

氧化还原反应

内容回顾

✓ 奈斯特方程

对于任意电极, $a\text{Ox} + ne^- = a'\text{Red}$

$$\varphi = \varphi^\ominus + \frac{2.303RT}{nF} \lg \frac{\{c(\text{Ox})/c^\ominus\}^a}{\{c(\text{Red})/c^\ominus\}^{a'}}$$

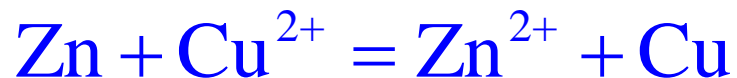
$$\varphi = \varphi^\ominus + \frac{0.0592}{n} \cdot \lg \frac{[\text{氧化型}]}{[\text{还原型}]}$$

✓ 浓度对电极电势值的影响（浓差电池）

✓ 酸度对电极电势值的影响

✓ 沉淀对电极电势值的影响

6. 电池电动势与吉布斯自由能的关系



当氧化剂和还原剂直接接触时：

$$\Delta_{\text{r}} G_{\text{m}} < 0$$

$$\Delta_{\text{r}} G_{\text{m}} = 0$$

$$\Delta_{\text{r}} G_{\text{m}} > 0$$

恒温恒压条件下，当反应以原电池方式进行时：

$$-\Delta_{\text{r}} G_{\text{m}} = W' \text{ (电池所能做的最大电功)}$$

在电池反应中，原电池所做的最大电功等于化学反应自由能的降低：

$$-\Delta G = W' \text{ (电池电功)}$$

1mol电子的电量即 $1F = 9.65 \times 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$

若有 $n \text{ mol}$ 电子转移，则 $Q = nF$

$$\Delta_r G_m = -nFE$$

如电池中所有物质均处于标准态，则 $E = E^\ominus$

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

$\Delta_r G_m^\ominus$ ：标准自由能变

n ：得失电子数

F ：法拉第常数 $9.65 \times 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$

E^\ominus ：电池的标准电动势

例10：根据下列电池写出反应式并计算在298K时电池的标准电动势 E^\ominus 和反应的标准自由能变化 $\Delta_r G_m^\ominus$ 的值。



查表知 $\varphi^\ominus(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0.34 \text{ V}$

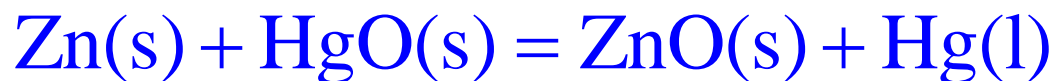
$$\varphi^\ominus(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0.7628 \text{ V}$$

$$E = \varphi_{\text{正极}}^\ominus - \varphi_{\text{负极}}^\ominus = +1.10 \text{ V}$$

$$\Delta_r G_m = -nFE$$

$$\begin{aligned} \Delta_r G_m^\ominus &= -2 \times 9.65 \times 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1} \times 1.10 \text{ V} \\ &= -212 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

例11：已知锌汞电池的反应为



根据标准自由能的数据，计算298K时该电池的电动势 E^\ominus 值。

解：查表知 $\Delta_f G_m^\ominus(\text{HgO}) = -58.53 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$\Delta_f G_m^\ominus(\text{ZnO}) = -318.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G_m^\ominus = -259.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

反应进度为1mol时，转移的电子为2mol。

$$\Delta_r G_m^\ominus = -nFE^\ominus \quad \Delta_r G_m^\ominus = -2FE^\ominus$$

$$E^\ominus = 1.35 \text{ V}$$

四、电极电势的应用

1. 标准电极电势表的应用

① 判断氧化剂和还原剂的强弱

- ✓ 标准电极电势数值越小(负值越大)，表示其电极反应中还原型物质的还原性越强；数值越大(正值越大)，表示其电极反应中氧化型物质的氧化性越强。
- ✓ 最强的还原剂在表的右上方，最强的氧化剂在表的左下方。

② 选择氧化剂或还原剂

有时需对一个复杂体系中某一组分进行氧化或还原，但又要求不影响其它组分。

例12：一个含有 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 三种离子的混合溶液，欲使 I^- 氧化为 I_2 ，又不使 Cl^- 、 Br^- 氧化，在 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 和 KMnO_4 中，哪一种可满足要求？

$$\varphi^\ominus(\text{I}_2/\text{I}^-) = 0.535 \text{ V}$$

$$\varphi^\ominus(\text{Br}_2/\text{Br}^-) = 1.065 \text{ V}$$

$$\varphi^\ominus(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1.3533 \text{ V}$$

$$\varphi^\ominus(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.770 \text{ V}$$

$$\varphi^\ominus(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1.51 \text{ V}$$

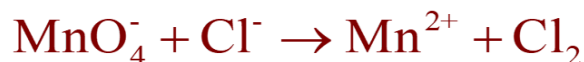
③ 离子-电子法配平氧化还原反应式的依据

从表中可以查找氧化剂和还原剂相应电对的半反应式。

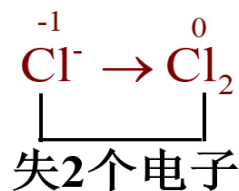
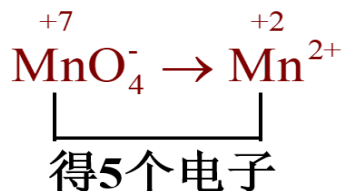
前提：谁是失电子谁是得电子

离子电子法是将反应式改写为半反应式，先将半反应配平，然后将半反应加合起来，再消去其中的电子数完成的。

1) 首先将反应物和生成物以离子形式列出。



2) 将方程式分为两个半反应。



2. 求氧化还原反应的平衡常数



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

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

$$-RT \ln K^{\ominus} = -nFE^{\ominus}$$

$$E^{\ominus} = \frac{2.303 \times 8.314 \times 298 \times \lg K^{\ominus}}{n \times 96500} = \frac{0.0592}{n} \lg K^{\ominus}$$

$$\lg K^{\ominus} = \frac{nE^{\ominus}}{0.0592} = \frac{n(\varphi_{\text{正极}}^{\ominus} - \varphi_{\text{负极}}^{\ominus})}{0.0592}$$

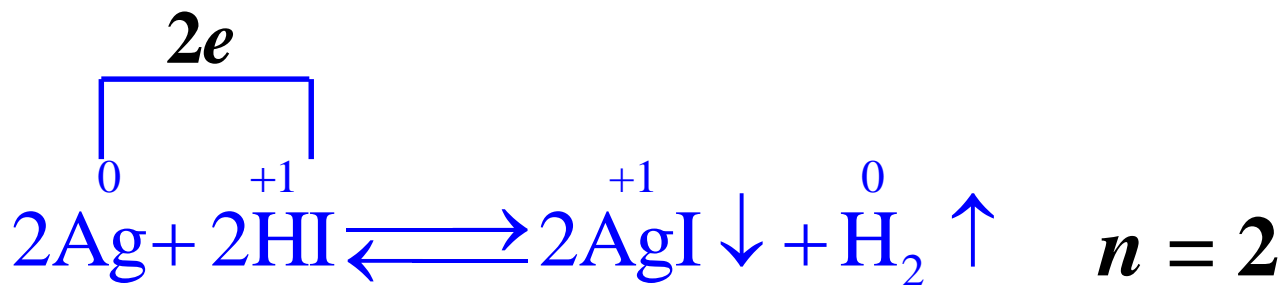
使用时应注意
 n 的取值

例13：求反应 $2\text{Ag} + 2\text{HI} \rightleftharpoons 2\text{AgI} \downarrow + \text{H}_2 \uparrow$ 的平衡常数 (K^\ominus)。

解： AgI/Ag 电对氧化数升高， Ag 是还原剂，
 H^+/H_2 电对氧化数降低， HI 是氧化剂。

$$\varphi^\ominus(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0 \text{ V}, \quad \varphi^\ominus(\text{AgI}/\text{Ag}) = -0.15 \text{ V}$$

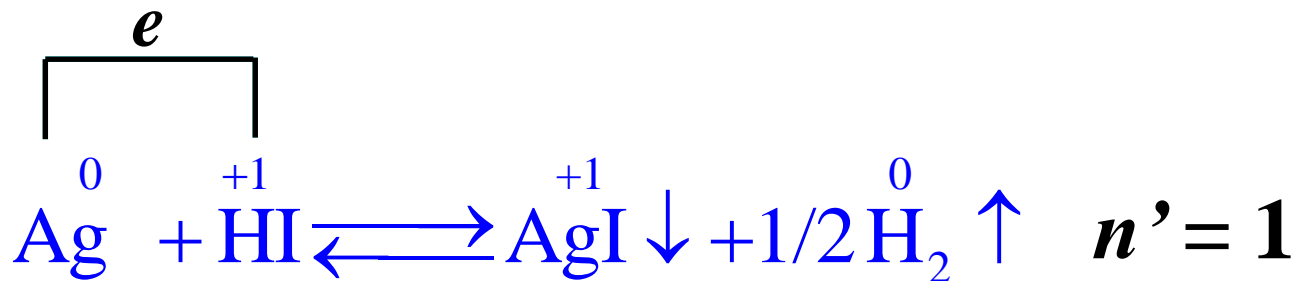
分析反应中得失的电子数 n



$$\lg K^\ominus = \frac{n(\varphi_{\text{正极}}^\ominus - \varphi_{\text{负极}}^\ominus)}{0.0592} = 5.08 \quad K^\ominus = 1.2 \times 10^5$$

例14：将反应写成 $\text{Ag} + \text{HI} \rightleftharpoons \text{AgI} \downarrow + 1/2\text{H}_2 \uparrow$ ，求平衡常数 (K^\ominus)。

解：分析反应中得失的电子数 n



$$\lg K'^\ominus = \frac{n(\varphi_{\text{正极}}^\ominus - \varphi_{\text{负极}}^\ominus)}{0.0592} = 2.54 \quad K'^\ominus = 3.47 \times 10^2$$

显然，反应方程式书写的系数不同，电极电势值不变，但求得的 K 值不同， $K^\ominus = (K')^\ominus^2$

3. 求难溶盐的溶度积常数

如：测定 PbSO_4 的溶度积常数

Sn^{2+}/Sn , $[\text{Sn}^{2+}] = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 正极

PbSO_4/Pb , $[\text{SO}_4^{2-}] = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 负极



测得电动势 $E^\ominus = 0.22 \text{ V}$, 则由奈斯特方程:

$$E^\ominus = \varphi_{\text{正}}^\ominus - \varphi_{\text{负}}^\ominus$$



$$\varphi_{\text{负}}^\ominus = \varphi^\ominus(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) + \frac{0.0592}{2} \cdot \lg \frac{[\text{Pb}^{2+}]/c^\ominus}{[\text{Pb}]/c^\ominus}$$

$$0.22 = \varphi^{\ominus}(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) - \varphi^{\ominus}(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) - \frac{0.0592}{2} \cdot \lg K_{\text{sp}}^{\ominus}$$

查表知：

$$\varphi^{\ominus}(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) = -0.14 \text{ V}, \quad \varphi^{\ominus}(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0.13 \text{ V}$$

$$K_{\text{sp}}^{\ominus}(\text{PbSO}_4) = 10^{-7.7} = 2 \times 10^{-8}$$

例15：根据标准电极电势求下列反应的平衡常数 K^\ominus 和溶度积常数 K_{sp}^\ominus 。 $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{AgCl(s)}$

解：两边各加Ag单质，则反应分解为两个电对。



正极： $\text{Ag}^+ + e \rightleftharpoons \text{Ag}$ ，电对 Ag^+/Ag ， $\varphi^\ominus = 0.7996\text{V}$

负极： $\text{AgCl} + e \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{Cl}^-$ ， AgCl/Ag ， $\varphi^\ominus = 0.2223\text{V}$

$$\lg K^\ominus = \frac{n(\varphi_{\text{正}}^\ominus - \varphi_{\text{负}}^\ominus)}{0.0592} = \frac{0.7996 - 0.2223}{0.0592} = 9.75$$

$$K^\ominus = 5.62 \times 10^{-9}$$

$$K_{\text{sp}}^\ominus = \frac{1}{K^\ominus} = 1.78 \times 10^{-10}$$

4. 判断氧化还原反应进行的方向和程度

根据氧化还原反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 和该反应所构成的原电池电动势 E^\ominus 之间的关系：

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

$\Delta_r G_m^\ominus < 0$ ，氧化还原反应自发进行， $E^\ominus > 0$

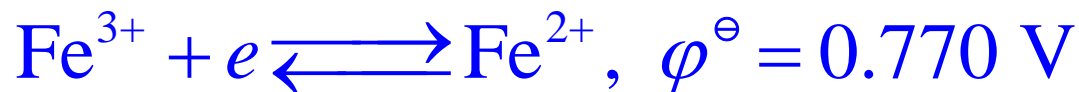
$\Delta_r G_m^\ominus > 0$ ，氧化还原反应不能自发进行， $E^\ominus < 0$

$E^\ominus > 0$ ，则反应自发正向进行
 $E^\ominus < 0$ ，则反应自发逆向进行

例15： 试解释在标准状态下， FeCl_3 溶液为什么可以溶解铜板？



氧化剂电对 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 为正极，



还原剂电对 Cu^{2+}/Cu 为负极，



$$E^{\ominus} = \varphi_{\text{正}}^{\ominus} - \varphi_{\text{负}}^{\ominus} > 0$$

反应可自发正向进行。

例16： 试判断反应 $\text{Pb}^{2+} + \text{Sn} \rightleftharpoons \text{Pb} + \text{Sn}^{2+}$ 在标准状态下和非标准状态下 ($[\text{Pb}^{2+}] = 0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $[\text{Sn}^{2+}] = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时) 反应进行的方向。

解： 在标准状态下



查表知：

氧化剂电对 $\varphi^{\ominus}(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0.126 \text{ V}$

还原剂电对 $\varphi^{\ominus}(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) = -0.136 \text{ V}$

$$E^{\ominus} = \varphi^{\ominus}_{\text{正}} - \varphi^{\ominus}_{\text{负}} = -0.126 - (-0.136) = 0.010 \text{ V} > 0$$

在标准状态下，反应可自发正向进行

在非标准状态下：

首先求得氧化剂电对在非标准状态下的电极电势：

$$\begin{aligned}\varphi(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) &= \varphi^{\ominus}(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) + \frac{0.0592}{2} \cdot \lg [\text{Pb}^{2+}] \\ &= -0.126 + \frac{0.0592}{2} \cdot \lg (0.1) = -0.156 \text{ V}\end{aligned}$$

在非标准状态下的电池的电动势：

$$\begin{aligned}E &= \varphi_{\text{正}} - \varphi_{\text{负}} = \varphi(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) - \varphi^{\ominus}(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) \\ &= -0.156 - (-0.136) = -0.02 \text{ V} < 0\end{aligned}$$

在非标准状态下，反应不可自发正向进行。

对于电池电动势较小的反应，必须考虑离子浓度对电极电势的影响，仅用标准电极电势来判断反应方向是不够的。

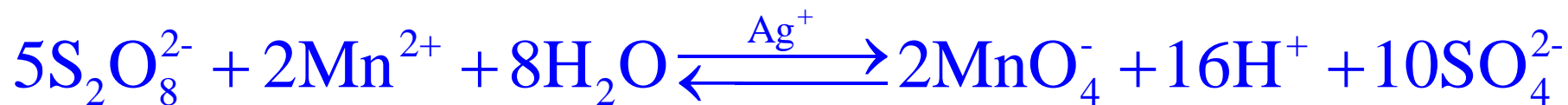
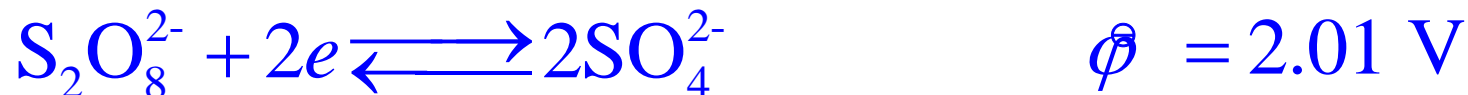
$$\lg K^{\ominus} = \frac{nE^{\ominus}}{0.0592} = \frac{n(\varphi_{\text{正}}^{\ominus} - \varphi_{\text{负}}^{\ominus})}{0.0592}$$

当 $K^{\ominus} = 10^5$ 时，设 $n = 1$ ，则 $E^{\ominus} = 0.3 \text{ V}$ 。

一般认为，如果电池电动势 $> 0.3 \text{ V}$ ，可以认为氧化反应进行的程度很完全。

注意点:

1. 从电极电势只能判断氧化还原反应能否进行，以及程度如何，但不能说明反应的速率。



又如:

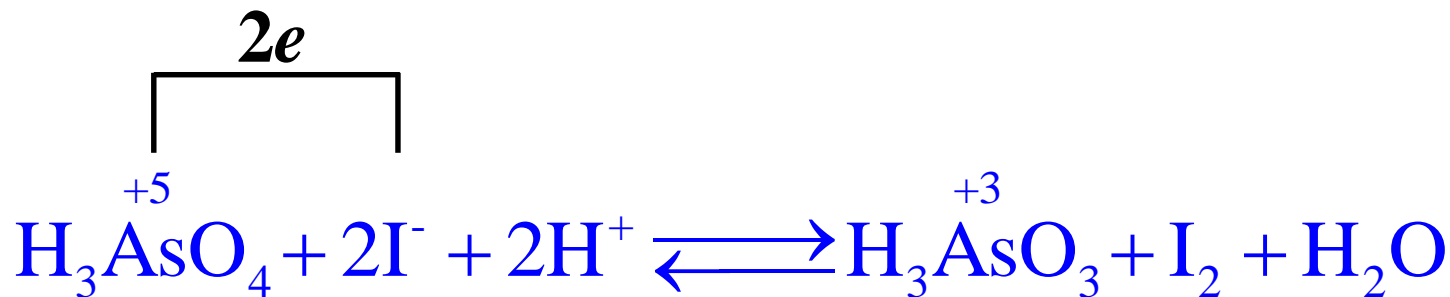
锂 Li的 $\phi = -3.045 \text{ V}$

钠 Na的 $\phi = -2.714 \text{ V}$

钠与水反应的速率要比锂快得多

2. φ^\ominus 的应用是有条件的。 φ^\ominus 的数据是在标准状态下水溶液中测出的，在非水溶液、高温、固相反应的情况下并不适用。
3. 以 φ^\ominus 为判据时，离子浓度若偏离标准状态太大，应该经过有关计算确定。
4. φ^\ominus 值与电极的应中物质的计量系数无关， φ^\ominus 是电极的强度性质。

5. 某些含氧化合物 (如 KMnO_4 、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 等) 参加氧化还原反应时, 用 φ^\ominus 值判断反应进行的方向和程度时, 还需考虑溶液的酸度。



在标准状态时,

$\text{H}_3\text{AsO}_4/\text{H}_3\text{AsO}_3$ 电对的 $\varphi^\ominus = 0.56 \text{ V}$

I_2/I^- 电对的 $\varphi^\ominus = 0.535 \text{ V}$

电池电动势 $E^\ominus = 0.0025 \text{ V}$

$E^\ominus > 0$, 反应可以自发向右正向进行。

如 $[\text{H}^+] = 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, I_2/I^- 电对的 φ^\ominus 不变, 但 $\text{H}_3\text{AsO}_4/\text{H}_3\text{AsO}_3$ 电对的电势值会变为:



$$\begin{aligned}\varphi &= \varphi^\ominus + \frac{0.0592}{2} \lg \frac{[\text{H}_3\text{AsO}_4][\text{H}^+]^2}{[\text{H}_3\text{AsO}_3]} \\ &= 0.56 + \frac{0.0592}{2} \lg \frac{1 \times (10^{-8})^2}{1} = 0.088 \text{ V}\end{aligned}$$

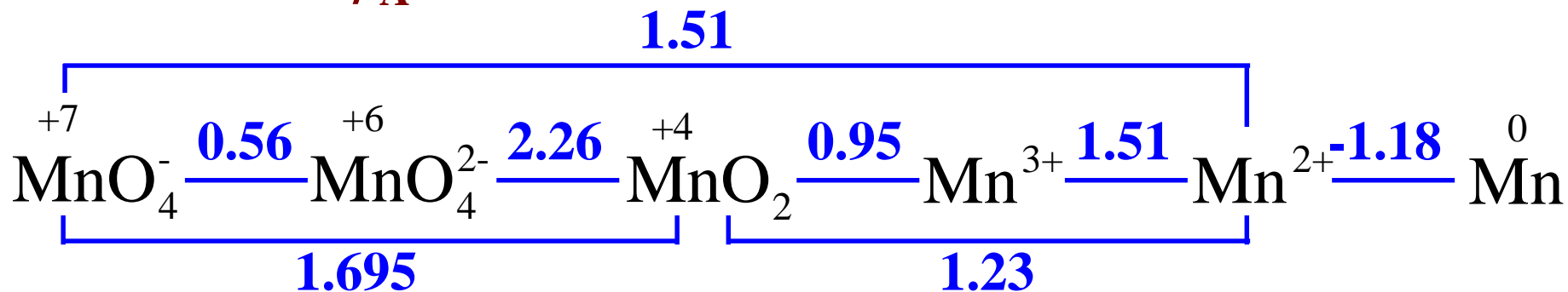
$$\text{电池电动势 } E^\ominus = 0.088 - 0.535 = -0.447 \text{ V}$$

$E^\ominus < 0$, 反应不能正向, 可逆向进行。

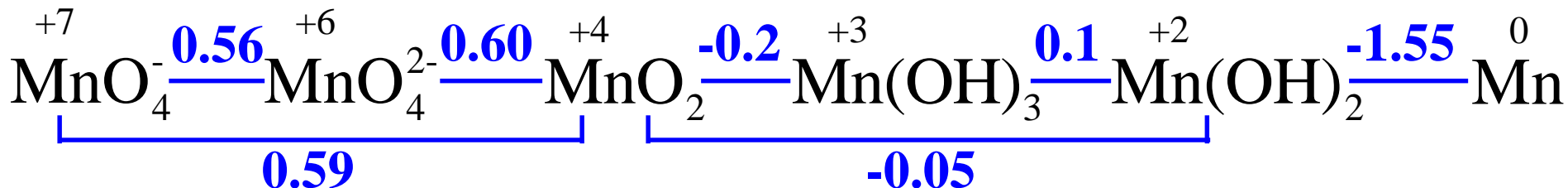
五、元素标准电极电势图的应用

物理化学家拉提默 (Latimer) 把不同氧化态间的**标准**电极电势，按氧化态由高到低的顺序排列成图，称为元素电势图或拉提默图。

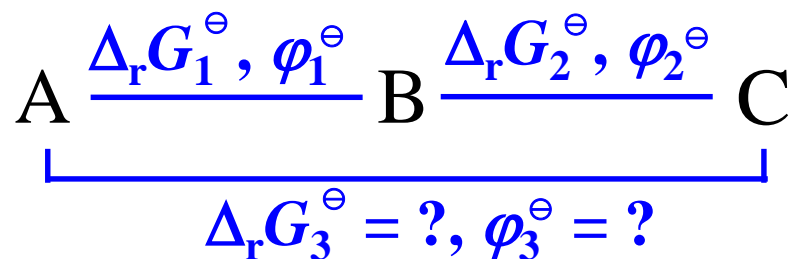
在酸性溶液中 φ_A^\ominus (298K):



在碱性溶液中 φ_B^\ominus (298K):



1. 求算电对的未知标准电极电势



$$\Delta_r G_1^\ominus = -n_1 F \varphi_1^\ominus \quad \Delta_r G_2^\ominus = -n_2 F \varphi_2^\ominus \quad \Delta_r G_3^\ominus = -n_3 F \varphi_3^\ominus$$

n_1, n_2, n_3 为相应电对的电子转移数，其中 $n_3 = n_1 + n_2$ ，所以：

$$\Delta_r G_3^\ominus = -n_3 F \varphi_3^\ominus = -(n_1 + n_2) F \varphi_3^\ominus$$

$$-(n_1 + n_2) F \varphi_3^\ominus = -n_1 F \varphi_1^\ominus + (-n_2 F \varphi_2^\ominus)$$

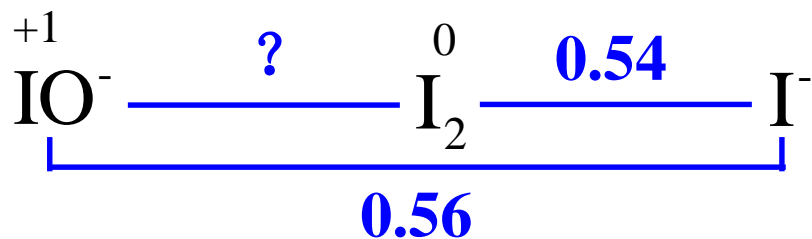
$$\Delta_r G_3^\ominus = \Delta_r G_2^\ominus + \Delta_r G_1^\ominus$$

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

推广到一般式，如果有 i 个相邻电对，则：

$$\varphi^{\ominus} = \frac{n_1 \varphi_1^{\ominus} + n_2 \varphi_2^{\ominus} + \dots + n_i \varphi_i^{\ominus}}{n_1 + n_2 + \dots + n_i}$$

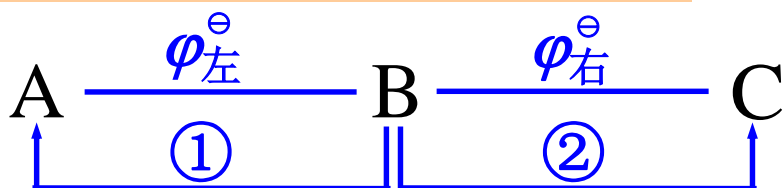
例18：试从下列元素电势图中的已知标准电极电势，求 $\varphi^{\ominus}(\text{IO}^-/\text{I}_2)$ 的值等于多少？



$$\varphi^{\ominus}(\text{IO}^-/\text{I}^-) = \frac{\varphi^{\ominus}(\text{IO}^-/\text{I}_2) + \varphi^{\ominus}(\text{I}_2/\text{I}^-)}{1+1}$$

$$\varphi^{\ominus}(\text{IO}^-/\text{I}_2) = 0.58 \text{ V}$$

2. 判断歧化反应能否进行



- ① 由 $B \rightarrow A$ ，氧化数升高， B 为还原剂被**氧化**， $\varphi_{\text{左}}^{\ominus}$ 中 B 应该是电池**负极**。
- ② 由 $B \rightarrow C$ ，氧化数降低， B 为氧化剂被**还原**， $\varphi_{\text{右}}^{\ominus}$ 中 B 应该是电池**正极**。

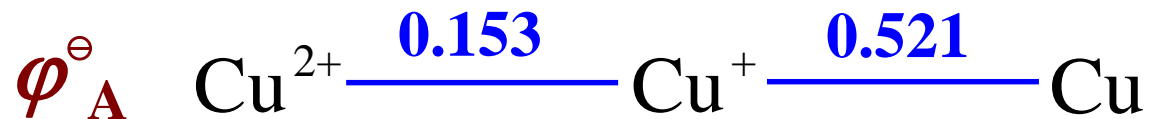
假设 B 能发生歧化反应，则该电池电动势 > 0 ：

$$E^{\ominus} = \varphi_{\text{右}}^{\ominus} - \varphi_{\text{左}}^{\ominus} > 0, \text{ 即 } \varphi_{\text{右}}^{\ominus} > \varphi_{\text{左}}^{\ominus}$$

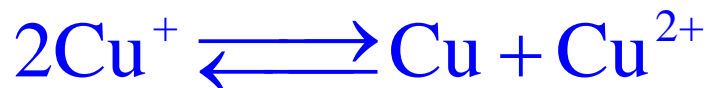
假设 B 不能发生歧化反应，则该电池电动势 < 0 ：

$$E^{\ominus} = \varphi_{\text{右}}^{\ominus} - \varphi_{\text{左}}^{\ominus} < 0, \text{ 即 } \varphi_{\text{右}}^{\ominus} < \varphi_{\text{左}}^{\ominus}$$

当 $E^{\ominus} = 0$ 时，反应达到平衡状态。



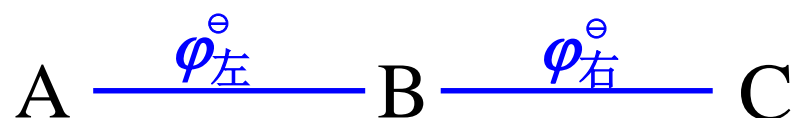
因为 $\varphi_{\text{右}}^{\ominus} > \varphi_{\text{左}}^{\ominus}$ ，所以在酸性溶液中， Cu^{+} 离子不稳定，将发生歧化反应。



因为 $\varphi_{\text{右}}^{\ominus} < \varphi_{\text{左}}^{\ominus}$ ，所以在酸性溶液中， Fe^{2+} 离子不会歧化，但 Fe^{3+} 可以氧化 Fe 成为 Fe^{2+} 。



在元素电势图中：

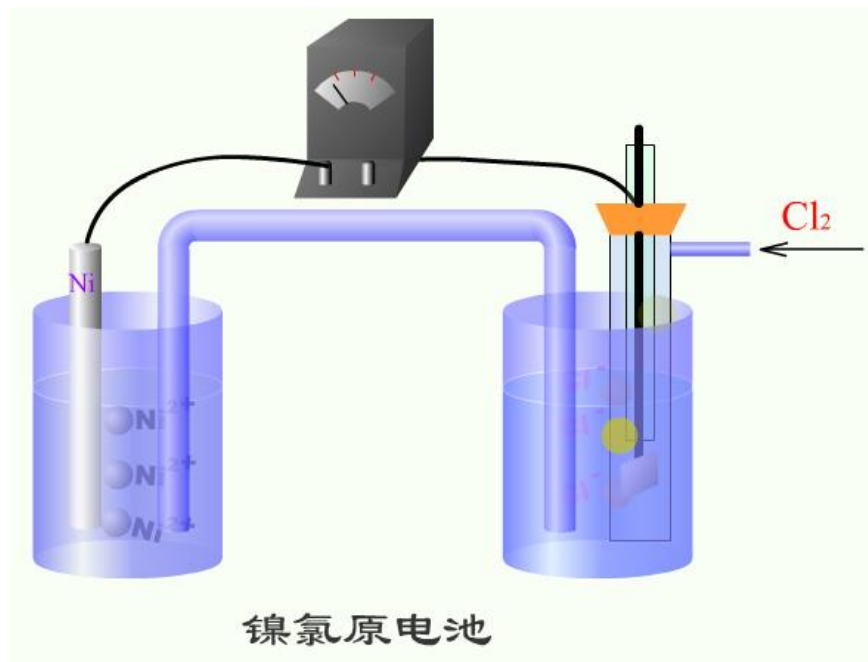


如果 $\varphi_{\text{右}}^{\ominus} > \varphi_{\text{左}}^{\ominus}$ ，物质 B 将自发地发生歧化反应，生成产物 A 和 C；

如果 $\varphi_{\text{右}}^{\ominus} < \varphi_{\text{左}}^{\ominus}$ ，物质 A 和 C 将自发地发生歧化反应的逆反应 (氧化还原反应)，生成产物 B。

六、电解和化学电源

1. 原电池和电解池



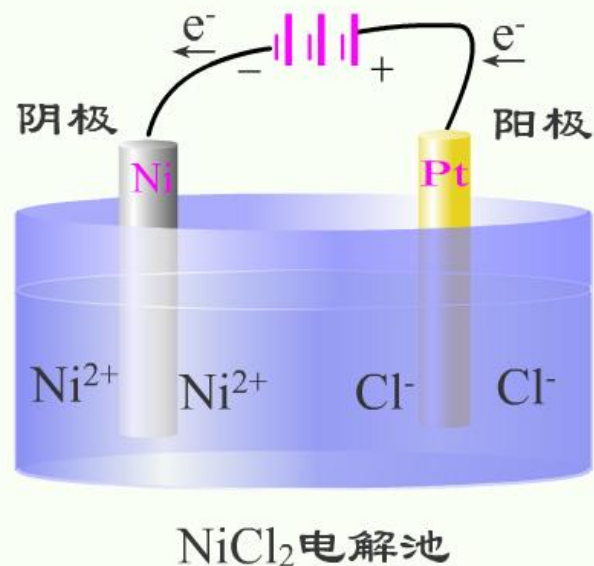
该原电池的 $E^\ominus > 0$,
 $\Delta_r G_m^\ominus < 0$, 说明该电池
反应可以自发正向进行。

$$\begin{aligned} E^\ominus &= \varphi^\ominus(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) - \varphi^\ominus(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) \\ &= 1.36 - (-0.25) = 1.61 \text{ V} > 0 \end{aligned}$$

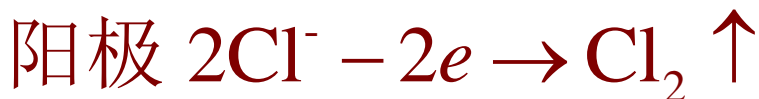
$$\begin{aligned} \Delta_r G_m^\ominus &= -nFE^\ominus \\ &= -2 \times 96500 \times 1.61 = -311 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$



该电池反应的逆反应不能自发进行，如果迫使反应逆向进行，必须把装置改为电解池。



向两极提供至少1.61V的外加直流电压的反电动势，抵消电池自发反应的电动势，才有可能使反应逆向进行。



这种依靠外加电压迫使一个自发的氧化还原反应朝着相反方向进行的反应，叫电解反应。

电解反应和电池反应恰好是相反的过程，它们虽然同属电化学反应，但各自的电极反应不相同。

原电池	电解池
电子流出的电极叫负极 负极被氧化 获得电子的电极叫正极 正极被还原 原电池反应可以自发进行 正离子向正极移动 负离子向负极移动	获得电子的电极叫阴极 阴极被还原 电子流出的电极叫阳极 阳极被氧化 电解反应必须外加电压 正离子向阴极移动 负离子向阳极移动

2. 电解定律

1834年，法拉第通过实验发现，由电解产生或消耗的物质，与通过的电量成正比，而与其它因素无关，此即 Faraday 定律。



半反应	1mol电解 产物的质量(g)	所需电量(C)
$\text{Na}^+ + e \rightarrow \text{Na}$	23	96500
$\text{Mg}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Mg}$	24.3	2×96500
$\text{Al}^{3+} + 3e \rightarrow \text{Al}$	27	3×96500

Faraday定律早于电子的发现半个多世纪。20世纪初 Thomson 等发现电子并精确测定了电子的电量，才确定了Faraday常数。

$$F = 96500 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}, \text{ 1mol电子所带电量}$$

法拉第常数给我们提供了一个有效利用电能的极限数值。实际电解过程由于副反应的存在，并不能得到理论量的电解产物。

$$\text{电流效率} = \frac{\text{实际产量}}{\text{理论产量}} \times 100\%$$

例18： 在一个铜电解的实验中，所给的电流强度为10A，经过4小时后，电解得到铜为50g，问电流效率为多少？

解： 电量 = 电流强度 × 时间

$$= 10\text{A} \times (3600 \times 4)\text{s} = 144000 \text{ C}$$

铜的半反应为： $\text{Cu}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Cu}$

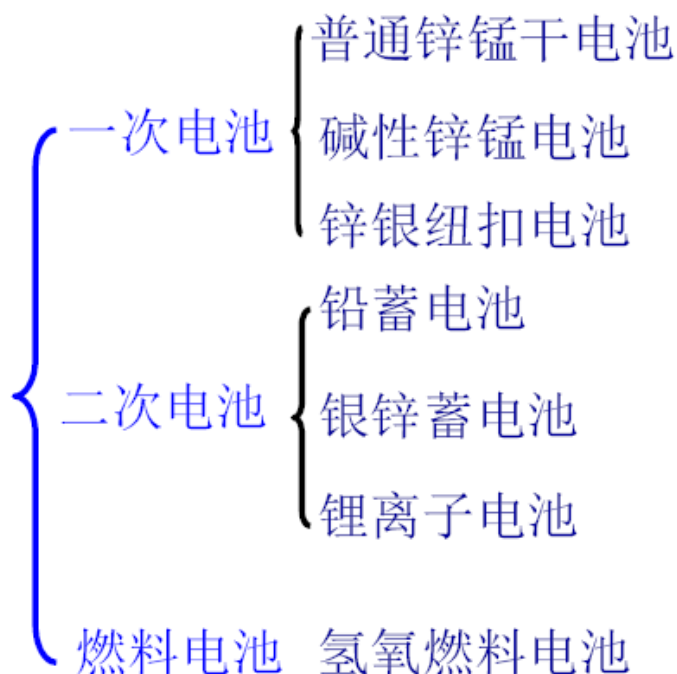
电解产生1mol Cu (63.55g) 需 $2 \times 96500 \text{ C}$ 电量，
因此，144000 C 的电量应该得到：

$$63.55 \times \frac{144000}{2 \times 96500} = 53.4 \text{ g}$$

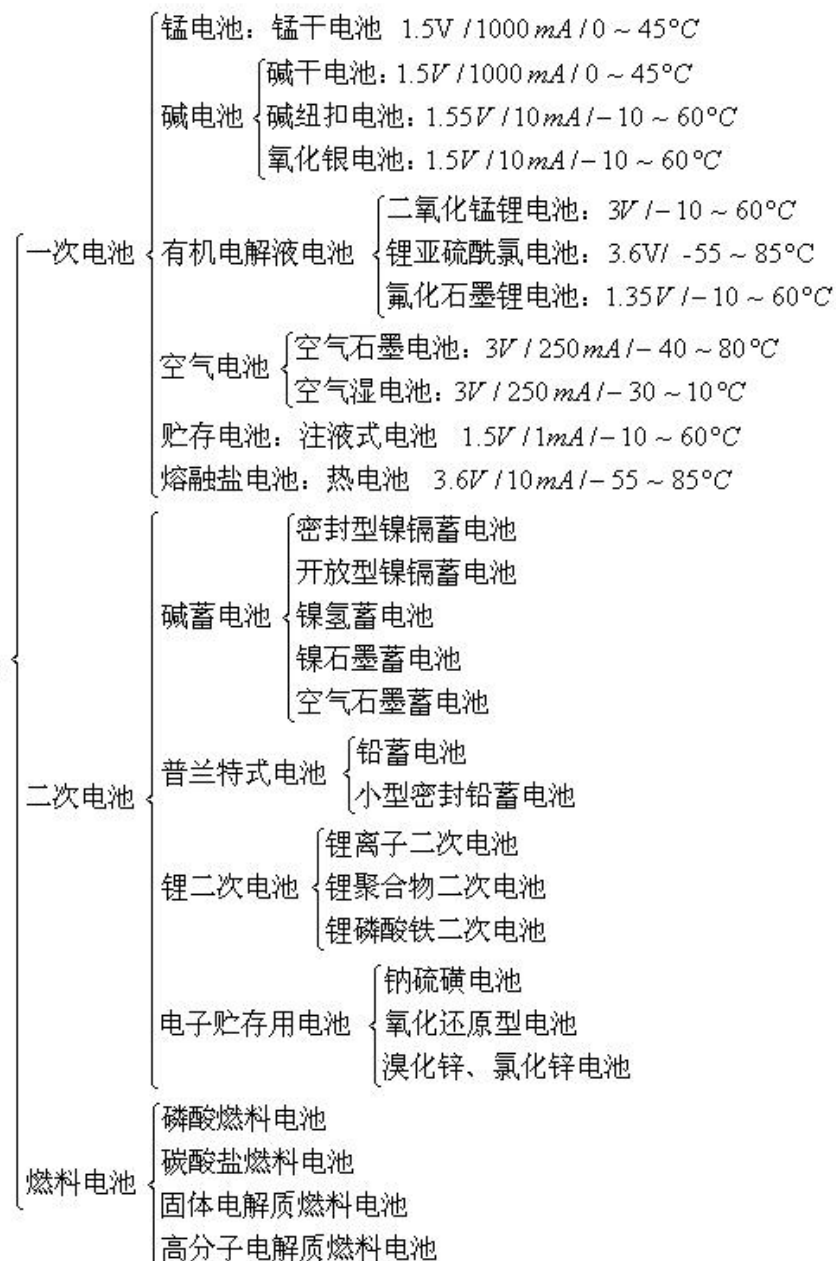
$$\text{电流效率} = \frac{50\text{g}}{53.4\text{g}} \times 100\% = 94\%$$

化学电源

化学电池



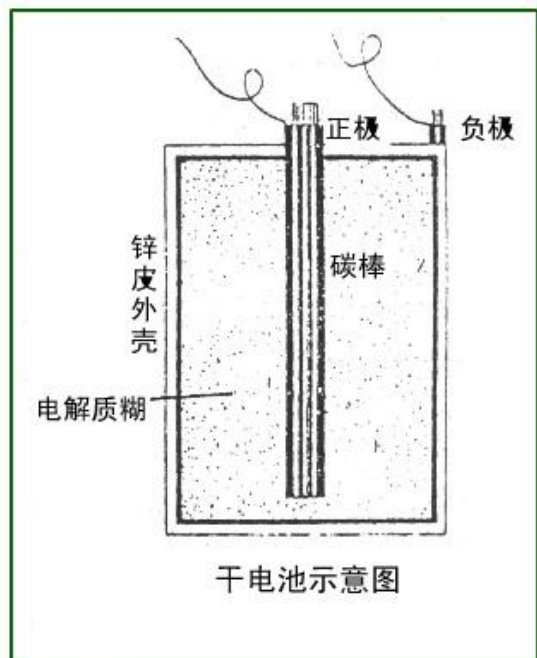
化学电池



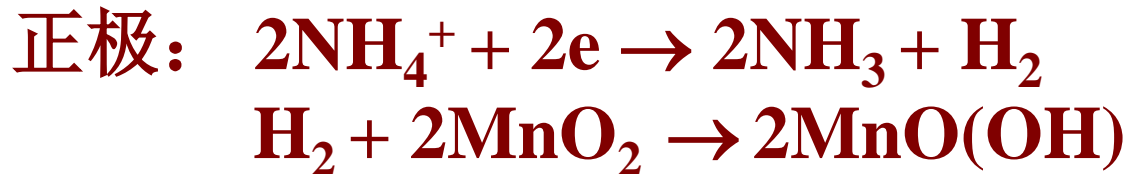
3. 化学电源

原电池原理的重要应用是通过氧化还原反应产生电流，通过化学反应产生电流的器件，称为化学电源。

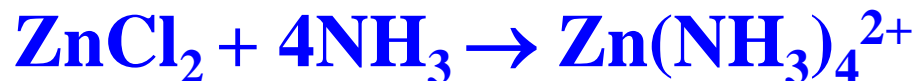
干电池



负极为锌皮外壳，正极是碳棒。
电解质是由 MnO_2 、 NH_4Cl 、 ZnCl_2 和碳粉组成的糊。电势差约为1.5V

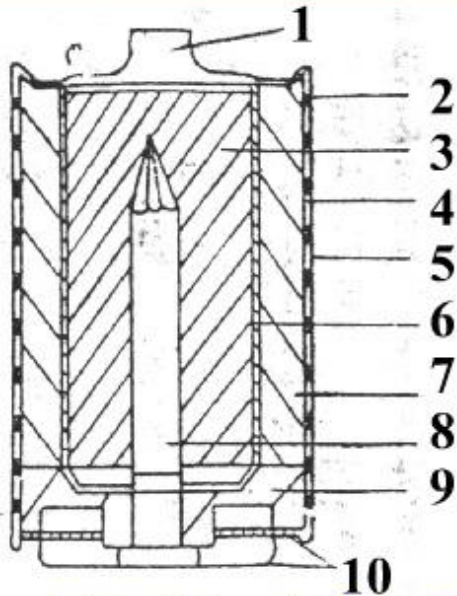


消除 NH_3 的影响：



碱性(Zn-MnO_2)电池

正极由 MnO_2 粉、石墨粉、 KOH 溶液等组成；负极由锌膏组成(汞齐化的 Zn 粉加碱溶解的羧甲基纤维素)；电解液为40% KOH 溶液。



- 1.金属顶帽 2.塑筒套筒
- 3.锌膏 4.钢壳
- 5.金属外套 6.隔离层
- 7. MnO_2 正极
- 8.锌极集流柱
- 9.塑料底
- 10.金属底盖和绝缘垫圈

负极：



正极：



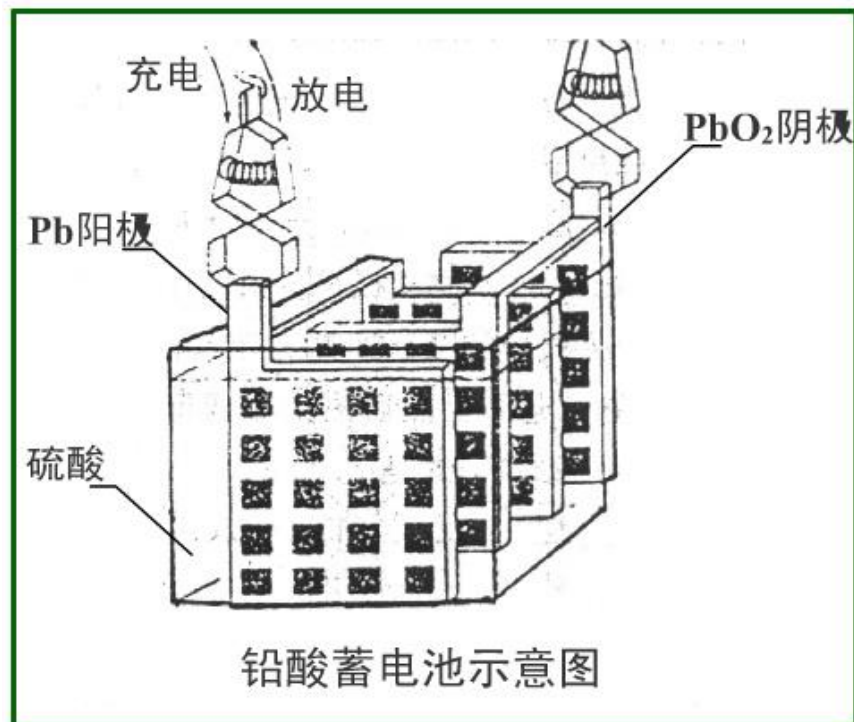
电动势约为1.25V

铅酸蓄电池：负极为海绵状的Pb，正极为PbO₂

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

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

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



锂电池

锂锰电池:



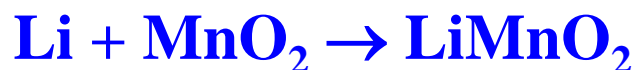
负极反应:



正极反应:



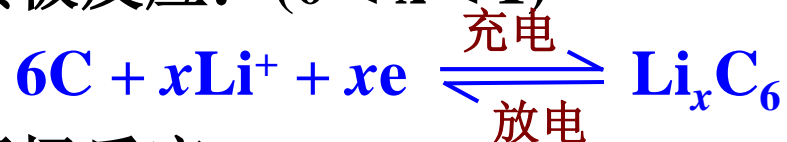
电池反应:



锂离子电池:



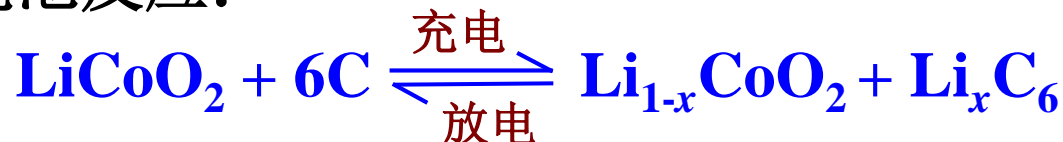
负极反应: ($0 < x < 1$)



正极反应:



电池反应:



燃料电池

Fuel Cell=燃烧发电？=电池？

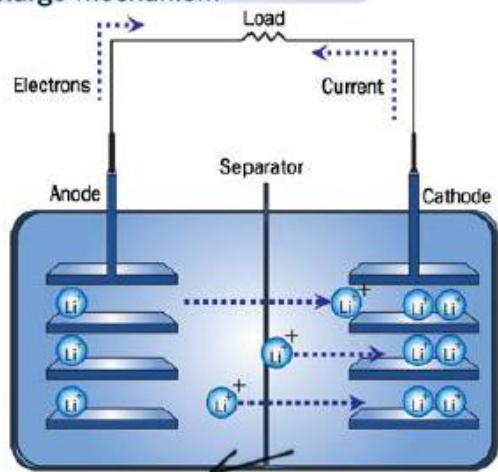
- ≠电池，而是经由电化学反应的发电机，是一种发电装置。

将气态（如氢气）或液态（如甲醇）的燃料的化学能转变成电能

燃料电池发电效率高达**75%**，比传统火力发电更节省燃料(火力发电效率约**35%**)。

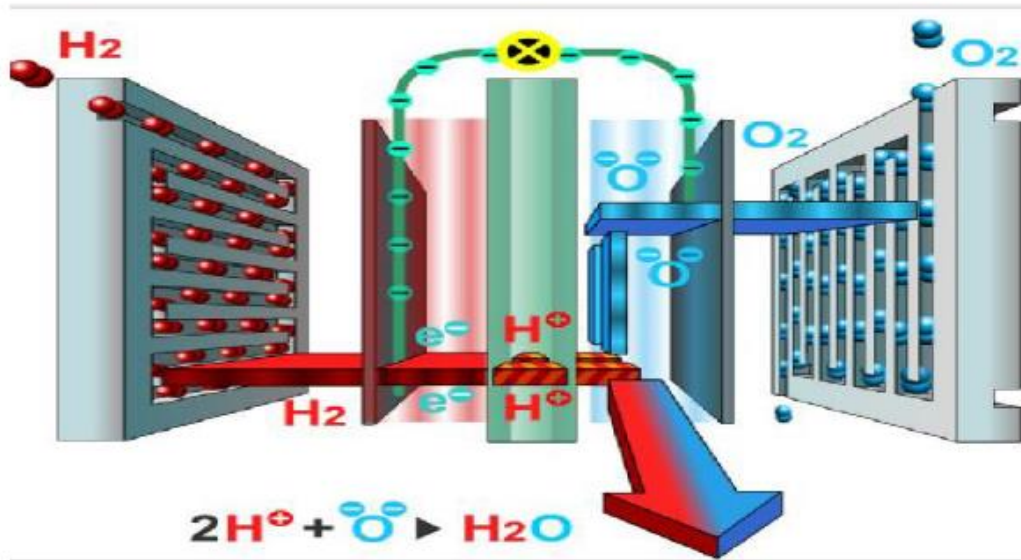
氢气在阳极被氧化，氧气在阴极被还原，最后生成水，不会造成环境污染。

Lithium-ion rechargeable battery
Discharge mechanism



Electrolyte
(Polymer battery: gel polymer electrolyte)

©2006 HowStuffWorks

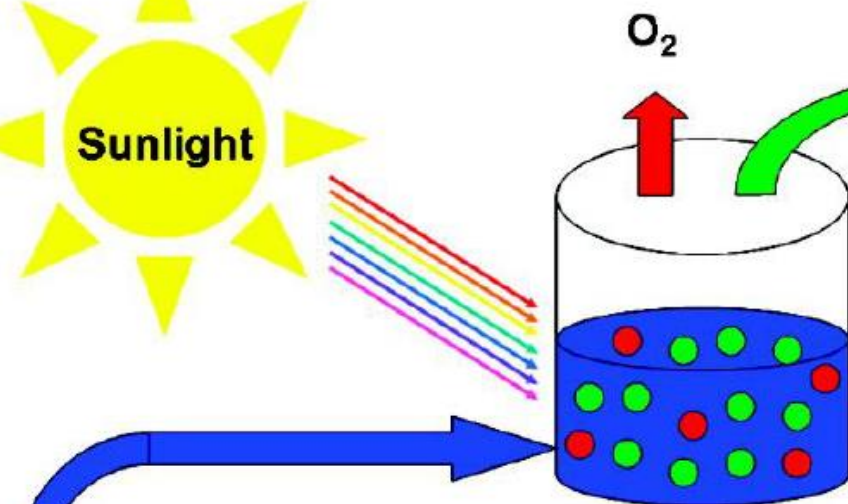
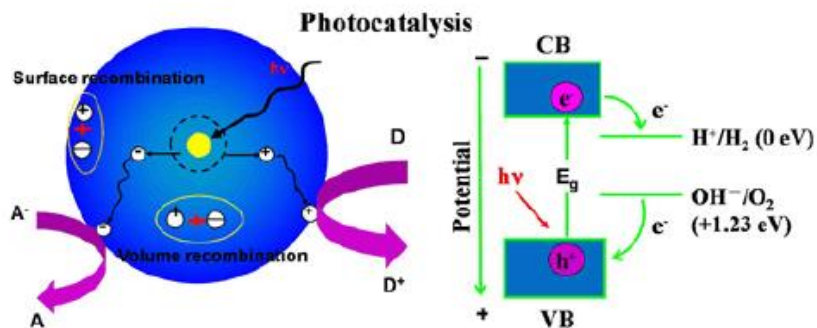


阳极(负极): $2\text{H}_2 \rightarrow 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$

阴极(正极): $\text{O}_2 + 4\text{e}^- + 4\text{H}^+ \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$

燃料电池

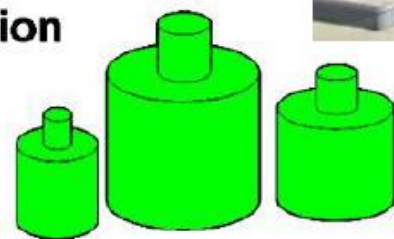
人类即将进入氢经济时代



Photocatalytic Hydrogen Generation



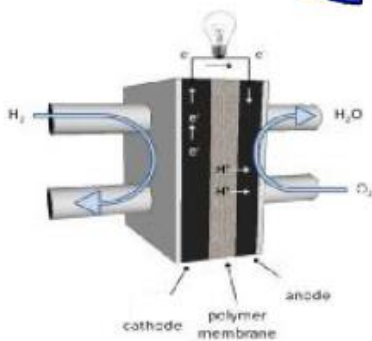
Hydrogen car



Hydrogen storage

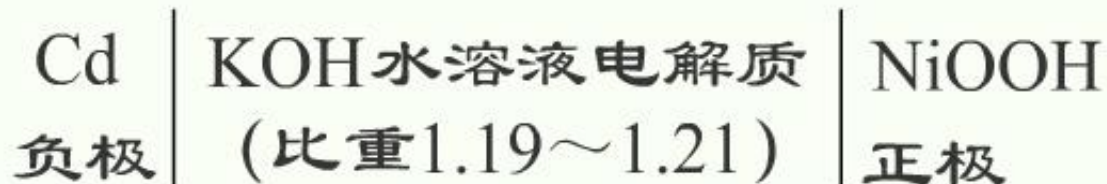


使水变油成为可能!



Ni-Cd二次电池

负极是海绵状的金属 Cd，正极是羟基氧化镍，电解质是 KOH 水溶液。



负极反应:

正极反应:

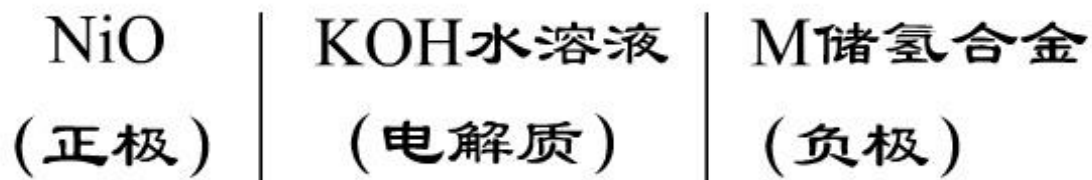
电池反应 (电压1.2V):

优点是循环寿命长，结构紧凑，自放电小，使用温度宽，缺点是有记忆效应。

Ni-MH 镍氢二次电池



正极为氧化镍，负极为储氢合金，电解液为40% 的KOH溶液。



负极反应:

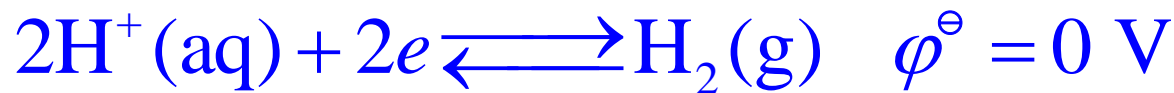
正极反应:

电池反应 (电压1.2V):

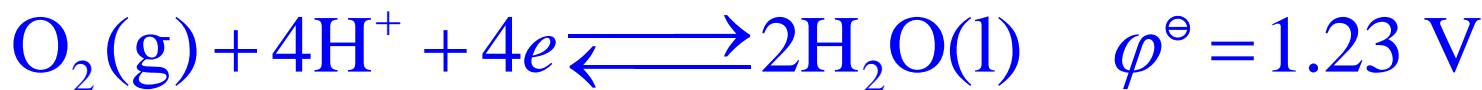
3. 电势-pH图及其应用

在等温等浓度的条件下，以电对的电极电势为纵坐标，溶液的pH值为横坐标，绘出的 φ - pH关系图。

水的热力学稳定区

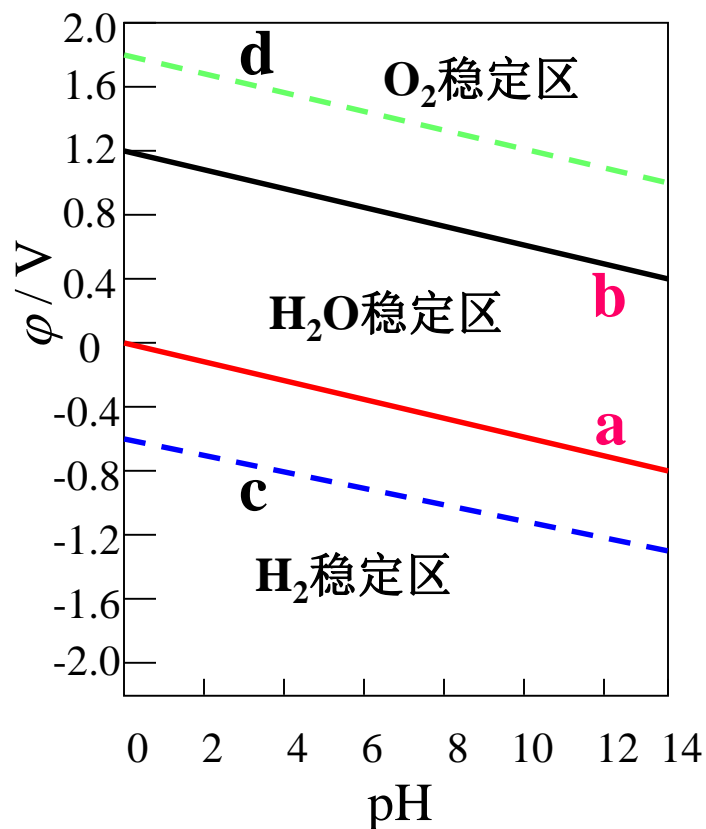
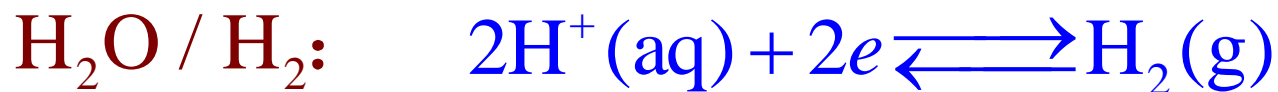


$$\varphi(\text{H}^+/\text{H}_2) = \varphi^\ominus(\text{H}^+/\text{H}_2) + \frac{0.0592}{2} \lg \frac{[\text{H}^+]^2}{p_{\text{H}_2}/p^\ominus} = -0.0592 \cdot \text{pH}$$



$$\varphi(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = \varphi^\ominus(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) + \frac{0.0592}{4} \lg \frac{p_{\text{O}_2} [\text{H}^+]^4}{p^\ominus} = 1.23 - 0.0592 \cdot \text{pH}$$

$$p(\text{H}_2) = p(\text{O}_2) = p^\ominus$$



$$\phi(\text{H}^+/\text{H}_2) = -0.0592 \cdot \text{pH} \quad \text{a线}$$

$$\phi(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1.23 - 0.0592 \cdot \text{pH} \quad \text{b线}$$

(1) b线上的任意一点表示在该pH值时， O_2 与 H_2O 处于平衡状态。

(2) a线上的任意一点表示在该pH值时， H^+ 与 H_2 处于平衡状态。

由水的稳定区图判断 F_2 和 Na 能否分别在水中稳定存在？

相关的半反应和标准电极电势为：



电极电势与pH值无关，应为截距分别为 +2.87 和 -2.71 的两条水平线。

前一条直线高于线***b***，而且高于线***d***；后一条低于线***a***，而且低于线***c***。表示即使考虑扩大了的稳定区， F_2 和 Na 在任何酸度的水溶液中都不能稳定存在。前者被 H_2O 还原为 F^- ，后者被 H_2O 氧化为 Na^+ 。