

四、影响电极电势的因素——Nernst方程



根据化学反应等温方程式，有：

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\theta + RT \ln \frac{c_r^p(\text{Red}_1) c_r^q(\text{Ox}_2)}{c_r^m(\text{Ox}_1) c_r^n(\text{Red}_2)}$$

$$-nFE = -nFE^\theta + RT \ln \frac{c_r^p(\text{Red}_1) c_r^q(\text{Ox}_2)}{c_r^m(\text{Ox}_1) c_r^n(\text{Red}_2)}$$

电池电动势的Nernst 方程式



$$E = E^{\theta} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_r^p(\text{Red}_1) c_r^q(\text{Ox}_2)}{c_r^m(\text{Ox}_1) c_r^n(\text{Red}_2)}$$

或
$$E = E^{\theta} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_r^m(\text{Ox}_1) c_r^n(\text{Red}_2)}{c_r^p(\text{Red}_1) c_r^q(\text{Ox}_2)}$$

298K时
$$E = E^{\theta} + \frac{0.05916}{n} \lg \frac{c_r^m(\text{Ox}_1) c_r^n(\text{Red}_2)}{c_r^p(\text{Red}_1) c_r^q(\text{Ox}_2)}$$

$$\varphi_+ - \varphi_- = E^\theta + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_r^m(Ox_1) c_r^n(Red_2)}{c_r^p(Red_1) c_r^q(Ox_2)}$$

$$\varphi_+ - \varphi_- = \left[\varphi_+^\theta + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_r^m(Ox_1)}{c_r^p(Red_1)} \right] - \left[\varphi_-^\theta + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_r^q(Ox_2)}{c_r^n(Red_2)} \right]$$

$$\varphi_+ = \varphi_+^\theta + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_r^m(Ox_1)}{c_r^p(Red_1)}$$

$$\varphi_- = \varphi_-^\theta + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_r^q(Ox_2)}{c_r^n(Red_2)}$$



电极电势Nernst方程:

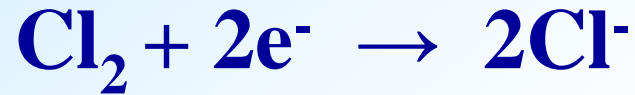
$$\varphi(\text{Ox} / \text{Red}) = \varphi^\theta(\text{Ox} / \text{Red}) + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_r^m(\text{Ox})}{c_r^p(\text{Red})}$$

298K时

$$\varphi(\text{Ox} / \text{Red}) = \varphi^\theta(\text{Ox} / \text{Red}) + \frac{0.05916}{n} \lg \frac{c_r^m(\text{Ox})}{c_r^p(\text{Red})}$$

注意事项:

1. 对数项中的分式，氧化态在上，还原态在下，若相反，则式前为负号；
2. 电极反应式中，氧化态、还原态物质的系数不等于1时，方程式中的浓度项以对应的系数为指数；
3. 纯固体、纯液体、水的活度或物质的量浓度等于1，不列入方程式中；气体用100kPa的倍数表示。



$$\varphi = \varphi^\theta + \frac{0.05916}{2} \lg \frac{p(\text{Cl}_2)/100\text{kPa}}{c_r^2(\text{Cl}^-)}$$

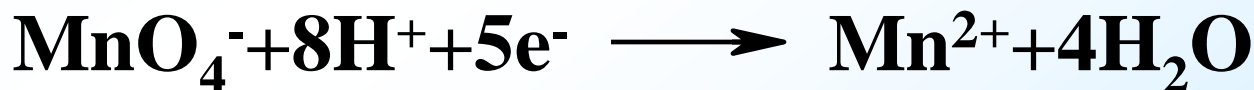


$$\varphi = \varphi^\theta + \frac{0.05916}{2} \lg c_r(\text{Zn}^{2+})$$

4. 若电极反应中有 H^+ 或 OH^- 等参加，它们的浓度应代入Nernst方程，而且浓度的指数为它们在电极反应中的系数。



$$\varphi = \varphi^\theta + \frac{0.05916}{6} \lg \frac{c_r(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})c_r^{14}(\text{H}^+)}{c_r^2(\text{Cr}^{3+})}$$



$$\varphi = \varphi^\theta + \frac{0.05916}{5} \lg \frac{c_r(\text{MnO}_4^-)c_r^8(\text{H}^+)}{c_r(\text{Mn}^{2+})}$$

例： 计算298K时 Zn^{2+} 浓度为0.010mol/L时锌电极的电极电势。

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

$n=2$, $c_r(\text{Zn}^{2+})=0.010\text{mol/L}$, $\varphi^\theta=-0.7618\text{V}$

$$\begin{aligned}\varphi &= \varphi^\theta + \frac{0.05916}{2} \lg c_r(\text{Zn}^{2+}) \\ &= -0.7618 + \frac{0.05916}{2} \lg 0.010 \\ &= -0.821(\text{V})\end{aligned}$$

$c_r(\text{Zn}^{2+})$ 降低到原来的1/100时, φ 降低0.0592v

例：计算OH⁻浓度为0.1000mol/L时，氧电极的电极电势（298K，P_{O₂}=100kPa）。



n=4, [OH⁻]=0.1000mol/L, p(O₂)=100kPa, $\varphi^\theta=0.401\text{v}$

因此：

$$\begin{aligned}\varphi &= \varphi^\theta + \frac{0.05916}{4} \lg \frac{p(\text{O}_2)/100}{c_r^4(\text{OH}^-)} \\ &= 0.401 + \frac{0.05916}{4} \lg \frac{1}{(0.1000)^4} \\ &= 0.46(\text{v})\end{aligned}$$

影响因素:

1. 浓度对电极电势的影响

- (1) 离子浓度对 φ 有影响，但影响不大
- (2) 氧化态物质（如氧化态金属离子）浓度 $c_r(\text{氧化态})$ 或 $c_r(\text{H}^+)$ 降低时， φ 降低。

$$\varphi = \varphi^\theta + \frac{0.05916}{2} \lg \frac{c_r^2(\text{H}^+)}{p(\text{H}_2)}$$

$$\varphi = \varphi^\theta + \frac{0.05916}{5} \lg \frac{C_r(\text{MnO}_4^-)C_r^8(\text{H}^+)}{C_r(\text{Mn}^{2+})}$$

(3) 还原态物质（如非金属离子）浓度 c_r (还原态)降低时， φ 升高。

$$\varphi = \varphi^{\theta} + \frac{0.05916}{2} \lg \frac{p(\text{Cl}_2)}{c_r^2(\text{Cl}^-)}$$

(4) 如有沉淀剂参加反应，生成沉淀使氧化态离子浓度下降，则会使 φ 降低。



若在反应体系中加入NaCl，那么银电极的电极电势变为多少呢？

根据沉淀溶解平衡，溶液中

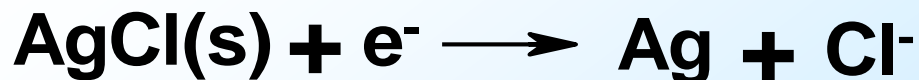
$$c_r(\text{Ag}^+) = \frac{K_{\text{sp,AgCl}}}{c_r(\text{Cl}^-)}$$

$K_{\text{sp}}=1.8 \times 10^{-10}$ ，若沉淀达平衡时 $c_r(\text{Cl}^-)=1.0\text{mol/L}$ ，则：

$$c_r(\text{Ag}^+)=1.8 \times 10^{-10}/1.0=1.8 \times 10^{-10}(\text{mol/L})$$

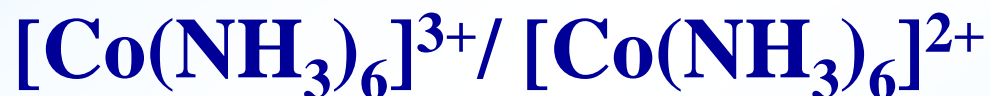
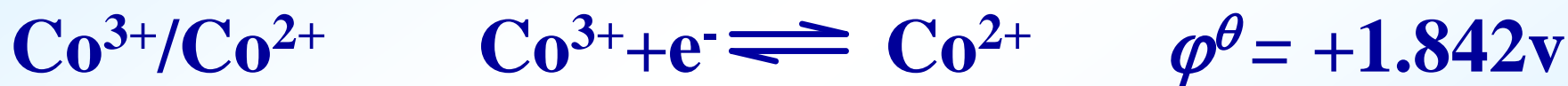
$$\begin{aligned}\varphi &= \varphi^\theta + \frac{0.05916}{1} \lg c_r(\text{Ag}^+) \\ &= 0.7996 + 0.05916 \lg 1.8 \times 10^{-10} \\ &= 0.2223(\text{V})\end{aligned}$$

这就是AgCl电极的标准电极电势，电极反应为：



电 极 组 成	电 极 反 应	φ^θ (V)
$\text{Ag}^+ \mid \text{Ag}$	$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$	+0.7996
$\text{Cl}^-, \text{AgCl(s)} \mid \text{Ag}$	$\text{AgCl} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag} + \text{Cl}^-$	+0.2223
$\text{Br}^-, \text{AgBr(s)} \mid \text{Ag}$	$\text{AgBr} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag} + \text{Br}^-$	+0.0713
$\text{I}^-, \text{AgI(s)} \mid \text{Ag}$	$\text{AgI} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag} + \text{I}^-$	-0.1519

(5) 若有配合物参加反应生成配离子, 使得氧化态 $c_r(M^{n+})$ 减小, 则 φ 降低。形成的配离子越稳定, 即 K_s 越大, φ 则越小。

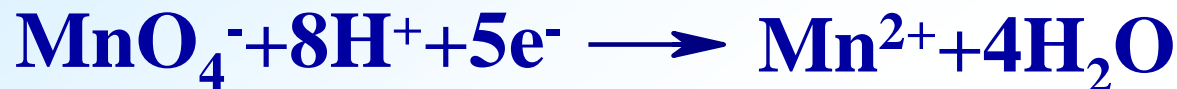


$$\lg K_s^\theta = 35.2$$

$$\lg K_s^\theta = 4.75$$

2. 介质pH值的影响

例：计算298K时，电极反应



当 $c_r(\text{MnO}_4^-) = c_r(\text{Mn}^{2+}) = 0.1 \text{ mol L}^{-1}$ ，求 $c_r(\text{H}^+)$ 分别为1， 1×10^{-3} ， $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ 时的电极电势。

解：

$$\varphi^\theta = 1.491 \text{ V}$$

$$\varphi = \varphi^\theta + \frac{0.05916}{5} \lg \frac{c_r(\text{MnO}_4^-) c_r^8(\text{H}^+)}{c_r(\text{Mn}^{2+})}$$

$$= 1.491 + \frac{0.05916}{5} \lg c_r^8(\text{H}^+)$$

当 $c_r(\text{H}^+) = 1$ 时， $\varphi = \varphi^\theta = 1.491 \text{ V}$

当 $c_r(\text{H}^+) = 1 \times 10^{-3}$ 时,

$$\begin{aligned}\varphi &= 1.491 + \frac{0.05916}{5} \lg(1 \times 10^{-3})^8 \\ &= 1.491 + \frac{0.05916}{5} \times (-24) \\ &= 1.207(\text{v})\end{aligned}$$

当 $c_r(\text{H}^+) = 1 \times 10^{-5}$ 时,

$$\begin{aligned}\varphi &= 1.491 + \frac{0.05916}{5} \lg(1 \times 10^{-5})^8 \\ &= 1.491 + \frac{0.05916}{5} \times (-40) \\ &= 1.018(\text{v})\end{aligned}$$

五. 电极电势的应用

(一) 比较氧化剂和还原剂的相对强弱 (comparing relative strength of oxidant and reductant)

电对的 φ^θ 值越大, 表明该电对的氧化态(型)越容易获得电子, 本身易被还原, 是一个强氧化剂。电对的 φ^θ 值越小, 表明该电对还原态越容易失去电子, 本身易被氧化, 是一个强还原剂。

$$\varphi^\theta(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0.7618\text{V}$$

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

$$\varphi^\theta(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) = -0.1377\text{V}$$

(二) 计算原电池的电池电动势

(Calculating the electromotive force)

$$\textcircled{1} \quad E = \varphi_{+} - \varphi_{-}$$

$$\textcircled{2} \quad E = E^{\theta} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_r^m(\text{Ox}_1)c_r^n(\text{Red}_2)}{c_r^p(\text{Red}_1)c_r^q(\text{Ox}_2)}$$

$$\textcircled{3} \quad -\Delta_r G_m = nFE$$

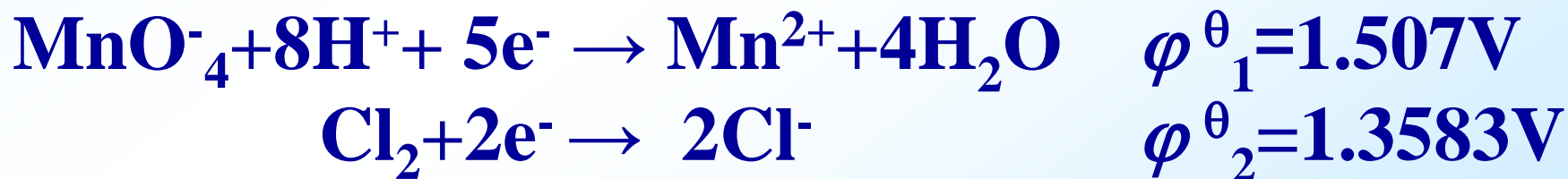
例：计算298K时电池

$\text{Pt}|\text{MnO}_4^-(0.10\text{mol/L}), \text{Mn}^{2+}(1.00 \times 10^{-2}\text{mol/L}),$

$\text{H}^+(1.00\text{mol/L})\|\text{Cl}^-(0.10\text{mol/L}), \text{Cl}_2(100\text{kPa})|\text{Pt}$

的 E , $\Delta_r G_m$, 指明正负极, 写出自发进行的电池反应式。

解：写出电极反应式, 查表得：



$$\varphi_1 = \varphi_1^\theta + \frac{0.05916}{5} \lg \frac{c_r(MnO_4^-) c_r^8(H^+)}{c_r(Mn^{2+})}$$

$$= 1.507 + \frac{0.05916}{5} \lg \frac{0.10 \times 1.0^8}{1.0 \times 10^{-2}}$$

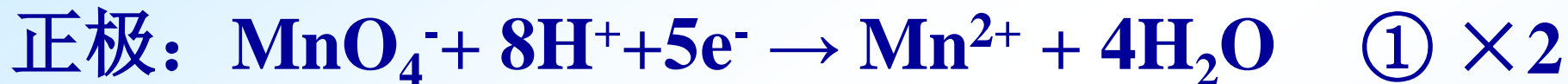
$$= 1.52(\text{V})$$

$$\varphi_2 = \varphi_2^\theta + \frac{0.05916}{2} \lg \frac{p(Cl_2)}{c_r^2(Cl^-)}$$

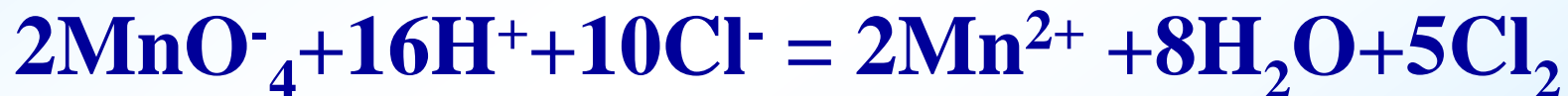
$$= 1.3583 + \frac{0.05916}{2} \lg \frac{1}{(0.10)^2}$$

$$= 1.42(\text{V})$$

∵ $\varphi_1 > \varphi_2$, 所以左侧为正极, 右侧为负极,
电极反应为:



电池反应为:



$$E = \varphi_+ - \varphi_- = 1.52 - 1.42 = 0.10(\text{V})$$

$$\Delta_r G_m = -nFE = -10 \times 96485 \times 0.10 = -96.49(\text{kJ/mol})$$

例：判断电池 $\text{Cd(s)} \mid \text{Cd}^{2+}(0.10\text{mol/L}) \parallel \text{Sn}^{4+}(0.10\text{mol/L}), \text{Sn}^{2+}(0.001\text{mol/L}) \mid \text{Pt(s)}$ 的正、负极，并计算298K时电池的电动势，列出电池反应式。

解：查表得：
 $\text{Cd}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Cd} \quad \varphi_1^\theta = -0.4026\text{V}$
 $\text{Sn}^{4+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Sn}^{2+} \quad \varphi_2^\theta = 0.1500\text{V}$

$$\begin{aligned}\varphi_1 &= \varphi_1^\theta + \frac{0.05916}{2} \lg c_r(\text{Cd}^{2+}) \\ &= -0.4026 + \frac{0.05916}{2} \lg 0.10 \\ &= -0.4322(\text{V})\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \varphi_2 &= \varphi_2^\theta + \frac{0.05916}{2} \lg \frac{c_r(\text{Sn}^{4+})}{c_r(\text{Sn}^{2+})} \\
 &= 0.15 + \frac{0.05916}{2} \lg \frac{0.10}{0.001} \\
 &= 0.2092(\text{V})
 \end{aligned}$$

$\varphi_2 > \varphi_1$, 故电极 $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$ 为正极, 电极 Cd^{2+}/Cd 为负极。

$$\begin{aligned}
 E &= \varphi_2 - \varphi_1 \\
 &= 0.2092 - (-0.4322) \\
 &= 0.6414 (\text{V})
 \end{aligned}$$

正极反应: $\text{Sn}^{4+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Sn}^{2+}$

负极反应: $\text{Cd} \rightarrow \text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^-$

电池反应: $\text{Sn}^{4+} + \text{Cd} = \text{Sn}^{2+} + \text{Cd}^{2+}$

例：已知反应 $\text{Zn} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{H}_2$ ， $\Delta_r G_m^\theta = -147.01 \text{ kJ/mol}$ ，求电极反应 $\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}$ 的标准电极电势。

解：
$$E^\theta = -\frac{\Delta G^\theta}{nF} = \frac{-(-147.01 \times 10^3)}{2 \times 96490} = 0.7618(\text{V})$$

$\because E^\theta > 0$ ，所以反应自发向右进行， Zn^{2+}/Zn 为负极， H^+/H_2 为正极

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

$$\begin{aligned}\therefore \varphi^\theta(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) &= \varphi^\theta(\text{H}^+/\text{H}_2) - E^\theta \\ &= 0 - 0.7618 \\ &= -0.7618 \text{ (V)}\end{aligned}$$

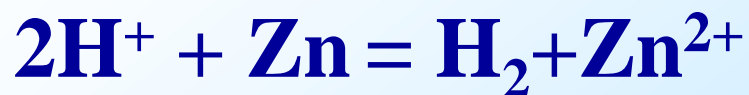
(三) . 判断氧化还原反应方向

(Estimating the direction of the redox reaction)

1. 表中电极反应式中左下和右上的两物质能自发进行氧化还原反应。

强氧化剂1+ 强还原剂2 = 弱还原剂1+ 弱氧化剂2

电极组成	电极反应式	φ^θ/V
\vdots $\text{Zn}^{2+} \mid \text{Zn}$ \vdots	\vdots $\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}$ \vdots	\vdots -0.7618 \vdots
$\text{H}^+ \mid \text{H}_2 \mid \text{Pt}$ \vdots	$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$ \vdots	0 \vdots



2. 根据电池电动势判断:

$\Delta_r G_m^\theta < 0$, $E^\theta = (\varphi_+^\theta - \varphi_-^\theta) > 0$, 正反应自发进行

$\Delta_r G_m^\theta = 0$, $E^\theta = (\varphi_+^\theta - \varphi_-^\theta) = 0$, 正逆反应处于平衡

$\Delta_r G_m^\theta > 0$, $E^\theta = (\varphi_+^\theta - \varphi_-^\theta) < 0$, 逆反应自发, 正反应不自发

$\Delta_r G_m < 0$, $E = (\varphi_+ - \varphi_-) > 0$, 正反应自发进行

$\Delta_r G_m = 0$, $E = (\varphi_+ - \varphi_-) = 0$, 正逆反应处于平衡

$\Delta_r G_m > 0$, $E = (\varphi_+ - \varphi_-) < 0$, 逆反应自发, 正反应不自发

例：指出298K时反应 $\text{Hg}^{2+}(1.0 \times 10^{-3} \text{mol L}^{-1}) + 2\text{Ag(s)} \rightleftharpoons \text{Hg(l)} + 2\text{Ag}^{+}(1.0 \text{mol L}^{-1})$ 进行的方向，写出电池组成式，并计算电池电动势。

解：查表得 $\text{Hg}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Hg} \quad \varphi_1^{\theta} = 0.851 \text{V}$
 $\text{Ag}^{+} + \text{e}^{-} \rightarrow \text{Ag} \quad \varphi_2^{\theta} = 0.7996 \text{V}$

$$\varphi_1 = \varphi_1^{\theta} + \frac{0.05916}{2} \lg c_r(\text{Hg}^{2+})$$

$$= 0.851 + \frac{0.05916}{2} \lg 1.0 \times 10^{-3}$$

$$= 0.762(\text{V})$$

$$\varphi_2 = \varphi_2^{\theta} = 0.7996(\text{V})$$

$\because \varphi_2 > \varphi_1$, $\therefore \text{Ag}^+/\text{Ag}$ 为正极, Hg^{2+}/Hg 为负极, 反应从右向左进行。

正极: $\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$

负极: $\text{Hg} \rightarrow \text{Hg}^{2+} + 2\text{e}^-$

电池反应: $2\text{Ag}^+ + \text{Hg} = \text{Hg}^{2+} + 2\text{Ag}$

电池组成式:

(-) $\text{Hg}|\text{Hg}^{2+}(1.0 \times 10^{-3}\text{mol/L}) \parallel \text{Ag}^+(1.0\text{mol/L})|\text{Ag}(+)$

$$E = \varphi_+ - \varphi_- = 0.7996 - 0.762 = 0.0376(\text{V})$$

例：重铬酸钾和盐酸反应如下：



当①标准状态时，② $c_r(\text{HCl})=12.0\text{mol/L}$, $p(\text{Cl}_2)=100\text{kPa}$ ，其它物质浓度均为 1.0mol/L 时，这个反应能否用于制备氯气（反应均在 298K 进行）。

解：查表得



$$E^{\theta} = \varphi^{\theta}_1 - \varphi^{\theta}_2 = 1.232 - 1.3583 < 0$$

所以在标准状态下， $E^{\theta} < 0$ ，反应不能自发向右进行，因此不能用此反应制备 Cl_2 （此时反应从右向左进行）。

若 $c_r(\text{HCl}) = 12.0 \text{ mol/L}$, $p(\text{Cl}_2) = 100 \text{ kPa}$ ，则：

$$\begin{aligned} \varphi_1 &= \varphi_1^{\theta} + \frac{0.05916}{6} \lg \frac{c_r(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) c_r^{14}(\text{H}^+)}{c_r^2(\text{Cr}^{3+})} \\ &= 1.232 + \frac{0.05916}{6} \lg (12.0)^{14} \\ &= 1.3810 (\text{V}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \varphi_2 &= \varphi_2^\theta + \frac{0.05916}{2} \lg \frac{p(\text{Cl}_2)}{c_r^2(\text{Cl}^-)} \\
 &= 1.3583 + \frac{0.05916}{2} \lg \frac{1}{(12.0)^2} \\
 &= 1.2945(\text{V})
 \end{aligned}$$

$$E = \varphi_1 - \varphi_2 = 1.3810 - 1.2945 = 0.0865 > 0$$

此时 $\varphi_1 > \varphi_2$, $E > 0$, 反应可以自发向右进行, 可用于制备氯气。

(四) 确定氧化还原进行的程度

(Estimating the degree of redox reaction)

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

298K时

$$\lg K^{\theta} = \frac{nE^{\theta}}{0.05916}$$

$$\lg K^{\theta} = \frac{n(\varphi_{+}^{\theta} - \varphi_{-}^{\theta})}{0.05916}$$

例：当加**KMnO₄**的酸性溶液于**FeSO₄**溶液时，是否会发生氧化还原反应？反应能否进行完全？（设温度为**298K**，各种离子活度为**0.100mol/L**。）



查表得 φ^θ 值



将有关数据代入公式，求出电池的电动势。

$$\begin{aligned}
 E &= E^\theta + \frac{0.05916}{n} \lg \frac{c_r(\text{MnO}_4^-) c_r^5(\text{Fe}^{2+}) c_r^8(\text{H}^+)}{c_r(\text{Mn}^{2+}) c_r^5(\text{Fe}^{3+})} \\
 &= (1.507 - 0.771) + \frac{0.05916}{5} \lg \frac{0.10 \times (0.10)^5 \times (0.10)^8}{0.10 \times (0.10)^5} \\
 &= 0.639(\text{V})
 \end{aligned}$$

$E > 0$, 故氧化还原反应自动向右进行

$$\lg K^\theta = \frac{n(\varphi_+^\theta - \varphi_-^\theta)}{0.05916} = \frac{5 \times (1.507 - 0.771)}{0.05916} = 62.2$$

$K^\theta = 1.58 \times 10^{62}$, 正向反应进行得很完全

例：已知298K时下列电极的 φ^θ 值，求氯化银的溶度积常数 K^θ_{sp} 。



解：将上述两电极组成原电池



$$\text{平衡常数：} K^\theta = \frac{c_r(\text{AgCl})}{c_r(\text{Ag}^+)c_r(\text{Cl}^-)} = \frac{1}{c_r(\text{Ag}^+)c_r(\text{Cl}^-)}$$

$$\therefore K_{\text{sp}}^{\theta} = c_{\text{r}}(\text{Ag}^{+})c_{\text{r}}(\text{Cl}^{-})$$

$$\therefore K_{\text{sp}}^{\theta} = \frac{1}{K^{\theta}}$$

$$\lg K^{\theta} = \frac{1 \times (0.7996 - 0.2223)}{0.05916} = 9.75$$

$$K^{\theta} = 5.62 \times 10^9$$

$$K_{\text{sp}}^{\theta} = \frac{1}{K^{\theta}} = \frac{1}{5.62 \times 10^9} = 1.78 \times 10^{-10}$$