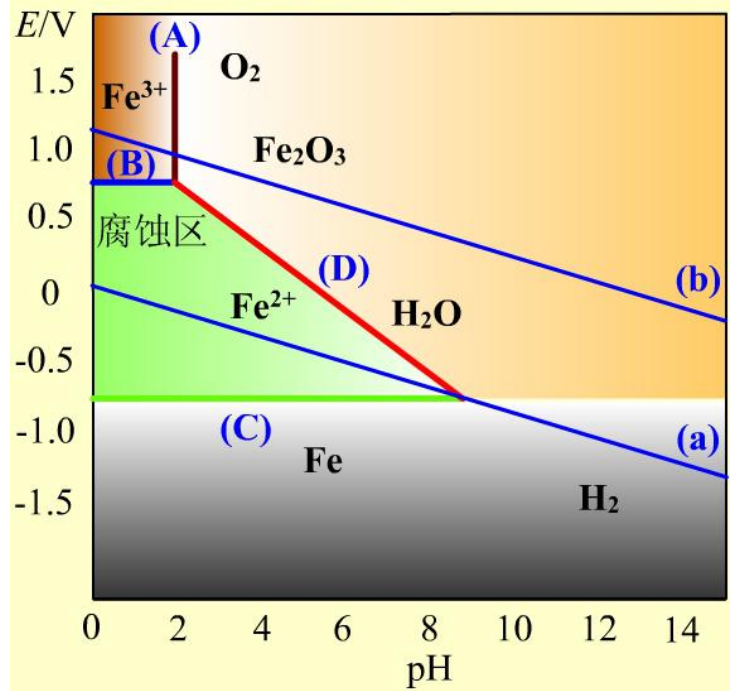
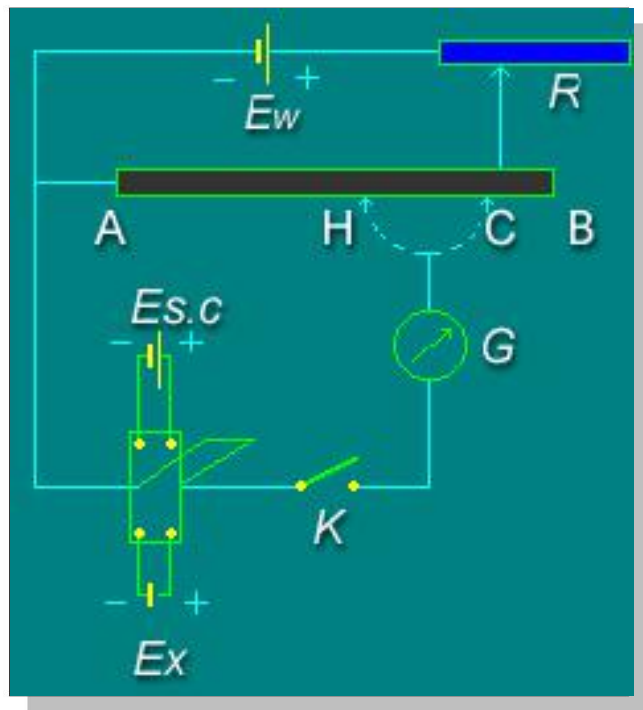


# 物理化学(下)课程电子教案

华南师范大学物理化学研究所

# 物理化学电子教案—第九章

## 可逆电池的电动势及其应用



# 上节课内容

**原电池：**化学能转变为电能的装置（可逆电池不可逆电池）

**可逆电池：**电极反应的可逆性，能量传递的可逆性

由三类可逆电极组成可逆电池

**研究可逆电池：**1. 电池所能做的最大功 2. 通过电化学的方法研究热力学问题 3. 原电池电动势测定的许多应用……

可逆电池的书写方法  可逆电池设计  
电动势的符号与反应方向判断

**电动势：**电动势—与温度、浓度有关（能斯特方程）

标准电动势—所有参加反应的组分都处于标准态。

电动势的实验测定—对消法

电动势测定应用：1.  $\Delta_r G_m = -zEF$      $\Delta_r G_m^\ominus = -zE^\ominus F$     2.  $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$

$$\Delta_r S_m = zF \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p \quad \Delta_r H_m = \Delta_r G_m + T\Delta_r S_m$$
$$= -zEF + zFT \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p \quad Q_R = T\Delta_r S_m = zFT \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p \quad K^\ominus = \exp\left(\frac{zE^\ominus F}{RT}\right)$$

# 对消法测定电动势的原理图

1.  $E_w$ 工作电池，调节可变电阻 $R$ ，产生工作电流 $I$ ，使电阻 $AB$ 上产生适当的电位降。

2. 将双向开关打向 $E_x$ ，待测电池的负极与工作电池的负极**并联**，正极经检流计 $G$ 接到滑线电阻上。即在 $E_x$ 的外电路上加上方向相反的电位差。调节接点位置（例 $C$ 点），使电池电动势恰好等于 $AC$ 线产生的电动势，此时检流计 $G$ 为零。 **$IR_{AC} = E_x$**

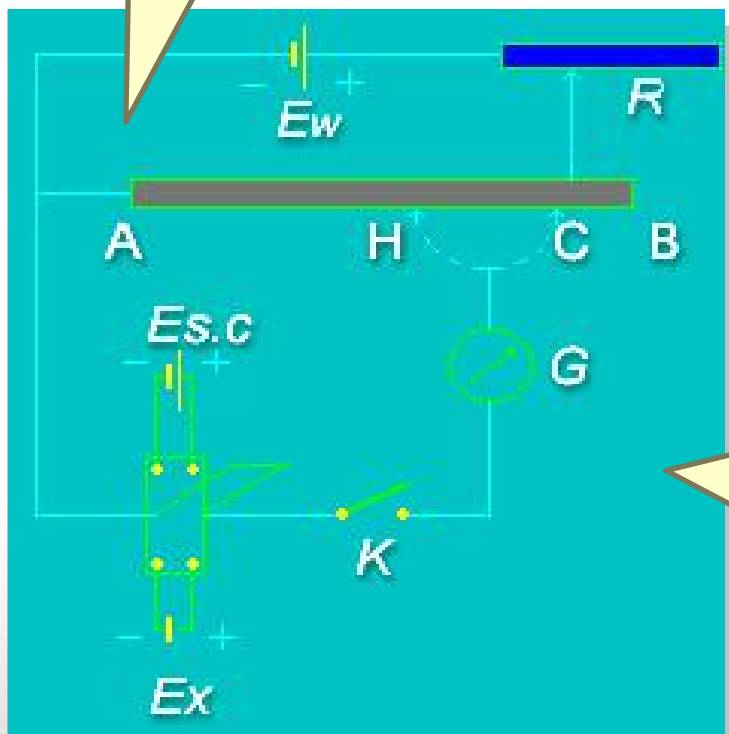
3. 为求取 $R_{AC}$ ，将双向开关打向标准电池 $E_{s.c}$ （韦斯顿标准电池），已知 $E_{s.c}$ 电动势。调节滑线电阻位置（例 $H$ 点），使电池电动势恰好等于 $AH$ 线产生的电动势，此时检流计 $G$ 为零

$$IR_{AH} = E_{s.c}$$

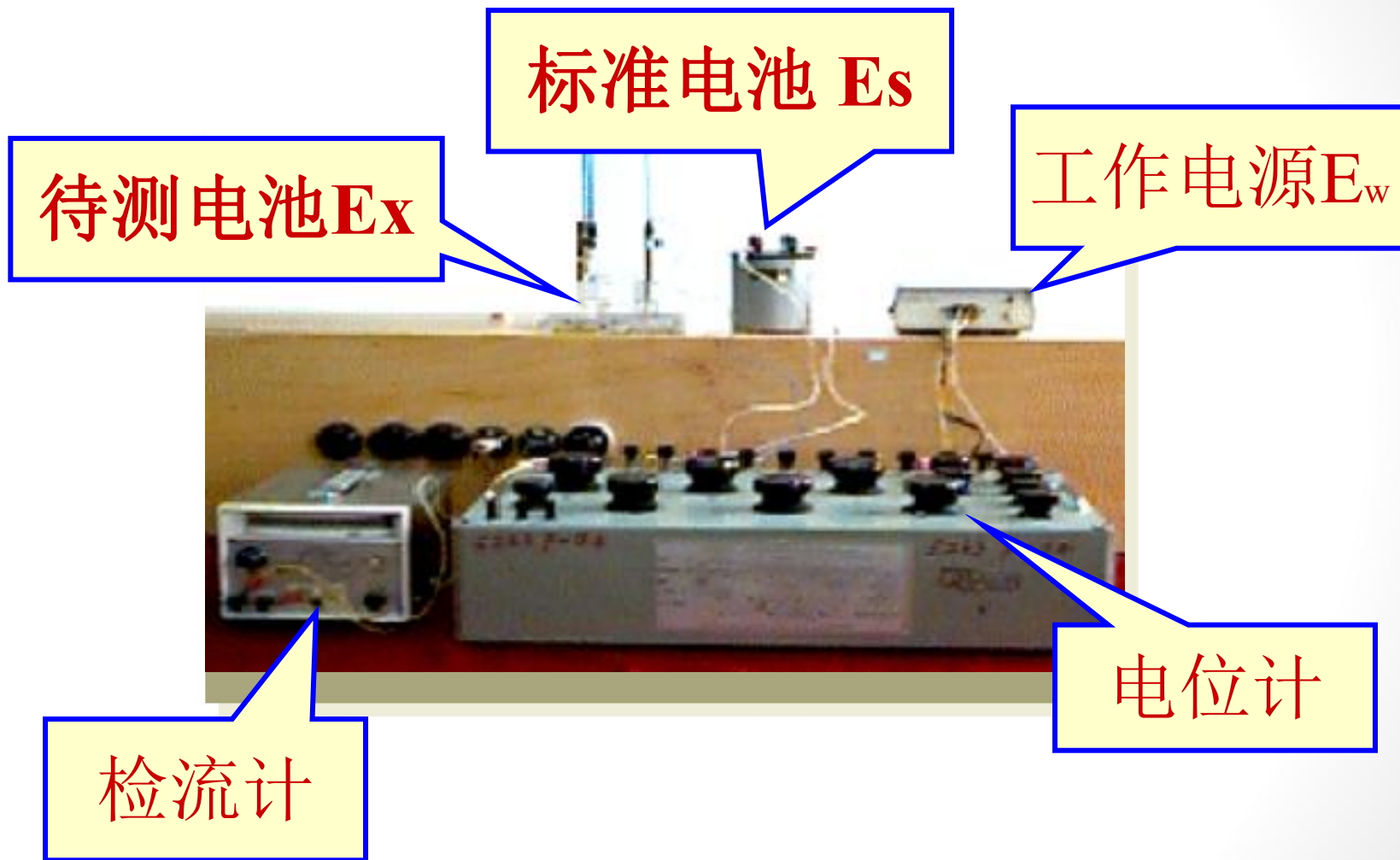
$$\therefore E_{s.c} / R_{A.H} = E_x / R_{AC}$$

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

4. 测定时回路没有电流通过，符合电动势测定要求。

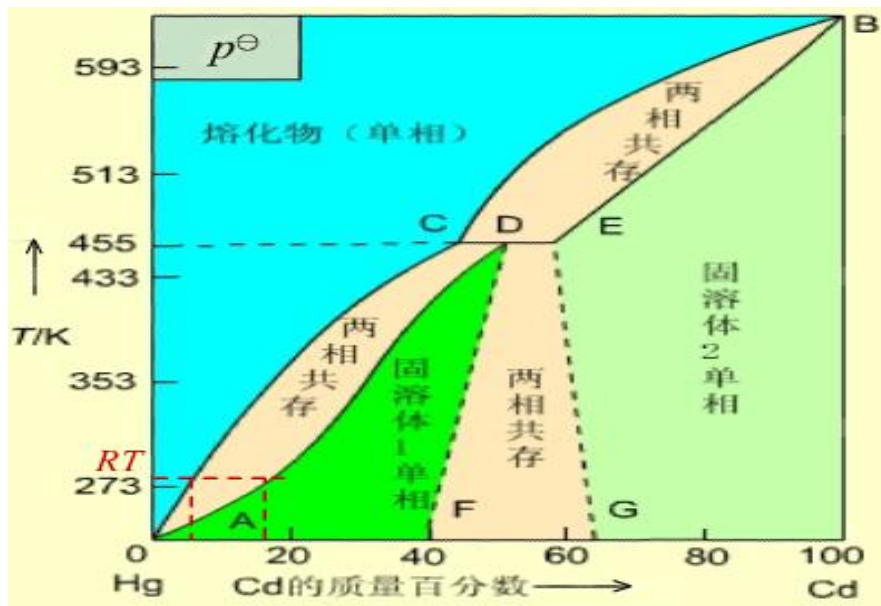
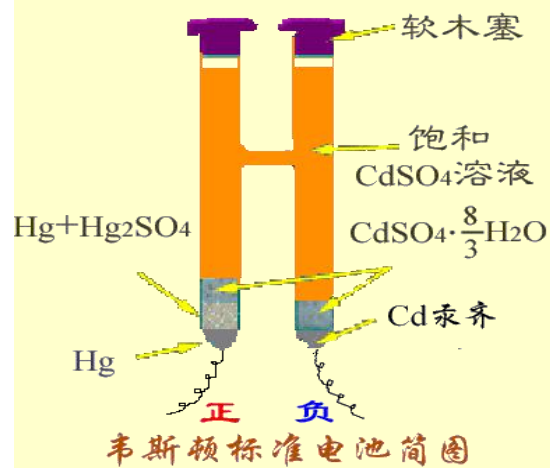


# 对消法测电动势的实验装置

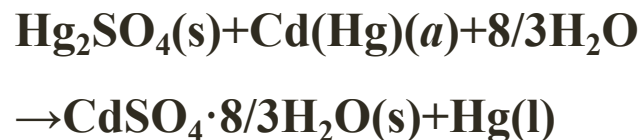
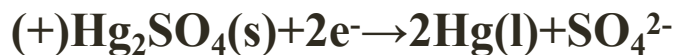


# 问题

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？



电池反应：



答：从Hg-Cd的相图可知，在室温下，镉汞齐中镉含量在5~14%之间时，体系处于熔化物和固溶体两相平衡区，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。

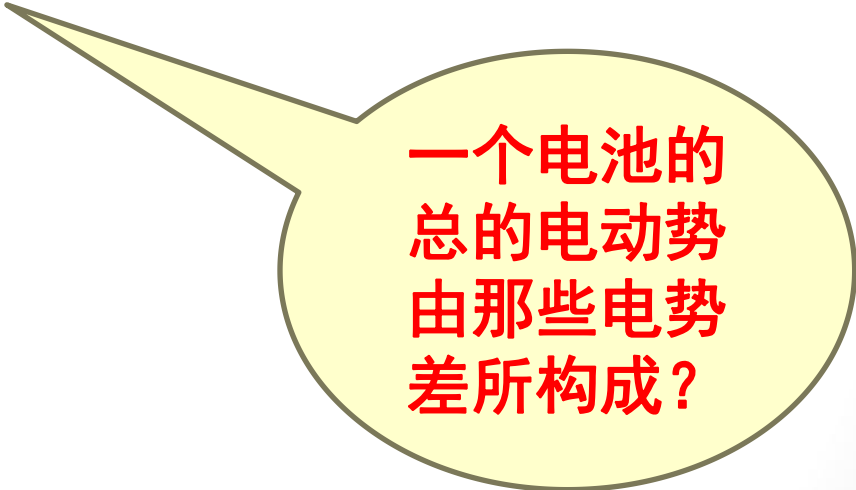
## 9.5 电动势产生的机理

电极与电解质溶液界面间电势差的形成与原因

金属间产生的接触电势

液体接界电势

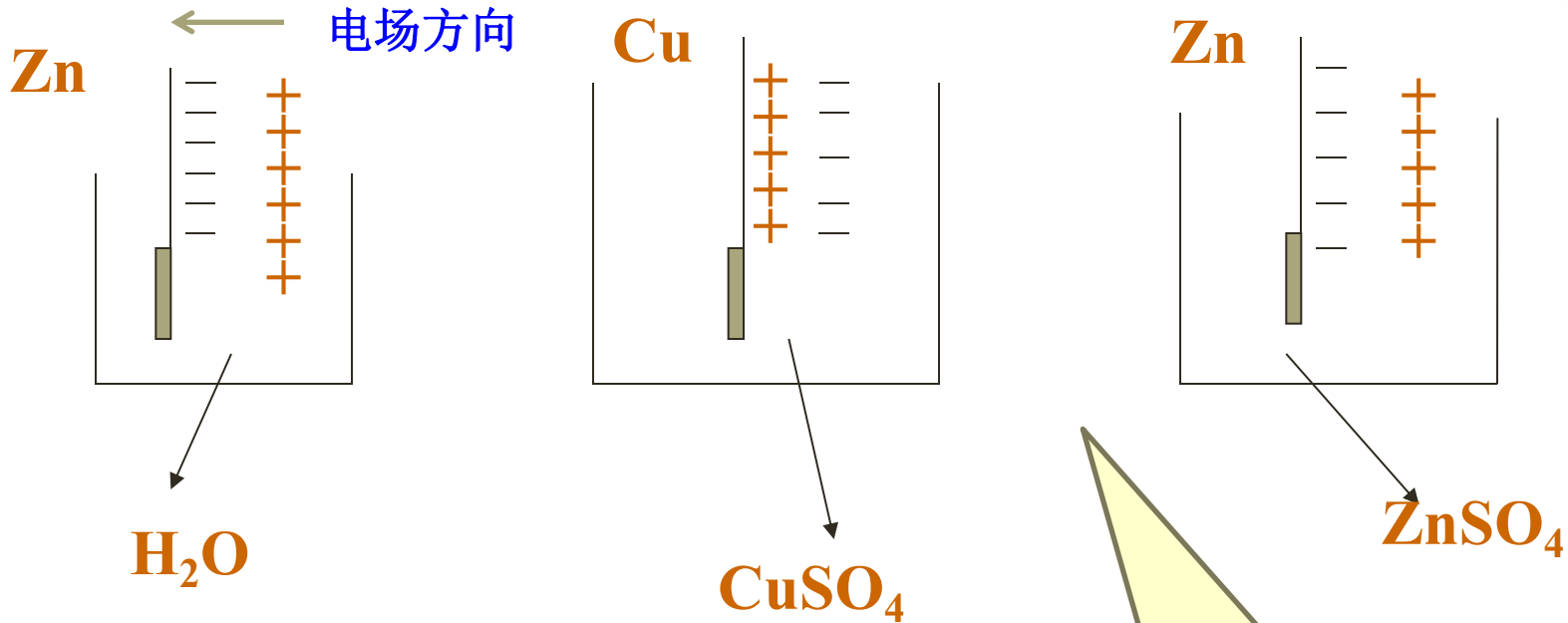
电动势产生的机理



一个电池的  
总的电动势  
由那些电势  
差所构成？

# 1. 电极与电解质溶液界面间电势差

## 界面电势差双电层结构



金属不仅浸在纯水中产生电势差，浸入含有该金属的盐溶液中也产生电势差，为什么？

金属与溶液间电势差的符号和大小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



# 金属表面的扩散双电层模型

1.如果金属表面带**正电**，则溶液中的负离子会被吸引而集中在金属表面附近。

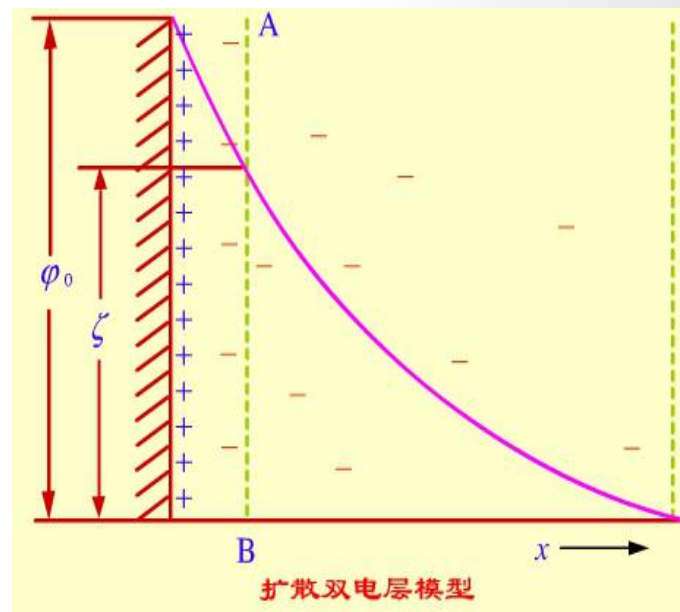
2.溶液中的正离子被金属排斥,以至在金属附近的浓度较低。

3.金属附近溶液中所带的电荷与金属本身的电荷相反----由金属表面的电荷层与溶液中多余的反号离子层形成了**双电层**。

4.由于离子热运动的结果,溶液中与电极表面带相反电荷的离子在电极表面形成**紧密吸附层(0.1nm)**和**扩散吸附层( $10^{-10} - 10^{-6}\text{m}$ )**。

5.若规定溶液本体中的电位为零,则从金属表面与溶液接触处到溶液本体间的电势差为 $\varepsilon$ ,  $\varepsilon$ 为**界面电位差**。

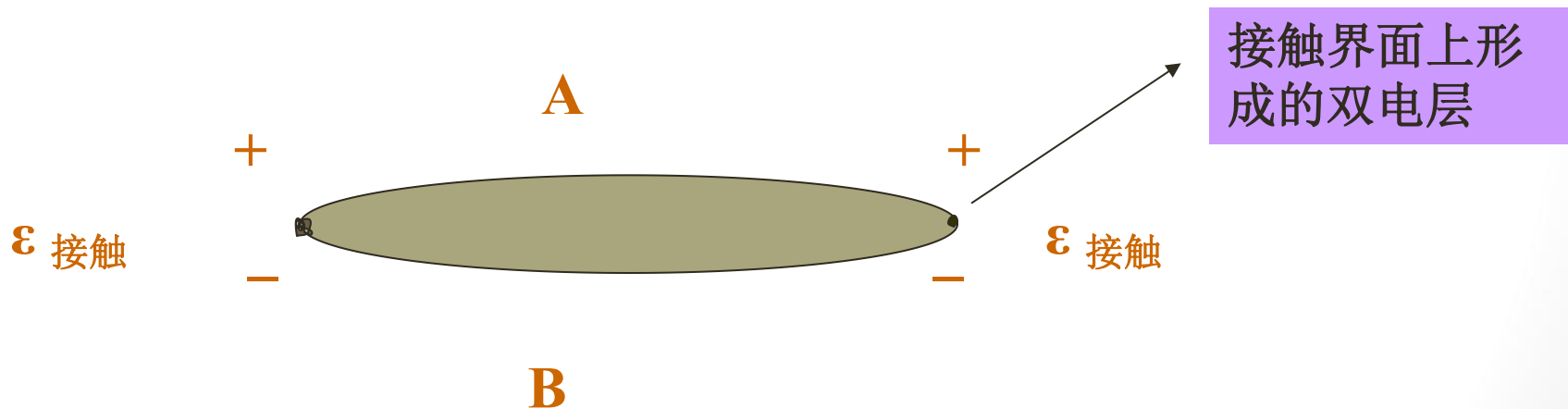
$\varepsilon$ 为紧密层电势和扩散层电势之和。



## 2. 接触电势

两种金属相接触时, 因为不同金属的电子逸出功不同, 当相互接触时, 由于相互逸出的电子数目不等, 在接触界面上形成双电层.

由此产生的电势差称为**接触电势**.

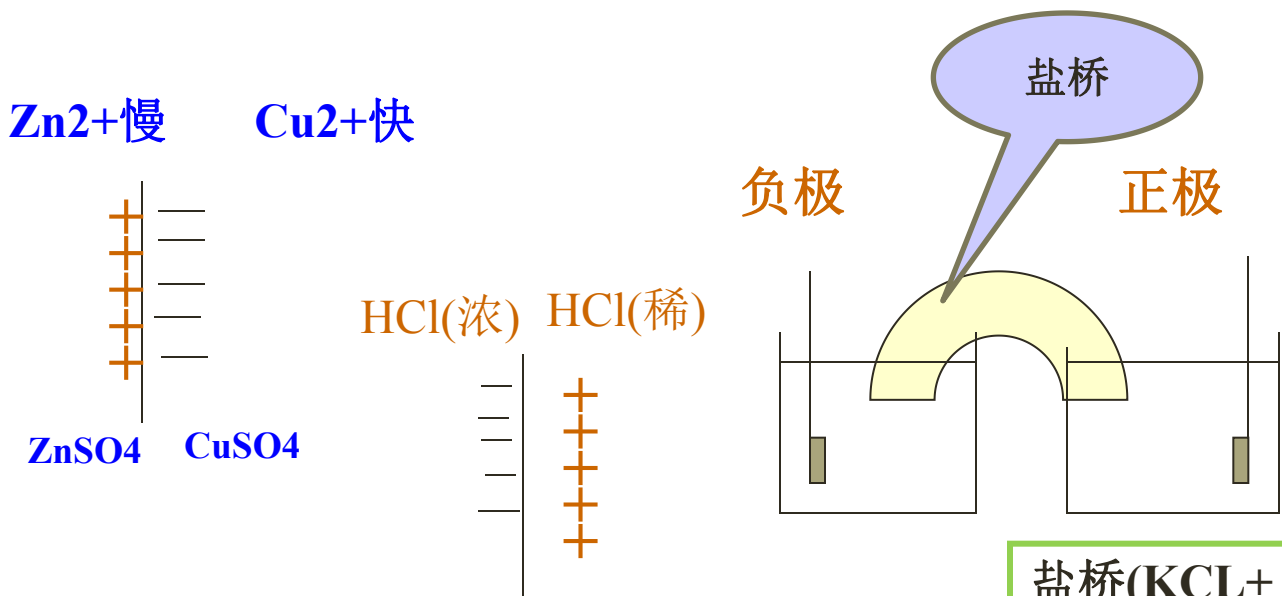


接触电势的大小与金属的种类和温度有关.

### 3. 液体接界电形势

在两种含有不同溶质的溶液所形成的界面上,或者两种溶质相同而浓度不同的溶液界面上,存在微小的电势差,称为液体接界电势(0.03伏).

液接电势产生原因是由于离子迁移速率的不同而引起的.



$r_{H^+} > r_{Cl^-}$  电势差的产生使H<sup>+</sup>扩散速率减慢,Cl<sup>-</sup>扩散速率加快,当两种离子以恒定的速率扩散,电势差恒定.

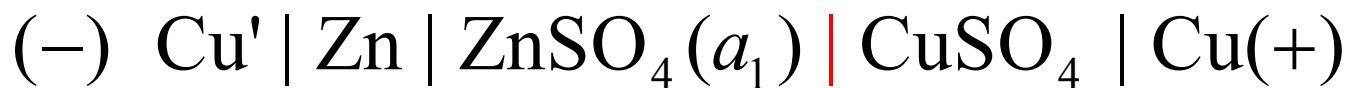
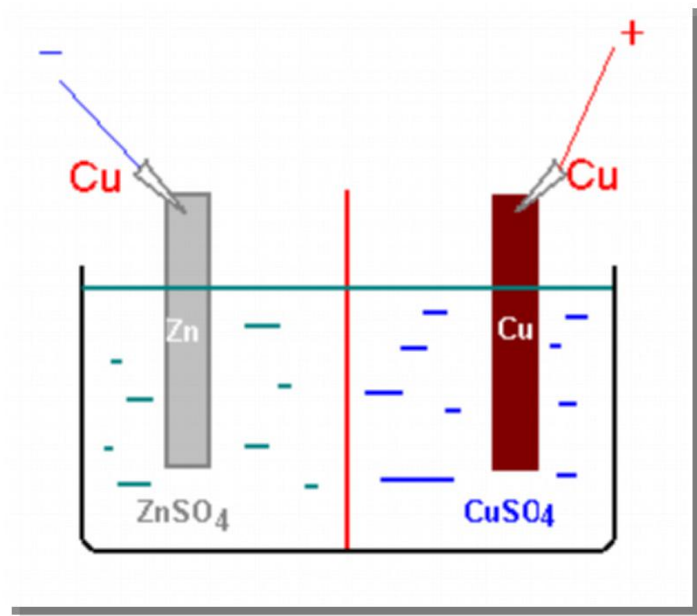
盐桥(KCl+ 琼脂)

- (1) $r_{K^+} = r_{Cl^-}$
- (2) $C(KCl) >$  被测液10倍
- (3)不与被测液起反应

# 电动势的产生

Zn<sup>2+</sup>(慢)

Cu<sup>2+</sup>(快)



$\Phi_{\text{接触}}$

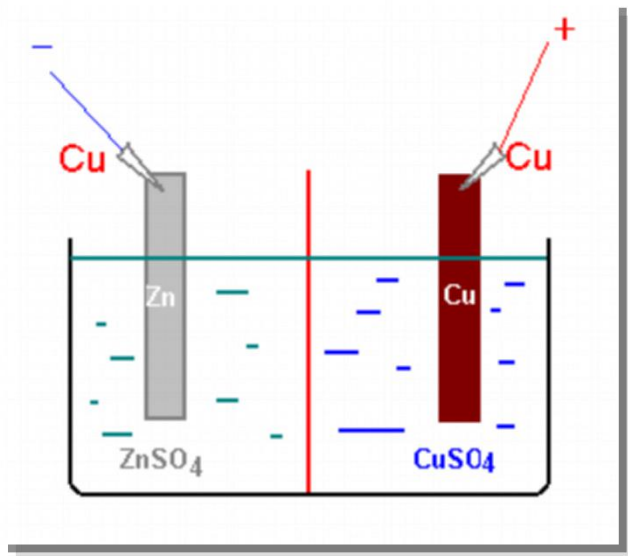
$\Phi_{-}$

$\Phi_{\text{扩散}}$

$\Phi_{+}$

$$E = \Phi_{\text{接触}} + \Phi_{-} + \Phi_{\text{扩散}} + \Phi_{+}$$

# 电动势的产生机理



1. 将锌片和铜片分别插入锌盐和铜盐中, 中间以半透膜隔开, 离子进入溶液的过程或金属沉积的过程, 仅仅进行到在电极上建立稳定的电势差为止. **此时, 两种金属在平衡状态时的电势不相等.**

2. 若用导线将锌片和铜片连接起来, 则由于两电极之间的电位差以及锌与铜之间的接触电势, 一定数量的电子由锌极通过导线流入铜极. 锌片上电荷的减少和铜片上电荷的增多, 破坏了两电极上的双电层, 所以锌片上重新析出 $Zn^{2+}$ , 铜片上 $Cu^{2+}$ 沉积. 此时又有电子从锌极流向铜……。

**这是一个自动进行过程, 锌极上发生氧化反应; 铜极上发生还原反应**

## 9.6 电极电势和电池的电动势

2. 标准氢电极和二级标准电极

3. 标准电极电势

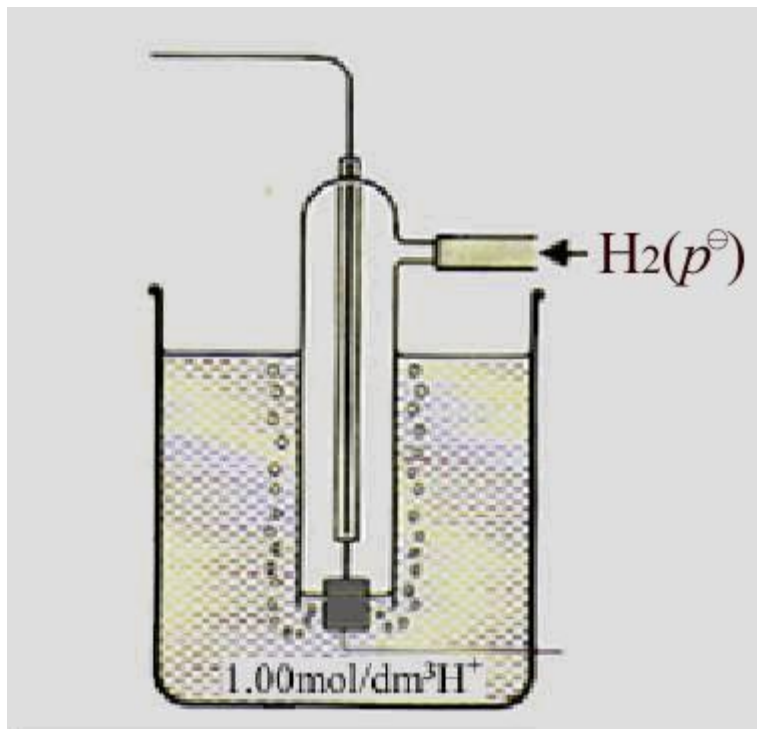
4. 电池的电动势

5. 浓差电池和盐桥

# 标准氢电极及二级标准电极

## 标准氢电极

为什么要建立标准电极？



$$a_{\text{H}^+} = \gamma_{\text{H}^+} \frac{m_{\text{H}^+}}{m^\ominus} = 1$$

$$\gamma_{\text{H}^+} = 1, \quad \frac{m_{\text{H}^+}}{m^\ominus} = 1$$

用镀铂黑的金属铂导电

规定  $E^\ominus(\text{H}^+|\text{H}_2) = 0$

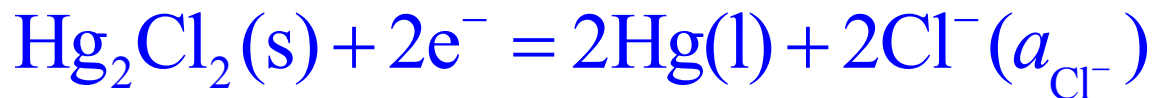
# 标准氢电极及二级标准电极

氢电极使用不方便，用有确定电极电势的甘汞电极作二级标准电极。



$$E = E(\text{Cl}^- | \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) | \text{Hg})$$

甘汞电极的电极反应



甘汞电极的电极电势只与氯离子的浓度有关



# 标准氢电极及二级标准电极

## 甘汞电极的结构示意图

不同氯离子浓度时甘汞电极的电极电势

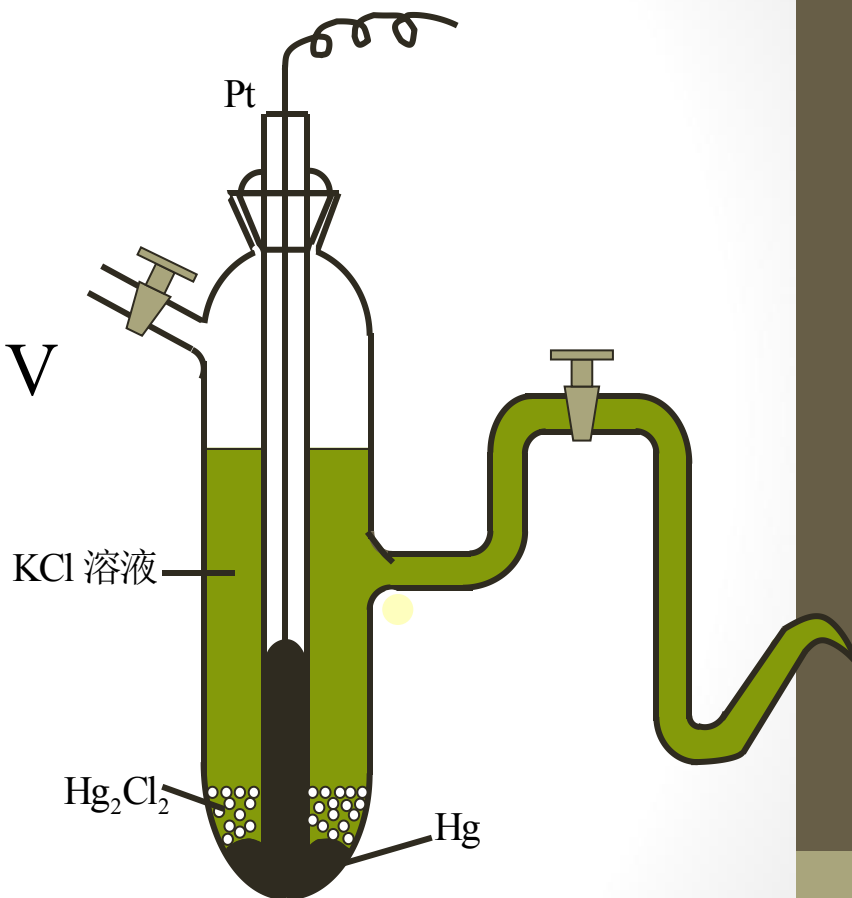
$$a_{\text{Cl}^-} \quad E(\text{Cl}^- | \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) | \text{Hg}) / \text{V}$$

**0.1**                      **0.3337**

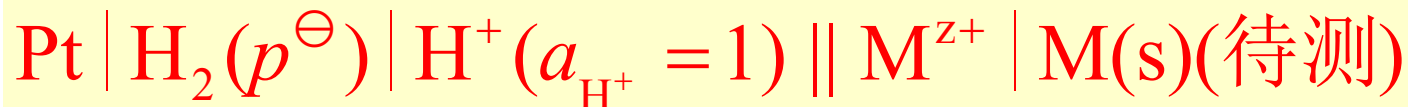
**1.0**                      **0.2801**

**饱和**                      **0.2412**

饱和甘汞电极用得较多



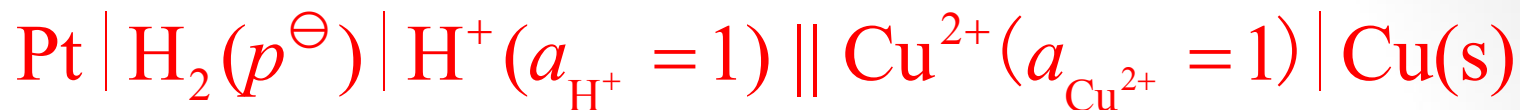
# 标准电极电势



$$\begin{aligned} E_{\text{Ox|Red}} &= E_{\text{Ox|Red}}^\ominus - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{Red}}}{a_{\text{Ox}}} \\ &= E_{\text{Ox|Red}}^\ominus - \frac{RT}{zF} \ln \prod_{\text{B}} a_{\text{B}}^{v_{\text{B}}} \end{aligned}$$

这就是计算还原电极电势的Nernst方程

# 标准电极电势



( - )

阳极，氧化

( + )

阴极，还原

$$E = E_{+(Ox|Red)} - E_{-(Ox|Red)} = E_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}}^\ominus - E_{\text{H}^+|\text{H}_2}^\ominus$$

$$= 0.377 \text{ V} \quad E_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}}^\ominus = E = 0.337 \text{ V}$$

以标准氢电极为阳极，待测电极为阴极，因为  $E_{(\text{H}^+|\text{H}_2)}^\ominus$

为零，所测电动势即为待测电极的**氢标还原电极电势**。

# 标准电极电势



( - )

阳极，氧化

( + )

阴极，还原

$$E = E_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}}^\ominus - E_{\text{H}^+|\text{H}_2}^\ominus = -0.763 \text{ V}$$

$$E_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}}^\ominus = E = -0.763 \text{ V}$$

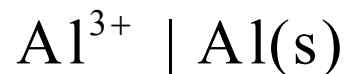
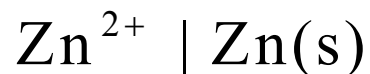
因为锌比氢活泼，锌电极与标准氢电极排成的电池是非自发电池，锌电极的电极电势取的是实际测量所得电池电动势的负值。

# 标准电极电势

标准氢电极 || 给定电极



电极电势的数值反映了物质的氧化还原能力的强弱



$E$  减小

$$E_{\text{Ox}|\text{Red}}^\ominus > 0$$

(自发电池)

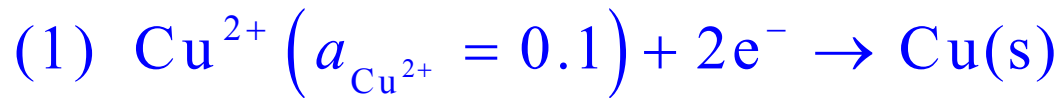
$$E_{\text{Ox}|\text{Red}}^\ominus < 0$$

(非自发电池)

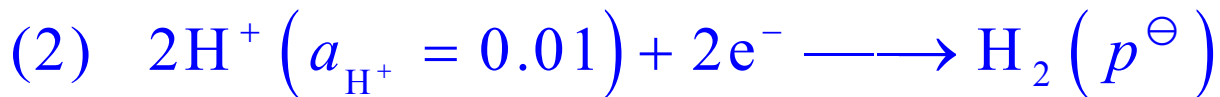


# 标准电极电势

## 从标准电极电势表计算电极的还原电极电势

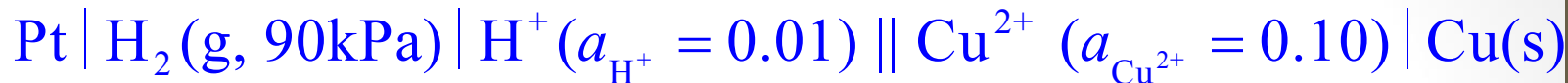


$$\begin{aligned} E_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}} &= E_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}}^{\ominus} - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{Cu}}}{a_{\text{Cu}^{2+}}} \\ &= 0.337 \text{ V} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{0.1} = 0.307 \text{ V} \end{aligned}$$

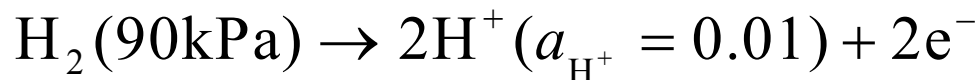


$$\begin{aligned} E_{\text{H}^+|\text{H}_2} &= E_{\text{H}^+|\text{H}_2}^{\ominus} - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{H}_2}}{a_{\text{H}^+}^2} \\ &= 0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{(0.01)^2} = -0.118 \text{ V} \end{aligned}$$

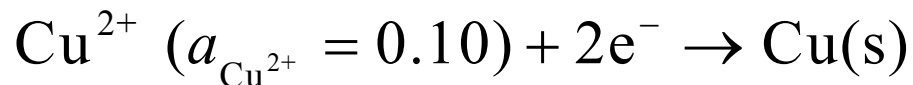
# 电池的电动势与计算



**负极, 氧化**



**正极, 还原**



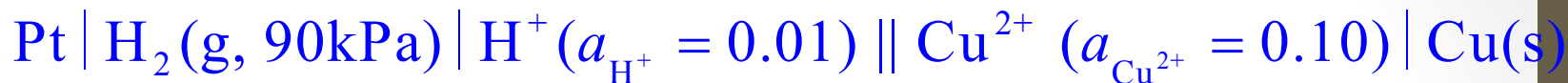
**电池净反应**



**计算电池电动势前, 首先应写出电极和电池反应**

**计算电池电动势有如下两种方法:**

# 电池的电动势与计算



## 方法1. 用电极电势计算

$$\begin{aligned} E &= E_{(\text{Ox}|\text{Red}) (+)} - E_{(\text{Ox}|\text{Red}) (-)} \\ &= \left( E_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}}^{\ominus} - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{Cu}}}{a_{\text{Cu}^{2+}}} \right) - \left( E_{\text{H}^+|\text{H}_2}^{\ominus} - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{H}_2}}{a_{\text{H}^+}^2} \right) \\ &= \left( 0.337\text{V} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{0.10} \right) - \left( -\frac{RT}{2F} \ln \frac{0.9}{(0.01)^2} \right) \\ &= 0.307\text{V} - (-0.117\text{V}) = 0.424\text{V} \end{aligned}$$



# 电池的电动势与计算

## 电池净反应



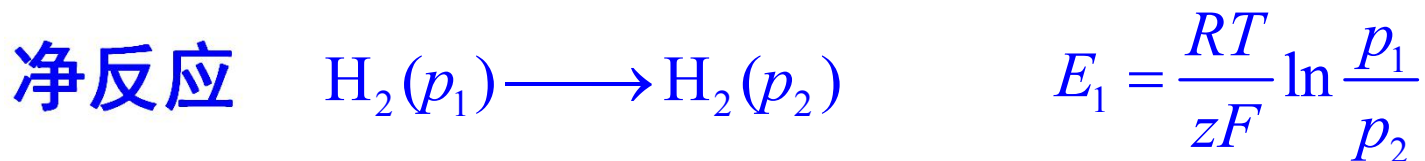
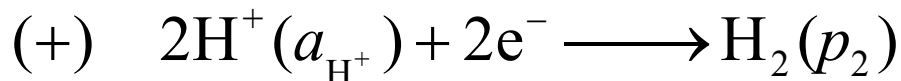
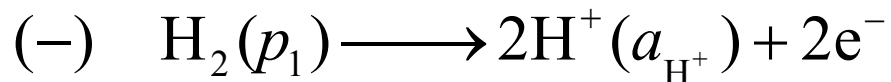
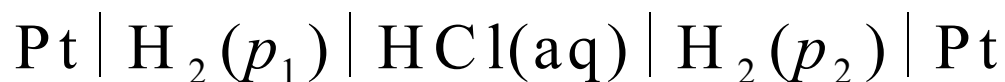
## 方法2. 直接用计算电池电动势的Nernst方程

$$\begin{aligned} E &= E^\ominus - \frac{RT}{zF} \ln \prod_{\text{B}} a_{\text{B}}^{\nu_{\text{B}}} \\ &= \left( E_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}}^\ominus - E_{\text{H}^+|\text{H}_2}^\ominus \right) - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{H}^+}^2 a_{\text{Cu}}}{a_{\text{H}_2} a_{\text{Cu}^{2+}}} \\ &= (0.337 - 0) \text{V} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{(0.01)^2}{0.9 \times 0.10} = 0.424 \text{V} \end{aligned}$$

显然, 两种方法所得的结果是一样的

# 浓差电池和盐桥

## 1. 电极浓差电池



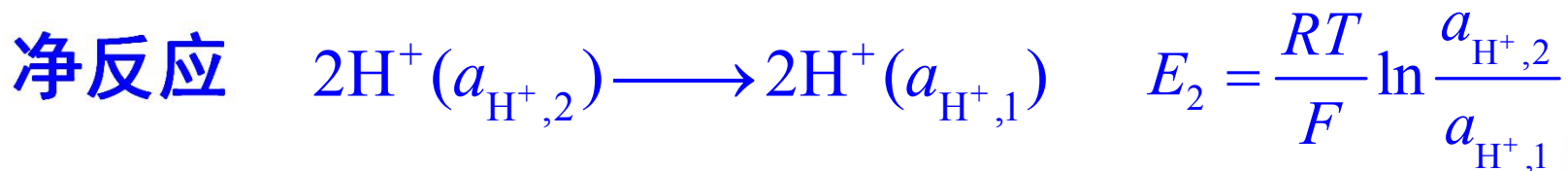
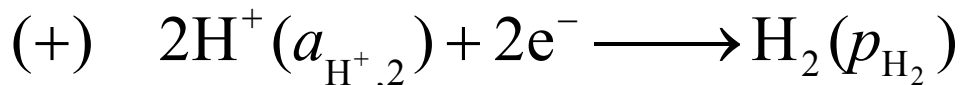
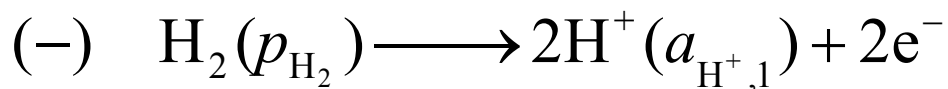
因为两个电极相同，所以  $E^\ominus = 0$

要使电池1成为自发电池，必须  $p_1 > p_2$

气体从高压向低压转移的浓差电池才是自发的

# 浓差电池和盐桥

## 2. 溶液浓差电池



因为两个电极相同，所以  $E^\ominus = 0$

要使电池2成为自发电池，必须  $a_{\text{H}^+,2} > a_{\text{H}^+,1}$

离子从高浓度向低浓度转移的浓差电池才是自发的

# 浓差电池和盐桥

## 浓差电池的特点

(1) 电池的标准电动势  $E^{\ominus} = 0$

(2) 电池净反应不是化学反应，仅仅是某物质在不同的压力或浓度之间的迁移。

(3) 只有某物质从高压到低压或从高浓度向低浓度的迁移，才是自发的，电池的电动势才大于零。

# 浓差电池和盐桥



液体界面间电荷迁移由离子向相反方向移动来完成

由于正负离子的浓度不等、迁移速率不等，在溶液的接界面上产生电势差，这就是液接电势  $E_j$

整个电池的电动势由两部分组成

$$E = E_2 + E_j = \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{H}^+,2}}{a_{\text{H}^+,1}} + E_j$$

影响液接电势因素很多，使测定难获得重复数据

离子在溶液界面上扩散是不可逆的，使得测定的电动势成为不是完全可逆的电动势。

# 浓差电池和盐桥



经推导, 1-1价电解质的液接电势为

$$E_j = (t_+ - t_-) \frac{RT}{F} \ln \frac{a_1}{a_2}$$

电动势  
法求取  
离子迁  
移数

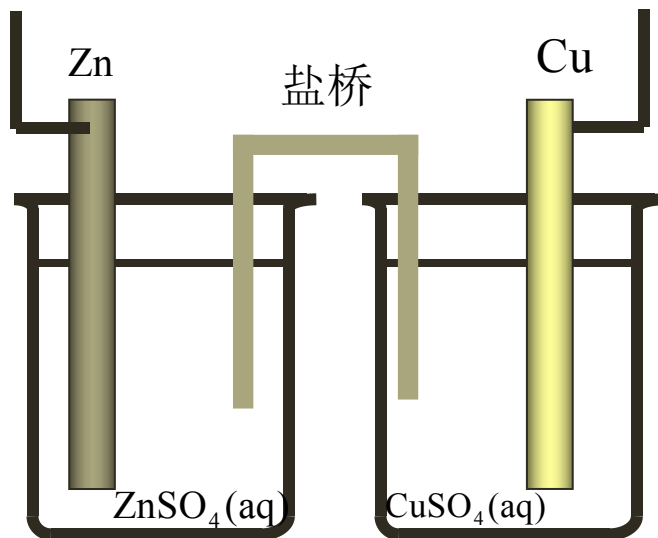
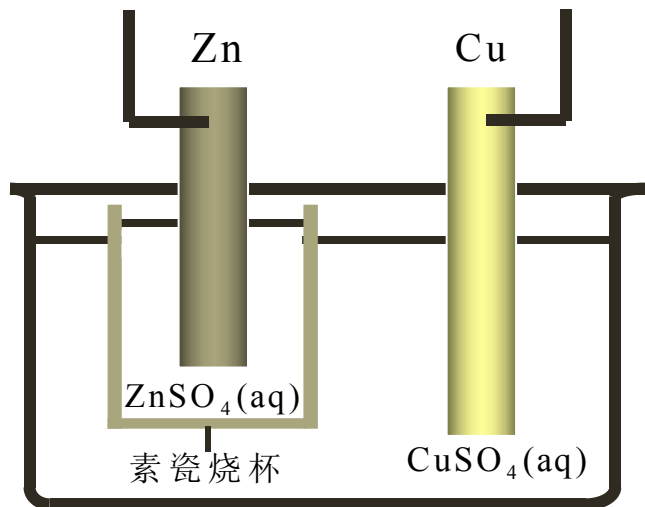
使用KCl盐桥, 可以使液接电势几乎等于零, 因为

$$t_{\text{K}^+} \approx t_{\text{Cl}^-} \quad E_j \rightarrow 0$$



$$E = E_2 = \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{H}^+, 2}}{a_{\text{H}^+, 1}}$$

# 浓差电池和盐桥



有液接电势存在



使用了KCl盐桥,液接电势几乎等于零

盐桥(KCl+ 琼脂)  
(1)  $r_{\text{K}^+} = r_{\text{Cl}^-}$   
(2)  $C(\text{KCl}) >$  被测液10倍  
(3) 不与被测液起反应

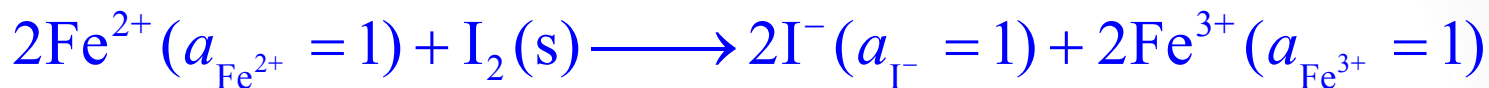
## 9.7 电动势测定的应用

1. 判断氧化还原的方向
2. 求化学反应的平衡常数
3. 求离子的平均活度因子
4. 测定溶液的pH
5. 电势滴定
6. 电势-pH图



# 1.判断氧化还原反应的方向

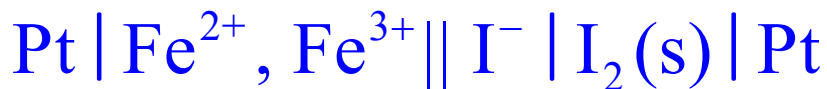
试判断, 下述反应自发进行的方向?



已知

$$E_{\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}^{2+}}^{\ominus} = 0.77 \text{ V}, \quad E_{\text{I}_2|\text{I}^{-}}^{\ominus} = 0.54 \text{ V}$$

解: 先排成电池, 使电池反应就是所需的反应



需要写出电池反应, 验证所排电池是否正确

$$\begin{aligned} E = E^{\ominus} &= E_{\text{I}_2|\text{I}^{-}}^{\ominus} - E_{\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}^{2+}}^{\ominus} \\ &= (0.54 - 0.77) \text{ V} = -0.23 \text{ V} \end{aligned}$$

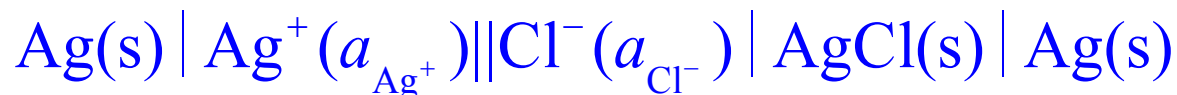
电池电动势小于零, 说明该反应不能自发正向进行

## 2.求化学反应的平衡常数

### 1. 求AgCl(s) 的活度积 $K_{ap}^{\ominus}$



先设计电池, 使电池反应就是所需的反应



$$E^{\ominus} = E_{(\text{Cl}^-|\text{AgCl}|\text{Ag})}^{\ominus} - E_{(\text{Ag}^+|\text{Ag})}^{\ominus} = (0.22 - 0.80)\text{V} = -0.58 \text{ V}$$

$$K_{ap}^{\ominus} = \exp\left(\frac{zE^{\ominus}F}{RT}\right) = \exp\left(\frac{1 \times (-0.58) \times 96\,500}{8.314 \times 298}\right)$$

$$= 1.55 \times 10^{-10}$$

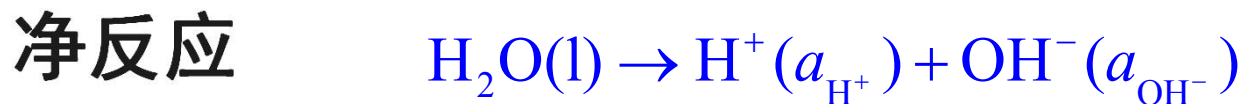
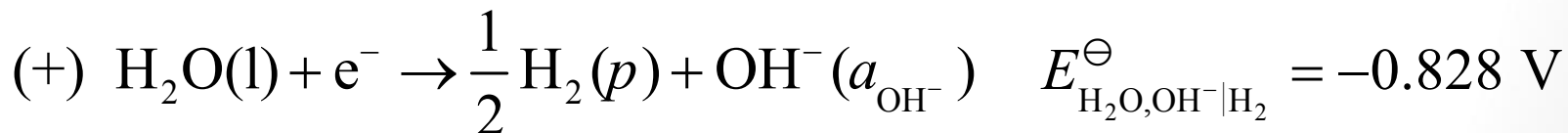
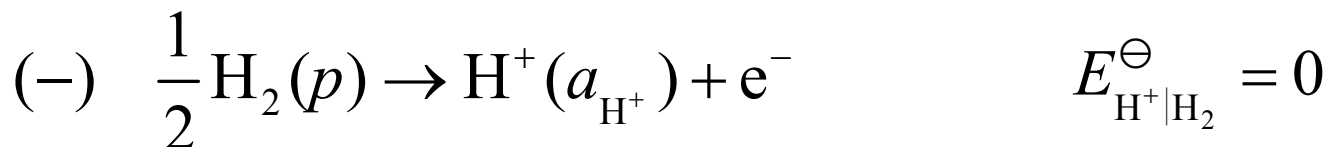
这是一个非自发电池,  
反应也是非自发反应

# 求化学反应的平衡常数

## 2. 求 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 的解离常数 $K_w^\ominus$



先设计电池, 使电池反应就是所需的反应



# 求化学反应的平衡常数

$$E^{\ominus} = E_{\text{H}_2\text{O},\text{OH}^-|\text{H}_2}^{\ominus} - E_{\text{H}^+|\text{H}_2}^{\ominus} = -0.828 \text{ V}$$

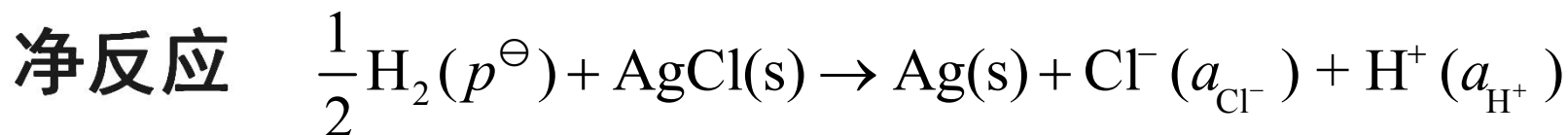
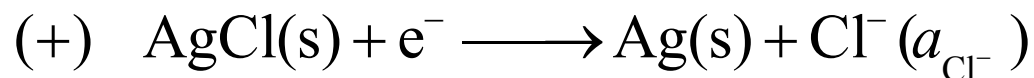
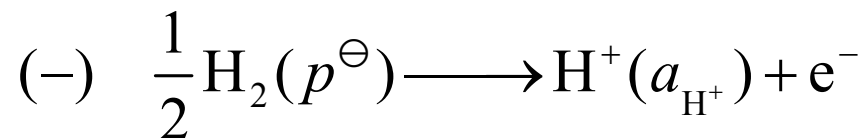
$$K_w^{\ominus} = \exp\left(\frac{zE^{\ominus}F}{RT}\right) = \exp\left(\frac{1 \times (-0.828) \times 96\,500}{8.314 \times 298}\right)$$
$$= 9.9 \times 10^{-15}$$

如果设计如下的电池, 可得相同结果



### 3.求离子的平均活度因子

若要求HCl ( $m$ ) 的平均活度因子, 需设计电池如下



$$E = \left( E_{\text{Cl}^- | \text{AgCl} | \text{Ag}}^\ominus - E_{\text{H}^+ | \text{H}_2}^\ominus \right) - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{Cl}^-}}{a_{\text{H}_2}^{1/2}}$$

$$= E_{\text{Cl}^- | \text{AgCl} | \text{Ag}}^\ominus - \frac{RT}{F} \ln \left( \gamma_{\pm} \frac{m_{\pm}}{m^\ominus} \right)^2$$

# 求离子的平均活度因子

$$E = E_{\text{Cl}^-|\text{AgCl}|\text{Ag}}^{\ominus} - \frac{RT}{F} \ln \left( \gamma_{\pm} \frac{m_{\pm}}{m^{\ominus}} \right)^2$$

$E_{\text{Cl}^-|\text{AgCl}|\text{Ag}}^{\ominus}$  和  $m$  已知, 测定  $E$ , 可求出  $\gamma_{\pm}$

已知  $E_{\text{Cl}^-|\text{AgCl}|\text{Ag}}^{\ominus} = 0.22 \text{ V}$  实验测得

$m_{\pm} = m = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$   $E = 0.35 \text{ V}$

代入上式, 计算得  $\gamma_{\pm} = 0.795$

则  $a_{\pm} = \gamma_{\pm} \frac{m_{\pm}}{m^{\ominus}} = 0.795 \times 0.1 = 0.0795$

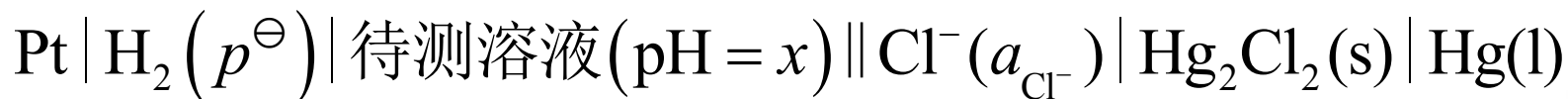
## 4.测定溶液的pH

pH的定义仍采用

$$\text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+}$$

这样定义的pH只是一个近似值，因为单个离子的活度因子及单个离子的活度均无法用实验来验证

原则上，要测定溶液的pH只需要设计如下的电池



$$E = E_{\text{甘汞}} - E_{\text{H}^+|\text{H}_2} = E_{\text{甘汞}} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+}$$

$$= E_{\text{甘汞}} + 0.05916 \text{ V} \times \text{pH}$$

# 测定溶液的pH

$$E = E_{\text{甘汞}} + 0.05916 \text{ V} \times \text{pH} \quad \text{pH} = \frac{E - E_{\text{甘汞}}}{0.05916 \text{ V}}$$

该电池实际操作比较困难，因使用氢电极很麻烦

实际上，溶液的pH多数采用玻璃电极来测量，用甘汞电极作为参比电极，组成如下电池



电动势的计算式为  $E = E_{\text{甘汞}} - E_{\text{玻}}$

$$E_{\text{玻}} = E_{\text{玻}}^{\ominus} - \frac{RT}{F} \ln \frac{1}{(a_{\text{H}^+})_x} = E_{\text{玻}}^{\ominus} - 0.05916 \text{ V} \times \text{pH}$$



# 测定溶液的pH

$$E = E_{\text{甘汞}} - E_{\text{玻}} = E_{\text{甘汞}} - (E_{\text{玻}}^{\ominus} - 0.059\ 16\ \text{V} \times \text{pH})$$

$E_{\text{玻}}^{\ominus}$  的数值与多种因素有关，很难正确测定

由于玻璃膜的内阻很大，要用带有放大器的专门仪器即pH计测定

先将玻璃电极插入已知 $\text{pH}_s$ 的缓冲溶液中，测得  $E_s$

再将玻璃电极插入未知 $\text{pH}_x$ 的待测溶液中，测得  $E_x$

$$E_s = E_{\text{甘汞}} - E_{\text{玻}}^{\ominus} + 0.059\ 16\ \text{V} \times \text{pH}_s$$

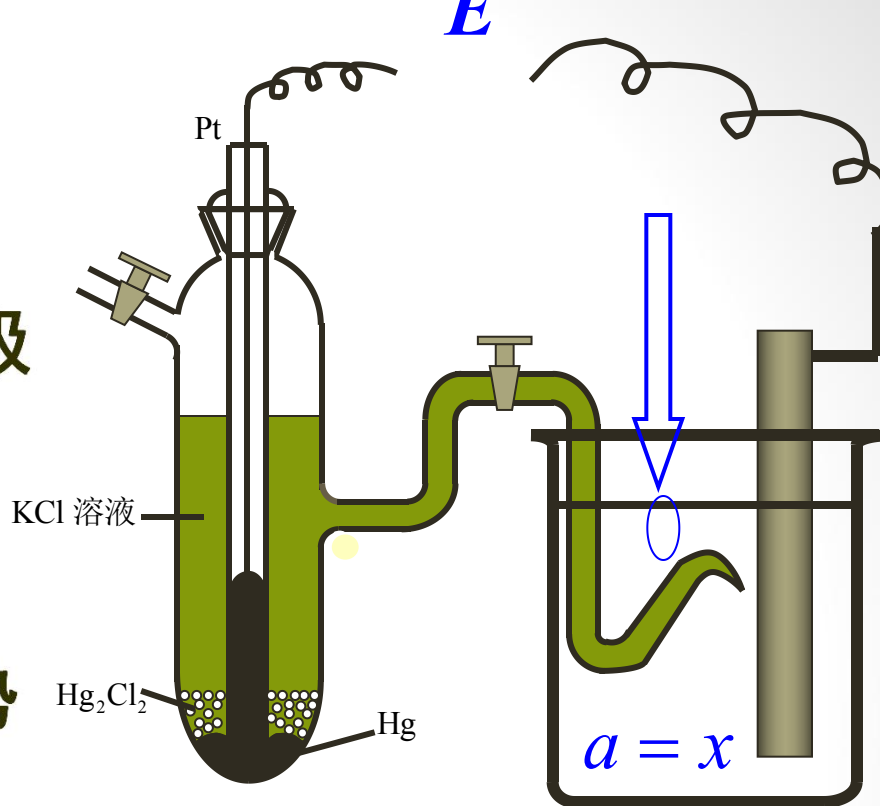
$$E_x = E_{\text{甘汞}} - E_{\text{玻}}^{\ominus} + 0.059\ 16\ \text{V} \times \text{pH}_x$$

$$\text{pH}_x = \text{pH}_s + \frac{E_x - E_s}{0.059\ 16\ \text{V}}$$

# 电势滴定

用饱和甘汞电极作参比电极

另一电极对未知离子可逆  
加入滴定剂, 同时测电动势



溶液中离子浓度的改变与电动势成线性关系

记录电动势, 当**电动势发生突变时**, 就是滴定终点

**电势滴定的优点是不需要指示剂, 并可自动记录**

# 介绍：电势-pH图

## 什么是电势-pH图？

以电极电势和pH为坐标, 作电极电势随pH的变化曲线, 这就是电势-pH图

### 电势-pH图的主要应用：

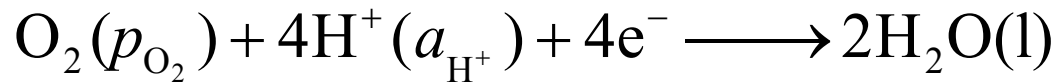
1. 电极电势的数值反映了物质的氧化还原能力, 可以判断电化学反应进行的可能性
2. 从各种物质的电势-pH图上可以直接判断, 在一定的pH范围内何种电极反应将优先进行
3. 在水溶液中的元素分离、湿法冶金和金属防腐等方面有广泛的应用

# 电势-pH图 (例 氢氧燃料电池)

## 氧电极的电势-pH图



## 氧电极的反应



## 氧电极的电极电势

$$\begin{aligned} E_{\text{O}_2|\text{H}^+, \text{H}_2\text{O}} &= E_{\text{O}_2|\text{H}^+, \text{H}_2\text{O}}^\ominus - \frac{RT}{4F} \ln \frac{1}{a_{\text{O}_2} a_{\text{H}^+}^4} \\ &= 1.229 \text{ V} + \frac{RT}{4F} \ln \frac{p_{\text{O}_2}}{p^\ominus} - \frac{2.303RT}{F} \text{pH} \end{aligned}$$

# 电势-pH图

在298 K时

$$E_{\text{O}_2|\text{H}^+, \text{H}_2\text{O}} = 1.229 \text{ V} + \frac{RT}{4F} \ln \frac{p_{\text{O}_2}}{p^\ominus} - 0.0592 \text{ V} \times \text{pH}$$

截距

斜率

这是一个线性方程

当氧气压力为标准压力时，截距为 1.229 V

电极电势随氧气压力的增高而变大

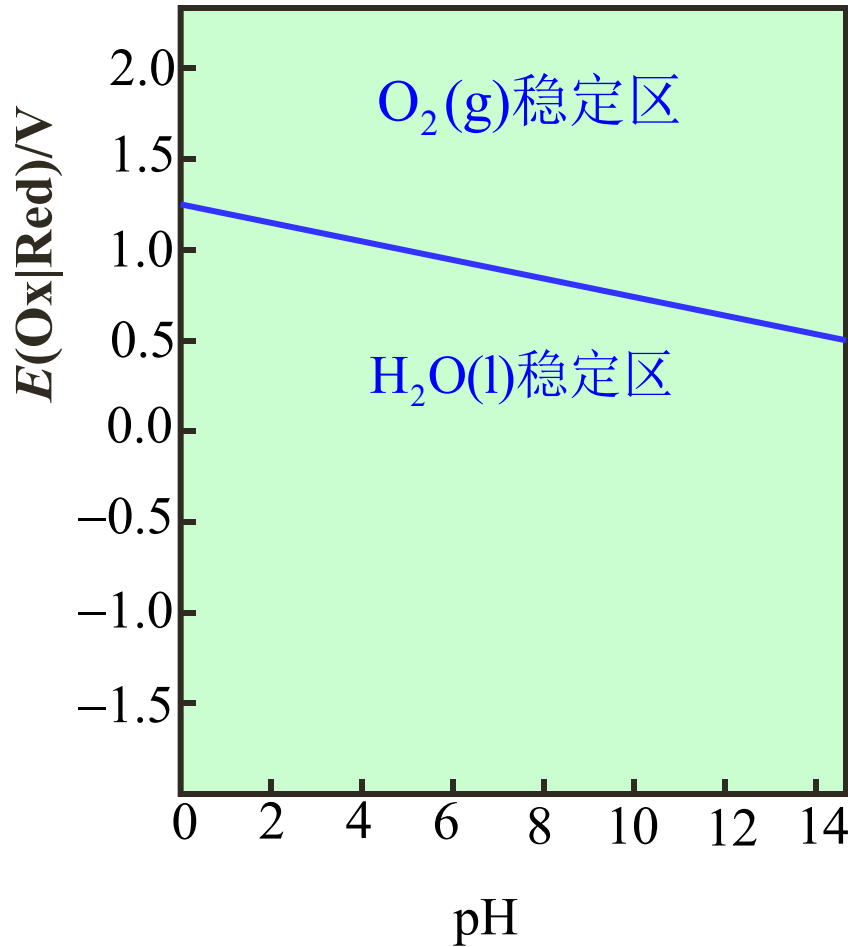
直线的斜率为 -0.0592

# 电势-pH图

$$E_{\text{O}_2|\text{H}^+, \text{H}_2\text{O}} = 1.229 \text{ V} + \frac{RT}{4F} \ln \frac{p_{\text{O}_2}}{p^\ominus} - 0.0592 \text{ V} \times \text{pH}$$

截距

斜率

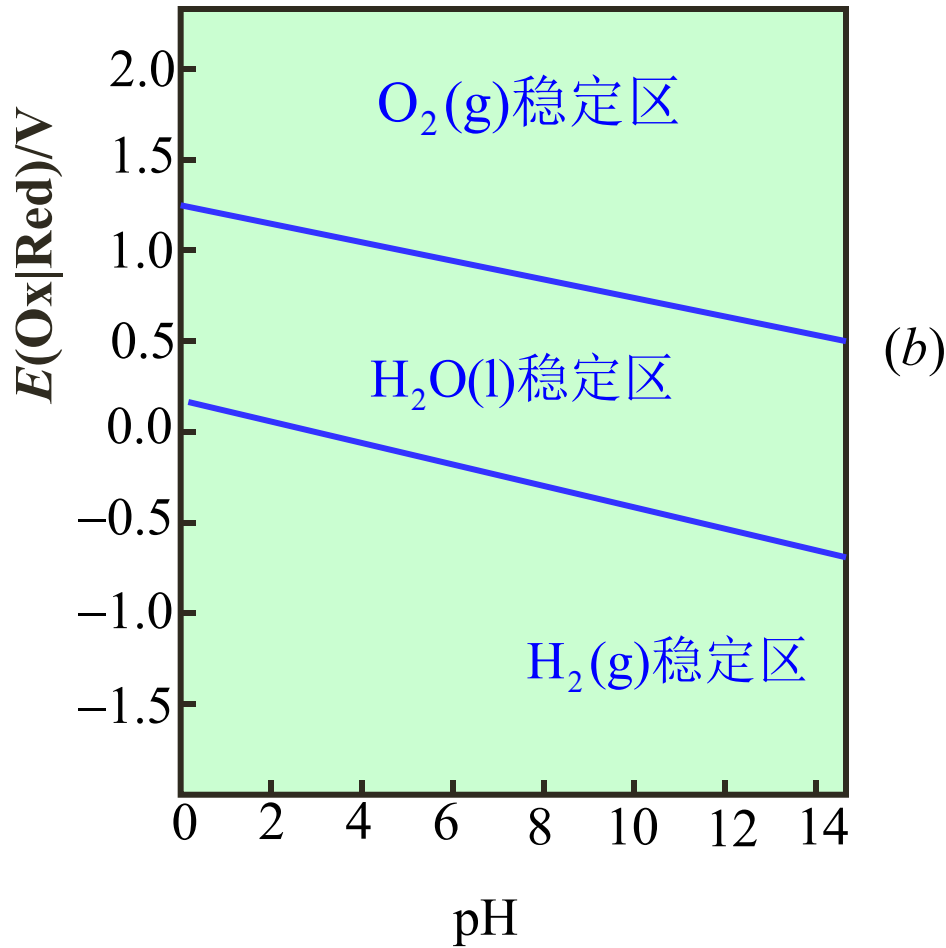


$$E_{\text{O}_2|\text{H}^+, \text{H}_2\text{O}} / \text{V}$$

$$(b) = 1.229 + \frac{RT}{4F} \ln \frac{p_{\text{O}_2}}{p^\ominus}$$

$$-0.0592 \text{ pH}$$

# 电势-pH图



在标准压力下

氢-氧燃料电池  
的电动势在所有的pH范围内

(a)  $E = 1.229 \text{ V}$

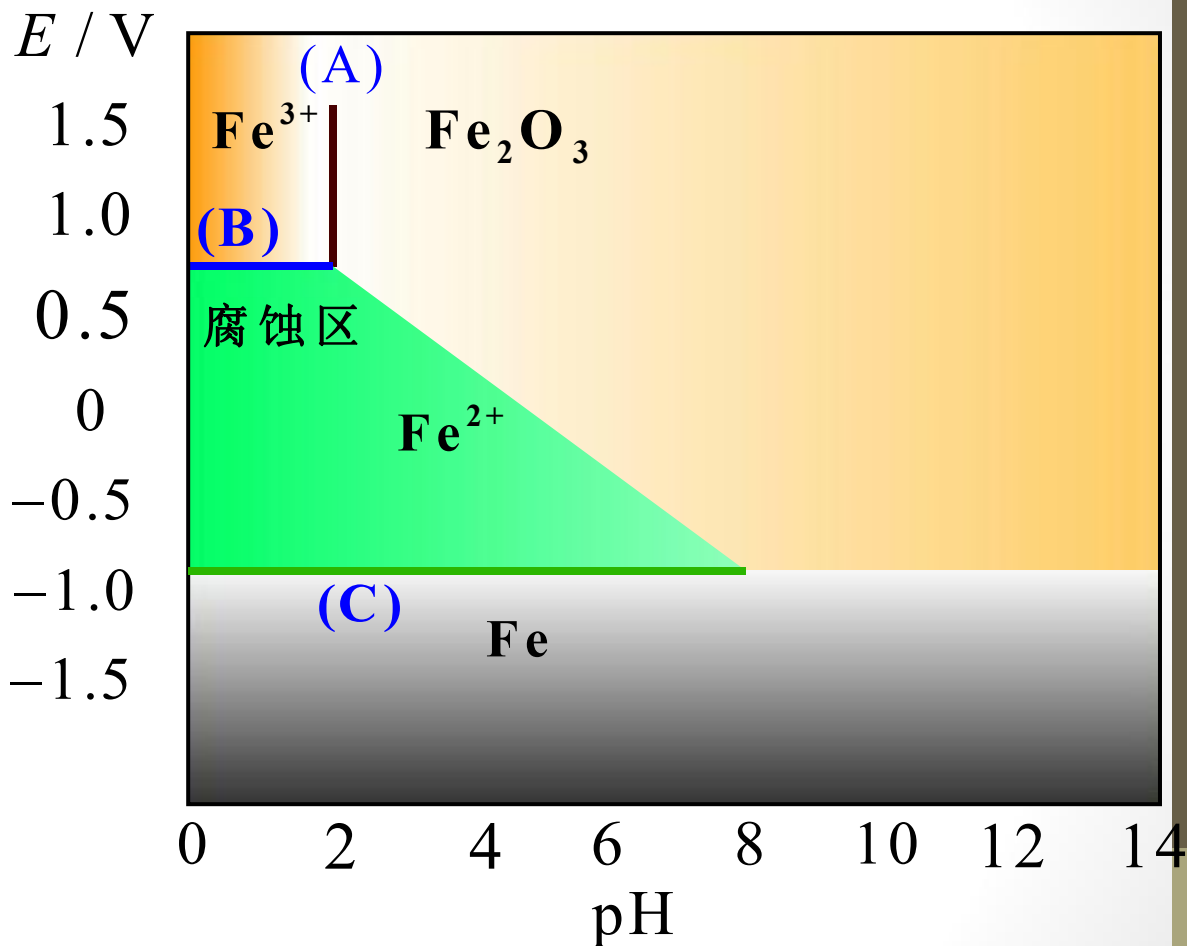
# 电势-pH图

将铁与水的电势-pH图合并

垂线(A)表示非氧化还原反应

水平线(B)表示与pH无关的氧化还原反应

水平线(C)表示与pH无关的氧化还原反应



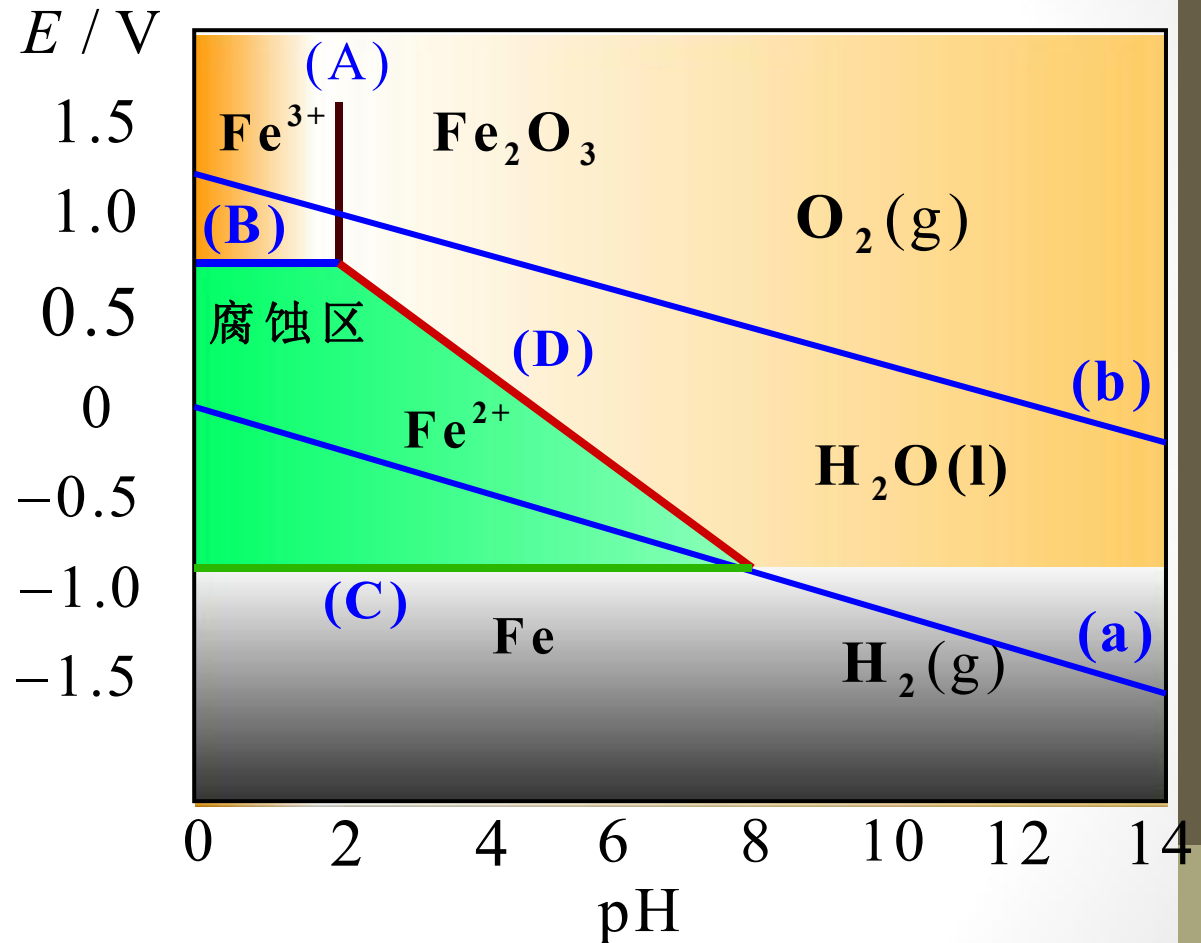
铁的防腐电势 - pH图



# 电势-pH图

斜线(D)表示  
一个既与pH有  
关又是一个氧  
化还原反应

加上 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 的  
电势-pH图



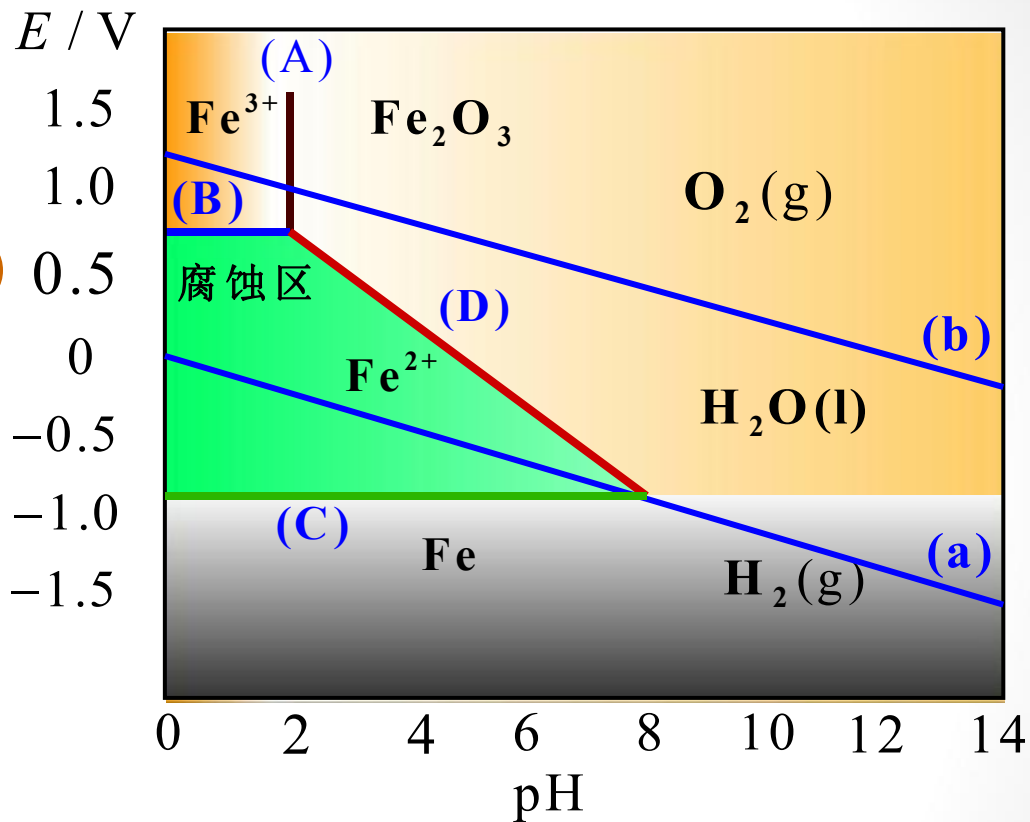
铁的防腐电势 - pH图

# 电势-pH图

处在高电势的为正极(还原)，处在低电势的为负极(氧化)  
处在高电势的氧化态可以氧化处在低电势的还原态

$O_2(g)$ 在酸性溶液中可以将 $Fe(s)$ 氧化成 $Fe^{2+}$ 和 $Fe^{3+}$

$O_2(g)$ 在碱性溶液中可以将 $Fe(s)$ 氧化成 $Fe_2O_3(s)$



铁的防腐电势 - pH图

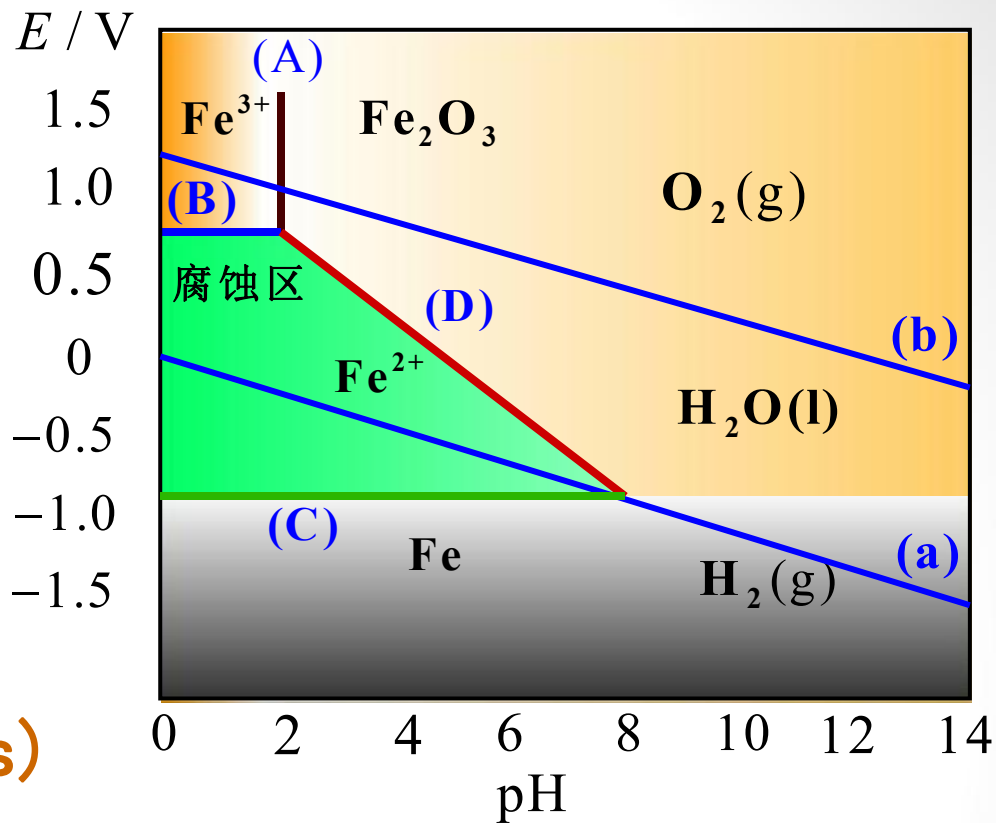
# 电势-pH图

H<sup>+</sup>只能在酸性溶液中将Fe(s)氧化成Fe<sup>2+</sup>，酸度越大，反应趋势也越大

处在低电势时的Fe(s)是稳定的

在强碱性溶液中，Fe(s)被氧化成Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(s)

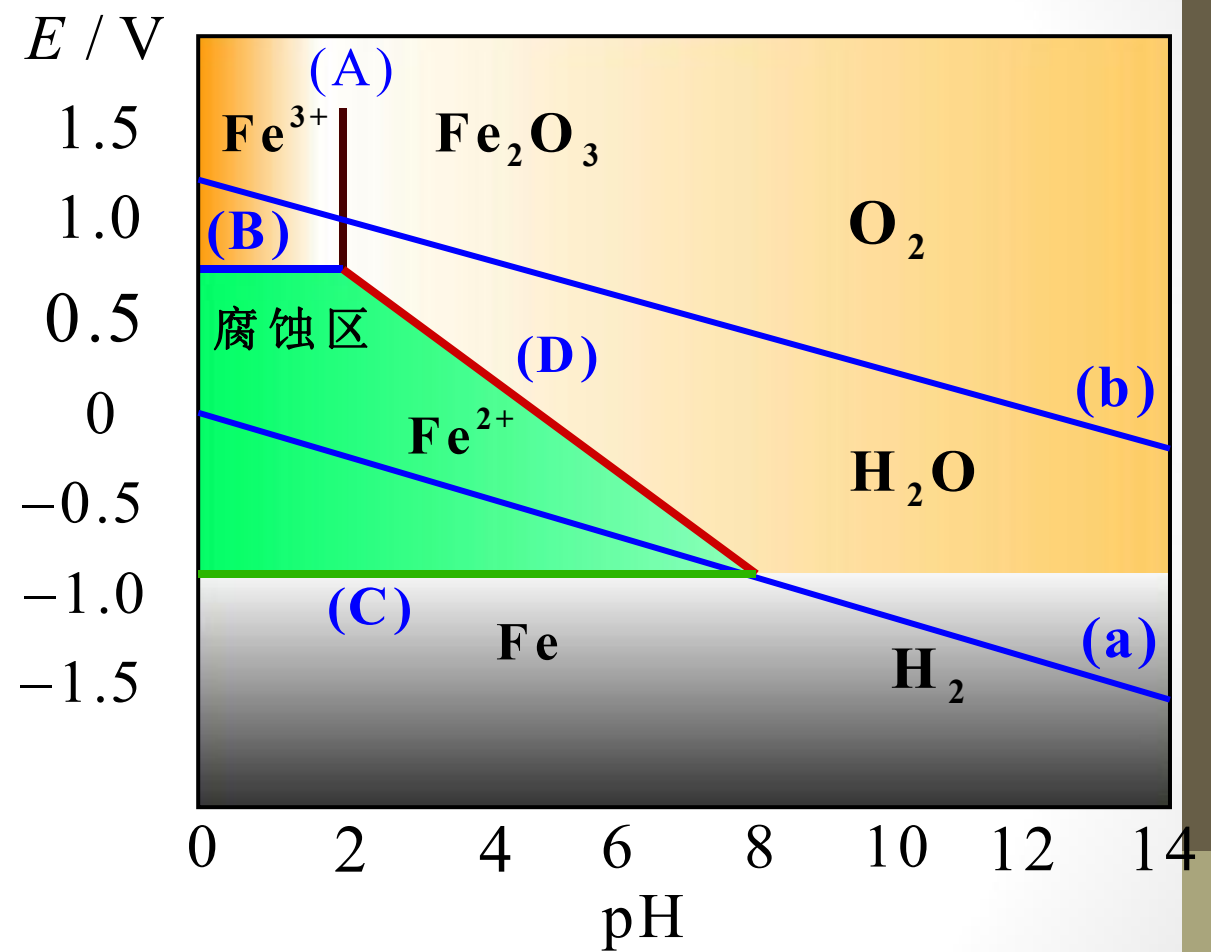
表面发生钝化，可以防止被进一步腐蚀



铁的防腐电势 — pH图

# 电势-pH图

铁与水的电势-pH图合并的完整图



铁的防腐电势 - pH图

## 思考与判断:

1. 在恒温、恒压、可逆的放电过程中, 电池所吸收的热量等于  $T\Delta S$ 。
2. 电池的电动势随电池反应的计量系数不同而变化.
3. 已知电池 (s) Ag | Ag<sup>+</sup> || Zn<sup>2+</sup> | Zn (s) 的  $\phi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0.761$  伏;  $\phi_{\text{Ag}^{2+}/\text{Ag}} = 0.799$  伏; 能产生的标准电动势为 1.560 伏.
4. 当电池的标准电动势大于零时, 表示电池反应能自发进行.
5. 某电池在可逆情况下放电, 当  $(\partial E / \partial T)_p > 0$  时, 电池放热.
6. 恒温、恒压下,  $\Delta G > 0$  的反应不能进行.
7. 液体接界电位产生的根本原因是由于浓差扩散而产生的.
8. 利用盐桥基本消除液体接界电位, 只需选择盐桥中的电解质正、负离子的迁移率相等即可.
9. 等温、等压的实际放电过程中, 电池热效应  $Q_p = \Delta_r H_m$



作业：

**39、 29、 14、 15**