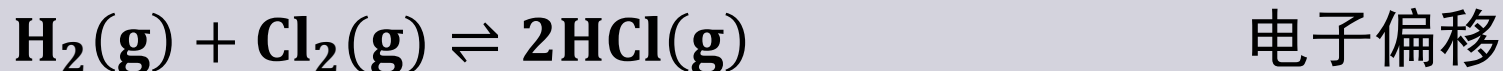
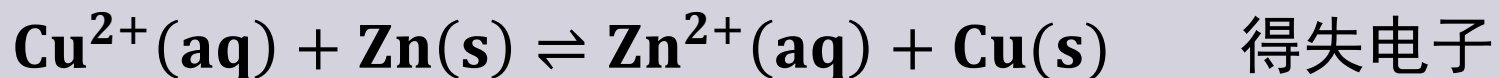


第10章 氧化还原·电化学

氧化还原的基本概念

- 氧化还原反应：有电子得失或电子偏移的反应



- 概念的演化

氧化反应：与氧化合→化合价升高→失电子

还原反应：从氧化物夺取氧→化合价降低→得电子

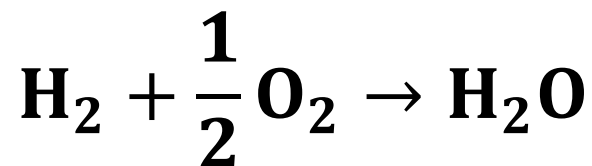
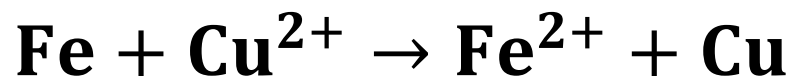
共轭关系：氧化态 \rightleftharpoons 还原态+ ne^{-}

- 氧化剂 (oxidant): 得电子
- 还原剂 (reductant): 失电子
- 应用：
 - 自发的氧化还原反应：原电池
 - 外界驱动的氧化还原反应：电解电池（水、铝、制碱）
 - 化学电池：原电池，电解电池
- 电化学：研究化学电池中氧化还原反应过程以及化学能和电能相互变换规律的化学分支

第一节 氧化数和氧化还原方程式的配平

1. 氧化数：

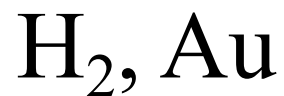
- 某个原子可能带的电荷数
- 假定把每一化学键中的电子指定给电负性更大的原子



- 氧化：氧化数升高的过程
- 还原：氧化数降低的过程
- 氧化数的变化表明氧化剂和还原剂电子转移或偏移

2. 氧化数的计算原则

- 化合物中各元素氧化数的代数和等于0
- 单质中，元素的氧化数为零



2. 氧化数的计算原则

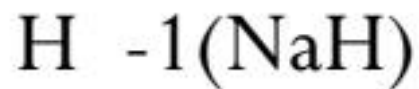
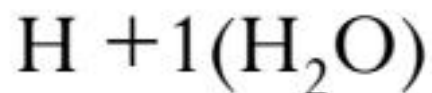
- 在单原子离子中，元素的氧化数等于该离子所带的电荷数
- 二元离子化合物中，各元素的氧化数和离子的电荷数相一致
- 共价化合物中，成键电子对总是向电负性大的元素靠近



2. 氧化数的计算原则

- 氢

- 通常氧化数为 +1
- 只有在金属氢化物中氢的氧化数为 -1



2. 氧化数的计算原则

- 氧

- 通常氧化数为-2
- 过氧化物中氧化数为-1
- 超氧化物中氧化数为-1/2
- 臭氧化物中氧化数为-1/3

O -2(H_2O)

O -1(H_2O_2) 过氧化氢

O -1/2(KO_2) 超氧化钾

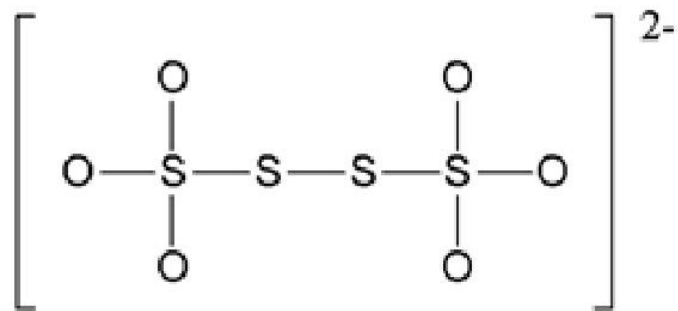
O -1/3(KO_3) 臭氧化钾

2. 氧化数的计算原则

- 硫：硫化物中为-2，
- 卤素原子：在卤化物中为-1
- 中性分子：
 - 各元素原子的氧化数的代数和为零
 - 复杂离子的电荷等于各元素氧化数的代数和

$\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$ (连四硫酸钠)

其中S的表观氧化数为2.5



$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ ，其中的S处于不同的化学环境之中。

2. 氧化数的计算原则

例：分析 KMnO_4 中各元素的氧化数

K: K^+ ，氧化数为+1

MnO_4^- 中的O: -2

MnO_4^- 中的Mn:

- 设Mn氧化数为 x ， $x + 4 \times (-2) = -1 \Rightarrow x = +7$
- 电子得失（偏离）：Mn价电子数7，这些价电子都偏离Mn偏向O，氧化数为7

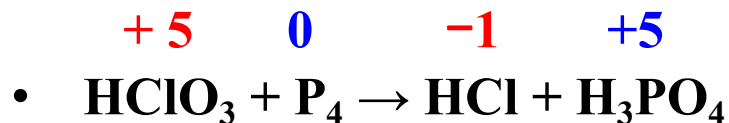
实验证据：1 mol MnO_4^- 还原为 MnO_2 需要3 mol电子

3. 氧化还原反应方程式的配平

氧化数法

- 配平原则：整个反应被氧化的元素氧化数的升高总数与被还原的元素氧化数的降低总数相等
- 配平步骤
 - 写出符合实验事实的未配平的基本反应式，在涉及氧化还原过程的有关原子上方标出氧化值.
 - 计算相关原子氧化值上升和下降的数值
 - 用下降值和上升值分别去除它们的最小公倍数，即得氧化剂和还原剂的化学计量数.
 - 平衡还原原子和氧化原子之外的其他原子，在多数情况下是H原子和O原子.
 - 最后将箭头改为等号.

配平氯酸与磷作用生成氯化氢和磷酸的反应



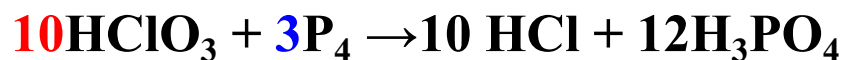
1. 标出氧化值

2. 计算每个元素氧化值的变化

$$(-1) - (+5) = -6 \quad \text{每个Cl原子得到6个电子}$$

$$[(+5) - 0] \times 4 = +20 \quad \begin{array}{l} \text{每个P原子失去5个电子} \\ \text{一共4个P原子} \end{array}$$

$$3. \text{化学计量数} = \frac{\text{得到电子数与失去电子数的最小公倍数}}{\text{得到电子数}}$$



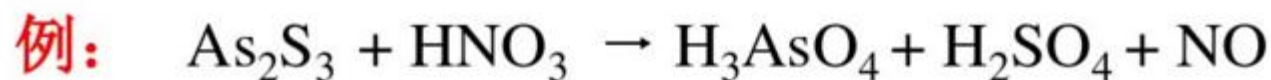
6和20的最小公倍数：60
 HClO_3 化学计量数=60/6=10
 P_4 化学计量数=60/20=3



4. 平衡其它原子



5. 箭头改为等号



解：氧化数升高的元素：

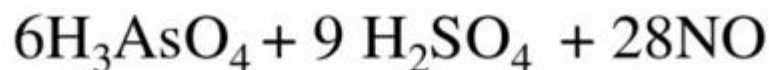


最小公倍数 = $(4 + 24) \times 3$



左边28个H， 84个O； 右边36个H， 88个O

左边比右边少8个H， 少4个O



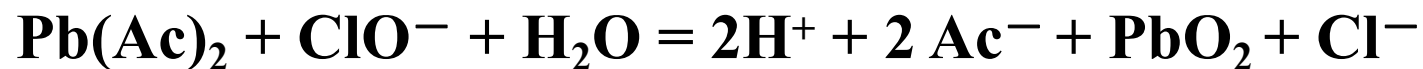
配平注意事项：

写出的方程式必须与实验事实相符合

- 反应介质： 酸性介质中，不应出现 OH^-
碱性介质中，不应出现 H^+
- 难溶或弱电解质应写成分子形式
- 注明沉淀的生成，气体的产生等

思考题： 配平方程式、改错

原来：



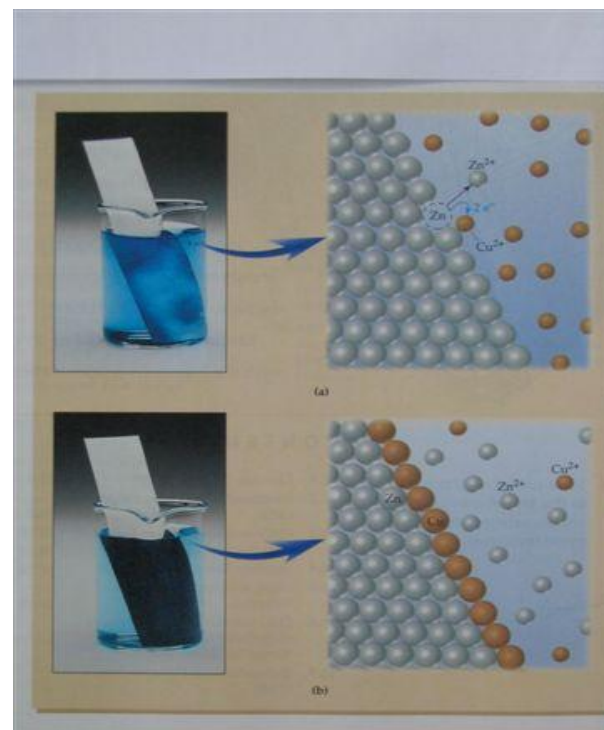
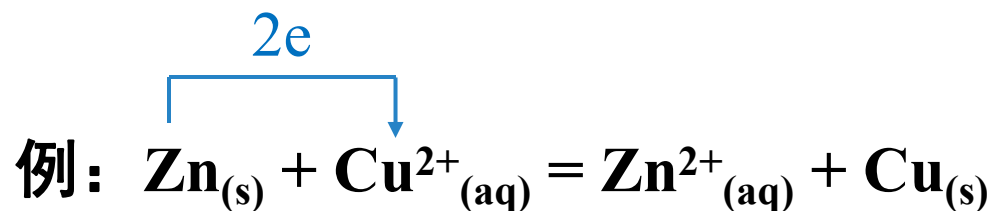
改正：



第二节 电池的电动势和电极电势

1. 原电池的构造

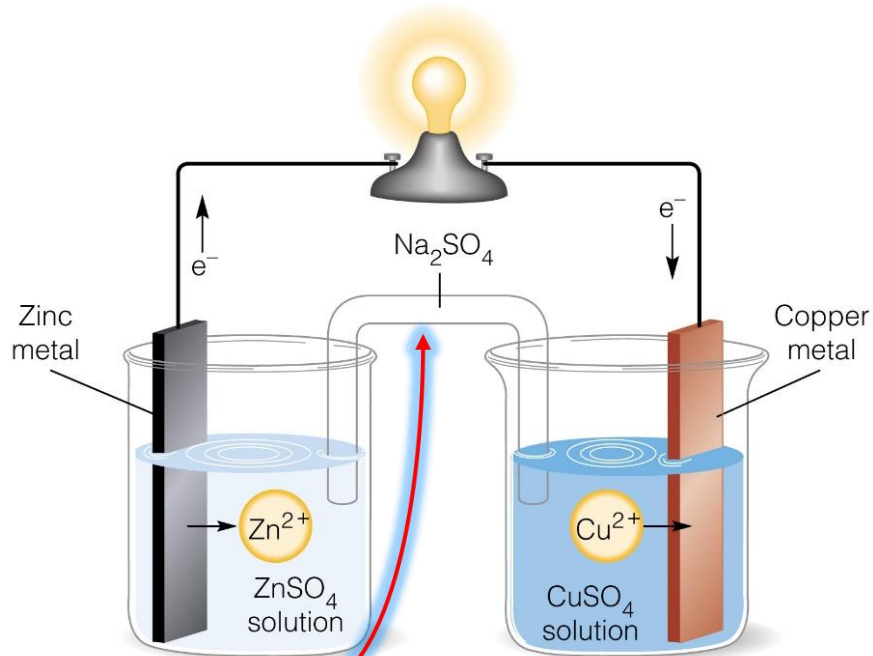
- 氧化还原反应是电子转移的反应。
- 同一溶液内的氧化还原反应，电子转移时**无定向运动**，不产生电流，只放热 (右图):



原电池是将化学能转变为电能的装置

Daniell电池(锌-铜原电池)

- 正极、负极、电解质、盐桥



盐桥

- 倒插的U型管或其它装置,内含KCl或 NaNO_3 溶液,可用琼脂溶胶或多孔塞保护,使KCl或 NaNO_3 溶液不会自动流出。
- 补充电荷、维持电荷平衡

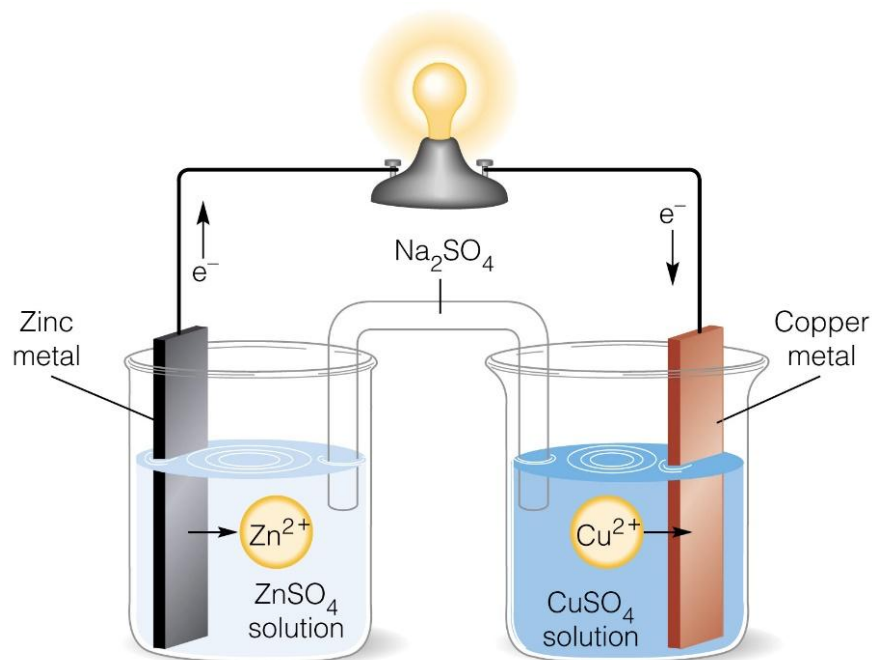
电极符号

- 氧化还原电对：由同一种元素的氧化型物质和还原型物质构成
- 表示方法：氧化型物质/还原型物质

如 Cu^{2+}/Cu 、 Zn^{2+}/Zn 、 H^{+}/H_2 、 $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$

- 一般只写出氧化数有变化的物质，不写化学计量数。
- 电极反应的实质可以用电对表示：
如 $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Cu}$ 可以表示成 Cu^{2+}/Cu
- 电极符号： $\text{Zn} \mid \text{Zn}^{2+} (\text{c})$, $\text{Cu} \mid \text{Cu}^{2+}(\text{c})$

电极反应



Daniell电池(锌-铜原电池)

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

正极（还原反应）： $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Cu(s)}$ 正极吸引电子

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

原电池符号

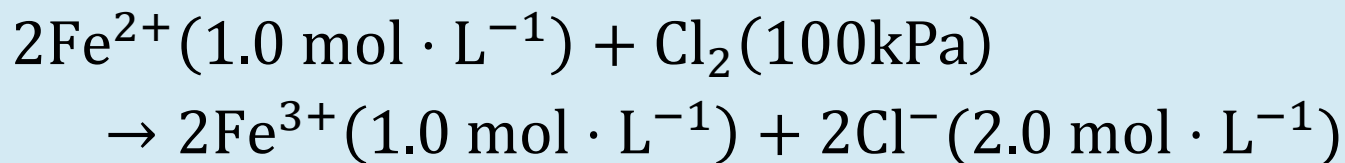


书写规则：

- 负极 “**-**”在左边，正极 “**+**”在右边，盐桥用 “**||**”表示
- 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
- 参与电极反应其它的物质也应入电池符号中

根据化学方程式写出原电池符号

例：将下列反应设计成原电池并以原电池符号表示。

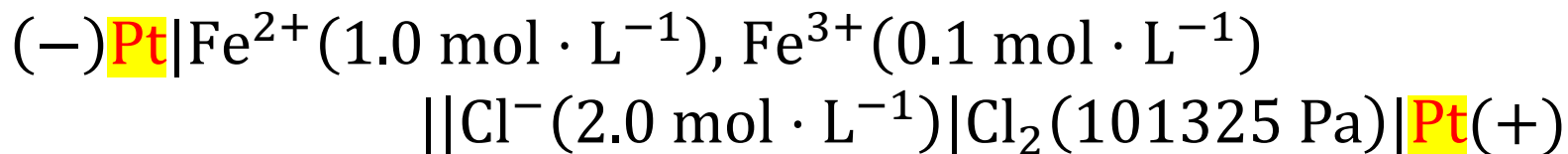


解： 正极： $\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{e} \rightleftharpoons 2\text{Cl}^{-}(\text{aq})$

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

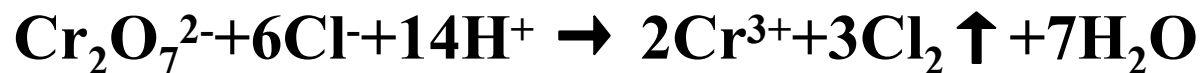
如何快速区分正负极：电子流向正极（异性相吸），还原

原电池符号

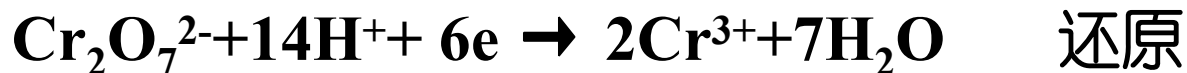


Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 的顺序：发生氧化反应，对应方程式的顺序 Fe^{2+} 在前

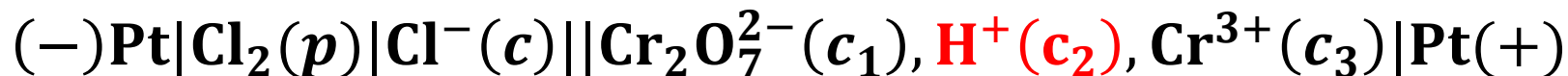
根据化学方程式写出原电池符号



电极反应

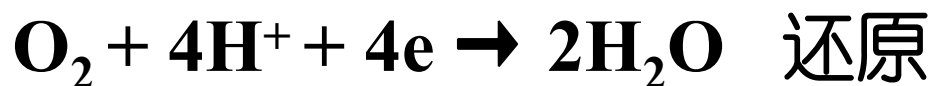
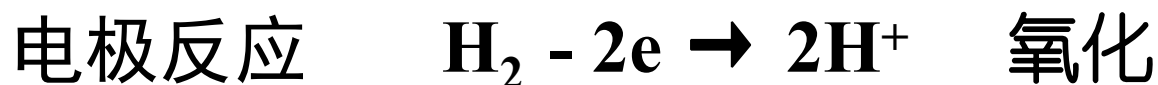
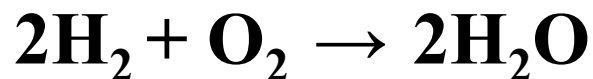


原电池符号

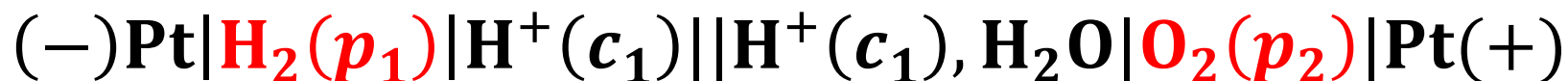


参与电极反应其它的物质也应入电池符号中

根据化学方程式写出原电池符号



原电池符号



纯液体、固体和气体写在惰性电极一边

根据原电池符号写出电极反应方程式

例题：已知电池符号如下：

电池符号：(－) Pt | H₂(p) | H⁺(1 mol·dm⁻³) ||

Cl⁻(c mol·dm⁻³) | Cl₂(p) | Pt(+)

写出该电池的半反应方程式和总反应方程式

氧化半反应： H₂ - 2e ⇌ 2H⁺

负极反应

还原半反应： Cl₂ + 2 e ⇌ 2Cl⁻

正极反应

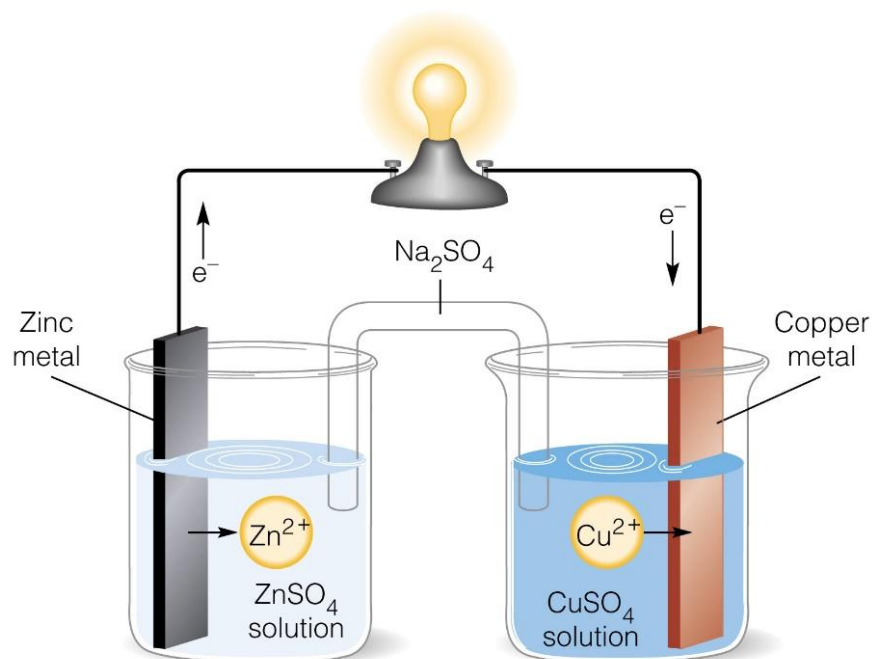
总反应： H₂ + Cl₂ ⇌ 2H⁺ + 2Cl⁻

电池反应

电池的电动势

- 电池的电动势是指电池正负电极之间的电势差

$$E_{\text{池}} = E_{\text{正}} - E_{\text{负}}$$



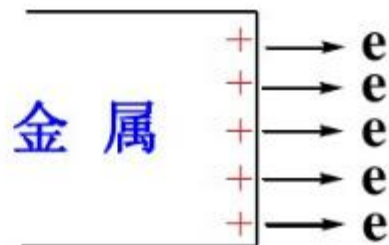
$$E_{\text{池}} = E^{\circ}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - E^{\circ}(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = 1.1 \text{ V}$$

电极电势的产生

电极电势的来源

- 表面电势
- 相间电势（双电层模型）

表面电势：
电子逃逸金属表面



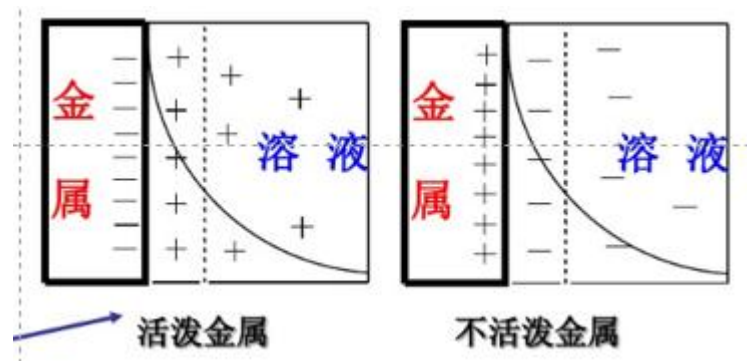
双电层模型

- 把金属晶体插入它的盐溶液中：



→ 金属 “溶解”

← $M^{n+}(aq)$ 沉积



1. M 活泼性↑，或/和 $M^{n+}(aq)$ 浓度小，
→ 占优，生成左边的“双电层”。
2. M 活泼性↓，或/和 $M^{n+}(aq)$ 浓度大，
← 占优，生成右边的“双电层”。

电极电势的产生



- 电极电位（势）：金属与其盐溶液之间产生的电势差，称为“电极电位”（势）
- 符号： E 、 ϕ 。SI单位： V 。
- $E^\ominus(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) < E^\ominus(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})$ ，以盐桥连接这两个溶液且外电路接通（构成回路）时，有电子从Zn电极流出经外电路流入Cu电极，产生电流。

电极电势的表述

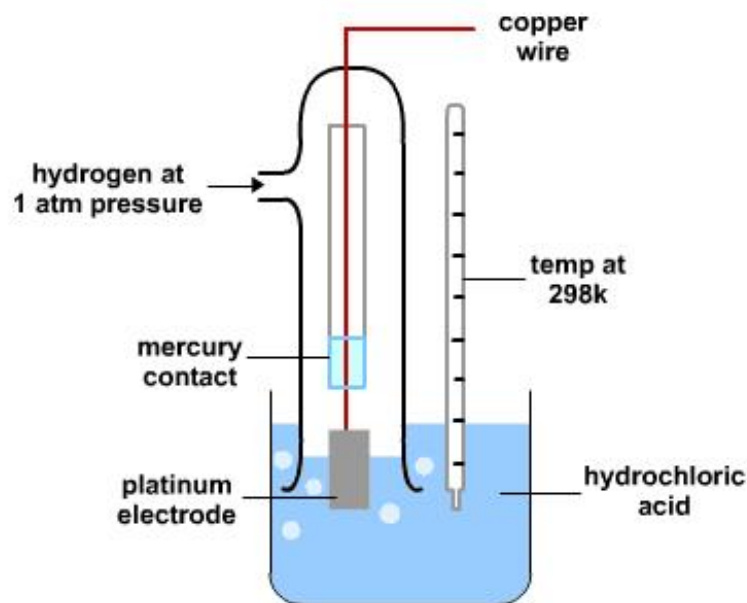
- 实验上不能单个电极的电势，而是电池两极的电势差
- 需要**选定一种电极作为参比**（电极电势定义位零），可确定其他各种电极电势的**相对值**

标准氢电极

- IUPAC规定，将**标准氢电极**的电极电势定义为零点
- 标准态：
 - 所有的气体分压均为 $1 \times 10^5 \text{ Pa}$
 - 溶液中所有物质的浓度均为 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

标准氢电极(SHE)

标准氢电极装置图



标准氢电极的结构

- 电极反应 $2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g})$
- 各物质都处于**标态**
- **铂黑电极**
- 电对 H^+/H_2
- 表示方法: $\text{Pt}|\text{H}_2(p^\circ)|\text{H}^+(1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})$
- **$E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0.000 \text{ V}$**

标准电极电势

- 定义：参与电极反应的物质都处于**标准状态**时的电极电势数值相对于标准氢电极而确定
- 表示： E° (氧化态/还原态)
- 电对：氧化态/还原态

例： $E^{\circ}(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$ 的测量

测量 (-) $\text{Zn(s)} \mid \text{Zn}^{2+} (1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}) \parallel \text{H}^{+} (1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}) \mid \text{H}_2(1 \text{ p}^{\circ}) \mid \text{Pt (+)}$

标准电动势 $E^{\ominus} = + 0.76 \text{ V}$

$$\begin{aligned} E_{\text{池}}^{\circ} &= E_{+}^{\circ} - E_{-}^{\circ} \\ &= 0 - E^{\circ}(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) \\ &= 0.76 \text{ V} \end{aligned}$$

$$E^{\circ}(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = - 0.76 \text{ V}$$

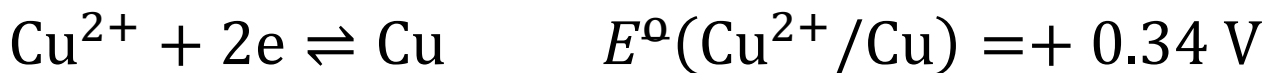
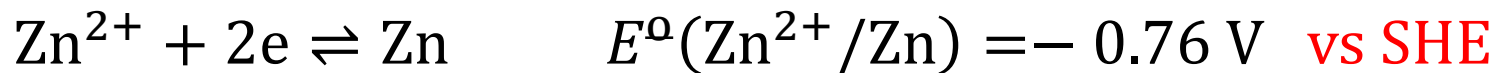
标准电极电势

标准电极电势： E° (氧化态/还原态)，**还原电势**

- 各物质都处于标态
 - 物质浓度 $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
 - 气体压力 100 kPa
 - 参考温度 298 K

电对：氧化态，还原态

例：

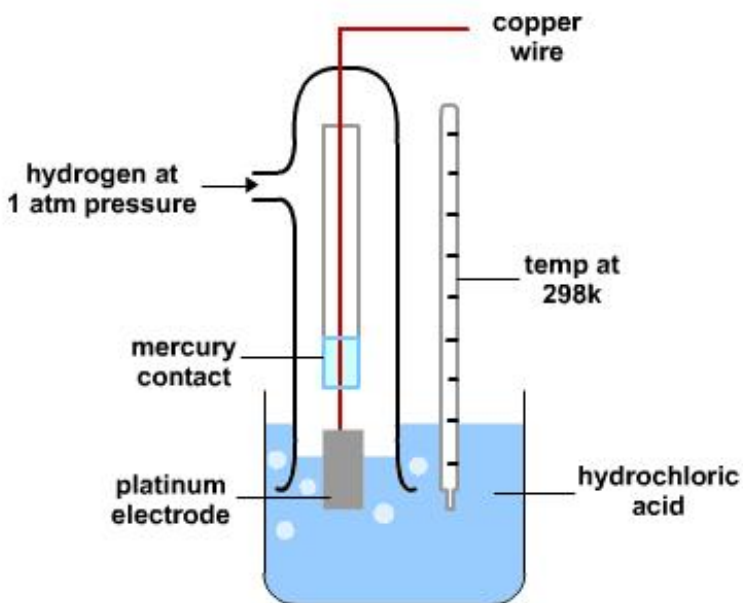


还原电势：所涉及电势，对应于还原半反应

其它参比电极

标准氢电极的结构

- 电极反应 $2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g})$
- 各物质都处于**标态**
- **铂黑电极**



实际测量中，标准氢电极使用不多：

- 氢气不易纯化，
- 压强不易控制，
- 铂黑容易中毒失效。

其它参比电极

甘汞电极

- 甘汞: Hg_2Cl_2 , 难溶盐
- 甘汞电极作为正极时



- 负极时可以表示为



- 标准态

$[\text{KCl}] = 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 其 $E^\ominus = 0.280 \text{ V}$

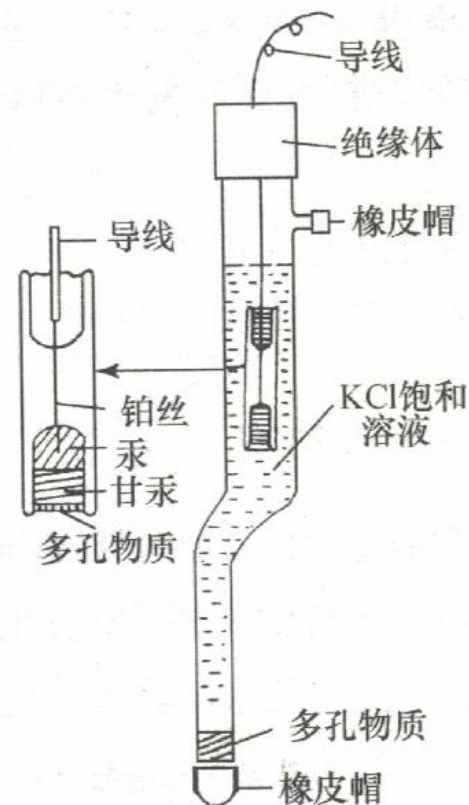


图 10.3 饱和甘汞电极

饱和甘汞电极(SCE): KCl饱和溶液, KCl溶液与晶体共存
 $E^\ominus = 0.244 \text{ V vs SHE}$

用其它电极测标准电极电势

例：下列原电池电池电动势为 -1.004 V ，试求 $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$
(-)Pt | Hg | Hg₂Cl₂ | KCl (饱和) || Zn²⁺ (1 mol/dm³) | Zn(s)(+)
已知 $E^\circ_{\text{SCE}} = 0.244\text{ V}$

$$E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) - E^\circ_{\text{SCE}} = -1.004\text{ V} \quad (1)$$

$$E^\circ_{\text{SCE}} - E^\circ_{\text{SHE}} = 0.244 \quad (2)$$

$$(1)+(2) \Rightarrow$$

$$E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -1.004 + 0.244 = -0.76\text{ V}$$

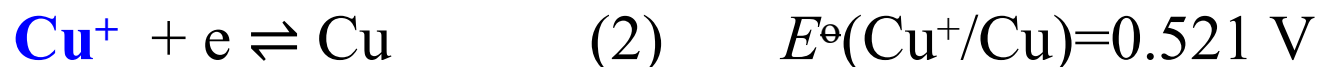
第三节 标准电极电势和氧化还原平衡

1. 电极电势的物理意义:氧化能力的强弱

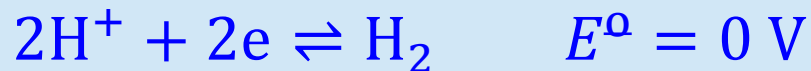
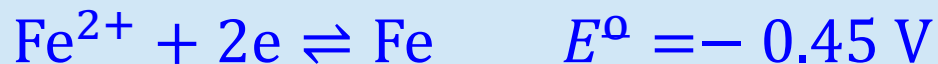
- 氧化性/还原性的相对强弱
 - E 越正, 氧化态物质氧化性越强 (越容易被还原)
 - E 越负, 还原态物质还原性越强 (越容易被氧化)

高电势电对的氧化态物质能和低电势电对的还原态物质反应

酸性溶液中



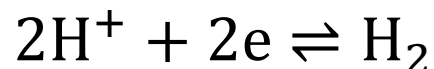
例：根据标准电极电势，理解氧化性还原性强弱



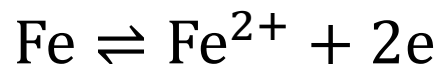
比较标准电极电势

大的在电池中作为正极，小的作为负极

H^+/H_2 做正极，电子流入，发生还原反应



Fe^{2+}/Fe 做负极，电子流出，发生氧化反应



H^+ 被还原，Fe 被氧化： H^+ 氧化性大于 Fe^{2+}

表 12-1 一些电对的标准电极电势

(298.15 K)

氧化态		电子数		还原态		E^\ominus / V
Na^+	+	e^-	=	Na		-2.71
Zn^{2+}	+	2e^-	=	Zn		-0.76
Fe^{2+}	+	2e^-	=	Fe		-0.44
Sn^{2+}	+	2e^-	=	Sn		-0.14
2H^+	+	2e^-	=	H_2		0.00
Sn^{4+}	+	2e^-	=	Sn^{2+}		+0.15
Cu^{2+}	+	2e^-	=	Cu		+0.34
$\text{O}_2 + 2\text{H}^+$	+	2e^-	=	H_2O_2		+0.68
Fe^{3+}	+	e^-	=	Fe^{2+}		+0.77
Cl_2	+	2e^-	=	2Cl^-		+1.36
Ce^{4+}	+	e^-	=	Ce^{3+}		+1.44
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+$	+	5e^-	=	$\text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$		+1.51
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+$	+	2e^-	=	$2\text{H}_2\text{O}$		+1.78
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$	+	2e^-	=	2SO_4^{2-}		+2.01

得到电子（或氧化）的能力依次增强

失去电子（或还原）的能力依次增强

左下方的氧化态物质能和右上方的还原态物质反应

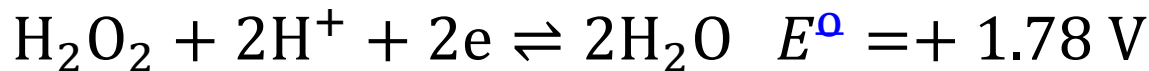
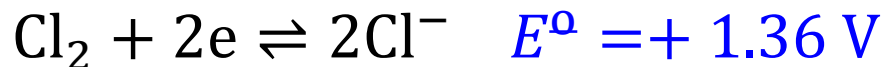
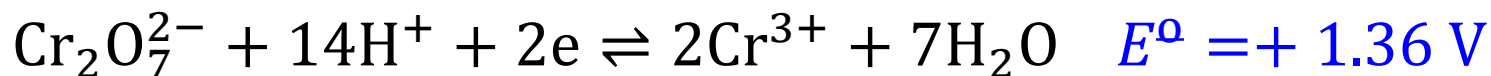
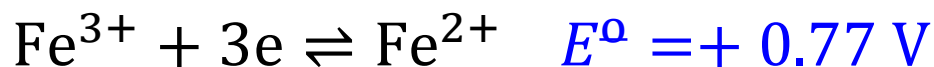
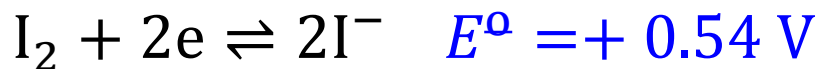
高电势电对的氧化态物质能和低电势电对的还原态物质反应

例 要选择一种氧化剂，能使含 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 的混合溶液中的 I^- 氧化成 I_2 ，而 Cl^- 、 Br^- 却不发生变化，推断 H_2O_2 、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 和 Fe^{3+} 三种氧化剂中哪种合适？

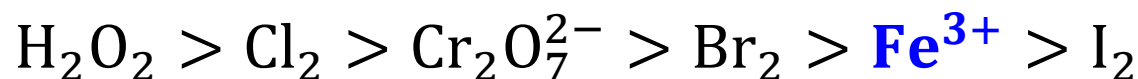
由电极电势判断氧化性强弱顺序：电极电势越大，氧化态物质氧化能力越强

根据要求，需要找氧化性大于 I_2 小于 Cl_2 和 Br_2 的物质

按标准电极电势列出氧化性强弱关系：



氧化性强弱顺序：



2. 判断氧化还原反应进行的次序

$$\left. \begin{array}{l} E_{\text{I}_2/\text{I}^-}^\theta = 0.535 \text{ V} \\ E_{\text{Br}_2/\text{Br}^-}^\theta = 1.07 \text{ V} \\ E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^\theta = 1.36 \text{ V} \end{array} \right\} \left. \begin{array}{l} \\ 0.29 \text{ V} \\ \end{array} \right\} 0.82 \text{ V}$$

- 一种氧化剂可以氧化几种还原剂时首先氧化最强的还原剂.
- 还原剂首先还原最强的氧化剂.
- 使用条件：在有关的氧化还原反应速率足够大

3. 元素电势图

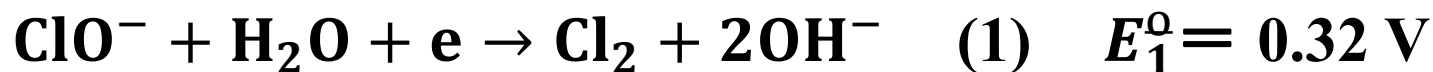
- 在特定的 pH 条件下，将同一元素各种氧化数的存在形式，即各种氧化态，依氧化数降低的顺序从左向右排成一行。
- 用线段将各相邻氧化态连接起来，在线段上方写出由两端的氧化态所组成的电对的 E^\ominus 值。

酸性溶液中



歧化反应的条件：元素电势图中右边电势大于左边电势

例：根据电极电势判断 Cl_2 在水中的稳定性



高电势电对的氧化态物质能和低电势电对的还原态物质反应

若由这两个电极组成原电池，

因 $E_2^\circ > E_1^\circ$ ，则 (2) 为正极，(1) 为负极

电池反应为



- 标准电极电位是**强度**性质
其值与**电极反应式**的**计量系数**的**写法**无关

电极反应式	E^\ominus / V	$\Delta G^\ominus / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
$\frac{1}{2} \text{Cl}_{2(\text{g})} + \text{e} = \text{Cl}^-_{(\text{aq})}$	1.36	-131
$\text{Cl}_{2(\text{g})} + 2 \text{e} = 2 \text{Cl}^-_{(\text{aq})}$	1.36	-262
$3 \text{Cl}_{2(\text{g})} + 6 \text{e} = 6 \text{Cl}^-_{(\text{aq})}$	1.36	-786

$\Delta G^\ominus, \Delta H^\ominus, \Delta S^\ominus$ 为**广度(容量)**性质，其值与**电极反应计量系数**写法有关。

因此，写 $E^\ominus(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-)$ ，不写 $E^\ominus(\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-)$ 。

4. 电动势 $E_{\text{池}}^{\circ}$ 和电池反应 $\Delta G^{\circ}(T)$ 的关系

电池反应：标准态， $-\Delta G^{\circ} = -W'_{\text{max}}$

$$W'_{\text{max}} = qE_{\text{池}}^{\circ} = -nFE_{\text{池}}^{\circ}$$

$$\Delta G^{\circ}(T) = -nFE_{\text{池}}^{\circ}$$

n : 电池反应中的电子转移数

F : 法拉第常数， $1 F = 9.65 \times 10^4 \text{ C/mol}$

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

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

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

$$n=2$$

5. 电动势 $E_{\text{池}}^{\circ}$ 和标准平衡常数 K° 的关系

$$\Delta G^{\circ}(T) = -2.303 RT \lg K^{\circ} \quad (1)$$

$$-nFE_{\text{池}}^{\circ} = \Delta G^{\circ}(T) \quad (2)$$

$$E_{\text{池}}^{\circ} = \frac{0.0592 \text{ V}}{n} \lg K^{\circ} \quad (3)$$

$$T = 298.15 \text{ K}, R = 8.3144 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

n : 电池反应中的电子转移数

标准状态下

电池的电动势越大，对应电池反应的标准平衡常数越大

例：求反应 $2\text{MnO}_4^- (\text{aq}) + 5\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 (\text{aq}) + 6\text{H}^+ (\text{aq}) \rightleftharpoons 10\text{CO}_2 (\text{g}) + 2\text{Mn}^{2+} (\text{aq}) + 8\text{H}_2\text{O} (\text{l})$ 的平衡常数 K^\ominus 。

$$\begin{aligned} E_{\text{Cell}}^\ominus &= E^\ominus(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) - E^\ominus(\text{CO}_2/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) \\ &= 1.512 - (-0.595) \\ &= 2.107 \text{ V} \end{aligned}$$

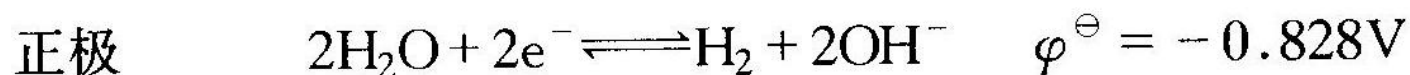
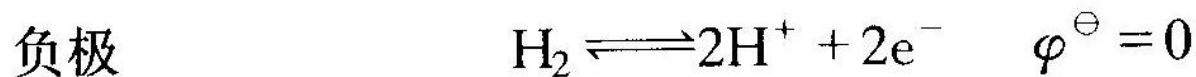
$$\lg K^\ominus = \frac{nE_{\text{cell}}^\ominus}{0.0592 \text{ V}} = \frac{10 \times 2.107 \text{ V}}{0.0592 \text{ V}} = 356$$

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

试设计一原电池来求算下列常数(298K):

水的离子积常数 K_w^\ominus

解



$$\lg K^\ominus = \frac{1 \times (-0.828\text{V} - 0)}{0.0592\text{V}} = -14.0$$

$$K^\ominus = K_w^\ominus = 1 \times 10^{-14}$$

6. 由电池电动势判断反应进行的方向

$$\Delta G^{\circ}(T) = - nFE_{\text{池}}^{\circ}$$

➤ 标准态下的反应自发进行的判据

氧化还原反应自发, $\Delta G^{\circ}(T) < 0, E_{\text{池}}^{\circ} > 0$

氧化还原反应非自发, $\Delta G^{\circ}(T) > 0, E_{\text{池}}^{\circ} < 0$

➤ 非标准态下反应自发进行的判据的判据

$$\Delta G_{\text{m}}^{\circ} < -40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{时}$$

$$0.36 \text{ V}, n = 1$$

$$E_{\text{池}}^{\circ} > 0.18 \text{ V}, n = 2$$

$$0.12 \text{ V}, n = 3$$

$E_{\text{池}}^{\circ} \geq 0.2 \sim 0.4 \text{ V}$, 氧化还原反应可以完全进行 (自发进行)

第四节 电极电势的间接计算

- 电极电势是强度性质，其值与电极反应式的计量系数的写法无关

电极反应	n	$E^\ominus(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) / \text{V}$	$\Delta G^\ominus / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$\frac{1}{2}\text{Cl}_2 + \text{e} \rightleftharpoons \text{Cl}^-$	1	+1.36	$-1 \times 96.5 \times 1.36 = -131$
$\text{Cl}_2 + 2\text{e} \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$	2	+1.36	$-2 \times 96.5 \times 1.36 = -262$
$3\text{Cl}_2 + 6\text{e} \rightleftharpoons 6\text{Cl}^-$	6	+1.36	$-6 \times 96.5 \times 1.36 = -787$

- 电极电势不具加和性，必须和电量(nF)相乘之后，才能加和

$$\Delta G^{\circ} = - nFE^{\circ} \quad (1)$$

$$\Delta G_{\text{total}}^{\circ} = \Delta G_1^{\circ} + \Delta G_2^{\circ} + \cdots \quad (2)$$

$$- \textcolor{red}{n}_{\text{total}} \textcolor{blue}{F} \textcolor{blue}{E}_{\text{total}}^{\circ} = - \textcolor{red}{n}_1 \textcolor{blue}{F} \textcolor{blue}{E}_1^{\circ} - \textcolor{red}{n}_2 \textcolor{blue}{F} \textcolor{blue}{E}_2^{\circ} - \cdots \quad (3)$$

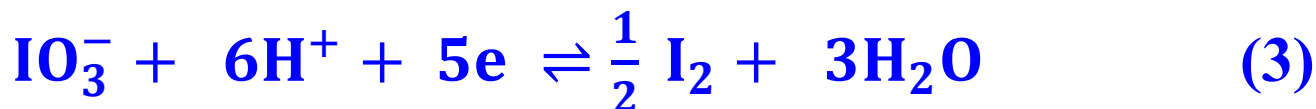
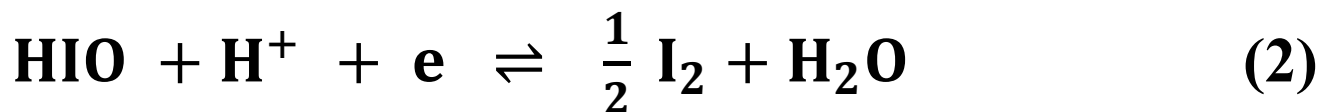
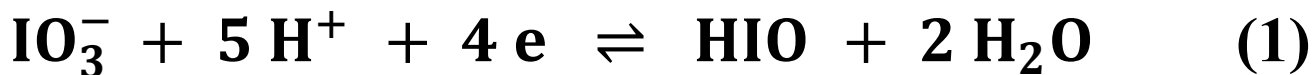
- 许多的氧化态不能组成的真正的电对通过实验测量的电极电势，可以通过 E° 间接计算

例: 下图是酸性体系中碘的元素电势图的一部分



如何求得不相邻的 IO_3^- 和 I_2 组成的电对的电极电势。

写出三个相关电对的电极反应



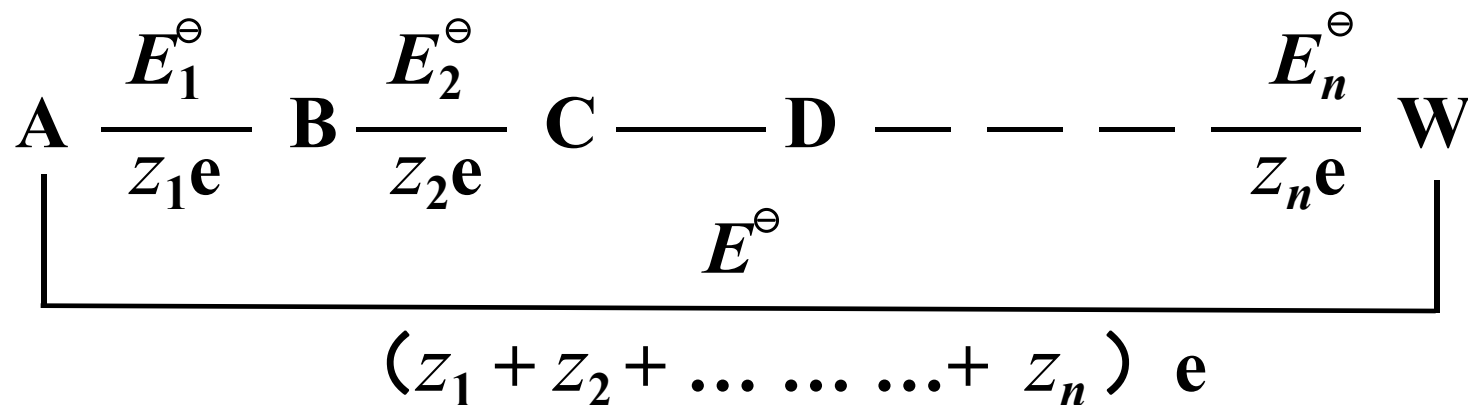
电极反应 $(3) = (1) + (2)$

$$\Delta_r G^\circ(3) = \Delta_r G^\circ(1) + \Delta_r G^\circ(2)$$

$$-5 \times FE_3^\circ = -4 \times FE_1^\circ - 1 \times FE_2^\circ$$

$$E_3^\circ = \frac{4 \times FE_1^\circ + 1 \times FE_2^\circ}{5 \times F} = 1.19 \text{ V}$$

对于若干相关电对



则应有

$$E^\ominus = \frac{z_1 E_1^\ominus + z_2 E_2^\ominus + \dots + z_n E_n^\ominus}{z_1 + z_2 + \dots + z_n}$$

第五节 Nernst 方程

1. 电池电动势的Nernst方程

对于电池反应 $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + 2.303RT \lg Q \quad (1)$$

$$\Delta G = -nFE_{\text{池}}, \Delta G^{\circ} = -nFE_{\text{池}}^{\circ} \quad (2)$$

$$-nFE_{\text{池}} = -nFE_{\text{池}}^{\circ} + 2.303RT \lg Q \quad (3)$$

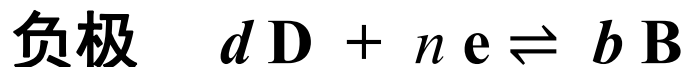
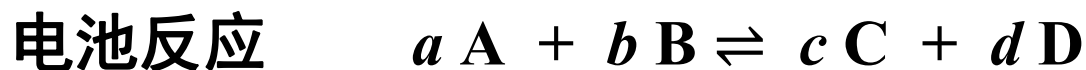
$$E_{\text{池}} = E_{\text{池}}^{\circ} - \frac{0.0592}{n} \lg Q \quad (4)$$

$$Q = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

电动势的Nernst 方程

非标准电动势和标准电动势的关系

2. 电极电势的 Nernst 方程



$$E_{\text{池}} = E_{\text{池}}^{\circ} - \frac{0.059}{n} \lg \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad (1)$$

$$E_{+} - E_{-} = (E_{+}^{\circ} - E_{-}^{\circ}) - \frac{0.0592}{n} \lg \left(\frac{[C]^c}{[A]^a} \times \frac{[D]^d}{[B]^b} \right) \quad (2)$$

若负极为标准氢电极

$$E_{-} = E_{-}^{\circ} = 0 \text{ V}, \quad D=1 \text{ mol/L}, \quad B=100 \text{ kPa}/100 \text{ kPa}=1$$

$$E_{+} = E_{+}^{\circ} + \frac{0.0592 \text{ V}}{n} \lg \frac{[A]^a}{[C]^c} \quad (3)$$

2. 电极电势的 Nernst 方程

Nernst方程: 氧化型 + $ne \rightleftharpoons$ 还原型

$$E = E^{\circ} + \frac{0.0592}{n} \lg \frac{[\text{氧化型}]}{[\text{还原型}]}$$

$$E = E^{\circ} - \frac{0.0592}{n} \lg \frac{[\text{还原型}]}{[\text{氧化型}]}$$

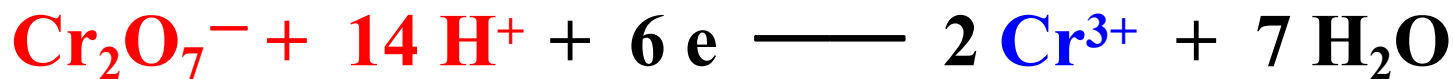
电极电势的 Nernst 方程

非标准电极电势和标准电极电势的关系。

能斯特方程中的 [氧化型][还原型] 必须严格地按照电极反应式写

$$E = E^{\circ} + \frac{0.0592}{n} \lg \frac{[\text{氧化型}]}{[\text{还原型}]}$$

氧化型指的是电对中处于反应式左侧物质，
还原型指的是电对中处于反应式右侧物质。



$$E = E^{\circ} + \frac{0.0592 \text{ V}}{6} \lg \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2}$$

$[\text{H}^+]^{14}$ 必须写出， $[\text{H}_2\text{O}]$ 不必写出。



其 Nernst 方程为

$$E = E^\circ + \frac{0.0592 \text{ V}}{2} \lg \frac{[\text{H}^+]^2}{\frac{p_{\text{H}_2}}{p^\circ}}$$

式中应写**相对浓度**，这里进行了简化表示。

3. 影响电极电势的因素

电极电势的 Nernst 方程

$$E = E^{\circ} + \frac{0.0592}{n} \lg \frac{[\text{氧化型}]}{[\text{还原型}]}$$

组成还原电对的物质的本性，决定 E° 。

金属越活泼， E° 代表的数值越小。

其它影响因素

- 氧化型或还原型物质的浓度或分压
- 介质的酸碱性
- 弱电解质的生成
- 沉淀的生成
- 配合物配合物的生成

1) 氧化态或还原态的浓度或分压

电极反应： 氧化态 + $n e \rightleftharpoons$ 还原态

$$E = E^{\circ} - \frac{2.303RT}{nF} \lg \frac{[\text{还原型}]}{[\text{氧化型}]}$$

$$E = E^{\circ} + \frac{2.303RT}{nF} \lg \frac{[\text{氧化型}]}{[\text{还原型}]}$$

$[\text{氧化型}] \uparrow$, 或 $\frac{[\text{还原型}]}{[\text{氧化型}]} \downarrow$, 则: $E \uparrow$
 $[\text{还原型}] \downarrow$,

同一电对，浓度差异可带来电极电势的变化：浓差电池

2) 介质的酸碱性

- 溶液酸性越强，重铬酸根的氧化性越强



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

若 $[\text{Cr}^{3+}] = 1 \text{ mol/L}$, $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = 1 \text{ mol/L}$

$[\text{H}^+] = 10 \text{ mol/L}$ 时,

$$E(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) = +1.50 \text{ V}$$

$[\text{H}^+] = 1 \text{ mol/L}$ 时,

$$E(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) = +1.36 \text{ V}$$

$[\text{H}^+] = 10^{-3} \text{ mol/L}$ 时,

$$E(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) = +0.96 \text{ V}$$

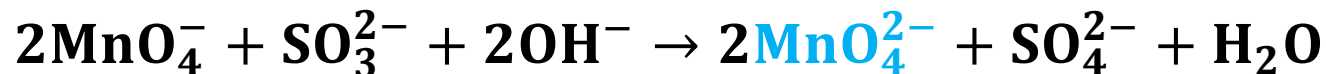
标准电极电势表经常分为酸性表和碱性表。

➤ 酸性表中， H^+ 浓度为 1 mol/L ，碱性表中 OH^- 浓度为 1 mol/L

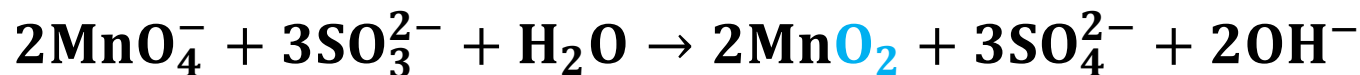
2) 介质的酸碱性

- 酸碱性影响氧化还原产物

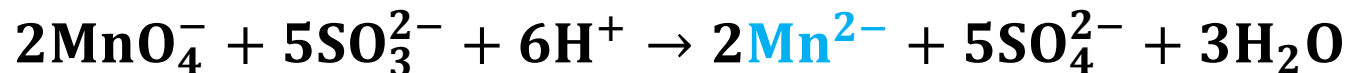
强碱介质



中性、弱酸和弱碱介质



强酸介质



3) 弱电解质的生成对电极电势的影响

例：在氢电极的半电池中加入NaAc溶液，则生成HAc，当平衡时保持 $p(\text{H}_2)=p^\ominus$ ， $[\text{HAc}]=[\text{Ac}^-]=1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，求此时 $E(\text{H}^+/\text{H}_2)$ ？

解：电极反应为 $2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{H}_2$

标准电极电势为 $E^\ominus(\text{H}^+/\text{H}_2)=0 \text{ V}$

$$E(\text{H}^+/\text{H}_2) = E^\ominus(\text{H}^+/\text{H}_2) + \frac{0.0592}{2} \times \lg \frac{[\text{H}^+]^2}{p(\text{H}_2)/p^\ominus} \quad (1)$$

H^+ 存在电离平衡： $\text{HAc} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{Ac}^-$

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

当 $[\text{HAc}]=[\text{Ac}^-]=1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时， $[\text{H}^+]=K_a^\ominus=1.75 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

带入 (1) 有 $E(\text{H}^+/\text{H}_2) = \frac{0.0592}{2} \times \lg(1.75 \times 10^{-5})^2 = -0.282 \text{ V}$

4) 沉淀的生成对电极电势的影响

氧化型形成沉淀， $E\downarrow$ ： $E^\circ(\text{AgCl}/\text{Ag}) < E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag})$



反应2生成沉淀，减少溶液中 $[\text{Ag}^+]$

$$E(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + \frac{0.0592}{1} \lg[\text{Ag}^+]$$

还原型形成沉淀， $E\uparrow$ ： $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{CuI}) > E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+)$

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

解：电极反应为 $\text{Ag}^+ + \text{e} \rightleftharpoons \text{Ag}$

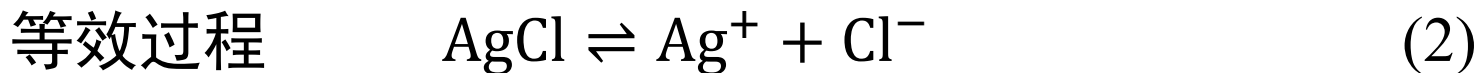
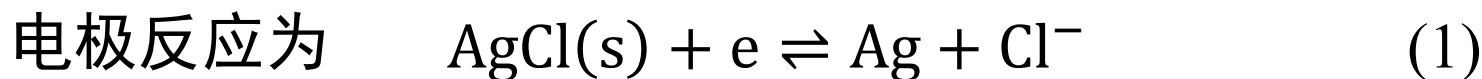
$$E(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = E^{\ominus}(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + \frac{0.059}{1} \times \lg [\text{Ag}^+]$$

沉淀溶解平衡为： $\text{AgCl(s)} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$

$$K_{\text{sp}}^{\ominus} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] \Rightarrow [\text{Ag}^+] = \frac{K_{\text{sp}}^{\ominus}}{[\text{Cl}^-]} = \frac{K_{\text{sp}}^{\ominus}}{1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} = K_{\text{sp}}^{\ominus}$$

$$\begin{aligned} E(\text{Ag}^+/\text{Ag}) &= E^{\ominus}(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + \frac{0.059}{1} \times \lg [\text{Ag}^+] \\ &= E^{\ominus}(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + \frac{0.059}{1} \times \lg K_{\text{sp}}^{\ominus} \\ &= 0.799 + \frac{0.059}{1} \times \lg 1.8 \times 10^{-10} . \\ &= 0.221 \text{ V} \end{aligned}$$

2. $E^{\ominus}(\text{AgCl}/\text{Ag}) = ?$



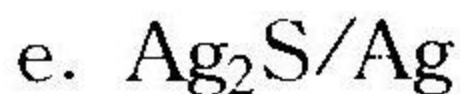
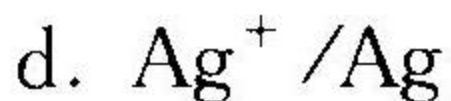
$$E^{\ominus} = \frac{z_1 E_1^{\ominus} + z_2 E_2^{\ominus} + \cdots + z_n E_n^{\ominus}}{z_1 + z_2 + \cdots + z_n}$$



$$\begin{aligned} E^{\ominus}(\text{AgCl}/\text{Ag}) &= E^{\ominus}(\text{Ag}^{+}/\text{Ag}) + \frac{0.059}{1} \times \lg [\text{Ag}^{+}] \\ &= E^{\ominus}(\text{Ag}^{+}/\text{Ag}) + \frac{0.059}{1} \times \lg \frac{K_{\text{sp}}(\text{AgCl})}{[\text{Cl}^{-}]} \\ &= +0.799 + \frac{0.059}{1} \times \lg (1.8 \times 10^{-10}) \\ &= 0.221 \text{ V} \end{aligned}$$

$$E^{\ominus}(\text{AgCl}/\text{Ag}) = \frac{0.0592 \text{ V}}{n} \lg K^{\ominus} ?$$

下列电对中 φ^{\ominus} 最高的是()。



d

$$E(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = E^\ominus(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + \frac{0.059}{1} \lg K_{\text{sp}}^\ominus$$

	电对	E^\ominus/V
减小	$\text{AgI(s)} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{I}^-$	-0.152
减小	$\text{AgBr(s)} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{Br}^-$	+0.071
减小	$\text{AgCl(s)} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{Cl}^-$	+0.221
	$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}$	+0.799
E^\ominus	K_{sp}^\ominus	$[\text{Ag}^+]$

氧化型形成沉淀， $E^\ominus \downarrow$

$$E = E^\ominus + \frac{0.059}{n} \lg \frac{[\text{氧化型}]}{[\text{还原型}]}$$

小结:

氧化型形成沉淀, $E\downarrow$;

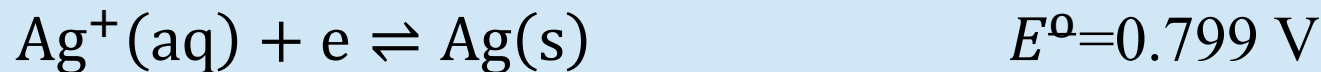
还原型形成沉淀, $E\uparrow$ 。

例: $E^{\ominus}(\text{Ag}_2\text{S}/\text{Ag}) < E^{\ominus}(\text{Ag}^+/\text{Ag})$
 $E^{\ominus}(\text{Cu}^{2+}/\text{CuI}) > E^{\ominus}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+)$

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 $E\downarrow$; 反之, 则 $E\uparrow$ 。

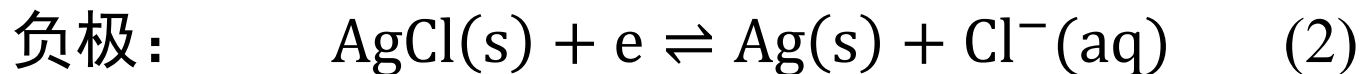
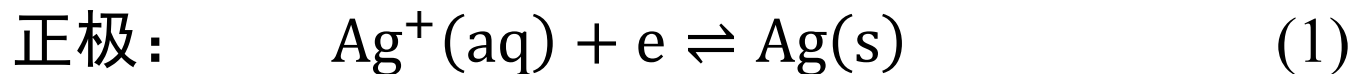
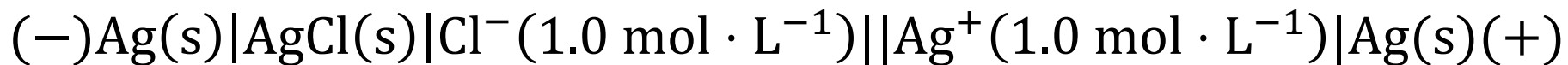
第六节 由电势测定求 K_{sp} 或pH

例：已知298K时下列电极反应的 E^\ominus 值：



试求AgCl的溶度积常数。

解：设计一个原电池



$$K_3^\ominus = \frac{1}{K_{\text{sp}}^\ominus}$$

$$\begin{aligned}
 E^{\circ} &= E^{\circ}(\text{Ag}^{+} / \text{Ag}) - E^{\circ}(\text{AgCl} / \text{Ag}) \\
 &= 0.799 \text{ V} - 0.2223 \text{ V} \\
 &= 0.5767 \text{ V}
 \end{aligned}$$

$$\lg K^{\circ} = \frac{nE^{\circ}}{0.0592 \text{ V}} = \frac{0.5767 \text{ V}}{0.0592 \text{ V}} = 9.74$$

$$E_{\text{池}}^{\circ} = \frac{0.0592 \text{ V}}{n} \lg K^{\circ}$$

$$-\lg K_{\text{sp}}^{\circ} = 9.74$$

$$K_{\text{sp}}^{\circ} = 1.8 \times 10^{-10}$$

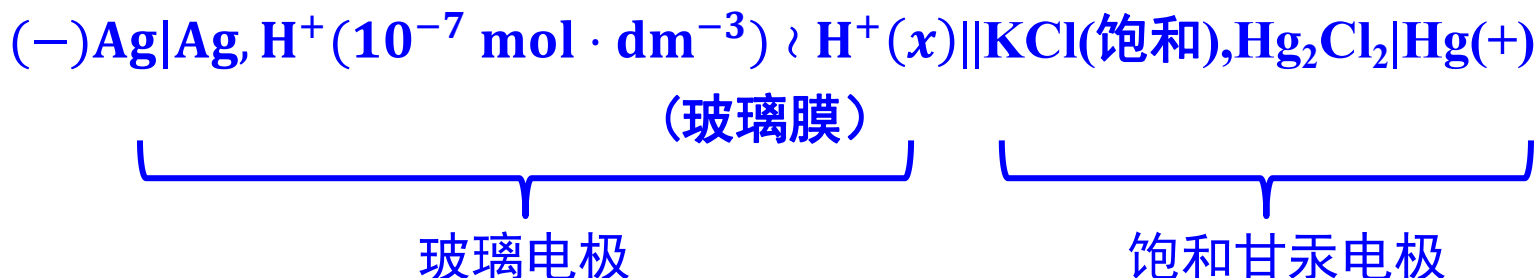
2. 由电动势测量离子浓度

pH的测量

玻璃电极

$$E_{\text{玻}} = E'_G - \frac{0.0592 \text{ V}}{1} \lg \frac{1}{[\text{H}^+]} = E'_G - 0.0592 \text{ pH} \quad (1)$$

待测电池



$$E_{\text{池}} = E_{\text{甘汞}} - E_{\text{玻}} = 0.244 \text{ V} - (E'_{\text{G}} - 0.0592 \text{ pH})$$

$$= \text{常数} + 0.0592 \text{ pH} \quad (2)$$

离子选择电极：离子(Na^+ 、 K^+ 、 NH_4^+ 、 Ag^+ 等)浓度的测量

由电势测定求pH

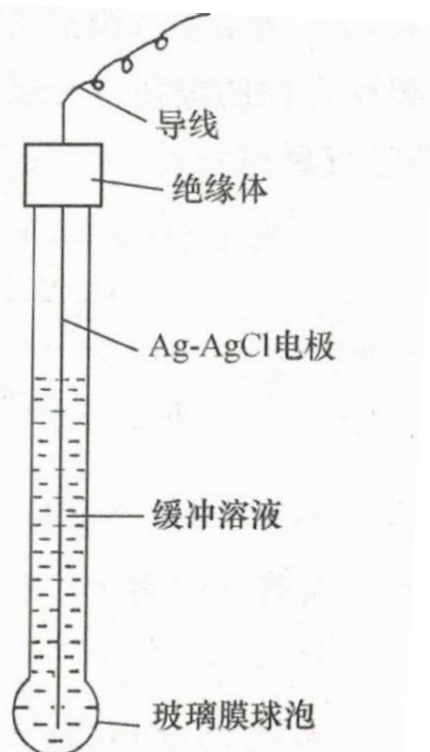


图 10.4 玻璃电极

玻璃电极

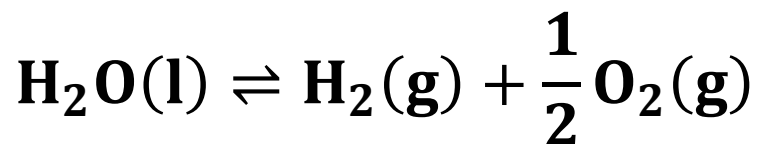
- 离子选择电极的一种，对 H^+ 离子具有选择性。
- 玻璃膜的作用相当于盐桥用于分隔内外电解质溶液。其组成为熔结石英砂，具有特定离子组分。
- 玻璃膜：含 Na_2O , CaO , 和 SiO_2
- 内部为 $AgCl/Ag$ 电极，浸于 KCl （或 HCl ）溶液之中。

$Ag|Ag, H^+(10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}) \text{ } \wr \text{ 待测溶液 } H^+(x)$
(玻璃膜)

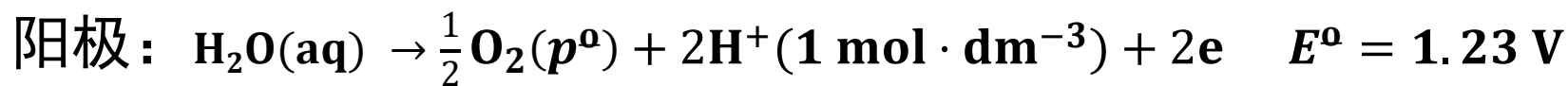
$$E_{\text{玻}} = E'_G - \frac{0.0592 \text{ V}}{1} \lg \frac{1}{[H^+]} = E'_G - 0.0592 \text{ pH}$$

3. 分解电势和超电势

- 原电池：自发过程
- 电解池：非自发过程



$$\Delta G^\circ = +237 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad E_{\text{池}}^\circ = -\frac{\Delta G^\circ}{nF} = -1.23 \text{ V}$$



- 理论上外加电压等于1.23V时水可分解
- **理论分解电压**：根据Gibbs自由能变化或电极电势计算所得的非自发反应发生电解所需的最低电压

3. 分解电势和超电势

表 10.2 不同溶液(浓度均为 $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) 中电解水时的分解电压(Pt 电极)

溶 液	分解电压/V	溶 液	分解电压/V
H_2SO_4	1.67	NaOH	1.69
HNO_3	1.69	KOH	1.67
H_3PO_4	1.70	$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1.74
$\text{ClCH}_2(\text{COOH})_2$	1.66		

超电势：为了完成电解氧化还原所需的电势，超过其平衡电势的部分

$$\begin{aligned}\text{超电势}(\eta) &= \text{实际分解电压} - \text{理论分解电压} \\ &= 1.67 - 1.23 \\ &= 0.44 \text{ V} \quad (\text{H}_2\text{SO}_4 \text{水溶液电解时的数值})\end{aligned}$$

产生超电压的原因：

- 导线、电解质都有电阻
- 浓差极化：即电极附近的 $[H^+]$ 、 $[OH^-]$ 低于标准浓度，使 E_+ 提高， E_- 下降；
- 电化学极化（动力学原因，对于气体而言较大，受电极表面状态、电流密度、体系温度等因素影响）

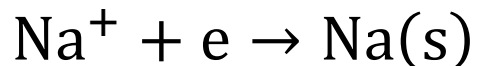
以 H^+/H_2 为例，阴极反应可分为三步：

- $H^+ + e \rightarrow H$
 - $H + H \rightarrow H_2$
 - H_2 以气泡形式逸出（脱附）
- 若以上三步中任何一步比较慢，使正负电荷在阴阳两极积累，就会导致两极间电势差加大。

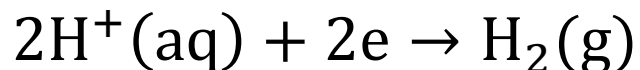
判断电解质水溶液的电解产物

NaCl水溶液电解

- 阴极反应：（得电子能力强者优先）

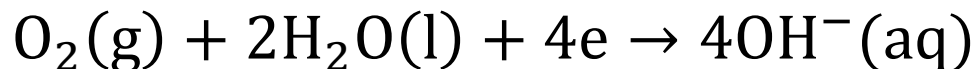


$$E^\ominus = -2.71 \text{ V}$$

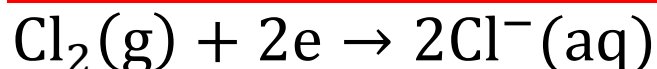


$$E^\ominus = 0.00 \text{ V}$$

- 阳极反应（失电子能力强者优先）



$$E^\ominus = 0.40 \text{ V}$$



$$E^\ominus = 1.36 \text{ V}$$

实际电解产物： H_2, Cl_2 (而不是 O_2)

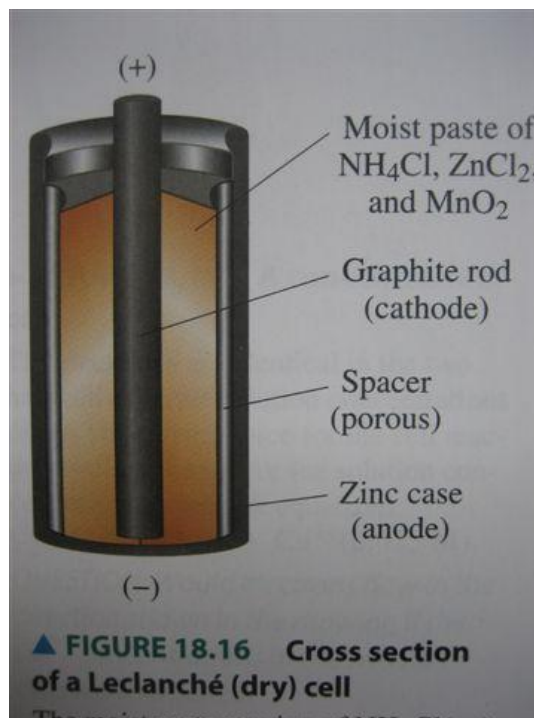
(1) 电解时溶液为中性，所以 $E^\ominus_{\text{O}_2/\text{OH}^-}$ 上升到0.81 V；

(2) O_2 的过电势比较大($\sim 0.6 \text{ V}$)。

4 化学电源

锌锰干电池结构

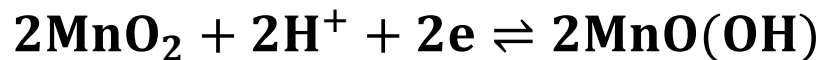
- NH_4Cl , ZnCl_2 和 MnO_2 浆状物
- 正极：石墨
(带铜帽)
- 负极：锌
(外壳)



负极（氧化反应）：



正极（还原反应）：



氢氧燃料电池

- 燃料电池 (fuel cell)

1843年, 英国人W. Grove提出氢氧反应发电的设想;

20世纪60年代, 美国阿波罗计划开始使用氢氧燃料电池。

优点和应用: 清洁能源, 能量密度高。太空和军事目的。

缺点: 生产和维护成本较高, 体积较大, 不便于携带。



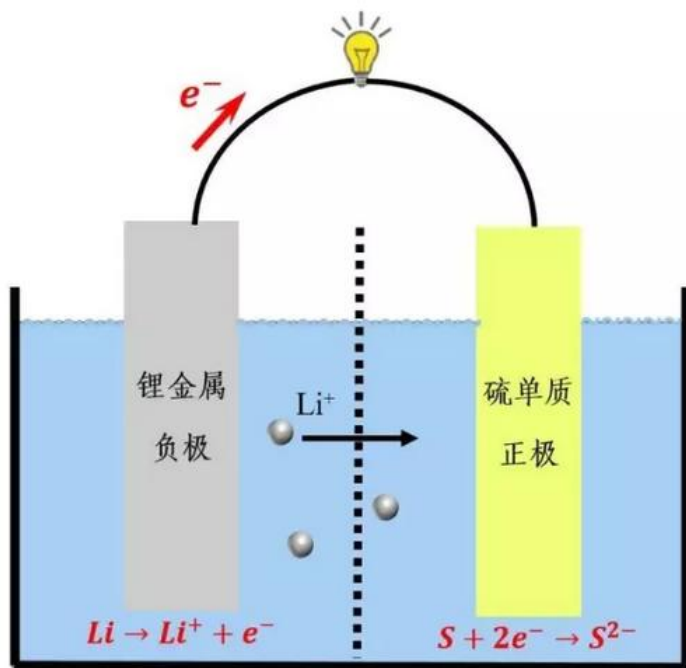
阳极: $2\text{H}_2(\text{g}) + 4\text{OH}^-(\text{aq}) \rightarrow 4\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 4\text{e}^-$

阴极: $\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-(\text{aq})$

总反应: $2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$

一般地, 热机效率为30~35%, 而燃料电池效率可达60~70%, 甚至达到80%。

锂（离子）电池



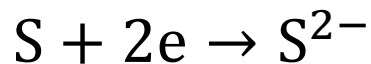
锂电池

- 金属锂作为阳极

负极反应



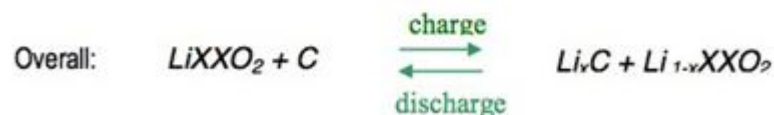
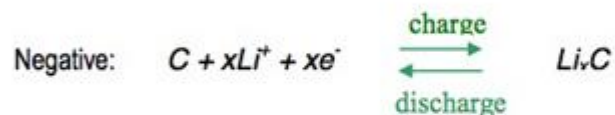
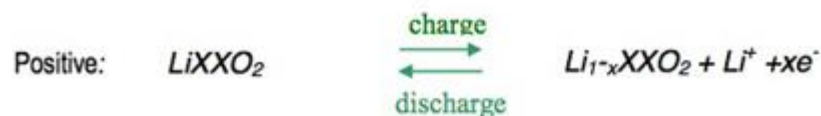
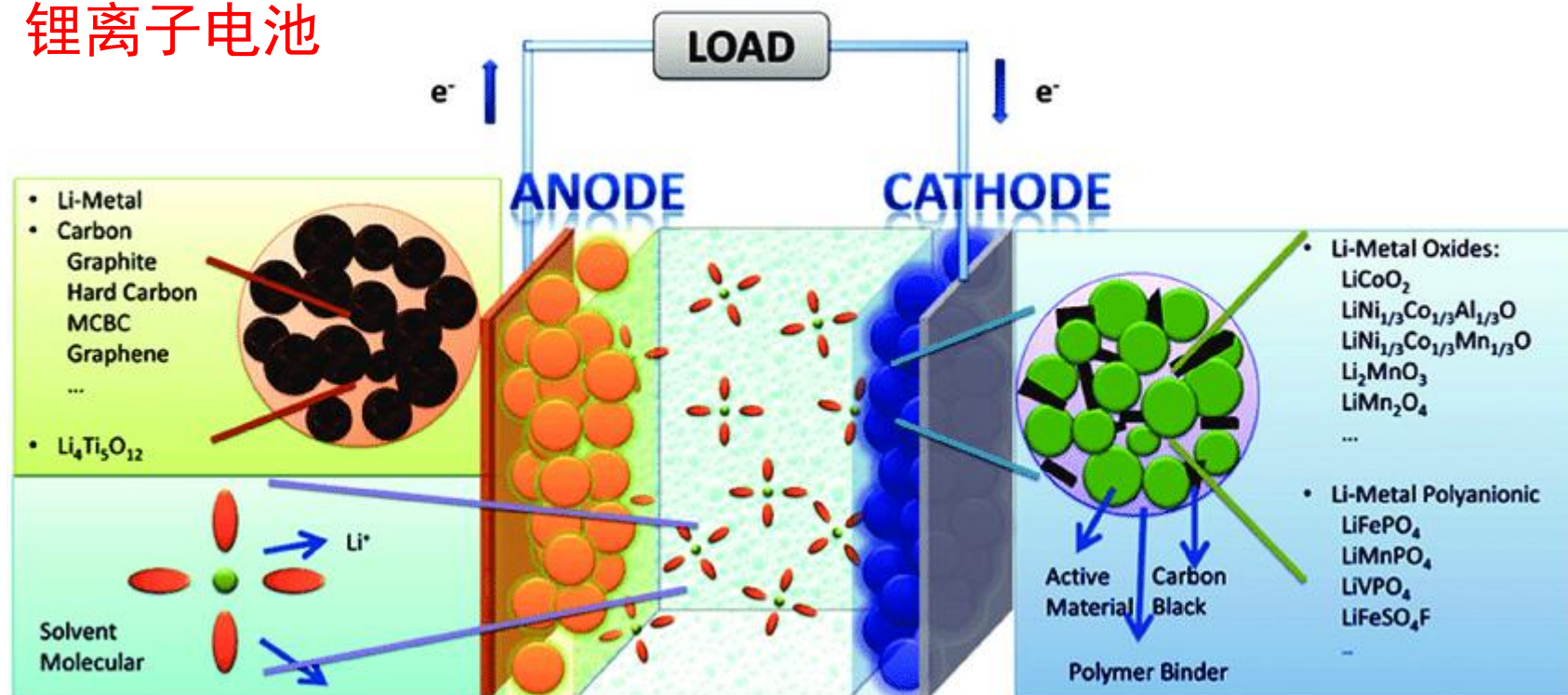
正极反应



阳极：发生氧化反应：正极or负极？

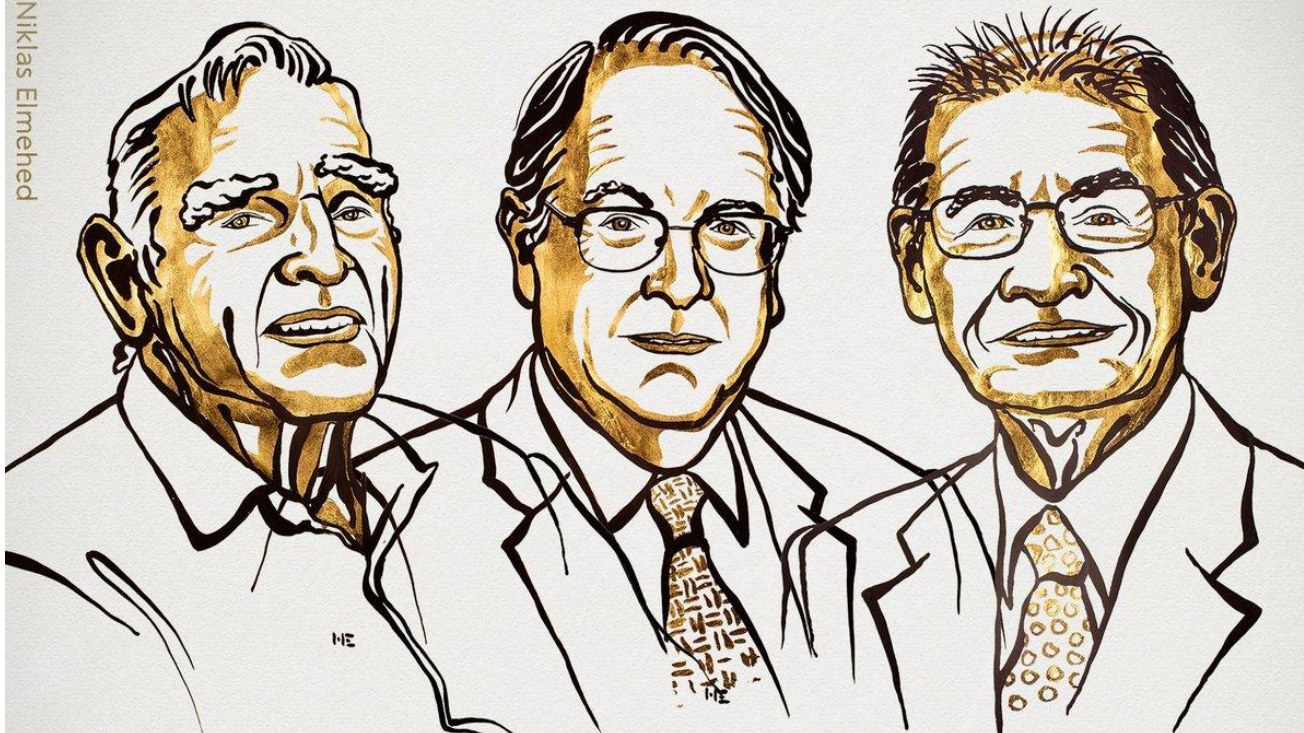
阴极：发生还原反应

锂离子电池



XX= Various Combining elements including Cobalt and Manganese

THE NOBEL PRIZE IN CHEMISTRY 2019



John B.
Goodenough

M. Stanley
Whittingham

Akira
Yoshino

“for the development of lithium-ion batteries”

THE ROYAL SWEDISH ACADEMY OF SCIENCES

本章小结

一. 氧化态（数）概念与氧化数的本质.

二. 氧化还原反应概念和方程式的配平:

氧化数法;

三. 原电池的电动势与电极电位（势）

1. 原电池、电解池与电化学

2. 电极电位的产生——“双电层模型”

3. 电极电位的物理意义:

$E^\ominus \uparrow$ 表示水溶液中氧化型物质氧化性 \uparrow

$E^\ominus \downarrow$ 表示水溶液中还原型物质还原性 \uparrow

4. 标准电极电位的应用

(1) 氧化剂氧化性和还原剂还原性相对强弱，氧化还原反应自发的方向：

强氧化剂1 + 强还原剂2 \rightarrow 弱还原剂1 + 弱氧化剂2

任意态： $\Delta_r G < 0$, $E > 0$

标态： $\Delta_r G^\ominus < 0$, $E^\ominus > 0$

正反应自发：

$\Delta_r G < 0$ 或 $\Delta_r G^\ominus < 0$ 自由能判据；
 $E > 0$ 或 $E^\ominus > 0$ 电动势判据。

$n = 1$, $\Delta_r G^\ominus = -40 \text{ kJ.mol}^{-1}$

$\rightarrow \mathcal{E}^\ominus = 0.41 \text{ V} \rightarrow K^\ominus = 1 \times 10^7$

(2) 合理选择氧化剂或还原剂

(3) 计算反应平衡常数：

$$-\Delta G^\ominus = nFE^\ominus = RT \ln K^\ominus \quad (\text{等温,等压,只作电功})$$

$$\lg K^\ominus = nFE^\ominus / (2.303RT)$$

$$E^\ominus = (2.303RT \lg K^\ominus) / nF$$

$$E^\ominus = E^\ominus_+ - E^\ominus_-$$

- 给出的反应可设计为一个原电池；
- 给出电池符号可写出半反应(电极反应)和放电总反应方程式。

四. 影响电极电位的因素 — Nernst方程

1. 原电池:
$$E_{\text{池}} = E_{\text{池}}^{\ominus} - \frac{2.303 RT}{nF} \lg Q$$
$$E_{\text{池}} = E_{\text{池}}^{\ominus} - \frac{0.0592}{n} \lg Q \quad (T = 298 \text{ K})$$

2. 电极反应: $m (\text{OX}) + n e = q (\text{RED})$

$$E = E^{\ominus} + \frac{0.0592}{n} \lg \left[\frac{(\text{OX})^m}{(\text{RED})^q} \right] \quad (T = 298 \text{ K})$$

$$E_{\text{池}} = E_{+} - E_{-}$$

$$E_{\text{池}}^{\ominus} = E_{+}^{\ominus} - E_{-}^{\ominus}$$

电极电势的影响因素

- 1) 氧化态或还原态的浓度或分压
- 2) 介质的酸碱性
- 3) 弱电解质的生成
- 4) 沉淀的生成
- 5) 配合物配合物

能斯特方程的应用