

4.2 原电池和电极电势

4.2.1 原电池

4.2.2 电极电势

4.2.3 能斯特方程和电极电势

4.2.4 电极反应的电势的应用

4.2.5 电动势与 $\Delta_r G_m$ 及 K^θ 的关系

4.2.2 电极电势

1. 标准电极的概念

构成某指定电极的

标准
状态

离子浓度（活度）为 $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

所有气体分压为 100 kPa

固体和液体都是 100 kPa 下纯净物质

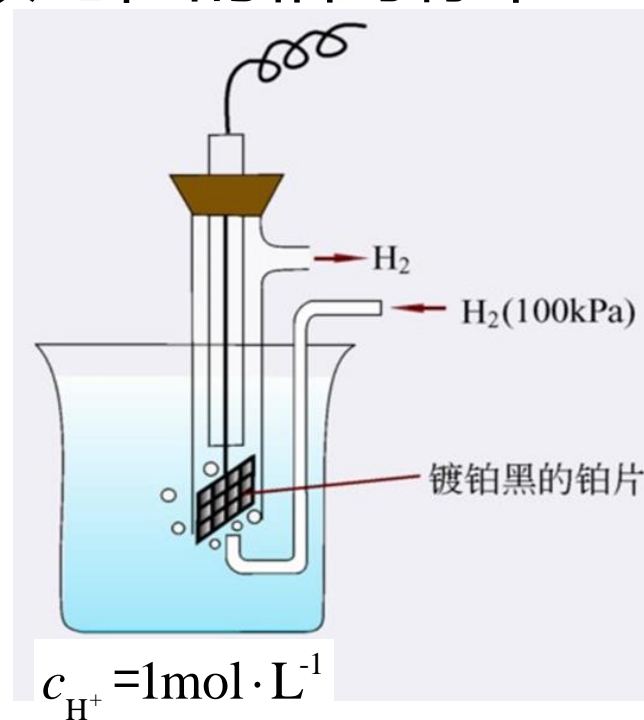
2. 电极反应的标准电势

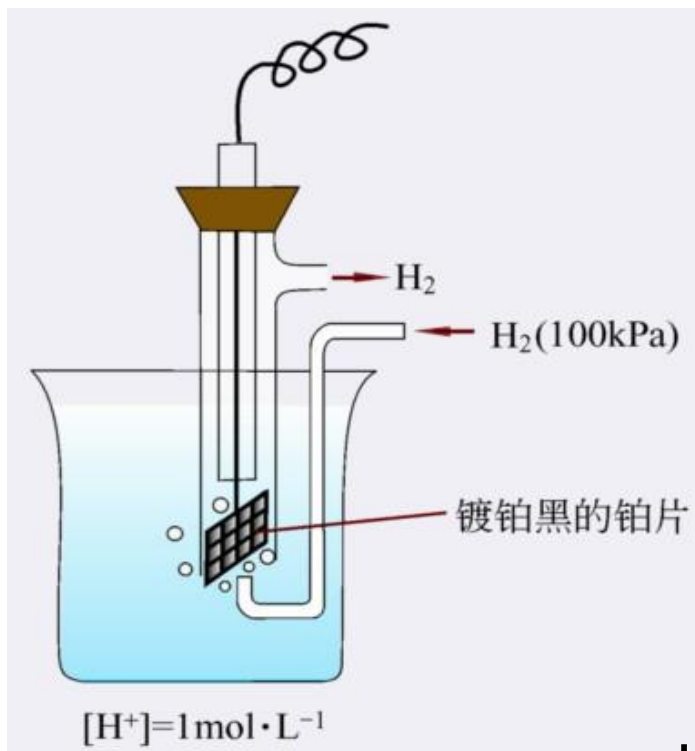
标准电极电势 (位) φ^θ 氧化型/还原型 或 φ^θ (氧化型/还原型)

例如： $\varphi^\theta(\text{H}^+/\text{H}_2)$, $\varphi^\theta(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})$

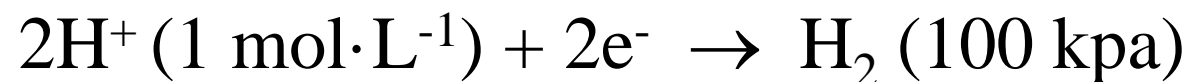
IUPAC 规定: 以标准氢电极的电位作为电极电位的相对标准

标准氢电极：将铂片先镀上一层蓬松的铂(称为铂黑)，再把它放入 H^+ 离子浓度为 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的稀硫酸中。然后通入压力为 100 kPa 的纯净氢气，并使它不断地冲打铂片





标准氢电极 $\text{H}^+ (1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}) \mid \text{H}_2 (100 \text{ kPa}) \mid \text{Pt}$



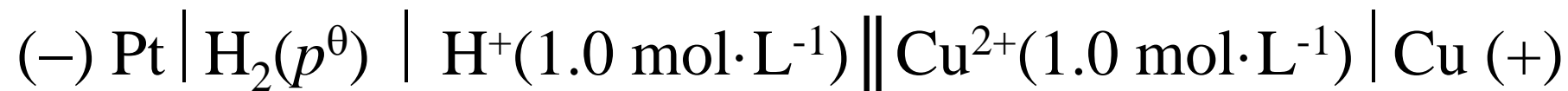
规定 $T = 298\text{K}$, $\varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2}^\theta = 0.000 \text{ V}$

将指定标准电极与标准氢电极组成如下原电池：

(-) 标准氢电极 \parallel 待测电极 (+)

$$E^\theta = \varphi_{\text{正极}}^\theta - \varphi_{\text{负极}}^\theta = \varphi_{\text{待测}}^\theta - \varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2}^\theta = \varphi_{\text{待测}}^\theta$$

标准氢电极与标准铜电极组成的原电池，可表示为：



测得该原电池的电动势 $E^\theta = 0.3419\text{V}$

$$\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\theta = E^\theta = 0.3419 \text{ V}$$

表1 298K时电极反应的标准电势表

电 极 反 应 氧化型 电子数 还原型	电 对	$\varphi_{\text{电极}}^{\theta} / \text{V}$
$\text{Li}^{+} + \text{e}^{-} \rightarrow \text{Li}$	Li^{+}/Li	-3.0401
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Zn}$	Zn^{2+}/Zn	-0.7618
$2\text{H}^{+} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{H}_2$	H^{+}/H_2	0
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Cu}$	Cu^{2+}/Cu	0.3419
$\text{Cl}_2 + 2\text{e}^{-} \rightarrow 2\text{Cl}^{-}$	$\text{Cl}_2/\text{Cl}^{-}$	1.35827
$\text{F}_2 + 2\text{e}^{-} \rightarrow 2\text{F}^{-}$	F_2/F^{-}	2.866

电极电势代数值越大, 氧化型物质氧化能力↑ F_2

电极电势代数值越小, 还原型物质还原能力↑ Li

有关电极反应标准电势的几点说明

(1) 表格使用条件

标准还原电势值是在标准态时的水溶液中测得（或通过计算得出），对非水溶液、高温、固相反应均不适用

$T = 298\text{K}$ ，热力学标准状态

气体分压为 100kPa 水溶液中 $c_{\text{离子}} = 1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

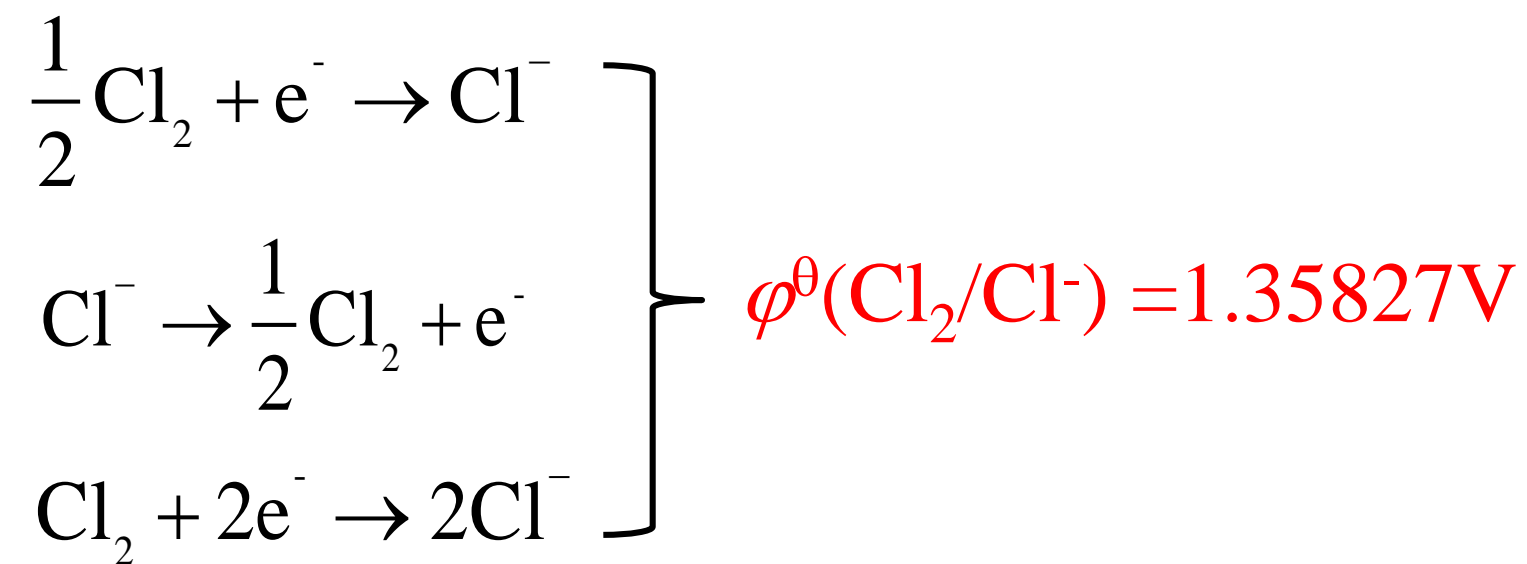
(2) 电极反应的通式均以还原电势形式表示



$\varphi_{\text{电极}}^{\theta}$ 值越大表示氧化型物质越容易被还原

对同一电对而言，氧化型物质的氧化性越强，还原型物质的还原性就越弱

(3) 电极反应的标准电势是**强度性质**，其值与电极反应式的计量系数的写法无关，仅与电极的本性有关，定量地反映了氧化剂或还原剂的相对强弱



(4) 表中电势值有些是实验测定，而有些无法测得，是由热力学数据计算而得，如 Na^+/Na ， K^+/K 等

(5) 电极在不同介质(酸性或碱性)中，电极反应和标准电极电势值不同

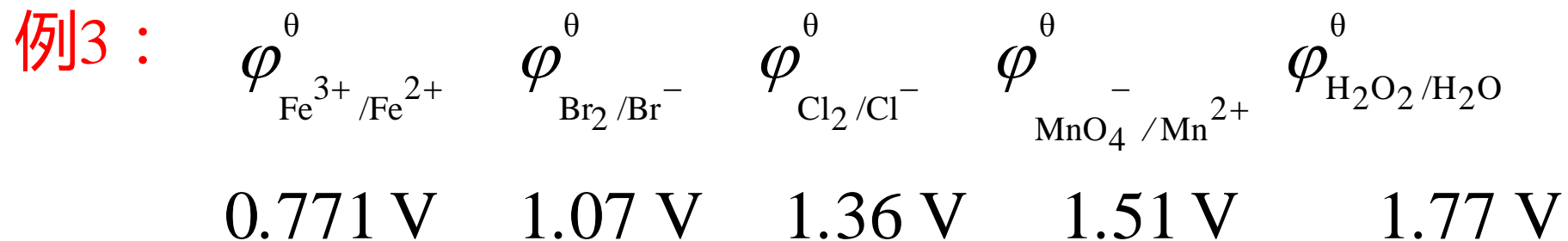
$\text{ClO}_3^-/\text{Cl}^-$



在电极反应中出现 H^+ ，查酸性介质表 $\varphi_{\text{A}}^{\theta}$

在电极反应中出现 OH^- ，查碱性介质表 $\varphi_{\text{B}}^{\theta}$

若无 H^+ 或 OH^- ，查酸性介质表



氧化性由强到弱的顺序： $\text{H}_2\text{O}_2 > \text{MnO}_4^- > \text{Cl}_2 > \text{Br}_2 > \text{Fe}^{3+}$

还原性由弱到强的顺序： $\text{H}_2\text{O} < \text{Mn}^{2+} < \text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{Fe}^{2+}$

例4：试根据电极电势数据确定金属 Fe、Co、Ni、Cr、Mn、Zn、Pb 在水溶液中的活动性顺序。

解：查标准电极电势表得：

$$\begin{aligned} \varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^{\theta} &= -0.440\text{V}, & \varphi_{\text{Co}^{2+}/\text{Co}}^{\theta} &= -0.277\text{V}, & \varphi_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^{\theta} &= -0.246\text{V}, & \varphi_{\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}}^{\theta} &= -0.74\text{V} \\ \varphi_{\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}}^{\theta} &= -1.18\text{V}, & \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\theta} &= -0.763\text{V}, & \varphi_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^{\theta} &= -0.126\text{V} \end{aligned}$$

由以上数据可知，活动性顺序为：Mn > Zn > Cr > Fe > Co > Ni > Pb

4.2 原电池和电极电势

4.2.1 原电池

4.2.2 电极电势

4.2.3 能斯特方程和电极电势

4.2.4 电极反应的电势的应用

4.2.5 电动势与 $\Delta_r G_m$ 及 K^θ 的关系

4.2.3 能斯特方程和电极电势



Walther Nernst (1864 -1941)

德国化学家能斯特 (1864 -1941) 开始研究物理学，后来转而研究物理化学。由于在热力学和电化学研究方面取得了巨大的成就，1920年能斯特获得了诺贝尔化学奖。

1. 能斯特方程式

设任意电极的电极反应为： a 氧化态 + $ne^- \rightarrow b$ 还原态

$$\varphi = \varphi^\theta + \frac{RT}{nF} \ln \frac{(c_{\text{氧化态}} / c^\theta)^a}{(c_{\text{还原态}} / c^\theta)^b}$$

φ^θ —— 温度 T 时电对的标准还原电极电势

n —— 电极反应转移的电子数

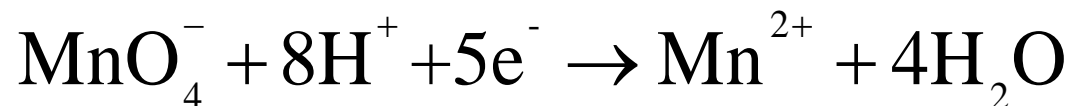
F —— 法拉第常数 (96485 C·mol⁻¹)

$T = 298 \text{ K}$ 时

$$\varphi = \varphi^\theta + \frac{0.05917\text{V}}{n} \lg \frac{(c_{\text{氧化态}} / c^\theta)^a}{(c_{\text{还原态}} / c^\theta)^b} \quad \text{可简写为} \quad \varphi = \varphi^\theta + \frac{0.05917\text{V}}{n} \lg \frac{(c_{\text{氧化态}})^a}{(c_{\text{还原态}})^b}$$

应用能斯特方程式应注意

(1) 计算所依据的电极反应必须配平原子数和电荷数



(2) 氧化态和还原态，并非只包括同一元素的不同氧化态，而是参与电极反应的所有物质（除纯固体、纯液体外）

若是溶液，以 c/c^θ （相对浓度）代入；若是气体，以 p/p^θ （相对分压）代入

$$\varphi_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = \varphi_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^\theta + \frac{0.0592\text{V}}{5} \lg \frac{\left(c_{\text{MnO}_4^-}\right)\left(c_{\text{H}^+}\right)^8}{c_{\text{Mn}^{2+}}}$$

例5：25℃，当 $c_{\text{Cl}^-} = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ， $p_{\text{Cl}_2} = 303.9 \text{ kPa}$ 时，求所组成的氯电极的电极反应的电势。

解：氯电极的电极反应式为： $\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cl}^-$

查表得： $\varphi_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^\theta = 1.35827 \text{ V}$ 根据能斯特方程式：

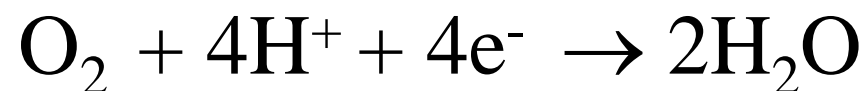
$$\varphi_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} = \varphi_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^\theta + \frac{0.0592\text{V}}{2} \lg \frac{p_{\text{Cl}_2}/p^\theta}{(c_{\text{Cl}^-})^2} = 1.35827 + \frac{0.0592\text{V}}{2} \lg \frac{303.9/100}{(0.10)^2} = 1.4318 \text{ V}$$

思考：若电极反应式写成： $\frac{1}{2}\text{Cl}_2 + \text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^-$ ？ $\varphi_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} = ?$

写出下面电对的电极反应式和电极反应的 Nernst 方程式

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

电极反应式



Nernst 方程式

$$\varphi_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = \varphi_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^{\theta} + \frac{0.0592\text{V}}{4} \lg \left\{ (p_{\text{O}_2} / p^{\theta}) \cdot (c_{\text{H}^+})^4 \right\}$$

例6：若 H_2 的分压为 p^θ ，溶液为 $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HAc 溶液，求 $\varphi(\text{H}^+/\text{H}_2)$ 值。

解： $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$

$$\varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2} = \varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2}^\theta + \frac{0.0592\text{V}}{2} \lg \frac{(c_{\text{H}^+})^2}{p_{\text{H}_2}/p^\theta}$$

$$c_{\text{H}^+} = \sqrt{cK_a^\theta} = \sqrt{1.0 \times 1.8 \times 10^{-5}}$$

代入 Nernst 方程得 $\varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2} = 0 + \frac{0.0592\text{V}}{2} \lg(1.8 \times 10^{-5}) = -0.14 \text{ V}$

思考

求下列电极在25℃时的电极反应的电势：

(1) 金属铜放在 $0.50 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{Cu}^{2+}$ 离子溶液中；

(2) 在 1L 上述 (1) 的溶液中加入 0.50 mol 固体 Na_2S ；

(3) 在 1L 上述 (1) 的溶液中加入固体 Na_2S ，使溶液中的 $c_{\text{S}^{2-}} = 1.0\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$
(忽略加入固体引起的溶液体积变化)。

$$(1) \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\theta} + \frac{0.0592\text{V}}{2} \lg c_{\text{Cu}^{2+}}$$

$$(2) K_{\text{sp}}^{\theta}(\text{CuS}) = c_{\text{Cu}^{2+}} \cdot c_{\text{S}^{2-}} = \left(c_{\text{Cu}^{2+}} \right)^2 \quad c_{\text{Cu}^{2+}} = \sqrt{K_{\text{sp}}^{\theta}(\text{CuS})}$$

$$(3) c_{\text{Cu}^{2+}} = \frac{K_{\text{sp}}^{\theta}(\text{CuS})}{c_{\text{S}^{2-}}} = \frac{K_{\text{sp}}^{\theta}(\text{CuS})}{1.0} = K_{\text{sp}}^{\theta}(\text{CuS})$$

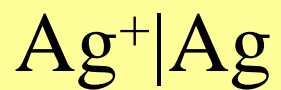
2. 有难溶电解质参与的电极反应的电势

金属—金属难溶盐—离子电极

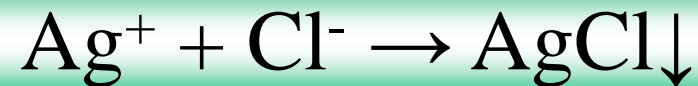
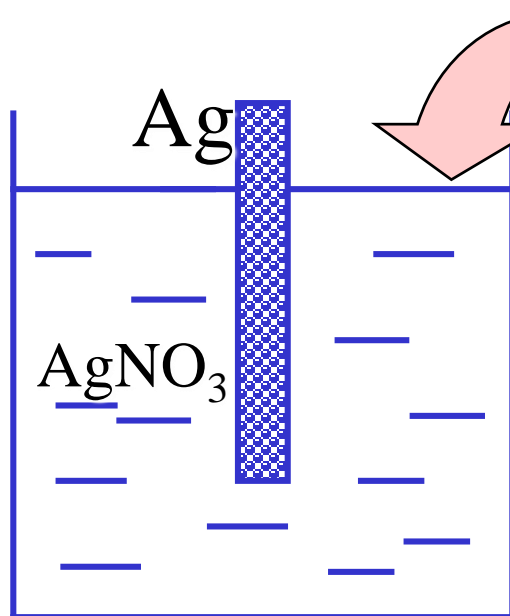
金属表面涂以该金属的难溶盐，然后浸入与该盐具有相同阴离子的溶液中



$$\varphi_{\text{AgCl/Ag}} = \varphi_{\text{AgCl/Ag}}^{\theta} + 0.0592 \text{V} \lg \frac{1}{c_{\text{Cl}^-}}$$



$$\varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = \varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\theta} + 0.0592V \lg c_{\text{Ag}^+}$$



沉淀完全后, 继续加入 NaCl 使溶液中 $c_{\text{Cl}^-} = c \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$$\varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}$$

$$= \varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\theta} + 0.0592V \lg c_{\text{Ag}^+}$$

$$= \varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\theta} + 0.0592V \lg \frac{K_{\text{sp}}^{\theta}(\text{AgCl})}{c_{\text{Cl}^-}}$$



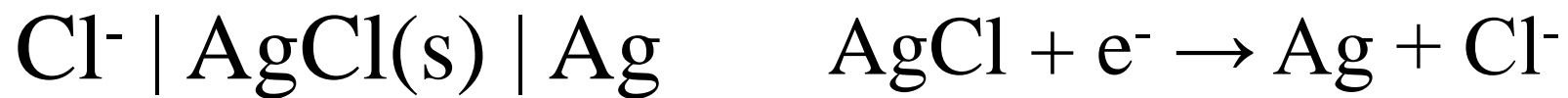
$$\varphi_{\text{AgCl/Ag}} = \varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} \quad \text{等效电位}$$



$$= \varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\theta} + 0.0592\text{V} \lg c_{\text{Ag}^+} = \varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\theta} + 0.0592\text{V} \lg \frac{K_{\text{sp}}^{\theta}(\text{AgCl})}{c_{\text{Cl}^-}}$$

当 $c_{\text{Cl}^-} = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, $\varphi_{\text{AgCl/Ag}} = \varphi_{\text{AgCl/Ag}}^{\theta}$

$$\varphi_{\text{AgCl/Ag}}^{\theta} = \varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\theta} + 0.0592\text{V} \lg K_{\text{sp}}^{\theta}(\text{AgCl})$$



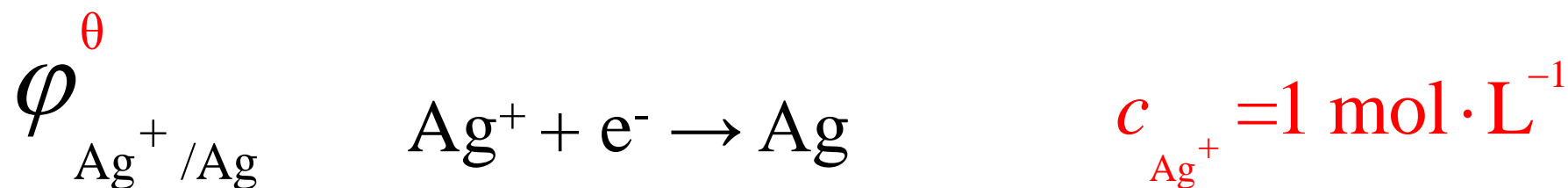
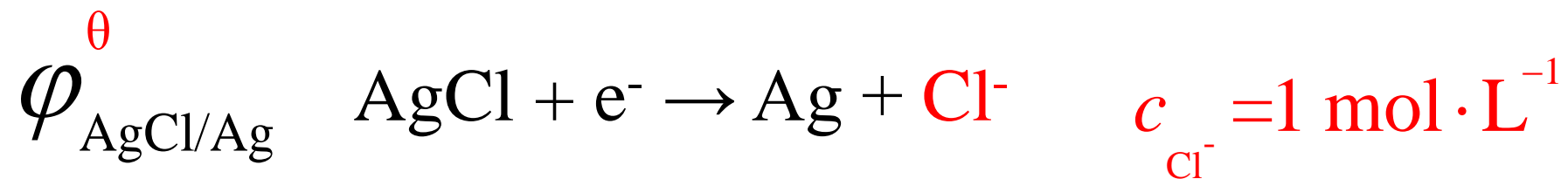
$\varphi_{\text{AgCl/Ag}}$ 的两种计算方法

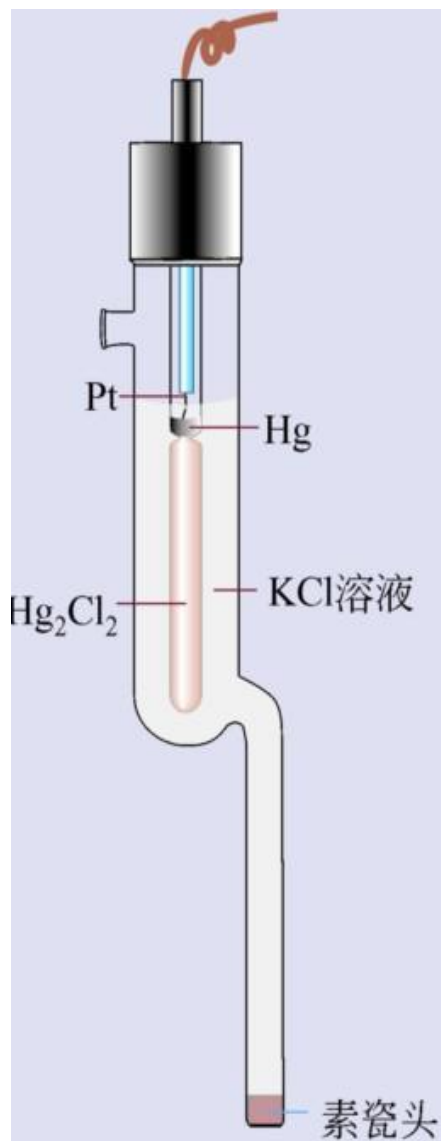
$$\varphi_{\text{AgCl/Ag}} = \varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = \varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\theta} + 0.0592\text{V} \lg \frac{K_{\text{sp}}^{\theta}(\text{AgCl})}{c_{\text{Cl}^-}}$$

$$\varphi_{\text{AgCl/Ag}} = \varphi_{\text{AgCl/Ag}}^{\theta} + 0.0592\text{V} \lg \frac{1}{c_{\text{Cl}^-}}$$

θ 含义：所有在电极反应中出现的物质都处于标准状态

$$p_{\text{气体}} = p^{\theta}, \quad c_{\text{离子}} = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$





甘汞电极： $\text{Cl}^- \mid \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) \mid \text{Hg}$

电极反应： $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$

表2 298 K 时甘汞电极的电极电势

名称	KCl 的浓度	ϕ/V
0.1 mol·L ⁻¹ 甘汞电极	0.1 mol·L ⁻¹	
标准甘汞电极(NCE)	1.0 mol·L ⁻¹	
饱和甘汞电极(SCE)	饱和溶液	

$$\phi_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}} = \phi_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}}^{\theta} + \frac{0.0592\text{V}}{2} \lg \frac{1}{\left(c_{\text{Cl}^-}\right)^2}$$

甘汞电极： $\text{Cl}^- \mid \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) \mid \text{Hg}$

氯化银电极： $\text{Cl}^- \mid \text{AgCl}(\text{s}) \mid \text{Ag}$

微溶盐电极，制备简单、使用方便、性能稳定，是最常用的参比电极

标准氢电极使用不多，原因是氢气不易纯化，压强不易控制，铂黑容易中毒

甘汞电极、氯化银电极常作为二级标准电极

$$\varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\theta = 0.799\text{V} \quad \varphi_{\text{AgX}/\text{Ag}}^\theta = \varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\theta + 0.0592\text{V} \lg K_{\text{sp}}^\theta(\text{AgX})$$

	K_{sp}^θ 变小	φ^θ 变小	
AgCl	1.8×10^{-10}	0.225	AgCl / Ag
AgBr	5.4×10^{-13}	0.076	AgBr / Ag
AgI	8.5×10^{-17}	-0.148	AgI / Ag

若氧化型生成相同类型的沉淀，则沉淀物的 K_{sp}^θ 越小， φ^θ 值变得越小

氧化型物质生成难溶盐后，金属的还原性增强！

4.2 原电池和电极电势

4.2.1 原电池

4.2.2 电极电势

4.2.3 能斯特方程和电极电势

4.2.4 电极反应的电势的应用

4.2.5 电动势与 $\Delta_r G_m$ 及 K^θ 的关系

4.2.4 电极反应的电势的应用

1. 比较氧化剂和还原剂的相对强弱
2. 判断原电池的正负极和计算电池的电动势 E
3. 判断氧化还原反应进行的方向
4. 计算氧化还原反应的平衡常数

表1 298K时电极反应的标准电势表

电 极 反 应			电 对	$\varphi_{\text{电极}}^{\theta} / \text{V}$
氧化型	电子数	还原型		
Li^{+}	$+e^{-}$	$\rightarrow \text{Li}$	Li^{+}/Li	-3.0401
Zn^{2+}	$+2e^{-}$	$\rightarrow \text{Zn}$	Zn^{2+}/Zn	-0.7618
2H^{+}	$+2e^{-}$	$\rightarrow \text{H}_2$	H^{+}/H_2	0
Cu^{2+}	$+2e^{-}$	$\rightarrow \text{Cu}$	Cu^{2+}/Cu	0.3419
Cl_2	$+2e^{-}$	$\rightarrow 2\text{Cl}^{-}$	$\text{Cl}_2/\text{Cl}^{-}$	1.35827
F_2	$+2e^{-}$	$\rightarrow 2\text{F}^{-}$	F_2/F^{-}	2.866

电极电势代数值越大, 氧化型物质氧化能力↑

电极电势代数值越小, 还原型物质还原能力↑

4.2.4 电极反应的电势的应用

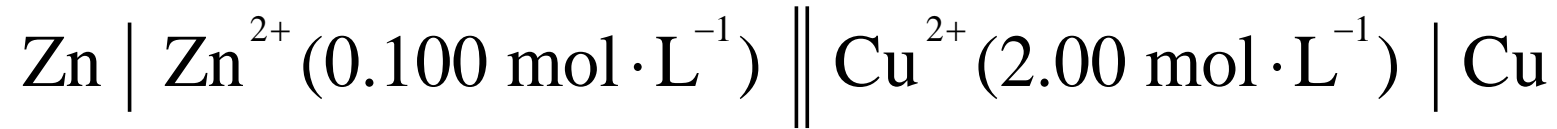
1. 比较氧化剂和还原剂的相对强弱
2. 判断原电池的正负极和计算电池的电动势 E
3. 判断氧化还原反应进行的方向
4. 计算氧化还原反应的平衡常数

2. 判断原电池的正负极和计算电池电动势 E

原电池 $\left\{ \begin{array}{l} \text{正极} \rightarrow \text{电极电势值较大} \\ \text{负极} \rightarrow \text{电极电势值较小} \end{array} \right.$

原电池电动势 $E = \varphi_{\text{正极}} - \varphi_{\text{负极}}$

例7: 判断下列原电池的正负极, 并计算原电池在25℃时的电动势



解： 先计算两电极的电极反应的电势

$$\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\theta} + \frac{0.0592\text{V}}{2} \lg c_{\text{Zn}^{2+}} = -0.7620 + \frac{0.0592}{2} \lg 0.100 = -0.792 \text{ V}$$

$$\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\theta} + \frac{0.0592\text{V}}{2} \lg c_{\text{Cu}^{2+}} = 0.3417 + \frac{0.0592}{2} \lg 2.00 = 0.3506 \text{ V}$$

所以，铜电极(或 Cu^{2+}/Cu)为正极，锌电极(或 Zn^{2+}/Zn)为负极

$$E = \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = 0.3506 - (-0.792) = 1.143 \text{ V}$$

例8: 指出下列原电池的正负极，写出电极反应和电池反应，并计算原电池的电动势。 $\text{Pb} \mid \text{Pb}^{2+} (0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}) \parallel \text{S}^{2-} (0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}) \mid \text{CuS} \mid \text{Cu}$

解
题
步
骤

1. 根据所给电池符号计算相应电极反应的电势值；
2. 由电极反应电势值大小判断正、负极；
3. 写出相应正极反应和负极反应；
4. 写出原电池总反应；
5. 计算原电池电动势。

例8: 指出下列原电池的正负极，写出电极反应和电池反应，并计算原电池的电动势 $\text{Pb} \mid \text{Pb}^{2+} (0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}) \parallel \text{S}^{2-} (0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}) \mid \text{CuS} \mid \text{Cu}$

解： $\varphi_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} = \varphi_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^{\theta} + \frac{0.0592\text{V}}{2} \lg c_{\text{Pb}^{2+}} = -0.126 + \frac{0.0592}{2} \lg 0.1 = -0.156\text{V}$

$$\begin{aligned} \varphi_{\text{CuS}/\text{Cu}} &= \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\theta} + \frac{0.0592\text{V}}{2} \lg c_{\text{Cu}^{2+}} \\ &= \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\theta} + \frac{0.0592\text{V}}{2} \lg \frac{K_{\text{sp}}^{\theta}(\text{CuS})}{c_{\text{S}^{2-}}} = 0.342 + \frac{0.0592}{2} \lg \frac{6.3 \times 10^{-36}}{0.1} = -0.670\text{V} \end{aligned}$$

$\therefore \text{Pb}^{2+}/\text{Pb}$ 为正极， CuS/Cu 为负极

例8: 指出下列原电池的正负极，写出电极反应和电池反应，并计算原电池的电动势 $\text{Pb} \mid \text{Pb}^{2+} (0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}) \parallel \text{S}^{2-} (0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}) \mid \text{CuS} \mid \text{Cu}$

续解： Pb^{2+}/Pb 为正极， CuS/Cu 为负极

正极反应： $\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Pb}$

负极反应： $\text{Cu} + \text{S}^{2-} \rightarrow \text{CuS} + 2\text{e}^{-}$

电池反应： $\text{Pb}^{2+} + \text{Cu} + \text{S}^{2-} \rightleftharpoons \text{CuS} + \text{Pb}$

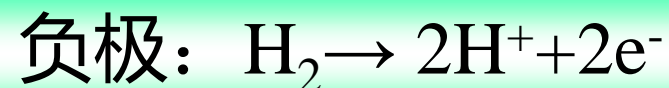
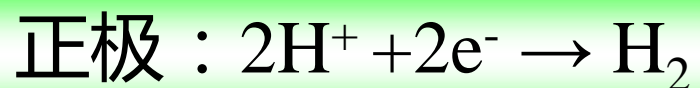
原电池电动势： $E = \varphi_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} - \varphi_{\text{CuS}/\text{Cu}} = -0.156 - (-0.670) = 0.514 \text{ V}$

例9：计算下面原电池的电动势



解： $E_{\text{电池}} = \varphi_+ - \varphi_-$

浓差电池



$$\varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2} = \varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2}^\theta + \frac{0.0592\text{V}}{2} \lg \frac{(c_{\text{H}^+})^2}{p_{\text{H}_2}/p^\theta}$$

$$\varphi_+ = \varphi_+^\theta + \frac{0.0592\text{V}}{2} \lg(10^{-2})^2$$

$$\varphi_- = \varphi_-^\theta + \frac{0.0592\text{V}}{2} \lg(10^{-3})^2$$

$$E = \varphi_+ - \varphi_- = \frac{0.0592\text{V}}{2} \lg\left(\frac{10^{-2}}{10^{-3}}\right)^2 = 0.0592\text{V}$$

4.2.4 电极反应的电势的应用

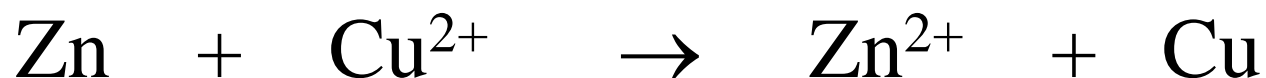
1. 比较氧化剂和还原剂的相对强弱
2. 判断原电池的正负极和计算电池的电动势 E
3. 判断氧化还原反应进行的方向
4. 计算氧化还原反应的平衡常数

3. 判断氧化还原反应的方向

例 7 中, 原电池反应 $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$ 反应方向 ?

$\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0.792 \text{ V}$ 还原型物质的还原能力强, 氧化型物质的氧化能力弱

$\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0.3506 \text{ V}$ 氧化型物质的氧化能力强, 还原型物质的还原能力弱



还原剂1
(较强)

氧化剂2
(较强)

氧化剂1
(较弱)

还原剂2
(较弱)

例 7 中，原电池反应 $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$ 的反应方向？

$$\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0.792 \text{ V} \quad \text{负极}$$

$$\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0.3506 \text{ V} \quad \text{正极}$$

$$\text{原电池电动势 } E = \varphi_{\text{正极}} - \varphi_{\text{负极}} > 0$$

反应正向进行

注意：

- 1、如果参加反应的物质不是处于热力学标准态, 则必须按能斯特方程先计算出给定化学反应的正极和负极的电极电势, 然后再判断反应进行的方向
- 2、对反应方向作粗略判断时, 也可直接用 E^θ 数据:

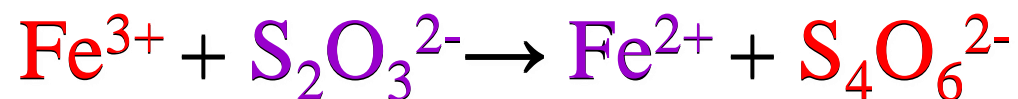
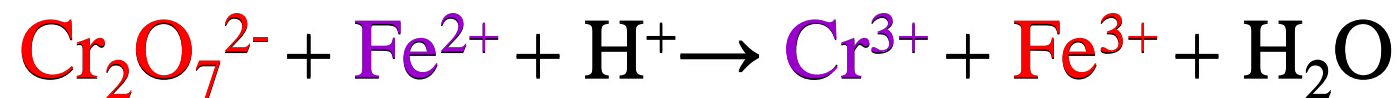
$E^\theta > 0.5\text{V}$ 浓度的变化一般不会改变反应方向

$E^\theta < 0.2\text{V}$ 浓度的变化有可能改变反应方向

必须用非标准电极电势值判断反应方向

练习

下列反应在标准态时，皆正向进行



最强的氧化剂是: $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$

最强的还原剂是: $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$

根据电对 Cu^{2+}/Cu 、 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 、 Fe^{2+}/Fe 的电极反应的标准电势值，指出下列各组物质中哪些可以共存，哪些不能共存，并说明理由。

(1) Cu^{2+} 、 Fe^{2+} ;

解：

$$\varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\theta} = 0.771\text{V}$$

还原剂电对（负极）

$$\varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^{\theta} = -0.447\text{V}$$

$$\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\theta} = 0.3419\text{V}$$

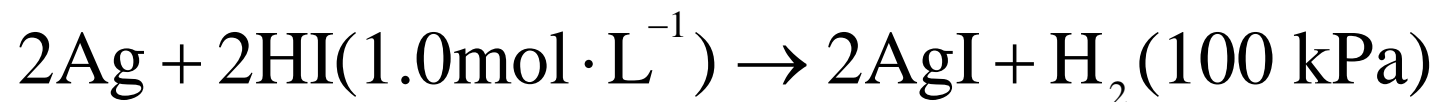
氧化剂电对(正极)

$$\varphi^{\theta}_{\text{氧化剂电对 (正极)}} < \varphi^{\theta}_{\text{还原剂电对 (负极)}}$$

Cu^{2+} 和 Fe^{2+} 不能发生反应, 所以能共存

例10: 银为不活泼金属，不能与 HCl 或稀 H_2SO_4 反应。试通过计算说明 Ag 与浓度为 $1.0\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的氢碘酸 HI 能否反应放出 100kPa 的 H_2 。

解：假设 $1.0\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 HI 能与 Ag 按下式反应放出 100 kPa H_2



此反应可设计成原电池

$$\varphi_+ = \varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2}^{\theta}$$

$$\varphi_- = \varphi_{\text{AgI}/\text{Ag}}^{\theta}$$

$$\varphi_{\text{AgI/Ag}}^{\theta} = \varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}$$

$$= \varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\theta} + 0.0592 \text{V} \lg c_{\text{Ag}^+} = \varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\theta} + 0.0592 \text{V} \lg \frac{K_{\text{sp}}^{\theta}(\text{AgI})}{c_{\text{I}^-}}$$

$$= \varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\theta} + 0.0592 \text{V} \lg K_{\text{sp,AgI}}^{\theta} = -0.152 \text{V}$$

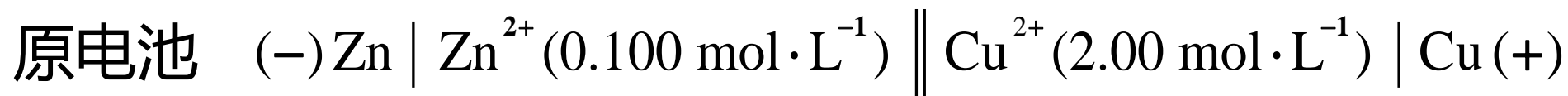
$$E^{\theta} = \varphi_{+}^{\theta} - \varphi_{-}^{\theta} = \varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2}^{\theta} - \varphi_{\text{AgI/Ag}}^{\theta} = 0 - (-0.152) = 0.152 \text{ V} > 0$$

故 Ag 能与浓度为 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HI 反应放出 100 kPa 的 H_2

4.2.4 电极反应的电势的应用

1. 比较氧化剂和还原剂的相对强弱
2. 判断原电池的正负极和计算电池的电动势 E
3. 判断氧化还原反应进行的方向
4. 计算氧化还原反应的平衡常数

4. 计算氧化还原反应的平衡常数



$$\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\theta} + \frac{0.0592\text{V}}{2} \lg c_{\text{Zn}^{2+}} \quad \text{逐渐增大}$$

$$\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\theta} + \frac{0.0592\text{V}}{2} \lg c_{\text{Cu}^{2+}} \quad \text{逐渐减小}$$

当反应达到平衡时, $\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}$

$$\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\theta} + \frac{0.0592\text{V}}{2} \lg c_{\text{Zn}^{2+}} = \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\theta} + \frac{0.0592\text{V}}{2} \lg c_{\text{Cu}^{2+}}$$

$$\frac{0.0592\text{V}}{2} \lg \frac{c_{\text{Zn}^{2+}}}{c_{\text{Cu}^{2+}}} = \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\theta} - \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\theta}$$

$$\frac{0.0592\text{V}}{2} \lg K^{\theta} = E^{\theta}$$

$$\lg K^{\theta} = \frac{2(\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\theta} - \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\theta})}{0.0592\text{V}}$$

$$K^{\theta} = 1.94 \times 10^{37}$$

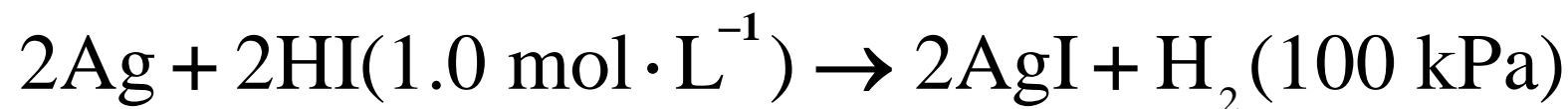
$$\lg K^{\theta} = \frac{n(\varphi_{\text{正极}}^{\theta} - \varphi_{\text{负极}}^{\theta})}{0.0592\text{V}} = \frac{nE^{\theta}}{0.0592\text{V}}$$

n : 电池反应中转移的电子数

$$\lg K^{\theta} = \frac{nE^{\theta}}{0.0592\text{V}}$$

(1) 计算式中用标准电动势数值 E^{θ} , 与物质的实际浓度或分压无关

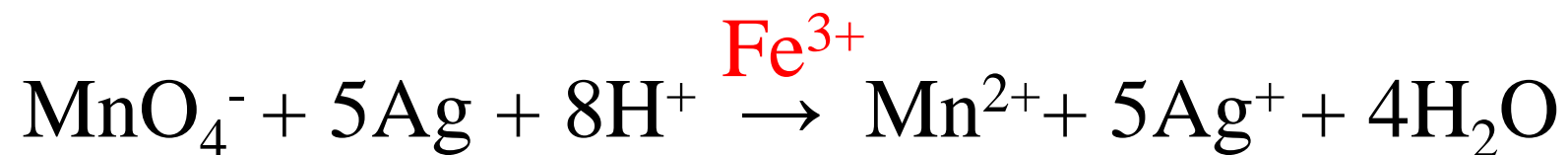
(2) 会判断氧化还原反应中 $E^{\theta}(\text{氧})$ 、 $E^{\theta}(\text{还})$, 对应原电池的 φ^{θ}_{+} 、 φ^{θ}_{-} 和反应中电子转移数



$$\varphi^{\theta}_{\text{氧}} = \varphi^{\theta}_{\text{H}^{+}/\text{H}_2} = \varphi^{\theta}_{+} \qquad \varphi^{\theta}_{\text{还}} = \varphi^{\theta}_{\text{AgI}/\text{Ag}} = \varphi^{\theta}_{-}$$

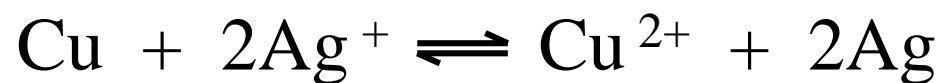
反应转移电子数为 2

(3) K^θ 值大小仅说明反应进行的程度、趋势，不能说明反应进行的快慢



$$\varphi^\theta = 0.713\text{V}$$

例11: 计算下列反应在 25°C 时的标准平衡常数



解：

$$\begin{aligned}\lg K^\theta &= \frac{nE^\theta}{0.05917\text{V}} = \frac{n\left\{\phi^\theta(\text{Ag}^+/\text{Ag}) - \phi^\theta(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})\right\}}{0.05917\text{V}} \\ &= \frac{2 \times (0.7996 - 0.3419)}{0.05917\text{V}} \quad K^\theta = 2.96 \times 10^{15}\end{aligned}$$

4.2 原电池和电极电势

4.2.1 原电池

4.2.2 电极电势

4.2.3 能斯特方程和电极电势

4.2.4 电极反应的电势的应用

4.2.5 电动势与 $\Delta_r G_m$ 及 K^θ 的关系

4.2.5 电动势与 $\Delta_r G_m$ 及 K^θ 的关系

恒温恒压下，系统若是进行一个可逆过程，则系统对环境所做的最大非体积功，等于系统的吉布斯函数的减小值

$$\Delta_r G_m = W_{\text{最大有用功}} = -Q \times E = -nFE$$

F : 法拉第常数 ($96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$)

n : 电池反应中转移的电子数

$$\Delta_r G_m = -nFE = -nF(\varphi_+ - \varphi_-)$$

若参与电池反应的各物质均处于热力学标准态下：

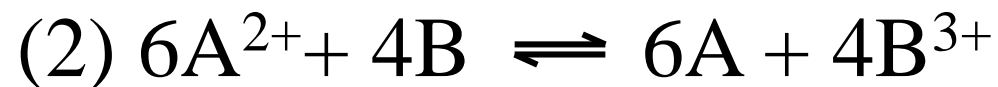
$$\Delta_r G_m^\theta = -nFE^\theta = -nF(\varphi_+^\theta - \varphi_-^\theta)$$

$$\Delta_r G_m^\theta = -RT\ln K^\theta$$

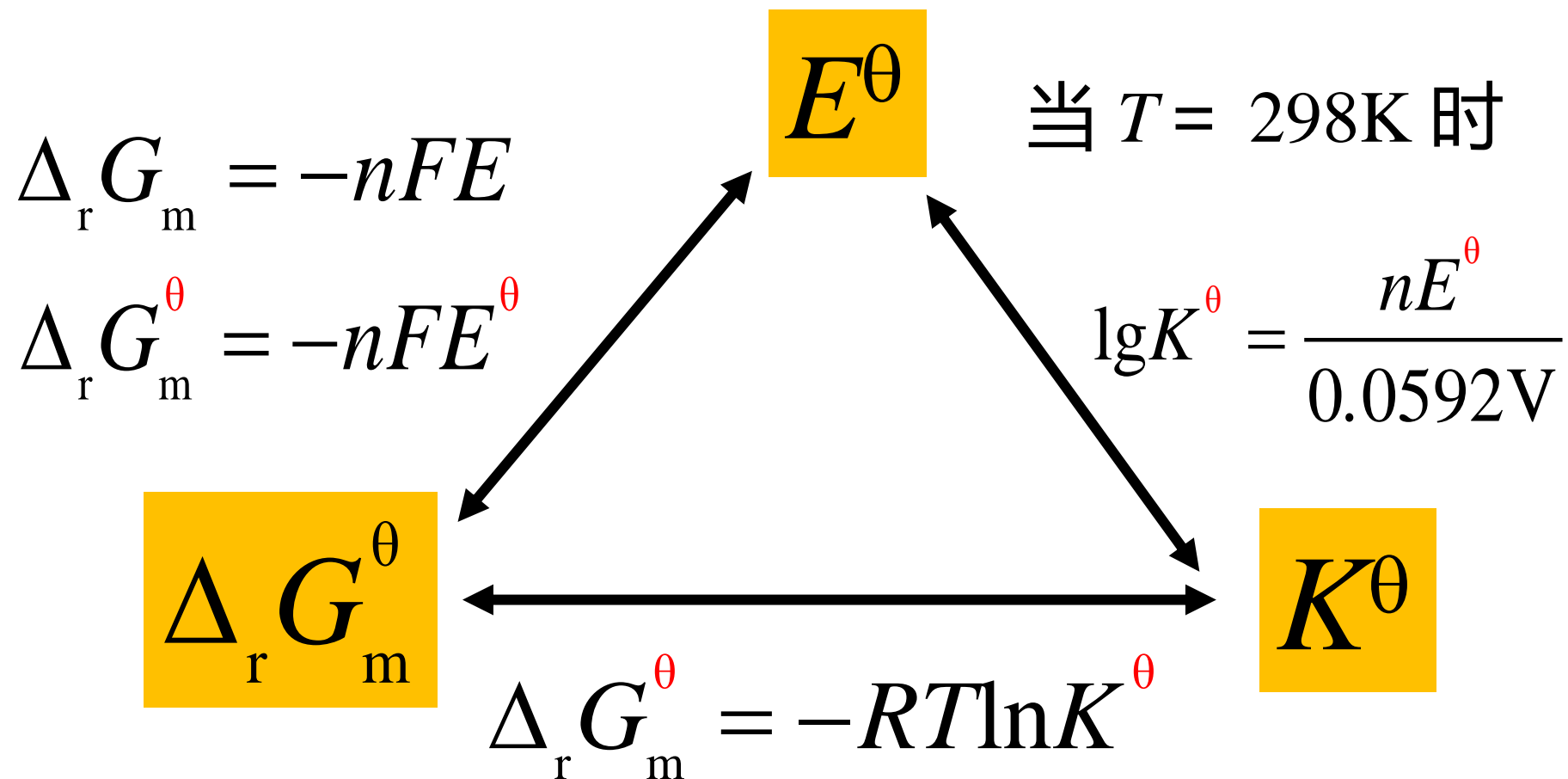
注意：

$\Delta_r G_m$ 、 K^θ 值与方程式的化学计量系数有关

而 E 值与方程式化学计量系数无关



$$E_2 = \underline{E_1} \quad \Delta_r G_{m_2} = \underline{2\Delta_r G_{m_1}} \quad K_2^\theta = \underline{(K_1^\theta)^2}$$



E , E^θ 测定相当精确 , 由此得到的热力学函数变化及 K^θ 的精度很高