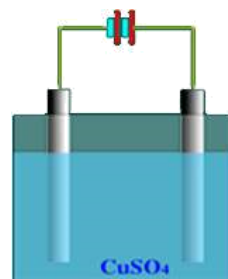
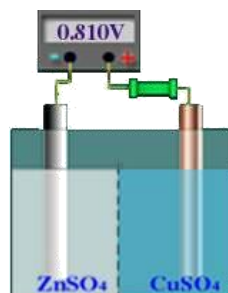


第九章 电化学

电化学



电解





目录

◆ 电解质溶液

- 9.1 电化学的基本概念和法拉第定律
- 9.2 离子的电迁移和迁移数
- 9.3 电解质溶液的电导率
- 9.4 强电解质溶液理论简介

◆ 可逆电池

- 9.5 原电池
- 9.6 原电池热力学
- 9.7 电极种类和电极电势
- 9.8 电池电动势测定的应用

◆ 电解和极化

- 9.9 电极的极化和超电势
- 9.10 浓差极化和极限电流
- 9.11 分解电压



◆ 可逆电池

主要内容

9.5 原电池

9.6 原电池热力学

9.7 电极种类和电极电势

9.8 电池电动势测定的应用



9.5 原电池

9.5.1 原电池的表示

9.5.2 电极-溶液界面电势的产生

——电极电势产生的原因

9.5.3 液接电势及其消除



原电池：把化学能转变为电能的装置



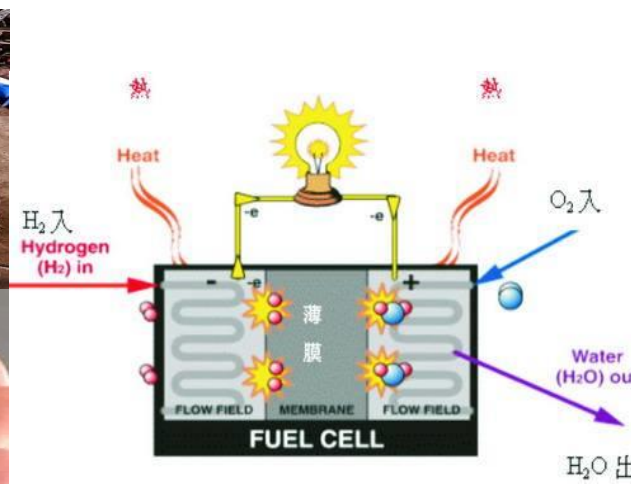
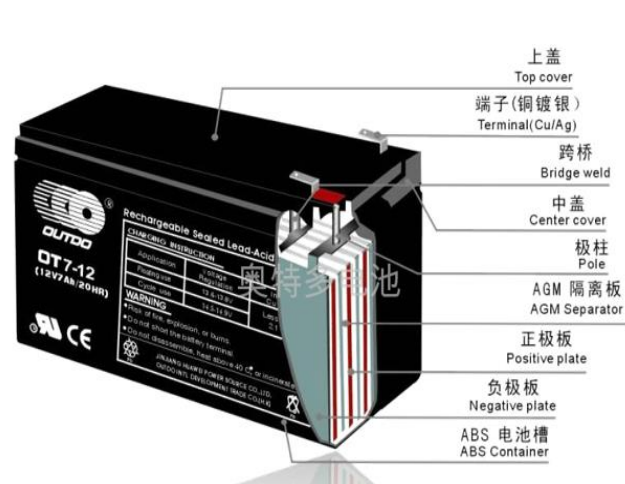
铅酸蓄电池

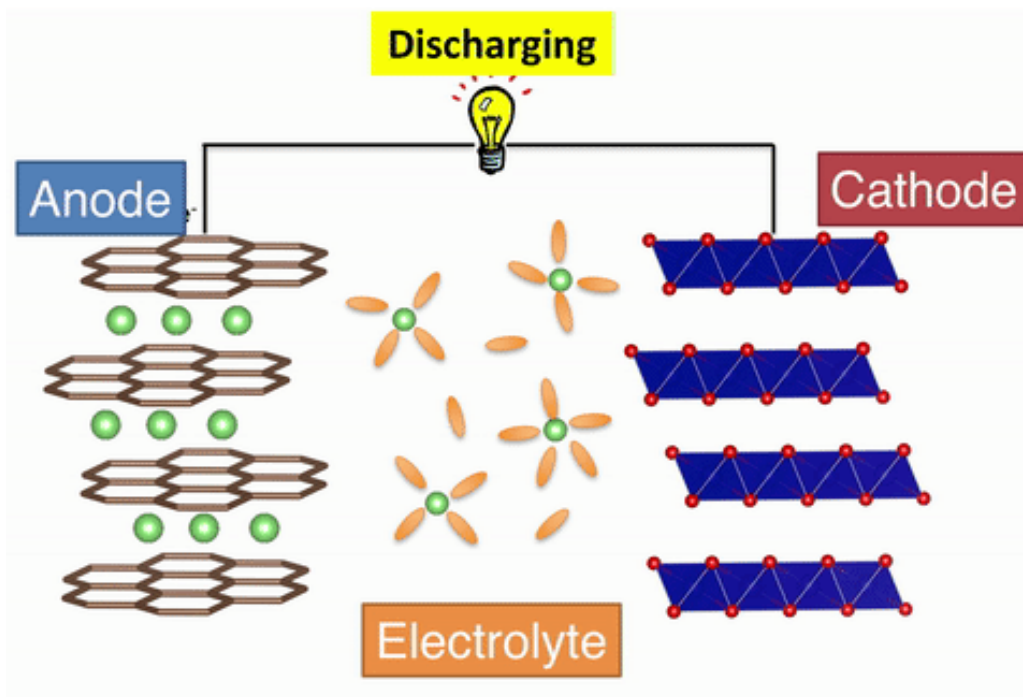


锂离子电池

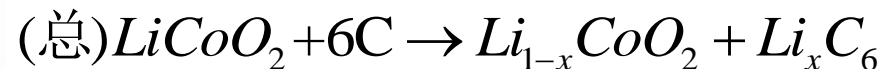
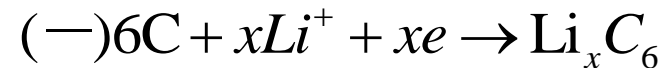
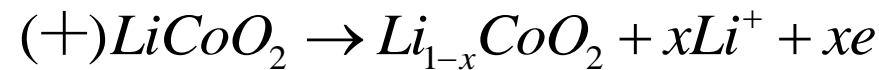


燃料电池





充电



放电

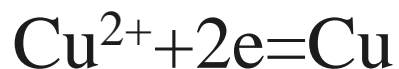




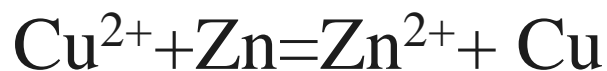
Zn作负极，发生氧化作用：



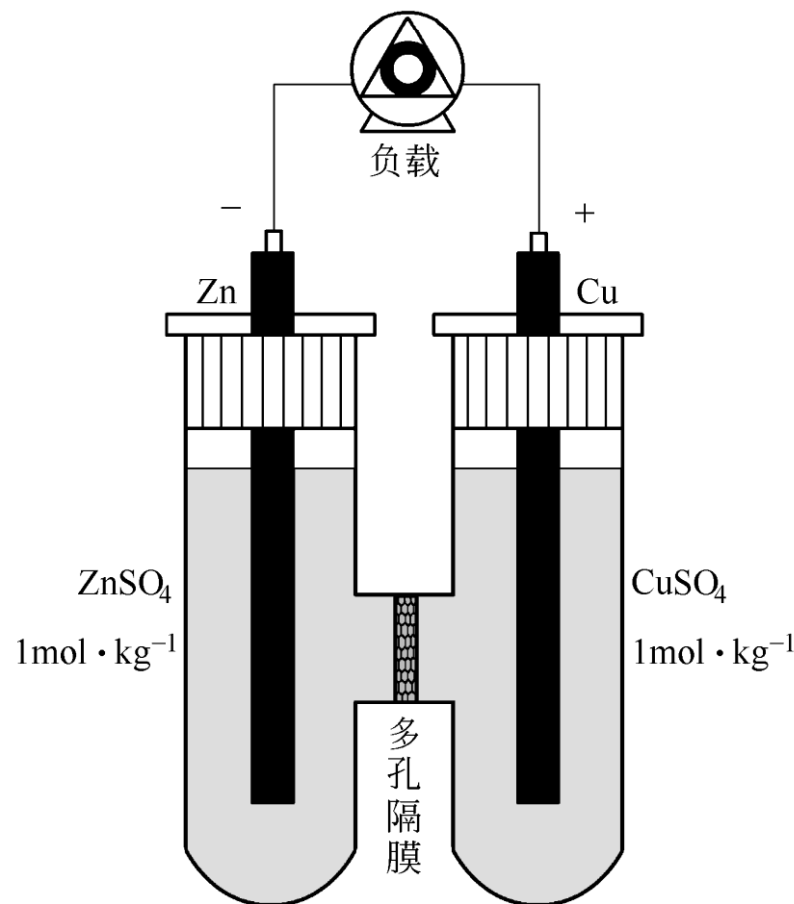
Cu作正极，发生还原作用：



电池反应：



原电池反应是自发进行的
氧化还原反应。

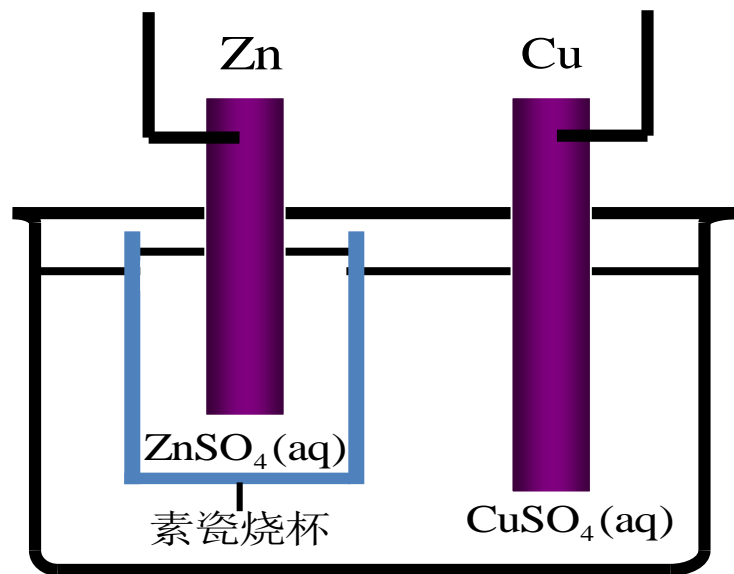




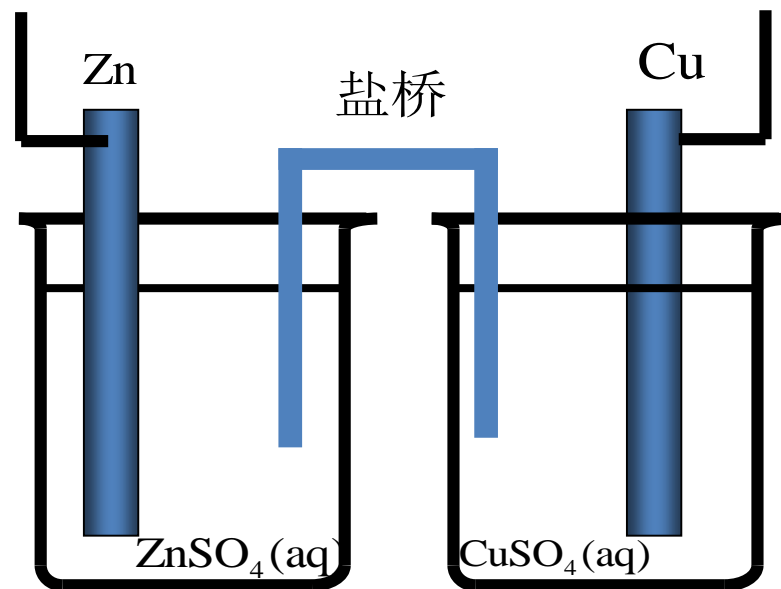
9.5.1 原电池的表示



1. 左边为负极，发生氧化反应；右边为正极，发生还原反应。
2. “|”表示相界面，有电势差存在。
3. “||”表示盐桥，使液接电势降到可以忽略不计。
4. 两溶液之间如果用多孔隔膜（界面）隔开，用“|”表示。
5. 要注明温度，不注明就是298.15 K；要注明物态，气体要注明压力；溶液要注明浓度。
6. 气体电极和氧化还原电极要写出导电的惰性电极和压力，通常是铂电极。



(1)



(2)





首先写出反应式: $\text{HCl} + \text{Ag} \rightarrow \text{H}_2 + \text{AgCl}$

Step1» 左负右正

Ag AgCl HCl H_2

Step2» 界面用单垂线(|)
盐桥用双垂线(=)

Ag|AgCl|HCl| H_2

Step3» 注明电极的物态

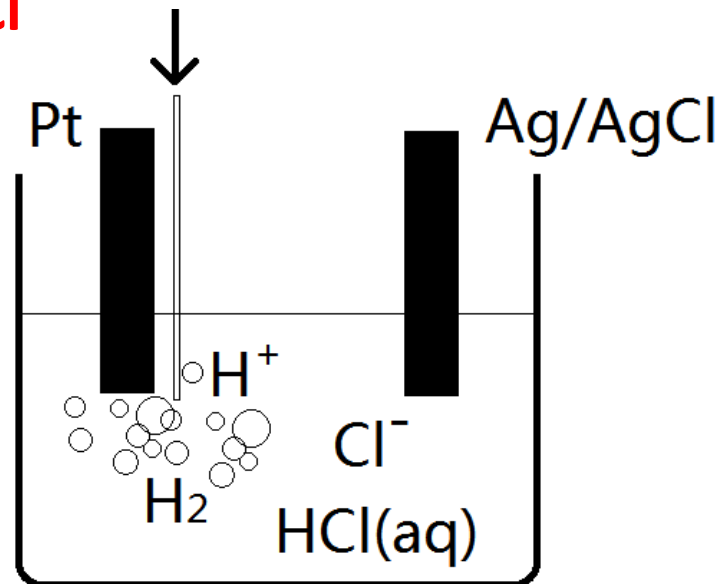
Ag(s)|AgCl(s)|HCl(aq)| $\text{H}_2(\text{g})$

Step4» 气体要注明所依附的惰性金属和压力

Ag(s)|AgCl(s)|HCl(aq)| $\text{H}_2(\text{p}^\ominus)$ |Pt(s)

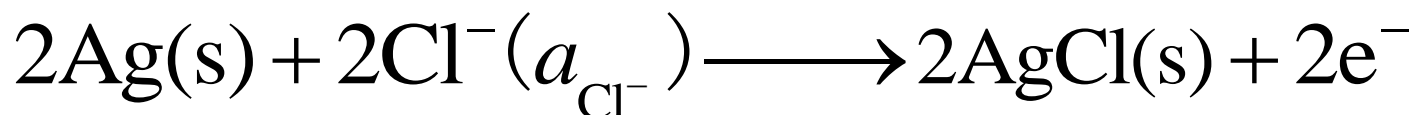
Step5» 注明电解质溶液的活度

Ag(s)|AgCl(s)|HCl(a_{HCl})| $\text{H}_2(\text{p}^\ominus)$ |Pt(s)

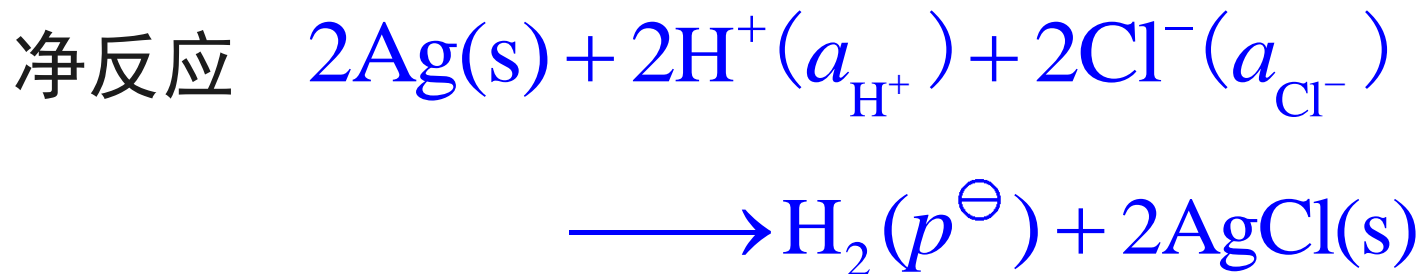
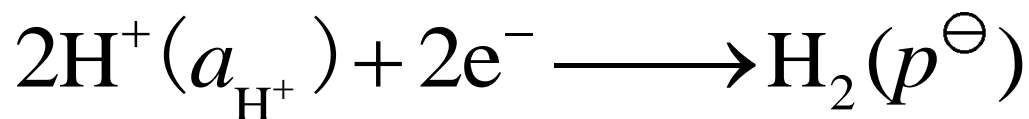




左氧化, 负极



右还原, 正极



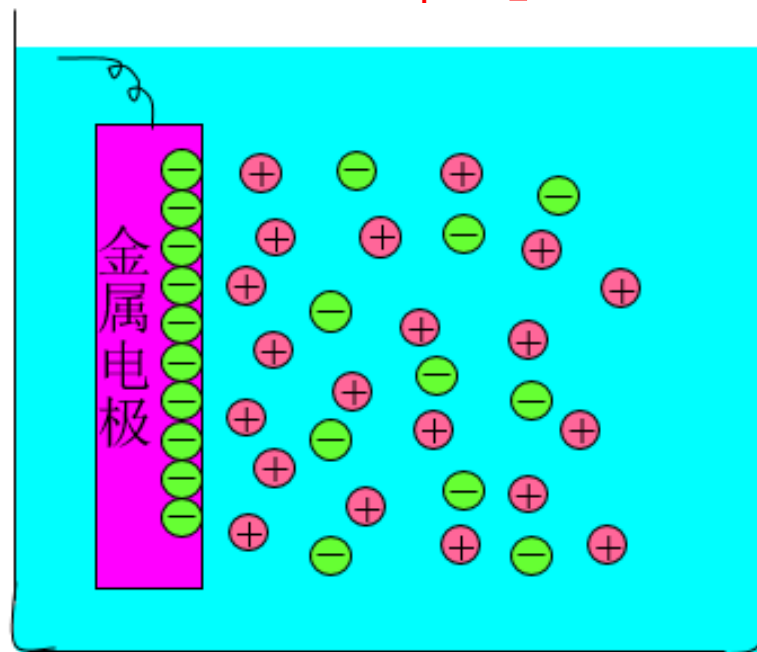


9.5.2 电极-溶液界面电势的产生

- 界面电势差

带电粒子在界面层中的非
均匀分布——形成**双电层**

➡ 界面电势差





9.5.2 电极-溶液界面电势的产生

- 界面电势差



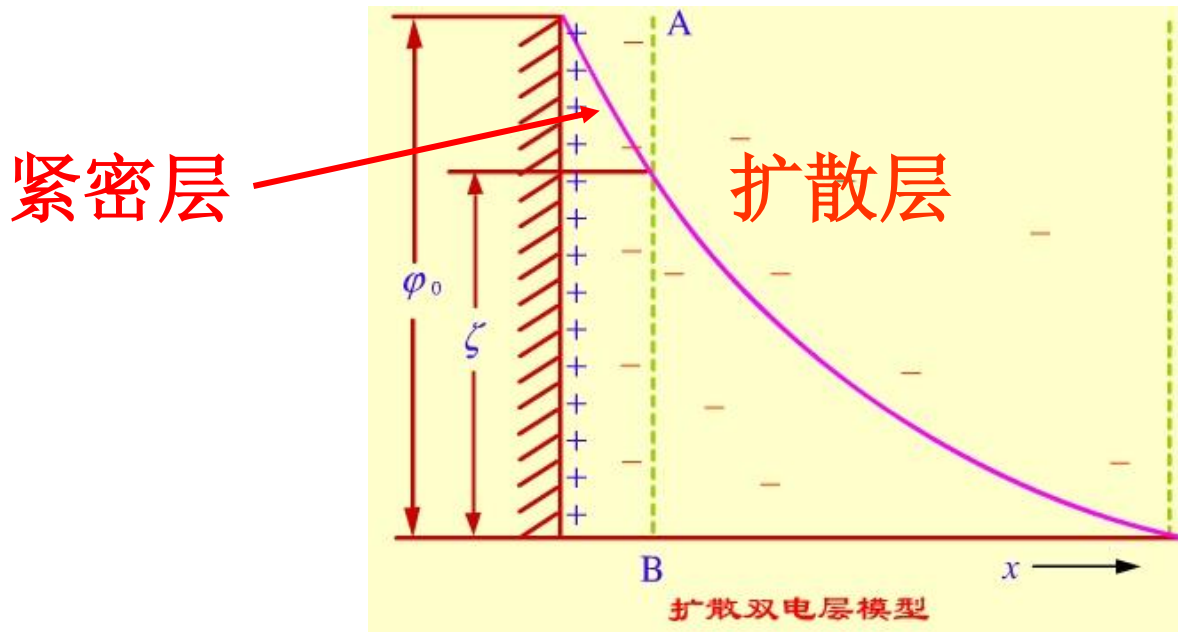
该电池存在以下几个不同相界面： $\text{Zn(s)} \mid \text{ZnSO}_4(\text{aq})$;
 $\text{ZnSO}_4(\text{aq}) \mid$ 盐桥; 盐桥 $\mid \text{CuSO}_4(\text{aq})$; $\text{CuSO}_4(\text{aq}) \mid \text{Cu(s)}$,
每个相界面都存在电势差, 称为**界面电势差**, 电池电动势
是所有界面电势差之和, 这是**电极电势产生的原因**。



9.5.2 电极-溶液界面电势的产生

- 双电层结构模型

双电层由紧密层和扩散层两部分构成，**紧密层**由紧贴电极表面的反号离子组成，另一部分离子按一定的浓度梯度扩散到本体溶液中，称为**扩散层**。

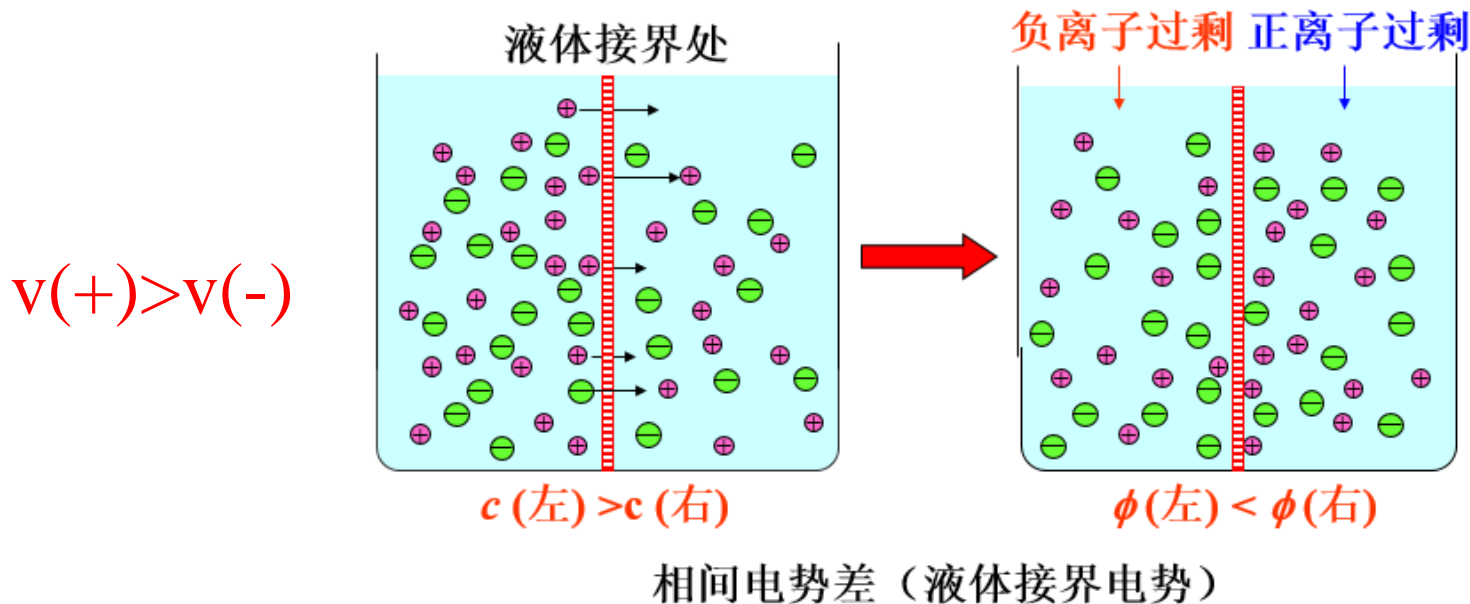




9.5.3 液接电势及其消除

在两种含有不同溶质的溶液界面上，或者两种溶质相同而浓度不同的溶液界面上，存在着微小的电位差，称为液体接界电势。

液体接界电势产生的原因是由于离子迁移速率的不同而引起的电荷在界面的不均匀分布。





9.5.3 液接电势及其消除

在实际工作中如果不能避免溶液的接触，常使用盐桥。盐桥是饱和KCl溶液（或KNO₃或NH₄NO₃）等电解质溶液和琼脂。

选择原则：

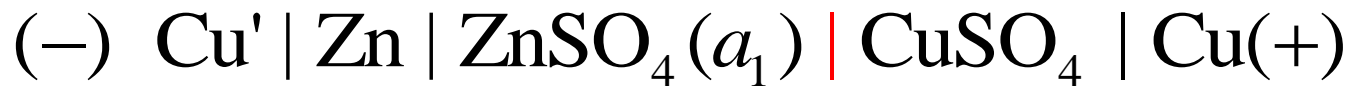
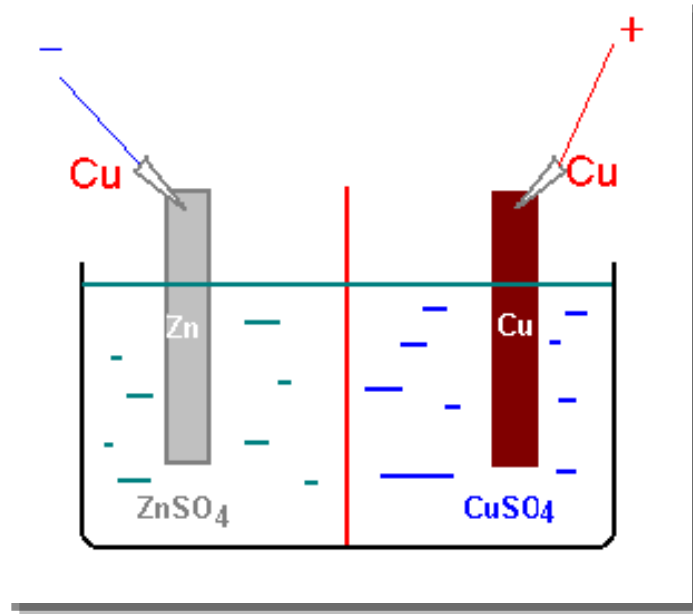
- （1）正、负离子的迁移速率相近， $t_+ \approx t_-$ ；
- （2）不和相接触的电解质溶液发生反应；
- （3）浓度高。

产生大小相等方向相反的两个液接电势，相互抵消。

Ions	K ⁺	NH ₄ ⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻
$10^2 \lambda_m^\infty / \text{Sm}^2 \text{mol}^{-1}$	0.7352	0.734	0.7634	0.7144



电池电动势



$\phi_{\text{界面}}$ ϕ_{-} $\phi_{\text{扩散}}$ ϕ_{+}

$$E = \phi_{\text{界面}} + \phi_{-} + \phi_{\text{扩散}} + \phi_{+}$$



例1：可逆电池在充电和放电时的反应正好相反，则其充电时正极和负极、阴极和阳极的关系为：(**C**)

- (A) 正负极不变，阴阳极不变
- (B) 正负极改变，阴阳极不变；
- (C) 正负极不变，阴阳极正好相反
- (D) 正负极改变，阴阳极正好相反；

例2：电池 $\text{Pb(s)} \mid \text{H}_2\text{SO}_4(\text{m}) \mid \text{PbO}_2(\text{s})$ 作为原电池时，负极是 **Pb(s)**，正极是 **PbO₂(s)**；作为电解池时，阳极是 **Pb(s)**，阴极是 **PbO₂(s)**。

例3：具有何种特性的电解质可用来作盐桥

正负离子迁移数相近 $t_+ \approx t_-$ ，常用作盐桥的电解质有 **KCl, KNO₃ 或 NH₄NO₃ 溶液** 等。



上次课程回顾

- 电导率 κ ：单位长度、单位截面积导体的电导，单位是S/m或 Ω^{-1}/m

$$G = \kappa \frac{A}{l}$$

- 摩尔电导率：单位距离的两个平行电导电极之间1 mol 电解质的溶液电导，单位为 $S \cdot m^2/mol$

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

- 离子独立移动定律：在无限稀释溶液中，有

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



上次课程回顾

- 强电解质的活度是阴阳离子共同的贡献: $a_B = a_+^{\nu_+} a_-^{\nu_-}$
- 离子平均活度: $a_{\pm} \stackrel{\text{def}}{=} (a_+^{\nu_+} a_-^{\nu_-})^{1/\nu}$ $\nu = \nu_+ + \nu_-$

离子平均活度系数: $\gamma_{\pm} \stackrel{\text{def}}{=} (\gamma_+^{\nu_+} \gamma_-^{\nu_-})^{1/\nu}$

离子平均质量摩尔浓度: $m_{\pm} \stackrel{\text{def}}{=} (m_+^{\nu_+} m_-^{\nu_-})^{1/\nu}$

$$a_{\pm} = \gamma_{\pm} \frac{m_{\pm}}{m^{\ominus}} \quad a_B = a_+^{\nu_+} a_-^{\nu_-} = a_{\pm}^{\nu} = \boxed{(\gamma_{\pm}) \frac{m_{\pm}}{m^{\ominus}}}^{\nu}$$

- 影响离子平均活度系数的主要因素是离子的浓度和价数

$$I = \frac{1}{2} \sum_B m_B z_B^2$$

- 强电解质的稀溶液的平均离子活度系数: 德拜-尤格尔极限定律: $\lg \gamma_{\pm} = -A |z_+ z_-| \sqrt{I}$



上次课程回顾

- 原电池的表示：由原电池反应写出其表示；有原电池的表示写出其反应方程式。
- 带电粒子在界面层中的**非均匀分布**——形成双电层，产生**界面电势差**，从而产生电极电势
- 液体接界电势：由于离子迁移速率的不同而引起的电荷在溶液界面的**不均匀分布**，产生的电位差
- 液接电势的消除：使用盐桥产生大小相等方向相反的两个液接电势，相互抵消。
 - 盐桥是**饱和KCl溶液（或 KNO_3 或 NH_4NO_3 ）等电解质溶液和琼脂**
 - 要求正、负离子的迁移速率相近， $t_+ \approx t_-$



9.6 原电池热力学

9.6.1 可逆电池

9.6.2 电池反应热力学

9.6.3 能斯特方程

9.6.4 浓差电池



续航焦虑



安全问题



能量密度? Wh/kg

电池容量? mAh



电池反应热效应?



9.6.1 可逆电池

可逆电池必须具备的条件是：

(1) 电池反应必须可逆

例 Daniell 电池：两部分之间用盐桥连接

原电池：

(-) $\text{Zn} \longrightarrow \text{Zn}^{++} + 2\text{e}$ 阳极，氧化

(+) $\text{Cu}^{++} + 2\text{e} \longrightarrow \text{Cu}$ 阴极，还原

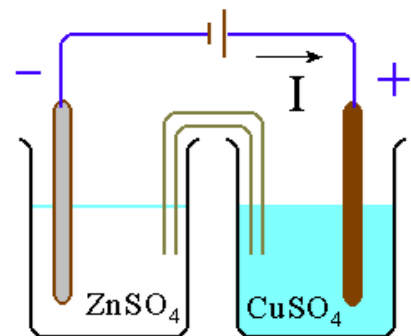
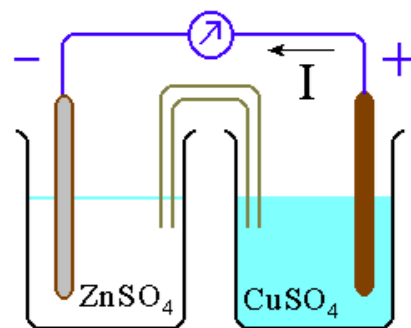
总反应： $\text{Zn} + \text{Cu}^{++} \longrightarrow \text{Zn}^{++} + \text{Cu}$

电解池：

(-) $\text{Zn}^{++} + 2\text{e} \longrightarrow \text{Zn}$ 还原，阴极

(+) $\text{Cu} \longrightarrow \text{Cu}^{++} + 2\text{e}$ 氧化，阳极

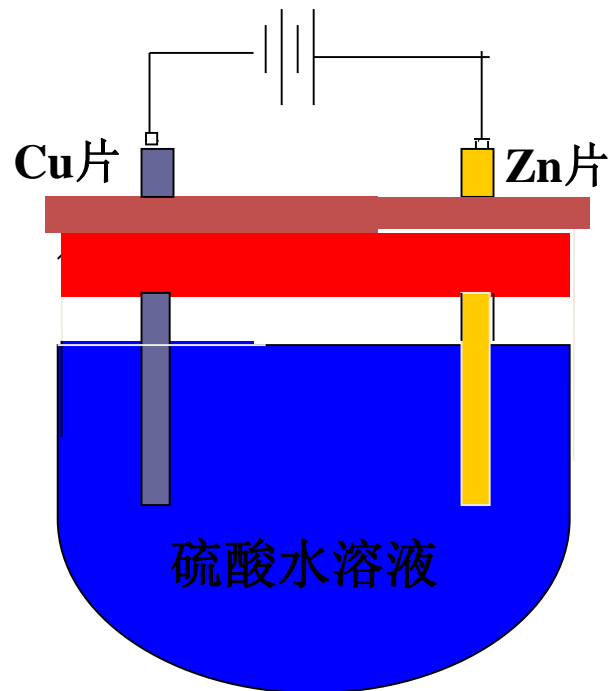
总反应： $\text{Zn}^{++} + \text{Cu} \longrightarrow \text{Zn} + \text{Cu}^{++}$





思考

金属铜和锌片同时插入硫酸水溶液所组成的电池是否可逆？





思考

① 当外加电动势 $E_{\text{外}}$ 稍小于电池的电动势 E 时，则该电池起原电池作用，反应如下：



② 当 $E_{\text{外}}$ 稍大于 E 时，则起电解池作用，其反应是：



发生的电池反应不同，则电池经放电、充电一个循环之后，电池中作用物质的变化不可能恢复到原来状态。

上述电池不具备可逆电池的条件。



(2) 充放电时电流必须为无限小

电池反应始终在接近平衡状态下进行，即放电过程中所作的最大电功恰能与充电过程中所消耗的最小电功相互抵消，从而使体系和环境都能恢复到原来状态，或者说能量的转移也是可逆的。

电池/电路总有内阻，只要有内阻就会把电功转换为热。所以，如果要求电池的工作条件是可逆的(处于或接近于平衡态)，电路中就要没有电流通过或通过的电流为无限小)，**将吉布斯自由能的减小值完全转化为电功。**



9.6.2 电池反应热力学



重要
公式:

$$(\Delta_r G)_{T,p,R} = W_{f,\max} = -nEF$$

$$(\Delta_r G_m)_{T,p,R} = -\frac{nEF}{\xi} = -zEF$$

恒温恒压条件下，体系经历一可逆过程，其吉布斯自由能减少等于对外所作的最大非膨胀功。如果此过程(或反应)能在始末态相同的原电池中可逆地进行，那么其所作的最大非膨胀功就是最大电功。



求 $\Delta_r H_m$ 和 $\Delta_r S_m$

$$dG = -SdT + Vdp \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -S \quad \left[\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T} \right]_p = -\Delta S$$

$$\left[\frac{\partial(-zEF)}{\partial T} \right]_p = -\Delta_r S_m \quad \Delta_r S_m = -(\partial \Delta_r G_m / \partial T)_p = zF(\partial E / \partial T)_p$$

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

电动势的温度系数

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

电功 + 热效应

只要由实验测得电动势 E 及其温度系数的值，根据上式便可计算出反应的 $\Delta_r H_m$ 值。



$$\Delta_r H_m \neq Q_r$$

?

$$\Delta_r H_m \neq Q_r$$

$(w' \neq 0)$

1) 可逆原电池

反应物

产物

2) 非电池恒压反应

$(w' = 0)$

$$\Delta_r H_m = Q_p$$



原电池可逆放电时反应过程热

恒温下，原电池可逆放电时的反应过程热为：

$$Q_R = T\Delta_r S_m = zFT(\partial E / \partial T)_P$$

- a. 当电动势的温度系数为零时，则 $Q_R=0$ ，表示原电池在恒温下可逆放电时与环境无热的交换；
- b. 当电动势的温度系数大于零时，则 $Q_R>0$ ，表明原电池在恒温下可逆放电时，要从环境吸热以维持恒温；
- c. 当电动势的温度系数小于零时，则 $Q_R<0$ ，表明原电池在恒温下可逆放电时，需向环境散热以维持恒温。



例1：在 p^\ominus 和298K下，把Pb和 $\text{Cu}(\text{Ac})_2$ 溶液发生的反应安排为电池，当获得可逆电功为 91.84 kJ 时，电池同时吸热 213.6 kJ，因此该过程有： (A)

- (A) $\Delta_r U > 0, \Delta_r S > 0$ (B) $\Delta_r U < 0, \Delta_r S > 0$
(C) $\Delta_r U > 0, \Delta_r S < 0$ (D) $\Delta_r U < 0, \Delta_r S < 0$

例2：已知某一化学反应为 $\text{A} + \text{B} = \text{C}$ 的 ΔH_1 、 ΔG_1 、 K_1 （平衡常数）、 E_1 （电池电动势），则反应 $2\text{A} + 2\text{B} = 2\text{C}$ 的 $\Delta H_2 = \underline{2\Delta H_1}$ ， $\Delta G_2 = \underline{2\Delta G_1}$ ， $K_2 = \underline{K_1^2}$ ， $E_2 = \underline{E_1}$ 。

例3：在298K时，电池 $\text{Pt}(\text{s}) | \text{H}_2 (p^\ominus) | \text{H}_2\text{SO}_4 (0.01 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}) | \text{O}_2 (p^\ominus) | \text{Pt}(\text{s})$ 的电池电动势 $E = 1.228 \text{ V}$ ， $\text{H}_2\text{O} (\text{l})$ 的标准摩尔生成焓 $\Delta_f H_m^\ominus = -285.83 \text{ kJ/mol}$ ，则电池的温度系数为： $\underline{-8.49 \times 10^{-4} \text{ V} \cdot \text{K}^{-1}}$ 。

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



例4：镉—甘汞电池反应式为 $\text{Cd(s)} + \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) = \text{Cd}^{2+} + 2\text{Cl}^- + 2\text{Hg(l)}$ 如果各物质均处在标准状态下，其原电池电动势与温度的关系式为： $E_{\text{MF}}^\ominus / \text{V} = 0.67 - 1.02 \times 10^{-4}(T/\text{K} - 298) - 2.4 \times 10^{-6}(T/\text{K} - 298)^2$

(1) 写出原电池图式；

(2) 计算上述电池反应在 40°C 时的 $\Delta_r G_m^\ominus$ ， $\Delta_r H_m^\ominus$ 和 $\Delta_r S_m^\ominus$ 各为多少？

解：（1）原电池： $\text{Cd(s)} | \text{CdCl}_2 | \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) | \text{Hg(l)}$

（2） $T=313\text{K}$ 时，代入公式得 $E_{\text{MF}}^\ominus = 0.67\text{V}$ ，

$$\Delta_r G_m^\ominus = -ZE_{\text{MF}}^\ominus F = -2 \times 0.67 \times 96500 = -128.50 \text{ kJ/mol}$$

$$E_{\text{MF}}^\ominus \text{对} T \text{求偏导得，} E_{\text{MF}}^\ominus / \text{V} = -1.02 \times 10^{-4} - 4.8 \times 10^{-6}(T/\text{K} - 298)$$

$$\text{代入} T=313\text{K，得} \partial E_{\text{MF}}^\ominus / \partial T = -1.74 \times 10^{-4}$$

$$\Delta_r S_m^\ominus = ZF \partial E_{\text{MF}}^\ominus / \partial T = -1.74 \times 10^{-4} \times 2 \times 96500 = -33.58 \text{ J/mol}$$

$$\Delta_r H_m^\ominus = \Delta_r G_m^\ominus + T \Delta_r S_m^\ominus = -139.01 \text{ kJ/mol}$$

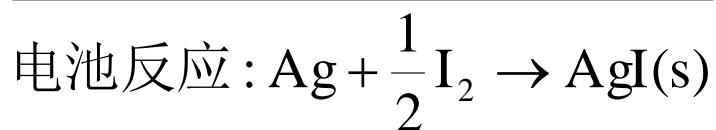
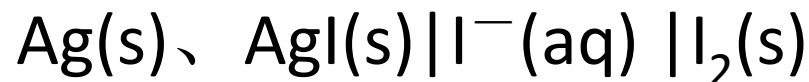
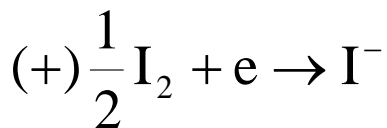
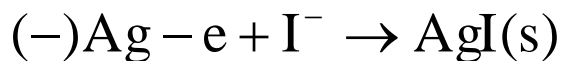


例5：已知电极(1) Ag(s) 、 $\text{AgI(s)}|\text{I}^-$ ；(2) $\text{I}_2(\text{s})|\text{I}^-$ 。25°C，101.325Kpa下， $\varphi_{(1)} < \varphi_{(2)}$ ，并且两者构成原电池电动势的温度系数为：

$1.00 \times 10^{-4} \text{V} \cdot \text{K}^{-1}$ ，请回答：

- (1) 写出电池符号、电极反应和电池反应；
- (2) 求25°C下该电池的标准电动势，假设该电池短路放电289500C时，放热为190.26KJ；
- (3) 若在上述温度和压力下电池实际工作电压是其电动势的80%，通入1F电量时电池放热多少？

解：（1）





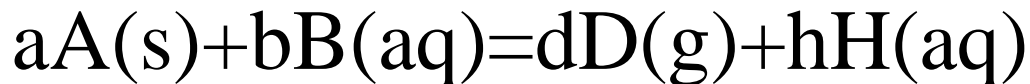
$$(2) \quad \Delta_r H_m^\theta = -zFE^\theta + zFT \left(\frac{\partial E^\theta}{\partial T} \right) = -qE^\theta + qT \left(\frac{\partial E^\theta}{\partial T} \right)$$

$$\begin{aligned} E^\theta &= -\frac{\Delta_r H_m^\theta}{q} + T \left(\frac{\partial E^\theta}{\partial T} \right) \\ &= -\frac{-190260}{289500} + 298 \times 1 \times 10^{-4} = 0.687V \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} (3) \quad Q_{iR} &= -zF(E^\theta - 80\%E^\theta) + zFT \left(\frac{\partial E^\theta}{\partial T} \right) \\ &= -96500 \times 20\% \times 0.687 + 96500 \times 298 \times 10^{-4} \\ &= -10.4kJ \end{aligned}$$



9.6.3 能斯特方程



由等温方程式: $\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\theta + RT \ln J$

$$\Delta_r G_m = -zEF \quad \Delta_r G_m^\theta = -zE^\theta F$$

$$-zFE = -zFE^\theta + RT \ln J$$

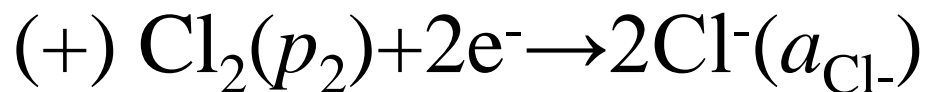
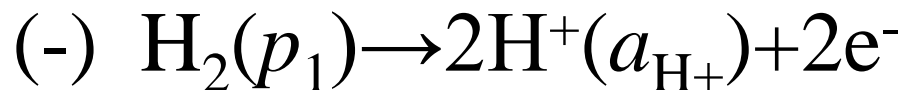
$$E = E^\theta - \frac{RT}{zF} \ln J \quad \text{能斯特方程}$$

当电池反应处于标准状态时, $J=1$, $E = E^\theta$, 为标准电池电动势

$$K^\theta = \exp\left(\frac{zFE^\theta}{RT}\right)$$



9.6.3 能斯特方程



净反应：





根据等温方程式:

$$\Delta_r G_{m,1} = \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln \frac{a_{\text{H}^+}^2 \cdot a_{\text{Cl}^-}^2}{\frac{p_{\text{H}_2}}{p^\ominus} \cdot \frac{p_{\text{Cl}_2}}{p^\ominus}}$$

因为

$$\begin{aligned}\Delta_r G_m &= -zEF \\ \Delta_r G_m^\ominus &= -zE^\ominus F\end{aligned}$$

$$E_1 = E^\ominus - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{H}^+}^2 \cdot a_{\text{Cl}^-}^2}{\frac{p_{\text{H}_2}}{p^\ominus} \cdot \frac{p_{\text{Cl}_2}}{p^\ominus}}$$

$$a_{\text{H}^+}^2 \cdot a_{\text{Cl}^-}^2 = \left(\gamma_+ \frac{m_+}{m^\ominus}\right)^2 \left(\gamma_- \frac{m_-}{m^\ominus}\right)^2 = \left(\gamma_\pm \frac{m}{m^\ominus}\right)^4 \approx (0.1)^4 \quad (\gamma_\pm = 1)$$



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

$$E_2 = E^{\ominus} - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{HCl}}^2}{\frac{p_{\text{H}_2}}{p^{\ominus}} \cdot \frac{p_{\text{Cl}_2}}{p^{\ominus}}}$$

$$a_{\text{HCl}}^2 = (a_{\pm}^2)^2 = \left(\gamma_{\pm} \frac{m}{m^{\ominus}}\right)^4 \approx (0.1)^4 \quad (\gamma_{\pm} = 1)$$

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

两种写法，结果相同。但要记住： $a_{\text{HCl}} = a_{\pm}^2$

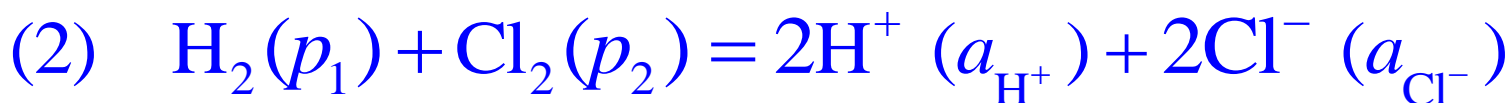
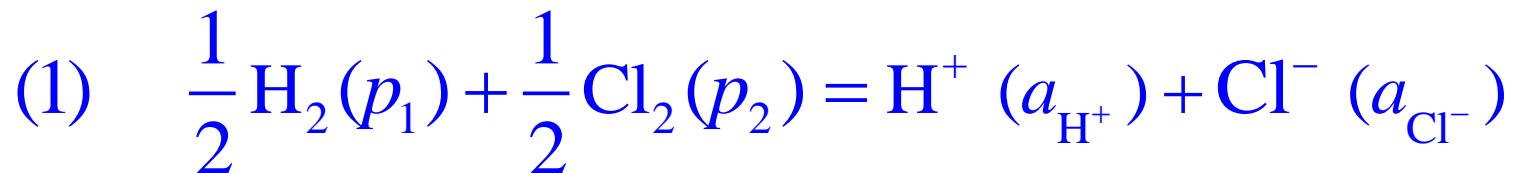


$$\Delta_{\text{r}} G_{\text{m}}^{\ominus} = -zE^{\ominus}F$$

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

$$\Delta_{\text{r}} G_{\text{m}}^{\ominus} = -RT \ln K_a^{\ominus}$$

E^{\ominus} 与 K^{\ominus} 所处的状态不同， E^{\ominus} 处于标准态， K^{\ominus} 处于平衡态，只是 $\Delta_{\text{r}} G_{\text{m}}^{\ominus}$ 将两者从数值上联系在一起。



$$E_1 = E_1^\ominus - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_+ \cdot a_-}{a_{\text{H}_2}^{1/2} \cdot a_{\text{Cl}_2}^{1/2}} \quad E_2 = E_2^\ominus - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_+^2 a_-^2}{a_{\text{H}_2} \cdot a_{\text{Cl}_2}}$$

$$\Delta_r G_m(1) = \frac{1}{2} \Delta_r G_m(2)$$

$$\Delta_r G_m(1) = -E_1 F$$

$$\Delta_r G_m(2) = -2E_2 F$$

$$E_1^\ominus = E_2^\ominus$$

$$E_1 = E_2$$

$$E_1^\ominus = \frac{RT}{F} \ln K_1^\ominus$$

$$E_2^\ominus = \frac{RT}{2F} \ln K_2^\ominus$$

$$K_1^\ominus = \sqrt{K_2^\ominus}$$



例：原电池 $\text{Pt}|\text{H}_2(p^\ominus)|\text{HCl}(m=0.1)|\text{AgCl(s)}|\text{Ag}$ 在 25°C 时
 $E=0.3524\text{V}$, $E^\ominus=0.2223\text{V}$, 求 $m=0.1\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的 HCl 平均活度 a_\pm ,
平均离子活度系数为 r_\pm 及溶液 pH 值。

解：（1）总反应：
$$\frac{1}{2}\text{H}_2(p^\ominus) + \text{AgCl(s)} = \text{HCl}(m=0.1) + \text{Ag(s)}$$

由能斯特方程：

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{HCl}}}{(p_{\text{H}_2}/p^\ominus)} = E^\ominus - \frac{2RT}{F} \ln a_\pm$$

$$0.3524 = 0.2223 - \frac{2 \times 8.314 \times 298}{96500} \ln a_\pm \quad a_\pm = 0.0794$$

$$m_\pm = (m_+^{v_+} m_-^{v_-})^{1/v} = (0.1 \times 0.1)^{1/2} = 0.1 \quad \gamma_\pm = a_\pm / m_\pm = 0.794$$

$$a_{\text{HCl}} = a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-} = a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{H}^+} = a_\pm^2 \quad \text{pH} = -\lg a(\text{H}^+) = -\lg a_\pm = 1.10$$



上次课程回顾

- 可逆电池

- 电池反应必须可逆

- 充放电时电流必须为无限小

- 电池反应热力学 $(\Delta_r G_m)_{T,p,R} = -\frac{nEF}{\xi} = -zEF$

$$\Delta_r S_m = -(\partial \Delta_r G_m / \partial T)_p = zF(\partial E / \partial T)_p \quad Q_R = T \Delta_r S_m = zFT \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p$$

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

- 能斯特方程

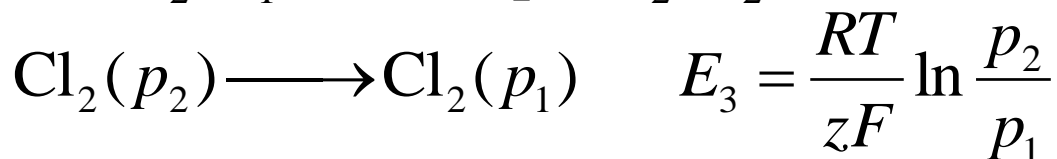
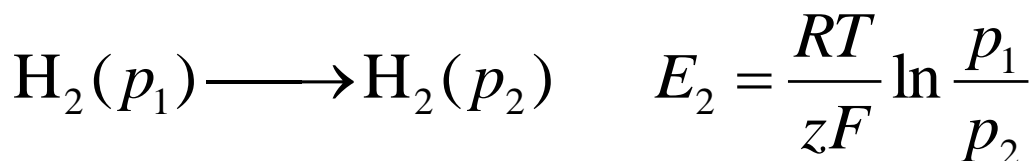
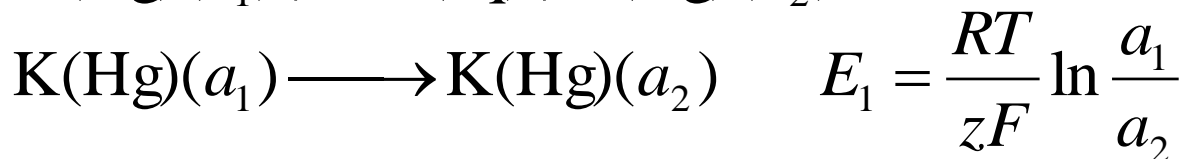
$$E = E^\ominus - \frac{RT}{zF} \ln \prod_B a_B^{\nu_B}$$



9.6.4 浓差电池

浓差电池： 由于电极物质浓度的差异产生电动势

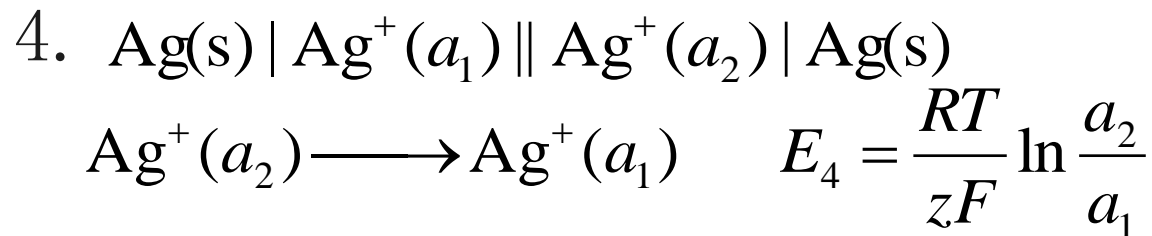
A. 电极浓差电池



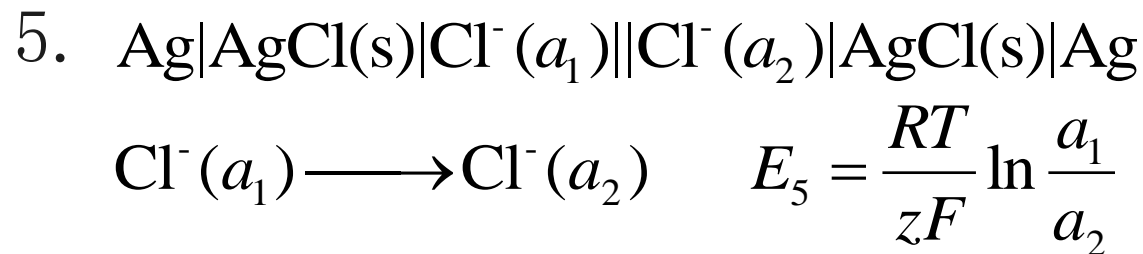


B. 电解质相同而活度不同

- 阳离子转移



- 阴离子转移





浓差电池的特点：

 电池标准电动势 $E^{\ominus} = 0$

 电池净反应不是化学反应，仅仅是某物质从高压到低压或从高浓度向低浓度的迁移。



9.7 电极种类及电极电势

(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

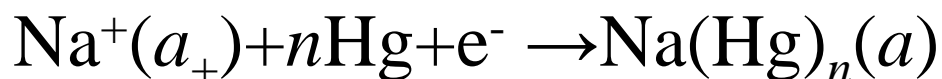
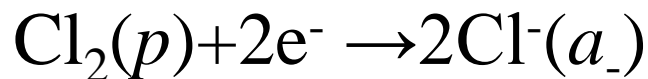
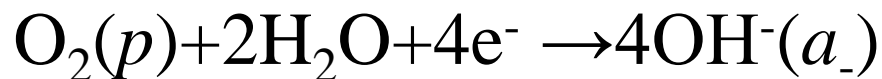
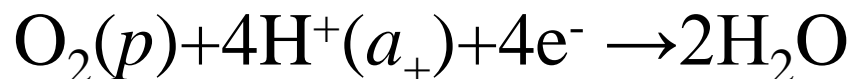
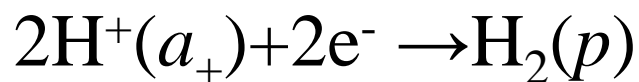
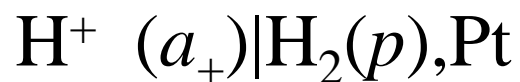
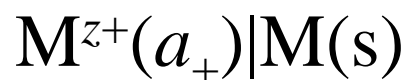
- ✦ 氧化-还原电极（同一离子，不同价态）



第一类电极及其反应

电极

电极反应

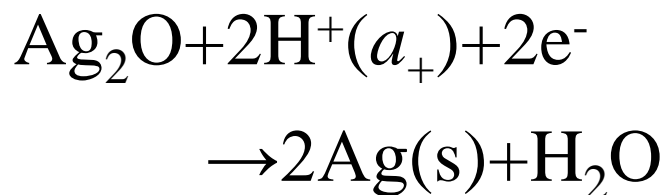
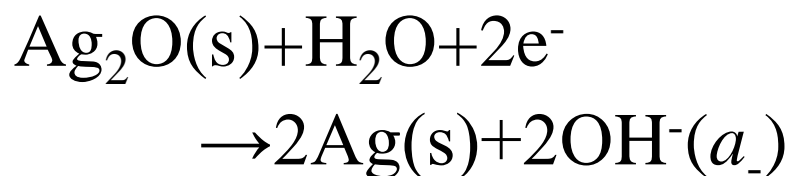
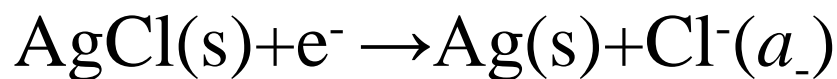




第二类电极及其反应

电极

电极反应

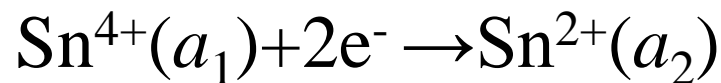
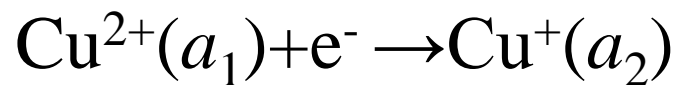
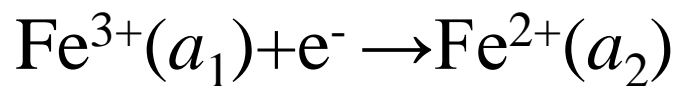




第三类电极及其反应

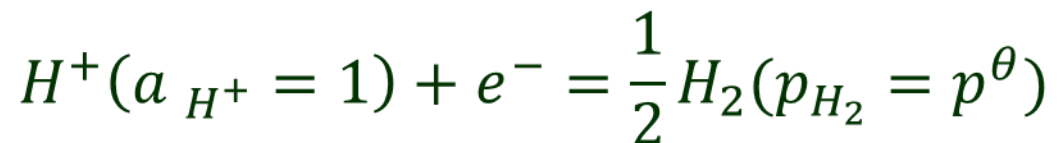
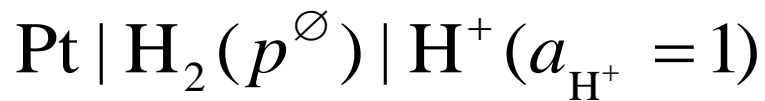
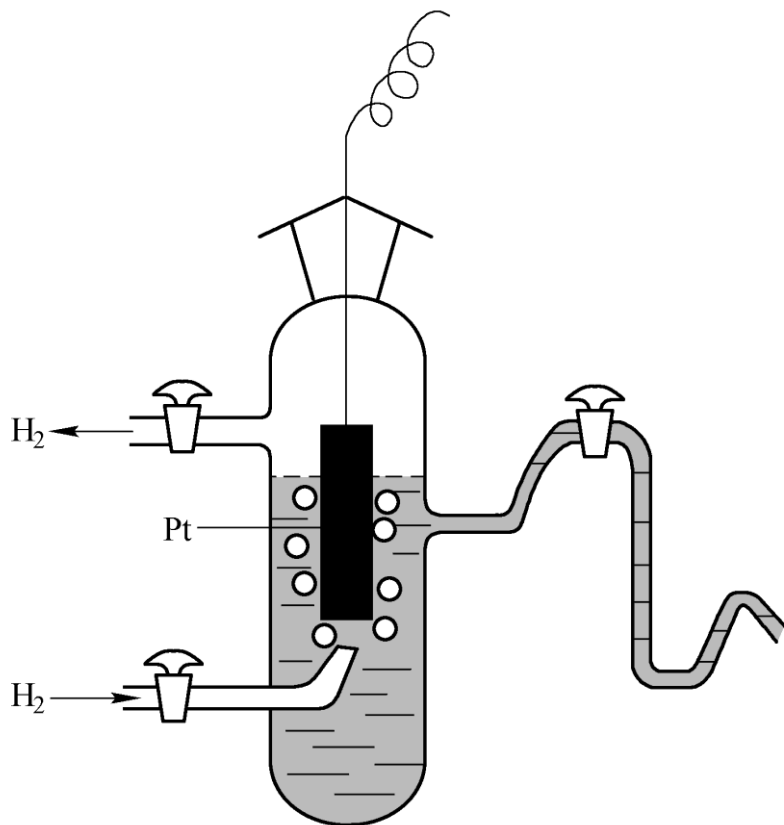
电极

电极反应





标准氢电极



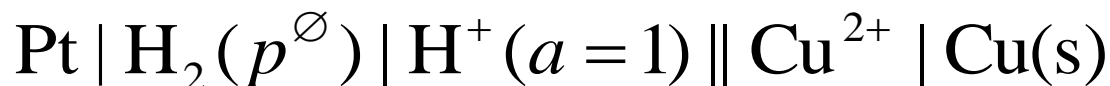
规定

$$E^\ominus(\text{H}^+ | \text{H}_2) = 0$$

用镀铂黑的金属铂导电



氢标还原电极电势 $E_{(Ox|Red)}$



(-)

阳极，氧化

(+)

阴极，还原

$$\begin{aligned} E &= E_{+(Ox|Red)} - E_{-(Ox|Red)} = E_{(Cu^{2+}|Cu)} - E_{(H^+|H_2)}^\ominus \\ &= E_{(Cu^{2+}|Cu)} \end{aligned}$$

以标准氢电极为阳极，待测电极为阴极，因为 $E_{(H^+|H_2)}^\ominus$ 为零，所测电动势即为待测电极的**氢标还原电极电势**。



电极电势计算通式

氧化态 + $ze^- \rightarrow$ 还原态



$$\varphi_{(\text{Ox}|\text{Red})} = \varphi_{(\text{Ox}|\text{Red})}^{\ominus} - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{(\text{Red})}}{a_{(\text{Ox})}}$$

$$\varphi_{(\text{Ox}|\text{Red})} = \varphi_{(\text{Ox}|\text{Red})}^{\ominus} - \frac{RT}{zF} \ln \prod_{\text{B}} a_{\text{B}}^{\nu_{\text{B}}}$$

这就是电极Nernst方程。



为何电极电势有正、有负？

标准氢电极 || 给定电极



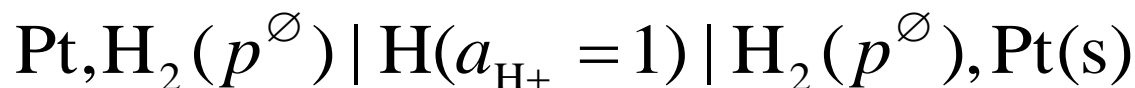
E 增大



$$E_{(\text{Ox}|\text{Red})} < 0$$



(非自发电池)



$$E_{(\text{Ox}|\text{Red})} = 0$$



$$E_{(\text{Ox}|\text{Red})} > 0$$



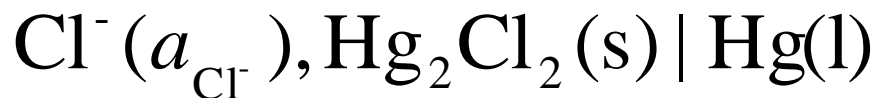
(自发电池)

易还原



二级标准电极——甘汞电极

氢电极使用不方便，
用有确定电极电势的甘汞电极作二级标准电极。



$$E = E(\text{Cl}^- | \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) | \text{Hg})$$



a_{Cl^-}	$E(\text{Cl}^- \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) \text{Hg}) / \text{V}$
0.1	0.3337
1.0	0.2801
饱和	0.2412



电池电动势的计算

- 两个思路

(1) 直接应用电池反应的能斯特方程计算，即

$$E = E^{\ominus} - \frac{RT}{zF} \ln \prod_{\text{B}} (a_{\text{B}})^{\nu_{\text{B}}}$$

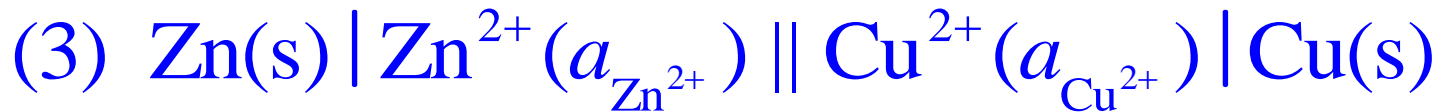
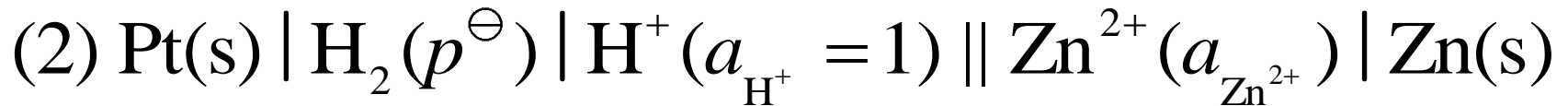
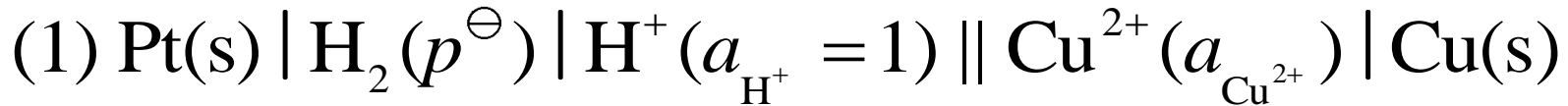
(2) 应用电极反应的能斯特方程计算，即

$$E(\text{电池反应}) = E(\text{正极}) - E(\text{负极})$$

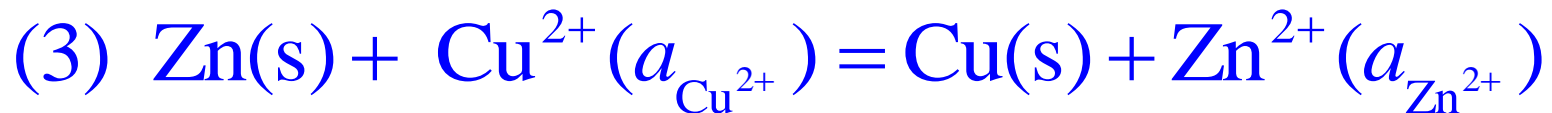
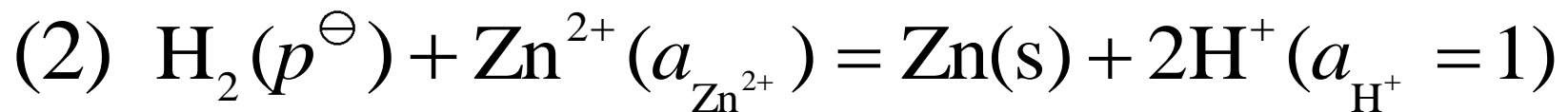
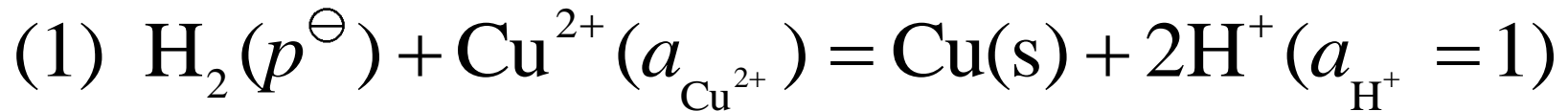
$$E = E^{\ominus} - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{R}}^{\nu_{\text{R}}}}{a_{\text{O}}^{|\nu_{\text{O}}|}}$$



电池电动势的计算



电池反应分别为



$$(3) = (1) - (2) \quad \Delta_r G_m(3) = \Delta_r G_m(1) - \Delta_r G_m(2)$$



$$\Delta_r G_m(1) = -2E_1 F$$

$$E_1 = \varphi_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu(s)}}$$

$$\Delta_r G_m(2) = -2E_2 F$$

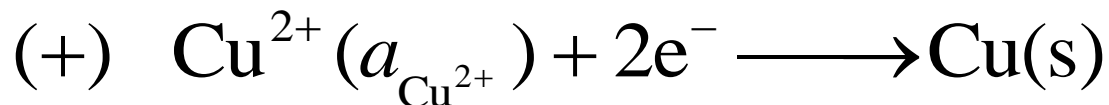
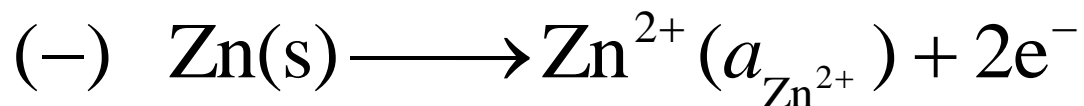
$$E_2 = \varphi_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn(s)}}$$

$$\Delta_r G_m(3) = -2E_1 F - (-2E_2 F) = -2E_3 F$$

$$E_3 = E_1 - E_2 = \varphi_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu(s)}} - \varphi_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn(s)}}$$

电池电动势计算通式

$$\begin{aligned} E &= \varphi_{\text{Ox}|\text{Red}}(\text{R}) - \varphi_{\text{Ox}|\text{Red}}(\text{L}) \\ &= \varphi(+)-\varphi(-) \end{aligned}$$



计算方法1:

$$E = \varphi_{\text{Ox}|\text{Red}} (+) - \varphi_{\text{Ox}|\text{Red}} (-)$$

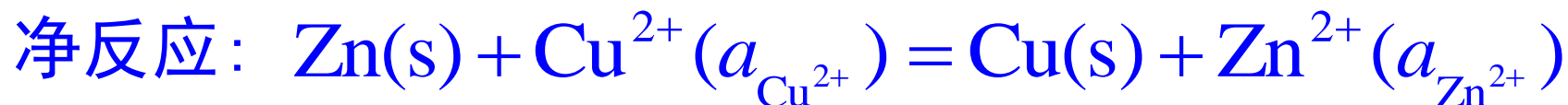
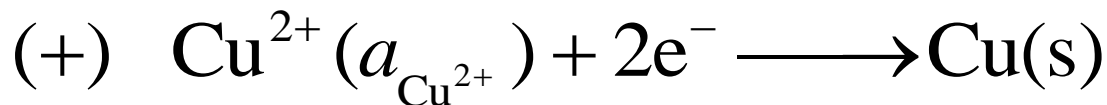
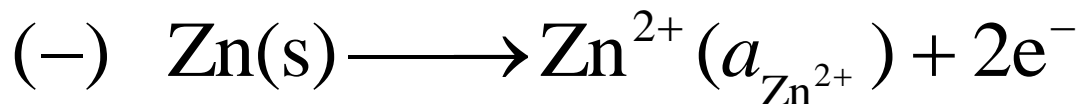
$$= \left[\varphi_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}}^{\ominus} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Cu}}}{a_{\text{Cu}^{2+}}} \right] - \left[\varphi_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}}^{\ominus} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Zn}}}{a_{\text{Zn}^{2+}}} \right]$$



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

注意事项：

1. 电极反应和电池反应都必须物量和电荷量平衡。
2. 电极电势都必须用还原电极电势，电动势等于正_极的还原电极电势减去负_极的还原电极电势。
3. 要注明反应温度，不注明是指298 K
要注明电极的物态，气体要注明压力，溶液要注明浓度。

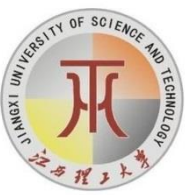


计算方法2:

$$E = E^{\ominus} - \frac{RT}{zF} \ln \prod_{\text{B}} a_{\text{B}}^{\nu_{\text{B}}} = E^{\ominus} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Zn}^{2+}}}{a_{\text{Cu}^{2+}}}$$

$$E^{\ominus} = \varphi_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}}^{\ominus} - \varphi_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}}^{\ominus}$$

两种方法结果相同










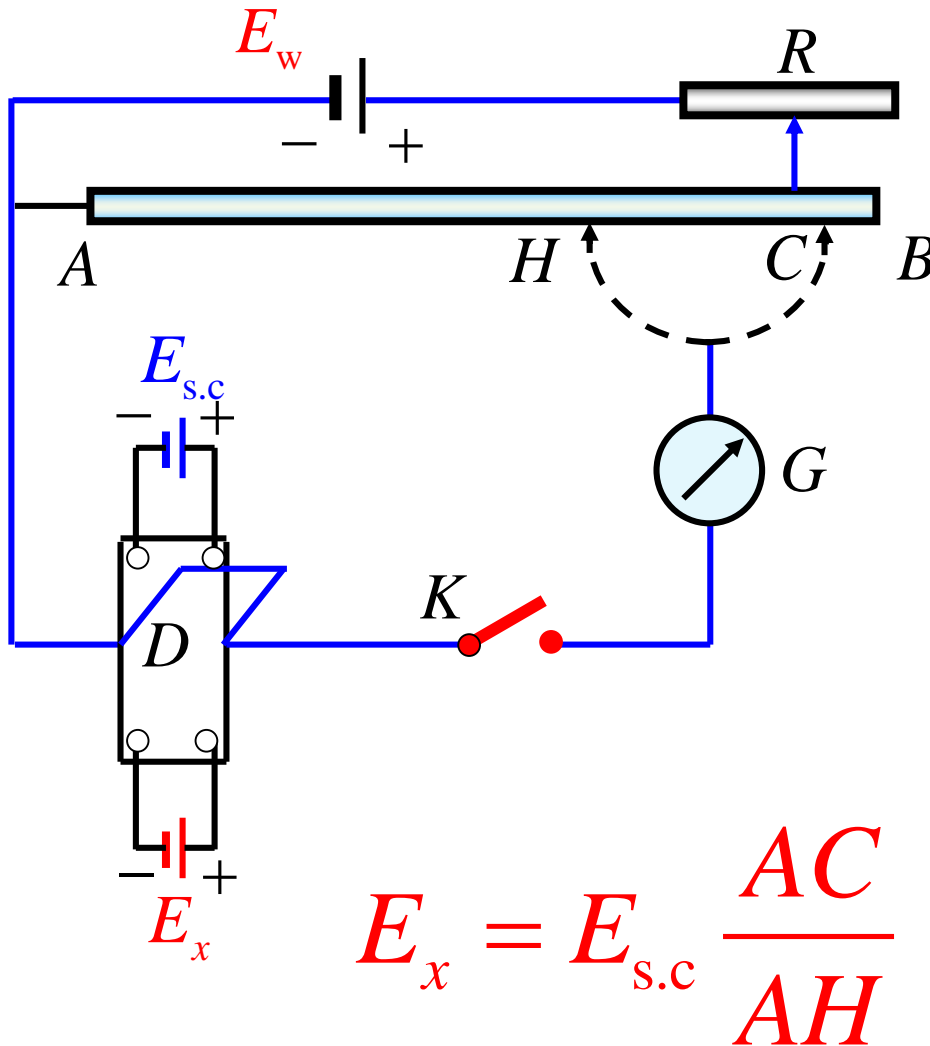
例1： 已知， $\varphi(\text{Tl}^+|\text{Tl}) = -0.34\text{V}$ ， $\varphi(\text{Tl}^{3+}|\text{Tl}) = 0.72\text{V}$ ，
则 $\varphi(\text{Tl}^{3+}|\text{Tl}^+)$ 为（ **A** ）

(A) 1.25V (B) 2.01V (C) 0.75 V (D) 2.23V



9.8 电池电动势测定及应用

-  (1) 求热力学函数的变化值
-  (2) 判断氧化还原的方向
-  (3) 求离子迁移数
-  (4) 测平均活度系数
-  (5) 测定未知的 $E^\ominus(\text{Ox}|\text{Red})$ 值
-  (6) 求 $K_{\text{ap}}^\ominus, K_{\text{w}}^\ominus, K^\ominus$ 等
-  (7) 测溶液的pH



$$E = (R_o + R_i)I$$

$$U = R_o I$$

$$\frac{U}{E} = \frac{R_o}{R_o + R_i}$$

$$I_G \rightarrow 0 \quad R_o \rightarrow \infty$$

$$E \approx U$$



待测电池

标准电池

工作电源

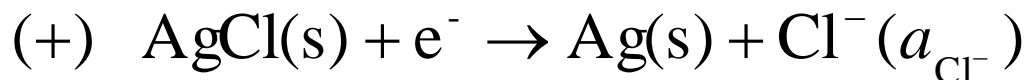
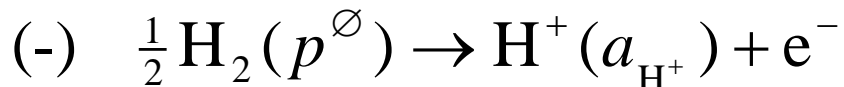
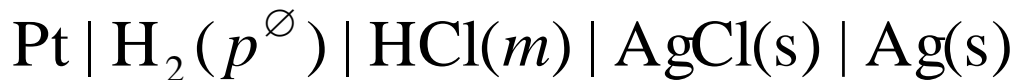
检流计

电位计





(1) 测离子平均活度系数 γ_{\pm}



$$\begin{aligned} E &= E_{(\text{Cl}^-|\text{AgCl},\text{Ag})}^{\ominus} - E_{(\text{H}^+|\text{H}_2)}^{\ominus} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} a_{\text{Cl}^-} \\ &= E_{(\text{Cl}^-|\text{AgCl},\text{Ag})}^{\ominus} - \frac{RT}{F} \ln \gamma_{\pm}^2 \left(\frac{m}{m^{\ominus}} \right)^2 \end{aligned}$$

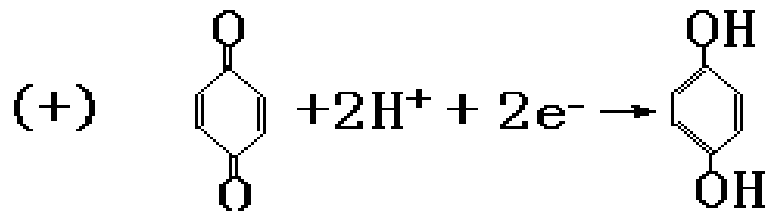
E^{\ominus} 和 m 已知，测定 E ，可求出 γ_{\pm}



(2) 测溶液的pH

A. 醌·氢醌电极

摩尔甘汞电极 || 醌·氢醌 | Pt



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

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



(2) 测溶液的pH

$$\begin{aligned} E &= E_{(\text{醌}|\text{氢醌})} - E_{(\text{摩尔甘汞})} \\ &= 0.6995\text{V} - 0.05916\text{V} \times \text{pH} - 0.2801\text{V} \\ \text{pH} &= \frac{0.4194 - E/\text{V}}{0.05916} \end{aligned}$$

使用醌氢醌电极注意事项：

- pH < 7.1, 当 pH > 7.1 时, E 为负值。
- pH > 8.5 时, 氢醌酸式解离, 并易发生氧化。
- 醌-氢醌为等分子复合物, 溶解度很小, 用量不必太多。



(2) 测溶液的pH

B. 玻璃电极

pH定义:

$$\text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+} \quad a_{\text{H}^+} = \gamma_{\text{H}^+} \frac{c_{\text{H}^+}}{c^\ominus}$$

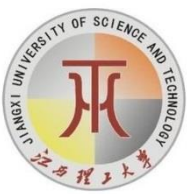
因为 γ_{H^+} 无法测量，故该定义不严格

pH操作定义:

$$\text{pH}(\text{x}) = \text{pH}(\text{s}) - \frac{(E_{\text{s}} - E_{\text{x}})F}{RT \ln 10}$$

pH(s)有五种标准溶液。





(3) 求热力学函数的变化值

测定: $E, E^\ominus, \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$

应用: 求 $\Delta_r G_m, \Delta_r G_m^\ominus, \Delta_r S_m, \Delta_r H_m, Q_R$

$$\Delta_r G_m = -zEF \qquad \Delta_r G_m^\ominus = -zE^\ominus F$$

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

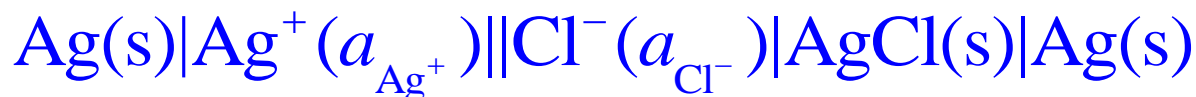
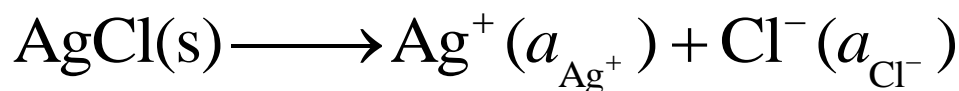
$$\Delta_r H_m = -zEF + zFT \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$$



(4) 求 K_{ap}^{\ominus} , K_{W}^{\ominus} , K^{\ominus}

A. 求 AgCl(s) 的 K_{ap}^{\ominus}

设计电池，使电池反应为



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

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

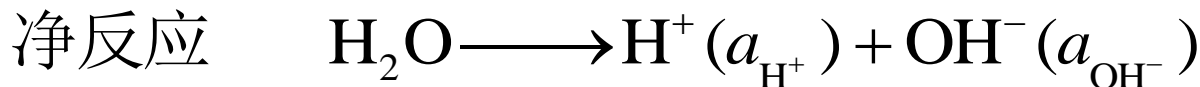
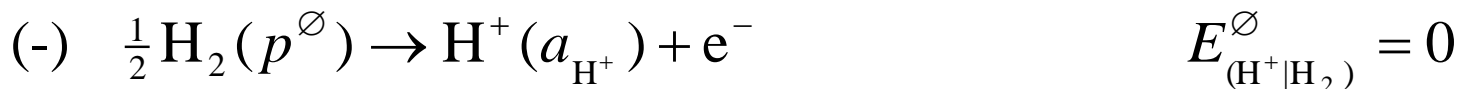


(4) 求 $K_{\text{ap}}^{\ominus}, K_{\text{W}}^{\ominus}, K^{\ominus}$

B. 求水的 K_{W}^{\ominus}

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

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



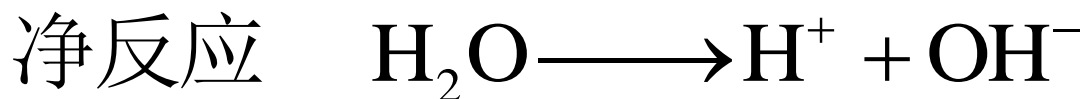
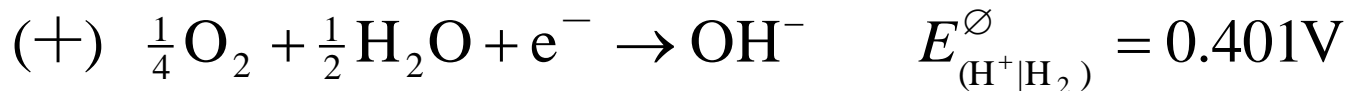
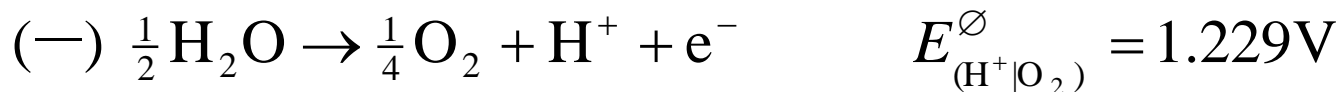
$$E^{\ominus} = -0.828\text{V}$$

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



(4) 求 $K_{\text{ap}}^{\ominus}, K_{\text{w}}^{\ominus}, K^{\ominus}$

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



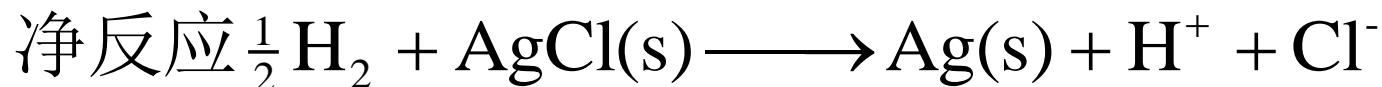
$$E^{\ominus} = 0.401\text{V} - 1.229\text{V} = -0.828\text{V}$$

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



(4) 求 $K_{\text{ap}}^{\ominus}, K_{\text{w}}^{\ominus}, K^{\ominus}$

电池III: $\text{Pt} | \text{H}_2(p^{\ominus}) | \text{Ba}(\text{OH})_2(m_1), \text{BaCl}_2(m_2) || \text{AgCl} | \text{Ag}$



$$E^{\ominus} = E_{(\text{Cl}^- | \text{AgCl}, \text{Ag})}^{\ominus} - \frac{RT}{F} \ln \frac{K_{\text{w}} a_{\text{Cl}^-}}{a_{\text{OH}^-}}$$

$E^{\ominus}, a_{\text{Cl}^-}, a_{\text{OH}^-}$ 已知, 测定 E 可计算 K_{w} 。



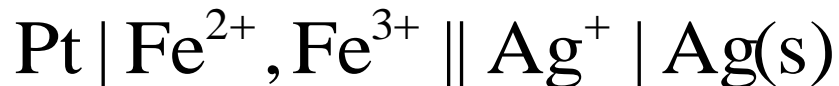
(5) 判断氧化还原的方向

已知: $E_{(\text{Ag}^+|\text{Ag})}^\ominus = 0.799\text{V}$ $E_{(\text{Fe}^{3+}|\text{Fe})}^\ominus = 0.771\text{V}$

试判断下述反应向哪方进行?



排成电池: 设活度均为1



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