

# 第11章 电化学基础

11--1 氧化还原反应

11--2 原电池

11--3 实用电池和电解

## 本章要求：

- 1、牢固掌握氧化还原的基本要领熟练掌握氧化还原反应式配平的方法。
- 2、理解标准电极电势的意义，能运用标准电极电势来判断氧化剂和还原剂的强弱、氧化还原反应的方向和计算平衡常数。
- 3、会用奈斯特方程式来讨论离子浓度变化时电极电势的改变和对氧化还原反应的影响。

**本章重点：**氧化还原反应式的配平，用电极电势判断氧化还原反应发生的方向。

**本章难点：**能斯特方程的应用

# 11--1 氧化还原反应

## 1--1、氧化值和氧化态

**定义1:** 氧化数是某元素一个原子的荷电数，这种荷电数，由假设把每个键中的电子指定给电负性更大的原子而求得。

**定义2:** 系指某元素一个原子在分子或复杂离子中或该原子转变成离子时所具有的形式电荷（或表观电荷）数。用以表示原子在化合物中所处的氧化程度和化合状态。

设定氧化态的目的：是为了判定某反应是不是氧化还原反应，并确定氧化剂和还原剂以及发生的还原（得电子）过程和氧化（失电子）过程。

元素的氧化数的数值决定于形成分子时一个原子的得失电子数或偏移的共用电子对数，其符号（正或负）则决定于两成键原子电负性的相对大小，电负性较小的为正值，电负性较大的为负值（得到电子或使电子对靠近）。

## 确定氧化值的规则

- 1、离子型化合物中，元素的氧化数等于该离子所带的电荷数。NaCl
- 2、共价型化合物中，共用电子对偏向于电负性大的原子，两原子的形式电荷数即为它们的氧化数。CO<sub>2</sub>
- 3、单质中，元素的氧化数为零。如H<sub>2</sub>，Fe。
- 4、中性分子中，各元素原子的氧化数的代数 and 为零，复杂离子的电荷等于各元素氧化数的代数 and。NO，SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>。
- 5、氢的氧化数一般为+1、在金属氢化物中为-1，如NaH
- 6、氧的氧化数一般为-2，在过氧化物中为-1，如H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>，Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>。在超氧化物中为-0.5，如KO<sub>2</sub>，在氧的氟化物中为+1或+2，如O<sub>2</sub>F<sub>2</sub>，OF<sub>2</sub>。

例：求KMnO<sub>4</sub>中Mn的氧化数。

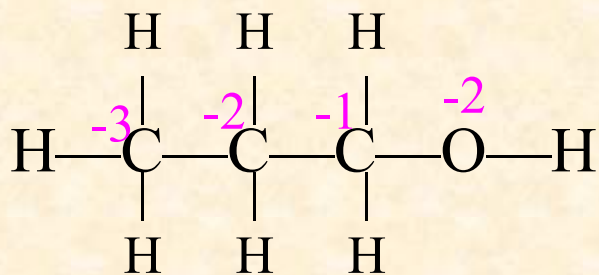
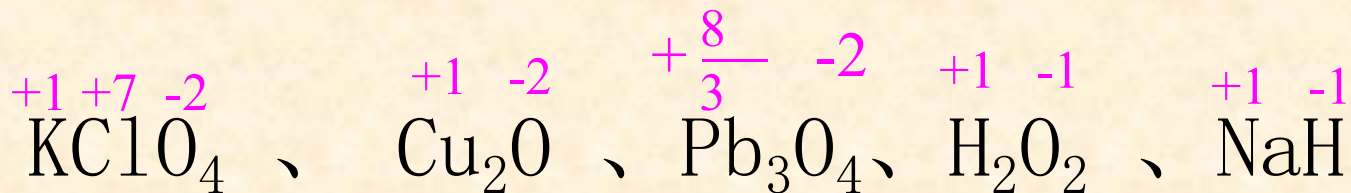
解：设的Mn氧化数为x，已知K的氧化数为+1，O的氧化数为-2，则：

$$1 \times 1 + x + 4 \times (-2) = 0$$

$$x = +7$$

即在KMnO<sub>4</sub>中Mn的氧化数为+7。

在指出下列物质中各元素的氧化数：



由此可见，氧化数的数值可以是任意有理数

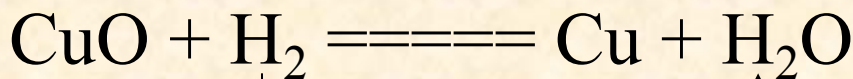
# 1--2、氧化还原半反应式

## 得失电子定义

得电子物质  
称氧化剂

失电子物质  
称还原剂

得电子过程称还原(半)反应



失电子过程称氧化(半)反应

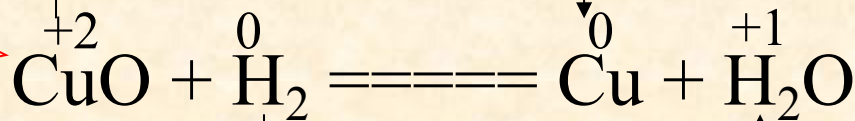
此定义反映了  
氧化还原反应  
的本质

## 氧化数升降定义

氧化数降低物  
质称氧化剂

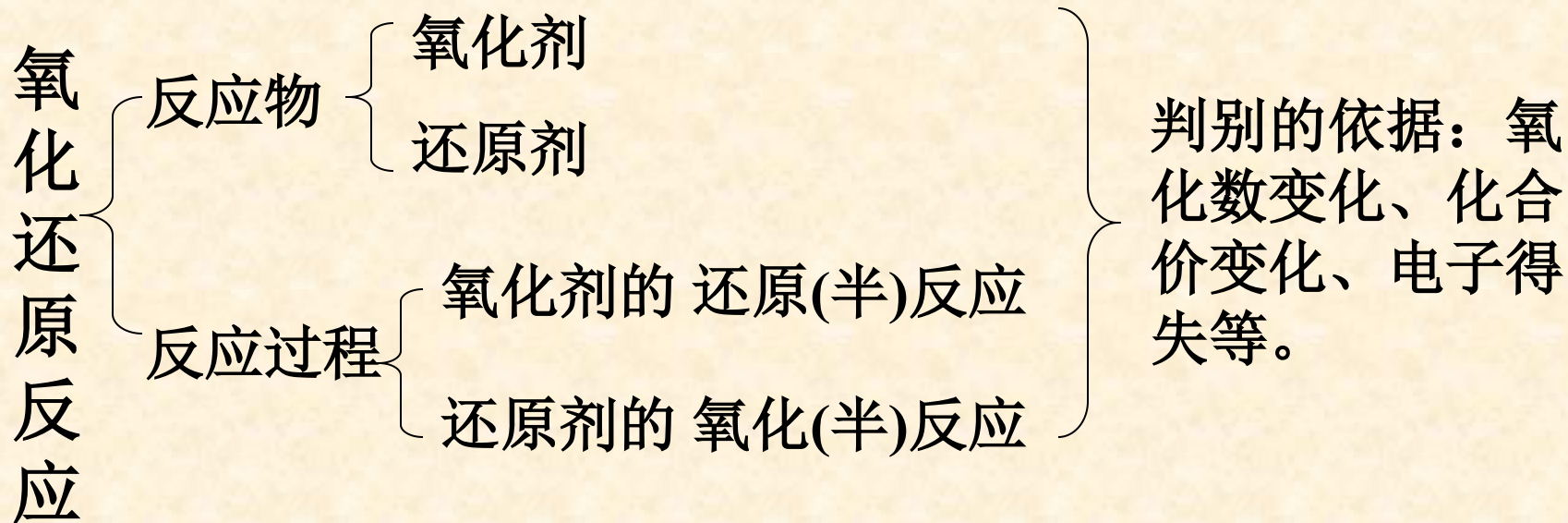
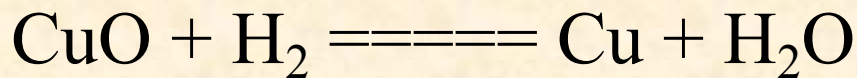
氧化数升高物  
质称还原剂

氧化数降低过程称还原(半)反应

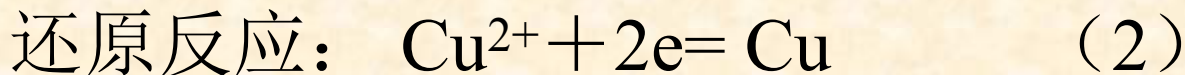
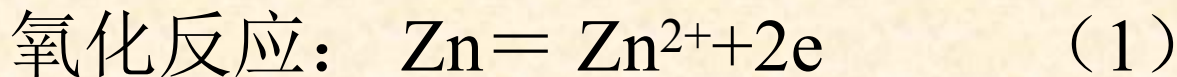


氧化数升高过程称氧化(半)反应

此定义更容易  
判别氧化还原  
反应



$\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} = \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$  由两个半反应组成：



在同一半反应中，高氧化态的物质称为**氧化型**，如(1)中的 $\text{Zn}^{2+}$ 和(2)中的 $\text{Cu}^{2+}$ ，低氧化态的物质称为**还原型**，如(1)中的 $\text{Zn}$ 和(2)中的 $\text{Cu}$ 。



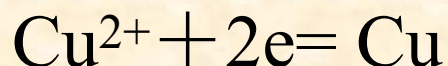
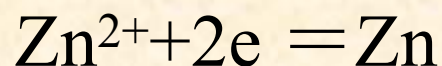
在半反应中，同一元素的两个不同氧化态的物质组成电对。如  $\text{Zn} = \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}$  中  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$ 。

电对表示为：**氧化型 / 还原型**

如： $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$ 。

电对中的高低氧化态，互为共轭关系：

氧化型 + ne = 还原型 （也是半反应的统一写法）如：



对于水溶液系统，半反应式中的物质须是它们在水中的主要存在形态，符合通常的离子方程式的书写规则。

若一个电对的氧化型的氧化能力强，则其共轭电对的还原型的还原能力弱，同理，若一个电对的还原型的还原能力强，则其共轭电对的氧化型的氧化能力便弱。

任何氧化还原反应体系都是由两个电对构成的。





# 1--3 氧化还原反应方程式的配平

## 1、氧化数法：

**原则：**质量守恒和氧化数守恒

**配平步骤：**

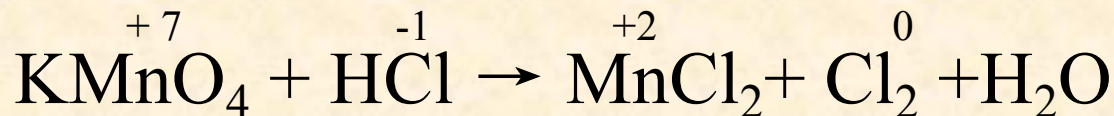
A、**写出氧化还原反应的反应式。**标出氧化数有变化的元素及相应氧化数升降数。

B、**根据氧化数守恒原则配平系数。**用最小公倍数法配平氧化剂、还原剂及其反应产物前的化学计量数。

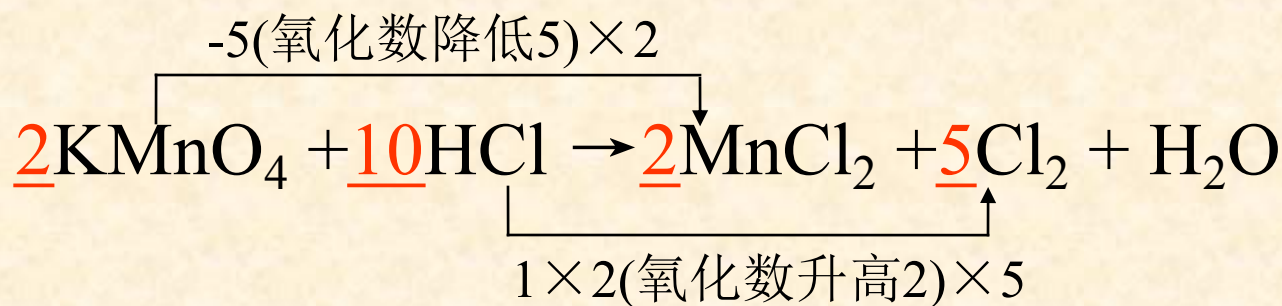
C、**核对反应前后所有元素原子的数目。**用观察法配平反应中氧化数未发生改变的元素的原子的个数。在这一步配平中已确定的系数不能改变。此步的配平步骤一般是先配平原子团，再配平氢、氧以外的其它原子，接下来是氢，最后为氧。

例：配平下面的反应：高锰酸钾与盐酸反应制取氯气。

解：A：写出基本反应式并标出有变化的氧化数：



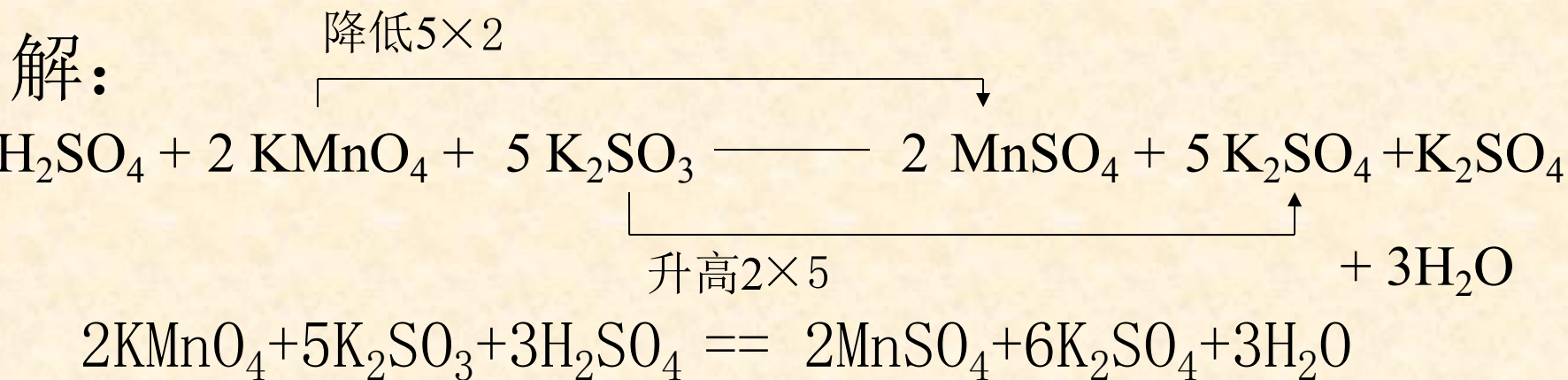
B：配平基本系数：按最小公倍法配平氧化数升高与降低的数值。（最小公倍数是10）



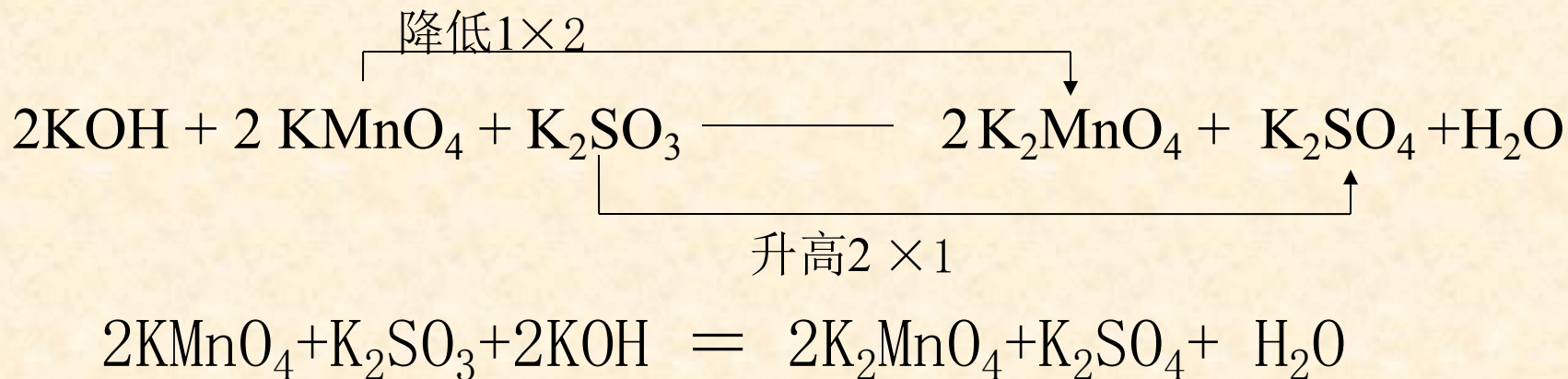
C：配平其它未发生氧化还原反应的原子，写出已配平的氧化还原反应，改箭号为等号。



例1 写出高锰酸钾与亚硫酸钾在酸性溶液中的反应方程式。

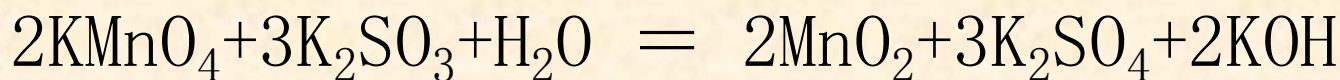
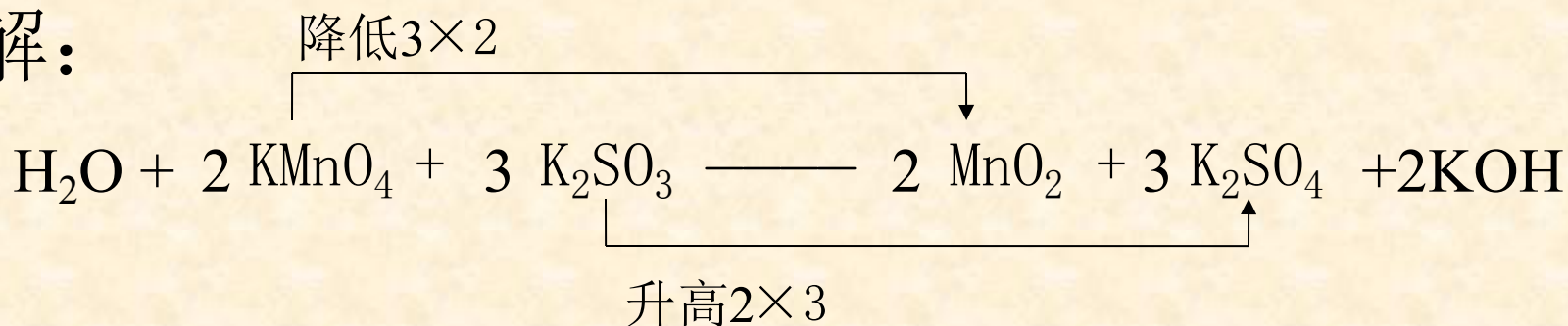


例2 写出高锰酸钾与亚硫酸钾在碱性溶液中反应方程式。



例 写出高锰酸钾与亚硫酸钾在中性溶液中的反应方程式。

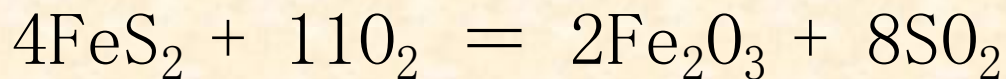
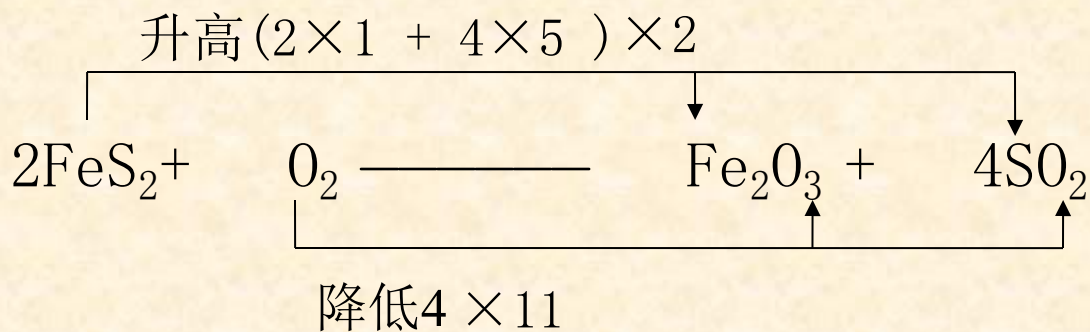
解：



例

写出黄铁矿燃烧生成二氧化硫的反应方程式。

解：



## 2、离子电子法（半反应法）

配平原则：

A 电荷守恒：得失电子数相等。

B 质量守恒：反应前后各元素原子总数相等。

配平步骤：

1、写出相应的离子反应式

2、将反应分成两部分，即还原剂的氧化反应 和氧化剂的还原反应。

3、配平半反应。

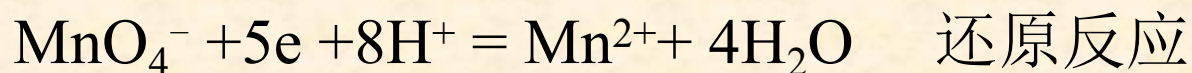
4、确定二个半反应的系数得失电子数相等的原则

5、根据反应条件确定反应的酸碱介质，分别加入 $\text{H}^+$ ， $\text{OH}^-$ ， $\text{H}_2\text{O}$ ，使方程式配平。

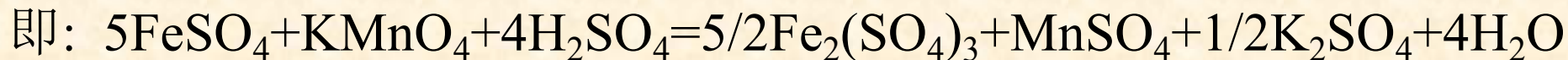
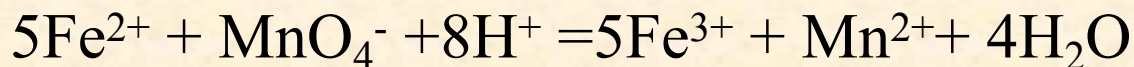
例：用离子法配平反应：



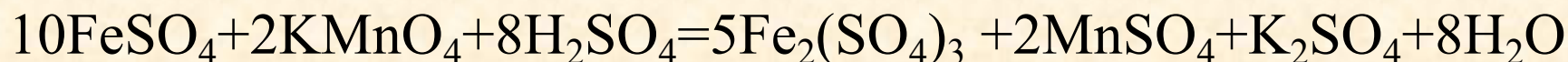
解：A：半反应离子方程式为：



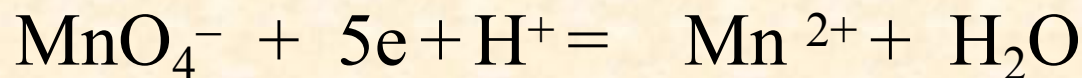
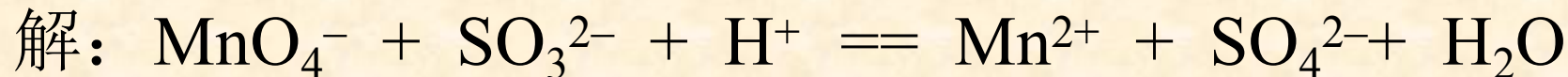
B：配平系数(去掉电子)：



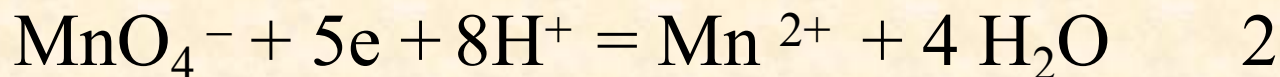
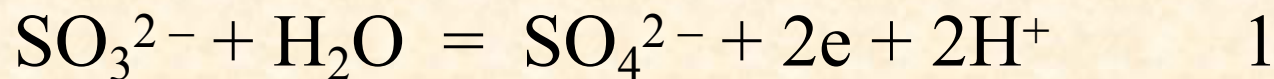
C：配平未发生氧化还原反应的原子。经检查，该反应所有原子均已配平，得配平的反应式为：



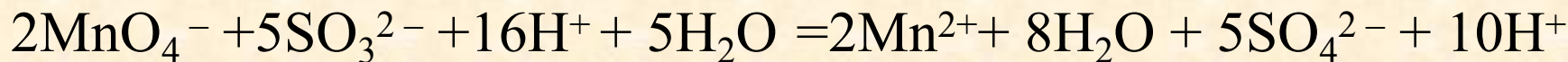
例：配平酸性介质下 $\text{KMnO}_4$ 溶液与 $\text{Na}_2\text{SO}_3$ 溶液的反应



配平半反应：



$$1 \times 5 + 2 \times 2$$



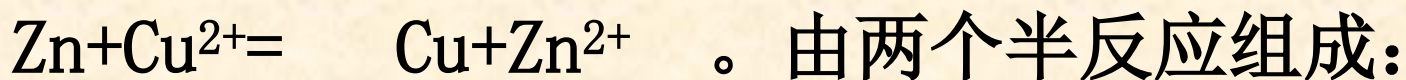
# 11--2 原电池

## 2--1、原电池的符号和电极分类

**原电池**：把氧化还原反应中的化学能转变为电能的装置，称为原电池。

原电池是由两个半电池、盐桥、和导线组成的。

对于铜锌原电池，其电池总反应是：



(+) 正极：  $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e} = \text{Cu}$ 。还原反应

(-) 负极：  $\text{Zn} - 2\text{e} = \text{Zn}^{2+}$ 。氧化反应

电池的表示法（称为电池符号）：



界面

$\text{C}_1$

盐桥

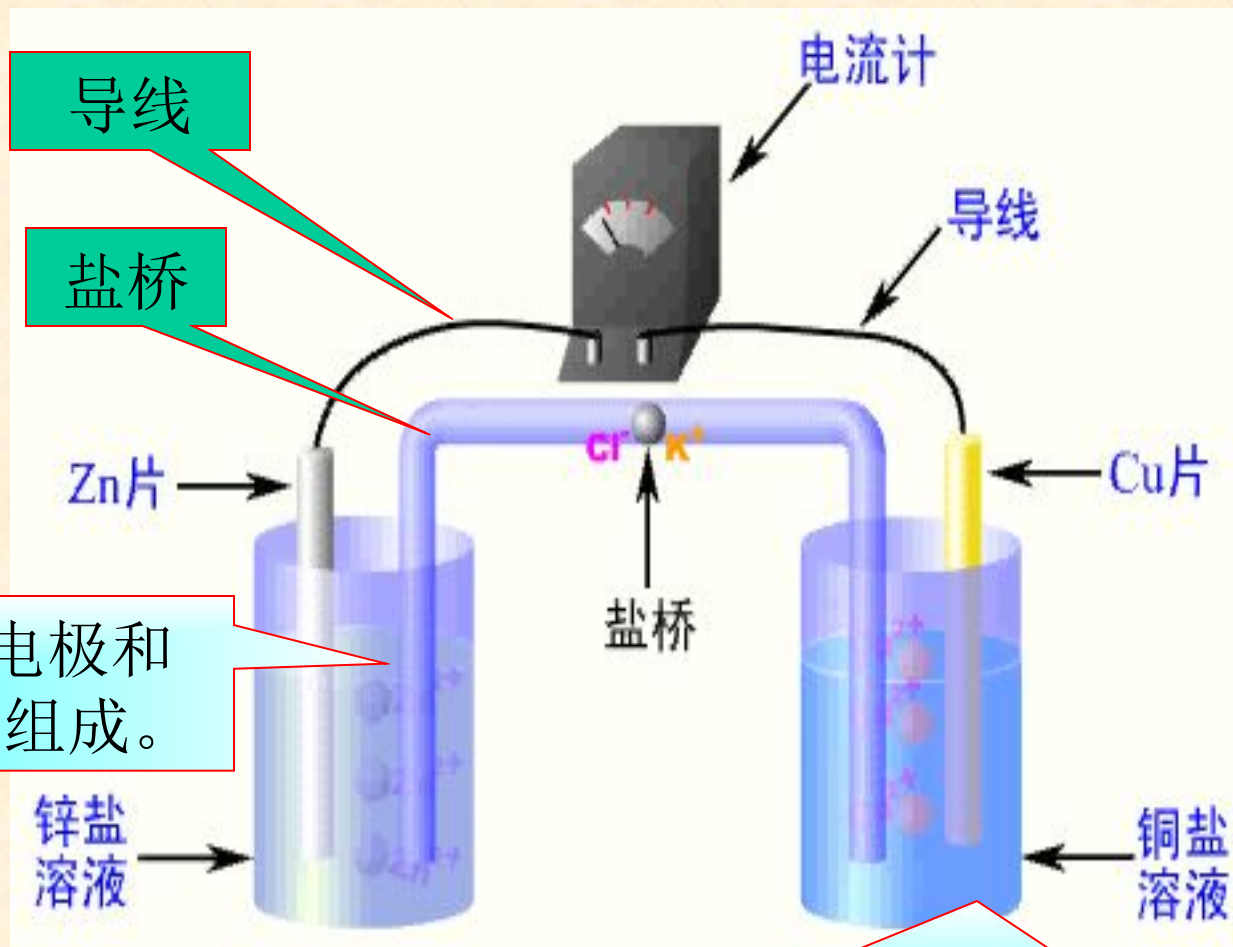
$\text{C}_2$

界面



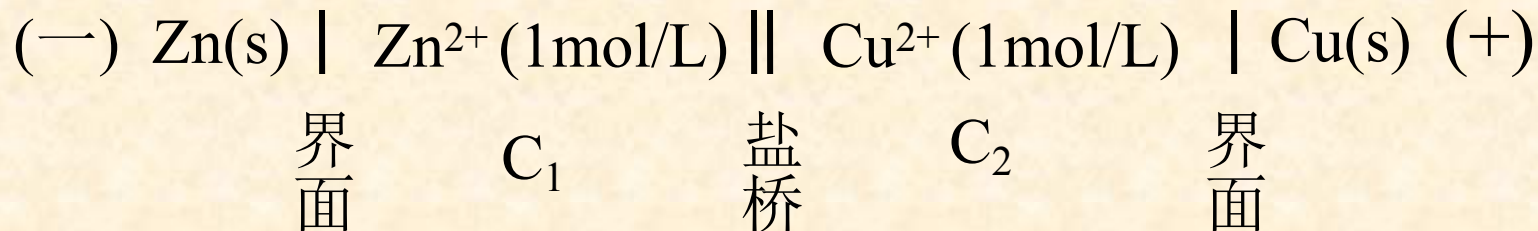
# 铜锌原电池的组成(如右图所示)

两个半电池由盐桥接通内电路，外电路由导线和安培计连通。



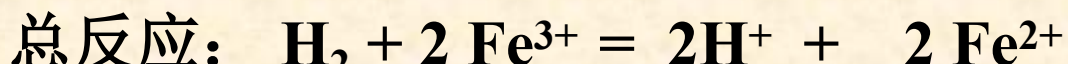
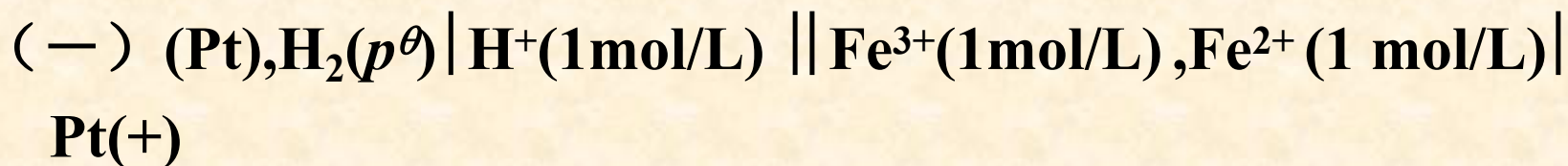
锌半电池——由锌电极和锌盐溶液 ( $\text{ZnSO}_4$ ) 组成。

铜半电池——由铜电极和铜盐溶液 ( $\text{CuSO}_4$ ) 组成。



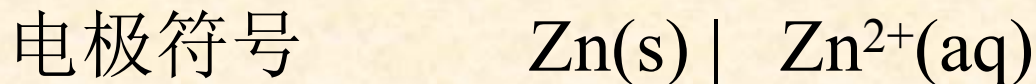
## 原电池的表达式

- 1、负极写在左边，正极写在右边
- 2、用 | 表示电极与离子溶液之间的物相界面
- 3、不存在相界面，用 , 分开。加上不与金属离子反应的金属惰性电极。
- 4、用 || 表示盐桥
- 5、表示出相应的离子浓度或气体压力。

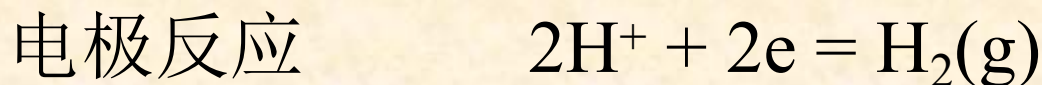


## 电极的类型:

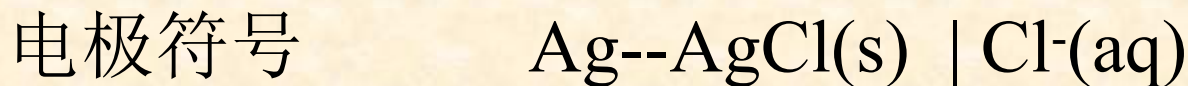
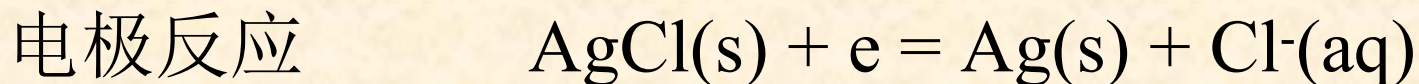
### A、金属--金属离子电极:



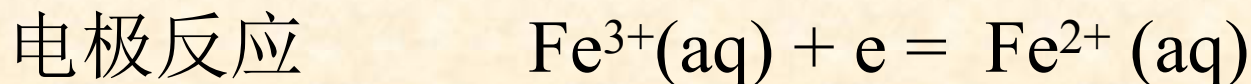
### B、气体--离子电极:



### C、金属--金属难溶盐电极:



### D、浓差电极:



## 2--2、电动势 标准氢电极 标准电极电势

**电池的电动势(E)**：等于正极电极电势与负极电极电势之差。即：

$$E = \varphi_+ - \varphi_-$$

**标准状态**：在电化学中，把温度为298K，溶液中离子的活度为1mol/L（气体的分压为101.3Kpa）、液体或固体均为纯物质时，定为**标准状态**。

在标准状态时的电极电势称为**标准电极电势**。 $\varphi^\theta$ 。

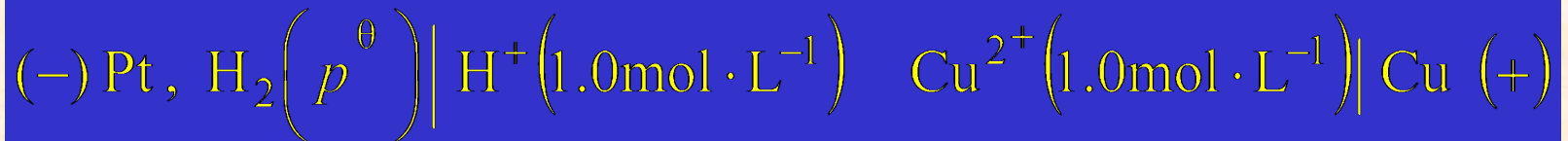
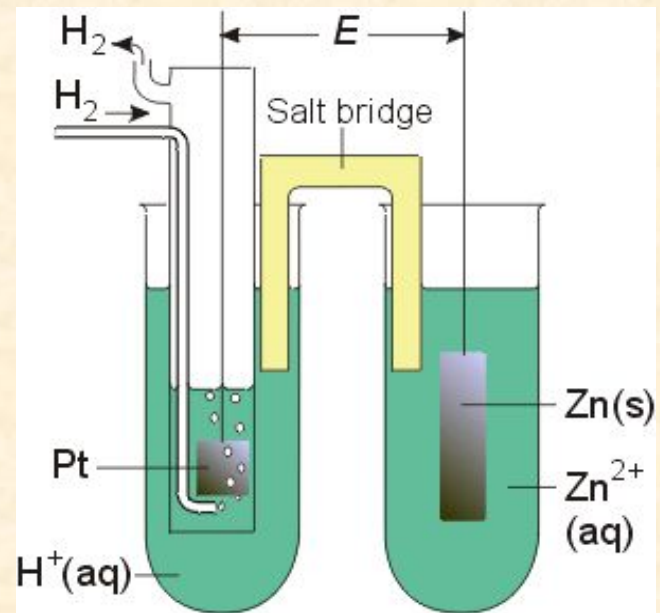
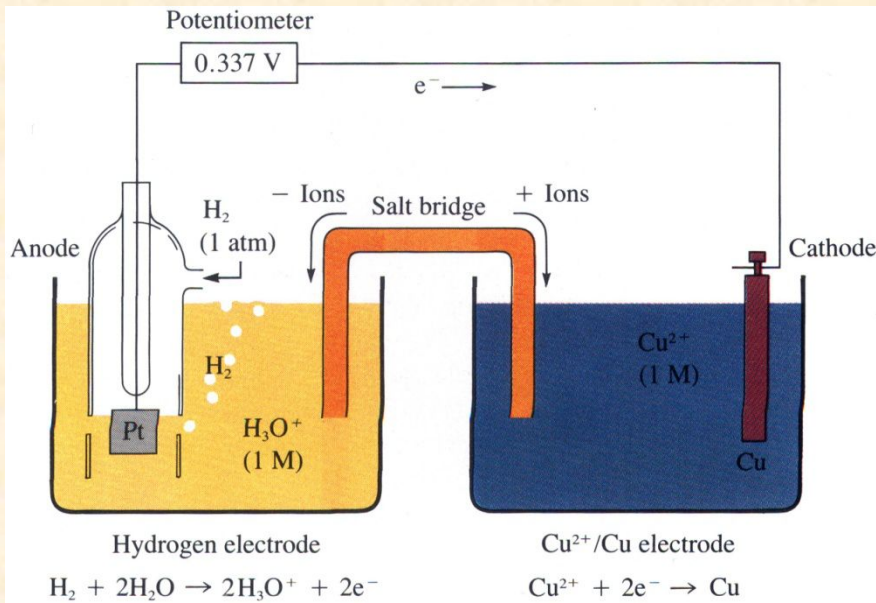
标准电极电势的测定是以标准氢电极的电极电势定为零来测定的。即 $\varphi^\theta_{\text{H}} = 0.0000\text{V}$ 。

当原电池的正负极均为标准状态时的电动势，称为**标准电动势**。 $E^\theta$ ，即：

$$E^\theta = \varphi^\theta_{\text{正}} - \varphi^\theta_{\text{负}} \quad \text{或} \quad E^\theta = \varphi^\theta_{\text{还原}} - \varphi^\theta_{\text{氧化}}$$



# 标准电极电势的测定:



$$E_{\text{MF}}^\theta = E^\theta \left( \text{Cu}^{2+} / \text{Cu} \right) - E^\theta \left( \text{H}^+ / \text{H}_2 \right) = 0.337 \text{V}$$

$$\text{则 } E^\theta \left( \text{Cu}^{2+} / \text{Cu} \right) = 0.337 \text{V}$$

这样, 就依次可测出各个电极在标准态时的电极.



## 标准电极电势在使用时应注意以下几点：

- 1、标准电极电势表中各电极反应的排列方法没有统一规定，可按 $\varphi^\theta$ 大小排列，亦可按酸、碱介质中测得的 $\varphi^\theta$ 值排列。一般是在酸介质的反应查酸表，在碱介质的反应查碱表。
- 2、标准电极电势表的电极反应，采用还原反应书写，即：**氧化态+ne=还原态**。相应的电势为标准还原电势。但电极电势为平衡电势，电极反应是可逆的，因此，当电极反应颠倒时， $\varphi^\theta$ 值的符号不变。
- 3、 $\varphi^\theta$ 值的大小不因电极反应的书写有如下不同而改变。例：  
$$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e} = \text{Zn}, \quad \varphi^\theta = -0.76\text{V}$$
$$2\text{Zn}^{2+} + 4\text{e} = 2\text{Zn}, \quad \varphi^\theta = -0.76\text{V}$$
- 4、表中的电化序，只适用于标准状态下的水溶液，对于非水溶液、高温下的反应或固态体系不适用。

根据标准电极电势可以判断氧化剂和还原剂的相对强弱：

电对	氧化型 + ze = 还原型		$\phi^\theta / \text{V}$
$\text{Li}^+/\text{Li}$	电对的氧化态 氧化能力增强 ↓	电对的还原态 还原能力增强 ↑	代数值增大 ↓
$\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$			
$\text{H}^+/\text{H}$			
$\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$			
$\text{F}_2/\text{F}^-$			

由于标准氢电极的制作和使用都很困难,平时人们采用相对稳定的甘汞电极作参比电极.

表示方法:



电极反应:



标准甘汞电极:

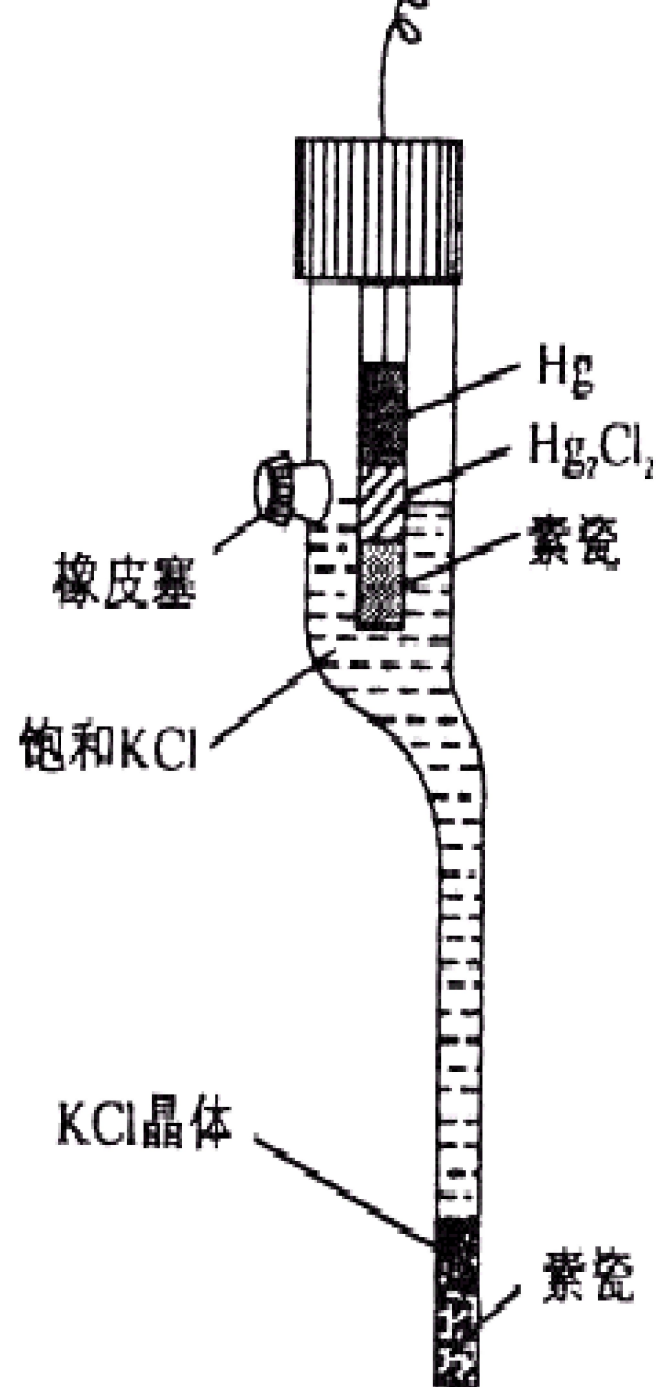
$$c(\text{Cl}^-) = 1.0 \text{ mol L}^{-1}$$

$$E^\ominus (\text{Hg}_2\text{Cl}_2 / \text{Hg}) = 0.2628 \text{ V}$$

饱和甘汞电极:

$$c(\text{Cl}^-) = 2.8 \text{ mol L}^{-1} \text{ (KCl饱和溶液)}$$

$$E (\text{Hg}_2\text{Cl}_2 / \text{Hg}) = 0.2415 \text{ V}$$





## 2--3、能斯特方程

标准电极电势 $\varphi^\theta$ 是在电对中氧化型和还原型浓度均为1.0mol/L时的电势。当氧化型和还原型浓度发生变化时，电极电势将随之改变。其相应的定量关系可由能斯特方程表示出来：

对于电极反应 氧化型 + ne = 还原型 则：

$$\varphi = \varphi^\theta + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{氧化型}]}{[\text{还原型}]}$$



对于任一电池反应： $aA+bB = cC + dD$

则有：
$$E = E^\theta - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

$$\varphi = \varphi^\theta + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{氧化型}]}{[\text{还原型}]} = \varphi^\theta + \frac{0.0591}{n} \lg \frac{[\text{氧化型}]}{[\text{还原型}]}$$

$$E = E^\theta - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} = E^\theta - \frac{0.0591}{n} \lg \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

$\varphi$ : 指定浓度的电极电势 (V)。  $\varphi^\theta$ : 标准的电极电势 (V)。

$n$ : 电极反应中转移的电子数。  $F$ : 法拉第常数 96500 库仑 / mol

$[\text{氧化型}]$ 、 $[\text{还原型}]$ : 分别表示氧化态物质和还原态物质在水溶液中的浓度 (mol/L)。

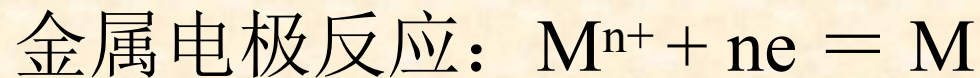
$T$ : 电池反应温度 K (常温是 298K)

$E$ : 指定浓度的电池电动势 (V)。  $E^\theta$ : 标准的电池电动 (V)。

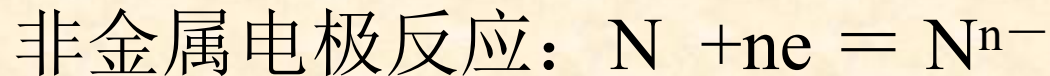


$$\varphi = \varphi^{\theta} + \frac{0.0591}{n} \lg \frac{[\text{氧化型}]}{[\text{还原型}]}$$

从上可知：对于金属电对来说，降低金属离子（氧化型）的浓度，其值减小，金属的还原性增强，对于非金属电对来说，降低非金属离子（还原型）的浓度，其值增大，非金属的氧化性增强。这种规律可从平衡原理来理解：



$M^{n+}$ 浓度减小，平衡向左移，失电子程度增大，即金属还原性增强。



$N^{n-}$ 浓度减小，平衡向右移，得电子程度增大，即非金属氧化性增强。



## 应用能斯特方程时应注意以下几点：

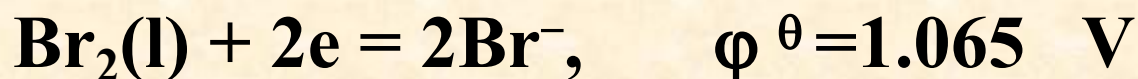
- 1、 在浓度项中，各物态的表示方法与化学平衡式中的有关规定相同，即固态或纯液态物质的浓度为常数，不在浓度项里表示。气态物质则以相对分压表示，如：



则：

$$\begin{aligned} \varphi &= \varphi^\theta + \frac{0.0591}{n} \lg \frac{[\text{氧化型}]}{[\text{还原型}]} \\ &= 0.7996 + 0.0591 \lg [\text{Ag}^+] \end{aligned}$$

2、电极反应中，若参与反应的物质化学计量数不是1，则应将相应的化学计量数写于各相应物质浓度的指数上。如：



$$\varphi = \varphi^\theta + \frac{0.0591}{n} \lg \frac{[\text{氧化型}]}{[\text{还原型}]}$$

$$= 1.065 + \frac{0.0591}{2} \lg \frac{1}{[\text{Br}^-]^2}$$

3、方程式中的【氧化型】和【还原型】，并非专指氧化数有变化的物质，若有其他物质(例如H<sup>+</sup>离子和OH<sup>-</sup>离子)参加电极反应，则应参加电极反应的其他物质也一并写入方程式中。如：



$$\varphi = \varphi^\theta + \frac{0.0591}{n} \lg \frac{[\text{氧化型}]}{[\text{还原型}]}$$

$$= 1.229 + \frac{0.0591}{4} \lg (p_{\text{O}_2} \cdot [\text{H}^+]^4)$$

## 2--4、能斯特方程的应用

### 1、溶质浓度改变对电极电势的影响

从能斯特方程可知， $\varphi$ 值只取决于氧化态和还原态物质浓度的比值（因为给定电极的 $\varphi^\theta$ 值和 $n$ 均为常数），因此，凡能引起该比值变化的途径都会影响电极电势。

例：求298K时金属锌放在0.1mol/L  $\text{Zn}^{2+}$ 溶液中的电极电势。

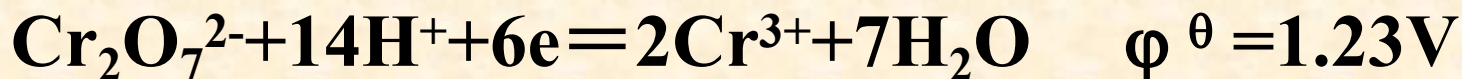
解：电极反应为： $\text{Zn}^{2+} + 2\text{e} = \text{Zn}$        $\varphi^\theta = -0.7628$

$$\begin{aligned}\varphi &= \varphi^\theta + \frac{0.0591}{n} \lg \frac{[\text{氧化型}]}{[\text{还原型}]} \\ &= -0.7628 + \frac{0.0591}{2} \lg [\text{Zn}^{2+}] \\ &= -0.7924 \text{ V}\end{aligned}$$

从计算结果说明，氧化型物质浓度减小时，电极电势更负，则金属的还原性增强。



## 2、pH对电极电势的影响



$$\varphi = \varphi^\theta + (0.0591/6)\lg([\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]^{14} / [\text{Cr}^{3+}]^2)$$

为了说明 $[\text{H}^+]$ 对 $\varphi$ 的影响，只改变 $\text{H}^+$ 的浓度，且令 $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = [\text{Cr}^{3+}] = 1\text{mol/L}$ 。则：

$$\varphi = \varphi^\theta + (0.0591/6)\lg[\text{H}^+]^{14}$$

当  $[\text{H}^+] = 1\text{mol/L}$ 时，  $\varphi = \varphi^\theta = 1.23\text{V}$ 。

$[\text{H}^+] = 10^{-3}\text{mol/L}$ 时，  $\varphi = 0.817\text{V}$

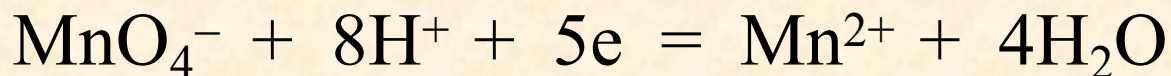
$[\text{H}^+] = 10^{-6}\text{mol/L}$ 时，  $\varphi = 0.404\text{V}$

从计算结果可知， $[\text{H}^+]$ 对 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 的电极电势影响较大， $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 的氧化性随溶液酸度的降低而显著减弱。



例：试计算将标准态的高锰酸钾和硫酸锰溶液稀释10倍，电极电势将发生什么变化？

解：电极反应为：



稀释10倍后，溶液中有关离子的浓度为：

$$[\text{MnO}_4^-] = [\text{Mn}^{2+}] = [\text{H}^+] = 0.1\text{mol/L}$$

代入能斯特方程得：

$$\begin{aligned}\varphi &= \varphi^\theta + (0.0591/5)\lg([\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8 / [\text{Mn}^{2+}]) \\ &= 1.56 + (0.0592/5)\lg(0.1)^8 \\ &= 1.47 \text{ V}\end{aligned}$$

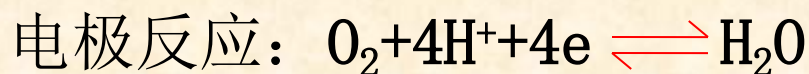
从计算结果可知： $\text{MnO}_4^-$ 的氧化性随溶液酸度的降低而减弱。即非氧化还原组分浓度的改变也影响到有关的电对的电极电势的大小。



# pH电势图

电极电势随pH的变化曲线称pH电势图

(1) 水被氧化放出氧气的pH电势图



$$\varphi^\theta = 1.229 \text{ V}$$

$$\varphi = 1.229 + \frac{0.0592}{4} \lg [\text{H}^+]^4 \cdot P_{\text{O}_2}$$

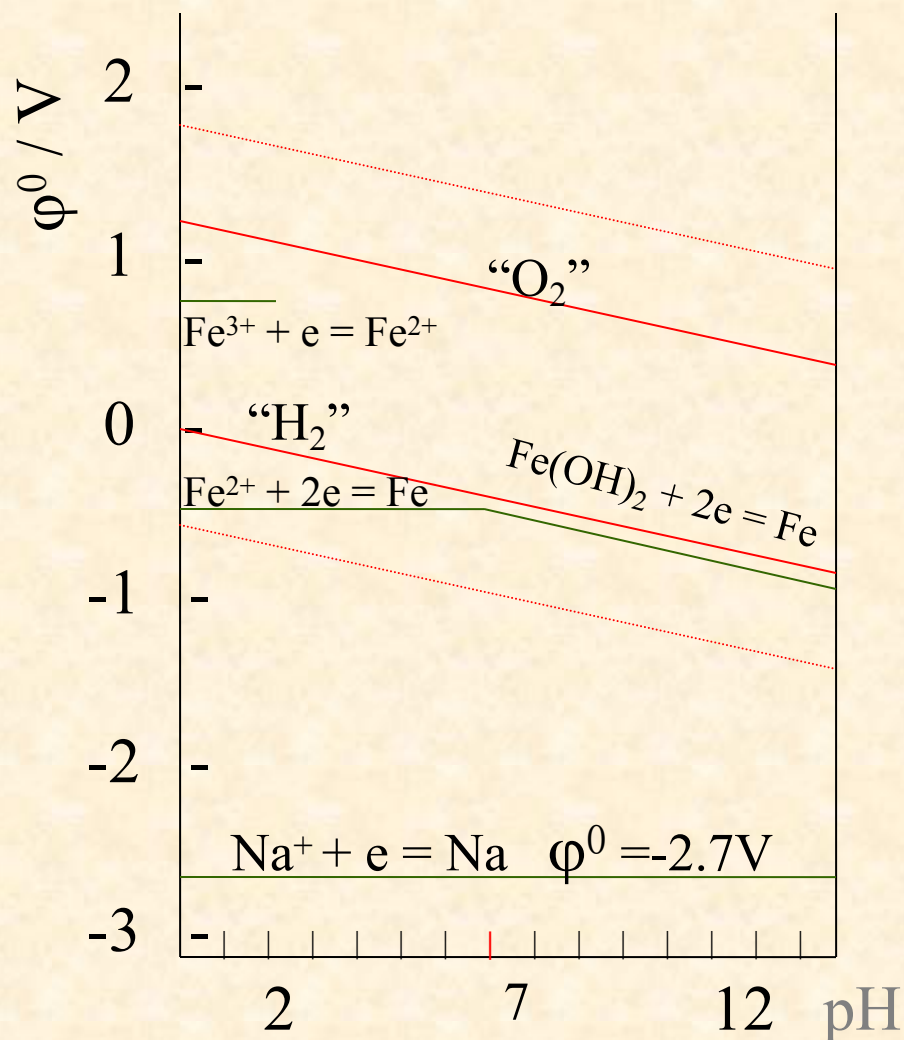
当  $P_{\text{O}_2} = 101.3 \text{ kPa}$  时

$$\begin{aligned} \varphi &= 1.229 + 0.0592 \lg [\text{H}^+] \\ &= 1.229 - 0.0592 \text{ pH} \end{aligned}$$

这是一条斜率为  $-0.0592$ ，截距为  $1.229$  的直线，称为“ $\text{O}_2$ ”线。

$$\text{pH} = 0 \text{ 时 } \varphi = 1.229 \text{ V}$$

$$\text{pH} = 14 \text{ 时 } \varphi = 0.4002 \text{ V}$$



## (2) 水被还原放出氢气的电极电势图

电极反应:  $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$

$$\varphi^\theta = -0.828 \text{ V}$$

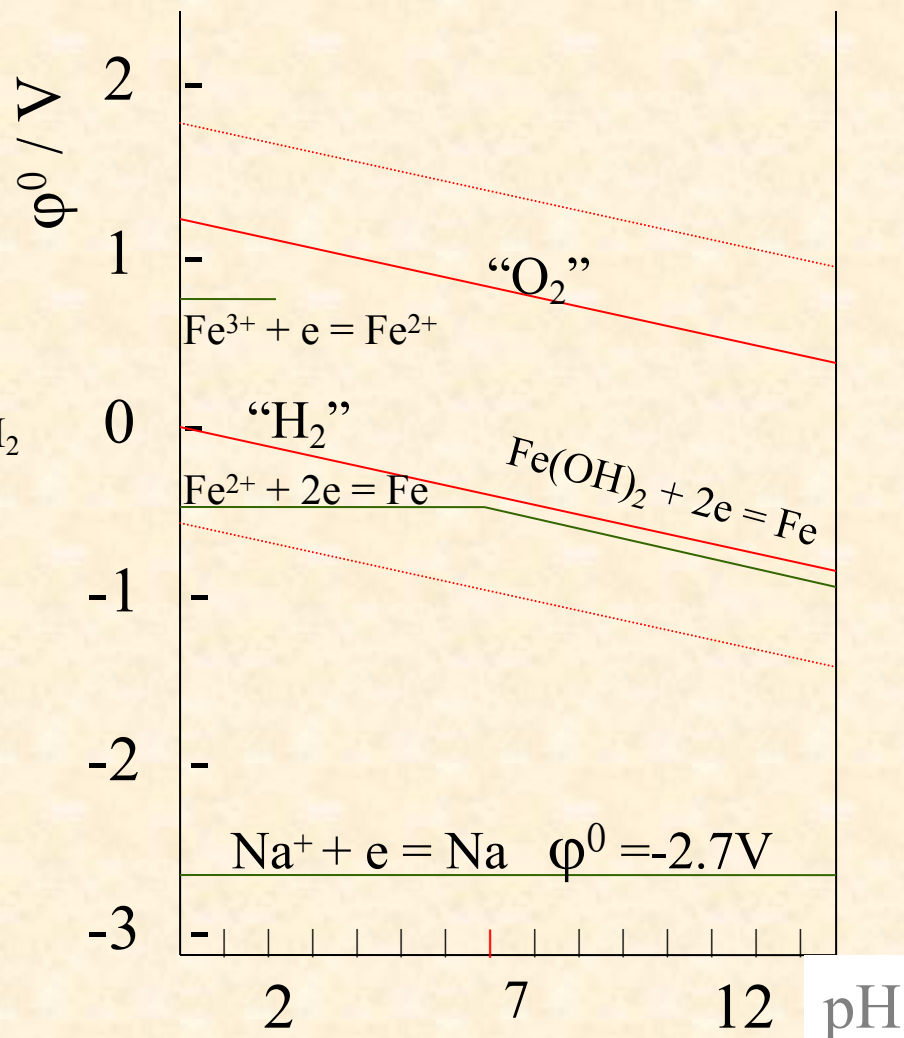
$$\varphi = -0.828 + \frac{0.0592}{2} \lg [\text{OH}^-]^2 \cdot P_{\text{H}_2}$$

当  $P_{\text{H}_2} = 101.3 \text{ kPa}$  时

$$\begin{aligned} \varphi &= -0.828 - 0.0592 \lg [\text{OH}^-] \\ &= -0.828 + 0.0592 [14 - \text{pOH}] \\ &= -0.0592 \text{ pH} \end{aligned}$$

这是一条斜率为  $-0.0592$ , 截距为  $0.000$  的直线, 称为“ $\text{H}_2$ ”线。

$$\text{pH}=14 \text{ 时 } \varphi=0.828 \qquad \text{pH}=0 \text{ 时 } \varphi=0$$



考虑到动力学因素， $O_2$ 线和 $H_2$ 线的实际析出电势要比理论值大0.5V，实际水pH电势图是如图的两条虚线所示。

这两条线是水被分解的PH电势图，称为水的pH电势图。

由此可以推测出氧化剂和还原剂在水中的稳定区域。

电极电势在氧线以上的氧化剂，可以分解水放出氧气；

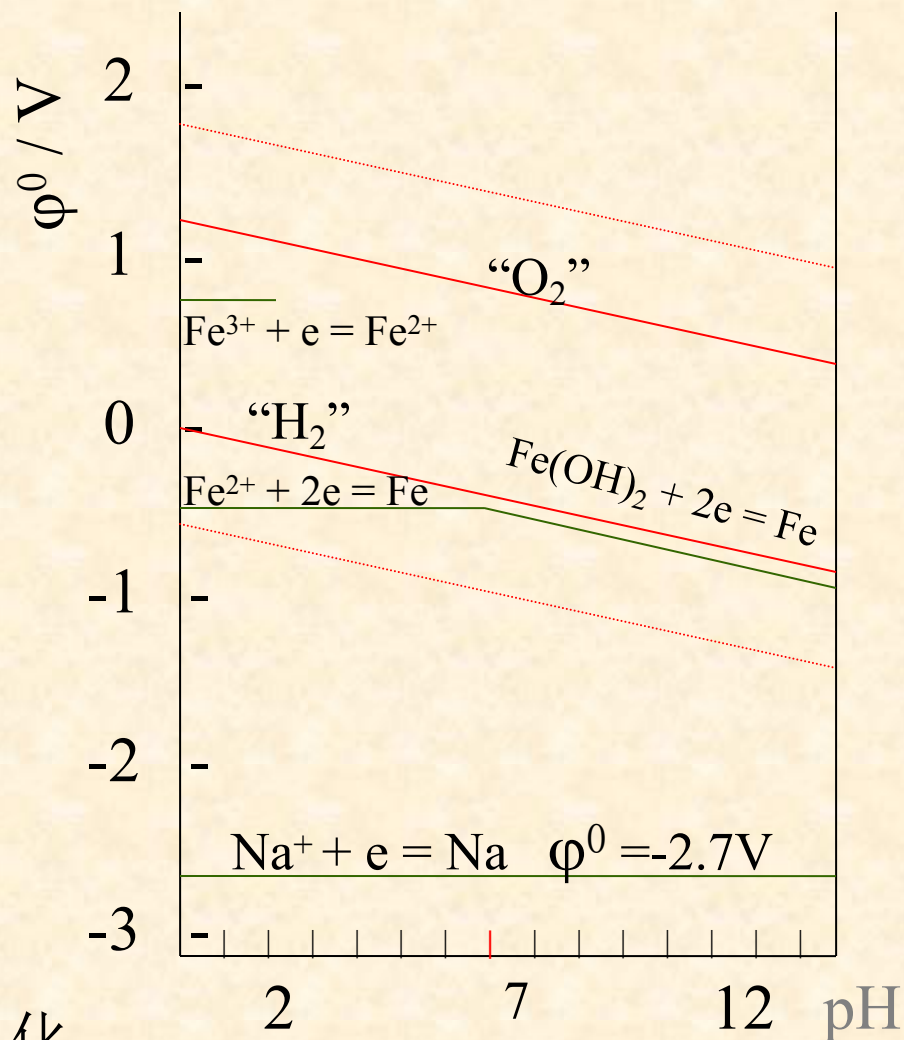
如： $\varphi^\theta(H_2O_2/H_2O) = 1.776V$

$\varphi^\theta(MnO_4^-/MnO_2) = 1.679V$

$H_2O_2$ ， $MnO_4^-$ 在水中是不稳定的，会分解水放出 $O_2$ 。

电极电势在氢线以下的还原剂，可以分解水放出氢气；

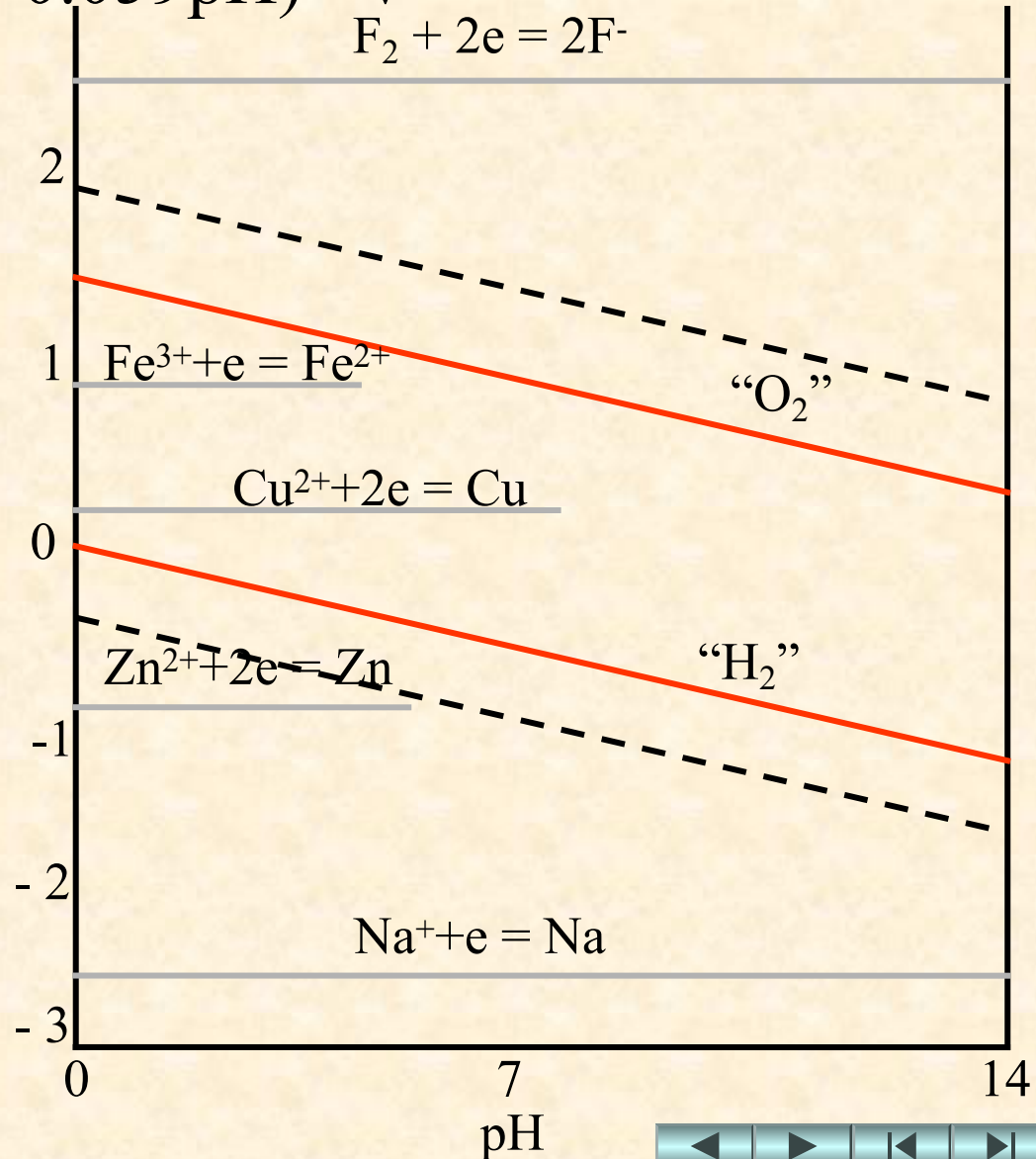
电极电势在氧线的氢线之间的氧化剂或还原剂可以在水中稳定存在。



$$\varphi_{\text{H}} = -0.059\text{pHV}$$

$$\varphi_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = (1.229 - 0.059\text{pH}) \text{ V}$$
$$\text{F}_2 + 2\text{e} = 2\text{F}^-$$

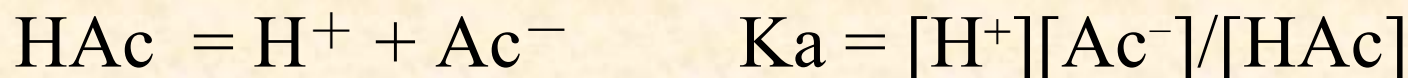
用水的pH电势图  
可以表明在指定pH时  
某一物质在水中的稳  
定性。



### 3、电极电势与弱酸、弱碱、难溶物、配合物的平衡常数的关系。

例：已知乙酸的酸式电离平衡常数为 $1.8 \times 10^{-5}$ ，求半反应 $2\text{HAc} + 2\text{e} = \text{H}_2 + 2\text{Ac}^-$ 的标准电极电势。

解：醋酸在水中的电离反应为：



由于是标准状态，所以有：

$[\text{Ac}^-] = [\text{HAc}] = 1.0 \text{ mol/L}$ ，氢气的压力为标准压力。

则： $[\text{H}^+] = K_a [\text{HAc}] / [\text{Ac}^-] = K_a$

而： $\varphi_{(\text{H}^+/\text{H}_2)} = \varphi^\theta_{(\text{H}^+/\text{H}_2)} + (0.0592) \lg[\text{H}^+]$

则： $\varphi^\theta_{(\text{HAc}/\text{H}_2)} = \varphi^\theta_{(\text{H}^+/\text{H}_2)} + (0.0592) \lg K_a$

$$\begin{aligned} \varphi^\theta_{(\text{HAc}/\text{H}_2)} &= 0 + 0.0592 \lg(1.8 \times 10^{-5}) \\ &= -0.28 \text{ V} \end{aligned}$$



在电化学反应中有：

$$\Delta G = -nFE \quad \text{或} \quad \Delta G^\theta = -nFE^\theta \quad (\text{标准状态})$$

上式反映了热力学与电化学的关系。

$$\Delta G^\theta = -RT \ln K, \quad \text{所以:}$$

$$nFE^\theta = RT \ln K$$

$$\ln K = nFE^\theta / RT, \quad \text{or} \quad \lg K = nE^\theta / 0.0592$$

$$E^\theta = \varphi_{\text{正}}^\theta - \varphi_{\text{负}}^\theta$$

平衡常数K值越大，反应进行越完全。

利用上面的有关公式，则可以判断电池反应的方向及有关反应的平衡常数。

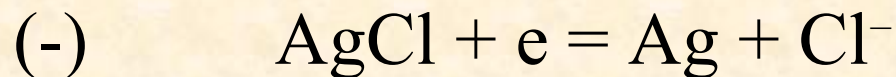
**A:**  $E^\theta > 0$ ,  $\Delta G^\theta < 0$ , 反应正向自发进行（向右）。

**B:**  $E^\theta < 0$ ,  $\Delta G^\theta > 0$ , 反应逆向自发进行（向左）。



例：已知半反应  $\text{Ag}^+ + \text{e} = \text{Ag}$  和  $\text{AgCl} + \text{e} = \text{Ag} + \text{Cl}^-$  的标准电极电势分别为  $0.7996\text{V}$  和  $0.2223\text{V}$ ，求氯化银的溶度积  $K_{\text{sp}}$ 。

解：将上二半反应组成原电池，则有：



电池总反应是： $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- = \text{AgCl}$  其平衡常数为：

$$K = 1/([\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]) = 1 / K_{\text{sp}}$$

根据  $\ln K = nFE^\theta / RT$ , or  $\lg K = nE^\theta / 0.0592$  得：

$$\begin{aligned}\lg K &= (\varphi^\theta_{\text{正}} - \varphi^\theta_{\text{负}}) / 0.0592 \\ &= 9.75\end{aligned}$$

所以  $K = 5.6 \times 10^9$  即：

$$K_{\text{sp}} = 1/K = 1.77 \times 10^{-10}$$





## 课堂练习

将氧电极 (pH=14 溶液) 与标准锌电极组成原电池

<1>. 写出原电池符号及电池反应式.

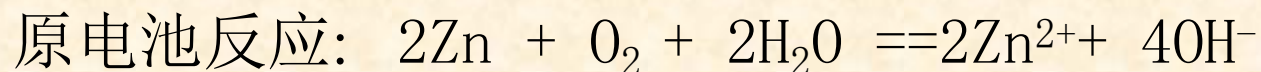
<2>. 求出电池电动势和平衡常数.

<3>. 若在溶液中加入HCl, 电池电动势将如何变化?

$$\varphi^{\theta}(\text{O}_2/\text{OH}^-) = 0.40\text{V}, \varphi^{\theta}(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0.76\text{V}$$

解:

<1> (-) Zn | Zn<sup>2+</sup> (1mol/L) || OH<sup>-</sup> (1mol/L), O<sub>2</sub> | Pt (+)



<2> 原电池电动势:  $E^{\theta} = \varphi_+^{\theta} - \varphi_-^{\theta} = 0.40 + 0.76 = 1.16 \text{ (V)}$

$$\lg K = \frac{n(\varphi_+^{\theta} - \varphi_-^{\theta})}{0.0592} = \frac{4 \times 1.16}{0.0592} = 78.3784$$

$$K = 2.39 \times 10^{78}$$

<3> 在溶液在加HCl,  $\varphi_-^{\theta}$  不变,  $\varphi_+^{\theta}$  将变大, 所以电池电动势增大。



## 沉淀生成对电极电势的影响

沉淀生成对电极电势的影响，实际上是浓度对电极电势的影响。

如：Ag<sup>+</sup>/Ag电极  $\text{Ag}^+ + \text{e} = \text{Ag}$ ,  $\varphi^\theta = 0.7996\text{V}$

$$\varphi = \varphi^\theta + 0.0591 \lg[\text{Ag}^+]$$

加沉淀剂，如Cl<sup>-</sup>，Br<sup>-</sup>等，使Ag<sup>+</sup>生成AgCl，或AgBr沉淀，从而改变的Ag<sup>+</sup>浓度，使Ag<sup>+</sup>/Ag电极的φ值改变。

例：将银插入AgNO<sub>3</sub>溶液中，再加入NaCl，使溶液中的[Cl<sup>-</sup>]=1mol/L，试计算此银电极的电势（298K）。

解：Ag<sup>+</sup>/Ag电极  $\text{Ag}^+ + \text{e} = \text{Ag}$ ,  $\varphi^\theta = 0.7996\text{V}$

往AgNO<sub>3</sub>溶液中加NaCl，会生成沉淀AgCl，平衡时有：

$$[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = K_{\text{sp}} = 1.8 \times 10^{-10} \quad [\text{Ag}^+] = 1.8 \times 10^{-10}$$

$$\varphi = \varphi^\theta + 0.0591 \lg[\text{Ag}^+] = 0.7996 + 0.0591 \lg(1.8 \times 10^{-10})$$

$$= 0.224 \text{ V}$$

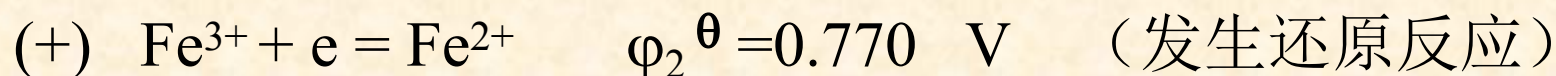
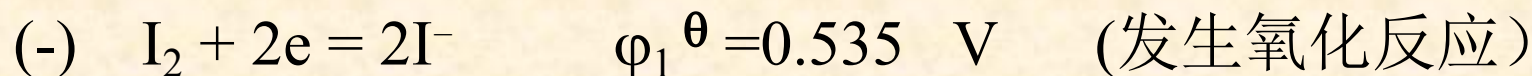


## 4、电极电势与氧化还原反应的方向的逆转

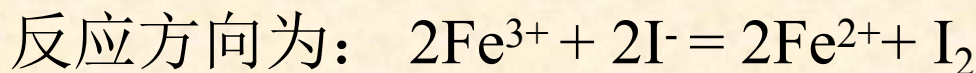
$$E = E^{\theta} - \frac{0.0591}{n} \lg \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

例：判断  $2\text{Fe}^{3+} + 2\text{I}^- = 2\text{Fe}^{2+} + \text{I}_2$  在标准状态下和  $[\text{Fe}^{3+}] = 0.001 \text{ mol/L}$ ,  $[\text{I}^-] = 0.001 \text{ mol/L}$ ,  $[\text{Fe}^{2+}] = 1 \text{ mol/L}$  时反应方向如何？

解：在标准状态时有：



$$E^{\theta} = \varphi_{\text{还}}^{\theta} - \varphi_{\text{氧}}^{\theta} = \varphi_2^{\theta} - \varphi_1^{\theta} = 0.770 - 0.535 = 0.235 > 0$$



在非标准状态时有：

$$\begin{aligned} E &= E^{\theta} - \frac{0.0591}{n} \lg \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} = 0.235 - \frac{0.0591}{2} \lg \frac{[\text{Fe}^{2+}]^2}{[\text{Fe}^{3+}]^2 [\text{I}^-]^2} \\ &= 0.235 - 0.355 = -0.12 < 0 \end{aligned}$$

所以反应方向为：  $2\text{Fe}^{2+} + \text{I}_2 = 2\text{Fe}^{3+} + 2\text{I}^-$

