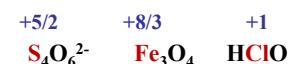


第10章 电化学基础

- § 1 氧化还原反应
- § 2 原电池和电极电势
- § 3 元素的电位图
- § 4 电 解
- § 5 实用电池



(5) 离子: 氧化值的代数和=离子所带电荷数



4

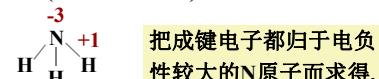
§ 1 氧化还原反应 (Redox Reactions)

1.1 氧化态 (Oxidation state)

表示原子的带电状态。

1.2 氧化值 (氧化数) (Oxidation number)

1.2.1 定义: 表示化合态的一个原子所带的电荷数
(或形式电荷数)。



2

1.2.2 氧化值确定的规则

(1) 单质: 氧化值为 0

(2) 氧元素: 过氧化物 -1, $\text{H}_2\overset{-1}{\text{O}}_2$ $\text{Na}_2\overset{-1}{\text{O}}_2$

超氧化物 $-1/2$, NaO_2

氟化物 +2, OF_2

氧化物 -2, $\text{Na}_2\overset{-2}{\text{O}}$

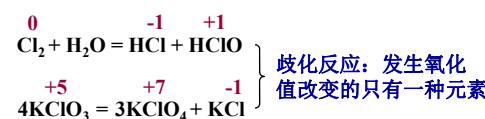
(3) 氢元素: 与电负性比H大的元素结合 +1, $\text{H}_2\overset{+1}{\text{O}}$
氢化物 -1, NaH CaH_2

(4) 化合物: 氧化值代数和为 0

3

1.3 氧化还原反应: 反应前后元素的氧化值有变化的反应。

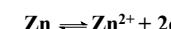
1.3.1 岐化反应和自身氧化还原反应



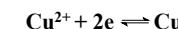
自身氧化还原反应: 发生氧化值变化的两种元素是同一种物质。

1.3.2 氧化和还原 (两过程同时进行)

氧化(oxidation): 元素氧化值升高的过程;



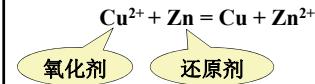
还原(reduction): 元素氧化值降低的过程.



6

5

1.3.3 氧化剂和还原剂 (Oxidizing agent and reducing agent)



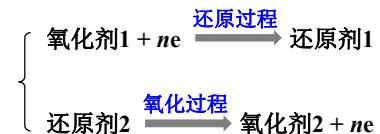
氧化剂: 具有氧化性, 获得电子, 氧化值降低的物质, 发生还原过程, 被还原;

还原剂: 具有还原性, 失去电子, 氧化值升高的物质, 发生氧化过程, 被氧化。

7

小结:

氧化还原反应可拆分为两个半反应式
(half-reactions)。



8

1.4 氧化还原反应配平 (Balancing of redox reaction)

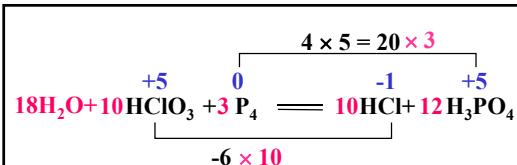
1.4.1 氧化值法

- ◆ 原则: (1)质量守恒 (2)氧化值升降数值相等

- ◆ 步骤:

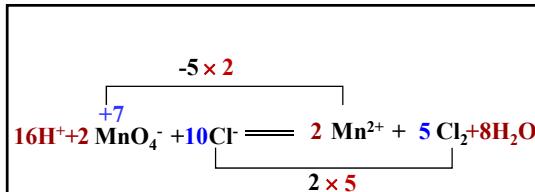
- (1) 正确写出反应物、生成物
- (2) 标出氧化值, 计算氧化值的升降值
- (3) 找最小公倍数
- (4) 配平其他原子 (注意添加 H_2O 、 H^+ 等)
- (5) 检查

9

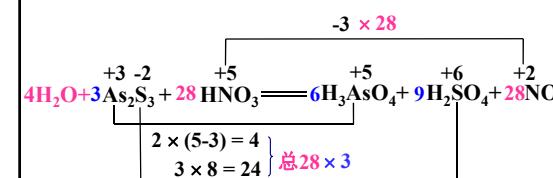


- (1) 正确写出反应物、生成物
- (2) 标出氧化值, 计算氧化值的升降值
- (3) 找最小公倍数
- (4) 配平其他原子
- (5) 检查

10



11



12

1.4.2 离子—电子法(半反应法)

◆ 原则:

(1) 质量守恒、电荷守恒

(2) 电子得失数值相等

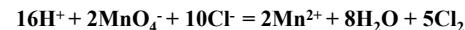
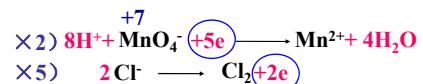
◆ 步骤及注意事项:

(1) 正确写出反应物、生成物



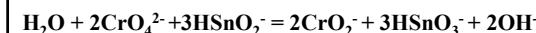
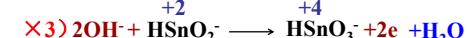
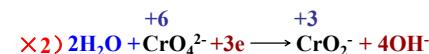
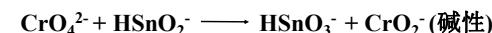
13

(2) 写出电子半反应式



14

(3) 注意反应介质 { 酸性 碱性 }



15

练习

1、写出下列电对半反应.

$\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2$ (碱性)

$\text{CrO}_4^{2-}/\text{Cr(OH)}_3$ (碱性)

$\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ (碱性)

$\text{H}_3\text{AsO}_4/\text{H}_3\text{AsO}_3$ (酸性)

$\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ (酸性)

$\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}, \text{H}^+$

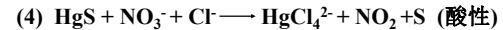
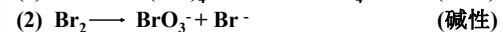
$\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}, \text{OH}^-$

16

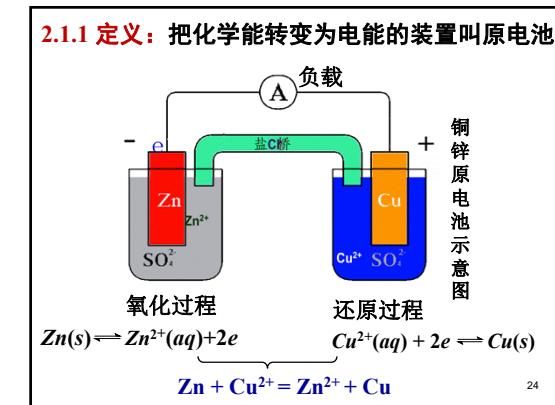
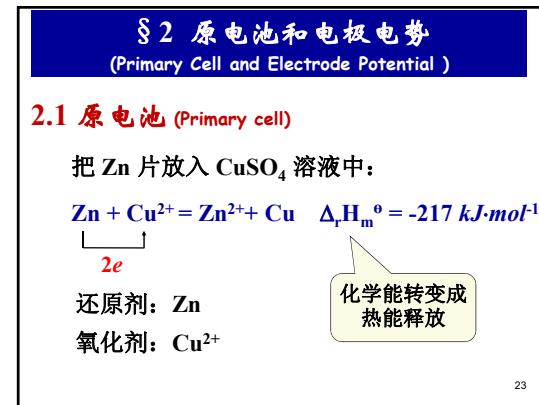
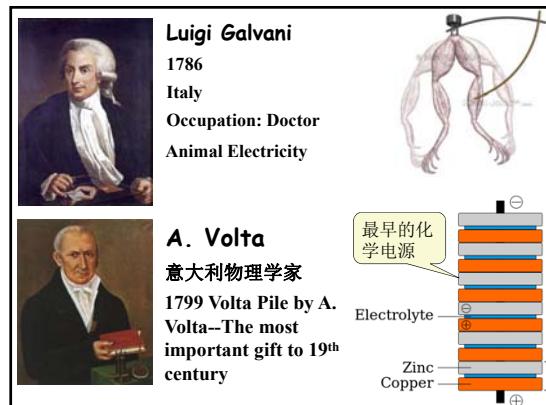
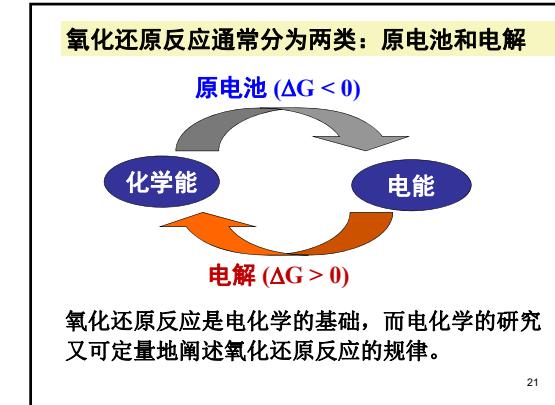
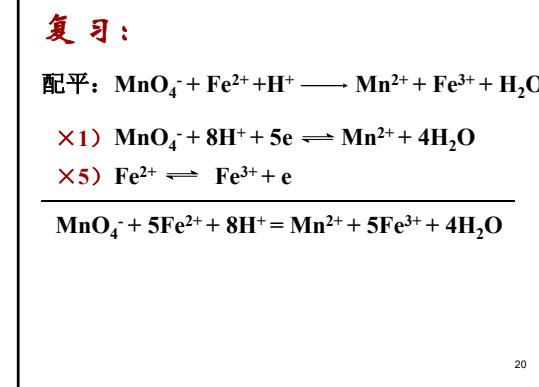
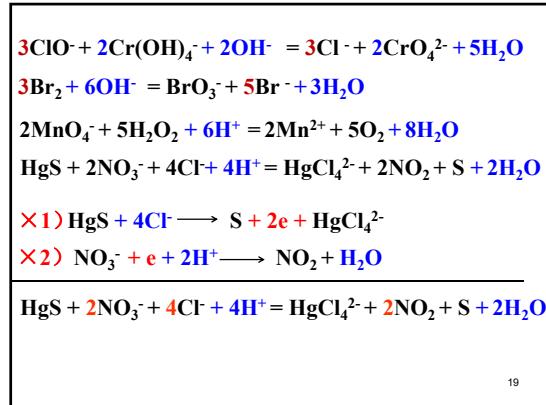


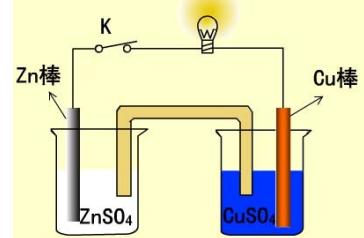
17

2、用离子电子法配平.



18

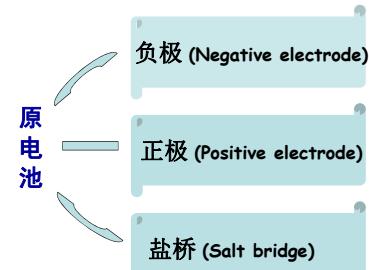




Cu-Zn (Daniell) 原电池

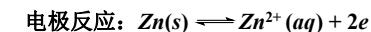
25

2.1.2 原电池的结构

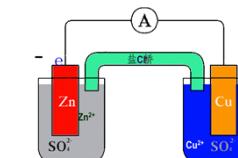
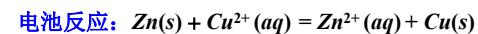
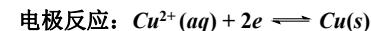


26

负极: 对外电路供给电子, 发生氧化反应。



正极: 从外电路接受电子, 发生还原反应。



27



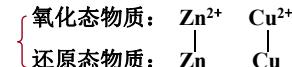
盐桥的制备

将 30 ml 饱和 KCl 的水溶液中加入约 0.2~0.3 g 琼脂, 加热使其完全溶解, 稍冷倒入盐桥中, 完全冷却凝固后, 即可使用。

28

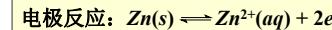
2.1.3 氧化还原电对 (Redox couple)

每一电极反应都有两类物质:



氧化还原电对: 氧化态与相应的还原态物质组成电对。

氧化态/还原态: Zn^{2+}/Zn , Cu^{2+}/Cu , H^+/H_2



29

2.1.4 电极种类 (Typical electrode types)

(1) 金属 / 金属离子

(2) 气体电极

(3) 金属不溶盐 / 金属, 阴离子

(4) 氧化还原电极

30

(1) 金属/金属离子:

将金属插到该金属的盐溶液中构成的电极。

电极组成: $Zn | Zn^{2+} (c)$

区分电极材料和溶液

电极反应: $Zn^{2+} (aq) + 2e \rightleftharpoons Zn(s)$

31

(2) 气体电极:

将气体通入其相应离子的溶液中，并用惰性导体作导电极板构成的电极。

电极组成: $Pt | Cl_2 (p) | Cl^- (c)$

电极反应: $Cl_2 (g) + 2e \rightleftharpoons 2Cl^- (aq)$

32

(3) 金属不溶盐/金属，阴离子:

将金属表面涂有其金属难溶盐的固体，然后浸入与该盐具有相同阴离子的溶液中构成的电极。

{ 电极组成: $Ag | AgCl (s) | Cl^- (c)$

电极反应: $AgCl(s) + e \rightleftharpoons Ag(s) + Cl^- (aq)$

{ 电极组成: $Hg | Hg_2Cl_2 (s) | Cl^- (c)$

电极反应: $Hg_2Cl_2 (s) + 2e \rightleftharpoons 2Hg(l) + 2Cl^- (aq)$

33

(4) 氧化还原电极

将惰性电极浸入含有同一元素的两种不同氧化态离子的溶液中构成的电极。

电极组成: $Pt | Fe^{3+}(c_1), Fe^{2+}(c_2)$

电极反应: $Fe^{3+} (aq) + e \rightleftharpoons Fe^{2+} (aq)$

34

2.1.5 原电池符号 (Notation of cell)**书写规则:**

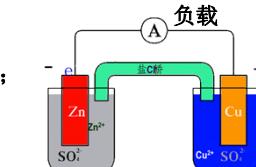
负极在左、正极在右;

不同界相“|”隔开;

盐桥用“||”表示;

注明溶液浓度和气体压力。

$(-) Zn | Zn^{2+} (c_1) || Cu^{2+} (c_2) | Cu (+)$



35

(1) Cu - Ag 原电池

图式: $(-) Cu | Cu^{2+} (c_1) || Ag^+ (c_2) | Ag (+)$

电极反应: 负极 $Cu \rightleftharpoons Cu^{2+} + 2e$
正极 $2Ag^+ + 2e \rightleftharpoons 2Ag$

电池反应: $2Ag^+ + Cu = Cu^{2+} + 2Ag$



36

(2) H⁺/H₂ – Fe³⁺/Fe²⁺原电池

注意: 半反应若无导电电极, 设计成半电池时需外加惰性电极(如Pt、石墨):

图式: (-)Pt | H₂ (p) | H⁺(c₁) || Fe²⁺(c₂), Fe³⁺(c₃) | Pt (+)

电极反应: 负极 H₂ \rightleftharpoons 2H⁺ + 2e
正极 2Fe³⁺ + 2e \rightleftharpoons 2Fe²⁺

电池反应: H₂ + 2Fe³⁺ = 2H⁺ + 2Fe²⁺

37



把方程 $\text{AgCl}_{(s)} = \text{Ag}^{+}_{(aq)} + \text{Cl}^{-}_{(aq)}$ 设计成原电池, 用符号表示, 并写出其电极反应、电池反应。



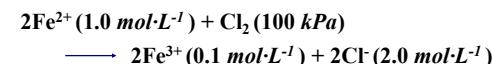
正极: AgCl + e = Ag + Cl⁻

负极: Ag = Ag⁺ + e

电池反应: AgCl_(s) = Ag⁺_(aq) + Cl⁻_(aq)

符号表示: (-) Ag | Ag⁺ || Cl⁻ | AgCl | Ag (+)

40

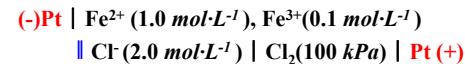
2.1.6 原电池的设计

(1) 先根据化学反应确定正、负极:

负极(氧化反应): Fe³⁺/Fe²⁺

正极(还原反应): Cl₂/Cl⁻

38

(2) 用符号表示原电池:

(3) 检验:

电极反应: 负极 Fe²⁺ \rightleftharpoons Fe³⁺ + e

正极 Cl₂ + 2e \rightleftharpoons 2Cl⁻

电池反应: 2Fe²⁺ + Cl₂ = 2Fe³⁺ + 2Cl⁻

39

2.2 电极电势 (Electrode potential)

在Cu-Zn 原电池中, 为什么电子由 Zn 转移给 Cu²⁺, 而不是从 Cu 转移给 Zn²⁺?

2.2.1 双电层 (electrical double layer) 理论

金属电极/溶液界面区的最早模型是19c末 Helmholtz 提出的平行板电容器模型.

41

金属晶体里有金属原子或者金属阳离子和自由电子, 当把金属放入含有该金属离子的溶液中时, 有两种反应倾向存在。

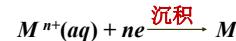
- (1) 金属表面构成晶格的金属阳离子和极性大的 H₂O 分子相互吸引, 使金属阳离子具有离开金属进入金属表面附近溶液中的倾向:



金属越活泼, 溶液越稀, 这种倾向就越大。

42

- (2) 溶液中的 $M^{n+}(aq)$ 离子受到金属表面自由电子的吸引而从溶液沉积至金属表面的倾向:



金属越不活泼，溶液越浓，这种倾向就越大。

在一定条件下，达到动态平衡：



43

若溶解趋势>沉积趋势，平衡时因金属离子进入溶液使金属极板带负电，溶液带正电。因为正负电荷吸引，金属离子不是均匀分布在整个溶液中，而主要聚集在金属表面近旁，即在极板表面上形成如图 a 所示的“双电层”：

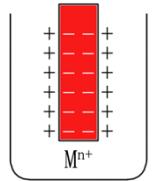


图 (a)

当溶解<沉积，平衡时金属带正电，而溶液带负电，即在极板表面上形成如图 b 所示的“双电层”：

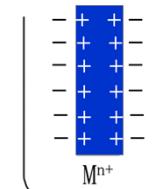
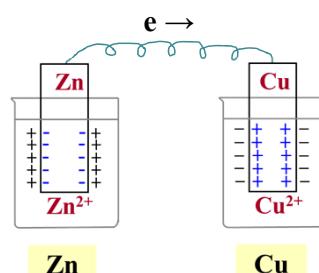


图 (b)

45

- 如何用双电层理论解释 Cu-Zn 原电池中的电子流向？



46

2.2.2 电极电势

电流从正极流向负极，正极的电势高于负极；电池的电动势等于正极电极电势与负极电极电势之差：

$$E = \varphi_+ - \varphi_-$$

φ :	电极电势
φ_+ :	正极电极电势
φ_- :	负极电极电势
E :	电池电动势 (EMF, electromotive force)

47

- 电池电动势可直接测定，电极电势如何确定呢？

在实际中，与焓、吉布斯自由能一样，只要求我们知道它的相对值，而要知道相对值，就必须有一个参照值。

一、标准氢电极 (Standard Hydrogen Electrode, SHE)

(1) 标准态

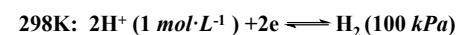
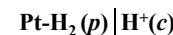
气体： $p_i = p^0 = 100 \text{ kPa}$ (标准压力)
 溶液：溶质浓度为 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
 纯固体、纯液体：处于标准压力下的纯物质

48

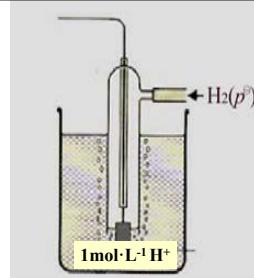
(2) 标准氢电极

将镀有铂黑的铂片置于 H^+ 浓度为 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的稀硫酸中，在 $298K$ 时不断通入压力为 100 kPa 的纯氢气流，使铂黑吸附氢气达到饱和，形成一个氢电极。

表示方法：



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



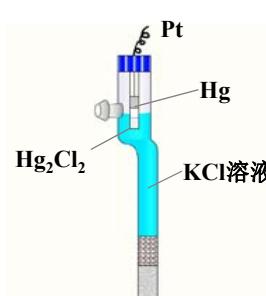
49

二、甘汞电极

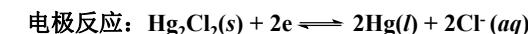
▲ 标准甘汞电极

▲ 饱和甘汞电极(SCE)

SCE: Saturated Calomel Electrode



50

表示方法:

标准甘汞电极: Cl^- 的浓度 $c = 1.0\text{ mol}/\text{dm}^3$

$$\varphi^\theta(\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}) = +0.2679\text{ V}$$

饱和甘汞电极: Cl^- 的浓度 $c = 2.8\text{ mol}/\text{dm}^3$

$$\varphi(\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}) = +0.2412\text{ V}$$

51

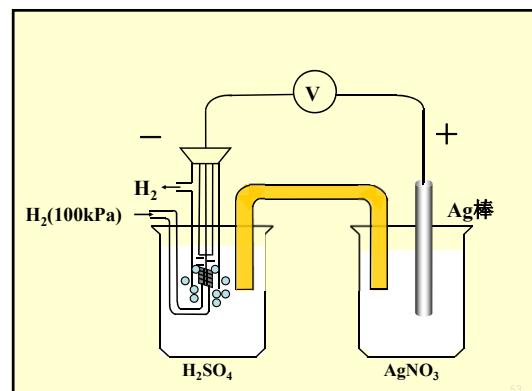
三、标准电极电势的测定

方法: 将待测电极与标准氢电极组成原电池，测其电池电动势，即可确定该电极电势。

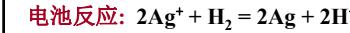
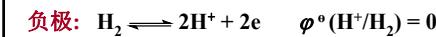
eg: 银半电池与标准氢电极组成的原电池



52



53



$$E^\theta = \varphi^\theta(\text{Ag}^+/\text{Ag}) - \varphi^\theta(\text{H}^+/\text{H}_2) = +0.7996\text{ V}$$

$$\varphi^\theta(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = +0.7996\text{ V}$$

—— 银电极标准电极电势 (相对于 $\varphi^\theta(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0$)

标准电极电势为正号: 说明与标准氢电极相比, 标准银电极电势较大。

54

同理：



$$E^\circ = \varphi^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) - \varphi^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = -0.762\text{V}$$

$$\varphi^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0.762\text{V}$$

—— 锌电极标准电极电势 (相对于 $\varphi^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0$)



标准电极电势的正负号分别说明什么？

φ° 的正负号只表示与标准氢电极比较的大小。

55

★ 对于 H^+ 、 OH^- 均无影响的电对，查酸表。

$$\varphi^\circ(\text{Br}_2/\text{Br}^-) = 1.085\text{ V} \quad \text{酸表}$$

$$\varphi^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1.3583\text{ V} \quad \text{酸表}$$

58

四、标准电极电势表 (p 603 附录七)

电极反应	$\varphi^\circ(\text{V})$
$\text{Li}^+ + \text{e} \rightleftharpoons \text{Li}$	-3.040
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Zn}$	-0.762
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Fe}$	-0.440
$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Sn}$	-0.138
$2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{H}_2$	0
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Cu}$	+0.345
$\text{Fe}^{3+} + \text{e} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	+0.770
$\text{Ag}^+ + \text{e} \rightleftharpoons \text{Ag}$	+0.7996
$\text{Cl}_2 + 2\text{e} \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$	+1.3583
$\text{F}_2 + 2\text{e} \rightleftharpoons 2\text{F}^-$	+2.87

56

① 查酸表还是碱表 (介质不同， φ° 可能不同)

★ 在电极反应中， H^+ 无论在反应物还是在产物中出现皆查酸表。

★ 在电极反应中， OH^- 无论在反应物还是在产物中出现皆查碱表。

★ 在电极反应中无 H^+ 或 OH^- 出现时，可以从物质的存在状态来考虑。

$$cf \left\{ \begin{array}{l} \varphi^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0.762\text{V} \quad \text{酸表} \\ \varphi^\circ(\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}/\text{Zn}) = -1.245\text{V} \quad \text{碱表} \end{array} \right.$$

57

② φ° 的数值与半反应的方向无关 (φ° 正负号只表示与标准氢电极比较的大小)

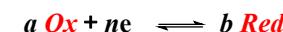
$$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e} = \text{Zn} \quad \left. \begin{array}{l} \text{Zn} = \text{Zn}^{2+} + 2\text{e} \end{array} \right\} \varphi^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0.762\text{V}$$

③ 半反应的计量系数不会改变 φ° 的数值 (φ° 是强度因子)

$$\text{Cl}_2 + 2\text{e} = 2\text{Cl}^- \quad \left. \begin{array}{l} 1/2\text{Cl}_2 + \text{e} = \text{Cl}^- \end{array} \right\} \varphi^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1.3583\text{ V}$$

59

④ 判断氧化剂和还原剂的强弱



φ° 越小，电对中还原型 (Red) 的还原能力越强，氧化型的氧化能力越弱。

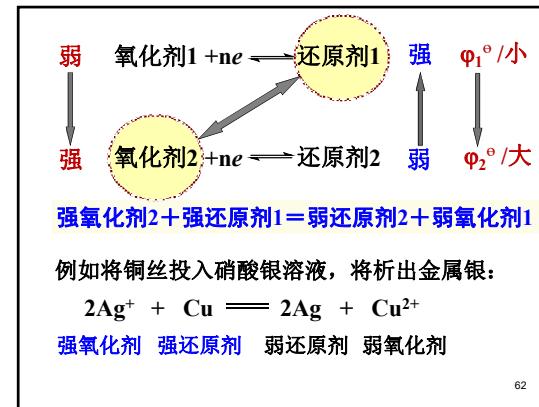
φ° 越大，电对中氧化型 (Ox) 的氧化能力越强，还原型的还原能力越弱。

60

氧化剂+ne \rightleftharpoons 还原剂		φ° / V
Li^+	+ e \rightleftharpoons	Li
Zn^{2+}	+ 2e \rightleftharpoons	Zn
Fe^{2+}	+ 2e \rightleftharpoons	Fe
Sn^{2+}	+ 2e \rightleftharpoons	Sn
$2H^+$	+ 2e \rightleftharpoons	H_2
Cu^{2+}	+ 2e \rightleftharpoons	Cu
I_2	+ 2e \rightleftharpoons	$2I^-$
Fe^{3+}	+ e \rightleftharpoons	Fe^{2+}
Ag^+	+ e \rightleftharpoons	Ag
Cl_2	+ 2e \rightleftharpoons	$2Cl^-$
F_2	+ 2e \rightleftharpoons	$2F^-$

还原剂的还原性增强

61



例1：

- 判断下列氧化剂的强弱：

电对	MnO_4^- / Mn^{2+}	Br_2 / Br^-	Fe^{3+} / Fe^{2+}
φ° / V	1.491	1.085	0.770

氧化剂的氧化能力： $MnO_4^- > Br_2 > Fe^{3+}$

- 判断下列还原剂的强弱：

电对	Zn^{2+} / Zn	S / H_2S	Sn^{4+} / Sn^{2+}
φ° / V	-0.762	0.141	0.151

还原剂的还原能力： $Zn > H_2S > Sn^{2+}$

63

注意：

原则上， φ° 只适用于热力学标准态和298K下的反应；非标态时，电极电势将发生改变。

64

2.2.3 能斯特方程 (Nernst equation)

一、整个氧化还原反应(电池)的能斯特方程

通式: $a Ox_1 + b Red_2 = a' Red_1 + b' Ox_2$

$$E = E^\theta - \frac{RT}{nF} \ln J$$

J: 反应商

$$J = \frac{[Red_1]^{a'} [Ox_2]^{b'}}{[Ox_1]^a [Red_2]^b}$$

65

其中：

$R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

$F = 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$

$T = 298.15 \text{ K}$

n : 电池中电子转移数

$$E = E^\theta - \frac{RT}{nF} \ln J$$

↓

$$E = E^\theta - \frac{0.0592}{n} \lg J$$

如何推导得来？

66

1889年引入了溶度积这一重要概念，用以解释沉淀平衡，同年提出了著名的能斯特公式。1906年提出了热力学第三定律，有效地解决了计算平衡常数的许多问题。能斯特因研究热化学、提出热力学第三定律的贡献而获1920年诺贝尔化学奖。



能斯特 (1864 ~ 1941)
德国化学家和物理学家

67

对于反应: $\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln J$ (3) —— 等温方程式
将(1)、(2)代入(3)式, 得:

$$-nFE = -nFE^\circ + RT \ln J$$

$$\begin{aligned} R &= 8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \\ F &= 96500 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1} \\ T &= 298.15 \text{ K} \\ n &\text{: 电池中电子转移数} \end{aligned}$$

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln J$$

$$= E^\circ - \frac{8.314 \times 298.15 \times 2.303}{96500n} \lg J$$

$$= E^\circ - \frac{0.0592}{n} \lg J$$

70

可逆过程 (reversible process)

某一体系经过某一过程, 由始态变到终态, 再由终态回到始态, 一个循环, 对体系和环境不留下任何“痕迹”, 这样的过程称为可逆过程; 否则为不可逆过程(irreversible process)。eg: 液体在其沸点时的蒸发, 固体在其熔点时的熔化为可逆过程。

如果化学能转变成电能的过程是以热力学可逆方式进行的, 就称为可逆电池, 此时电池是在平衡态或无限接近平衡态的情况下工作。

68

可逆电池, 在恒温恒压下, 体系吉布斯自由能的降低等于体系对外所作的最大非体积功:

$$-\Delta_r G_m = W_{\max}$$

如果非体积功只有电功一种: 是纽带, 式中 $\Delta_r G_m$ 单位是 $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$

$$W_{\max} = W_{\text{电}} = QE = nFE$$

$$\text{即: } \Delta_r G_m = -nFE \quad (1)$$

$$\text{标态: } \Delta_r G_m^\circ = -nFE^\circ \quad (2)$$

F — 法拉第常数 ($96485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$, 一般计算中常用 $96500 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$)

复习:

1、298K时整个氧化还原反应的Nernst方程:

$$E = E^\circ - \frac{0.0592}{n} \lg J \quad \text{反应商}$$



$$E = E^\circ - \frac{0.0592}{5} \lg \frac{[\text{Mn}^{2+}][\text{Fe}^{3+}]^5}{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8[\text{Fe}^{2+}]^5}$$

71

2、配平 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{I}^- \rightarrow \text{Cr}^{3+} + \text{I}_2$ 并写出电极反应、电池反应以及电池Nernst方程。



$$\text{电池: } E = E^\circ - \frac{0.0592}{n} \lg J$$

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

72

$$\text{电极: } \varphi_+ = \varphi^\theta + \frac{0.0592}{6} \lg \frac{[Cr_2O_7^{2-}][H^+]^4}{[Cr^{3+}]^2}$$

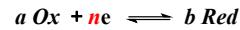
$$\varphi_- = \varphi^\theta - \frac{0.0592}{2} \lg \frac{1}{[I^-]^2}$$

73

二、电极的能斯特方程



很重要
噢！！

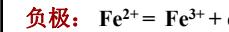
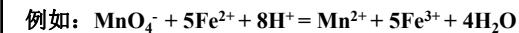


$$\begin{aligned}\varphi &= \varphi^\theta + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox]^a}{[Red]^b} \\ &= \varphi^\theta + \frac{8.314 \times 298.15 \times 2.303}{96500 n} \lg \frac{[Ox]^a}{[Red]^b} \\ &= \varphi^\theta + \frac{0.0592}{n} \lg \frac{[Ox]^a}{[Red]^b}\end{aligned}$$

n: 电极反应中电子转移数

74

(1) 推导过程



$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln J \quad \text{等温方程式 (1)}$$

而: $\Delta_r G_m = -5FE$

标态: $\Delta_r G_m^\circ = -5FE^\circ$

$$J = \frac{[Mn^{2+}][Fe^{3+}]^5}{[MnO_4^-][Fe^{2+}]^5[H^+]^8}$$

75

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln J$$

$$-5EF = -5E^\theta F + RT \ln \frac{[Mn^{2+}][Fe^{3+}]^5}{[MnO_4^-][Fe^{2+}]^5[H^+]^8}$$

$$E = E^\theta - \frac{RT}{5F} \ln \frac{[Mn^{2+}][Fe^{3+}]^5}{[MnO_4^-][Fe^{2+}]^5[H^+]^8}$$

$$E = E^\theta + \frac{RT}{5F} \ln \frac{[MnO_4^-][Fe^{2+}]^5[H^+]^8}{[Mn^{2+}][Fe^{3+}]^5}$$

76

将 $E = \varphi_+ - \varphi_-$ 代入上式:

$$\varphi_+ - \varphi_- = \varphi^\theta_+ - \varphi^\theta_- + \frac{RT}{5F} \ln \frac{[MnO_4^-][Fe^{2+}]^5[H^+]^8}{[Mn^{2+}][Fe^{3+}]^5}$$

$$\varphi_+ - \varphi_- = \varphi^\theta_+ - \varphi^\theta_- + \frac{RT}{5F} \ln \frac{[MnO_4^-][H^+]^8}{[Mn^{2+}]} + \frac{RT}{5F} \ln \frac{[Fe^{2+}]^5}{[Fe^{3+}]^5}$$

将正、负极分项:

$$\varphi_+ - \varphi_- = (\varphi^\theta_+ + \frac{RT}{5F} \ln \frac{[MnO_4^-][H^+]^8}{[Mn^{2+}]}) - (\varphi^\theta_- + \frac{RT}{5F} \ln \frac{[Fe^{3+}]^5}{[Fe^{2+}]})$$

77

对半反应: $MnO_4^- + 8H^+ + 5e = Mn^{2+} + 4H_2O$

$$\begin{aligned}\varphi(MnO_4^- / Mn^{2+}) &= \varphi^\theta(MnO_4^- / Mn^{2+}) + \frac{RT}{5F} \ln \frac{[MnO_4^-][H^+]^8}{[Mn^{2+}]} \\ &= \varphi^\theta(MnO_4^- / Mn^{2+}) + \frac{0.0592}{5} \lg \frac{[MnO_4^-][H^+]^8}{[Mn^{2+}]}\end{aligned}$$

对半反应: $Fe^{2+} = Fe^{3+} + e$

$$\begin{aligned}\varphi(Fe^{3+} / Fe^{2+}) &= \varphi^\theta(Fe^{3+} / Fe^{2+}) + \frac{RT}{F} \ln \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} \\ &= \varphi^\theta(Fe^{3+} / Fe^{2+}) + 0.0592 \lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}\end{aligned}$$

78

(2) 书写电极的能斯特方程时需注意:

- Nernst方程中涉及各物质的写法遵循 K° 的写法;

离子: 相对浓度用 $[C]/C^{\circ}$ 表示, 简化为 $[C]$
 气体: 相对分压用 p/p° 表示
 纯固体和纯液体: 不写入表达式

- Nernst方程中 $[Ox]$, $[Red]$ 的次方与电极反应中 Ox 和 Red 物种前面系数相同;

- 半反应需配平。若半反应中有酸、碱参与该反应, 则该酸或碱的浓度应表示在 Nernst 方程中。

79

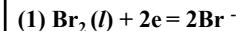
简单小结 (需掌握):

$$1、\text{电极反应: } \varphi = \varphi^{\circ} + \frac{0.0592}{n} \lg \frac{[Ox]^a}{[Red]^b}$$

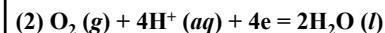
$$2、\text{电池反应: } E = E^{\circ} - \frac{0.0592}{n} \lg J$$

82

例2: 写出298K时下列电极反应Nernst方程式。

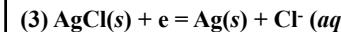


$$\varphi(Br_2 / Br^-) = \varphi^{\circ}(Br_2 / Br^-) + \frac{0.0592}{2} \lg \frac{1}{[Br^-]^2}$$

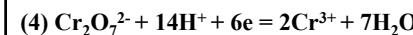


$$\varphi(O_2 / H_2O) = \varphi^{\circ}(O_2 / H_2O) + \frac{0.0592}{4} \lg \left(\frac{P_{O_2}}{P^{\circ}} \right) ([H^+]^4)$$

80



$$\varphi(AgCl / Ag) = \varphi^{\circ}(AgCl / Ag) + 0.0592 \lg \frac{1}{[Cl^-]}$$



$$\begin{aligned} \varphi(Cr_2O_7^{2-} / Cr^{3+}) &= \varphi^{\circ}(Cr_2O_7^{2-} / Cr^{3+}) \\ &+ \frac{0.0592}{6} \lg \frac{[Cr_2O_7^{2-}] [H^+]^4}{[Cr^{3+}]^2} \end{aligned}$$

81

2.2.4 电极电势的应用

一、判断反应方向

- ① 求 φ_+ 、 φ_-
- ② $E = \varphi_+ - \varphi_-$
- ③ $E > 0$, 正向自发进行;
 $E < 0$, 反应逆向进行;
 $E = 0$, 平衡状态

83

例3: 判断 $2Fe^{3+}(0.01 M) + 2I^-(0.001 M) \rightleftharpoons I_2 + 2Fe^{2+}(1.0 M)$ 反应自发进行的方向。

解: 半反应: $Fe^{3+} + e \rightleftharpoons Fe^{2+}$

$$\begin{aligned} \varphi(Fe^{3+} / Fe^{2+}) &= \varphi^{\circ}(Fe^{3+} / Fe^{2+}) + 0.0592 \lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} \\ &= 0.771 + 0.0592 \lg \frac{0.01}{1.0} = 0.653 V \end{aligned}$$

84

半反应: $2I^-(aq) \rightleftharpoons I_2(s) + 2e$

$$\varphi(I_2 / I^-) = \varphi^\theta(I_2 / I^-) + \frac{0.0592}{2} \lg \frac{1}{[I^-]^2}$$

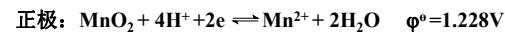
$$= 0.534 + \frac{0.0592}{2} \lg \frac{1}{0.001^2} = 0.711 V$$

$$E = \varphi_+ - \varphi_- = 0.653 - 0.711 = -0.058 V < 0$$

所以, 以上反应逆向自发进行。

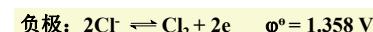
85

方法二: 运用电极的 Nernst 方程。



$$\varphi(MnO_2 / Mn^{2+}) = \varphi^\theta(MnO_2 / Mn^{2+}) + \frac{0.0592}{2} \lg \frac{[H^+]^4}{[Mn^{2+}]}$$

$$= 1.228 + \frac{0.0592}{2} \lg \frac{12^4}{1.0} = 1.356 V$$



$$\varphi(Cl_2 / Cl^-) = \varphi^\theta(Cl_2 / Cl^-) + \frac{0.0592}{2} \lg \frac{1}{[Cl^-]^2}$$

$$= 1.358 + \frac{0.0592}{2} \lg \frac{1}{12^2} = 1.294 V$$

$$E = \varphi_+ - \varphi_- = 1.356 - 1.294 = 0.062 V > 0$$

88

例4: (1) 判断下列反应:



(2) 实验室中为何可用浓 HCl 制备 Cl₂?

解: (1) 正极: $MnO_2 + 4H^+ + 2e \rightleftharpoons Mn^{2+} + 2H_2O \quad \varphi^\theta = 1.228 V$

负极: $2Cl^- \rightleftharpoons Cl_{2(g)} + 2e \quad \varphi^\theta = 1.358 V$

因为 $E^\circ = \varphi_+^\theta - \varphi_-^\theta$

$$= 1.228 - 1.358$$

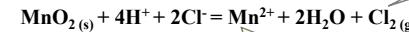
$$= -0.13 V < 0$$

所以, 在标态下以上反应不能自发向右进行。

86

(2) 浓 HCl 中, $[H^+] = [Cl^-] = 12 mol \cdot dm^{-3}$

方法一: 运用整个反应的 Nernst 方程



1 mol/L

$$E = E^\theta - \frac{0.0592}{2} \lg \frac{[Mn^{2+}] (\frac{P_{Cl_2}}{\varphi^\theta})}{[H^+]^4 [Cl^-]^2}$$

$$= -0.13 - \frac{0.0592}{2} \lg \frac{1}{(12)^4 (12)^2}$$

$$= 0.062 V > 0$$

所以, 以上反应可自发正向进行, 即实验室中可用浓 HCl 制备 Cl₂。

87

二、确定氧化还原反应进行的限度 (K^θ)

I. 计算反应的标准平衡常数

电池中非体积功只有电功一种:

$$\text{则: } -\Delta_r G_m = W_{max} = W_e = QE$$

非标态: $\Delta_r G_m = -nFE$

标态: $\Delta_r G_m^\theta = -nFE^\theta$, 又 $\Delta_r G_m^\theta = -RT \ln K^\theta$

n: 反应中电子转移数

F: 法拉第常数, 96500 C·mol⁻¹

E: 原电池的电动势

89

$$-nFE^\theta = -RT \ln K^\theta$$

$$\ln K^\theta = \frac{nFE^\theta}{RT}$$

R = 8.314 J·mol⁻¹·K⁻¹
F = 96500 C·mol⁻¹
T = 298.15 K
n: 氧化还原反应中电子转移数

$$\therefore \lg K^\theta = \frac{nFE^\theta}{2.303 RT}$$

$$\lg K^\theta = \frac{nE^\theta}{0.0592} = \frac{n(\varphi_+^\theta - \varphi_-^\theta)}{0.0592}$$

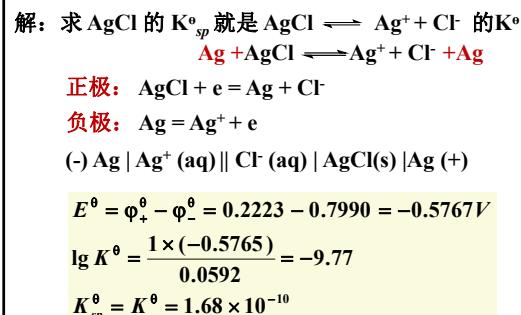


90

注意：

298K时氧化还原反应的标准平衡常数 K^θ 只与 E^θ 有关，与溶液的起始浓度无关（即与E无关）。

91



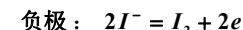
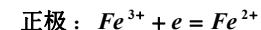
94

例5：求反应 $2\text{Fe}^{3+}(0.01 \text{ M}) + 2\text{I}^-(0.001 \text{ M}) \rightleftharpoons \text{I}_2 + 2\text{Fe}^{2+}(1.0 \text{ M})$
 反应的标准平衡常数 K^θ

$$(\varphi^\theta(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.771 \text{ V}, \varphi^\theta(\text{I}_2/\text{I}^-) = 0.534 \text{ V})$$

解：步骤1：确定正、负极，计算 E^θ ；

步骤2：确定配平后的 n 值



$$E^\theta = \varphi_+^\theta - \varphi_-^\theta = 0.771 - 0.534 = 0.237 \text{ V}$$

$$\lg K^\theta = \frac{nE^\theta}{0.0592} = \frac{2 \times 0.237}{0.0592} = 8.03$$

$$K^\theta = 1.08 \times 10^8$$

92

II. 计算溶度积 K_{sp}^θ

在实际工作中，许多难溶电解质饱和溶液的离子浓度极低，用直接测定离子浓度的方法求 K_{sp}^θ 很困难，常通过选择合适的电极组成电对测定 E^θ ，就可以方便准确地测定 K_{sp}^θ 。

例6：求 AgCl 的 K_{sp}^θ （已知 $\varphi^\theta(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0.7990 \text{ V}$, $\varphi^\theta(\text{AgCl}/\text{Ag}) = 0.2223 \text{ V}$ ）

93

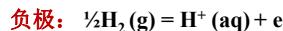
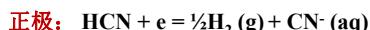
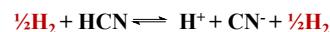
III. 计算弱电解质的解离常数 K_a^θ

例7：已知 $\varphi^\theta(\text{HCN}/\text{H}_2) = -0.545 \text{ V}$ ，计算 HCN 的 K_a^θ 。

解法一：

求 HCN 的 K_a^θ 就是 $\text{HCN} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CN}^-$ 的 K_a^θ 。

如何把 $\text{HCN} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CN}^-$ 设计成氧化还原反应？



$$E^\theta = \varphi^\theta(\text{HCN}/\text{H}_2) - \varphi^\theta(\text{H}_2/\text{H}^+) = -0.545 \text{ V}$$

95

$$\lg K^\theta = \frac{1 \times (-0.545)}{0.0592}$$

$$K_a^\theta = K^\theta = 6.22 \times 10^{-10}$$

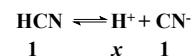
96

解法二：



$$\varphi^\theta(\text{HCN}/\text{H}_2) = \varphi(\text{H}^+/\text{H}_2)$$

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



$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{CN}^-]}{[\text{HCN}]} = [\text{H}^+]$$

97

问题转化成如何求 H^+ 浓度？

$$\varphi^\theta(\text{HCN}/\text{H}_2) = \varphi(\text{H}^+/\text{H}_2)$$

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

$$= 0 + \frac{0.0592}{2} \lg (K_a)^2$$

$$-0.545 = 0.0592 \lg K_a$$

$$K_a = 6.22 \times 10^{-10}$$

98

2.2.5 影响电极电势的因素

一、溶液浓度和气体压力对电极电势的影响
(即Nernst方程):

例8：已知如下反应：



讨论上述电池电动势与其标准电极电势的差异？



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

$$= 0.345 - (-0.762) = 1.107 \text{ V}$$

99

$$\varphi(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = \varphi^\theta + \frac{0.0592}{2} \lg 0.001$$

$$= 0.345 + \frac{0.0592}{2} \lg 0.001 = 0.256 \text{ V}$$

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

$$= 0.256 - (-0.762)$$

$$= 1.018 \text{ V}$$

E < E^θ, 即正向反应倾向减小。

100

例9：对(-)Cu | Cu²⁺(0.01M) || Cu²⁺(1.0M) | Cu(+)

①写出正、负极电极反应，电池反应

②求E^θ、E、ΔG解：① 负极： Cu = Cu²⁺(0.01M) + 2e正极： Cu²⁺(1.0M) + 2e = Cu电池反应： Cu²⁺(1.0M) = Cu²⁺(0.01M)

浓差电池：由两种不同浓度的金属离子分别与该金属形成的两个电极组成的原电池。

101

② E^θ = 0

$$\varphi_+ = \varphi^\theta + \frac{0.0592}{2} \lg 1.0$$

$$\varphi_- = \varphi^\theta + \frac{0.0592}{2} \lg 0.01$$

$$\text{E} = \varphi_+ - \varphi_- = 0.0592 \text{ V}$$

$$\Delta G = -nFE = -2 \times 0.0592 \times 96500 \times 10^{-3}$$

$$= -11.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

102

例10：已知 $O_2 + 4H^+ + 4e = 2H_2O$ 的标准电极电势为 +1.229 V，问氧气压力下降为 1 kPa、1 Pa、 10^{-3} Pa 时的电极电势。

解：半反应式 $O_2 + 4H^+ + 4e = 2H_2O$

$$\varphi(O_2/H_2O) = \varphi^\theta + \frac{0.0592}{4} \lg(\frac{p_{O_2}}{p^\theta}) [H^+]^4$$

$$\text{当 } p_{O_2} = 1 \text{ kPa}, \varphi(O_2/H_2O) = 1.229 + \frac{0.0592}{4} \lg(\frac{1}{100}) = 1.199 \text{ V}$$

$$\text{当 } p_{O_2} = 1 \text{ Pa}, \varphi(O_2/H_2O) = 1.229 + \frac{0.0592}{4} \lg(\frac{1}{10^5}) = 1.155 \text{ V}$$

$$\text{当 } p_{O_2} = 10^{-3} \text{ Pa}, \varphi(O_2/H_2O) = 1.229 + \frac{0.0592}{4} \lg(10^{-3}/10^5) = 1.111 \text{ V}$$

103

结 论：

O_2 的压力(Pa)	10^5	10^3	1	10^{-3}
φ 值 (V)	1.229	1.199	1.155	1.111

随着氧化剂的压力降低，其电极电势也减小。

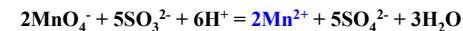
104

二、pH 对电极电势的影响

对于氧化还原反应来说，酸度不同反应产物可能也不同：

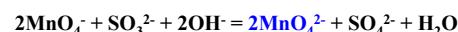
以 MnO_4^- 与 SO_3^{2-} 反应为例：

◆ 强酸性介质：

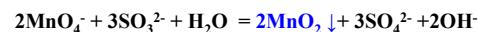


105

◆ 强碱性介质：



◆ 中性、弱碱性介质：



106

例11：当 HAc 的 $c = 0.10 \text{ mol} \cdot dm^{-3}$, $p_{H_2} = 100 \text{ kPa}$ 时氢电极的电极电势。

解： $2H^+ + 2e = H_2$

$$\varphi(H^+/H_2) = \varphi^\theta(H^+/H_2) + \frac{0.0592}{2} \lg \frac{[H^+]^2}{p_{H_2}/p^\theta}$$

$$\because c_{HAc} = 0.1 \text{ mol} \cdot dm^{-3}, K_a^\theta = 1.75 \times 10^{-5}, \frac{c}{K_a^\theta} > 500$$

$$\therefore [H^+] = \sqrt{cK_a^\theta} = \sqrt{0.10 \times 1.75 \times 10^{-5}} = 1.32 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot dm^{-3}$$

$$\varphi(H^+/H_2) = 0 + \frac{0.0592}{2} \lg \frac{(1.32 \times 10^{-3})^2}{100/100} = -0.17 \text{ V}$$

107

例12：计算氧气分别在 pH=7 和 pH=14 中的电极电势。

解：半反应式 $O_2 + 4H^+ + 4e = 2H_2O \quad \varphi^\theta(O_2/H_2O) = 1.229 \text{ V}$

$$\varphi(O_2/H_2O) = \varphi^\theta + \frac{0.0592}{4} \lg(\frac{p_{O_2}}{p^\theta}) [H^+]^4$$

pH = 7 时：

$$\varphi(O_2/H_2O) = 1.229 + \frac{0.0592}{4} \lg(10^{-7})^4 = 0.815 \text{ V}$$

pH = 14 时：

$$\varphi(O_2/H_2O) = 1.229 + \frac{0.0592}{4} \lg(10^{-14})^4 = 0.400 \text{ V}$$

108

$pH=14$, 即为 $[OH^-]=1 mol \cdot dm^{-3}$, 此时的
 $\varphi_A(O_2/H_2O) = 0.400 V = \varphi_B^o(O_2/H_2O)$

结 论:

溶液 pH 值	0	7	14
φ 值 (V)	1.229	0.815	0.400

- (1) 氧气的氧化性受溶液酸碱性的影响很大;
(2) 可由酸性溶液中的电极电势推出其在碱性溶液中的电极电势; 反之亦可。

109

例13: 利用氧气在标准碱溶液中的电极电势计算其在 $[H^+]=1.0 mol/dm^3$ (标准酸性溶液)中的电极电势。

解: 已知 $O_2 + 2H_2O + 4e = 4OH^- \quad \varphi_B^o(O_2/OH^-) = 0.401V$

$$\varphi_B^o(O_2/H_2O, H^+) = \varphi_B^o(O_2/OH^-) = \varphi_B^o + \frac{0.0592}{4} \lg \frac{p_{O_2}}{p^\theta}$$

$[H^+] = 1 mol/dm^3$ 时, $[OH^-] = 10^{-14} mol/dm^3$

$$\varphi(O_2/OH^-) = 0.401 + \frac{0.0592}{4} \lg \frac{1}{(10^{-14})^4} = 1.229 V$$

110

例14: $Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e = 2Cr^{3+} + 7H_2O$ 的 $\varphi^o = 1.23V$, $[Cr^{3+}] = [Cr_2O_7^{2-}] = 1.0 mol/dm^3$, 求:
 $[H^+] = 10 mol/dm^3$ 及 $[H^+] = 1 \times 10^{-3} mol/dm^3$ 时的 φ 值。

$$\text{解: } \varphi = \varphi^o + \frac{0.0592}{6} \lg \frac{[Cr_2O_7^{2-}][H^+]^{14}}{[Cr^{3+}]^2}$$

当 $[H^+] = 10 mol \cdot dm^{-3}$

$$\varphi_1 = 1.23 + \frac{0.0592}{6} \lg(10^{14}) = 1.37 V$$

当 $[H^+] = 1 \times 10^{-3} mol \cdot dm^{-3}$

$$\varphi_2 = 1.23 + \frac{0.0592}{6} \lg(10^{-3})^{14} = 0.82 V$$

111

结 论:

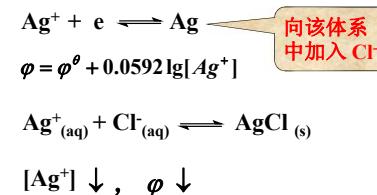
H^+ 的浓度($mol \cdot dm^{-3}$)	10	1	1×10^{-3}
φ 值 (V)	1.37	1.23	0.82

即 $Cr_2O_7^{2-}$ 的氧化能力随酸度的降低而明显减弱。

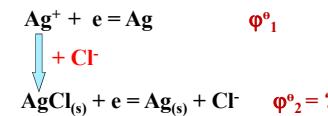
112

三、电极电势与难溶物的关系

例15: 已知 $\varphi^o(Ag^+/Ag) = 0.80V$, 如果在该电对体系中加入 $NaCl$, 使得 $[Cl^-]=1.0 mol/dm^3$, 求:
 $\varphi^o(AgCl/Ag)$ 。 $(K_{sp}^o, AgCl = 1.77 \times 10^{-10})$



113



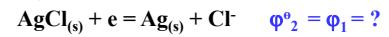
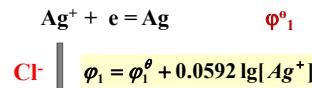
因为是 φ_2 , $[Cl^-] = 1.0 mol \cdot dm^{-3}$



$$K_{sp} = [Ag^+][Cl^-]$$

$$\Rightarrow [Ag^+] = K_{sp}$$

114



$$[\text{Cl}^-] = 1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \quad ([\text{Ag}^+] = K_{sp})$$

电对 $\text{AgCl}_{(s)} + e = \text{Ag}_{(s)} + \text{Cl}^-$ 处于标准态:

$$\begin{aligned} \varphi^\theta_2 &= \varphi_1 = \varphi^\theta_1 + 0.0592 \lg [\text{Ag}^+] \\ &= \varphi^\theta_1 + 0.0592 \lg K_{sp} \end{aligned}$$

115

$$\text{解: } \varphi^\theta(\text{AgCl}/\text{Ag}) = \varphi(\text{Ag}^+/\text{Ag})$$

$$= \varphi^\theta(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + 0.0592 \lg [\text{Ag}^+]$$

$$= \varphi^\theta(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + 0.0592 \lg \frac{K_{sp}^\theta}{[\text{Cl}^-]} \quad 1 \text{ mol/l}$$

$$= 0.80 + 0.0592 \lg (1.77 \times 10^{-10}) = 0.22 \text{ V}$$

由此可见, $\varphi^\theta(\text{AgCl}/\text{Ag}) < \varphi^\theta(\text{Ag}^+/\text{Ag})$, 说明 AgCl 的氧化性比 Ag^+ 要弱。

116

φ^θ 与生成的 AgX 难溶物的关系

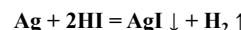
Ag^+ 的难溶物	AgCl	AgBr	AgI
难溶物 K_{sp}^θ	1.77×10^{-10}	5.35×10^{-13}	8.51×10^{-17}
$\varphi^\theta(\text{AgX}/\text{Ag}) (\text{V})$	0.22	0.073	-0.15

小结: 随着生成难溶物 K_{sp}^θ 的减小, AgX/Ag 电对的 φ^θ 也减小, 而 Ag 的还原性则大为增加。

117



状态下, 金属Ag可以与 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ HCl 反应放出 H_2 吗? 与 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ HI 呢?



118

$$\text{例16: } \text{Cu}^{2+} + e = \text{Cu}^+ \quad \varphi^\theta = 0.15 \text{ V}$$

$$\text{I}_2 + 2e = 2\text{I}^- \quad \varphi^\theta = 0.54 \text{ V}$$

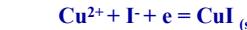
求反应 $2\text{Cu}^{2+} + 4\text{I}^- = 2\text{CuI}_{(s)} + \text{I}_2$ 的 E^θ ?

$$\text{已知 } K_{sp,\text{CuI}} = 1.3 \times 10^{-12}$$

$$\text{解: } E^\theta = \varphi^\theta(\text{Cu}^{2+}/\text{CuI}) - \varphi^\theta(\text{I}_2/\text{I}^-)$$

如何求 $\varphi^\theta(\text{Cu}^{2+}/\text{CuI})$?

$$\varphi^\theta(\text{Cu}^{2+}/\text{CuI}) = \varphi(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+)$$



浓度: 1 1

思想
方法

119

$$\varphi(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) = \varphi^\theta(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) + 0.0592 \lg \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^+]} \quad 1 \text{ mol/l}$$

$$\varphi(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) = 0.15 + 0.0592 \lg \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{K_{sp}/[\text{I}^-]}$$

$$= 0.15 + 0.0592 \lg \frac{1.0}{1.3 \times 10^{-12}} = 0.85 \text{ V}$$

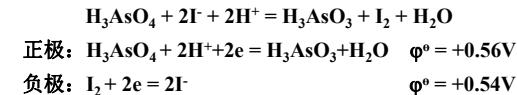
$$E^\theta = \varphi^\theta(\text{Cu}^{2+}/\text{CuI}) - \varphi^\theta(\text{I}_2/\text{I}^-)$$

$$= 0.85 - 0.54 = 0.31 \text{ V}$$

小结: 当涉及难溶物的电极电势时, 通过溶度积常数(K_{sp})将简单电极与难溶物电极相关联。

120

四、电极电势与氧化还原反应的方向逆转



因此, 当溶液处于热力学标准态时反应向右进行; 但如果我们向标态溶液中添加强碱, 升高溶液的pH, 将会使反应逆转, 试计算反应逆转溶液的最低pH值.

121

解: 若使反应逆转, 则应有: $\phi(+) \leq \phi(-)$

$$\begin{aligned}\phi(\text{H}_3\text{AsO}_4/\text{H}_3\text{AsO}_3) &= \phi^\circ + \frac{0.0592}{2} \lg \frac{[\text{H}_3\text{AsO}_4][\text{H}^+]^2}{[\text{H}_3\text{AsO}_3]} \\ &= 0.56 - 0.0592\text{pH} \leq \phi^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-) \\ &- 0.0592\text{pH} \leq 0.54 - 0.56 \\ \text{pH} &\geq 0.34\end{aligned}$$

所以加入强碱, 使溶液的pH值高于0.34时, 反应可能发生逆转.

122

§ 3 电位图 (Latimer Diagrams)

3.1 元素电位图

3.1.1 定义:

把同一元素的不同氧化态物质, 按照其氧化数由高到低的顺序排列成图, 并在两种物质之间的连线上标出对应电对的标准电极电势的数值而得的图。

123



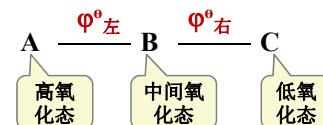
$\text{BrO}_4^- \xrightarrow{0.93} \text{BrO}_3^-$ 表示的是:



124

3.1.2 应用

(1). 判断歧化反应能否发生



If $\phi^\circ_{\text{右}} > \phi^\circ_{\text{左}}$, B发生歧化反应, $\text{B} \longrightarrow \text{A} + \text{C}$

If $\phi^\circ_{\text{右}} < \phi^\circ_{\text{左}}$, B发生反歧化反应, $\text{A} + \text{C} \longrightarrow \text{B}$

125

例17: $\text{Cu}^{2+} \xrightarrow{0.167} \text{Cu}^+ \xrightarrow{0.521} \text{Cu}$, Cu^+ 能否被歧化?

解: $\phi^\circ_{\text{右}} > \phi^\circ_{\text{左}}$, 所以假设 $2\text{Cu}^+ \longrightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{Cu}$

正极: $\text{Cu}^+ + e \longrightarrow \text{Cu} \quad \phi^\circ(\text{Cu}^+/\text{Cu}) = 0.521\text{V}$

负极: $\text{Cu}^+ \longrightarrow \text{Cu}^{2+} + e \quad \phi^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) = 0.167\text{V}$

$E^\circ = 0.521 - 0.167 > 0$ 自发正向反应

126

例如：Mn元素在碱性条件下的部分元素电势图如下：

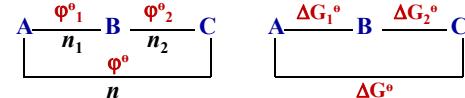


因为： $\varphi_\text{右}^\circ > \varphi_\text{左}^\circ$ ，所以： MnO_4^{2-} 能够发生歧化



127

(2). 求未知电对的电极电势



$$\Delta G^\circ = \Delta G_1^\circ + \Delta G_2^\circ \\ -nF\varphi^\circ = -n_1F\varphi_1^\circ + (-n_2F\varphi_2^\circ)$$

注意：

- ◆ 水合氢离子和水合电子的 $\Delta_f G_m^\circ = 0$
- ◆ ΔG 有加和性，而电极电势 φ 无加和性。

128

思考题：

1. 为何 $\Delta_r G_m^\circ = -nF\varphi^\circ$?
2. 哪些因素决定金属活动性顺序？



129

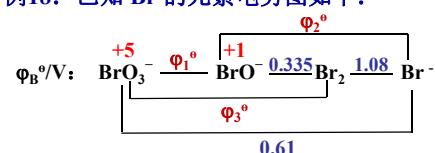
$$\varphi^\circ = \frac{n_1\varphi_1^\circ + n_2\varphi_2^\circ}{n} \\ \text{即 } \varphi^\circ = \frac{\sum n_i\varphi_i^\circ}{\sum n_i}$$

若有 i 个相邻电对，则有：

$$\varphi^\circ = \frac{n_1\varphi_1^\circ + n_2\varphi_2^\circ + \cdots + n_i\varphi_i^\circ}{n_1 + n_2 + \cdots + n_i}$$

130

例18：已知 Br 的元素电势图如下：



- (1) 求 φ_1° 、 φ_2° 和 φ_3°
- (2) 判断哪些物种可以歧化？
- (3) $\text{Br}_2(l)$ 和 NaOH 混合最稳定的产物是什么？写出方程式并计算 K° ？

131

1个Br原子

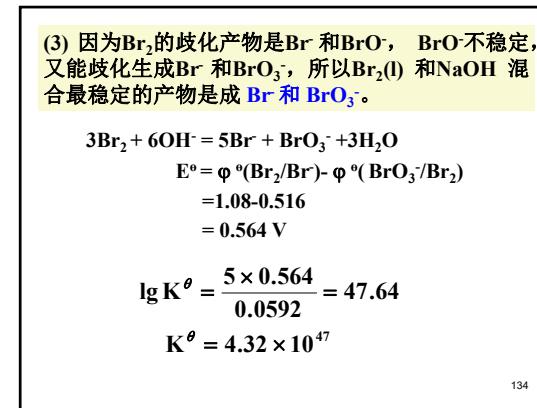
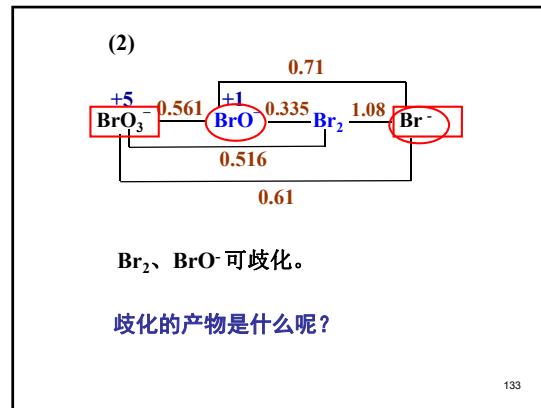
$$\text{解：(1)} \quad 0.61 = \frac{4\varphi_1^\circ + 1 \times 0.335 + 1 \times 1.08}{6}$$

$$\varphi_1^\circ = 0.561 \text{ V}$$

$$\varphi_2^\circ = \frac{1 \times 0.335 + 1 \times 1.08}{2} = 0.71 \text{ V}$$

$$\varphi_3^\circ = \frac{4 \times 0.561 + 1 \times 0.335}{5} = 0.516 \text{ V}$$

132



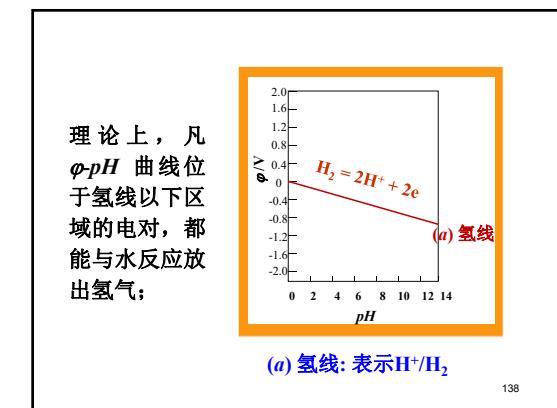
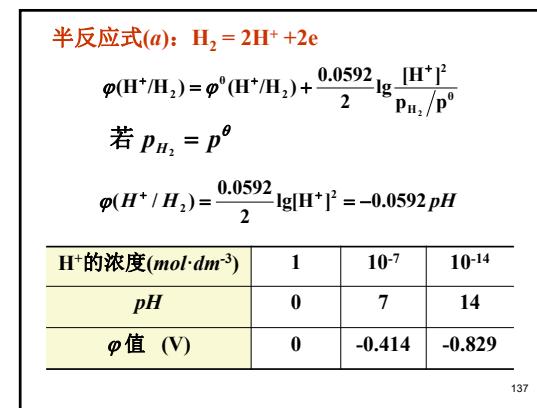
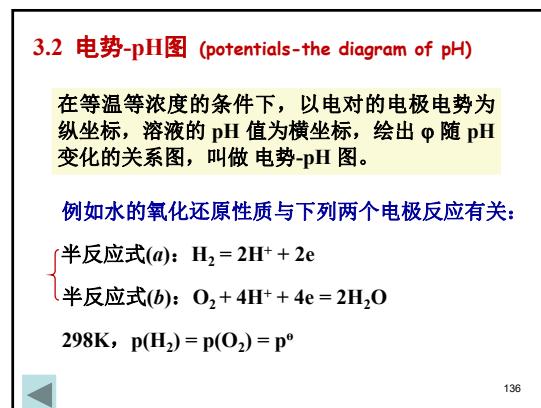
复习:

已知: (1) $\text{Fe}^{3+} + \text{e} = \text{Fe}^{2+}$ $\varphi^\circ(1) = 0.771 \text{ V}$
 (2) $\text{Fe}^{2+} + 2\text{e} = \text{Fe}$ $\varphi^\circ(2) = -0.441 \text{ V}$

求: (3) $\text{Fe}^{3+} + 3\text{e} = \text{Fe}$ $\varphi^\circ(3) = ?$

注意: φ° 的计算不能像热力学函数(如 ΔH)一样, 直接通过方程式的加减获得!!

135



半反应式(b): $O_2 + 4H^+ + 4e = 2H_2O$

$$\varphi(O_2/H_2O) = \varphi^\theta + \frac{0.0592}{4} \lg \left(\frac{p_{O_2}}{p^\theta} \right) [H^+]^4$$

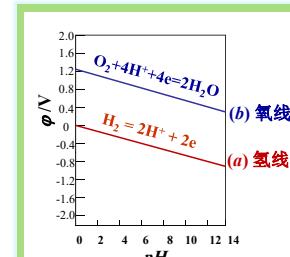
若 $p_{O_2} = p^\theta$

$$\varphi(O_2/H_2O) = 1.229 + \frac{0.0592}{4} \lg [H^+]^4 = 1.229 - 0.0592 pH$$

H^+ 的浓度($mol \cdot dm^{-3}$)	1	10^{-7}	10^{-14}
pH	0	7	14
φ 值 (V)	1.229	0.815	0.400

139

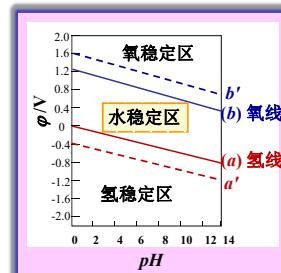
理论上，凡 $\varphi-pH$ 曲线位于氧线以上区域的电对，均能与水反应放出氧气；
(eg: $\varphi_A^\theta MnO_4^- / Mn^{2+} = 1.51V$)

(b) 氧线: 表示 O_2/H_2O

140

思考：实际上 $KMnO_4$ 能在水溶液中作氧化剂吗？

$KMnO_4$ 不会使得水氧化，因此其在水溶液中依然是优良的氧化剂，但由于其值未落在 a 和 b 之间，在水中不能长期稳定存在。



电势-pH 图

141

推测氧化剂和还原剂在水中的稳定性区域：

- (1) 理论上，凡 $\varphi-pH$ 曲线位于氧线以上区域的电对，均能与水反应放出氧气；
- (2) 凡 $\varphi-pH$ 曲线位于氢线以下区域的电对，都能与水反应放出氢气；
- (3) 位于氧线、氢线之间区域的电对，在水溶液中都是稳定的，即水不会被氧化，也不被还原。

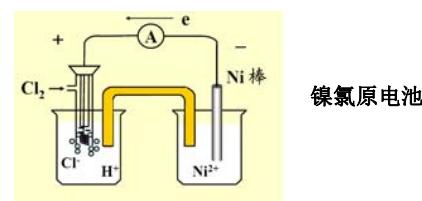
考虑实际放电速度缓慢，氢线和氧线都各自推出去约 0.5 V，得两条虚线。

142

§ 4 电解 (Electrolysis)

4.1 原电池和电解池

电池：标准 Ni^{2+}/Ni ---- Cl_2/Cl^-



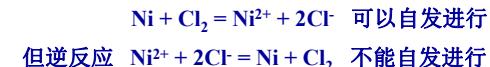
镍氯原电池

143

$$E^\theta = \varphi^\theta(Cl_2 / Cl^-) - \varphi^\theta(Ni^{2+} / Ni) \\ = 1.36 - (-0.25) = 1.61V$$

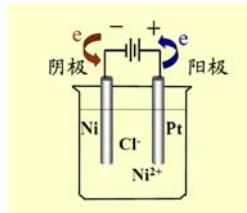
$$\Delta G^\theta = -nFE^\theta \\ = -2 \times 96500 \times 1.61 \times 10^{-3} = -311 kJ \cdot mol^{-1}$$

$E^\theta > 0$, $\Delta G^\theta < 0$, 说明原电池中电子将自发从镍电极流向氯电极，即：



144

如迫使上述反应逆向进行: $\text{Ni}^{2+} + 2\text{Cl}^- = \text{Ni} + \text{Cl}_2$
就必须把装置改成下图所示:

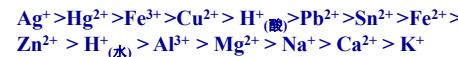
 NiCl_2 电解池

145

思考: 放电次序?

放电次序

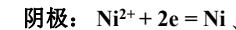
阴极: (阳离子得电子)



阳极: (阴离子失电子)

- 若是惰性电极(Pt or 石墨), 则放电顺序:
 $\text{S}^2- > \text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{OH}^- >$ 含氧酸根离子
- 若是活泼金属(金属活动顺序表Ag以前):
则电极材料失电子, 而溶液中的阴离子不放电

146

当 $E \geq 1.61 \text{ V}$ 时:

这种依靠加外电压迫使一个自发的氧化还原反应朝相反方向进行的反应, 叫做电解反应。

电解反应和电池反应恰好是相反的过程。

147

原电池和电解池的区别	
原电池	电解池
电子流出的电极是负极, 负极被氧化; 获得电子的电极是正极, 正极被还原	获得电子的电极是阴极, 阴极被还原; 电子流出的电极是阳极, 阳极被氧化
化学能转变为电能	电能转变为化学能
$\Delta_r G_m < 0$, 反应自发进行	$\Delta_r G_m > 0$, 反应非自发进行

148

4.2 分解电压 (Decomposition potential)

4.2.1 理论分解电压 ($E_{\text{理论}}$)

定义: 使某电解质溶液能连续不断地发生电解时所必需的最小外加电压。理论上讲 $E_{\text{理论}}$ 应等于原电池的可逆电动势 ($E_{\text{可逆}}$) 的绝对值。

例19: 计算电解食盐水的理论分解电压。已知工业电解食盐水得到 Cl_2 和 H_2 的条件是: 电解质溶液中的 $[\text{Cl}^-] = 3.2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $[\text{OH}^-] = 1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 电解产生的气体分压为标准压力。

149

解: 阴极: $\text{H}_2 = 2\text{H}^+ + 2\text{e}$

$$\varphi(\text{H}^+/\text{H}_2) = \varphi^\theta(\text{H}^+/\text{H}_2) + \frac{0.0592}{2} \lg \frac{[\text{H}^+]^2}{p_{\text{H}_2}/p^\theta} \\ = \frac{0.0592}{2} \lg [\text{H}^+]^2 = 0.0592 \lg 10^{-14} = -0.83 \text{ V}$$

阳极: $2\text{Cl}^- = \text{Cl}_2 \uparrow + 2\text{e}$

$$\varphi(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = \varphi^\theta(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) + \frac{0.0592}{2} \lg \frac{p_{\text{Cl}_2}/p^\theta}{[\text{Cl}^-]^2} \\ = 1.36 + \frac{0.0592}{2} \lg \frac{1}{3.2^2} = 1.33 \text{ V}$$

$$E = \varphi(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) - \varphi(\text{H}^+/\text{H}_2) = 1.33 + 0.83 = 2.16 \text{ V}$$

150

**相同浓度几种电解质水溶液的分解电压
(Pt作电极)**

电解质溶液	实际分解电压/V	电解产物	理论分解电压/V	$E_{\text{实际}} - E_{\text{理论}}$
HNO ₃	1.69	H ₂ +O ₂	1.23	0.46
CH ₂ ClCOOH	1.72	H ₂ +O ₂	1.23	0.49
H ₂ SO ₄	1.67	H ₂ +O ₂	1.23	0.44
H ₃ PO ₄	1.70	H ₂ +O ₂	1.23	0.47
NaOH	1.69	H ₂ +O ₂	1.23	0.46
KOH	1.67	H ₂ +O ₂	1.23	0.44
NH ₃ ·H ₂ O	1.74	H ₂ +O ₂	1.23	0.51

151

4.2.2 实际分解电压($E_{\text{实际}}$)

由此可见，电解过程通常是在不可逆的情况下进行的，即要使电解反应发生，施加在电解池两端的最小电压总是大于理论分解电压，该电压就称为“实际分解电压”。

超过的电压

$$E_{\text{实际}} = E_{\text{可逆}} + IR + \Delta E_{\text{不可逆}}$$

克服
电阻
克服电极
的极化

152

4.3 超电势 (η)

4.3.1 定义：

为完成电解氧化还原所需电势超过其平衡电势的部分称为超电势。

4.3.2 结果：

由于存在超电势，在实际电解时要使阳离子在阴极上发生还原，外加于阴极的电势必须比可逆电极的电势更负；要使阴离子在阳极上氧化，外加于阳极的电势必须比可逆电极的电势更正一些。

153

eg: 有0.005 mol·kg⁻¹的 ZnSO₄ 溶液，Zn²⁺ 在阴极上的理论析出电势 $\varphi_{\text{理论}} = -0.808$ V，而实际析出电势 $\varphi_{\text{实际}} = -0.838$ V，则：

$$\begin{aligned}\eta_{\text{阴}} &= \varphi_{\text{可逆}} - \varphi_{\text{不可逆}} \\ &= -0.808 - (-0.838) = 0.030 \text{ V}\end{aligned}$$

154

eg: 当 OH⁻ 的浓度为 10⁻¹³ mol·kg⁻¹ 时，O₂ 在阳极上的理论析出电势 $\varphi_{\text{理论}} = 1.170$ V，而实际析出电势 $\varphi_{\text{实际}} = 1.642$ V，则：

$$\begin{aligned}\eta_{\text{阳}} &= \varphi_{\text{不可逆}} - \varphi_{\text{可逆}} \\ &= 1.642 - 1.170 = 0.472 \text{ V}\end{aligned}$$

155

4.4 法拉第电解定律

1833 年，Faraday 提出电解定律：电解过程中电极上发生电解的物质的量 n 与通过电解池的电量 Q 呈正比。

半反应	1mol 电解产物质量/g	所需电量/C
Na ⁺ + e = Na	23	96500
Cu ²⁺ + 2e = Cu	63.55	2 × 96500
Mg ²⁺ + 2e = Mg	24.3	2 × 96500
Al ³⁺ + 3e = Al	27.0	3 × 96500

156

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

例19：在一铜电解实验中，所给电流强度为 10 A (安培)，经过 4h (小时)后，电解得到铜 50g，问电流效率为多少？

解： $Q = It = 10 \times 3600 \times 4 = 144000 \text{ C}$

半反应	1mol电解产物质量/g	所需电量/C
$\text{Cu}^{2+} + 2e = \text{Cu}$	63.55	2×96500

157

144000 C 电量应电解得到：

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

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

$$= \frac{50}{53.4} \times 100\% = 94\%$$

158

§ 5 实用电池

电池种类：

- 一次电池，原电池 (primary battery)
- 二次电池/可充电电池 (secondary battery/rechargeable battery)
- 储备电池 (storage battery)
- 燃料电池 (fuel cell)

159

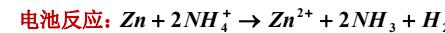
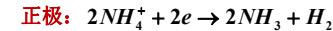
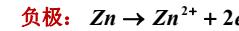
Battery Types



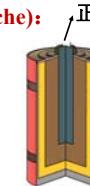
160

5.1 锌锰电池

(1) 酸性锌锰电池(1860年 George Leclanche):

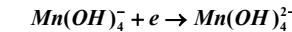
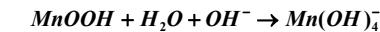
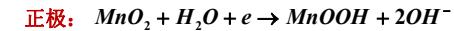
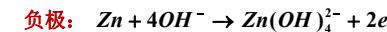


缺点：存放时间短(易自放电)，不能提供稳定电压，放电功率低，比能量小，低温性能差。



161

(2) 碱性锌锰电池(1950年):



电池反应：



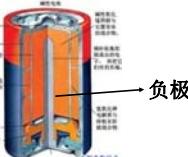
162

特点: (1) 开路电压为1.5 V;

(2) 工作温度范围在 -20°C~60°C之间，
高寒地区也能使用；

(3) 大电流连续放电其容量是酸性锌锰电池
的 5 倍左右；

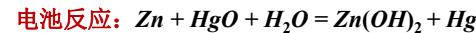
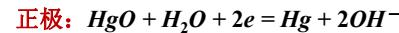
(4) 贮存寿命长。



163

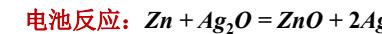
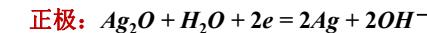
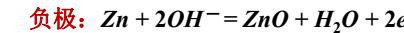
5.2 扣式电池

(1) 锌—氧化汞电池:

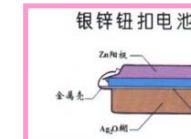


164

(2) 锌—银电池:

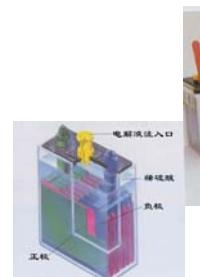


电池缺点: 价格昂贵



5

5.3 铅蓄电池 (Lead Acid Battery)



166

蓄电池: 可以通过充放电而反复使用。
如铅蓄电池, 镍氢电池等

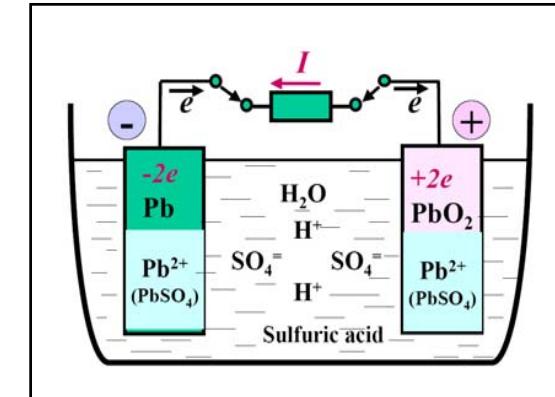
铅蓄电池:

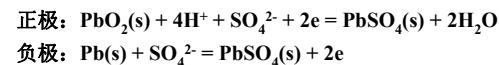
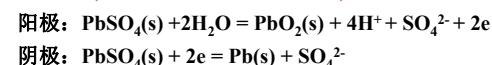
正极: PbO_2 (铅锑合金制成的栅状极片)

负极: 铅灰 (铅锑合金制成的栅状极片)

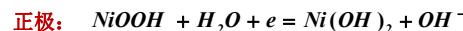
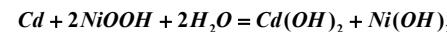
正极和负极都浸泡在 30% 的硫酸溶液中

167



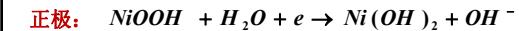
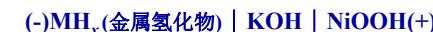
放电时：**充电时(发生放电反应的逆反应):**

169

5.4 碱性镍镉电池**电池反应:**

特点: 自放电小, 贮存寿命长, 耐过充放电能力强, 比铅蓄电池耐用, 可密封反复使用; 但镉是致癌物质。

170

5.5 镍氢电池

特点: 比能量高, 耐过充放电能力强。相比镍镉, 电量储备多30%, 电池更轻, 使用寿命更长, 对环境无污染, 但价格要贵好多。其在笔记本电脑、便携式摄像机、数码相机及电动自行车等领域得到了广泛应用。



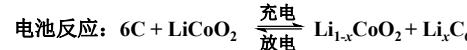
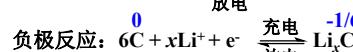
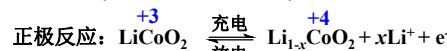
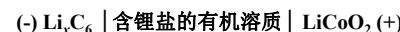
171

5.6 锂离子电池

$$\varphi^\circ(Li^+/Li) = -3.04 V$$

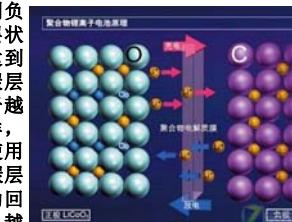
锂是自然界最轻的金属, 单位重量的物质能释放较大的电能量, 同时它又具有最负的电极电势 (-3.04V), 选择合适的正极与其匹配, 可获得较高的电压。电解质溶液选用固体电解质(或高分子)。充电效率高具备快速充电能力, 无记忆效应。

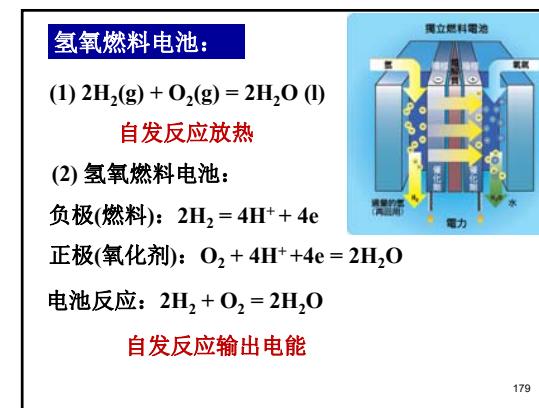
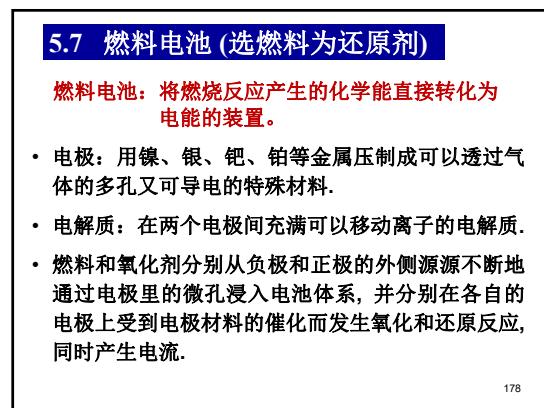
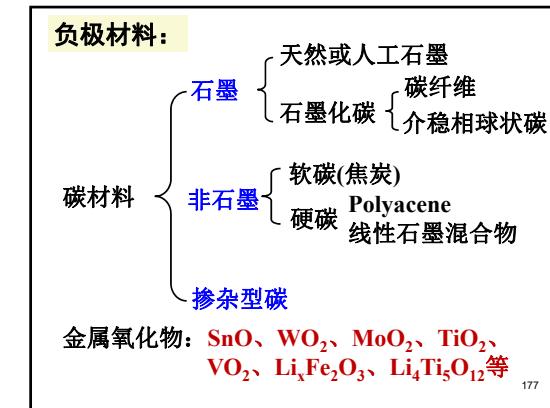
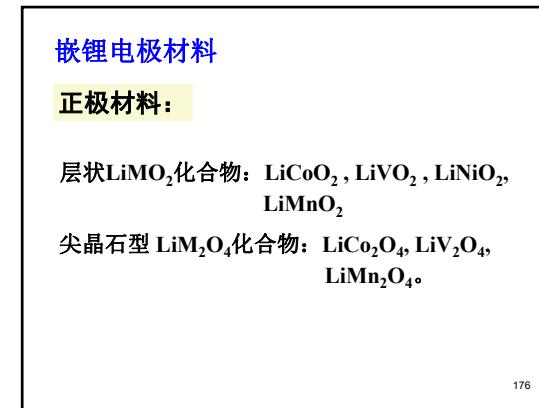
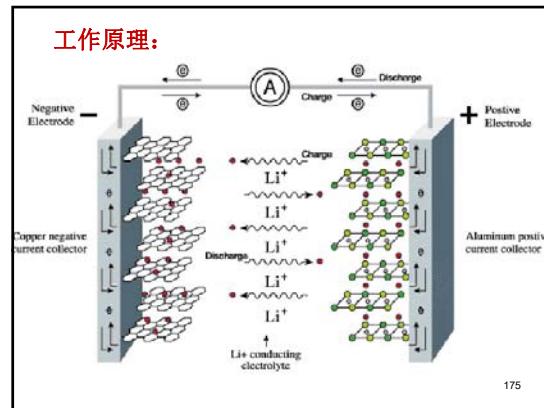
1991年日本Sony公司率先成功研制以LiCoO₂为正极材料, 碳黑为负极材料的商业化锂离子电池。

结构:

173

当对电池进行充电, 电池正极上有锂离子生成, 生成的锂离子经过电解液运动到负极。而作为负极的碳呈层状结构, 它有很多微孔, 达到负极的锂离子就嵌入到碳层的微孔中, 嵌入的锂离子越多, 充电容量越高。同样, 当对电池进行放电时(即使用电池的过程), 嵌在负极碳层中的锂离子脱出, 又运动回正极。回正极的锂离子越多, 放电容量越高。



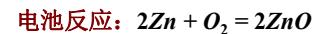
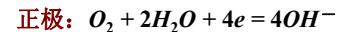
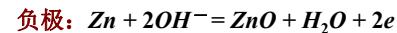


5.8 锌空气电池

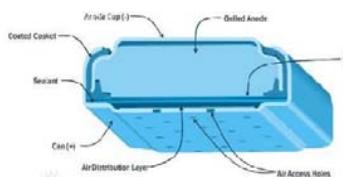
用活性炭吸附空气中的氧或纯氧作为正极活性物质，以锌为负极，以氯化铵或苛性碱溶液为电解质的一种原电池，又称锌氧电池。由于其利用大气中的O₂作为正极活性物质，具有很高的社会效益和经济效益。

“锌空气电池不仅作为清洁交通动力源，也作为新能源发电储能的最优方案，具有广阔的发展前景和强大的竞争优势”。

181



电池的电动势: 1.4 V



182

本章知识要点

1、氧化还原反应配平

2、原电池: 正负极、符号表示、设计

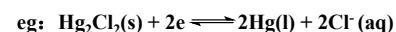
3、Nernst 方程

$$\text{电极反应: } \varphi = \varphi^\theta + \frac{0.0592}{n} \lg \frac{[Ox]^a}{[Red]^b}$$

$$\text{电池反应: } E = E^\theta - \frac{0.0592}{n} \lg J$$

183

将沉淀平衡、酸碱平衡、配位平衡与简单电极相
关联? (φ 如何变化)



已知 φ^θ (Hg₂²⁺/Hg) = 0.7971V

$$K_{sp}^\theta(\text{Hg}_2\text{Cl}_2) = 1.45 \times 10^{-18}$$

184

4、热力学和电化学的联系:

$$\Delta_r G_m = -nFE \quad \Delta_r G_m^\theta = -nFE^\theta$$

5、通过标准电极电势计算反应的标准平衡常数:

$$\lg K^\theta = \frac{nE^\theta}{0.0592} = \frac{n(\varphi_+^\theta - \varphi_-^\theta)}{0.0592}$$

6、元素电位图

185