

## § 7.8 电极的种类

### 1. 第一类电极

特点：电极直接与它的离子溶液相接触，参与反应的物质存在于两个相中。

#### (1) 金属电极

锌电极  $\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}$

银电极  $\text{Ag}^{+}|\text{Ag}$

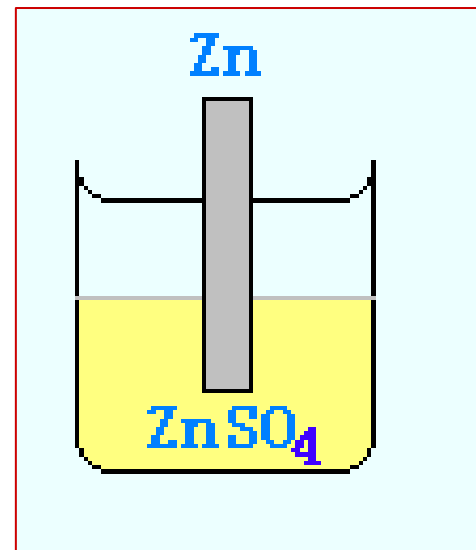
电极反应： $\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^{-} = \text{Zn}$

卤素电极：

非金属与其离子形成的电极

氯电极  $\text{Cl}^{-}|\text{Cl}_2(\text{g})|\text{Pt}$

电极反应： $\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{e}^{-} = 2\text{Cl}^{-}$



# 1. 第一类电极

## (2) 氢电极

标准氢电极的构成 要求：

$$p = p^\ominus = 100\text{kPa}, a_{\text{H}^+} = 1$$

酸性溶液中的氢电极

电极符号： $\text{H}^+ | \text{H}_2(\text{g}) | \text{Pt}$

电极反应： $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g})$

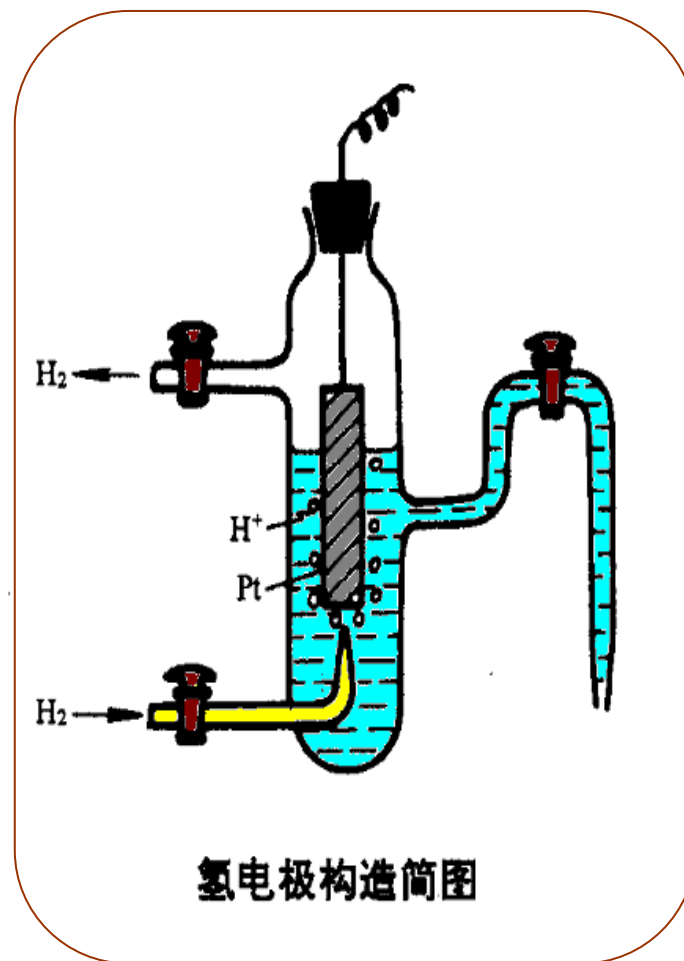
标准电极电势： $E^\ominus [\text{H}^+ | \text{H}_2(\text{g})] = 0$

氢电极的特点：

电极电势随温度改变很小；

不能用在含有氧化剂的溶液中含汞或砷的溶液中；

实际应用时，常采用其它电极作为参比电极。



# 1. 第一类电极

## (2) 氢电极

### 酸性溶液中的氢电极

电极符号： $\text{H}^+ | \text{H}_2(\text{g}) | \text{Pt}$

电极反应： $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g})$

标准电极电势： $E^\ominus [\text{H}^+ | \text{H}_2(\text{g})] = 0$

### 碱性溶液中的氢电极

电极符号： $\text{OH}^-, \text{H}_2\text{O} | \text{H}_2(\text{g}) | \text{Pt}$

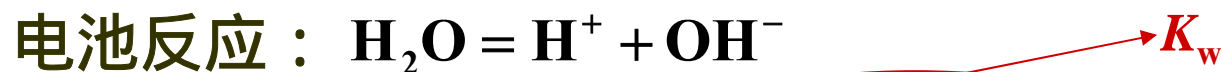
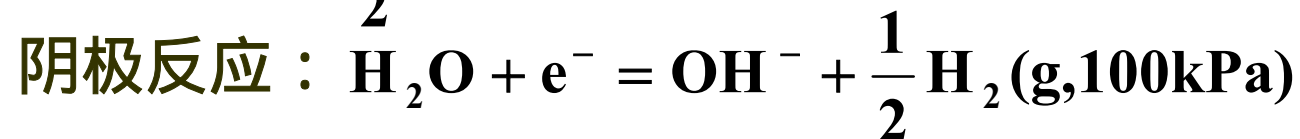
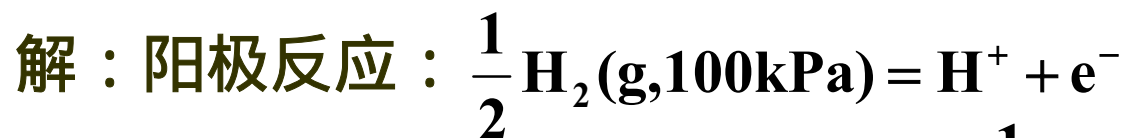
电极反应： $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g}) + 2\text{OH}^-$

标准电极电势： $E^\ominus [\text{H}_2\text{O}, \text{OH}^- | \text{H}_2(\text{g})] = \frac{RT}{F} \ln K_w = -0.828 \text{ V}$

例 7.8.1 将酸性氢电极和碱性氢电极组成如下电池，



写出电极反应、电池反应和电池电动势的能斯特方程，并计算  $E^\ominus [\text{H}_2\text{O}, \text{OH}^- | \text{H}_2(\text{g})]$



能斯特方程： $E = E^\ominus - \frac{RT}{F} \ln \frac{a(\text{H}^+) a(\text{OH}^-)}{a(\text{H}_2\text{O})}$

在电池反应达到平衡时： $E = 0$   $E^\ominus = \frac{RT}{F} \ln K_w$   $K_w = 1.008 \times 10^{-14}$

$$E^\ominus = E^\ominus [\text{H}_2\text{O}, \text{OH}^- | \text{H}_2(\text{g})] - E^\ominus [\text{H}^+ | \text{H}_2(\text{g})] = \frac{RT}{F} \ln K_w$$

$$E^\ominus [\text{H}_2\text{O}, \text{OH}^- | \text{H}_2(\text{g})] = \frac{RT}{F} \ln K_w = -0.828 \text{ V}$$

# 1. 第一类电极

## (3) 氧电极

结构：将镀有铂黑的铂片浸入含有 $\text{H}^+$ 或 $\text{OH}^-$ 的溶液中，并不断通 $\text{O}_2(\text{g})$ ，构成酸性或碱性氧电极

酸性： $\text{H}_2\text{O}, \text{H}^+ | \text{O}_2(\text{g}) | \text{Pt}$

电极反应： $\text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = 2\text{H}_2\text{O}$

标准电极电势： $E^\ominus \{ \text{H}_2\text{O}, \text{H}^+ | \text{O}_2(\text{g}) \} = 1.229 \text{ V}$

碱性： $\text{H}_2\text{O}, \text{OH}^- | \text{O}_2(\text{g}) | \text{Pt}$

电极反应： $\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- = 4\text{OH}^-$

标准电极电势： $E^\ominus \{ \text{H}_2\text{O}, \text{OH}^- | \text{O}_2(\text{g}) \} = 0.401 \text{ V}$

$$E^\ominus \{ \text{H}_2\text{O}, \text{OH}^- | \text{O}_2(\text{g}) \} = E^\ominus \{ \text{H}_2\text{O}, \text{H}^+ | \text{O}_2(\text{g}) \} + \frac{RT}{F} \ln K_w$$





$$\therefore \Delta_r G_{\text{m},1}^\ominus = -zFE^\ominus(\text{碱}) = -4FE^\ominus(\text{碱})$$

$$\Delta_r G_{\text{m},2}^\ominus = -RT \ln \frac{a^4(\text{H}_2\text{O})}{[a(\text{H}^+) a(\text{OH}^-)]^4} = -RT \ln \frac{1}{K_w^4} = 4RT \ln K_w$$

$$\Delta_r G_{\text{m},3}^\ominus = -zFE^\ominus(\text{酸}) = -4FE^\ominus(\text{酸})$$

$$\Delta_r G_{\text{m},3}^\ominus = \Delta_r G_{\text{m},1}^\ominus + \Delta_r G_{\text{m},2}^\ominus$$

$$\therefore -4FE^\ominus(\text{酸}) = -4FE^\ominus(\text{碱}) + 4RT \ln K_w$$

$$\therefore E^\ominus(\text{碱}) = E^\ominus(\text{酸}) + \frac{RT}{F} \ln K_w$$

$$E^\ominus\{\text{OH}^-, \text{H}_2\text{O} \mid \text{O}_2(\text{g})\} = E^\ominus\{\text{H}^+, \text{H}_2\text{O} \mid \text{O}_2(\text{g})\} + \frac{RT}{F} \ln K_w$$

## 2. 第二类电极

特点:参与反应的物质存在于三个相中

### (1) 金属-难溶盐电极

金属上覆盖一层该金属的难溶盐,然后浸入含有该难溶盐的负离子的溶液中构成。

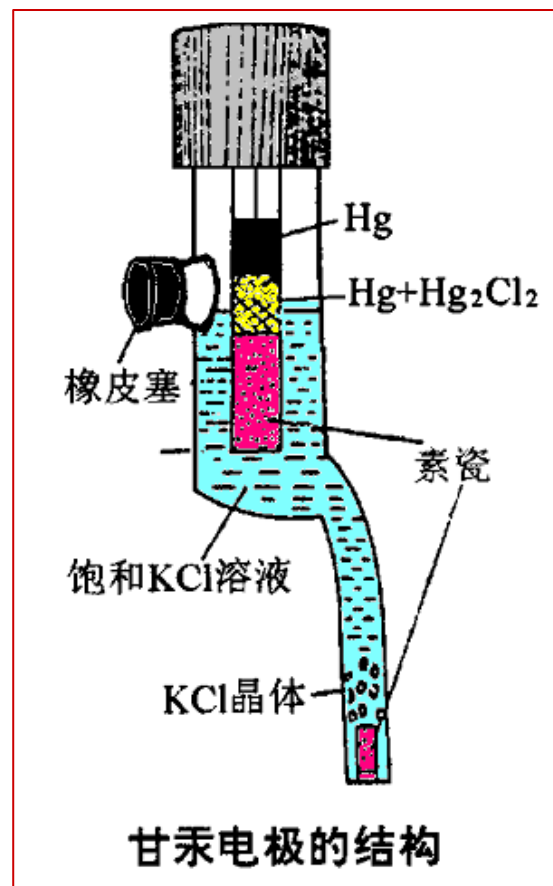
甘汞电极:  $\text{Cl}^- | \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) | \text{Hg}(\text{Pt})$

特点:易制备,电极电势稳定,作参比电极

电极反应:  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$

电极电势:

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



## 2. 第二类电极

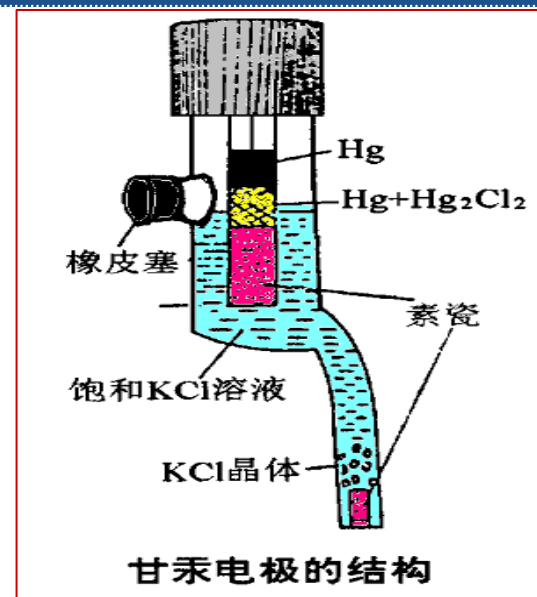
**特点:**参与反应的物质存在于三个相中

### (1) 金属-难溶盐电极

金属上覆盖一层该金属的难溶盐，然后浸入含有该难溶盐的负离子的溶液中构成。

甘汞电极： $\text{Cl}^- | \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) | \text{Hg}(\text{Pt})$

**特    点：**易制备,电极电势稳定,作参比电极



**电极电势：**  $E \{ \text{Cl}^- | \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) | \text{Hg} \} = E^\ominus \{ \text{Cl}^- | \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) | \text{Hg} \} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}$

表 7.8.1 不同浓度甘汞电极的电极电势

KCl 浓度	$E_t / \text{V}$	$E(298.15\text{K}) / \text{V}$
$0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$0.3335 - 7 \times 10^{-5} (t/^\circ\text{C} - 25)$	0.3335
$1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$0.2799 - 2.4 \times 10^{-4} (t/^\circ\text{C} - 25)$	0.2799
饱和	$0.2410 - 7.6 \times 10^{-4} (t/^\circ\text{C} - 25)$	0.2410



例 7.8.2 已知 25 °C 时，下列电池的电动势  $E = 0.6095 \text{ V}$ ，  
 $\text{Pt} | \text{H}_2(\text{g}, 100\text{kPa}) | \text{待测溶液 } a_{\text{H}^+} || 0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{KCl} | \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) | \text{Hg} | \text{Pt}$   
 试计算待测溶液的 pH。

解：电极反应：（右） $\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$   
 （左） $\text{H}_2 - 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}^+$

$$E_{\text{右}} = E \left[ \text{Cl}^- | \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) | \text{Hg} \right] = 0.3335 \text{ V}$$

$$E_{\text{左}} = E \left[ \text{H}^+ | \text{H}_2(\text{g}) \right] = E^\ominus \left[ \text{H}^+ | \text{H}_2(\text{g}) \right] - \frac{RT}{2F} \ln \frac{p(\text{H}_2) / p^\ominus}{a(\text{H}^+)^2}$$

因左方为氢电极  $E^\ominus \{ \text{H}^+ | \text{H}_2(\text{g}, 100\text{kPa}) \} = 0$

$$\therefore E_{\text{左}} = \frac{RT}{F} \ln a(\text{H}^+) = -\frac{RT}{F} \ln 10 \times \text{pH} = -0.05916 \text{ pH}$$

因为  $E = E_{\text{右}} - E_{\text{左}}$ ， $\therefore 0.6095 = 0.3335 - (-0.05916 \text{ pH})$

$$\therefore \text{pH} = 4.67$$

## 2. 第二类电极

### (2) 金属 - 难溶氧化物电极 ( 锑 - 氧化锑电极 )

锑棒上覆盖一层三氧化二锑，浸入含有 $\text{H}^+$ 或 $\text{OH}^-$ 的溶液中构成

在酸性溶液中:  $\text{H}_2\text{O}, \text{H}^+ | \text{Sb}_2\text{O}_3 (\text{s}) | \text{Sb}$

电极反应:  $\text{Sb}_2\text{O}_3 (\text{s}) + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow 2\text{Sb} + 3\text{H}_2\text{O}$

在碱性溶液中:  $\text{H}_2\text{O}, \text{OH}^- | \text{Sb}_2\text{O}_3 (\text{s}) | \text{Sb}$

电极反应:  $\text{Sb}_2\text{O}_3 (\text{s}) + 3\text{H}_2\text{O} + 6\text{e}^- \rightarrow 2\text{Sb} + 6\text{OH}^-$



### 3. 第三类电极（氧化还原电极）

将惰性金属插入含有不同价态的离子溶液中构成的电极。

**特点：**参加氧化还原反应的物质都在溶液一个相中，电极极板只起输送电子的作用，不参加电极反应。



$\text{Fe}^{3+} (a_1), \text{Fe}^{2+} (a_2)   \text{Pt}$	$\text{Fe}^{3+} (a_1) + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+} (a_2)$
$\text{Cu}^{2+} (a_1), \text{Cu}^+ (a_2)   \text{Pt}$	$\text{Cu}^{2+} (a_1) + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^+ (a_2)$
$\text{Sn}^{4+} (a_1), \text{Sn}^{2+} (a_2)   \text{Pt}$	$\text{Sn}^{4+} (a_1) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Sn}^{2+} (a_2)$

Pt 电极      Pt 电极

$\text{Fe}^{3+} (a_1) + \text{Fe}^{2+} (a_2)$        $\text{Cu}^{2+} (a_1) + \text{Cu}^+ (a_2)$        $\text{Sn}^{4+} (a_1) + \text{Sn}^{2+} (a_2)$

