

第九章 氧化还原反应

§ 9.1 氧化还原反应的基本概念

§ 9.2 电化学电池

§ 9.3 电极电势

§ 9.4 电极电势的应用

§ 9.5 化学电源

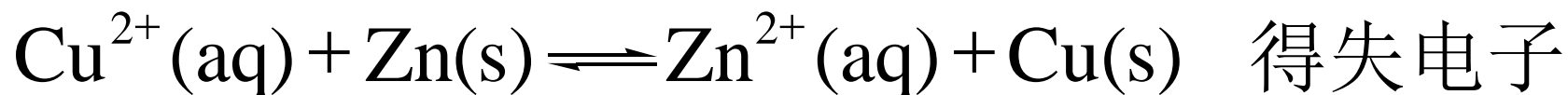
§ 9.1 氧化还原反应的基本概念

9.1.1 氧化数

9.1.2 氧化还原反应方程式的配平

9.1.1 氧化数

有电子得失或电子转移的反应，被称为氧化还原反应。



氧化数：是化合物中某元素所带的形式电荷的数值。该电荷数是假定把每一化学键中的电子指定给电负性更大的原子而求得的。

确定氧化数的规则：

- ①单质中，元素的氧化数为零。
- ②在单原子离子中，元素的氧化数等于该离子所带的电荷数。
- ③在大多数化合物中，氢的氧化数为 +1；只有在金属氢化物中氢的氧化数为 -1。
- ④通常，氧在化合物中的氧化数为-2；但是在过氧化物中，氧的氧化数为-1，在氟的氧化物中，如 OF_2 和 O_2F_2 中，氧的氧化数分别为+2和+1。

⑤中性分子中，各元素原子的氧化数的代数 and 为零，复杂离子的电荷等于各元素氧化数的代数和。

例： H_5IO_6 **I的氧化数为 +7**

$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ **S的氧化数为 +2**

$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ **S的氧化数为 +2.5**

Fe_3O_4 **Fe的氧化数为 $+\frac{8}{3}$**

9.1.2 氧化还原反应方程式的配平

配平原则：

① **电荷守恒**：氧化剂得电子数等于还原剂失电子数。

② **质量守恒**：反应前后各元素原子总数相等。

配平步骤:

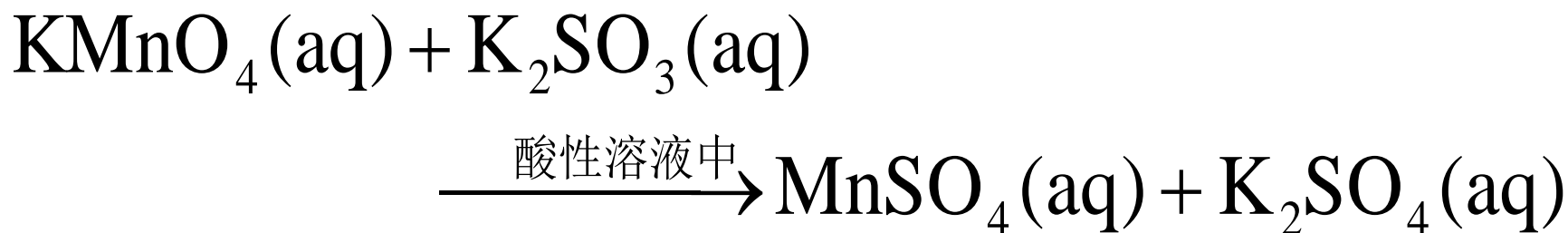
①用离子式写出主要反应物和产物(气体、纯液体、固体和弱电解质则写分子式)。

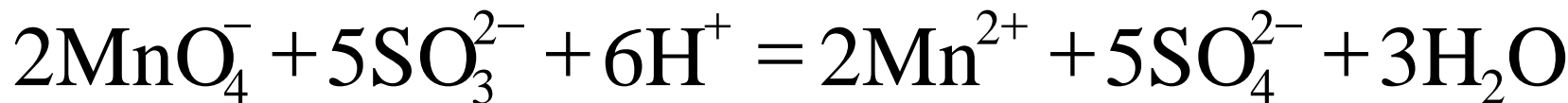
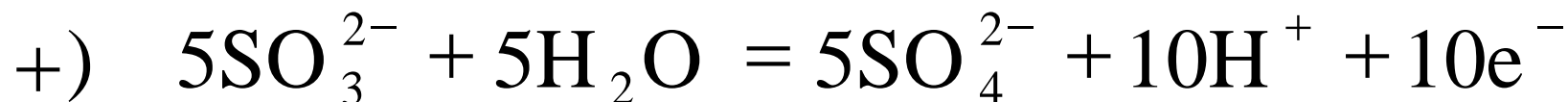
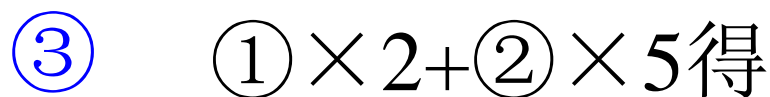
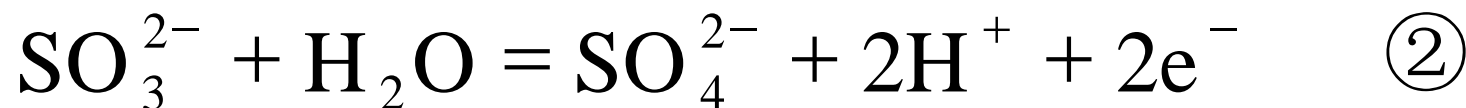
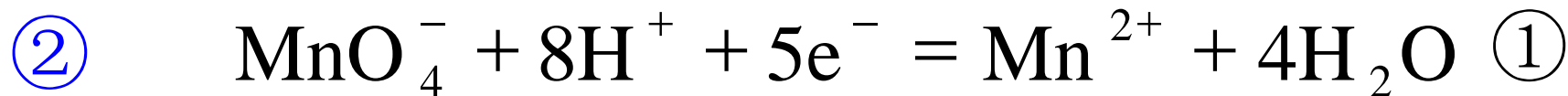
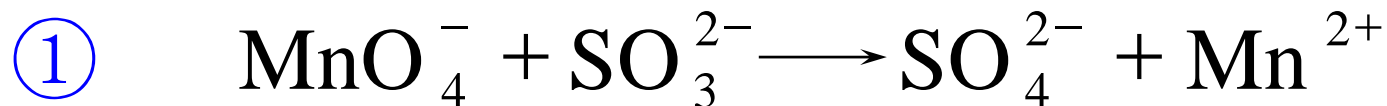
②分别写出氧化剂被还原和还原剂被氧化的半反应。

③分别配平两个半反应方程式，等号两边的各种元素的原子总数各自相等且电荷数相等。

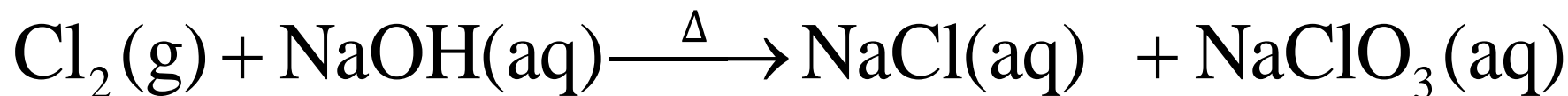
④确定两半反应方程式得、失电子数目的最小公倍数。将两个半反应方程式中各项分别乘以相应的系数，使得、失电子数目相同。然后，将两者合并，就得到了配平的氧化还原反应的离子方程式。有时根据需要可将其改为分子方程式。

例1：配平反应方程式





例2：配平



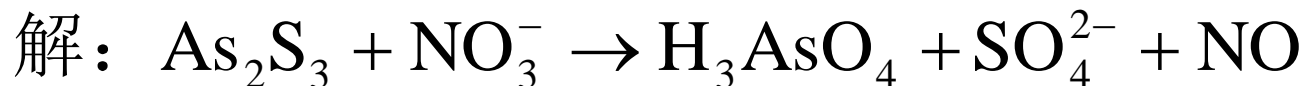
① $\times 5$ +②得：



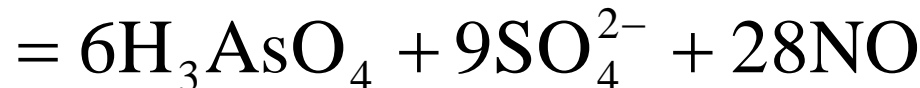
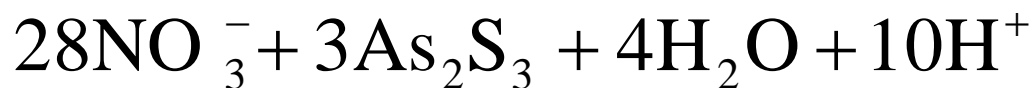
化简得：



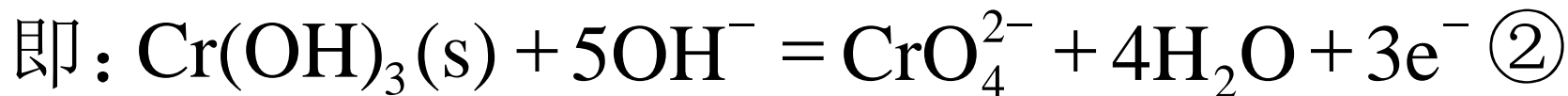
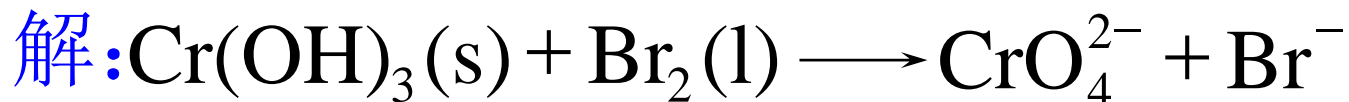
例3：配平方程式



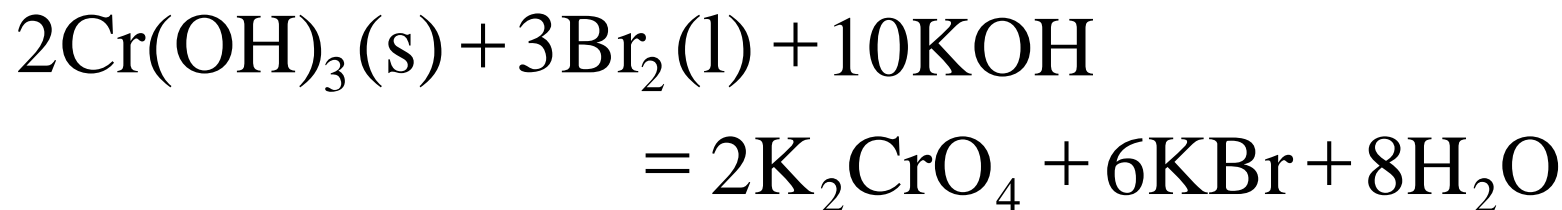
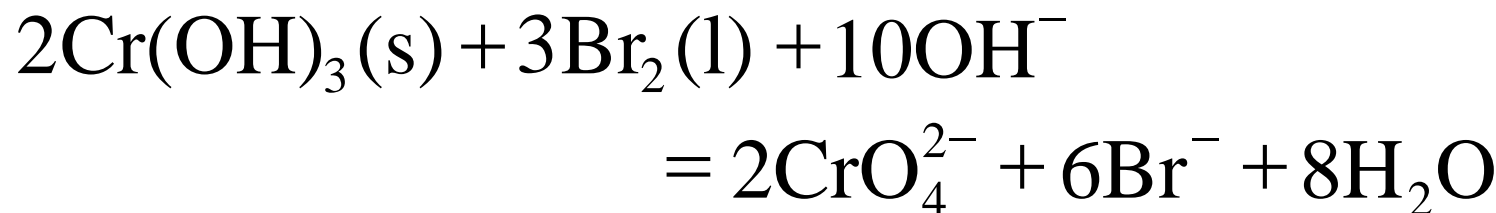
①×28+②×3得



例4：配平方程式



① $\times 3$ +② $\times 2$ 得：



小结:

酸性介质:

多 n 个O + $2n$ 个 H^+ , 另一边 + n 个 H_2O

碱性介质:

多 n 个O + n 个 H_2O , 另一边 + $2n$ 个 OH^-

§ 9.2 电化学电池

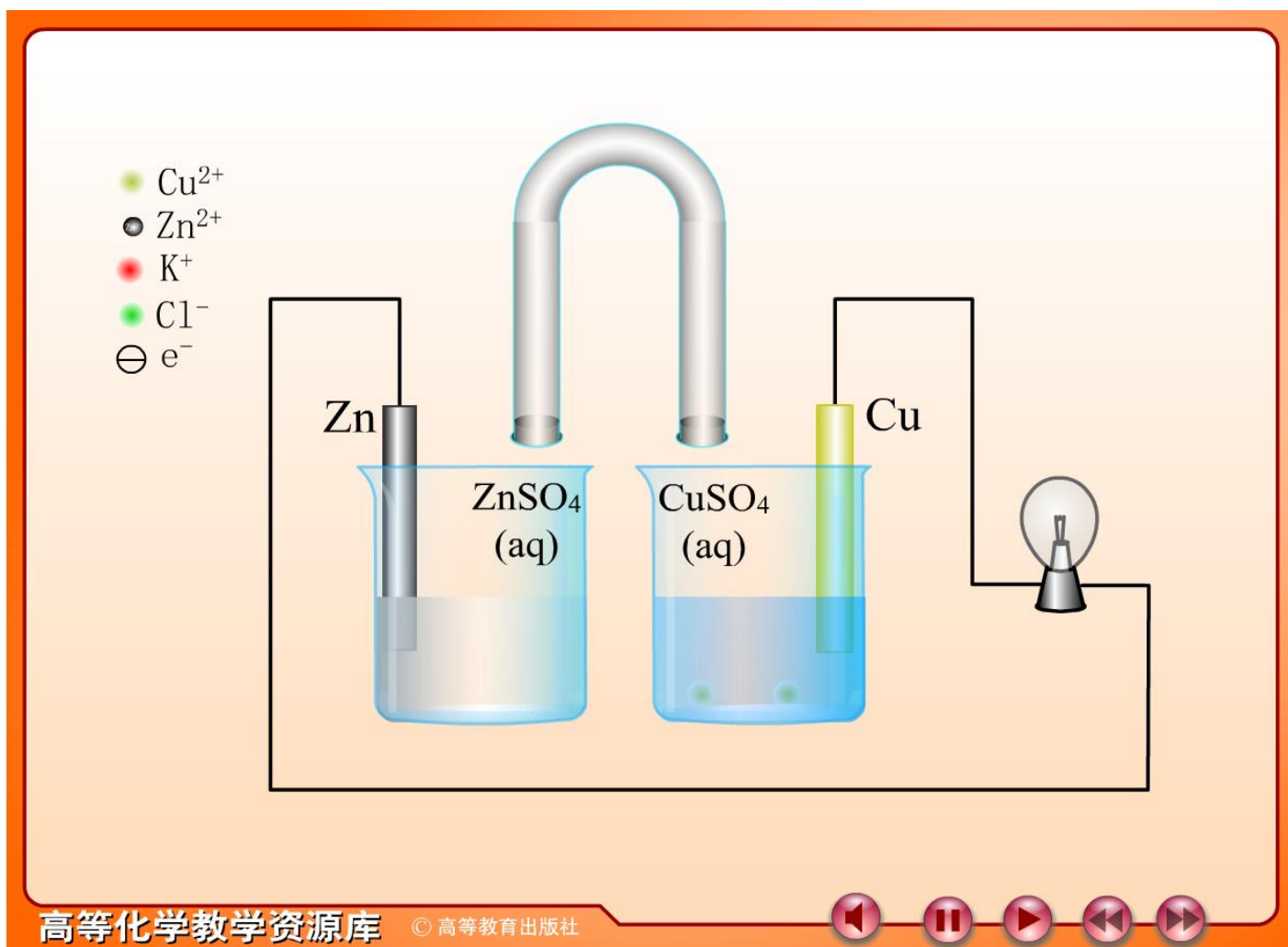
9.2.1 原电池的构造

9.2.2 原电池电动势的测定

9.2.3 原电池的最大功与Gibbs函数

9.2.1 原电池的构造

1. Cu-Zn原电池装置（Daniell电池）



2. 氧化还原电对 (*Redox couple*)

负极 (电子流出) : $\text{Zn(s)} - 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+}(\text{aq})$ 氧化反应

正极 (电子流入) : $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu(s)}$ 还原反应

电池反应: $\text{Zn(s)} + \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + \text{Cu(s)}$

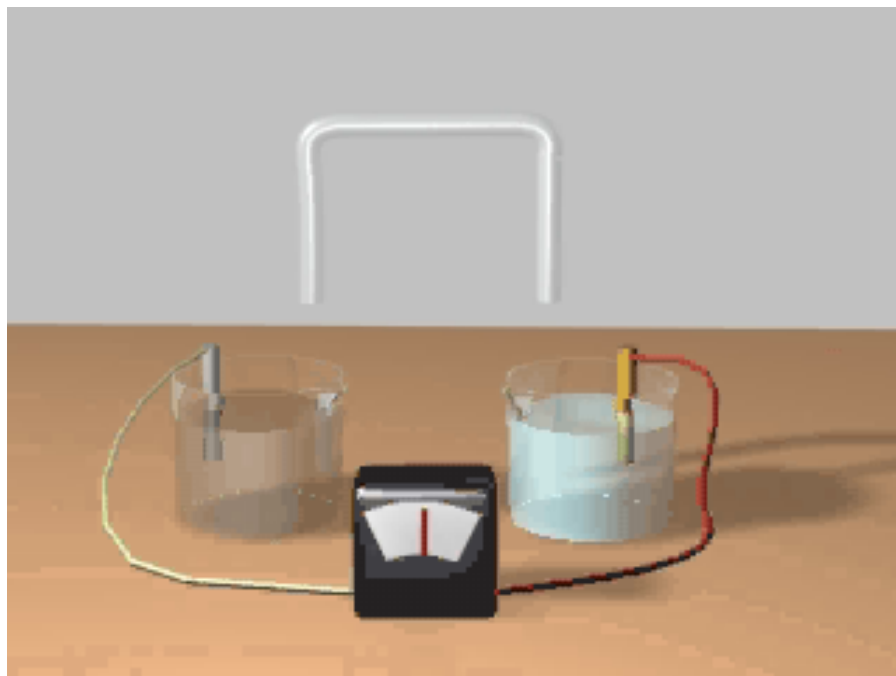
氧化型 + $n\text{e}^- \rightleftharpoons$ 还原型

电对: Zn^{2+}/Zn , Cu^{2+}/Cu

电极 { 金属导体如 Cu、Zn
惰性导体如 Pt、石墨棒

3. 盐桥(*Salt bridge*)

通常内盛饱和 KCl 溶液或 NH_4NO_3 溶液(以琼胶作成冻胶)。



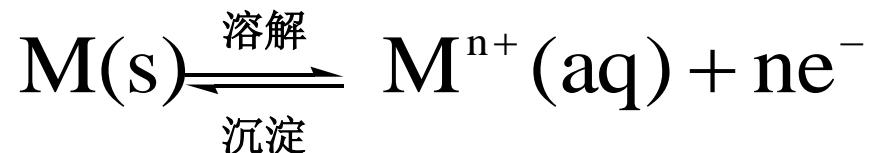
作用：

- 让溶液始终保持电中性 ,使电极反应得以继续进行
- 消除原电池中的液接电势 (或扩散电势)

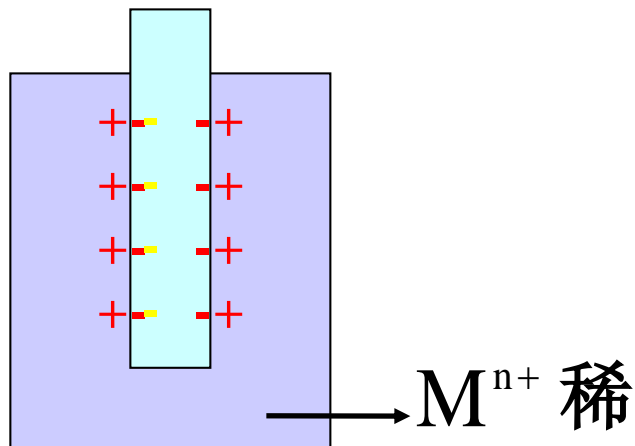
4. 电极电势的产生

(The formation of electrode potential)

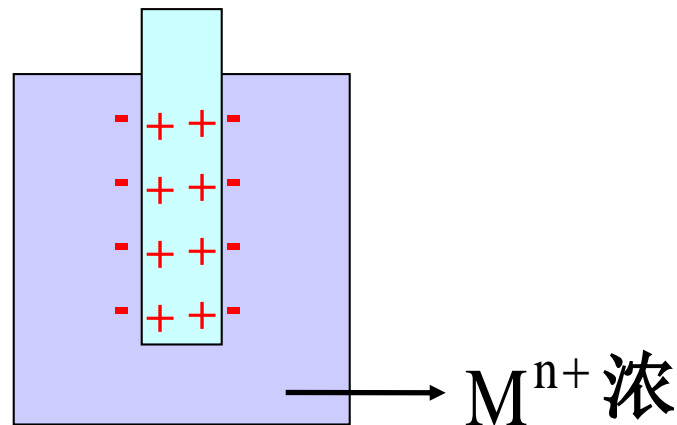
双电层理论



M活泼: 溶解 > 沉积



M不活泼: 沉积 > 溶解

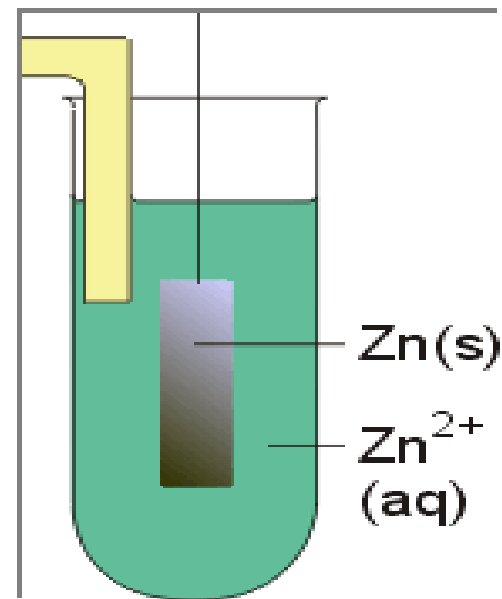


电极电势: $\varphi(\text{M}^{n+}/\text{M})$

5. 电极类型(*The various types of electrodes*)

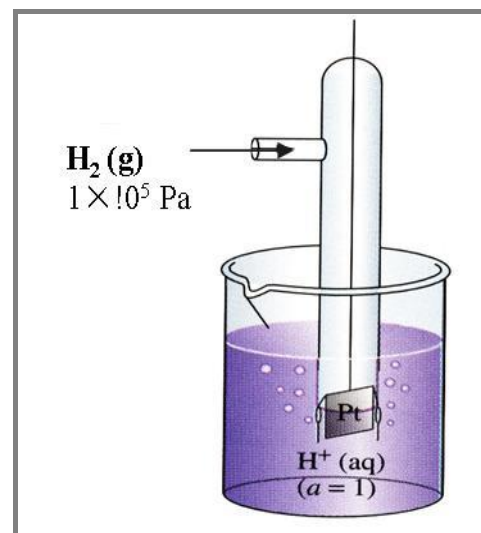
● 金属-金属离子电极

电极反应



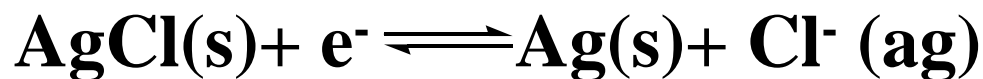
● 气体-离子电极

电极反应



● 金属-金属难溶盐电极

电极反应

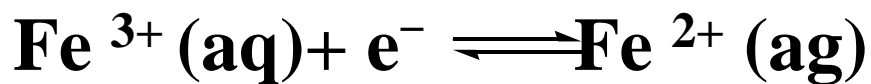


电极符号

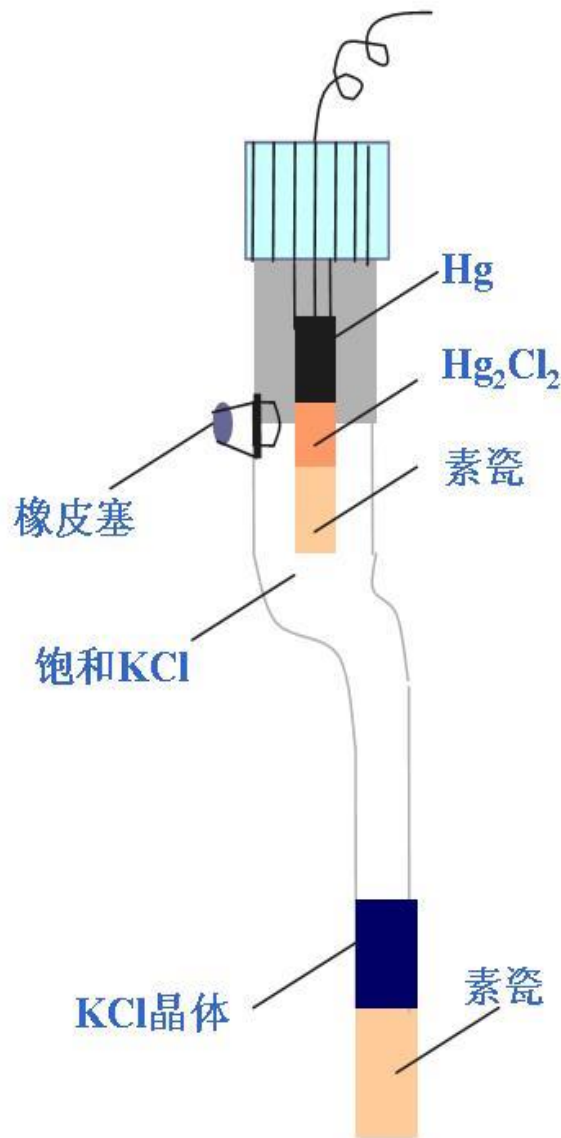


● 氧化还原电极或浓差电极

电极反应



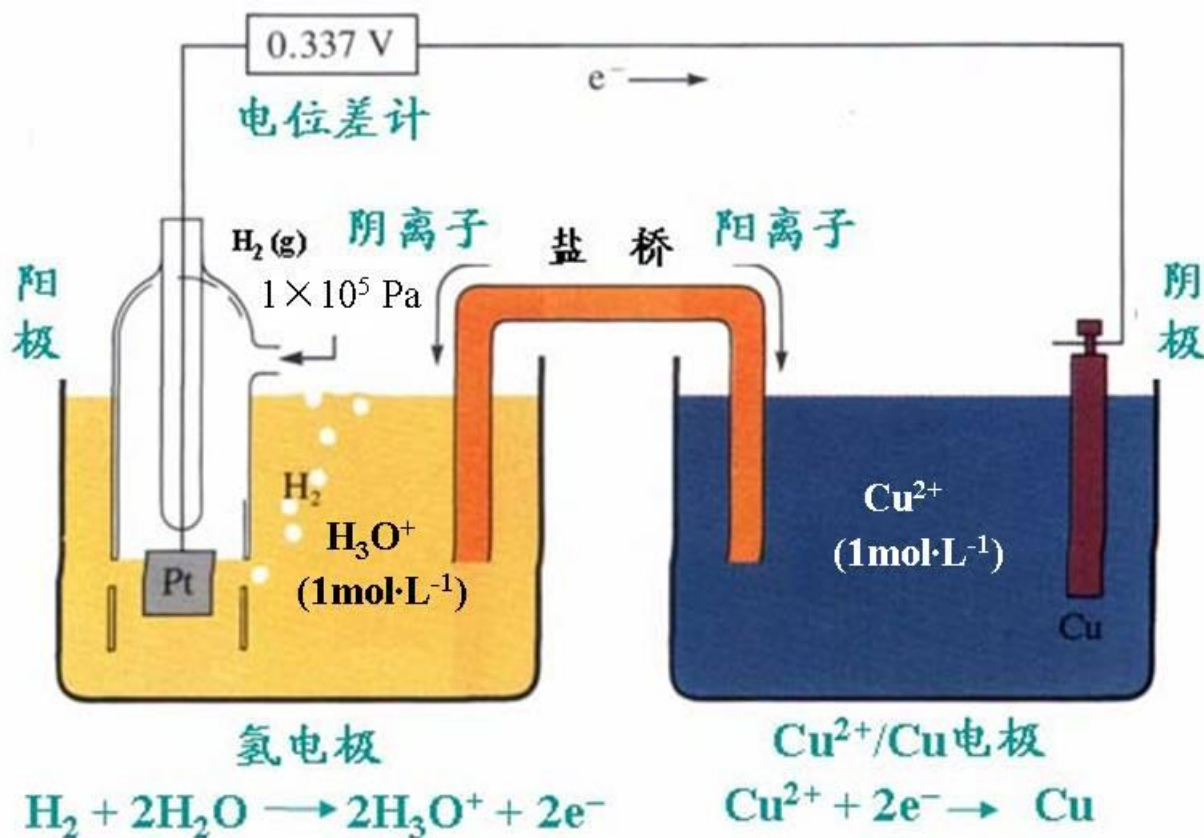
电极符号



6. 原电池的表示法(*The notation of galvanic cell*)

(一) $\text{Pt} \mid \text{H}_2(10^5 \text{ Pa}) \mid \text{H}^+ (1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}) \parallel \text{Cu}^{2+} (1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}) \mid \text{Cu(s)}(+)$

界面 界面 c_1 盐桥 c_2 界面



原电池符号(电池图示):



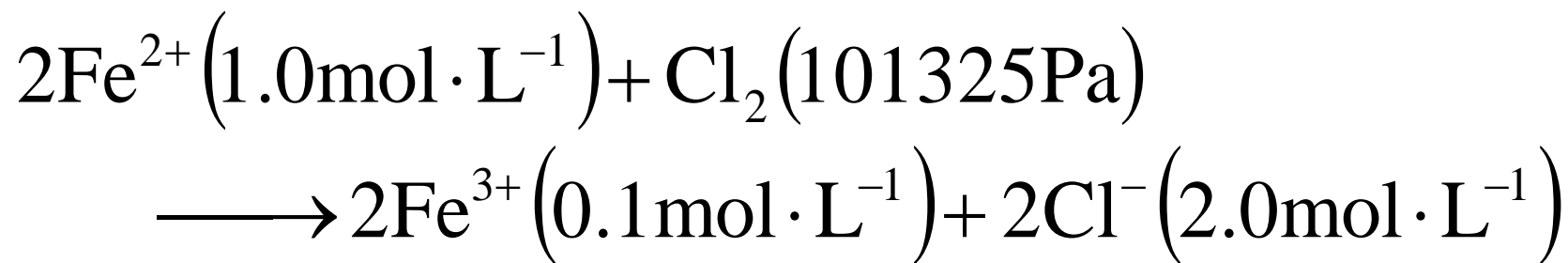
书写原电池符号的规则:

①负极“-”在左边，正极“+”在右边，盐桥用“||”表示。

②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} 。

③纯液体、固体和气体写在惰性电极一边用“,”分开。

例：将下列反应设计成原电池并以原电池符号表示。



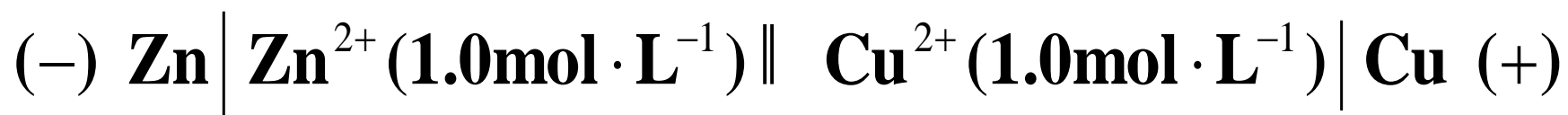
解：正 极 $\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{e}^{-} \rightleftharpoons 2\text{Cl}^{-}(\text{aq})$

负 极 $\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) - \text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+}(\text{aq})$

(-) Pt \mid $\text{Fe}^{2+}(1.0\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}), \text{Fe}^{3+}(0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$

$\parallel \text{Cl}^{-}(2.0\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}) \mid \text{Cl}_2(101325\text{Pa})$, Pt (+)

9.2.2 原电池电动势的测定



E — 电动势，可以由数字电压表或电位差计来测定。

E^{\ominus} — 标准电动势，例如，铜—锌原电池

$$E^{\ominus} = 1.10 \text{ V}$$

9.2.3 原电池的最大功与Gibbs函数

电功(J)=电量(C)×电势差(V)

$$W_{\max} = -nFE$$

电池反应: $-\Delta_r G_m = -W_{\max}$

$$\Delta_r G_m = -nFE$$

E — 电动势 (V)

F — 法拉第常数 96500 (C·mol⁻¹)

n — 电池反应中转移的电子的物质的量

$$\text{标准状态: } \Delta_r G_m^\ominus = -nFE^\ominus$$

§ 9.3 电极电势

9.3.1 标准氢电极和甘汞电极

9.3.2 标准电极电势

9.3.3 Nernst方程式

9.3.4 ϕ -pH图

9.3.1 标准氢电极和甘汞电极

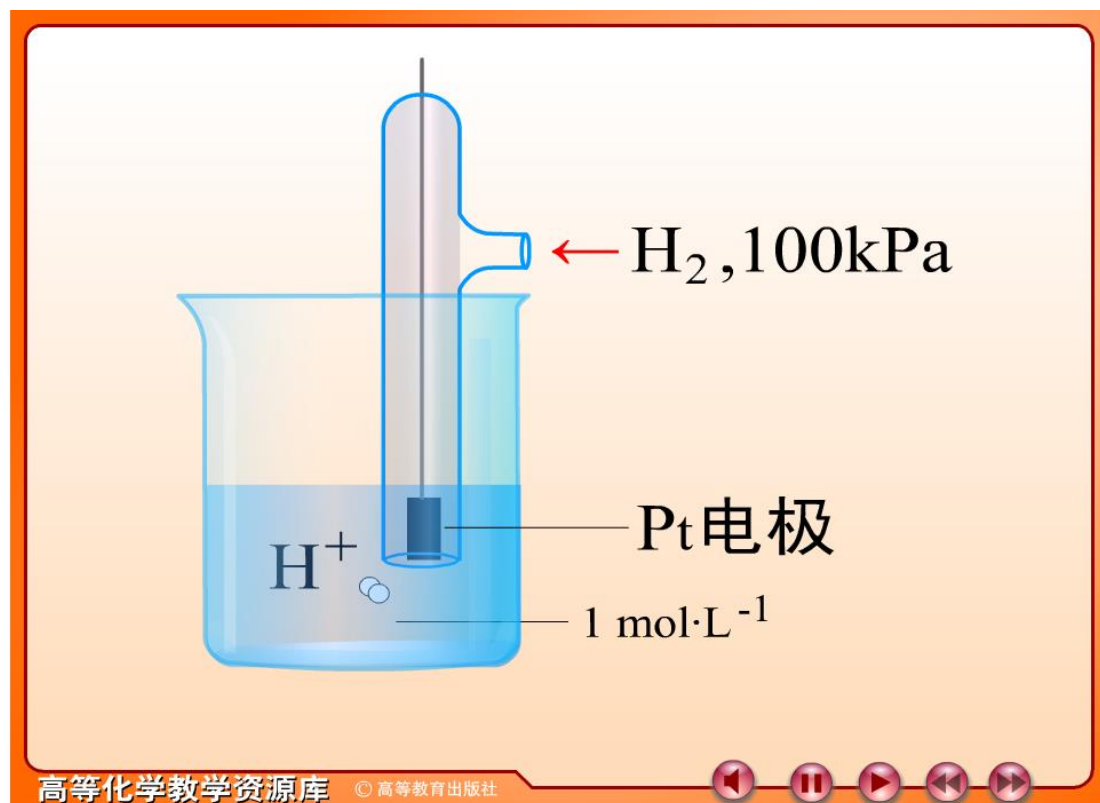
1. 标准氢电极(SHE)

电极反应: $2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g})$

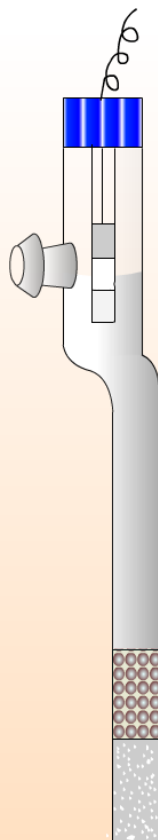
电对: H^+/H_2 $\varphi^\ominus(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0.000 \text{ V}$

表示为:

$\text{H}^+|\text{H}_2(\text{g})|\text{Pt}$



2. 甘汞电极(SCE) Hg_2Cl_2 , Calomel



甘汞电极

表示方法: $\text{Pt, Hg (l)} \mid \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) \mid \text{Cl}^- (2.8\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$

电极反应: $\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Hg}(\text{l}) + 2\text{Cl}^- (\text{aq})$

标准甘汞电极: $c(\text{Cl}^-) = 1.0\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

$$\varphi^\ominus(\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}) = 0.280\text{V}$$

饱和甘汞电极: $c(\text{Cl}^-) = 2.8\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (KCl饱和溶液)

$$\varphi(\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}) = 0.242\text{V}$$

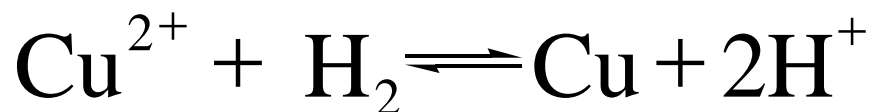
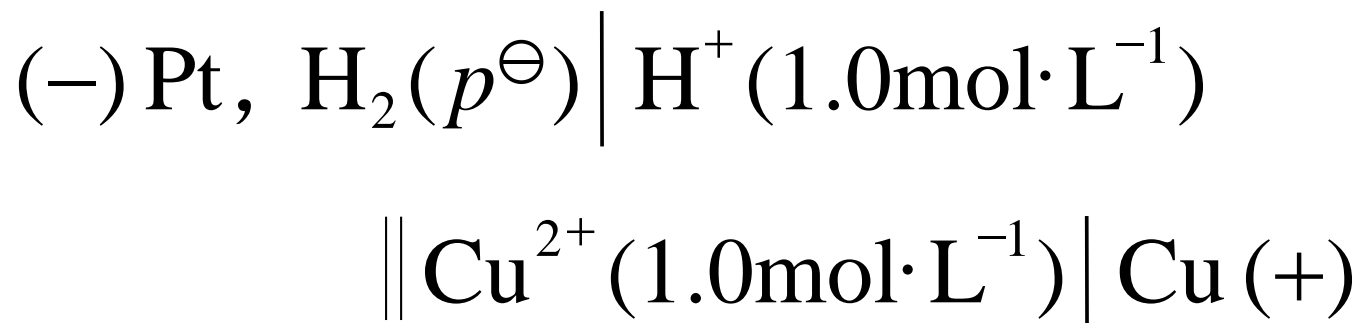
9.3.2 标准电极电势

1. 标准电极电势和标准电动势

电对的标准电极电势： φ^{\ominus} (电对)

原电池的标准电动势： $E^{\ominus} = \varphi^{\ominus}_{(+)} - \varphi^{\ominus}_{(-)}$

2. 电极电势的测定



$$E^\ominus = \varphi^\ominus(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - \varphi^\ominus(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0.340\text{V}$$

$$\text{则 } \varphi^\ominus(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0.340\text{V}$$

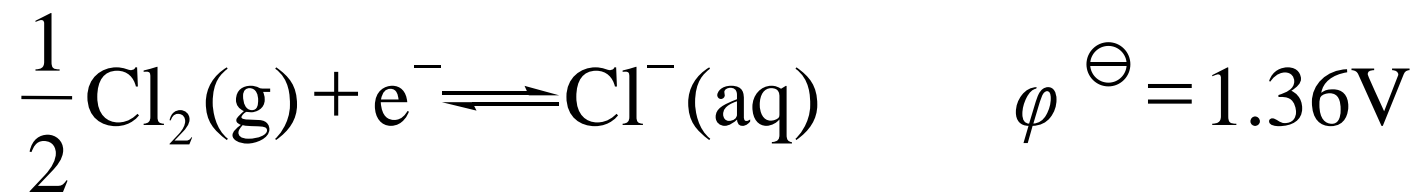
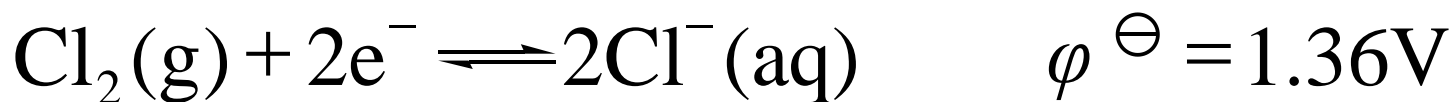
3. 标准电极电势表

① 采用还原电势；

② φ^\ominus 小的电对对应的还原型物质还原性强；

φ^\ominus 大的电对对应的氧化型物质氧化性强。

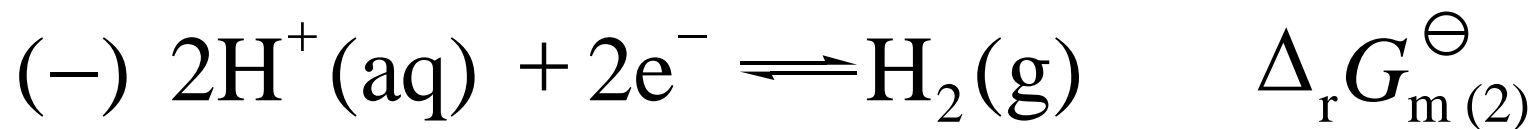
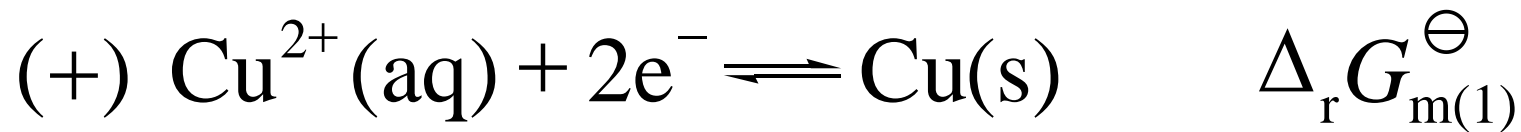
③ φ^\ominus 无加和性(与计量系数无关?)



④ 一些电对的 φ^\ominus 与介质的酸碱性有关

酸性介质: $\varphi^\ominus_{\text{A}}$; 碱性介质: $\varphi^\ominus_{\text{B}}$

4. $\Delta_r G_m^\ominus$ 与电极电势的关系



电极反应：氧化型 + $n\text{e}^- \rightleftharpoons$ 还原型

$$\text{电极反应：} \quad \Delta_r G_m^\ominus (\text{电对}) = -nF\varphi^\ominus (\text{电对})$$

$$\Delta_r G_m (\text{电对}) = -nF\varphi \quad (\text{电对})$$

$$\begin{aligned}
 E^{\ominus} &= \varphi^{\ominus}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - \varphi^{\ominus}(\text{H}^{+}/\text{H}_2) \\
 &= \varphi^{\ominus}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})
 \end{aligned}$$

因为 $\Delta_{\text{r}}G_{\text{m}}^{\ominus} = -nFE^{\ominus}$

所以 $\Delta_{\text{r}}G_{\text{m}}^{\ominus} = -nF\varphi^{\ominus}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = \Delta_{\text{r}}G_{\text{m}(1)}^{\ominus}$

即 $\Delta_{\text{f}}G_{\text{m}}^{\ominus}(\text{Cu}^{2+}, \text{aq}) = nF\varphi^{\ominus}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})$

电极反应: $\Delta_{\text{r}}G_{\text{m}}^{\ominus}(\text{电对}) = -nF\varphi^{\ominus}(\text{电对})$

$$\Delta_{\text{r}}G_{\text{m}}(\text{电对}) = -nF\varphi(\text{电对})$$

例： 已知 $\varphi^{\ominus}(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0.7621\text{V}$

求： $\Delta_{\text{f}}G_{\text{m}}^{\ominus}(\text{Zn}^{2+}, \text{aq})$ 。

解： $\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{s})$

$$\Delta_{\text{r}}G_{\text{m}}^{\ominus} = -\Delta_{\text{f}}G_{\text{m}}^{\ominus}(\text{Zn}^{2+}, \text{aq})$$

$$\Delta_{\text{r}}G_{\text{m}}^{\ominus} = -nF\varphi^{\ominus}(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$$

$$-\Delta_{\text{f}}G_{\text{m}}^{\ominus}(\text{Zn}^{2+}, \text{aq}) = -nF\varphi^{\ominus}(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$$

$$\begin{aligned}\Delta_{\text{f}}G_{\text{m}}^{\ominus}(\text{Zn}^{2+}, \text{aq}) &= 2 \times 96500 \text{C} \cdot \text{mol}^{-1} \times (-0.7621 \text{V}) \\ &= -147062 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -147.062 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

9.3.3 Nernst方程

1.Nernst方程

Van't Hoff 等温式

电池反应: $\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus + 2.303RT \lg Q$

$$-nFE = -nFE^\ominus + 2.303RT \lg Q$$

$$E = E^\ominus - \frac{2.303RT}{nF} \lg Q$$

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

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

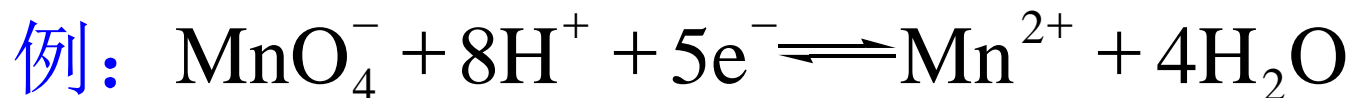
$$E(298\text{K}) = E^\ominus(298\text{K}) - \frac{0.0592}{n} \lg Q$$

电极反应：氧化型 + $ne^- \rightleftharpoons$ 还原型

$$\varphi = \varphi^{\ominus} - \frac{2.303RT}{nF} \lg \frac{c(\text{还原型})}{c(\text{氧化型})}$$

$T = 298.15\text{K}$ 时,

$$\varphi(298\text{K}) = \varphi^{\ominus}(298\text{K}) - \frac{0.0592\text{V}}{n} \lg \frac{c(\text{还原型})}{c(\text{氧化型})}$$



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

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

2.影响电极电势的因素

① 氧化型或还原型的浓度或分压

电极反应：氧化型 + $ne^- \rightleftharpoons$ 还原型

$$\varphi = \varphi^{\ominus} - \frac{2.303RT}{nF} \lg \frac{c(\text{还原型})}{c(\text{氧化型})}$$

$$\varphi = \varphi^{\ominus} + \frac{2.303RT}{nF} \lg \frac{c(\text{氧化型})}{c(\text{还原型})}$$

$c(\text{氧化型}) \uparrow$,
 $c(\text{还原型}) \downarrow$, 或 $\frac{c(\text{还原型})}{c(\text{氧化型})} \downarrow$, 则: $\varphi \uparrow$

② 介质的酸碱性

例：已知 $\varphi_A^\ominus(\text{ClO}_3^-/\text{Cl}^-) = 1.45\text{V}$

求：当 $c(\text{ClO}_3^-) = c(\text{Cl}^-) = 1.0\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$,

$c(\text{H}^+) = 10.0\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, $\varphi(\text{ClO}_3^-/\text{Cl}^-) = ?$

解： $\text{ClO}_3^-(\text{aq}) + 6\text{H}^+(\text{aq}) + 6\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cl}^-(\text{aq}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{l})$

$$\begin{aligned} & \varphi_A(\text{ClO}_3^-/\text{Cl}^-) \\ &= \varphi_A^\ominus(\text{ClO}_3^-/\text{Cl}^-) + \frac{0.0592\text{V}}{6} \lg \frac{\{c(\text{ClO}_3^-)\} \{c(\text{H}^+)\}^6}{\{c(\text{Cl}^-)\}} \\ &= 1.45\text{V} + \frac{0.0592\text{V}}{6} \lg 10.0^6 = 1.51\text{V} \end{aligned}$$

例：已知 298K, $\varphi^{\ominus}_{\text{A}}(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1.229\text{V}$,

求：(1) 若 $p(\text{O}_2) = p^{\ominus}$, pH=14 时, $\varphi(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = ?$

(2) $\varphi^{\ominus}_{\text{B}}(\text{O}_2/\text{OH}^-) = ?$

解：(1) $\text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$

pH=14, 即 $c(\text{H}^+) = 1.0 \times 10^{-14} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$\varphi(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})$

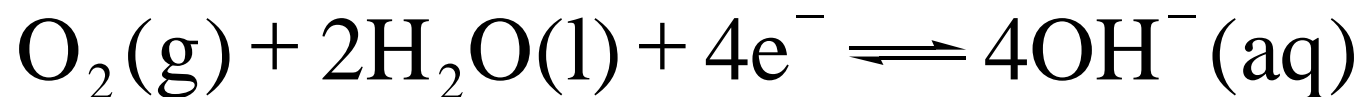
$$= \varphi^{\ominus}_{\text{A}}(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) + \frac{0.0592\text{V}}{4} \lg[p(\text{O}_2)/p^{\ominus}][c(\text{H}^+)/c^{\ominus}]^4$$

$$= 1.229\text{V} + \frac{0.0592\text{V}}{4} \lg(1.0 \times 10^{-14})^4$$

$$= 0.400\text{V}$$

(2) 当 $\text{pH} = 14$, 即 $c(\text{OH}^-) = 1.0 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

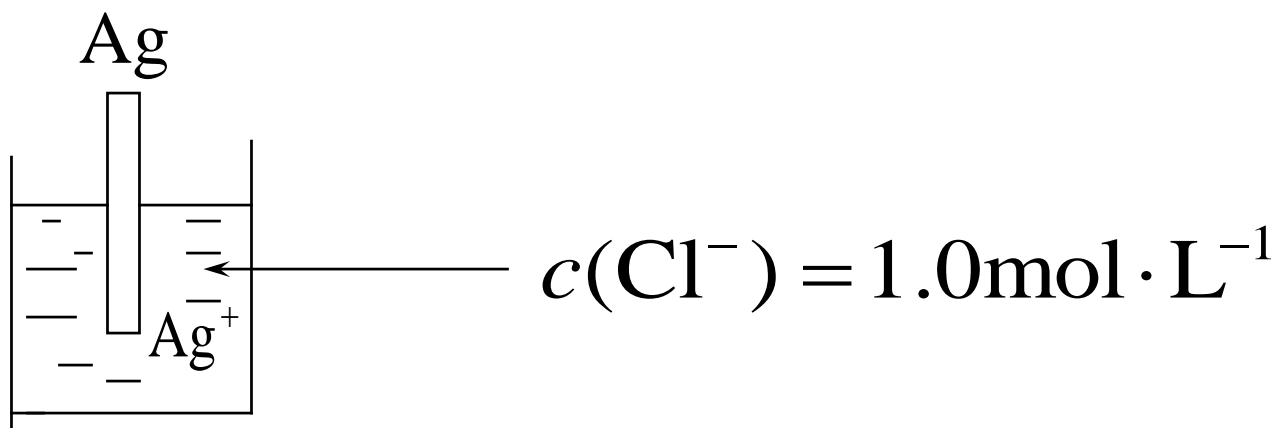
$$\varphi (\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 0.400 \text{V}$$



$$\varphi_{\text{B}}^{\ominus} (\text{O}_2/\text{OH}^-) = 0.400 \text{V}$$

③沉淀的生成对电极电势的影响

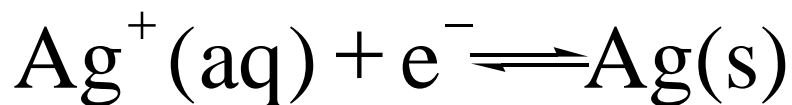
例： 已知 $\varphi^{\ominus}(\text{Ag}^+ / \text{Ag}) = 0.799\text{V}$ ，若在 Ag^+ 和 Ag 组成的半电池中加入 NaCl 会产生 AgCl(s) ，当 $c(\text{Cl}^-) = 1.0\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时， $\varphi(\text{Ag}^+ / \text{Ag}) = ?$ 并求 $\varphi^{\ominus}(\text{AgCl} / \text{Ag}) = ?$ ($K_{\text{sp}}^{\ominus}(\text{AgCl}) = 1.8 \times 10^{-10}$)





$$\{c(\text{Ag}^+)\}\{c(\text{Cl}^-)\} = K_{\text{sp}}^{\ominus}(\text{AgCl})$$

若 $c(\text{Cl}^-) = 1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, $c(\text{Ag}^+) = K_{\text{sp}}^{\ominus}(\text{AgCl})$



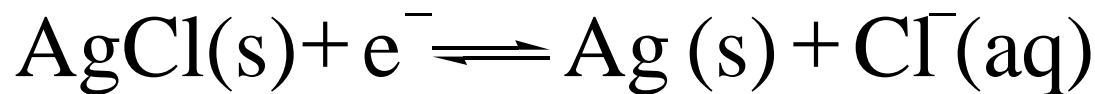
$$\varphi(\text{Ag}^+ / \text{Ag})$$

$$= \varphi^{\ominus}(\text{Ag}^+ / \text{Ag}) + 0.0592 \text{ V} \lg \{c(\text{Ag}^+)\}$$

$$= \varphi^{\ominus}(\text{Ag}^+ / \text{Ag}) + 0.0592 \text{ V} \lg K_{\text{sp}}^{\ominus}(\text{AgCl})$$

$$= 0.799 \text{ V} + 0.0592 \text{ V} \lg 1.8 \times 10^{-10}$$

$$= 0.222 \text{ V}$$



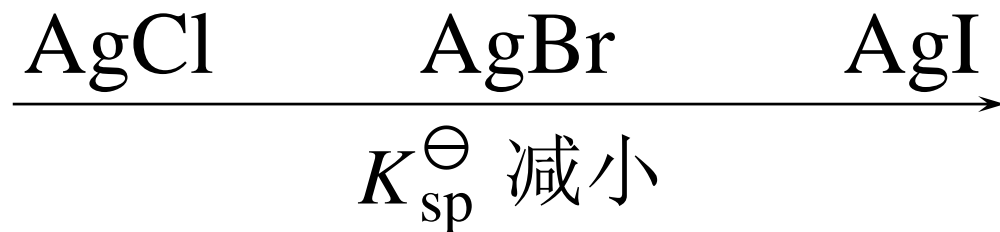
$$\text{当 } c(\text{Cl}^-) = 1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ 时, } c(\text{Ag}^+) = K_{\text{sp}}^\ominus(\text{AgCl})$$

$$\varphi^\ominus(\text{AgCl/Ag})$$

$$= \varphi(\text{Ag}^+/\text{Ag})$$

$$= \varphi^\ominus(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + 0.0592 \text{ V} \lg K_{\text{sp}}^\ominus(\text{AgCl})$$

$$= 0.222 \text{ V}$$



$$\varphi^\ominus(\text{AgCl/Ag}) > \varphi^\ominus(\text{AgBr/Ag}) > \varphi^\ominus(\text{AgI/Ag})$$

例： 已知 $\varphi^{\ominus}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.769\text{V}$,

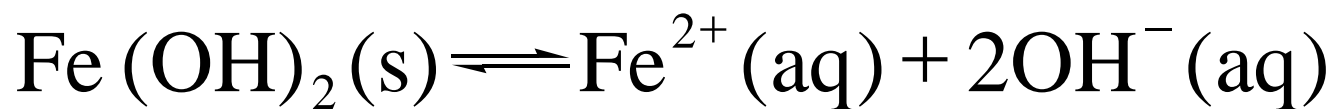
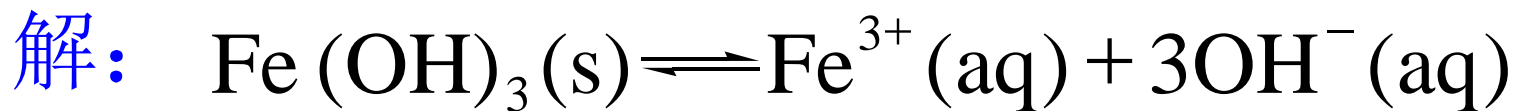
$$K_{\text{sp}}^{\ominus}(\text{Fe}(\text{OH})_3) = 2.8 \times 10^{-39},$$

$$K_{\text{sp}}^{\ominus}(\text{Fe}(\text{OH})_2) = 4.86 \times 10^{-17}, \text{ 在 } \text{Fe}^{3+} \text{ 和 } \text{Fe}^{2+} \text{ 组成}$$

的半电池中加入 NaOH, 达到平衡时保持

$$c(\text{OH}^-) = 1.0 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}, \text{ 求此时 } \varphi(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = ?$$

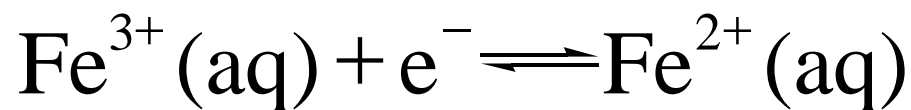
$$\varphi^{\ominus}(\text{Fe}(\text{OH})_3 / \text{Fe}(\text{OH})_2) = ?$$



当 $c(\text{OH}^{-}) = 1.0\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,

$$c(\text{Fe}^{3+}) = K_{\text{sp}}^{\ominus}(\text{Fe}(\text{OH})_3)$$

$$c(\text{Fe}^{2+}) = K_{\text{sp}}^{\ominus}(\text{Fe}(\text{OH})_2)$$



$$\varphi(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+})$$

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

$$= \varphi^{\ominus}(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) + 0.0592\text{V} \lg \frac{K_{\text{sp}}^{\ominus}(\text{Fe}(\text{OH})_3)}{K_{\text{sp}}^{\ominus}(\text{Fe}(\text{OH})_2)}$$

$$= 0.769\text{ V} + 0.0592\text{V} \lg \frac{2.8 \times 10^{-39}}{4.86 \times 10^{-17}}$$

$$= -0.55\text{ V}$$



当 $c(\text{OH}^-) = 1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,

$$\varphi^\ominus(\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Fe}(\text{OH})_2)$$

$$= \varphi(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$$

$$= -0.55 \text{ V}$$

$$\text{即 } \varphi^\ominus(\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Fe}(\text{OH})_2)$$

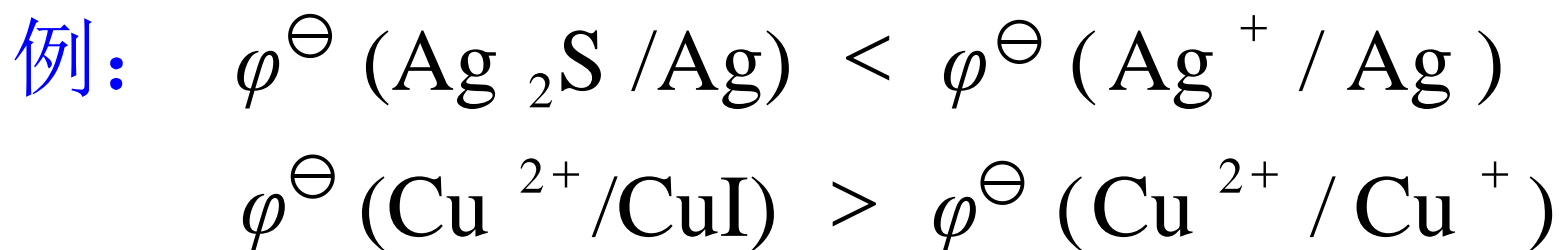
$$= \varphi^\ominus(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + 0.0592 \text{ V} \lg \frac{K_{\text{sp}}^\ominus(\text{Fe}(\text{OH})_3)}{K_{\text{sp}}^\ominus(\text{Fe}(\text{OH})_2)}$$

$$= -0.55 \text{ V}$$

小结:

氧化型形成沉淀, $\varphi\downarrow$;

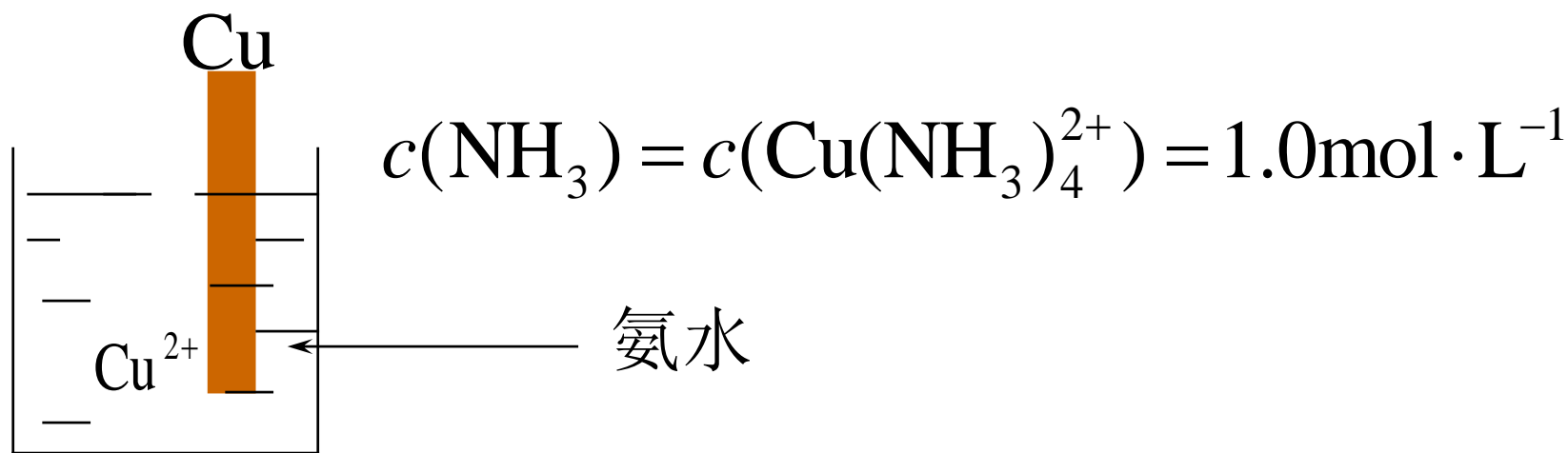
还原型形成沉淀, $\varphi\uparrow$ 。

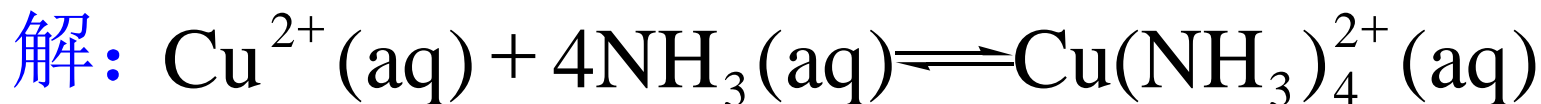


氧化型和还原型都形成沉淀, 看二者 K_{sp}^{\ominus} 的相对大小。若 $K_{\text{sp}}^{\ominus}(\text{氧化型}) < K_{\text{sp}}^{\ominus}(\text{还原型})$, 则 $\varphi\downarrow$; 反之, 则 $\varphi\uparrow$ 。

④ 配合物的生成对电极电势的影响

例：已知 $\varphi^{\ominus}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0.3394\text{V}$,
 $K_{\text{f}}^{\ominus}(\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}) = 2.30 \times 10^{12}$ 。在 Cu^{2+}/Cu 半电
池中，加入氨水，当 $c(\text{NH}_3) = 1.0\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$,
 $c(\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}) = 1.0\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时， $\varphi(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = ?$
并求 $\varphi^{\ominus}(\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}/\text{Cu}) = ?$

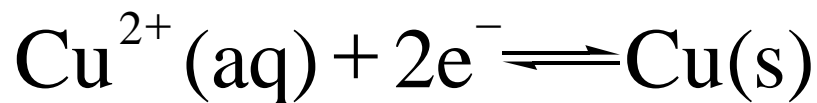




$$\frac{\{c(\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+})\}}{\{c(\text{Cu}^{2+})\}\{c(\text{NH}_3)\}^4} = K_f^\ominus$$

当 $c(\text{NH}_3) = c(\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}) = 1.0\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时

$$c(\text{Cu}^{2+}) = \frac{1}{K_f^\ominus (\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+})}$$



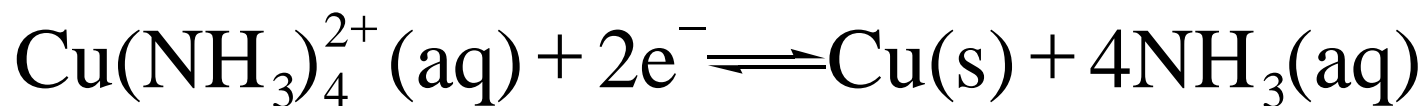
$$\varphi(\text{Cu}^{2+} / \text{Cu})$$

$$= \varphi^{\ominus}(\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}) + \frac{0.0592\text{V}}{2} \lg \{c(\text{Cu}^{2+})\}$$

$$= \varphi^{\ominus}(\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}) + \frac{0.0592\text{V}}{2} \lg \frac{1}{K_{\text{f}}^{\ominus}(\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+})}$$

$$= 0.3394\text{V} + \frac{0.0592\text{V}}{2} \lg \frac{1}{2.30 \times 10^{12}}$$

$$= -0.0265 \text{ V}$$



当 $c(\text{NH}_3) = c(\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}) = 1.0\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时 ,

$$\varphi^\ominus(\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+} / \text{Cu}) = \varphi(\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}) = -0.0265\text{V}$$

$$\text{即 } \varphi^\ominus(\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+} / \text{Cu})$$

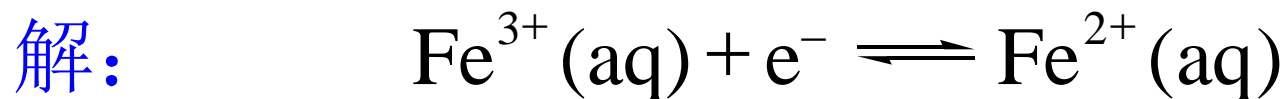
$$= \varphi^\ominus(\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}) + \frac{0.0592\text{V}}{2} \lg \frac{1}{K_f^\ominus(\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+})}$$

$$\varphi^\ominus(\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+} / \text{Cu}) < \varphi^\ominus(\text{Cu}^{2+} / \text{Cu})$$

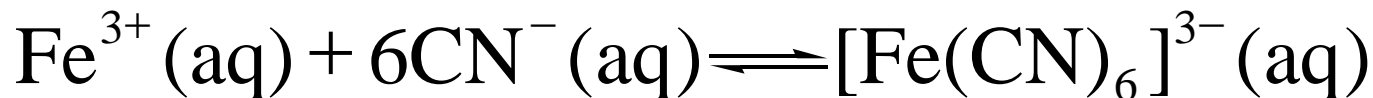
思考:

$\varphi^\ominus(\text{Cu}^{2+} / \text{CuI}_2^-)$ 与 $\varphi^\ominus(\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}^+)$ 相比, 何者大?

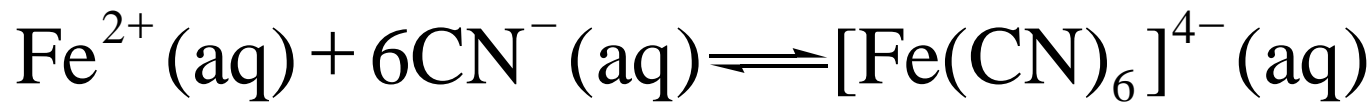
例： 在含有 $1.0\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{Fe}^{3+}$ 和 $1.0\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{Fe}^{2+}$ 的溶液中加入 $\text{KCN}(\text{s})$ ，有 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 配离子生成。当系统 $c(\text{CN}^-) = 1.0\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ， $c([\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}) = c([\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}) = 1.0\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时，计算 $\varphi(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$ 。



加 KCN 后，发生下列配位反应：



$$K_{\text{f}}^{\ominus}([\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}) = \frac{c([\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}) / c^{\ominus}}{[c(\text{Fe}^{3+}) / c^{\ominus}][c(\text{CN}^-) / c^{\ominus}]^6}$$



$$K_{\text{f}}^{\ominus}([\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}) = \frac{c([\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}) / c^{\ominus}}{[c(\text{Fe}^{2+}) / c^{\ominus}][c(\text{CN}^{-}) / c^{\ominus}]^6}$$

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

$$\begin{aligned} \text{当 } c(\text{CN}^{-}) &= c([\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}) = c([\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}) \\ &= 1.0\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{时,} \end{aligned}$$

$$c(\text{Fe}^{3+}) / c^{\ominus} = \frac{1}{K_{\text{f}}^{\ominus}([\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-})}$$

$$c(\text{Fe}^{2+}) / c^{\ominus} = \frac{1}{K_{\text{f}}^{\ominus}([\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-})}$$

所以, $\varphi(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$

$$= \varphi^{\ominus}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) - \frac{0.0592\text{V}}{n} \lg \frac{K_{\text{f}}^{\ominus}([\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-})}{K_{\text{f}}^{\ominus}([\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-})}$$

$$= 0.769\text{V} - 0.0592\text{V} \lg \frac{4.1 \times 10^{52}}{4.2 \times 10^{45}} = 0.36\text{V}$$

在这种条件下,

$$\varphi(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = \varphi^{\ominus}([\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}) = 0.36\text{V}$$

$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}(\text{aq}) + \text{e}^{-} \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}(\text{aq})$ 处于标准状态。

得出: $\varphi^{\ominus}([\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-})$

$$= \varphi^{\ominus}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) - \frac{0.0592\text{V}}{n} \lg \frac{K_{\text{f}}^{\ominus}([\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-})}{K_{\text{f}}^{\ominus}([\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-})}$$

小结：氧化型形成配合物， $\varphi \downarrow$ ，

还原型形成配合物， $\varphi \uparrow$ ，

氧化型和还原型都形成配合物，看 K_f^\ominus 的相对大小。若 $K_f^\ominus(\text{氧化型}) > K_f^\ominus(\text{还原型})$ ，则 $\varphi \downarrow$ ；反之，则 $\varphi \uparrow$ 。

思考：已知 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq}) + \text{e}^-$
 $\rightleftharpoons \text{CuCl}(\text{s}) + 4\text{NH}_3(\text{aq})$

借助 $K_f^\ominus(\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+})$ ， $K_{\text{sp}}^\ominus(\text{CuCl})$ 及 $\varphi^\ominus(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+)$ ，

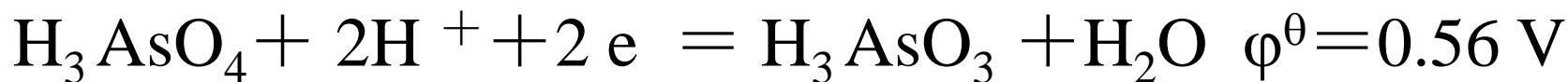
如何求得 $\varphi^\ominus(\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}/\text{CuCl})$ ？

9.3.4 电势—pH图

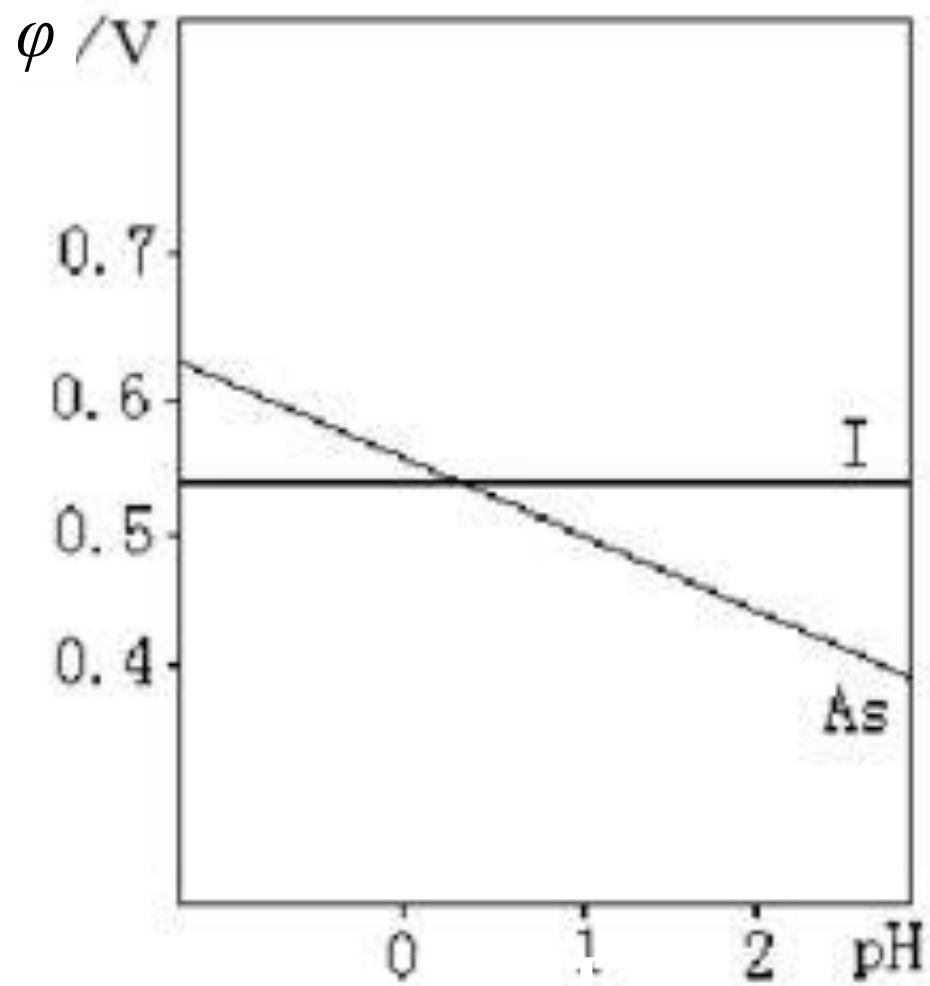
1. 电势—pH 图的基本概念

电极反应式中有 H^+ 或 OH^- 时，其电极电势 E 值要受pH 值的影响。以 pH为横坐标，以 E 值为纵坐标作图，即得该电极反应的电势—pH 图。

电对 $\text{H}_3\text{AsO}_4/\text{H}_3\text{AsO}_3$ 的电极反应为：



其Nernst 方程为



一个重要的结论是：

电对的电势—pH 线上方，是该电对的氧化型的稳定区；

电对的电势—pH 线下方，是该电对的还原型的稳定区。

电对 I_2/I^- 的电极反应为



该反应式中没出现 H^+ 和 OH^- ，故 φ 值与 pH 值无关。它的电势—pH 图是一条与横坐标轴平行的直线，见图中的 I 线。

在 I 线的上方，电极电势高于电对 I_2/I^- 的 φ 值，所以 I^- 将被氧化成 I_2 。在 I 线的下方，电极电势低于电对 I_2/I^- 的 φ 值，所以 I_2 将被还原成 I^- 。

I 线的上方是氧化型 I_2 的稳定区；I 线的下方是还原型 I^- 的稳定区。

将电对 $\text{H}_3\text{AsO}_4/\text{H}_3\text{AsO}_3$ 和电对 I_2/I^- 的电势—pH 图画在同一坐标系中，可以用来分析和判断两电对之间的氧化还原反应。

当 $\text{pH}=0$ ，或在更强的酸性介质中，电对 $\text{H}_3\text{AsO}_4/\text{H}_3\text{AsO}_3$ 的电极电势高于电对 I_2/I^- 的电极电势。体系中将发生的反应是 H_3AsO_4 氧化 I^- ，还原产物为 H_3AsO_3 ，氧化产物为 I_2 。

用离子—电子法可以很容易地配平反应方程式。

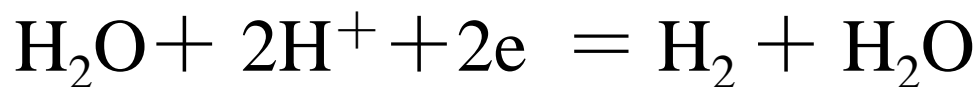
当 $\text{pH}=1$ ，或在 pH 值更大些的介质中，电对 $\text{H}_3\text{AsO}_4/\text{H}_3\text{AsO}_3$ 的电极电势低于电对 I_2/I^- 的电极电势

体系中将发生的反应是 I_2 氧化 H_3AsO_3 ，还原产物 I^- ，氧化产物为 H_3AsO_4 。

2. H₂O体系的电势—pH 图

在电对H₂O/H₂中，H₂O为氧化型，其中H元素的氧化数为+1；H₂为还原型，其中H元素的氧化数为 0 。

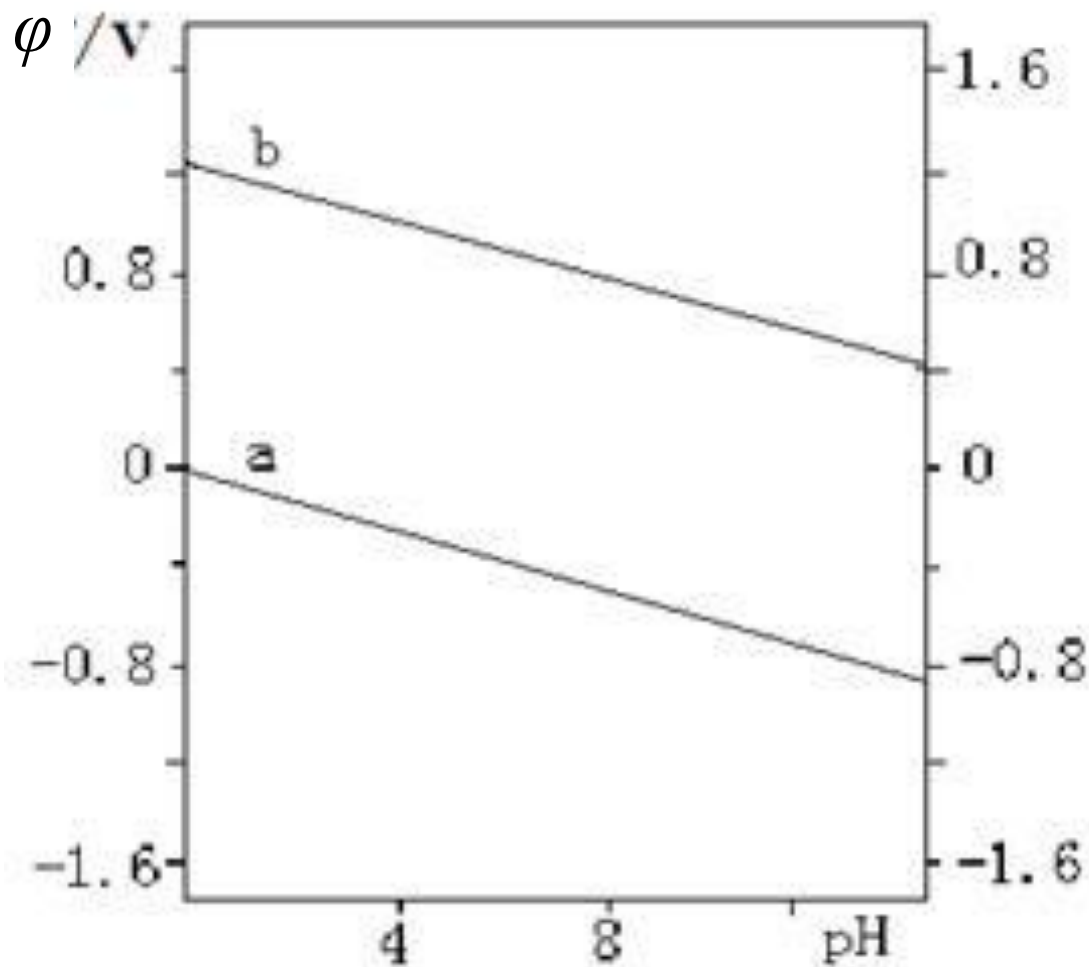
配平电对的电极反应： H₂O —— H₂



电极反应就是氢电极的电极反应

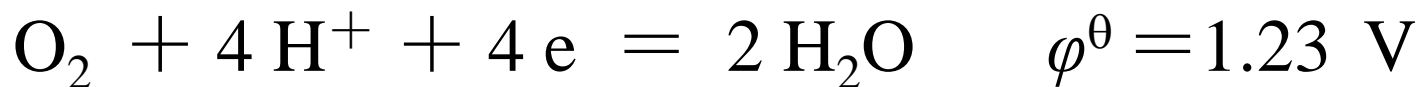


φ 与pH是直线关系，取两个点 ($\text{pH}=0, \varphi=0 \text{ V}$) 和 ($\text{pH}=14, \varphi = -0.83 \text{ V}$)，画出 H_2O 的电势—pH 图。



H_2O 的电势—pH 图

在电对 $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ 中，其电极反应式为：



当 O_2 处于标准态时，Nernst方程可表示为

选取2个点($\text{pH}=0$, $\varphi=1.23\text{V}$) 和 ($\text{pH}=14$, $\varphi=0.40\text{V}$)，画出 H_2O 的电势— pH 图中的 b 线。见图所示。

a 线和b线将平面划分成 3个部分。整个H₂O的电势—pH 图，是由 a， b两线和由这两条线将图分成的3个部分构成。

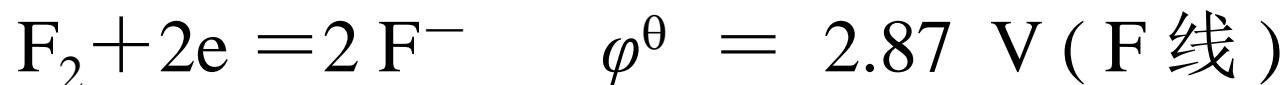
a线表示电极反应 $2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{H}_2$ ， 所以也称为氢线。

b线表示电极反应 $\text{O}_2 + 4 \text{H}^+ + 4\text{e} = 2\text{H}_2\text{O}$ ， 所以也称为氧线。

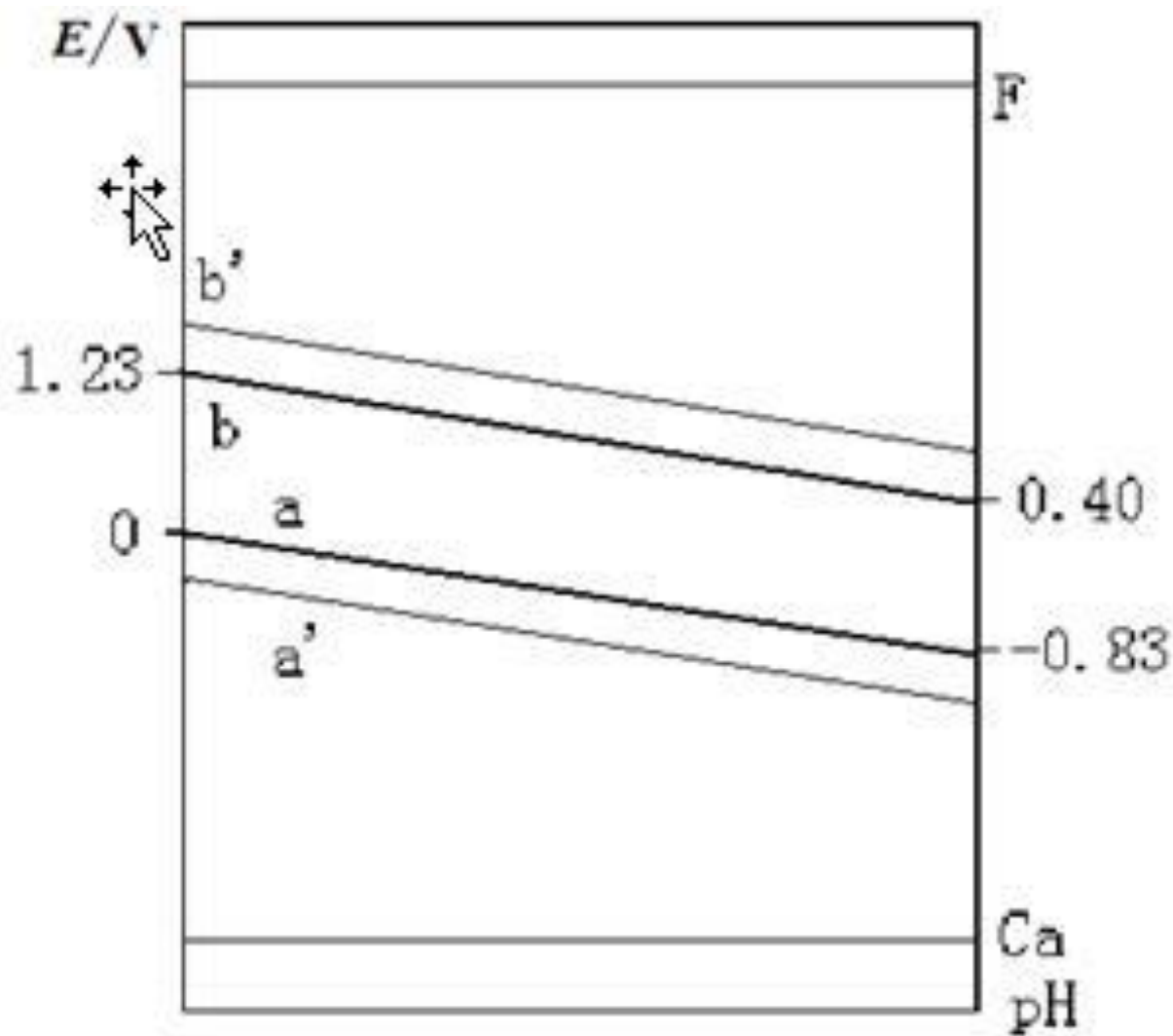
b线上方是O₂ 的稳定区， a线下方是H₂的稳定区， b线下方a线上的区域是H₂O的稳定区。

由于动力学的原因， H_2O 的稳定区比 a 线和 b 线所规定的区域要大。 H_2O 的实际稳定区是 a 线向下，b线向上各移动 0.5 V，即由 a'线和 b'线所规定的区域，见图。

在这个图中，同时画出了下列两个电极反应的电势—pH 线：

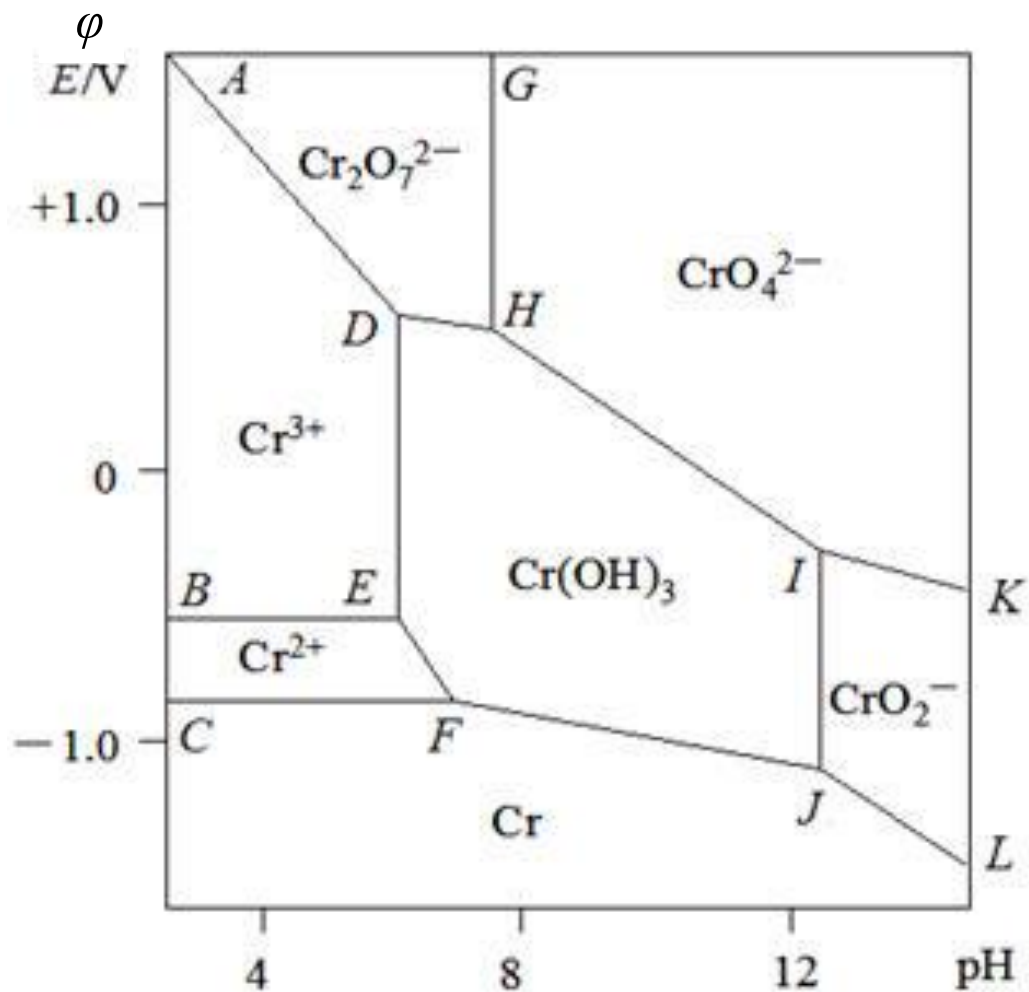


因为电极反应中没有 $[\text{H}^+]$ 、 $[\text{OH}^-]$ ，故F线和Ca 线都是平行于横轴的直线。



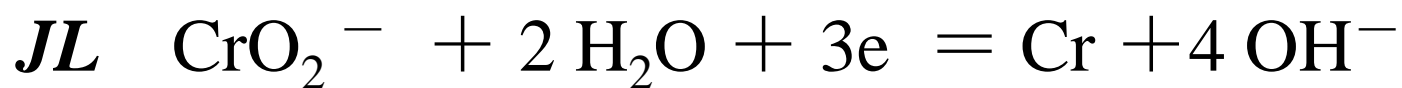
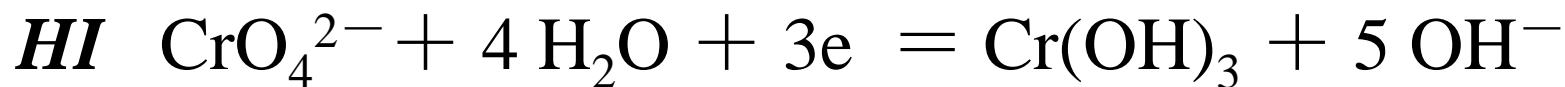
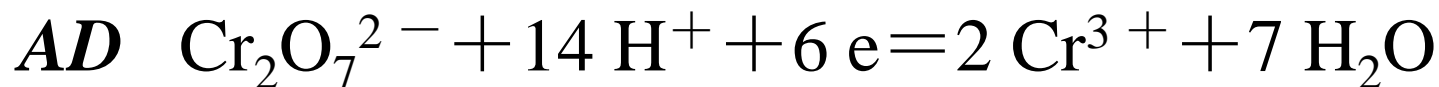
H_2O 的实际稳定区

3. 铬体系的电势 — pH图



铬体系的电势—pH图

图中的一些线段所表示的电极反应（或反应）如下：



这条线与横轴平行，因为它表示反应中没有 H^+ 或 OH^- 。



这条线与纵轴平行，因为它表示的不是电极反应。

图中其余各线所表示的反应，请读者自己练习写出：



§ 9.4 电极电势的应用

**9.4.1 判断氧化剂、还原剂的
相对强弱**

9.4.2 判断氧化还原反应进行的方向

9.4.3 确定氧化还原反应进行的限度

9.4.4 元素电势图

9.4.1 判断氧化剂、还原剂的相对强弱

φ^{\ominus} 小的电对对应的还原型物质还原性强；

φ^{\ominus} 大的电对对应的氧化型物质氧化性强。

9.4.2 判断氧化还原反应进行的方向

反应自发进行的条件为 $\Delta_r G_m < 0$

因为 $\Delta_r G_m = -nFE$

即: $E > 0$ 反应正向自发进行;

$E < 0$ 反应逆向自发进行。

$$E = E^{\ominus} - \frac{0.0592 \text{ V}}{n} \lg Q$$

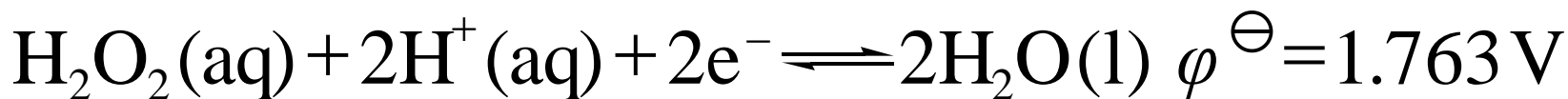
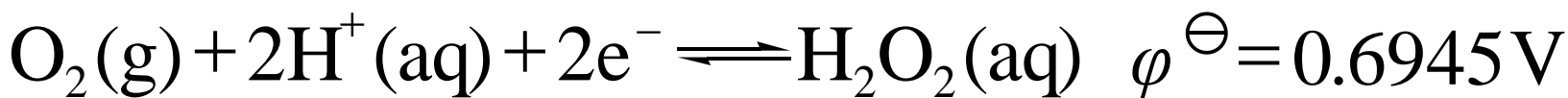
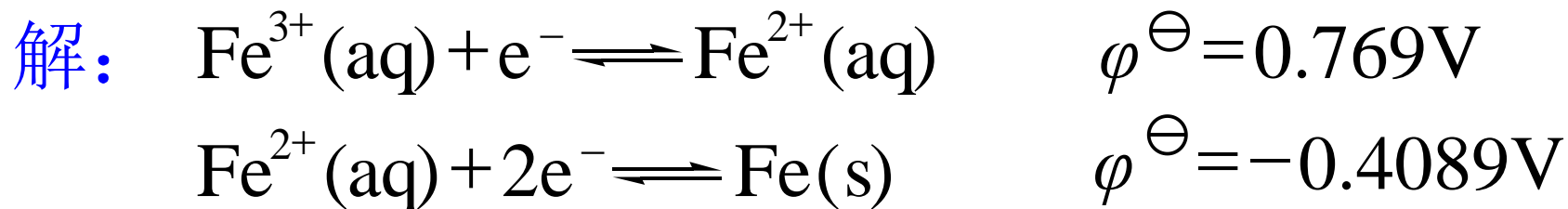
对于非标准态下的反应:

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

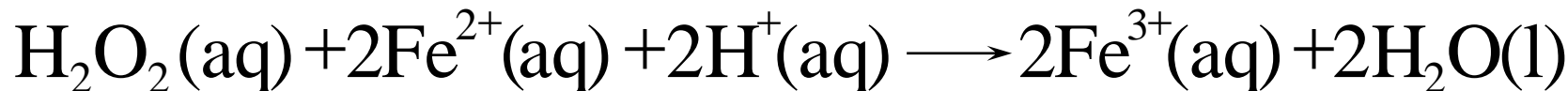
$E^{\ominus} < -0.2 \text{ V}$ $E < 0$ 反应逆向进行。

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

例：判断在酸性溶液中 H_2O_2 与 Fe^{2+} 混合时，能否发生氧化还原反应？若能反应，写出反应方程式。



H_2O_2 与 Fe^{2+} 发生的反应：



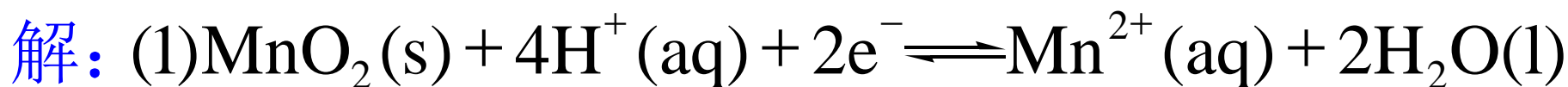
$$\begin{aligned} E^\ominus &= \varphi^\ominus(\text{H}_2\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}) - \varphi^\ominus(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) \\ &= 1.763\text{V} - 0.769\text{V} = 0.994\text{V} > 0.2\text{V} \end{aligned}$$

例：(1) 试判断反应

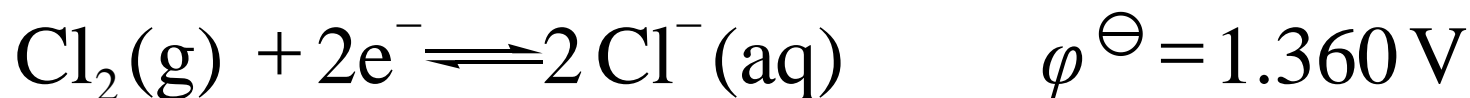


在 25°C 时的标准态下能否向右进行？

(2) 实验室中为什么能用浓 HCl 制取 $\text{Cl}_2(\text{g})$ ？



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

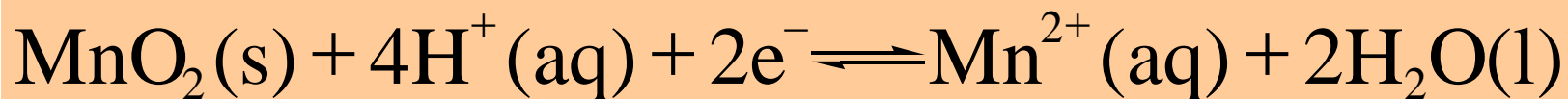


$$\begin{aligned} E^\ominus &= \varphi^\ominus(\text{MnO}_2 / \text{Mn}^{2+}) - \varphi^\ominus(\text{Cl}_2 / \text{Cl}^-) \\ &= 1.2293 \text{ V} - 1.360 \text{ V} = -0.131 \text{ V} < 0 \end{aligned}$$

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:



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

$$= \varphi^\ominus(\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}) + \frac{0.0592 \text{ V}}{2} \lg \frac{[c(\text{H}^+)/c^\ominus]^4}{[c(\text{Mn}^{2+})/c^\ominus]}$$

$$= 1.2293 \text{ V} + \frac{0.0592 \text{ V}}{2} \lg 12^4 = 1.36 \text{ V}$$

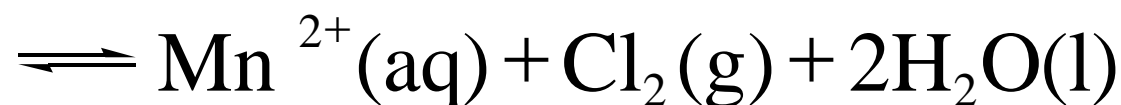
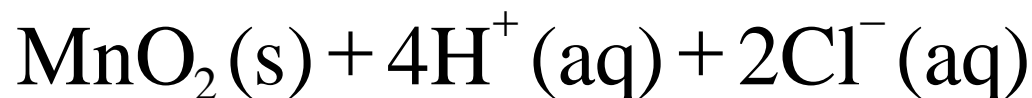
$$\varphi(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = \varphi^\ominus(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) + \frac{0.0592 \text{ V}}{2} \lg \frac{p(\text{Cl}_2)/p^\ominus}{[c(\text{Cl}^-)/c^\ominus]^2}$$

$$= 1.36 \text{ V} + \frac{0.0592 \text{ V}}{2} \lg \frac{1}{12^2} = 1.30 \text{ V}$$

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

$$= 1.36\text{V} - 1.30\text{V} = 0.06\text{V} > 0$$

方法二：



$$E = E^\ominus - \frac{0.0592\text{V}}{2} \lg \frac{[p(\text{Cl}_2)/p^\ominus][c(\text{Mn}^{2+})/c^\ominus]}{[c(\text{H}^+)/c^\ominus]^4 [c(\text{Cl}^-)/c^\ominus]^2}$$

$$= -0.131\text{V} - \frac{0.0592\text{V}}{2} \lg \frac{1}{12^4 \times 12^2}$$

$$= 0.06\text{V} > 0$$

9.4.3 确定氧化还原反应进行的限度

$$\Delta_r G_m^\ominus = -2.303RT \lg K^\ominus$$

$$\Delta_r G_m^\ominus = -nFE^\ominus$$

因为 $-nFE^\ominus = -2.303RT \lg K^\ominus$

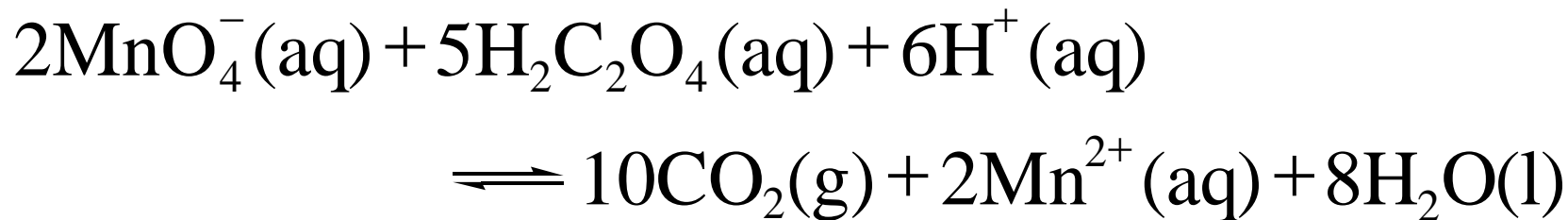
$$E^\ominus = \frac{2.303RT}{nF} \lg K^\ominus$$

$$T = 298.15\text{K时}, \quad \ln K^\ominus = \frac{nE^\ominus}{0.0257\text{V}}$$

或

$$\lg K^\ominus = \frac{nE^\ominus}{0.0592\text{V}}$$

例：求反应



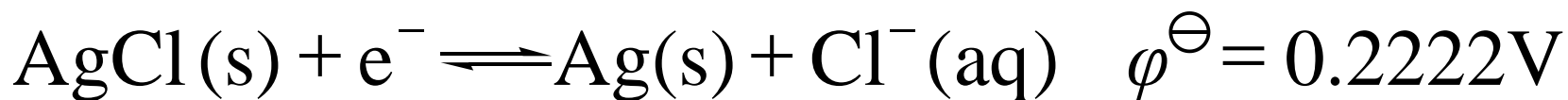
的平衡常数 K^\ominus 。

解： $E^\ominus = \varphi^\ominus(\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}) - \varphi^\ominus(\text{CO}_2 / \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$
 $= 1.512\text{V} - (-0.595\text{V})$
 $= 2.107\text{V}$

$$\lg K^\ominus = \frac{nE^\ominus}{0.0592\text{V}} = \frac{10 \times 2.107\text{V}}{0.0592\text{V}} = 356$$

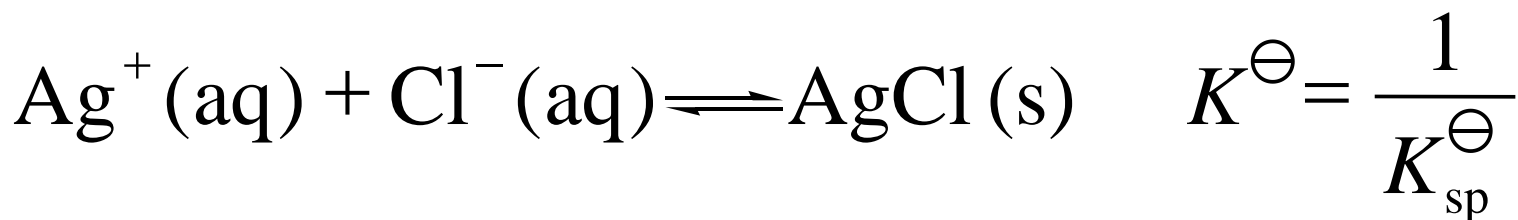
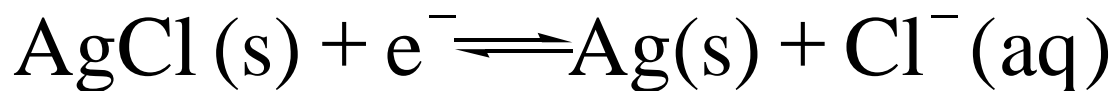
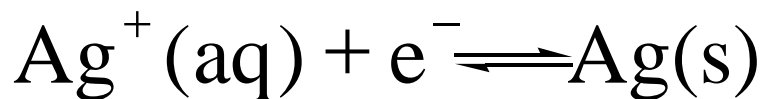
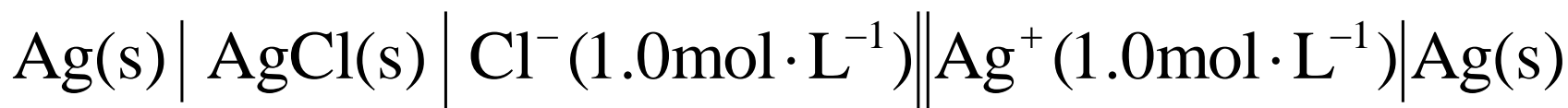
$$K^\ominus = 10^{356}$$

例：已知298K时下列电极反应的 φ^{\ominus} 值：



试求AgCl的溶度积常数。

解：设计一个原电池：



$$\begin{aligned}
 E^{\ominus} &= \varphi^{\ominus}(\text{Ag}^{+} / \text{Ag}) - \varphi^{\ominus}(\text{AgCl} / \text{Ag}) \\
 &= 0.7991\text{V} - 0.222\text{V} \\
 &= 0.5769\text{V}
 \end{aligned}$$

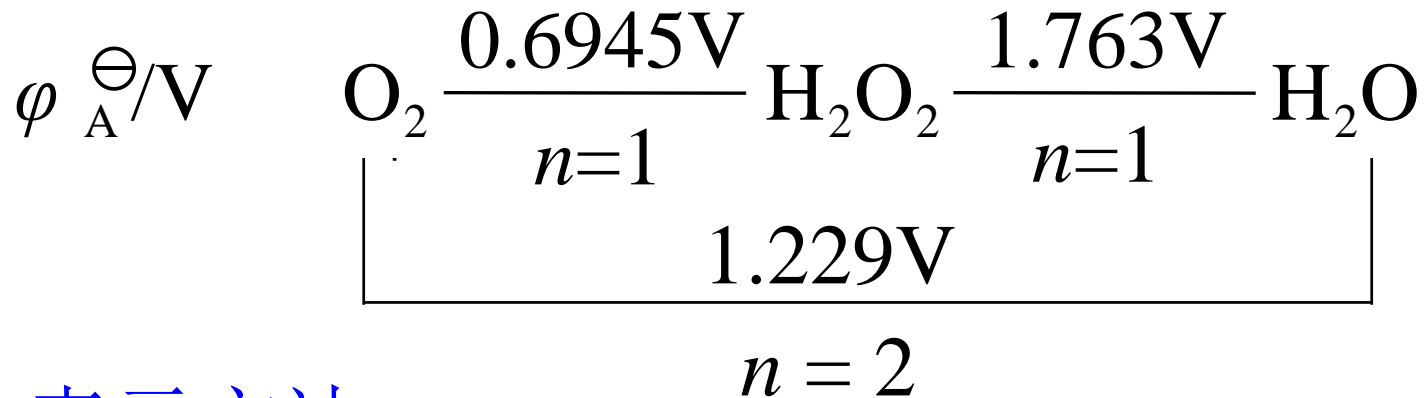
$$\lg K^{\ominus} = \frac{nE^{\ominus}}{0.0592\text{V}}$$

$$-\lg K_{\text{sp}}^{\ominus} = \frac{nE^{\ominus}}{0.0592\text{V}} = \frac{0.5769\text{V}}{0.0592\text{V}} = 9.7449$$

$$K_{\text{sp}}^{\ominus} = 1.80 \times 10^{-10}$$

9.4.4 元素电势图

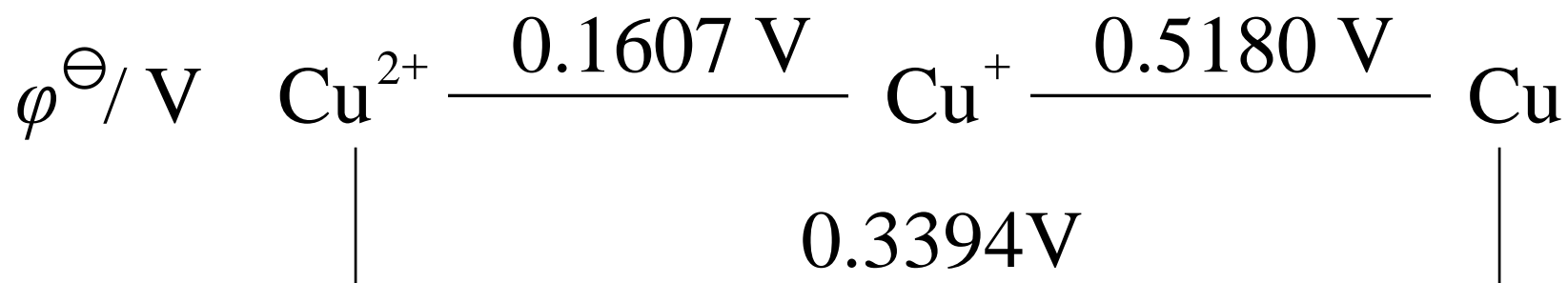
元素电势图的表示方法



表示方法:

- ①各物种按氧化值从高到低向右排列；
- ②各物种间用直线相连接，直线上方标明相应电对的 φ^{\ominus} ，线下方为转移电子数。

1. 判断歧化反应能否发生



$$E^{\ominus} = \varphi^{\ominus}(\text{Cu}^{+}/\text{Cu}) - \varphi^{\ominus}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{+})$$

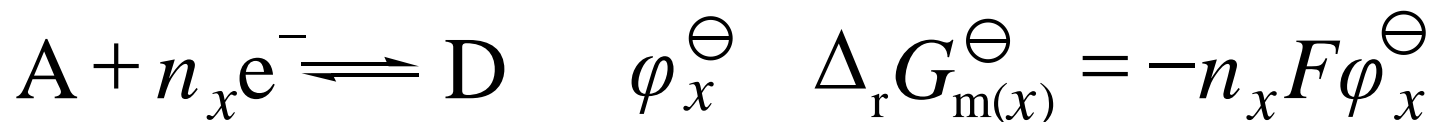
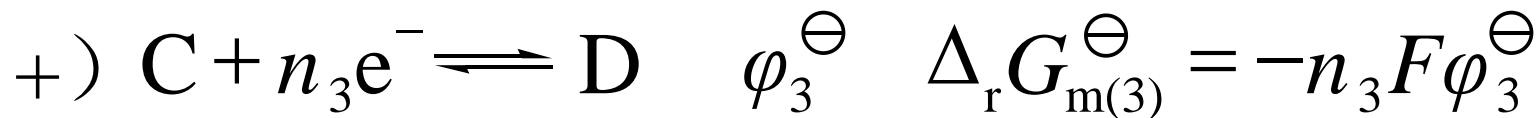
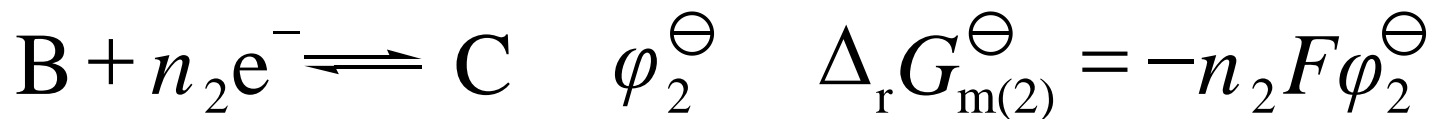
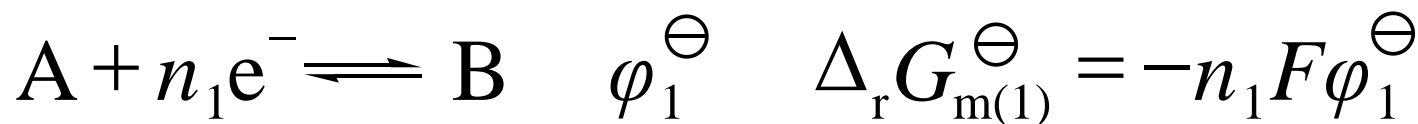
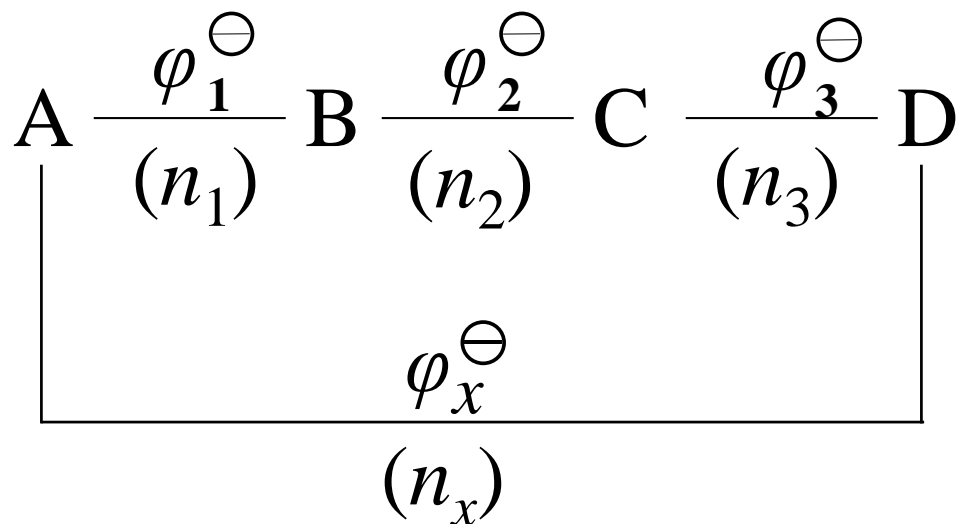
$$= 0.5180\text{ V} - 0.1607\text{ V}$$

$$= 0.3573\text{ V} > 0$$

$\varphi^{\ominus}_{\text{右}} > \varphi^{\ominus}_{\text{左}}$ 发生歧化反应;

$\varphi^{\ominus}_{\text{右}} < \varphi^{\ominus}_{\text{左}}$ 发生歧化逆反应。

2. 计算电对的标准电极电势



$$n_x = n_1 + n_2 + n_3$$

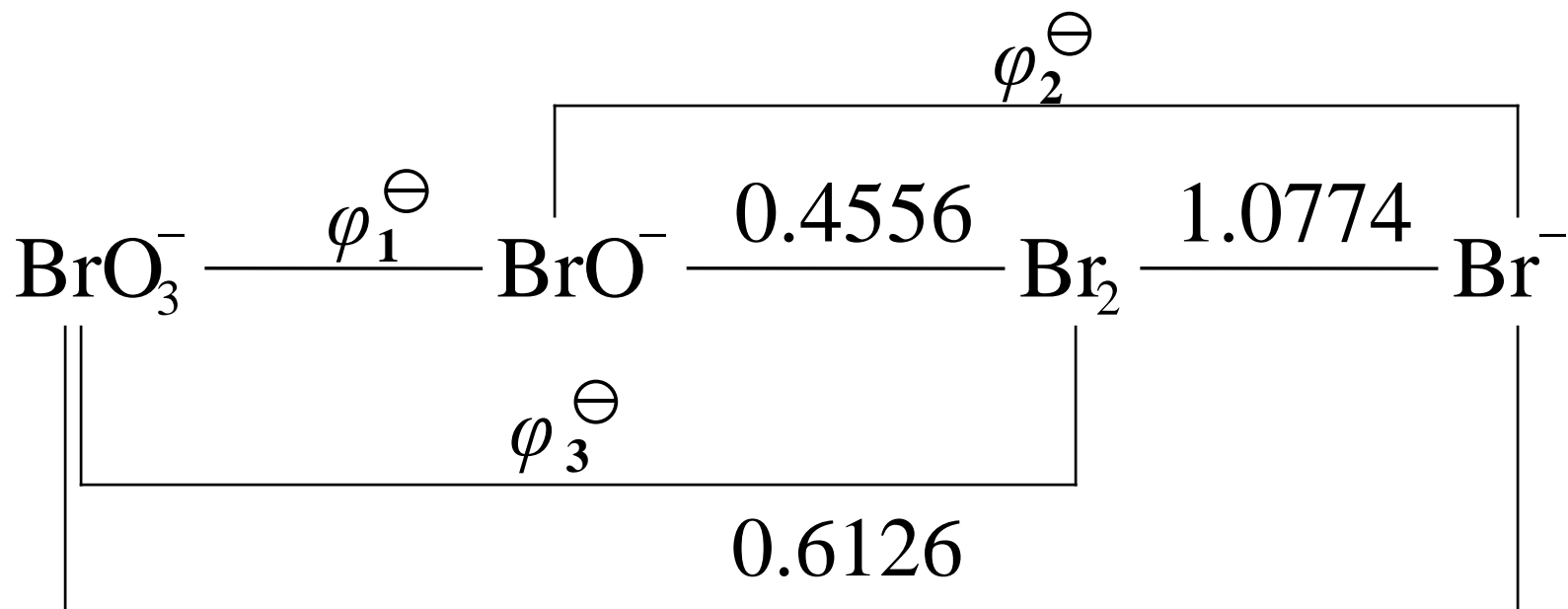
$$\Delta_r G_{m(x)}^\ominus = \Delta_r G_{m(1)}^\ominus + \Delta_r G_{m(2)}^\ominus + \Delta_r G_{m(3)}^\ominus$$

$$-n_x F \varphi^\ominus = -n_1 F \varphi_1^\ominus - n_2 F \varphi_2^\ominus - n_3 F \varphi_3^\ominus$$

$$n_x \varphi_x^\ominus = n_1 \varphi_1^\ominus + n_2 \varphi_2^\ominus + n_3 \varphi_3^\ominus$$

$$\varphi_x^\ominus = \frac{n_1 \varphi_1^\ominus + n_2 \varphi_2^\ominus + n_3 \varphi_3^\ominus}{n_x}$$

例题：已知Br的元素电势图如下

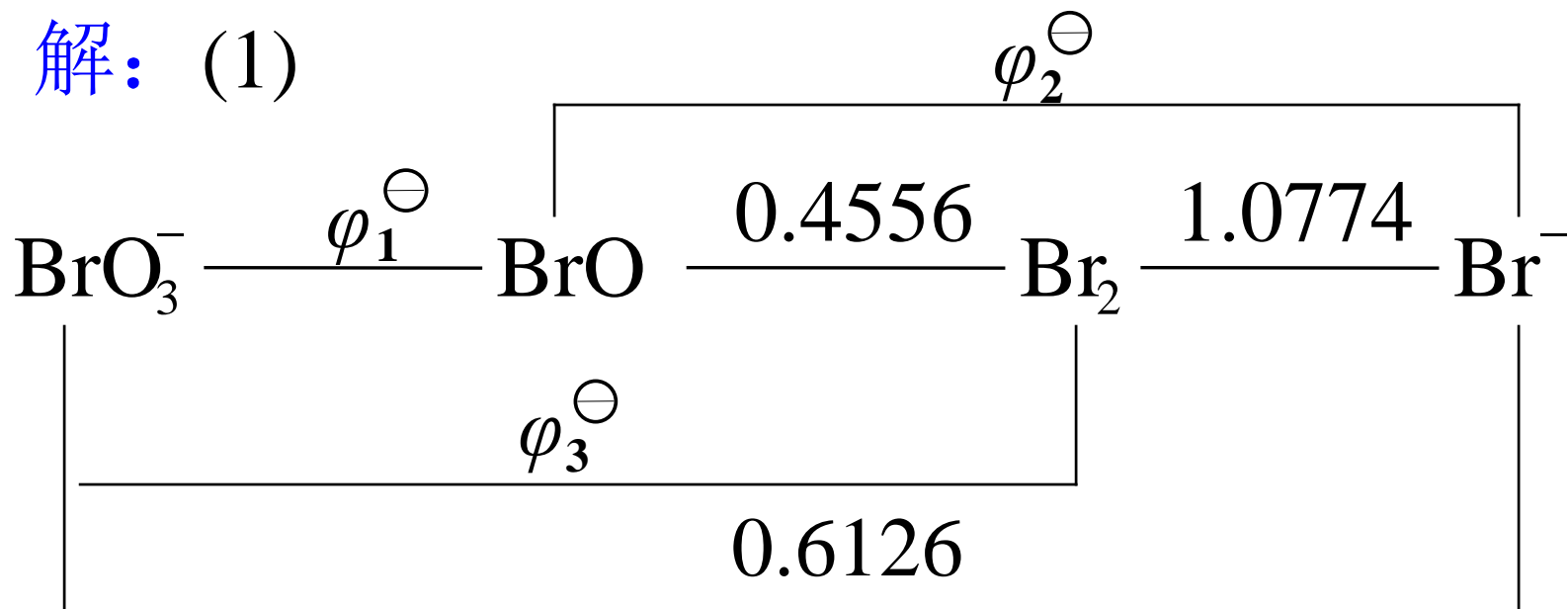


(1) 求 φ_1^\ominus 、 φ_2^\ominus 和 φ_3^\ominus 。

(2) 判断哪些物种可以歧化？

(3) $\text{Br}_2(1)$ 和 $\text{NaOH}(\text{aq})$ 混合最稳定的产物是什么？写出反应方程式并求其 K^\ominus 。

解： (1)

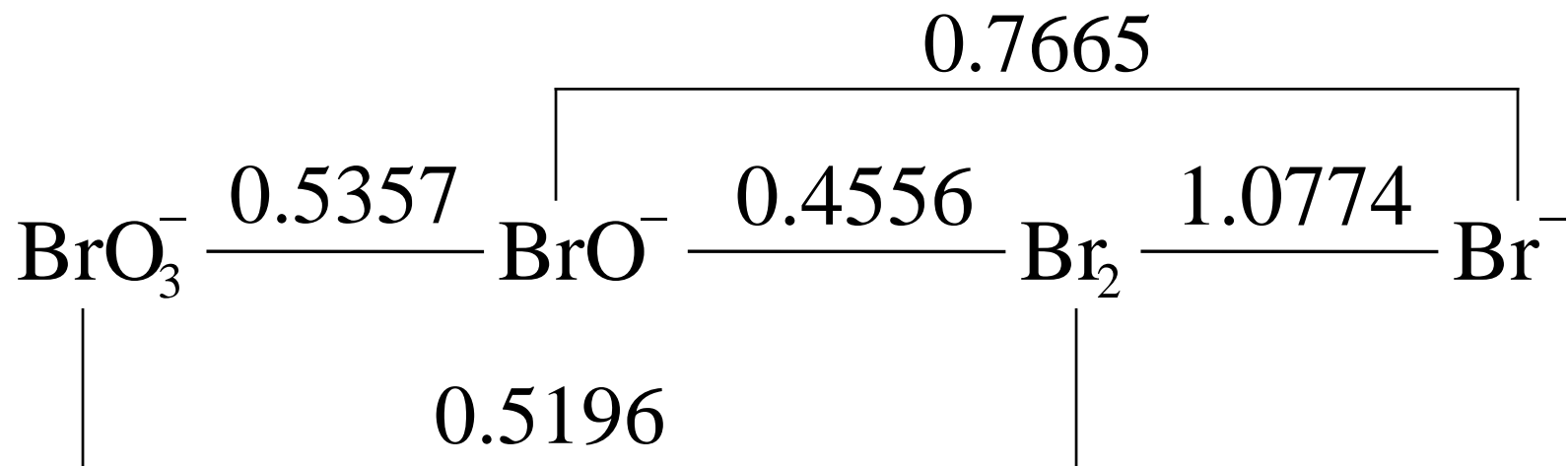


$$\varphi_1^{\ominus} = \frac{(0.6126 \times 6 - 0.4556 \times 1 - 1.0774 \times 1) \text{V}}{4} = 0.5357 \text{V}$$

$$\varphi_2^{\ominus} = \frac{(0.4556 \times 1 + 1.0774 \times 1) \text{V}}{2} = 0.7665 \text{V}$$

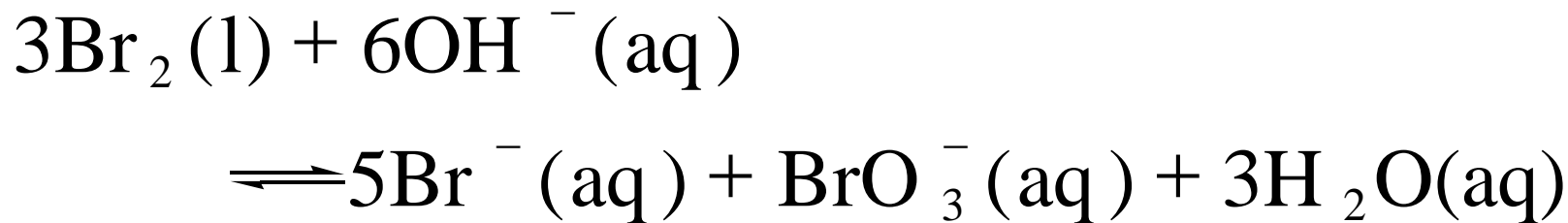
$$\varphi_3^{\ominus} = \frac{(0.6126 \times 6 - 1.0774 \times 1) \text{V}}{5} = 0.5196 \text{V}$$

(2)



Br_2 、 BrO^- 可以歧化。

(3) 因为 BrO^- 能歧化，不稳定，
所以 $\text{Br}_2(\text{l})$ 与 NaOH 混合最稳定的产物
是 BrO_3^- 和 Br^- 。



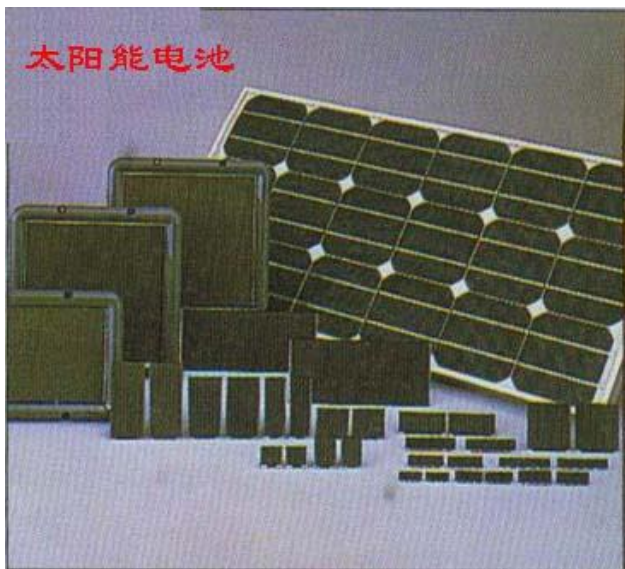
$$\begin{aligned} E^\ominus &= \varphi^\ominus(\text{Br}_2/\text{Br}^-) - \varphi^\ominus(\text{BrO}_3^-/\text{Br}_2) \\ &= 1.0774\text{V} - 0.5196\text{V} = 0.5578\text{V} \end{aligned}$$

$$\lg K^\ominus = \frac{nE^\ominus}{0.0592\text{V}} = \frac{5 \times 0.5578\text{V}}{0.0592\text{V}} = 47.11$$

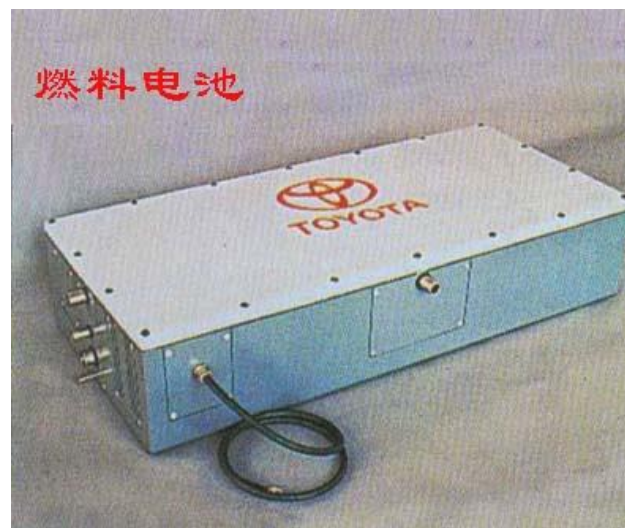
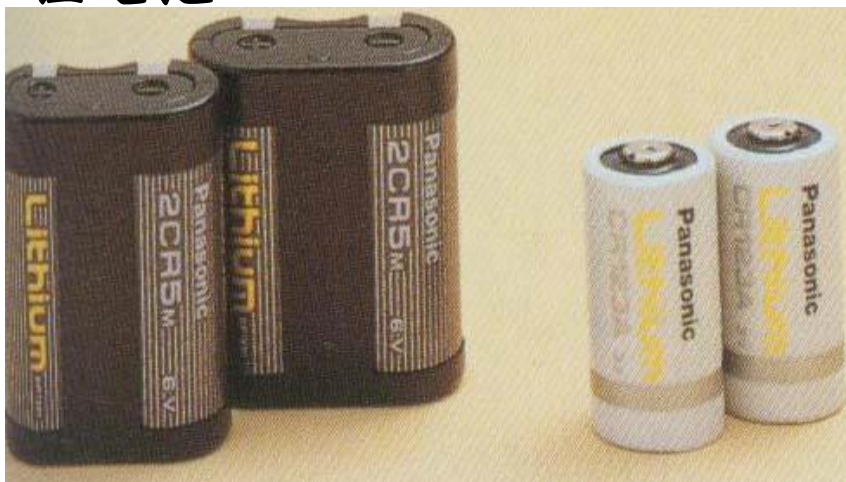
$$K^\ominus = 1.29 \times 10^{47}$$

§ 9.5 化学电源

空气电池



锂电池





锂电池



干电池



蓄电池



纽扣电池

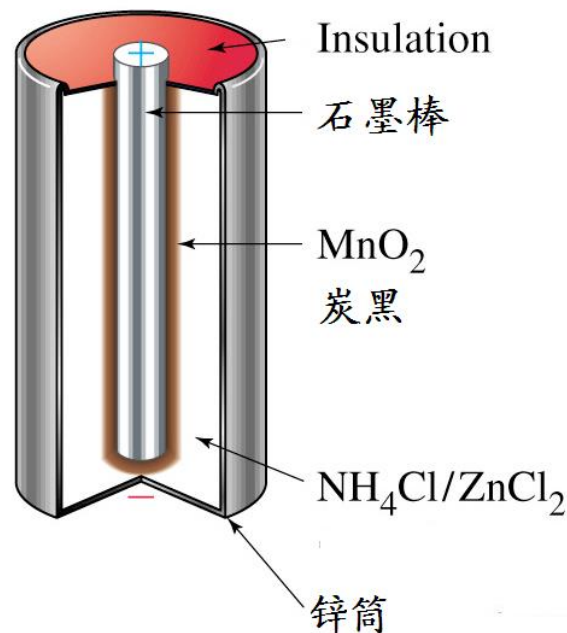
一. 化学电源

1. 一次电池（如干电池）：用过后不能复原
2. 二次电池（如蓄电池）：充电后能继续使用
3. 燃料电池
4. 海水电池
5. 锂电池

1. 干电池

Zn-Mn干电池 (酸性)

Zn:汞齐化处理, 减小Zn的腐蚀



负极（锌筒）： $\text{Zn}-2\text{e}^-=\text{Zn}^{2+}$

正极（石墨）： $2\text{MnO}_2+2\text{NH}_4^++2\text{e}^-=\text{Mn}_2\text{O}_3+2\text{NH}_3+\text{H}_2\text{O}$

总反应： $\text{Zn}+2\text{MnO}_2+2\text{NH}_4^+=\text{Zn}^{2+}+\text{Mn}_2\text{O}_3+2\text{NH}_3+\text{H}_2\text{O}$

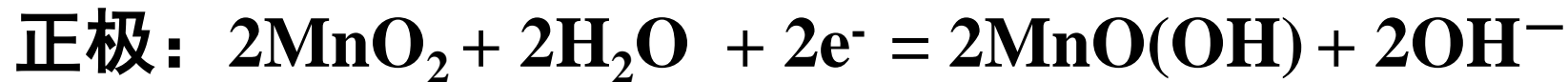
碱性Zn- Mn干电池 (南孚、双鹿)

锌锰碱性电池是一种新型的干电池。

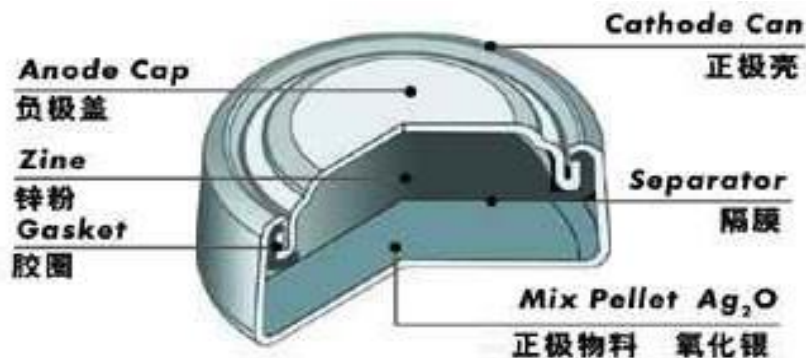
正极材料为 MnO_2 , 负极材料为Zn,

还原产物为 MnOOH , 电解质是KOH溶液,

电极反应式及其工作原理。



银锌纽扣电池



银锌电池—纽扣电池 该电池使用寿命较长，广泛用于电子表和电子计算机。其电极分别为 Ag_2O 和 Zn ，电解质为 KOH 溶液。发生反应后生成 Ag 和 ZnO ，其电极反应式为：



2. 铅蓄电池

(1) 电极材料及原料

正极： PbO_2 负极： Pb

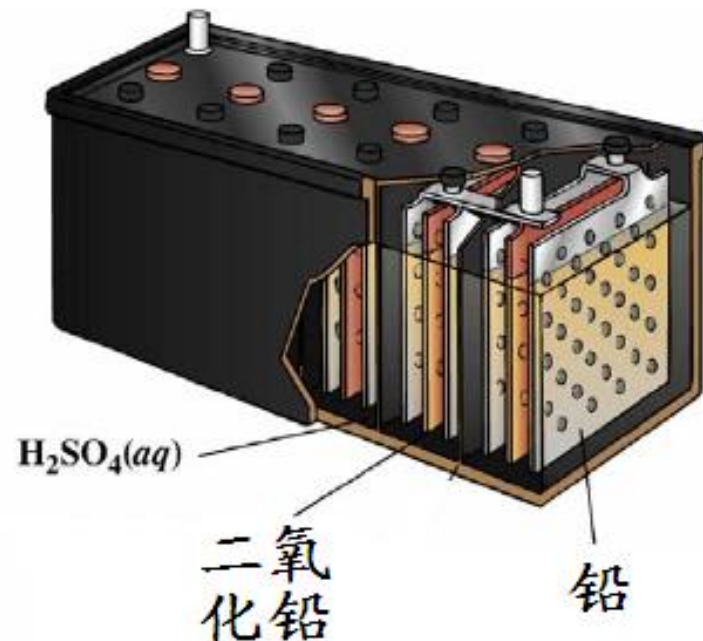
(2) 电解质溶液 H_2SO_4 溶液

(3) 电极反应式：

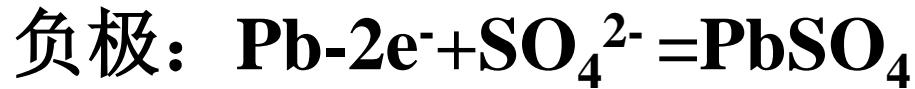
负极(Pb): $\text{Pb} - 2\text{e}^- + \text{SO}_4^{2-} = \text{PbSO}_4$

正极(PbO_2): $\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{e}^- = \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$

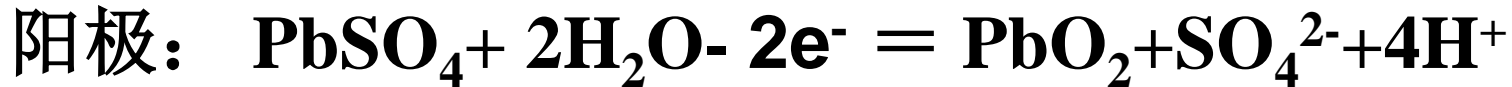
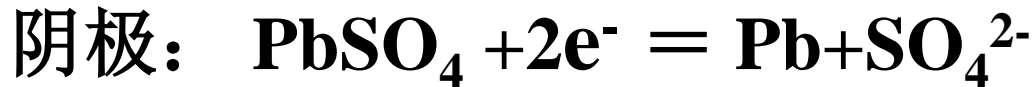
总反应: $\text{Pb} + \text{PbO}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$



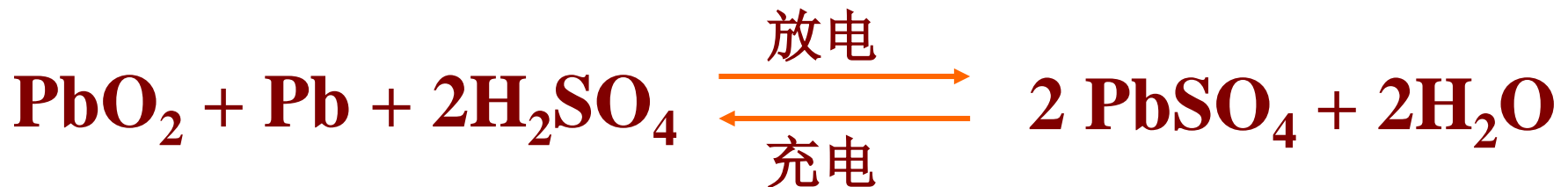
铅蓄电池的放电过程——原电池



铅蓄电池的充电过程——电解池



铅蓄电池的充放电过程



3. 燃料电池

把能源中燃料燃烧反应的化学能直接转化为电能的“能量转换器”

燃料电池不是把还原剂、氧化剂物质全部贮藏在电池内，而是在工作时，不断从外界输入，同时将电极反应产物不断排出电池

优点：效率高、无污染，装置可持续使用

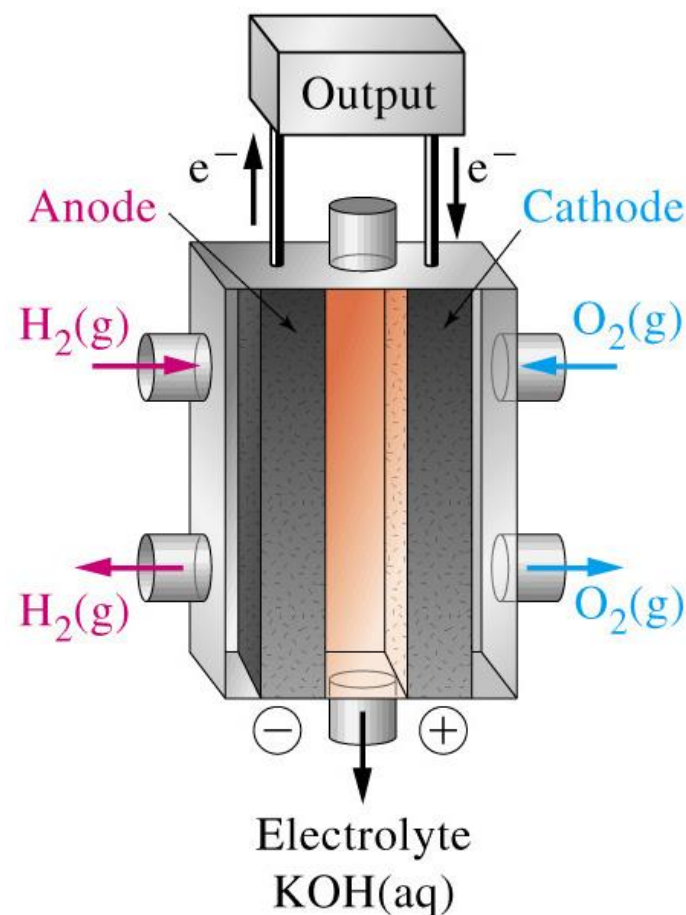
常见的燃料电池有氢氧燃料电池、甲烷燃料电池、铝-空气燃料电池、熔融盐燃料电池等。

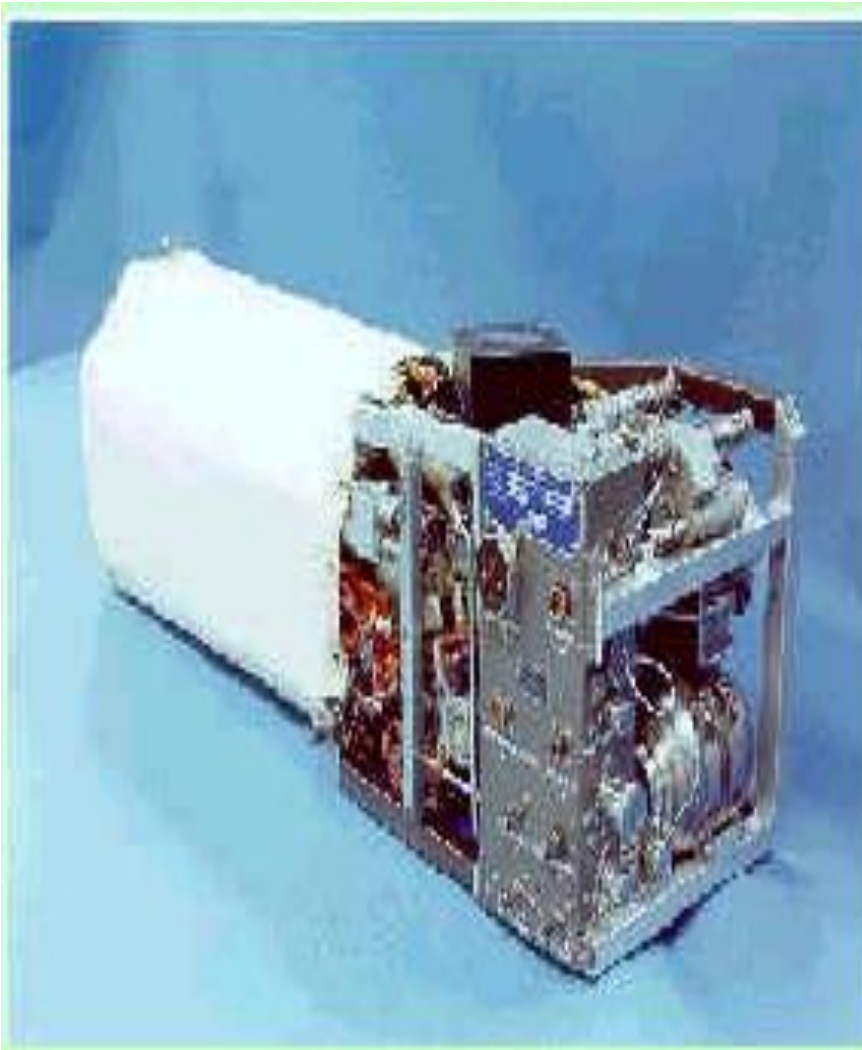
如图电池反应

负极： $2\text{H}_2 + 4\text{OH}^- - 4\text{e}^- = 4\text{H}_2\text{O}$

正极： $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- = 4\text{OH}^-$

总反应： $\text{O}_2 + 2\text{H}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$





氢氧燃料电池：阿波罗登月飞行

4. 海水电池

1991年，我国首创以**铝-空气-海水**为能源的新型电池，用作航海标志灯。该电池以取之不尽的海水为电解质，靠空气中的氧气使铝不断氧化而产生电流。这种海水电池的能量比“干电池”高20~50倍。电极反应式为：



5. 锂电池

它是用金属锂作负极活性物质的电池的总称。

锂的标准电极电势很低 (-3.04 V)，以锂为负极组成的电池具有比能量高的特点

锂离子电池工作电压高，一般为 $3.3\sim 3.8\text{ V}$ ，体积小，比能量高，自放电小，循环寿命长，可达 $500\sim 1000$ 次，使用温度范围较宽，可在 $-20\sim 55^{\circ}\text{C}$ 之间。

正极充电: $\text{LiCoO}_2 \rightarrow \text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2 + x\text{Li}^+ + xe^-$ (Li^+ 脱出)

负极充电: $x\text{Li}^+ + 6\text{C} + xe^- \rightarrow \text{Li}_x\text{C}_6$

正极放电: $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2 + x\text{Li}^+ + xe^- \rightarrow \text{LiCoO}_2$

负极放电: $\text{Li}_x\text{C}_6 \rightarrow x\text{Li}^+ + 6\text{C} + xe^-$

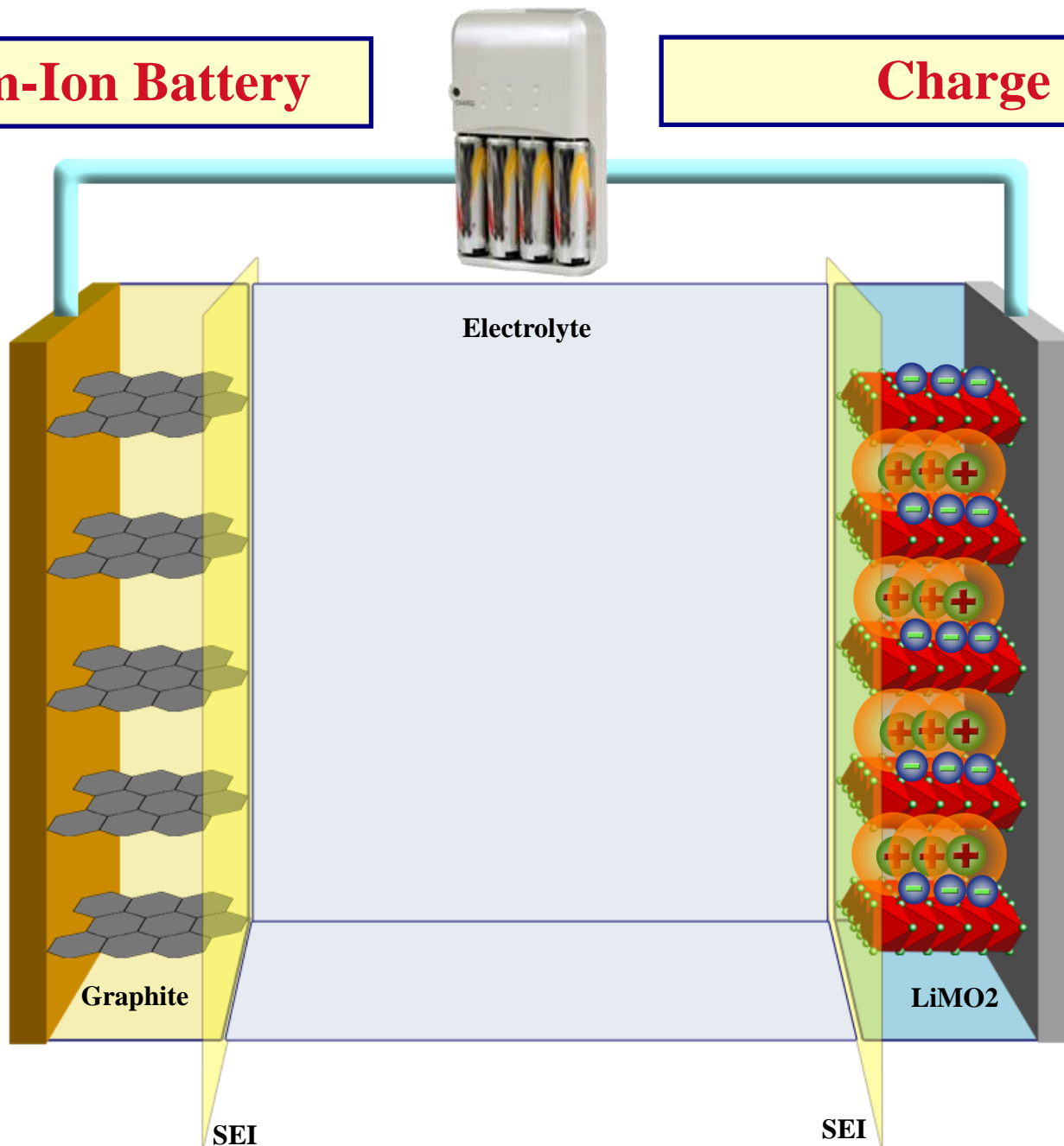
电池反应: $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2 + \text{Li}_x\text{C}_6 \xrightleftharpoons[\text{充电}]{\text{放电}} \text{LiCoO}_2 + 6\text{C}$

目前生产的多是一次锂电池, 商品化的锂电池有

$\text{Li}-\text{I}_2$ 、 $\text{Li}-\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ 、 $\text{Li}-\text{MnO}_2$ 、 $\text{Li}-\text{SO}_2$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_x)_n$ 和 $\text{Li}-\text{SOCl}_2$ 电池。

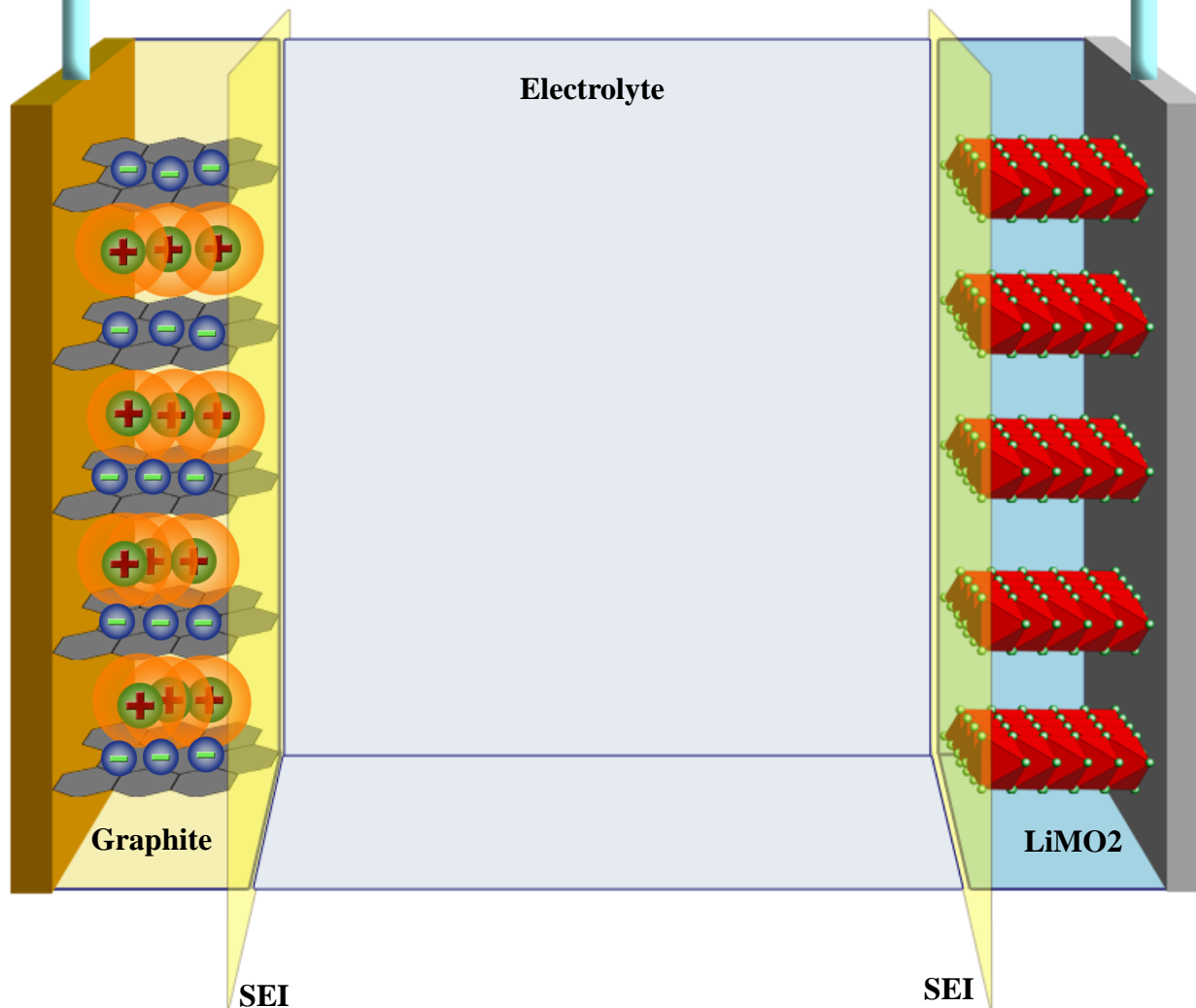
Lithium-Ion Battery

Charge



Lithium-Ion Battery

Discharge



废旧电池的污染、回收和利用

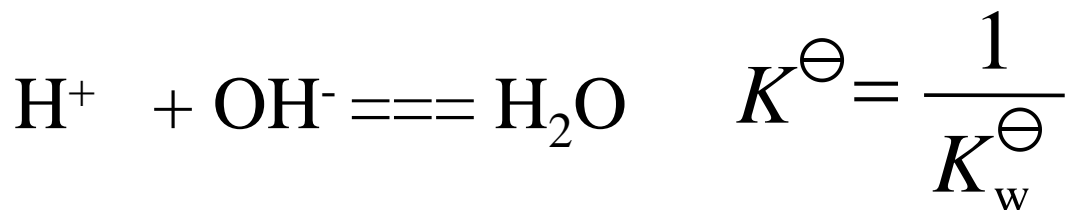
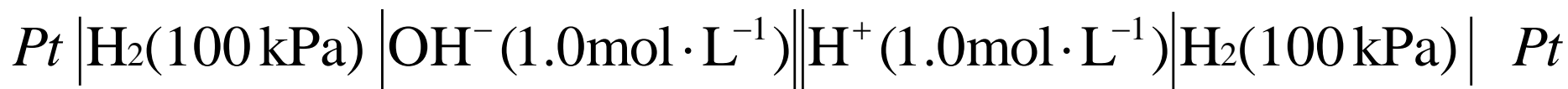
资源浪费：据报道，全国的电池年消耗量为30亿只，因疏于回收而丢失铜740吨，锌1.6万吨，锰粉9.7万吨。

环境污染：普通干电池里含有镉和汞两种元素，这两种元素若污染了土壤和水源，进入人类的食物链，就会发生“水俣病”（汞中毒）和“痛痛病”（镉中毒）。

1. 设计一个原电池，计算常温下水的离子积常数。



解：设计一个原电池



$$\begin{aligned}
 E^{\ominus} &= \varphi^{\ominus}(\text{H}^+/\text{H}_2) - \varphi^{\ominus}(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2) \\
 &= 0.00\text{V} - (-0.828\text{V}) \\
 &= 0.828\text{V}
 \end{aligned}$$

$$\lg K^{\ominus} = \frac{nE^{\ominus}}{0.0592\text{V}}$$

$$-\lg K_{\text{sp}}^{\ominus} = \frac{nE^{\ominus}}{0.0592\text{V}} = \frac{0.828\text{V}}{0.0592\text{V}} = 13.98$$

$$K_{\text{sp}}^{\ominus} = 1.04 \times 10^{-14}$$