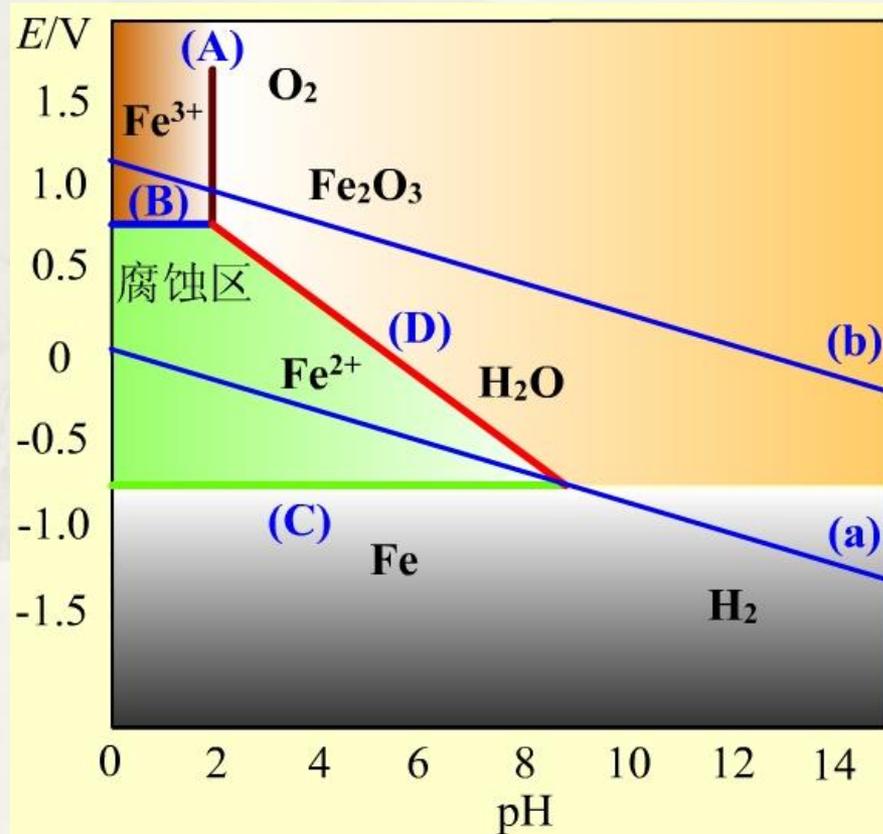
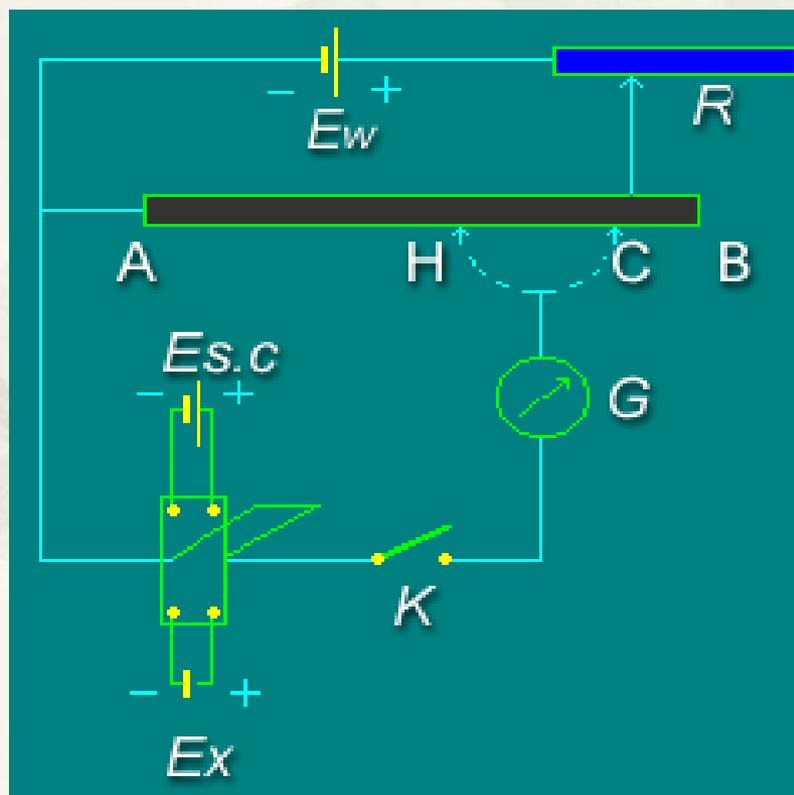


物理化学电子教案—第九章

可逆电池的电动势及其应用



电 池

化学能转变为电能的装置，称为原电池，简称为电池。

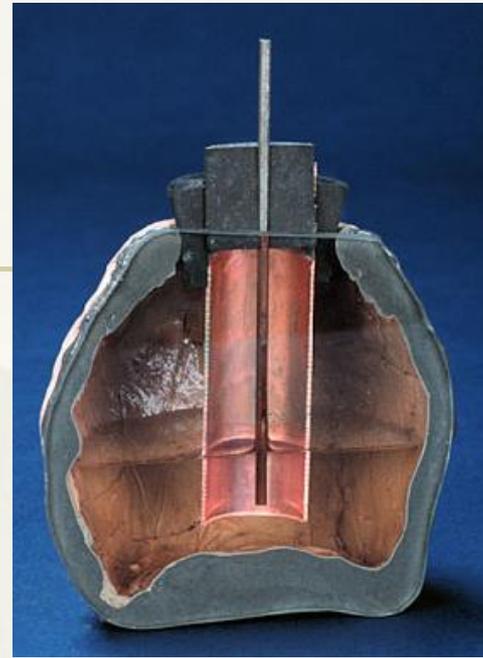
思考：

1. 什么样的化学反应，能够把化学能转化为电能？
2. 什么是化学能？
3. 化学能是否可以**100%**转化为电能？

如何把化学反应的能量转变成电能？

1. 该化学反应是氧化还原反应，或包含有氧化还原的过程（浓差电池）
2. 有**适当的装置**，使化学反应分别通过在电极上的反应来完成
3. 有两个**电极**和与电极建立电化学平衡的相应**电解质**
4. 有其他附属设备，组成一个完整的电路

伊拉克巴格达电池

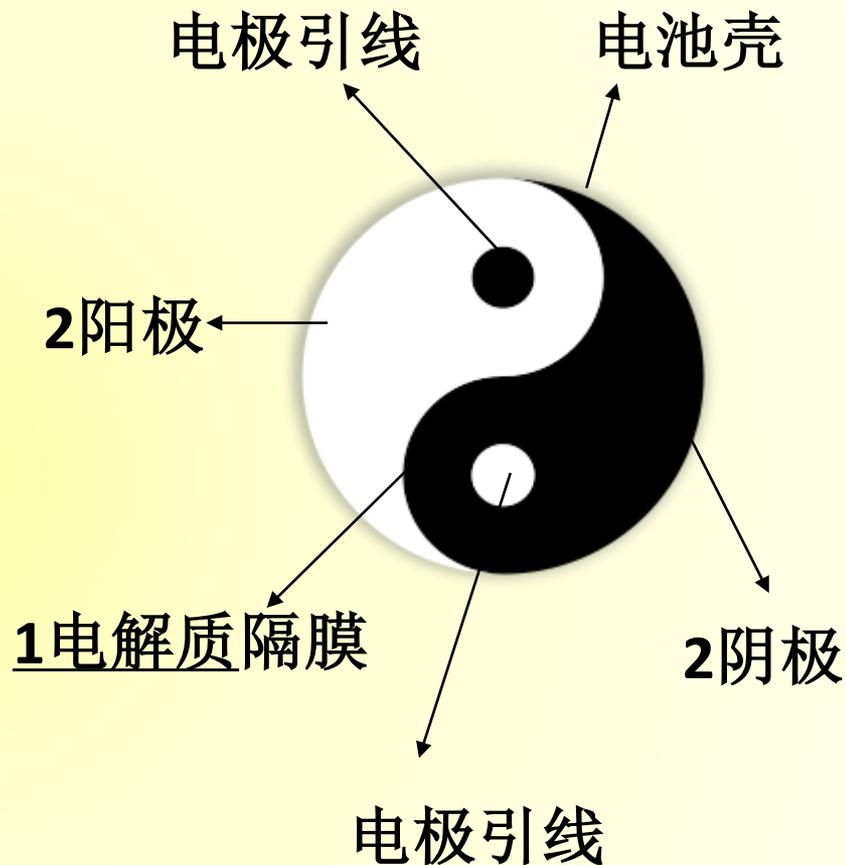


瓶里装满沥青。沥青中有一铜管，铜管顶端有一层沥青绝缘体。在铜管中又有一层沥青，并有一根锈迹斑斑的铁棒。铁棒高出沥青绝缘体一厘米，由一层象是铅的物质覆盖。经过鉴定，在**巴格达出土**的陶制器皿是一个古代化学电池。只要加上酸溶液或碱溶液，就可以发出电来。比伏特电池早了**2000年**。

电池的形象结构图

太极阴阳图

- * 最外的圆圈是电池壳；
- * 阴阳鱼是两个电极，白色是阳极，黑色是阴极；
- * 阴阳鱼头上的两个圆点是电极引线。
- * 之间的“S”是电解质隔膜；
- * 用导线将电极引线和外电路联结起来，就有电流通过(放电)，从而获得电能。



第九章 可逆电池的电动势及其应用

§ 9.1 可逆电池和可逆电极（理解）

§ 9.2 电动势的测定（掌握）

§ 9.3 可逆电池的书写方法及电动势的取号（熟记）

§ 9.4 可逆电池的热力学（重点）

§ 9.5 电动势产生的机理（理解）

§ 9.6 电极电势和电池的电动势（重要）

§ 9.7 电动势测定的应用（掌握）

§ 9.8 内电位、外电位和电势（了解）

§9.1 可逆电池和可逆电极 (理解可逆)

可逆电池

可逆电极和电极反应

什么是可逆电池？为何研究可逆电池？

定义：以**热力学可逆**的方式，将化学能转变为电能的装置，称为可逆电池。

特征：

- 1-电极反应可逆；
- 2-能量可逆；
- 3-充放电（工作）方式无限接近于平衡态。

现实中使用的电池都是不可逆电池，包括可充电电池。

但可逆电池是一个理想电池，其能量转换效率是我们追求的目标。

可逆电池放出最多的电能；**可逆电解池**需要最小的电能即可进行电解。 可以进行热力学研究。

电化学与热力学的联系



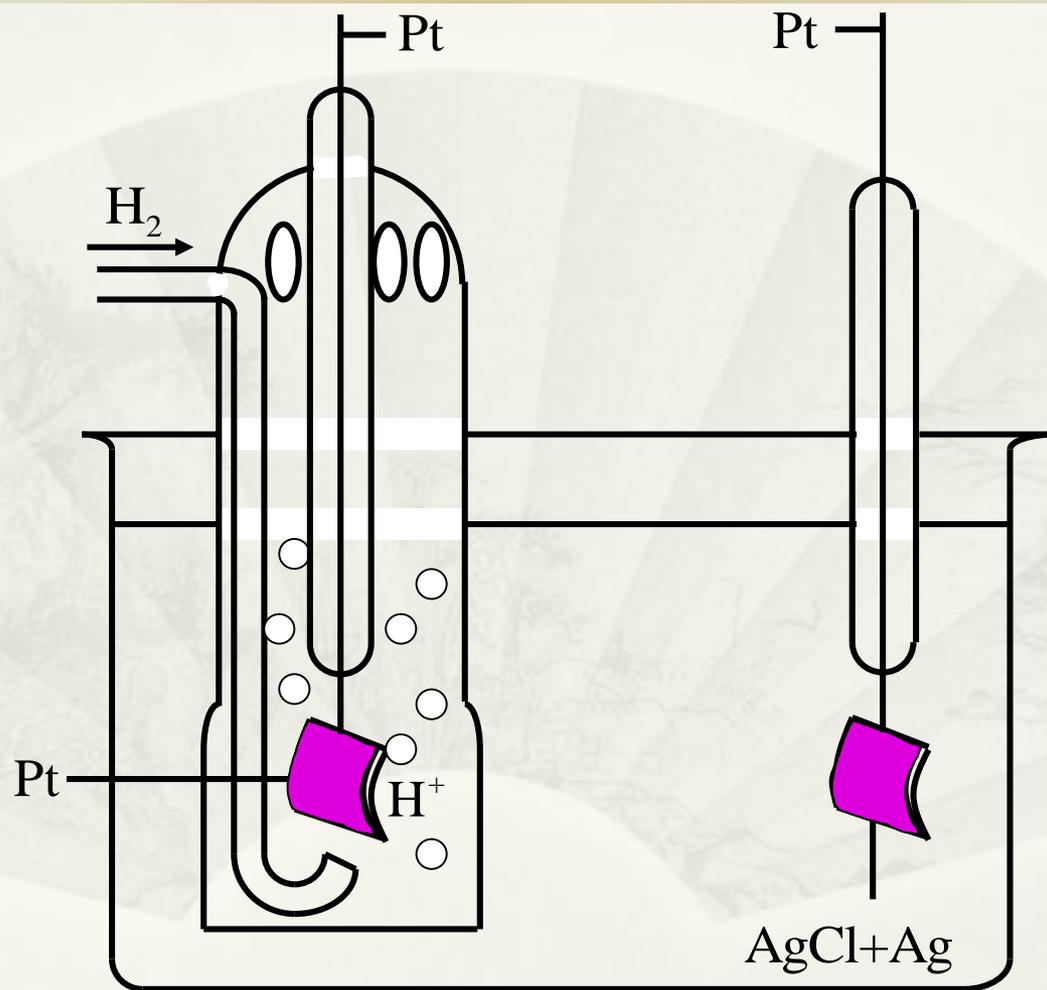
重要公式： $(\Delta_r G)_{T,p,R} = W_{f,\max} = -nEF$

$$(\Delta_r G_m)_{T,p,R} = -\frac{nEF}{\xi} = -zEF$$

据此桥梁公式，根据电池电动势的测定，还可进行电池反应焓变、熵变和可逆热效应的计算。

常见电池的类型

1 单液电池

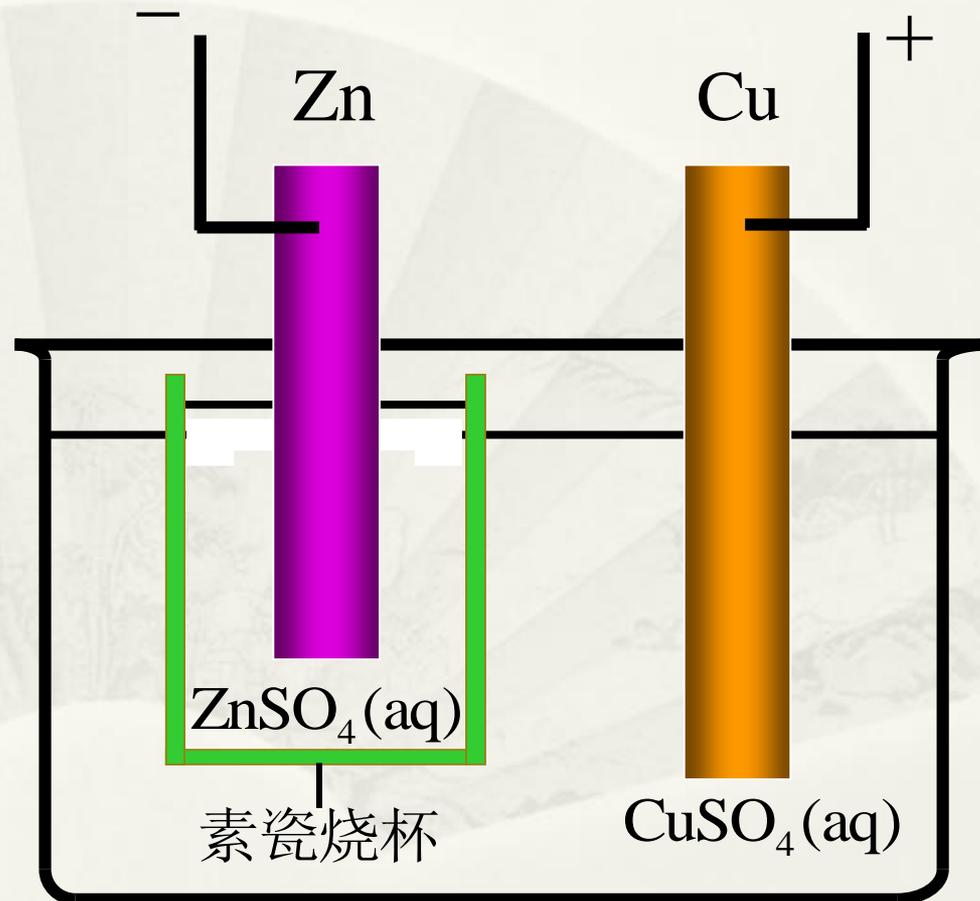


常见电池的类型

2 双液电池

用素烧瓷分开

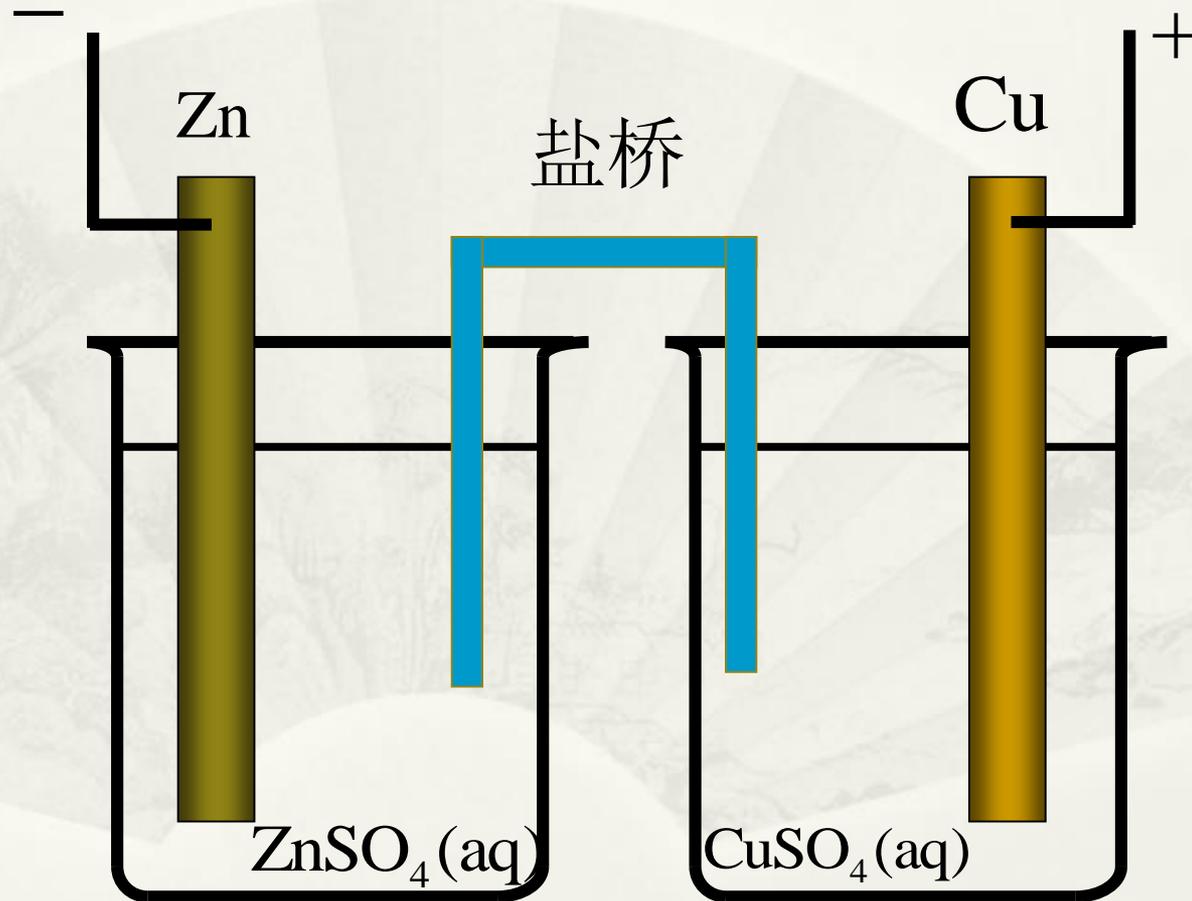
素烧瓷耐强酸。电流通过时，离子可渗透素烧瓷筒壁而导电，又可防止溶液混合。



常见电池的类型

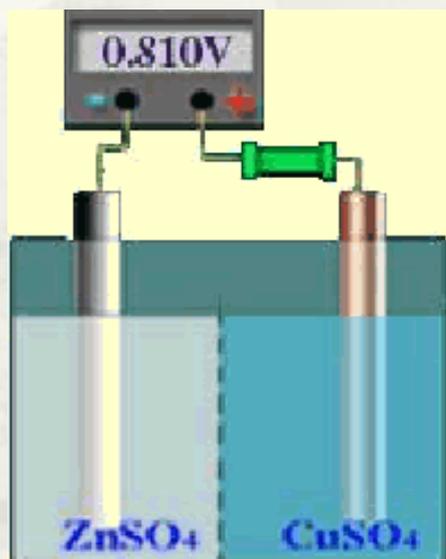
2 双液电池

用盐桥分开

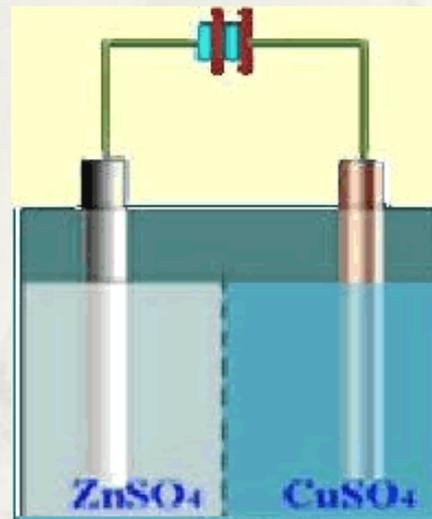


组成可逆电池的必要条件

原电池 \longleftrightarrow 电解池



化学反应可逆



能量变化可逆

可逆电池必须满足两个条件：

- (1) 电极反应必须是可逆的，即当电流方向改变时，电极反应随之逆向进行。

例：铜-锌电池，将一外加电动势 $E_{\text{外}}$ 与之相联，使外加电动势的正极与电池的正极相联，负极与负极相联。

若电池电动势 $E > E_{\text{外}}$ ，则电池对外放电，其反应为：

正极反应（阴极）： $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Cu}$

负极反应（阳极）： $\text{Zn} - 2\text{e} \rightarrow \text{Zn}^{2+}$

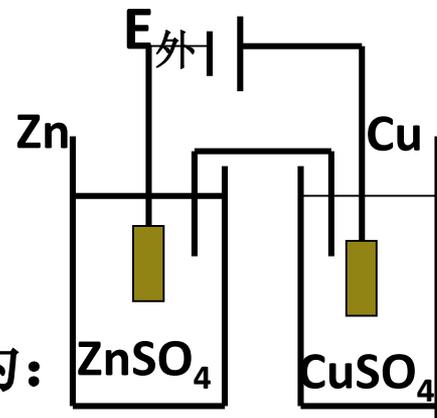
电池反应： $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$

若 $E < E_{\text{外}}$ 则外加电势对铜-锌电池充电，反应为：

正极反应（阳极）： $\text{Cu} - 2\text{e} \rightarrow \text{Cu}^{2+}$

负极反应（阴极）： $\text{Zn}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Zn}$

电池反应： $\text{Zn}^{2+} + \text{Cu} \rightarrow \text{Zn} + \text{Cu}^{2+}$



可见：电极反应是可逆的

(2) 电池中能量的转移也是可逆的。

如果把电池放电所给出的能量全部储存，用这些能量充电，可以使体系和环境都恢复原来的状态。

作为电池，它能作出最大有用功

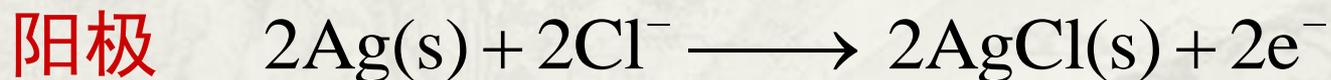
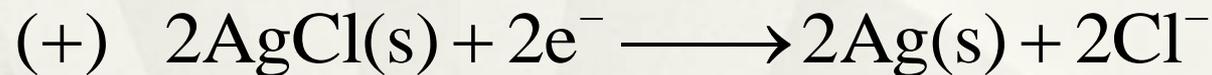
作为电解池，消耗的电能最小

电池工作时通过的电流应无限小，即必须在无限接近于平衡的条件下工作。

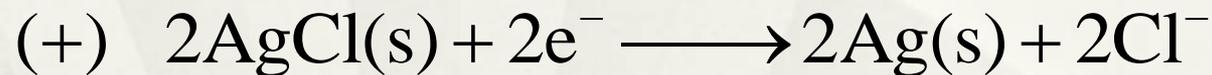
满足 (1) (2) 条件的电池即是可逆电池

构成可逆电池的电极都是可逆电极。

例1: 组成可逆电池的必要条件

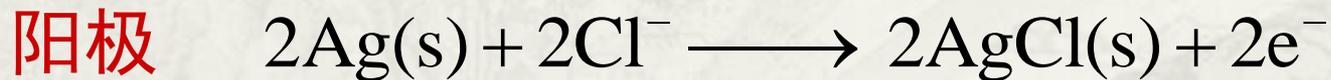


例1: 组成可逆电池的必要条件



电极界面处: Zn^{2+} 向HCl溶液迁移; Cl^- 向 ZnSO_4 溶液迁移

.....



电极界面处: SO_4^{2-} 向HCl溶液迁移; H^+ 向 ZnSO_4 溶液迁移

尽管电极反应可逆, 但两溶液接界面处离子的迁移扩散不可逆, 所以不是可逆电池。但是加了盐桥, 可近似认为可逆。

可逆电极的类型

(1) 第一类电极

- ✦ 金属与其阳离子组成的电极: Zn/Zn^{2+}
- ✦ 气体电极
 - ✦ 氢电极
 - ✦ 氧电极
- ✦ 卤素电极
- ✦ 汞齐电极 $\text{Na}^+(a_+) | \text{Na}(\text{Hg})(a)$ 汞不参与反应

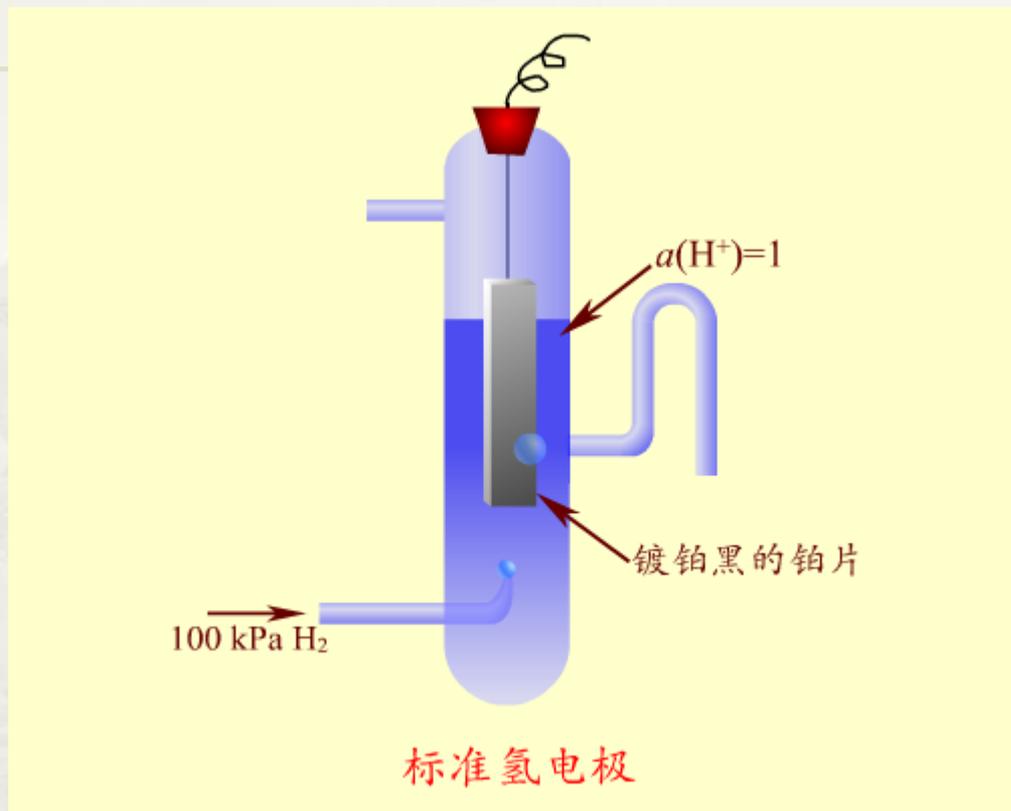
(2) 第二类电极

- ✦ 金属-难溶盐及其阴离子组成的电极, $\text{Cl}^-(a_-) | \text{AgCl}(\text{s}) | \text{Ag}(\text{s})$
- ✦ 金属-氧化物电极, $\text{H}^+(a_+) | \text{Ag}_2\text{O}(\text{s}) | \text{Ag}(\text{s})$

(3) 第三类电极

- ✦ 氧化-还原电极, 惰性金属和不同价态的溶液构成
 $\text{Fe}^{3+}(a_1), \text{Fe}^{2+}(a_2) | \text{Pt}$

氢电极

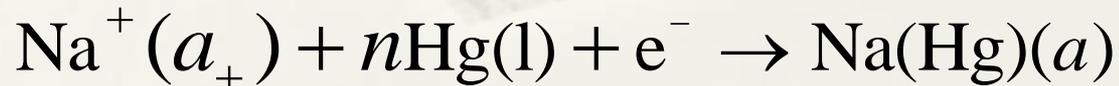
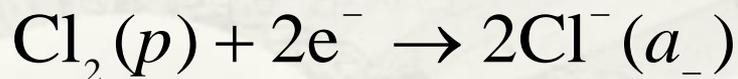
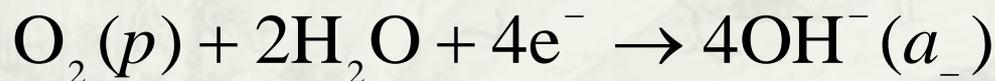
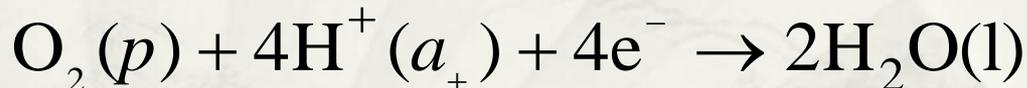
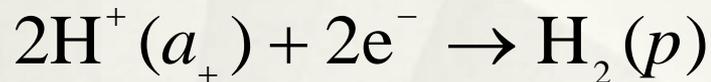
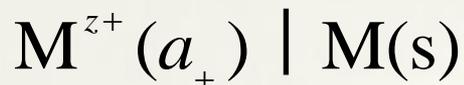


借助于Pt或其他惰性物质导电。气体冲击浸没在含有该气体所对应离子的溶液中的Pt片。

第一类电极的电极反应（熟记）

电极

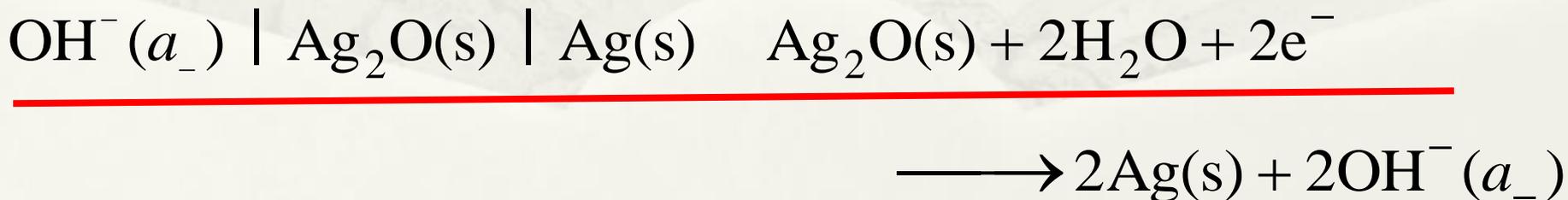
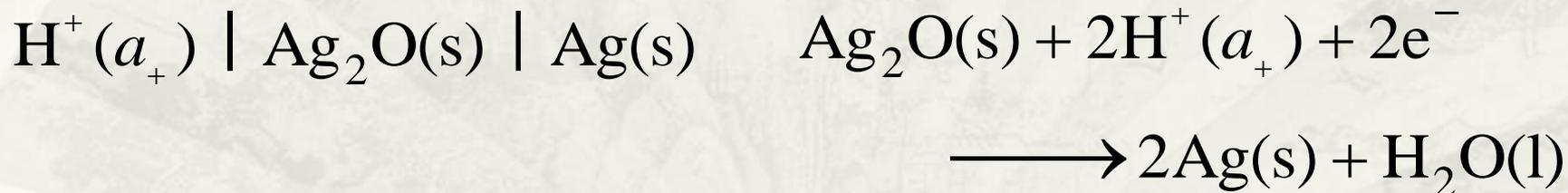
电极反应（还原）



第二类电极的电极反应（熟记）

电极

电极反应（还原）

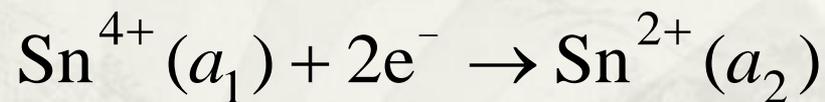
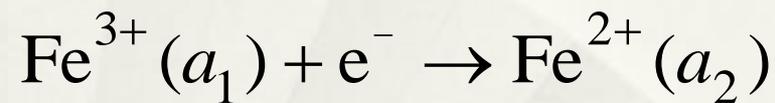




第三类电极的电极反应（熟记）

电极

电极反应（还原）



§ 9.2 电动势的测定

什么是电动势？

对消法测电动势

标准电池

什么是电动势?

电池电动势是当通过电池的电流为零时两极间的电势差，是可逆电池两极间的电势差。

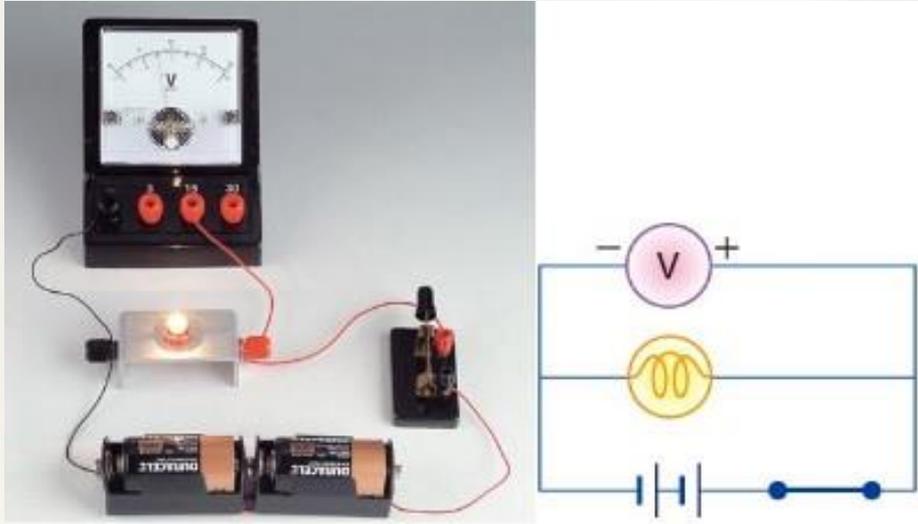
用伏特计直接测定的电势差是可逆电池的电动势吗？

用伏特计测量的是电池两极间的电势差 U ，而不是可逆电池的电动势 E 。因为：

(1) 伏特计工作必须有适量的电流 I ，电池中有电流通过时，将发生电化学反应，电解液的浓度（或电极）不断发生变化，体系已偏离平衡态。

(2) 电池中有电流通过，电池本身有内阻 R_i ，会产生电压 IR_i 。

对消法测定电动势的原理图



伏特计测电压图

$$E = (R_0 + R_i)I$$

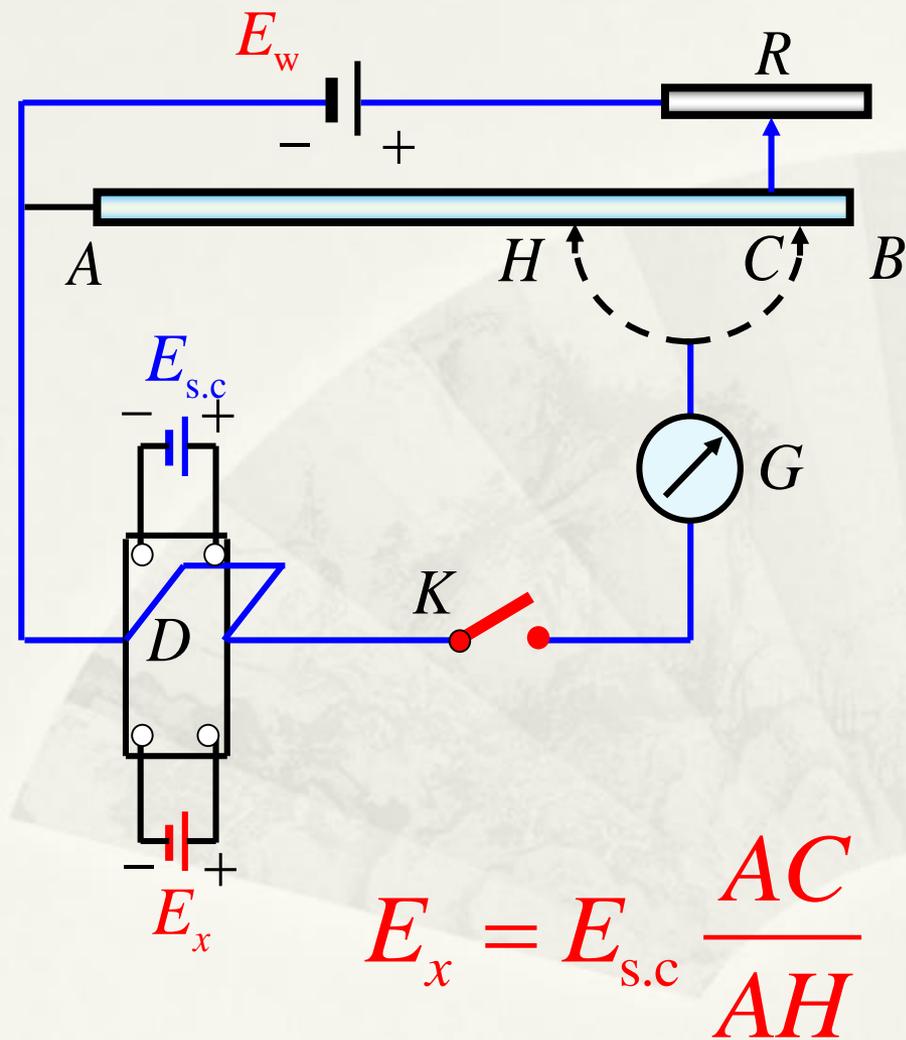
$$U = R_0 I$$

$$\frac{U}{E} = \frac{R_0}{R_0 + R_i}$$

$$R_0 \rightarrow \infty$$

$$E \approx U$$

对消法测定电动势的原理图



1. (**工作回路**) 调节可变电阻 R 使其在 AB 电阻上产生适当电位降, 其值必须大于欲测电池电动势。确定了工作电流

$$I = E_w / (R + R_{AB})$$

2. (**标准回路**) 将开关打向标准电池 $E_{s.c}$, 合上闸刀 K , 改变滑线电阻位置为 H (此时电阻 R 位置不能改变), 使检流计 G 为0:

$$IR_{AH} = E_{s.c} \quad (I \text{ 工作电流; } E_{s.c} \text{ 韦斯顿标准电池})$$

3. (**待测回路**) 固定 R , 工作电流为 I ; 开关打向待测电池 E_x , 调节滑线电阻位置到 C ; 使得检流计为0:

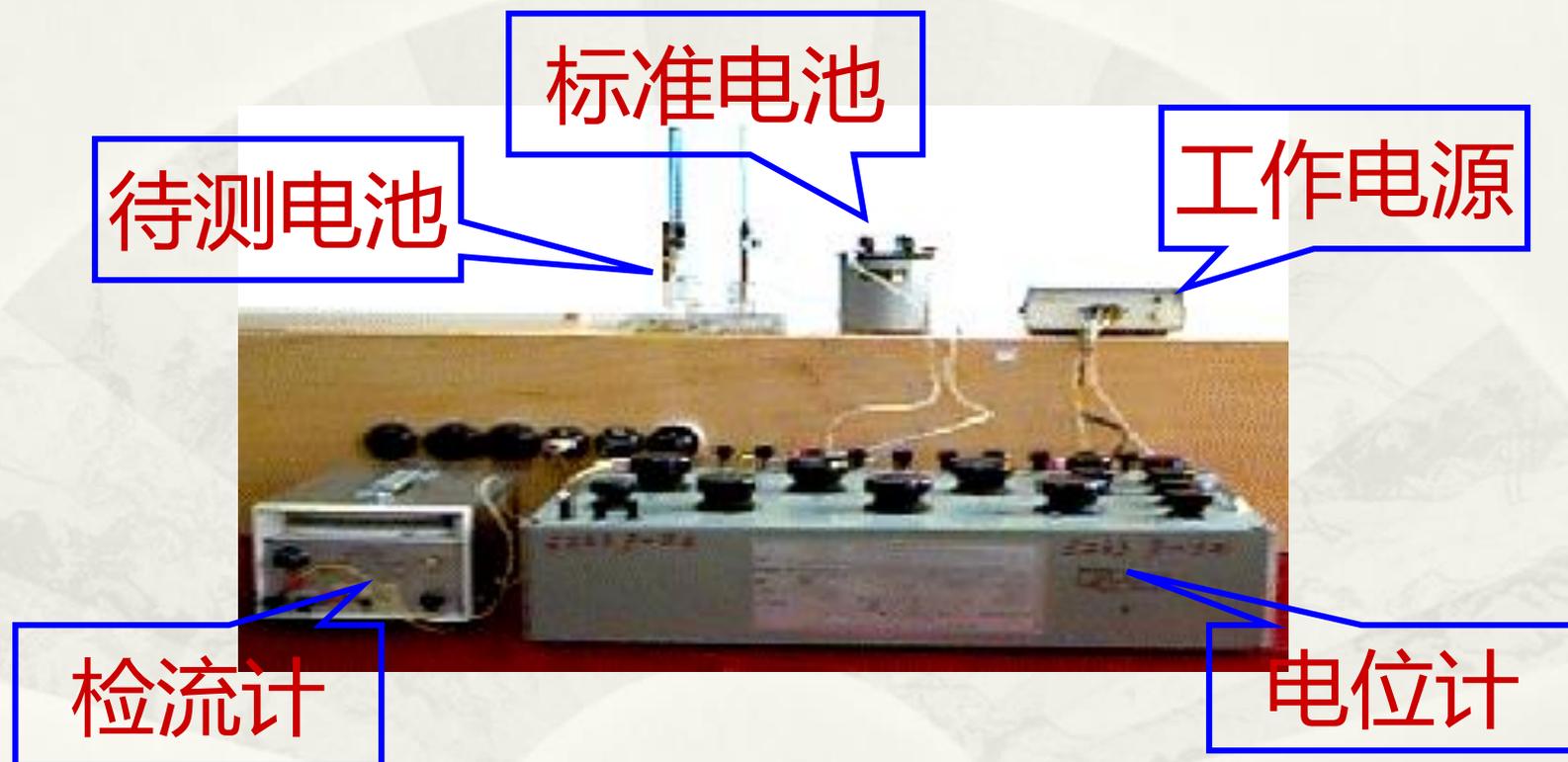
$$IR_{AC} = E_x$$

$$\therefore E_{s.c} / R_{A.H} = E_x / R_{AC}$$

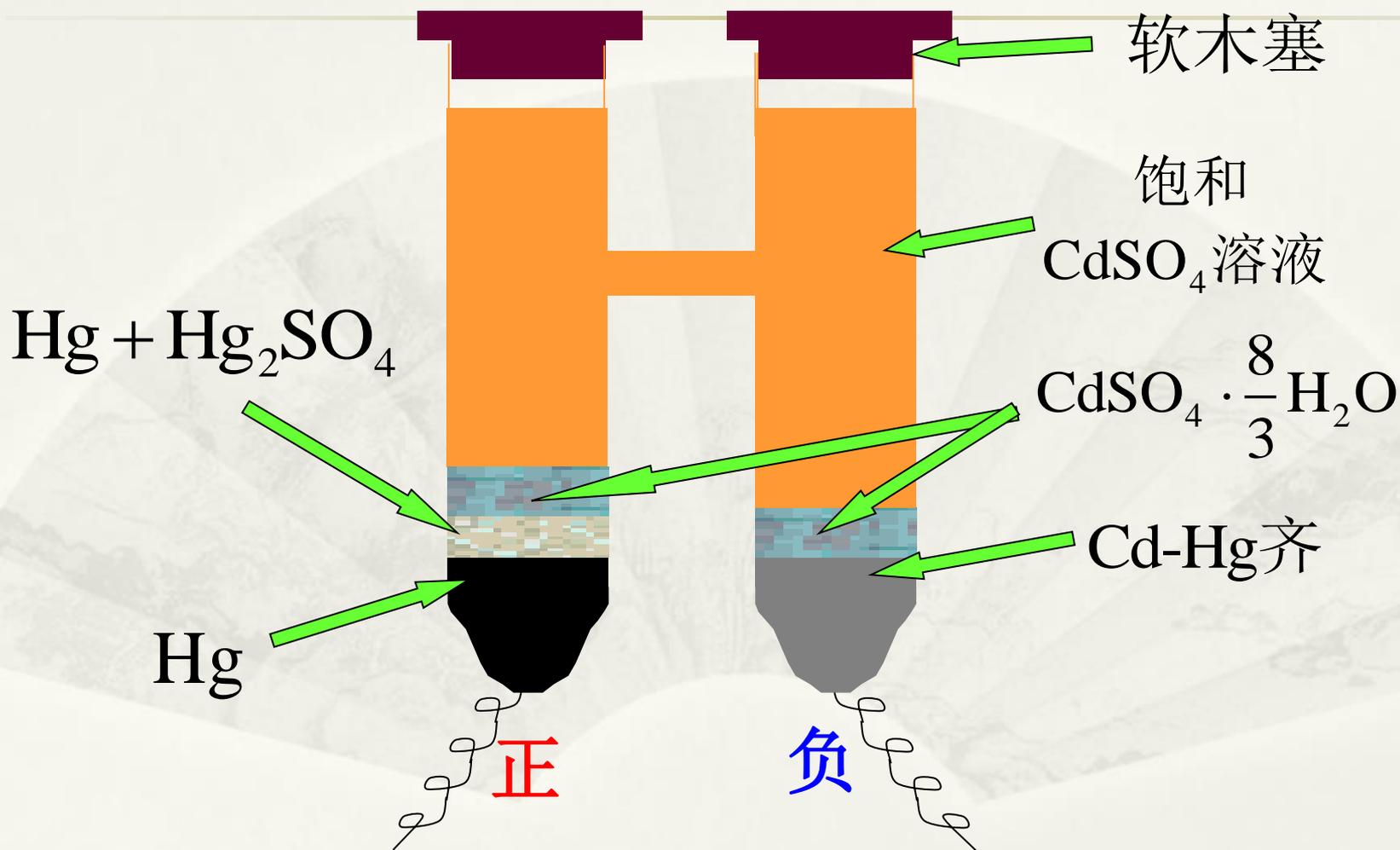
$$\therefore E_x = E_{s.c} \times R_{AC} / R_{AH}$$

测定时回路没有电流通过. 符合电动势测定要求.

对消法测电动势的实验装置

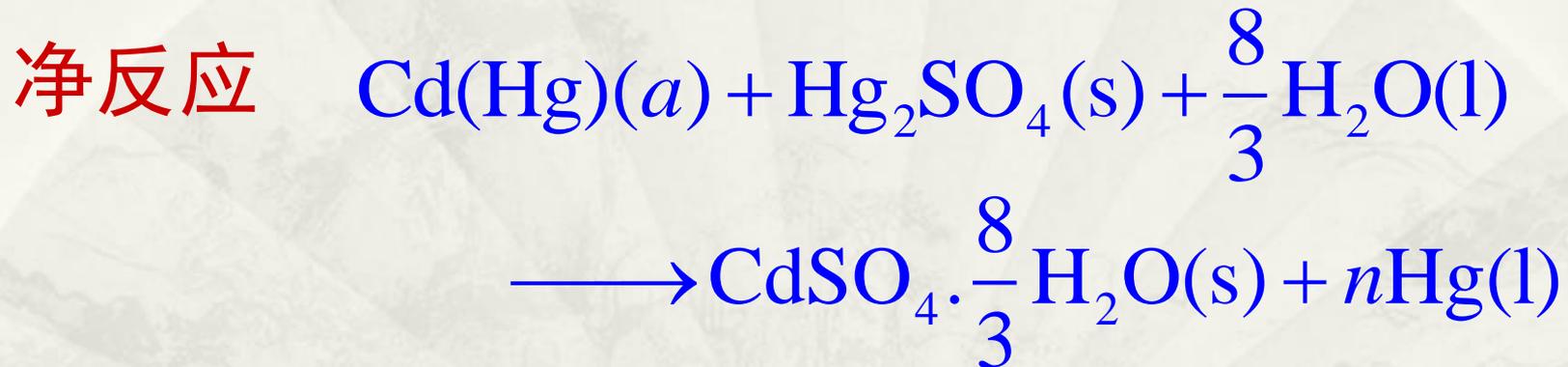


标准电池



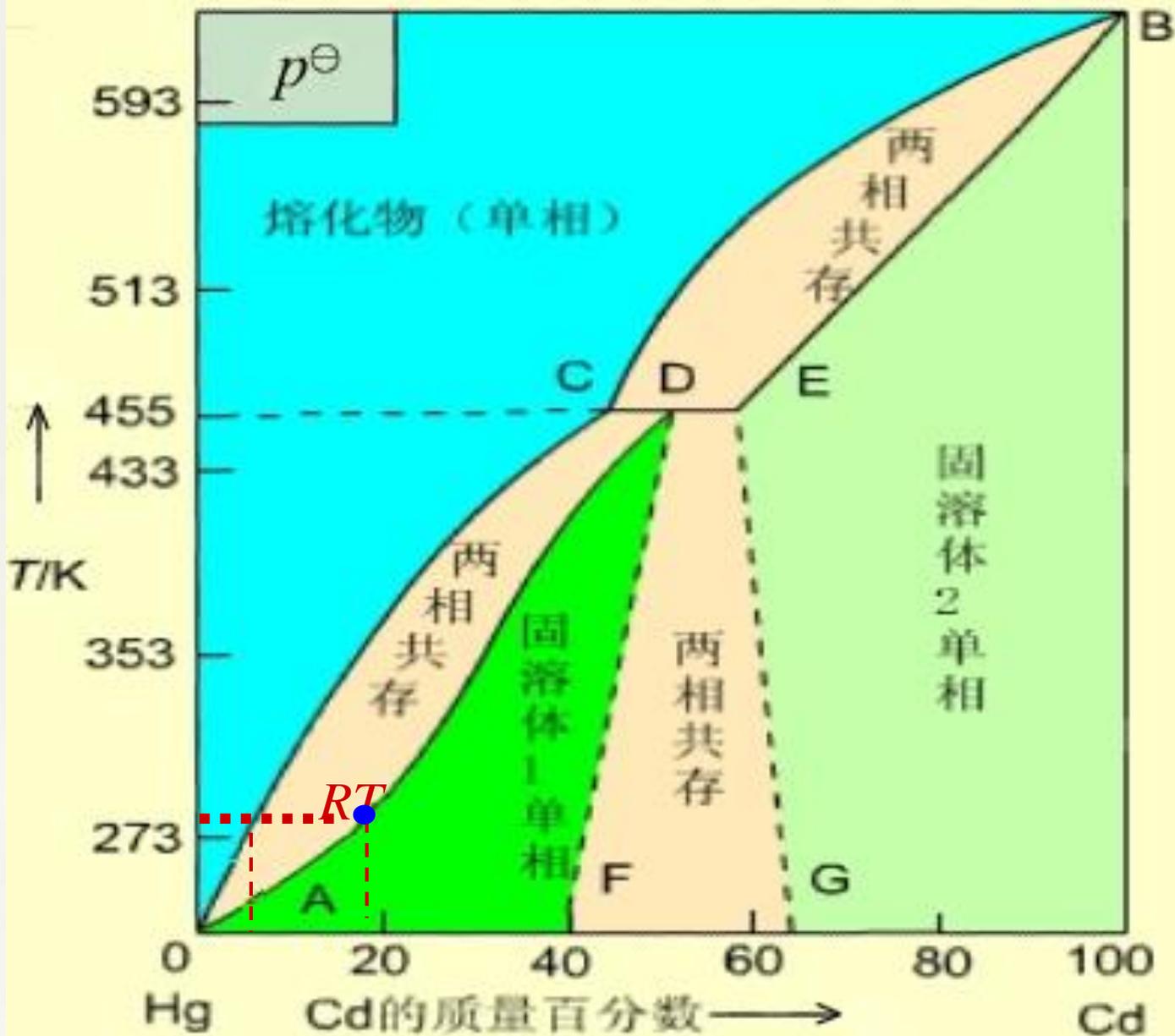
Weston标准电池结构简图

Weston标准电池的反应



$\text{Cd(Hg)}(a)$ 中含镉 $w(\text{Cd}) = 0.05 \sim 0.14$

298.15K时 $E = 1.018\ 32\ \text{V}$



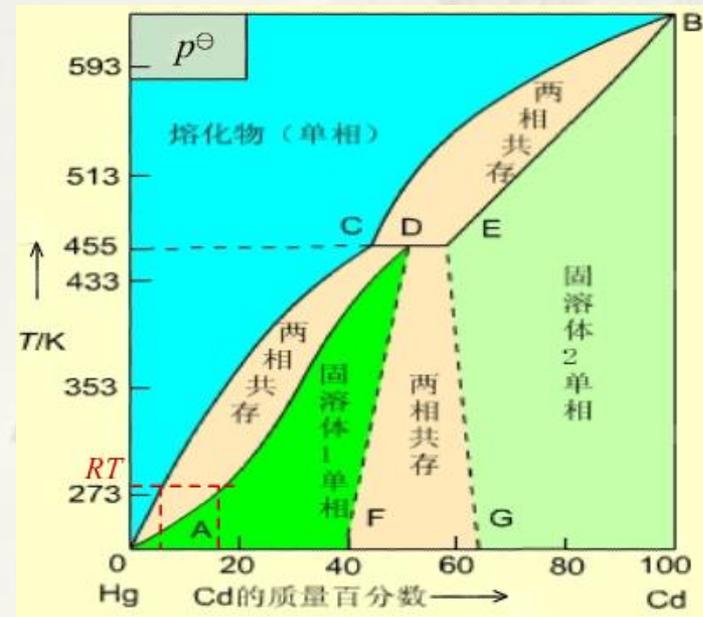
为什么在定温度下，镉汞齐含Cd的质量分数在0.05~0.14之间变化，标准电池的电动势却有定值？

问题

为什么在定温度下，含Cd的质量分数在0.05~0.14之间，标准电池的电动势有定值？

从Hg-Cd相图可知，在室温下，镉汞齐中镉的质量分数在0.05~0.14之间时，系统处于熔化物 and 固溶体两相平衡区，**镉汞齐活度有定值。**

而标准电池**电动势只与镉汞齐的活度有关**，所以也有定值。



标准电池的电动势与温度的关系

$$E(T)/V = 1.018\ 45 - 4.05 \times 10^{-5} \left(\frac{T}{K} - 293.15 \right) - 9.5 \times 10^{-7} \left(\frac{T}{K} - 293.15 \right)^2 + 1 \times 10^{-8} \left(\frac{T}{K} - 293.15 \right)^3$$

通常要把标准电池恒温、恒湿存放，使电动势稳定。

我国在1975年提出的公式为：

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

标准电池的温度系数很小

§ 9.3 可逆电池的书写方法及电动势的取号

可逆电池的书写方法（**掌握**）

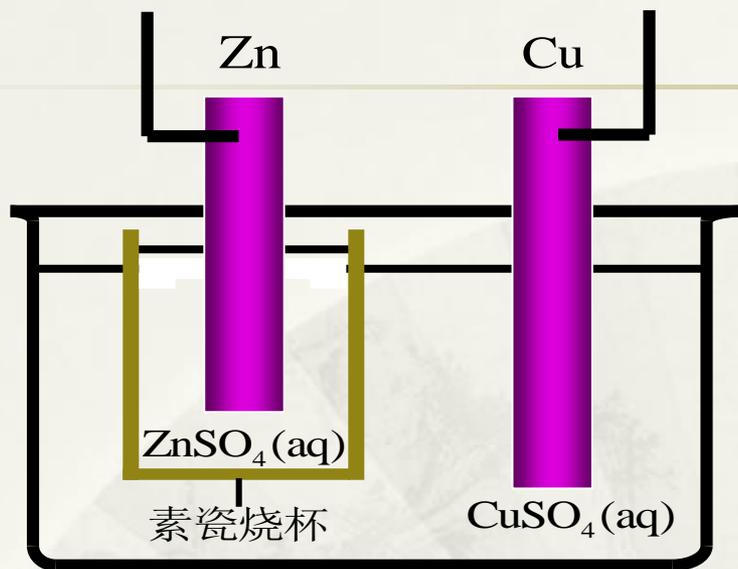
可逆电池电动势的取号

根据化学反应写出电池表达式（**熟练**）

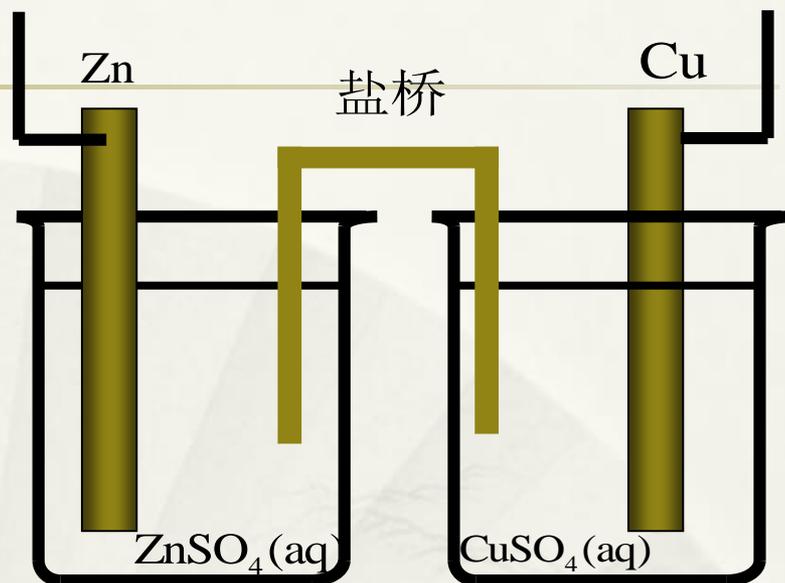


可逆电池的书写方法

1. 左边为负极，起氧化作用，是阳极，负极；
右边为正极，起还原作用，是阴极，正极。
2. “|”表示相界面，有电势差存在。
“||”表示半透膜。
3. “||”或“|||”表示盐桥，使液接电势降到忽略不计
4. 要注明温度，不注明就是298.15 K；要注明物态；
气体要注明压力和依附的惰性金属(通常为Pt)；
溶液要注明浓度或活度。
5. 电池的电动势等于右边正极的还原电极电势减去左边负极的还原电极电势



(1)

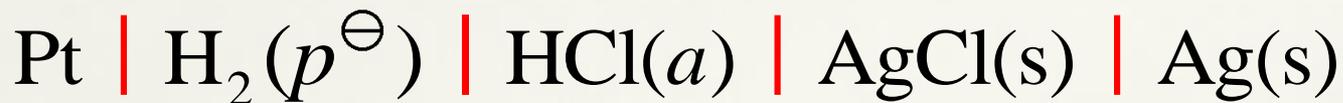


(2)

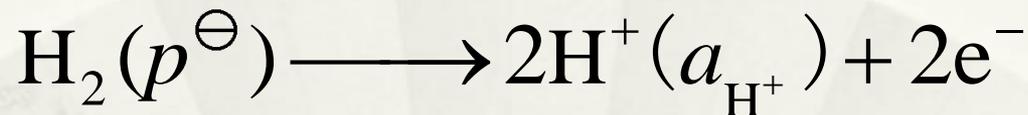




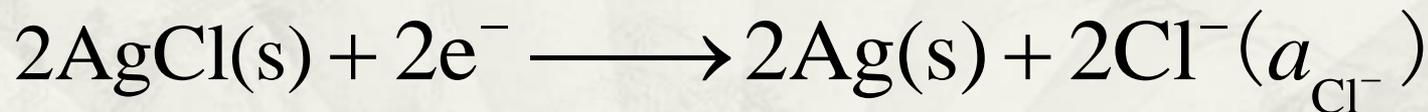
已知电池，写出电极和电池反应（容易）



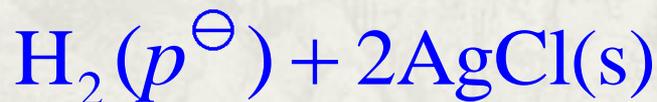
左氧化, 负极



右还原, 正极



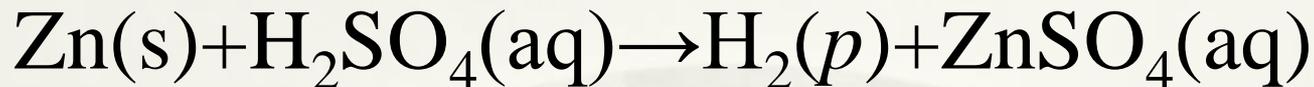
净反应



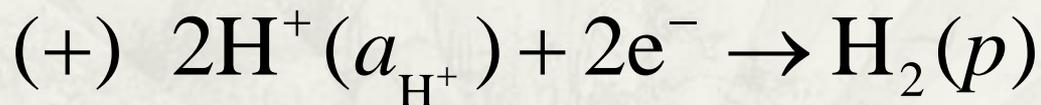
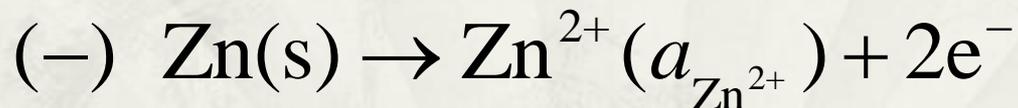
或



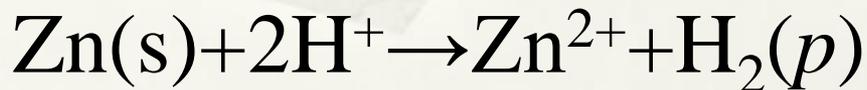
从化学反应设计电池(1) 较难



验证:



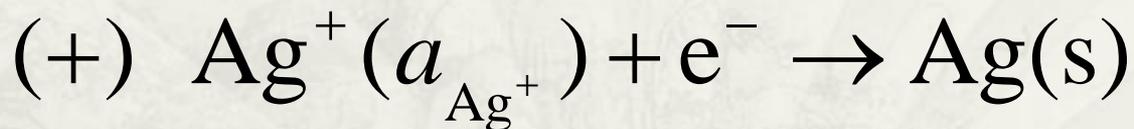
净反应:



从化学反应设计电池(2) (更难)



验证:



净反应:



从化学反应设计电池思路

- * 1、从化学反应判断由哪类电极构成
- * 2、判断正负极
- * 3、写出电池表达式
- * 4、写出电极反应和电池反应加以验证

练习：将反应设计成电池。



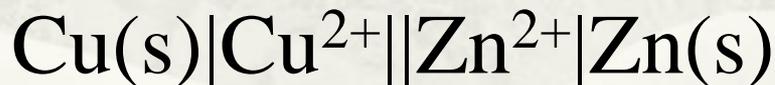
可逆电池电动势的取号

$$\Delta_r G_m = -zEF$$

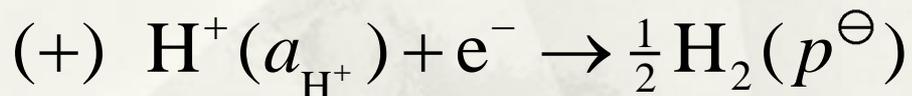
自发电池 $\Delta_r G_m < 0$ $E > 0$

非自发电池 $\Delta_r G_m > 0$ $E < 0$

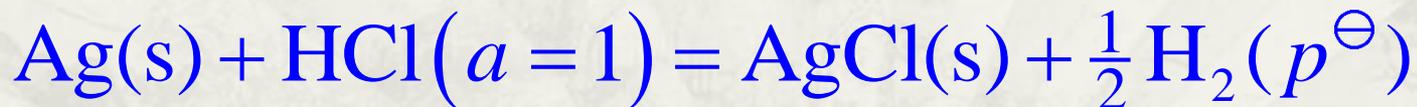
例如:



可逆电池电动势的取号



净反应：

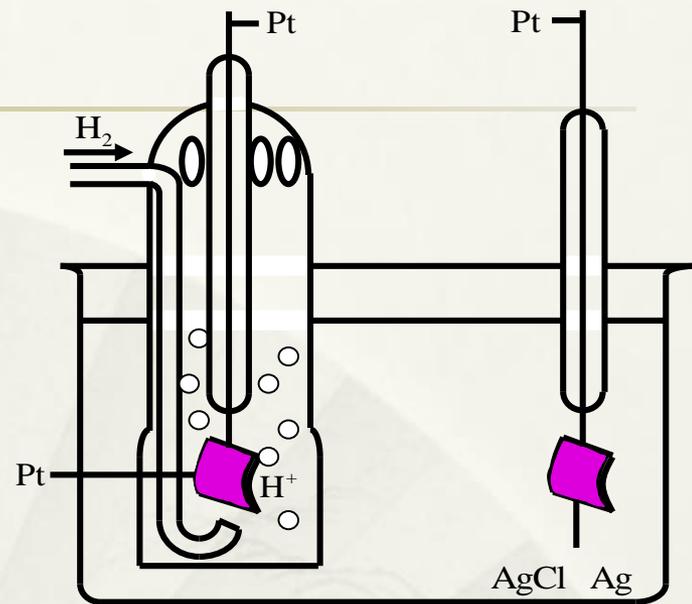


非自发电池

$$\Delta_r G_m > 0$$

$$E < 0$$

$$E^\ominus = -0.2224 \text{ V}$$



§ 9.4 可逆电池的热力学 (重点)

Nernst 方程

从标准电动势 E^\ominus 求反应的平衡常数

由电动势 E 及其温度系数求反应的
的 $\Delta_r H_m$ 和 $\Delta_r S_m$

电化学与热力学的联系

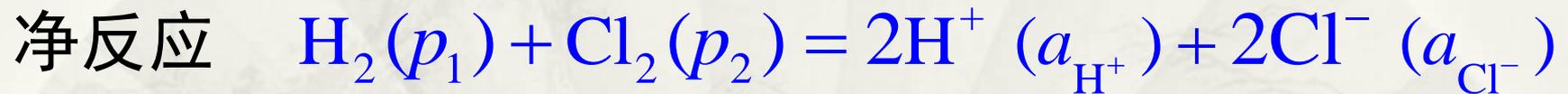
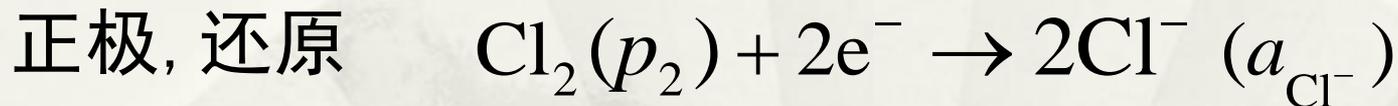
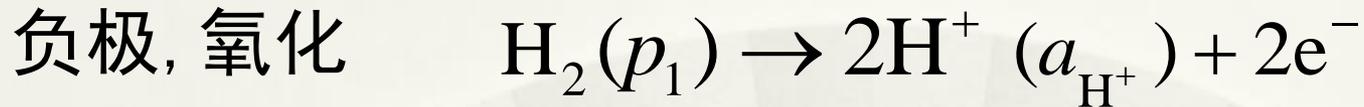


重要公式:

$$(\Delta_r G_m)_{T,p,R} = -\frac{nEF}{\xi} = -zEF$$

$$(\Delta_r G)_{T,p,R} = W_{f,\max} = -nEF$$

Nernst方程(由标准电动势和反应物活度求实际电池电动势)



化学反应等温式为

$$\begin{aligned} \Delta_r G_m &= \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln \prod_B a_B^{\nu_B} \\ &= \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln \frac{a_{\text{H}^+}^2 a_{\text{Cl}^-}^2}{a_{\text{H}_2} a_{\text{Cl}_2}} \end{aligned}$$

Nernst 方程

因为 $\Delta_r G_m = -zEF$ $\Delta_r G_m^\ominus = -zE^\ominus F$

代入上式得

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

$$= E^\ominus - \frac{RT}{zF} \ln \prod_{\text{B}} a_{\text{B}}^{\nu_{\text{B}}}$$

这就是计算可逆电池电动势的 **Nernst 方程**

瓦尔特·赫尔曼·能斯特 Walther Hermann Nernst



能斯特是德国卓越的物理学家、物理化学家和化学史家。是W·奥斯特瓦尔德的学生，热力学第三定律创始人，能斯特灯的创造者。1887年获维尔茨堡大学博士学位。在那里，他认识了阿仑尼乌斯，并被推荐给奥斯特瓦尔德当助手。

1889年，他得出了电极电势与溶液浓度的关系式，即能斯特方程。

Nernst 1864-1941

主要发明有：能斯特灯、建议用铂氢电极为零电位电极、能斯特方程、能斯特热定理（即热力学第三定律），低温下固体比热测定等，因而获1920年诺贝尔化学奖。

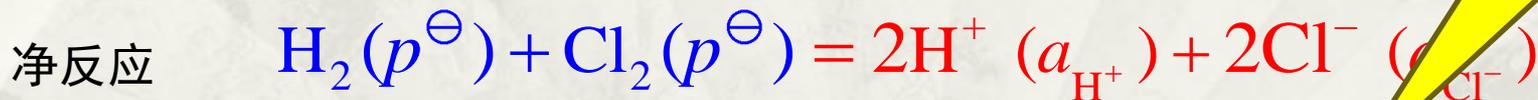
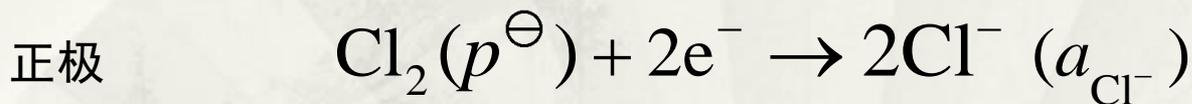
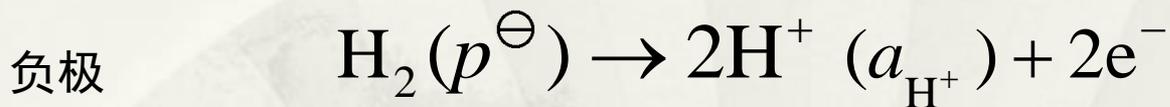
因受纳粹迫害于1933年离职，1941年逝世，终年77岁

可逆电池电动势与各组分活度的关系-Nernst 方程应用

例： 计算如下电池的电动势



解法1



什么情况下可用浓度代替活度计算？

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

可逆电池电动势与各组分活度的关系

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

设气体为理想气体

活度因子均等于1

$$a_{\text{H}_2} = \frac{\gamma_{\text{H}_2} p_{\text{H}_2}}{p^{\ominus}} = \frac{p^{\ominus}}{p^{\ominus}} = 1 \quad \text{同理}$$

$$a_{\text{Cl}_2} = \frac{\gamma_{\text{Cl}_2} p_{\text{Cl}_2}}{p^{\ominus}} = 1$$

$$a_{\text{H}^+} = \gamma_+ \frac{m_+}{m^{\ominus}} = 0.1 \quad \text{同理}$$

$$a_{\text{Cl}^-} = \gamma_{\text{Cl}^-} \frac{m_{\text{Cl}^-}}{m^{\ominus}} = 0.1$$

$$E = E^{\ominus} - \frac{RT}{2F} \ln(0.1)^2 (0.1)^2 = 1.36 \text{ V} + 0.12 \text{ V} = 1.48 \text{ V}$$

可逆电池电动势与各组分活度的关系

解法2: 如果电池反应写为



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

$$a_{\text{HCl}} = a_{\pm}^{\vee} = (a_{+}^{\vee} a_{-}^{\vee}) = (0.1 \times 0.1)$$

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{2F} \ln(0.1 \times 0.1)^2 = 1.48 \text{ V}$$

所得计算结果是相同的

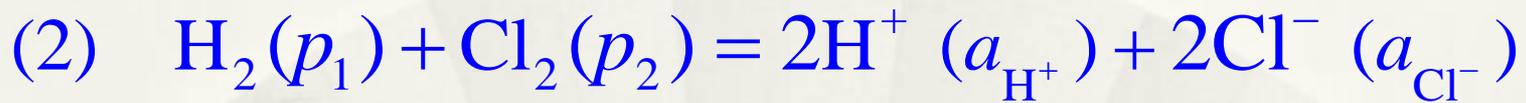
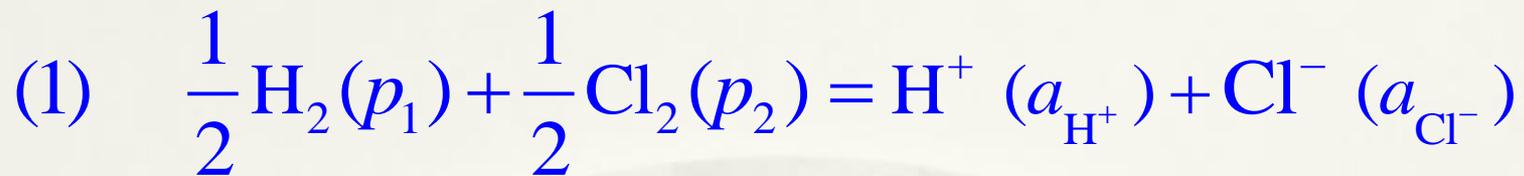
从 E^\ominus 求电池反应平衡常数 K^\ominus

$$\Delta_r G_m^\ominus = -zE^\ominus F$$

$$\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K_a^\ominus$$

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

E , K^\ominus 和 $\Delta_r G_m$ 的值与电池反应书写方式的关系



$$E_1 = E_1^\ominus - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_+ \cdot a_-}{a_{\text{H}_2}^{1/2} \cdot a_{\text{Cl}_2}^{1/2}} \quad E_2 = E_2^\ominus - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_+^2 a_-^2}{a_{\text{H}_2} \cdot a_{\text{Cl}_2}}$$

$$E_1^\ominus = E_2^\ominus$$

$$E_1 = E_2$$

$$\Delta_r G_m(1) = -E_1 F$$

$$\Delta_r G_m(2) = -2E_2 F$$

$$\Delta_r G_m(1) = \frac{1}{2} \Delta_r G_m(2)$$

$$E_1^\ominus = \frac{RT}{F} \ln K_1^\ominus$$

$$E_2^\ominus = \frac{RT}{2F} \ln K_2^\ominus$$

$$K_1^\ominus = \sqrt{K_2^\ominus}$$

用可逆电池的实验值求热力学函数的变化值

实验测定： 可逆电池的电动势 E

可逆电池的标准电动势 E^\ominus

电动势随温度的变化率 $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$

(1) 计算 Gibbs自由能的变化值

$$\Delta_r G_m = -zEF$$

$$\Delta_r G_m^\ominus = -zE^\ominus F$$

用电化学方法计算的热力学函数变化值比热化学方法更精确, 但不是所有的反应都能设计成电池.

(2) 计算反应的熵变、焓变和可逆热效应

$$dG = -SdT + Vdp \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -S \quad \left[\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T} \right]_p = -\Delta S$$

$$\left[\frac{\partial(-zEF)}{\partial T} \right]_p = -\Delta_r S_m \quad \Delta_r S_m = zF \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p$$

$$Q_R = T \Delta_r S_m = zFT \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p$$

根据温度系数的正负，
可判定可逆电池热效应
的正负

$$\Delta_r H_m = \Delta_r G_m + T \Delta_r S_m = -zEF + zFT \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p$$

总结：可逆电池电动势与应用

在有非体积功的条件下化学反应的热力学问题

1) 电化学方法研究热力学问题 2) 热力学方法研究电化学问题

$$\Delta_r G_m^\$ = -zE^\$ F \qquad \Delta_r G_m^\$ = -RT \ln K^\$ \qquad E^\$ = \frac{RT}{zF} \ln K^\$$$

$$\Delta_r S_m = zF \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p$$

从电池的温度系数是正值或负值，可确定可逆电池在工作时是吸热或放热。

$$Q_R = T \Delta_r S_m = zFT \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p$$

电池的温度系数为什么有正？有负？什么情况下为正？什么情况下为负？

$$\Delta_r H_m = \Delta_r G_m + T \Delta_r S_m = -zEF + zFT \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p$$

为什么电池工作时 $Q_r \neq \Delta_r H_m$ ？ 电池实际放电时的热效应？

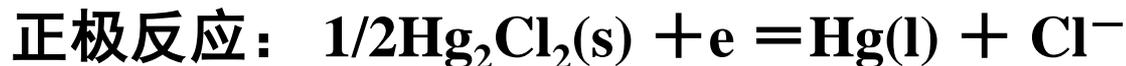
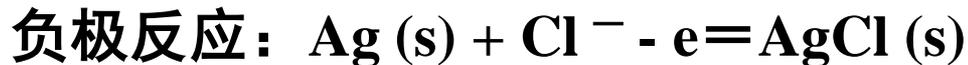
例3: 在298K时,查得下列物质的标准熵如下:

物质	Ag	AgCl	Hg ₂ Cl ₂	Hg
标准熵(298K) /(JK ⁻¹ mol ⁻¹)	42.70	96.11	195.8	77.4

已知:Ag (s) + 1/2Hg₂Cl₂(s) = AgCl(s) + Hg(s)的标准摩尔焓变为
 $\Delta_r H_m^\theta = 7950 \text{ J/mol}$

- (1) 请根据上述反应设计成电池,并写出电池中各电极的反应
- (2) 求电池的标准电动势及电池温度系数
- (3) 若该反应在电池中可逆进行时放热(或吸热)多少?
- (4) 若让Ag与Hg₂Cl₂直接作用时,放热(或吸热)多少?

(1)可设计电池



(2)求电池的标准电动势及电池温度系数

$$\Delta_r S_m^\theta = 96.11 + 77.4 - 42.70 - 0.5 \times 195.8 = 32.93 \text{ J/K mol},$$

$$(\partial E / \partial T)_p = \Delta_r S_m^\theta / F = 3.41 \times 10^{-4} \text{ (V/K)}$$

$$\Delta_r G_m^\theta = \Delta_r H_m^\theta - T \Delta_r S_m^\theta = -1.864 \text{ kJ/mol}$$

$$E = -\Delta_r G_m^\theta / zF = 0.0193 \text{ V}$$

(3)若该反应在电池中可逆进行时放热(或吸热)多少?

$$T \Delta_r S_m^\theta = Q_R; Q_R = 298 \times 32.93 = 9.814 \text{ kJ 吸热}$$

(4)若让Ag与Hg₂Cl₂直接作用时,放热(或吸热)多少?

$$\Delta_r H_m^\theta = Q_P = 7.590 \text{ kJ}$$

作业

P109

1. (4) (5); 2. (5) (8); 6; 9; 14