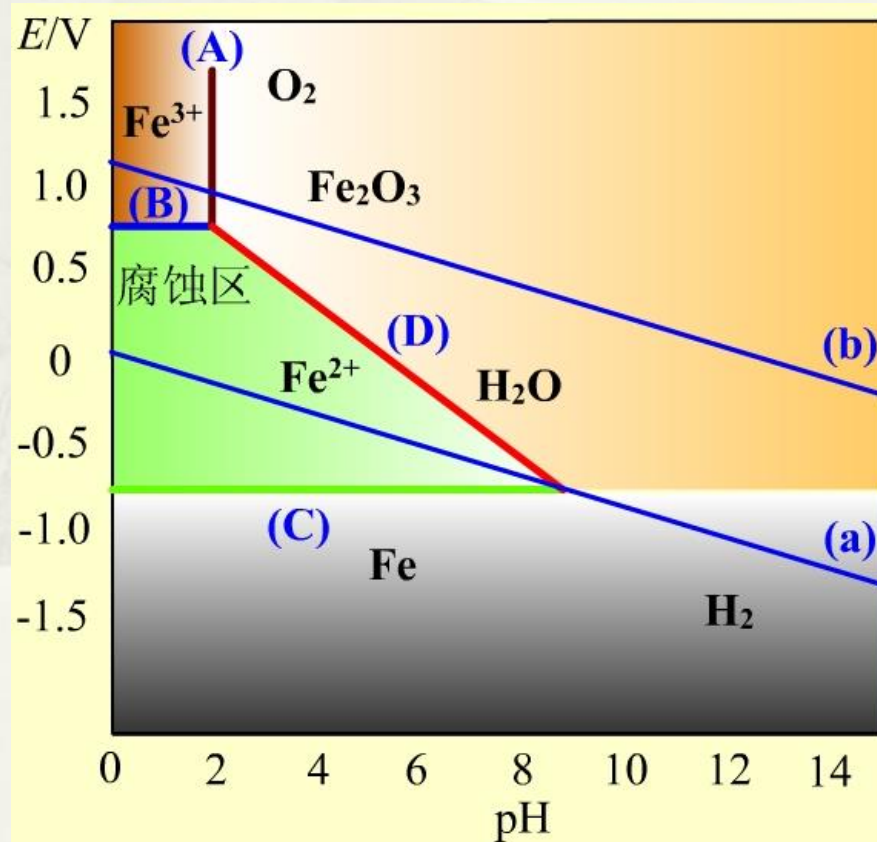
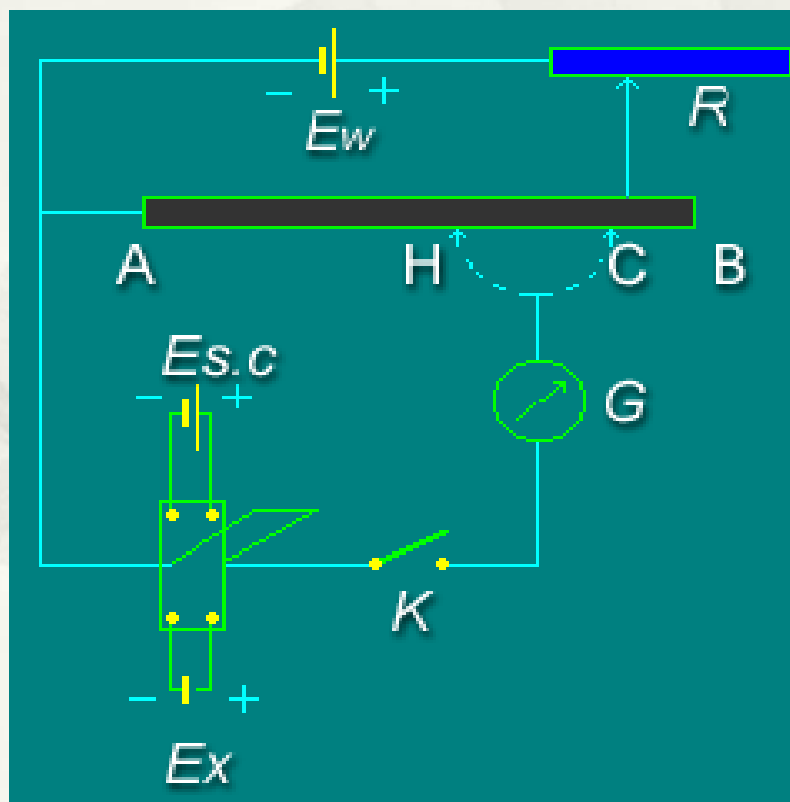


物理化学电子教案—第九章

可逆电池的电动势及其应用



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）

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**，可充电电池也不是可逆电池。

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**需要最小的电能进行电解。可以进行热力学研究。

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+}
- ✦ 氢电极
- ✦ 氧电极
- ✦ 卤素电极
- ✦ 汞齐电极 $\text{Na}^+(a_+) \mid \text{Na(Hg)}(a)$ 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, $\text{Cl}^-(a_-) \mid \text{AgCl(s)} \mid \text{Ag(s)}$
- ✦ 金属-氧化物电极, $\text{H}^+(a_+) \mid \text{Ag}_2\text{O(s)} \mid \text{Ag(s)}$

(3) 第三类电极

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

§ 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

§ 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）

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

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

电池电动势的能斯特方程

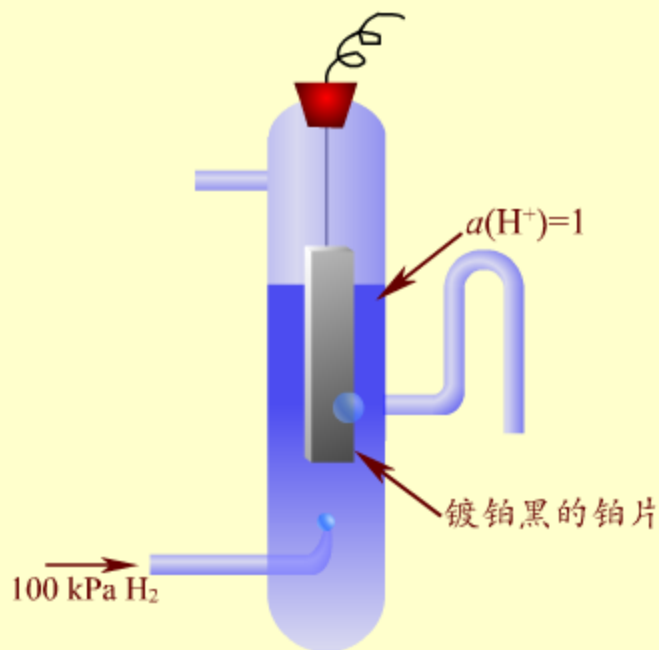
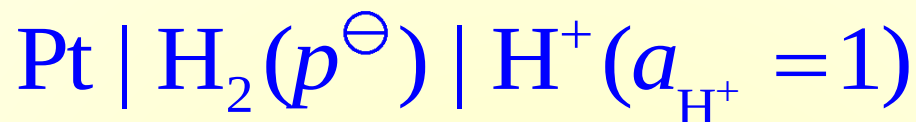
- * 电极电势的绝对值不可测定
- * 电池电动势（正负极电极电势差）可测定
- * 选取标准氢电极为参照物0，其他标准电极与氢标电极组成电池，测其电势差即为该标准电极的电极电势。
- * 电池的标准电动势容易获得
- * 电池在非标准状态下的电动势如何获得？

§ 9.6 电极电势和电池的电动势 p77

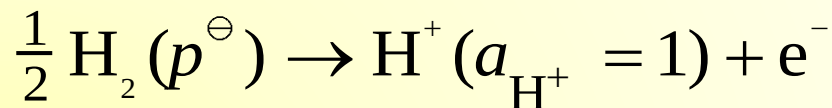
标准电极电势—标准氢电极

电池电动势的计算

标准氢电极



标准氢电极



规定：

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

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

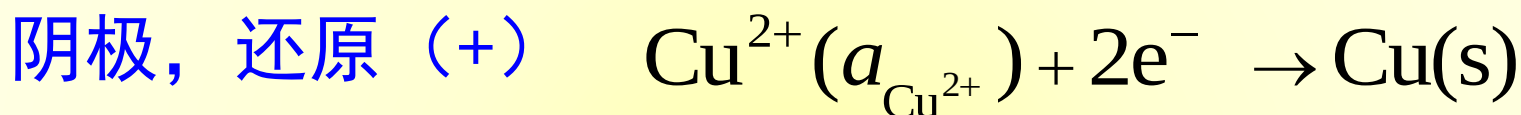
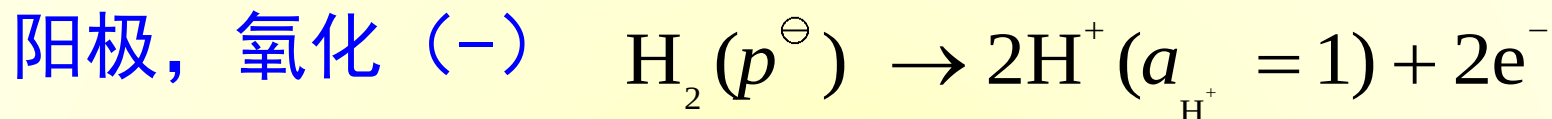
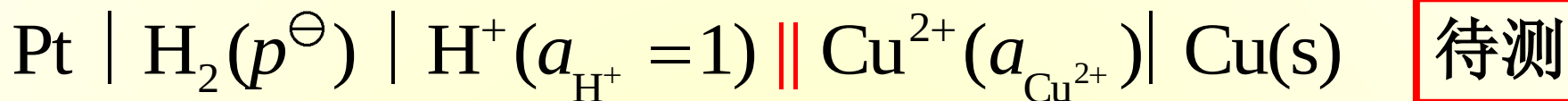
$$a_{m,\text{H}^+} = 1.0$$

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

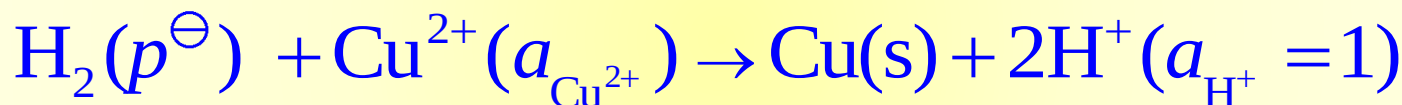
用镀铂黑的金属铂导电

氢标还原电极电势

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



电池净反应

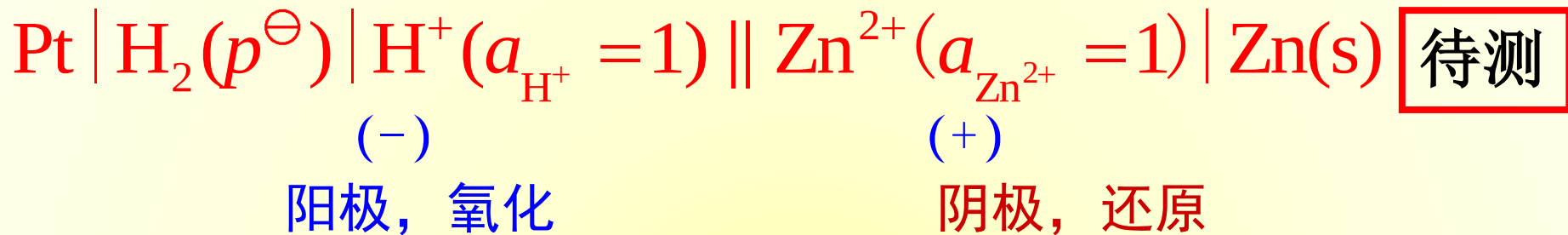


$$E = \varphi_{\text{R}} - \varphi_{\text{L}} = \varphi_{+(\text{Ox}|\text{Red})} - \varphi_{-(\text{Ox}|\text{Red})}$$

$$= \varphi_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}} - \varphi_{\text{H}^+|\text{H}_2}^\ominus = \varphi_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}}$$

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



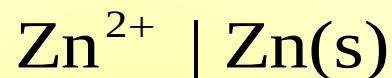
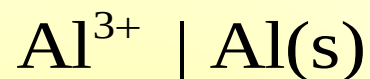
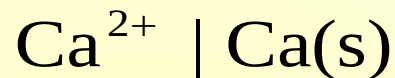
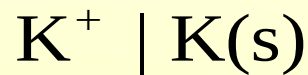
$$E = E_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}}^{\ominus} - E_{\text{H}^{+}|\text{H}_2}^{\ominus} = -0.763 \text{ V}$$

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

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。

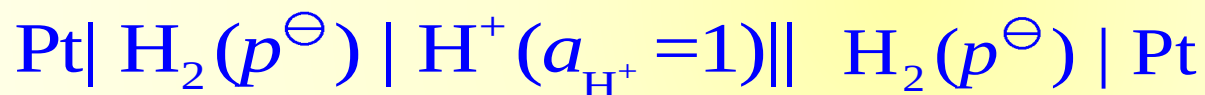
标准氢电极 || 给定电极

E 增大

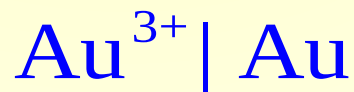
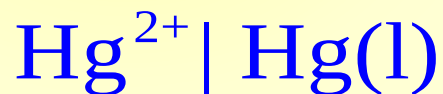


$$\varphi_{\text{Ox} | \text{Red}}^{\ominus} < 0$$

(非自发电池)



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

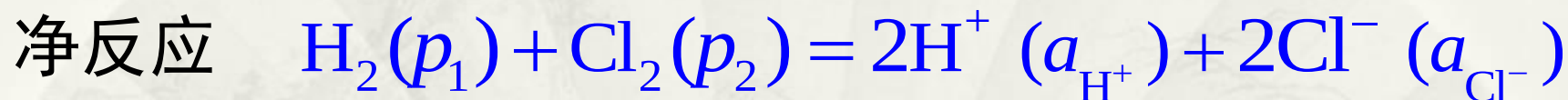
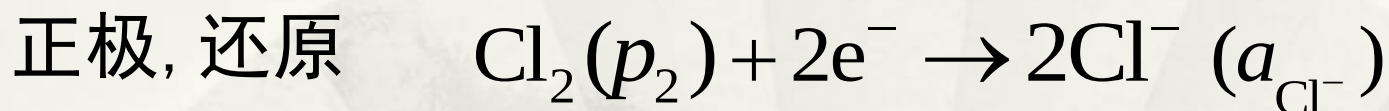
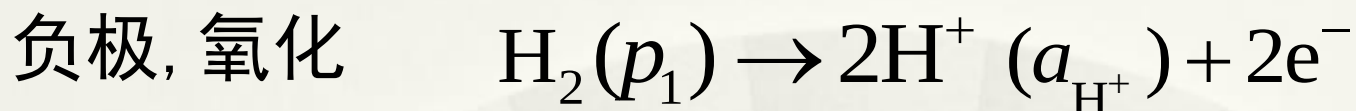


$$\varphi_{\text{Ox} | \text{Red}}^{\ominus} > 0$$

(自发电池)



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

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。

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

$$dG = -SdT + Vdp$$

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

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

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

根据温度系数的正负, 可判定可逆电池热效应的正负

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

有电池 $\text{Cu(s)} \mid \text{Cu}(\text{Ac})_2(0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}) \mid \text{AgAc(s)} \mid \text{Ag(s)}$ ，
已知298 K时该电池的电动势 $E(298\text{K}) = 0.372 \text{ V}$ ，
在308 K时 $E(308\text{K}) = 0.374 \text{ V}$ ，设电动势E随温度的
变化是均匀的。又知298 K时 $E_{\text{Ag}^+|\text{Ag}}^\ominus = 0.799 \text{ V}$ ，
 $E_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}}^\ominus = 0.337 \text{ V}$

- (1) 写出电极反应和电池反应。
- (2) 当电池反应中电子的得失数为2时，求反应进度为1 mol时的 $\Delta_r G_m$, $\Delta_r H_m$ 和 $\Delta_r S_m$ 。
- (3) 请设计一个电池，并借助该电池的电动势求醋酸银AgAc(s)的活度积常数（设活度因子均为1）。

新课： § 9.5 电动势产生的机理

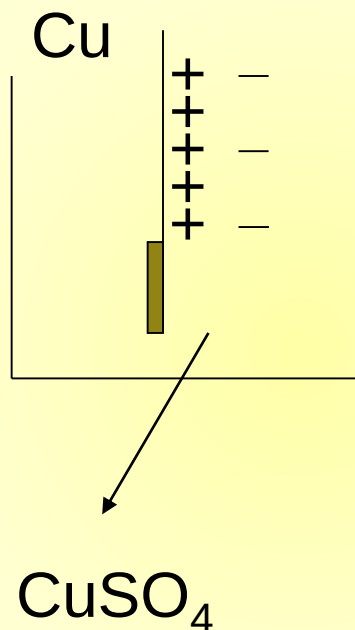
1. 电极与电解质溶液界面间电势差的形成
2. 接触电势 (两种不同金属间)
3. 液体接界电势 (两种不同电解质溶液或不同浓度的同一电解质间)

*液接电势的计算公式

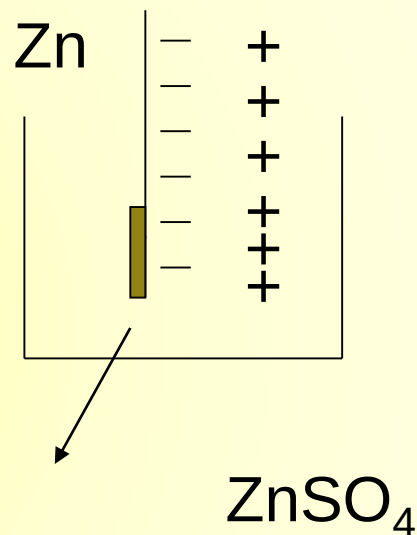
电池电动势的产生

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。

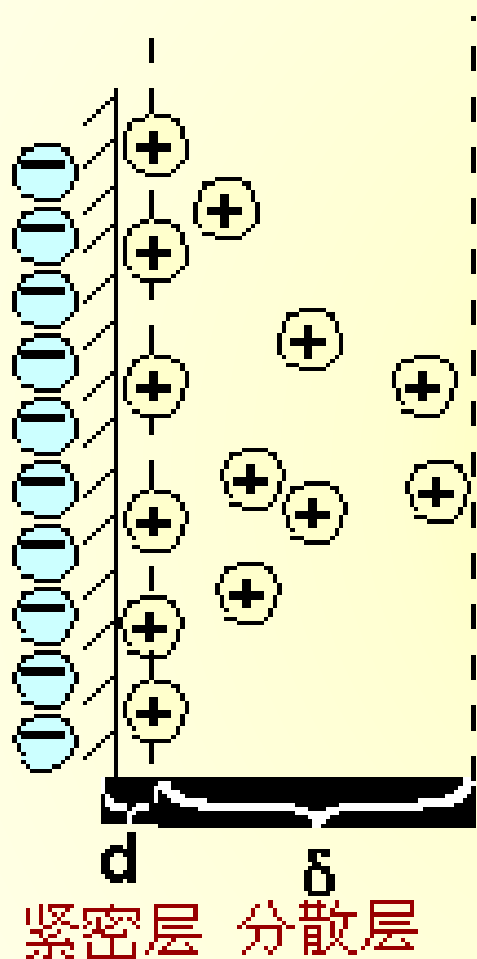


金属离子由溶液相进入电极相，使电极相荷正电而溶液相荷负电，如Cu|CuSO₄界面。



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。

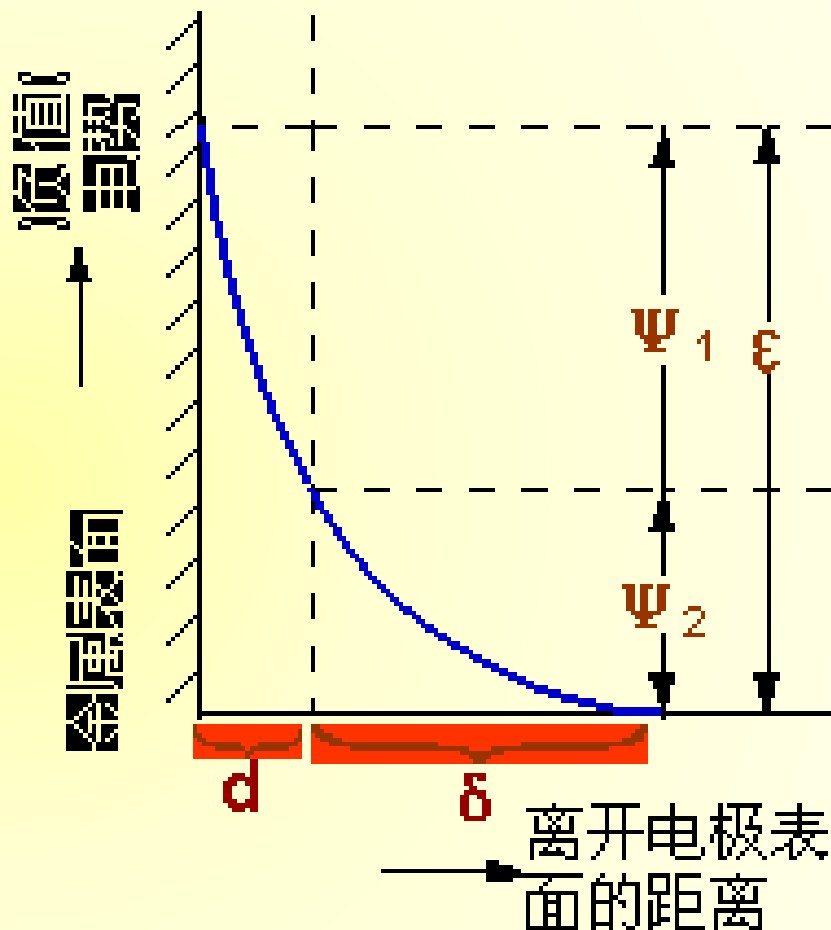
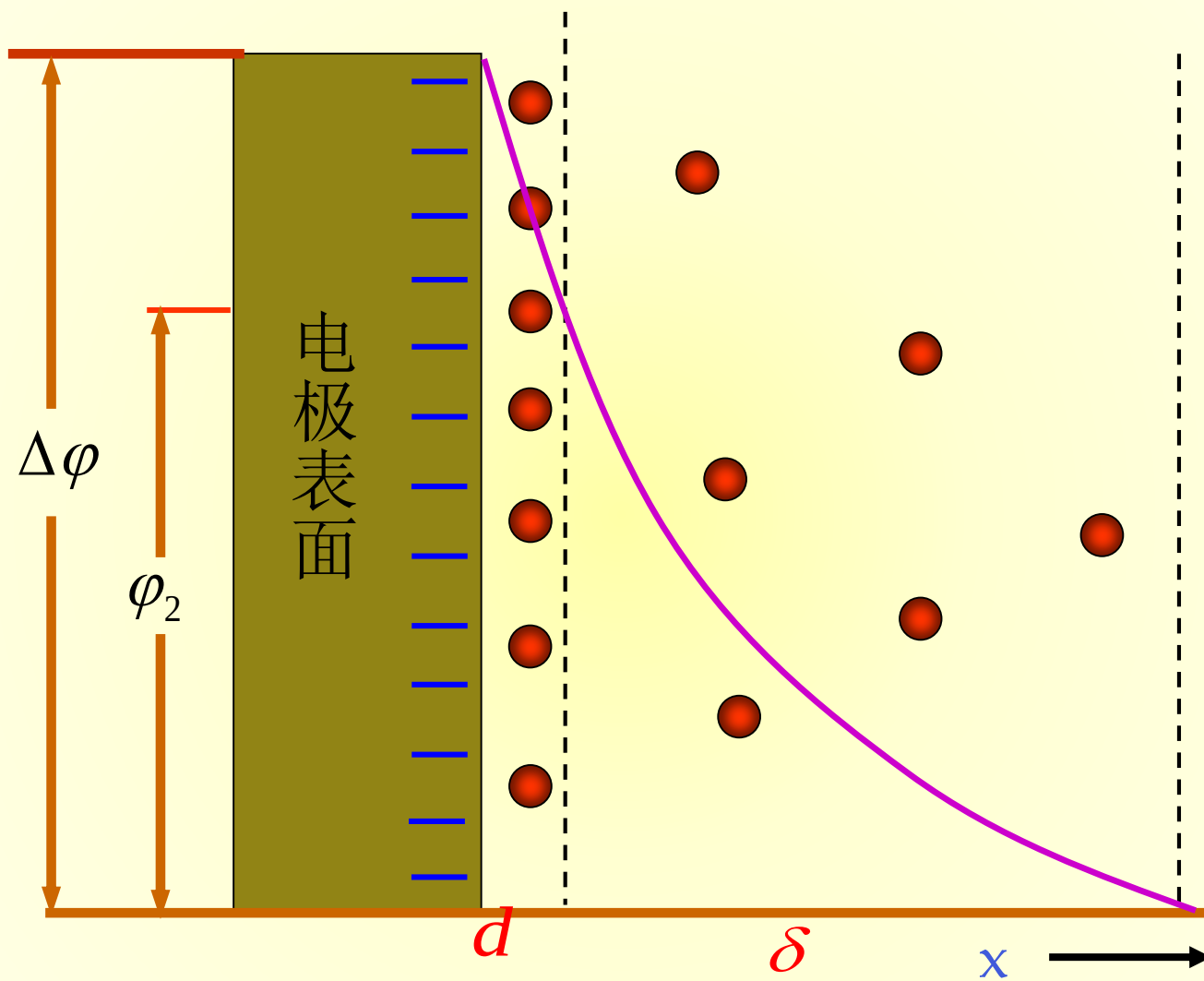


图7-4 双电层电位分布示意图

扩散双电层模型

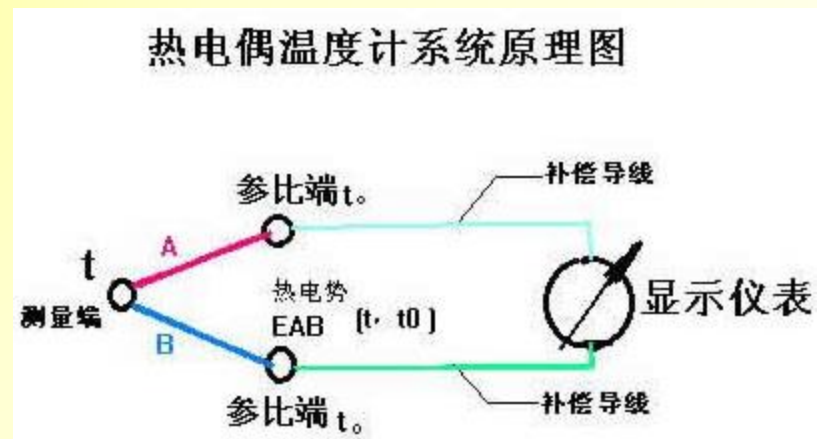


2. 不同金属间的接触电势

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。

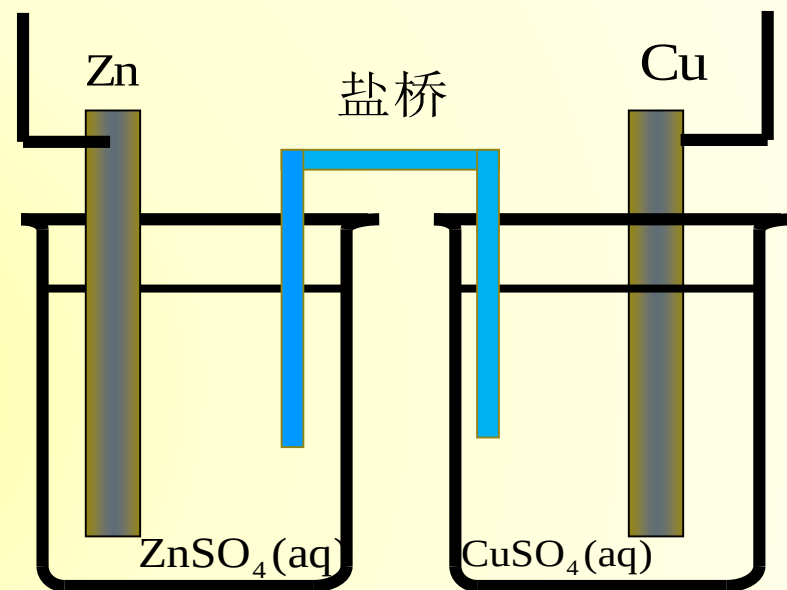
不同金属相互接触时, 由于**电子的逸出功**不同, 相互渗入的**电子不同**, 在界面上**电子分布不均匀**, 由此产生的电势差称为**接触电势**。



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。

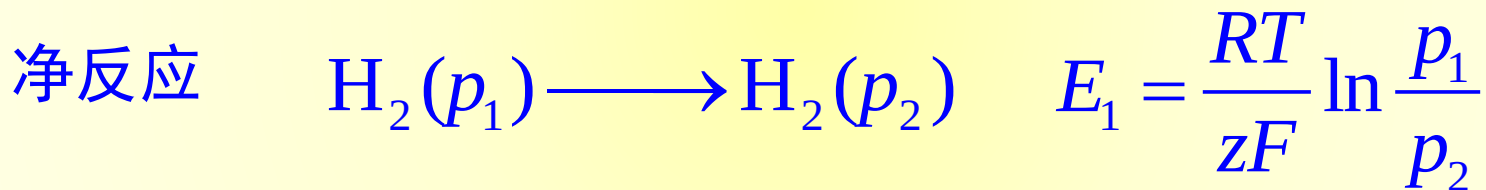
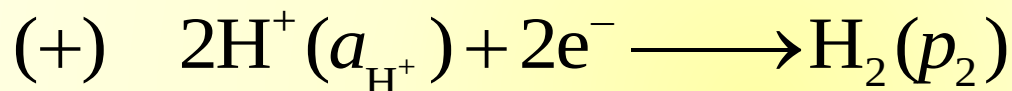
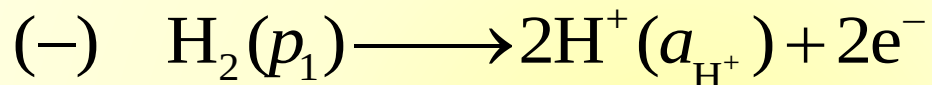
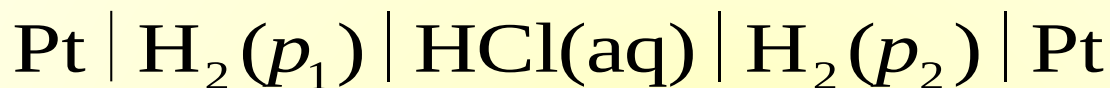
$$E_j = (t_+ - t_-) \frac{RT}{F} \ln \frac{m}{m'}$$

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

$$E^\ominus = 0$$

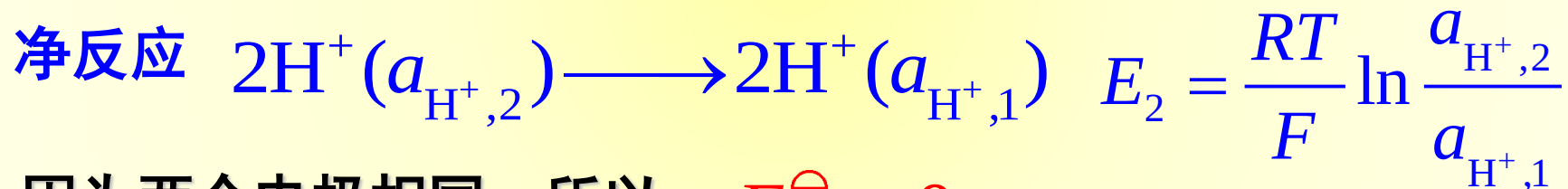
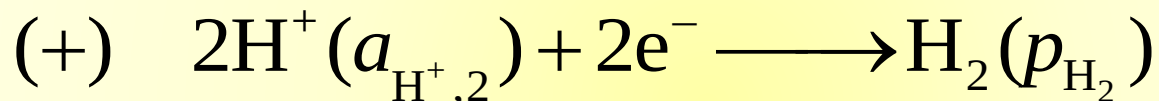
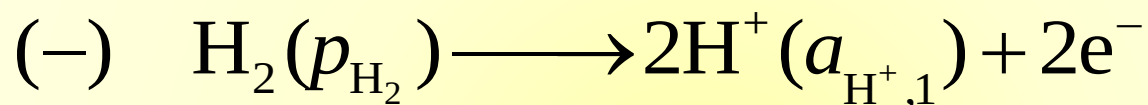
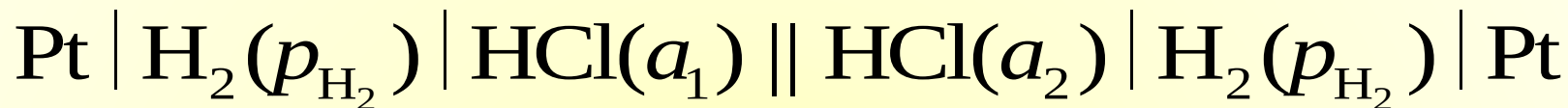
要使电池1成为自发电池，必须

$$p_1 > p_2$$

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

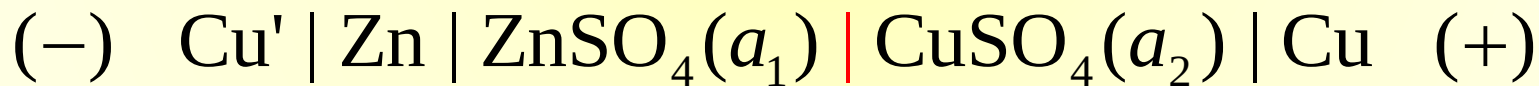
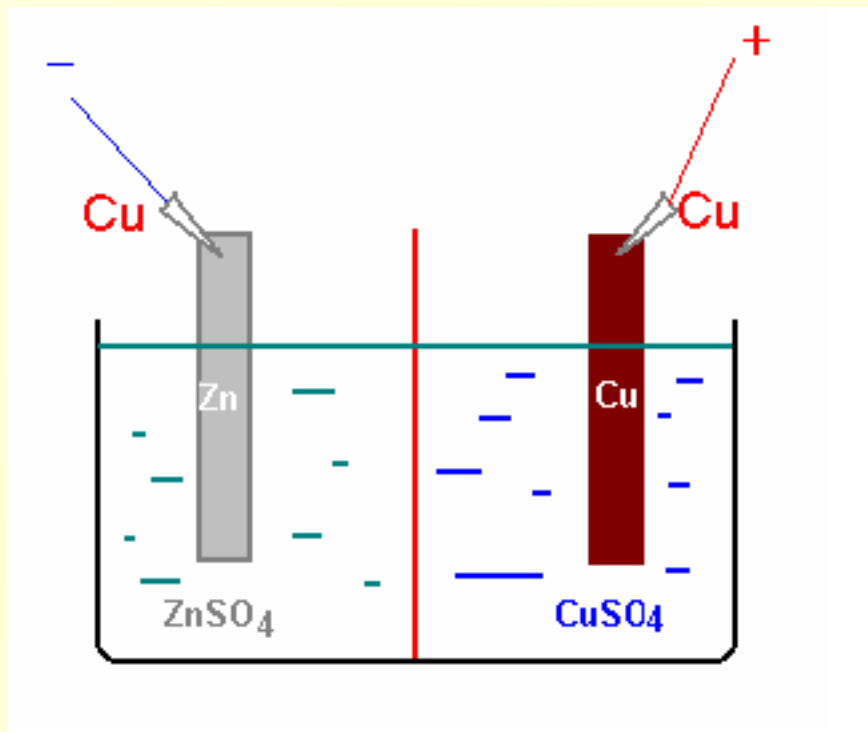
浓差电池的特点

(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）

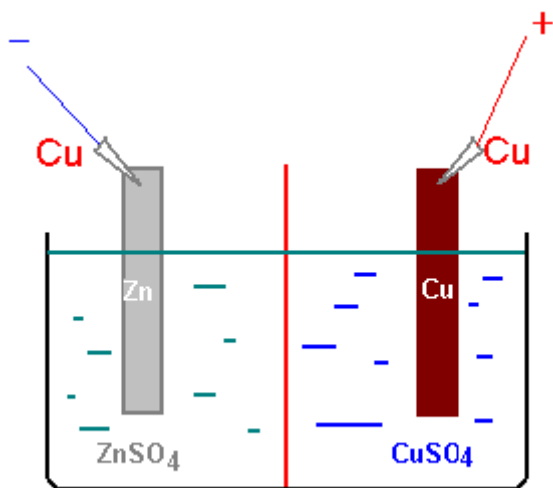


$\varphi_{\text{接触}} \quad \varphi_{-}$

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

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

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.

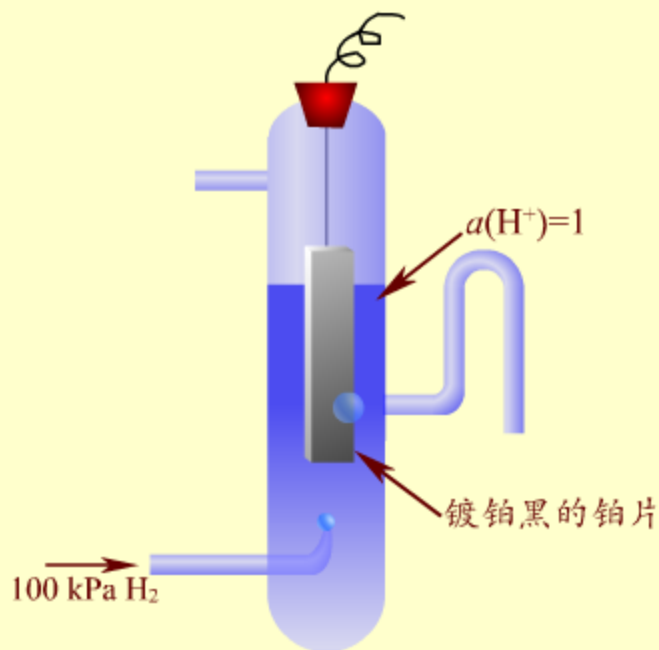
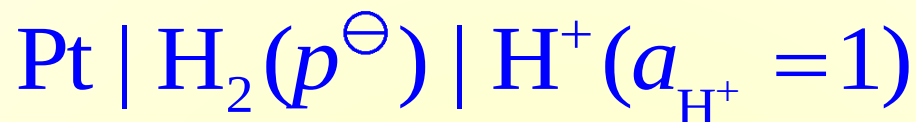
2.若用导线将Zn片和Cu片连接起来,则由于两电极之间的电位差以及Zn与Cu之间的接触电势,使一定数量的电子由Zn极通过导线流入Cu极. Zn片上电荷的减少和Cu片上电荷的增多,破坏了原有两电极上的双电层,所以Zn片上重新析出 Zn^{2+} ,Cu片上 Cu^{2+} 沉积.此时又有电子从Zn极流向Cu.....。这是一个自动进行过程, 锌极上发生氧化反应; 铜极上发生还原反应.

§ 9.6 电极电势和电池的电动势

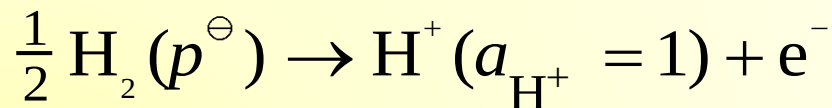
标准电极电势—标准氢电极

电池电动势的计算

标准氢电极



标准氢电极



规定：

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

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

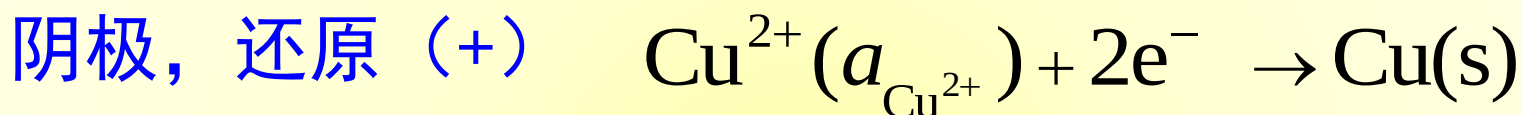
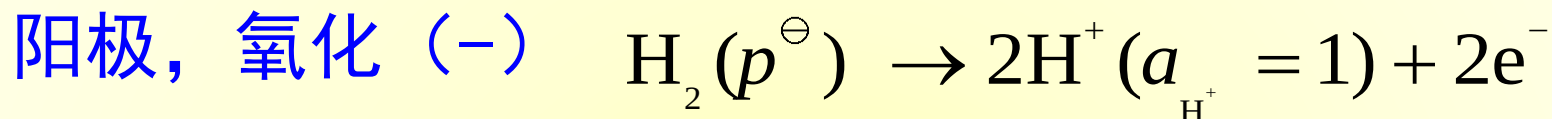
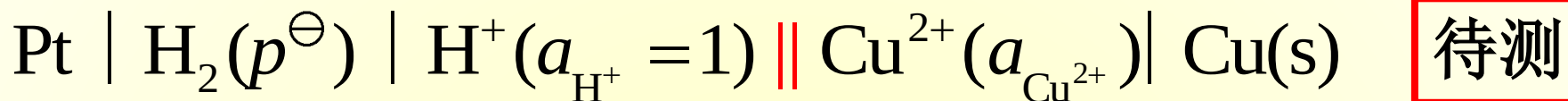
$$a_{m,\text{H}^+} = 1.0$$

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

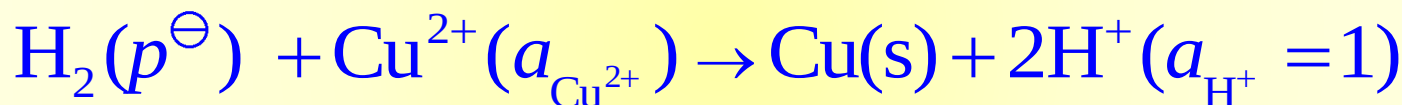
用镀铂黑的金属铂导电

氢标还原电极电势

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



电池净反应

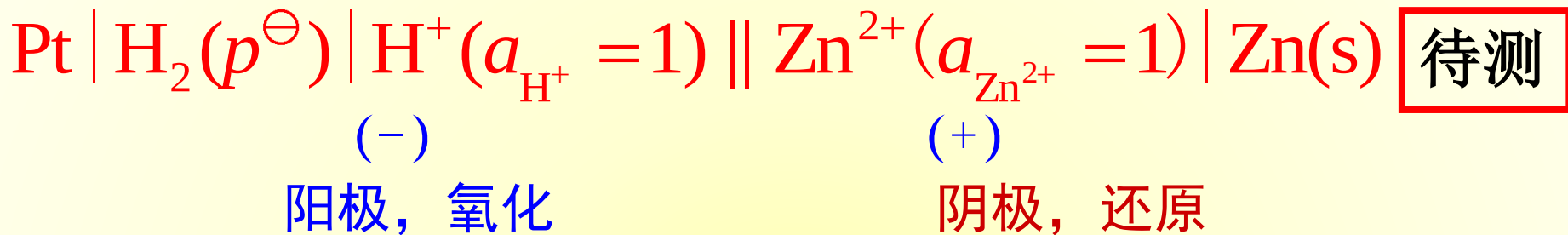


$$E = \varphi_{\text{R}} - \varphi_{\text{L}} = \varphi_{+(\text{Ox}|\text{Red})} - \varphi_{-(\text{Ox}|\text{Red})}$$

$$= \varphi_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}} - \varphi_{\text{H}^+|\text{H}_2}^\ominus = \varphi_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}}$$

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

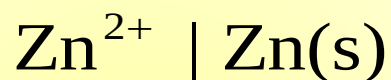
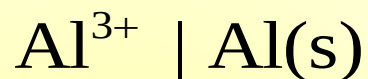
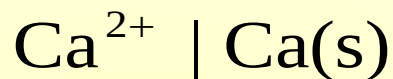
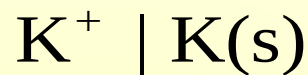
电极电势越大，越容易得到电子，越容易还原，是较强的氧化剂

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**

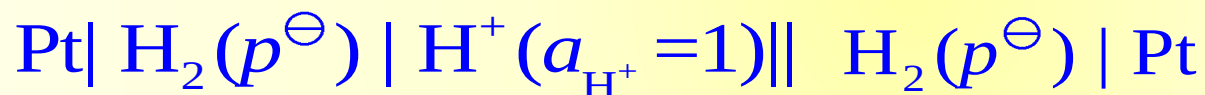
标准氢电极 || 给定电极

E 增大

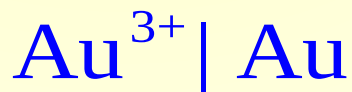
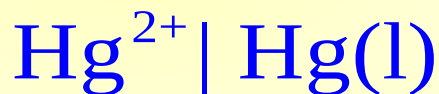


$$\varphi_{\text{Ox} | \text{Red}}^{\ominus} < 0$$

(非自发电池)



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



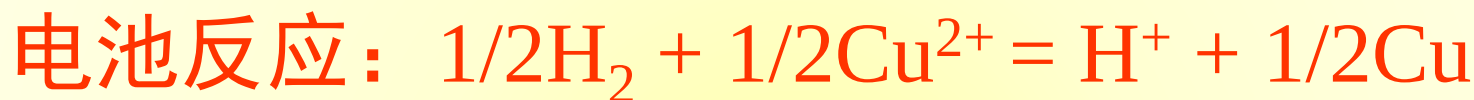
$$\varphi_{\text{Ox} | \text{Red}}^{\ominus} > 0$$

(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？
 $\text{Pt} | \text{H}_2(p^\ominus) | \text{H}^+(a_{\text{H}^+} = 1) || \text{Cu}^{2+} | \text{Cu(s)}(\text{待测})$



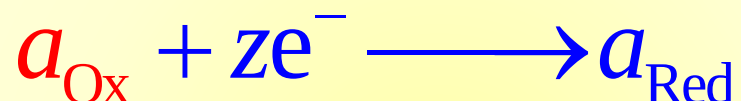
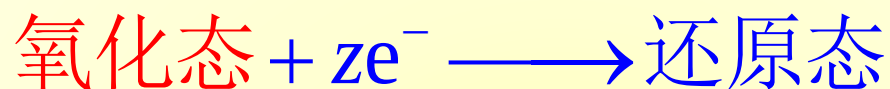
电池反应的能斯特方程：
$$E = E^\ominus - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}^+} \cdot (a_{\text{Cu}})^{1/2}}{(a_{\text{H}_2})^{1/2} \cdot (a_{\text{Cu}^{2+}})^{1/2}}$$

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

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？

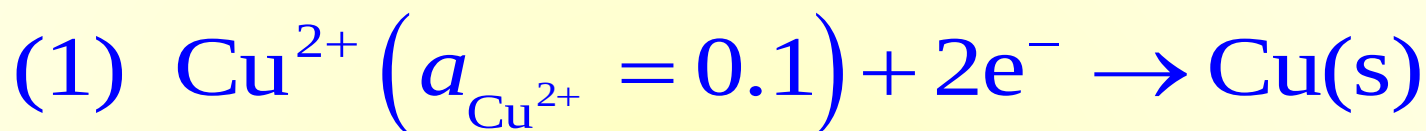


$$\begin{aligned}\varphi_{(\text{Ox}|\text{Red})} &= \varphi^{\ominus}_{(\text{Ox}|\text{Red})} - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{Red}}}{a_{\text{Ox}}} \\ &= \varphi^{\ominus}_{\text{Ox}|\text{Red}} - \frac{RT}{zF} \ln \prod_{\text{B}} a_{\text{B}}^{\nu_{\text{B}}}\end{aligned}$$

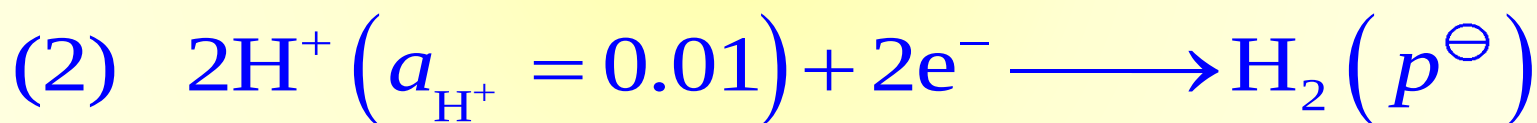
这是计算电极还原电极电势的 **Nernst** 方程

标准电极电势

从标准电极电势表计算实际电极的还原电极电势



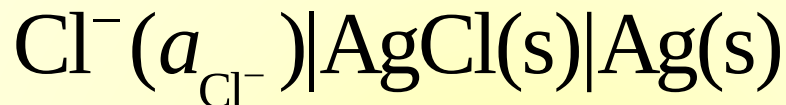
$$\begin{aligned} E_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}} &= E_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}}^{\ominus} - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{Cu}}}{a_{\text{Cu}^{2+}}} \\ &= 0.337 \text{ V} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{0.1} = 0.307 \text{ V} \end{aligned}$$



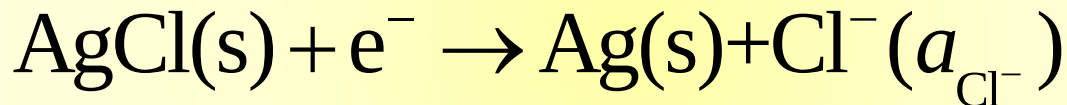
$$\begin{aligned} E_{\text{H}^+|\text{H}_2} &= E_{\text{H}^+|\text{H}_2}^{\ominus} - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{H}_2}}{a_{\text{H}^+}^2} \\ &= 0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{(0.01)^2} = -0.118 \text{ V} \end{aligned}$$

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

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

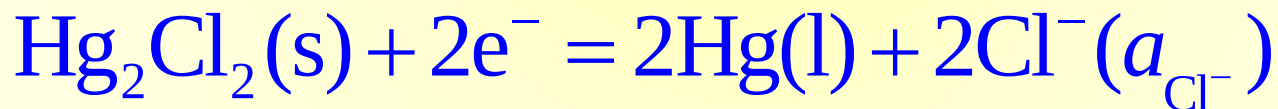
二级标准电极——甘汞电极

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。



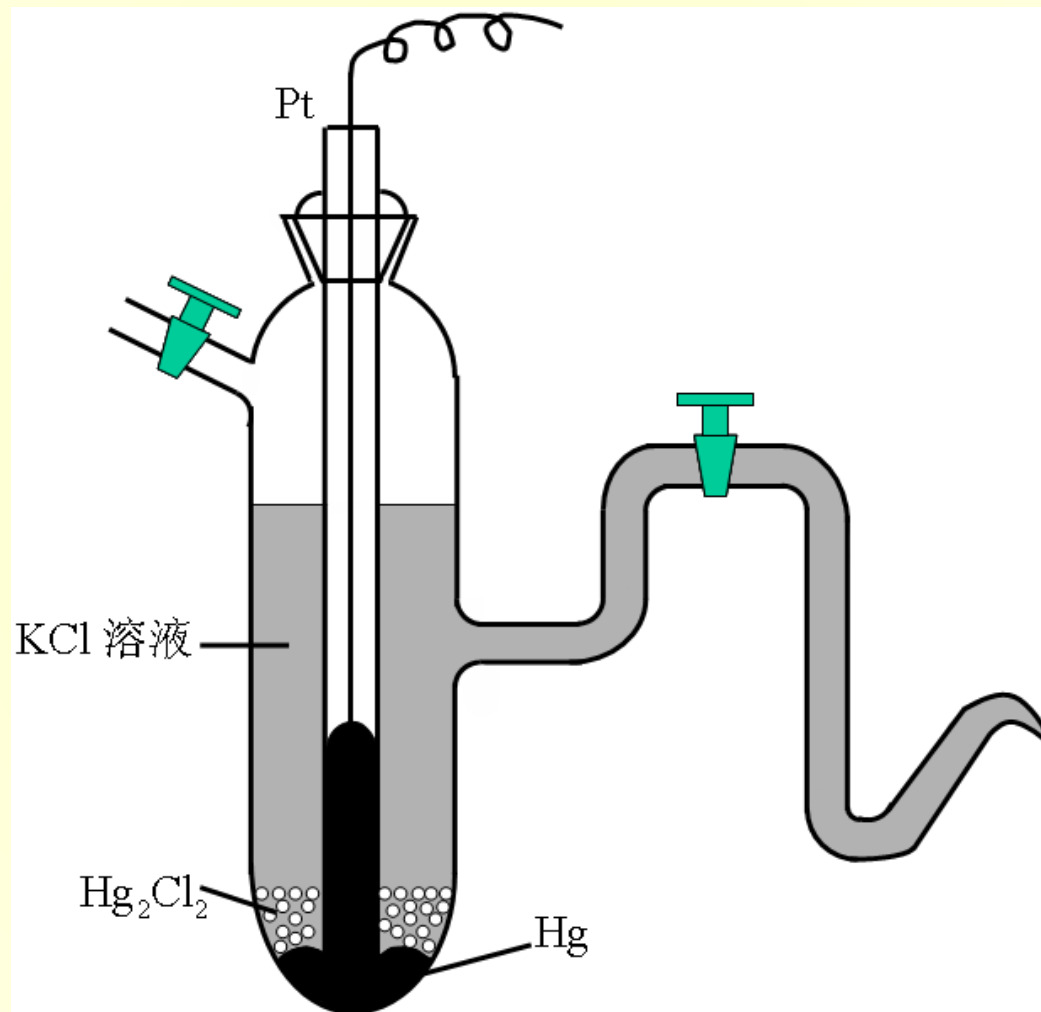
$$E = \varphi(\text{Cl}^- | \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) | \text{Hg}) = \varphi_{(\text{Cl}^- | \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) | \text{Hg})}^\theta - \frac{RT}{F} \ln(a_{\text{Cl}^-})$$

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

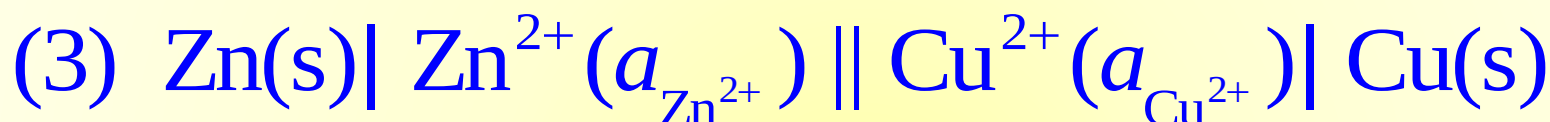
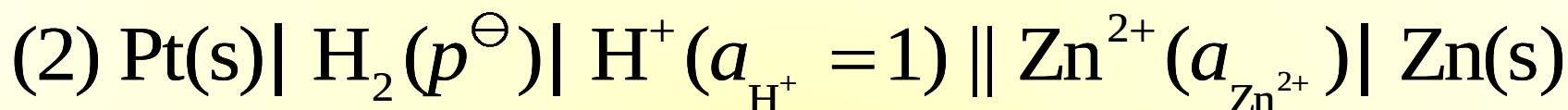
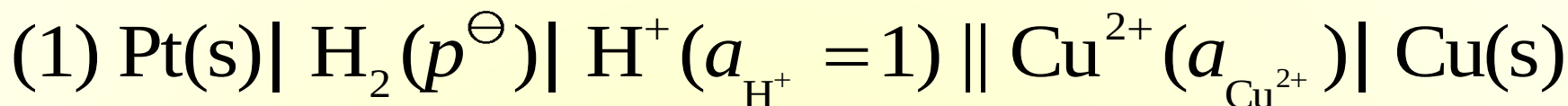


m_{Cl^-}	$\varphi(\text{Cl}^- \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) \text{Hg})$
0.1	0.3337 V
1.0	0.2801 V
饱和	0.2412 V

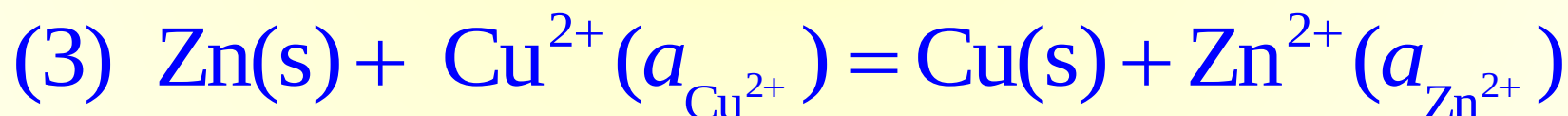
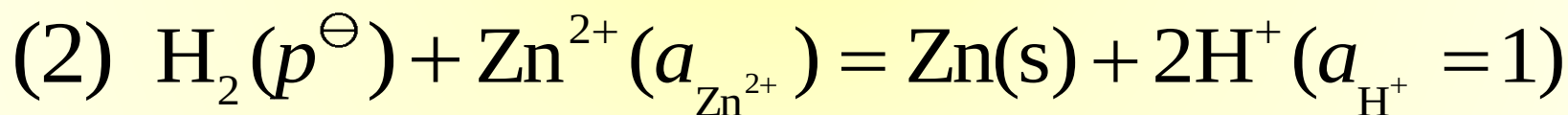
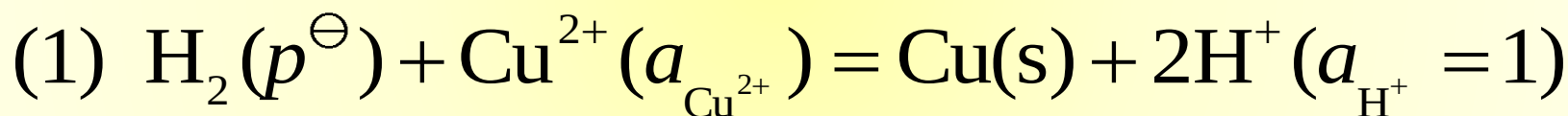
二级标准电极——甘汞电极



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



电池反应分别为



$$(3) = (1) - (2) \quad \Delta_r G_m(3) = \Delta_r G_m(1) - \Delta_r G_m(2)$$

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

$$\Delta_r G_m(1) = -2E_1F$$

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

$$\Delta_r G_m(2) = -2E_2F$$

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

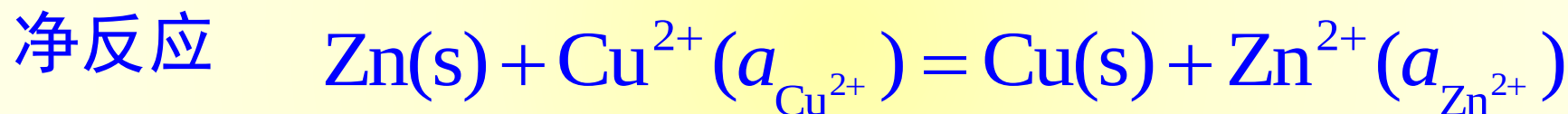
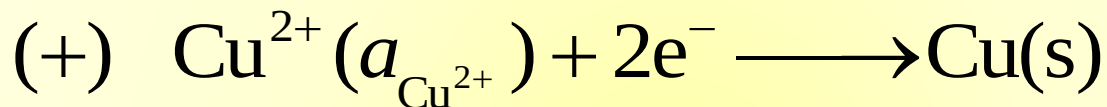
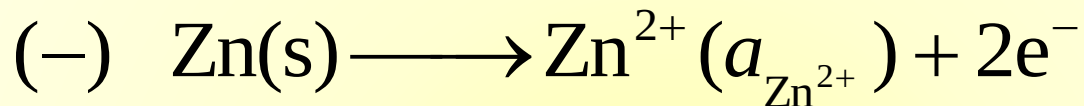
$$\Delta_r G_m(3) = -2E_1F - (-2E_2F) = -2E_3F$$

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

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

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

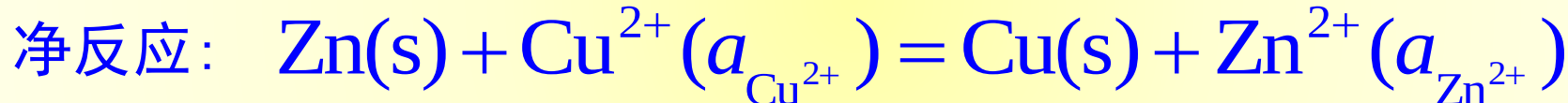
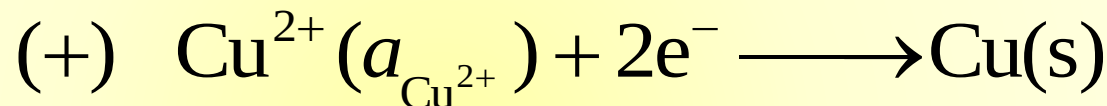
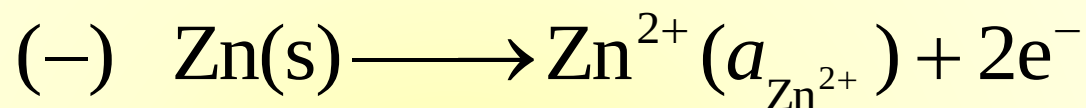
注意事项

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

§ 9.7 电动势测定的应用

1. 求反应的热力学性质（掌握，已讲）

2. 判断氧化还原的方向（掌握）

3. 求电解质溶液的平均活度因子（掌握）

4. 求难溶盐的活度积（掌握）

5. pH 的测定（掌握）

6. 电势滴定

*电势—pH 图及其应用（了解）

*细胞膜与膜电势（了解，自学）

*离子选择性电极和化学传感器简介（了解，自学）

1、由实验可测的值 E , $E^\ominus$, $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$
计算 $\Delta_r G_m$, $\Delta_r G_m^\ominus$, $\Delta_r S_m$, $\Delta_r H_m$, Q_R , $K_a^\ominus$

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

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

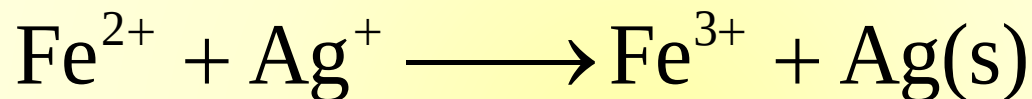
$$\Delta_r H_m = -zEF + zFT \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$$

$$K_a^\ominus = \exp\left(\frac{zE^\ominus F}{RT}\right)$$

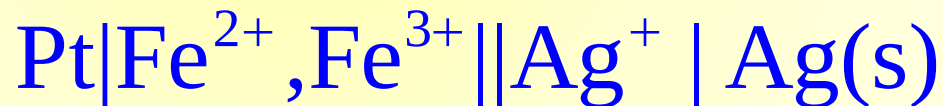
2、判断氧化还原的方向

已知： $\varphi^{\ominus}_{(\text{Ag}^+|\text{Ag})} = 0.799 \text{ V}$ $\varphi^{\ominus}_{(\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}^{2+})} = 0.771 \text{ V}$

试判断下述反应在**标准状态**下向哪方进行？



排成电池：

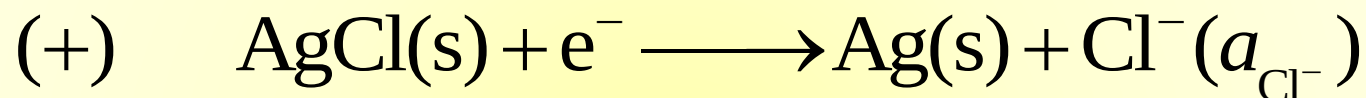
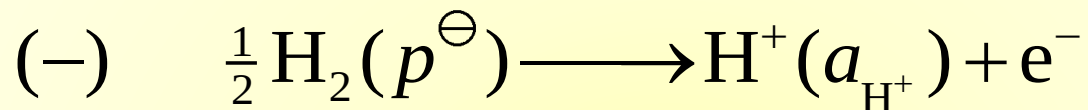
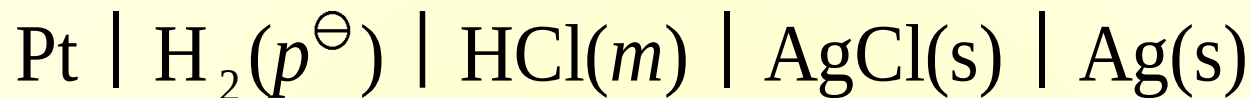


$$E = E^{\ominus} = 0.799\text{V} - 0.771\text{V} > 0$$

正向进行

电极电势小者做负极。

3. 求电解质溶液的平均活度因子



$$E = \varphi_{\text{Cl}^-|\text{AgCl}|\text{Ag}}^\ominus - \varphi_{\text{H}^+|\text{H}_2}^\ominus - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} a_{\text{Cl}^-}$$

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

$$a_{\pm} \stackrel{\text{def}}{=} (a_+^{\nu_+} a_-^{\nu_-})^{1/\nu}$$

$$a_{\pm} = \gamma_{\pm} \frac{m_{\pm}}{m^\ominus}$$

$\varphi^\ominus$ 和 m 已知, 测定 E , 可求出 $\gamma_{\pm}$

3. 求电解质溶液的平均活度因子

$$\begin{aligned} E &= \varphi_{\text{Cl}^-|\text{AgCl}|\text{Ag}}^\ominus - \varphi_{\text{H}^+|\text{H}_2}^\ominus - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} a_{\text{Cl}^-} \\ &= \varphi_{\text{Cl}^-|\text{AgCl}|\text{Ag}}^\ominus - \frac{RT}{F} \ln \gamma_{\pm}^2 \left(\frac{m}{m^\ominus} \right)^2 \end{aligned}$$

已知 $\varphi_{\text{Cl}^-|\text{AgCl}|\text{Ag}}^\ominus = 0.22 \text{ V}$ $m_{\pm} = m = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$

实验测得 $E = 0.35 \text{ V}$

代入上式, 计算得 $\gamma_{\pm} = 0.795$

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

另外，测定不同浓度的 E ，可求标准电极电势（了解）

$$\varphi_{\text{Cl}^-|\text{AgCl}|\text{Ag}}^{\ominus} = E + \frac{2RT}{F} \ln \frac{m}{m^{\ominus}} + \frac{2RT}{F} \ln \gamma_{\pm}$$

根据Debye-Hückel公式对于1-1价电解质：

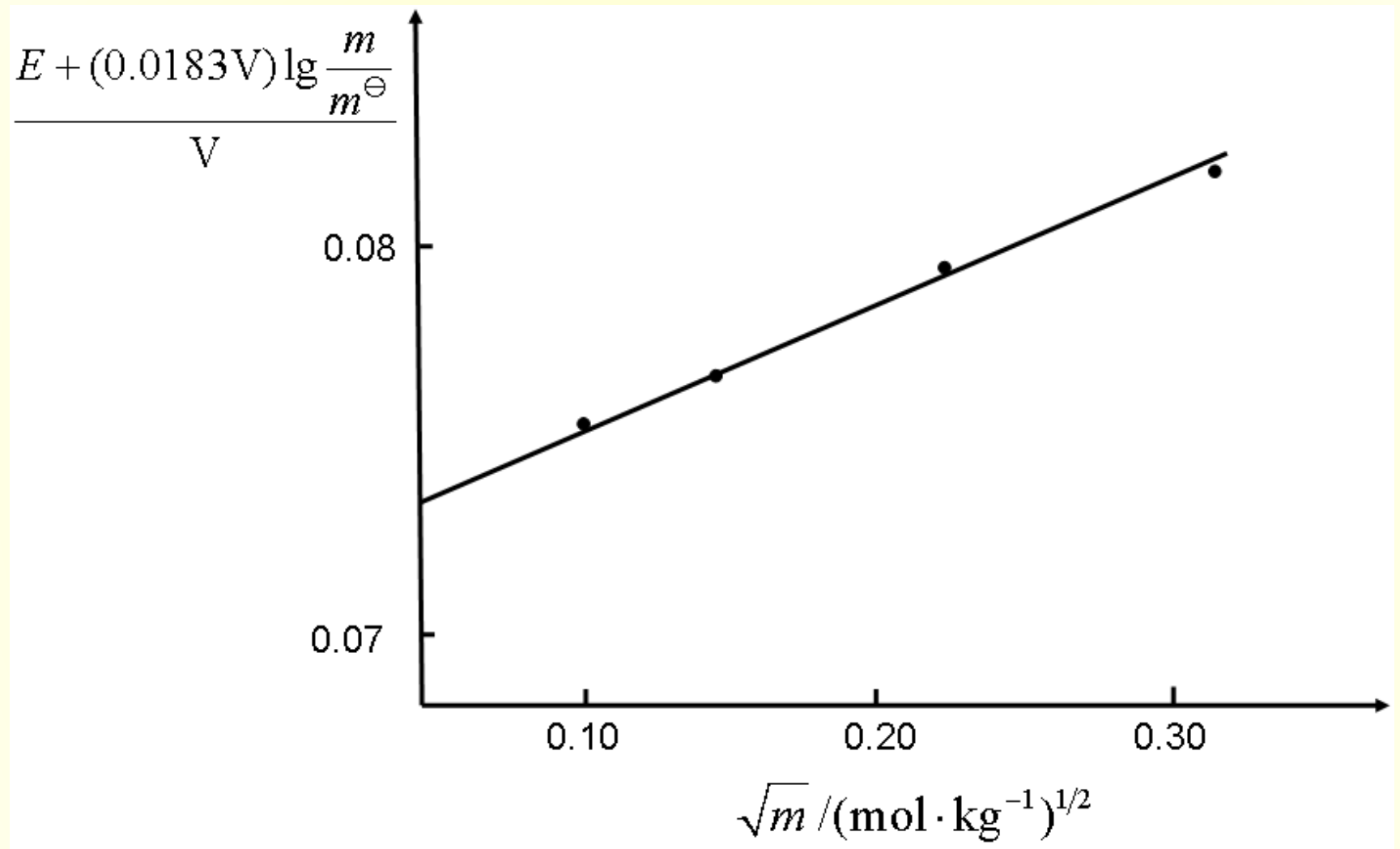
$$\ln \gamma_{\pm} = -A' \sqrt{I} \approx -A' \sqrt{m_{\text{B}}}$$

$$\varphi_{\text{Cl}^-|\text{AgCl}|\text{Ag}}^{\ominus} = E + \frac{2RT}{F} \ln \frac{m_{\text{HCl}}}{m^{\ominus}} - \frac{2RTA'}{F} \sqrt{m_{\text{HCl}}}$$

$$E + \frac{2RT}{F} \ln \frac{m_{\text{HCl}}}{m^{\ominus}} = \varphi_{\text{Cl}^-|\text{AgCl}|\text{Ag}}^{\ominus} + \frac{2RTA'}{F} \sqrt{m_{\text{HCl}}}$$

以 $E + \frac{2RT}{F} \ln \frac{m_{\text{HCl}}}{m^{\ominus}}$ 对 $\sqrt{m_{\text{HCl}}}$ 作图

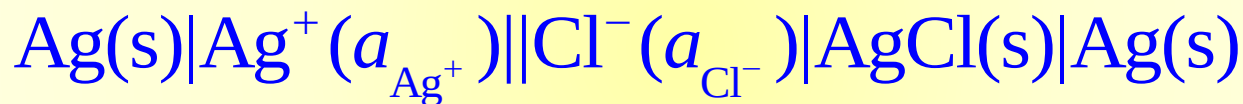
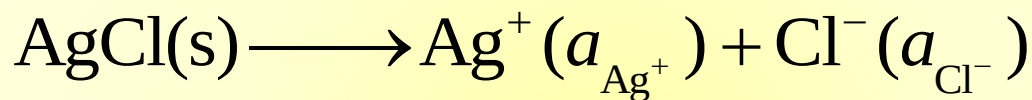
截距即为 $\varphi_{\text{Cl}^-|\text{AgCl}|\text{Ag}}^{\ominus}$



4. 求难溶盐的活度积和水解离常数 $K_{\text{ap}}^{\ominus}$, $K_{\text{w}}^{\ominus}$

A: 求 AgCl(s) 的 $K_{\text{ap}}^{\ominus}$

设计电池，使电池反应为



$$E^{\ominus} = \varphi_{\text{Cl}^- | \text{AgCl} | \text{Ag}}^{\ominus} - \varphi_{\text{Ag}^+ | \text{Ag}}^{\ominus}$$

$$= 0.2224\text{V} - 0.7991\text{V} = -0.5767\text{V}$$

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

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

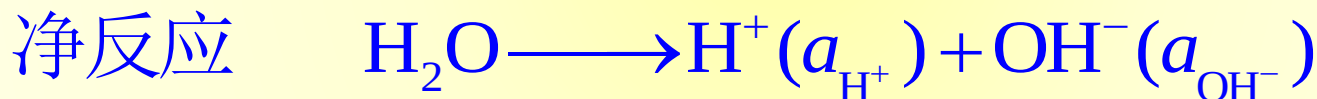
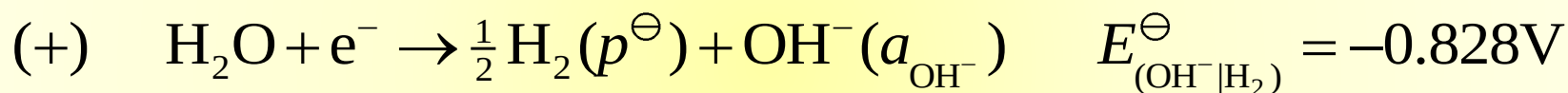
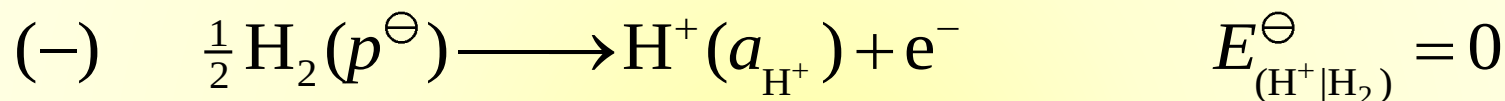
$$E^{\ominus} = \frac{RT}{zF} \ln K_a^{\ominus}$$

$$K_{\text{ap}}^{\ominus} = \exp\left(\frac{zE^{\ominus}F}{RT}\right) = 1.76 \times 10^{-10}$$

B:求水的 $K_w^\ominus$

设计电池的反应为: $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+(a_{\text{H}^+}) + \text{OH}^-(a_{\text{OH}^-})$

电池 | 氢电极 $\text{Pt}|\text{H}_2(p^\ominus)|\text{H}^+(a_{\text{H}^+})||\text{OH}^-(a_{\text{OH}^-})|\text{H}_2(p^\ominus)|\text{Pt}$

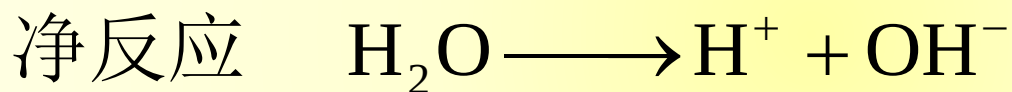
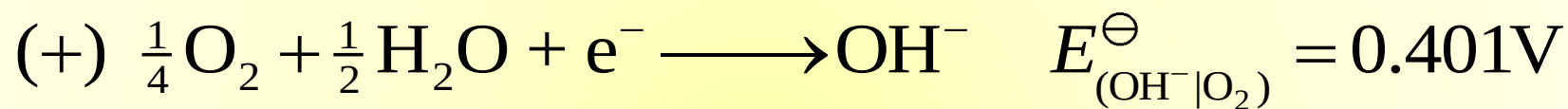
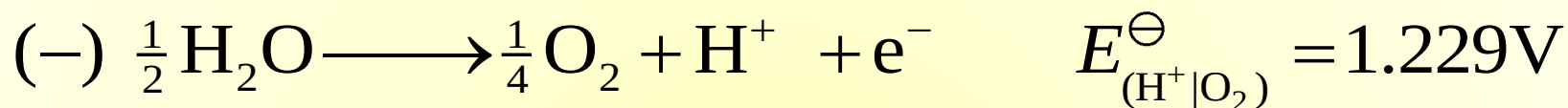


$$E^\ominus = -0.828 \text{ V}$$

$$K_w^\ominus = \exp\left(\frac{zE^\ominus F}{RT}\right) = 9.9 \times 10^{-15}$$

电池 II :

氧电极



$$E^\ominus = 0.401\text{V} - 1.229\text{V} = -0.828\text{V}$$

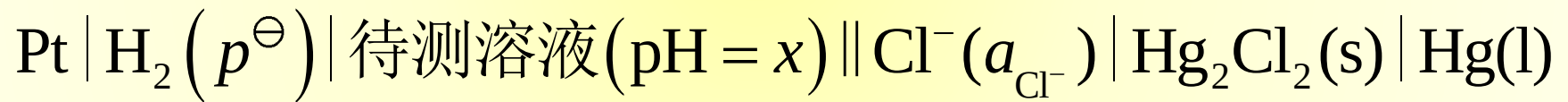
$$K_w^\ominus = \exp\left(\frac{zE^\ominus F}{RT}\right) = 9.9 \times 10^{-15}$$

5. 测定溶液的pH

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

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

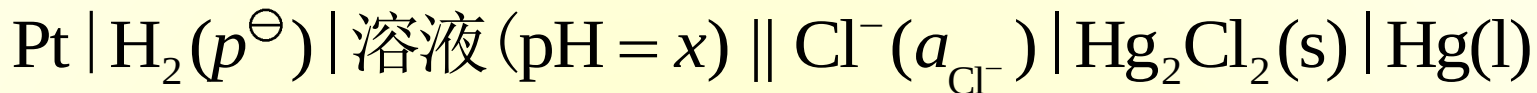


$$E = \varphi_{\text{甘汞}} - \varphi_{\text{H}^+|\text{H}_2} = \varphi_{\text{甘汞}} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+}$$

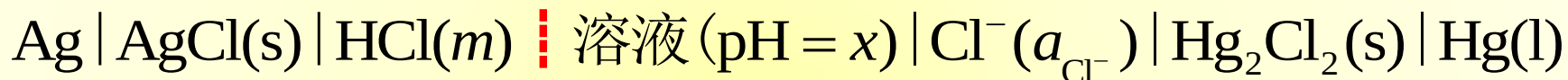
$$= \varphi_{\text{甘汞}} + 0.05916 \text{ pH}$$

$$\text{pH} = \frac{E - \varphi_{\text{甘汞}}}{0.05916 \text{ V}}$$

5. pH的测定



标准氢电极使用不方便，常用玻璃电极测量，而用甘汞电极作参比电极



$$\varphi_{\text{玻}} = \varphi_{\text{玻}}^\ominus - \frac{RT}{F} \ln \frac{1}{(a_{\text{H}^+})}$$

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

$$\varphi_{\text{玻}} = \varphi_{\text{玻}}^\ominus - 0.05916 \text{ pH}$$

$$E = \varphi_{\text{Cl}^- | \text{Hg}_2\text{Cl}_2 | \text{Hg}} - \varphi_{\text{玻}}$$

$$a_{\text{Cl}^-} = 1.0$$

$$= 0.2801 \text{ V} - (\varphi_{\text{玻}}^\ominus - 0.05916 \text{ pH})$$

$$\text{pH} = \frac{E - 0.2801 \text{ V} + \varphi_{\text{玻}}^{\ominus}}{0.05916}$$

pH历史定义:

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

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

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

$$a_{\text{H}^+} = \gamma_{\text{H}^+} \frac{c_{\text{H}^+}}{c^{\ominus}}$$

因为单个离子的活度因子无法测量，故该定义也是不严格的

测定溶液的pH

$$\text{pH} = \frac{E - 0.2801 \text{ V} + \varphi_{\text{玻}}^{\ominus}}{0.05916}$$

$\varphi_{\text{玻}}^{\ominus}$ 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。测定时：

先将玻璃电极插入已知 pH_s 的缓冲溶液中，测得 E_s

再将玻璃电极插入未知 pH_x 的待测溶液中，测得 E_x

$$E_s = \phi_{\text{甘汞}} - \phi_{\text{玻}}^{\ominus} + 0.05916 \text{ V} \times \text{pH}_s$$

$$E_x = \phi_{\text{甘汞}} - \phi_{\text{玻}}^{\ominus} + 0.05916 \text{ V} \times \text{pH}_x \quad \text{pH}_x = \text{pH}_s + \frac{E_x - E_s}{0.05916 \text{ V}}$$

pH 的操作定义

参比电极 | KCl浓溶液 | 标准溶液 (pH_s) | $\text{H}_2(p^\ominus)$ | Pt

参比电极 | KCl浓溶液 | 未知溶液 (pH_x) | $\text{H}_2(p^\ominus)$ | Pt

pH计的应用

$$\text{pH}_x = \text{pH}_s + \frac{(E_s - E_x)F}{RT \ln 10}$$



IUPAC推荐了五种标准的缓冲溶液，用来测定未知溶液的pH

6. 电势滴定

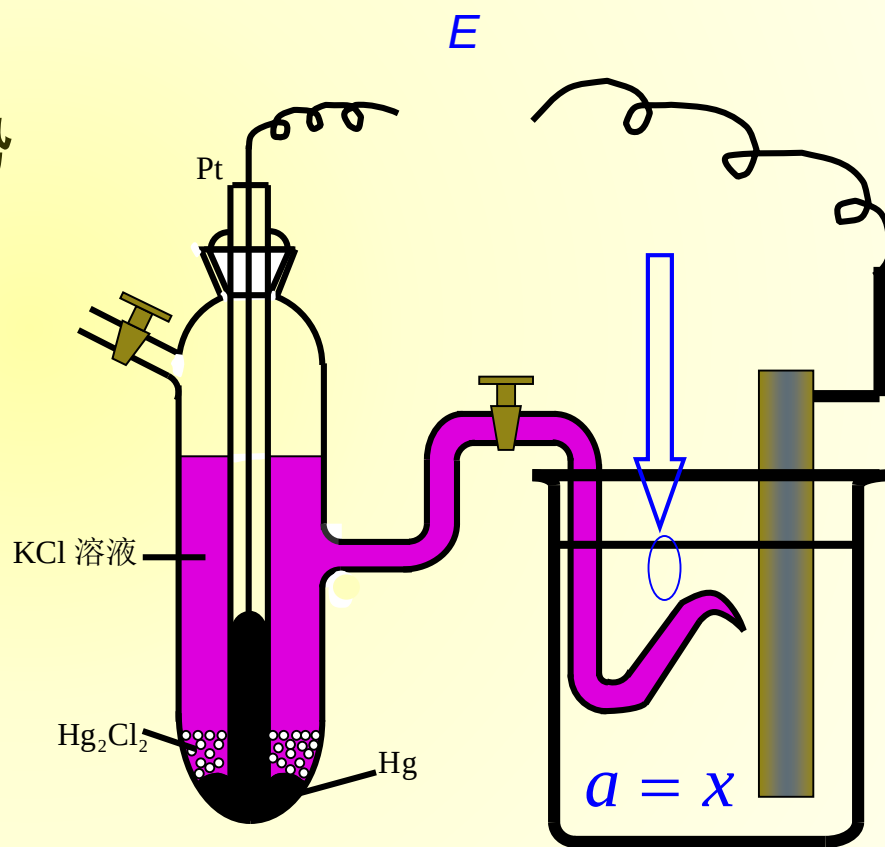
用饱和甘汞电极作参比电极

另一电极对待测离子可逆
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



*电势—pH 图及其应用

什么叫电势-pH图？

电极电势的数值不但与溶液中离子的浓度有关，而且有的还与溶液的pH值有关。

在保持温度和离子浓度为定值的情况下，将电极电势与pH值的函数关系在图上用一系列曲线表示出来，这种图就称为电势-pH图。

通常用电极电势作纵坐标，pH值作横坐标，在同一温度下，指定一个浓度，就可以画出一条电势-pH曲线。

电势-pH图的应用

从电势—pH图可以清楚地看出各组分生成的条件及稳定存在的范围。

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

应用于：1. 离子分离，2. 湿法冶金，3. 金属防腐及解决水溶液中发生的一系列氧化还原反应及平衡问题。

因为它表示的是电极反应达平衡时的状态，所以电势—pH图也称为**电化学平衡图**。

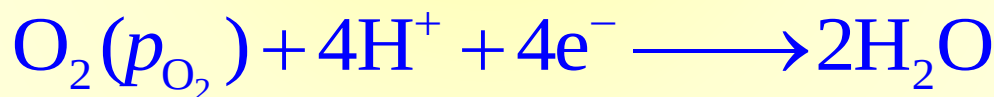
氧电极的电势-pH图---燃料电池中的应用

对于氢和氧发生氧化还原生成水的反应可以安排成一种燃料电池，电解质溶液的pH值可以在1-14的范围内变动

暂时以酸性溶液为例，温度都保持在298 K。



氧电极的反应为：



$$\varphi_{\text{O}_2|\text{H}^+, \text{H}_2\text{O}} = \varphi_{\text{O}_2|\text{H}^+, \text{H}_2\text{O}}^{\ominus} - \frac{RT}{4F} \ln \frac{1}{a_{\text{O}_2} \cdot a_{\text{H}^+}^4}$$

氧电极的电势-pH图

设氧气为理想气体，在298 K时

$$\varphi_{\text{O}_2|\text{H}^+, \text{H}_2\text{O}}^{\ominus} = 1.229 \text{ V}$$

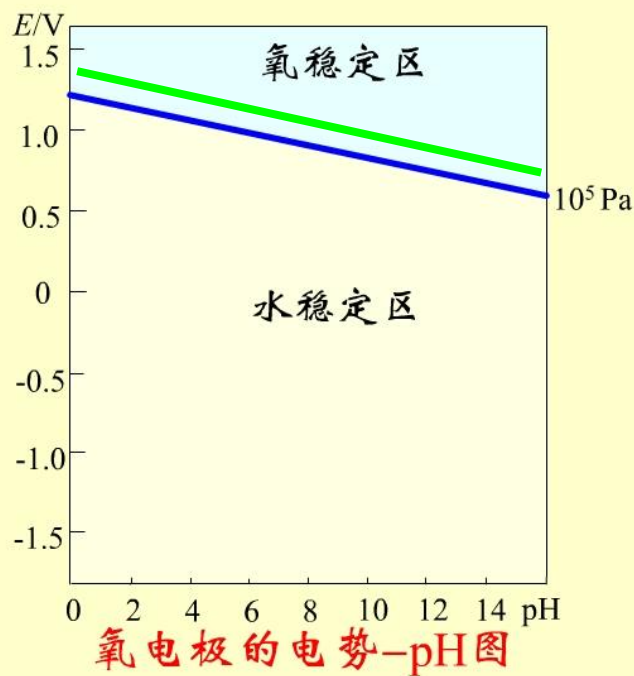
$$\varphi_{\text{O}_2|\text{H}^+, \text{H}_2\text{O}} = \underbrace{1.229 \text{ V} + \frac{RT}{4F} \ln \frac{p_{\text{O}_2}}{p^{\ominus}}}_{\text{截距}} - \underbrace{\frac{2.303RT}{F}}_{\text{斜率}} \text{pH}$$

(1) 当 $p_{\text{O}_2} = p^{\ominus}$ 规定了浓度1

$$\varphi_{\text{O}_2|\text{H}^+, \text{H}_2\text{O}} / \text{V} = 1.229 - 0.05916 \text{ pH}$$

截距为1.229 V，斜率为-0.05916

$$\varphi_{\text{O}_2|\text{H}^+, \text{H}_2\text{O}} = \underbrace{1.229 \text{ V} + \frac{RT}{4F} \ln \frac{p_{\text{O}_2}}{p^\ominus}}_{\text{截距}} - \underbrace{\frac{2.303RT}{F}}_{\text{斜率}} \text{pH}$$



(2) 当 $p_{\text{O}_2} > p^\ominus$

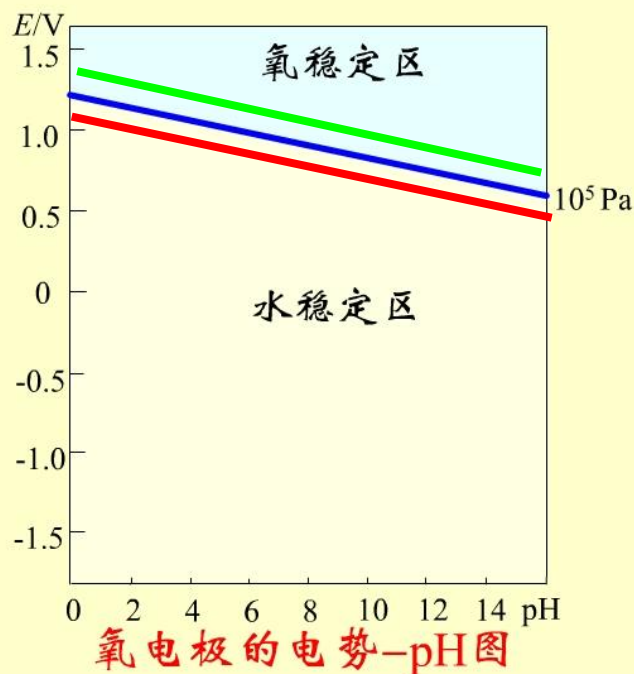
规定了浓度2

例如: $\frac{p_{\text{O}_2}}{p^\ominus} = 100$

截距为1.259V, 斜率不变,

如图中绿线所示

$$\varphi_{\text{O}_2|\text{H}^+, \text{H}_2\text{O}} = \underbrace{1.229 \text{ V} + \frac{RT}{4F} \ln \frac{p_{\text{O}_2}}{p^\ominus}}_{\text{截距}} - \underbrace{\frac{2.303RT}{F}}_{\text{斜率}} \text{pH}$$



(3) 当 $p_{\text{O}_2} < p^\ominus$

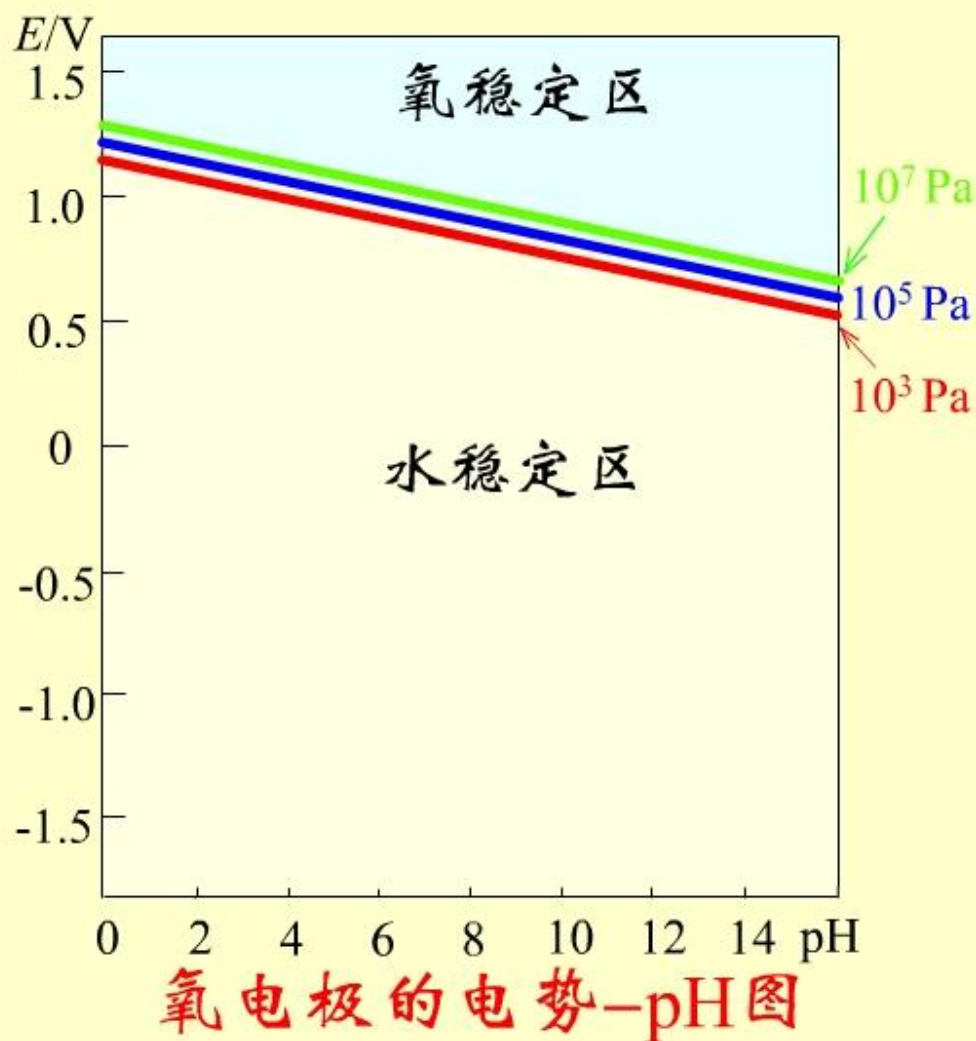
规定了浓度3

$$\frac{p_{\text{O}_2}}{p^\ominus} = 0.01$$

截距为1.199V，斜率不变，

如图中红线所示

还可以继续设定 O_2 的浓度（压力），继续画下去.....



可见，氧气压力越高，氧电极的电势也越大。

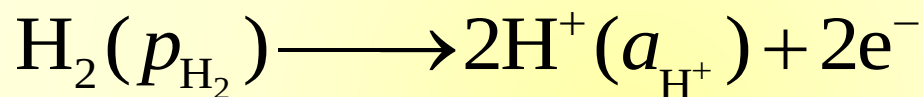
通常将平行线之上称为氧稳定区，之下称为水稳定区。

电势-pH图

氢电极的电势-pH图



氢电极的反应



氢电极的还原电极电势

$$\begin{aligned}\varphi_{\text{H}^+|\text{H}_2} &= \varphi_{\text{H}^+|\text{H}_2}^\ominus - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{H}_2}}{a_{\text{H}^+}^2} \\ &= -\frac{RT}{2F} \ln \frac{p_{\text{H}_2}}{p^\ominus} - \frac{2.303RT}{F} \text{pH}\end{aligned}$$

氢电极的电势-pH图

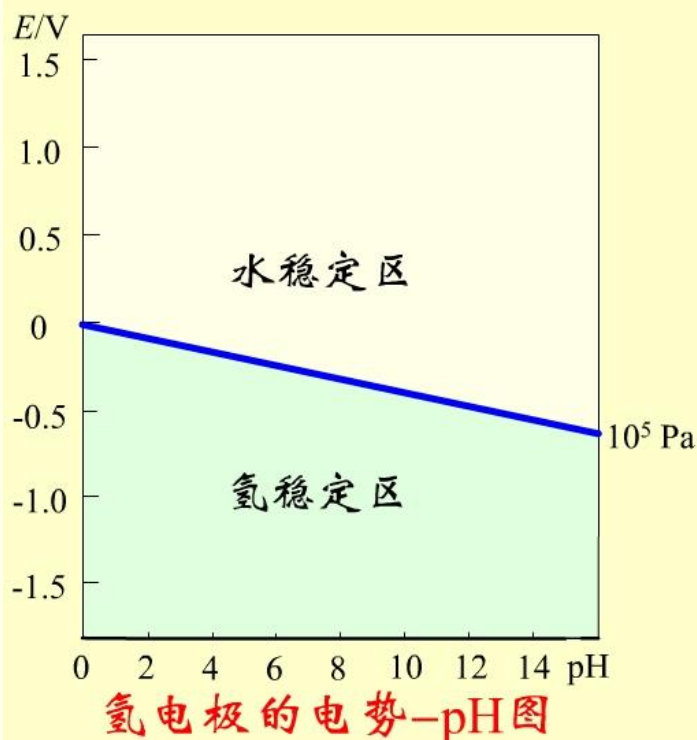
此处氢电极实际上起的是氧化反应，但电极电势仍用的是还原电势。

$$\varphi_{\text{H}^+|\text{H}_2} = \varphi_{\text{H}^+|\text{H}_2}^{\ominus} - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{H}_2}}{a_{\text{H}^+}^2} = -\frac{RT}{2F} \ln \frac{p_{\text{H}_2}}{p^{\ominus}} - \frac{2.303RT}{F} \text{pH}$$

根据Nernst方程，氢电极的电极电势与pH的函数关系也是一个直线方程，第一项是截距，第二项中斜率也是-0.05916。

设定不同的氢气压力，可以得到截距不同的一组平行线。

氢电极的电势-pH图



$$\varphi_{\text{H}^+|\text{H}_2} = -\frac{RT}{2F} \ln\left(\frac{p_{\text{H}_2}}{p^\ominus}\right) - 0.0592\text{pH}$$

截距 斜率

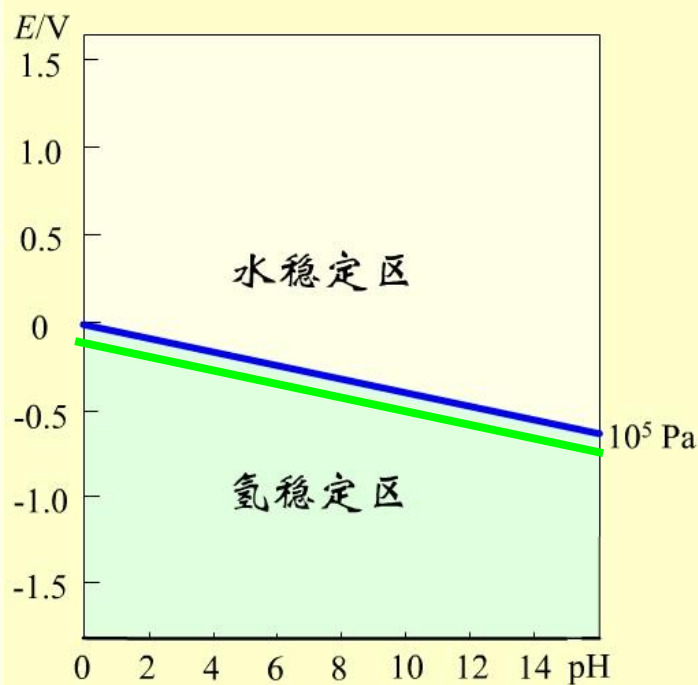
(1) 当 $p_{\text{H}_2} = p^\ominus$

截距为0 V，用蓝线表示

$$\varphi_{\text{H}^+|\text{H}_2} = -\frac{RT}{2F} \ln\left(\frac{p_{\text{H}_2}}{p^\ominus}\right) - 0.0592 \text{pH}$$

截距

斜率



氢电极的电势-pH图

(2) 当 $p_{\text{H}_2} > p^\ominus$

$$\frac{p_{\text{H}_2}}{p^\ominus} = 100$$

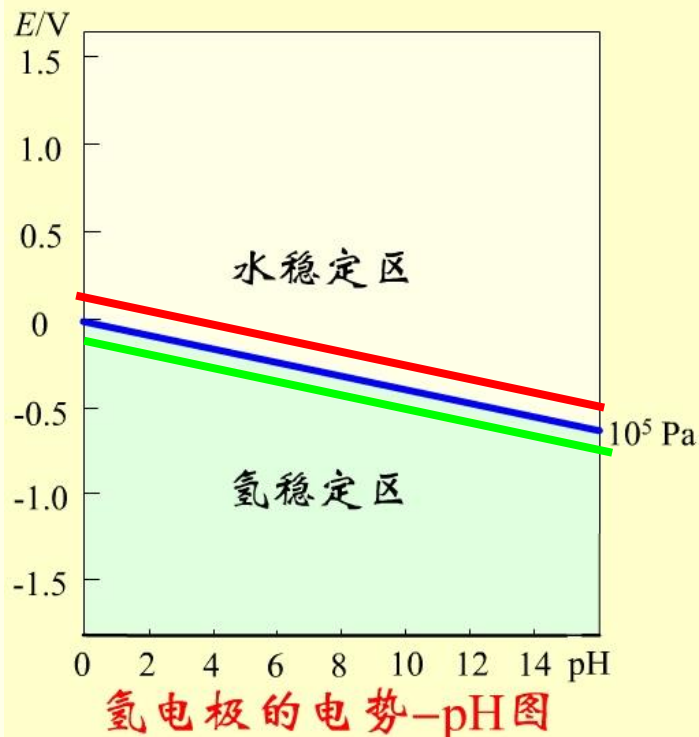
截距为 -0.0592 V ，斜率不变

如图中绿线所示

$$\varphi_{\text{H}^+|\text{H}_2} = -\frac{RT}{2F} \ln\left(\frac{p_{\text{H}_2}}{p^\ominus}\right) - 0.0592\text{pH}$$

截距

斜率

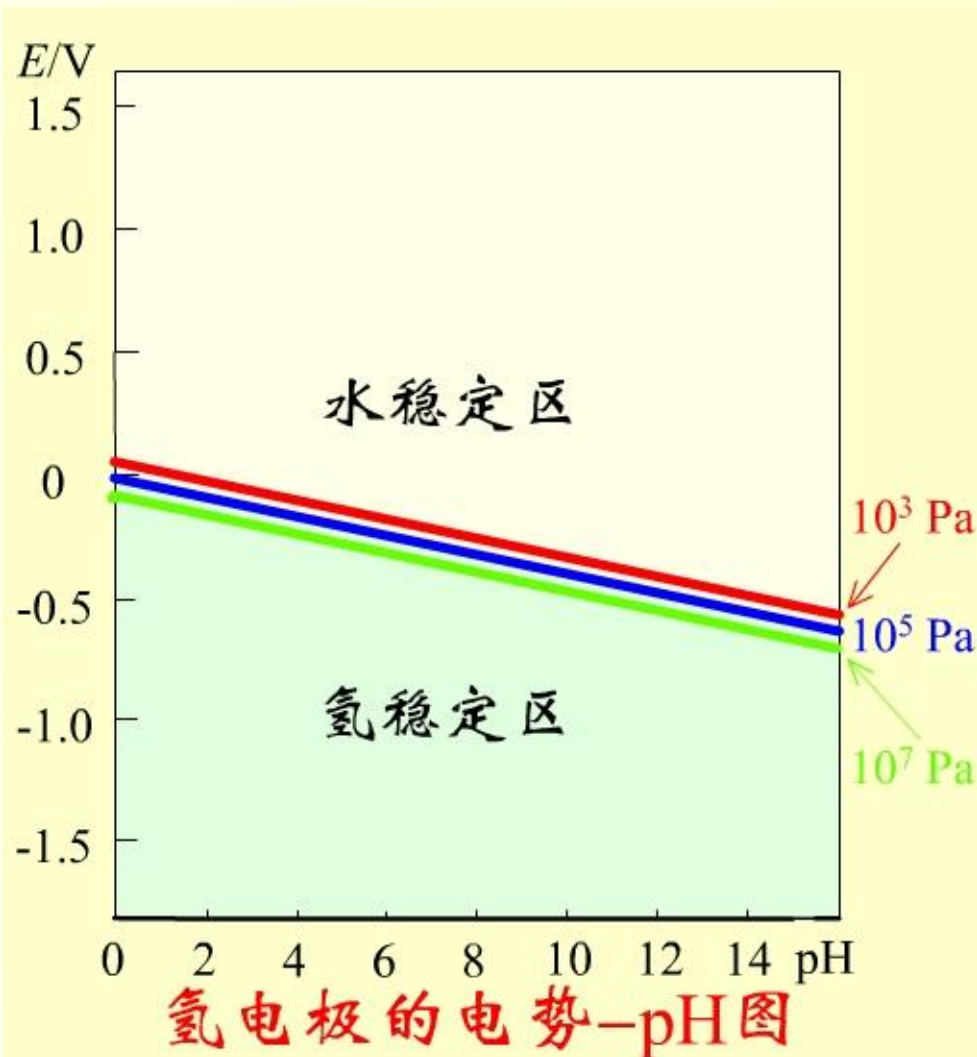


(3) 当 $p_{\text{H}_2} < p^\ominus$

$$\frac{p_{\text{H}_2}}{p^\ominus} = 0.01$$

截距为 0.0592 V ，斜率不变

如图中红线所示



可见氢气压力越高，电极电势越小。

所以将平行线以下称为氢稳定区

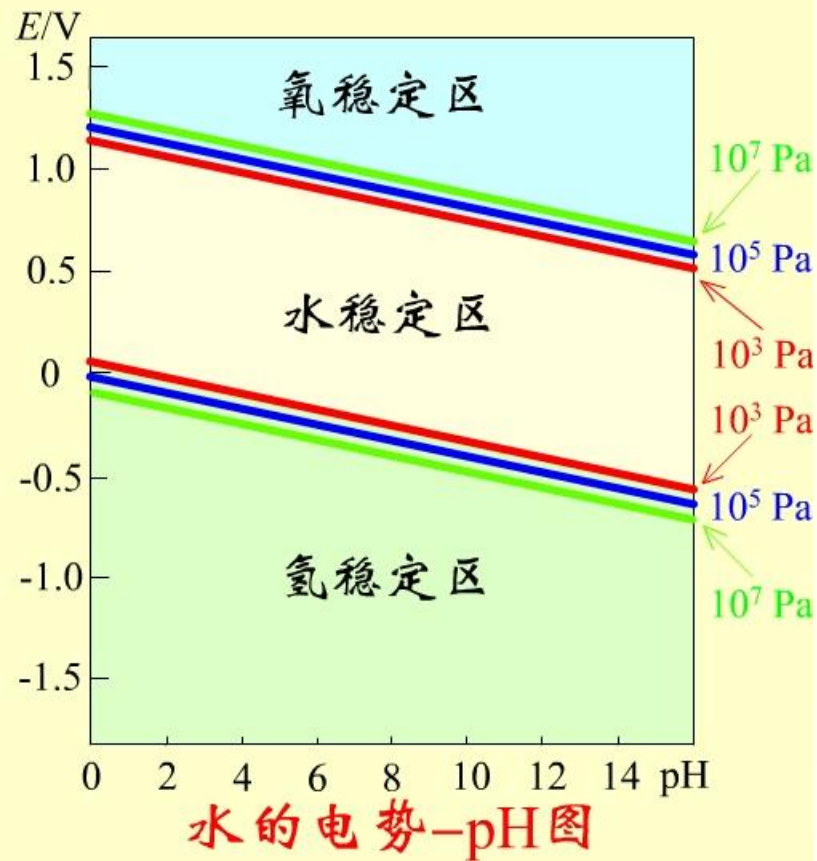
平行线以上称为水稳定区。

H₂O的电势-pH图

将氧电极和氢电极的电势pH图画在同一张图上，就得到了H₂O的电势-pH图。

因两者的斜率相同，仅是截距不同，所以是一组平行线，平行线之间的距离就是该燃料电池的电动势，其值与pH无关。

显然，当H₂和O₂的压力都等于标准压力时，该燃料电池的电动势均为1.229V。



从电势-pH图上还可以看出：

氧电极的电势高，氢电极的电势低。
只有氧电极做正极，氢电极做负极，这样组成的电池才是自发电池。

所以总的反应是氧气还原生成水，氢气氧化成氢离子。

显然，氧气和氢气压力越高，组成的电池电动势越大，反应趋势也越大。

作业

P112

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