

物理化学电子教案

(化学教育专业)



华南师范大学物理化学研究所

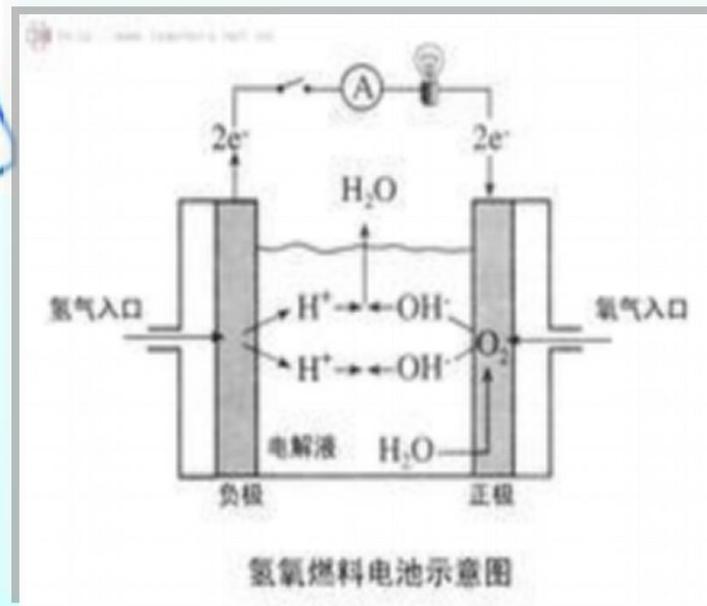
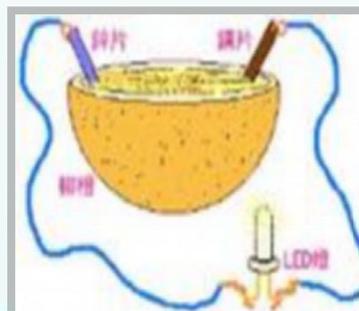
2019年3月

物理化学

电化学

电解质溶液
原电池 电解池

第九章 可逆电池的电动势及其应用



1. **化学电源**
2. 金属的电化学腐蚀
3. 原电池电动势测定的许多应用
-

电池：将化学反应转变成一个能够产生电能的电池。必须满足：

1. 该化学反应为氧化还原反应。
2. 必须有适当的装置，使化学反应分别通过在电极上的反应来完成。
3. 电池有两个电极以及能与电极建立电化学平衡的相应电解质，还有其它的附属设备
4. **电池的种类：单液电池、用膜或素烧瓷分隔的双液电池、用盐桥相连的双液电池**

电池可实现化学能转变为电能；分为可逆电池和不可逆电池。

本章为什么研究可逆电池？

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

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

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

.....

第九章 可逆电池的电动势及其应用

可逆电池和可逆电极

电动势的测定

可逆电池的书写方法及电动势的取号

可逆电池的热力学

电动势产生的机理

电极电势和电池的电动势

浓差电池和液体接界电势的计算公式

电动势测定的应用

9.1 可逆电池和可逆电极

组成可逆电池的必要条件

可逆电极的类型

电动势与电动势测定

可逆电池的书写方法及电动势的取号

电化学与热力学的联系

可逆电池与可逆电极

可逆电池必须满足二个条件：

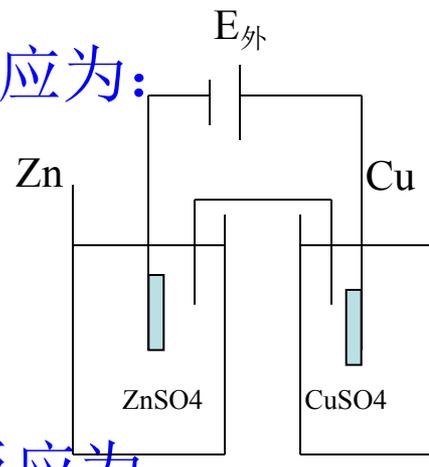
(1) **电极反应的可逆性**。即当电流方向改变时，电极反应随之**逆向进行**。

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

若电池电动势 $E > E_{外}$ ，则电池对外放电，其反应为：



若 $E < E_{外}$ 则外加电动势对铜锌电池充电，其反应为：



电池中的化学反应可以逆向进行

(2) 能量传递的可逆性。电池工作时通过的电流应无限小，也就是说必须在无限接近于平衡的条件下工作

作为电池，它能作出最大有用功
作为电解池，消耗的电量最小

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。

电池中能量的转移也是可逆的

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。

可逆电池与可逆电极

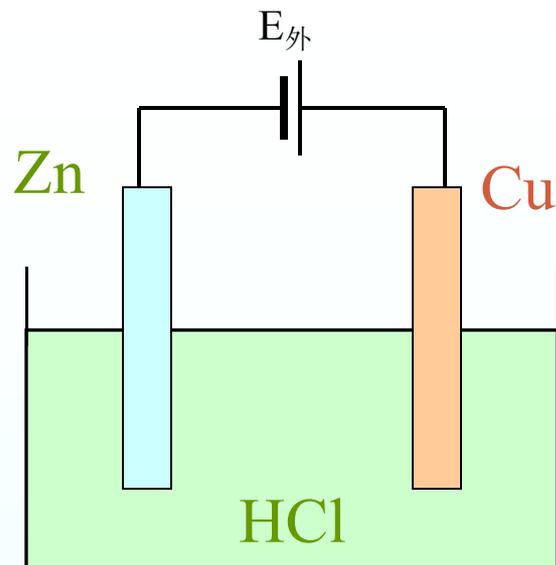
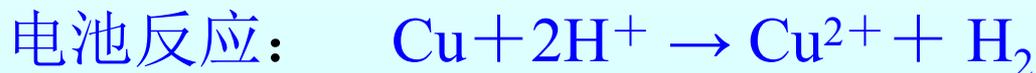
当电池电动势 $E > E_{\text{外}}$ ，则电池对外放电，其反应为：



电池反应：



若 $E < E_{\text{外}}$ ，则外加电动势对电池充电，其反应为：



电池中的化学反应不可以逆向进行，电池不是可逆电池。

可逆电池与可逆电极

铜锌电池：电极反应是可逆。

在 CuSO_4 溶液和 ZnSO_4 溶液交界处，要发生离子的扩散：

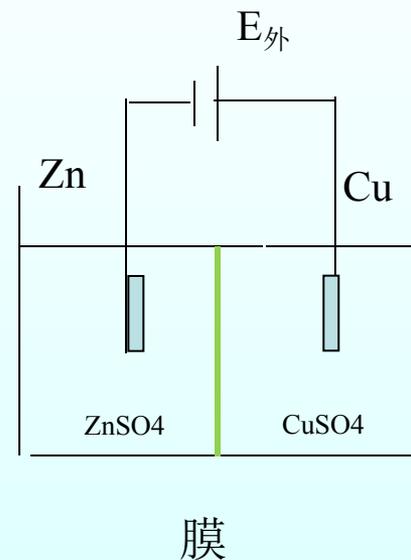
当电池放电时， Zn^{2+} 向 CuSO_4 溶液扩散

当电池充电时， Cu^{2+} 向 ZnSO_4 溶液扩散

可见电池放电和充电过程离子的扩散是不可逆的，因此整个电池反应是不可逆的。

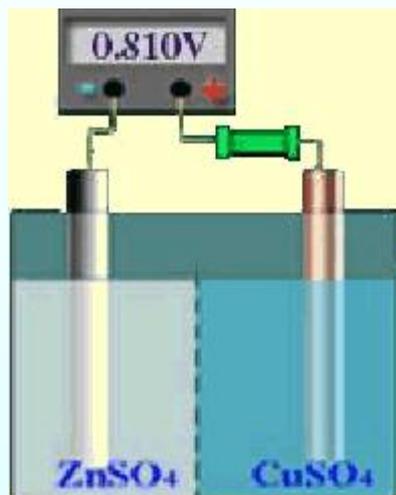
若用盐桥联接 CuSO_4 溶液和 ZnSO_4 溶液，才可近似将铜锌电池看成是可逆电池

严格说来，所有的双液电池都是不可逆电池

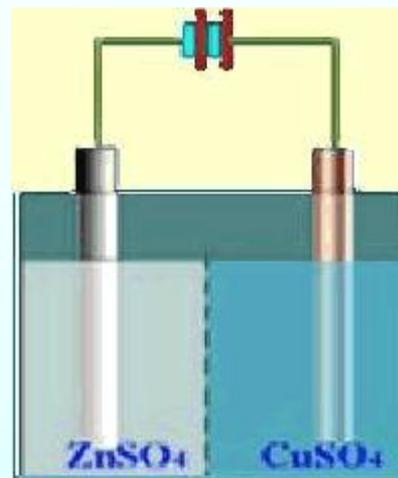


组成可逆电池的必要条件

原电池 \rightleftharpoons 电解池



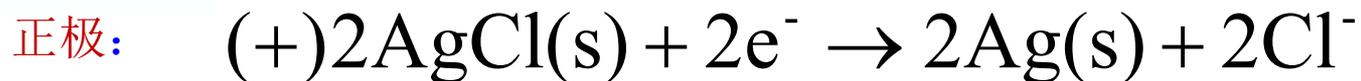
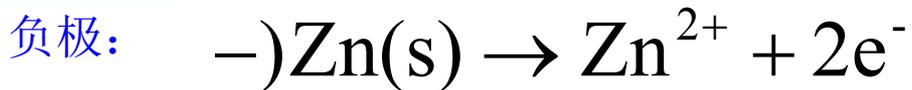
化学反应可逆



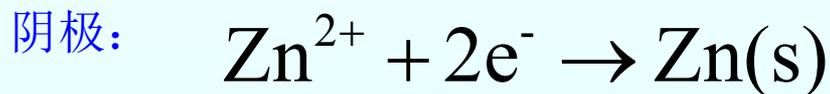
能量变化可逆

例:

原电池



电解池



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
- ✧ 氢电极
- ✧ 氧电极
- ✧ 卤素电极
- ✧ 汞齐电极

(2) 第二类电极

- ✧ 金属-难溶盐及其阴离子组成的电极
- ✧ 金属-氧化物电极

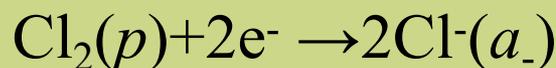
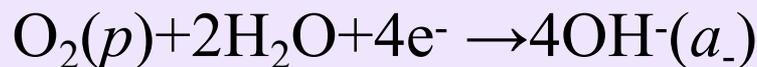
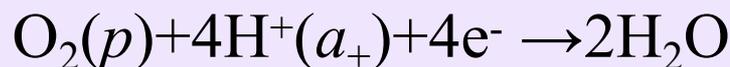
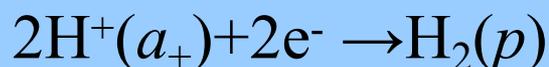
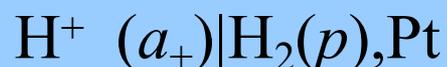
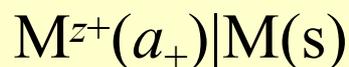
(3) 第三类电极

- ✧ 氧化-还原电极

第一类电极及其反应

电极

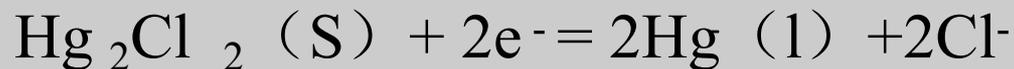
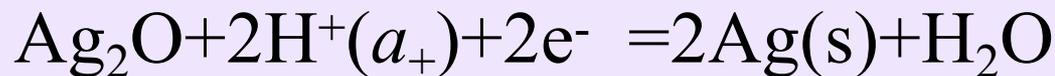
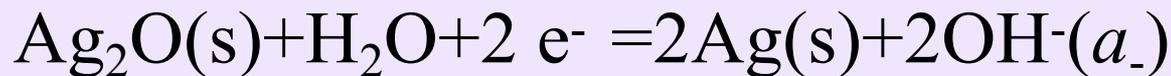
电极反应



第二类电极及其反应

电极

电极反应



第三类电极及其反应

电极

电极反应



9.2 电动势的测定

什么是电动势？

对消法测电动势的实验装置

标准电池

为什么标准电池有稳定的电势值

电动势与温度的关系

1.什么是电动势？

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。

2.用伏特计直接测定得到的电势差是可逆电池的电动势？

用伏特计测量的是电池两极间的电势差而不是可逆电池的电动势。因为：

(1) 伏特计工作必须又适量的电流，电池中有电流通过时，将发生化学反应，溶液的浓度不断发生变化，体系已偏离平衡态。

(2) 电池中有电流通过，电池本身有内阻，会产生电压降。



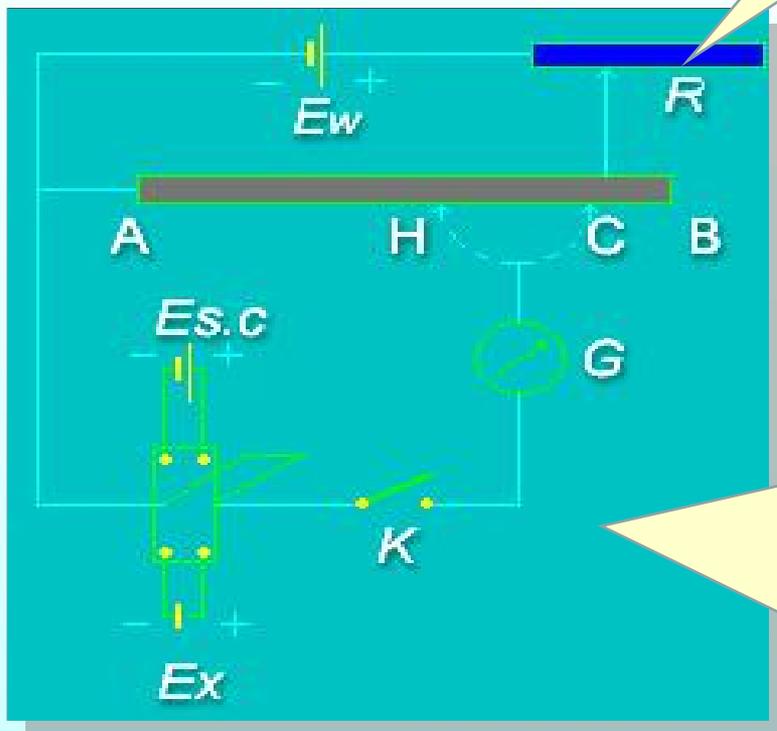
如何测
电池电
动势？

对消法测定电动势的原理图

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

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

$$AC = E_x$$



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

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

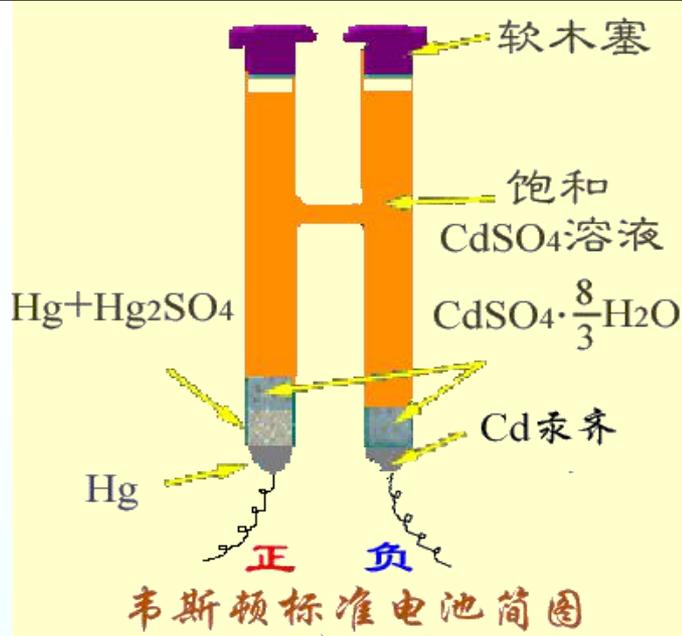
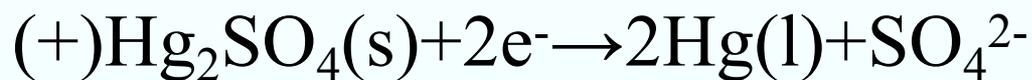
$$\therefore E_{s.c} / R_{A.H} = E_x / R_{AC}$$

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

4. 测定时回路没有电流通过，符合电动势测定要求

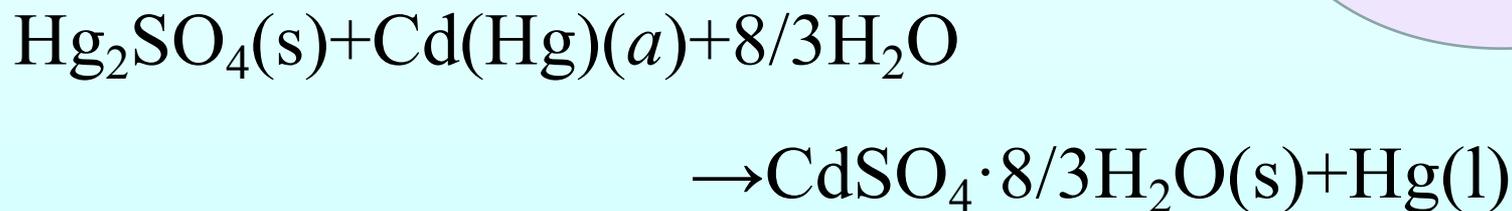
标准电池结构图

电池反应:



镉汞齐(含Cd 5-14%)

净反应:

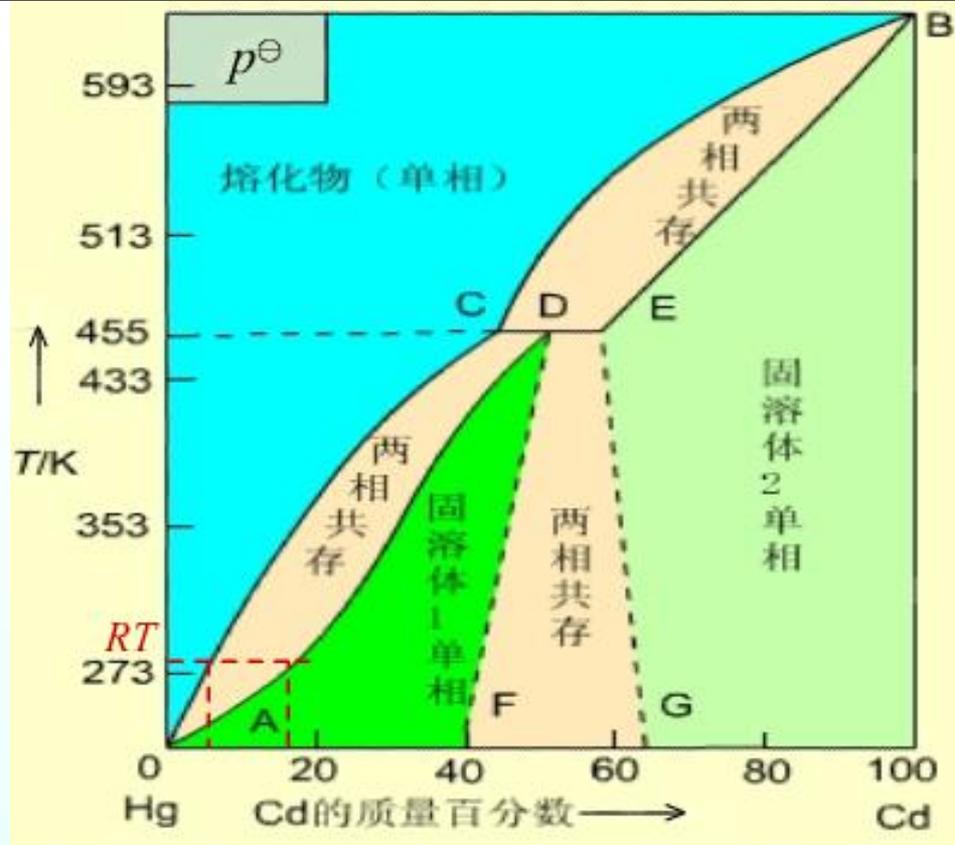


293.15K $E(\text{T}) = 1.01845(\text{伏})$ 298.15 $E(\text{T}) = 1.01832(\text{伏})$

那两类可逆
电极构成的
原电池?

问题

为什么在一定温度下，含Cd的质量百分数在5~14%之间，标准电池的电动势有定值？



答：从Hg-Cd的相图可知，在室温下，镉汞齐中镉含量在5~14%之间时，体系处于熔化物和固溶体两相平衡区，**镉汞齐活度有定值**。而标准电池**电动势只与镉汞齐的活度有关**，所以也有定值。

标准电池电动势与温度的关系

$$E_T/V = 1.01845 - 4.05 \times 10^{-5}(T/K - 293.15) \\ - 9.5 \times 10^{-7}(T/K - 293.15)^2 \\ + 1 \times 10^{-8}(T/K - 293.15)^3$$

我国在1975年提出的公式为：

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

通常要把标准电池恒温、恒湿存放，使电动势稳定。电池不能倒置。

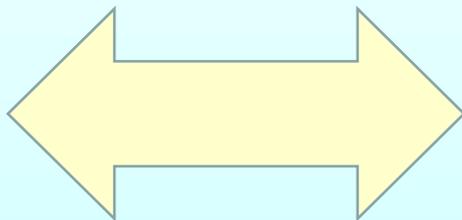
9.3 可逆电池的书写方法及电动势的取号

可逆电池的书面表示法

可逆电池电动势的取号

从化学反应式设计电池

可逆电池书写
化学反应式



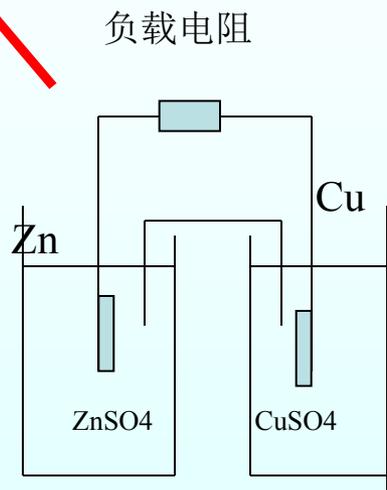
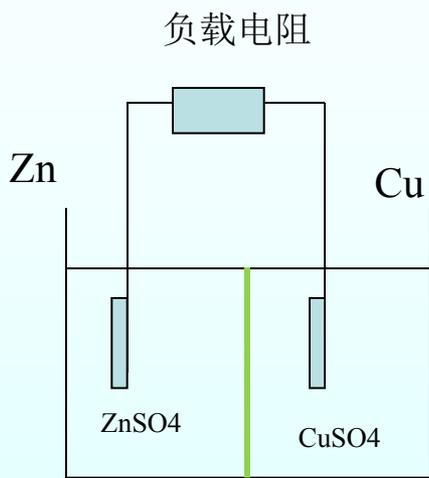
化学反应设计
可逆电池

可逆电池的书面表示法

1. 左边为负极，起氧化作用；
右边为正极，起还原作用。
2. “|”表示相界面，有电势差存在。
3. “||”表示盐桥，使液接电势降到可以忽略不计。
4. “ \vdots ”表示半透膜。
5. 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；溶液要注明浓度。
6. 气体电极和氧化还原电极要写出导电的惰性电极，
通常是铂电极。

可逆电池的书面表示法

按以上规定，铜锌电池可表示为



按以上规定，铜锌电池可表示为



可逆电池电动势的取号

$$\Delta_r G_m = -zEF$$

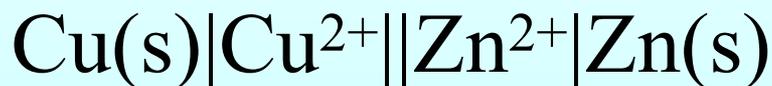
自发电池：

$$\Delta_r G_m < 0, \quad E > 0$$

非自发电池：

$$\Delta_r G_m > 0, \quad E < 0$$

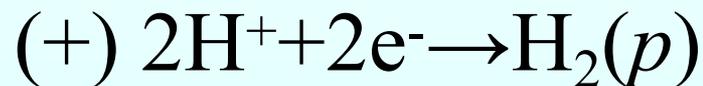
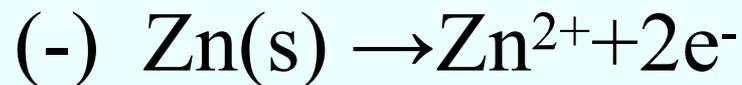
例如：



例：从化学反应设计电池(1)



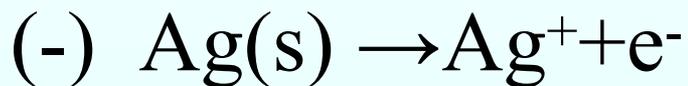
验证：



从化学反应设计电池(2)



验证:



化学反应方程式 \longleftrightarrow 电池

9.4 可逆电池热力学

1. 可逆电池电动势与各组分活度的关系
2. 用可逆电池的实验值求热力学函数的变化值

可逆电池电动势与各组分活度的关系

对于任意反应的化学计量式 $0 = \sum_B \nu_B B$

化学反应等温式为 $\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln \prod_B a_B^{\nu_B}$

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

代入上式整理得

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

可逆条件，
E和**E_(标准)**
的区别？

上述为计算可逆电池电动势的 **Nernst 方程**

可逆电池电动势与各组分活度的关系



Nernst 1864-1941

德国物理学家和物理化学家

主要发明有：闻名于世的白炽灯（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

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

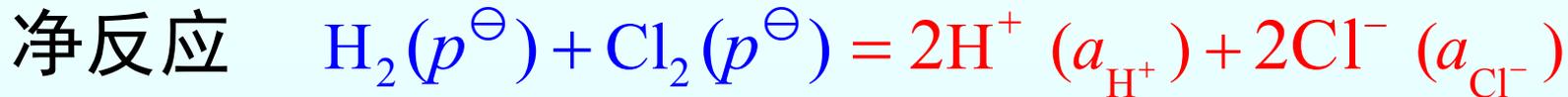
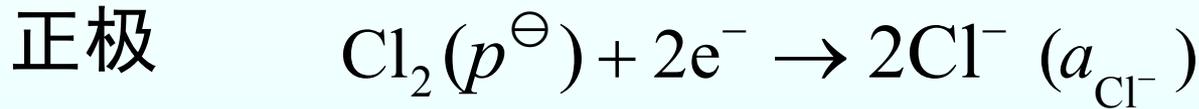
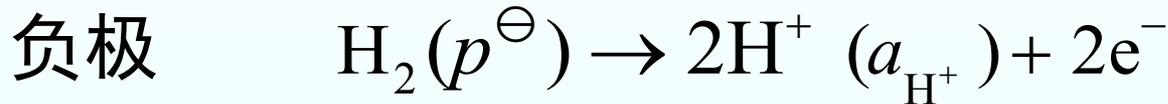
1889年，他得出了电极电势与溶液浓度的关系式，即能斯特方程。

可逆电池电动势与各组分活度的关系

例： 计算如下电池的电动势



解法1



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

什么情况下可用浓度代替活度计算？

可逆电池电动势与各组分活度的关系

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

设气体为理想气体

活度因子均等于1

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

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

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

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

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

可逆电池电动势与各组分活度的关系

解法2: 如果电池反应写为



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

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

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

所得计算结果是相同的

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.

用可逆电池的实验值求热力学函数的变化值

(2) 计算反应的熵变和可逆热效应

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

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

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

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

根据温度系数的正负, 可判定可逆电池热效应的正负

用可逆电池的实验值求热力学函数的变化值

(3) 计算反应的焓变

$$G = H - TS$$

等温条件下

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

反应进度为1 mol时

$$\Delta_r G_m = \Delta_r H_m - T\Delta_r S_m$$

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

用可逆电池的实验值求热力学函数的变化值

(4) 计算标准平衡常数

已知

$$\Delta_r G_m^\ominus = -zE^\ominus F \qquad -RT \ln K^\ominus = -zE^\ominus F$$

$$\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K^\ominus \qquad K^\ominus = \exp\left(\frac{zE^\ominus F}{RT}\right)$$

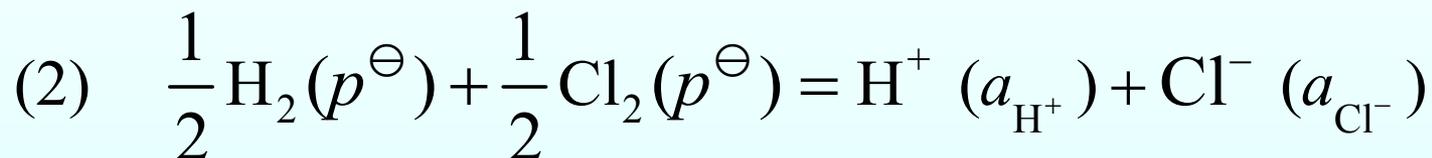
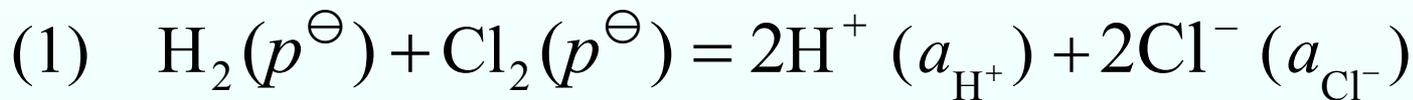
E^\ominus 是电池的标准电动势, 系统处于标准态

K^\ominus 是标准平衡常数, 系统处于平衡态

$\Delta_r G_m^\ominus$ 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

电池反应写法不同, 电动势不变, 但热力学函数的变化值和平衡常数是不同的



$$E_1 = E_2 \quad \Delta_r G_m^\ominus(1) = 2\Delta_r G_m^\ominus(2) \quad K_1^\ominus = (K_2^\ominus)^2$$

如何推
导获得
?

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

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

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

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

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。

问：电池的温度系数为什么有正值和负值？什么情况下为正？或为负？

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

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/(JK ⁻¹ mol ⁻¹)	42.70	96.11	195.8	77.4

已知反应: $\text{Ag (s)} + 1/2\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) = \text{AgCl}(\text{s}) + \text{Hg}(\text{s});$

$\Delta_r H_m^\theta$ 等于7950 J/mol

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

例3解: (1)可设计电池



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

正极反应: $1/2\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + e = \text{Hg} + \text{Cl}^-$

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

$$(2) \Delta_r S_m^\theta = 96.11 + 77.4 - 42.70 - 0.5 \times 195.8 = 32.93 \text{ J/K}\cdot\text{mol}$$

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

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

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

$$(3) T \Delta_r S_m^\theta = Q_R ; Q_R = 298 \times 32.935 = 9.814 \text{ KJ}$$

$$(4) \Delta_r H_m^\theta = Q_P = 7.590 \text{ KJ}$$

思考与判断:

1. 在恒温、恒压、可逆的放电过程中, 电池所吸收的热量等于 $T\Delta S$ 。
2. 电池的电动势随电池反应的计量系数不同而变化。
3. 已知电池 $\text{Ag}|\text{Ag}^+||\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}$ 的 $\phi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0.761$ 伏;
 $\phi_{\text{Ag}^{2+}/\text{Ag}} = 0.799$ 伏; 能产生的标准电动势为 1.560 伏。
4. 当电池的标准电动势大于零时, 表示电池反应能自发进行。
5. 某电池在可逆情况下放电, 当 $(\partial E/\partial T)_p > 0$ 时, 电池放热。
6. 恒温、恒压下, $\Delta G > 0$ 的反应不能进行。
7. 等温、等压的实际放电过程中, 电池热效应 $Q_p = \Delta_r H_m$



作业：