

6D 电化学势与电极电势

氧化还原反应中的半反应和电池的电极让我们可以单独地对一个氧化还原电对进行研究.正如物质有其氧化性强弱之分,电极的电势也有高低之分.在研究电极的电势之前,我们需要引入电化学势这一概念对电极作更深刻的了解.

6D.1 电化学势

电化学势

一直以来,我们研究的系统中所有组分均为电中性的.而在电池中,大部分粒子都是带电粒子,这意味着它们的转移与变化不仅与它在某一处化学势 μ 有关,也与该处的电势 ϕ 有关.因此,我们需要综合考虑上述两种情形,并由此定义**电化学势**.

Definition 6D.1.1 电化学势

带电粒子 i 在 α 处的**电化学势** $\bar{\mu}_i^\alpha$,定义为 i 在此处的摩尔电势能与化学势之和,即

$$\bar{\mu}_i^\alpha = \mu_i^\alpha + z_i F \phi^\alpha$$

其中 μ_i^α 为 i 在 α 处的化学势, z_i 为 i 的电荷数, F 为Faraday常数, ϕ^α 为 α 处的电势.

我们现在来说明这一定义(即简单相加)的合理性.

Derivation.

我们考虑将物质的量为 dn_i 的带电粒子 i 从系统的 α 处移动到系统的 β 处.系统的Gibbs自由能变化为

$$dG = dG^\alpha + dG^\beta = -\mu_i^\alpha dn_i + \mu_i^\beta dn_i = (\mu_i^\beta - \mu_i^\alpha) dn_i$$

这一过程做的电功(注意功的符号,正电荷从电势低处移向电势高处时系统做负功)为

$$\delta W_e = -\Delta\phi dQ = (\phi^\alpha - \phi^\beta) z_i e N_A dn_i = (\phi^\alpha - \phi^\beta) z_i F dn_i$$

根据**3E.2.2**,如果 $dG < \delta W_e$,那么这一转移就是自发的,即

$$\mu_i^\beta + z_i F \phi^\beta < \mu_i^\alpha + z_i F \phi^\alpha$$

因此,我们把 $\mu_i^\alpha + z_i F \phi^\alpha$ 定义为 i 在 α 处的电化学势,并由此可得等温等压下带电粒子 i 总是向电化学势小的地方迁移.因此,在研究含有带电粒子的系统时,我们可以用电化学势代替原来的化学势对系统的热力学性质进行研究.

由此,我们可以得出与4B.3.4相似的结论.

Definition 6D.1.2 含带电粒子的多组分体系自发变化的方向

等温等压下的多组分封闭体系中,任意组分总是从电化学势大的地方转移至电化学势小的地方,直到该组分在系统各处的电化学势相等.

我们现在再次考虑两种金属接触时产生接触电势的现象.尽管我们已经知道,两种金属的界面两侧确实存在电势差,但电压表测得的数据却是0.对于这一点,我们给出以下结论.

Theorem 6D.1.3 电压的实际测定值

电压表(包括其它用电路方法测定电压的手段)实际上测定的是两点之间电子的电化学势之差,两者之间成正比例关系,比例系数为Faraday常数 F .

Proof.

如果我们希望用电压表测定 a, b 两点之间的“电压”,就会把电压表接在 a, b 两点之间.由于我们使用的是导线,因此电压表实际上接受的是两端导线内的电势差.

在导线分别与两点的界面上,电子的电化学势相等,即

$$\bar{\mu}_e^a = \bar{\mu}_e^{a'} \quad \bar{\mu}_e^b = \bar{\mu}_e^{b'}$$

其中 $\bar{\mu}_e^{a'}$ 为电压表所连导线的电子的电化学势, $\bar{\mu}_e^{b'}$ 同理.根据电化学势的定义有

$$\bar{\mu}_e^{a'} = \mu_e^{a'} - F\phi^a \quad \bar{\mu}_e^{b'} = \mu_e^{b'} - F\phi^b$$

而导线的材料相同,即 $\mu_e^{a'} = \mu_e^{b'}$,因此

$$\phi^b - \phi^a = \frac{(\mu_e^{b'} - \bar{\mu}_e^{b'}) - (\mu_e^{a'} - \bar{\mu}_e^{a'})}{F} = \frac{\bar{\mu}_e^{a'} - \bar{\mu}_e^{b'}}{F} = \frac{\bar{\mu}_e^a - \bar{\mu}_e^b}{F}$$

由此,我们可以知道尽管电压表理论上测定的是两点的电压,但由于材料不同而造成的界面电势存在,电压表实际上测定的是两点电子的电化学势之差.

由于相同的原因,其它使用电路学原理测定电压的方法事实上都是测定电子的电化学势之差.只不过在物理的范畴中,通常不考虑电子在不同材料中的化学势之差.此时,电化学势差与电势差成正比例关系,因此我们说电压表测定的是两点的电压.

我们以Ti和Au接触为例.电子在两种金属中的化学势,可以由其逸出功¹定性判断.Ti的逸出功为4.33 eV,而Au的逸出功为5.10 eV.由于Au中的电子更难被移出,因此电子在Au中的化学势

¹源于Albert Einstein对光电效应的解释,即电子从固体内部移到固体外部所必需的最小能量.固体的逸出功与其Fermi能级密切相关.

更低.当两者接触时,电子发生转移,直至各处的 $\bar{\mu}_e$ 相同.此时尽管 $\phi^{\text{Ti}} < \phi^{\text{Au}}$,电压表却无法给出这一电势的具体值,而只能给出电子的电化学势之差.

由此,我们可以更明确地定义电极电势的概念.

6D.2 电极电势

电极电势

正如**6D.1.3**所述,只要知道电极的电化学势,就可以知道它们组合形成的电池的电动势,进而与我们在**6C**的内容联系起来.

然而,化学势和电势的绝对值都是无法得知的,这意味着电化学势亦不能被直接量度,只能通过具体电池的电动势间接地推定.如果确定一个**标准电极**,就能由电极与这一标准电极所组成电池的电动势衡量其电极的电化学势,即**电极电势**.

Definition 6D.2.1 电极电势

电极的**电极电势**即与标准电极组成电池的电动势.以标准电极为阳极,该电极的电极电势与组成电池电动势符号一致.

按照IUPAC于1953年的建议,采用**标准氢电极(SHE)**作为标准电极,这一建议得到了广泛地承认和应用.SHE的由镀铂黑的铂完全浸入活度 $a = 1$ 的 H^+ 溶液,然后不断向其表面鼓入分压为 p^\ominus 的 H_2 所制成的电极².

以 Cu^{2+}/Cu 电极为例,电极由Cu单质浸入活度 $a = 1$ 的 Cu^{2+} 溶液,其电极电势

$$\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0.334 \text{ V}$$

即用此电极与SHE构成的电池的电动势为0.334 V.对于任意两个电极形成的电池,其电动势即两个电极的电极电势之差.我们将在**6D.3**中证明这一点.

实际情况中,虽然标准氢电极的精确度很高,但它对使用条件要求十分严格,制备和纯化步骤也十分复杂.因此,实际测定时往往使用二级标准电极.**甘汞电极**就是一种常用的二级标准电极.将少量Hg置于容器底部,加少量由Hg, Hg_2Cl_2 和饱和KCl溶液制成的糊状物,再用含有饱和的 Hg_2Cl_2 的KCl溶液装满器皿.用Pt丝连接底部的Hg,就制成了甘汞电极.

甘汞电极的电极电势与KCl溶液的浓度有关,具体数据可以查阅手册得知.

电极反应的Nernst方程

既然电动势能被写作两个电极的电极电势之差,那么电动势的Nernst方程也应当对应电极电势的Nernst方程.

²选择铂黑是因为 H_2 不导电,需要用合适的金属将其吸附后再建立 $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2$ 的平衡,而最佳的材料为镀有铂黑的铂.

Derivation.

考虑氧化还原电极,假定电极半反应为 $\text{Ox}(\text{aq}) + \nu e^- \rightleftharpoons \text{Red}(\text{aq})$.假定此电极作为阴极,根据Nernst方程,它与SHE形成的电池电动势满足

$$E = E^\ominus + \frac{RT}{\nu F} \ln \frac{a_{\text{Ox}} a_{\text{H}_2}^{\frac{\nu}{2}}}{a_{\text{Red}} a_{\text{H}^+}^\nu} = E^\ominus + \frac{RT}{\nu F} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}}$$

这是因为SHE中 H_2 和 H^+ 的活度均为1.由于上述 E 和 E^\ominus 均是相对SHE的电动势,因此就是电极电势.我们把上式改写为

$$\varphi_{\text{Ox/Red}} = \varphi_{\text{Ox/Red}}^\ominus + \frac{RT}{\nu F} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}}$$

这就是电极反应的Nernst方程.

Theorem 6D.2.2 电极反应的Nernst方程

对于氧化还原对 Ox/Red 构成的电极,若其半反应为 $\text{Ox} + \nu e^- \rightleftharpoons \text{Red}$,则电极电势满足

$$\varphi_{\text{Ox/Red}} = \varphi_{\text{Ox/Red}}^\ominus + \frac{RT}{\nu F} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}}$$

其中 a_{Ox} 和 a_{Red} 为两种物质的活度.

Definition 6D.2.3 标准电极电势

对于氧化还原对 Ox/Red 构成的电极,其标准电极电势 $\varphi_{\text{Ox/Red}}^\ominus$ 即半反应中所有物质处于标准态时的电极电势,也满足

$$\varphi_{\text{Ox/Red}}^\ominus = -\frac{\Delta_r G_m^\ominus}{\nu F}$$

这里的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 是 Ox 作为氧化剂氧化 H_2 得到 H^+ 和 Red 的标准反应Gibbs自由能变.

从电化学势的角度考虑这一问题,亦可以导出相同的结论.

Derivation.

我们考虑氧化还原电极.假定电极半反应为 $\text{Ox}(\text{aq}) + \nu e^- \rightleftharpoons \text{Red}(\text{aq})$.

由于电荷总是守恒的,因此半反应前后粒子的电势能不变,因此电化学势仅与化学势有关.于是在发生上述半反应时,我们可以将化学平衡的条件应用于此,即平衡时反应两边的物质的电化学势相同.这就有

$$\bar{\mu}_{\text{Ox}}^1 + \nu \bar{\mu}_e^1 = \bar{\mu}_{\text{Red}}^1 \quad (1)$$

即

$$\bar{\mu}_e^1 = \frac{\bar{\mu}_{\text{Red}}^1 - \bar{\mu}_{\text{Ox}}^1}{\nu} \quad (2)$$

上标l表示溶液.虽然单独的电子在溶液中实际上并不存在,但引入上述定义作为状态函数是合理的(我们只不过是把总的平衡拆写为上述形式).进一步改写上式,假定溶液的电势为 ϕ^l ,就有

$$\bar{\mu}_{\text{Red}}^l = \mu_{\text{Red}}^l + z_{\text{Red}}F\phi^l \quad \bar{\mu}_{\text{Ox}}^l = \mu_{\text{Ox}}^l + z_{\text{Ox}}F\phi^l \quad (3)$$

又因为电荷守恒,于是可得 $z_{\text{Ox}} - \nu = z_{\text{Red}}$,于是

$$\bar{\mu}_{\text{e}}^l = \frac{\mu_{\text{Red}}^l - \mu_{\text{Ox}}^l}{\nu} - F\phi^l \quad (4)$$

我们考虑将化学势与标准状态的化学势联系起来,则有

$$\bar{\mu}_{\text{e}}^l = \frac{\mu_{\text{Red}}^{\ominus} - \mu_{\text{Ox}}^{\ominus}}{\nu} + \frac{RT}{\nu} \ln \frac{a_{\text{Red}}}{a_{\text{Ox}}} - F\phi^l \quad (5)$$

同时,电子在溶液相和电极的固相也应当达到平衡,即

$$\bar{\mu}_{\text{e}}^s = \bar{\mu}_{\text{e}}^l = \frac{\mu_{\text{Red}}^{\ominus} - \mu_{\text{Ox}}^{\ominus}}{\nu} + \frac{RT}{\nu} \ln \frac{a_{\text{Red}}}{a_{\text{Ox}}} - F\phi^l \quad (6)$$

上标s代表固相电极.根据**6D.1.3**,该电极的标准电极电势 $\varphi_{\text{Ox/Red}}$ (即与SHE形成电池的电动势)满足

$$\varphi_{\text{Ox/Red}} = \phi^{\text{Ox/Red},s} - \phi^{\text{SHE},s} = \frac{\bar{\mu}_{\text{e}}^{\text{SHE},s} - \bar{\mu}_{\text{e}}^{\text{Ox/Red},s}}{F} \quad (7)$$

由于我们一般使用盐桥连接两种溶液以消除液接电势,于是

$$\phi^{\text{SHE},l} = \phi^{\text{Ox/Red},l} \quad (8)$$

将(6)(8)代入(7)中可得

$$\varphi_{\text{Ox/Red}} = \frac{1}{F} \left(\frac{\mu_{\text{H}_2} - 2\mu_{\text{H}^+}}{2} + \frac{\mu_{\text{Ox}}^{\ominus} - \mu_{\text{Red}}^{\ominus}}{\nu} + \frac{RT}{\nu} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}} + \frac{RT}{2} \ln \frac{a_{\text{H}_2}}{a_{\text{H}^+}^2} \right) \quad (9)$$

由于SHE的 H_2 和 H^+ 均处于标准态,因此(9)中

$$\mu_{\text{H}_2} = \mu_{\text{H}_2}^{\ominus} \quad \mu_{\text{H}^+} = \mu_{\text{H}^+}^{\ominus} \quad a_{\text{H}_2} = a_{\text{H}^+} = 1 \quad (10)$$

因此(9)可以改写为

$$\varphi_{\text{Ox/Red}} = -\frac{1}{\nu F} \left(\mu_{\text{Red}}^{\ominus} + \nu \mu_{\text{H}^+}^{\ominus} - \mu_{\text{Ox}}^{\ominus} - \frac{\nu}{2} \mu_{\text{H}_2}^{\ominus} \right) + \frac{1}{\nu F} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}} \quad (11)$$

(11)的第一项的括号内即为Ox氧化 H_2 得到 H^+ 和Red这一反应的 $\Delta_r G_{\text{m}}^{\ominus}$.因此,第一项整体即为我们所定义的标准电极电势 $\varphi_{\text{Ox/Red}}^{\ominus}$,于是就有

$$\varphi_{\text{Ox/Red}} = \varphi_{\text{Ox/Red}}^{\ominus} + \frac{RT}{\nu F} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}} \quad (12)$$

我们得到了与前面完全一致的结论.

6D.3 标准电极电势与Nernst方程的应用

由电极电势计算电池电动势并判断反应方向

由 $\varphi_{\text{Ox/Red}}^{\ominus}$ 可以计算反应的标准电动势,进而得出反应的平衡常数,并判断反应的进行方向.

Exercise E.6D.1

已知 $T = 298.15 \text{ K}$ 下有

$$\varphi_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^{\ominus} = +1.51 \text{ V} \quad \varphi_{\text{CO}_2/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}^{\ominus} = -0.49 \text{ V}$$

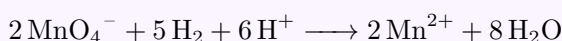
- 1 求 $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 作为阳极, $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ 作为阴极组成原电池的标准电池电动势.
- 2 求反应 $2 \text{MnO}_4^- + 5 \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 6 \text{H}^+ \rightleftharpoons 2 \text{Mn}^{2+} + 10 \text{CO}_2 + 8 \text{H}_2\text{O}$ 的标准平衡常数 K^{\ominus} .

为了解决这一问题,我们先需要明确电极反应中 H^+ 的状态.事实上,E.6D.1中的两个反应均是在酸性条件下进行的,为了符合6D.2.3中所有物质处于标准态的定义,这里的 H^+ 也应当处于标准态,尽管它在氧化还原电对中并没有出现.一般而言,如果可以判断半反应发生的酸碱条件,则半反应中对应的 H^+ 或 OH^- 也处于标准态.在其它情况下,也会特别说明给出的标准电极电势是酸性条件下还是碱性条件下的.

我们现在先来解决第一个问题,即求电池的标准电动势.

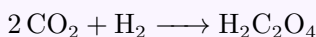
Solution.

根据6D.2.3, $\varphi_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^{\ominus} = +1.51 \text{ V}$ 意味着 $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ 与SHE构成的电池的标准电动势为 $E_1^{\ominus} = 1.51 \text{ V}$.根据6C.2.1Nernst方程,反应



的 $\Delta_r G_{\text{m},1}^{\ominus} = -\nu_1 F E_1^{\ominus} = -\nu_1 F \varphi_{\text{right}}^{\ominus}$.下标right表示这一电极作为阴极(在电池表示中写在右边), ν_1 为这一反应转移的电子的计量数.

同样地, $\varphi_{\text{CO}_2/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}^{\ominus} = -0.49 \text{ V}$ 意味着反应



的 $\Delta_r G_{\text{m},2}^{\ominus} = -\nu_2 F E_2^{\ominus} = -\nu_2 F \varphi_{\text{left}}^{\ominus}$.

因此对于题设的反应,根据Hess定律可得

$$\begin{aligned} \Delta_r G_{\text{m}}^{\ominus} &= \frac{\nu}{\nu_1} \Delta_r G_{\text{m},1}^{\ominus} - \frac{\nu}{\nu_2} \Delta_r G_{\text{m},2}^{\ominus} \\ &= \nu F (\varphi_{\text{left}}^{\ominus} - \varphi_{\text{right}}^{\ominus}) \end{aligned}$$

再根据Nernst方程,这一电池的标准电动势

$$E^{\ominus} = -\frac{\Delta_r G_{\text{m}}^{\ominus}}{\nu F} = \varphi_{\text{right}}^{\ominus} - \varphi_{\text{left}}^{\ominus}$$

代入题中的数据可得

$$E^{\ominus} = 2.00 \text{ V}$$

上面的推导过程对任意两个电极组成的电池都是适用的.由此,我们可以得出下面的结论.

Theorem 6D.3.1 任意电池的电动势

任意电池的标准电池电动势等于其阴极与阳极的标准电极电势之差,即

$$E^{\ominus} = \varphi_{\text{right}}^{\ominus} - \varphi_{\text{left}}^{\ominus}$$

推而广之,任意电池的电动势等于其阴极和阳极的电极电势之差,即

$$E = \varphi_{\text{right}} - \varphi_{\text{left}}$$

后面的推广也是易证的,只需在上面的推导过程中把 φ^{\ominus} 换成对应组成下的 $\varphi, \Delta_r G_m^{\ominus}$ 换成对应组成下的 $\Delta_r G_m$ 即可.不论是否是标准态,Hess定律和Nernst方程都成立.

知道标准电池电动势后,计算对应反应的热力学数据就十分容易了.

Solution.

根据6C.2.1有

$$K^{\ominus} = \exp\left(\frac{\nu F E^{\ominus}}{RT}\right) = 1.2 \times 10^{338}$$

反应的平衡常数十分大,这意味着这个反应进行得很彻底.

Hint.

如果在普通的计算器上直接计算上式,则会由于数据太大而报错.因此,我们需要将科学计数法的底数和指数分开计算.

我们假定最终的答案为 $a \times 10^b$,其中 $1 \leq a < 10, b$ 是整数.于是

$$\exp\left(\frac{\nu F E^{\ominus}}{RT}\right) = a \cdot 10^b$$

两边对10取对数即可得

$$\frac{\nu F E^{\ominus}}{RT} \cdot \lg e = b + \lg a$$

因此, b 就等于左边的式子向下取整, $\lg a$ 就等于左边的式子与 b 之差.

简单的计算表明此时左边的式子等于338.07,因此

$$a = 10^{0.07} = 1.2 \quad b = 338$$

于是就可以得出最终的答案.

上述这一反应实际上就是 MnO_4^- 氧化 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 的反应,而前者对应的电极电势高于后者,因此反应正向进行的程度非常大——这也意味着 MnO_4^- (在酸性条件下)的氧化性强于 CO_2 (对应的还原产物为 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$).因此,电极电势也可以作为氧化性的量度.

Theorem 6D.3.2 电极电势与氧化性

物质作为氧化剂对应的半反应的电极电势越高,该物质的氧化性越强.

物质作为还原剂对应的半反应的电极电势越低,该物质的还原性越强.

这一结论可以容易地由6D.3.1和6C.2.1推知. φ 越高,一种物质作为阴极(即作为氧化剂)与其它物质组成电池的电动势 E^\ominus 越大, $\Delta_r G_m^\ominus$ 就越大,表明这一氧化反应容易发生,即该物质的氧化性强.还原性亦是同理.

上面的结论启示我们可以通过列表来方便地判断各物质氧化性或还原性的大小.这就是各种化学书附录中常见的**标准电极电势表**(一般分为酸性和碱性两张表).查阅此表,不仅能获知各种电极的标准电极电势,还能根据它们的顺序方便地比较各物质氧化性和还原性.

pH的测定

理论上,想要测定某溶液的pH,只需将标准氢电极中的溶液换成待测溶液后测定其电极电势,就可以根据Nernst方程求出此时的pH.然而,如前所述,由于标准氢电极对条件的要求较高,因此实际情况中更多地采用玻璃电极测定.

玻璃电极的主要部分是一个玻璃泡,泡的下半部是对 H^+ 有选择透过的玻璃薄膜,泡内装有一定浓度的HCl溶液,其中插入一支Ag-AgCl电极(称为**内参比电极**),这样就构成了玻璃电极.将玻璃电极浸入待测溶液中,测定其电动势 φ ,溶液的pH与 φ 满足

$$\varphi = \varphi^\ominus + \frac{RT}{F} \ln \frac{1}{a_{\text{H}^+}} = \varphi^\ominus - \frac{RT \ln 10}{F} \cdot \text{pH}$$

其中 φ^\ominus 为玻璃电极浸入 $a_{\text{H}^+} = 1$ 的 H^+ 溶液时的电极电势.这取决于玻璃电极的具体组成.实际操作中,常配制已知pH的缓冲溶液,将玻璃电极浸入后按上式校准,从而简化操作,不必再测量 φ^\ominus .

由玻璃电极和外参比电极(例如甘汞电极等),以及特制的测定电势的装置构成的测定pH的仪器就是**pH计**.你也许在以后的实验中会经常地用到这样的仪器,它兼顾了一定的准确性和便捷性.

Derivation.

玻璃电极中内参比电极的电位是恒定的,与待测溶液的pH无关.它之所以能测定溶液pH,是由于两侧 H^+ 活度不同而造成了玻璃膜上产生膜电势.膜的结构大致如下.

内参比电极		标准溶液		内溶胀层		干玻璃		外溶胀层		待测溶液
		$a_{H^+,in}$		$a'_{H^+,in}$				$a'_{H^+,out}$		$a_{H^+,out}$

溶胀层是由于溶液中的 H^+ 与玻璃中的阳离子(如 Na^+)交换而形成的.达成平衡后,溶胀层中的金属离子基本全部被 H^+ 替换,因此 $a'_{H^+,in} = a'_{H^+,out}$.我们考虑内外溶液与各自接触的溶胀层的接界电势,有

$$\varphi_{in} = \phi + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+,in}}{a'_{H^+,in}}$$

$$\varphi_{out} = \phi + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+,out}}{a'_{H^+,out}}$$

其中 ϕ 是与玻璃膜性质有关的常数.对于同一玻璃膜,两侧的 ϕ 应当相同.这样,膜电势

$$\varphi_{mem} = \varphi_{out} - \varphi_{in} = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+,in}}{a_{H^+,out}}$$

总的电极电势即为

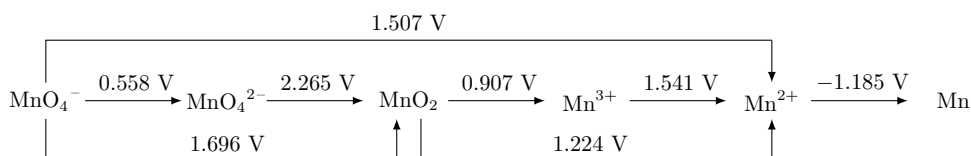
$$\varphi = \varphi_{ref} + \varphi_{mem} = \varphi^{\ominus} + \frac{RT}{F} \ln \frac{1}{a_{H^+,out}}$$

其中,由于标准溶液的 a_{H^+} 为恒定值,因此内参比电极的电极电势 φ_{ref} 和后面的 $\frac{RT}{F} \ln a_{H^+,in}$ 均为定值,将其合并即可得到 φ^{\ominus} .

Latimer图和Frost图

一种元素可能具有多个氧化态,这些不同氧化态的物质相互转化时对应的的电极电势也有所不同.Latimer图把同种元素不同氧化态间的标准电极电势按照氧化数由高到低的顺序排成图,可以方便地分析元素处于各氧化态时的氧化还原性质.

我们以Mn在酸性条件下的Latimer图为例介绍其用法.

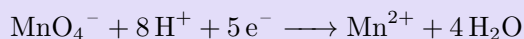


Theorem 6D.3.3 Latimer图的画法

绘制Latimer图按照以下规则.

1. 各个物质按照目标元素的氧化数从高到低依次从左向右排列.

2. 箭头上的电位表示含有该箭头两端物质对应半反应的标准电极电势,如上图中的 MnO_4^- 指向 Mn^{2+} 的箭头上的1.507 V代表半反应



的标准电极电势为1.507 V.

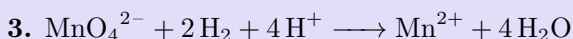
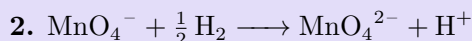
3. Latimer图有酸式和碱式的区别,分别对应酸性条件下和碱性条件下的标准电极电势.除了电极电势会因pH改变而改变外,对应氧化态的物种也会因酸碱性的改变而改变.例如,碱性条件下Mn的Latimer图中 Mn^{II} 对应的物种是 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 而非 Mn^{2+} .

我们现在来简要介绍,Latimer图除了查阅标准电极电势以外的其它功能.

Theorem 6D.3.4 Latimer图的功能

Latimer图有以下功能.

1. 直观判断氧化性强弱.电极电势越低,低价态的物质越容易被氧化;电极电势越高,高价态的物质越容易被还原.这与6D.3.2的结论一致.
2. 从相邻电对的电极电势求另一电对的电极电势.我们以 $\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2$ 的电极电势为例,考虑反应



可以看到 $1 = 2 + 3$,即 $\Delta_r G_{\text{m},1}^\ominus = \Delta_r G_{\text{m},2}^\ominus + \Delta_r G_{\text{m},3}^\ominus$.于是有

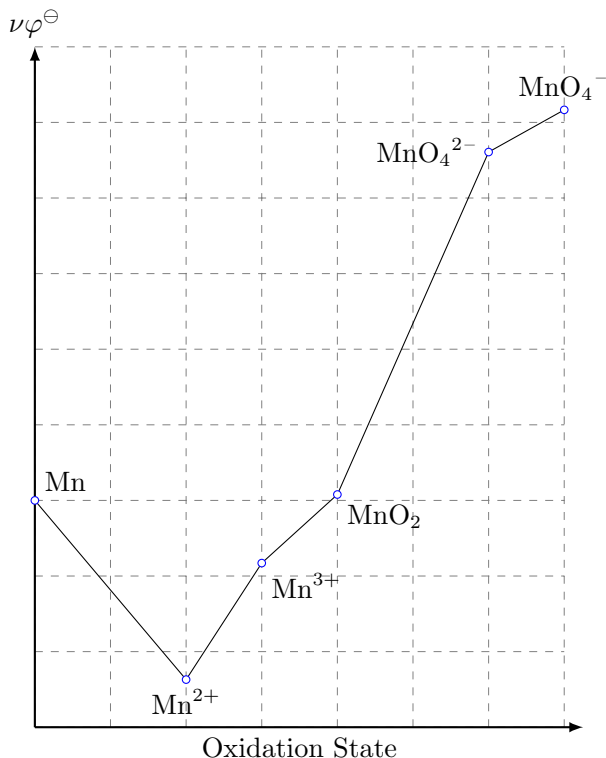
$$\varphi_1^\ominus = -\frac{\Delta_r G_{\text{m},1}^\ominus}{\nu_1 F} = -\frac{\Delta_r G_{\text{m},2}^\ominus + \Delta_r G_{\text{m},3}^\ominus}{\nu_1 F} = \frac{\nu_2 \varphi_2^\ominus + \nu_3 \varphi_3^\ominus}{\nu_2 + \nu_3}$$

代入数据即可求得.一般地,对于指向同样起始物质和终点物质的箭头(一个或数个),都有 $\sum \nu_i \varphi_i^\ominus$ 为定值.其中 ν_i 为各个箭头对应反应转移电子的计量数(需要注意目标元素守恒), φ_i^\ominus 则为对应的标准电极电势.

3. 判断歧化/归中反应的可能性.对于一个物种X,记它左边的电势为 $\varphi_{\text{left}}^\ominus, \varphi_{\text{right}}^\ominus$.如果 $\varphi_{\text{left}}^\ominus > \varphi_{\text{right}}^\ominus$,那么左右两边的物质会发生归中反应生成X;如果 $\varphi_{\text{left}}^\ominus < \varphi_{\text{right}}^\ominus$,那么X会发生歧化反应生成两边的物质.

以上图为例,不难发现在此条件下 MnO_4^{2-} 会歧化生成 MnO_2 和 MnO_4^- ,而 Mn^{3+} 和Mn则会归中生成 Mn^{2+} .

为了更直观地判断各氧化态物质的稳定性,我们也可以采用**Frost图**.我们仍以Mn在酸性条件下的Frost图为例介绍其用法.



Theorem 6D.3.5 Frost图的画法

绘制Frost图按照以下规则.

1. 稳定单质(0价状态)处于横纵轴的原点处.
2. 横轴为氧化数,从左至右增大(这与Latimer图正好相反).
3. 纵轴为氧化数 ν 与该物质和0价单质的电极电势 φ^\ominus 的乘积.

Frost图事实上可以看作Latimer图的图形版.我们现在简要介绍其功能.

Theorem 6D.3.6 Frost图的功能

Frost图有以下功能.

1. 直观判断氧化性强弱.标准电极电势越高,连接两个物质的直线的斜率越大;标准电极电势越小,连接两个物质的直线的斜率(可以为负值)越小.

这一点可以由Frost图的定义和简单的Nernst方程的应用而得出.

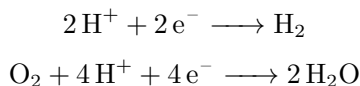
2. 判断歧化/归中反应的可能性.图线上凸处的物质易发生歧化,下凹处的物质的两边易发生归中而得到该物质.

这一点可以由1.和6D.3.4中的3.共同得出.

$\varphi - \text{pH}$ 图(Pourbaix图)

我们在前面已经提到,大多数半反应的电极电势与pH密切相关.如果把这些反应的电极电势与pH绘制成图,就可以方便地判断一定的pH条件下各种电极反应进行的顺序.

我们以Fe-H₂O体系为例,假定体系中除了H⁺(以及与此相关的OH⁻)外的所有物质均处于标准态.首先是H₂O本身对应的两个电极反应,即

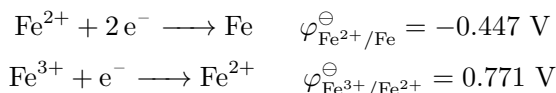


考虑电极反应的Nernst方程有

$$\begin{aligned} \varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2} &= \varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2}^\ominus + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{H}^+}^2 = (-0.05916 \text{ pH}) \text{ V} \\ \varphi_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} &= \varphi_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^\ominus + \frac{RT}{4F} \ln a_{\text{H}^+}^4 = (1.229 - 0.05916 \text{ pH}) \text{ V} \end{aligned}$$

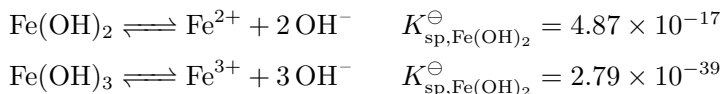
这一关系即使在碱性条件下也是成立的.你可以自行验证之.

现在再来考虑Fe, Fe²⁺和Fe³⁺之间的转化.我们有



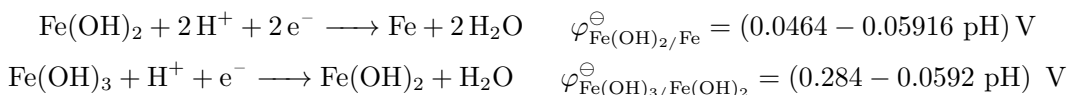
这两个电极电势都是与pH无关的.在图中,它们呈现为水平的直线.

在碱性条件(或酸性没那么强的条件)下, Fe²⁺和Fe³⁺分别会转化成各自对应的氢氧化物.考虑到



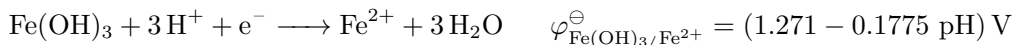
这两个反应不是氧化还原反应,因此在图中呈现为竖直的直线.由于各物种(除了OH⁻)均处于标准态,因此上述反应分别对应的pH为5.844和1.148.

再来考虑Fe, Fe(OH)₂和Fe(OH)₃之间的转化.有了前面的经验,你可以很容易地写出

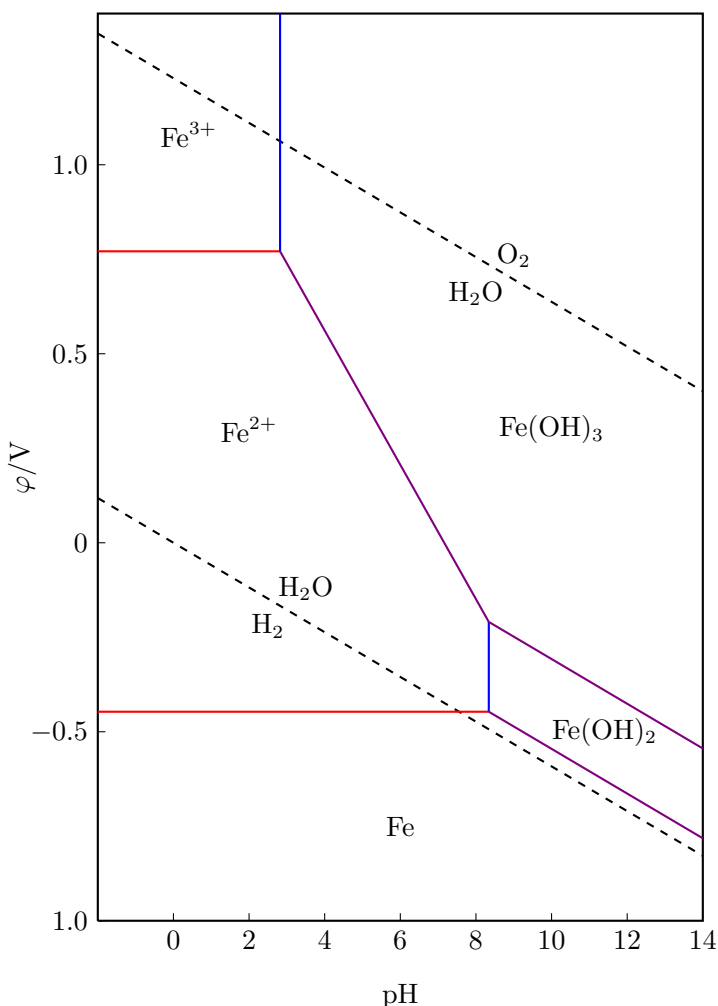


尽管这些反应大多数时候在碱性条件下进行,但我们仍把反应物写为H⁺方便讨论.

以及,由于Fe(OH)₂和Fe(OH)₃存在的pH范围不同,于是还有Fe²⁺与Fe(OH)₃之间的转化,即



于是就可以画出Fe-H₂O体系的 φ -pH图,如下所示.



如果给定 Fe^{2+} , Fe^{3+} 等的活度, 那么图线可能发生平移.

我们现在来简要介绍一下 $\varphi - \text{pH}$ 图的功能.

Theorem 6D.3.7 $\varphi - \text{pH}$ 图的功能

$\varphi - \text{pH}$ 图主要用于判断某 pH 条件下的氧化还原反应发生的可能性: 如果图线 a 在一定 pH 条件下高于图线 b , 那么 a 上方对应的氧化态物质 $\text{Ox}(a)$ 会与 b 下方对应的还原态物质 $\text{Red}(b)$ 发生反应.

例如, $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 的线高于 Fe^{2+}/Fe 的线, 说明标准态下 Fe^{3+} 可以氧化 Fe 生成 Fe^{2+} .

又如, $\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Fe}^{2+}$ 的线低于 $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ 的线, 说明标准态下 O_2 可以氧化 Fe^{2+} 为 $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

随着体系不同, $\varphi - \text{pH}$ 图也可能发生形式上的改变, 但核心思想是相同的.