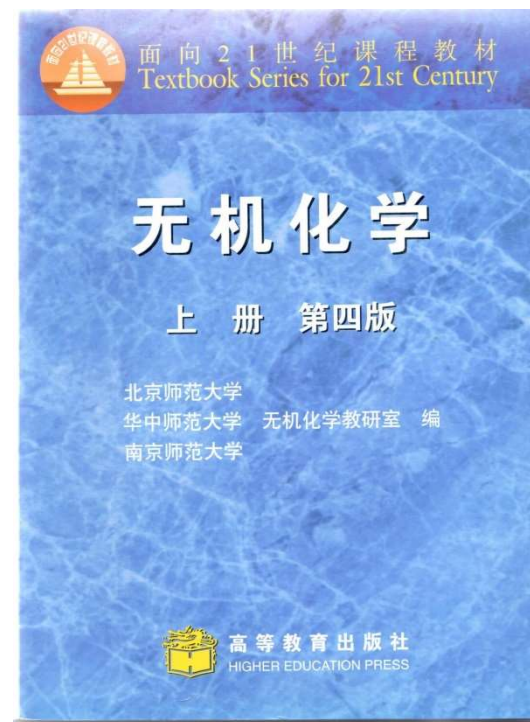


思考题：

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

参考读物：

- 北京师范大学等编《无机化学》上册(第四版)，高等教育出版社，p367-p370



11-2-6 电极电势的计算

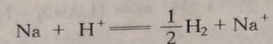
许多电极电势不可能直接通过实验测定获得。例如碱金属等活泼金属遇水激烈反应,显然不能构成稳定的半电池来测定电极电势。又例如,氟与水激烈反应,也不可能直接用实验测得其电极电势。这些电极电势数值可利用热力学方法计算间接获得。

用热力学方法求取电极电势的一般方法是确定半反应的标准自由能。这种一般方法有一个非常重要的假设,如前所述,我们已经假定标准氢电极的电极电势为零,因此我们事实上已经假定了它的自由能变化 $\Delta G^\ominus (= -nFE^\ominus)$ 也是零。由氢电池的组成—— $\text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{H}_2$ 可见,其中氢气是单质,根据定义,它的标准生成自由能 $\Delta_f G_m^\ominus$ 为零,所以我们事实上已经假定了水合氢离子和

水合电子的标准生成自由能 $\Delta_f G_m^\ominus$ 等于零! 这些假定便形成了通过热力学方法计算半反应电极电势的基础。

[例 11-12] 利用热力学数据计算 Na^+/Na 和 Ca^{2+}/Ca 的标准电极电势。

[解] 我们可以想象地把欲求电极电势的半电池与标准氢电极连接成原电池, 如:



这个反应的自由能变化为: $\Delta_r G_m^\ominus = \sum \nu_B \Delta_f G_m^\ominus(\text{B}) = 0 + 0 + 0 + \Delta_f G_m^\ominus(\text{Na}^+) = \Delta_f G_m^\ominus(\text{Na}^+)$

这个反应的电动势为: $E = \varphi_+^\ominus - \varphi_-^\ominus = 0 - \varphi^\ominus(\text{Na}^+/\text{Na}) = -\varphi^\ominus(\text{Na}^+/\text{Na})$

已知 $\Delta_r G_m^\ominus = -nFE$, 由以上关系式可得:

$$\varphi^\ominus(\text{Na}^+/\text{Na}) = \Delta_f G_m^\ominus(\text{Na}^+)/nF \quad (11-5)$$

查热力学数据表得到 Na^+ 的标准生成自由能为: $-262 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 代入此式, 得:

$$\varphi^\ominus(\text{Na}^+/\text{Na}) = -262 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} / \{96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}\} = -2.71 \text{ V}$$

同理, $\varphi^\ominus(\text{Ca}^{2+}/\text{Ca}) = -553.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} / \{2 \times 96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}\} = -2.86 \text{ V}$

[评论] 将上述过程普遍化即可将 11-5 式泛化为:

$$\varphi^\ominus = [\sum \nu_B \Delta_f G_m^\ominus(\text{B})] / nF \quad (11-6)$$

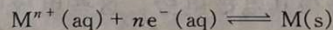
由上述推导过程可见, 相应于 11-6 式的方程式相当于欲求标准电极电势的半反应, 而对该半反应中各物质的 $\Delta_f G_m^\ominus(\text{B})$ 加和时却不包括电子, 可见相当于把水合电子的标准摩尔生成自由能当作零了!

[例 11-13] 计算 $\text{F}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{F}^-$ 的标准电极电势(注: 式中未标状态者均为水合物)

$$\begin{aligned} [\text{解}] \quad \varphi^\ominus &= [\sum \nu_B \Delta_f G_m^\ominus(\text{B})] / nF \\ &= [2\Delta_f G_m^\ominus(\text{F}^-) - \Delta_f G_m^\ominus(\text{F}_2) - 2\Delta_f G_m^\ominus(\text{e}^-)] / nF \\ &= [2 \times \Delta_f G_m^\ominus(\text{F}^-) - 0 - 0] / (2F) \\ &= 2 \times (-279 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) / (2 \times 96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}) = 2.89 \text{ V} \end{aligned}$$

[讨论] 为什么钙的标准电极电势比钠低? 金属活动顺序是由哪些因素决定的?

由



$$\varphi^\ominus(\text{M}^{n+}/\text{M}) = [\Delta_f G_m^\ominus(\text{M}^{n+})] / nF$$

吉布斯-亥姆霍兹方程告诉我们, 自由能可分解为焓变项和熵变项 ($\Delta G = \Delta H - T\Delta S$)。考虑到属于同一通式的反应具有大致相等的熵变, 而且上述反应的熵变项相对于焓变项在数值上是不大的(因为反应没有涉及到气体), 我们不妨忽略熵变项只分析上述通式各例的焓变项的大小取决于什么因素。为此可借助波恩-哈伯循环(图 11-5):

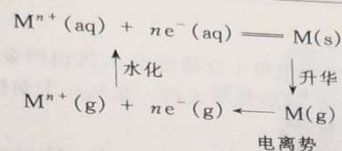


图 11-5 玻恩-哈伯循环

可见,决定不同金属的电极电势的能量因素不仅仅只是金属原子失去电子形成离子的能力(电离势),而且与在固态中聚集的金属原子变成单个的气态原子的能力(升华热)以及金属离子溶解于水并发生水化的趋势(水化热)有关(电子水化是共有项可不再考虑)。查《理化手册》可以获知,这三个能项中,相差最大的是水化热,例如,Na 和 Ca 的水化热分别为 $-397 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $-1653 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,相差很大,可见较高水化热(绝对值)是金属钙比金属钠的标准电极电势低的主要原因。

怎样由同一元素的某些电对的电极电势求取另一电对的电极电势? 例如:

[例 11-14] 由 $\text{Fe}^{3+} + e^{-} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$ 和 $\text{Fe}^{2+} + 2e^{-} \rightleftharpoons \text{Fe}$ 的电极电势 $\varphi^{\ominus}(1)$ 和 $\varphi^{\ominus}(2)$ 怎样求取 $\text{Fe}^{3+} + 3e^{-} \rightleftharpoons \text{Fe}$ 的电极电势 $\varphi^{\ominus}(3)$?

[解] 以为 $\varphi^{\ominus}(1)$ 和 $\varphi^{\ominus}(2)$ 相加即为 $\varphi^{\ominus}(3)$ 是初学者经常犯的错误。应当注意: 两个半反应相加或相减得到第 3 个半反应时,相应的电极电势通常是不能直接相加或相减的。可用图解的方法来理解如下:

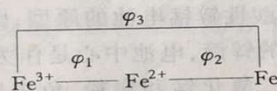


图 11-6

$\text{Fe}^{3+} + 3e^{-} \rightleftharpoons \text{Fe}$ 的过程可看作是 $\text{Fe}^{3+} + 2e^{-} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$ 和 $\text{Fe}^{2+} + e^{-} \rightleftharpoons \text{Fe}$ 两个过程之和,根据盖斯定律,前一过程的焓、熵、自由能等状态函数为后两个过程相应状态函数之和。因此我们有:

$$\Delta G^{\ominus}(3) = \Delta G^{\ominus}(1) + \Delta G^{\ominus}(2)$$

将 ΔG^{\ominus} 代之以 $-nFE^{\ominus}$,得:

$$-n_3FE_3^{\ominus} = (-n_1FE_1^{\ominus}) + (-n_2FE_2^{\ominus})$$

整理得:

$$E_3^{\ominus} = (n_1E_1^{\ominus} + n_2E_2^{\ominus})/n_3 \quad (11-7)$$

11-7 式具有普遍性,是同一元素不同氧化还原半反应电极电势互求的重要原理。用 11-7 式我们可以从已知的 $\text{Fe}^{3+} + e^{-} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$ 和 $\text{Fe}^{2+} + 2e^{-} \rightleftharpoons \text{Fe}$ 是电极电势分别为 $+0.77 \text{ V}$ 和 -0.45 V 求得 $\text{Fe}^{3+} + 3e^{-} \rightleftharpoons \text{Fe}$ 的电极电势为 -0.04 V (对比:若错误地用 $\varphi_1 + \varphi_2$ 将得到 0.22 V)。

[评论]

(1) $\text{Fe}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}$ 的电极电势十分接近于 0, 这说明金属铁与酸中的 H^+ 反应得到 Fe^{3+} 在热力学上是推动力极小的, 可能性不大的。这从一个角度解释了为什么铁和盐酸等非氧化性酸反应为什么只得到 Fe^{2+} 。

(2) 图 11-6 是电化学经典著作 W. M. Latimer, *The Oxidation States of the Elements and their Potentials in Aqueous Solutions* 一书中首先使用的诸多图形之一, 它们常被称为拉提么图。拉提么图简单明确, 逻辑关系清楚, 是初学者值得重视的基础知识。各元素的拉提么图分散在元素化学章节内, 读者可适当查阅。

