所以浓度为 1
- 这是一个状态方程, 描述一个时间点下的反应体系

2.3.2 电极的方程

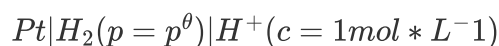
电极

- 由氧化态物质和对应的还原态物质构成, 可以是离子、中性分子
- 本质: 氧化性的差异导致电势的差异
- 构成
 - 金属 + 金属离子, 如 $Ag^+|Ag$
 - 非金属单质 + 离子, 如 $H^+|H_2$
 - 同元素不同价态的离子, 如 $Fe^{3+}|Fe^{2+}$
 - 同元素不同价态的化合物或单质, 如 $O_2|OH^-$
 - 同种类不同浓度的离子
- 注意: 左侧和右侧的物质

电极电势

- 绝对电势: 电极相对于零电势位置的电势, 不容易确定零电势点的位置
- 标准氢电极: 处于标准状态下的氢电极, 定义电势为 0

$$\phi^\theta(H^+|H_2) = 0$$



电极材料: 疏松铂黑的铂片, 通入纯氢气流

- 相对电势
 - 测量与**标准氢电极**之间的电势差
 - 与标准氢电极组成原电池, 测量该原电池的电动势
 - 如果氢电极是正极, $E = \phi^\theta(H^+|H_2) - \phi(A^+|A) = -\phi(A^+|A)$
 - 如果氢电极是负极, $E = -\phi^\theta(H^+|H_2) + \phi(A^+|A) = \phi(A^+|A)$
 - 一般给出 $T = 298.15K, a = 1, p = p^\theta$ 的相对电极电势 ϕ^θ

电极电势的能斯特方程

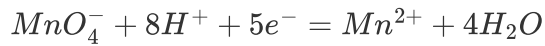
- T, p^θ 下的相对电极电势 $\rightarrow T, p$ 下的相对电极电势
- 对于反应: $aA + ne^- = bB$

$$\phi = \phi^\theta - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\frac{c_B^b}{c_\theta}}{\frac{c_A^a}{c_\theta}}$$

- 计算过程: 构建一个与 H_2 的反应, 计算: $\Delta_f G_m(T, p_\theta) \rightarrow \Delta_r G_m^\theta(T, p_\theta) \rightarrow \phi^\theta \rightarrow \phi$
- 注意事项:

- 若为纯固体、液体，则浓度为 1.
- 需要考虑电极反应式

如：高锰酸钾的电极反应：



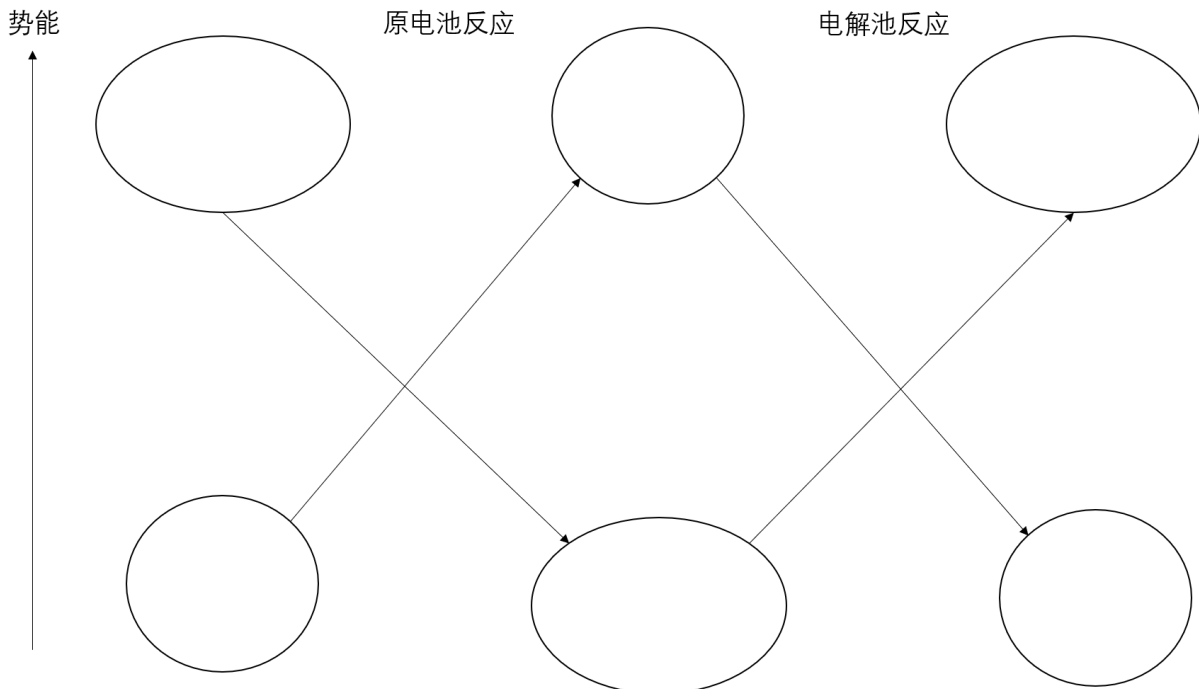
- 溶液的 pH 影响电动势：一般为含氧酸盐，因为含氧酸盐的电极反应有氢离子参与
酸性增强 → 分母增大 → 电极电势增大
- 浓差电池
由两种不同浓度的某金属离子的溶液分别与该金属组成电极，计算得到

2.3.3 局限性

- 状态方程推导得出 → 状态方程 → $I \rightarrow 0$ ，可逆反应

Quiz(误)

每一个状态是什么？能量如何计算？能量的变化如何计算？能量的流动方向如何？势能是否严格相等？



3 应用

3.1 平衡常数测定

- $\Delta_r G_m = -RT \ln K(T)$
 $-nFE = \Delta_r G_m$
 $\ln K = \frac{nFE}{RT}$
- ϕ 可以精确测得 → K 可以精确测得
- 设计反应，计算溶度积
如，计算 $AgCl$ K_{sp} ：
总反应： $AgCl = Ag^+ + Cl^-$

电极: $Ag|Ag^+(c)||Cl^-(c)|Ag + AgCl$

3.2 比较氧化还原能力

- 电极电势代数值小 → 该电极上容易发生氧化反应 → 该电极的还原态物质容易失去电子 → 是较强的还原剂
- 电极电势代数值大 → 该电极上容易发生还原反应 → 该电极的还原态物质容易得到电子 → 是较强的氧化剂

3.3 判断反应方向

- 拆解氧化还原反应, 设计原电池

3.4 测量离子浓度

- 参比电极: 电极电势固定不变且数值已知
常用: 甘汞电极
- 指示电极: 与待测量的离子浓度有关
pH 计中: 玻璃膜电极

物质结构

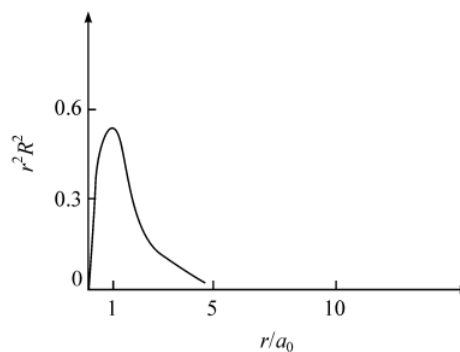
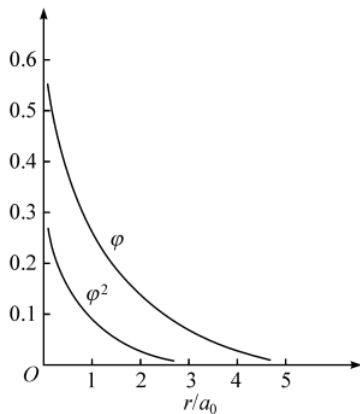
1 原子结构

——原子内部的作用

1.1 薛定谔方程 (H原子)

$$\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} \right) + V\Psi = E\Psi$$

- 物理意义:



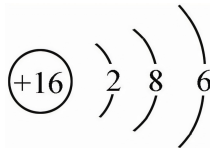
- 方程的解:

$$\begin{aligned} n &= 1, 2, 3, \dots \\ l &= 0, 1, 2, \dots, (n-1) \\ m &= 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l \end{aligned}$$

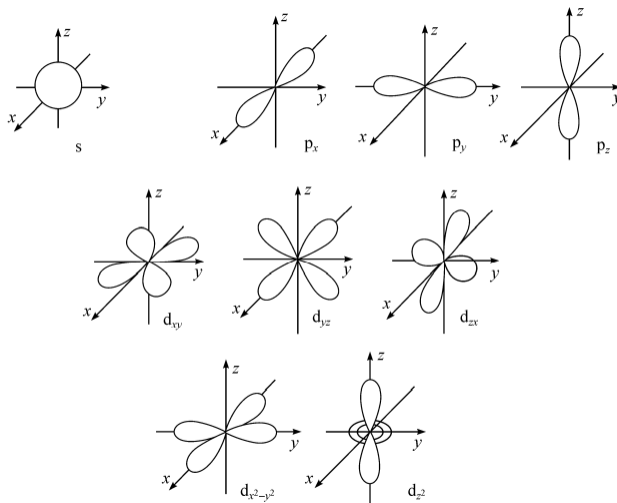
1.2 量子数 n, l, m, me

——薛定谔方程的解

- 主量子数：能层—尺寸

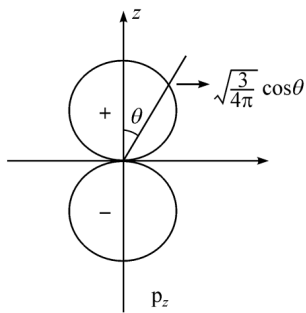


- 角量子数：能级—形状
- 磁量子数：轨道—方向



$m = 0, 1, -1, 2, -2$ 对应的轨道形状

n, l, m 、轨道取向与薛定谔方程的对应关系



- 自旋量子数：自旋态—自旋方向

$1/2, -1/2$

1.3 玻尔模型

——简化的薛定谔方程

$$r = 0.053 n^2 \text{ nm} \quad (n = 1, 2, 3, \dots)$$

$$E = -2.18 \times 10^{-18} \frac{1}{n^2}$$

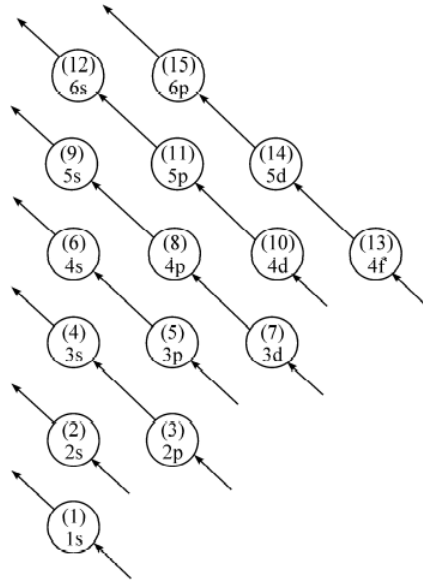
- 量子化 n 在薛定谔方程中的意义
- 模型的局限性：H原子 和 牛顿力学
- 计算常用到的其他公式

$$h\nu = \Delta E \quad \lambda = \frac{c}{\nu}$$

1.4 电子排布规律

——薛定谔方程的结论

- 泡利原理
- 最低能量原理
- 洪德规则 + 全/半
- 能级交错:



电子构型、电子轨道图、原子实、价电子、外层电子

2 分子结构

——原子之间的作用

区分：化学键—原子之间静电作用的强弱

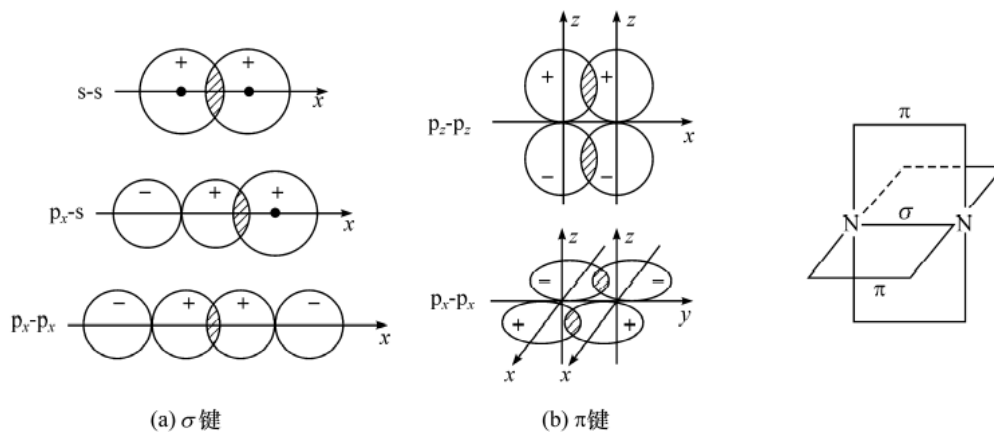
关系：离子成分和共价成分

2.1 离子键

- 静电作用——离子化合物
- 无饱和性、方向性

2.2 共价键

- 成因：原子外层未成对电子的配对
- 空间结构



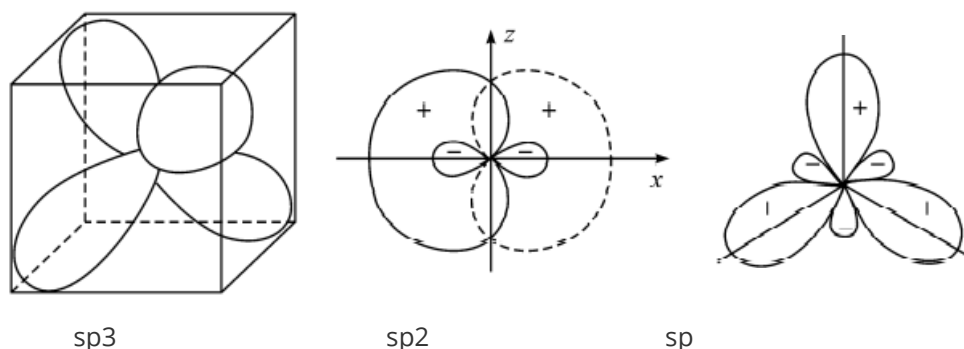
σ 键和 π 键：旋转对称性

- 饱和性和方向性

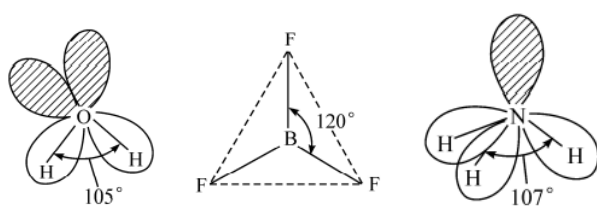
2.3 杂化轨道理论

——逻辑：事实—理论（规律）

- 单电子配对解释不通的结构
- 本质：能量→分布的平均
平均的理论依据：波函数的叠加
- 常见的杂化轨道



- 杂化轨道空间分布平均的结论→分子构型：

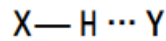


化学式	σ 键数	孤电子对数	杂化类型	分子几何形状	电子对几何形状
NO_3^-	3	0	sp^2	平面三角形	平面三角形
NO_2^-	2	1	sp^2	弯曲	V形
CO_2	2	0	sp	直线形	直线形
BeCl_2	2	0	sp	直线形	直线形

长度单位：nm, 埃

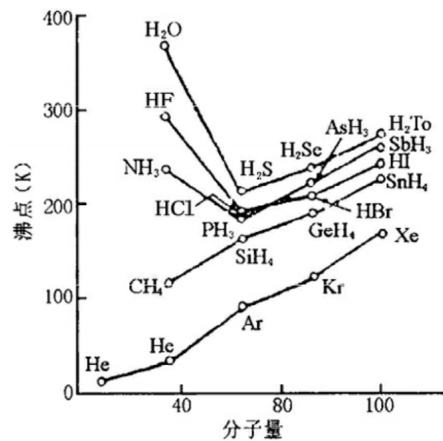
2.4 分子间作用力

- 范德华力
 - 取向力
极性分子（电偶极子）之间的静电力
 - 诱导力
极性分子对非极性分子中的正负电荷的相反作用
 - 色散力
由薛定谔方程（正负电荷概率分布）导致的偶极矩的静电作用力
 - 无方向性和饱和性
 - 引力、斥力、平衡和范德华半径
Cl—Cl 分子
- 氢键



形成于 H 与电负性大的原子之间

分子间 和 分子内 氢键，不同方向的改变沸点：



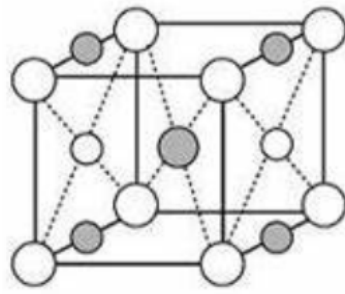
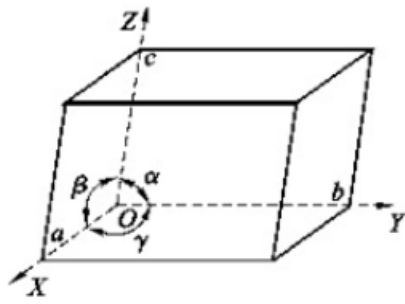
(本质其实是强得多的范德华力×)

3 晶体结构

——原子或者分子在空间的周期性、对称性排列

3.1 基本概念

- 晶胞 — 组成晶格 参数和坐标 原子个数



原子坐标	
○	$0, 0, 0$
●	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$
○	$\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$
●	$\frac{1}{2}, 0, 0$

- 对称性——晶胞之间空间的对称
 - 旋转对称轴
 - (1), 2, 3, 4, 6 次轴, 本质: 可以密铺平面
 - 滑移对称面
 - 对称 + 平移
 - 螺旋对称轴
 - 旋转 + 平移 21 31 32 41 42 43 等轴

3.2 晶系

- 依据 — 对称性

晶系	晶格对称元素	晶胞形状
立方晶系	4个立方方向的对称轴加上3个对称轴	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
六方晶系	6个对称轴	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
四方晶系	4个对称轴	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
三方晶系	3个对称轴	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma$
正交晶系	2个互相垂直的对称轴加上3个互相垂直的2次对称轴	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
单斜晶系	2个对称轴或对称面	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ$
三斜晶系	没有以上对称元素	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$

- 晶体的对称性组合有限: 230种空间群

4 物理方法

4.1 X射线衍射

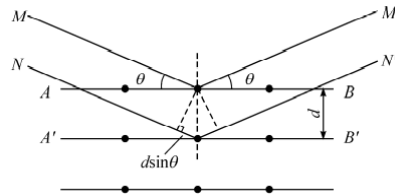
- 测定晶体结构

获得衍射的方向和强度

方向 - 晶面间距

强度 - 电子云分布

计算各个原子的空间坐标



$$2 d \sin \theta = n \lambda$$

$$I = K |F|^2$$

- 数量级

$d < 10$ 埃, $\lambda \approx 1$ 埃

4.2 光谱

——光对能量的反映

——跃迁: 量子化的体系能量变化

- 原子光谱

——原子内部电子能量

例如——玻尔模型

发射光谱: 基态→激发态→基态 能量的转换

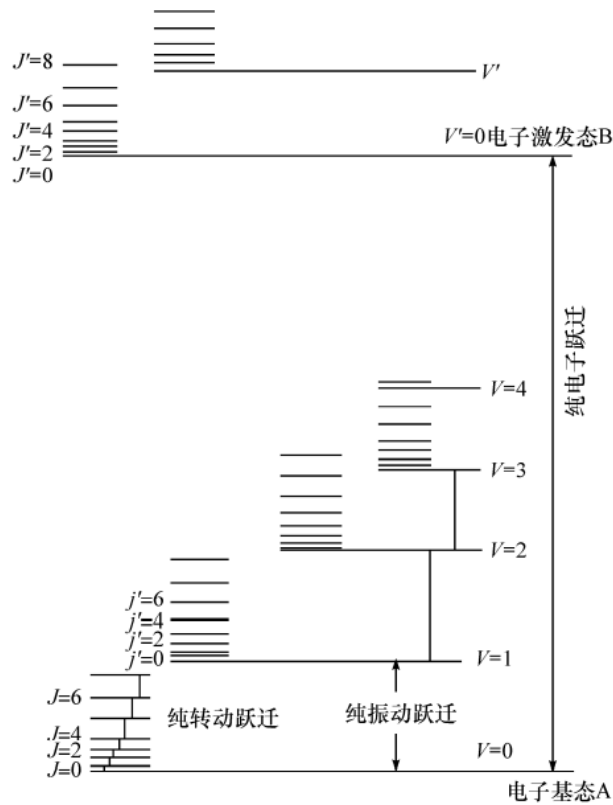
吸收光谱: 物质对白光(混合光)吸收后的剩余光谱

- 分子光谱

——原子相互作用能量

转动 < 振动 < 电子运动(跃迁)

远红外、红外、可见光区



测定的原理：特征振动频率

分光光度仪 红外吸收光谱

5 (不) 额外的知识

5.1 光谱 (电磁波谱)

电磁波类型	波长范围	频率范围	典型应用
无线电波	> 1 mm	< 300 GHz	广播, 电视
微波	1 mm - 1 m	300 MHz - 300 GHz	微波炉, 卫星通讯
红外线	700 nm - 1 mm	300 GHz - 430 THz	遥控器, 热像仪
可见光	400 - 700 nm	430 - 790 THz	视觉感应, 照明
紫外线	10 - 400 nm	790 THz - 30 PHz	杀菌, 紫外摄影
X射线	0.01 - 10 nm	30 PHz - 30 EHz	医学影像, 安检
伽马射线	< 0.01 nm	> 30 EHz	放射性治疗, 天体物理学

线系名称	起始能级 (n_1)	结束能级 (n_2)	光谱区域
莱曼系	1	2, 3, 4, ...	紫外线
巴耳末系	2	3, 4, 5, ...	可见光
帕邢系	3	4, 5, 6, ...	红外线

5.2 元素周期表

IUPAC Periodic Table of the Elements

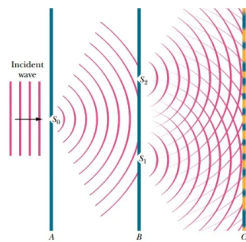
1 H hydrogen 1.008 ± 0.0002																	18 He helium 4.0026 ± 0.0001
3 Li lithium 6.94 ± 0.006	4 Be beryllium 9.0122 ± 0.0001											13 B boron 10.81 ± 0.002	14 C carbon 12.011 ± 0.002	15 N nitrogen 14.007 ± 0.001	16 O oxygen 15.999 ± 0.001	17 F fluorine 18.998 ± 0.001	10 Ne neon 20.180 ± 0.001
11 Na sodium 22.990 ± 0.001	12 Mg magnesium 24.305 ± 0.002											13 Al aluminum 26.982 ± 0.001	14 Si silicon 28.085 ± 0.001	15 P phosphorus 30.974 ± 0.001	16 S sulfur 32.06 ± 0.02	17 Cl chlorine 35.45 ± 0.01	18 Ar argon 39.95 ± 0.16
19 K potassium 39.098 ± 0.001	20 Ca calcium 40.078 ± 0.004	21 Sc scandium 44.956 ± 0.001	22 Ti titanium 47.867 ± 0.001	23 V vanadium 50.942 ± 0.001	24 Cr chromium 51.996 ± 0.001	25 Mn manganese 54.938 ± 0.001	26 Fe iron 55.845 ± 0.002	27 Co cobalt 58.933 ± 0.001	28 Ni nickel 58.693 ± 0.001	29 Cu copper 63.546 ± 0.003	30 Zn zinc 65.38 ± 0.02	31 Ga gallium 69.723 ± 0.001	32 Ge germanium 72.630 ± 0.008	33 As arsenic 74.922 ± 0.001	34 Se selenium 78.971 ± 0.008	35 Br bromine 79.904 ± 0.003	36 Kr krypton 83.798 ± 0.002
37 Rb rubidium 85.468 ± 0.001	38 Sr strontium 87.62 ± 0.01	39 Y yttrium 88.906 ± 0.001	40 Zr zirconium 91.224 ± 0.002	41 Nb niobium 92.906 ± 0.001	42 Mo molybdenum 95.94 ± 0.01	43 Tc technetium [97]	44 Ru ruthenium 101.07 ± 0.02	45 Rh rhodium 102.91 ± 0.01	46 Pd palladium 106.42 ± 0.01	47 Ag silver 107.87 ± 0.01	48 Cd cadmium 112.41 ± 0.01	49 In indium 114.82 ± 0.01	50 Sn tin 118.71 ± 0.01	51 Sb antimony 121.76 ± 0.01	52 Te tellurium 127.60 ± 0.03	53 I iodine 126.90 ± 0.01	54 Xe xenon 131.29 ± 0.01
55 Cs caesium 132.91 ± 0.01	56 Ba barium 137.33 ± 0.01	57-71 lanthanoids	72 Hf hafnium 178.49 ± 0.01	73 Ta tantalum 180.95 ± 0.01	74 W tungsten 183.84 ± 0.01	75 Re rhenium 186.21 ± 0.01	76 Os osmium 190.23 ± 0.03	77 Ir iridium 192.22 ± 0.01	78 Pt platinum 195.08 ± 0.02	79 Au gold 196.97 ± 0.01	80 Hg mercury 200.59 ± 0.01	81 Tl thallium 204.38 ± 0.01	82 Pb lead 207.2 ± 1.1	83 Bi bismuth 208.98 ± 0.01	84 Po polonium [209]	85 At astatine [210]	86 Rn radon [222]
87 Fr francium [223]	88 Ra radium [226]	89-103 actinoids	104 Rf rutherfordium [267]	105 Db dubnium [268]	106 Sg seaborgium [269]	107 Bh bohrium [270]	108 Hs hassium [269]	109 Mt meitnerium [277]	110 Ds darmstadtium [281]	111 Rg roentgenium [282]	112 Cn copernicium [285]	113 Nh nihonium [286]	114 Fl flerovium [290]	115 Mc moscovium [290]	116 Lv livermorium [293]	117 Ts tennessine [294]	118 Og oganeson [294]



57 La lanthanum 138.91 ± 0.01	58 Ce cerium 140.12 ± 0.01	59 Pr praseodymium 140.91 ± 0.01	60 Nd neodymium 144.24 ± 0.01	61 Pm promethium [145]	62 Sm samarium 150.36 ± 0.02	63 Eu europium 151.96 ± 0.01	64 Gd gadolinium 157.25 ± 0.03	65 Tb terbium 158.93 ± 0.01	66 Dy dysprosium 162.50 ± 0.01	67 Ho holmium 164.93 ± 0.01	68 Er erbium 167.26 ± 0.01	69 Tm thulium 168.93 ± 0.01	70 Yb ytterbium 173.05 ± 0.02	71 Lu lutetium 174.97 ± 0.01
89 Ac actinium [227]	90 Th thorium 232.04 ± 0.01	91 Pa protactinium 231.04 ± 0.01	92 U uranium 238.03 ± 0.01	93 Np neptunium [237]	94 Pu plutonium [244]	95 Am americium [243]	96 Cm curium [247]	97 Bk berkelium [247]	98 Cf californium [251]	99 Es einsteinium [252]	100 Fm fermium [257]	101 Md mendelevium [258]	102 No nobelium [259]	103 Lr lawrencium [262]

5.3 波动光学

- 光的本质
- 布拉格干涉
- 电子云的衍射
- 相位差



- 玻尔模型的起源：麦克斯韦方程组

5.4 波粒二象性

- 一种对待物质的观点
- 薛定谔方程的基础

用原子轨道符号表示下列各套量子数。

(1) $n = 2, l = 1, m = -1$; (2) $n = 4, l = 0, m = 0$; (3) $n = 5, l = 2, m = 0$ 。

氢原子的发射光谱中有一条谱线,是电子从 $n = 4$ 跃迁到 $n = 2$ 的轨道时放出的辐射能所产生的,试计算该谱线的波长并指出该谱线属于哪一波段

画出 Si、V、Fe 原子、离子等电子轨道图

指出下列分子的中心原子可能采用的杂化轨道类型,并写出分子的空间构型。

(1) BBr_3 ; (2) SiH_4 ; (3) BeH_2 ; (4) PH_3 ; (5) H_2S 。

指出下列分子之间存在哪几种分子间作用力(包括氢键)。

(1) H_2 分子间; (2) H_2O 与 O_2 分子间; (3) H_2O 分子间; (4) HCl 与 H_2O 分子间; (5) CH_3Cl 分子间。

分析元素周期表