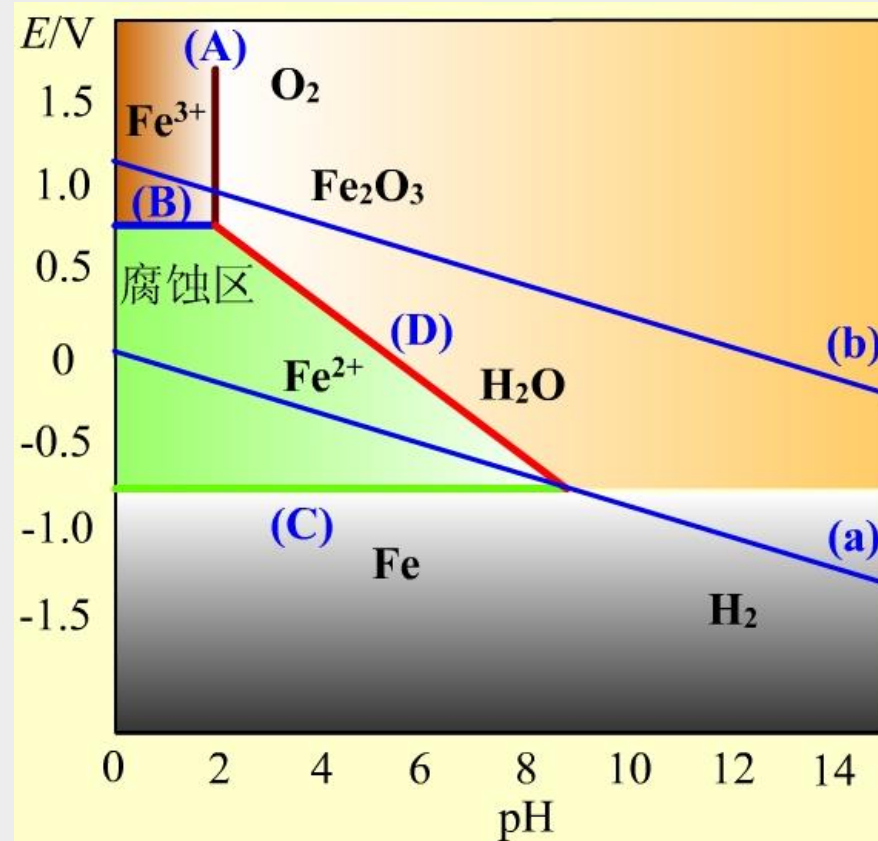
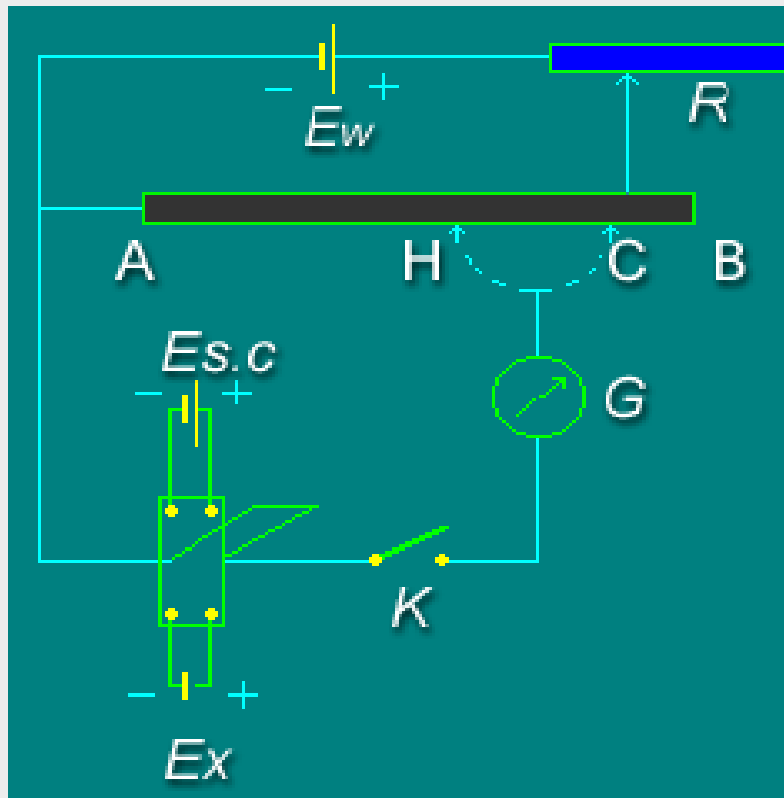




物理化学电子教案—第九章

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）

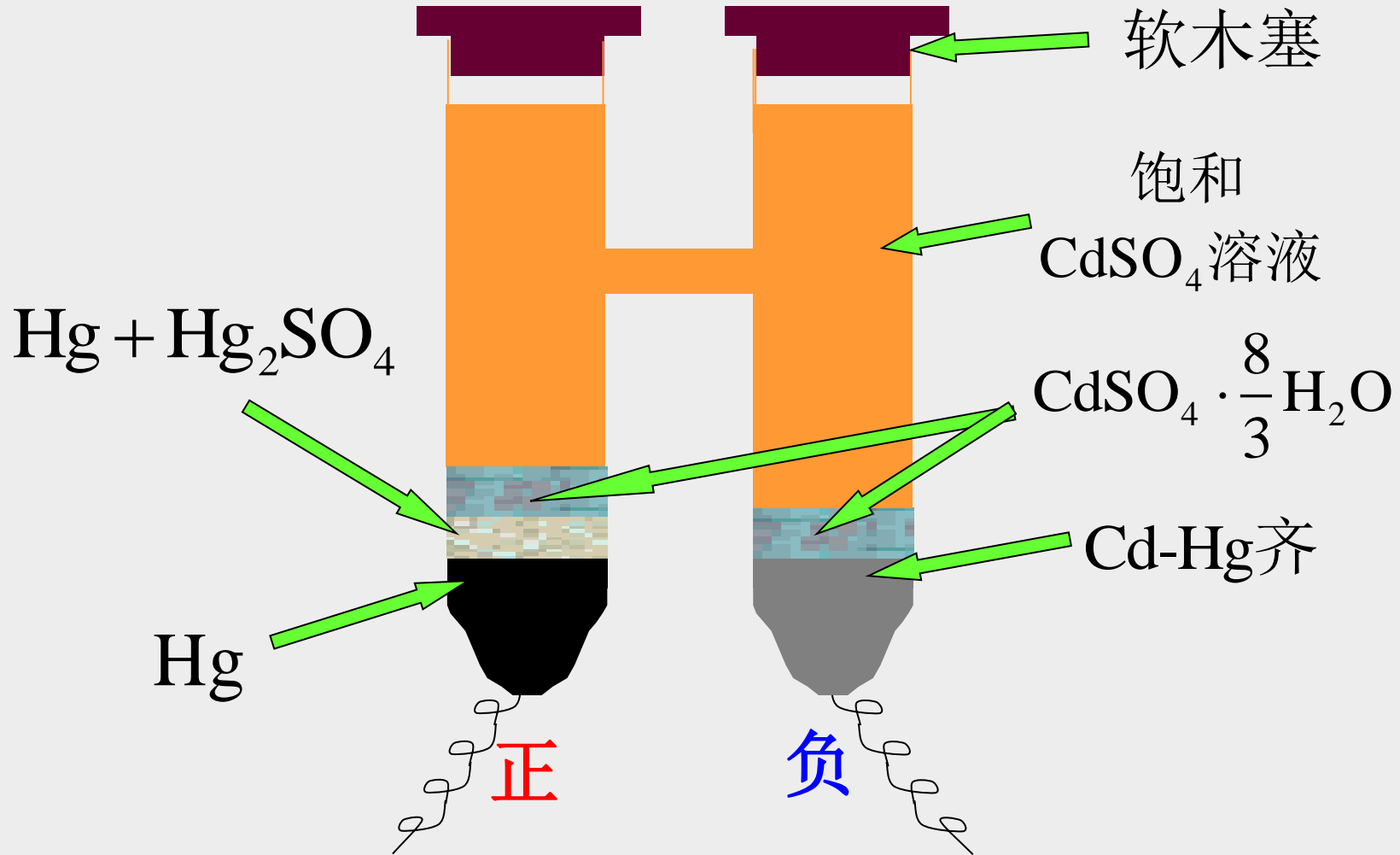
§ 9.7 电动势测定的应用（掌握）

* § 9.8 内电位、外电位和电势（了解）



回顾：

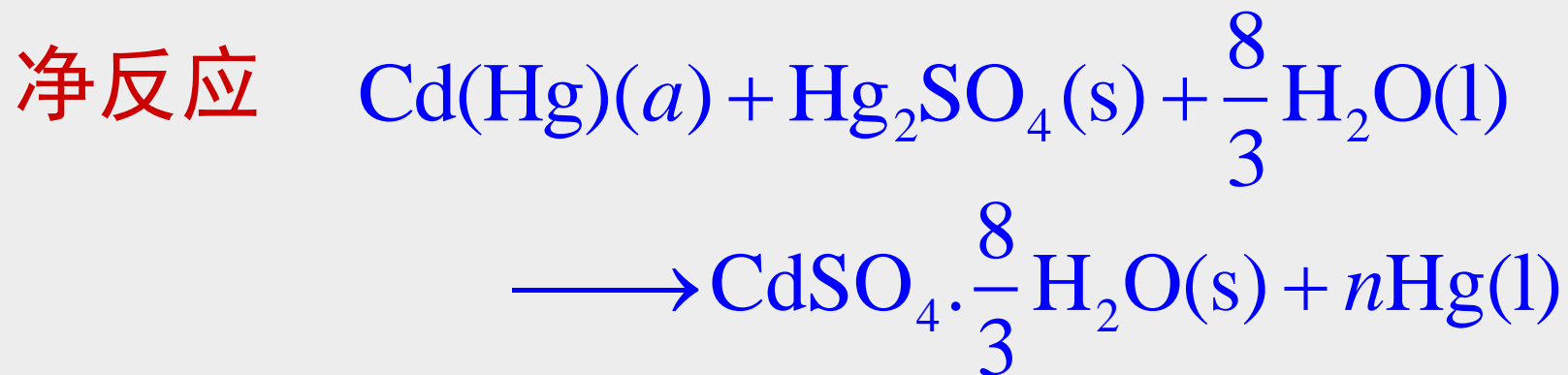
标准电池



Weston标准电池结构简图

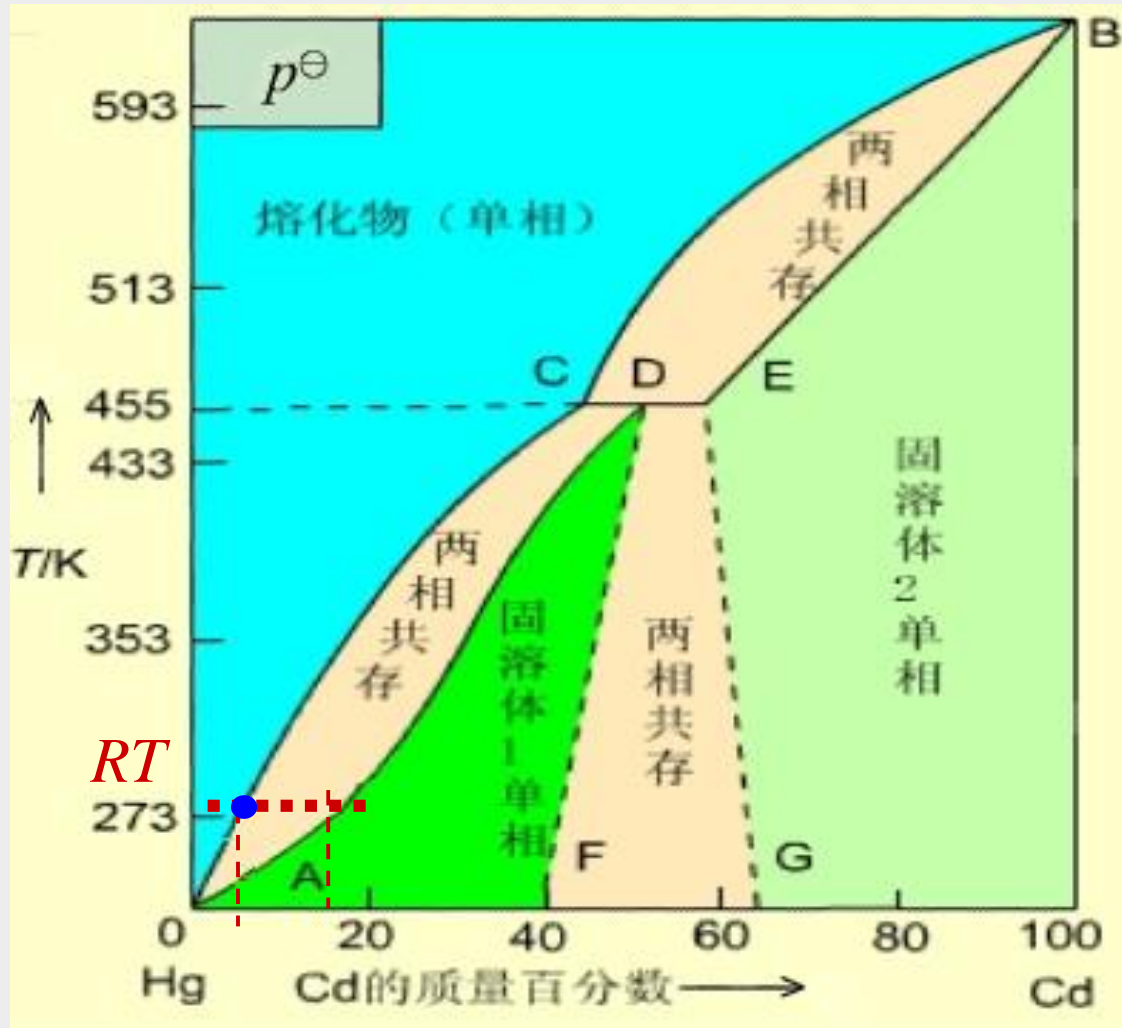


Weston标准电池的反应



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

298.15K时 $E = 1.018\ 32\ \text{V}$



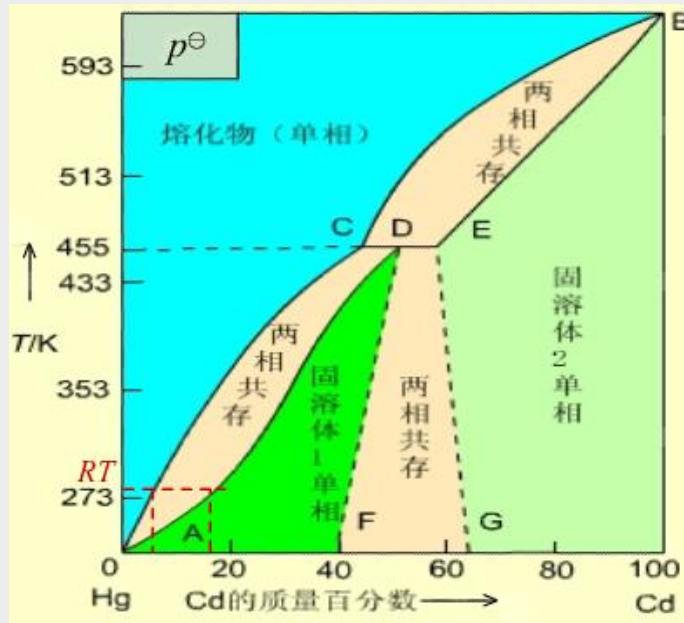
为什么在定温度下，镉汞齐含Cd的质量分数在0.05~0.14之间变化，标准电池的电动势却有定值？



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。



§ 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**）



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。





§ 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 $\Delta_r S_m$



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 求电池反应的标准平衡常数 K^\ominus

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

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

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



(2) 计算反应的熵变、焓变和可逆热效应

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

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

根据温度系数的正负，
可判定可逆电池热效应的正负

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

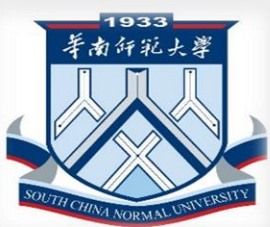


新课： § 9.5 电动势产生的机理

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)

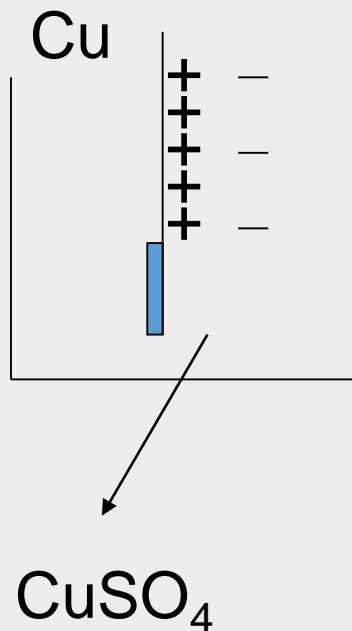
*液接电势的计算公式

电池电动势的产生

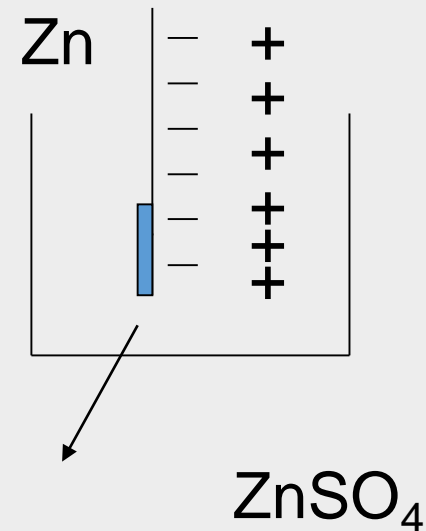


1. 电极与电解质溶液界面间电势差的形成

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

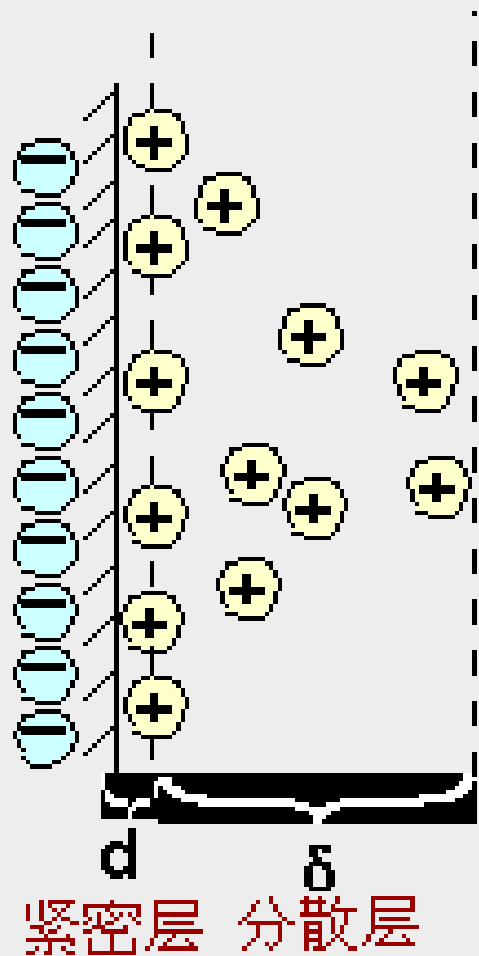


图 7-3 双电层结构示意图

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($10^{-10} - 10^{-6}m$)**。

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 和扩散层电位 ψ_2 之加和值：

$$\epsilon = \psi_1 + \psi_2$$

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。

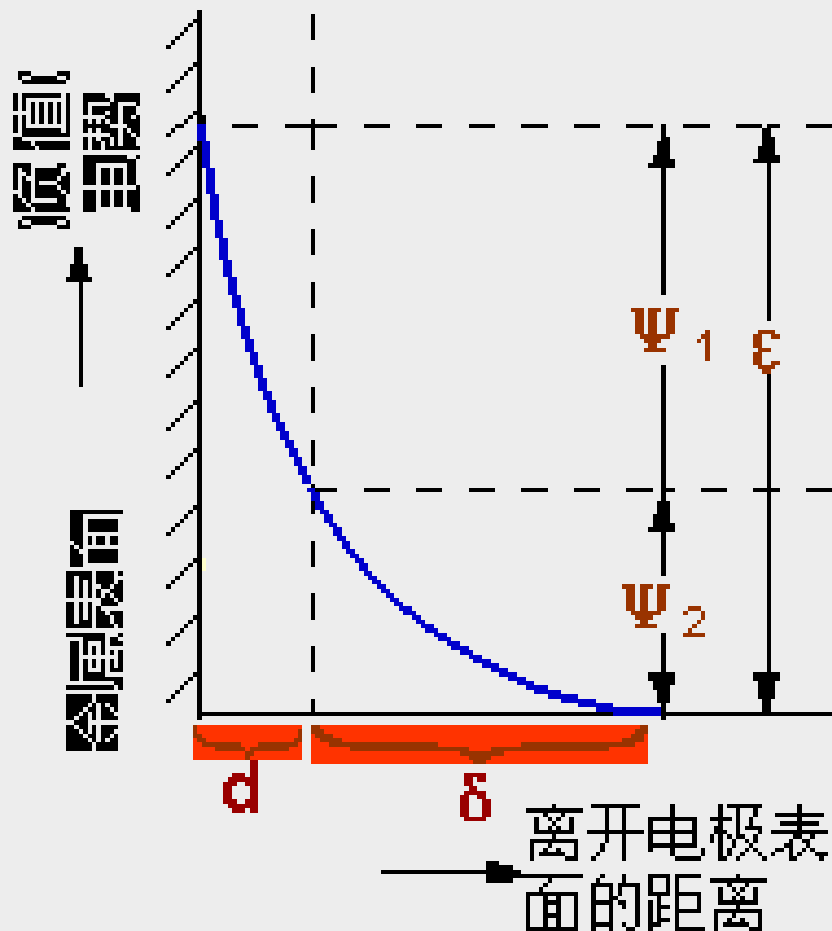


图7-4 双电层电位分布示意图

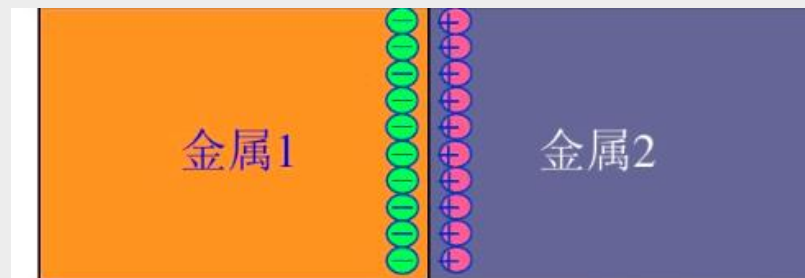


2. 不同金属间的**接触电势**

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。

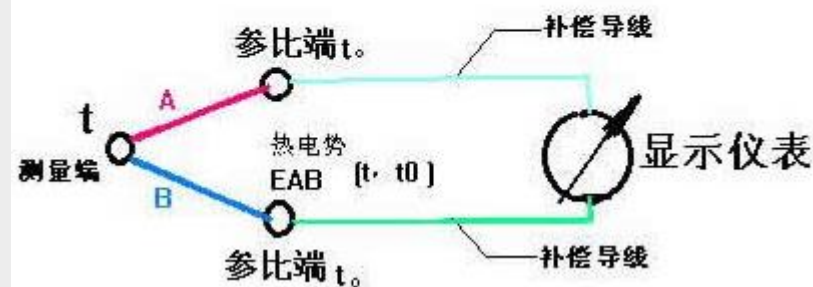
逸出功的大小既与金属材料有关, 又与金属的表面状态有关。

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**。



相间电势差 (金属—金属接触电势)

热电偶温度计系统原理图

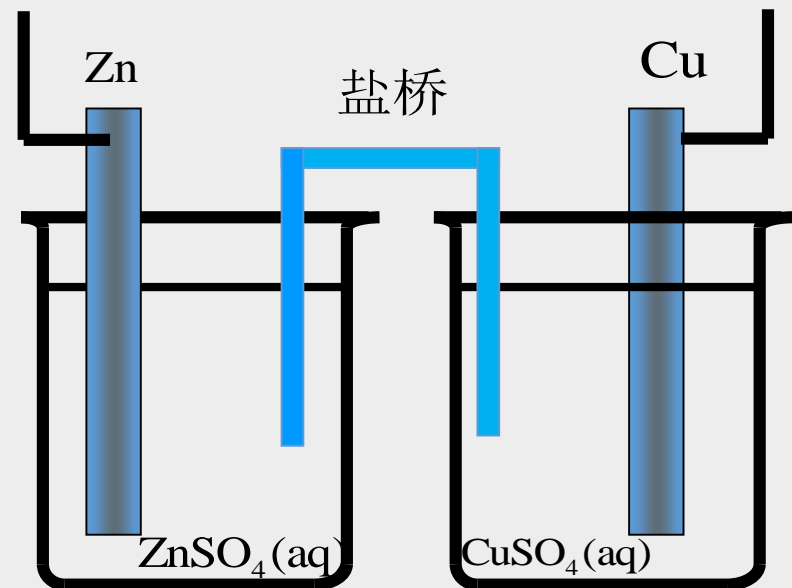




3. 溶质间的液体接界电势

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（掌握）

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 $t_+ \text{H}^+(a_{\text{H}^+}) \longrightarrow t_+ \text{H}^+(a'_{\text{H}^+})$ 阳离子迁移向阴极

$t_- \text{Cl}^-(a_{\text{Cl}^-}) \longleftarrow t_- \text{Cl}^-(a'_{\text{Cl}^-})$ 阴离子迁向阳极

整个迁移过程Gibbs自由能的变化为

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



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

对1-1价电解质，设：

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

$$\Delta G_j = -zE_j F$$

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

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

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

测定液接电势，可
计算离子迁移数。

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

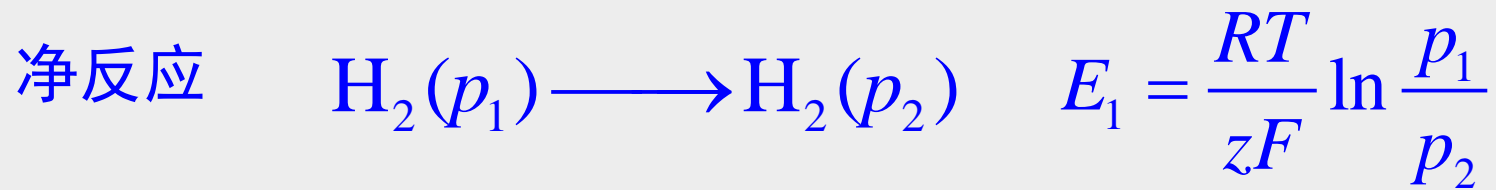
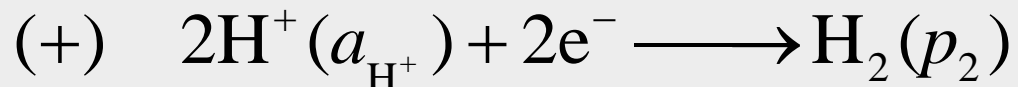
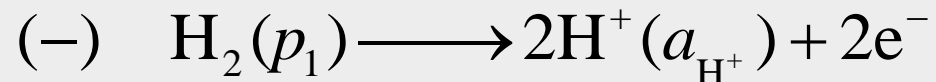
使用KCl盐桥,可以使液接电势几乎等于零,因为

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



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 $E^\ominus = 0$

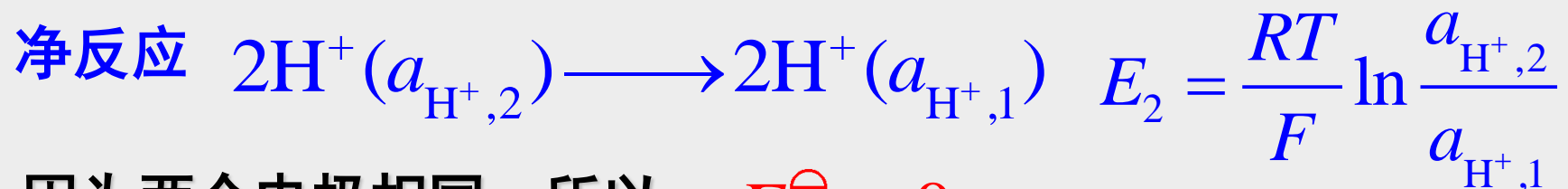
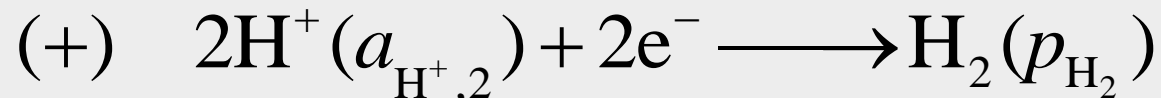
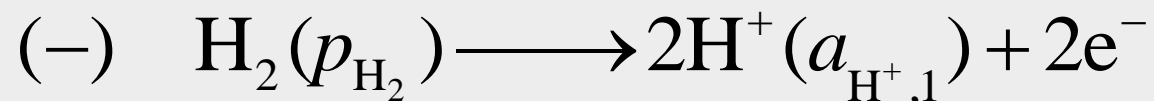
要使电池1成为自发电池，必须 $p_1 > p_2$

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

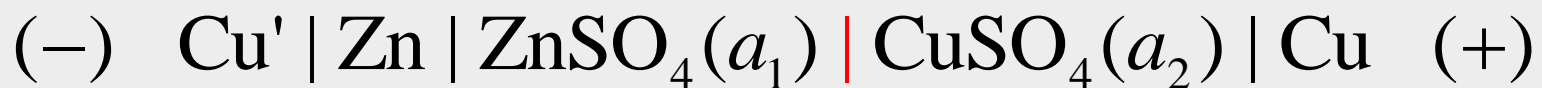
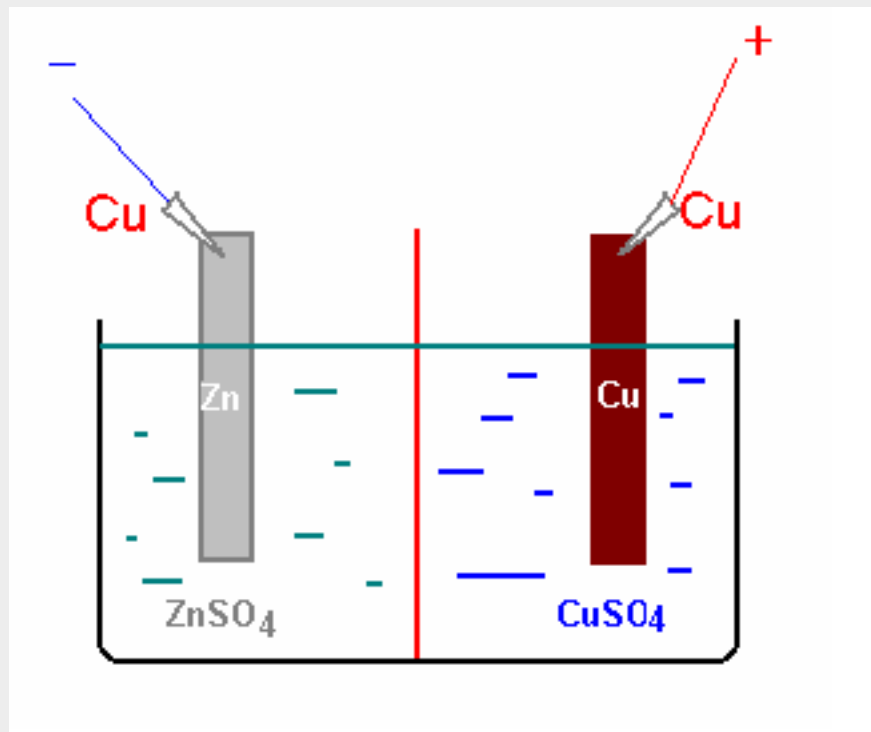
(1) 电池的标准电动势 $E^{\ominus} = 0$

(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)

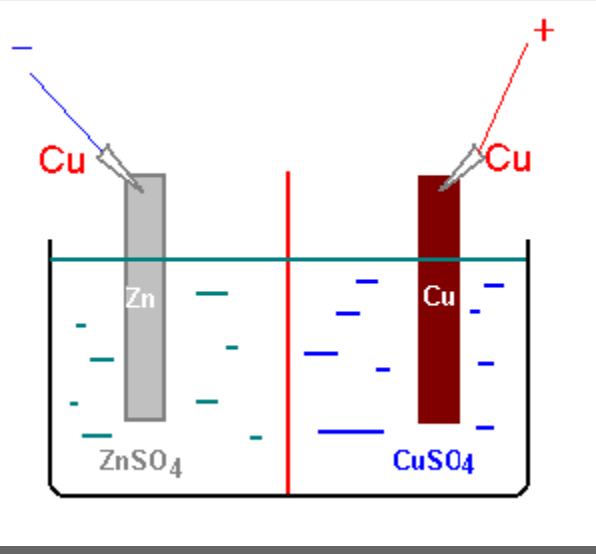


$$\varphi_{\text{接触}} \quad \varphi_- \quad \varphi_{\text{液接}} \quad \varphi_+$$

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



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.



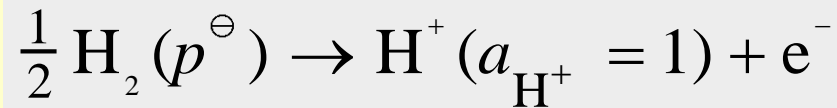
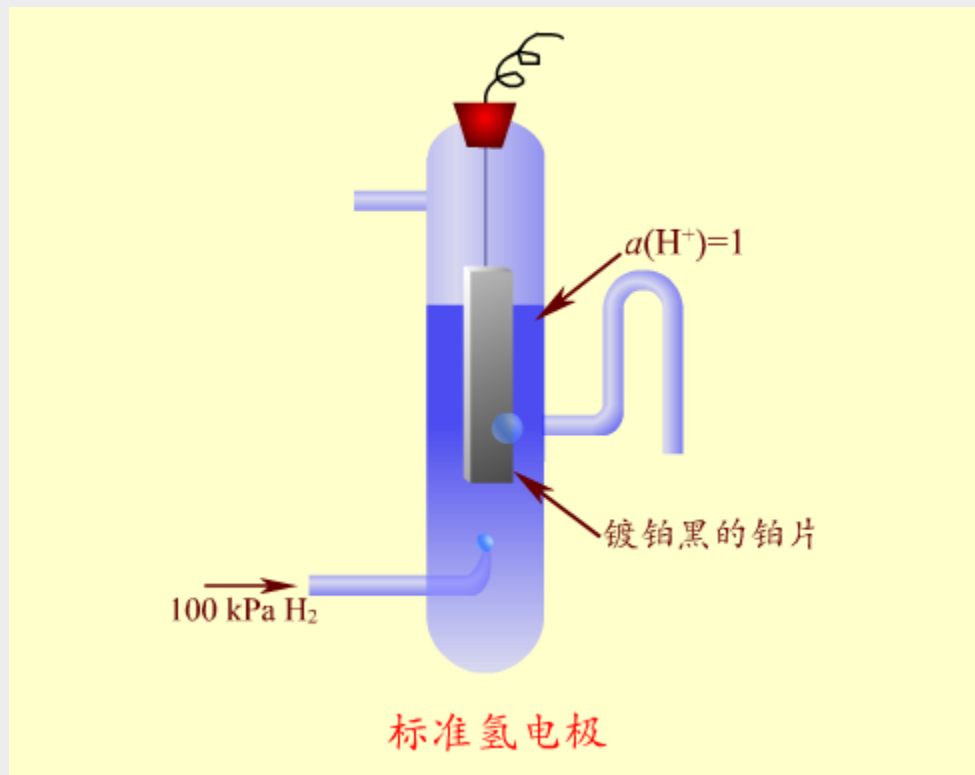
§ 9.6 电极电势和电池的电动势

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:

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

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

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

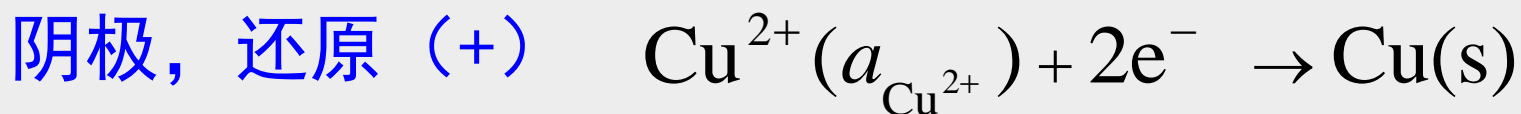
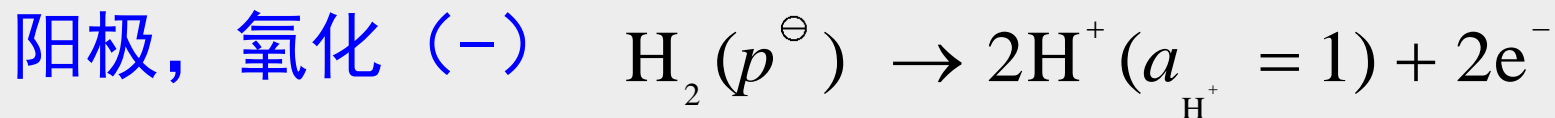
$$\varphi^\ominus(\text{H}^+ | \text{H}_2) = 0$$

用镀铂黑的金属铂导电

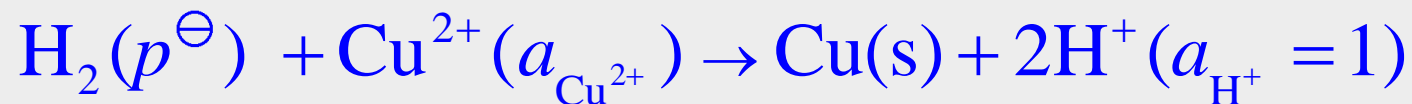


氢标还原电极电势

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



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。



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

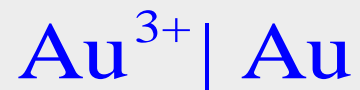


$$\varphi_{\text{Ox} | \text{Red}}^{\ominus} < 0$$

(非自发电池)



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



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

(自发电池)





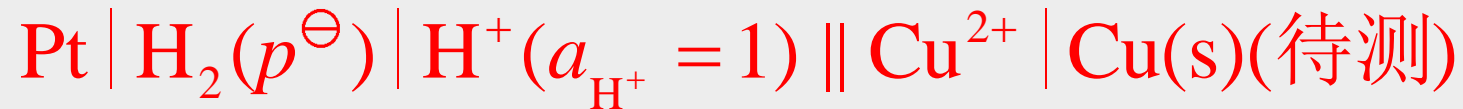
标准电极电势表

半反应	$E^\ominus(\text{V})$
$3\text{N}_2(\text{g})+2\text{H}^++2\text{e}^-=2\text{HN}_3(\text{aq})$	-3.09
$\text{Li}^++\text{e}^-=\text{Li}(\text{s})$	-3.0401
$\text{N}_2(\text{g})+4\text{H}_2\text{O}+2\text{e}^-=2\text{NH}_2\text{OH}(\text{aq})+2\text{OH}^-$	-3.04
$\text{K}^++\text{e}^-=\text{K}(\text{s})$	-2.931
$\text{Rb}^++\text{e}^-=\text{Rb}(\text{s})$	-2.927
$\text{Cs}^++\text{e}^-=\text{Cs}(\text{s})$	-2.925
$\text{Ba}^{2+}+2\text{e}^-=\text{Ba}(\text{s})$	-2.912
$\text{La}(\text{OH})_3(\text{s})+3\text{e}^-=\text{La}(\text{s})+3\text{OH}^-$	-2.90
$\text{Sr}^{2+}+2\text{e}^-=\text{Sr}(\text{s})$	-2.899
$\text{Ca}^{2+}+2\text{e}^-=\text{Ca}(\text{s})$	-2.868
$\text{Eu}^{2+}+2\text{e}^-=\text{Eu}(\text{s})$	-2.812
$\text{Ra}^{2+}+2\text{e}^-=\text{Ra}(\text{s})$	-2.8
$\text{Na}^++\text{e}^-=\text{Na}(\text{s})$	-2.71
$\text{La}^{3+}+3\text{e}^-=\text{La}(\text{s})$	-2.379
$\text{Y}^{3+}+3\text{e}^-=\text{Y}(\text{s})$	-2.372
$\text{Mg}^{2+}+2\text{e}^-=\text{Mg}(\text{s})$	-2.372
$\text{ZrO}(\text{OH})_2(\text{s})+\text{H}_2\text{O}+4\text{e}^-=\text{Zr}(\text{s})+4\text{OH}^-$	-2.36
$\text{Al}(\text{OH})_4^-+3\text{e}^-=\text{Al}(\text{s})+4\text{OH}^-$	-2.33
$\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})+3\text{e}^-=\text{Al}(\text{s})+3\text{OH}^-$	-2.31



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？



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

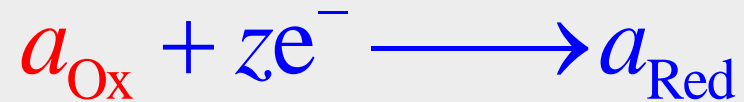
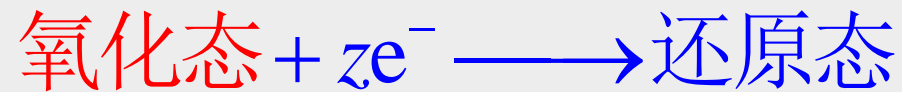
$$\varphi_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}} = \varphi_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}}^\ominus - \frac{RT}{F} \ln \frac{(a_{\text{Cu}})^{1/2}}{(a_{\text{Cu}^{2+}})^{1/2}}$$

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

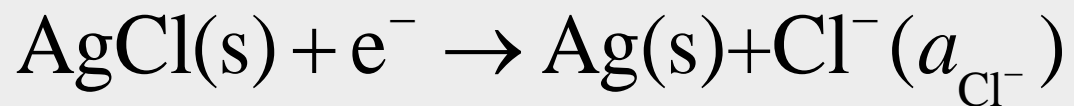


电极电势计算通式

例如有电极



电极的还原反应为



电极电势的计算式为

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



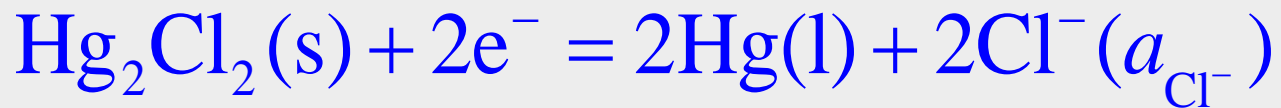
二级标准电极——甘汞电极

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

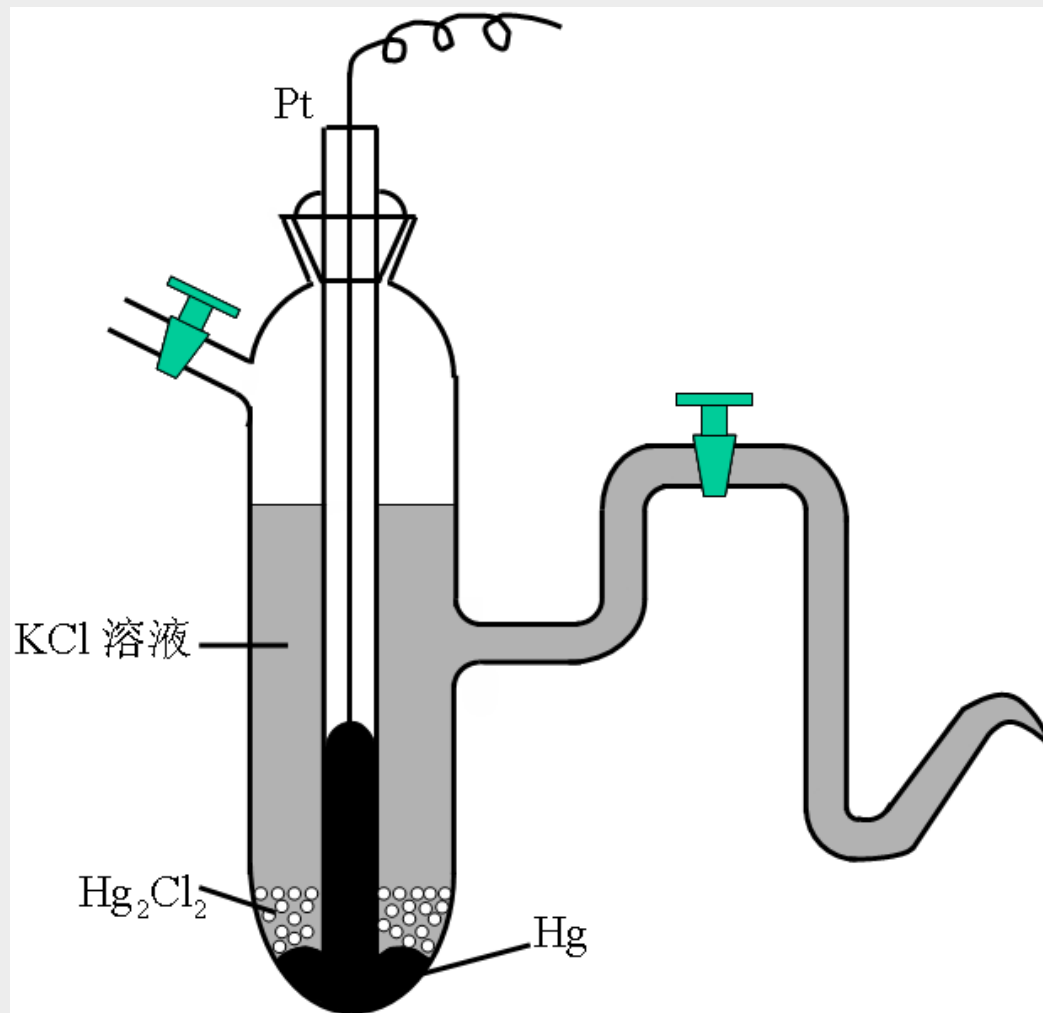
Hg(l) - (0)

$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$ (饱和KCl)

0.26808

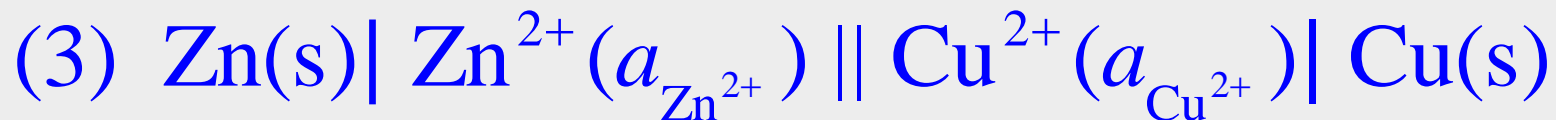
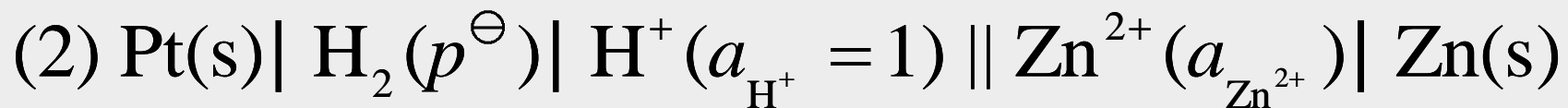
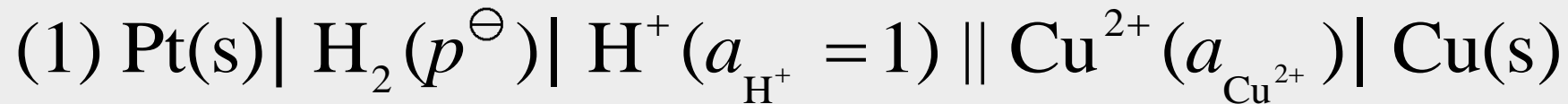


二级标准电极——甘汞电极

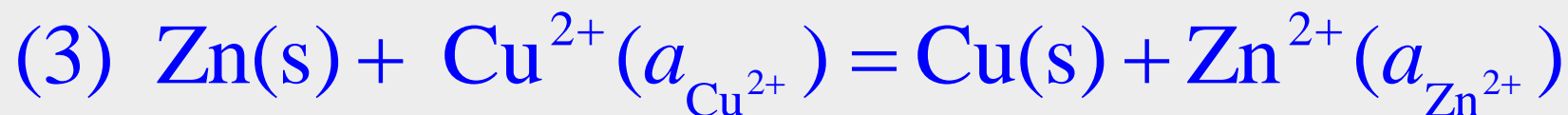
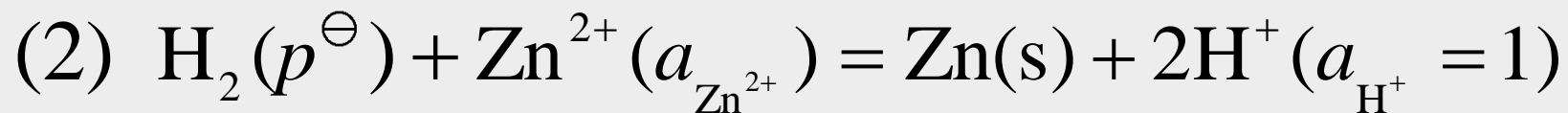
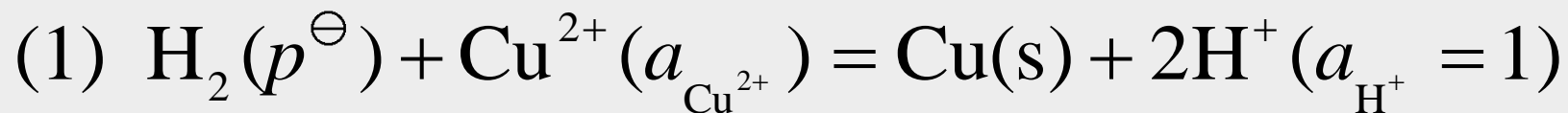




电池电动势的计算—为何是 $E = \varphi_{(+)} - \varphi_{(-)}$



电池反应分别为





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

$$\Delta_r G_m(1) = -2E_1F \qquad E_1 = \varphi_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu(s)}}$$

$$\Delta_r G_m(2) = -2E_2F \qquad E_2 = \varphi_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn(s)}}$$

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

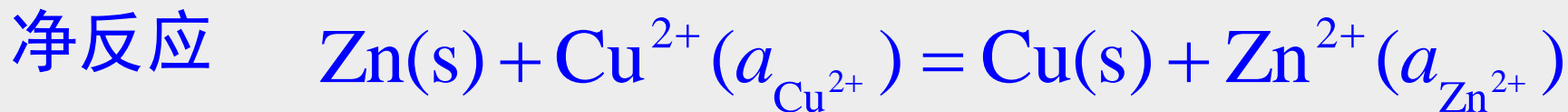
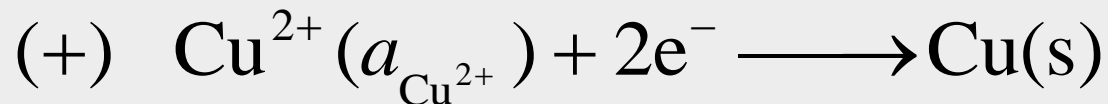
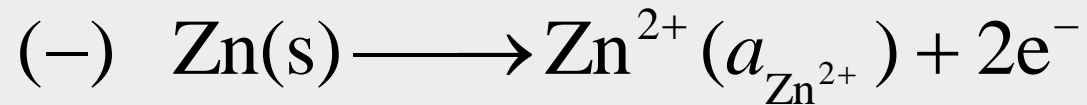
$$E_3 = E_1 - E_2 = \varphi_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu(s)}} - \varphi_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn(s)}}$$

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

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

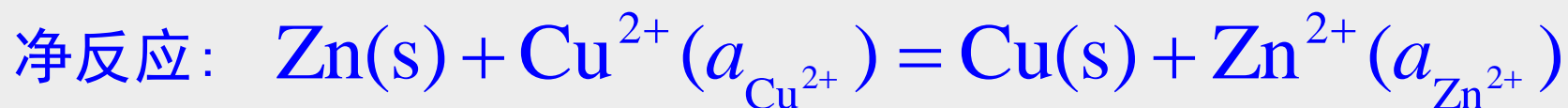
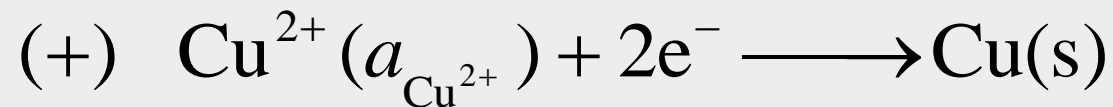
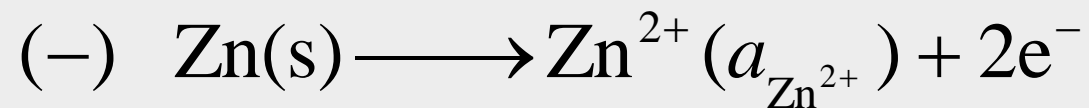
注意事项

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. 研究反应的热力学性质（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

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

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

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

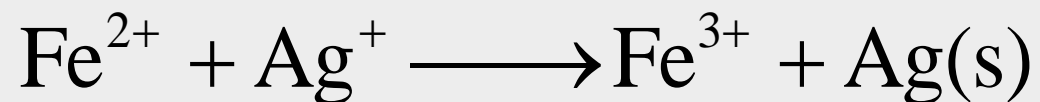
$$K_a^\ominus = \exp\left(\frac{zE^\ominus F}{RT}\right)$$



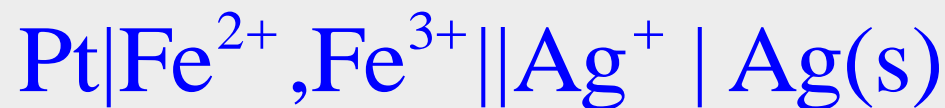
2、判断氧化还原的方向

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：



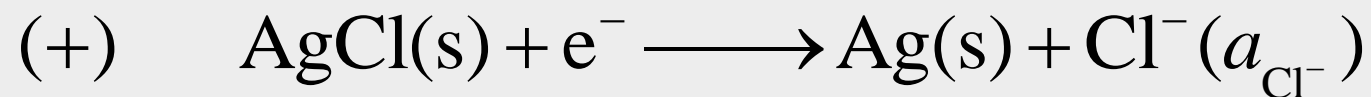
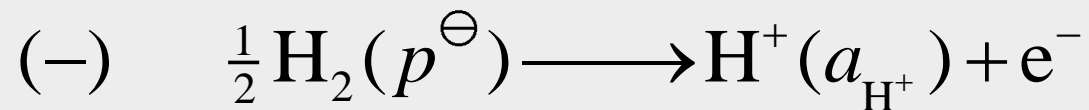
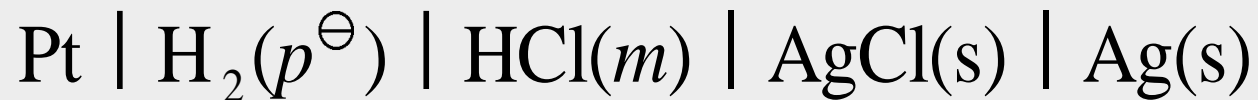
$$E = E^{\ominus} = 0.799 \text{ V} - 0.771 \text{ V} > 0$$

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 (重点)



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

$$= \varphi_{\text{Cl}^-|\text{AgCl}|\text{Ag}}^\ominus - \frac{RT}{F} \ln \gamma_{\pm}^2 \left(\frac{m}{m^\ominus} \right)^2 \quad a_{\pm} \stackrel{\text{def}}{=} (a_+^{\nu_+} a_-^{\nu_-})^{1/\nu}$$

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

φ^\ominus 和 m 已知, 测定 E , 可求出 γ_{\pm}



3. 求电解质溶液的平均活度因子

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

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



如果电极的标准电极电势 φ^\ominus 也是未知的，如何通过测电动势的方法求得该值？



测定各物质在不同浓度的 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:

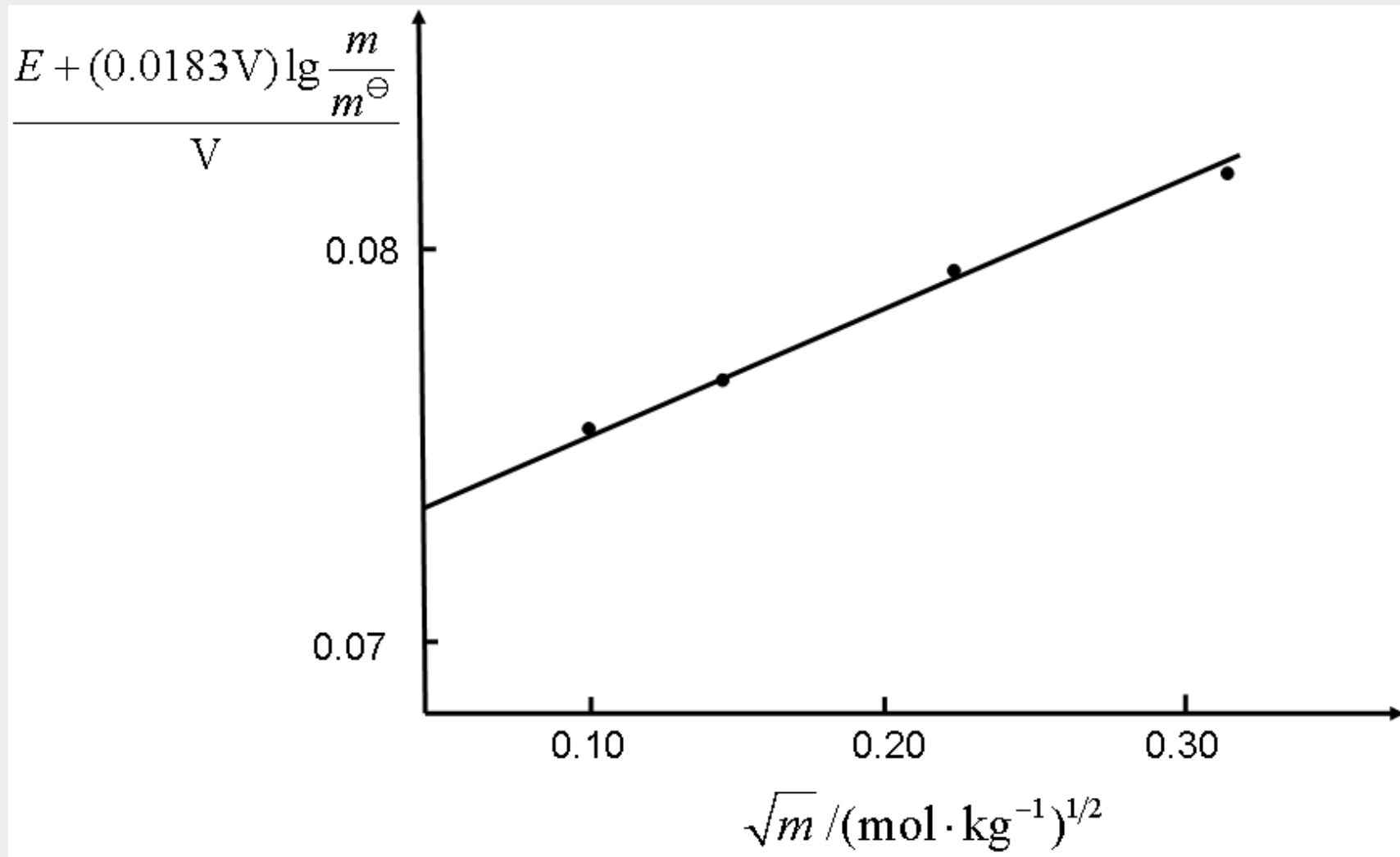
$$\ln \gamma_{\pm} = -A' \sqrt{I} \approx -A' \sqrt{m_{\text{B}}}$$

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

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

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

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

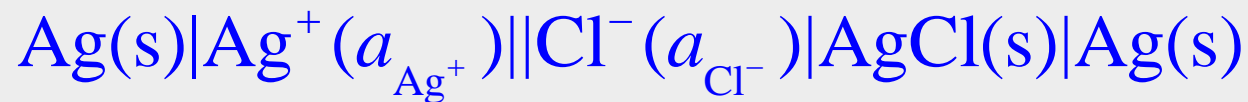
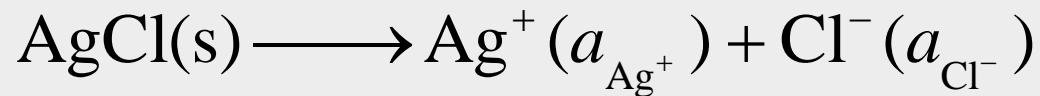




4. 求难溶盐的活度积和水解离常数 K_{ap}^{\ominus} , K_{w}^{\ominus} (重点)

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

设计电池, 使电池反应为



$$\begin{aligned} E^{\ominus} &= \varphi_{\text{Cl}^- | \text{AgCl} | \text{Ag}}^{\ominus} - \varphi_{\text{Ag}^+ | \text{Ag}}^{\ominus} \\ &= 0.2224\text{V} - 0.7991\text{V} = -0.5767\text{V} \end{aligned}$$

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

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

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

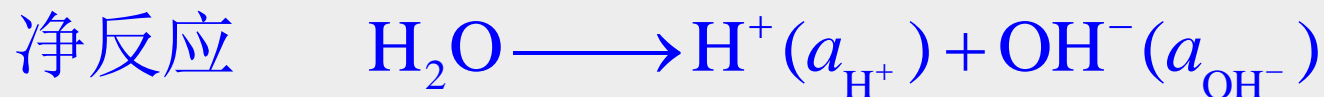
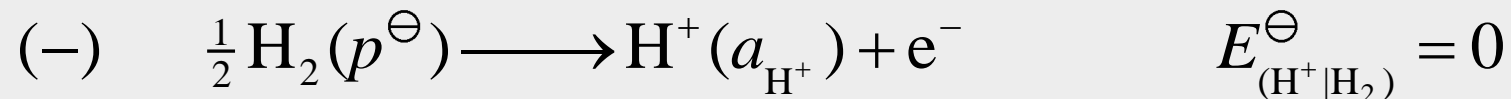
$$K_{\text{ap}}^{\ominus} = \exp\left(\frac{zE^{\ominus}F}{RT}\right) = 1.76 \times 10^{-10}$$



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

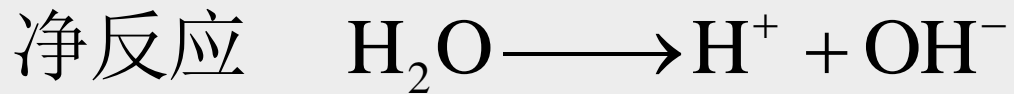
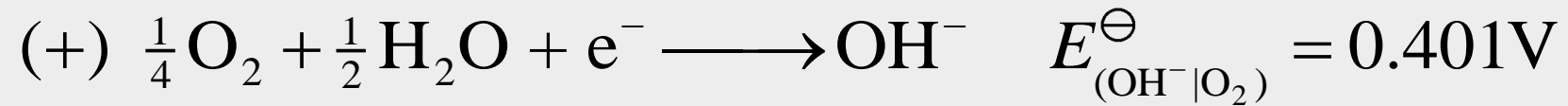
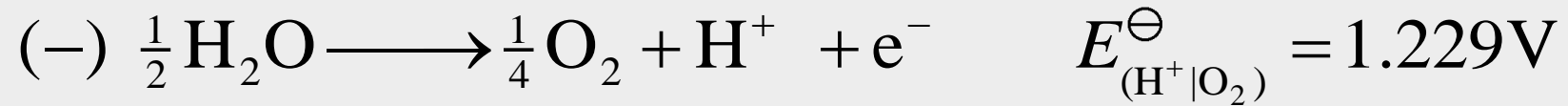


$$E^\ominus = -0.828 \text{ V}$$

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



电池 II: 氧电极



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

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

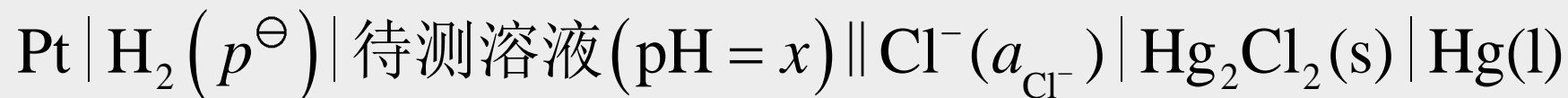


5. 测定溶液的pH

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



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

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

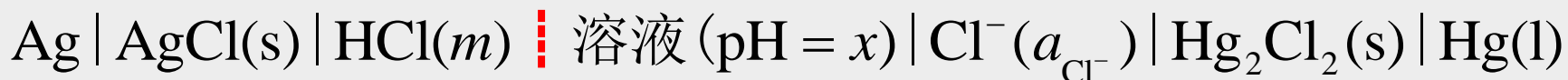
$$\text{pH} = \frac{E - \varphi_{\text{甘汞}}}{0.05916 \text{ V}}$$



5. pH的测定



氢气电极使用不方便，常用**玻璃电极测量**，而用**甘汞电极作参比电极**



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

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

$$E = \varphi_{\text{Cl}^- | \text{Hg}_2\text{Cl}_2 | \text{Hg}} - \varphi_{\text{玻}} \quad a_{\text{Cl}^-} = 1.0$$

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



测定溶液的pH

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

$\phi_{\text{玻}}^{\ominus}$ 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:

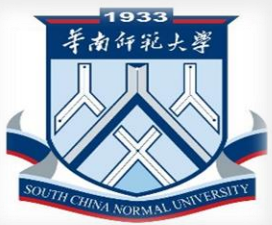
$$\text{pH} = -\lg c_{\text{H}^+}$$

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

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

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

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



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

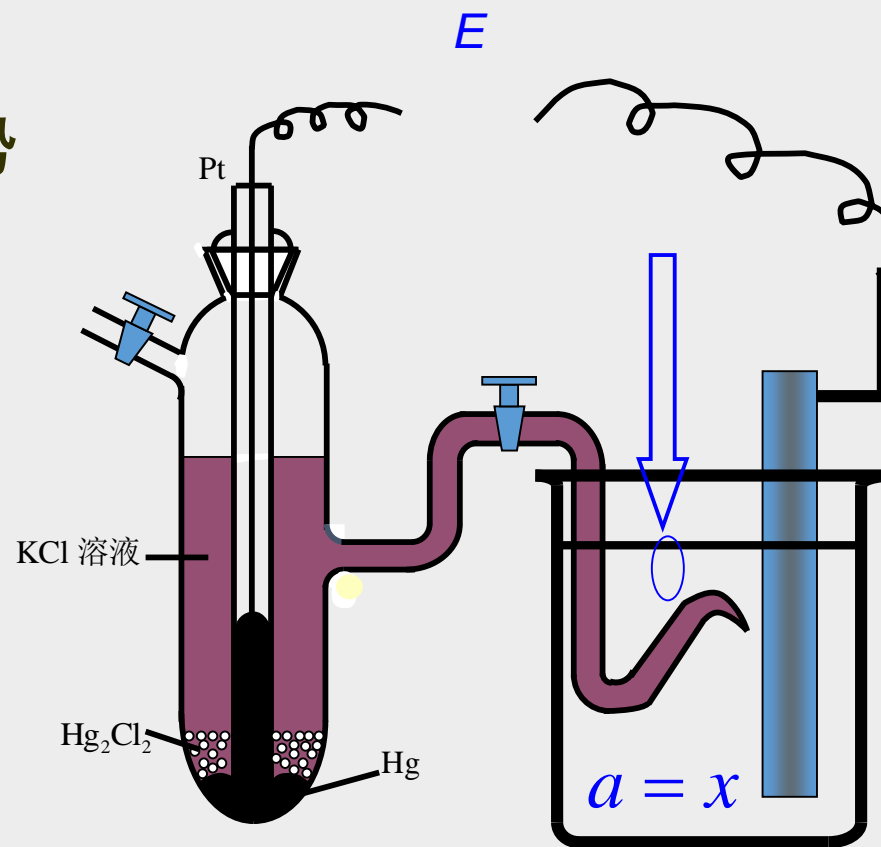
另一电极对待测离子可逆

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





7. *电势—pH 图及其应用

什么叫电势-pH图?

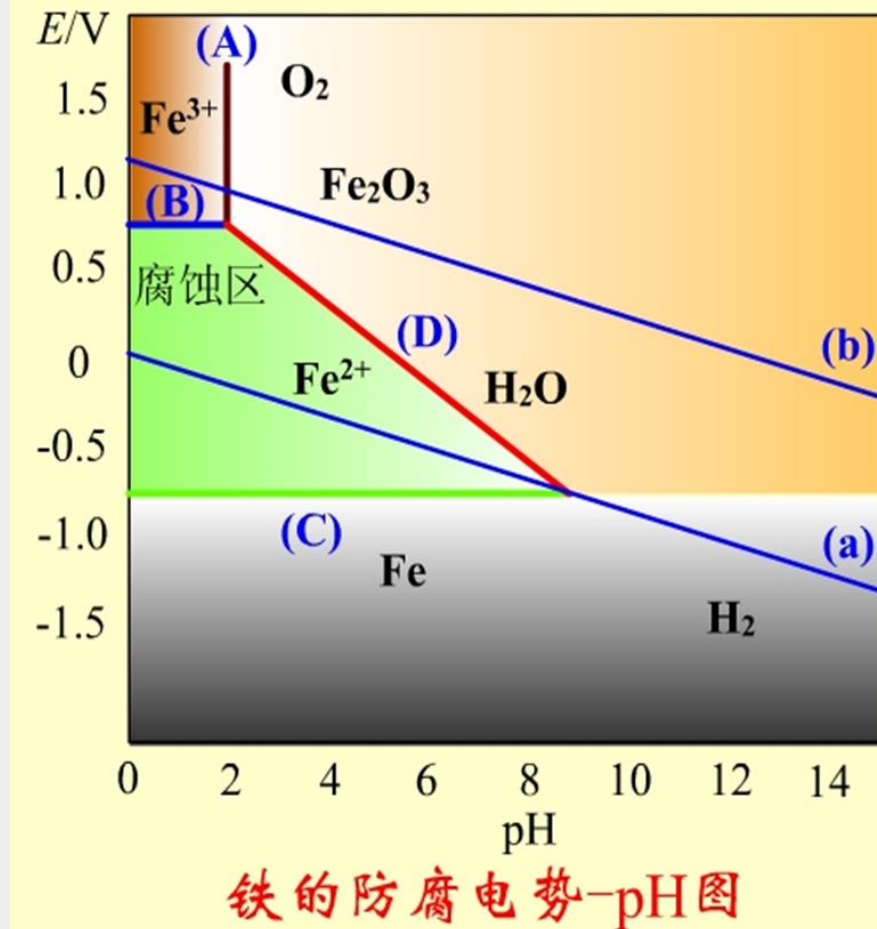
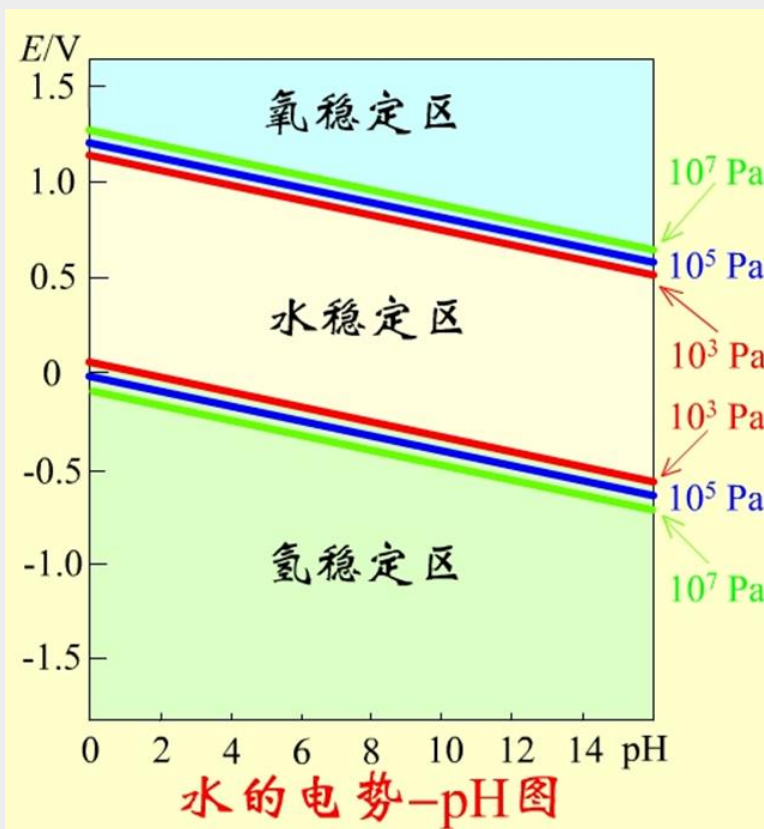
电极电势的数值不但与溶液中离子的浓度有关，而且有的还与溶液的pH值有关。

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**。



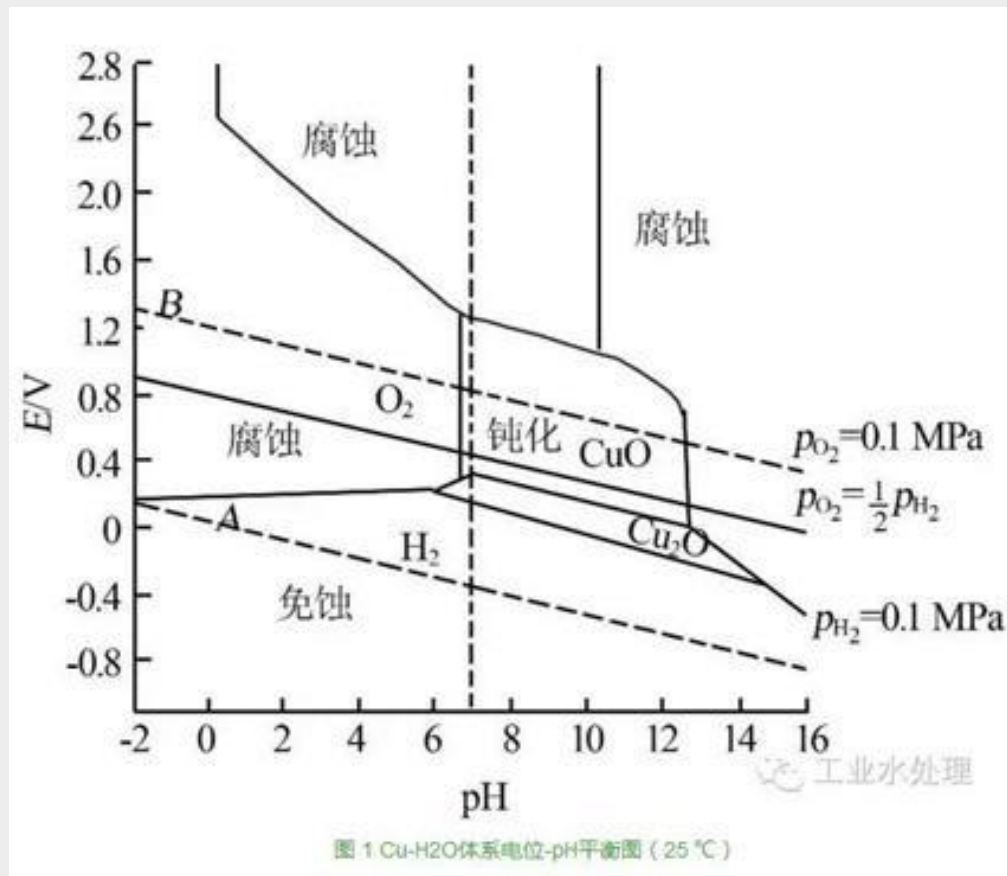
电势 | pH 图 的 应 用



1. 可以清楚地看出各组生成条件及稳定存在的范围。
2. 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
3. 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



电势-pH图的应用



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

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

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

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

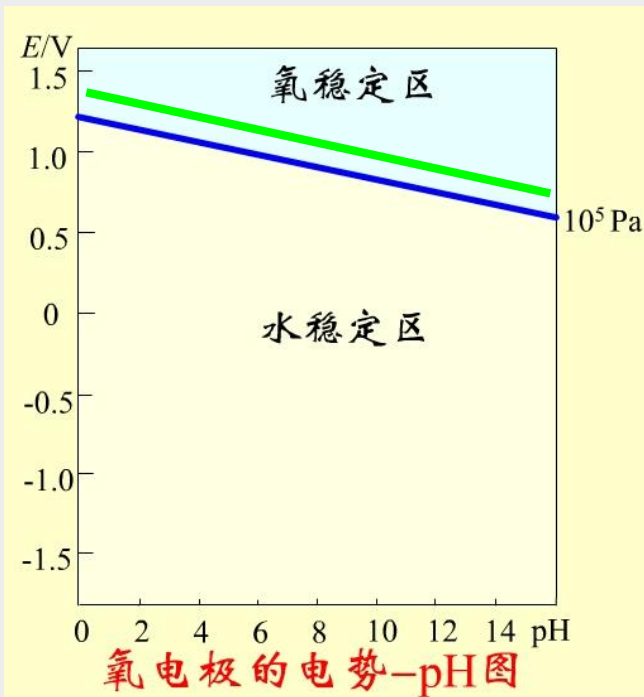
(1) 当 $p_{\text{O}_2} = p^{\ominus}$ 规定了浓度1

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

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

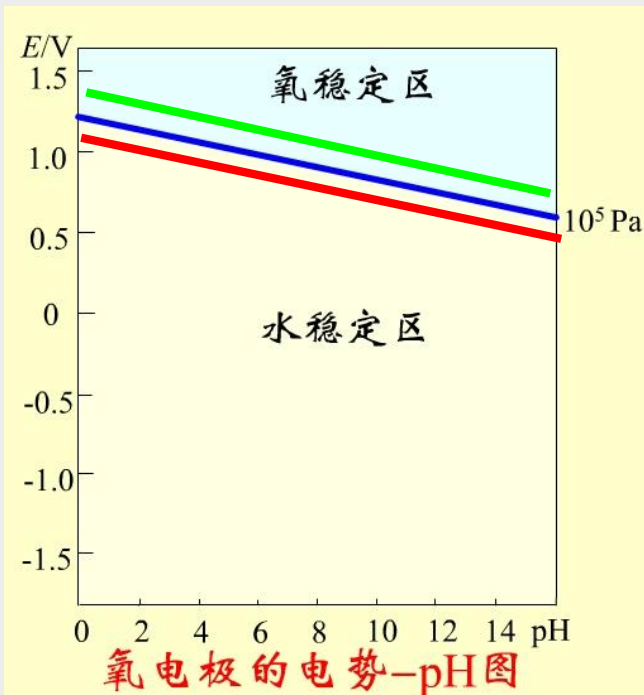
例如: $\frac{p_{\text{O}_2}}{p^\ominus} = 100$

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 $p_{\text{O}_2} < p^\ominus$

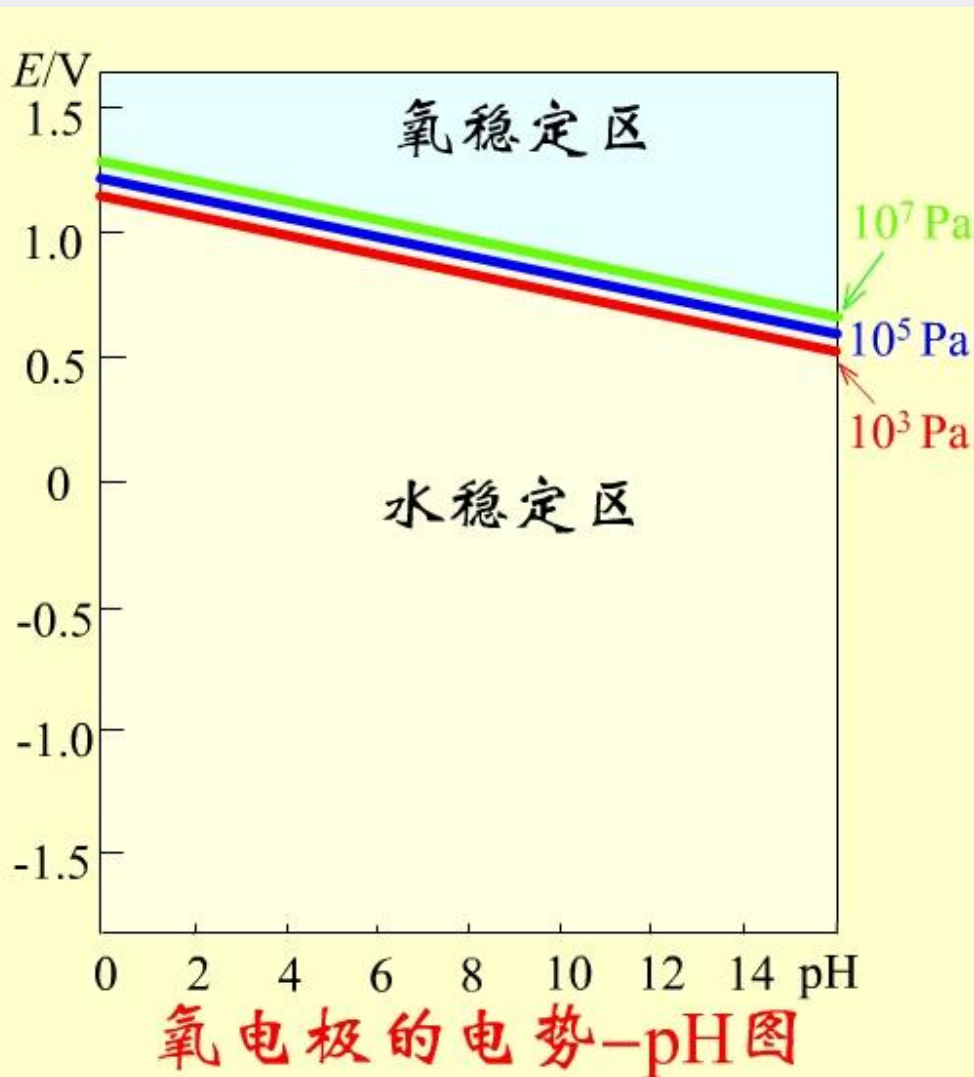
规定了浓度3

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

截距为1.199V，斜率不变，

如图中红线所示

还可以继续设定O₂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。

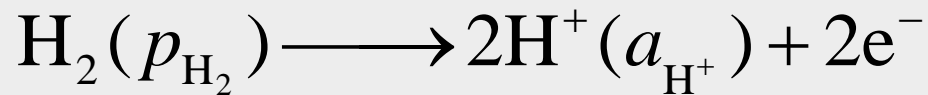


电势-pH图

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。

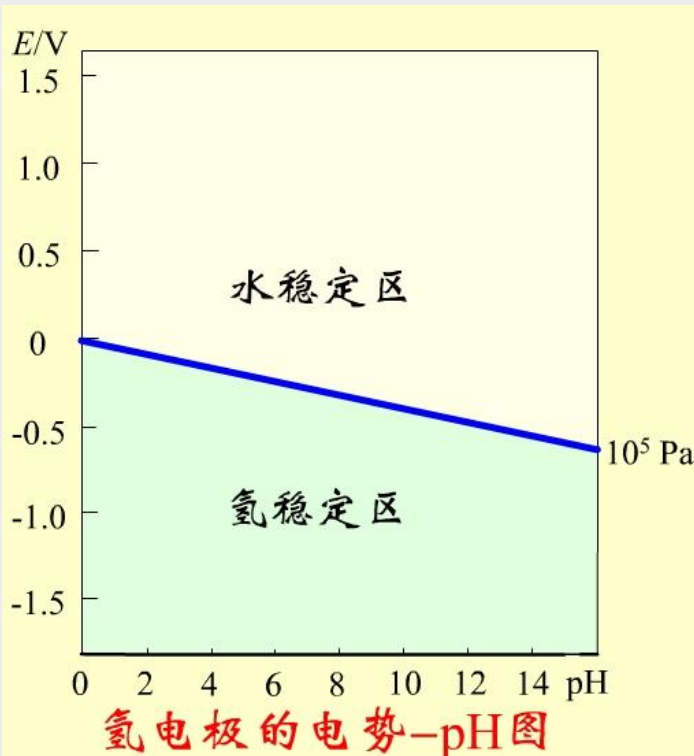
$$\varphi_{\text{H}^+|\text{H}_2} = \varphi_{\text{H}^+|\text{H}_2}^{\ominus} - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{H}_2}}{a_{\text{H}^+}^2} = -\frac{RT}{2F} \ln \frac{p_{\text{H}_2}}{p^{\ominus}} - \frac{2.303RT}{F} \text{pH}$$

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

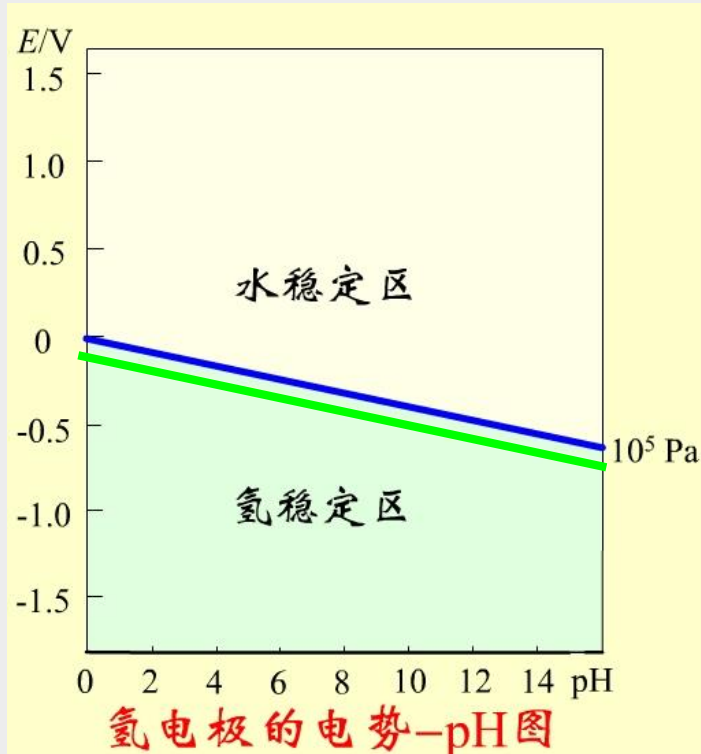
截距为 0 V ，用蓝线表示



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

截距

斜率



(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

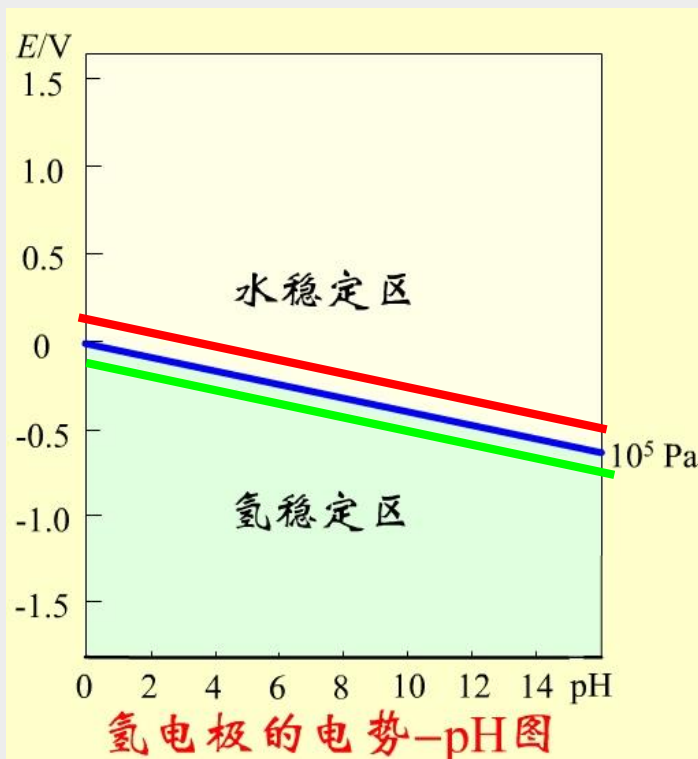
如图中绿线所示



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

截距

斜率

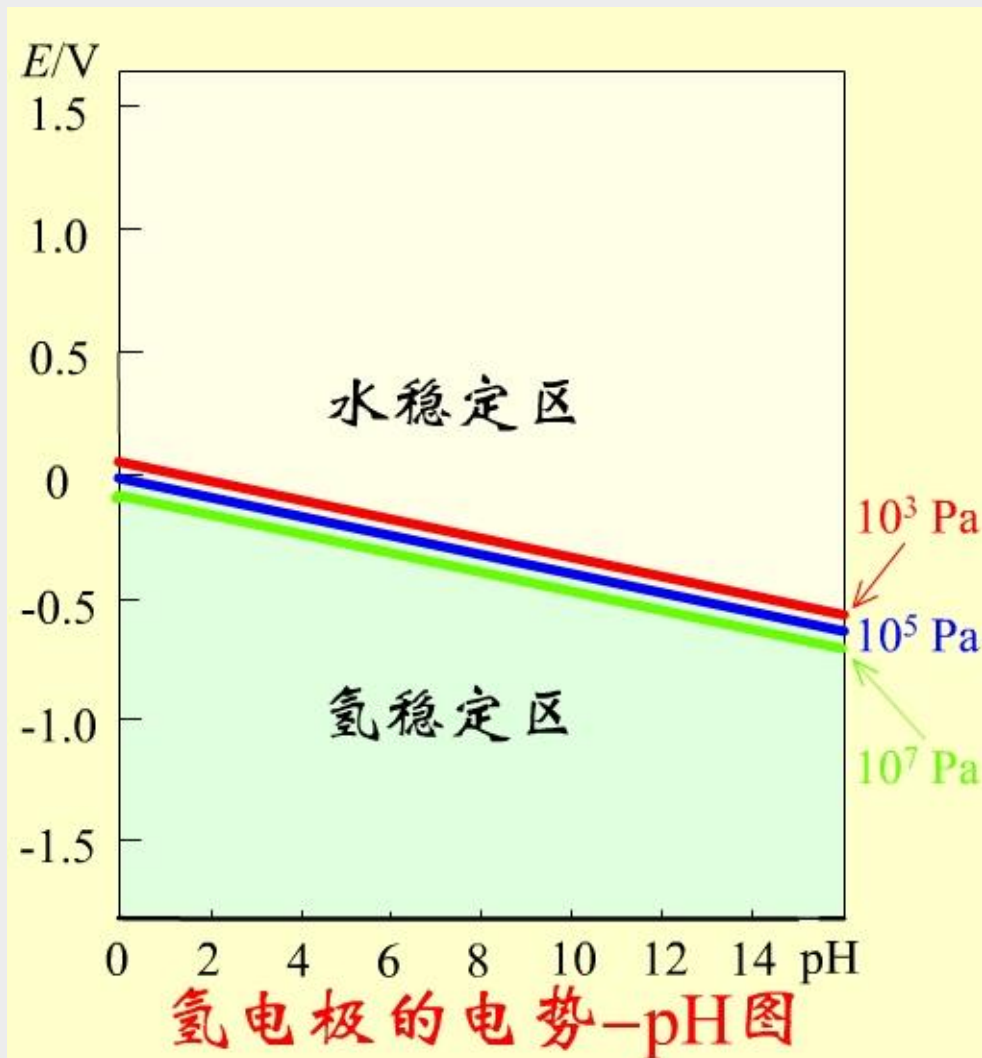


(3) 当 $p_{\text{H}_2} < p^\ominus$

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

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。

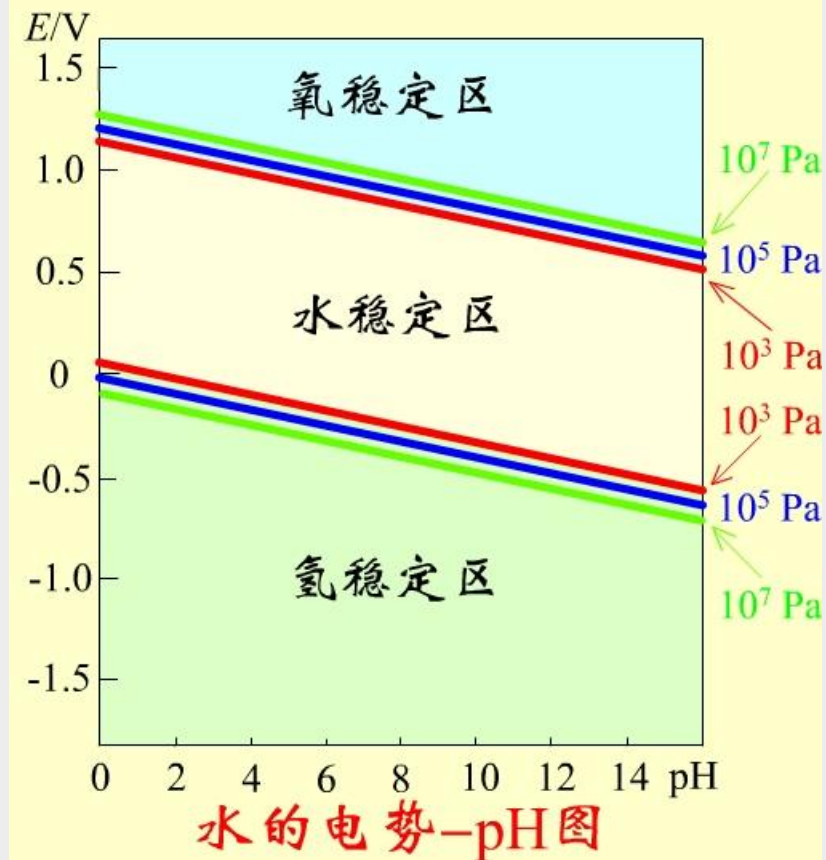


H₂O的电势-pH图

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。

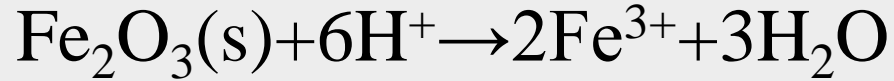
所以总的反应是氧气还原生成水，氢气氧化成氢离子。

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。



铁的各种电势-pH图

1. Fe_2O_3 与 Fe^{3+}

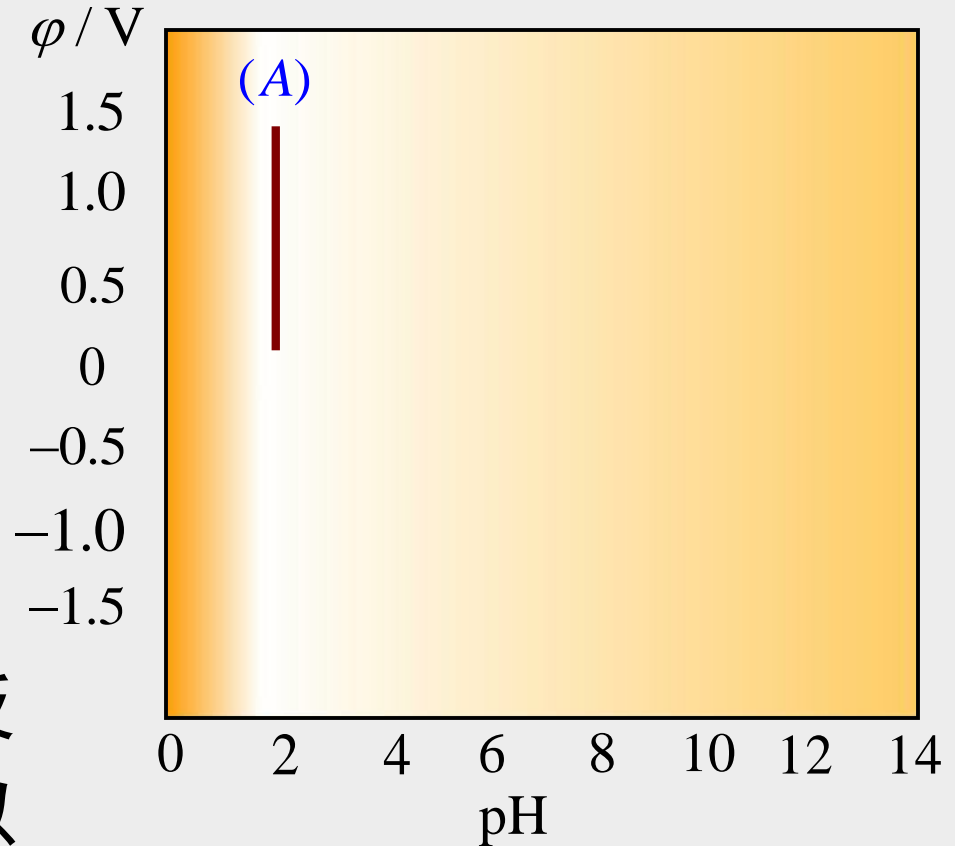


$$K_a^\ominus = \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}^2}{a_{\text{H}^+}^6} \quad \text{从热力学求得}$$

$$K_a^\ominus = 1.7 \times 10^{-4}$$

$$\lg a_{\text{Fe}^{3+}} = -1.88 - 3\text{pH}$$

该反应不是氧化还原反应，只与溶液pH有关，所以在电势-pH图上是一组垂直于横坐标的垂线。如(A)垂线



Fe_2O_3 与 Fe^{3+} 的电势-pH图



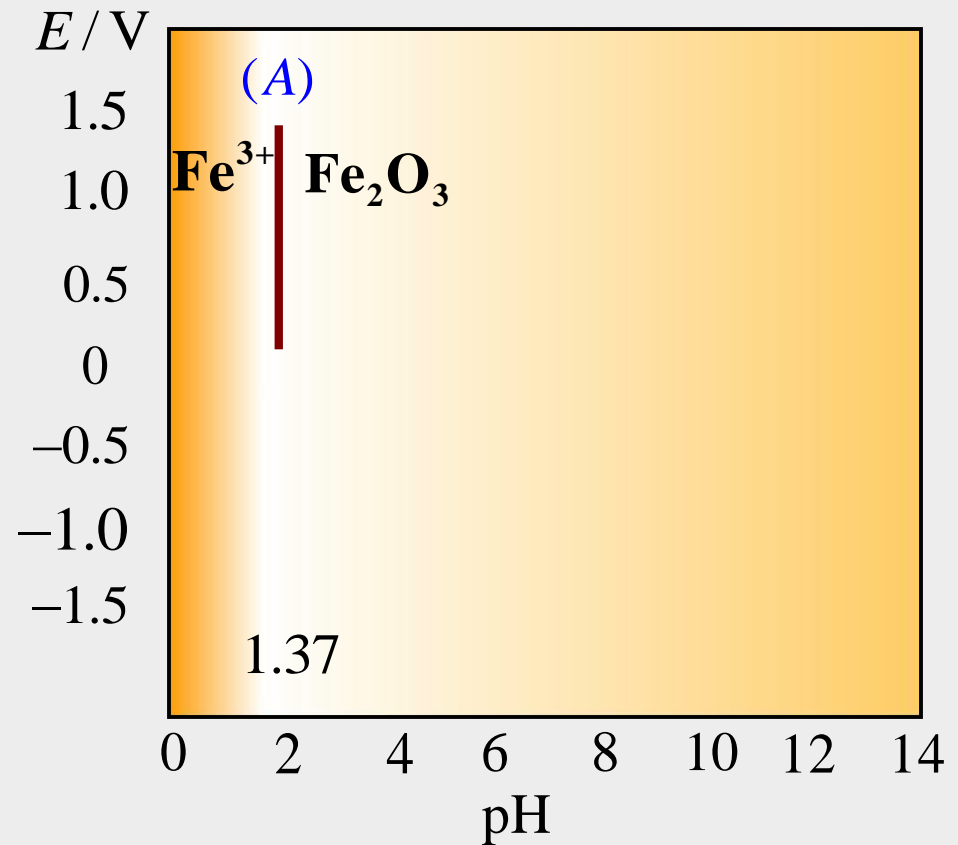
铁的各种电势-pH图

随着pH值不同，三价铁离子浓度的也会不同

当三价铁的活度为
 10^{-6} ，则pH=1.37

pH值越小，三价铁的浓度越大

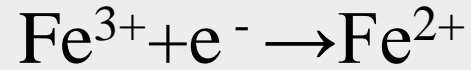
在(A)线的左侧是
三价铁离子的稳定区，
右侧是三氧化二铁的
稳定区。



Fe_2O_3 与 Fe^{3+} 的电势—pH图



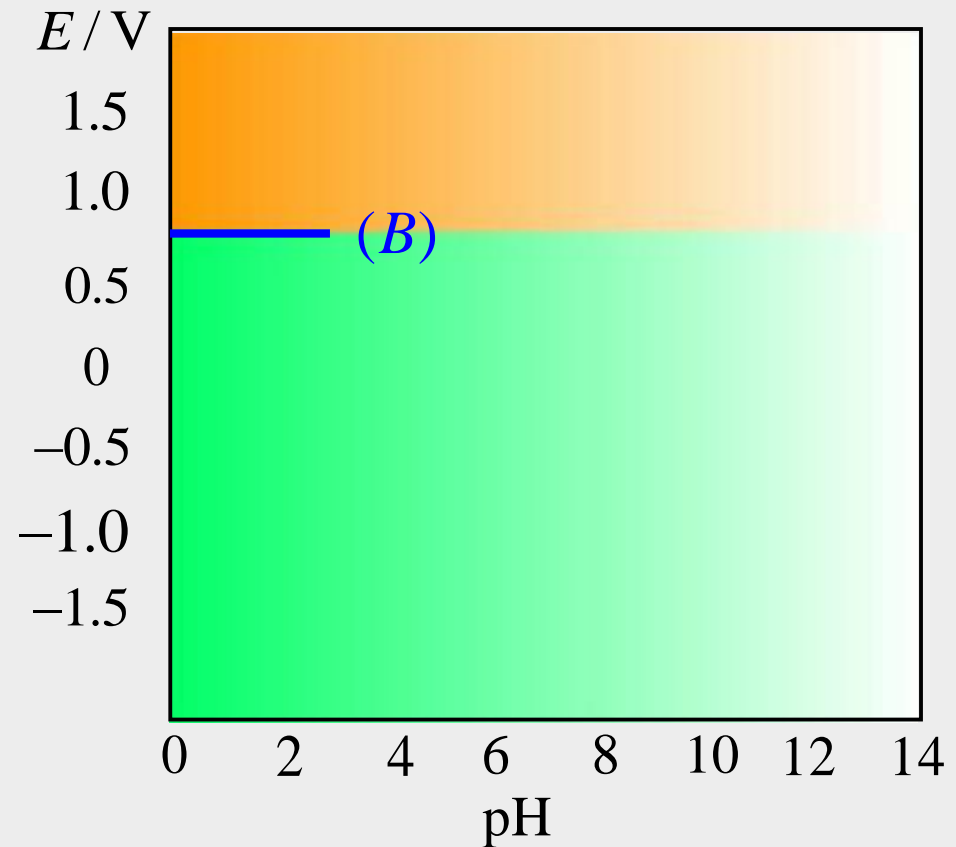
2. Fe^{3+} 与 Fe^{2+}



$$\begin{aligned} \varphi_{\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}^{2+}} \\ = \varphi_{\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}^{2+}}^{\ominus} - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Fe}^{2+}}}{a_{\text{Fe}^{3+}}} \end{aligned}$$

该反应是氧化还原反应，但与溶液的pH值无关

在图上是一组平行于pH轴的水平线，如(B)线



Fe^{3+} 与 Fe^{2+} 的电势 — pH图

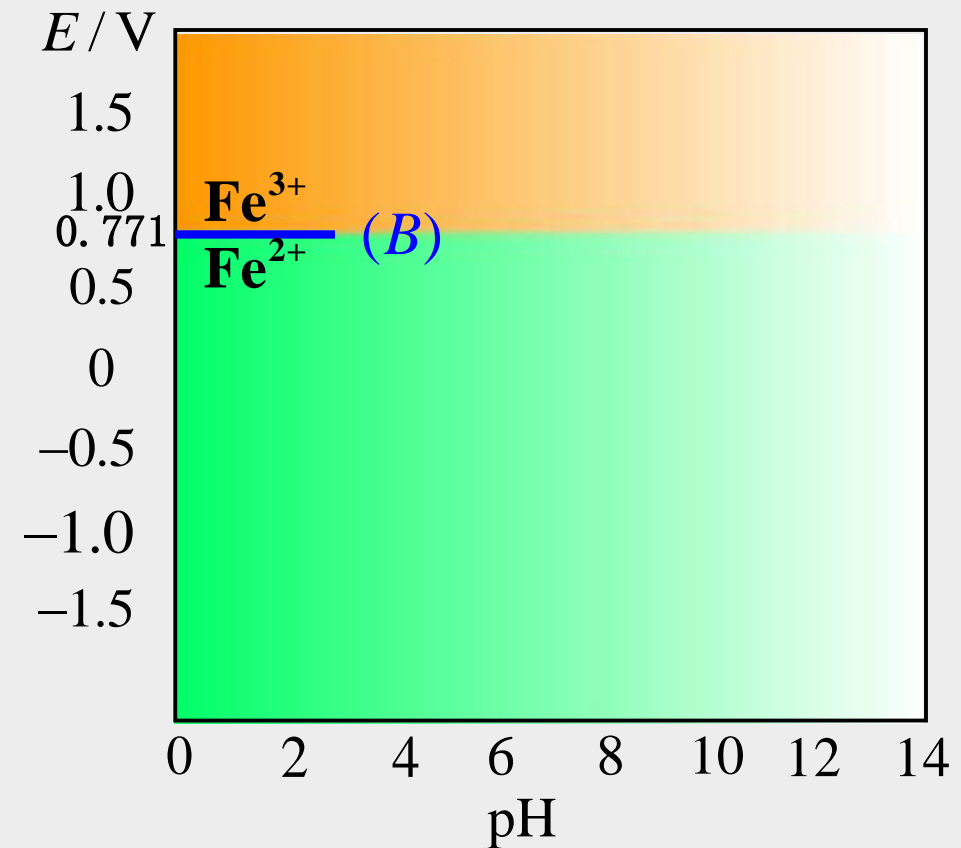
$$\varphi_{\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}^{2+}} = \varphi_{\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}^{2+}}^{\ominus} - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Fe}^{2+}}}{a_{\text{Fe}^{3+}}}$$

设 $a(\text{Fe}^{2+})=a(\text{Fe}^{3+})$

$$\varphi_{\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}^{2+}} = \varphi_{\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}^{2+}}^{\ominus} = 0.771 \text{ V}$$

三价铁离子活度越大，电极电势越高

(B)线以上是三价铁离子稳定区，(B)线以下是二价铁离子的稳定区。



Fe^{3+} 与 Fe^{2+} 的电势—pH图



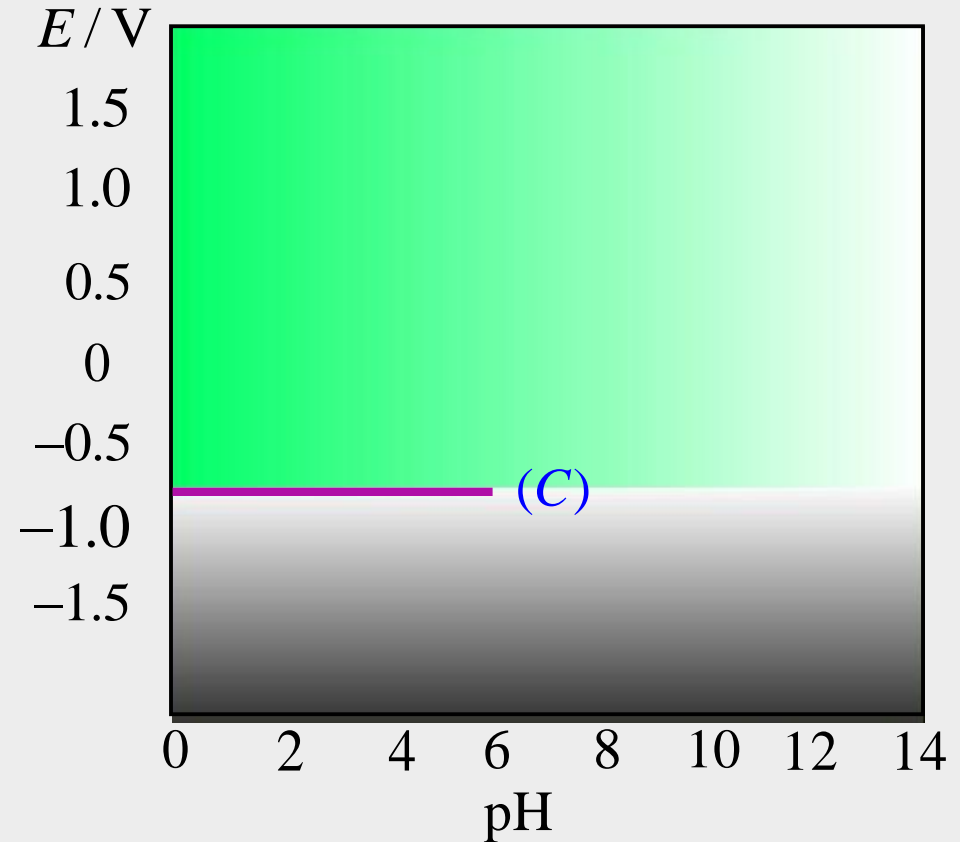
3 Fe^{2+} 与 Fe(s)



$$\varphi_{\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}} = \varphi_{\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}}^{\ominus} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{a_{\text{Fe}^{2+}}}$$

该反应是氧化还原反应，
但与溶液的pH值无关

在电势-pH图上也是一组平行于pH轴的水平线。如(C)线。



Fe^{2+} 与 Fe 的电势 — pH 图

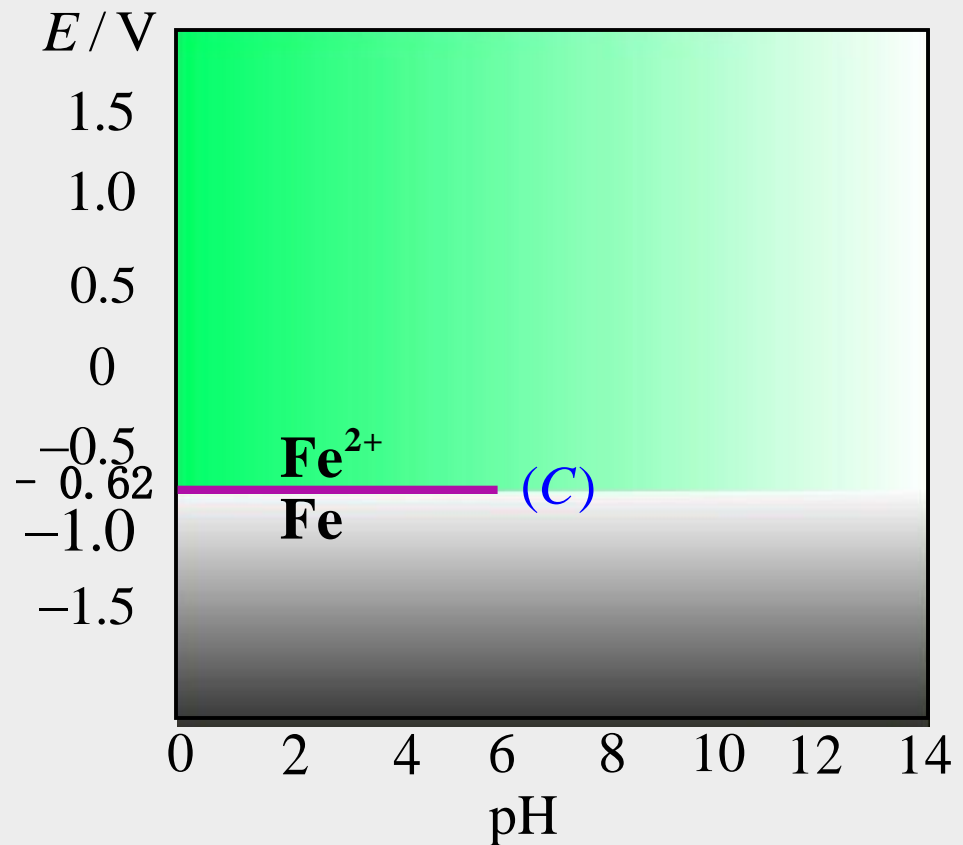
$$\varphi_{\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}} = \varphi_{\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}}^{\ominus} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{a_{\text{Fe}^{2+}}}$$

设 $a(\text{Fe}^{2+})=10^{-6}$

$$\varphi_{\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}} = -0.617 \text{ V}$$

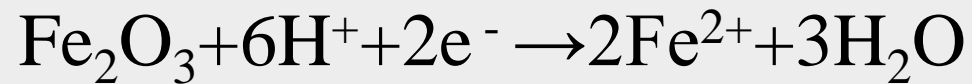
二价铁离子浓度增大，
电极电势也增大

(C)线以上是二价铁的
稳定区，以下是金属铁的
稳定区。



Fe^{2+} 与 Fe 的电势 — pH 图

4. Fe_2O_3 与 Fe^{2+}



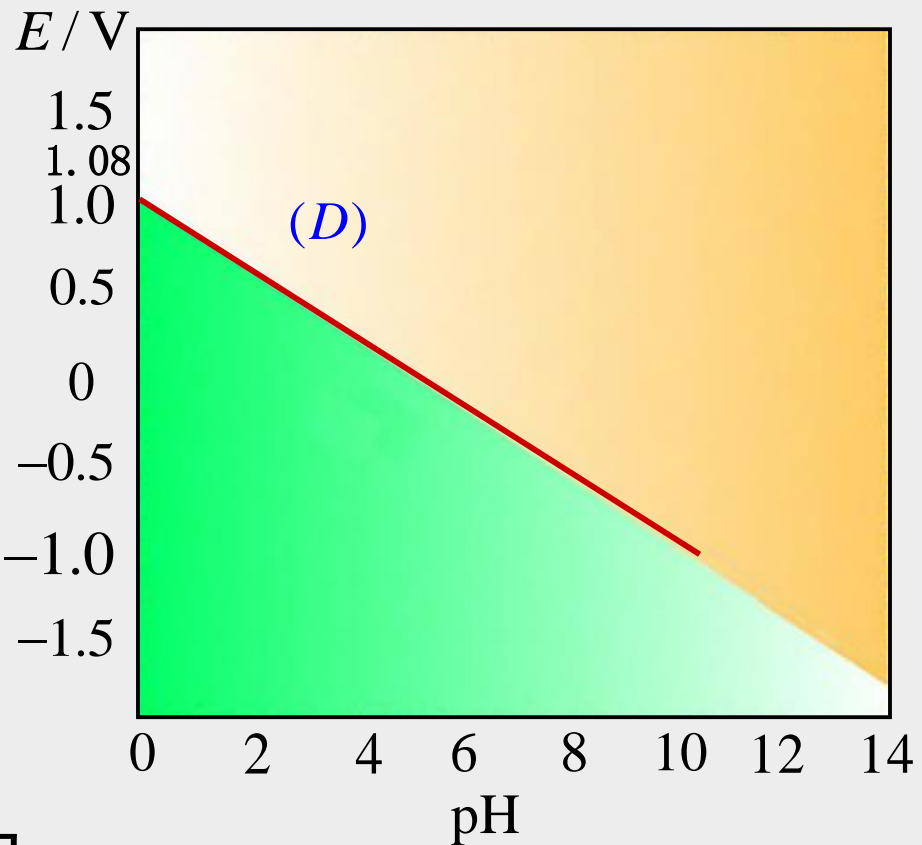
$$\begin{aligned} \varphi_{\text{Fe}_2\text{O}_3|\text{Fe}^{2+}} &= \varphi_{\text{Fe}_2\text{O}_3|\text{Fe}^{2+}}^\ominus - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Fe}^{2+}}^2}{a_{\text{H}^+}^6} \end{aligned}$$

$$\underline{a(\text{Fe}^{2+})=10^{-6}}$$

$$\varphi_{\text{Fe}_2\text{O}_3|\text{Fe}^{2+}} / \text{V} = 1.083 - 0.1773 \text{ pH}$$

该反应既是氧化还原反应，
又与pH值有关，所以在图上
是一组斜线

斜线截距是它的标准电
极电势，为1.083 V



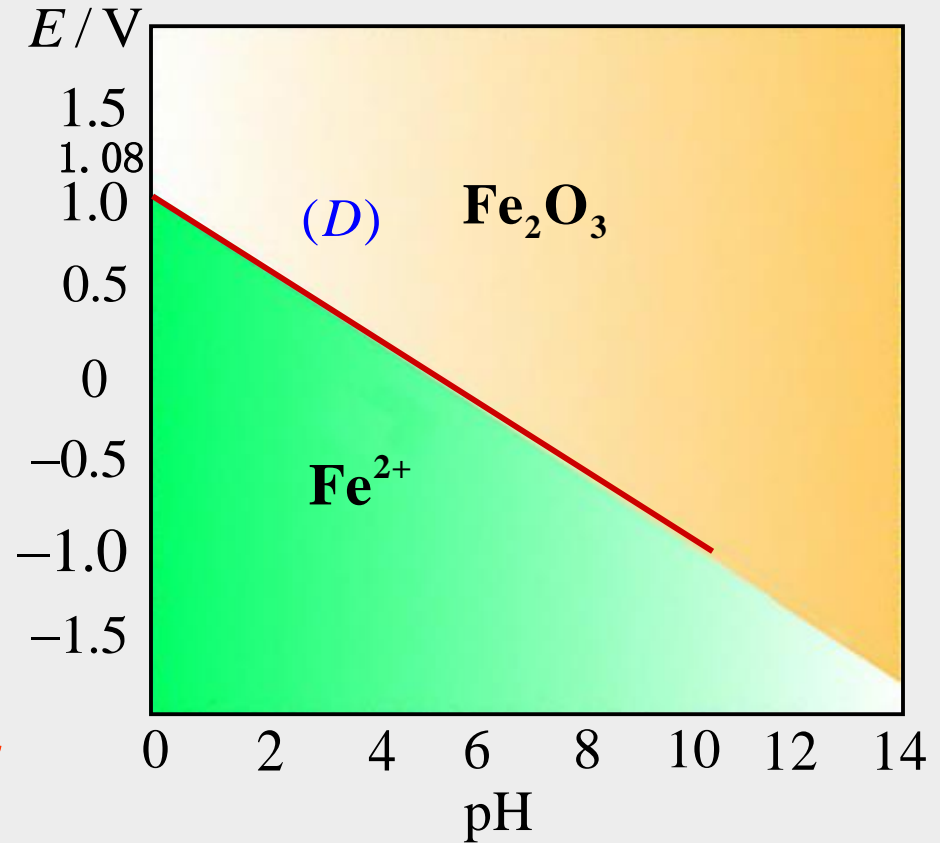
Fe_2O_3 与 Fe^{2+} 的电势 — pH图



斜线的**截距**随着铁离子浓度不同而不同。

设二价铁离子的活度为 10^{-6} ，则斜率为-0.177。显然，在不同pH条件下有不同的电极电势值。

斜线左下方是二价铁离子稳定区，右上方是三氧化二铁的稳定区。

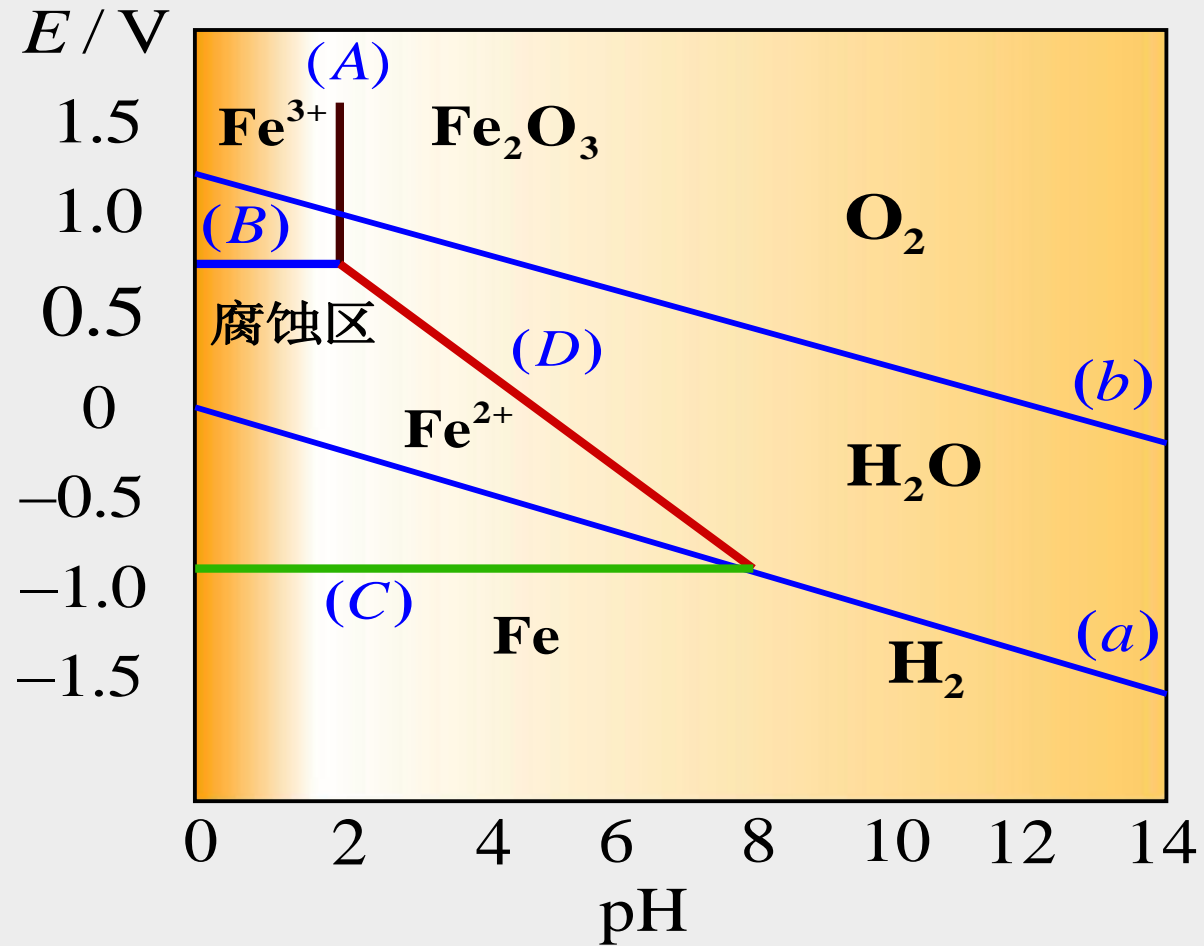


Fe_2O_3 与 Fe^{2+} 的电势—pH图



铁-H₂O的电势-pH图

将铁与水的各种电势-pH图合在一起，对讨论铁的防腐有一定的指导意义。



铁的防腐电势—pH图

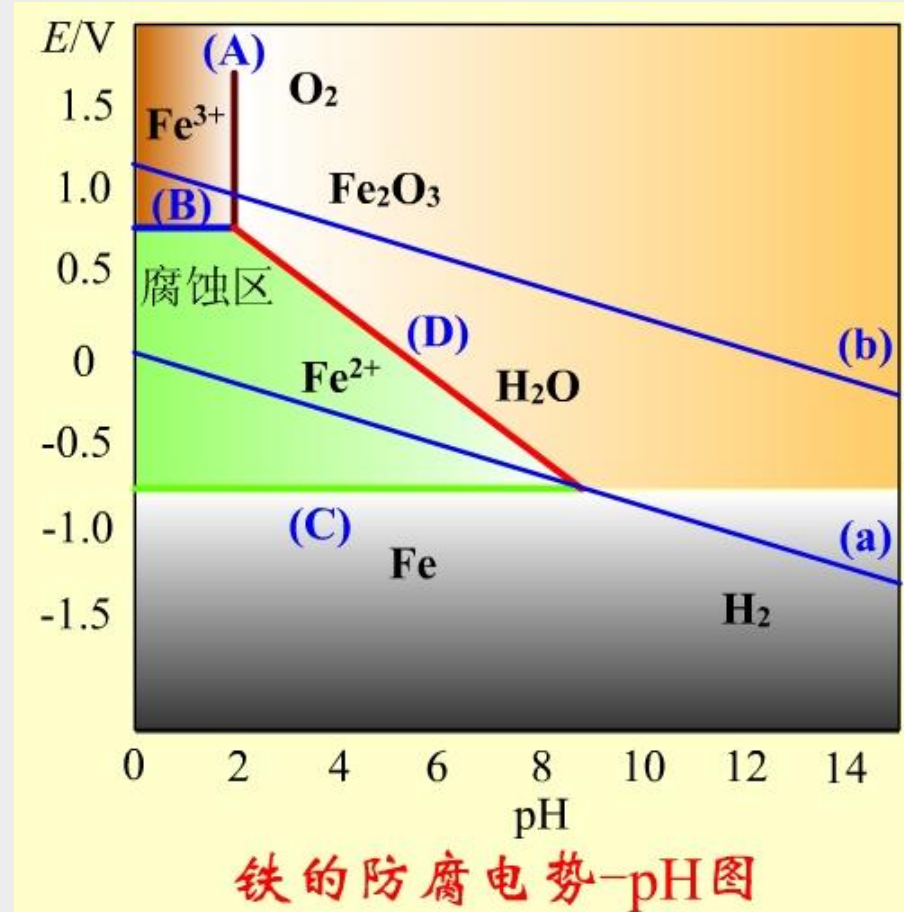


铁防腐的电势-pH图

(1) (C)线以下是铁的免腐蚀区。外加直流电源，将铁作为阴极，处在低电位区，这就是电化学的阴极保护法。

(2) 铁与酸性介质接触，在无氧气的情况下被氧化成二价铁，所以置换反应只生成二价铁离子

当有氧气参与下，二价铁被氧化成三价铁，这样组成原电池的电动势大，铁被腐蚀的趋势亦大。

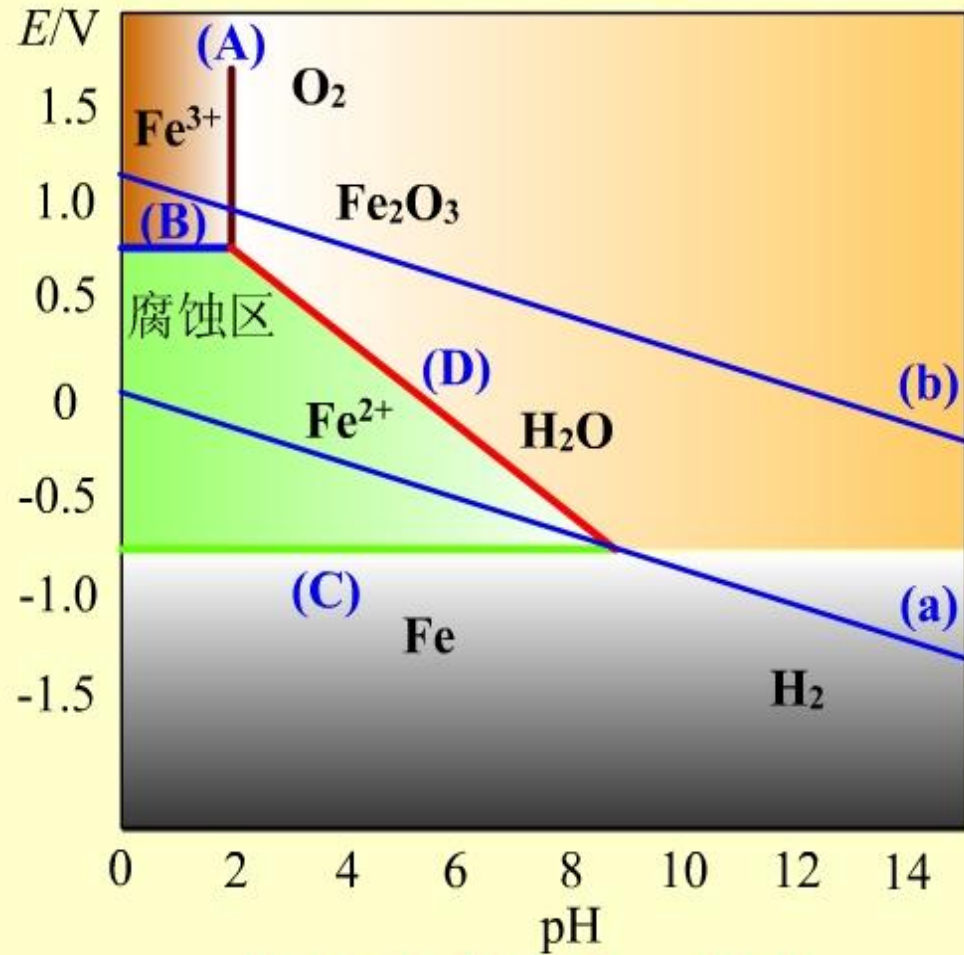




(3) (A)(D)线以左区域是铁的腐蚀区，要远离这个区域。

常用油漆、塑料或金属在铁的表面形成保护层，将铁与氧气、水、氢离子隔离

或用强氧化剂在铁的表面形成致密的氧化铁层，使铁钝化

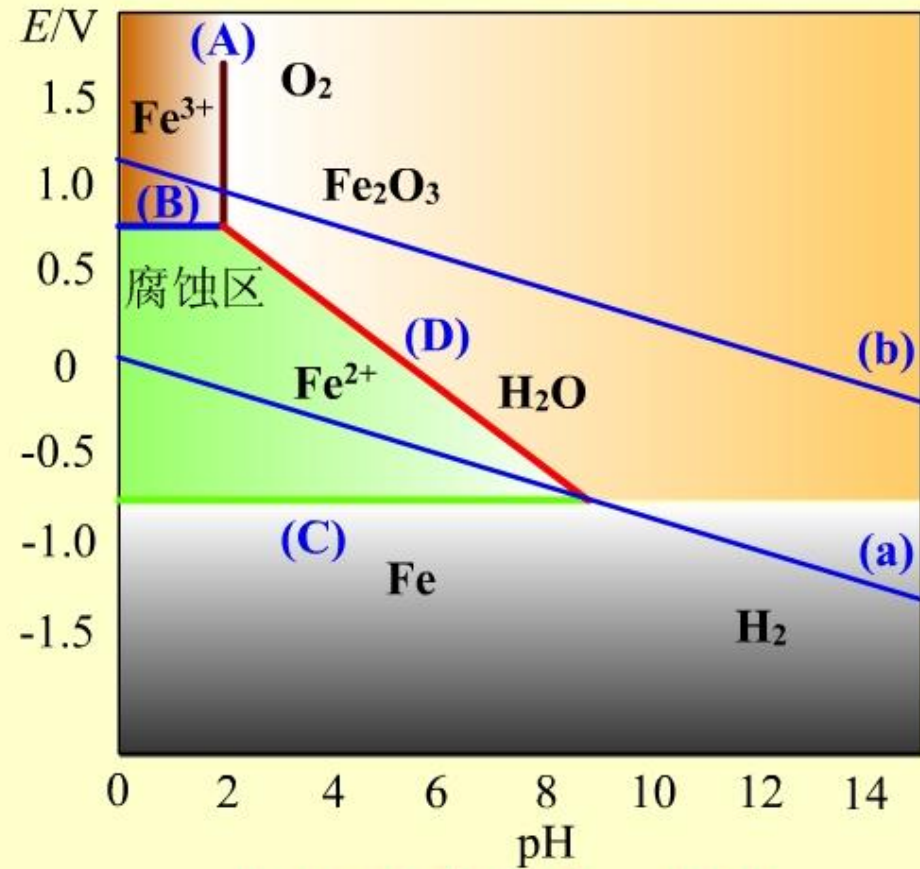


铁的防腐电势-pH图



(4) 在(A), (D)线以右, 铁有可能被氧化成 Fe_2O_3 或 Fe_3O_4 , 这样可保护里面的铁不被进一步氧化, 称为铁的钝化区。

如果在电位较低又是强碱性溶液中, 则铁也有可能被腐蚀生成亚铁酸离子。



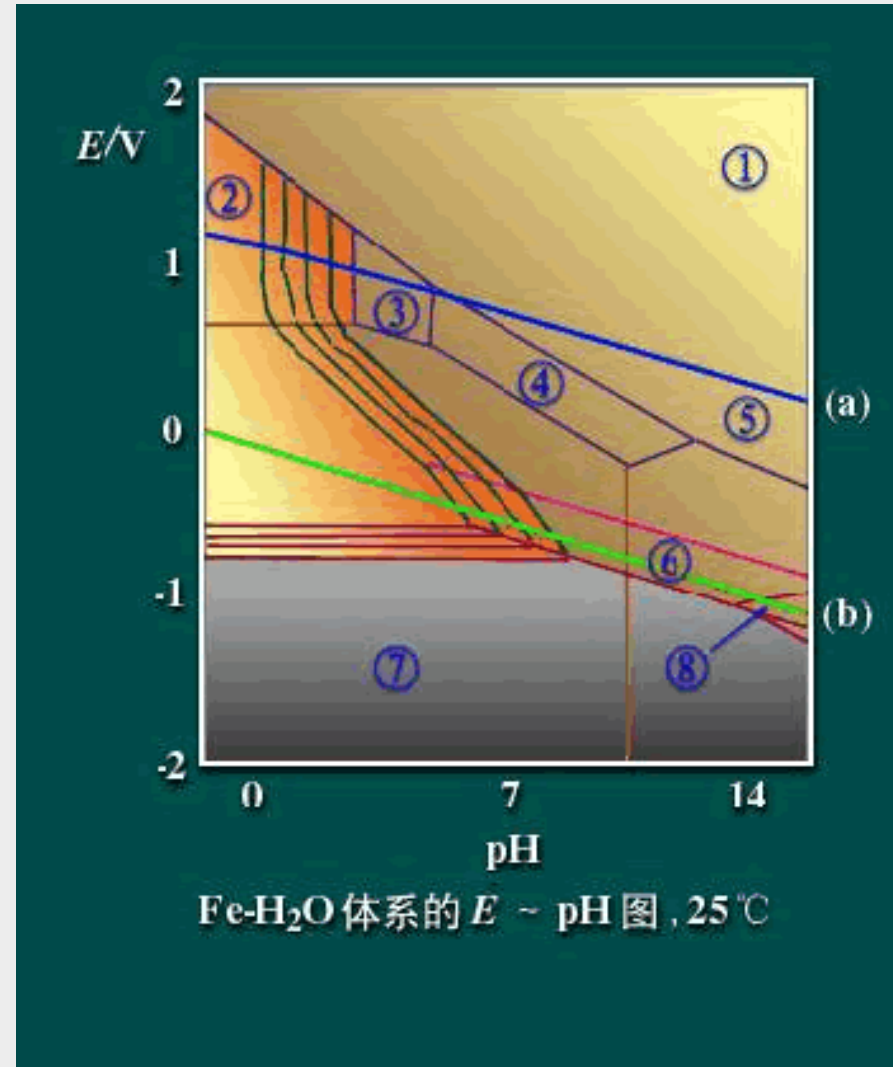
铁的防腐电势-pH图



实际的铁的电势-pH图

一般实用铁的电势-pH图的线条要多得多，标明不同离子浓度时的电势-pH曲线，使用起来也就更加方便。

25°C时的Fe-H₂O电势-pH图如右图所示。





《可逆电池》复习思路

- 1、在电池的书面表示法、电极反应和电池反应的写法、电极电势的符号和电动势的计算方面要规范，要采用国标规定的符号。
- 2、熟练地书写电极反应和电池反应是学好电化学的基础，在用Nernst方程计算电极电势和电池的电动势时才不会出错，才有可能利用正确的电动势的数值来计算其他物理量的变化值，如：热力学函数的变化值，电池反应的标准平衡常数，难溶盐的活度积，水的解离平衡常数和电解质的离子平均活度因子等。
- 3、在应用中，难免要用到将一个化学反应设计成相应电池的问题，所以要了解并掌握将一些化学反应设计成可逆电池的方法。



《可逆电池》复习思路

4、学习电化学一方面要掌握电化学的基本原理，更重要的是关注它的应用。对于可逆电池的实验可测量有：

(1) 可逆电池的电动势、(2) 标准可逆电动势和(3) 电动势的温度系数。利用这些实验测定值可以：

1) 计算热力学函数的变化量。

2) 计算电池反应的标准平衡常数，难溶盐的活度积和水的解离常数等。

3) 根据电动势数值的正、负，判断化学反应自发进行的方向。

4) 计算离子的平均活度因子。

5) 计算未知溶液的pH值。

6) 进行电势滴定。

7) 绘制电势-pH图，并用于金属的防腐及湿法冶金等。

继续完成作业

P112

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