

# P108 思考题 7、8

7、公式  $\Delta_r G_m^\ominus = -zE^\ominus F$  中，是否表示该电池各物质都处于标准态，电池反应的Gibbs自由能变化值？

8、
$$E^\ominus = \frac{RT}{zF} \ln K_a^\ominus$$

是否表示电池中各物质都处于标准态时的平衡常数？

## 从 $E^\ominus$ 求电池反应平衡常数 $K^\ominus$

$$\Delta_r G_m^\ominus = -zE^\ominus F \quad \longrightarrow \quad E^\ominus = \frac{RT}{zF} \ln K_a^\ominus$$
$$\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K_a^\ominus$$

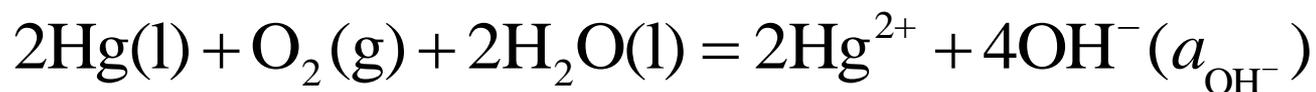
$E^\ominus$ 与 $K^\ominus$ 所处的状态不同。

$E^\ominus$ 表示各物质都处于标准态的电池电动势。不一定达到平衡态。（通常不等于0。）若是平衡态，等于0.

$K^\ominus$ 是反应已达平衡态，宏观上不再发生移动。（通常不等于0。）若是标准态，等于1.

只是 $\Delta_r G_m^\ominus$ 将两者从数值上联系在一起。

- 思考：某电池的电池反应为



- 在等温、等压下，当电池反应达平衡时，电池的电动势的值必然是 ( )

- (A)  $E > 0$  (B)  $E = E^\theta$
- (C)  $E < 0$  (D)  $E = 0$

- 答：(D)。在等温、等压下，电池反应达平衡时，Gibbs自由能的变化值为零。因为  $\Delta_r G_m = -zEF$ ，所以电动势 $E$ 也必然等于零。

- 考虑非体积功的判据：在等温、等压下，电池反应达平衡时， $\Delta_r G_m = -zEF$ 。（可逆，有具体的 $E$ 值）

# 如何理解“电池反应达到平衡态”

- 热力学平衡：系统与环境没有物质和能量的交换。但相平衡和化学平衡分别有相间物质的转移、和正逆向化学反应进行，为动态平衡。
- 电池反应达到平衡态：是热力学平衡？
- 当一个电池或电解池有电流通过时，电极电势则偏离平衡电极电势（可逆电极电势）。
- 当电池处于电化学的平衡状态时，在热力学上称这个电池为可逆电池。