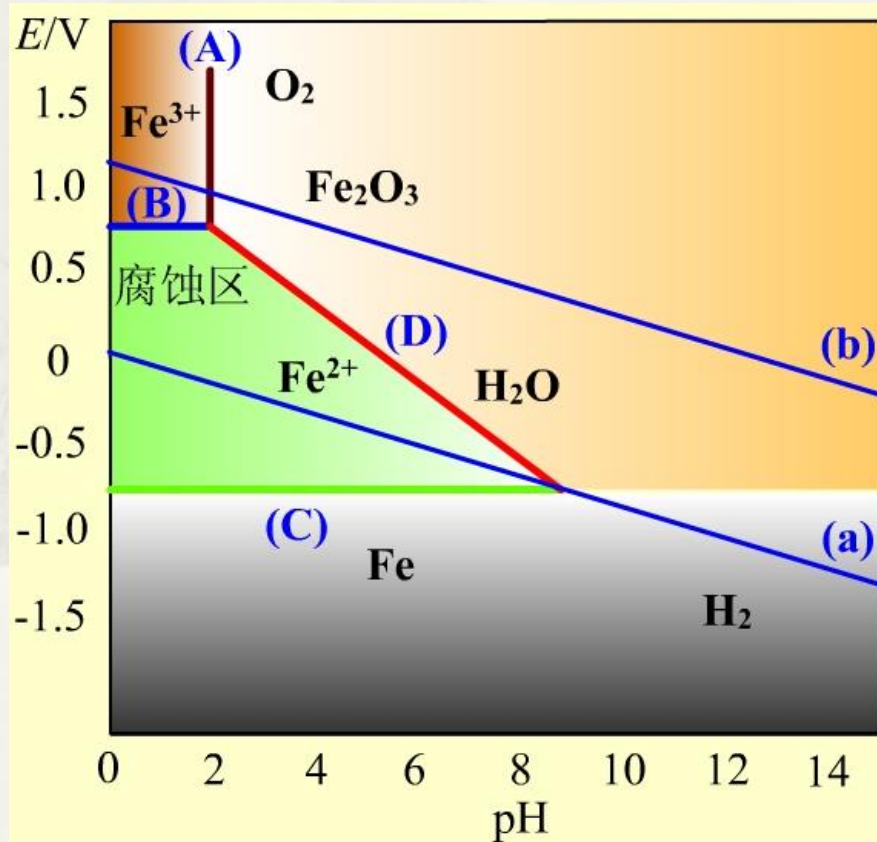


可逆电池的电动势及其应用



电 池

化学能转变为电能的装置，称为原电池，简称为电池。

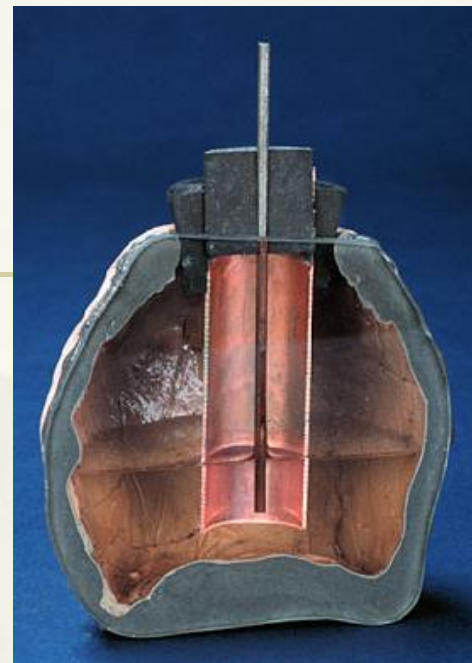
思考：

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

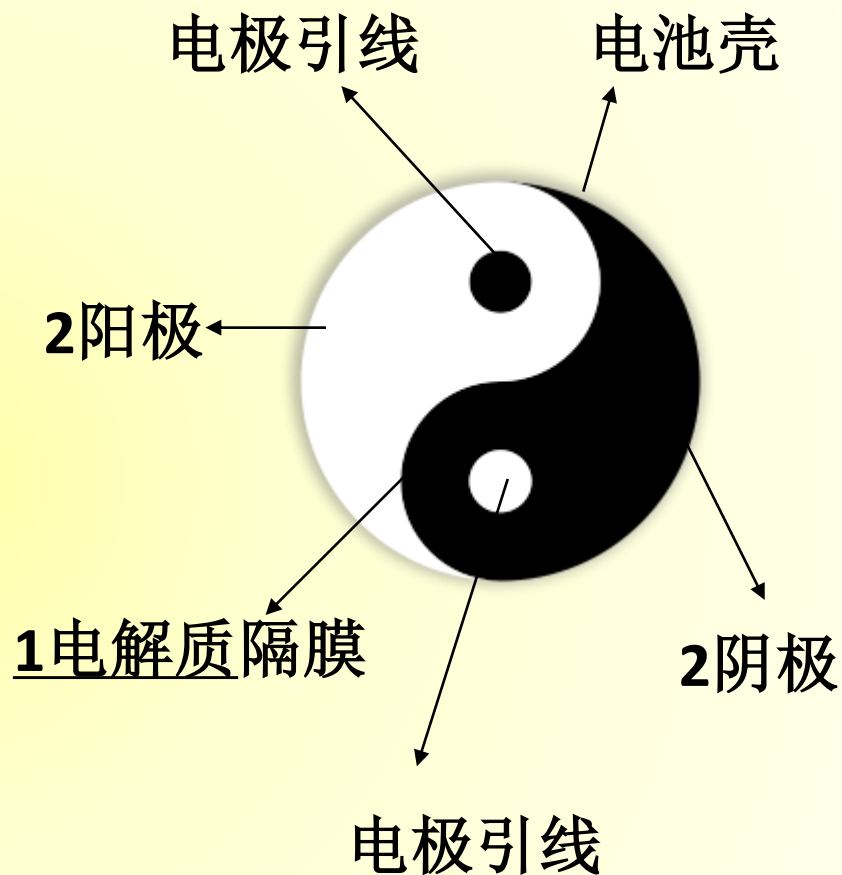


瓶里装满沥青。沥青中有一铜管，铜管顶端有一层沥青绝缘体。在铜管中又有一层沥青，并有一根锈迹斑斑的铁棒。铁棒高出沥青绝缘体一厘米，由一层象是铅的物质覆盖。经过鉴定，在**巴格达出土**的陶制器皿是一个古代化学电池。只要加上酸溶液或碱溶液，就可以发出电来。比伏特电池早了**2000年**。

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、外电位和电化学势（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



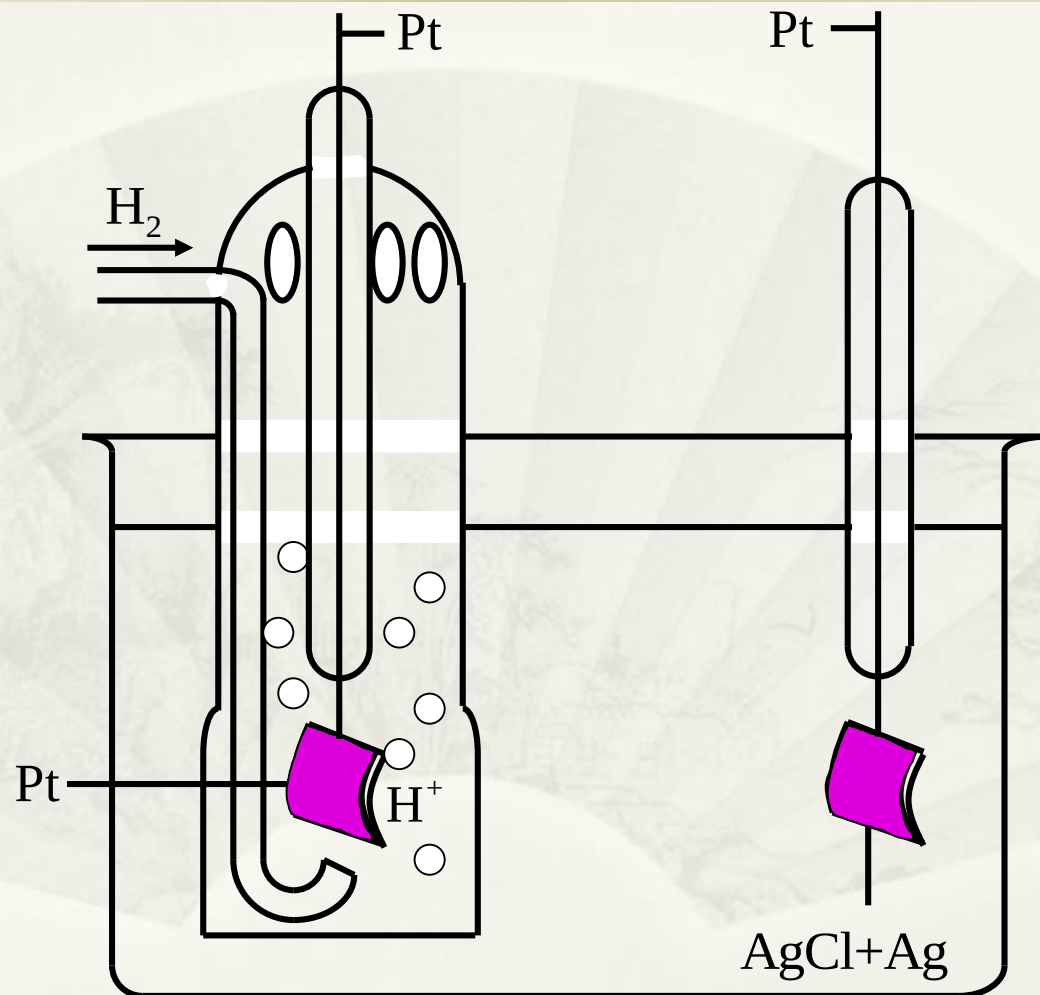
重要公式: $(\Delta_r G)_{T,p,R} = W_{f,\max} = -nEF$

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

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

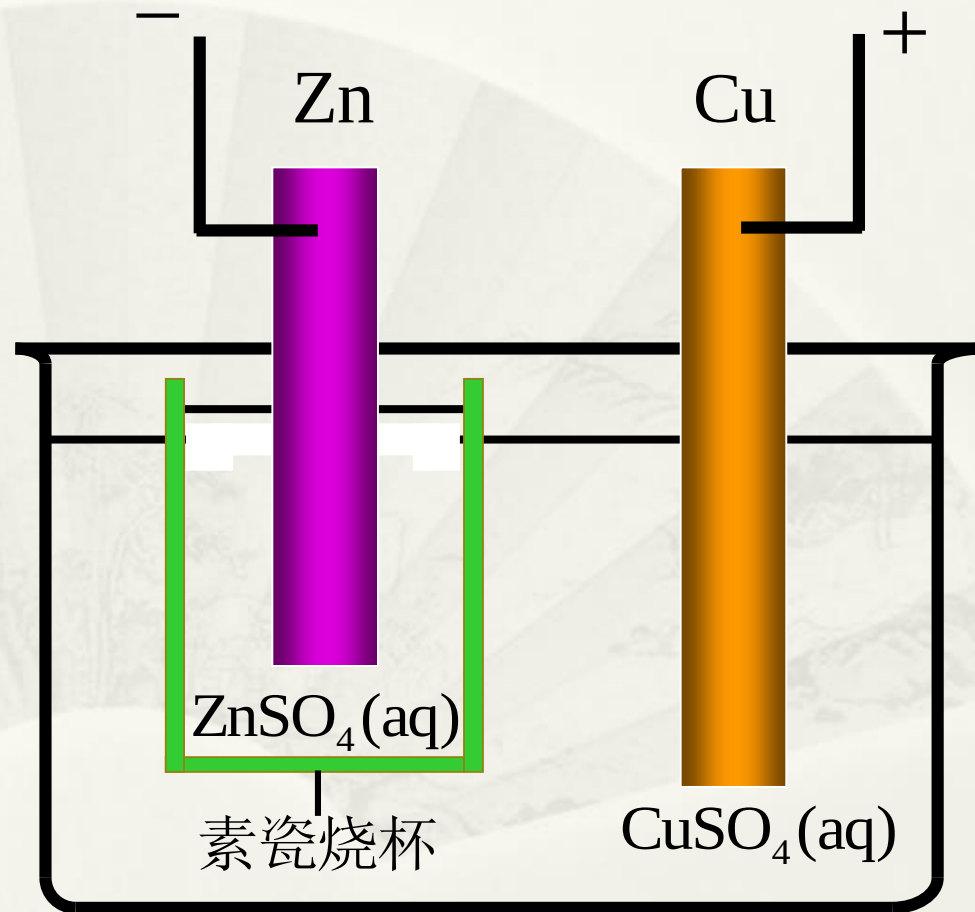


常见电池的类型

2 双液电池

用素烧瓷分开

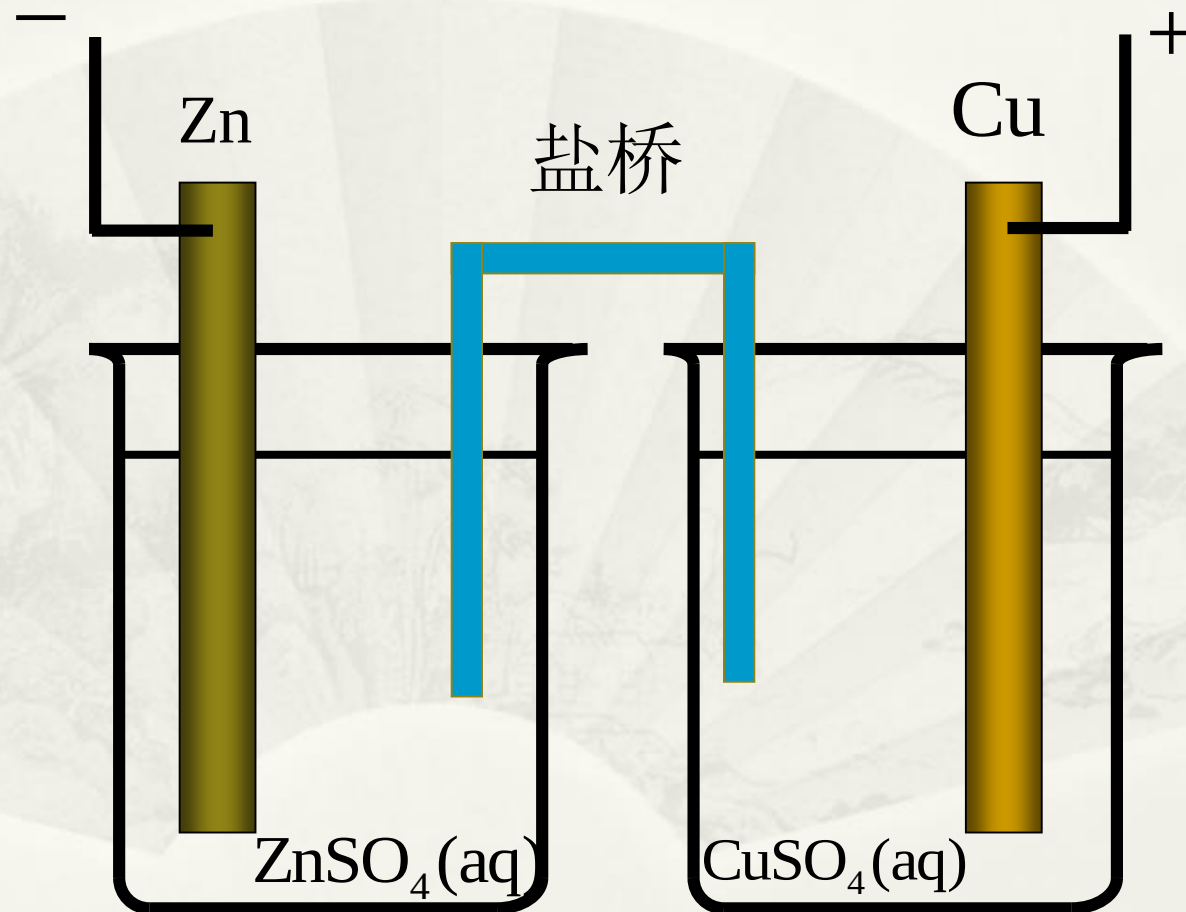
素烧瓷耐强酸。电流通过时，离子可渗透素烧瓷筒壁而导电，又可防止溶液混合。



常见电池的类型

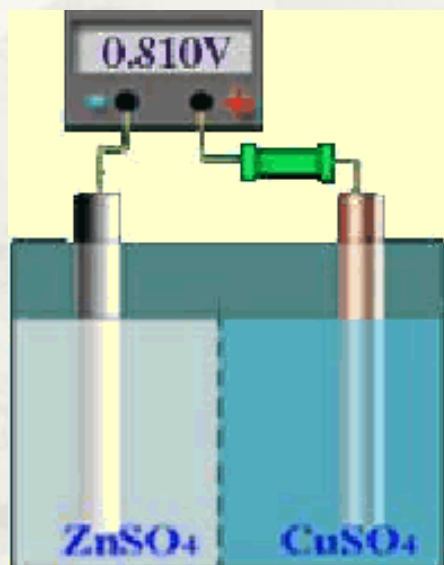
2 双液电池

用盐桥分开

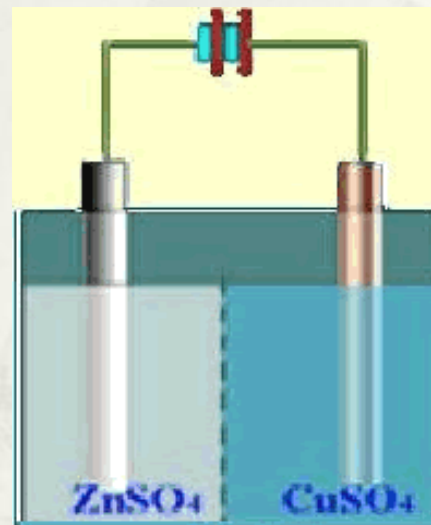


组成可逆电池的必要条件

原电池 $\rightleftharpoons$ 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）： $\text{Zn} - 2\text{e} \rightarrow \text{Zn}^{2+}$

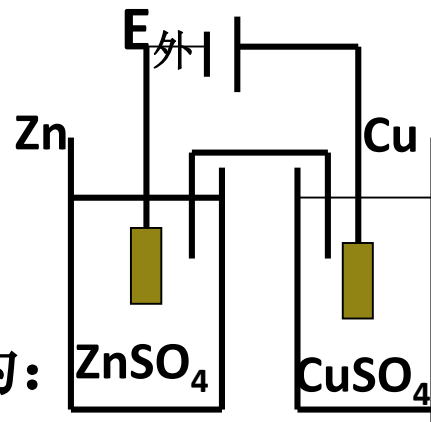
电池反应： $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$

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

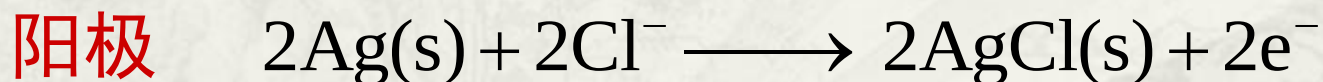
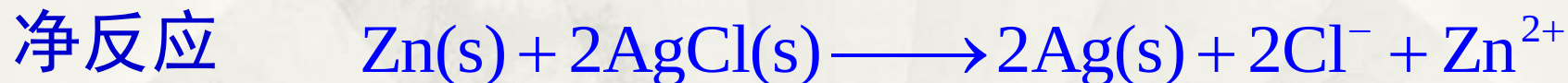
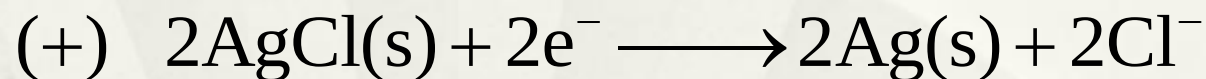
作为电解池，消耗的电能最小

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。

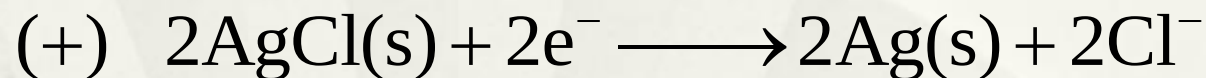
满足 (1) (2) 条件的电池即是可逆电池

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

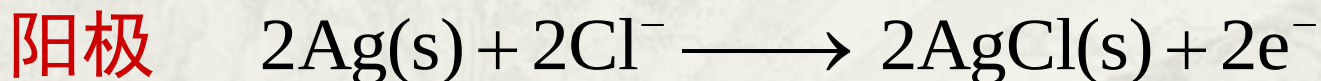


例1：组成可逆电池的必要条件



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 $\text{Na}^+(a_+) | \text{Na(Hg)}(a)$ 汞不参与反应

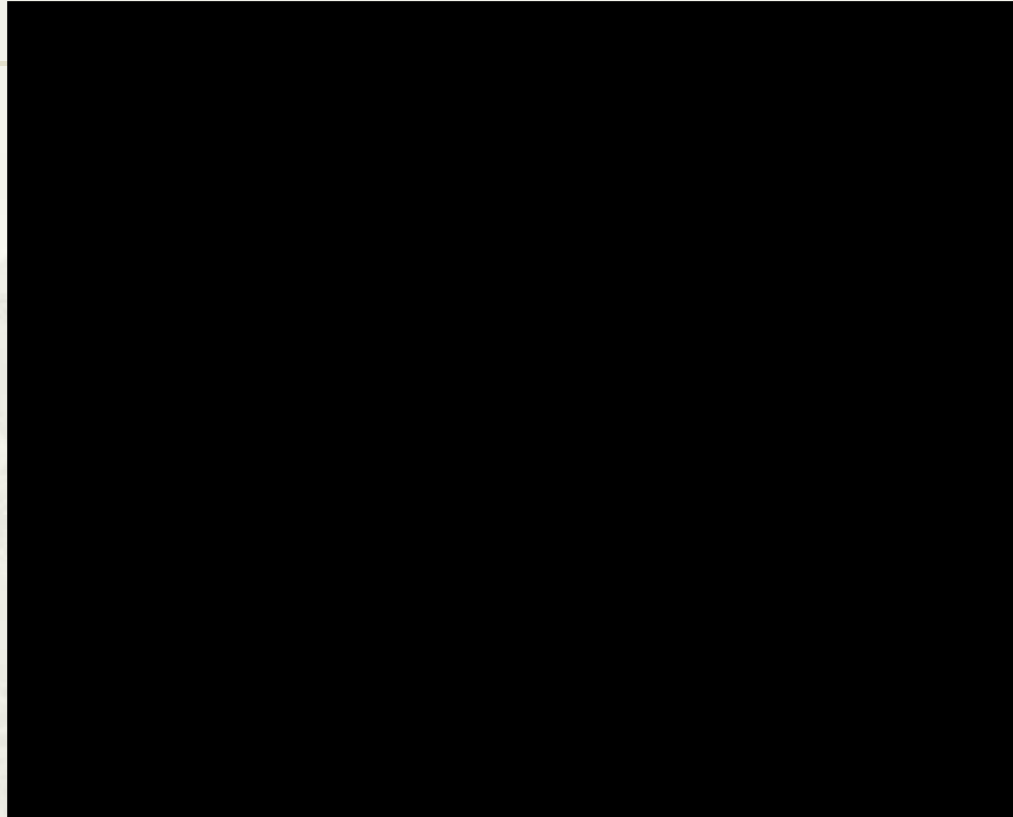
(2) 第二类电极

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

(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

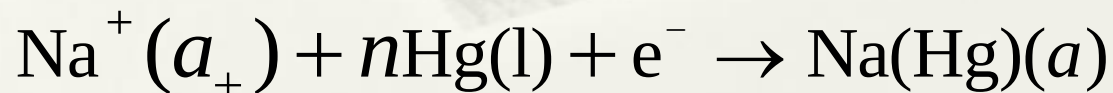
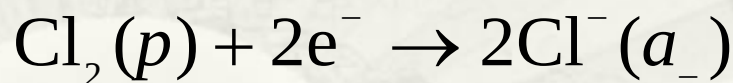
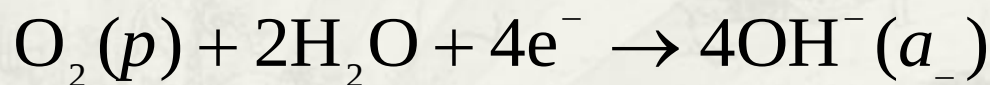
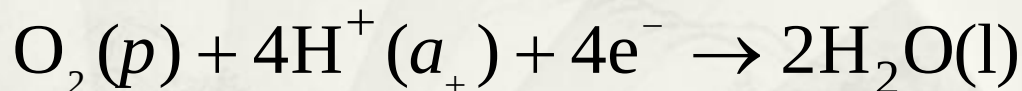
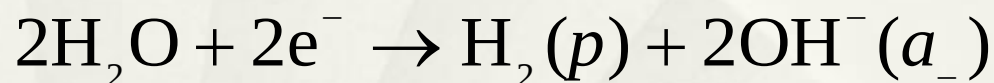
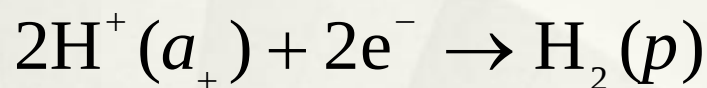
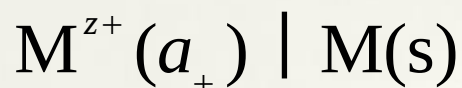


借助于Pt或其他惰性物质导电。气体冲击浸没在含有该气体所对应离子的溶液中的Pt片。

第一类电极的电极反应（熟记）

电极

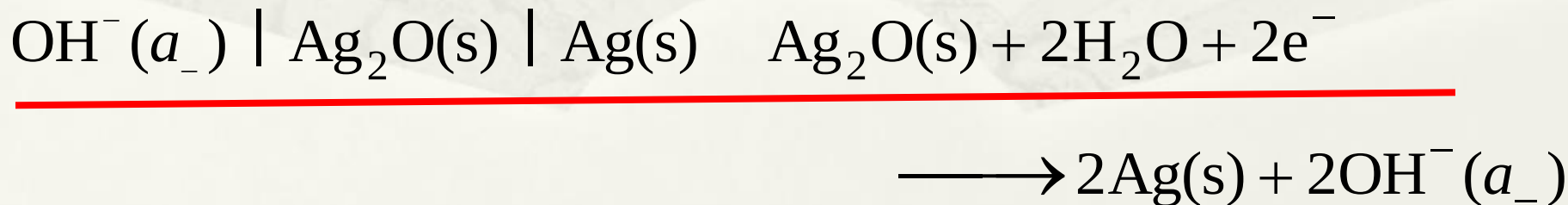
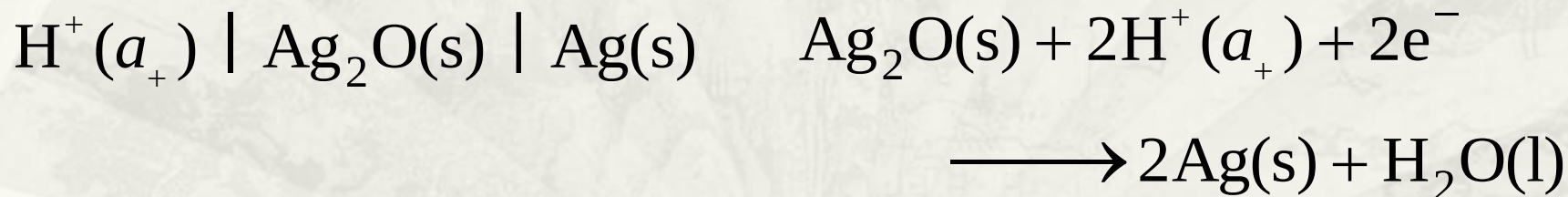
电极反应（还原）



第二类电极的电极反应（熟记）

电极

电极反应（还原）

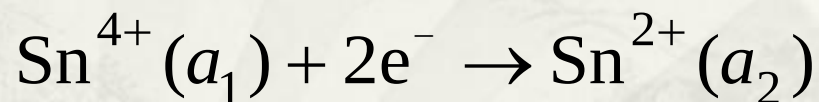
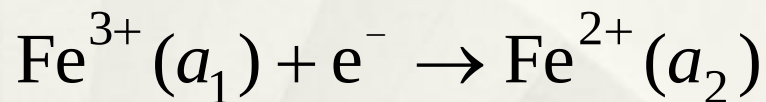
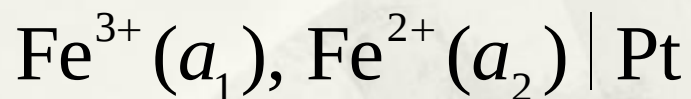




第三类电极的电极反应（熟记）

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。

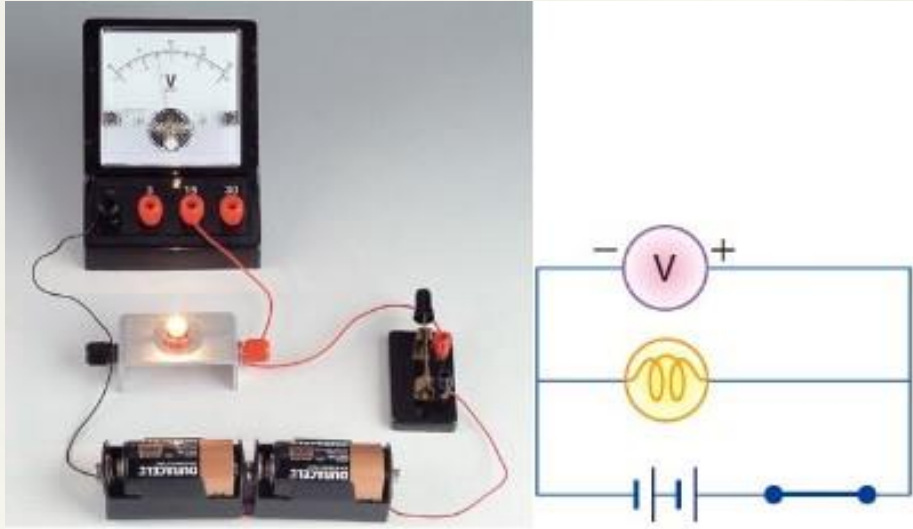
用伏特计直接测定的电势差是可逆电池的电动势吗？

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

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

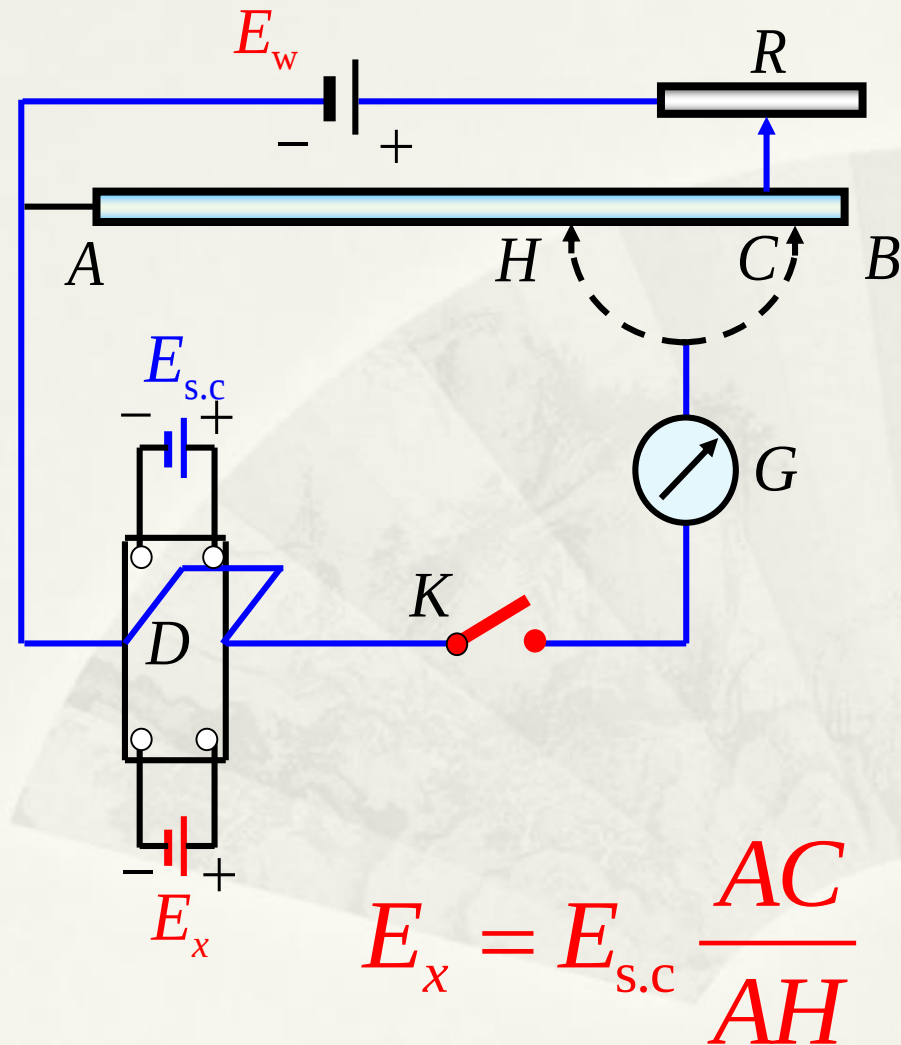
$$U = R_o I$$

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

$$R_o \rightarrow \infty$$

$$E \approx U$$

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:

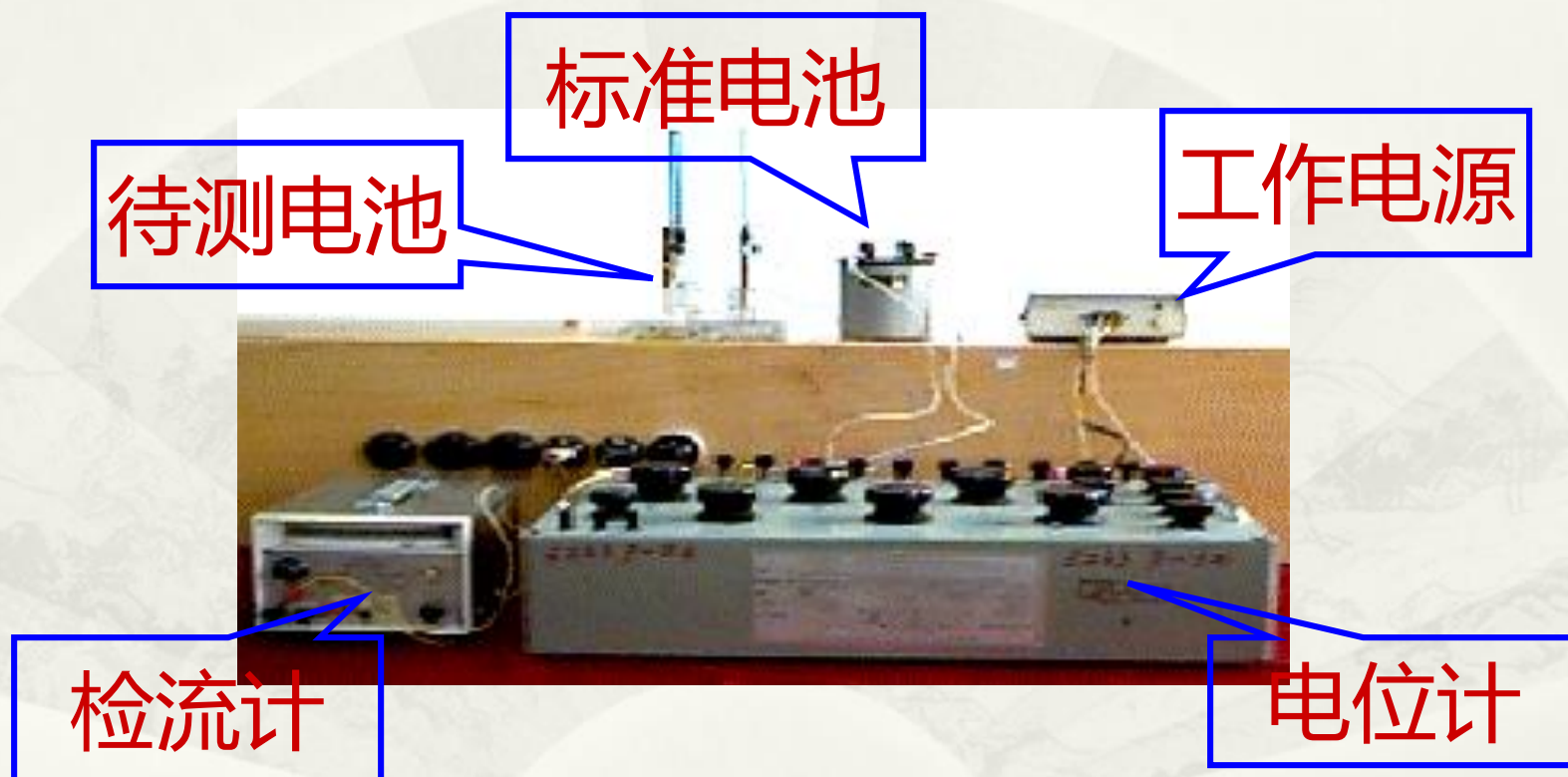
$$IR_{AC} = E_x$$

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

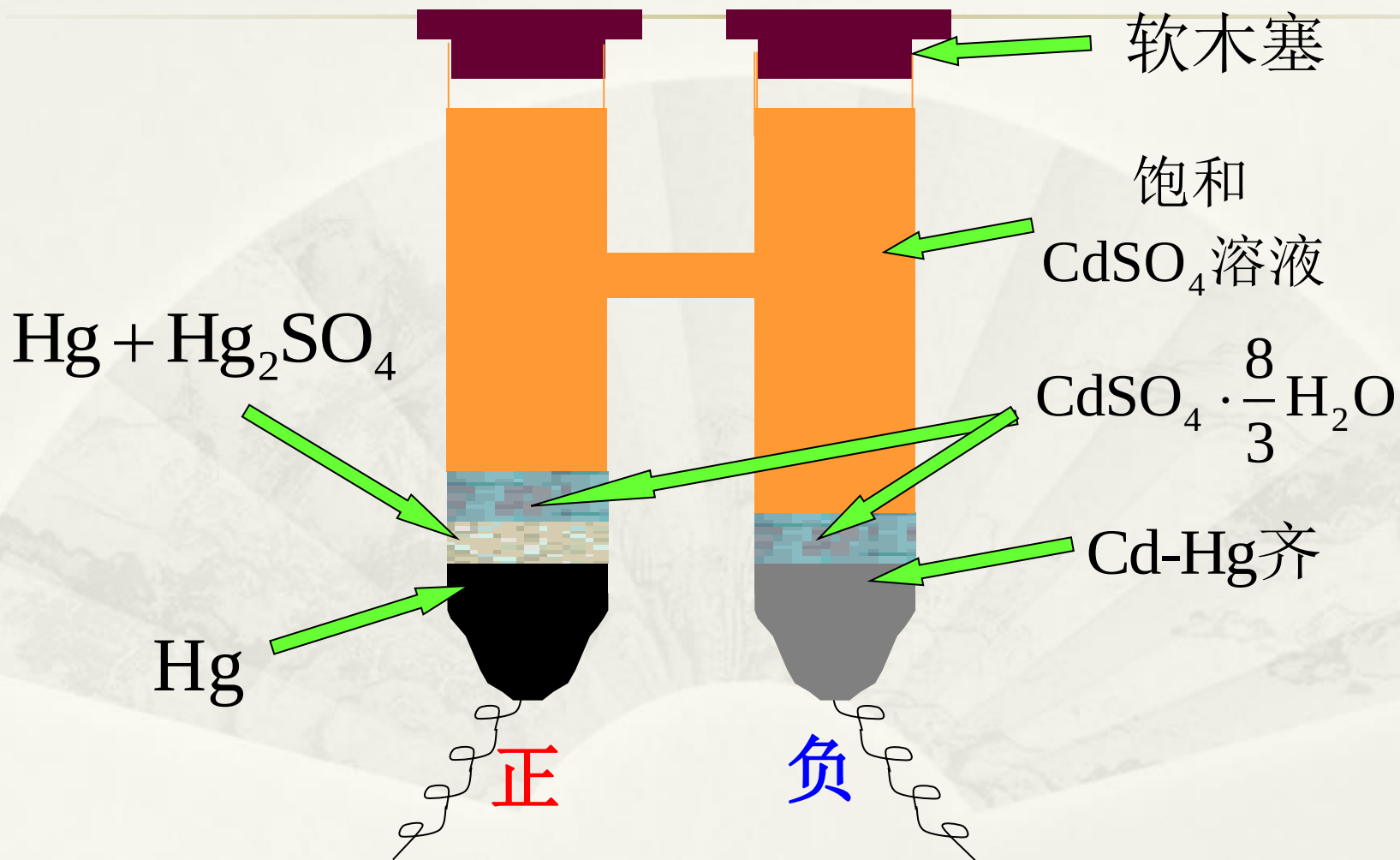
$$\therefore E_x = E_{s.c.} \times R_{AC} / R_{AH}$$

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

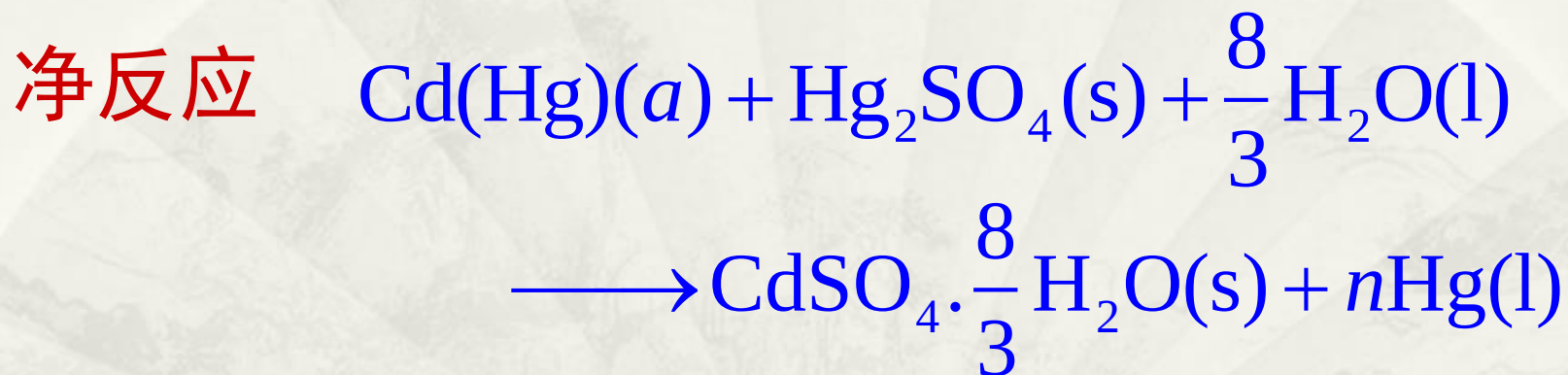
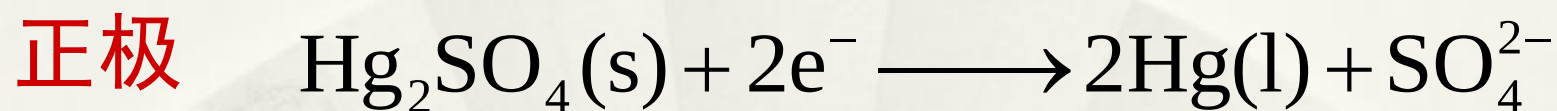


标准电池



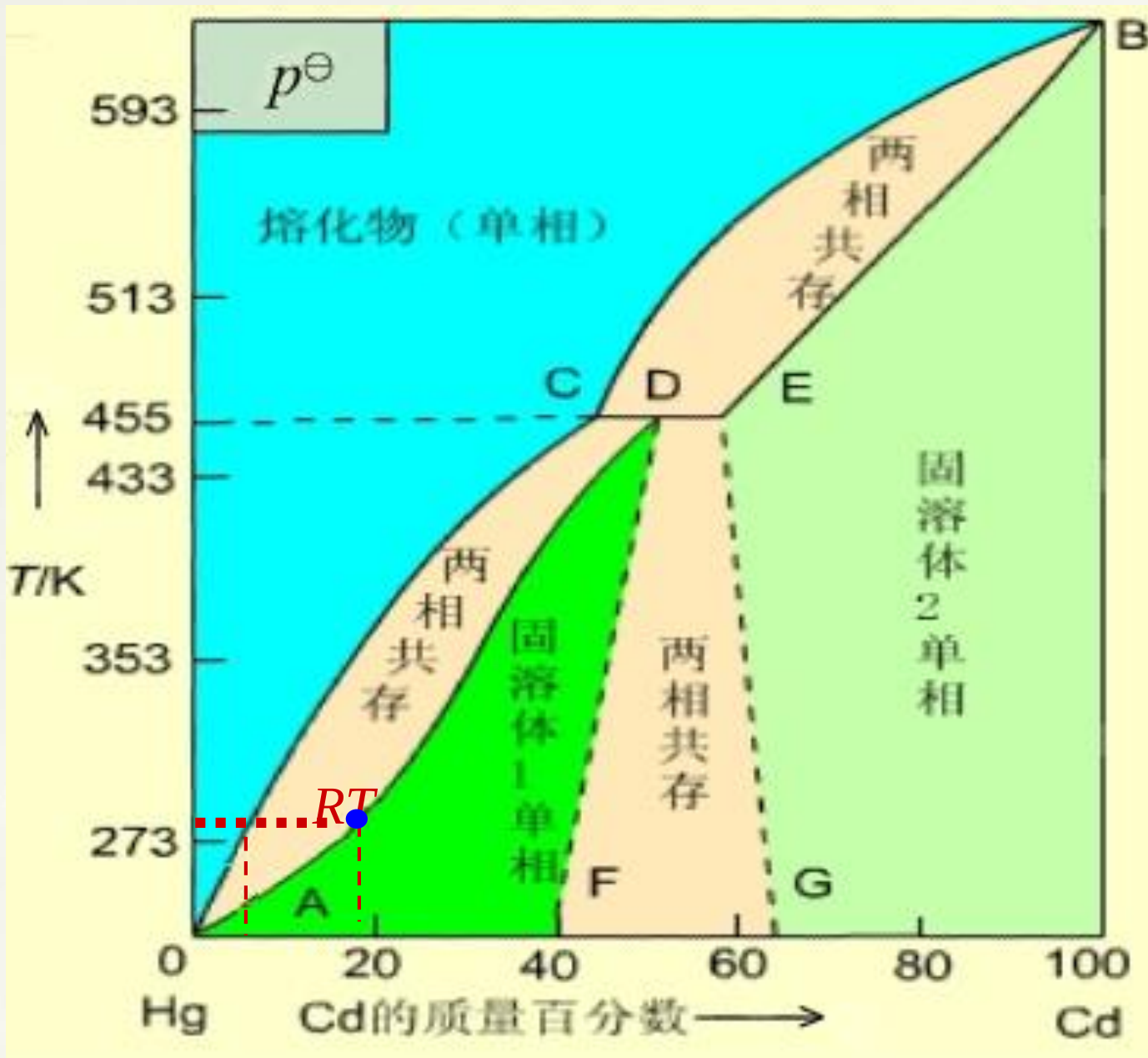
Weston标准电池结构简图

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 $E = 1.018\ 32\ \text{V}$



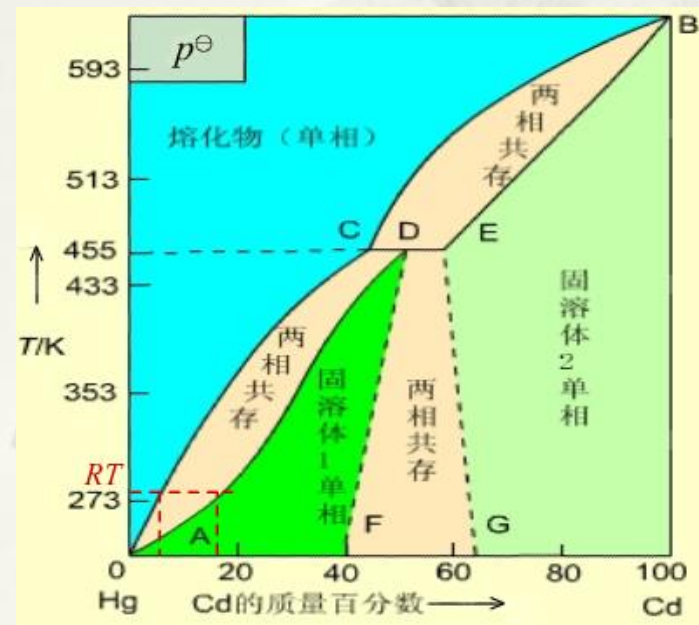
为什么在定温度下，镉汞齐含Cd的质量分数在0.05~0.14之间变化，标准电池的电动势却有定值？

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：

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

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**）

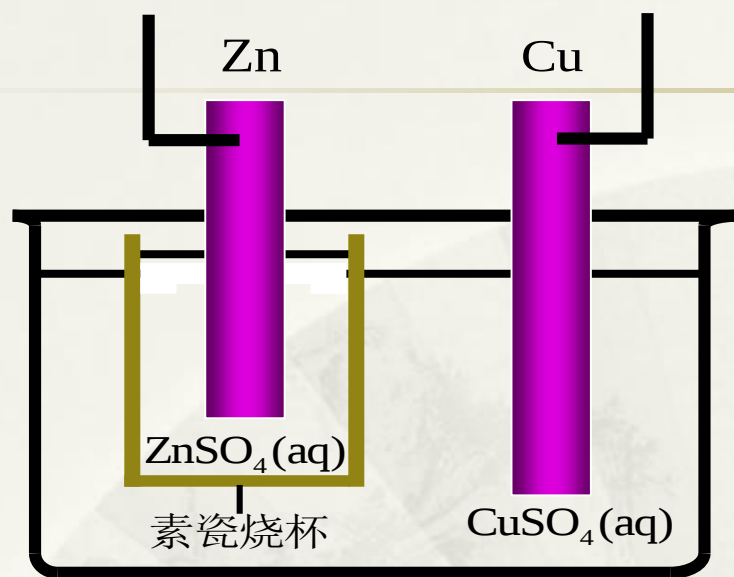
可逆电池电动势的取号

根据化学反应写出电池表达式（**熟练**）

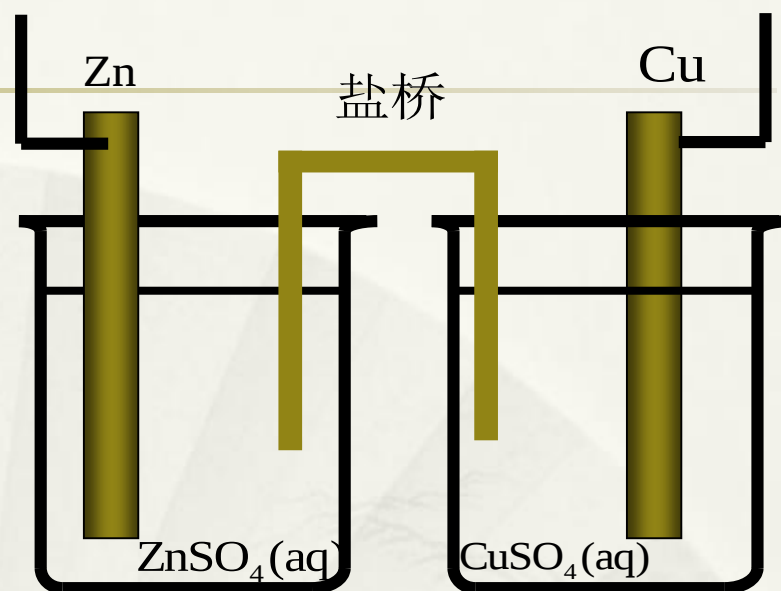
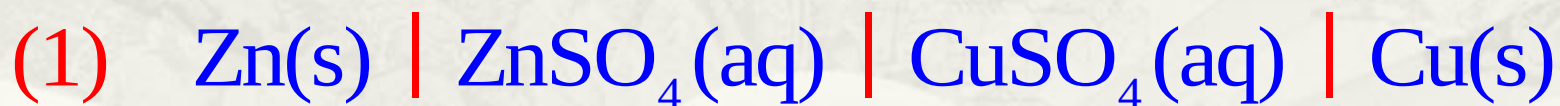


可逆电池的书写方法

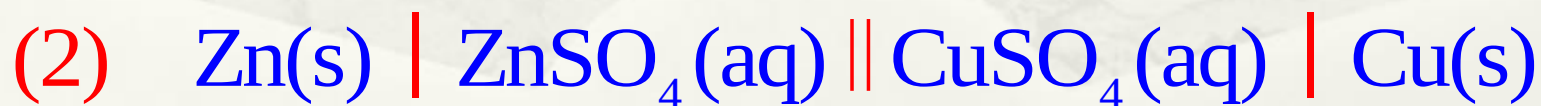
1. 左边为负极，起氧化作用，是阳极，负极；
右边为正极，起还原作用，是阴极，正极。
2. “|”表示相界面，有电势差存在。
“||”表示半透膜。
3. “||”或“|||”表示盐桥，使液接电势降到忽略不计
4. 要注明温度，不注明就是298.15 K；要注明物态；
气体要注明压力和依附的惰性金属（通常为Pt）；
溶液要注明浓度或活度。
5. 电池的电动势等于右边正极的还原电极电势减去左边负极的还原电极电势



(1)

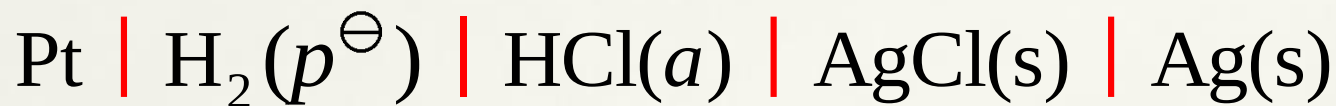


(2)

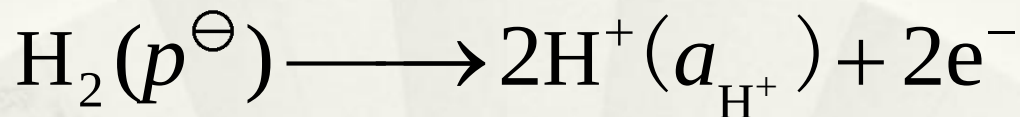




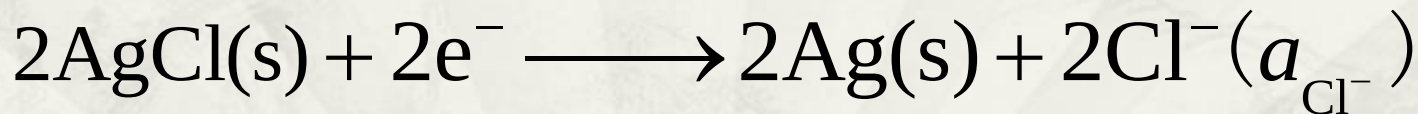
已知电池，写出电极和电池反应（容易）



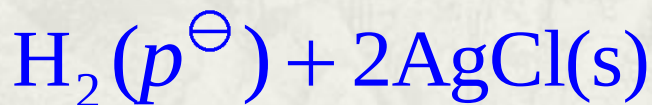
左氧化, 负极



右还原, 正极



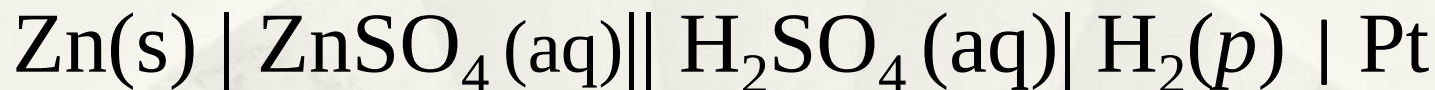
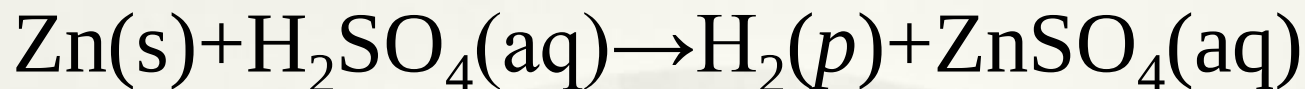
净反应



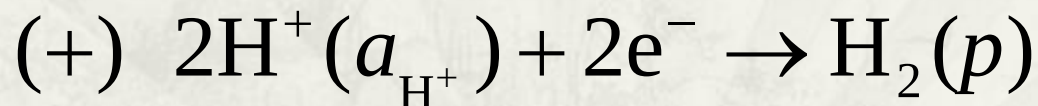
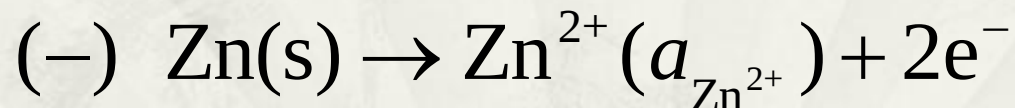
或



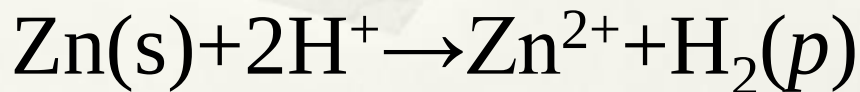
从化学反应设计电池(1) 较难



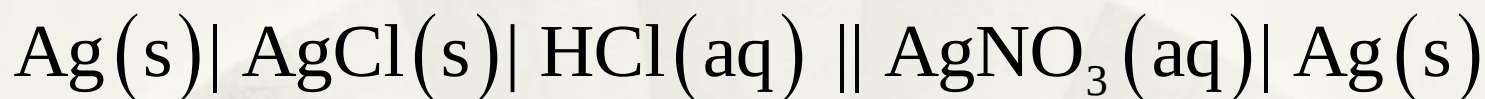
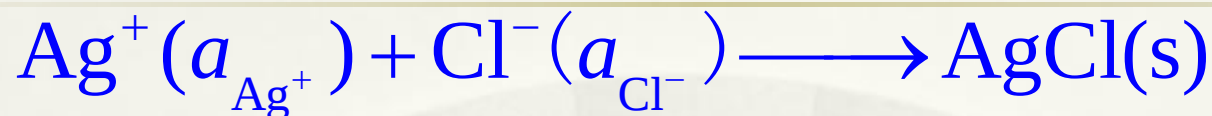
验证:



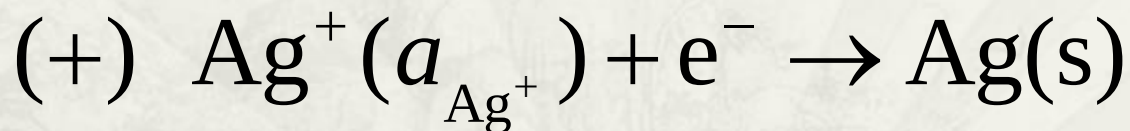
净反应:



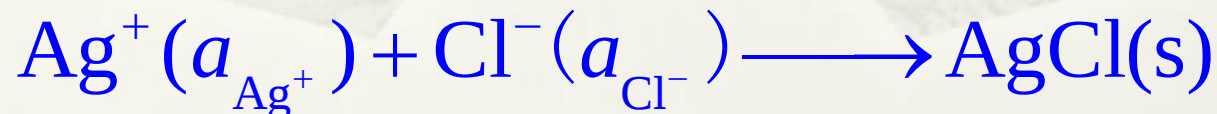
从化学反应设计电池(2) (更难)



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。



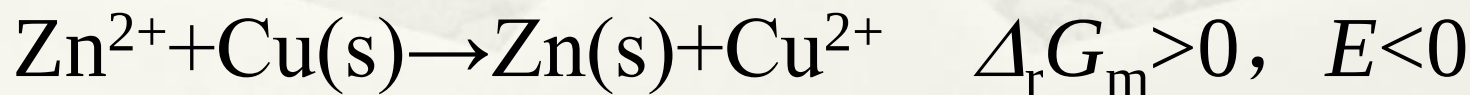
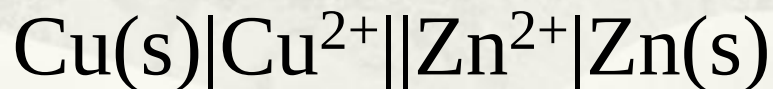
可逆电池电动势的取号

$$\Delta_{\text{r}}G_{\text{m}} = -zEF$$

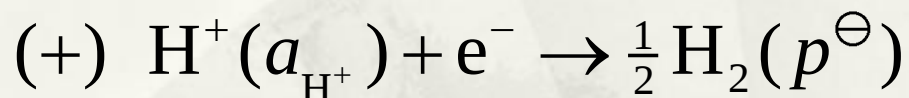
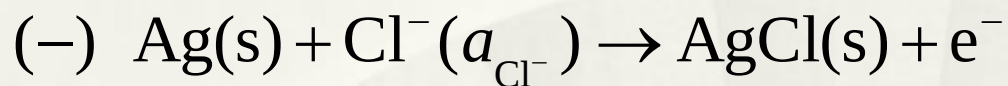
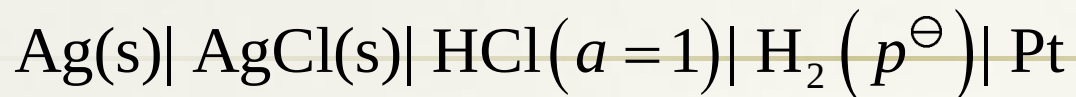
自发电池 $\Delta_{\text{r}}G_{\text{m}} < 0$ $E > 0$

非自发电池 $\Delta_{\text{r}}G_{\text{m}} > 0$ $E < 0$

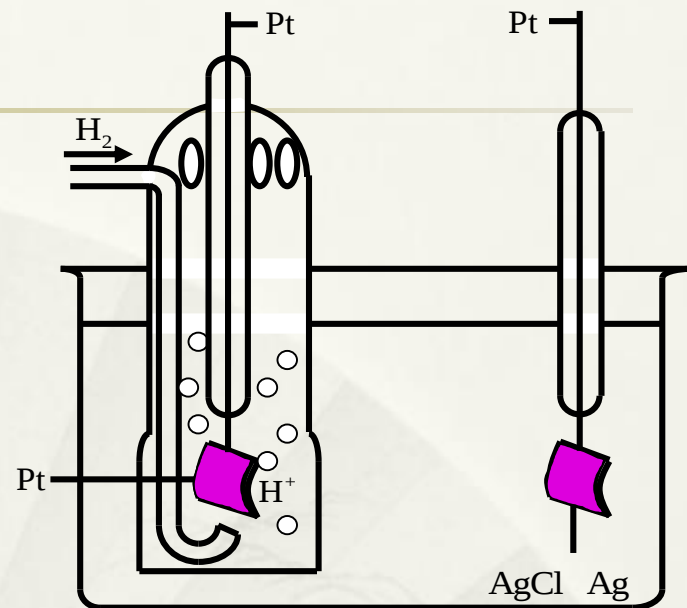
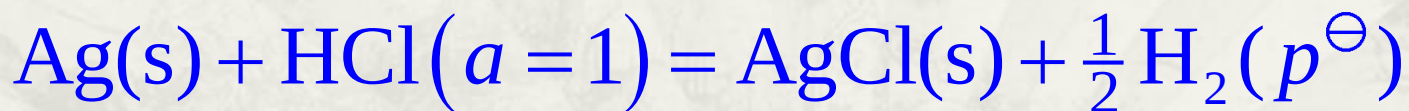
例如：



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 $\Delta_r H_m$ 和 $\Delta_r S_m$

电化学与热力学的联系

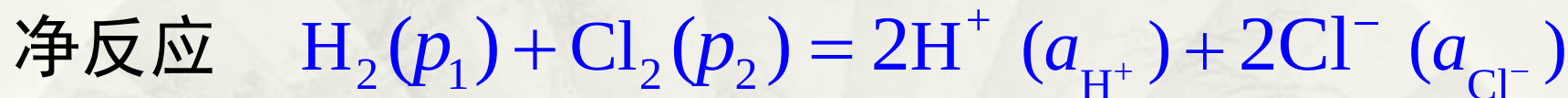
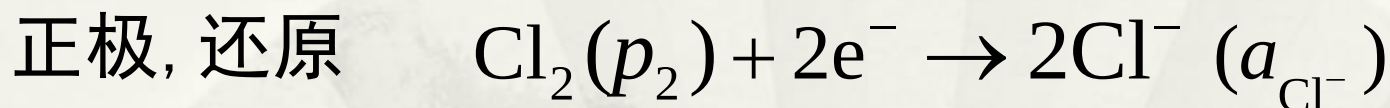
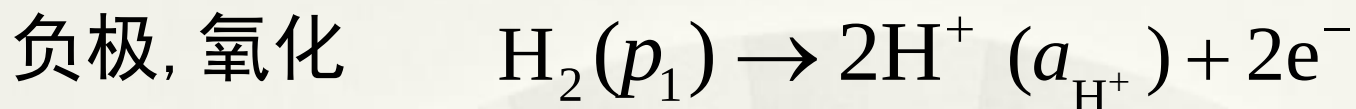


重要公式:

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

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

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

$$\begin{aligned}\Delta_{\text{r}} G_{\text{m}} &= \Delta_{\text{r}} G_{\text{m}}^{\ominus} + RT \ln \prod_{\text{B}} a_{\text{B}}^{\nu_{\text{B}}} \\ &= \Delta_{\text{r}} G_{\text{m}}^{\ominus} + RT \ln \frac{a_{\text{H}^+}^2 a_{\text{Cl}^-}^2}{a_{\text{H}_2} a_{\text{Cl}_2}}\end{aligned}$$

Nernst 方程

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

代入上式得

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

$$= E^\ominus - \frac{RT}{zF} \ln \prod_B a_B^{\nu_B}$$

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。**

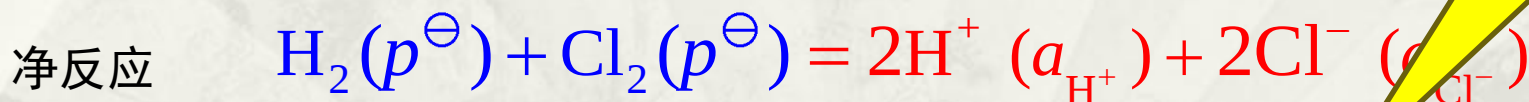
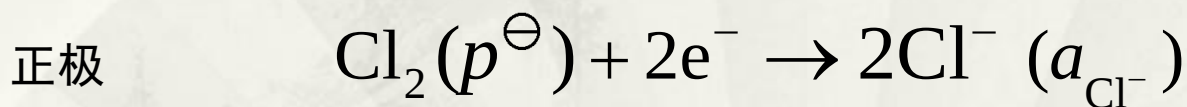
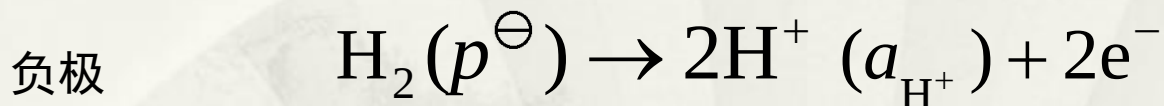
因受纳粹迫害于1933年离职，1941年逝世，终年77岁

可逆电池电动势与各组分的活度的关系-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

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

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

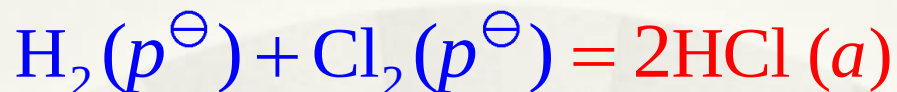
$$a_{\text{H}^+} = \gamma_+ \frac{m_+}{m^{\ominus}} = 0.1 \quad \text{同理}$$

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

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

可逆电池电动势与各组分的活度的关系

解法2: 如果电池反应写为



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

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

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

所得计算结果是相同的

从 $E^\ominus$ 求电池反应平衡常数 $K^\ominus$

$$\Delta_{\text{r}} G_{\text{m}}^\ominus = -zE^\ominus F$$

$$\Delta_{\text{r}} G_{\text{m}}^\ominus = -RT \ln K_a^\ominus$$

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

从 $E^\ominus$ 求电池反应平衡常数 $K^\ominus$

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

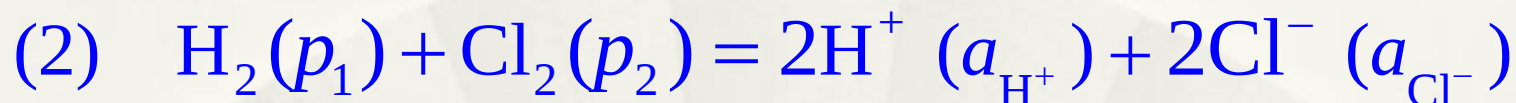
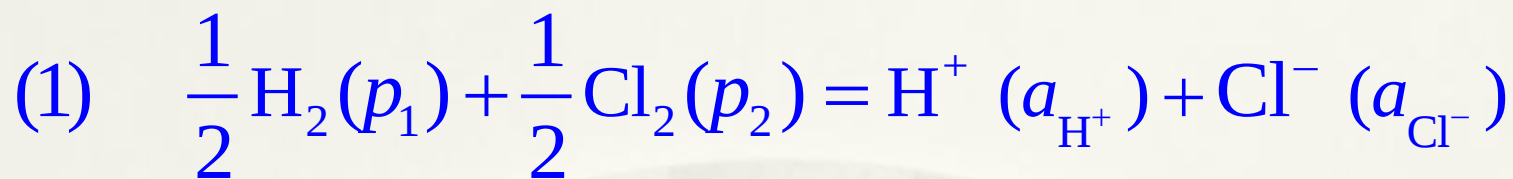
$E^\ominus$ 与 $K^\ominus$ 所处的状态不同。

$E^\ominus$ 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。 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。

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



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

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

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

$$E_1 = E_2$$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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: $\text{Ag (s)} + 1/2\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) = \text{AgCl(s)} + \text{Hg(s)}$ 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A g 与Hg₂Cl₂直接作用时,放热(或吸热)多少?

(1)可设计电池



负极反应: $\text{Ag(s)} + \text{Cl}^- - \text{e} = \text{AgCl(s)}$

正极反应: $\frac{1}{2}\text{Hg}_2\text{Cl}_2\text{(s)} + \text{e} = \text{Hg(l)} + \text{Cl}^-$

电池反应: $\text{Ag(s)} + \frac{1}{2}\text{Hg}_2\text{Cl}_2\text{(s)} = \text{AgCl(s)} + \text{Hg(l)}$

(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

§ 9.5 电动势产生的机理

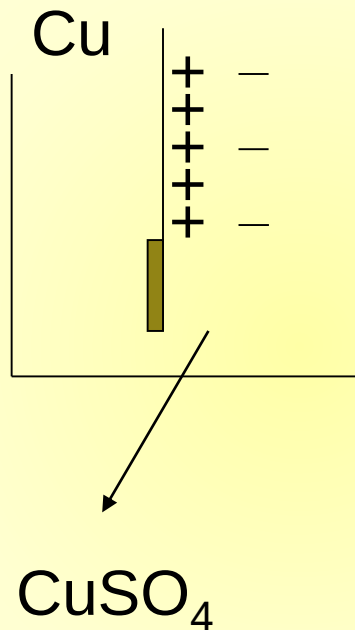
1. 电极与电解质溶液界面间电势差的形成
2. 接触电势 (两种不同金属间)
3. 液体接界电势 (两种不同电解质溶液或不同浓度的同一电解质间)

*液接电势的计算公式

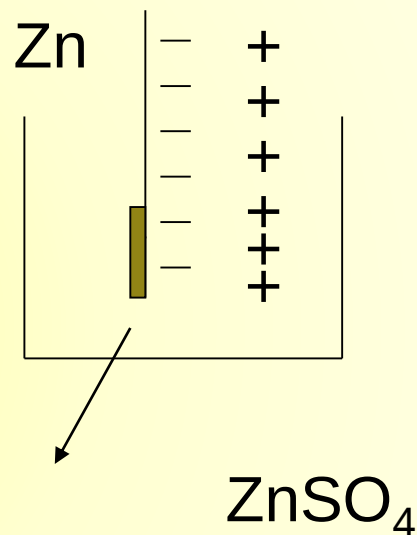
电池电动势的产生

1. 电极与电解质溶液界面间电势差的形成

金属晶格中有金属离子和能够自由移动的电子。当把一金属浸入含有该种金属离子的溶液时，如果金属离子在电极相中与溶液相中的化学势不相等，则金属离子会从化学势较高的相转移到化学势较低的相中。

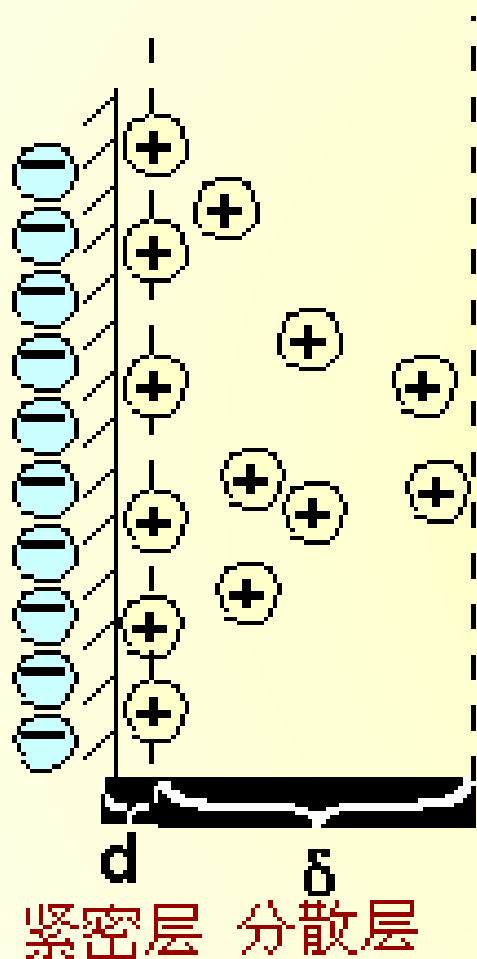


金属离子由溶液相进入电极相，使电极相荷正电而溶液相荷负电，如Cu|CuSO₄界面。



金属离子由电极相进入溶液相而将电子留在电极上导致电极相荷负电而溶液相荷正电，如Zn|ZnSO₄界面。

1.电极与电解质溶液界面间电势差的形成—双电层



在金属与溶液的界面上，由于正、负离子**静电吸引**和**热运动**两种效应的结果，溶液中的反离子只有一部分紧密地排在固体表面附近，相距约一、二个离子厚度称为**紧密层**(0.1nm)；

另一部分反离子按一定的浓度梯度扩散到本体溶液中，称为**扩散层**($10^{-10} - 10^{-6}\text{m}$)。

图7-3 双电层结构示意图

紧密层和扩散层构成了**双电层**。

1. 电极与电解质溶液界面间电势差的形成

如果规定溶液本体中的电位为零，电极相的电位为 ε ，则电极与溶液界面电势差就是 ε 。

ε 在双电层中的分布情况如图所示，即 ε 是紧密层电位 ψ_1 和分散层电位 ψ_2 之加和值：

$$\varepsilon = \psi_1 + \psi_2$$

而 ε 的数值与电极的种类、溶液中相应离子的活度以及温度等因素有关。

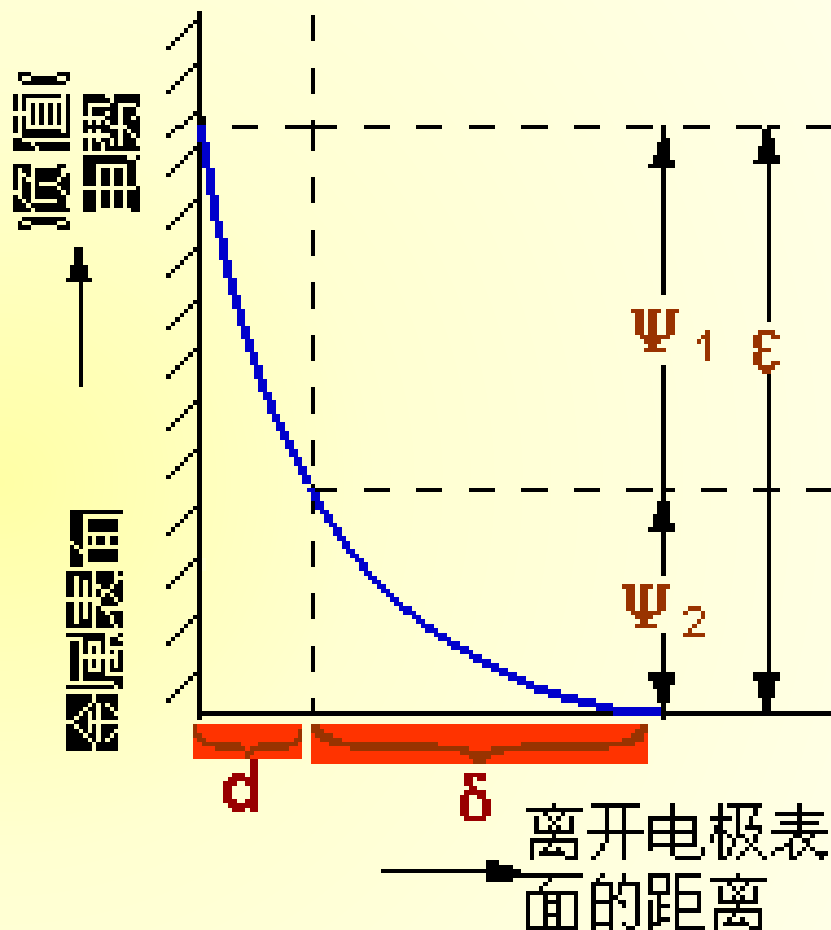


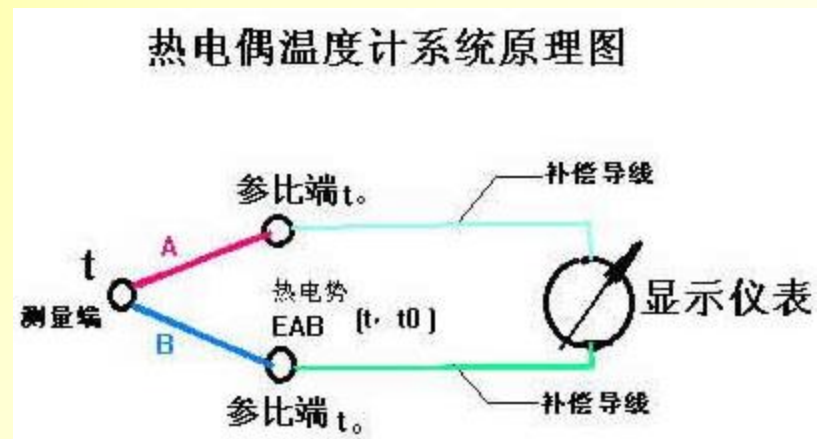
图7-4 双电层电位分布示意图

2. 不同金属间的**接触电势**

电子逸出功 —— 电子从金属表面逸出时, 为了克服表面势垒必须做的功。

逸出功的大小既与金属材料有关, 又与金属的表面状态有关。

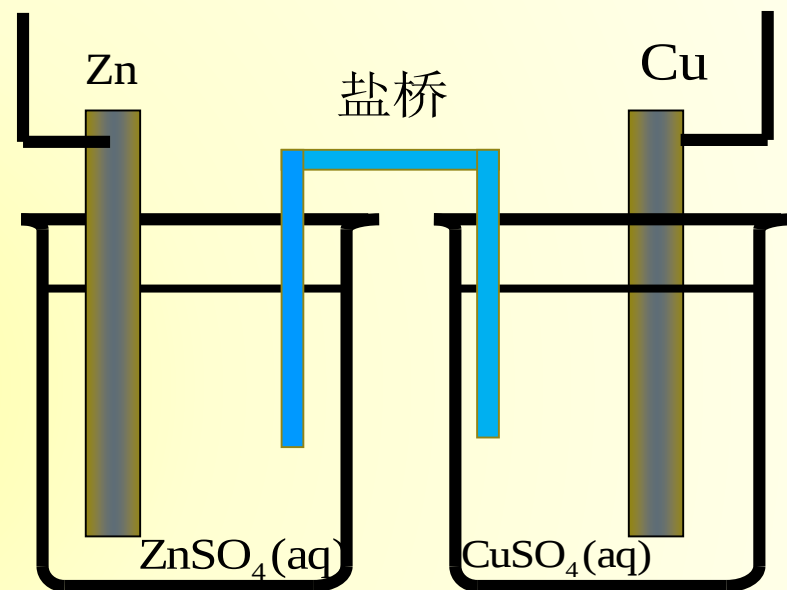
不同金属相互接触时, 由于**电子的逸出功**不同, 相互渗入的**电子不同**, 在界面上**电子分布不均匀**, 由此产生的电势差称为**接触电势**。



3. 溶质间的液体接界电势

简称 液接电势 (liquid junction potential)

在两个含不同溶质的溶液的界面上，或溶质相同而浓度不同的界面上，由于离子迁移的速率不同而产生的电势差，一般在0.03 V以下。



因为离子扩散是不可逆的，所以有液接电势存在的电池也是不可逆的，且液接电势的值很不稳定。

用盐桥可以使液接电势降到可以忽略不计。

盐桥的作用

盐桥是一个U型的玻璃管，其中充满含有电解质饱和溶液的琼脂的冻胶

作盐桥的电解质要具备：

1. $r_+ \approx r_-$, $t_+ \approx t_-$
2. 不与电池中的电解质发生反应
3. 盐桥中盐的浓度要很高，常用饱和溶液。

常用饱和KCl盐桥，因为 K^+ 与 Cl^- 的迁移数相近，当有 Ag^+ 时，用 KNO_3 或 NH_4NO_3 。

盐桥只能降低液接电势，但不能完全消除。只有电池反串联才能完全消除 E_j 。

液接电势的计算公式* (了解)

液体界面间的电迁移 (设通过1mol电量)



负极 (阳极) 氧化: $\text{H}_2(p) - 2e = 2\text{H}^+(m)$

正极 (阴极) 还原: $2\text{H}^+(m') + 2e = \text{H}_2(p)$

电池反应: $\text{H}^+(m') = \text{H}^+(m)$

通过1mol电量时 $t_+ \text{H}^+(a_{\text{H}^+}) \longrightarrow t_+ \text{H}^+(a'_{\text{H}^+})$

$t_- \text{Cl}^-(a_{\text{Cl}^-}) \longleftarrow t_- \text{Cl}^-(a'_{\text{Cl}^-})$

整个迁移过程Gibbs自由能的变化为

$$\begin{aligned} \Delta G_j &= t_+ RT \ln \frac{a_{\text{H}^+}}{a'_{\text{H}^+}} + t_- RT \ln \frac{a_{\text{Cl}^-}}{a'_{\text{Cl}^-}} \\ &= -zE_j F \end{aligned}$$

$$\Delta G_j = t_+ RT \ln \frac{a'_{H^+}}{a_{H^+}} + t_- RT \ln \frac{a_{Cl^-}}{a'_{Cl^-}} = -zE_j F$$

对1-1价电解质，设：

$$a_{H^+} = a_{Cl^-} = \frac{m}{m^\ominus}, \quad a'_{H^+} = a'_{Cl^-} = \frac{m'}{m^\ominus}$$

$$\Delta G_j = -zE_j F$$

$$E_j = \frac{t_+ RT}{zF} \ln \frac{a_{H^+}}{a'_{H^+}} - \frac{t_- RT}{zF} \ln \frac{a_{Cl^-}}{a'_{Cl^-}}$$

$$E_j = (t_+ - t_-) \frac{RT}{F} \ln \frac{m}{m'} \quad t_+ - t_- = 2t_+ - 1$$

$$E_j = (2t_+ - 1) \frac{RT}{F} \ln \frac{m}{m'}$$

测定液接电势，可计算离子迁移数。

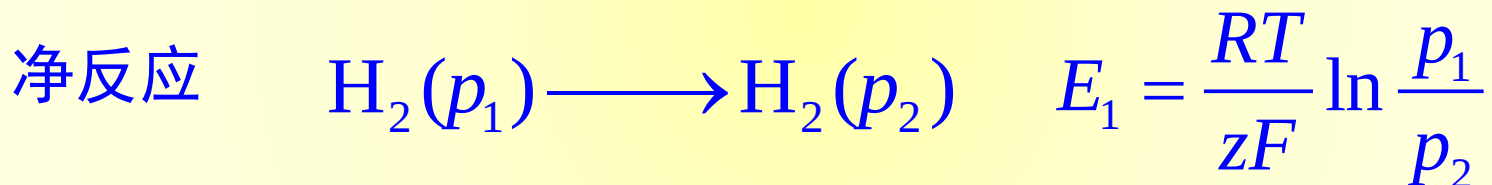
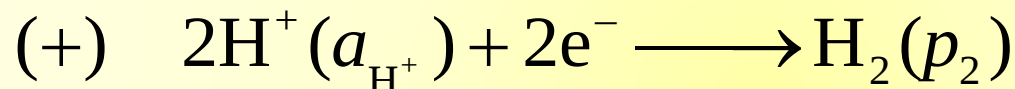
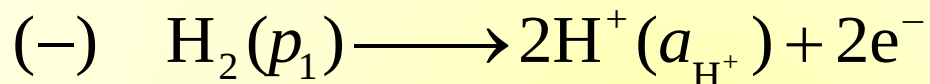
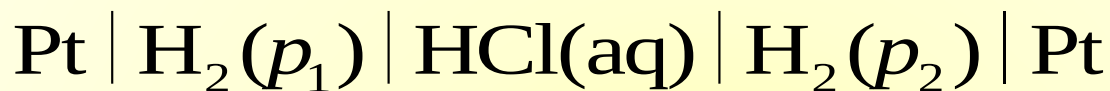
$$E_j = (t_+ - t_-) \frac{RT}{F} \ln \frac{m}{m'}$$

使用KCl盐桥,可以使液接电势几乎等于零,因为

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

浓差电池和盐桥（了解）

1. 电极浓差电池



因为两个电极相同，所以

$$E^\ominus = 0$$

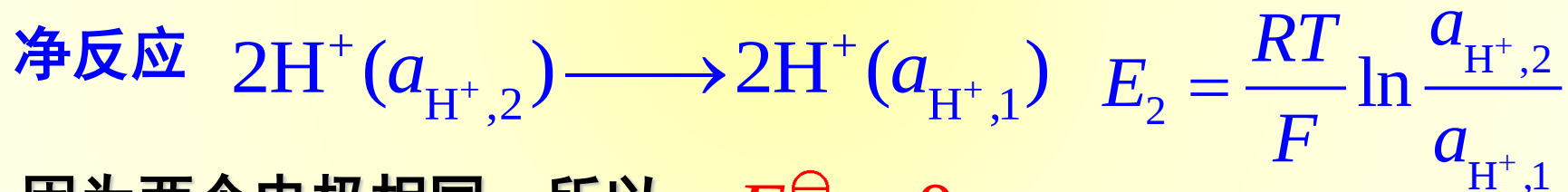
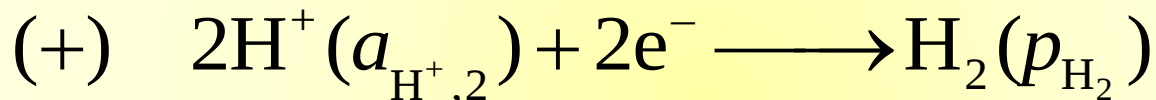
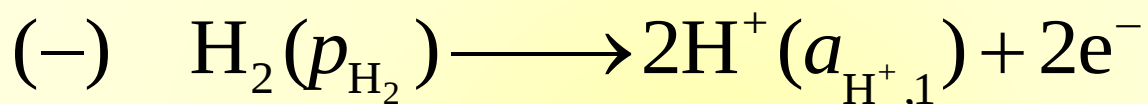
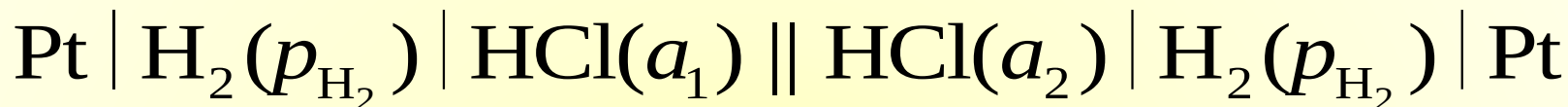
要使电池1成为自发电池，必须

$$p_1 > p_2$$

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

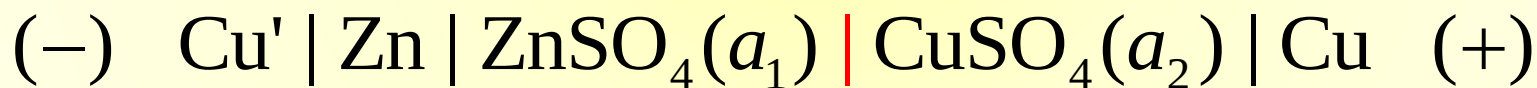
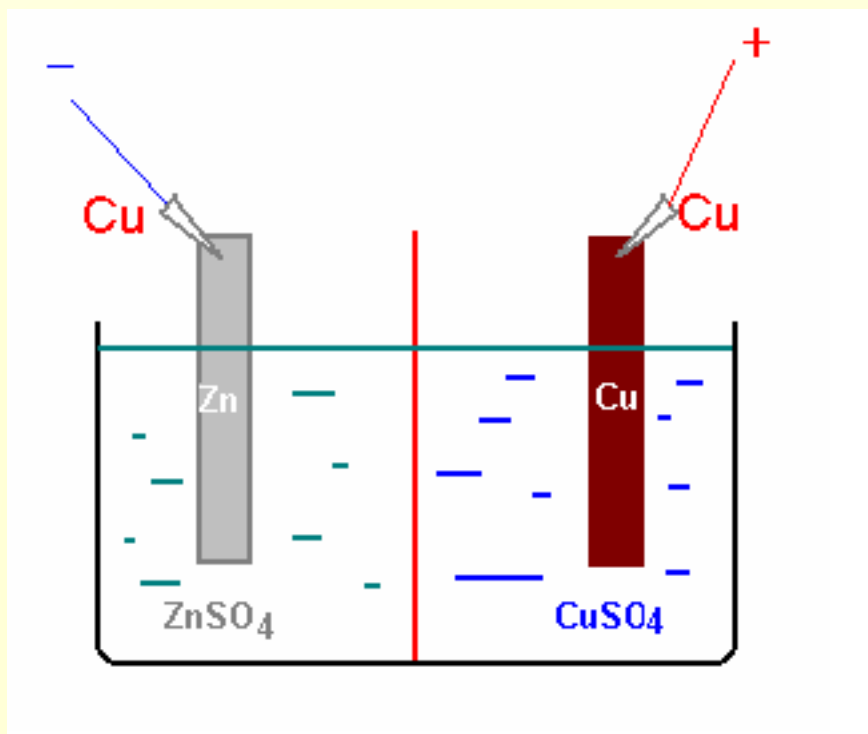
浓差电池的特点

(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。

电池电动势的产生（理解）

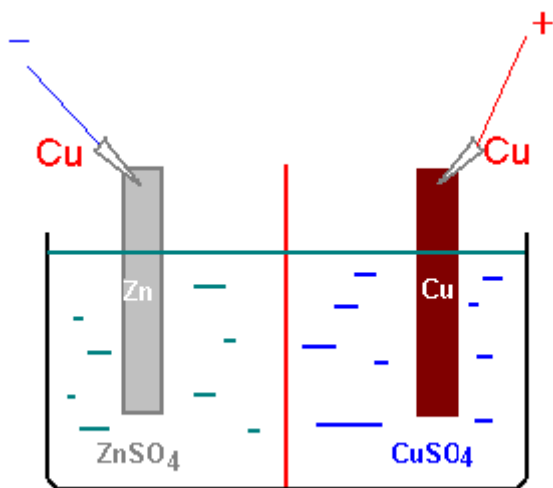


$\varphi_{\text{接触}} \quad \varphi_{-}$

$\varphi_{\text{液接}} \quad \varphi_{+}$

$$E = \varphi_{+} + \varphi_{-} + \varphi_{\text{接触}} + \varphi_{\text{液接}}$$

电动势的产生 (理解)



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,离子从金属进入溶液的过程或溶液中的离子在金属上沉积的过程,仅仅进行到在电极上建立稳定的电势差为止.此时,两种金属离子达到平衡状态,此时的平衡电极电势不相等.

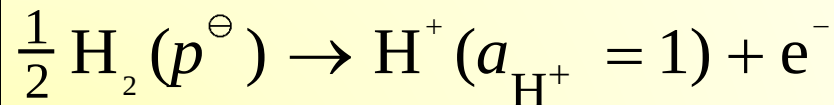
2.若用导线将Zn片和Cu片连接起来,则由于两电极之间的电位差以及Zn与Cu之间的接触电势,使一定数量的电子由Zn极通过导线流入Cu极. Zn片上电荷的减少和Cu片上电荷的增多,破坏了原有两电极上的双电层,所以Zn片上重新析出 Zn^{2+} ,Cu片上 Cu^{2+} 沉积.此时又有电子从Zn极流向Cu.....。这是一个自动进行过程, 锌极上发生氧化反应; 铜极上发生还原反应.

§ 9.6 电极电势和电池的电动势

标准电极电势—标准氢电极

电池电动势的计算

标准氢电极



规定：

$$m_{\text{H}^+} = 1.0 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$\gamma_{m,\text{H}^+} = 1.0$$

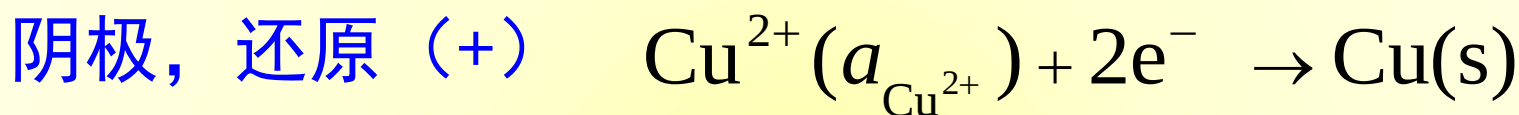
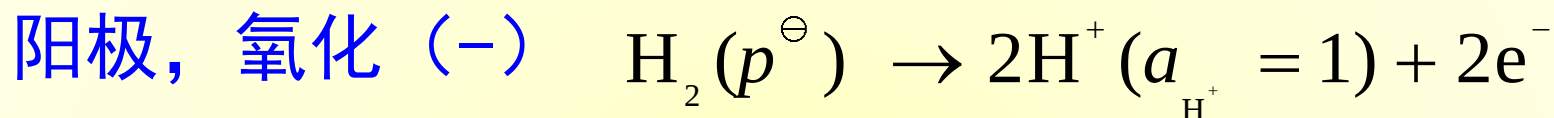
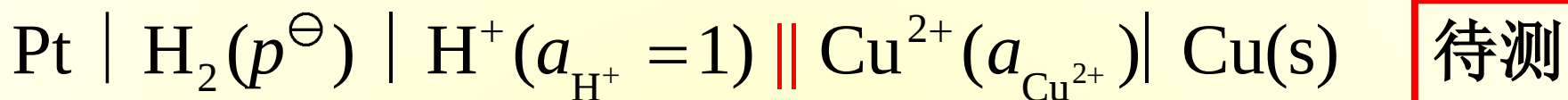
$$a_{m,\text{H}^+} = 1.0$$

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

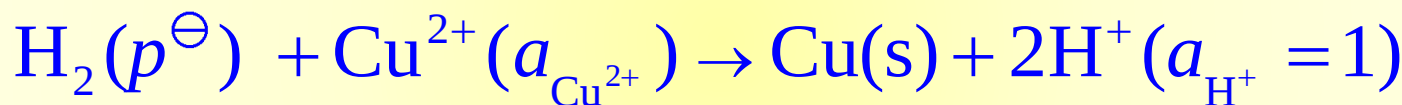
用镀铂黑的金属铂导电

氢标还原电极电势

$$\varphi_{(\text{Ox}|\text{Red})}$$



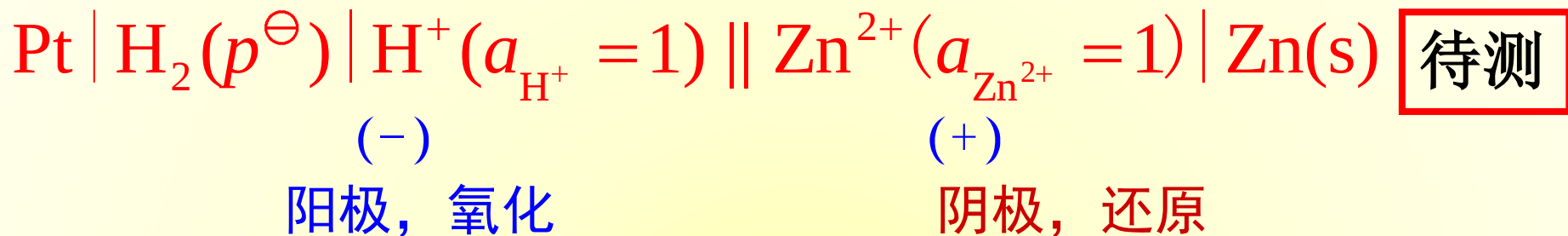
电池净反应



$$\begin{aligned} E &= \varphi_{\text{R}} - \varphi_{\text{L}} = \varphi_{+(\text{Ox}|\text{Red})} - \varphi_{-(\text{Ox}|\text{Red})} \\ &= \varphi_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}} - \varphi_{\text{H}^+|\text{H}_2}^\ominus = \varphi_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}} \end{aligned}$$

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



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

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

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。

电极电势的大小反映了电极上可能发生反应的次序

电极电势越小，越容易失去电子，越容易氧化，是较强的还原剂

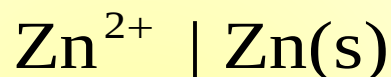
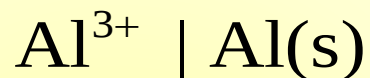
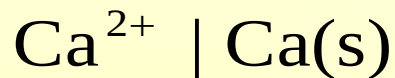
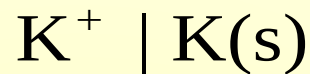
电极电势越大，越容易得到电子，越容易还原，是较强的氧化剂

利用标准电动序，在**原电池**中，可以判断哪个做正极，哪个为负极。**电势小者氧化, 为负极**

在**电解池**中，可以判断电极上发生反应的次序，**阳极上, 小者先氧化，阴极上, 大者先还原**

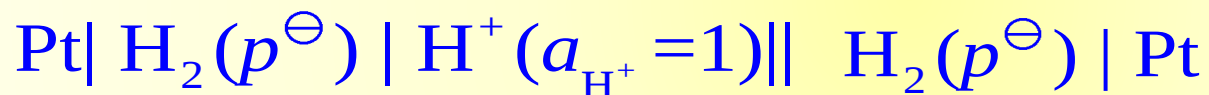
标准氢电极 || 给定电极

E 增大

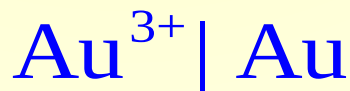
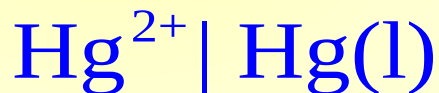


$$\varphi_{\text{Ox} | \text{Red}}^{\ominus} < 0$$

(非自发电池)



$$\varphi_{\text{Ox} | \text{Red}}^{\ominus} = 0$$



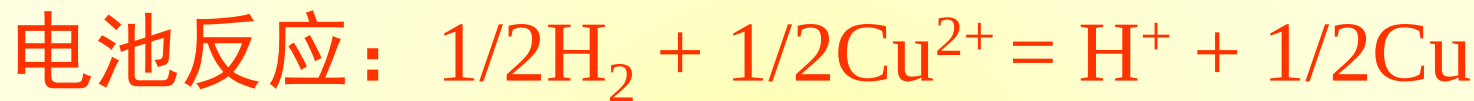
$$\varphi_{\text{Ox} | \text{Red}}^{\ominus} > 0$$

(自发电池)



电极电势计算通式-电极电势的Nernst方程

如何从标准还原电极电势表计算实际电极的还原电极电势？
 $\text{Pt} \mid \text{H}_2(p^\ominus) \mid \text{H}^+(a_{\text{H}^+} = 1) \parallel \text{Cu}^{2+} \mid \text{Cu(s)}(\text{待测})$



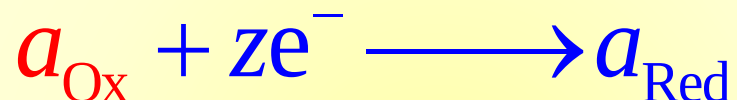
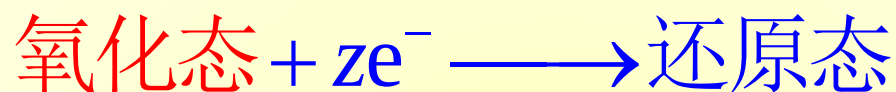
电池反应的能斯特方程：
$$E = E^\ominus - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}^+} \square (a_{\text{Cu}})^{1/2}}{(a_{\text{H}_2})^{1/2} \square (a_{\text{Cu}^{2+}})^{1/2}}$$

$$\varphi_{\text{Cu}^{2+} \mid \text{Cu}} = \varphi_{\text{Cu}^{2+} \mid \text{Cu}}^\ominus - \frac{RT}{F} \ln \frac{(a_{\text{Cu}})^{1/2}}{(a_{\text{Cu}^{2+}})^{1/2}}$$

这就是计算还原电极电势的Nernst方程

电极电势计算通式

如何从标准还原电极电势表计算实际电极的还原电极电势？

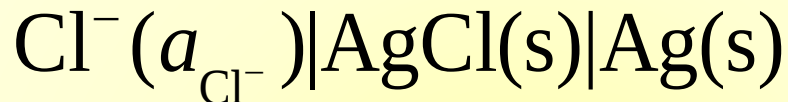


$$\begin{aligned}\varphi_{(\text{Ox}|\text{Red})} &= \varphi^{\ominus}_{(\text{Ox}|\text{Red})} - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{Red}}}{a_{\text{Ox}}} \\ &= \varphi^{\ominus}_{\text{Ox}|\text{Red}} - \frac{RT}{zF} \ln \prod_{\text{B}} a_{\text{B}}^{\nu_{\text{B}}}\end{aligned}$$

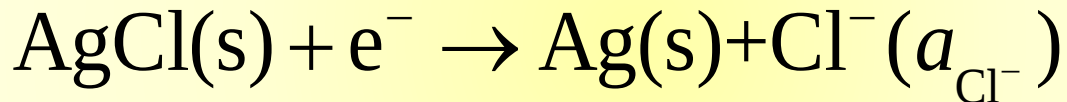
这是计算电极还原电极电势的 **Nernst** 方程

电极电势计算通式

例如有电极



电极的还原反应为



电极电势的计算式为

$$\begin{aligned}\varphi_{\text{Cl}^-|\text{AgCl}|\text{Ag}} &= \varphi_{\text{Cl}^-|\text{AgCl}|\text{Ag}}^{\ominus} - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{Ag}} a_{\text{Cl}^-}}{a_{\text{AgCl}}} \\ &= \varphi_{\text{Cl}^-|\text{AgCl}|\text{Ag}}^{\ominus} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}\end{aligned}$$

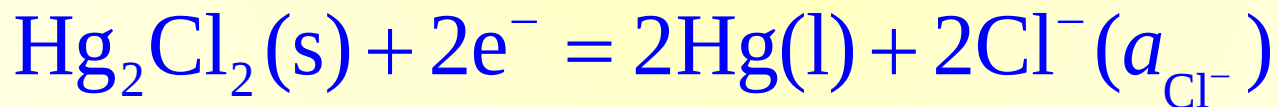
二级标准电极——甘汞电极

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**。



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

甘汞电极的电极反应



甘汞电极的电极电势**只与氯离子的活度有关**

二级标准电极——甘汞电极

甘汞电极有确定电极电势, 可作二级标准电极。



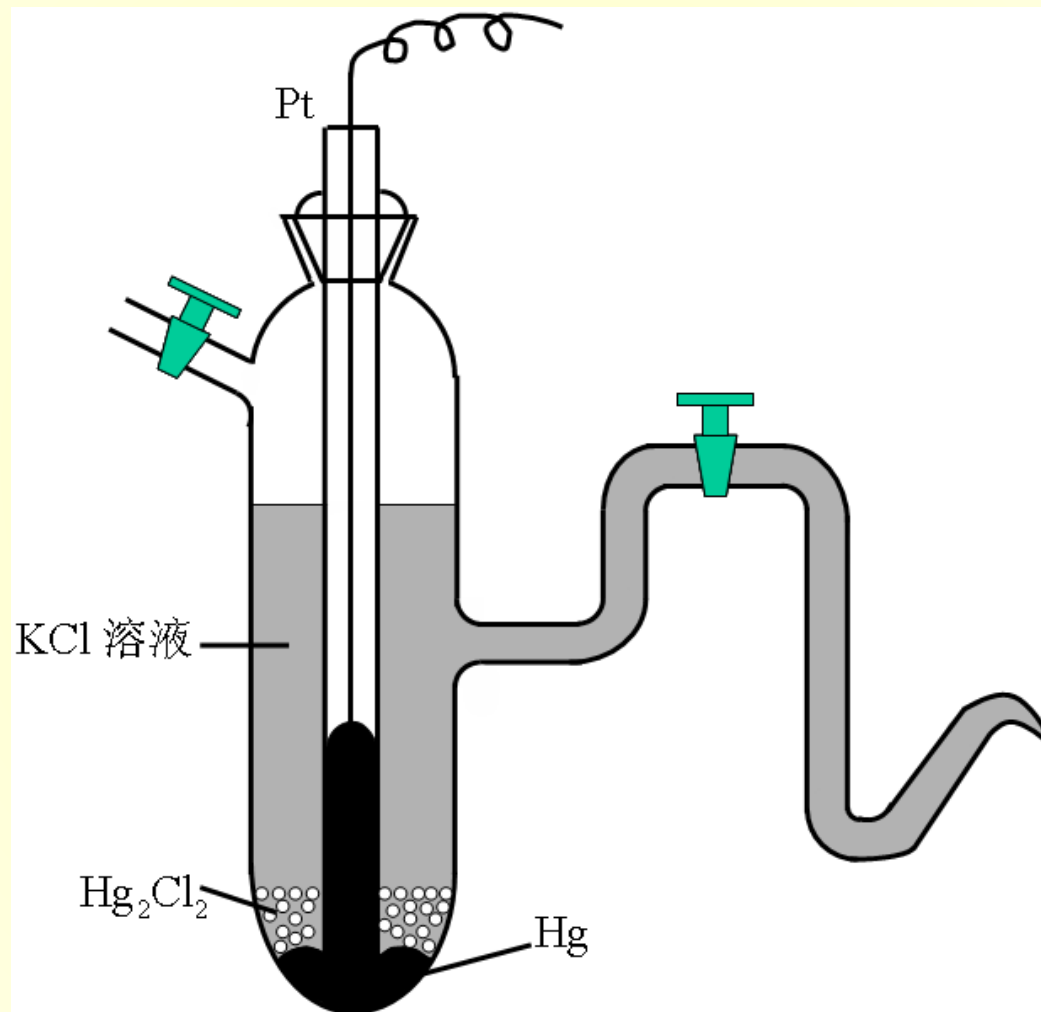
$$E = \varphi(\text{Cl}^- | \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) | \text{Hg}) = \varphi_{(\text{Cl}^- | \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) | \text{Hg})}^\theta - \frac{RT}{F} \ln(a_{\text{Cl}^-})$$

$$= 0.2680 - 0.0257 \ln(a_{\text{Cl}^-})$$

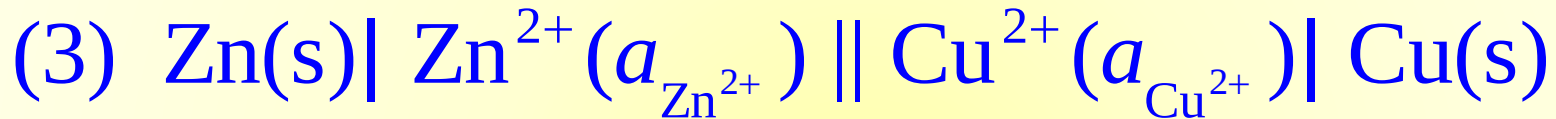
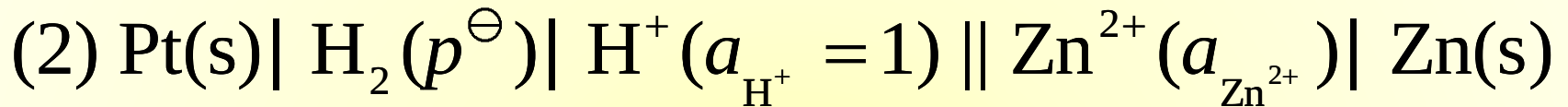
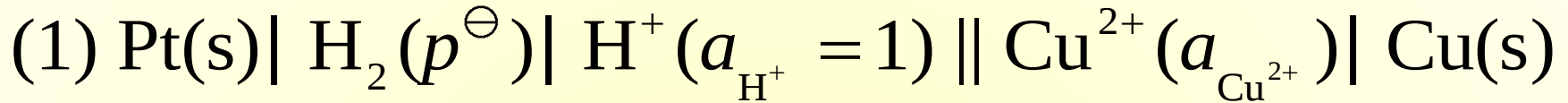


m_{Cl^-}	$\varphi(\text{Cl}^- \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) \text{Hg})$
0.1	0.3337 V
1.0	0.2801 V
饱和	0.2412 V

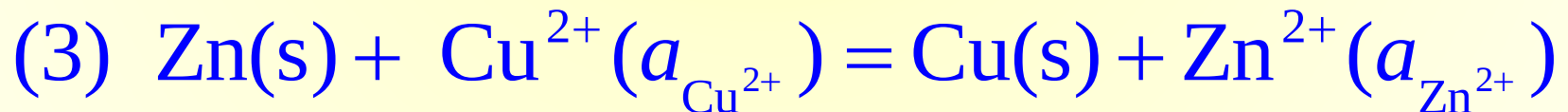
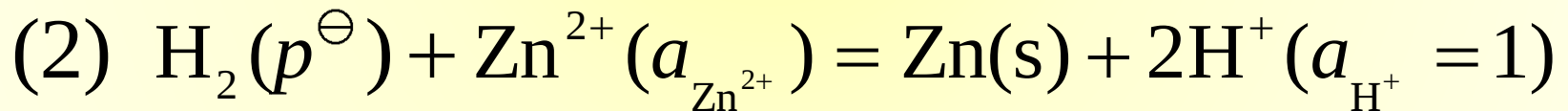
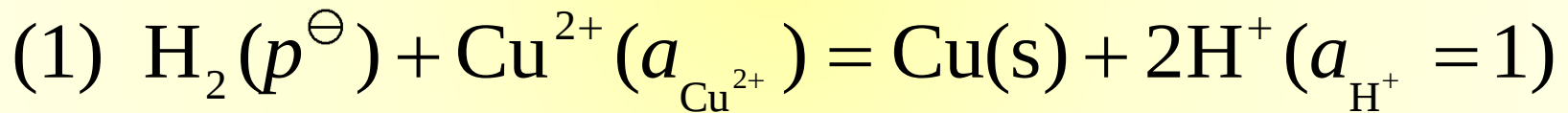
二级标准电极——甘汞电极



电池电动势的计算—为何是 $E = \varphi_{(+)} - \varphi_{(-)}$



电池反应分别为



$$(3) = (1) - (2) \quad \Delta_{\text{r}}G_{\text{m}}(3) = \Delta_{\text{r}}G_{\text{m}}(1) - \Delta_{\text{r}}G_{\text{m}}(2)$$

电池电动势的计算—为何是 $E = \varphi_{(+)} - \varphi_{(-)}$

$$\Delta_r G_m(1) = -2E_1 F$$

$$E_1 = \varphi_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu(s)}}$$

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

$$E_2 = \varphi_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn(s)}}$$

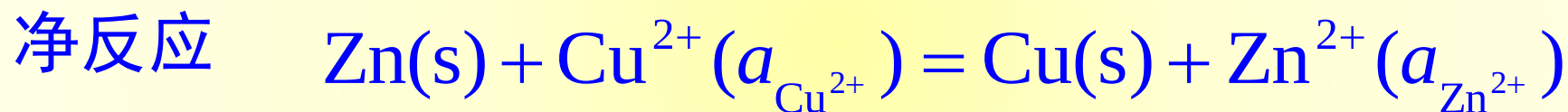
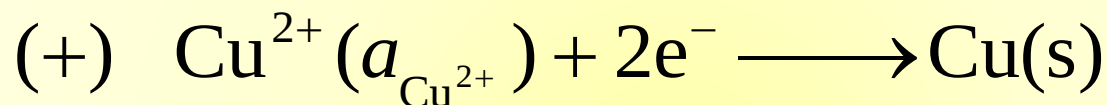
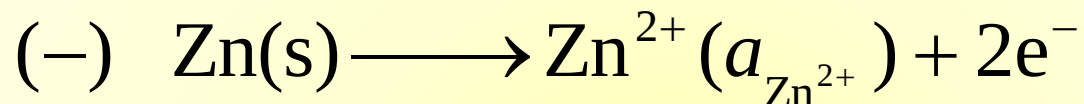
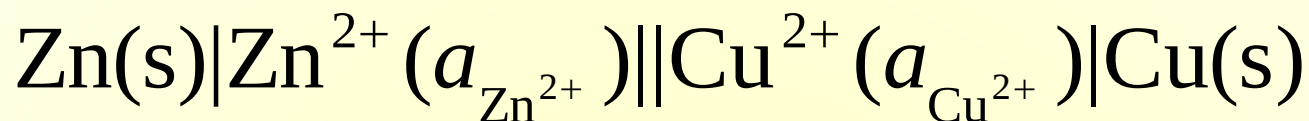
$$\Delta_r G_m(3) = -2E_1 F - (-2E_2 F) = -2E_3 F$$

$$E_3 = E_1 - E_2 = \varphi_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu(s)}} - \varphi_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn(s)}}$$

电池电动势计算通式

$$E = \varphi_{\text{Ox}|\text{Red}}(+)-\varphi_{\text{Ox}|\text{Red}}(-)$$

电池电动势的计算



计算方法1：用电极电势计算

$$E = \varphi_{\text{Ox}|\text{Red}} (+) - \varphi_{\text{Ox}|\text{Red}} (-)$$

$$= \left[\varphi_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}}^{\ominus} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Cu}}}{a_{\text{Cu}^{2+}}} \right] - \left[\varphi_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}}^{\ominus} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Zn}}}{a_{\text{Zn}^{2+}}} \right]$$

电池电动势的计算

$$E = [\varphi_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}}^{\ominus} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{a_{\text{Cu}^{2+}}}] - [\varphi_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}}^{\ominus} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{a_{\text{Zn}^{2+}}}]$$

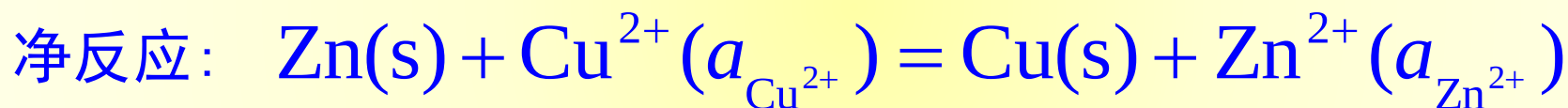
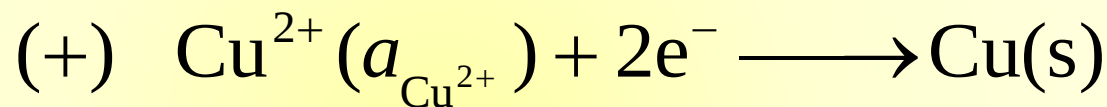
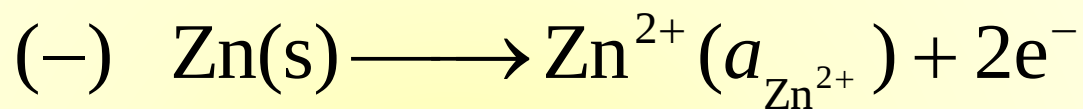
注意事项

1. 电极反应和电池反应都必须物量和电荷量平衡
2. 电极电势都必须用还原电极电势，电动势等于正极的还原电极电势减去负极的还原电极电势
3. 要注明反应温度，不注明是指298 K

要注明电极的物态，气体要注明压力，溶液要注明浓度

电池电动势的计算

计算方法2：直接用电池电动势的Nernst方程



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

$$E^{\ominus} = \varphi_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}}^{\ominus} - \varphi_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}}^{\ominus}$$

两种方法结果相同

作业

P112

17; 20; 27; 29 (4) ; 38