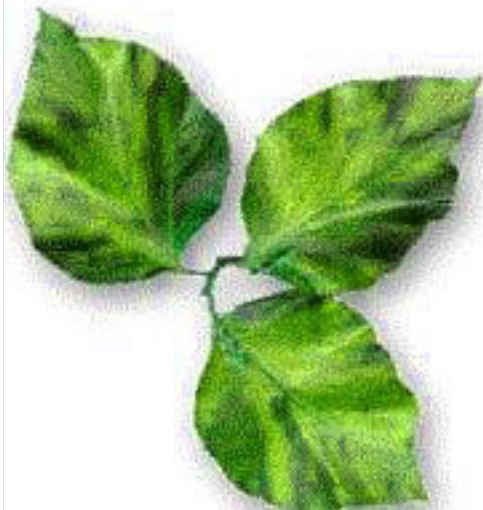


# 第七章 水溶液中的化学平衡

## 7.1 酸碱平衡

## 7.2 沉淀溶解平衡

## 7.3 氧化还原平衡

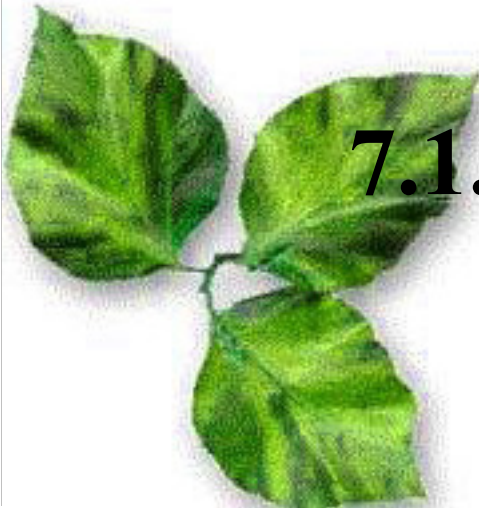


## 7.1 酸碱平衡

### 7.1.1 水的解离平衡和溶液的pH

### 7.1.2 弱酸、弱碱的解离平衡

### 7.1.3 缓冲溶液



## 酸碱的早期定义：

**酸：** 有酸味，能使蓝色石蕊变红的物质

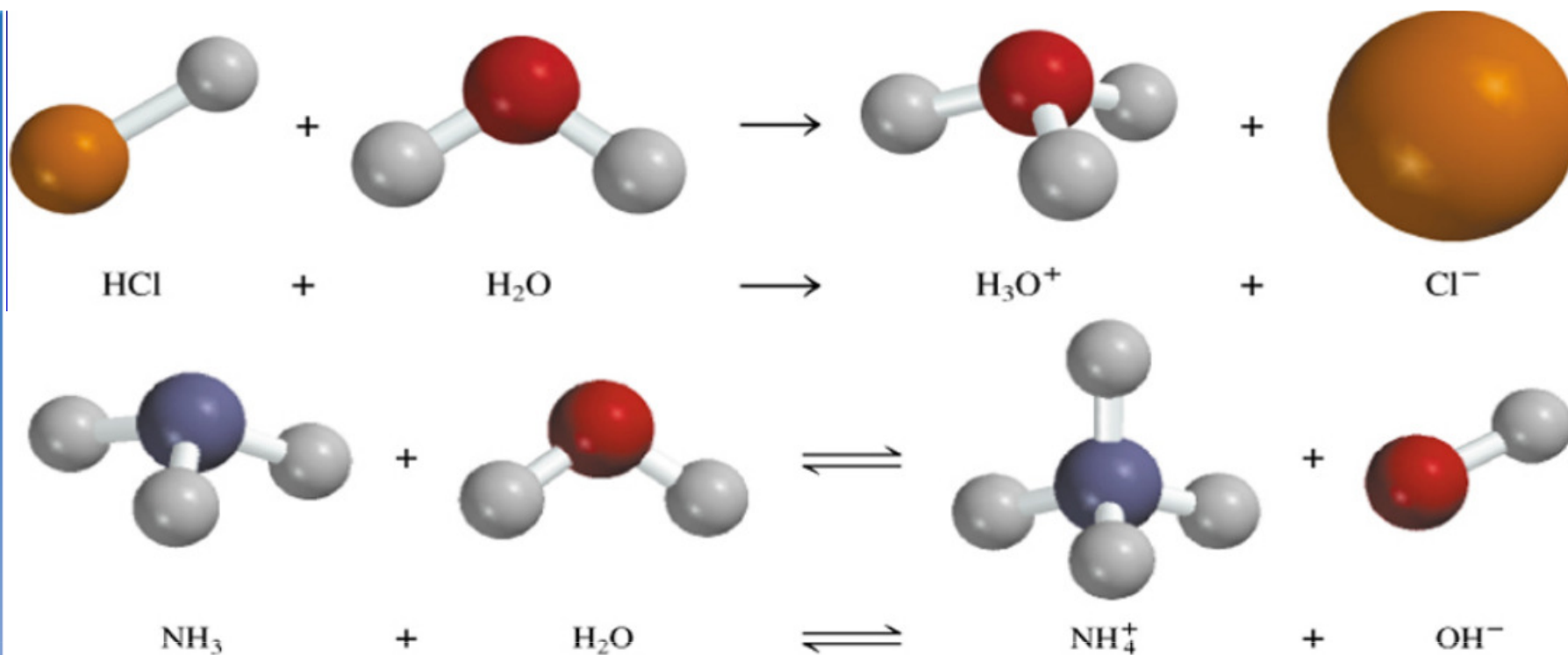
**碱：** 有涩味，使红色石蕊变蓝的物质

## Arrhenius酸碱电离理论 (1887):

**酸：** 凡在水溶液中能电离产生  $\text{H}^+$  的物质

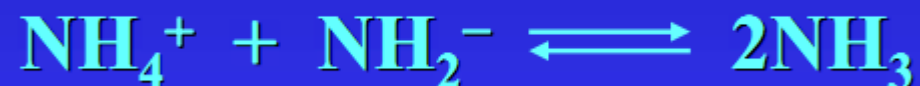
**碱：** 凡在水溶液中能电离产生  $\text{OH}^-$  的物质





### 缺点:

- 1) 并非只有含  $\text{OH}^-$  的物质才具有碱性，如  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Na}_3\text{PO}_4$  等的水溶液也呈碱性
- 2) 仅局限于水溶液体系，对非水体系的酸碱性无能为力。例，在液氨中  $\text{NH}_4\text{Cl}$  和  $\text{NaNH}_2$  的反应

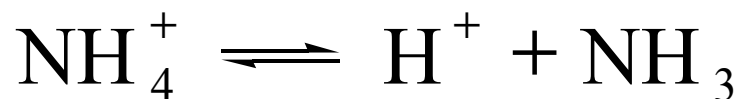
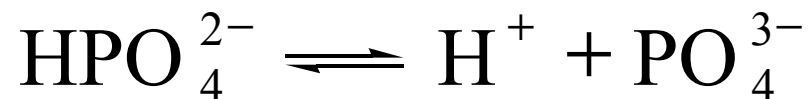
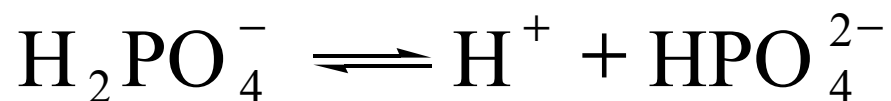


# 酸碱质子理论

由丹麦化学Brønsted和英国化学家Lowry  
于1923年分别提出

**酸：** 凡是能释放质子（ $\text{H}^+$ ）的分子或离子  
（质子的给予体）

**碱：** 凡是能与质子（ $\text{H}^+$ ）结合的分子或离子  
（质子的接受体）



共轭酸碱对：HAc和Ac<sup>-</sup>为一对共轭酸碱。

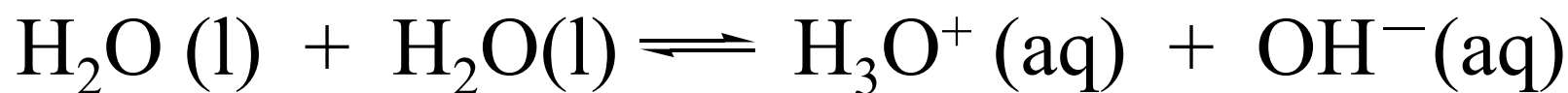
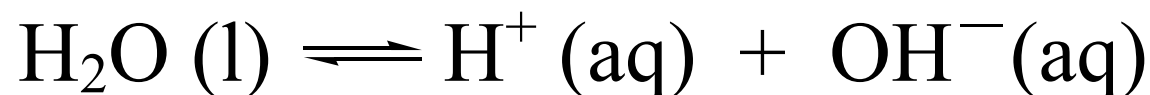
两性物质：

既能给出质子，又能接受质子的物质。

如：HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>, [Fe(OH)(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>]<sup>2+</sup>,

HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, H<sub>2</sub>O, HS<sup>-</sup>等。

## 7.1.1 水的解离平衡和溶液的pH



$$K_{\text{W}}^{\ominus} = \frac{c(\text{H}_3\text{O}^+)}{c^{\ominus}} \frac{c(\text{OH}^-)}{c^{\ominus}}$$

$$\text{或 } K_{\text{W}}^{\ominus} = \{c(\text{H}_3\text{O}^+)\} \{c(\text{OH}^-)\}$$

$K_{\text{W}}^{\ominus}$  — 水的离子积常数，简称水的离子积。

25℃ 纯水：  $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) = 1.0 \times 10^{-7} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$$K_{\text{W}}^{\ominus} = 1.0 \times 10^{-14}$$

100℃ 纯水：  $K_{\text{W}}^{\ominus} = 5.43 \times 10^{-13}$        $T \uparrow, K_{\text{W}}^{\ominus} \uparrow$

## 溶液的pH

$$\text{pH} = -\lg\{c(\text{H}_3\text{O}^+)\}$$

$$\text{pOH} = -\lg\{c(\text{OH}^-)\}$$

常温下,

根据  $K_{\text{w}}^{\ominus} = \{c(\text{H}_3\text{O}^+)\} \{c(\text{OH}^-)\} = 1.0 \times 10^{-14}$

即  $-\lg c(\text{H}^+) - \lg c(\text{OH}^-) = -\lg K_{\text{w}}^{\ominus} = 14$

$$\text{pH} + \text{pOH} = \text{p}K_{\text{w}}^{\ominus} = 14$$

较准确地测定溶液pH: pH试纸

精确地测定溶液pH: pH计





## 1) 酸和碱相互依存、相互转化。

有酸才有碱，有碱才有酸，酸中有碱，碱可变酸

这是该理论与Arrhenius 酸碱理论的区别之一。

因为酸不能自动放出质子，而必须同时存在另一物质作为碱接受质子酸才能变成共轭碱；反之，碱也如此。



2) 大大扩大了酸碱的范围。盐的概念似乎需要重新认识, 例如  $\text{NH}_4\text{Cl}$  中的  $\text{NH}_4^+$  是酸,  $\text{NaAc}$  中的  $\text{Ac}^-$  是碱。

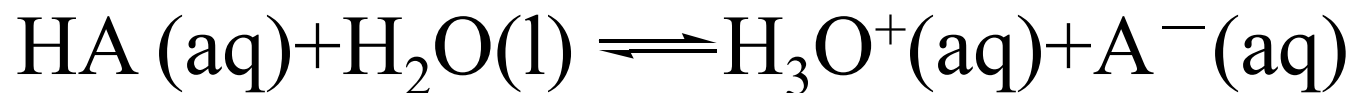
盐的水解实际上就是组成它的酸或碱与溶剂  $\text{H}_2\text{O}$  分子间的质子传递过程。从质子理论看, 也是酸碱电离反应:



3) 酸和碱既可以是分子型的, 也可以是离子型的。  
还有一些两性 电解质

## 7.1.2 弱酸、弱碱的解离平衡

### 一元弱酸的解离平衡



$$K_a^\ominus(\text{HA}) = \frac{[c(\text{H}_3\text{O}^+)/c^\ominus][c(\text{A}^-)/c^\ominus]}{[c(\text{HA})/c^\ominus]}$$

$$K_a^\ominus(\text{HA}) = \frac{\{c(\text{H}_3\text{O}^+)\}\{c(\text{A}^-)\}}{\{c(\text{HA})\}}$$

$K_a^\ominus$  弱酸标准解离常数，简称弱酸解离常数

越大，酸性越强

**例7-1：** 计算25℃时，0.10 mol·L<sup>-1</sup> HAc溶液中H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>、Ac<sup>-</sup>、HAc、OH<sup>-</sup>的浓度及溶液的pH。

解：  $\text{HAc}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{Ac}^-(\text{aq})$

初始浓度/mol·L <sup>-1</sup>	0.10	0	0
--------------------------	------	---	---

平衡浓度/mol·L <sup>-1</sup>	0.10 - x	x	x
--------------------------	----------	---	---

$$K_a^\ominus(\text{HAc}) = \frac{\{c(\text{H}_3\text{O}^+)\} \{c(\text{Ac}^-)\}}{\{c(\text{HAc})\}}$$

$$1.8 \times 10^{-5} = \frac{x^2}{0.10 - x} \approx \frac{x^2}{0.10} \quad x = 1.3 \times 10^{-3}$$

$$c(\text{H}_3\text{O}^+) = c(\text{Ac}^-) = 1.3 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$c(\text{HAc}) = (0.10 - 1.3 \times 10^{-3}) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \approx 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$K_{\text{w}}^{\ominus} = \{ c(\text{H}_3\text{O}^+) \} \{ c(\text{OH}^-) \}$$

$$c(\text{OH}^-) = 7.7 \times 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{pH} = -\lg \{ c(\text{H}_3\text{O}^+) \} = 2.89$$

## 解离度( $\alpha$ )

$$\alpha = \frac{\text{已解离的浓度}}{\text{初始浓度}} \times 100\%$$

$$\text{醋酸的解离度 } \alpha = \frac{1.3 \times 10^{-3}}{0.10} \times 100\% = 1.3\%$$

什么时候可以约减呢?

$$c / K_a^{\ominus} \geq 400$$

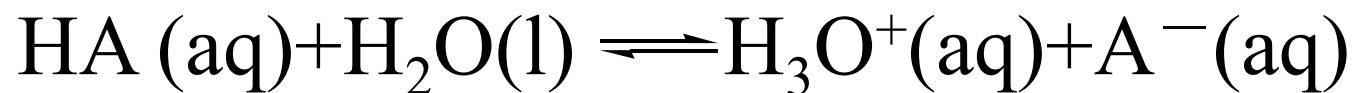
$$\text{或 } \alpha \leq 5\%$$

否则需要解一元  
二次方程!!!



$\alpha$ 与 $K_a^\ominus$ 的关系:

HA 初始浓度为 $c$ , 解离度为 $\alpha$



平衡浓度/  $c - c\alpha$   $c\alpha$   $c\alpha$   
( $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )

$$K_a^\ominus = \frac{c\alpha^2}{1-\alpha}$$

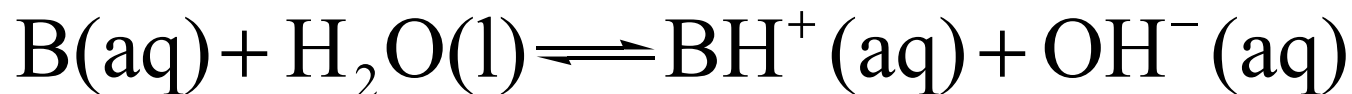
$$1-\alpha \approx 1$$

$$K_a^\ominus(\text{HA}) = \{c\alpha^2\}$$

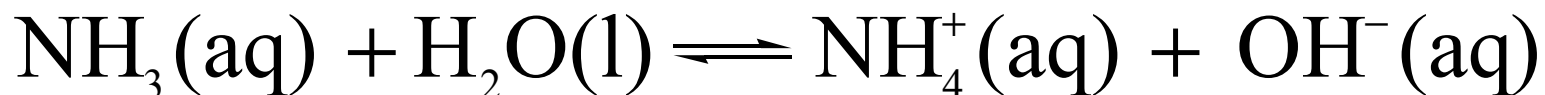
$$\alpha = \sqrt{\frac{K_a^\ominus(\text{HA})}{\{c\}}}$$

**稀释定律:** 在一定温度下( $K_a^\ominus$ 为定值), 某弱电解质的解离度随其溶液的稀释而增大

## 一元弱碱的解离平衡

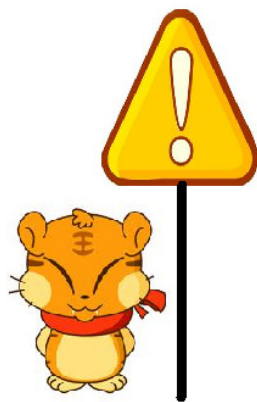


$$K_{\text{b}}^{\ominus}(\text{B}) = \frac{\{c(\text{BH}^+)\} \{c(\text{OH}^-)\}}{\{c(\text{B})\}}$$



$$K_{\text{b}}^{\ominus}(\text{NH}_3) = \frac{\{c(\text{NH}_4^+)\} \{c(\text{OH}^-)\}}{\{c(\text{NH}_3)\}}$$

$K_{\text{b}}^{\ominus}$  越大，碱性越强



# Attention!



$K_a^\ominus$ 、 $K_b^\ominus$ 和 $K^\ominus$ 一样，其数值越大，表明解离平衡时离子的浓度也越大，即弱电解质解离的程度越大。

**$K_a$  越大，酸性越强**

**$K_b$  越大，碱性越强**

解离常数与溶液的浓度无关，只与温度有关，但温度影响一般不大，故通常不考虑温度影响

## 多元弱酸的解离平衡

例：H<sub>2</sub>S在水溶液中的解离平衡：

一级解离：H<sub>2</sub>S(aq) + H<sub>2</sub>O(l) = H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>(aq) + HS<sup>-</sup>(aq)

$$K_{a1}^{\ominus} = \frac{[c(\text{H}_3\text{O}^+)] [c(\text{HS}^-)]}{c(\text{H}_2\text{S})} = 1.0 \times 10^{-7}$$

二级解离：HS<sup>-</sup>(aq) + H<sub>2</sub>O(l) = H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>(aq) + S<sup>2-</sup>(aq)

$$K_{a2}^{\ominus} = \frac{[c(\text{H}_3\text{O}^+)] [c(\text{S}^{2-})]}{c(\text{HS}^-)} = 7.1 \times 10^{-19}$$

$\frac{K_{a1}^{\ominus}}{K_{a2}^{\ominus}} > 10^3$  溶液中的H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>主要来自于第一步解离反应，

c(H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>)的计算可按一元弱酸的解离平衡做近似处理。

**例题：**试计算室温时 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{H}_2\text{CO}_3$ 水溶液中 $c(\text{H}_3\text{O}^+)$ 、 $c(\text{HCO}_3^-)$ 、 $c(\text{CO}_3^{2-})$ 各为多少？

**解：**设一级解离的 $c(\text{H}_3\text{O}^+) = x \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$   
 二级解离的 $c(\text{CO}_3^{2-}) = y \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

一级解离  $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{CO}_3 = \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HCO}_3^-$   
 平衡 $c/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$        $0.1 - x$        $x + y$        $x - y$

二级解离  $\text{H}_2\text{O} + \text{HCO}_3^- = \text{H}_3\text{O}^+ + \text{CO}_3^{2-}$   
 平衡 $c / \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$        $x - y$        $x + y$        $y$

$$K_{a1}^{\ominus} = 4.2 \times 10^{-7}$$

$$K_{a2}^{\ominus} = 4.7 \times 10^{-11}$$

$$K_{a1}^{\ominus} = \frac{[c(\text{H}_3\text{O}^+)] [c(\text{HCO}_3^-)]}{c(\text{H}_2\text{CO}_3)}$$
$$= \frac{(x+y) \cdot (x-y)}{(0.1-x)}$$

因为  $K_{a1}^{\ominus} \gg K_{a2}^{\ominus}$  所以  $x \gg y$

$$x+y \approx x \quad x-y \approx x$$

$$K_{a1}^{\ominus} = \frac{x^2}{0.1-x} = 4.2 \times 10^{-7}$$

$x$  很小,  $0.1-x \approx 0.1$

$$x = 2.05 \times 10^{-4}$$

$$c(\text{H}_3\text{O}^+) \approx c(\text{HCO}_3^-) \approx 2.05 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$



$$K_{a2}^{\ominus} = \frac{[c(\text{H}_3\text{O}^+)] [c(\text{CO}_3^{2-})]}{c(\text{HCO}_3^-)}$$

$$= \frac{(x+y) \cdot y}{(x-y)}$$

$$\approx y \approx 4.7 \times 10^{-11}$$

$$c(\text{CO}_3^{2-}) \approx K_{a2}^{\ominus} =$$

$$4.7 \times 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

对于二元弱酸，当  $K_1^{\ominus} \gg K_2^{\ominus}$  时，  
 $c(\text{酸根离子}) \approx K_2^{\ominus}$ ，而与弱酸的初始浓度无关。

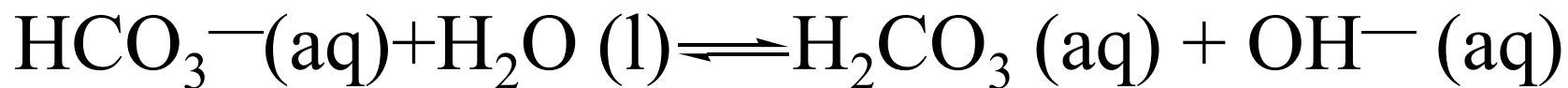
$\text{N}_2\text{H}_4$ 的解离常数可直接从手册或附录中查得，而 $\text{CO}_3^{2-}$ 一类的离子碱的 $K_b^\ominus$ 的获取需进行简单的计算

例如：在 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 的水溶液存在 $\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$ 的水解平衡， $\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$ 的水解就是离子碱 $\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$ 的解离，是分步进行的：

第一步：



第二步：

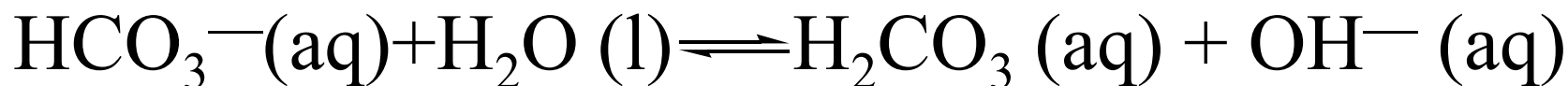


第一步:



$$\begin{aligned} K_{b1}^{\ominus}(\text{CO}_3^{2-}) &= \frac{\{c(\text{HCO}_3^{-})\} \{c(\text{OH}^{-})\}}{\{c(\text{CO}_3^{2-})\}} \\ &= \frac{\{c(\text{HCO}_3^{-})\} \{c(\text{OH}^{-})\}}{\{c(\text{CO}_3^{2-})\}} \cdot \frac{\{c(\text{H}_3\text{O}^{+})\}}{\{c(\text{H}_3\text{O}^{+})\}} = \frac{K_{\text{w}}^{\ominus}}{K_{a2}^{\ominus}(\text{H}_2\text{CO}_3)} \end{aligned}$$

第二步:



$$\begin{aligned} K_{b2}^{\ominus}(\text{CO}_3^{2-}) &= \frac{\{c(\text{H}_2\text{CO}_3)\} \{c(\text{OH}^{-})\}}{\{c(\text{HCO}_3^{-})\}} \\ &= \frac{\{c(\text{H}_2\text{CO}_3)\} \{c(\text{OH}^{-})\}}{\{c(\text{HCO}_3^{-})\}} \cdot \frac{\{c(\text{H}_3\text{O}^{+})\}}{\{c(\text{H}_3\text{O}^{+})\}} = \frac{K_{\text{w}}^{\ominus}}{K_{a1}^{\ominus}(\text{H}_2\text{CO}_3)} \end{aligned}$$

$\text{CO}_3^{2-}$ — $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ — $\text{H}_2\text{CO}_3$ 互为共轭酸碱对,  
在水溶液中任何一对共轭酸碱对的解离常数及 $K_w^\ominus$   
之间的关系都符合通式:

$$K_a^\ominus K_b^\ominus = K_w^\ominus$$

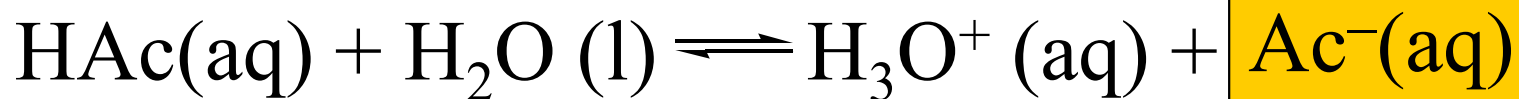
因此:

$$K_b^\ominus(\text{Ac}^-) = K_w^\ominus / K_a^\ominus(\text{HAc}),$$

$$K_a^\ominus(\text{NH}_4^+) = K_w^\ominus / K_b^\ominus(\text{NH}_3)$$

## 7.1.3 缓冲溶液

### 1. 同离子效应



平衡移动方向



**同离子效应：**在弱电解质溶液中，加入与其含有相同离子的易溶强电解质而使弱电解质的解离度降低的现象

例7-2：在  $0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的HAc 溶液中，加入 NaAc (s)，使 NaAc的浓度为  $0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。计算该溶液的 pH和 HAc的解离度。

解：  $\text{HAc}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{Ac}^-(\text{aq})$

$c_0/ (\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	0.10	0	0.10
$c_{\text{eq}} / (\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	$0.10 - x$	$x$	$0.10 + x$

$$\frac{x \cdot (0.10 + x)}{0.10 - x} = 1.8 \times 10^{-5} \quad 0.10 \pm x \approx 0.10$$

$$x = 1.8 \times 10^{-5} \quad c(\text{H}^+) = 1.8 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$\text{pH} = 4.74, \quad \alpha = 0.018\%$$

$0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  HAc溶液：  $\text{pH} = 2.89, \quad \alpha = 1.3\%$



## 2. 缓冲溶液

实验:

50ml纯水  $\text{pH} = 7$

50mL HAc—NaAc  
[ $c(\text{HAc}) = c(\text{NaAc})$   
 $= 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ]

$\text{pH} = 4.74$

加入1滴  
(0.05ml)  
 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HCl}$

$\text{pH} = 3$

加入1滴  
(0.05ml)  
 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaOH}$

$\text{pH} = 11$

$\text{pH} = 4.73$

$\text{pH} = 4.75$



**缓冲溶液:** 具有能保持本身 $\text{pH}$ 相对稳定性能的溶液  
(即不因加入少量强酸或强碱而显著改变 $\text{pH}$ 的溶液)。

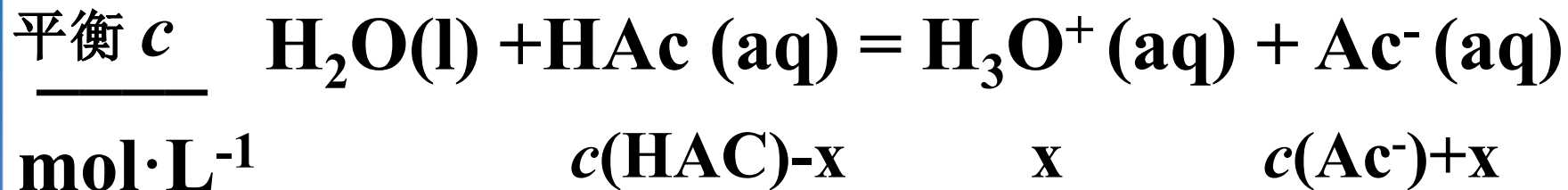
例如:  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}-\text{NH}_4\text{Cl}$  溶液;  
 $\text{HAc}-\text{NH}_4\text{Ac}$  溶液。

## 缓冲作用原理:

弱酸-弱酸盐(弱酸及其共轭碱)或  
弱碱-弱碱盐(弱碱及其共轭酸)组成的  
缓冲溶液为什么具有保持溶液pH值  
基本不变的特性, 即具有缓冲作用呢?



现以HAc和NaAc组成的缓冲溶液为例:  
设溶液中HAc的起始浓度为 $c(\text{HAc})$   
NaAc的起始浓度为 $c(\text{Ac}^-)$   
解离平衡时 $c(\text{H}_3\text{O}^+) = x \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$



$$K_a^\ominus = \frac{x \cdot [c(\text{Ac}^-) + x]}{[c(\text{HAc}) - x]}$$

同离子效应使  $x$  很小, 因此:

$$c(\text{Ac}^-) + x \approx c(\text{Ac}^-), \quad c(\text{HAc}) - x \approx c(\text{HAc})$$

$$K_a^\ominus = x \frac{c(\text{Ac}^-)}{c(\text{HAc})}$$

$$x = K_a^{\ominus} \frac{c(\text{HAc})}{c(\text{Ac}^-)}$$

$$-\lg\{x\} = -\lg K_a^{\ominus} - \lg \frac{c(\text{HAc})}{c(\text{Ac}^-)}$$

$$\text{令 } \text{pH} = -\lg\{c(\text{H}_3\text{O}^+)\} = -\lg\{x\}$$

$$\text{p}K_a^{\ominus} = -\lg K_a^{\ominus}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a^{\ominus} - \lg \frac{c(\text{HAc})}{c(\text{Ac}^-)}$$

# 缓冲溶液pH计算公式

弱酸-弱酸盐(弱酸及其共轭碱) **HA/A<sup>-</sup>**缓冲溶液的pH值

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{a}}^{\ominus}(\text{HA}) - \lg \frac{c_0(\text{HA})}{c_0(\text{A}^{-})}$$

弱碱-弱碱盐(弱碱及其共轭酸) **B/BH<sup>+</sup>**缓冲溶液的pH值

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - \text{p}K_{\text{b}}^{\ominus}(\text{B}) + \lg \frac{c_0(\text{B})}{c_0(\text{BH}^{+})}$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - \text{p}K_{\text{b}}(\text{B}) - \lg \frac{c_0(\text{BH}^{+})}{c_0(\text{B})}$$

例7-3：在 50.0mL 0.150mol·L<sup>-1</sup> NH<sub>3</sub> (aq) 和 0.200 mol·L<sup>-1</sup> NH<sub>4</sub>Cl缓冲溶液中，加入 1.00mL 0.100 mol·L<sup>-1</sup>的HCl溶液。计算加入HCl溶液前后溶液的pH各为多少？

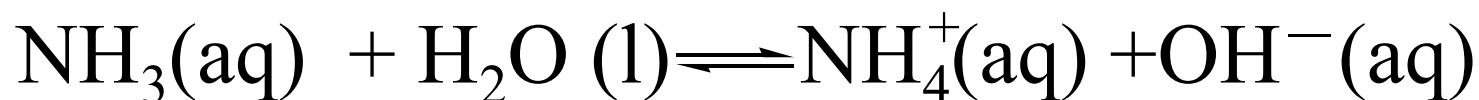
解：加入 HCl 前：

$$\begin{aligned}\text{pH} &= 14 - \text{p}K_{\text{b}}^{\ominus} - \lg \frac{c(\text{BH}^+)}{c(\text{B})} \\ &= 14 - (-\lg 1.8 \times 10^{-5}) - \lg \frac{0.200}{0.150} \\ &= 9.26 - 0.12 = 9.14\end{aligned}$$



加入 HCl 后:

$$c(\text{HCl}) = \frac{1.00 \times 0.100}{51.00} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0.0020 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$



加HCl前浓  
度/(mol·L<sup>-1</sup>)

0.150

0.200

加HCl后初始  
浓度/(mol·L<sup>-1</sup>)

0.150-0.0020

0.200+0.0020

平衡浓度  
/(mol·L<sup>-1</sup>)

0.150-0.0020-x

0.200+0.0020+x    x

$$\frac{(0.202 + x)x}{0.148 - x} = 1.8 \times 10^{-5}$$

$$x = 1.32 \times 10^{-5} \quad c(\text{OH}^-) = 1.32 \times 10^{-5} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{pOH} = 4.89 \quad \text{pH} = 9.12$$

#### 4. 缓冲溶液的选择和配制原则:

① 所选择的缓冲溶液，除了参与和  $\text{H}^+$  或  $\text{OH}^-$  有关的反应以外，不能与反应系统中的其它物质发生副反应；

②  $\text{p}K_a^\ominus$  或  $14 - \text{p}K_b^\ominus$  尽可能接近所需溶液的pH值；

$\frac{c(\text{HA})}{c(\text{A}^-)}$  或  $\frac{c(\text{B})}{c(\text{BH}^+)}$  接近 1 时，缓冲能力大

欲配制的  
缓冲溶液的  
pH 值

应选择的  
缓冲组分

pH = 5      HAc - NaAc       $pK_a^\ominus = 4.74$

pH = 9       $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{NH}_4\text{Cl}$        $14 - pK_b^\ominus = 9.26$

③ 若  $pK_a^\ominus$  或  $14 - pK_b^\ominus$  与所需 pH 不相等，依所需 pH 调整  $\frac{c(\text{HA})}{c(\text{A}^-)}$  或  $\frac{c(\text{B})}{c(\text{BH}^+)}$ 。

填空：欲配制  $\text{pH}=4.5$  的缓冲溶液，下列缓冲对中合适的是：(1)

- (1)  $\text{HAc}-\text{NaAc}$
- (2)  $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_4\text{Ac}$
- (3)  $\text{H}_3\text{PO}_4--\text{NaH}_2\text{PO}_4$
- (4)  $\text{NaH}_2\text{PO}_4-\text{Na}_2\text{HPO}_4$

已知：

$$K_a^\ominus(\text{HAc}) = 1.8 \times 10^{-5}, K_b^\ominus(\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}) = 1.8 \times 10^{-5},$$

$$K_{a1}^\ominus(\text{H}_3\text{PO}_4) = 6.7 \times 10^{-3}, K_{a2}^\ominus(\text{H}_3\text{PO}_4) = 6.2 \times 10^{-8}.$$



- \* 缓冲溶液是由弱酸-弱酸盐、弱碱-弱碱盐组成的。
- \* 其pH值主要取决于 $K_a^\ominus$ 和 $K_b^\ominus$ 的大小。

缓冲能力是有限的，只是少量酸碱

土壤中含有 $\text{H}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3$ 和 $\text{NaH}_2\text{PO}_4\text{-Na}_2\text{HPO}_4$ 及其它有机酸与其盐组成的复杂缓冲系统，使土壤维持一定的pH值，从而保证植物的正常生长。

人体的血液也依赖 $\text{H}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3$ 等所形成的缓冲系统，维持pH值在7.4附近，当pH值的改变超过0.5时，就可能会导致生命危险。

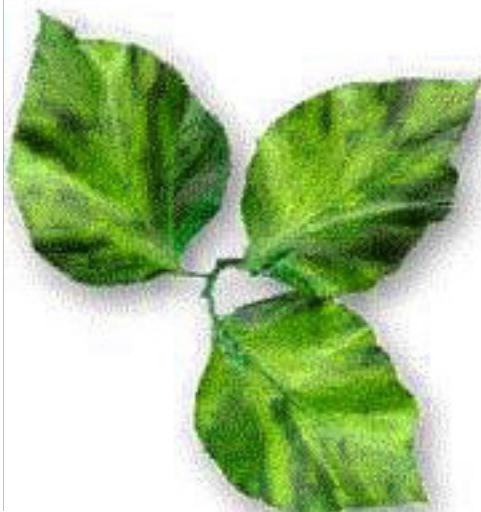
## **§ 7.2 沉淀溶解平衡**

### **7.2.1 溶度积与溶解度**

### **7.2.2 溶度积规则**

### **7.2.3 分步沉淀**

### **7.2.3 沉淀的转化**



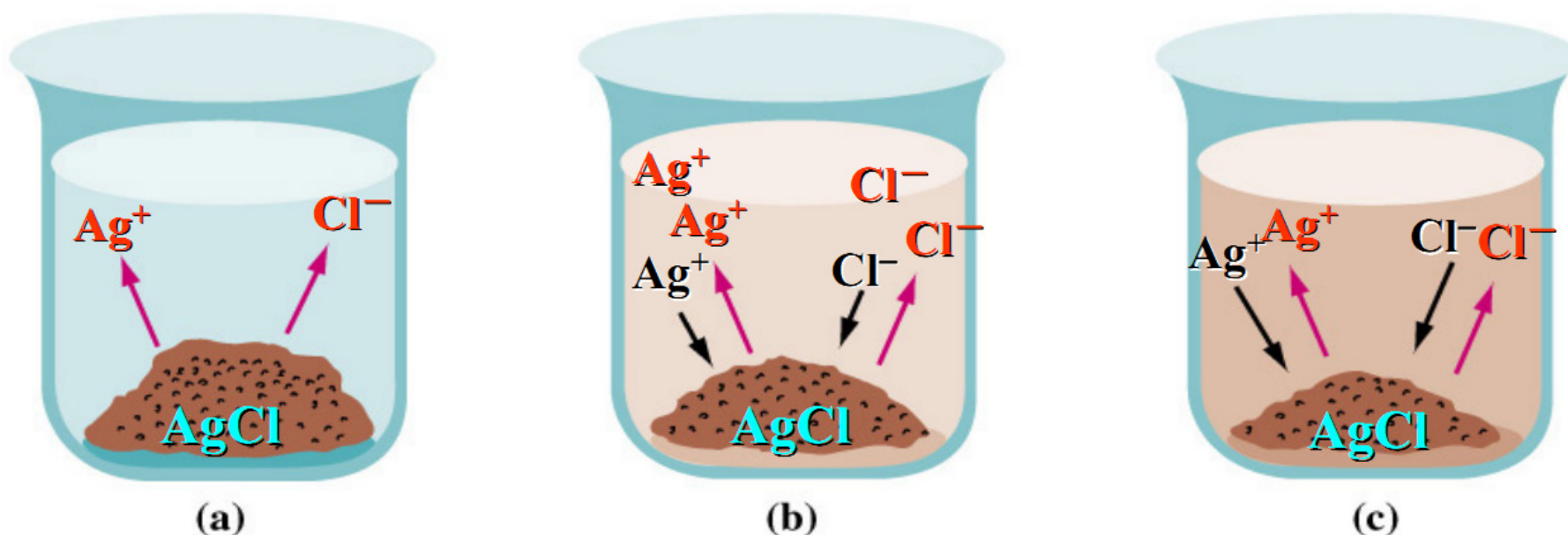


## 7.2.1 溶度积与溶解度

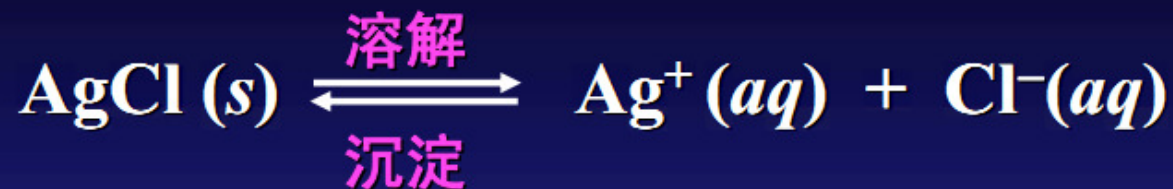
在一定温度下，将难溶电解质晶体放入水中，当沉淀和溶解速率相等时就达到平衡。

此时所得的溶液即为该温度下的饱和溶液，溶质的浓度即为饱和浓度。

难溶电解质的沉淀溶解平衡属多相平衡







$$\Delta G_f^\ominus (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \quad -109.80 \qquad 77.12 \qquad -131.26$$

$$\Delta G_{298}^\ominus = 55.66 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\lg K^\ominus = - \frac{\Delta G_T^\ominus}{2.30RT} = -9.755$$

$$K^\ominus = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 1.76 \times 10^{-10}$$

此即 **AgCl**沉淀溶解平衡的标准平衡常数，称为该难溶电解质的溶度积常数(solubility product)，简称溶度积，用符号  $K_{\text{sp}}^\ominus$  表示

对反应:  $A_nB_m(s) = nA^{m+}(aq) + mB^{n-}(aq)$

$$K_{sp}^{\ominus}(A_nB_m) = \{c(A^{m+})\}^n \{c(B^{n-})\}^m$$

当  $n : m = 1 : 1$  时为AB型

$n : m = 2 : 1$  或  $1 : 2$  时为 $A_2B$ 或 $AB_2$ 型

一般可用溶解度的大小来衡量物质在水中溶解能力大小  
饱和状态

物质	溶解度(g/100g水)
✱可溶物	> 0.1
✱微溶物	0.01~0.1
✱难溶物	< 0.01

相同类型的难溶电解质,可直接根据溶度积大小比较溶解度的大小,溶度积大的溶解度也大

## 溶度积和溶解度间的相互换算

由溶解度计  
算溶度积

由溶度积计  
算溶解度

在溶度积表达式中，离子浓度是物质的量浓度，其单位为 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。而溶解度单位往往为， $\text{g}/100\text{g H}_2\text{O}$ 或其它的表示方式

在进行溶度积和溶解度的相互换算时，必须注意将溶解度的单位转换为 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ！！

例7-4: 25℃, 将固体AgCl放入纯水中, 达到沉淀-溶解平衡时, 测得AgCl的溶解度为  $1.92 \times 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。求该温度下AgCl的溶度积

解: 已知  $M_r(\text{AgCl}) = 143.3$

$$s = \frac{1.92 \times 10^{-3}}{143.3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 1.34 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$



平衡浓度/( $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )

$s$

$s$

$$K_{\text{sp}}^{\ominus}(\text{AgCl}) = \{c(\text{Ag}^+)\} \{c(\text{Cl}^-)\} = s^2 = 1.80 \times 10^{-10}$$

**例7-5:** 已知25 °C时 $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ 的溶度积为 $1.1 \times 10^{-12}$ , 求 $\text{Ag}_2\text{CrO}_4(\text{s})$ 在水中的溶解度(单位:  $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ )



平衡浓度/ $(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$   $2x$   $x$

$$K_{\text{sp}}^{\ominus}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = \{c(\text{Ag}^+)\}^2 \{c(\text{CrO}_4^{2-})\}$$

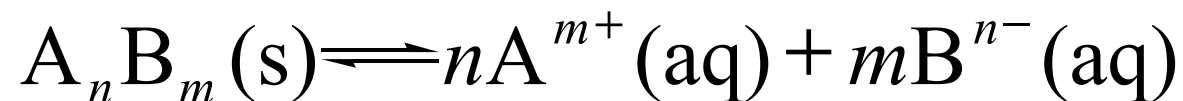
$$1.1 \times 10^{-12} = 4x^3, \quad x = 6.5 \times 10^{-5}$$

$$M_{\text{r}}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 331.7$$

$$s = 6.5 \times 10^{-5} \times 331.7 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} = 2.2 \times 10^{-2} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$$

## 7.2.2 溶度积规则

### 1. 溶度积规则



$$J = \{c(A^{m+})\}^n \{c(B^{n-})\}^m$$

沉淀溶解平衡的反应商判据,即**溶度积规则**:

☆  $J > K_{sp}^{\ominus}$  平衡向左移动, 沉淀析出

☆  $J = K_{sp}^{\ominus}$  处于平衡状态, 饱和溶液

☆  $J < K_{sp}^{\ominus}$  平衡向右移动, 无沉淀析出

若原来有沉淀存在, 则沉淀溶解

例7-6: 25℃时, 在300 mL,  $0.010 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 溶液中加入200 mL,  $0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的 HCl 溶液, 能否生成 $\text{PbCl}_2$ 沉淀?

解: (1)  $K_{\text{sp}}^{\ominus}(\text{PbCl}_2) = 1.7 \times 10^{-5}$

$$c_0(\text{Pb}^{2+}) = \frac{0.010 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \times 300 \text{ mL}}{500 \text{ mL}} = 6.0 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$c_0(\text{Cl}^{-}) = \frac{0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \times 200 \text{ mL}}{500 \text{ mL}} = 0.040 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$\begin{aligned} J &= \{c(\text{Pb}^{2+})\} \{c(\text{Cl}^{-})\}^2 \\ &= (6.0 \times 10^{-3})(0.040)^2 = 9.6 \times 10^{-6} \end{aligned}$$

$J < K_{\text{sp}}^{\ominus}(\text{PbCl}_2)$ , 所以, 不能生成 $\text{PbCl}_2$ 沉淀

## 2. 同离子效应与盐效应

在难溶电解质溶液中加入与其含有相同离子的易溶强电解质，而使难溶电解质的溶解度降低的作用称为同离子效应





例7-7： 计算 25℃时  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  晶体在  $0.010 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ K}_2\text{CrO}_4$  溶液中的溶解度。

解：  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4(\text{s}) \rightleftharpoons 2\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{CrO}_4^{2-}(\text{aq})$

初始浓度/( $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )	0	0.010
---	---	-------

平衡浓度/( $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )	$2x$	$0.010 + x$
---	------	-------------

$$(2x)^2 \cdot (0.010 + x) = K_{\text{sp}}^{\ominus} = 1.1 \times 10^{-12}$$

$$x \text{ 很小 } \quad 0.010 + x \approx 0.010$$

$$x = 5.2 \times 10^{-6}$$

$$0.010 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ K}_2\text{CrO}_4 \text{ 中 } \quad s = 5.2 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$\text{纯水中} \quad s = 6.5 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

### 盐效应:

在难溶电解质溶液中，加入易溶强电解质而使难溶电解质的溶解度增大的作用

AgCl在KNO<sub>3</sub>溶液中的溶解度(25℃)

$c(\text{KNO}_3)$ $/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	0.00	0.00100	0.00500	0.0100
$S(\text{AgCl})$ $/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	1.278	1.325	1.385	1.427

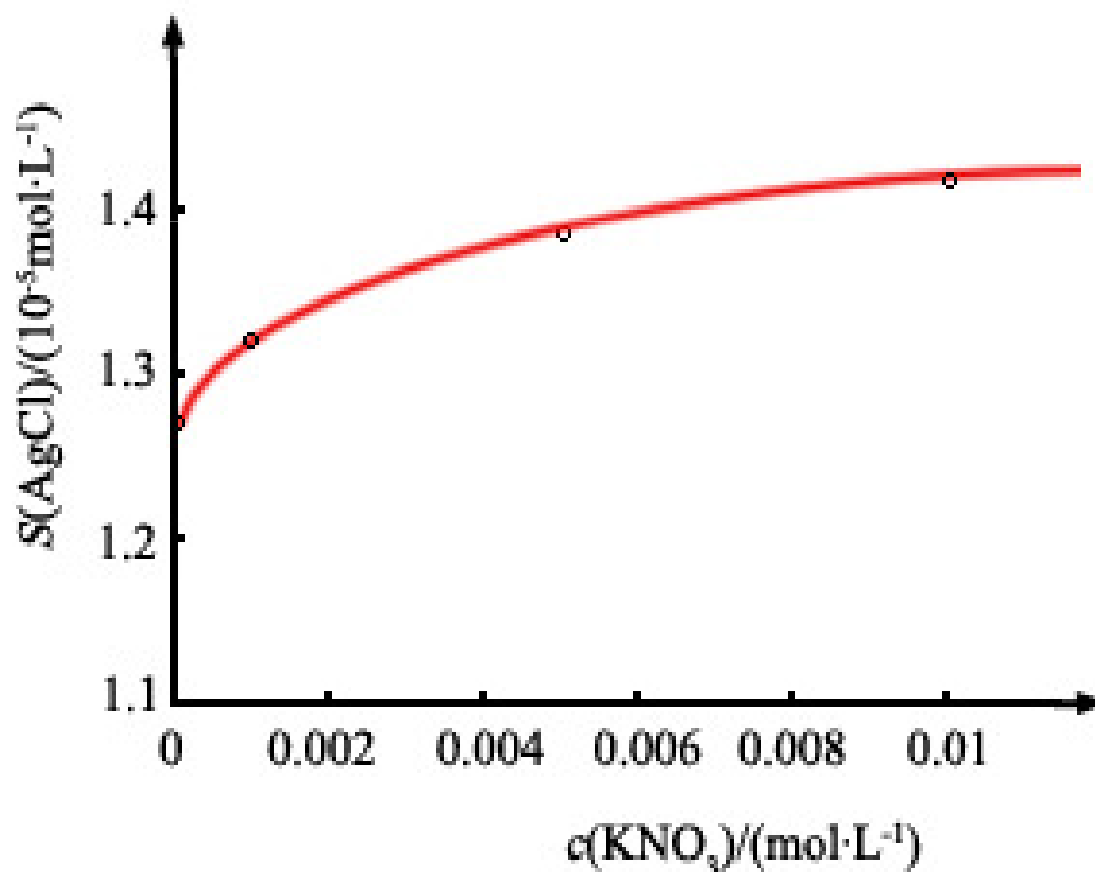


表7-1  $\text{PbSO}_4$ 在 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 溶液中的溶解度

$c(\text{Na}_2\text{SO}_4)/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	0.00	0.001	0.01	0.02	0.04	0.100	0.200
$s(\text{PbSO}_4)/\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$	0.15	0.024	0.016	0.014	0.013	0.016	0.023

当  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  的浓度从 0 增到  $0.04\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  时,  $\text{PbSO}_4$  溶解度逐渐变小, 同离子效应起主导作用

当 $\text{Na}_2\text{SO}_4$  浓度为 $0.04\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,  $\text{PbSO}_4$  的溶解度最小

当 $\text{Na}_2\text{SO}_4$  浓度大于 $0.04\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,  $\text{PbSO}_4$ 溶解度逐渐增大, 盐效应开始起一定的作用

## 盐效应的一般解释为：

加入强电解质，导致溶液中离子数骤增，正负离子的周围都吸引了大量异性电荷离子而形成离子氛，束缚了离子的自由行动，从而导致在单位时间里难溶电解质的相关阴阳离子碰撞次数减少，致使形成难溶电解质并沉淀的机会减少，最终导致难溶电解质溶解的速度暂时超过了沉淀速度，导致溶解度增加

一般在较稀溶液中不必考虑盐效应。另外，盐效应属于物理效应，而同离子效应则是化学效应。

## 7.2.3 分步沉淀

无任何一个沉淀反应是绝对完全的，通常只要溶液中剩余离子浓度  $\leq 1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，就可认为沉淀完全

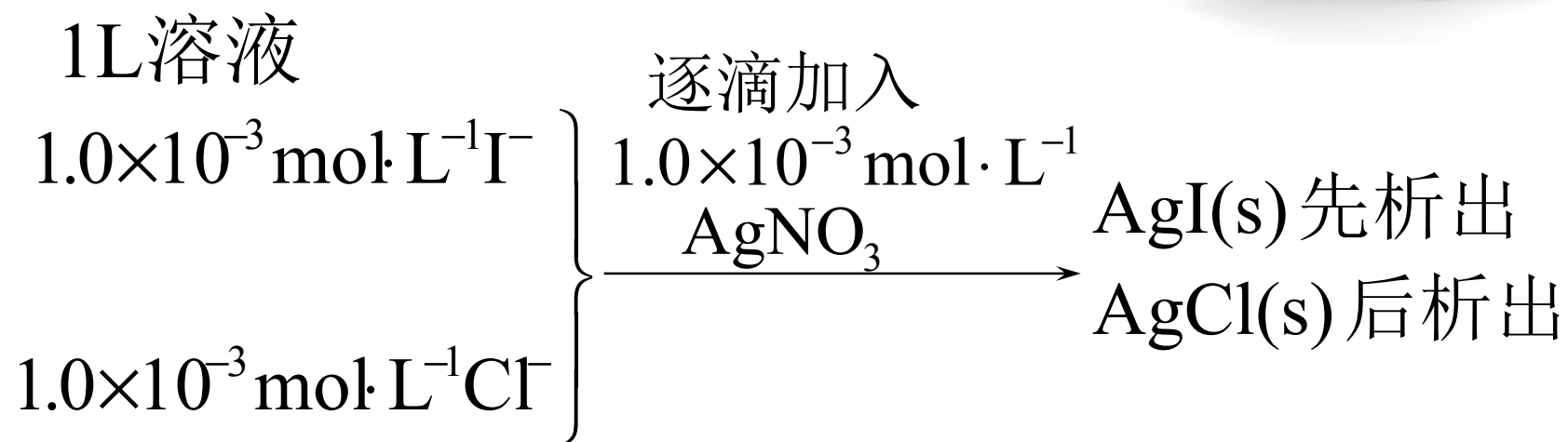
难溶电解质沉淀的完全度主要决定于沉淀物的本质，即  $K_{\text{sp}}^{\ominus}$  的大小。

对于  $K_{\text{sp}}^{\ominus}$  很小的物质，例如 **AgI**，只要加入等物质的量的试剂就可沉淀完全

对中等溶解度的物质，如 **BaSO<sub>4</sub>**，借助同离子效应，稍加过量的试剂就可沉淀完全；

对溶解度较大的物质，如 **CaSO<sub>4</sub>**，即使加入过量试剂也较难沉淀完全。

实验：



$$\{c_1(\text{Ag}^+)\}_{\text{I}^-} = \frac{K_{\text{sp}}^{\ominus}(\text{AgI})}{\{c(\text{I}^-)\}} = \frac{8.3 \times 10^{-17}}{1 \times 10^{-3}}$$

$$c_1(\text{Ag}^+)_{\text{I}^-} = 8.3 \times 10^{-14} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\{c_2(\text{Ag}^+)\}_{\text{Cl}^-} = \frac{K_{\text{sp}}^{\ominus}(\text{AgCl})}{\{c(\text{Cl}^-)\}} = \frac{1.8 \times 10^{-10}}{1 \times 10^{-3}}$$

$$c_2(\text{Ag}^+)_{\text{Cl}^-} = 1.8 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$c_1(\text{Ag}^+)_{\text{I}^-} \ll c_2(\text{Ag}^+)_{\text{Cl}^-}$$

AgCl开始沉淀时:

$$\{c(\text{I}^-)\} = \frac{K_{\text{sp}}^{\ominus}(\text{AgI})}{\{c_2(\text{Ag}^+)\}} = \frac{8.3 \times 10^{-17}}{1.8 \times 10^{-7}}$$

$$c(\text{I}^-) = 4.6 \times 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \ll 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

## 分步沉淀的次序：

与  $K_{sp}^{\ominus}$  的大小及沉淀的类型有关

沉淀类型相同，被沉淀离子浓度相同，

$K_{sp}^{\ominus}$  小者先沉淀， $K_{sp}^{\ominus}$  大者后沉淀；

沉淀类型不同，要通过计算确定。



例：某溶液中含有 $0.10\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{Cl}^{-}$ 和 $1.0\times 10^{-3}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{CrO}_4^{2-}$ 。通过计算说明：  
(1)当逐滴加入 $\text{AgNO}_3$ 溶液时，哪一种沉淀先析出？(2)当第二种沉淀析出时，第一种离子是否已被沉淀完全？(忽略由于加入 $\text{AgNO}_3$ 溶液所引起的体积变化)

解：析出AgCl(s)所需的最低Ag<sup>+</sup>浓度

$$\{c_1(\text{Ag}^+)\}_{\text{Cl}^-} = \frac{K_{\text{sp}}^{\ominus}(\text{AgCl})}{\{c(\text{Cl}^-)\}} = \frac{1.8 \times 10^{-10}}{0.10}$$

$$c_1(\text{Ag}^+)_{\text{Cl}^-} = 1.8 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\{c_2(\text{Ag}^+)\}_{\text{CrO}_4^{2-}} = \sqrt{\frac{K_{\text{sp}}^{\ominus}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)}{\{c(\text{CrO}_4^{2-})\}}} = \sqrt{\frac{1.1 \times 10^{-12}}{0.0010}}$$

$$c_2(\text{Ag}^+)_{\text{CrO}_4^{2-}} = 3.3 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$c_1(\text{Ag}^+)_{\text{Cl}^-} < c_2(\text{Ag}^+)_{\text{CrO}_4^{2-}}$  所以AgCl先析出

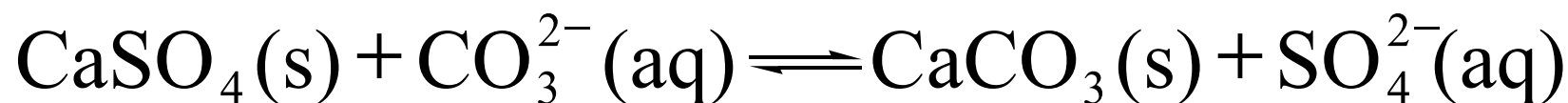
当 $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ 开始析出时,

$$\{c(\text{Cl}^-)\} = \frac{K_{\text{sp}}^{\ominus}(\text{AgCl})}{\{c_2(\text{Ag}^+)\}} = \frac{1.8 \times 10^{-10}}{3.3 \times 10^{-5}}$$

$$c(\text{Cl}^-) = 5.5 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \leq 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

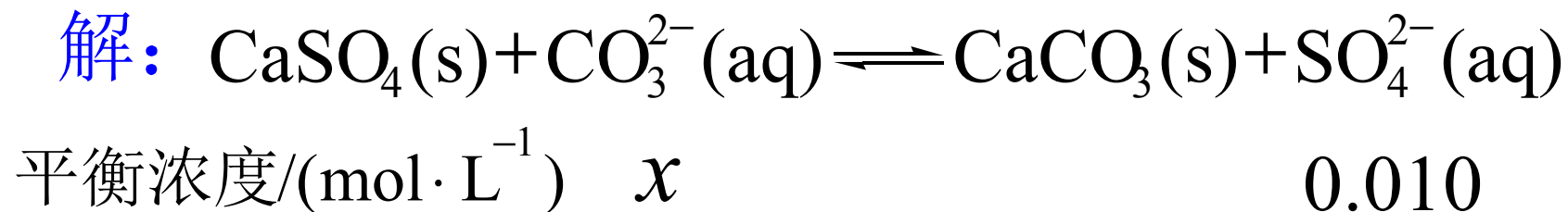
当  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  开始析出时  $\text{Cl}^-$  离子已被沉淀完全, 可以实现分步沉淀的目的。

## 7.2.4 沉淀的转化



$$\begin{aligned} K^{\ominus} &= \frac{c(\text{SO}_4^{2-})}{c(\text{CO}_3^{2-})} = \frac{c(\text{SO}_4^{2-})c(\text{Ca}^{2+})}{c(\text{CO}_3^{2-})c(\text{Ca}^{2+})} \\ &= \frac{K_{\text{sp}}^{\ominus}(\text{CaSO}_4)}{K_{\text{sp}}^{\ominus}(\text{CaCO}_3)} \\ &= \frac{7.1 \times 10^{-5}}{4.9 \times 10^{-9}} \\ &= 1.4 \times 10^4 \end{aligned}$$

例7-8：若使0.010 mol 的 $\text{CaSO}_4$ 在1.0 L  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液中全部转化为 $\text{CaCO}_3$ ，试计算  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 溶液的初始浓度。



$$\frac{0.010}{x} = K^{\ominus} = 1.4 \times 10^4 \quad x = 7.1 \times 10^{-7}$$

$$c_0(\text{Na}_2\text{CO}_3) = (7.1 \times 10^{-7} + 0.010) \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\approx 0.010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

## 结论:

- 沉淀类型相同,  $K_{sp}^{\ominus}$  大 (易溶) 者向  $K_{sp}^{\ominus}$  小 (难溶) 者转化容易, 二者  $K_{sp}^{\ominus}$  相差越大, 转化越完全, 反之  $K_{sp}^{\ominus}$  小者向  $K_{sp}^{\ominus}$  大者转化困难;
- 沉淀类型不同, 计算反应的  $K^{\ominus}$  。

**例题：** 25°C下，已知 $\text{CaF}_2$ 的溶解度为 $7.05 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，计算25°C下

- (1)  $\text{CaF}_2$ 饱和溶液中的 $\text{Ca}^{2+}$ 和 $\text{F}^-$ 离子浓度；
- (2)  $\text{CaF}_2$ 在水中的溶度积；
- (3) 往100L浓度为 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的HF水溶液中,加入1.64g固体 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ，试通过计算说明是否有沉淀生成？

[已知 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 的相对分子质量为164， $K_a^\ominus(\text{HF})=6.9 \times 10^{-4}$ ，假定加入 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 固体后，溶液的体积不变。]

解:

$$(1) \ c(\text{Ca}^{2+}) = 7.05 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

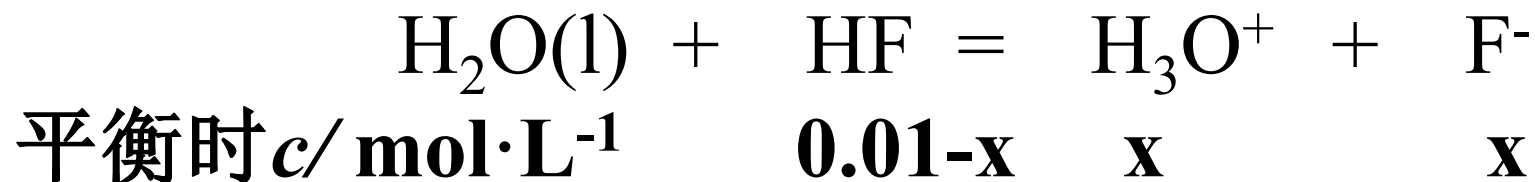
$$c(\text{F}^{-}) = 1.41 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\begin{aligned} (2) \ K_{sp}^{\ominus}(\text{CaF}_2) &= [c(\text{Ca}^{2+})][c(\text{F}^{-})]^2 \\ &= 4 \times (7.05 \times 10^{-4})^3 \\ &= 1.4 \times 10^{-9} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} (3) \ c(\text{Ca}^{2+}) &= \frac{1.64}{164 \times 100} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \\ &= 1.00 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \end{aligned}$$



设:解离平衡时  $c(\text{F}^-) = x \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$



$$\begin{aligned} K_a^\ominus &= \frac{[c(\text{H}_3\text{O}^+)] [c(\text{F}^-)]}{[c(\text{HF})]} \\ &= \frac{x^2}{0.01-x} = 6.9 \times 10^{-4} \end{aligned}$$

解方程:  $x = 2.3 \times 10^{-3}$

即  $c(\text{F}^-) = 2.3 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

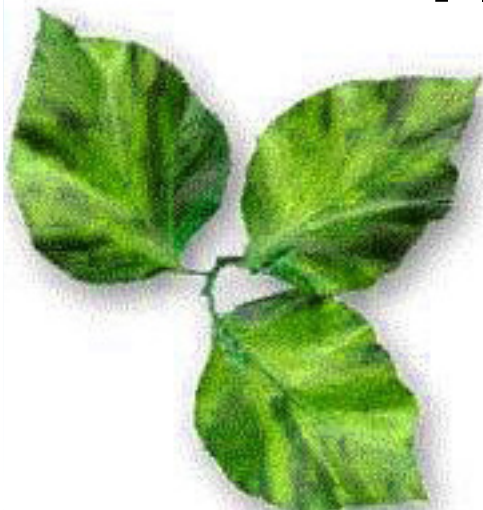
$$\begin{aligned} J &= [c(\text{Ca}^{2+})] [c(\text{F}^-)]^2 \\ &= 1.00 \times 10^{-4} \times (2.3 \times 10^{-3})^2 \\ &= 5.29 \times 10^{-10} < K_{sp}^\ominus (\text{CaF}_2) \end{aligned}$$

没有沉淀生成。

## **§ 7.3 氧化还原平衡**

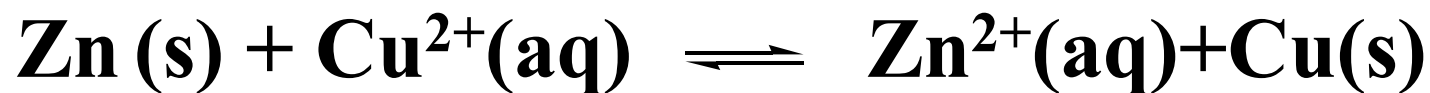
### **7.3.1 原电池和电极电势**

### **7.3.2 电极电势的应用**



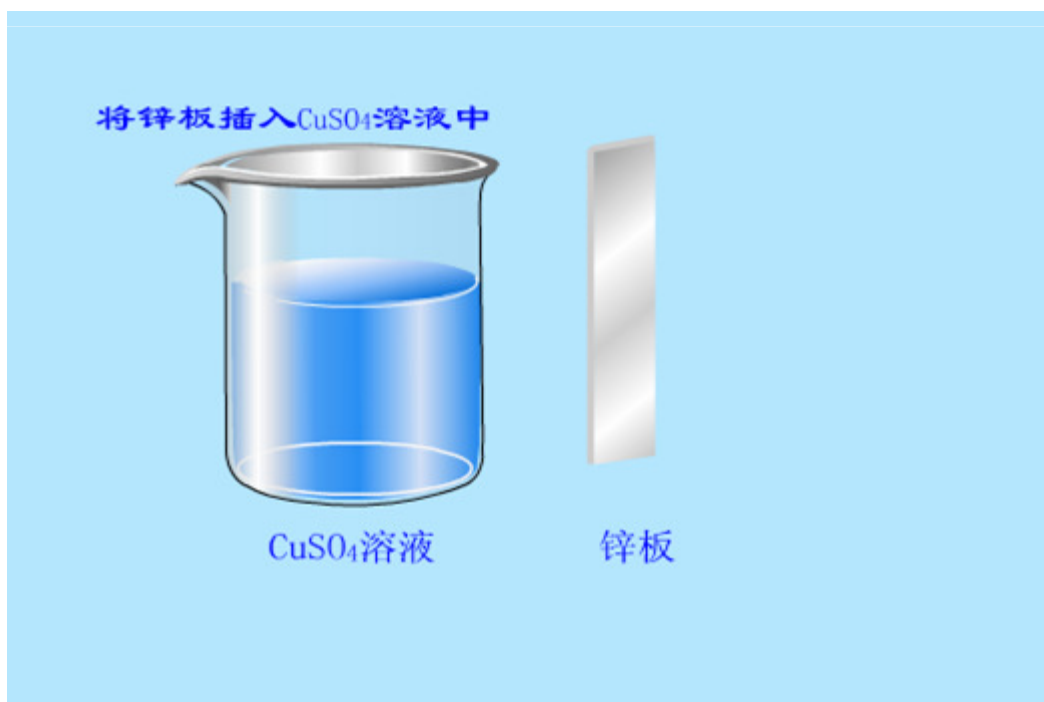
## 7.2.1 原电池

### 1. 原电池



$$\Delta_{\text{r}}H_{\text{m}}^{\ominus}(298\text{K}) = -218.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_{\text{r}}G_{\text{m}}^{\ominus}(298\text{K}) = -212.55 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$



化学能转  
成为热能

## ★ Volta Pile——最早的电池组（1799年）



伏特把一块锌板和一块银板浸在盐水里，发现连接两块金属的导线中有电流通过。于是，他就把许多锌片与银片之间垫上浸透盐水的绒布或纸片，平叠起来。

锌-银电池

1836年，英国的丹尼尔对“伏特电堆”进行了改良。他使用稀硫酸作电解液，解决了电池极化问题，制造出第一个不极化，能保持平衡电流的锌—铜电池，又称“丹尼尔电池”。

锌-铜电池

借助于氧化还原反应把化学能转变成电能的装置称为**原电池**(primitive cell)。

上述电池反应(cell reaction)中：

电子流出一极叫**负极** (negative electrode)

电子流入一极叫**正极** (positive electrode)

负极反应： $\text{Zn} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$  (氧化反应)

正极反应： $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}$  (还原反应)

电池反应：



该原电池可用符号(原电池符号)表示:



“|” 相界面 , “||” 盐桥(salt bridge)

注意: 负极写在左边      正极写在右边

\*盐桥的作用是保持溶液电中性

半电池中两相界面用“|”分开，同相不同物种用“，”分开，溶液、气体要注明 $c_B$ ， $p_B$ 。

纯液体、固体和气体写在惰性电极一边用“|”分开。



导体总是写在电池符号的两侧

如果电极中没有导体，需外加能够导电而又不参加电极反应的惰性电极。如：



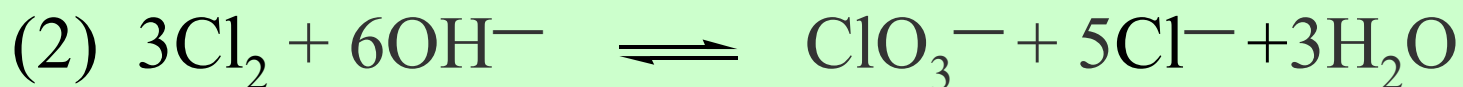
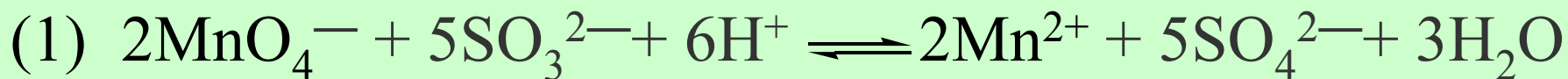
电池符号：



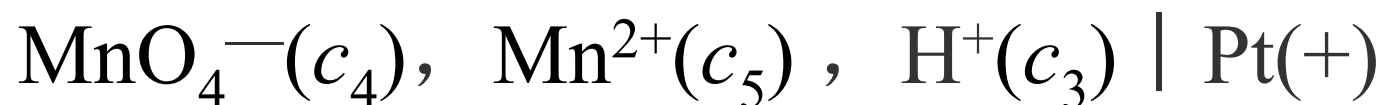


### 例7-9

写出下列氧化还原反应构成的原电池符号和两极反应。



解：(1)



正极反应：



负极反应：



由： (2)  $3\text{Cl}_2 + 6\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{ClO}_3^- + 5\text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O}$

(-)Pt |  $\text{Cl}_2(p_1)$  |  $\text{ClO}_3^-(c_1), \text{OH}^-(c_2)$  ||  $\text{Cl}^-(c_3)$  |  $\text{Cl}_2(p_1)$  | Pt(+)

正极反应：



负极反应：



小结：

酸性介质：

多n个O+2n个H<sup>+</sup>， 另一边 +n个H<sub>2</sub>O

碱性介质：

多n个O+n个H<sub>2</sub>O， 另一边 +2n个OH<sup>-</sup>

同一种元素不同氧化值的物质可组成**氧化还原电对(redox couple)**。表示为：

氧化态/还原态

例如：  $\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}$  、  $\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$

除金属与其离子可组成电对外，同一种元素不同氧化值的离子、非金属单质与其相应的离子以及金属与其难溶盐都可构成电对。

例如：  $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$  、  $\text{H}^{+} / \text{H}_2$  、  $\text{Cl}_2 / \text{Cl}^-$

$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 / \text{Hg}$  、  $\text{AgCl} / \text{Ag}$

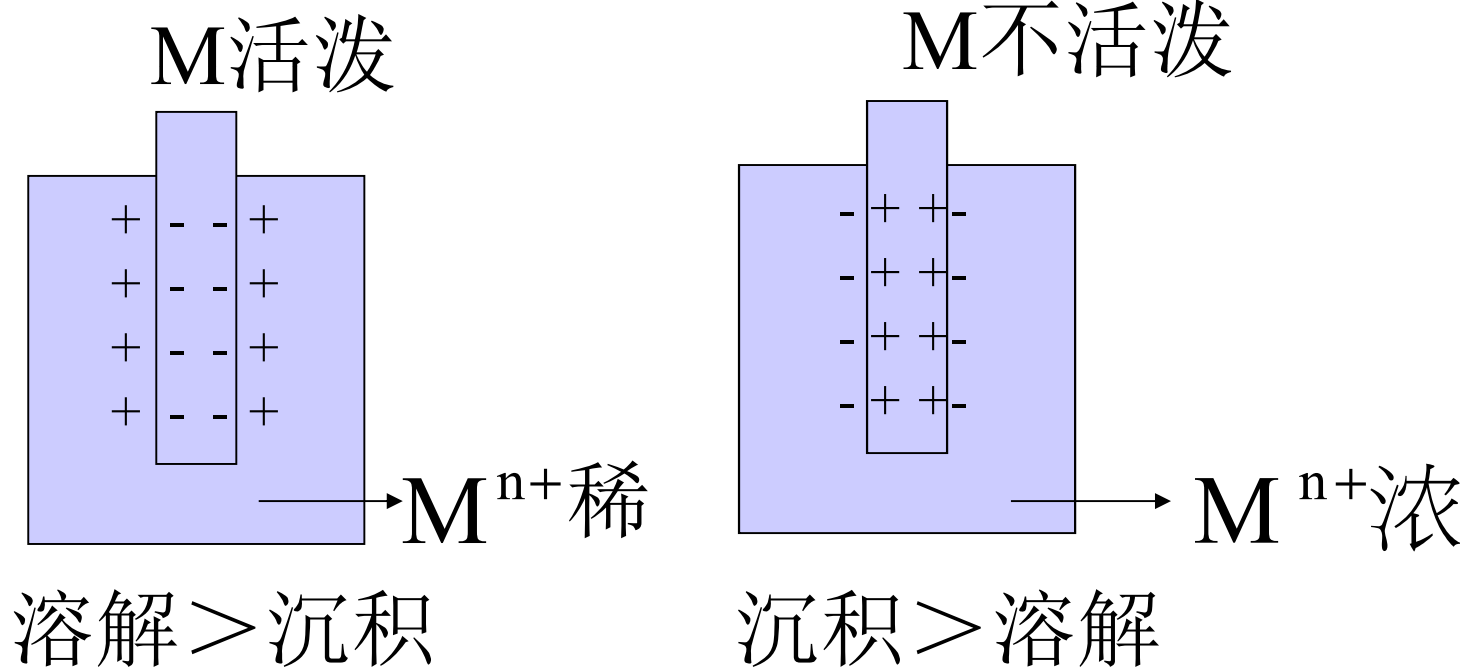
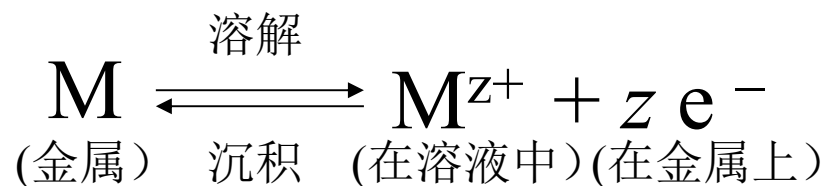
电对可以组成**电极**(electrode)

构成原电池的电极种类及符号

电极	负极	正极
金属-金属离子电极	$\text{Zn} \mid \text{Zn}^{2+}$	$\text{Zn}^{2+} \mid \text{Zn}$
金属离子电极	$\text{Pt} \mid \text{Fe}^{2+} \cdots \text{Fe}^{3+}$	$\text{Fe}^{3+} \cdots \text{Fe}^{2+} \mid \text{Pt}$
非金属-非金属离子电极	$(\text{Pt}) \text{O}_2 \mid \text{OH}^-$	$\text{OH}^- \mid \text{O}_2 (\text{Pt})$
金属-金属难溶盐电极	$\text{Ag} \mid \text{AgCl(s)} \mid \text{Cl}^-$	$\text{Cl}^- \mid \text{AgCl(s)} \mid \text{Ag}$

## 2. 电极电势

### (1) 电极电势的产生





可逆过程达动态平衡时：

在金属和溶液的界面上产生一双电层(doublelayer)，形成电势差，导致产生了电极电势(electrode potential)，称平衡电势(equilibrium potential)。

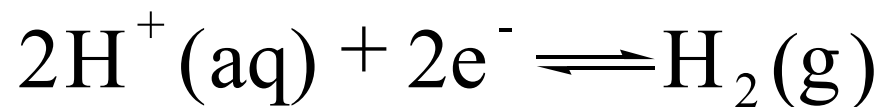
电极电势用 $E(\text{M}^{n+}/\text{M})$ 表示，单位为V

电极电势的大小主要取决于电极的本性，金属的活泼性不同，产生的电极电势也不同。

另外 还和温度、介质有关

## (2) 标准氢电极

电极反应：



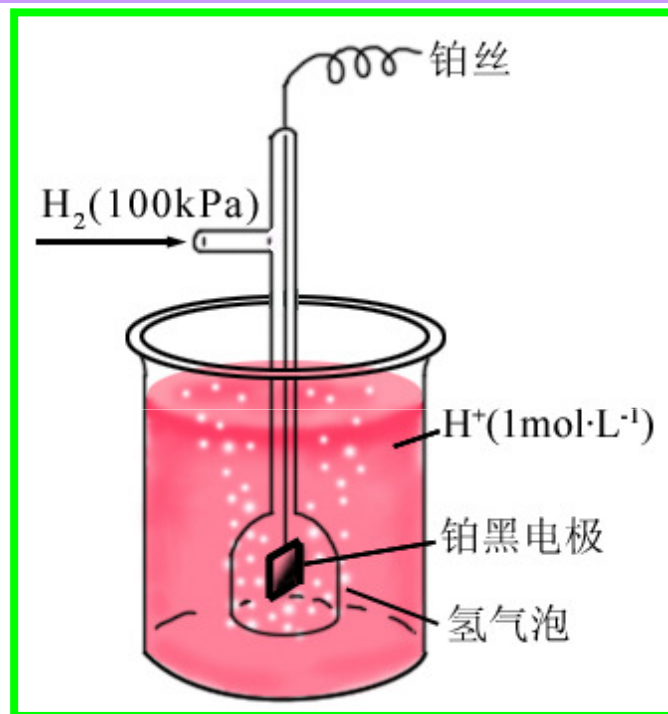
电对： $\text{H}^+/\text{H}_2$

$$E^\ominus(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0.000 \text{ V}$$

表示为：



电极电势绝对值无法测定，国际上规定标准氢电极为标准电极



将待测电极与标准氢电极组成原电池, 测出原电池的电动势(**electromotive force**), 可计算出待测电极的电极电势。

标准电动势为:

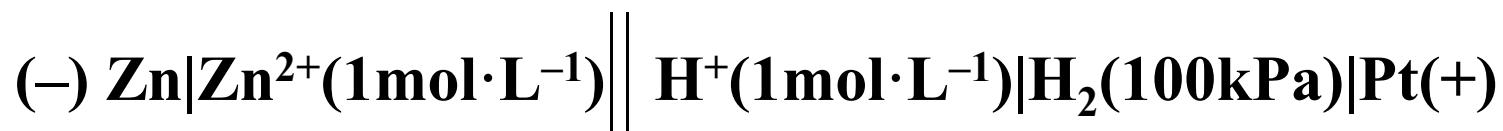
$$E^{\ominus} = E^{\ominus}(+) - E^{\ominus}(-)$$

非标准电动势为:

$$E = E(+) - E(-)$$



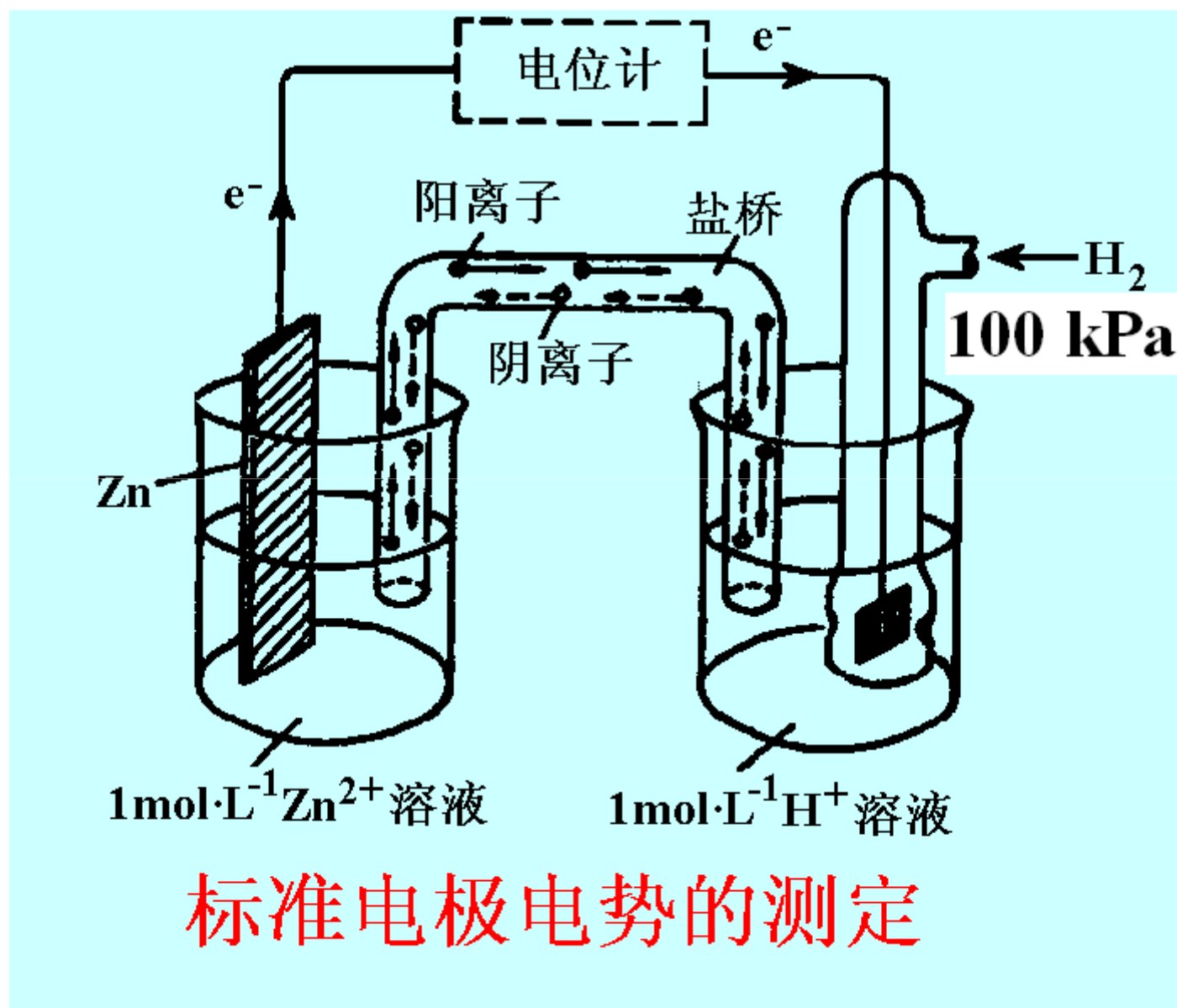
欲测锌电极的标准电极电势：先将标准  
锌电极与标准氢电极组成原电池。



测得电动势为：**0.7621V**

$$\begin{aligned} \text{则 } E^{\ominus} &= E^{\ominus}(\text{H}^{+} / \text{H}_2) - E^{\ominus}(\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}) \\ &= \mathbf{0.7621 \text{ V}} \end{aligned}$$

$$E^{\ominus}(\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}) = \mathbf{-0.7621\text{V}}$$

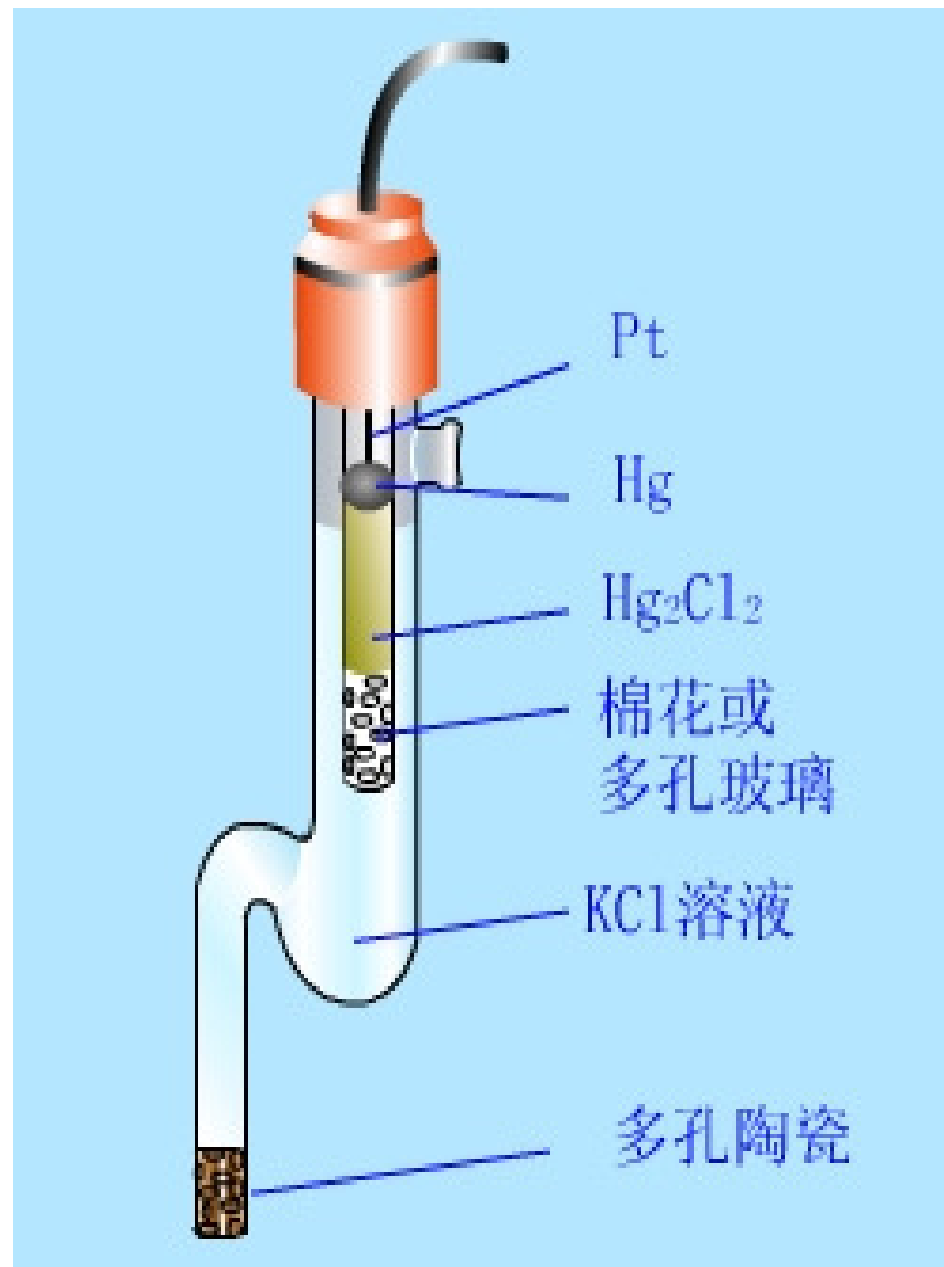


## 参 比 电 极

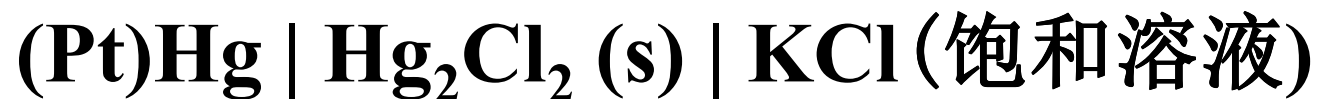
在实际测定中常采用电极电势比较稳定、可靠、使用方便的其它电极作为比较电极，称**参比电极**

(reference electrode)

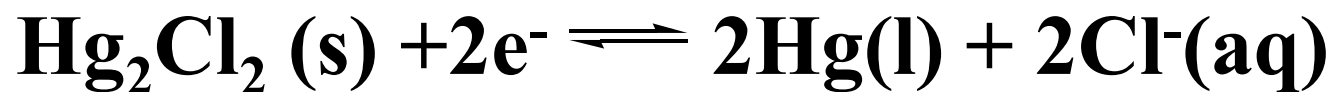
常用饱和甘汞电极(如图)和氯化银电极等作参比电极。



饱和甘汞电极的电极符号：



电极反应：



25℃时：

$$E(\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}) = 0.2415\text{V}$$

## 标准电极电势表

按照上述方法测定的一系列电极的标准电极电势，有顺序的排列起来，就构成标准电极电势表。

### 几点说明：

(1) 标准电极电势是标准状态298.15K下，在水溶液中测定的，凡能与水作用的单质( $\text{LiK}$ 、 $\text{F}_2$ 等)，其电对电极电势常用热力学函数计算

(2) 表中电极反应是按还原反应书写的如:



电极电势越大,电对中氧化态物质得电子能力越强,其相应的还原态物质失电子能力越弱。



特别需要注意电极反应的书写形式!!

在表达原电池的电极反应时要按以下方式书写，以Cu-Zn原电池为例：



(3) 一些电对的  $E^{\ominus}$  与介质的酸碱性有关

酸性介质： $E_{\text{A}}^{\ominus}$ ；碱性介质： $E_{\text{B}}^{\ominus}$

(4) 标准电极电势的大小与电极反应式中各物质的计量数无关;





### 3.非标准状态下的电极电势——Nernst方程

电功(J)=电量(C)×电势差(V)

$$W_{\max} = -zFE_{\text{MF}} \quad E_{\text{MF}} \text{ — 电动势 (V)}$$

$F$  — 法拉第常数  $96485 \text{ (C} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}$

$z$  — 电池反应中转移的电子的物质的量

$$\Delta_{\text{r}} G_{\text{m}} = W_{\max}$$

电池反应:  $\Delta_{\text{r}} G_{\text{m}} = -zFE_{\text{MF}}$

$$\text{标准状态: } \Delta_{\text{r}} G_{\text{m}}^{\ominus} = -zFE_{\text{MF}}^{\ominus}$$

$$\begin{aligned}\text{电池反应: } \Delta_r G_m &= \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln J \\ -zFE_{MF} &= -zFE_{MF}^\ominus + RT \ln J \\ E_{MF} &= E_{MF}^\ominus - \frac{RT}{zF} \ln J\end{aligned}$$

当  $T = 298.15\text{K}$  时, 将  $R = 8.314\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ,

$F = 96485\text{C} \cdot \text{mol}^{-1}$  代入得:

$$E_{MF}(298\text{K}) = E_{MF}^\ominus(298\text{K}) - \frac{0.0257\text{V}}{z} \ln J$$

$$E_{MF}(298\text{K}) = E_{MF}^\ominus(298\text{K}) - \frac{0.0592\text{V}}{z} \lg J$$

——电池反应的Nernst方程

电极反应：  $a$  氧化型 +  $ze^- \rightleftharpoons y$ 还原型

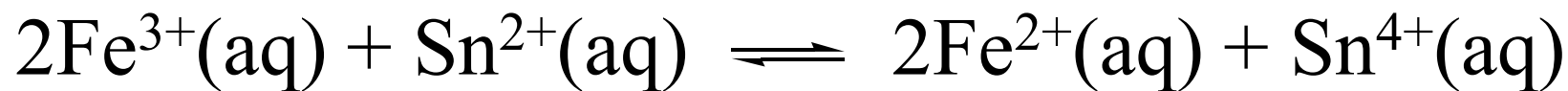
$T = 298.15\text{K}$  时,

$$\begin{aligned} E(\text{氧化型/还原型}) \\ = E^\ominus(\text{氧化型/还原型}) - \frac{0.0257\text{V}}{z} \ln \frac{\{c(\text{还原型})\}^y}{\{c(\text{氧化型})\}^a} \end{aligned}$$

——电极反应的Nernst方程

$$\begin{aligned} E(\text{氧化型/还原型}) \\ = E^\ominus(\text{氧化型/还原型}) - \frac{0.0592\text{ V}}{z} \lg \frac{\{c(\text{还原型})\}^y}{\{c(\text{氧化型})\}^a} \end{aligned}$$

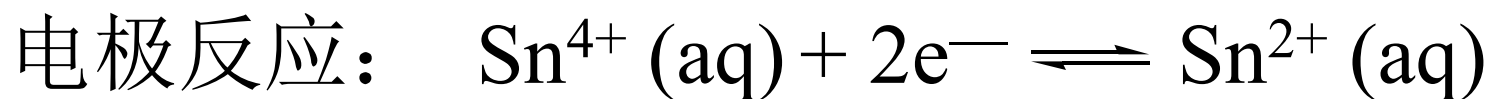
例如：298.15K时，反应：



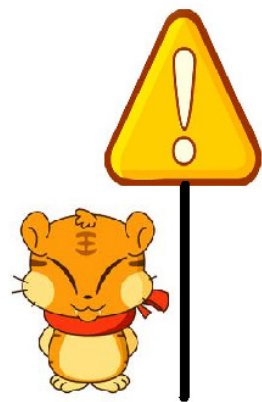
$$E_{\text{MF}} = E_{\text{MF}}^{\ominus} - \frac{0.0592\text{V}}{2} \lg \frac{[c(\text{Fe}^{2+})/c^{\ominus}]^2 [c(\text{Sn}^{4+})/c^{\ominus}]}{[c(\text{Fe}^{3+})/c^{\ominus}]^2 [c(\text{Sn}^{2+})/c^{\ominus}]}$$



$$E(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = E^{\ominus}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) - 0.0592\text{V} \lg \frac{[c(\text{Fe}^{2+})/c^{\ominus}]}{[c(\text{Fe}^{3+})/c^{\ominus}]}$$



$$E(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = E^{\ominus}(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) - \frac{0.0592\text{V}}{2} \lg \frac{[c(\text{Sn}^{2+})/c^{\ominus}]}{[c(\text{Sn}^{4+})/c^{\ominus}]}$$



Attention!



(1) 电极反应中各物质的化学计量数作指数时

都是正值；

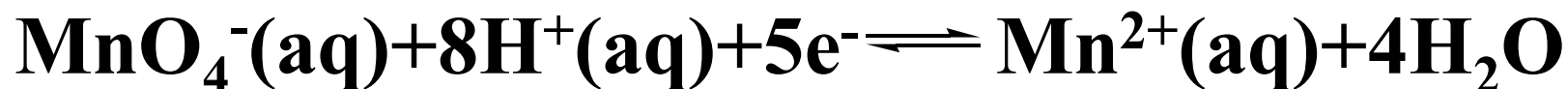
(2) 气体用相对分压、溶液用相对浓度表示，

纯液体、固体相对浓度均为1；

例如：  $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2$

$$E(\text{H}^+ / \text{H}_2) = E^\ominus(\text{H}^+ / \text{H}_2) - \frac{0.0592 \text{ V}}{2} \lg \frac{p_{\text{H}_2} / p^\ominus}{[\text{c}(\text{H}^+) / \text{c}^\ominus]^2}$$

(3) 电极反应中有 $\text{H}^+$ 、 $\text{OH}^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 离子等参与时，必须将它们列入能斯特方程式中并代入指数。如：电极反应：



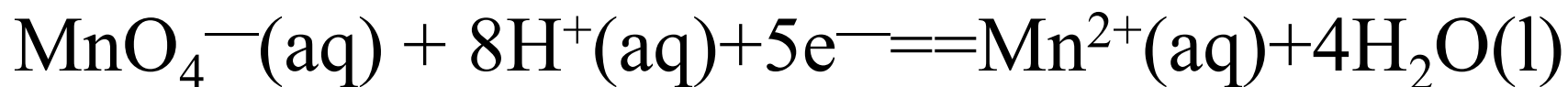
$$E(\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}) = E^\ominus(\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+})$$

$$- \frac{0.0592\text{V}}{5} \lg \frac{[\text{c}(\text{Mn}^{2+}) / c^\ominus]}{[\text{c}(\text{MnO}_4^-) / c^\ominus][\text{c}(\text{H}^+) / c^\ominus]^8}$$

(4) 特别需要注意分式的分子和分母项

**例6-10** 试分别计算298.15K时，pH=2.00和pH=10.00时高锰酸钾与其相应的还原产物构成的电对的电极电势。设溶液中的其它离子均处于标准态。

**解：**溶液的pH=2.00时，溶液呈酸性，  
电极反应为：



查附录得：  $E^\ominus(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1.512\text{V}$ 。

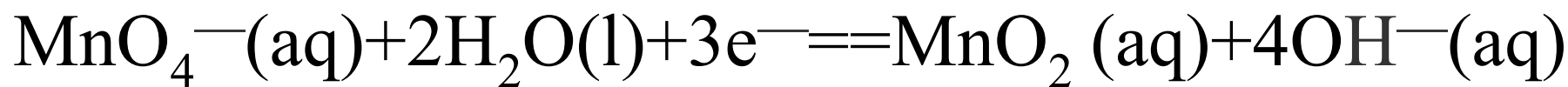
已知：  $c(\text{MnO}_4^-) = c(\text{Mn}^{2+}) = 1.00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，

代入Nernst方程得：

$$\begin{aligned}
 E(\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}) &= E^\ominus(\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}) \\
 &\quad - \frac{0.0592\text{V}}{5} \lg \frac{c(\text{Mn}^{2+}) / c^\ominus}{[c(\text{MnO}_4^-) / c^\ominus][c(\text{H}^+) / c^\ominus]^8} \\
 &= 1.512\text{V} - \frac{0.0592\text{V}}{5} \lg \frac{1}{(1.0 \times 10^{-2})^8} = 1.323\text{V}
 \end{aligned}$$

**pH=10.00时， $\text{MnO}_4^-$ 的还原产物为 $\text{MnO}_2$**

电极反应为：



查附录得： $E^\ominus(\text{MnO}_4^- / \text{MnO}_2) = 0.5965\text{V}$ 。

溶液中 $c(\text{MnO}_4^-) = 1.00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,



$$\begin{aligned} E(\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2) &= E^\ominus(\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2) \\ &\quad - \frac{0.0592\text{V}}{3} \lg \frac{[c(\text{OH}^-)/c^\ominus]^4}{[c(\text{MnO}_4^-)/c^\ominus]} \\ &= 0.5965\text{V} - \frac{0.0592\text{V}}{3} \lg \frac{(1.0 \times 10^{-4})^4}{1} \\ &= 0.9121\text{V} \end{aligned}$$

由计算结果可以看出  $E(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) > E(\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2)$ ，说明酸性条件下  $\text{MnO}_4^-$  的氧化性更强。

**例题：**计算298K下  $c(\text{Zn}^{2+}) = 0.0010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  时的  $E(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})=?$

**解：** 电极反应为： $\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{s})$

查表： $E^{\ominus}(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0.7621 \text{ V}$ ，根据电极反应的能斯特方程式： $E(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$

$$\begin{aligned}
 &= E^{\ominus}(\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}) - \frac{0.0257 \text{ V}}{z} \ln \frac{1}{c(\text{Zn}^{2+}) / c^{\ominus}} \\
 &= -0.7621 \text{ V} - \frac{0.0257 \text{ V}}{2} \times \ln \frac{1}{(0.0010)} \\
 &= -0.85 \text{ V}
 \end{aligned}$$

**例题：** 计算298K下碘在0.010 mol·L<sup>-1</sup>KI溶液中的电极电势。

**解：** 电极反应为：  $\text{I}_2(\text{s}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{I}^-(\text{aq})$   $z=2$   
查表：  $E^\ominus (\text{I}_2/\text{I}^-) = 0.5345\text{V}$

$$\begin{aligned} E(\text{I}_2/\text{I}^-) &= E^\ominus (\text{I}_2/\text{I}^-) - \frac{0.0257 \text{ V}}{z} \ln \frac{[\text{c}(\text{I}^-) / c^\ominus]^2}{1} \\ &= 0.5345\text{V} - \frac{0.0257 \text{ V}}{z} \ln \frac{(0.010)^2}{1} \\ &= 0.65\text{V} \end{aligned}$$

**离子浓度对电极电势有影响，但影响不大。**

当氧化型物质浓度增大或还原型物质的浓度降低，电极电势升高；电对中氧化型物质的氧化能力增强、还原型物质的还原能力减弱

当氧化型物质浓度降低或者还原型物质的浓度增大，电极电势降低；电对中氧化型物质的氧化能力减弱、还原型物质的还原能力增强

**介质的酸碱性对某些电对，如具有氧化性的含氧酸盐的电对的电极电势影响很大。**

## 6.3.2 电极电势的应用

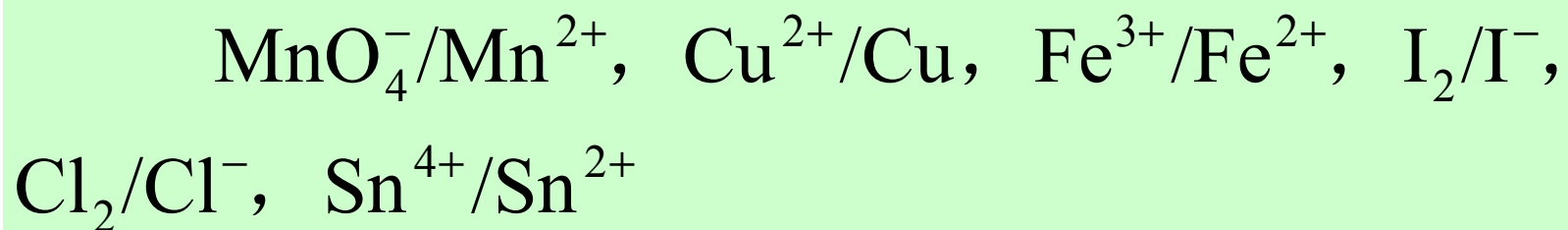
### 1. 比较氧化剂或还原剂的相对强弱

**电对的电极电势越大，电对中氧化态物质得电子能力越强，是强氧化剂；其相应的还原态物质失电子能力越弱，是弱还原剂**

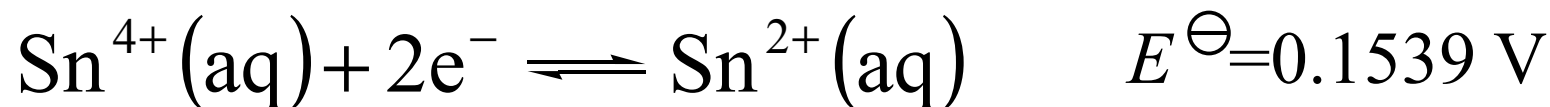
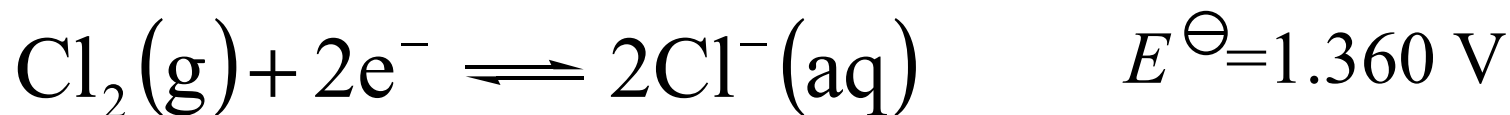
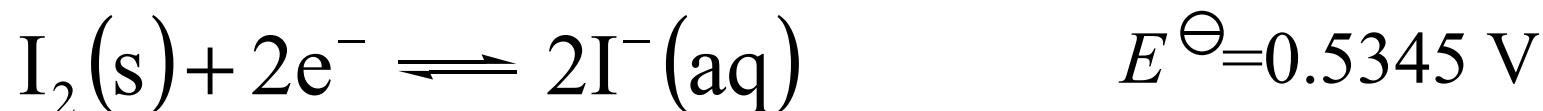
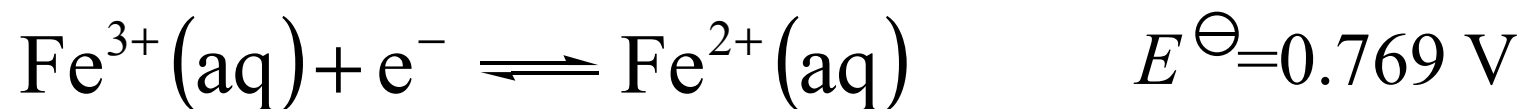
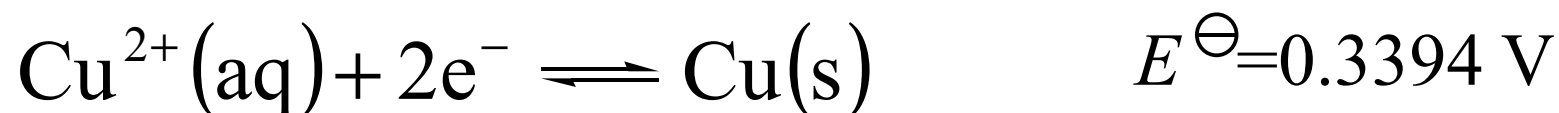
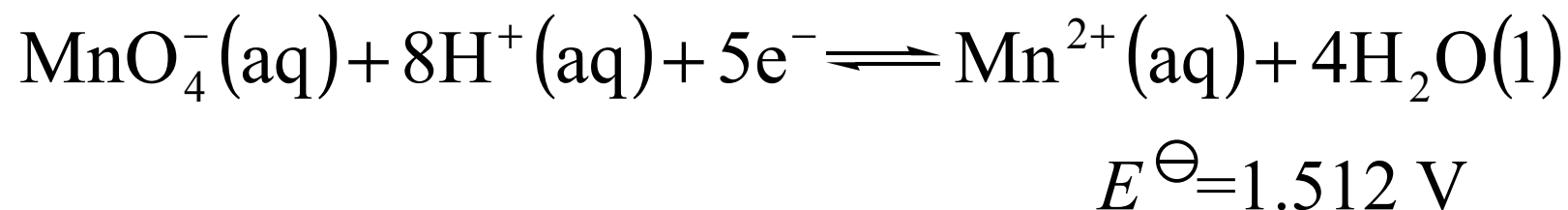
**电对的电极电势越小，电对中还原态物质失电子能力越强，是强还原剂；其相应的氧化态物质得电子能力越弱，是弱氧化剂**

电极电势表中，最强氧化剂： $F_2$ ，最强还原剂：Li

**例题：** 从下列电对中选出最强的氧化剂和最强的还原剂，并排出各氧化型的氧化能力和还原型的还原能力的强弱顺序。

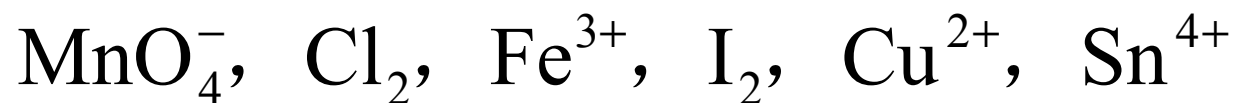


**解：**由附录中查出各电对的电极反应及标准电极电势如下：



通过比较可以看出，其中  $E^{\ominus}(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+})$  最大，氧化型物种  $\text{MnO}_4^-$  是最强的氧化剂； $E^{\ominus}(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+})$  最小，还原型物种  $\text{Sn}^{2+}$  是最强的还原剂。

各氧化型氧化能力由强到弱的顺序为：



各还原型还原能力由强到弱的顺序为：





**例6-11** 在25℃时，欲从含有相同浓度的Cl<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>、I<sup>-</sup>三种离子的混合溶液中氧化出I<sub>2</sub>，试问：Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>和KMnO<sub>4</sub>这两种氧化剂是否都适用？

解：由附录12查得：

$$E^{\ominus}(\text{I}_2/\text{I}^-) = 0.5345 \text{ V} \qquad E^{\ominus}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.769 \text{ V}$$

$$E^{\ominus}(\text{Br}_2/\text{Br}^-) = 1.0774 \text{ V} \qquad E^{\ominus}(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1.36 \text{ V}$$

$$E^{\ominus}(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1.512 \text{ V}$$

$$E^{\ominus}(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) > E^{\ominus}(\text{Br}_2/\text{Br}^-) > E^{\ominus}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) > E^{\ominus}(\text{I}_2/\text{I}^-)$$

所以Fe<sup>3+</sup>可以将I<sup>-</sup>离子氧化成I<sub>2</sub>而不能氧化Cl<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>，故可选Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>。

## 2. 判断氧化还原反应进行的方向

反应自发进行的条件为  $\Delta_r G_m < 0$

因  $\Delta_r G_m = -zFE_{MF}$

即:  $E_{MF} > 0$  反应正向自发进行;

$E_{MF} < 0$  反应逆向自发进行;

$E_{MF} = 0$  反应处于平衡态。

$$E_{MF} = E_{MF}^{\ominus} - \frac{0.0257 \text{ V}}{Z} \ln J$$

对于非标准态下的反应:

$E_{MF}^{\ominus} > 0.2 \text{ V}$      $E_{MF} > 0$     反应正向进行;

$E_{MF}^{\ominus} < -0.2 \text{ V}$      $E_{MF} < 0$     反应逆向进行。

$-0.2 \text{ V} < E_{MF}^{\ominus} < 0.2 \text{ V}$     用  $E_{MF}$  判断

非标准状态下, 可近似用 $\Delta_{\text{r}}G_{\text{m}}^{\ominus}(T)$ 作判据:

$$\Delta_{\text{r}}G_{\text{m}}^{\ominus}(T) < -40\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \quad \text{自发进行}$$

$$\Delta_{\text{r}}G_{\text{m}}^{\ominus}(T) > 40\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \quad \text{非自发进行}$$

$$-40\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} < \Delta_{\text{r}}G_{\text{m}}^{\ominus}(T) < 40\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \quad \text{需具体分析}$$

氧化还原反应的方向可以表示为:



反应总是在得电子能力大(电极电势大)的氧化剂与失电子能力大(电极电势小)的还原剂之间进行

即电极电势大的氧化型物质可以氧化电极电势小的还原型物质,或者说,电极电势小的还原型物质可还原电极电势大的氧化型物质

**例题：**判断下列反应能否自发进行(标准状态)



**解：**查表： $E^{\ominus}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.769 \text{ V}$

$$E^{\ominus}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0.3394 \text{ V}$$

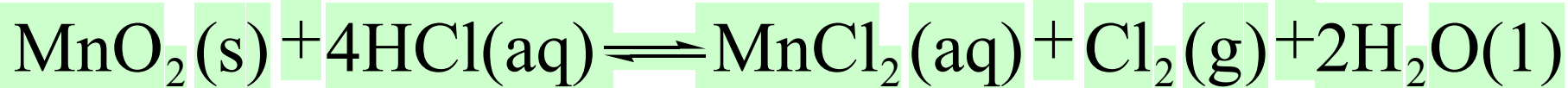
$$E^{\ominus}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) > E^{\ominus}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})$$

电极电势大的氧化态物质与电极电势小的还原态物质之间反应，即反应一定是在 $\text{Fe}^{3+}$ 和 $\text{Cu}$ 之间进行。

说明该反应能自发向右进行。

例6-7: 已知25℃时  $E^{\ominus}(\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+})=1.229\text{V}$   
 $E^{\ominus}(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-)=1.360\text{V}$ 。

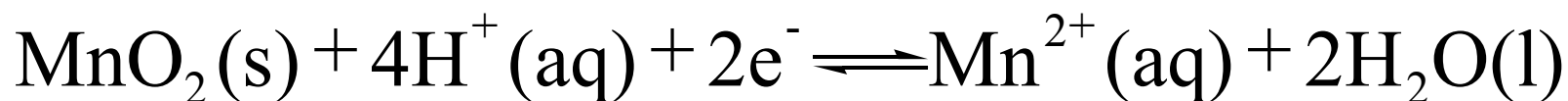
(1)试判断在25℃时的标准状态下反应



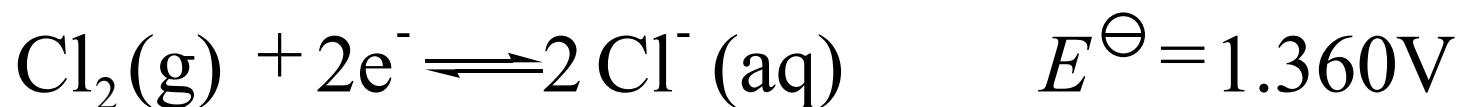
能否向右进行。

(2) 通过计算说明为什么实验室中能用 $\text{MnO}_2(\text{s})$ 与浓盐酸反应制取 $\text{Cl}_2(\text{g})$ 。

解：(1)



$$E^\ominus = 1.2293\text{V}$$

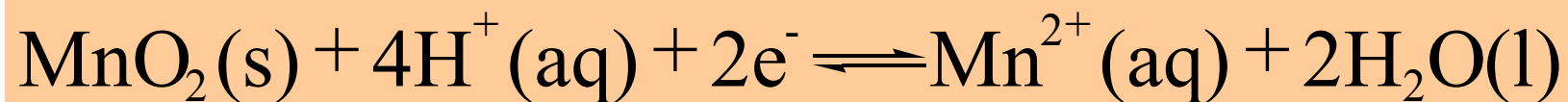


$$\begin{aligned} E_{\text{MF}}^\ominus &= E^\ominus(\text{MnO}_2 / \text{Mn}^{2+}) - E^\ominus(\text{Cl}_2 / \text{Cl}^-) \\ &= 1.2293\text{V} - 1.360\text{V} = -0.131\text{V} < 0 \end{aligned}$$

所以，该反应在标准态下不能向右进行。

(2) 浓HCl中,  $c(\text{H}^+) = c(\text{Cl}^-) = 12 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

方法一:



$$E(\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+})$$

$$= E^\ominus(\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}) - \frac{0.0257 \text{ V}}{2} \ln \frac{[c(\text{Mn}^{2+})/c^\ominus]}{[c(\text{H}^+)/c^\ominus]^4}$$

$$= 1.2293 \text{ V} - \frac{0.0257 \text{ V}}{2} \ln \frac{1}{12^4} = 1.357 \text{ V}$$

$$E(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = E^\ominus(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) - \frac{0.0257 \text{ V}}{2} \ln \frac{[c(\text{Cl}^-)/c^\ominus]^2}{p(\text{Cl}_2)/p^\ominus}$$

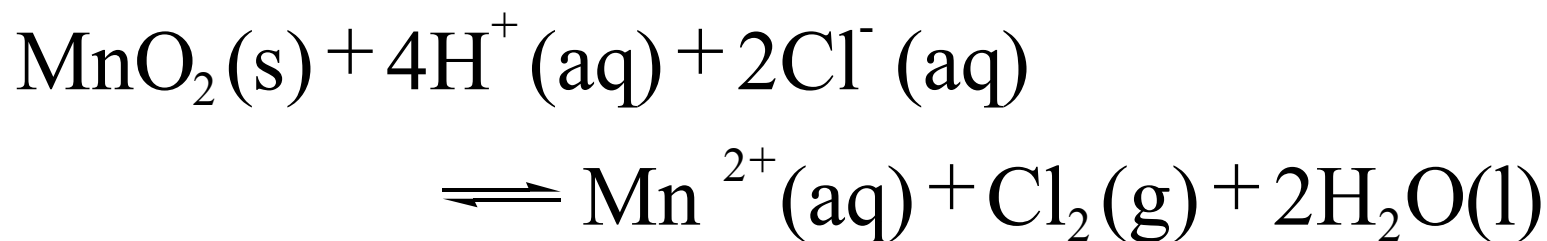
$$= 1.36 \text{ V} - \frac{0.0257 \text{ V}}{2} \ln \frac{12^2}{1} = 1.296 \text{ V}$$



$$E_{\text{MF}} = E(\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}) - E(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-)$$

$$= 1.357\text{V} - 1.296\text{V} = 0.061\text{V} > 0$$

方法二：

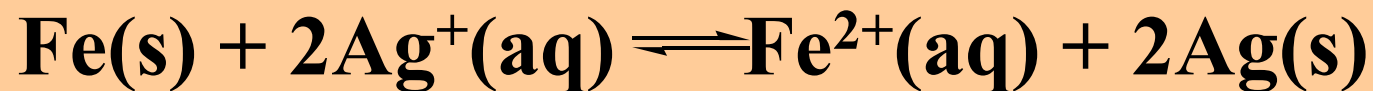


$$E_{\text{MF}} = E_{\text{MF}}^{\ominus} - \frac{0.0257\text{V}}{2} \ln \frac{[p(\text{Cl}_2)/p^{\ominus}][c(\text{Mn}^{2+})/c^{\ominus}]}{[c(\text{H}^+)/c^{\ominus}]^4 [c(\text{Cl}^-)/c^{\ominus}]^2}$$

$$= -0.131\text{V} - \frac{0.0257\text{V}}{2} \ln \frac{1}{12^4 \times 12^2}$$

$$= 0.061\text{V} > 0$$

**例题：** 判断下列氧化还原反应进行的方向



$$c(\text{Ag}^+) = 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$c(\text{Fe}^{2+}) = 1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$



**解:**  $\text{Fe(s)} + 2\text{Ag}^+(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{Ag(s)}$

**查表:**  $E^\ominus(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0.4089\text{V}$

$$E^\ominus(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0.7991\text{V}$$

$$c(\text{Fe}^{2+}) = 1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$c(\text{Ag}^+) = 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\begin{aligned} E(\text{Ag}^+/\text{Ag}) &= E^\ominus(\text{Ag}^+/\text{Ag}) - \frac{0.0257\text{V}}{z} \ln \frac{1}{[c(\text{Ag}^+)/c^\ominus]} \\ &= 0.7991\text{V} - 0.0257\text{V} \ln \frac{1}{(1.0 \times 10^{-3})} \\ &= 0.6215\text{V} \end{aligned}$$

$E(\text{Ag}^+/\text{Ag}) > E^\ominus(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe})$  所以反应在  $\text{Ag}^+$  和  $\text{Fe}$  之间进行, 即反应向右进行。

### 3. 确定氧化还原反应进行的限度

$$\Delta_{\text{r}}G_{\text{m}}^{\ominus}(T) = -RT \ln K^{\ominus}(T)$$

$$\Delta_{\text{r}}G_{\text{m}}^{\ominus} = -zFE_{\text{MF}}^{\ominus}$$

$$\text{因为 } -zFE_{\text{MF}}^{\ominus} = -RT \ln K^{\ominus}$$

$$E_{\text{MF}}^{\ominus} = \frac{RT}{zF} \lg K^{\ominus}$$

$T = 298.15\text{K}$ 时,

$$\ln K^{\ominus} = \frac{zE_{\text{MF}}^{\ominus}}{0.0257\text{V}} \quad \lg K^{\ominus} = \frac{zE_{\text{MF}}^{\ominus}}{0.0592\text{V}}$$

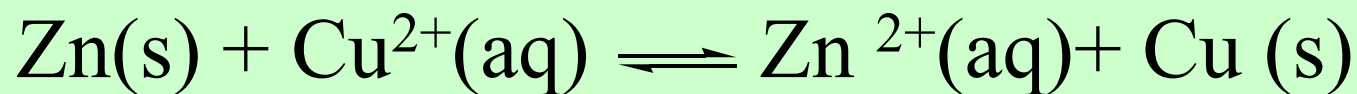
$$\Delta_r G_m^\ominus = -zFE_{\text{MF}}^\ominus$$

$$\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K^\ominus$$

$$E_{\text{MF}}^\ominus = \frac{0.0592\text{V}}{z} \cdot \lg K^\ominus$$

特别注意： $E_{\text{MF}}^\ominus$  与  $K^\ominus$  相关  
不是  $E_{\text{MF}}$

例6-13：试计算298.15K时反应：



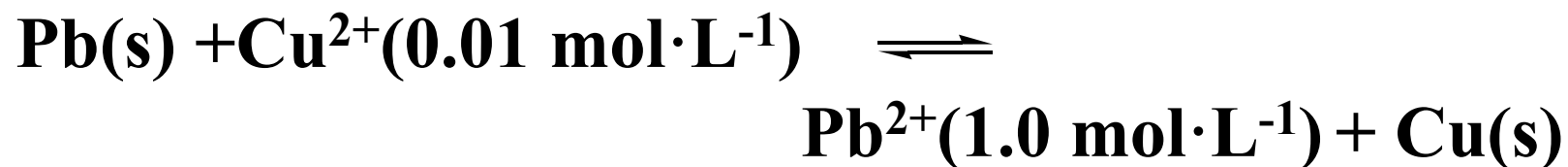
的标准平衡常数  $K^{\ominus}$

解：  $E_{\text{MF}}^{\ominus} = E^{\ominus}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - E^{\ominus}(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$   
 $= 0.3394\text{V} - (-0.7621\text{V})$   
 $= 1.1015\text{V}$

$$\ln K^{\ominus} = \frac{zE_{\text{MF}}^{\ominus}}{0.0257\text{V}} = \frac{2 \times 1.1075\text{V}}{0.0257\text{V}} = 85.7198$$

$$K^{\ominus} = 1.689 \times 10^{37}$$

**例题：** 25°C时,用如下反应组成原电池：



已知：  $E^{\ominus}(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0.1266\text{V}$ ,

$E^{\ominus}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0.3394\text{V}$ ,

$F = 96500\text{C}\cdot\text{mol}^{-1}$

试通过计算回答下列问题：

- (1) 写出原电池的电极反应和电池符号；
- (2) 原电池的电动势是多少？
- (3) 原电池所做的最大电功是多少？
- (4)  $K^{\ominus}$ 值为多少？

解:

$$\begin{aligned}(1) E(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) &= E^{\ominus}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - \frac{0.0257\text{V}}{z} \ln \frac{1}{[\text{c}(\text{Cu}^{2+})/\text{c}^{\ominus}]} \\ &= 0.3394\text{V} - 0.0257\text{V}/2 \cdot \ln(1/0.01) \\ &= 0.3394\text{V} - 0.0592\text{V} \\ &= 0.2802\text{V}\end{aligned}$$

负极反应:  $\text{Pb} = \text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^{-}$

正极反应:  $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^{-} = \text{Cu}$

(-)  $\text{Pb} \mid \text{Pb}^{2+}(1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}) \parallel \text{Cu}^{2+}(0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}) \mid \text{Cu}$  (+)

$$\begin{aligned}(2) E_{\text{MF}} &= E(+)-E(-) \\ &= E(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - E^{\ominus}(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) \\ &= [0.2802 - (-0.1266)]\text{V} = 0.4068 \text{ V}\end{aligned}$$



$$\begin{aligned}(3) W &= -zE_{\text{MF}}F \Delta\xi = -2 \times 96500 \text{ C mol}^{-1} \\ &\quad \times 0.4068 \text{ V} \times 1\text{mol} \\ &= -78.5 \text{ kJ}\end{aligned}$$

$$(4) \quad E_{\text{MF}}^{\ominus} = 0.3394\text{V} - (-0.1266)\text{V} = 0.466\text{V}$$

$$\lg K^{\ominus} = \frac{z E_{\text{MF}}^{\ominus}}{0.0592\text{V}} = \frac{2 \times 0.466\text{V}}{0.0592\text{V}} = 15.74$$

$$K^{\ominus} = 5.54 \times 10^{15}$$