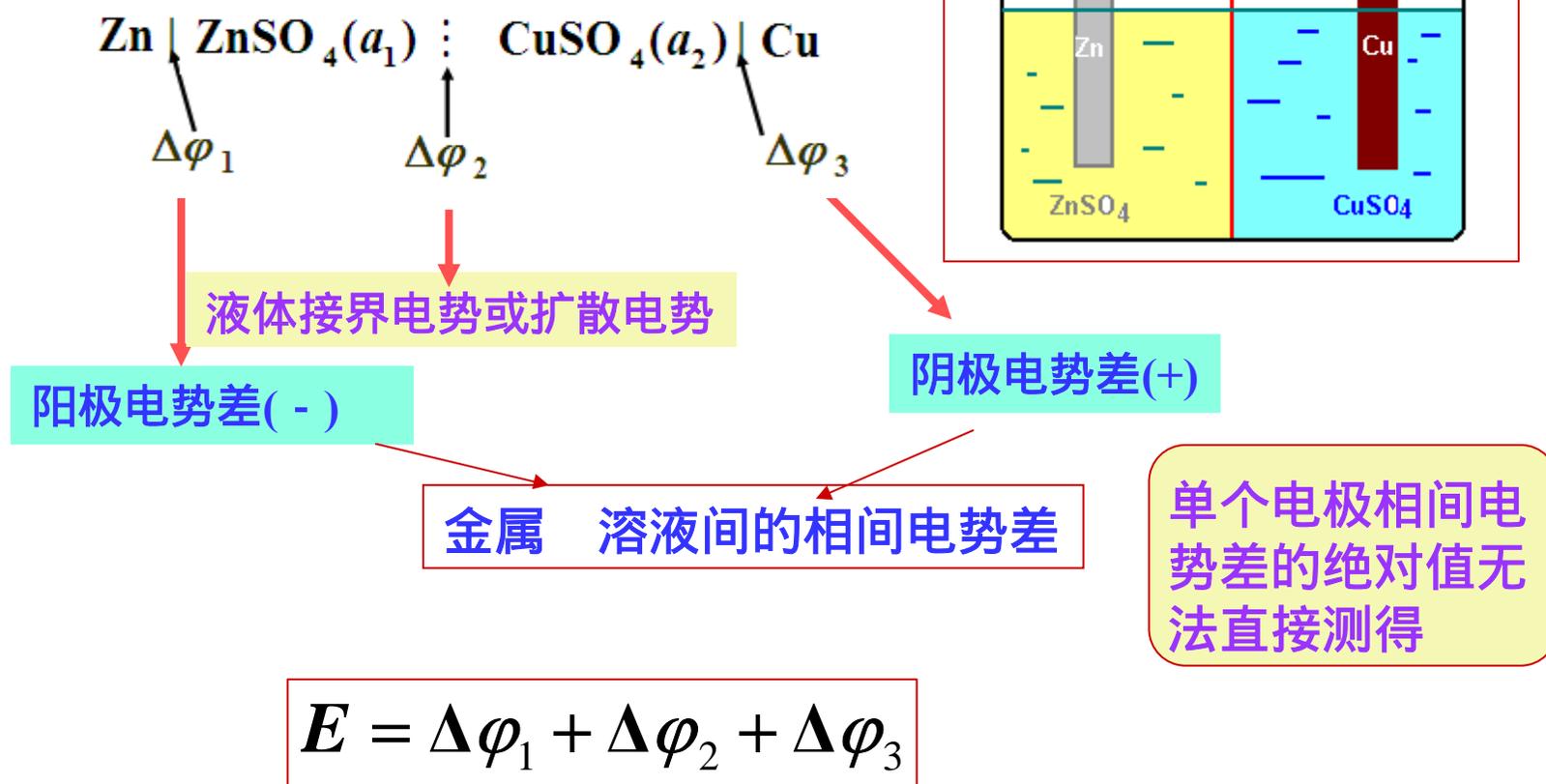


§ 7.7 电极电势和液体接界电势

原电池电动势等于构成电池的各相界面上所产生的电势差的代数和



1、电极电势

(1) 电极电势

以标准氢电极为基准得到的相对电势

$$E^{\ominus}[\text{H}^+ | \text{H}_2(\text{g})] = 0$$



$$E(\text{电池}) = E(\text{待测电极}) - E(\text{标准氢电极}) = E(\text{待测电极})$$

此定义的电极电势为还原电极电势

若 $E(\text{电池})$ 为正，
则 $E(\text{待测电极})$ 为正，
待测电极实际发生还原反应。

若 $E(\text{电池})$ 为负，
则 $E(\text{待测电极})$ 为负，
待测电极实际发生氧化反应。

待定电极中各组分均处在标准态时，电极电势称为标准电极电势，
记为 $E^{\ominus}(\text{电极})$

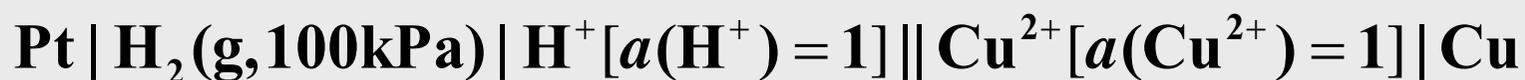


1、电极电势

(2) 电极电势

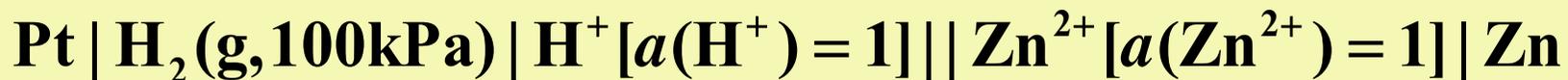
$$E(\text{电池}) = E(\text{待测电极}) - E(\text{标准氢电极}) = E(\text{待测电极})$$

此定义的电极电势为还原电极电势



电池电动势 $E(\text{电池}) = 0.34\text{V}$, 该电池反应自发进行

$$E^\ominus(\text{Cu电极}) = 0.3400 \text{ V}$$



电池电动势 $E(\text{电池}) = -0.763\text{V}$, 该电池反应不能自发进行

$$E^\ominus(\text{Zn电极}) = -0.7630 \text{ V}$$

锌电极实际作负极, 发生的是氧化反应



表 7.7.1 25℃ 时在水溶液中一些电极的标准电极电势
(标准态压力 $p^\ominus = 100 \text{ kPa}$)

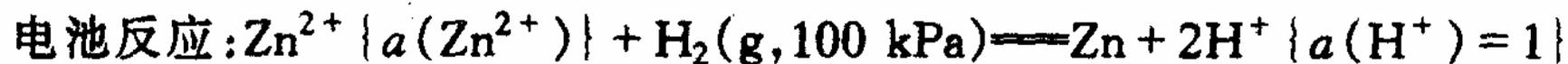
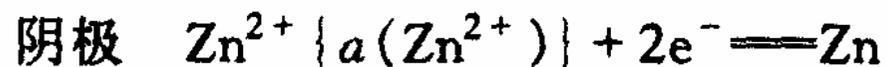
电 极	电 极 反 应	E^\ominus / V
$\text{Li}^+ \text{Li}$	$\text{Li}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Li}$	-3.045
$\text{K}^+ \text{K}$	$\text{K}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{K}$	-2.924
$\text{Ba}^{2+} \text{Ba}$	$\text{Ba}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ba}$	-2.90
$\text{Ca}^{2+} \text{Ca}$	$\text{Ca}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ca}$	-2.76
$\text{Na}^+ \text{Na}$	$\text{Na}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Na}$	-2.7111
$\text{Mg}^{2+} \text{Mg}$	$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mg}$	-2.375
$\text{H}_2\text{O}, \text{OH}^- \text{H}_2(\text{g}) \text{Pt}$	$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g}) + 2\text{OH}^-$	-0.8277
$\text{Zn}^{2+} \text{Zn}$	$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn}$	-0.7630
$\text{Cr}^{3+} \text{Cr}$	$\text{Cr}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cr}$	-0.74
$\text{Cd}^{2+} \text{Cd}$	$\text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cd}$	-0.4028
$\text{Co}^{2+} \text{Co}$	$\text{Co}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Co}$	-0.28
$\text{Ni}^{2+} \text{Ni}$	$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ni}$	-0.23
$\text{Sn}^{2+} \text{Sn}$	$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Sn}$	-0.1366
$\text{Pb}^{2+} \text{Pb}$	$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pb}$	-0.1265
$\text{Fe}^{3+} \text{Fe}$	$\text{Fe}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}$	-0.036
$\text{H}^+ \text{H}_2(\text{g}) \text{Pt}$	$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g})$	0.0000
$\text{Cu}^{2+} \text{Cu}$	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}$	+0.3400
$\text{H}_2\text{O}, \text{OH}^- \text{O}_2(\text{g}) \text{Pt}$	$\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 4\text{OH}^-$	+0.401
$\text{Cu}^+ \text{Cu}$	$\text{Cu}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}$	+0.522
$\text{I}^- \text{I}_2(\text{s}) \text{Pt}$	$\text{I}_2(\text{s}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{I}^-$	+0.535
$\text{Hg}_2^{2+} \text{Hg}$	$\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Hg}$	+0.7959

(-) $\text{Li} - \text{e} = \text{Li}^+$
(+) $\text{Li}^+ + \text{e} = \text{Li}$



1、电极电势

(3) 电极反应的能斯特方程



据能斯特方程
$$E = E^\ominus - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a(\text{Zn})a^2(\text{H}^+)}{a(\text{Zn}^{2+})p(\text{H}_2)/p^\ominus}$$

因 $p(\text{H}_2)=100\text{kPa}$, $a(\text{H}^+) = 1$

按规定此电池的电动势 E 即为锌电极的电极电势 $E(\text{Zn}^{2+} | \text{Zn})$,

电池的标准电动势 E^\ominus 即为锌电极的标准电极电势 $E^\ominus(\text{Zn}^{2+} | \text{Zn})$

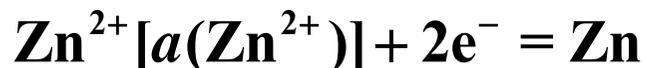
于是：

$$E(\text{Zn}^{2+} | \text{Zn}) = E^\ominus(\text{Zn}^{2+} | \text{Zn}) - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a(\text{Zn})}{a(\text{Zn}^{2+})}$$



1、电极电势

(3) 电极反应的能斯特方程



$$E(\text{Zn}^{2+} | \text{Zn}) = E^\ominus(\text{Zn}^{2+} | \text{Zn}) - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a(\text{Zn})}{a(\text{Zn}^{2+})}$$



$$E(\text{电极}) = E^\ominus(\text{电极}) - \frac{RT}{zF} \ln \frac{[a(\text{R})]^{\nu_R}}{[a(\text{O})]^{\nu_0}}$$

电极反应的
能斯特方程

注意： 规定电极反应：氧化态 + $z\text{e}^- \rightleftharpoons$ 还原态

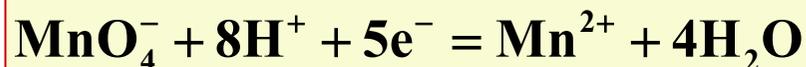


1、电极电势

(3) 电极反应的能斯特方程

25 时

$$E(\text{电极}) = E^{\ominus}(\text{电极}) - \frac{0.059}{z} \lg \frac{[a(\text{R})]^{v_{\text{R}}}}{[a(\text{O})]^{v_{\text{O}}}}$$



$$E(\text{MnO}_4^- | \text{Mn}^{2+}) = E^{\ominus}(\text{MnO}_4^- | \text{Mn}^{2+}) - \frac{RT}{5F} \ln \frac{a(\text{Mn}^{2+}) [a(\text{H}_2\text{O})]^4}{a(\text{MnO}_4^-) [a(\text{H}^+)]^8}$$



$$E(\text{Cl}_2 | \text{Cl}^-) = E^{\ominus}(\text{Cl}_2 | \text{Cl}^-) - \frac{RT}{2F} \ln \frac{[a(\text{Cl}^-)]^2}{p(\text{Cl}_2) / p^{\ominus}}$$



§ 7.7 电极电势和液体接界电势

2、原电池电动势的计算

根据电极反应，分别计算电极电势 $E(+)$ 、 $E(-)$

$$E = E (+) - E (-)$$

根据电池反应，由Nernst方程计算：

首先查表计算： $E^{\ominus} = E^{\ominus} (+) - E^{\ominus} (-)$

然后将 E^{\ominus} 和各组份活度代入Nernst方程，即可算得 E 。

$E > 0$ 电池反应能自发进行



例 7.7.2 写出下列电池电动势的表示式,并计算 25℃ 下 $b(\text{HCl}) = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时的电动势。 $\text{Pt} | \text{H}_2(\text{g}, 100 \text{ kPa}) | \text{HCl}(b) | \text{AgCl}(\text{s}) | \text{Ag}$

解: 阳极反应 $\frac{1}{2} \text{H}_2(\text{g}, 100 \text{ kPa}) \rightleftharpoons \text{H}^+(b) + \text{e}^-$

阴极反应 $\text{AgCl}(\text{s}) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{Cl}^-(b)$

电池反应 $\frac{1}{2} \text{H}_2(\text{g}, 100 \text{ kPa}) + \text{AgCl}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{H}^+(b) + \text{Cl}^-(b)$

由能斯特方程有 $E = E^\ominus - \frac{RT}{F} \ln \frac{a(\text{Ag})a(\text{H}^+)a(\text{Cl}^-)}{[p(\text{H}_2)/p^\ominus]^{1/2}a(\text{AgCl})}$

$E^\ominus = E^\ominus \{ \text{AgCl}(\text{s}) | \text{Ag} \} - E^\ominus \{ \text{H}^+ | \text{H}_2(\text{g}) \},$

$a(\text{Ag}) = 1, a(\text{AgCl}) = 1, p(\text{H}_2) = p^\ominus = 100 \text{ kPa}, a(\text{H}^+)a(\text{Cl}^-) = a_{\pm}^2 = \gamma_{\pm}^2 (b/b^\ominus)^2$

$$E = E^\ominus \{ \text{AgCl}(\text{s}) | \text{Ag} \} - \frac{2RT}{F} \ln \frac{b}{b^\ominus} - \frac{2RT}{F} \ln \gamma_{\pm}$$

查表, 25℃ 下 $b = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ HCl 水溶液中平均离子活度因子 $\gamma_{\pm} = 0.796$;

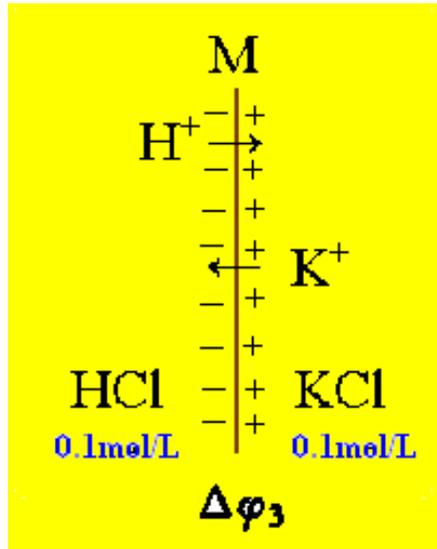
查表, 25℃ 下 $E^\ominus \{ \text{AgCl}(\text{s}) | \text{Ag} \} = 0.2221 \text{ V},$

$$E = 0.2221 \text{ V} - 0.05916 \text{ V} \lg(0.796 \times 0.1)^2 = 0.3521 \text{ V}$$

3. 液体接界电势及消除

液 - 液界面的电势差称作液体接界电势，由不同离子扩散引起

(1) 不同电解质扩散 (浓度相同)



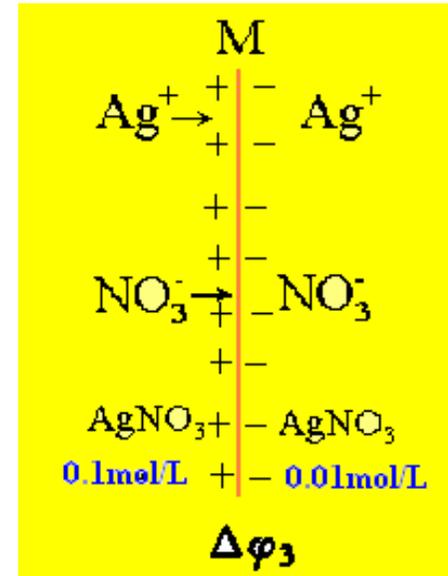
Cl⁻浓度相同，不会扩散
H⁺和K⁺扩散，且速率不同

$$v_{H^+} > v_{K^+}$$

界面右边：正离子过剩
界面左边：负离子过剩

因静电吸引，形成双电层，产生液体接界电势

(2) 相同电解质，浓度不同的扩散



高浓度向低浓度扩散

$$v_{NO_3^-} > v_{Ag^+}$$

左边正离子过剩 右边负离子过剩
形成双电层，产生液接界电势

3. 液体接界电势及消除

液接电势的消除

不同电解质间连接盐桥，可消除界面液接电势

