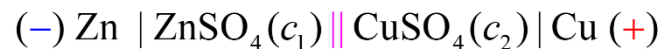


氧化还原反应

内容回顾

✓ 电化学中氧化还原反应和电极电势

- 原电池（盐桥）
- 原电池的表示方法：电池符号
- 惰性导体作极板材料
- 电极电势的概念
- 标准电极电势



负极在左边

正极在右边

4. 标准电极电势和标准氢电极

- 电极电势反映了不同金属及其离子在溶液中得失电子的强弱。
- 确定了电极电势的大小，就可以确定一个原电池反应的**正极和负极**，以及一个氧化还原反应中的氧化剂和还原剂。

标准电极电势

当组成电极的物质均处于标准态时，电极的电势为标准电极电势，用 ϕ^\ominus 表示。

(温度 298K)，离子浓度：1mol·L⁻¹，
气体分压：100 kPa，液体和固体为纯物质

方法： 电极电势的绝对值至今无法测量。电池的电动势可以精确测得，因此可通过组成原电池的方法测量标准电极电势。

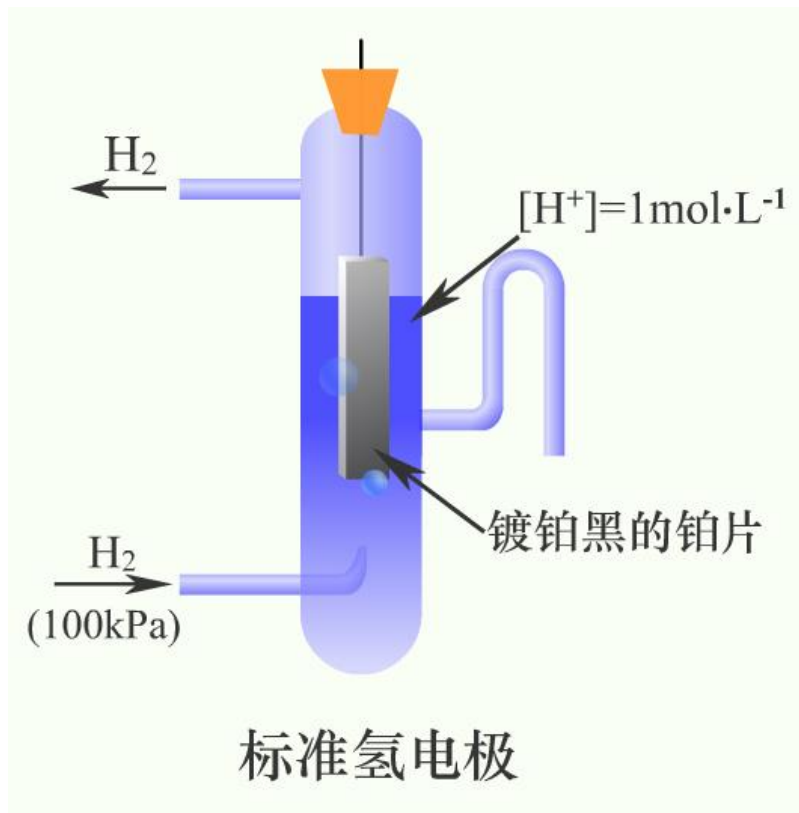
必须有两个电极组成一个电路，其中一个有待测电极，另一个是已知值的参比电极。测出组成的原电池的电动势 E^{\ominus} ，就可以计算出待测电极的电极电势。

$$E^{\ominus} = \varphi^{\ominus}(\text{正极}) - \varphi^{\ominus}(\text{负极})$$

选择氢电极作为标准，将其电极电势定义为0。

$$\text{定义： } \varphi^{\ominus}(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0$$

标准氢电极



吸附了 H_2 的铂片与溶液中的 H^+ 构成标准氢电极。



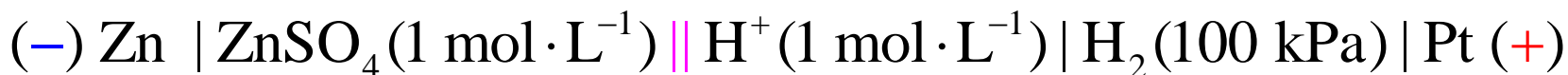
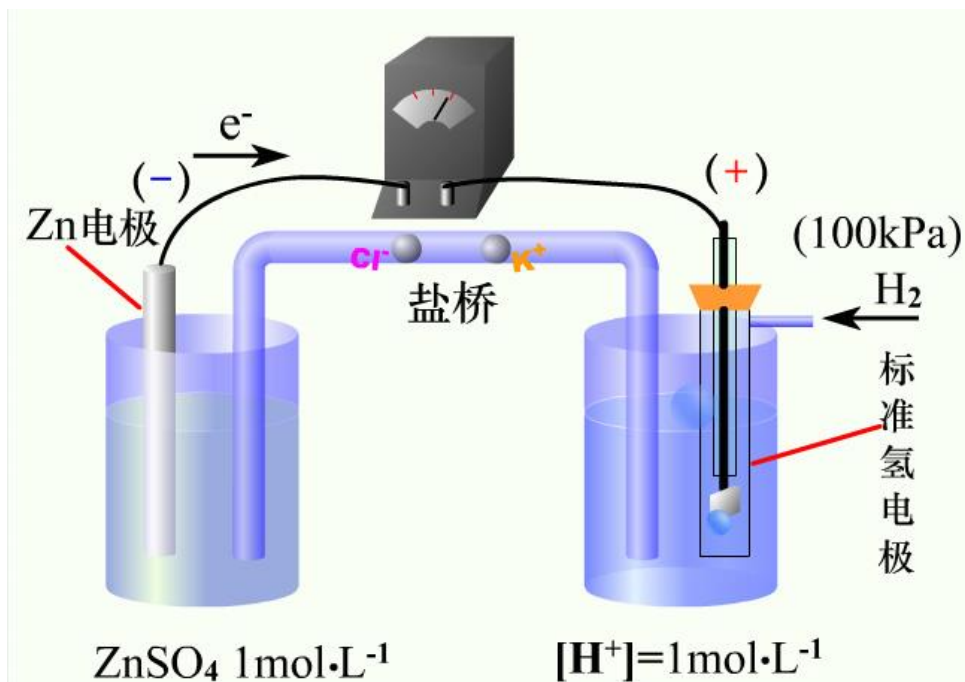
在标准氢电极和酸溶液之间的电势，叫氢的**标准电极电势**，令其值为0。

标准电极电势的测量

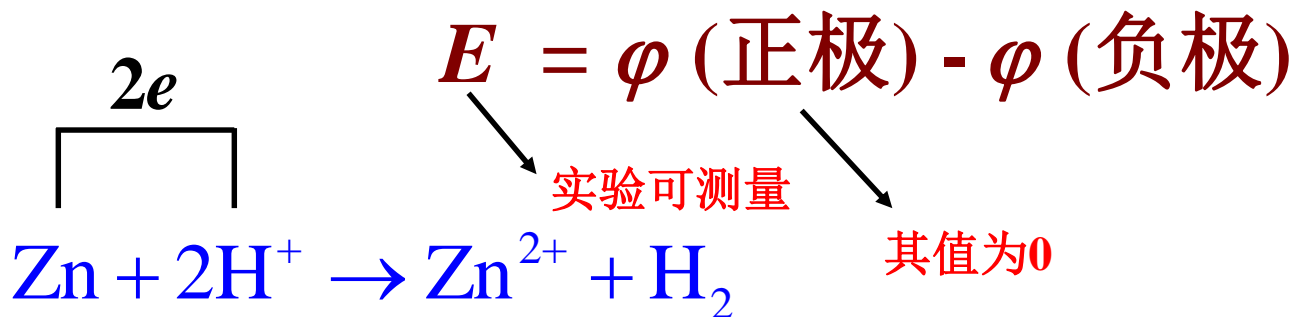
标准状态:

- 温度 298K
- 离子浓度: $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$
- 气体分压: 100 kPa
- 液体和固体为纯物质

标准电极电势符号: φ^{\ominus}



电池反应:



例子

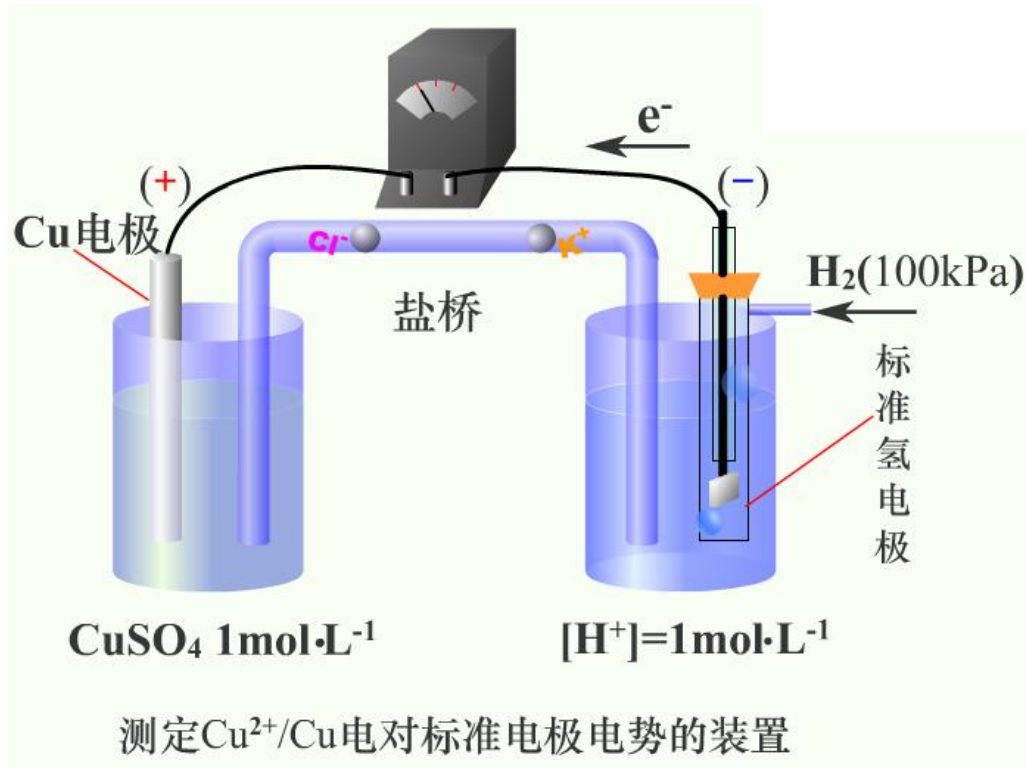
在原电池中，当电流小到趋近于零时，克服电池内阻消耗的功也接近于零，此时原电池的标准电动势 E^{\ominus} 等于两个电极的标准电极电势之差。

$$E^{\ominus} = \varphi^{\ominus}(\text{正极}) - \varphi^{\ominus}(\text{负极})$$

298K时，测得 $E^{\ominus} = 0.7628\text{V}$ ，则 Zn^{2+}/Zn 电对的标准电极电势：

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

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



$$E^{\ominus} = 0.34 \text{ V} = \varphi^{\ominus}(\text{正极}) - \varphi^{\ominus}(\text{负极})$$

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

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

$\varphi^{\ominus}(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0.7628 \text{ V}$ **Zn** 失电子倾向大于 H_2

$\varphi^{\ominus}(\text{H}^{+}/\text{H}_2) = 0 \text{ V}$

$\varphi^{\ominus}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0.34 \text{ V}$ **Cu** 失电子倾向小于 H_2

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

Zn 比 **Cu** 更易失去电子变成离子，故**Zn**和**Cu**组成原电池，电子必定从**Zn**极流向**Cu**极，电池的电动势为：

$$E^{\ominus} = \varphi^{\ominus}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - \varphi^{\ominus}(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = 1.1 \text{ V}$$

氧化还原的本质是电子的传递，造成传递的原因是电子必定从低电势电极流向高电势电极。

注意点:

上述原电池装置不仅可以测定**金属**的标准电极电势，还可以用来测定**非金属**离子和气体的标准电极电势。



所测的 φ^{\ominus} 为相对值，为该电极和标准氢电极组成电池的电动势，并非电极与相应的溶液间电位差的绝对值。

标准电极电势表

标准电极电势 φ_A^\ominus (25℃, 在酸性溶液中)

电 极 反 应					$\varphi_{\text{A}}^{\ominus} / \text{V}$
	氧化型	电子数	还原型		
最弱的氧化剂	K^+	$+ \text{e}^-$	$\rightleftharpoons \text{K}$	最强的还原剂	-2.93
得到电子或氧化能力依次增强	Ba^{2+}	$+ 2\text{e}^-$	$\rightleftharpoons \text{Ba}$	失去电子或还原能力依次增强	-2.91
	Ca^{2+}	$+ 2\text{e}^-$	$\rightleftharpoons \text{Ca}$		-2.87
	Na^+	$+ \text{e}^-$	$\rightleftharpoons \text{Na}$		-2.71
	Mg^{2+}	$+ 2\text{e}^-$	$\rightleftharpoons \text{Mg}$		-2.37
	Zn^{2+}	$+ 2\text{e}^-$	$\rightleftharpoons \text{Zn}$		-0.76
	Fe^{2+}	$+ 2\text{e}^-$	$\rightleftharpoons \text{Fe}$		-0.44
	Sn^{2+}	$+ 2\text{e}^-$	$\rightleftharpoons \text{Sn}$		-0.14
	Pb^{2+}	$+ 2\text{e}^-$	$\rightleftharpoons \text{Pb}$		-0.13
	2H^+	$+ 2\text{e}^-$	$\rightleftharpoons \text{H}_2$		0.00
	Sn^{4+}	$+ 2\text{e}^-$	$\rightleftharpoons \text{Sn}^{2+}$		+0.14
	Cu^{2+}	$+ 2\text{e}^-$	$\rightleftharpoons \text{Cu}$		+0.34
	I_2	$+ 2\text{e}^-$	$\rightleftharpoons 2\text{I}^-$		+0.54
	$\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{H}^+$	$+ 2\text{e}^-$	$\rightleftharpoons \text{HAsO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$		+0.56

.....

电极反应的通式为：氧化型 + ze = 还原型

原则上，表中任何两个电极反应所表示的电极都可以组成原电池。电极电势低的为负极，电极电势高的为正极。



正极的电极反应减去负极的电极反应即原电池的电池反应。



电极电势高的电极，其氧化型的氧化能力强；电极电势低的电极，其还原型的还原能力强。于是根据标准电极电势表，原则上可以判断一种氧化还原反应进行的可能性。

标准电极电势 φ_B^\ominus (25℃, 在碱性溶液中)

电 极 反 应					φ_B^\ominus / V
得到电子或氧化能力依次增强 ↓	氧化型	电子数	还原型	失去电子或还原能力依次增强 ↑	
	$Zn(OH)_4^{2-}$	+ $2e^-$	$Zn(s)+4OH^-$		-1.22
	$Fe(OH)_2(s)$	+ $2e^-$	$Fe+2OH^-$		-0.88
	$2H_2O$	+ $2e^-$	$H_2(g)+2OH^-$		-0.83
	$Fe(OH)_3(s)$	+ e^-	$Fe(OH)_2(s)+OH^-$		-0.56
	$S(s)$	+ $2e^-$	S^{2-}		-0.48
	$Cu(OH)_2(s)$	+ $2e^-$	$Cu+2OH^-$		-0.36
	$CrO_4^{2-}+4H_2O$	+ $3e^-$	$Cr(OH)_3(s)+5OH^-$		-0.12
	$NO_3^-+H_2O$	+ $2e^-$	$NO_2^-+2OH^-$		+0.01
	$Ag_2O(s)+H_2O$	+ $2e^-$	$2Ag(s)+2OH^-$		+0.34
	$ClO_4^-+H_2O$	+ $2e^-$	$ClO_3^-+2OH^-$		+0.36
	O_2+2H_2O	+ $4e^-$	$4OH^-$		+0.40
	$ClO_3^-+3H_2O$	+ $6e^-$	Cl^-+6OH^-		+0.62
	ClO^-+H_2O	+ $2e^-$	Cl^-+2OH^-		+0.89

.....

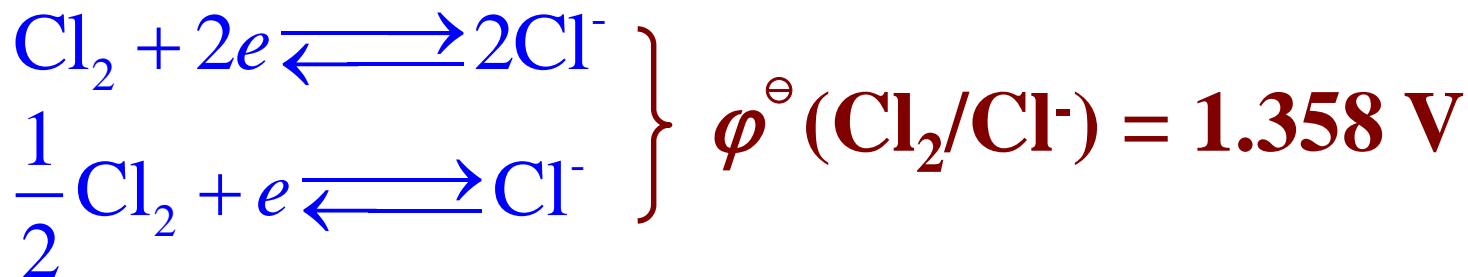
几点说明:

1) 电极的电极反应均应写成还原反应的形式。

氧化型 + $ne \rightleftharpoons$ 还原型，用电对表示电极组成。

2) φ^\ominus 值越大，表示氧化型物质的氧化能力越强，相应的还原型物质的还原能力越弱。

3) 标准电极电势与得失电子数多少无关，即与半反应中的系数无关，而取决于物质的本性。



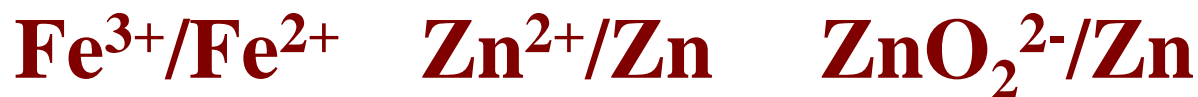
4) 表中所列数据为298K时的标准电极电势， ϕ^\ominus 随温度变化不大，**室温范围内均可用表中数据**。

5) 电极电势表分为两种介质：酸性和碱性介质。

a) 在电极反应中， H^+ 无论在反应物或产物中出现，皆应查**酸表中的数据**。

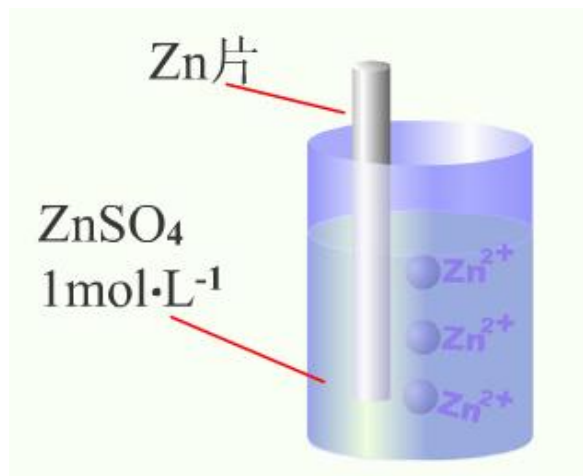
b) OH^- 无论在反应物或产物中出现，皆应查**碱表中的数据**。

c) 电极反应中无 H^+ 或 OH^- 时，从物质存在形态考虑。

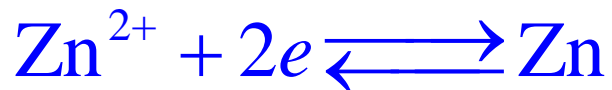


电极的类型

• 金属-金属离子电极



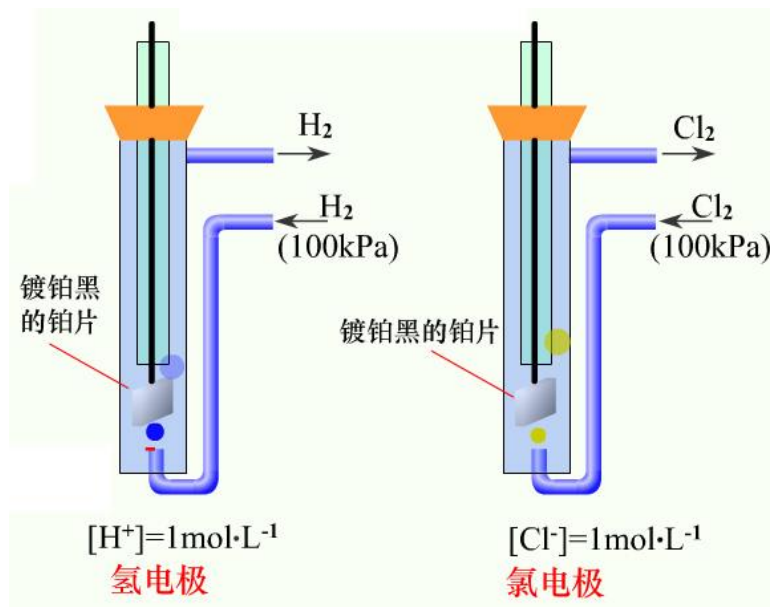
电极反应:



电极符号:



• 气体-离子电极



电极反应:

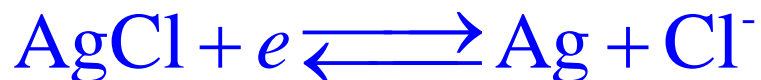


电极符号: $\text{Pt} \mid \text{H}_2(\text{g}) \mid \text{H}^{+}$
 $\text{Pt} \mid \text{Cl}_2(\text{g}) \mid \text{Cl}^{-}$

• 金属-难溶盐(氧化物)-离子电极

电极组成：将金属表面沉积该金属的难溶盐(或氧化物)，将其浸在与该盐有相同阴离子溶液中。

氯化银电极的电极反应：



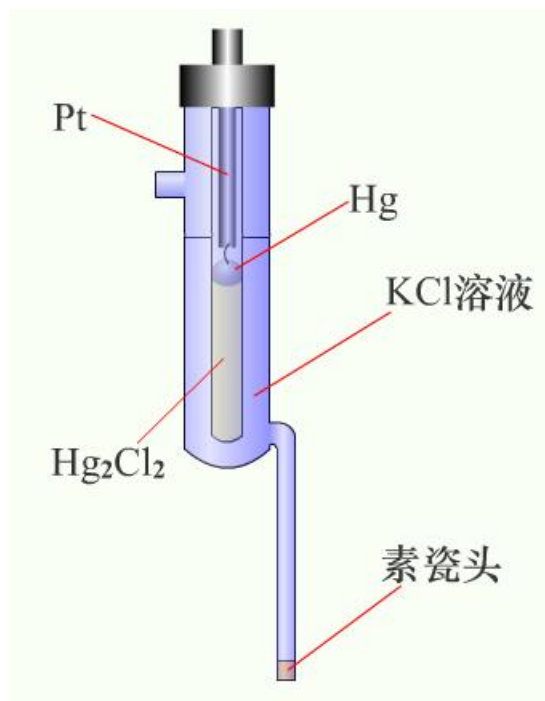
电极符号： $\text{Ag} \mid \text{AgCl(s)} \mid \text{Cl}^-$

AgCl/Ag 与 Ag^+/Ag 电极：

相同点：均为 Ag^+ 和 Ag 之间的氧化还原反应。

不同点： Ag^+/Ag 电极的电极电势，与溶液中 Ag^+ 浓度有关。 AgCl/Ag 电极的电极电势既与 Ag^+ 有关，还受控于 Cl^- 浓度。

• 甘汞电极



电极反应:



电极符号:

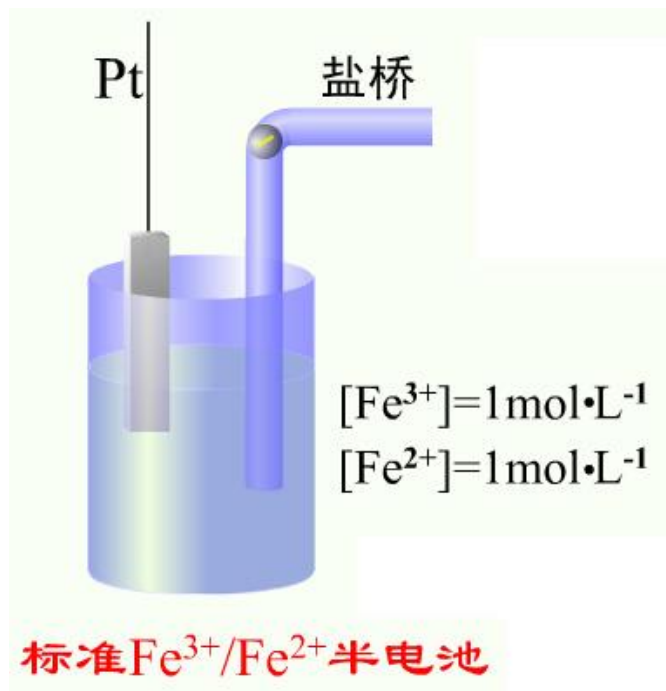


$$\varphi^\ominus(\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 0.268 \text{ V}$$

为了便于控制甘汞电极的电极电势，经常使用饱和甘汞电极。常用它代替标准氢电极作为参比电极。

$$\varphi(\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Cl}^-, \text{饱和KCl溶液}) = 0.2415 \text{ V}$$

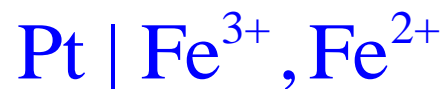
• 氧化还原电极



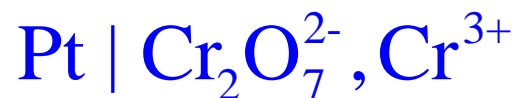
电极反应:



电极符号:



将 Pt 丝插入含 Cr^{3+} 和 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 离子的溶液中:



5. 影响电极电势的因素-奈斯特方程

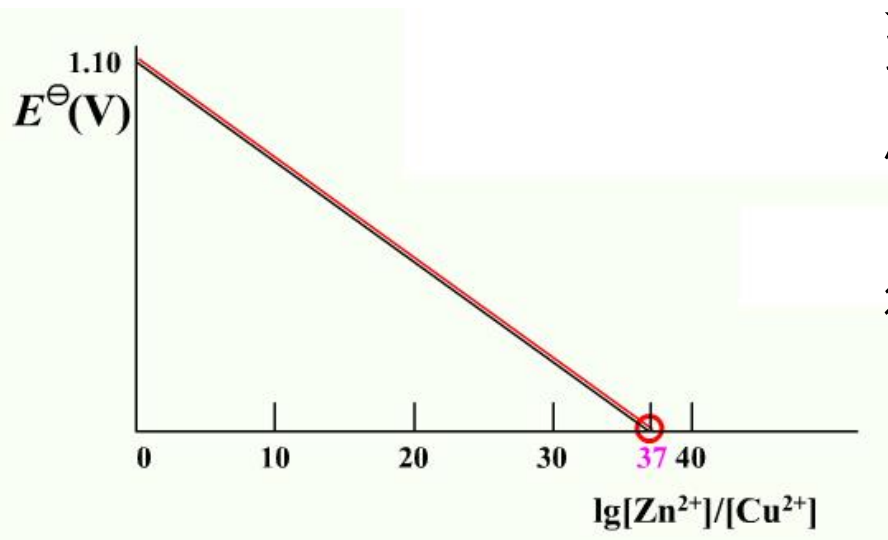
电极电势的大小，取决于**电极的本性**，还与溶液中**离子的浓度**、**气体的压力**、**温度**有关。



交点坐标为37，此时反应达平衡状态， $[\text{Zn}^{2+}]/[\text{Cu}^{2+}]$ 的比值即平衡常数 K^\ominus ：

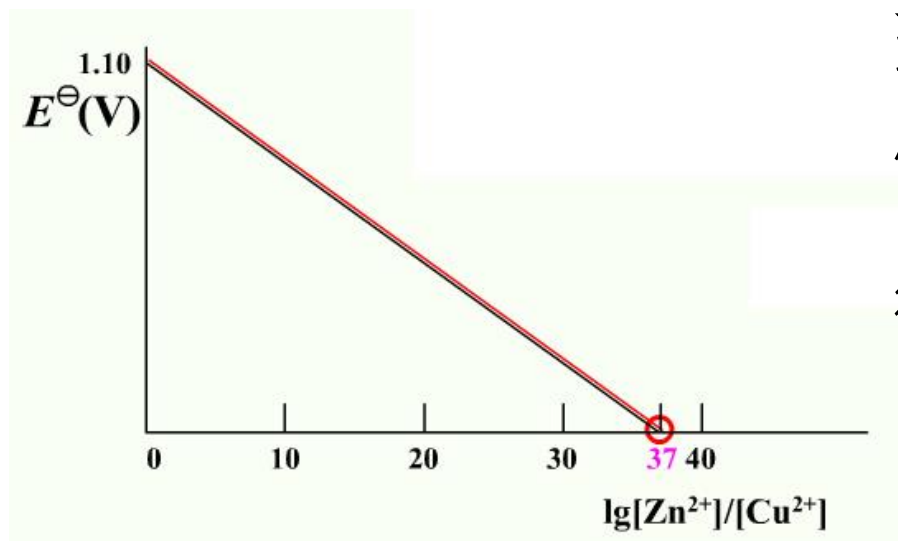
$$K^\ominus = \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]} = 10^{37}$$

只要 $[\text{Zn}^{2+}]/[\text{Cu}^{2+}]$ 增加，电池电动势就会下降，反之则电动势升高。



5. 影响电极电势的因素-奈斯特方程

电极电势的大小，取决于**电极的本性**，还与溶液中**离子的浓度**、**气体的压力**、**温度**有关。

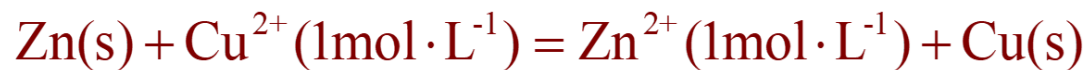


交点坐标为37，此时反应达平衡状态， $[\text{Zn}^{2+}]/[\text{Cu}^{2+}]$ 的比值即平衡常数 K^\ominus ：

$$K^\ominus = \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]} = 10^{37}$$

只要 $[\text{Zn}^{2+}]/[\text{Cu}^{2+}]$ 增加，电池电动势就会下降，反之则电动势升高。

奈斯特方程



Cu-Zn原电池中离子浓度与电池电动势的定量关系：

$$E = E^{\ominus} - \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]}$$

$$E = E^{\ominus} + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Zn}^{2+}]}$$

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

奈斯特方程指出了电池电动势与电池本性(标准电动势 E^{\ominus})和电解质浓度之间的定量关系。描述了任意浓度时的 E 和 E^{\ominus} 之间的关系。

$$E = E^{\ominus} - \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]}$$

在 $T = 298\text{K}$ 时，将 $R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 与法拉第常数 $F = 9.65 \times 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ 代入，将 \ln 换为 \lg ：

$$E = E^{\ominus} - \frac{0.0592}{n} \cdot \lg \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]}$$

因 $E = \varphi_{\text{正极}} - \varphi_{\text{负极}} = \varphi(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - \varphi(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$
 $E^{\ominus} = \varphi^{\ominus}_{\text{正极}} - \varphi^{\ominus}_{\text{负极}} = \varphi^{\ominus}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - \varphi^{\ominus}(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$

$$\varphi(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = \varphi^{\ominus}(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) + \frac{0.0592}{n} \cdot \lg [\text{Zn}^{2+}]$$

$$\varphi(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = \varphi^{\ominus}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) + \frac{0.0592}{n} \cdot \lg [\text{Cu}^{2+}]$$

推广到一般电对：



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

φ ：指定浓度下电极的电极电势

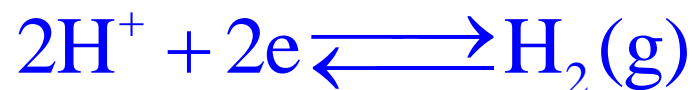
φ^{\ominus} ：标准状态下电极的电极电势

n ：电极反应中得、失电子的数目

$[\text{氧化型}]/[\text{还原型}]$ ：参与电极反应的所有物质浓度次方之积/产物浓度次方之积，浓度次方应该等于系数。



$$\varphi = \varphi^{\ominus} + \frac{0.0592}{1} \cdot \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = 0.771 + 0.0592 \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$



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



$$\varphi = \varphi^{\ominus} + \frac{0.0592}{6} \cdot \lg \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^{+}]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2}$$

5. 影响电极电势的因素-奈斯特方程



例7：试计算在298K时，当Cl⁻离子的浓度 [Cl⁻] = 0.100mol·L⁻¹时，Cl₂的分压为300 kPa时，求所组成的氯电极的电极电势。

解：氯电极的电极反应 $\text{Cl}_2 + 2e \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$

查表知 $\varphi^\ominus(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1.36 \text{ V}$

$$\begin{aligned}\varphi(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) &= \varphi^\ominus(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) + \frac{0.0592}{2} \cdot \lg \frac{p(\text{Cl}_2)/p^\ominus}{[\text{Cl}^-]^2/c^\ominus} \\ &= 1.36 + \frac{0.0592}{2} \lg \frac{3}{(0.100)^2} \\ &= 1.43 \text{ V}\end{aligned}$$

浓度对电极电势值的影响

已知 $\text{Fe}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$; $\varphi^\ominus = +0.771 \text{ V}$

$$\varphi = \varphi^\ominus + \frac{0.0592}{1} \cdot \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

$\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$	$\frac{1}{1000}$	$\frac{10}{1000}$	$\frac{100}{1000}$	$\frac{1000}{1000}$	$\frac{1000}{100}$	$\frac{1000}{10}$	$\frac{1000}{1}$	$\frac{1000}{0.1}$
$\varphi (\text{V})$	0.594	0.653	0.712	0.771	0.830	0.889	0.948	1.01

$[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]$ 的比值每增加10倍, φ 值增加0.0592V。 $[\text{Fe}^{3+}]$ 升高或 $[\text{Fe}^{2+}]$ 降低, 电极电势升高, **Fe^{3+} 夺电子能力加强。**

例8：计算下面原电池的电动势



解：正极和负极的电极反应均为



由公式 $\varphi = \varphi^\ominus + \frac{0.0592}{2} \cdot \lg \frac{[\text{H}^+]^2}{p_{\text{H}_2}/p^\ominus}$

$$\varphi_- = \varphi^\ominus + \frac{0.0592}{2} \cdot \lg(10^{-3})^2 \quad \varphi_+ = \varphi^\ominus + \frac{0.0592}{2} \cdot \lg(10^{-2})^2$$

$$E = \varphi_+ - \varphi_- = 0.059 \text{ V}$$

仅由于溶液浓度差别构成的原电池，叫**浓差电池**。

酸度对电极电势值的影响



固定 $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = [\text{Cr}^{3+}] = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，改变 $[\text{H}^+]$ ：

$$\begin{aligned}\varphi &= \varphi^\ominus + \frac{0.0592}{6} \cdot \lg \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2} \\ &= \varphi^\ominus + \frac{0.0592}{6} \cdot \lg [\text{H}^+]^{14}\end{aligned}$$

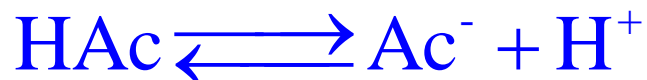
当 $[\text{H}^+] = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时， $\varphi = 1.33 \text{ V}$

当 $[\text{H}^+] = 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时， $\varphi = 0.92 \text{ V}$

可见，随酸度增加， $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 的氧化性增强，可通过调节 $[\text{H}^+]$ 调节它的电极电势。

例9: 已知氢标准电极的电极反应 $2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{H}_2$
 $\varphi^\ominus = 0 \text{ V}$, 求算在 $0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的醋酸溶液中, 使
 $p(\text{H}_2)=100\text{kPa}$ 时, 氢电极的电势 $\varphi = ?$

解: 在氢标准电极中, $[\text{H}^+]=1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$



平衡时 $0.10-x$ x x

$$K_a^\ominus = \frac{[\text{H}^+][\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]} = 1.8 \times 10^{-5}$$

因 $c_{\text{酸}}/K_a^\ominus > 400$, $0.10 - x \approx 0.10$

$$x = 1.3 \times 10^{-3}$$

$$\varphi = \varphi^\ominus + \frac{0.0592}{2} \cdot \lg \frac{[\text{H}^+]^2}{p(\text{H}_2)} = -0.17 \text{ V}$$

沉淀对电极电势值的影响



若加入NaCl，生成AgCl沉淀后溶液中 $[\text{Cl}^-] = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，
则 $[\text{Ag}^+] = 1.6 \times 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，电极的电极电势 = ？

$$\begin{aligned} \varphi &= \varphi^\ominus + \frac{0.0592}{1} \cdot \lg \frac{[\text{Ag}^+]}{1} \\ &= 0.799 + 0.0592 \cdot \lg(1.6 \times 10^{-10}) \\ &= 0.221 \text{ V} \end{aligned}$$

0.221V是 $\text{AgCl(s)} + e \rightleftharpoons \text{Ag(s)} + \text{Cl}^-$ 这个新电对的标准电极电势。

由于沉淀产生了新的电对**AgCl/Ag**，电极变为**金属-难溶盐-离子**电极。

电对	φ^\ominus/V	K_{sp}	$[\text{Ag}^+]$
$\text{AgI(s)} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag(s)} + \text{I}^-$	-0.152	9.3×10^{-17}	9.3×10^{-17}
$\text{AgBr(s)} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag(s)} + \text{Br}^-$	+0.071	5.0×10^{-13}	5.0×10^{-13}
$\text{AgCl(s)} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag(s)} + \text{Cl}^-$	+0.221	1.6×10^{-10}	1.6×10^{-10}
$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag(s)}$	+0.799		

自下而上, φ^\ominus 、 K_{sp} 和 $[\text{Ag}^+]$ 都在减小

卤化银的溶度积越小, Ag^+ 离子的平衡浓度也越小, 则 AgX/Ag 电对的标准电极电势值也越小, Ag^+ 的氧化能力也降低。

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

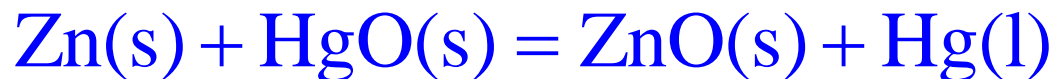
$$\varphi^\ominus(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0.7628 \text{ V}$$

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

$$\Delta_r G_m = -nFE$$

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

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。