

物理化学电子教案—第九章

可逆电池的电动势及其应用

Edited by SunRu 2021.3.19 22:34 苏州大学



说明:

- (1) 联系热力学和电化学的桥梁, 可通过E的测定解决热力学问题.
- (2) 化学能转化为电能的最高限度, 为改善电极性能提供理论依据.

SodaS.R

9.1 可逆电池和可逆电极 P61

一、可逆电池

必须满足两个必要条件:

- (1)
- (2)

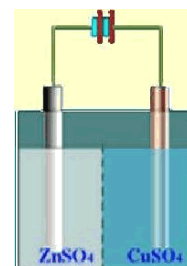
SodaS.R

丹尼尔电池: Cu-Zn电池

$E > E_{\text{外}}$ 放电 → 原电池

电池反应

$E < E_{\text{外}}$ 充电 → 电解池



电池反应:

说明: 充放电时, 电极反应和电池反应互为可逆反应, 并且当 $I \rightarrow 0$ 时能量的转变也是可逆的.

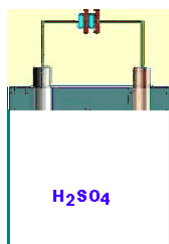
SodaS.R

Zn-Cu H_2SO_4 溶液电池

$E > E_{\text{外}}$ 时放电, 为原电池

电池反应:

$E < E_{\text{外}}$ 时充电, 为电解池



电池反应:

说明: 不互为可逆反应

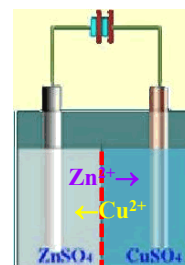
SodaS.R

注意:

- (1) 并不是所有反应可逆的电池都是可逆电池 (如_____)

- (2) 丹尼尔电池实际上并不是可逆电池 (因为存在离子的扩散), 可插入_____处理(降低); 严格地说, 凡是具有两个不同电解质溶液接界的电池都是热力学不可逆的.

常用盐桥有: _____。



SodaS.R

二、可逆电极和电极反应P63

1. 第一类电极

	电极反应（还原反应）	电极符号（正极）
金属电极	$M^{z+}(aq.) + ze^{-} \rightarrow M(s)$	$M^{z+}(aq.) M(s)$
	$Zn^{2+}(aq.) + 2e^{-} \rightarrow Zn(s)$	$Zn^{2+}(aq.) Zn(s)$
	$Cu^{2+}(aq.) + 2e^{-} \rightarrow Cu(s)$	$Cu^{2+}(aq.) Cu(s)$
汞齐电极	$Cd^{2+}(a_+) + Hg(l) + 2e^{-} \rightarrow Cd(Hg)(a)$	$Cd^{2+}(a_+) Cd(Hg)(a)$
	$Na^{+}(a_+) + Hg(l) + e^{-} \rightarrow Na(Hg)(a)$	$Na^{+}(a_+) Na(Hg)(a)$
气体电极	$2H^{+}(a_+) + 2e^{-} \rightarrow H_2(p)$	$H^{+}(a_+) H_2(p) Pt(s)$
	$2H_2O(l) + 2e^{-} \rightarrow H_2(p) + 2OH^{-}(a_-)$	$OH^{-}(a_-) H_2(p) Pt(s)$
	$2H_2O + O_2(p) + 4e^{-} \rightarrow 4OH^{-}(a_-)$	$OH^{-}(a_-) O_2(p) Pt(s)$
	$4H^{+}(a_+) + O_2(p) + 4e^{-} \rightarrow 2H_2O$	$H^{+}(a_+) O_2(p) Pt(s)$
	$Cl_2(p) + 2e^{-} \rightarrow 2Cl^{-}(a_-)$	$Cl^{-}(a_-) Cl_2(p) Pt(s)$

SodaS.R

2. 第二类电极P63

金属难溶盐	电极反应（还原反应）	电极符号（正极）
	$AgCl(s) + e^{-} \rightarrow Ag(s) + Cl^{-}(a_-)$	$Cl^{-}(a_-) AgCl(s) + Ag(s)$
	$Hg_2Cl_2(s) + 2e^{-} \rightarrow 2Hg(l) + 2Cl^{-}(a_-)$	$Cl^{-}(a_-) Hg_2Cl_2(s) + Hg(l)$
金属难溶氧化物	$Ag_2O(s) + 2H^{+}(a_+) + 2e^{-} \rightarrow 2Ag(s) + H_2O$	$H^{+}(a_+) Ag_2O(s) + Ag(s)$
	$Ag_2O(s) + H_2O + 2e^{-} \rightarrow 2Ag(s) + 2OH^{-}(a_-)$	$OH^{-}(a_-) Ag_2O(s) + Ag(s)$
	$HgO(s) + 2H^{+}(a_+) + 2e^{-} \rightarrow Hg(l) + H_2O$	$H^{+}(a_+) HgO(s) + Hg(l)$
	$HgO(s) + H_2O + 2e^{-} \rightarrow Hg(l) + 2OH^{-}(a_-)$	$OH^{-}(a_-) HgO(s) + Hg(l)$

SodaS.R

3. 第三类电极（氧化—还原电极）

电极反应（还原反应）	电极符号（正极）
$Fe^{3+}(a_2) + e^{-} \rightarrow Fe^{2+}(a_1)$	$Fe^{2+}(a_1), Fe^{3+}(a_2) Pt(s)$
$Sn^{4+}(a_2) + 2e^{-} \rightarrow Sn^{2+}(a_1)$	$Sn^{2+}(a_1), Sn^{4+}(a_2) Pt(s)$
$[Fe(CN)_6]^{3-}(a_1) + e^{-} \rightarrow [Fe(CN)_6]^{4-}(a_2)$	$[Fe(CN)_6]^{3-}(a_1), [Fe(CN)_6]^{4-}(a_2) Pt(s)$
醌+2e ⁻ →氢醌	醌—氢醌 Pt(s)

- 掌握:
- (1) 可逆电极 → 写出电极反应
 - (2) 电极反应 → 设计出可逆电极，并判断属于第几类电极

SodaS.R

9.2 电动势的测定P64

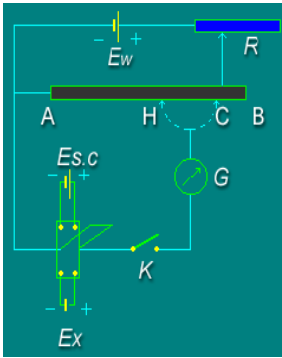
一、对消法测电动势 能否用伏特计测量E？

不能直接用伏特计测量的原因:

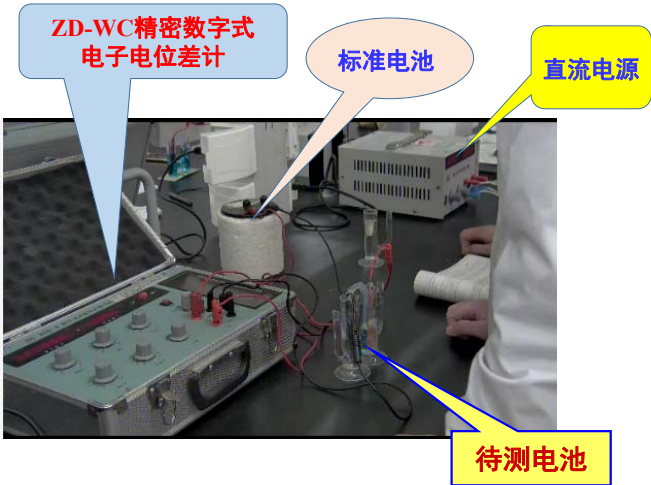
(1)

(2)

$$\frac{E_x}{E_{s,c}} = \frac{AC}{AH} \Rightarrow E_x = E_{s,c} \cdot \frac{AC}{AH}$$



SodaS.R



SodaS.R

正确断路（当电池的两个终端相为同一物质时）:

- (1) $Cu(s) | Zn(s) | ZnSO_4(m_1) || CuSO_4(m_2) | Cu(s)$
- (2) $Zn(s) | ZnSO_4(m_1) || CuSO_4(m_2) | Cu(s) | Zn(s)$
- (3) $Al(s) | Zn(s) | ZnSO_4(m_1) || CuSO_4(m_2) | Cu(s) | Al(s)$
- (4) $Cu(s) | Pt(s) | H_2(p) | H_2SO_4(m_1) || CuSO_4(m_2) | Cu(s)$

测定电动势时必须正确断路，才能使电动势等于两个相同金属的外电位之差，可以测量。

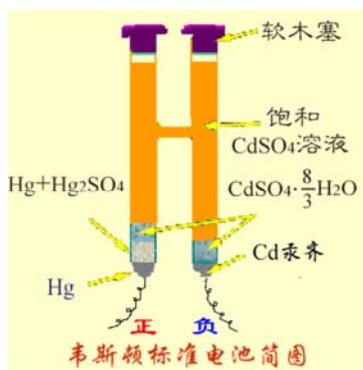
SodaS.R

二、标准电池P65-66

标准电池

特点：

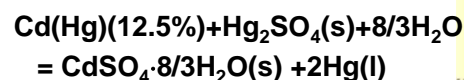
- 稳定
- 温度系数小
- 重现性好
- 高度可逆



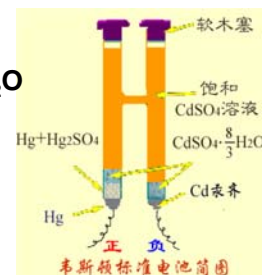
负极：镉汞齐（含镉5-14%）

正极：Hg(l)与Hg₂SO₄(s)的糊状体

电池反应：



注意：（1）正负极不要接反
（2）切勿倒置

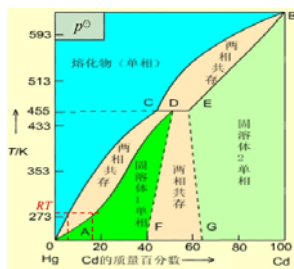


SodaS.R

SodaS.R

◆思考：为什么在一定温度下，含Cd的质量百分数在5~14%之间，标准电池的电动势有定值？

答：从Hg-Cd的_____可知，在室温下，镉汞齐中镉含量在5~14%之间时，体系处于熔化物 and 固溶体_____。



而标准电池电动势只与_____。

有关，所以也有定值。

SodaS.R

SodaS.R

◆标准电池电动势与温度的关系P66：

$$E_T/\text{V} = 1.01845 - 4.05 \times 10^{-5}(T/\text{K} - 293.15) - 9.5 \times 10^{-7}(T/\text{K} - 293.15)^2 + 1 \times 10^{-8}(T/\text{K} - 293.15)^3$$

我国在1975年提出的公式为：

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

通常要把标准电池恒温、恒湿存放，使电动势稳定。

思考题：

1. 用补偿法测定可逆电池的电动势时,主要为了：()
(A) 消除电极上的副反应
(B) 减少标准电池的损耗
(C) 在可逆情况下测定电池电动势
(D) 简便易行
2. 用对消法测定电池E时，通常必须用到：()
(A) 标准氢电极 (B) 甘汞电极
(C) 标准电池 (D) $a=1$ 的电解质溶液
3. 用对消法测定由电极 $\text{Ag(s)} | \text{AgNO}_3(\text{aq})$ 与电极 $\text{Ag(s)} + \text{AgCl(s)} | \text{KCl(aq)}$ 组成的电池的电动势, 下列哪一项是不能采用的？()
(A) 标准电池 (B) 电位计 (C) 直流检流计 (D) 饱和KCl盐桥

SodaS.R

9.3 可逆电池的书写方法及电动势的取号P67

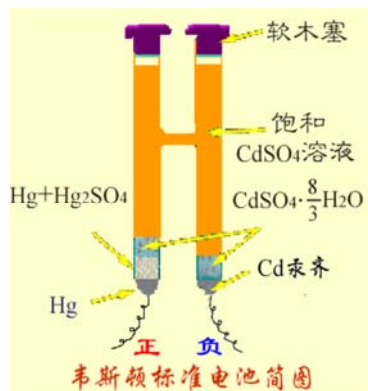
一、电池的书写、电池表达式

1. 左边为__极, 起氧化作用；右边为__极, 起还原作用。
2. “—”表示相界面, 有 ΔE 存在。“—”表示半透膜。
“—”表示盐桥, 使 E_j 降为零。
3. 物质—化学式, 需标明T（不标明指298.15K）、 p （不标明指 p^\ominus ）、物态及活度（ a, s, l, g ）
4. 气体电极和氧化还原电极要写出所依附的惰性电极，通常是__电极。

切记：

SodaS.R

如: 标准电池 (P66)



韦斯顿标准电池简图

SodaS.R

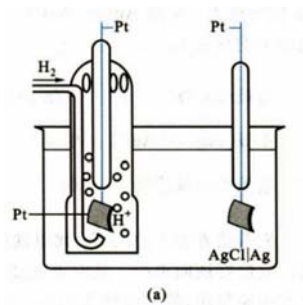


图9.1 (a)

SodaS.R

丹尼尔电池 (P61)

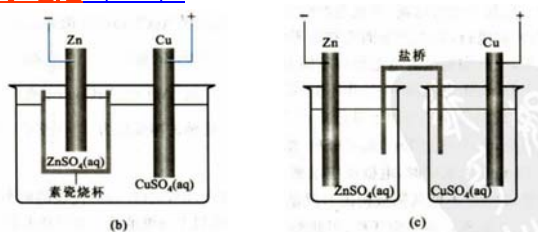


图9.1 (b)

图9.1 (c)

电池反应:

注意: 在书写电极和电池反应时必须遵守 和 平衡。

SodaS.R

二、电池表达式与电池反应间的互译

1. 表达式→电池反应

- ① $\text{Pt(s)} | \text{H}_2(\text{p}) | \text{H}_2\text{SO}_4(\text{m}) | \text{Hg}_2\text{SO}_4(\text{s}) + \text{Hg(l)}$
- ② $\text{Pt(s)} | \text{Sn}^{4+}(a_1), \text{Sn}^{2+}(a_2) || \text{Ti}^{3+}(a_3), \text{Ti}^+(a_4) | \text{Pt(s)}$
- ③ $\text{Pt(s)} | \text{H}_2(\text{p}) | \text{NaOH}(\text{m}) | \text{O}_2(\text{p}) | \text{Pt(s)}$
- ④ $\text{Pt(s)} | \text{H}_2(\text{p}_1) | \text{HCl}(\text{m}) | \text{H}_2(\text{p}_2) | \text{Pt(s)}$

电极反应: → 电池反应: =

SodaS.R

2. 电池反应→设计电池

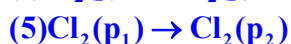
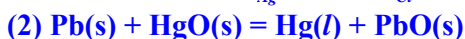
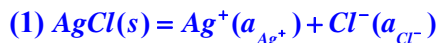
步骤: ①选择电解质溶液

(离子物质, H^+ , OH^- 等, 默认为水溶液)

②确定电极 (氧化—负极; 还原—正极)

③写出电池表达式 (左负右正金属在两头)

④复核反应



SodaS.R

三、可逆电池电动势的取号P68

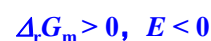
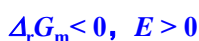
(1) 电池表达式→化学反应自发, $\Delta_r G_m = -zEF < 0$,

则 $E > 0$ 只有自发反应的电池才做有用功!

(2) 电池表达式→化学反应不自发, $\Delta_r G_m > 0$,

则 $E < 0$ 对外不做电功

例如:



SodaS.R

9.4 可逆电池的热力学P68

一、Nernst方程(德国, 1889年)

$$cC + dD = gG + hH$$

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln \frac{a_G^g a_H^h}{a_C^c a_D^d} \quad \Delta_r G_m = -zEF$$

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{zF} \ln \prod_B a_B^{\nu_B}$$

——电池反应的Nernst方程

SodaS.R

二、从 E^\ominus 求 K_a^\ominus P69

$$\begin{cases} K_a^\ominus > 1 & \text{则 } E^\ominus > 0 & \text{自发} \\ K_a^\ominus = 1 & E^\ominus = 0 \\ K_a^\ominus < 1 & E^\ominus < 0 & \text{非自发} \end{cases}$$

SodaS.R

- 例如：① $H_2(p^\ominus) + Cl_2(p^\ominus) \rightarrow 2H^+(a_+) + 2Cl^-(a_-)$
② $1/2 H_2(p^\ominus) + 1/2 Cl_2(p^\ominus) \rightarrow H^+(a_+) + Cl^-(a_-)$

SodaS.R

三、热力学函数P70

$$1. \Delta_r G_m = -zEF$$

$$2. \left(\frac{\partial \Delta_r G_m}{\partial T} \right)_p = -zF \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p$$

温度
系数

$$Q_p \stackrel{?}{=} \Delta_r H_m$$

可逆热效应

焓变 是否等价于等压热效应?

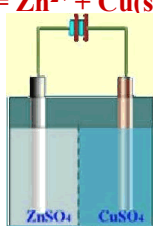
SodaS.R

等温等压下 $Zn(s) + Cu^{2+} = Zn^{2+} + Cu(s)$

(1)



(2)



试比较 (填 = or ≠) :

$$Q_1 \text{ } Q_2 \quad Q_{p,1} \text{ } Q_{p,2} \quad \Delta_r H_{m,1} \text{ } \Delta_r H_{m,2}$$

$$Q_1 \text{ } Q_{p,1} \text{ } \Delta_r H_{m,1} \quad Q_2 \text{ } Q_{p,2} \text{ } \Delta_r H_{m,2}$$

SodaS.R

例题:

电池 $(Pt) H_2(p^\ominus) | NaOH(\text{稀aq}) | HgO(s) | Hg(l)$,
298K时 $E = 0.9261V$

(1) 写出电极反应及电池反应;

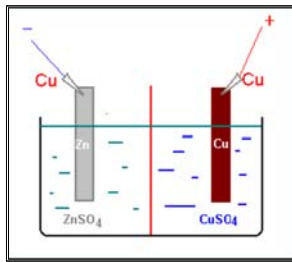
(2) 求电池反应的标准平衡常数;

(3) 已知 $\Delta_f H_m^\ominus(HgO) = -90.71 kJ \cdot mol^{-1}$,

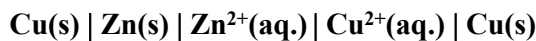
$\Delta_f H_m^\ominus(H_2O, l) = -285.8 kJ \cdot mol^{-1}$ 求 $E(308K)$.

SodaS.R

9.5 电动势产生的机理 P72



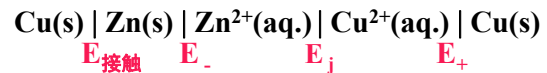
课本P76容易混淆!



$E_{\text{接触}}$ E_- E_j E_+

E_j : 界面电势差, ϕ : 电极电势

SodaS.R



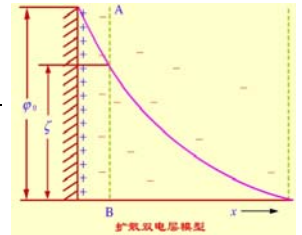
一、接触电势 ($E_{\text{接触}}$)

产生原因: 由于不同金属的电子____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。

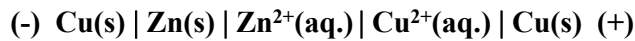
二、金属与溶液界面 (E_-, E_+)

平板式双电层模型(stern模型):

金属与溶液间电势差的大小和符号, 取决于金属的种类和原来存在于溶液中的金属离子的浓度。



SodaS.R



$E_{\text{接触}}$ E_- E_j E_+

三、液接电势 E_j (扩散电势)

产生原因: _____;

E_j 一般小于____, 但不能消除, 可用____降低!

常用盐桥有: _____。

选择盐桥注意:

- ① _____
- ② _____

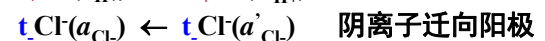
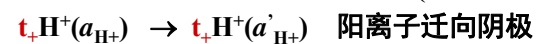


SodaS.R

四、液接电势的计算*



电池可逆输出1mol元电荷电量时(假定 t 与 m 无关):



$$\Delta G = t_+ (\mu'_{\text{H}^+} - \mu_{\text{H}^+}) + t_- (\mu_{\text{Cl}^-} - \mu'_{\text{Cl}^-})$$

$$= t_+ \{ (\mu_{\text{H}^+}^\ominus + RT \ln a'_{\text{H}^+}) - (\mu_{\text{H}^+}^\ominus + RT \ln a_{\text{H}^+}) \}$$

$$+ t_- \{ (\mu_{\text{Cl}^-}^\ominus + RT \ln a_{\text{Cl}^-}) - (\mu_{\text{Cl}^-}^\ominus + RT \ln a'_{\text{Cl}^-}) \}$$

$$= t_+ RT \ln \frac{a'_{\text{H}^+}}{a_{\text{H}^+}} + t_- RT \ln \frac{a_{\text{Cl}^-}}{a'_{\text{Cl}^-}} = (t_+ - t_-) RT \ln \frac{m'}{m}$$

SodaS.R

$$\Delta G = (t_+ - t_-) RT \ln \frac{m'}{m}$$

$$\text{又} \because \Delta G = -z E_j F$$

$$\therefore E_j = (t_+ - t_-) \frac{RT}{F} \ln \frac{m}{m'} = (2t_+ - 1) \frac{RT}{F} \ln \frac{m}{m'}$$

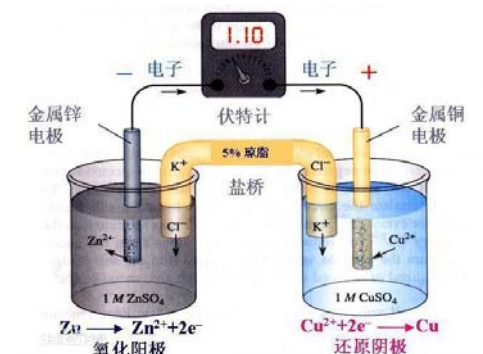
如何避免液接电势?

(1) 用盐桥来_____ E_j

(2) 用_____来_____ E_j



SodaS.R

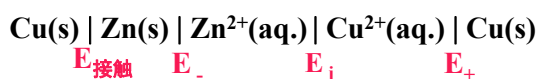


SodaS.R



•例如, 25℃时0.1M HCl和0.01M HCl相接界时, 液接电势为39mV; 当采用饱和KCl溶液做盐桥后, 在盐桥一端的饱和KCl溶液和0.1M HCl溶液间的液接电势约为4.6mV, 饱和KCl溶液一侧带正电; 在盐桥另一端的液接电势约为3.0mV, 且也是饱和KCl一侧带正电, 这样, 总的液接电势只为1.6mV, 比原先39mV要小很多, 因此采用盐桥可以将液接电势降到1-2mV。

五、电池的电动势



(其绝对值无法求得)

$$E = \varphi_{\text{右}} - \varphi_{\text{左}} = \varphi_+ - \varphi_-$$

E : 界面电势差, φ : 电极电势

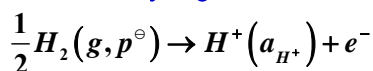
SodaS.R

9.6 电极电势和电池的电动势 P77

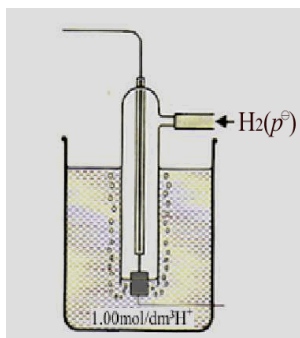
一、标准电极电势 —— 标准氢电极

1. 标准氢电极 (NHE或SHE)

Normal Hydrogen Electrode;
Standard Hydrogen Electrode



$$\varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2}^\ominus(T) = 0$$



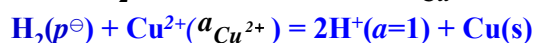
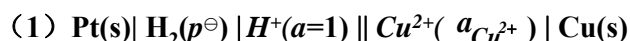
SodaS.R

2. 氢标还原电极电势 P78

(-)标准氢电极 || 待测 (给定) 电极(+)

$$\varphi_{\text{待测}} = E \left(\begin{array}{l} \text{还原} \quad \varphi > 0 \\ \text{氧化} \quad \varphi < 0 \end{array} \right)$$

SodaS.R



$$E = E^\ominus - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Cu}} a_{\text{H}^+}^2}{a_{\text{H}_2} a_{\text{Cu}^{2+}}}$$

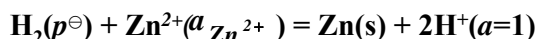
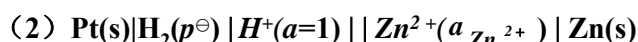
$$\because \varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2}^\ominus = 0, a_{\text{Cu}} = 1, a_{\text{H}^+} = 1, a_{\text{H}_2} = 1$$

$$\therefore \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\ominus - \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{a_{\text{Cu}^{2+}}} = \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\ominus + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Cu}^{2+}}$$

$a_{\text{Cu}^{2+}} = 1$ 时, 测得 $E = 0.337\text{V}$, 则

$$\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\ominus = 0.337\text{V}$$

SodaS.R



$$\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^\ominus + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Zn}^{2+}}$$

$a_{\text{Zn}^{2+}} = 1$ 时, 测得 $E = -0.763\text{V}$, 则

$$\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^\ominus = -0.763\text{V}$$

SodaS.R

氧化态(Ox) + ze⁻ → 还原态(Red) P79

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

或 $\varphi_{(Ox|Red)} = \varphi_{(Ox|Red)}^{\ominus} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{(Ox)}}{a_{(Red)}}$

$$\varphi_{(Ox|Red)} = \varphi_{(Ox|Red)}^{\ominus} - \frac{RT}{zF} \ln \prod_B a_B^{\nu_B}$$

——电极反应的Nernst方程

📖 298K时的 φ^{\ominus} 值列于附录2 (P485) 中

金属活动性顺序表?

SodaS.R

半反应	φ^{\ominus} (V)	半反应	φ^{\ominus} (V)
$\text{Li}^+ + \text{e}^- = \text{Li(s)}$	-3.0401	$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Sn(s)}$	-0.13
$\text{K}^+ + \text{e}^- = \text{K(s)}$	-2.931	$\text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cd(s)}$	-0.40
$\text{Ba}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Ba(s)}$	-2.912	$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Pb(s)}$	-0.13
$\text{Sr}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Sr(s)}$	-2.899	$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2(\text{g})$	≡ 0
$\text{Ca}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Ca(s)}$	-2.868	$\text{Cu}^{2+} + \text{e}^- = \text{Cu}^+$	+0.159
$\text{Na}^+ + \text{e}^- = \text{Na(s)}$	-2.71	$\text{Bi}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Bi(s)}$	+0.32
$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Mg(s)}$	-2.372	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cu(s)}$	+0.340
$\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Al(s)}$	-1.66	$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- = \text{Fe}^{2+}$	+0.77
$\text{Ti}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Ti(s)}$	-1.63	$\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{e}^- = 2\text{Hg(l)}$	+0.79
$\text{Ti}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Ti(s)}$	-1.21	$\text{Ag}^+ + \text{e}^- = \text{Ag(s)}$	+0.80
$\text{Mn}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Mn(s)}$	-1.029	$\text{Hg}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Hg(l)}$	+0.85
$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{H}_2(\text{g}) + 2\text{OH}^-$	-0.8277	$\text{Pt}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Pt(s)}$	+1.188
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Zn(Hg)}$	-0.7628	$\text{Ti}^{3+} + 2\text{e}^- = \text{Ti}^+$	+1.25
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Zn(s)}$	-0.7618	$\text{Au}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Au(s)}$	+1.52
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Fe(s)}$	-0.44	$\text{Au}^+ + \text{e}^- = \text{Au(s)}$	+1.83

3. 金属活动性顺序表（电动序） P79-80

$\varphi^{\ominus} \uparrow$ 负→正
 φ^{\ominus} ____, 越容易失去电子, 金属的还原能力越强, 则被腐蚀的可能性就越大;

φ^{\ominus} ____, 越容易得到电子, 金属的氧化能力越强。

◆ 电动序中排在前面的金属可能将后面的金属从它的溶液中置换出来; φ 小的金属可以将 φ 大的金属从它的溶液中置换出来。

SodaS.R

4. (二级) 标准电极—参比电极

甘汞电极
Ag-AgCl电极
氧化汞电极

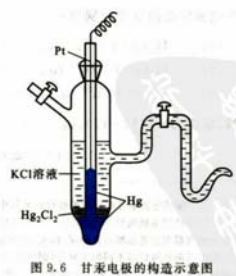
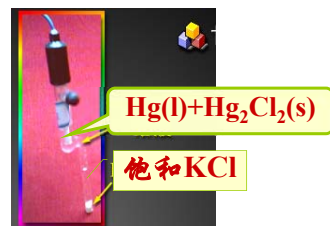


图 9.6 甘汞电极的构造示意图



SodaS.R

甘汞电极的电极电势 (298K)

m_{KCl} (mol·kg ⁻¹)	电极反应	电极符号	φ (V)
0.1	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Hg(l)} + 2\text{Cl}^-(\text{aq})$	$\text{KCl(aq.)} \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) \text{Hg(l)}$	
1.0	或	$\text{KCl(aq.)} \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) + \text{Hg(l)}$	
饱和			

【例】常用的甘汞电极的电极反应 $\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Hg(l)} + 2\text{Cl}^-(\text{aq})$ 设饱和甘汞电极(SCE)、摩尔甘汞电极(NCE)和 0.1 mol·dm⁻³甘汞电极的 φ 相应地为 φ_1 、 φ_2 、 φ_3 , 则 298 K 时三者相对大小为: ()
(A) $\varphi_1 > \varphi_2 > \varphi_3$ (B) $\varphi_1 < \varphi_2 < \varphi_3$ (C) $\varphi_2 > \varphi_1 > \varphi_3$ (D) $\varphi_3 > \varphi_1 = \varphi_2$

SodaS.R

饱和甘汞电极(SCE)使用注意事项:

- 使用前取下电极下端的小胶帽（上侧加液口的小胶帽无需取下），使用完毕再戴上，或者浸泡在饱和KCl溶液中。
- 电极内饱和KCl溶液的液位应保持足够的高度，电极下端应保持有少量的KCl晶体的存在。
- 使用前应检查玻璃弯管处是否有气泡，若有及时排除，否则会引起电路短路或仪器读数不稳定。
- 使用前应检查电极下端陶瓷毛细管是否畅通。
- 安装电极时，应垂直置于溶液中。
- 甘汞电极不宜在温度变化太大的环境中使用，80℃以上时电位值不稳定。



SodaS.R

二、电池电动势的求算P80

1. 电池的分类 $\begin{cases} \text{化学电池、浓差电池} \\ \text{单液电池、双液电池} \end{cases}$

2. E的求算

(1) 电极电势 $E = \varphi_{\text{右}} - \varphi_{\text{左}}$ (还原电势)

(2) Nernst方程 $E = E^{\ominus} - \frac{RT}{zF} \ln \prod_B a_B^{\nu_B}$

SodaS.R

计算电池电动势的注意事项

- ◆ 电极反应和电池反应都必须物量和电荷量平衡；
- ◆ 要注明各物质的物态：气体要注明压力，溶液要注明浓度；
- ◆ 电极电势都必须用还原电极电势：
 $E = \varphi_{\text{右}} - \varphi_{\text{左}} = \varphi_{+} - \varphi_{-}$ (还原电势)
- ◆ 要注明反应温度，不注明是指298 K。

SodaS.R

电池的类型与E的求算：

① 单液化学电池

$\text{Pt(s)} | \text{H}_2(p_1) | \text{HCl}(a_{\pm}) | \text{Cl}_2(p_2) | \text{Pt(s)}$

(-) $\text{H}_2 - 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}^+$ (+) $\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cl}^-$

$\text{H}_2(p_1) + \text{Cl}_2(p_2) = 2\text{HCl}(a_{\pm})$

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

(a_{\pm} 间接可测，E可精确测定)

实验室测定 φ_{-} 、E以及 a_{\pm} 或 γ_{\pm} 等经常采用这类电池。

SodaS.R

② (具液接电势的) 双液化学电池

$\text{Hg(l)} + \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) | \text{KCl}(a_1) || \text{AgNO}_3(a_2) | \text{Ag(s)}$

(-) $2\text{Hg(l)} + 2\text{Cl}^-(a_1) - 2\text{e}^- \rightarrow \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s})$

(+) $2\text{Ag}^+(a_2) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Ag(s)}$

$$E = E^{\ominus} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{a_+^2 a_-^2} = E^{\ominus} - \frac{RT}{F} \ln \frac{1}{a_+ a_-}$$

(a_{-} 、 a_{+} 不可测，E不可精确测定) (假设 $\gamma_{+} = \gamma_{-} = \gamma_{\pm}$)

SodaS.R

③ 电极 (单液) 浓差电池

(1) $\text{Cd(Hg)}(a_1) | \text{CdSO}_4(\text{m}) | \text{Cd(Hg)}(a_2)$

(-) $\text{Cd(Hg)}(a_1) - 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cd}^{2+}(a_+) + \text{Hg(l)}$

(+) $\text{Cd}^{2+}(a_+) + \text{Hg(l)} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cd(Hg)}(a_2)$

$$E_1 = \varphi_{+} - \varphi_{-} = E^{\ominus} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_2}{a_1} = -\frac{RT}{2F} \ln \frac{a_2}{a_1} = \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_1}{a_2}$$

(a_1 、 a_2 间接可测，E可精确测定)

SodaS.R

(2) $\text{Pt(s)} | \text{H}_2(p_1) | \text{HCl(aq.)} | \text{H}_2(p_2) | \text{Pt(s)}$

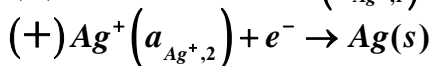
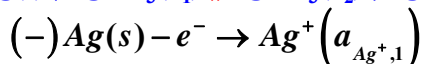
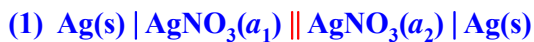
(3) $\text{Pt(s)} | \text{Cl}_2(p_1) | \text{HCl(aq.)} | \text{Cl}_2(p_2) | \text{Pt(s)}$



若为自发电池，则 $p_{\text{始态}} \text{ — } p_{\text{终态}}$

SodaS.R

④ 溶液（双液）浓差电池—阳离子迁移



$$E_1 = \varphi_+ - \varphi_- = -\frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Ag}^+,1}}{a_{\text{Ag}^+,2}} \quad (\text{假设 } \gamma_+ = \gamma_- = \gamma_{\pm})$$

$(a_{\text{Ag}^+,1}, a_{\text{Ag}^+,2})$ 不可测, E不可精确测定

SodaS.R

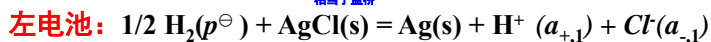
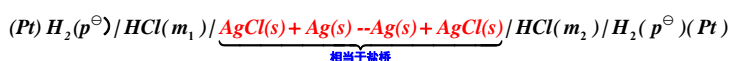
④ 溶液（双液）浓差电池—阴离子迁移



若为自发电池, 则 $a_1 \underline{\hspace{1cm}} a_2$.

SodaS.R

⑤ 双联浓差电池（两个单液化学电池构成P76）



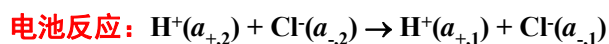
$$E_{\text{左}} = E_{\text{左}}^\ominus - \frac{RT}{F} \ln \frac{(a_{\text{H}^+} a_{\text{Cl}^-})_1}{a_{\text{H}_2}^{1/2}}$$



$$E_{\text{右}} = E_{\text{右}}^\ominus - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}_2}^{1/2}}{(a_{\text{H}^+} a_{\text{Cl}^-})_2}$$

SodaS.R

$$E_{\text{左}} = E_{\text{左}}^\ominus - \frac{RT}{F} \ln \frac{(a_{\text{H}^+} a_{\text{Cl}^-})_1}{a_{\text{H}_2}^{1/2}} \quad E_{\text{右}} = E_{\text{右}}^\ominus - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}_2}^{1/2}}{(a_{\text{H}^+} a_{\text{Cl}^-})_2}$$



(a_{\pm}) 间接可测, E可精确测定, 消除了 E_j

SodaS.R

浓差电池的特点?

- 电池标准电动势_____
- 电池净反应不是化学反应, 仅仅是某物质从高压到低压或从高浓度向低浓度的迁移（自发电池）。

SodaS.R



(1) $\varphi_{\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}^{2+}}^\ominus \sim \varphi_{\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}}^\ominus \sim \varphi_{\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}}^\ominus$?

(2) $\varphi_{\text{Sn}^{4+}|\text{Sn}^{2+}}^\ominus \sim \varphi_{\text{Sn}^{4+}|\text{Sn}}^\ominus \sim \varphi_{\text{Sn}^{2+}|\text{Sn}}^\ominus$?

(3) $\varphi_{\text{Au}^{3+}|\text{Au}^+}^\ominus \sim \varphi_{\text{Au}^{3+}|\text{Au}}^\ominus \sim \varphi_{\text{Au}^+|\text{Au}}^\ominus$?

(4) $\varphi_{\text{Ti}^{3+}|\text{Ti}^+}^\ominus \sim \varphi_{\text{Ti}^{3+}|\text{Ti}}^\ominus \sim \varphi_{\text{Ti}^+|\text{Ti}}^\ominus$?

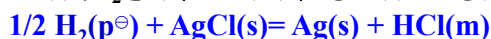
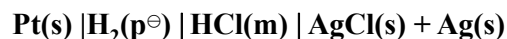
SodaS.R

【习题】25℃, Pt | H₂(p[⊖]) | NaOH(aq) | HgO(s) | Hg(l) 的 E = 0.926V。求25℃时HgO的分解压力。
已知Δ_fG_m[⊖](H₂O, l) = - 237.2 kJ · mol⁻¹。

SodaS.R

9.7 电动势测定的应用P83-84

一、电解质溶液 γ_± 的测定



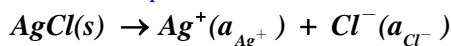
$$E = \left(\varphi_{\text{Ag+AgCl/Cl}^\ominus}^\ominus - \varphi_{\text{H}^\oplus/\text{H}_2}^\ominus \right) - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^\oplus} a_{\text{Cl}^\ominus}$$

$$\therefore a_{\text{H}^\oplus} a_{\text{Cl}^\ominus} = a_{\pm}^2 = \left(\gamma_{\pm} \frac{m_{\pm}}{m^\ominus} \right)^2 = \left(\gamma_{\pm} \frac{m}{m^\ominus} \right)^2$$

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

SodaS.R

二、求难溶盐的K_{ap} P85

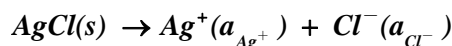


设计电池:

📖 无需考虑所设计的电池是否为自发电池!!!

类似方法可求: 弱酸或弱碱的解离常数、水的离子积和络合物的不稳定常数等

SodaS.R



$$K_{ap}^\ominus = \frac{a_{\text{Ag}^\oplus} a_{\text{Cl}^\ominus}}{a_{\text{AgCl}}} = a_{\text{Ag}^\oplus} a_{\text{Cl}^\ominus}$$

$$K_{ap}^\ominus = a_{\text{Ag}^\oplus} a_{\text{Cl}^\ominus} = \gamma_{\pm}^2 \left(\frac{m}{m^\ominus} \right)^2 = \gamma_{\pm}^2 K_{sp}^\ominus$$

溶解度

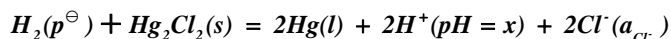
SodaS.R

三、pH值的测定P86

1. 用氢电极和甘汞电极测pH值 (pH = 0~14)

(Pt) H₂(p[⊖]) | 待测溶液(pH = x) | 甘汞电极

电池反应:



$$E = E^\ominus - \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{H}^\oplus}^2 a_{\text{Cl}^\ominus}^2 = E^\ominus - 0.05915 \lg a_{\text{H}^\oplus} - 0.05915 \lg a_{\text{Cl}^\ominus}$$

$$E = E^\ominus + 0.05915 \text{pH} - 0.05915 \lg a_{\text{Cl}^\ominus}$$

测出E即可求出pH值 (E[⊖]、a_{Cl[⊖]}已知)

SodaS.R

缺点:

H₂很纯且需维持一定压力, 溶液中不能有氧化剂、还原剂或不饱和的有机物质, 有些物质如蛋白质、胶体物质易吸附于电极Pt使电极不稳定、不灵敏而导致误差。

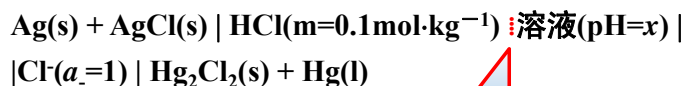
SodaS.R

2. 玻璃电极测pH值 (氢离子选择性电极)

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

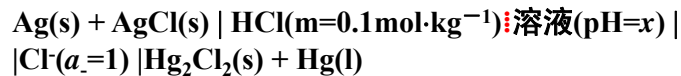
$$= \varphi_{\text{玻}}^{\ominus} - 0.05915(\text{pH})_x$$

玻璃电极 | 待测溶液 | 摩尔甘汞电极



半透膜

SodaS.R



$$E = \varphi_{\text{甘汞}} - \varphi_{\text{玻}} = \varphi_{\text{甘汞}} - \varphi_{\text{玻}}^{\ominus} + 0.05915(\text{pH})_x$$

$$\begin{cases} E_s = \varphi_{\text{甘汞}} - \varphi_{\text{玻}}^{\ominus} + 0.05915(\text{pH})_s & \text{标准缓冲溶液} \\ E_x = \varphi_{\text{甘汞}} - \varphi_{\text{玻}}^{\ominus} + 0.05915(\text{pH})_x \end{cases}$$

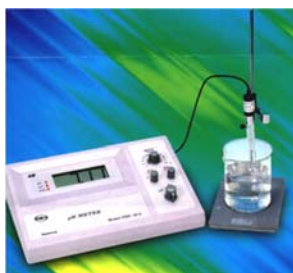
$$E_x - E_s = 0.05915(\text{pH}_x - \text{pH}_s)$$

$$\text{pH}_x = \frac{E_x - E_s}{0.05915} + \text{pH}_s \quad (9.34\text{式})$$

SodaS.R

复合玻璃电极P87

氢离子选择性电极



P89表9.1五种标准溶液的pH

SodaS.R

四、电势—pH图及其应用*P89

◆ 什么叫电势—pH图 (电化学平衡图) ?

◆ 电势—pH图的应用:

可清楚看出各组分生成的条件及稳定存在的范围

➢ 离子分离

➢ 湿法冶金

➢ 金属防腐及解决水溶液中发生的一系列氧化还原反应及平衡问题

SodaS.R

燃料电池:



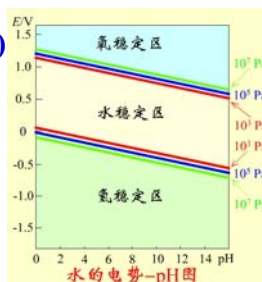
氧电极: $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$

$$\varphi = \varphi^{\ominus} + \frac{0.05915}{4} \lg \frac{p_{\text{O}_2}}{p^{\ominus}} - 0.05915 \text{pH}$$

氢电极: $\text{H}_2(\text{p}_{\text{H}_2}) \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$

$$\varphi = -\frac{0.05915}{2} \lg \frac{p_{\text{H}_2}}{p^{\ominus}} - 0.05915 \text{pH}$$

298K



◆ 几种类型的电势—pH图 (以Fe-H₂O体系为例)

1. 与酸度有关的氧化还原反应, 在电势—pH图中表现为斜线

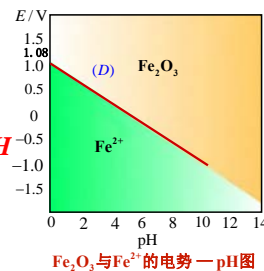


$$\varphi_{\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}^{2+}} = \varphi_{\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}^{2+}}^{\ominus} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Fe}^{2+}}^2}{a_{\text{H}^+}^6}$$

若 $a_{\text{Fe}^{2+}} = 1.0 \times 10^{-6}$, 298K时, 则

$$\varphi(\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}^{2+})/\text{V} = 1.083 - 0.1773 \text{pH}$$

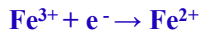
斜线左下方是Fe²⁺稳定区,
右上方是Fe₂O₃的稳定区。



SodaS.R

SodaS.R

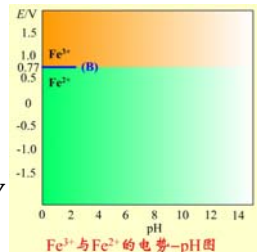
2. 与酸度无关的氧化还原反应，在电势-pH图中表现为与pH轴平行的直线



$$\varphi(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = \varphi^\ominus(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Fe}^{2+}}}{a_{\text{Fe}^{3+}}}$$

若设 $a_{\text{Fe}^{3+}} = a_{\text{Fe}^{2+}} = 1.0 \times 10^{-6}$, 则298K时

$$\varphi(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = \varphi^\ominus(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.771\text{V}$$



(B)线以上是 Fe^{3+} 稳定区，(B)线以下是 Fe^{2+} 的稳定区。

SodaS.R

3. 与酸度有关的非氧化还原反应，在电势-pH图中表现为垂直线



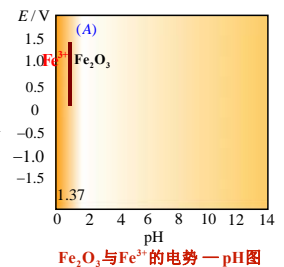
$$K_a^\ominus = \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}^2}{a_{\text{H}^+}^6} \Rightarrow \lg K_a^\ominus = 2 \lg a_{\text{Fe}^{3+}} + 6 \text{pH}$$

查表可算得298K时 $\Delta_r G_m^\ominus = 21.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$\Rightarrow K_a^\ominus = 1.7 \times 10^{-4}$$

$$\therefore \lg a_{\text{Fe}^{3+}} = -1.88 - 3 \text{pH}$$

若令 $a_{\text{Fe}^{3+}} = 1.0 \times 10^{-6}$, 则 $\text{pH} = 1.37$



在(A)线的左侧是 Fe^{3+} 的稳定区，右侧是 Fe_2O_3 的稳定区。

SodaS.R

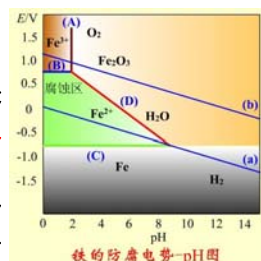
铁防腐的电势-pH图

(1) (C)线以下是铁的免腐蚀区。

外加直流电源，将铁作为阴极，处在低电位区，这就是电化学的阴极保护法。

(2) 铁与酸性介质接触，在无氧气的情况下被氧化成 Fe^{2+} ，所以置换反应只生成 Fe^{2+} 。

当有氧气参与下， Fe^{2+} 被氧化成 Fe^{3+} ，这样组成原电池的电动势大，铁被腐蚀的趋势亦大。

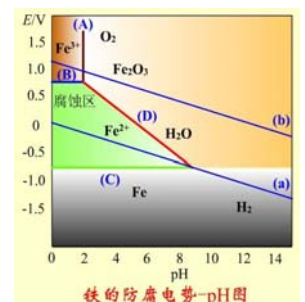


SodaS.R

(3) (A)(D)线以左区域是铁的腐蚀区，要远离这个区域。

常用油漆、塑料或金属在铁的表面形成保护层，将铁与氧气、水、氢离子隔离。

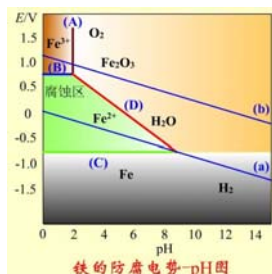
或用强氧化剂在铁的表面形成致密的氧化铁层，使铁钝化。



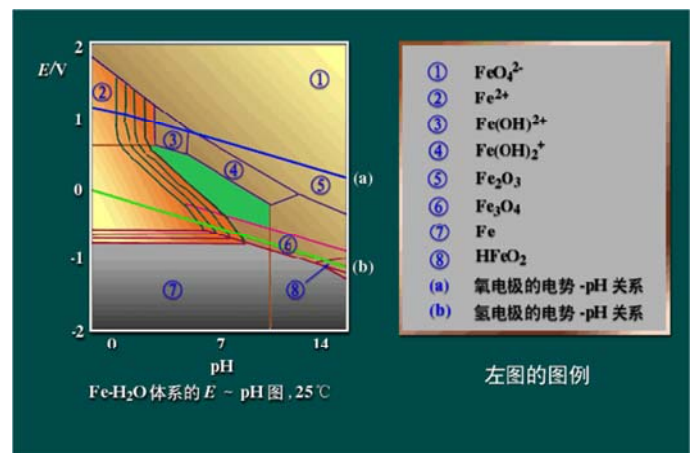
SodaS.R

(4) 在(A), (D)线以右，铁有可能被氧化成 Fe_2O_3 或 Fe_3O_4 ，这样可保护里面的铁不被进一步氧化，称为铁的钝化区。

如果在电位较低又是强碱性溶液中，则铁也有可能被腐蚀生成亚铁酸离子。



SodaS.R



左图的图例

SodaS.R

第九章 题目类型

一、电池电动势的计算

- (1) 电池电动势与电极电势
- (2) 电池反应的能斯特公式
- (3) 液接电势及浓差电池电动势

二、可逆电池热力学

- (1) 状态函数变化值 ΔG 、 ΔS 、 ΔH 的计算
- (2) 过程量 Q 、 W 的计算

三、有关常数的计算

- (1) 平衡常数或离解常数
- (2) 难溶盐溶度积
- (3) 水的离子积
- (4) 溶液PH值
- (5) 活度系数
- (6) 迁移数

SodaS.R

本章基本要求P107

1. 掌握形成可逆电池的必要条件、可逆电极的类型和电池的书面表示方法，能熟练并正确地写出电极和电池反应。
2. 了解对消法测电动势的基本原理和标准电池的作用。
3. 在正确写出电极和电池反应的基础上，熟练地用Nernst方程计算电极电势和电池的电动势。
4. 了解电动势产生的机理和氢标准电极的作用。
5. 掌握热力学和电化学之间的联系，会利用电化学测定的数据计算热力学函数的变化值。
6. 熟悉电动势测定的主要应用，会从可逆电池测定的数据计算平均活度因子、解离平衡常数和溶液的pH值等。

SodaS.R

第九章 可逆电池的电动势及其应用 (作业)

章节	习题 P109
9.3	1, 2
9.4	5, 6, 22
9.6	11, 13, 15, 19, 21
9.7	27, 32, 39, 40

SodaS.R

WALTHER NERNST (1864-1941), German physical chemist, did much of the early important work in electrochemistry, studying the thermodynamics of galvanic cells and the diffusion of ions in solution. Besides his scientific researches, he developed the Nernst lamp, which used a ceramic body. This lamp never achieved commercial importance since the tungsten lamp was developed soon afterwards.

His electrical piano, which used radio amplifiers instead of a sounding board, was totally rejected by musicians. Nernst was the first to enunciate the third law of thermodynamics, and received the Nobel Prize in chemistry in 1920 for his thermochemical work.

SodaS.R

能斯特 (Walther Hermann Nernst, 1864-1941年)

德国物理化学家能斯特，1864年6月25日生于西普鲁士的布利森。进入莱比锡大学后，在奥斯特瓦尔德指导下学习和工作。1887年获博士学位。1891年任哥丁根大学物理化学教授。1905年任柏林大学教授。1925年起担任柏林大学原子物理研究院院长。1932年被选为伦敦皇家学会会员。由于纳粹政权的迫害，1933年辞职，在农村度过了他的晚年。1941年11月18日在柏林逝世。

能斯特的研究主要在热力学方面。1889年，他提出溶解压假说，从热力学导出电动势与溶液浓度的关系式，即电化学中著名的能斯特方程。同年，还引入溶度积这个重要概念，用来解释沉淀反应。他用量子理论的观点研究低温下固体的比热；提出光化学的“原子链式反应”理论。1906年，根据对低温现象的研究，得出了热力学第三定律，人们称之为“**能斯特热定理**”，这个定理有效地解决了计算平衡常数问题和许多工业生产难题。因此获得了**1920年诺贝尔化学奖**。此外，还研制出含氧化锆及其它氧化物发光剂的白炽电灯；设计出用指示剂测定介电常数、离子水化度和酸碱度的方法；发展了分解和接触电势、钨电极性态和神经刺激理论。主要著作有：《新热定律的理论实验基础》等。

SodaS.R