5.2.7 浓度对电极电势的影响

天津大学

邱海霞

浓度对电极电势的影响

$$E = E^{\ominus} + \frac{0.0592\text{V}}{z} \lg \frac{c^{a}(\text{氧化态})}{c^{b}(\text{还原态})}$$

1. $E^{\ominus}(Cu^{2+}/Cu) = 0.34V$

$c\,(Cu^{2+})=10^{-3}mol\cdot L^{-1}$, $E(Cu^{2+}/Cu)=?$

2. $E^{\ominus}(Cl_2/Cl^-) = 1.3583V$, $c\,(Cl^-)=10^{-3}mol\cdot L^{-1}$,

$p(Cl_2)=100kPa$, $E\,(Cl_2/\,Cl^-)=?$

3. $E^{\ominus}(Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}) = 1.36V$, $c\,(H^+)=10^{-3}mol\cdot L^{-1}$

$c(Cr_2O_7^{2-}) = c(Cr^{3+}) = 1.0mol\cdot L^{-1}$

$E(Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}) = ?$

浓度对电极电势的影响

1. $E^{\ominus}(Cu^{2+}/Cu) = 0.34V$

$c(Cu^{2+})=10^{-3}mol\cdot L^{-1}$, $E(Cu^{2+}/Cu)=?$

$$Cu^{2+} + 2e^{-} \rightleftharpoons Cu$$

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

$$= 0.34V + \frac{0.0592V}{2} \lg 10^{-3}$$

$$=0.25V$$

改变量 **0.09V**

浓度对电极电势的影响

2. $E^{\ominus}(Cl_2/Cl^-) = 1.3583V$, $c(Cl^-)=10^{-3}mol\cdot L^{-1}$,

$p(Cl_2)=100kPa$, $E(Cl_2/Cl^-)=?$

$Cl_2(g) + 2e^- \rightleftharpoons 2Cl^-$ $Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu$

$$E(Cl_2/Cl^-) = E^{\ominus}(Cl_2/Cl^-) + \frac{0.0592V}{2}\lg\frac{p(Cl_2)/p^{\ominus}}{c^2(Cl^-)}$$

$$= 1.3583V + \frac{0.0592V}{2}\lg\frac{1}{(10^{-3})^2}$$

$$= 1.54V$$

改变量 **0.18V**

浓度对电极电势的影响

3. $E^{\ominus}(Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}) = 1.36V$

$c(H^+)=10^{-3}mol\cdot L^{-1}, c(Cr_2O_7^{2-})=c(Cr^{3+})=1.0mol\cdot L^{-1},$

$E(Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}) = ?$

$$Cr_2O_7^{2-}+14H^++6e^- \rightleftharpoons 2Cr^{3+}+7H_2O$$

$$E(Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}) = E^{\ominus}(Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}) + \frac{0.0592V}{6}\lg\frac{c(Cr_2O_7^{2-})\cdot c^{14}(H^+)}{c^2(Cr^{3+})}$$

$$=1.36V+\frac{0.0592V}{6}\lg(10^{-3})^{14}$$

$$=0.9456V$$

改变量　　0.414V

结论

$$E = E^{\ominus} + \frac{0.0592\text{V}}{z} \lg \frac{c^{a}(\text{氧化态})}{c^{b}(\text{还原态})}$$

- 离子浓度对电极电势的影响

一般不大

- 若H^+或OH^-也参与了电极反应，则溶液的酸度往往对电极电势的影响

较大