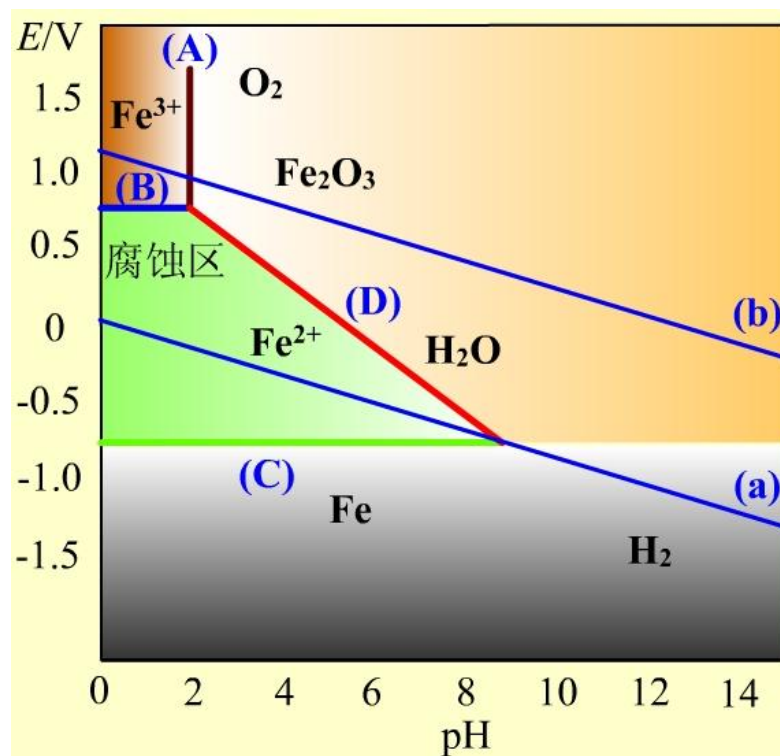
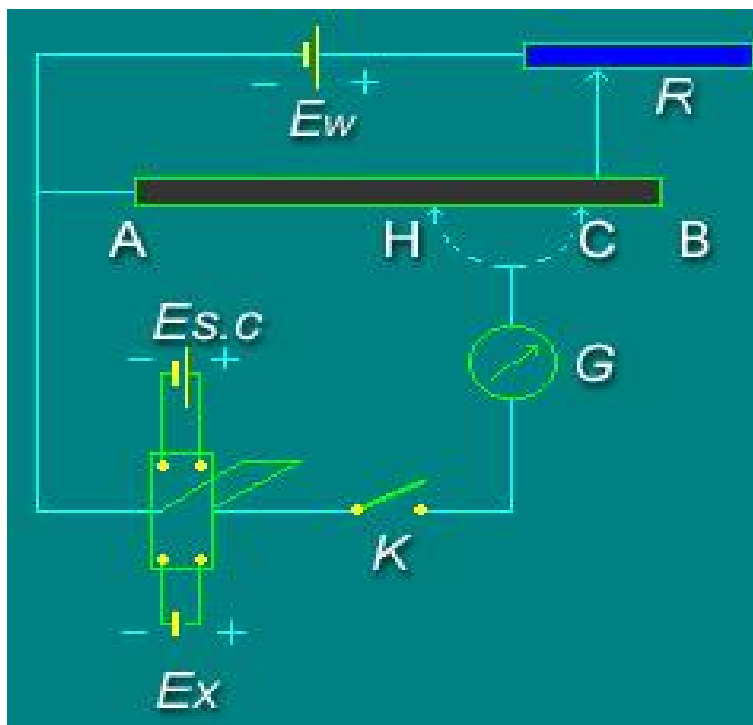


# 第九章

## 可逆电池的电动势及其应用



# 第九章 可逆电池的电动势及其应用

§ 9.1 可逆电池和可逆电极

§ 9.2 电动势的测定

§ 9.3 可逆电池的书写方法及电动势的取号

§ 9.4 可逆电池的热力学

§ 9.5 电动势产生的机理

§ 9.6 电极电势和电池的电动势

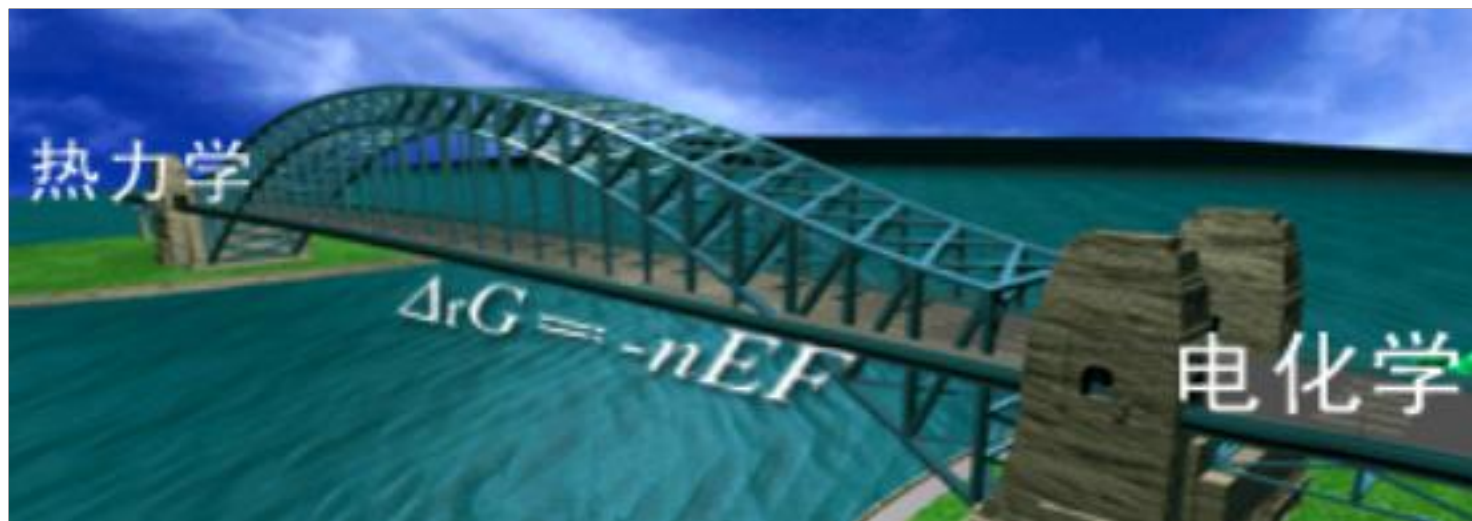
§ 9.7 电动势测定的应用

## § 9.1 可逆电池和可逆电极

可逆电池

可逆电极和电极反应

# 电化学与热力学的联系



重要公式:

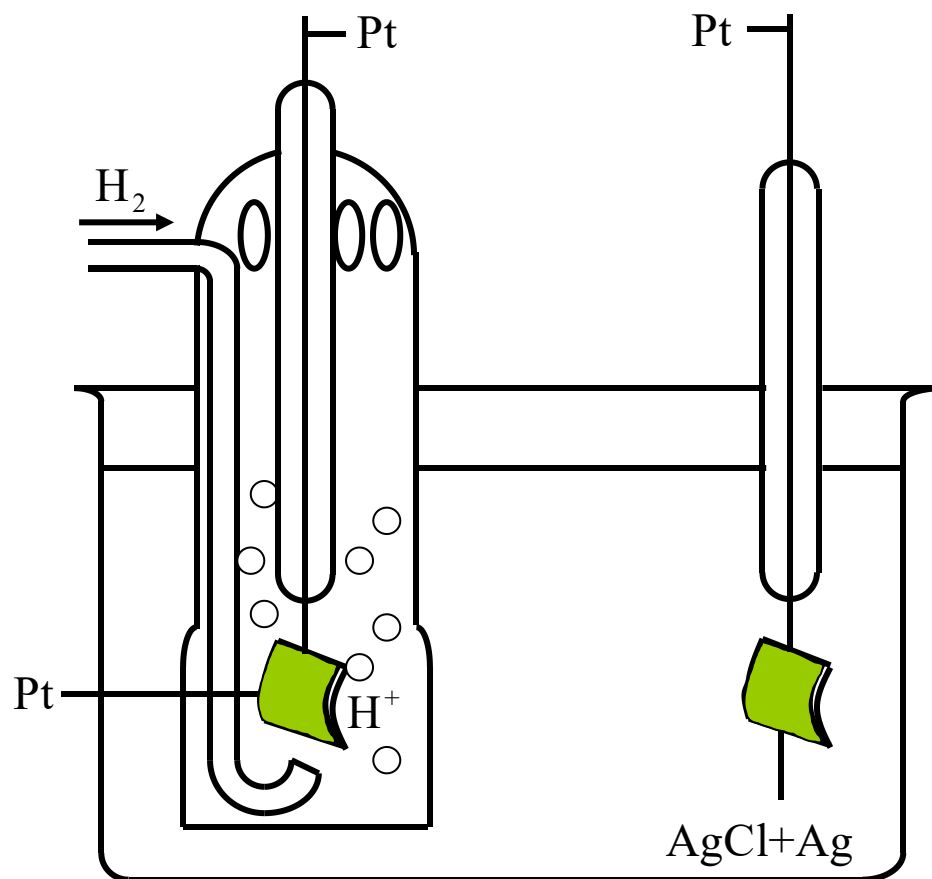
$$(\Delta_r G)_{T,p,R} = W_{f,\max} = -nEF$$
$$(\Delta_r G_m)_{T,p,R} = -\frac{nEF}{\xi} = -zEF$$

## 如何把化学反应转变成电能？

1. 该化学反应是氧化还原反应，或包含有氧化还原的过程
2. 有适当的装置，使化学反应分别通过在电极上的反应来完成
3. 有两个电极和与电极建立电化学平衡的相应电解质
4. 有其他附属设备，组成一个完整的电路

# 常见电池的类型

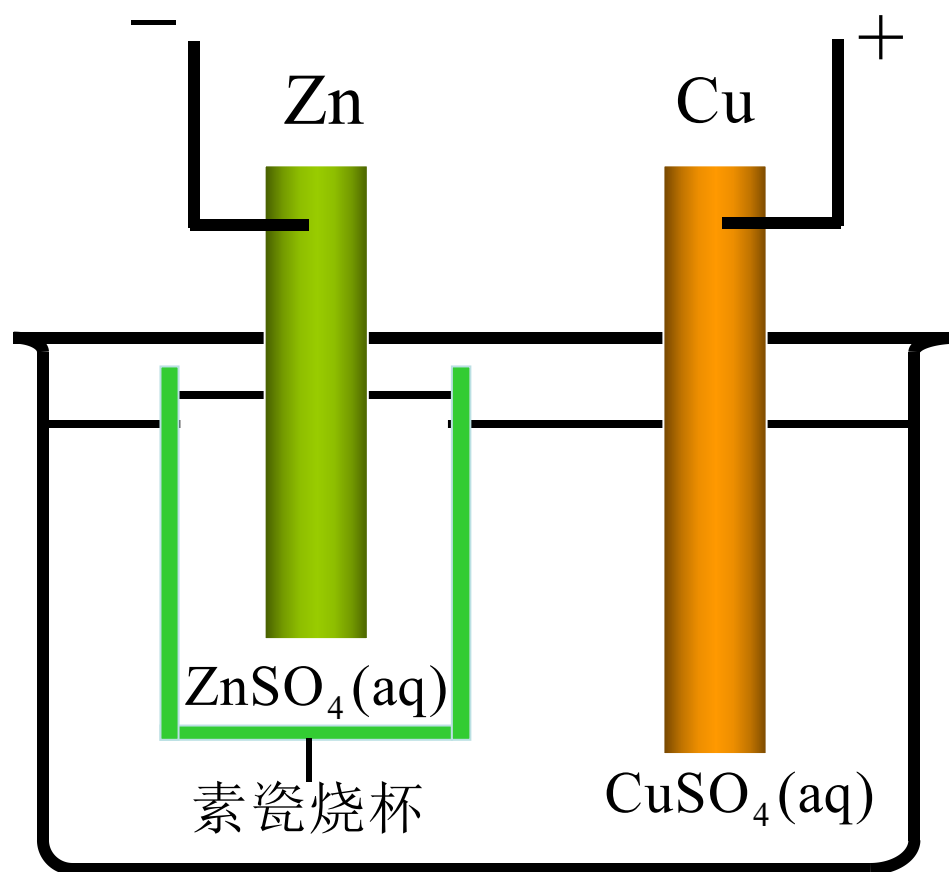
## 单液电池



# 常见电池的类型

双液电池

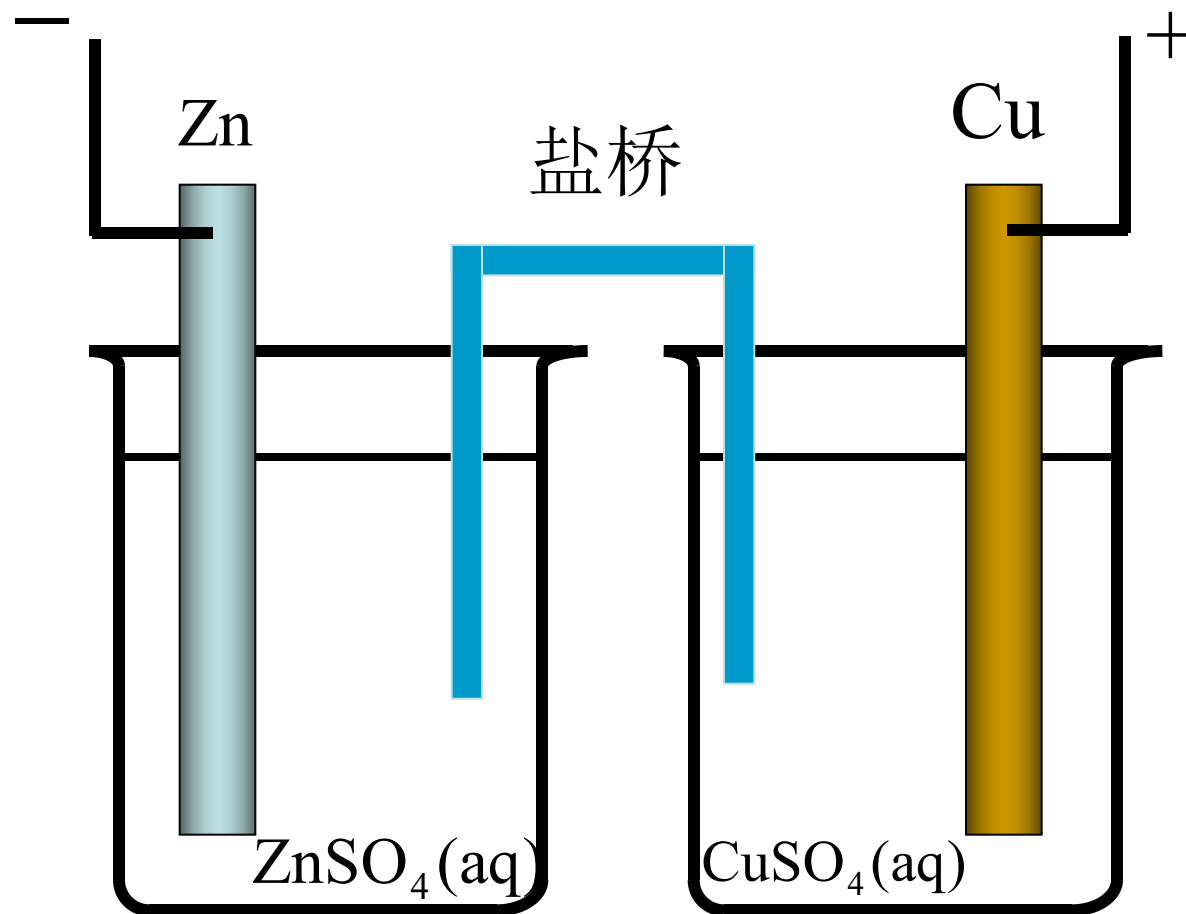
用素烧瓷分开



# 常见电池的类型

双液电池

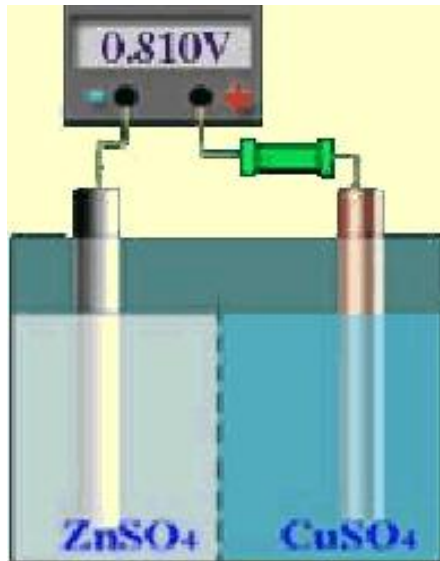
用盐桥分开



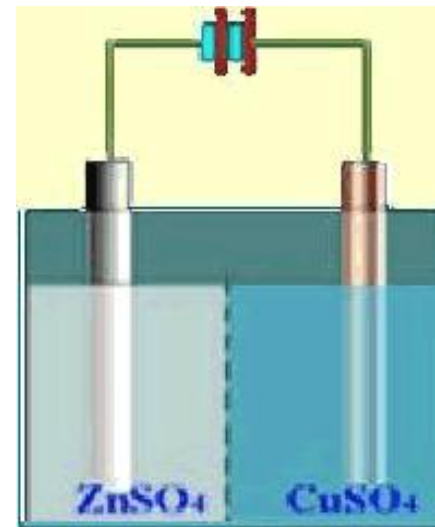


# 组成可逆电池的必要条件

原电池  $\rightleftharpoons$  电解池



化学反应可逆

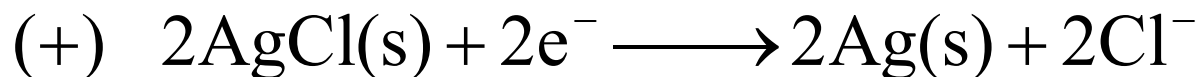
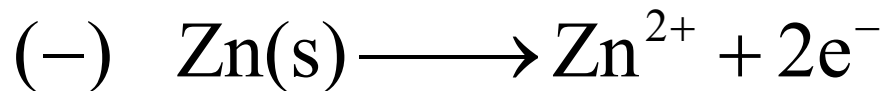


能量变化可逆

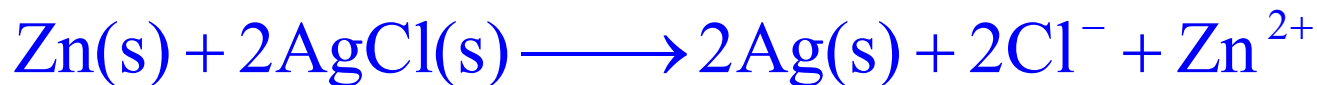
## 组成可逆电池的必要条件



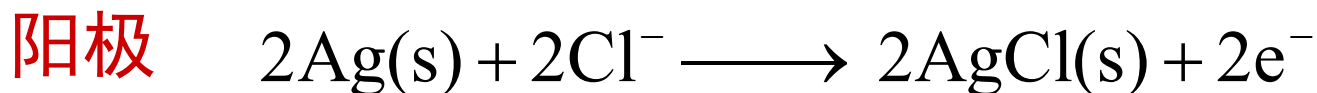
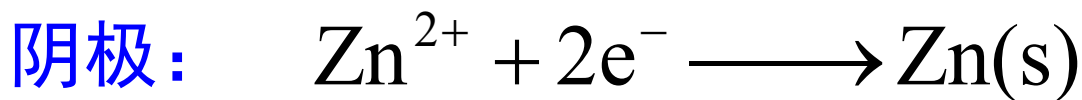
作原电池



净反应



作电解池



# 可逆电极的类型

## (1) 第一类电极

- ✦ 金属与其阳离子组成的电极
- ✦ 氢电极
- ✦ 氧电极
- ✦ 卤素电极
- ✦ 汞齐电极

## (2) 第二类电极

- ✦ 金属-难溶盐及其阴离子组成的电极
- ✦ 金属-氧化物电极

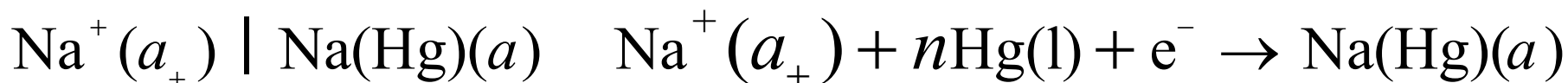
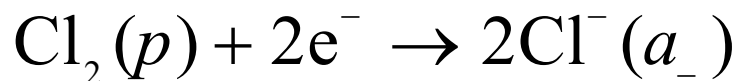
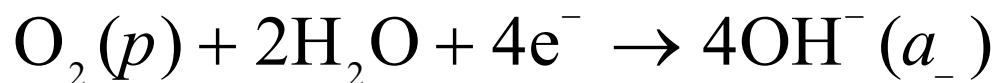
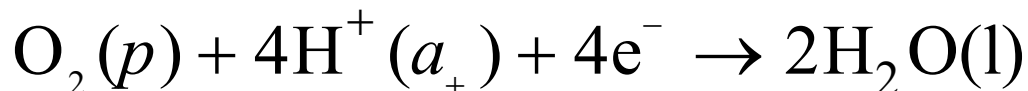
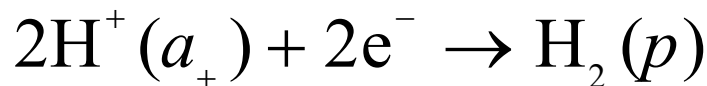
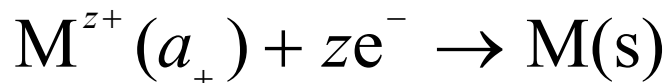
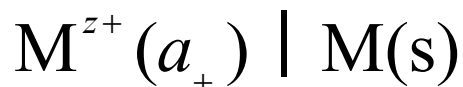
## (3) 第三类电极

- ✦ 氧化-还原电极

## 第一类电极的电极反应

电极

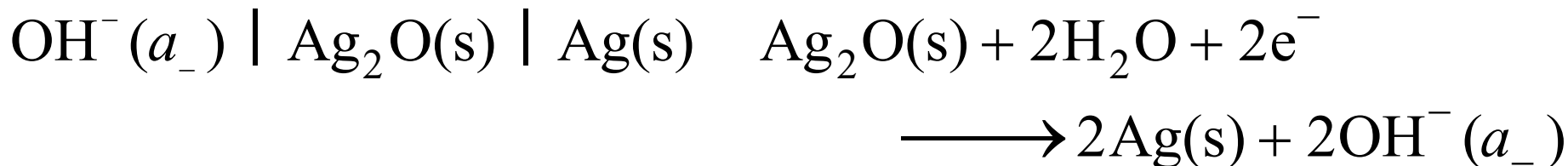
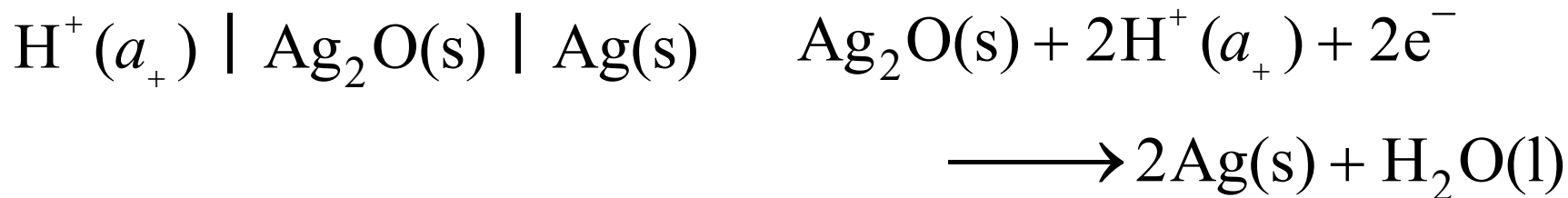
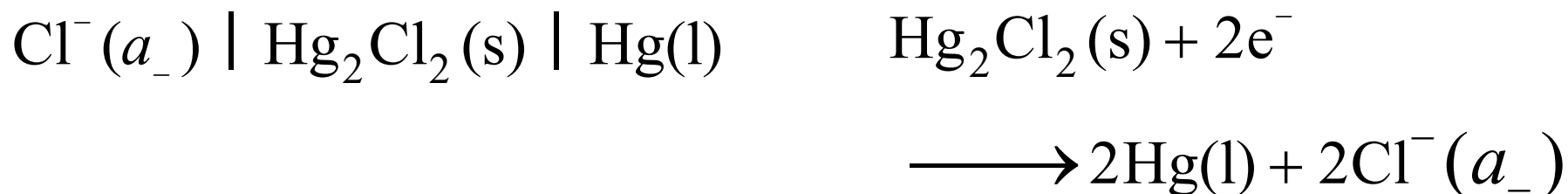
电极反应（还原）



## 第二类电极的电极反应

电极

电极反应（还原）

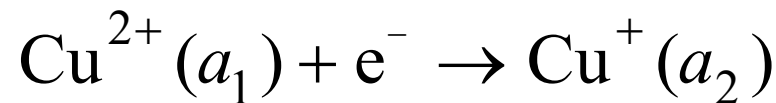
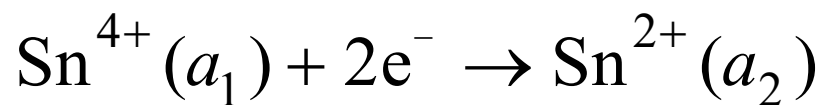
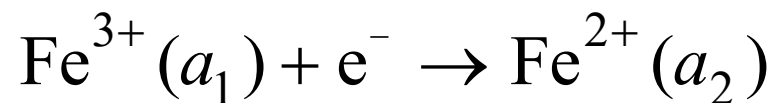


## 第三类电极的电极反应

电极

电极反应（还原）

---

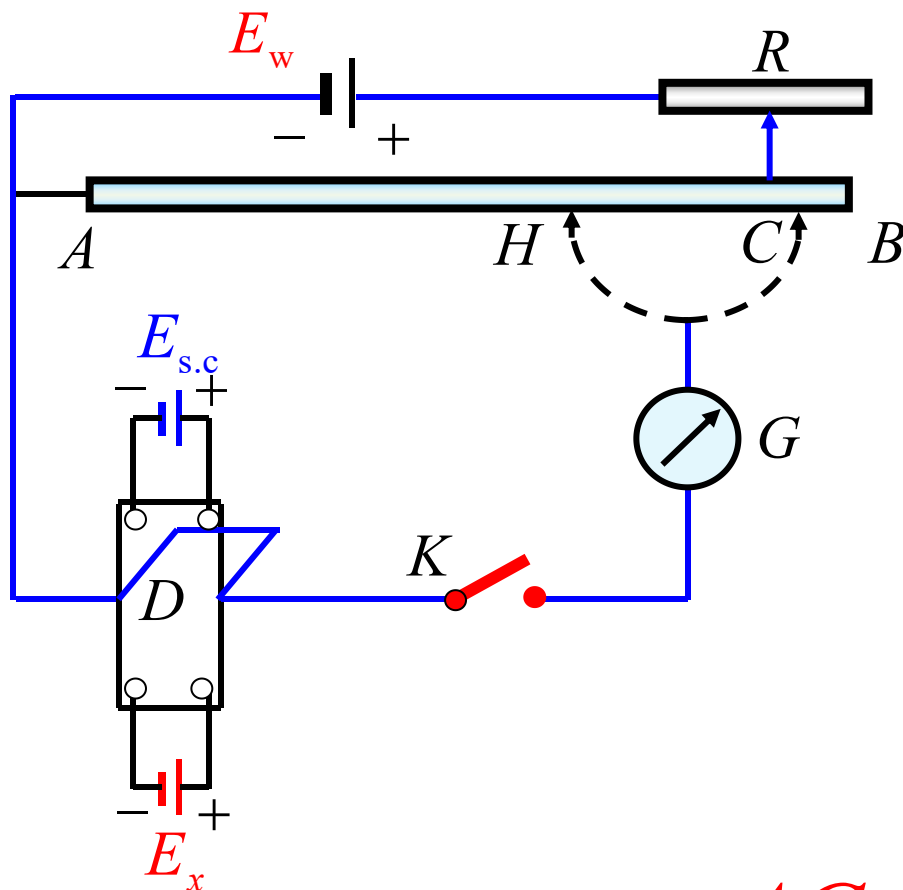


## § 9.2 电动势的测定

对消法测电动势

标准电池

## 对消法测定电动势的原理图



$$E = (R_0 + R_i)I$$

$$U = R_0 I$$

$$\frac{U}{E} = \frac{R_0}{R_0 + R_i}$$

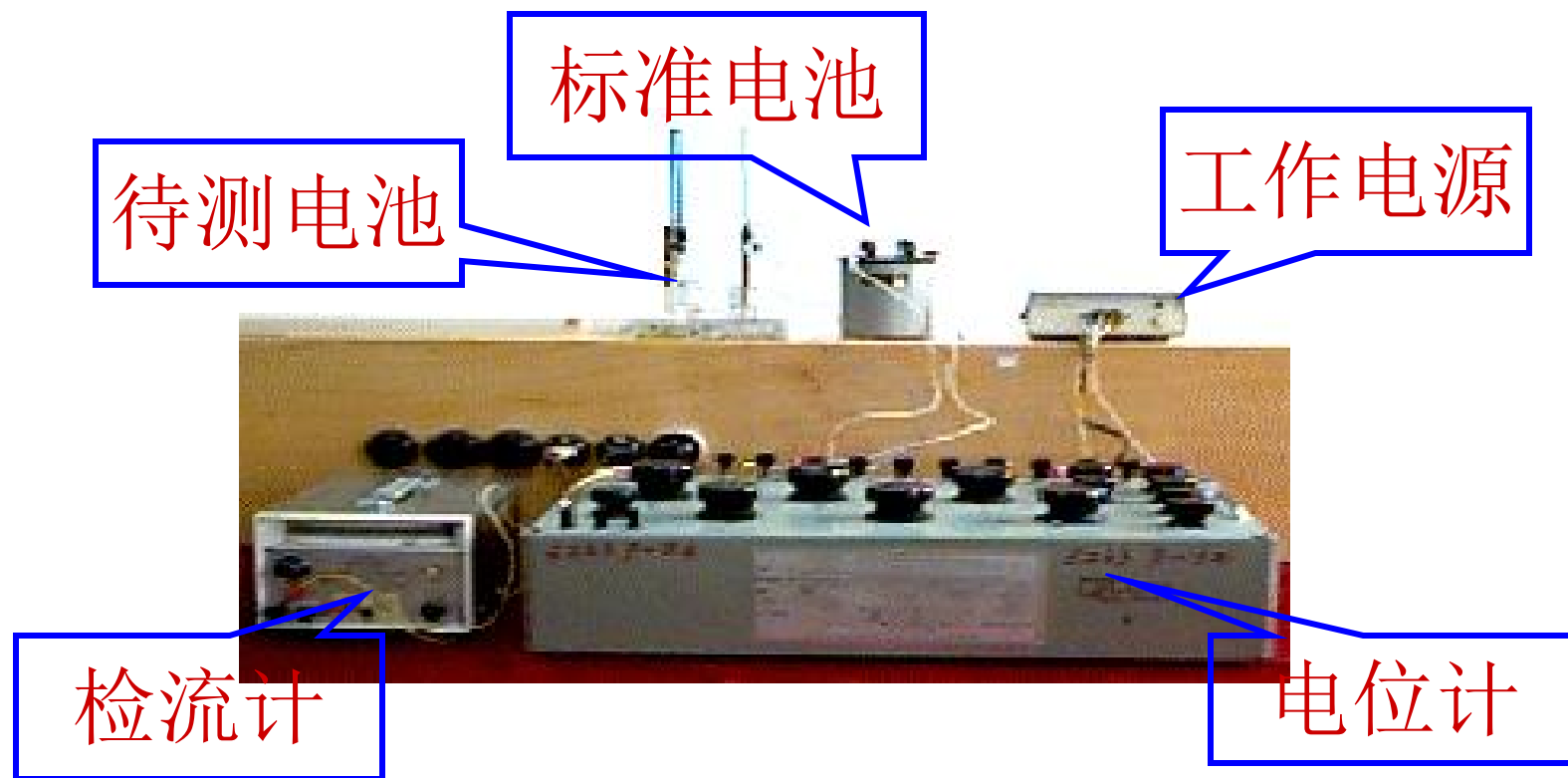
$$R_0 \rightarrow \infty$$

$$E \approx U$$

$$E_x = E_{s.c.} \frac{AC}{AH}$$

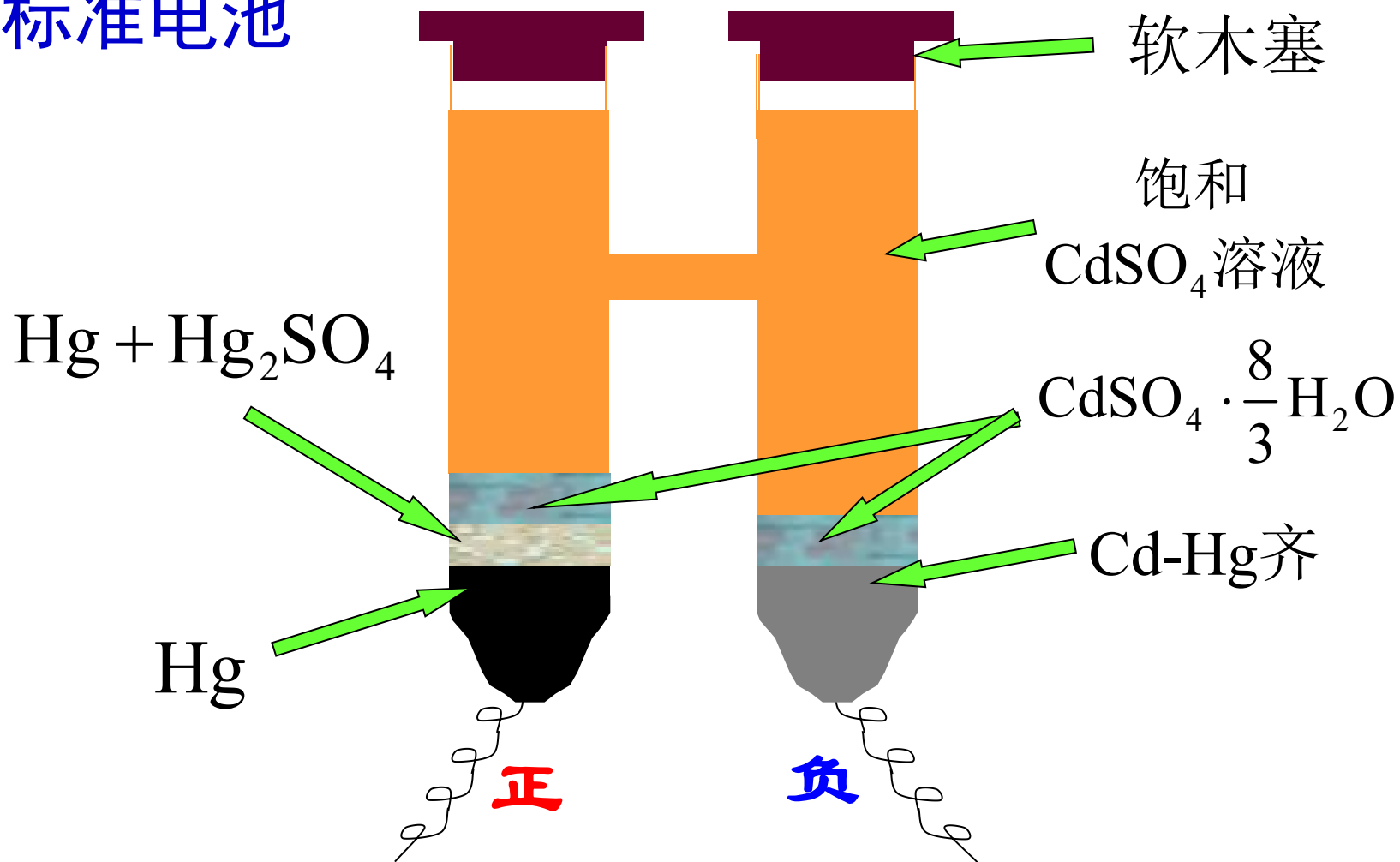


# 对消法测电动势的实验装置



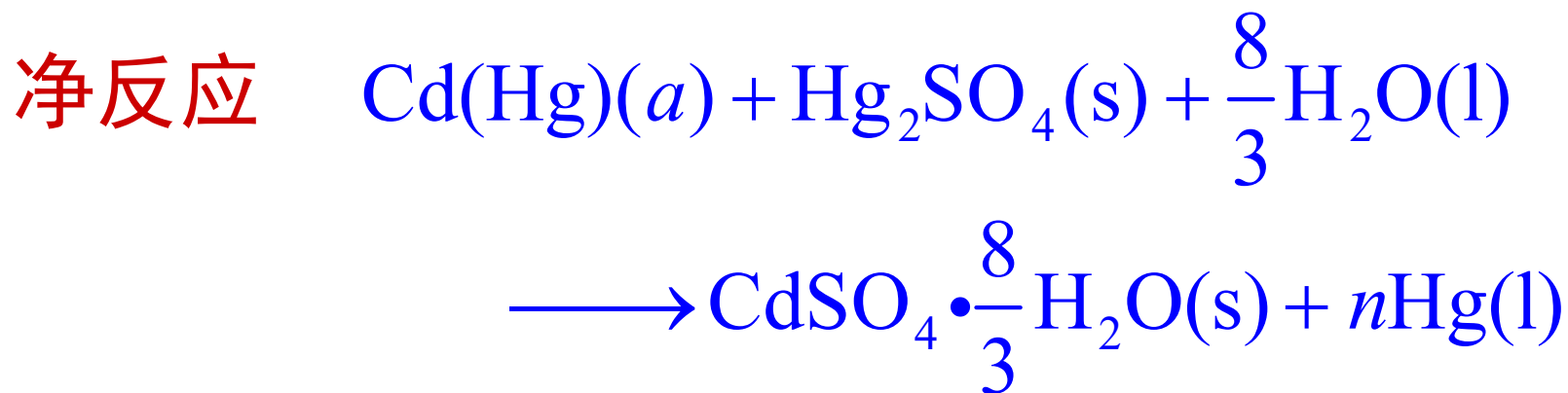
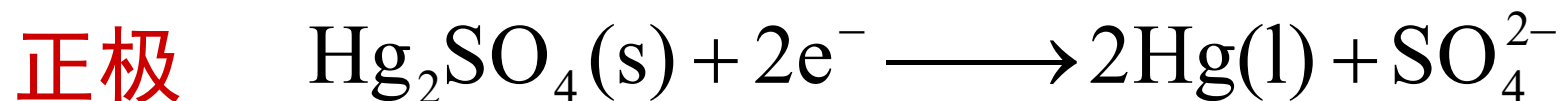
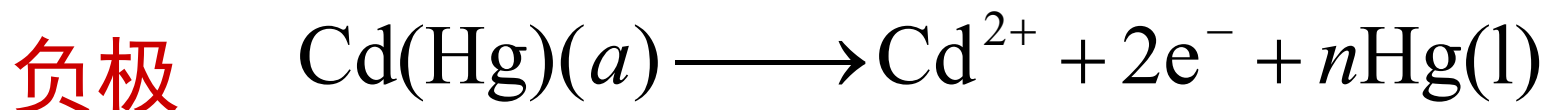


# 标准电池



Weston标准电池结构简图

## Weston标准电池的反应



$\text{Cd(Hg)}(a)$  中含镉  $w(\text{Cd}) = 0.05 \sim 0.14$

298.15K时  $E = 1.018\ 32\ \text{V}$

## 标准电池的电动势与温度的关系

$$E(T)/V = 1.018\,45 - 4.05 \times 10^{-5} \left( \frac{T}{K} - 293.15 \right) \\ - 9.5 \times 10^{-7} \left( \frac{T}{K} - 293.15 \right)^2 \\ + 1 \times 10^{-8} \left( \frac{T}{K} - 293.15 \right)^3$$

通常要把标准电池恒温、恒湿存放，使电动势稳定。

我国在1975年提出的公式为：

$$\begin{aligned} E_T/V = & E(293.15\text{K})/V - \{ 39.94(T/\text{K} - 293.15) \\ & + 0.929(T/\text{K} - 293.15)^2 \\ & - 0.009(T/\text{K} - 293.15)^3 \\ & + 0.00006(T/\text{K} - 293.15)^4 \} \times 10^{-6} \end{aligned}$$

标准电池的温度系数很小

## § 9.3 可逆电池的书写方法及电动势的取号

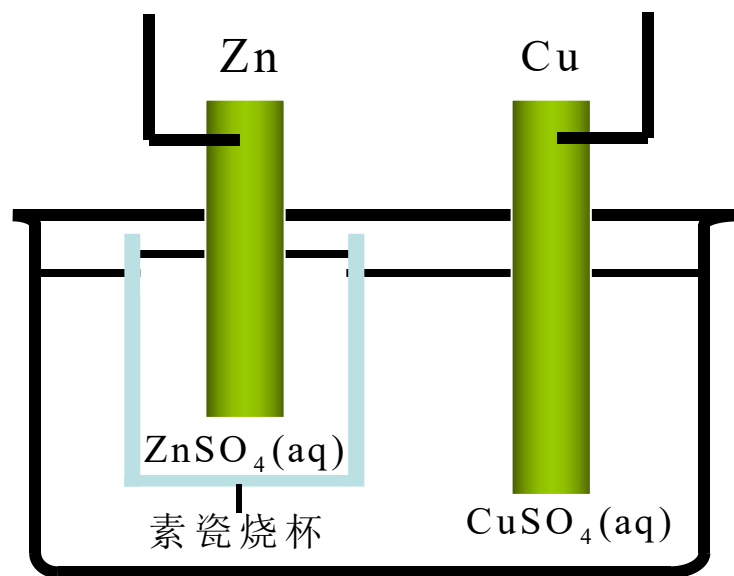
可逆电池的书写方法

可逆电池电动势的取号

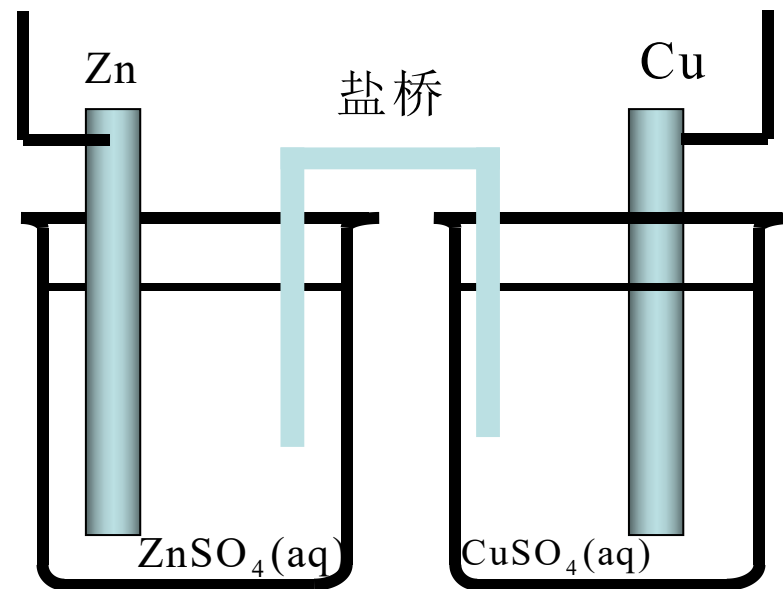
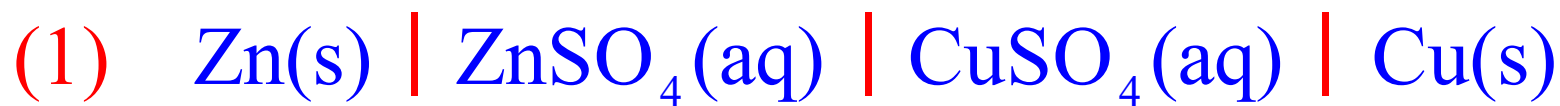
## 可逆电池的书写方法

1. 左边为负极，起氧化作用，是阳极；  
右边为正极，起还原作用，是阴极。
2. “|”表示相界面，有电势差存在。  
“||”表示半透膜。
3. “||”或“|||”表示盐桥，使液接电势降到忽略不计
4. 要注明温度，不注明就是298.15 K；要注明物态；  
气体要注明压力和依附的惰性金属；溶液要注明浓度或活度。
5. 电池的电动势等于右边正极的还原电极电势减去左边负极的还原电极电势



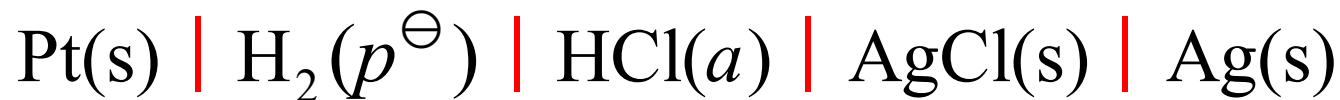


(1)

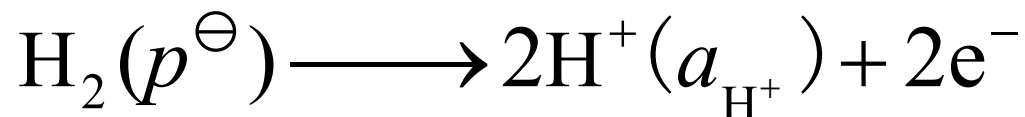


(2)

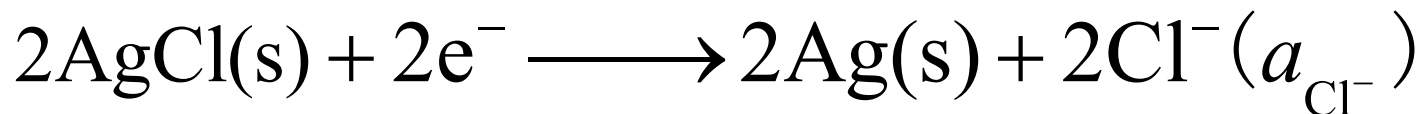




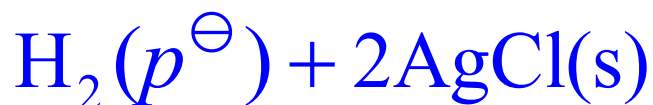
左氧化, 负极



右还原, 正极



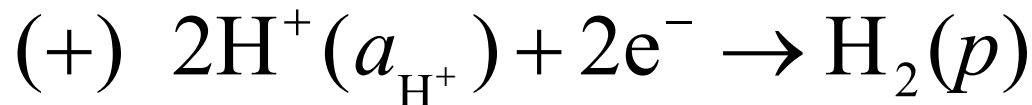
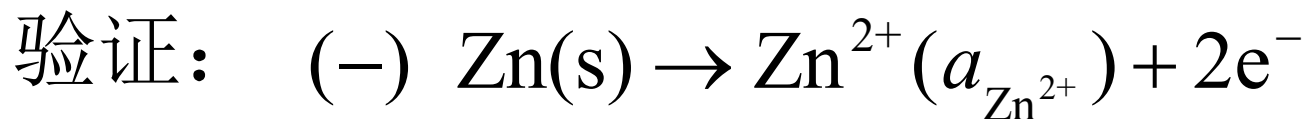
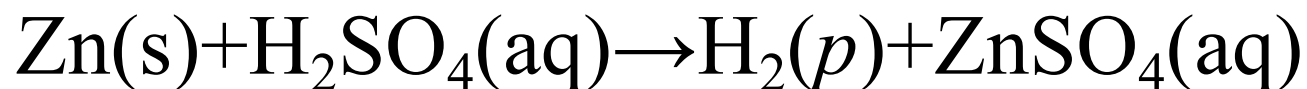
净反应



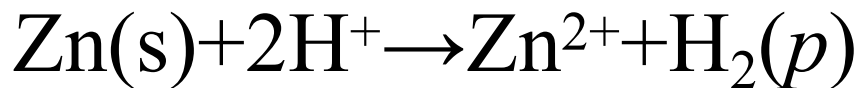
或



## 从化学反应设计电池(1)



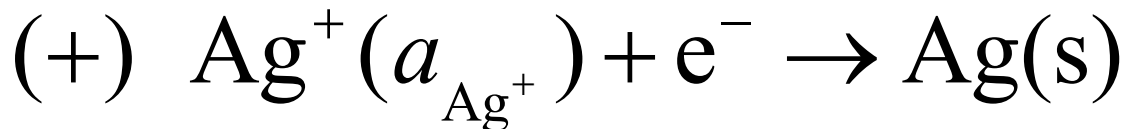
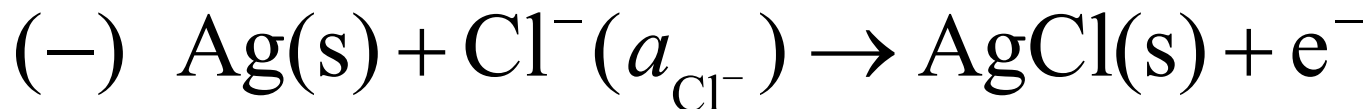
净反应:



## 从化学反应设计电池(2)



验证:



净反应:

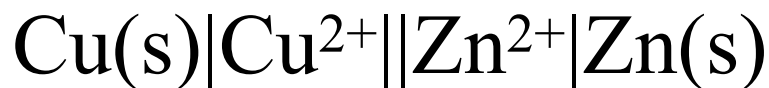


可逆电池电动势的取号  $\Delta_r G_m = -zEF$

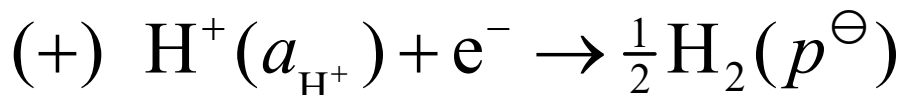
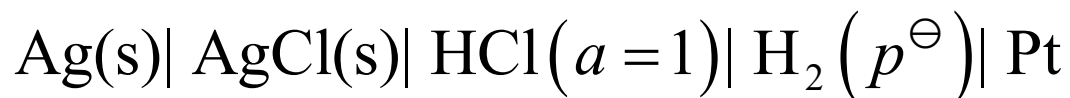
自发电池  $\Delta_r G_m < 0$   $E > 0$

非自发电池  $\Delta_r G_m > 0$   $E < 0$

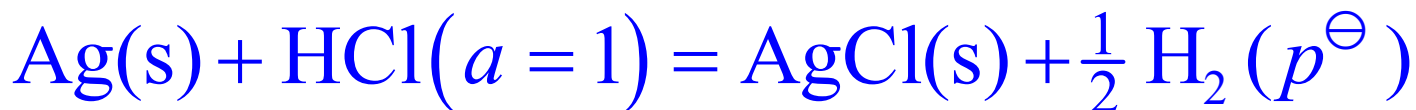
例如：



# 可逆电池电动势的取号



净反应：

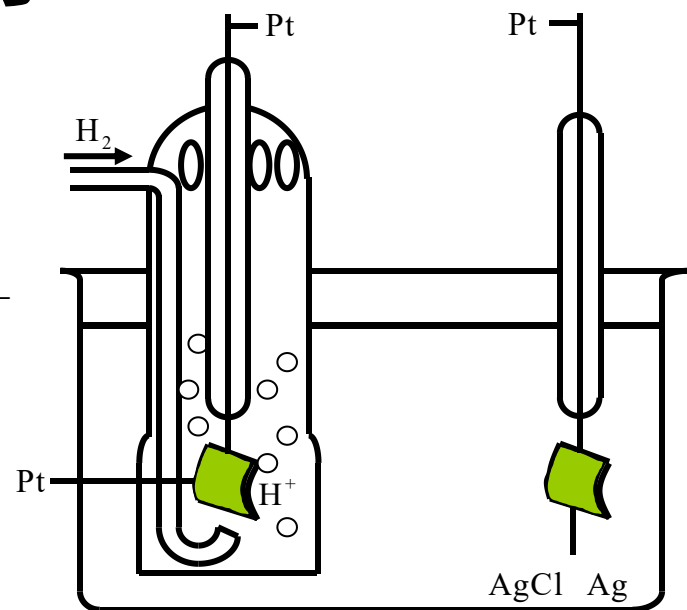


非自发电池

$$\Delta_r G_m > 0$$

$$E < 0$$

$$E^\ominus = -0.2224 \text{ V}$$



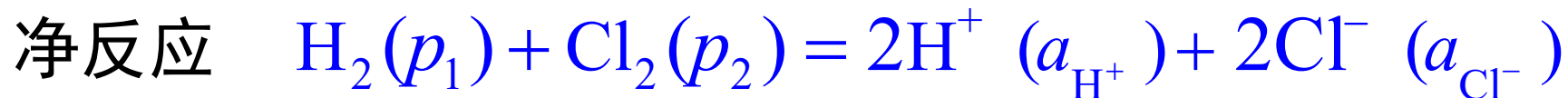
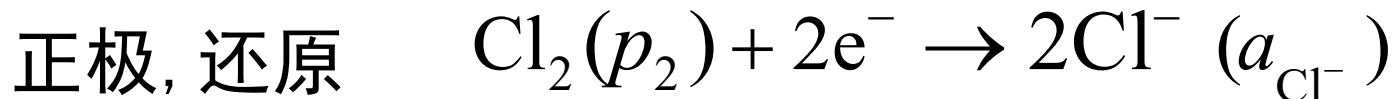
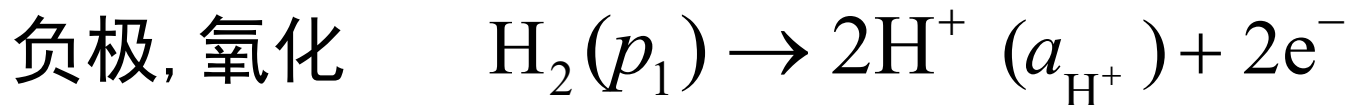
## § 9.4 可逆电池的热力学

Nernst 方程

从标准电动势 $E^\ominus$ 求反应的平衡常数

由电动势 $E$ 及其温度系数求反应的  
的  $\Delta_r H_m$  和  $\Delta_r S_m$

# Nernst 方程



化学反应等温式为

$$\begin{aligned}\Delta_{\text{r}} G_{\text{m}} &= \Delta_{\text{r}} G_{\text{m}}^{\ominus} + RT \ln \prod_{\text{B}} a_{\text{B}}^{\nu_{\text{B}}} \\ &= \Delta_{\text{r}} G_{\text{m}}^{\ominus} + RT \ln \frac{a_{\text{H}^+}^2 a_{\text{Cl}^-}^2}{a_{\text{H}_2} a_{\text{Cl}_2}}\end{aligned}$$



## Nernst 方程

因为  $\Delta_r G_m = -zEF$        $\Delta_r G_m^\ominus = -zE^\ominus F$

代入上式得

$$\begin{aligned} E &= E^\ominus - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{H}^+}^2 a_{\text{Cl}^-}^2}{a_{\text{H}_2} a_{\text{Cl}_2}} \\ &= E^\ominus - \frac{RT}{zF} \ln \prod_B a_B^{\nu_B} \end{aligned}$$

这就是计算可逆电池电动势的 Nernst 方程

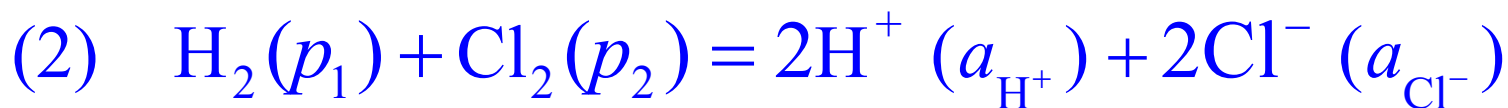
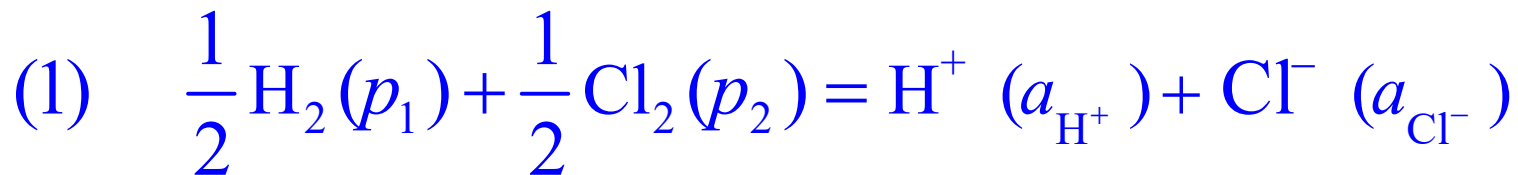
从 $E^\ominus$ 求电池反应平衡常数 $K^\ominus$

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

$$E^\ominus = \frac{RT}{zF} \ln K_a^\ominus$$

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

例题  $E, K^\ominus$  和  $\Delta_r G_m$  的值与电池反应的关系



$$E_1 = E_1^\ominus - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_+ \cdot a_-}{a_{\text{H}_2}^{1/2} \cdot a_{\text{Cl}_2}^{1/2}}$$

$$E_2 = E_2^\ominus - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_+^2 a_-^2}{a_{\text{H}_2} \cdot a_{\text{Cl}_2}}$$

$$\text{因为 } E_1^\ominus = E_2^\ominus$$

$$\text{所以 } E_1 = E_2$$

$$\Delta_r G_m(1) = -E_1 F$$

$$\Delta_r G_m(2) = -2E_2 F$$

$$\Delta_r G_m(1) = \frac{1}{2} \Delta_r G_m(2)$$

$$E_1^\ominus = \frac{RT}{F} \ln K_1^\ominus$$

$$E_2^\ominus = \frac{RT}{2F} \ln K_2^\ominus$$

$$K_1^\ominus = \sqrt{K_2^\ominus}$$

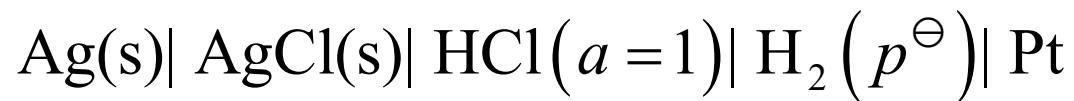
$$\text{从 } E, \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_p \text{ 求 } \Delta_{\text{r}} H_{\text{m}}, \Delta_{\text{r}} S_{\text{m}}$$

$$\mathrm{d}G = -S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}p \quad \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -S \quad \left[ \frac{\partial(\Delta G)}{\partial T} \right]_p = -\Delta S$$

$$\left[ \frac{\partial(-zEF)}{\partial T} \right]_p = -\Delta_{\text{r}} S_{\text{m}} \quad \Delta_{\text{r}} S_{\text{m}} = zF \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_p$$

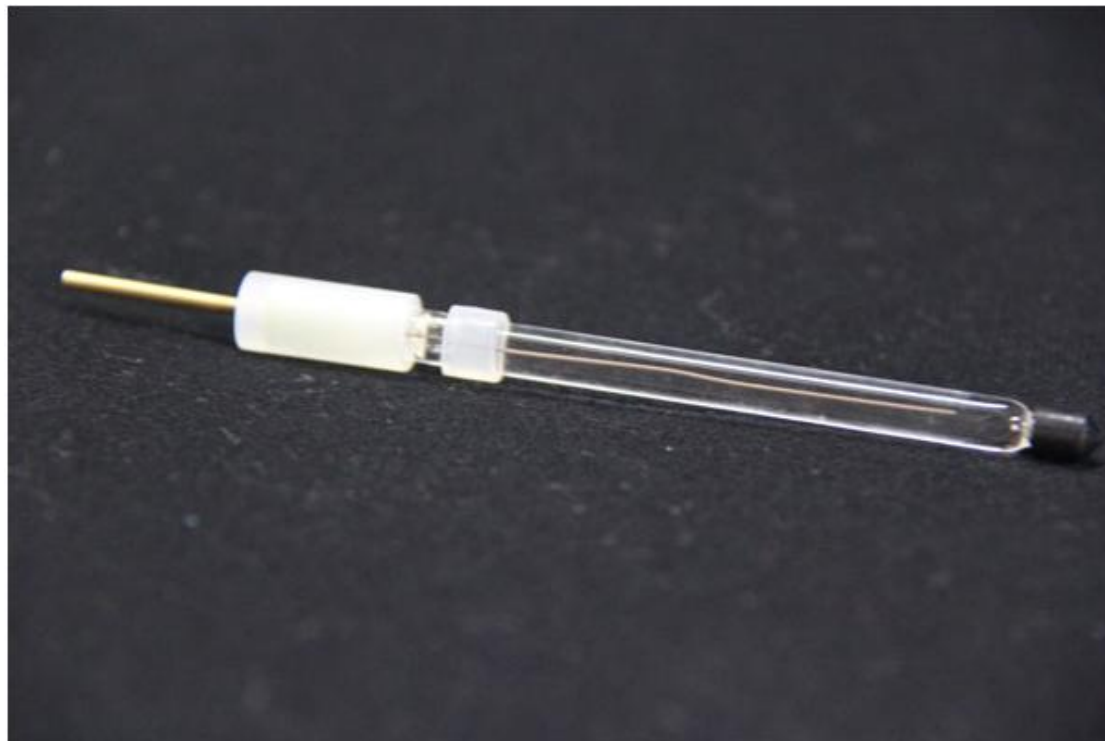
$$Q_{\text{R}} = T \Delta_{\text{r}} S_{\text{m}} = zFT \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_p$$

$$\Delta_{\text{r}} H_{\text{m}} = \Delta_{\text{r}} G_{\text{m}} + T \Delta_{\text{r}} S_{\text{m}} = -zEF + zFT \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_p^{36}$$



## 银-氯化银电极

由表面覆盖有氯化银的多孔金属银浸在含 $\text{Cl}^-$  的溶液中构成的电极



## § 9.5 电动势产生的机理

电极与电解质溶液界面间电势差的形成

接触电势

液体接界电势

电池电动势的产生

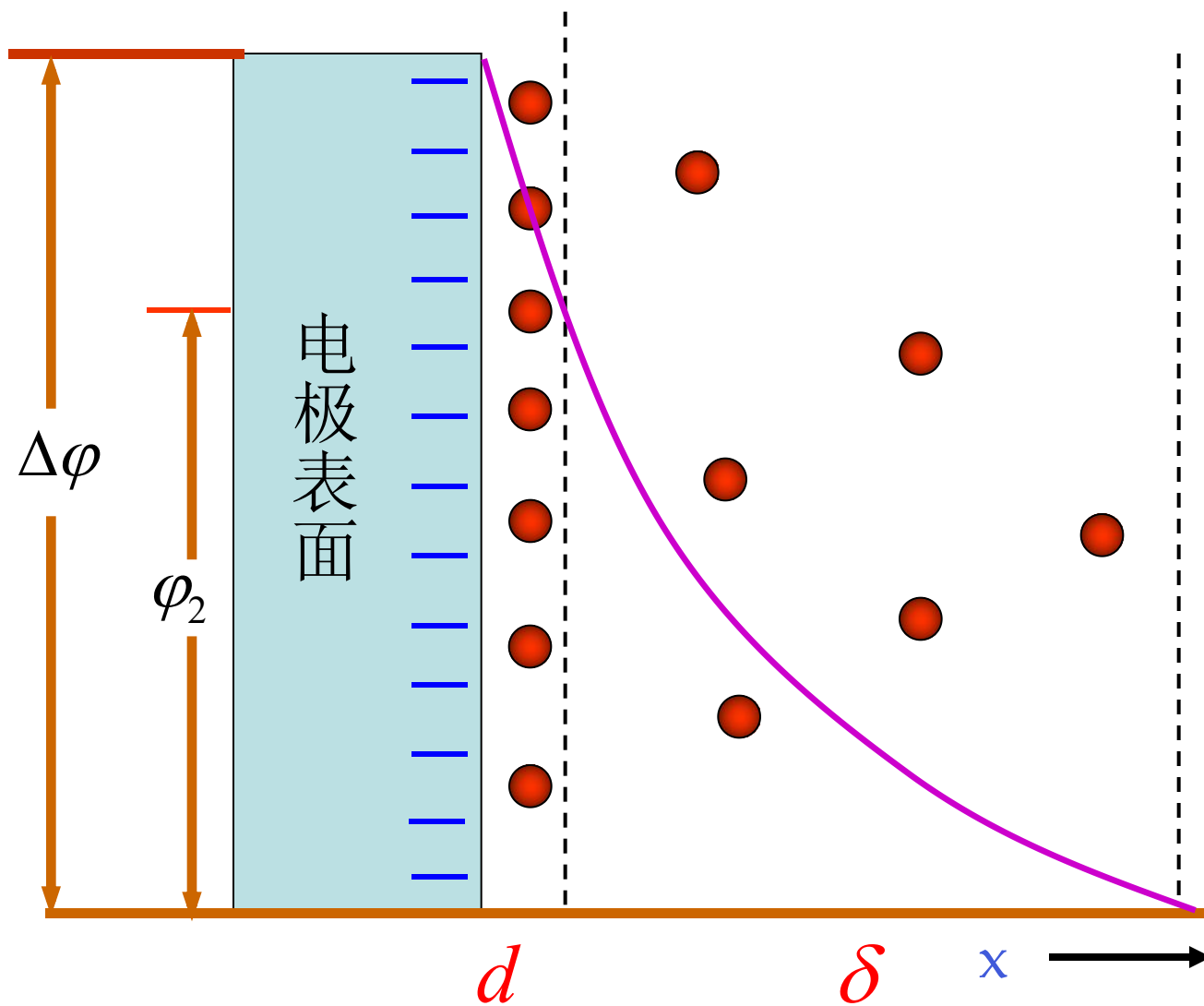
## 电极与电解质溶液界面间电势差的形成

在金属与溶液的界面上，由于正、负离子静电吸引和热运动两种效应的结果，溶液中的反离子只有一部分紧密地排在固体表面附近，相距约一、二个离子厚度称为**紧密层**；

另一部分离子按一定的浓度梯度扩散到本体溶液中，称为**扩散层**。

紧密层和扩散层构成了**双电层**。

金属表面与溶液本体之间的电势差即为界面电势差。



扩散双电层模型



## 接触电势

**电子逸出功** —— 电子从金属表面逸出时，为了克服表面势垒必须做的功。

逸出功的大小既与金属材料有关，又与金属的表面状态有关。

不同金属相互接触时，由于电子的逸出功不同，相互渗入的电子不同，在界面上电子分布不均匀，由此产生的电势差称为**接触电势**。

# 液体接界电势

简称液接电势 (liquid junction potential)

在两个含不同溶质的溶液的界面上，或溶质相同而浓度不同的界面上，由于离子迁移的速率不同而产生的电势差

液接电势很小，一般在0.03 V以下。

离子扩散是不可逆的，所以有液接电势存在的电池也是不可逆的，且液接电势的值很不稳定。

用盐桥可以使液接电势降到可以忽略不计。

# 盐桥的作用

盐桥是一个U型的玻璃管，其中充满含有电解质饱和溶液的琼脂的冻胶

作盐桥的电解质要具备： $r_+ \approx r_-$ ， $t_+ \approx t_-$

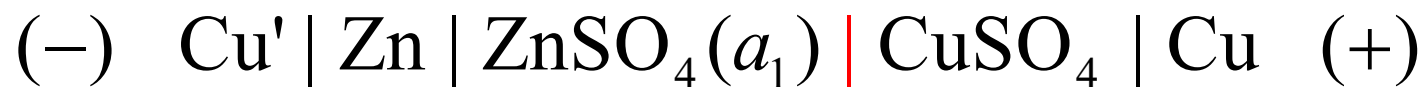
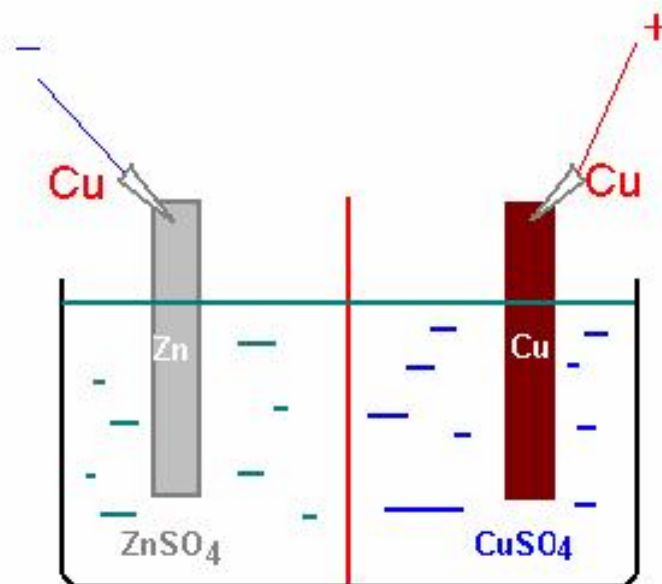
不与电池中的电解质发生反应

盐桥中盐的浓度要很高，常用饱和溶液。

常用饱和KCl盐桥，因为 $K^+$ 与 $Cl^-$ 的迁移数相近，当有 $Ag^+$ 时，用 $KNO_3$ 或 $NH_4NO_3$ 。

盐桥只能降低液接电势，但不能完全消除。只有电池反串联才能完全消除 $E_j$ ，但化学反应和电动势都会改变。

# 电池电动势的产生



$$\varphi_{\text{接触}} \quad \varphi_{-} \quad \varphi_{\text{扩散}} \quad \varphi_{+}$$

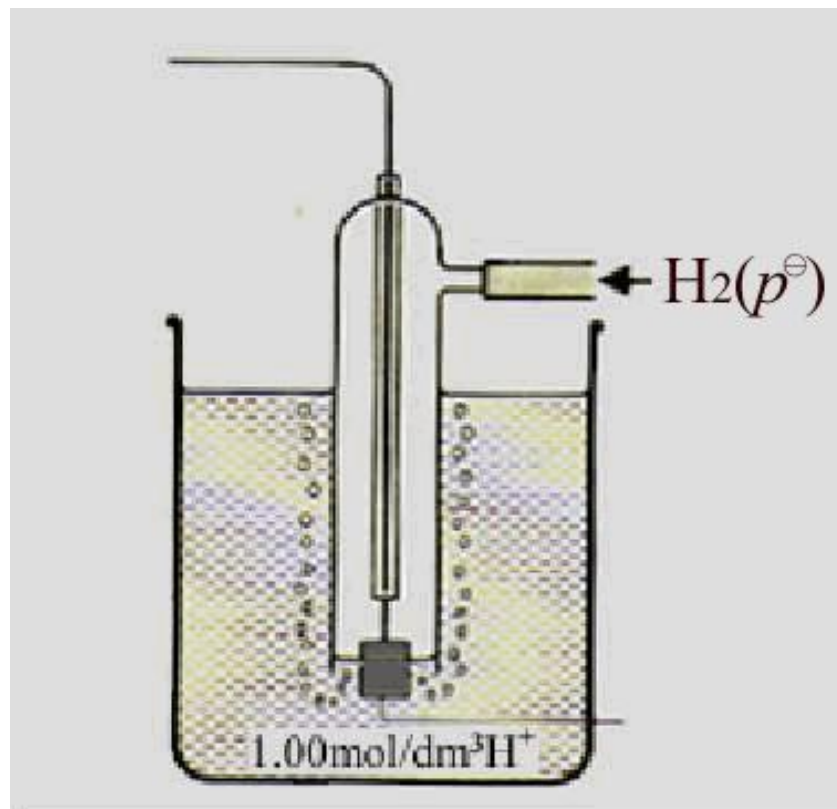
$$E = \varphi_{+} + \varphi_{-} + \varphi_{\text{接触}} + \varphi_{\text{扩散}}$$

## § 9.6 电极电势和电池的电动势

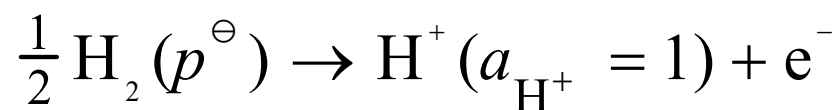
标准电极电势—标准氢电极

电池电动势的计算

# 标准氢电极



用镀铂黑的金属铂导电



规定：

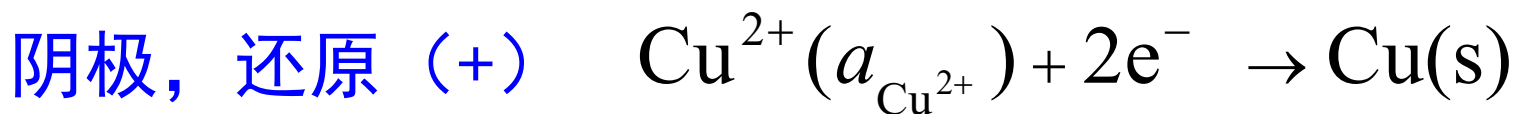
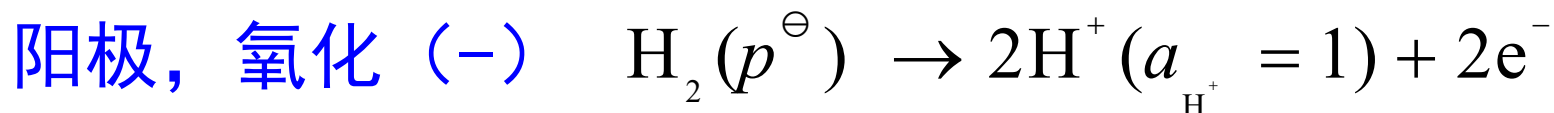
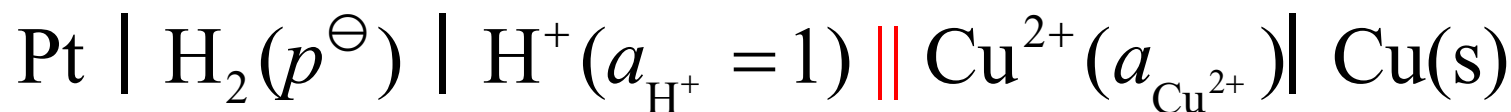
$$m_{\text{H}^+} = 1.0 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$\gamma_{m,\text{H}^+} = 1.0$$

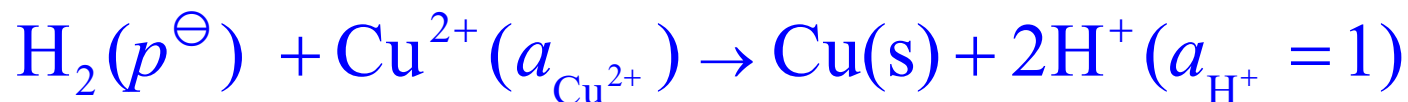
$$a_{m,\text{H}^+} = 1.0$$

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

## 氢标还原电极电势 $\varphi_{(\text{Ox}|\text{Red})}$



电池净反应



$$E = \varphi_{\text{R}} - \varphi_{\text{L}} = \varphi_{+(\text{Ox}|\text{Red})} - \varphi_{-(\text{Ox}|\text{Red})}$$

$$= \varphi_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}} - \varphi_{\text{H}^+|\text{H}_2}^\ominus = \varphi_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}}$$

以标准氢电极为阳极，待测电极为阴极，因为  $\varphi_{\text{H}^+|\text{H}_2}^\ominus$  为零，所测电动势即为待测电极的氢标还原电极电势<sup>47</sup>。

电极电势的大小反映了电极上可能发生反应的次序

电极电势越小，越容易失去电子，越容易氧化，是较强的还原剂

电极电势越大，越容易得到电子，越容易还原，是较强的氧化剂

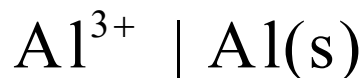
利用标准电动序，在原电池中，可以判断哪个做正极，哪个为负极。电势小者氧化为负极

在电解池中，可以判断电极上发生反应的次序，阳极上小者先氧化，阴极上大者先还原



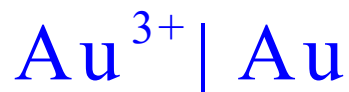
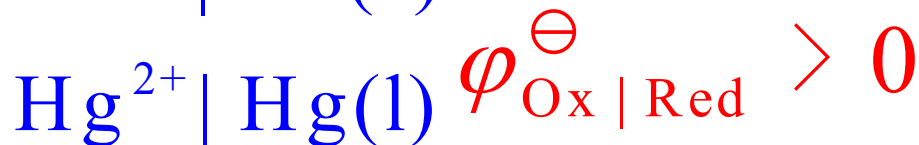
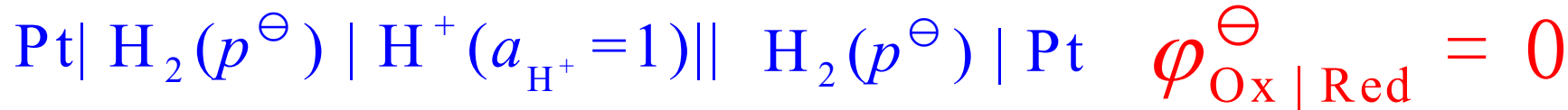
标准氢电极 || 给定电极

$E$ 增大



$$\varphi_{\text{Ox} | \text{Red}}^{\ominus} < 0$$

(非自发电池)



## 电极电势计算通式

氧化态 +  $ze^-$   $\longrightarrow$  还原态



$$\varphi_{(\text{Ox}|\text{Red})} = \varphi^{\ominus}_{(\text{Ox}|\text{Red})} - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{Red}}}{a_{\text{Ox}}}$$

$$= \varphi^{\ominus}_{\text{Ox}|\text{Red}} - \frac{RT}{zF} \ln \prod_{\text{B}} a_{\text{B}}^{\nu_{\text{B}}}$$

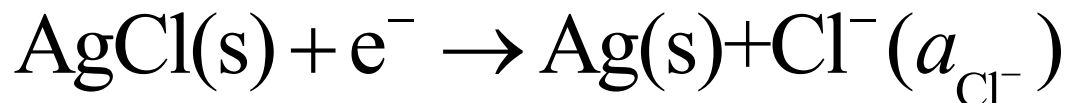
这是计算电极还原电极电势的 **Nernst** 方程

## 电极电势计算通式

例如有电极



电极的还原反应为



电极电势的计算式为

$$\begin{aligned}\varphi_{\text{Cl}^-|\text{AgCl}|\text{Ag}} &= \varphi_{\text{Cl}^-|\text{AgCl}|\text{Ag}}^{\ominus} - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{Ag}} a_{\text{Cl}^-}}{a_{\text{AgCl}}} \\ &= \varphi_{\text{Cl}^-|\text{AgCl}|\text{Ag}}^{\ominus} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}\end{aligned}$$

## 二级标准电极——甘汞电极

氢电极使用不方便，用有确定电极电势的甘汞电极作二级标准电极。



$$E = \varphi(\text{Cl}^- | \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) | \text{Hg})$$



---

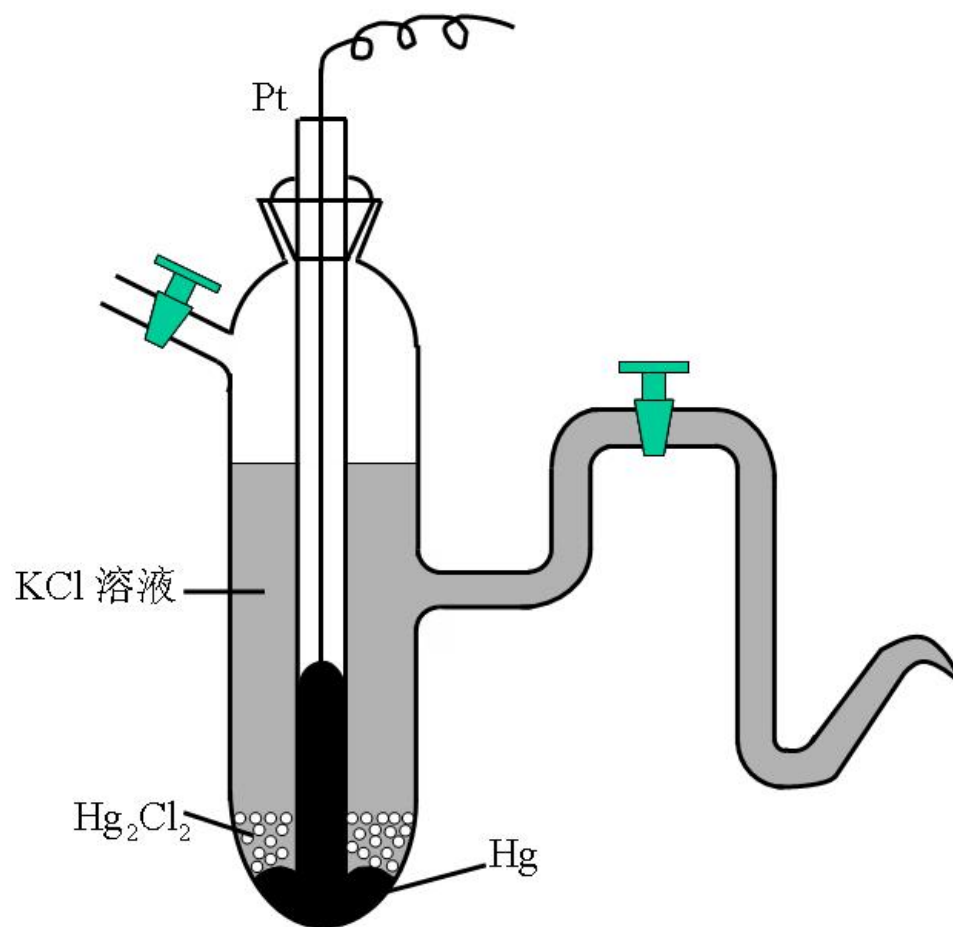
$a_{\text{Cl}^-}$	$\varphi(\text{Cl}^-   \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s})   \text{Hg})$
-------------------	---

0.1	0.3337
-----	--------

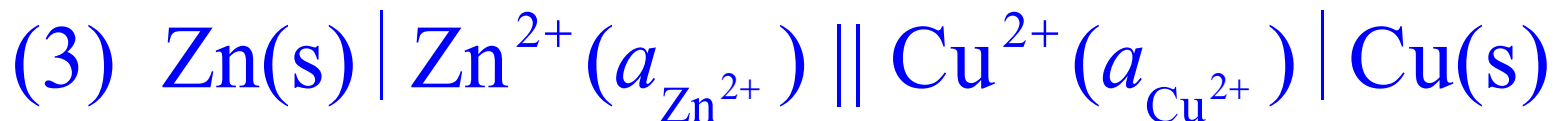
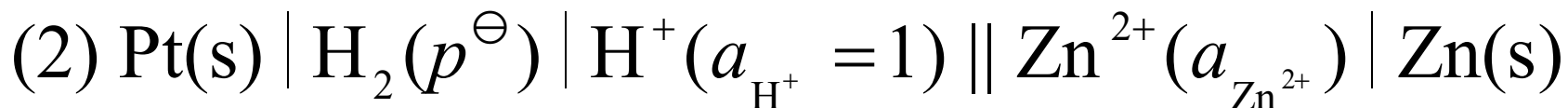
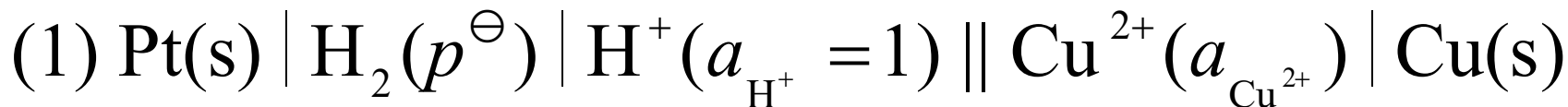
1.0	0.2801
-----	--------

饱和	0.2412
----	--------

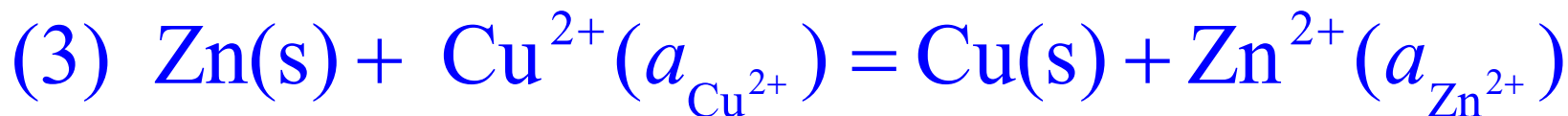
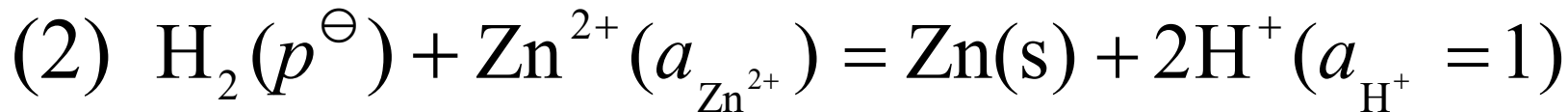
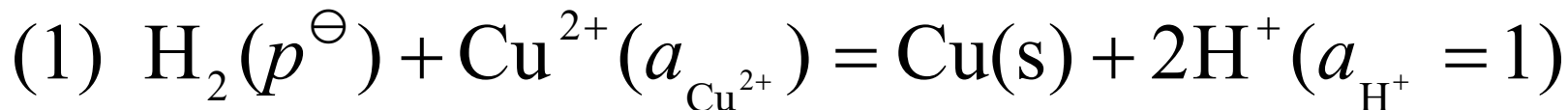
## 二级标准电极——甘汞电极



## 电池电动势的计算



电池反应分别为



$$(3) = (1) - (2) \quad \Delta_r G_m(3) = \Delta_r G_m(1) - \Delta_r G_m(2)$$

## 电池电动势的计算

$$\Delta_r G_m(1) = -2E_1F \quad E_1 = \varphi_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu(s)}}$$

$$\Delta_r G_m(2) = -2E_2F \quad E_2 = \varphi_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn(s)}}$$

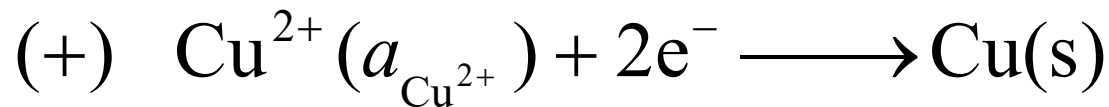
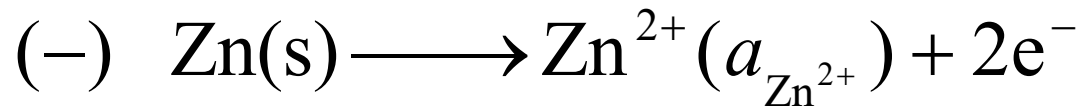
$$\Delta_r G_m(3) = -2E_1F - (-2E_2F) = -2E_3F$$

$$E_3 = E_1 - E_2 = \varphi_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu(s)}} - \varphi_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn(s)}}$$

电池电动势计算通式

$$E = \varphi_{\text{Ox}|\text{Red}}(\text{R}) - \varphi_{\text{Ox}|\text{Red}}(\text{L})$$

## 电池电动势的计算



计算方法1:

$$E = \varphi_{\text{Ox}|\text{Red}} (+) - \varphi_{\text{Ox}|\text{Red}} (-)$$

$$= \left[ \varphi_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}}^{\ominus} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Cu}}}{a_{\text{Cu}^{2+}}} \right] - \left[ \varphi_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}}^{\ominus} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Zn}}}{a_{\text{Zn}^{2+}}} \right]$$



## 电池电动势的计算

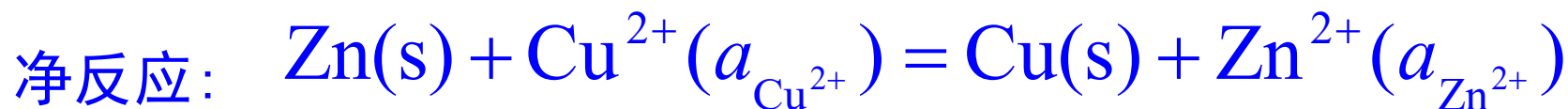
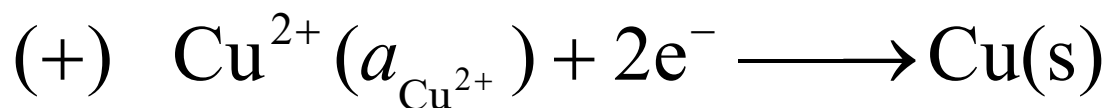
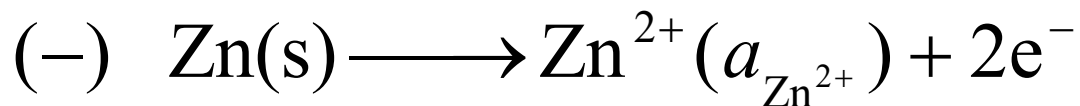
$$E = [\varphi_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}}^{\ominus} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{a_{\text{Cu}^{2+}}}] - [\varphi_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}}^{\ominus} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{a_{\text{Zn}^{2+}}}]$$

### 注意事项

1. 电极反应和电池反应都必须物量和电荷量平衡
2. 电极电势都必须用还原电极电势，电动势等于  
正<sub>极</sub>的还原电极电势减去负<sub>极</sub>的还原电极电势
3. 要注明反应温度，不注明是指298 K

要注明电极的物态，气体要注明压力，溶液要注明浓度

## 电池电动势的计算



计算方法2:

$$E = E^{\ominus} - \frac{RT}{zF} \ln \prod_{\text{B}} a_{\text{B}}^{\nu_{\text{B}}} = E^{\ominus} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Zn}^{2+}}}{a_{\text{Cu}^{2+}}}$$

$$E^{\ominus} = \varphi_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}}^{\ominus} - \varphi_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}}^{\ominus}$$

两种方法结果相同

## § 9.7 电动势测定的应用

求电解质溶液的平均活度因子

求难溶盐的活度积

pH 的测定

实验可测的值  $E, E^{\ominus}, \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$

计算  $\Delta_r G_m, \Delta_r G_m^{\ominus}, \Delta_r S_m, \Delta_r H_m, Q_R, K_a^{\ominus}$

$$\Delta_r G_m = -zEF \quad \Delta_r G_m^{\ominus} = -zE^{\ominus}F$$

$$\Delta_r S_m = zF \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p \quad Q_R = zFT \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$$

$$\Delta_r H_m = -zEF + zFT \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$$

$$K_a^{\ominus} = \exp \left( \frac{zE^{\ominus}F}{RT} \right)$$

## 判断氧化还原的方向

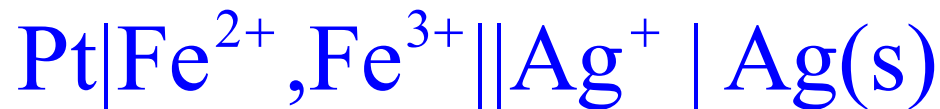
已知:  $E^{\ominus}_{(\text{Ag}^+|\text{Ag})} = 0.799 \text{ V}$      $E^{\ominus}_{(\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}^{2+})} = 0.771 \text{ V}$

试判断下述反应在标准状态下向哪方进行?



---

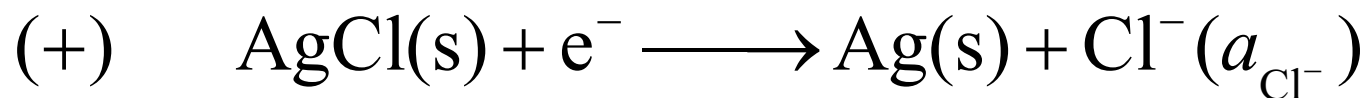
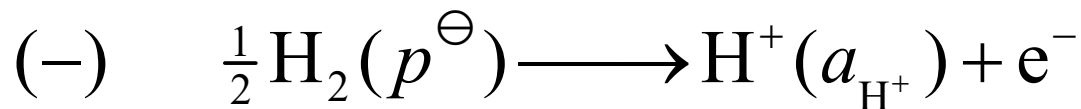
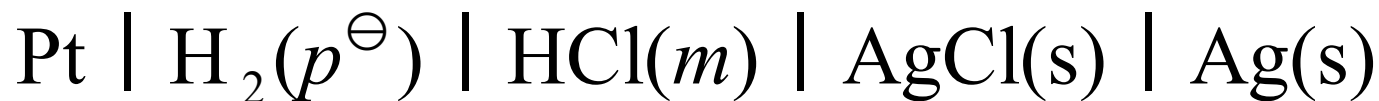
排成电池:



$$E = E^{\ominus} = 0.799 \text{ V} - 0.771 \text{ V} > 0$$

正向进行

## 求电解质溶液的平均活度因子



$$\begin{aligned} E &= \varphi_{\text{Cl}^-|\text{AgCl}|\text{Ag}}^\ominus - \varphi_{\text{H}^+|\text{H}_2}^\ominus - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} a_{\text{Cl}^-} \\ &= \varphi_{\text{Cl}^-|\text{AgCl}|\text{Ag}}^\ominus - \frac{RT}{F} \ln \gamma_{\pm}^2 \left( \frac{m}{m^\ominus} \right)^2 \end{aligned}$$

$E^\ominus$  和  $m$  已知, 测定  $E$ , 可求出  $\gamma_{\pm}$

## 已知平均活度因子求标准电极电势

$$\varphi_{\text{Cl}^-|\text{AgCl}|\text{Ag}}^{\ominus} = E + \frac{2RT}{F} \ln \frac{m}{m^{\ominus}} + \frac{2RT}{F} \ln \gamma_{\pm}$$

根据Debye-Hückel公式对于1-1价电解质：

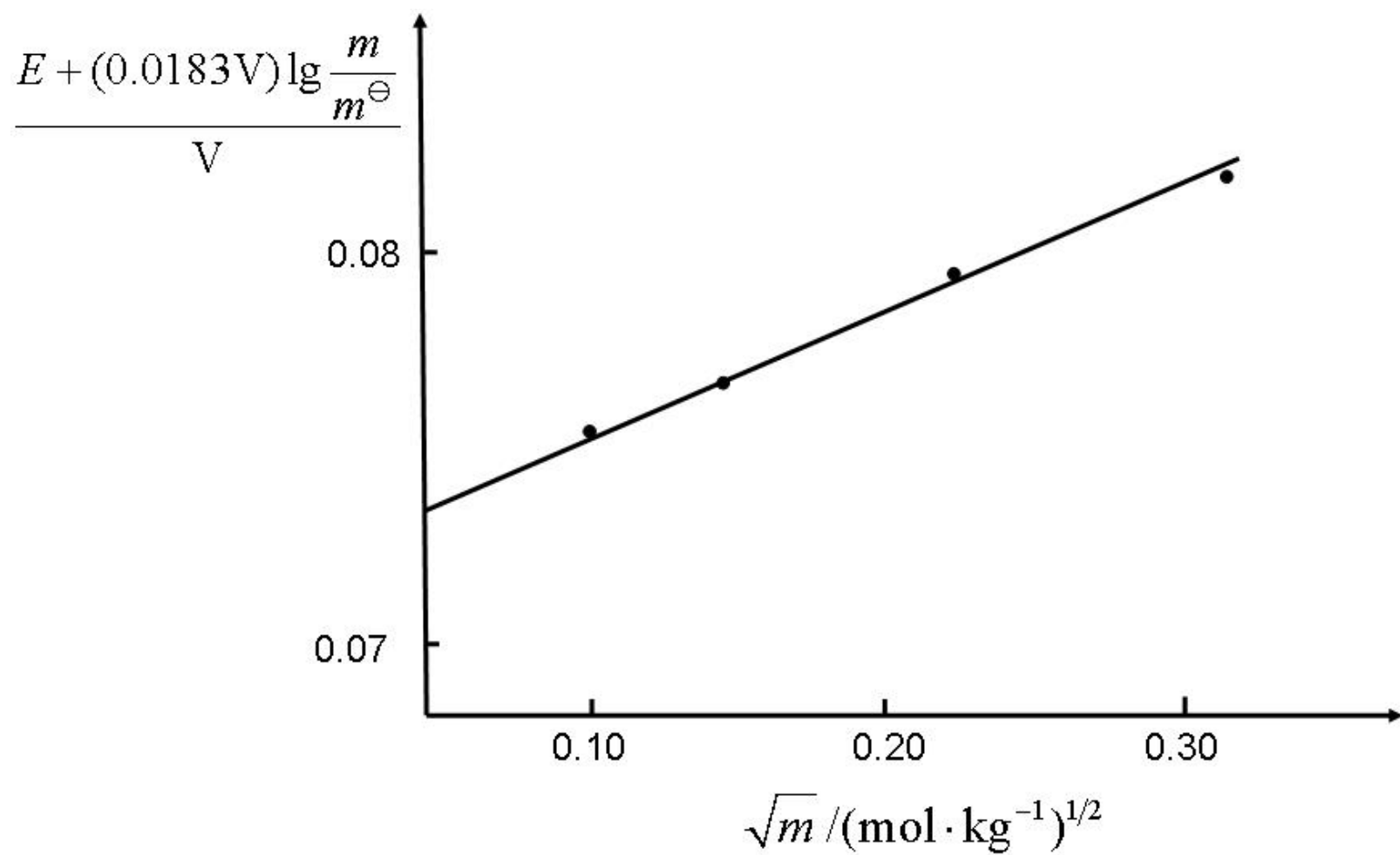
$$\ln \gamma_{\pm} = -A' \sqrt{I} \approx -A' \sqrt{m_{\text{B}}}$$

$$\varphi_{\text{Cl}^-|\text{AgCl}|\text{Ag}}^{\ominus} = E + \frac{2RT}{F} \ln \frac{m_{\text{HCl}}}{m^{\ominus}} - \frac{2RTA'}{F} \sqrt{m_{\text{HCl}}}$$

$$E + \frac{2RT}{F} \ln \frac{m_{\text{HCl}}}{m^{\ominus}} = \varphi_{\text{Cl}^-|\text{AgCl}|\text{Ag}}^{\ominus} + \frac{2RTA'}{F} \sqrt{m_{\text{HCl}}}$$

以  $E + \frac{2RT}{F} \ln \frac{m_{\text{HCl}}}{m^{\ominus}}$  对  $\sqrt{m_{\text{HCl}}}$  作图

截距即为  $\varphi_{\text{Cl}^-|\text{AgCl}|\text{Ag}}^{\ominus}$

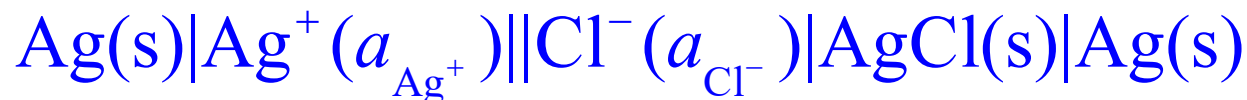
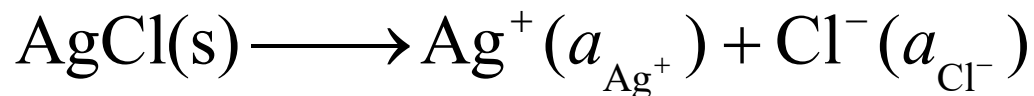




求难溶盐的活度积和水解离常数  $K_{\text{sp}}^{\ominus}$ ,  $K_{\text{w}}^{\ominus}$

A。求  $\text{AgCl(s)}$  的  $K_{\text{sp}}^{\ominus}$

设计电池，使电池反应为



$$E^{\ominus} = \varphi_{\text{Cl}^- | \text{AgCl} | \text{Ag}}^{\ominus} - \varphi_{\text{Ag}^+ | \text{Ag}}^{\ominus}$$

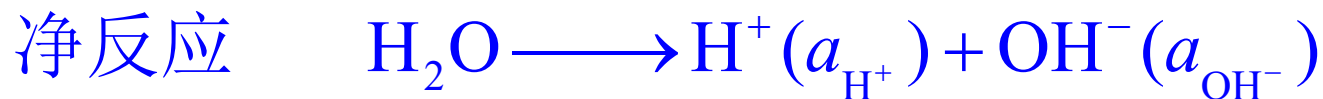
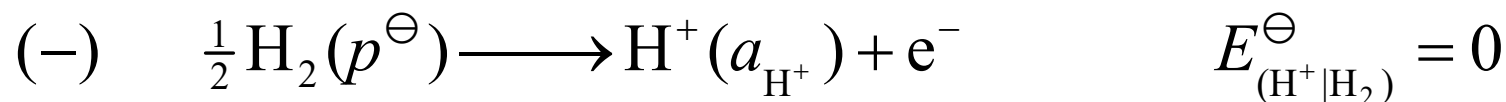
$$= 0.2224 \text{ V} - 0.7991 \text{ V} = -0.5767 \text{ V}$$

$$K_{\text{sp}}^{\ominus} = \exp\left(\frac{zE^{\ominus}F}{RT}\right) = 1.76 \times 10^{-10}$$

## B.求水的 $K_w^\ominus$

设计电池的反应为:  $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+(a_{\text{H}^+}) + \text{OH}^-(a_{\text{OH}^-})$

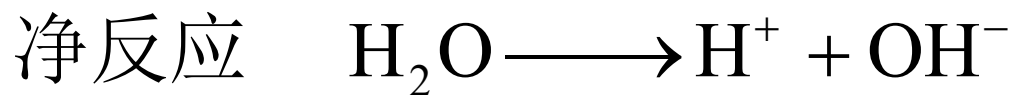
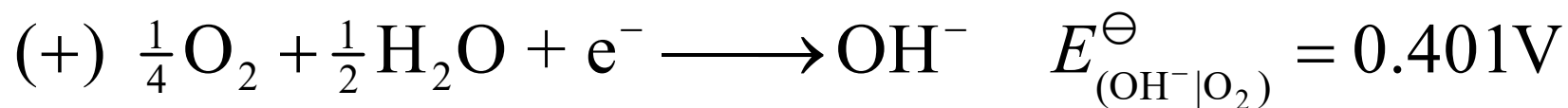
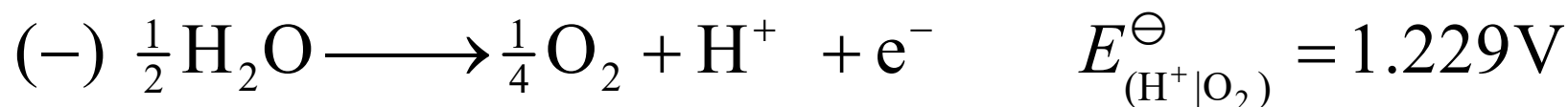
电池 |  $\text{Pt(s)}|\text{H}_2(p^\ominus)|\text{H}^+(a_{\text{H}^+})||\text{OH}^-(a_{\text{OH}^-})|\text{H}_2(p^\ominus)|\text{Pt(s)}$



$$E^\ominus = -0.828 \text{ V}$$

$$K_w^\ominus = \exp\left(\frac{zE^\ominus F}{RT}\right) = 9.9 \times 10^{-15}$$

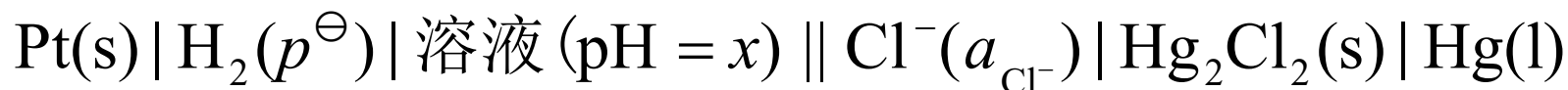
电池 II :



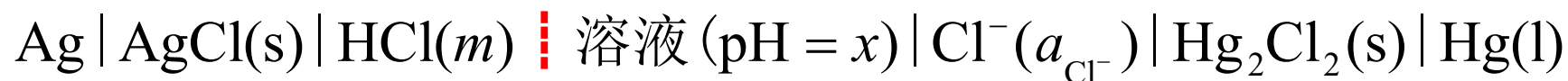
$$E^\ominus = 0.401\text{V} - 1.229\text{V} = -0.828\text{V}$$

$$K_w^\ominus = \exp\left(\frac{zE^\ominus F}{RT}\right) = 9.9 \times 10^{-15}$$

# pH的测定



标准氢电极使用不方便，用玻璃电极



$$\varphi_{\text{玻}} = \varphi_{\text{玻}}^\ominus - \frac{RT}{F} \ln \frac{1}{(a_{\text{H}^+})_x} \quad \text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+}$$

$$\varphi_{\text{玻}} = \varphi_{\text{玻}}^\ominus - 0.05916 \text{ pH}$$

$$E = \varphi_{\text{Cl}^- | \text{Hg}_2\text{Cl}_2 | \text{Hg}} - \varphi_{\text{玻}} \quad a_{\text{Cl}^-} = 1.0$$

$$= 0.2801 \text{ V} - (\varphi_{\text{玻}}^\ominus - 0.05916 \text{ pH})$$

$$\text{pH} = \frac{E - 0.2801 \text{ V} + \varphi_{\text{玻}}^{\ominus}}{0.05916}$$

pH定义:

$$\text{pH} = -\lg c_{\text{H}^+}$$

$$\text{pH} = -\lg m_{\text{H}^+}$$

$$\text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+}$$

$$a_{\text{H}^+} = \gamma_{\text{H}^+} \frac{c_{\text{H}^+}}{c^{\ominus}}$$

因为单个离子的活度因子无法测量，故该定义也是不严格的

# pH 的操作定义

参比电极 | KCl浓溶液 | 标准溶液 ( $\text{pH}_s$ ) |  $\text{H}_2(p^\ominus)$  | Pt

参比电极 | KCl浓溶液 | 未知溶液 ( $\text{pH}_x$ ) |  $\text{H}_2(p^\ominus)$  | Pt

pH计的应用

$$\text{pH}_x = \text{pH}_s + \frac{(E_s - E_x)F}{RT \ln 10}$$



IUPAC推荐了五种标准的缓冲溶液，用来测定未知溶液的pH

