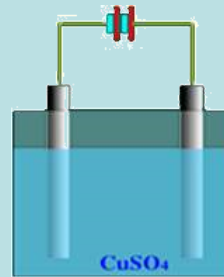
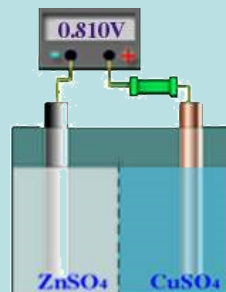
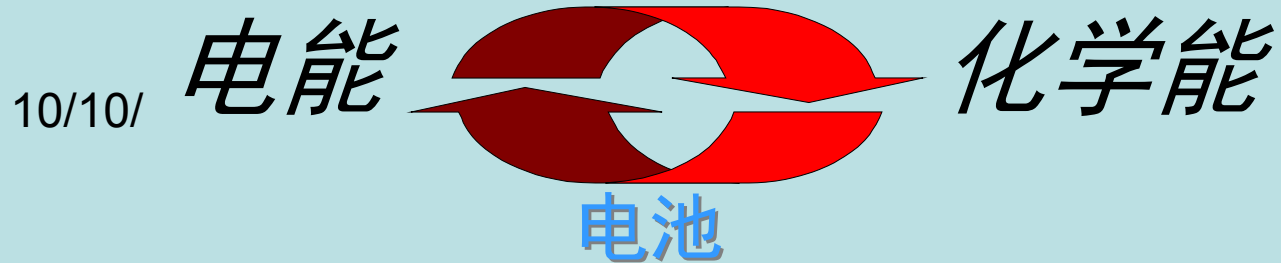




第5章 电化学基础

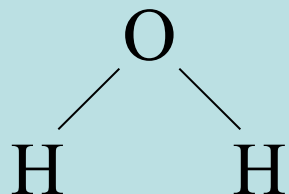
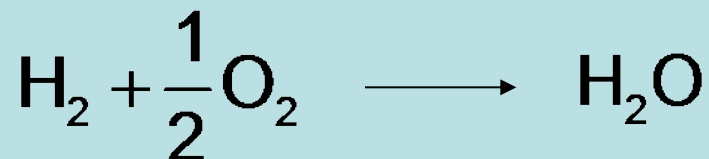


电解



第1节 氧化还原反应

一、氧化值（或氧化数）



每个O-H键具有一对成键电子，由于氧电负性大，可看作H原子失去1个电子，其“形式电荷”为+1；而氧原子由于得到2个电子，“形式电荷”为-2。

氧化值：把反应电子偏移状况“形式电荷”数称为“氧化值”。

(1)在单质中元素氧化值等于零，由于原子间成键电子并不偏离一种原子而靠近另一种原子。

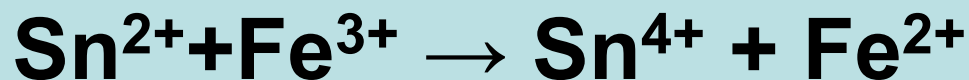
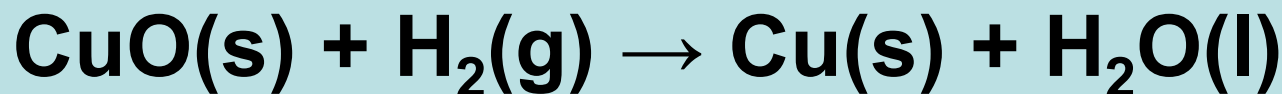
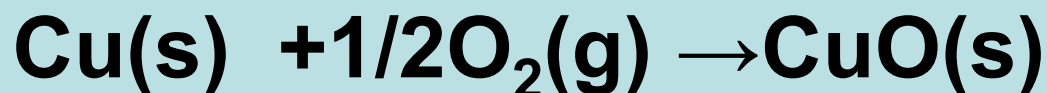
(2)在二元离子化合物中，各元素氧化值和离子电荷数相一致。

(3)在共价化合物中，成键电子对总是向电负性大元素靠近，因此电负性最大F元素氧化值总是-1，电负性次大O元素一般为-2（在过氧化物中为-1，在氟化物 OF_2 、 O_2F_2 中分别为+2和+1），最常见H元素一般为+1（在盐型氢化物中为-1）。然后按照化合物中各元素氧化值代数和等于零(即整个分子必然电中性)原则来确定其他元素氧化值。

注：氧化值不一定为整数，如 $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$ 中S氧化值是2.5。

2. 氧化还原反应

定义：元素氧化值发生了变化化学反应。



存在着两个半反应：

氧化值升高反应——氧化反应

氧化值减少反应——还原反应

对应

氧化值升高物种 (元素) —— 还原剂

氧化值减少物种 (元素) —— 氧化剂

如：反应 $\text{Cu(s)} + 2\text{Ag}^+(\text{aq}) = \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{Ag(s)}$

氧化半反应：

$\text{Cu(s)} = \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$ 还原剂

还原半反应：

$= 2\text{Ag(s)}$

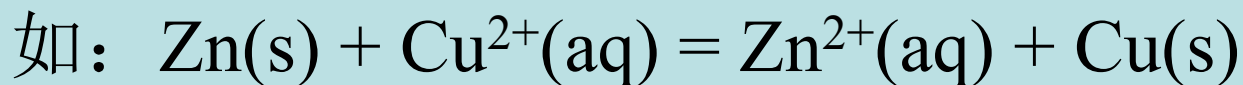
$2\text{Ag}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^-$

氧化剂

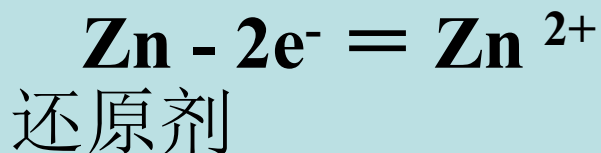
第2节 原电池

一、原电池

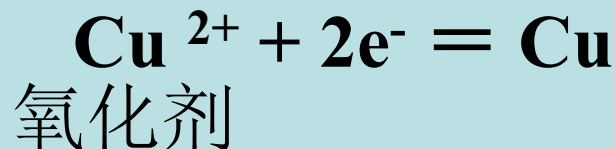
运用氧化还原反应产生电流装置,虽然化学能转变为电能装置叫做原电池。



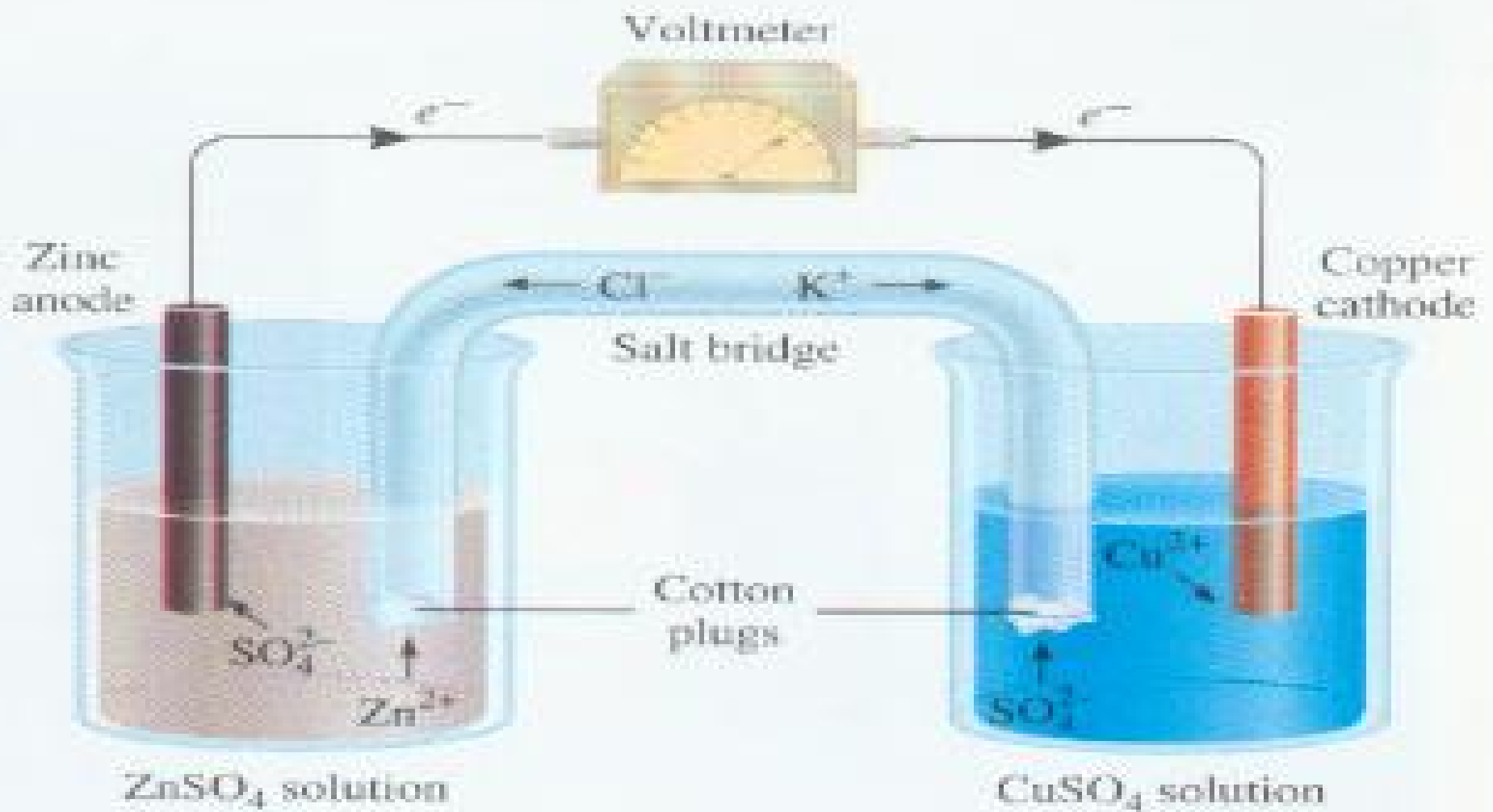
氧化半反应:



还原半反应:



Cu-Zn battery



若干概念

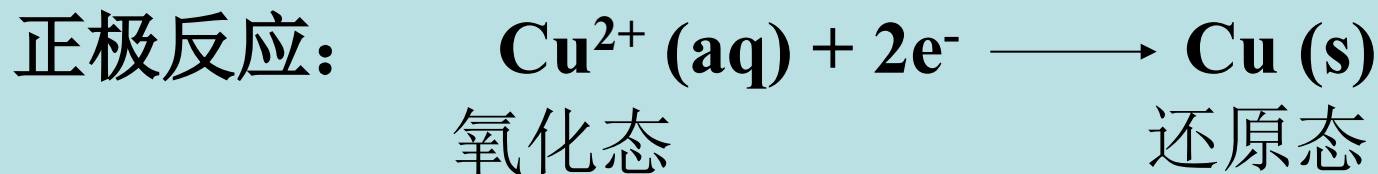
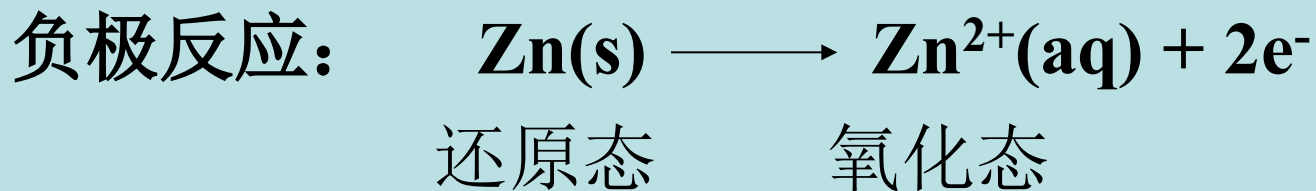
(1) 正、负极，阴、阳极。

如：电池反应 $\text{Zn(s)} + \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) = \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + \text{Cu(s)}$

在负极上发生Zn氧化反应： $\text{Zn(s)} = \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$ 即阳极

在正极上发生 Cu^{2+} 还原反应： $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- = \text{Cu(s)}$ 即阴极

(2) 从铜锌原电池电极反应看，每一电极上参与反应物质和生成物质，都是由同一元素不一样价态物质构成，一般把其中低价态物质叫还原态物质（可作还原剂），高价态物质叫氧化态物质（可作氧化剂）。



(3) 氧化还原电对

氧化反应: 还原态 - ne \longrightarrow 氧化态

还原反应: 氧化态 + ne \longrightarrow 还原态

这种同一元素氧化态与还原态彼此依托，互相转化关系，是一种共轭关系。这种关系称为氧化还原电对，简称电对。

普通表示式: 氧化态 + ne \longrightarrow 还原态

习惯将电对表达为: 氧化态/还原态 或 Ox / Red

例如: $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, O_2/OH^- , $\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}$, $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ 等。

(4) 任一自发氧化还原反应都可以构成一种原电池。

二、原电池表达措施

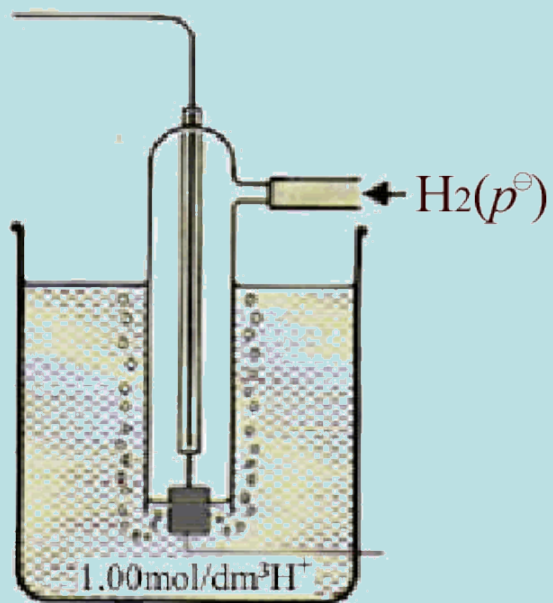
- 1、**左**边为负极，起**氧化**作用；
右边为正极，起**还原**作用。
- 2、按实际次序用化学式从左到右依次排列出各电池物质，气体要标明压力，溶液要标明浓度。
- 3、用“|”表达相与相之间界面，用逗号表达可混溶液相之间接界，用“||”表达盐桥。
- 4、气体电极和氧化还原电极要写出导电惰性电极，一般是铂电极。

例如：Cu-Zn原电池可表达为

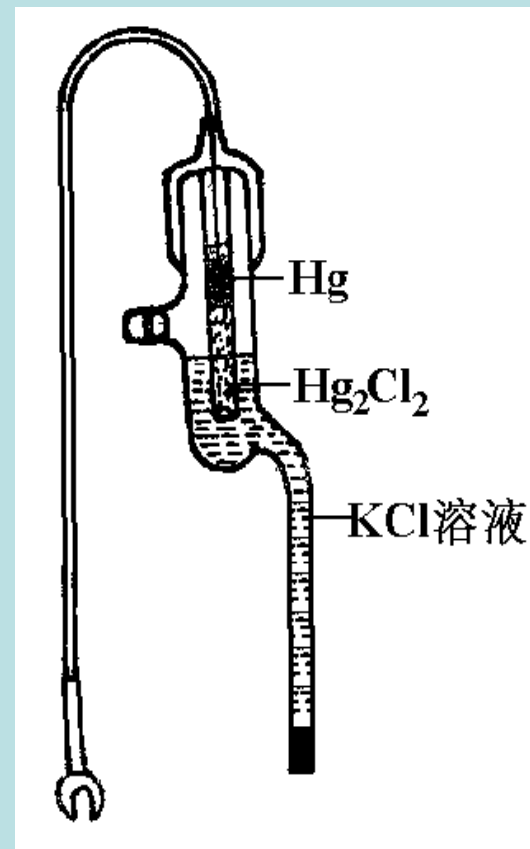


三、电极种类

电极类型	电对示例	电极符号	电极反应示例
金属-金属离子电极	$\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}$	$\text{Zn} \mid \text{Zn}^{2+}(c)$	$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Zn}$
气体电极	$\text{Cl}_2 / \text{Cl}^-$	$\text{Pt}, \text{Cl}_2(p) \mid \text{Cl}^-(c)$	$\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{Cl}^-$
离子型电极	$\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$	$\text{Pt} \mid \text{Fe}^{2+}(c_1), \text{Fe}^{3+}(c_2)$	$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- = \text{Fe}^{2+}$
金属-金属难溶盐电极	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 / \text{Hg}$	$\text{Hg} \mid \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) \mid \text{Cl}^-(c)$	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$

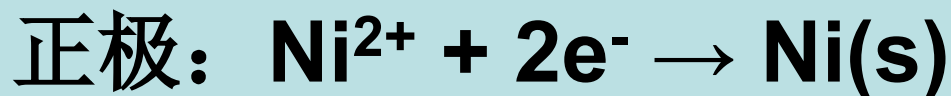
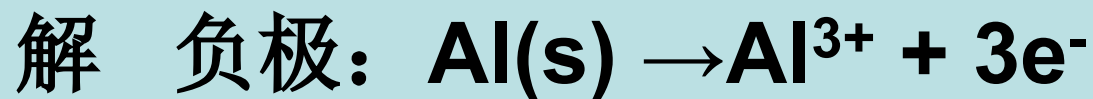


氢气电极

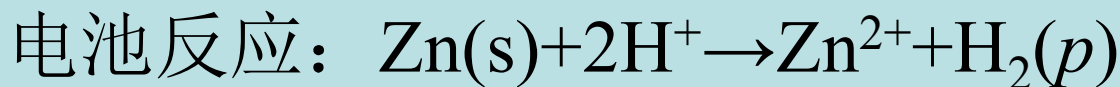
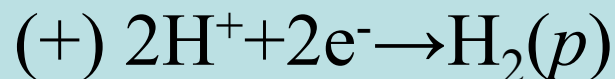
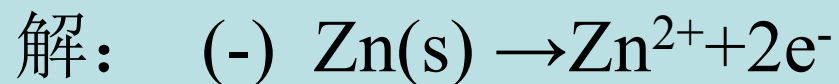
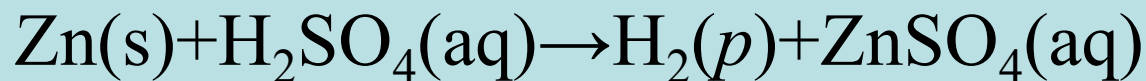


甘汞电极

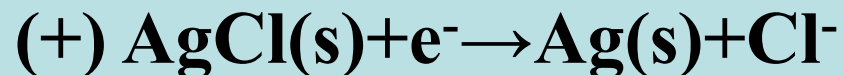
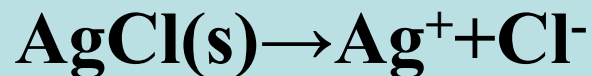
例：将如下反应组装成原电池



电池书写



电池书写



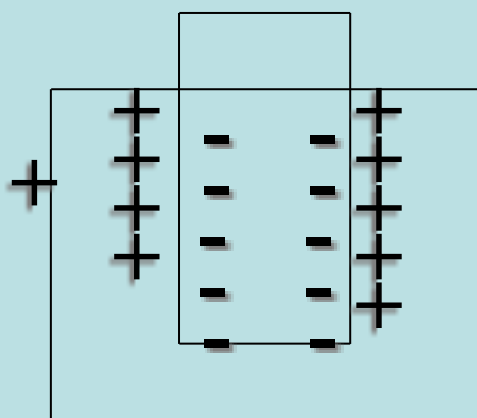
第3节 原电池电动势和电极电势

一、电极电势产生

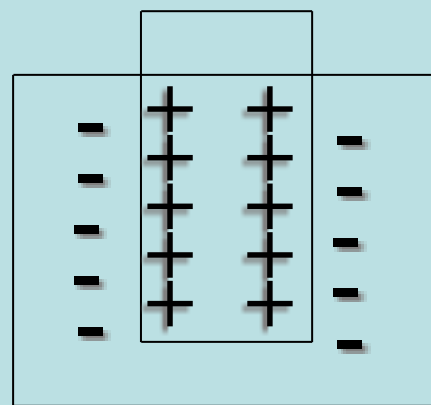
原电池可产生电流，阐明两电极间形成了电势差。当电池内部无电流通过或通过电流极小而靠近于零时，所测得电势差就等于原电池电动势 E ，它代表了正负电极之间电势差，即：

$$E = E_{+} - E_{-}$$

问题：单个电极电势是怎样产生？
为何不一样样电极具有不一样样电势？

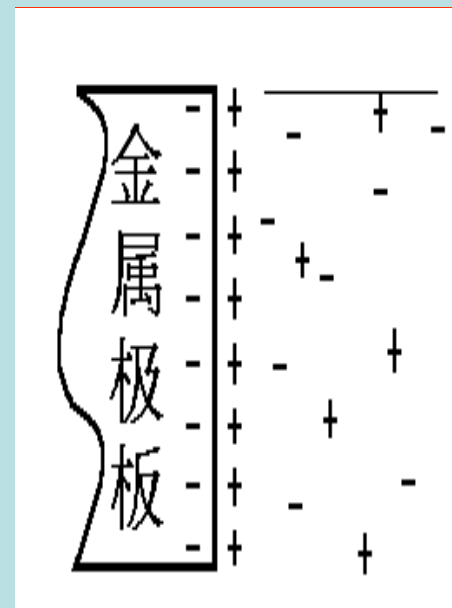


(a) 溶解>沉积



(b) 沉积>溶解

双电层形成



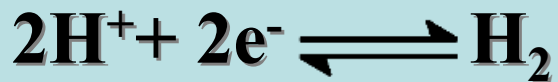
由于静电作用和热运动综合作用，在金属与溶液间界面处形成双电层构造，这种由于双电层作用在金属和它盐溶液之间产生电位差叫做金属电极电势。

二、原则电极电势测定

目前，尚无法测得一种电极电极电势，但实际应用中，只要选定一种原则电极，并把它电极电势定义为零，即可确定其他多种电极电极电势。

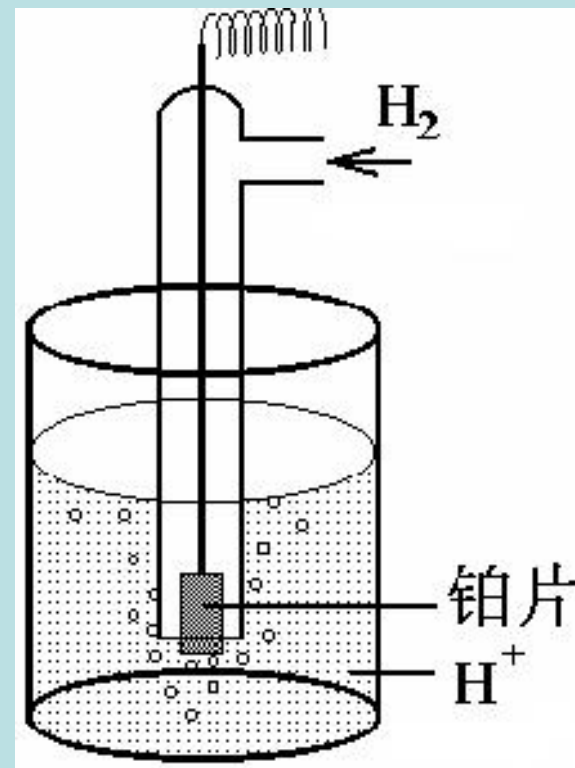
1953年IUPAC规定，采用原则氢电极作为原则电极。

条件：HCl溶液（ $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ） $p(\text{H}_2)=100\text{kPa}$



电极符号为： $\text{Pt}, \text{H}_2(p^\ominus) | \text{H}^+(c^\ominus)$

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



规定：原则氢电极在任何温度下电极电势均为零。
其他

任一给定电极若与原则氢电极构成原电池，
测得

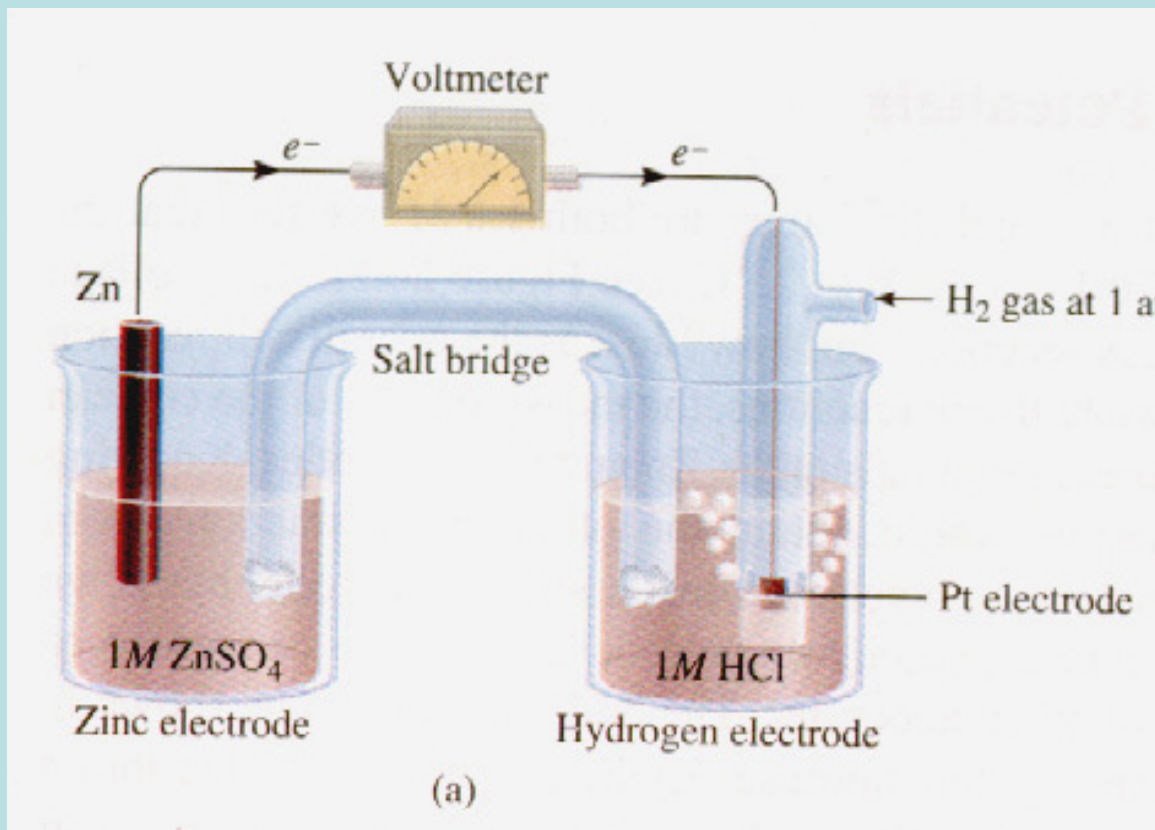
若给定电极电动势 E ，则定义为给定电极电极电势 E^\ominus （相对值）。

在原则态时测得原电池电动势称为原则电动势，符号记为 E^\ominus 。

人们规定298.15K，各物质处在原则态，（即溶液中离子浓度为 $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，气体分压为100 kPa）

$$E^\ominus = E_+^\ominus - E_-^\ominus$$

例：原则锌电极与原则氢电极构成如下原电池



**(-) Zn | Zn²⁺(1mol·L⁻¹) || H⁺(1mol·L⁻¹) | H₂(100KPa),
Pt (+)**

测得此原电池电动势 $E^{\ominus}=0.7618\text{ V}$ ，则

$$\begin{aligned} E^{\ominus} &= E^{\ominus}_{+} - E^{\ominus}_{-} \\ &= E^{\ominus} \text{H}^{+} / \text{H}_2 - E^{\ominus} \text{Zn}^{2+} / \text{Zn} \\ &= 0 - E^{\ominus} \text{Zn}^{2+} / \text{Zn} \end{aligned}$$

$$\therefore E^{\ominus} \text{Zn}^{2+} / \text{Zn} = -0.7618\text{ V}$$

同样地，测得如下电池：



电动势为**0.3419V**，则

$$E^\ominus = E^\ominus_+ - E^\ominus_-$$

$$E^\ominus = E^\ominus_{\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}} - E^\ominus_{\text{H}^+ / \text{H}_2}$$

$$E^\ominus_{\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}} = E^\ominus = \mathbf{0.3419V}$$

氢电极使用不以便，常用甘汞电极替代原则氢电极。

电极构成式



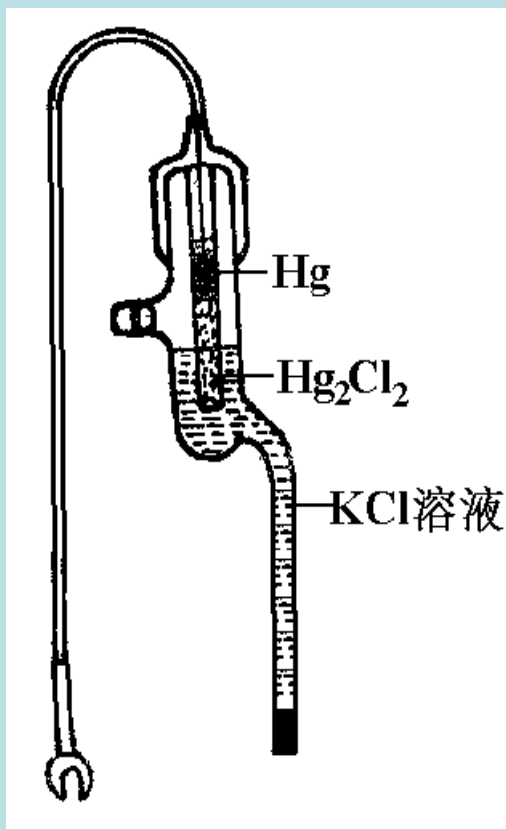
电极反应式



298K时，饱和KCl 溶液时

$$E^\ominus = 0.2415$$

长处：构造简朴、使用以便、
电势稳定，最为常用。



甘汞电极

电极名称	电极组成	电极电势E/V
饱和甘汞电极	$\text{Hg} \mid \text{Hg}_2\text{Cl}_2 (\text{s}) \mid \text{KCl}(\text{饱和})$	+0.2415
$1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 甘汞电极	$\text{Hg} \mid \text{Hg}_2\text{Cl}_2 (\text{s}) \mid \text{KCl}(1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1})$	+0.2801
$0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 甘汞电极	$\text{Hg} \mid \text{Hg}_2\text{Cl}_2 (\text{s}) \mid \text{KCl}(0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1})$	+0.3337

例：以原则铜电极与饱和甘汞电极构成原电池，原则铜电极作为正极，饱和甘汞电极为负极，测得原电池电动势为+0.1004V，求原则铜电极电极电势。

解：该原电池以简式表达为



测得此原电池电动势 $E = +0.1004\text{V}$ ，则

$$\begin{aligned} E &= E_{+}^{\ominus} - E_{-}^{\ominus} \\ &= E^{\ominus}_{\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}} - 0.2415 \\ &= 0.1004 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \therefore E^{\ominus}_{\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}} &= E + 0.2415 \\ &= 0.1004 + 0.2415 \\ &= 0.3419 \text{ V} \end{aligned}$$

根据上述措施，可运用原则氢电极或参比电极测得一系列待测电极原则电极电势。

书末附录6中列出298.15K时原则状态(活度 $a=1$, 压力 $p=100\text{kPa}$)下某些氧化还原电对的原则电极电势, 表中都是按代数值由小到大次序自上而下排列。

表物理意义和注意事项

(1) E^\ominus 代数值与电极反应中化学计量数选配无关

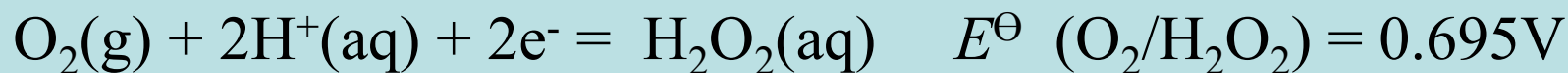
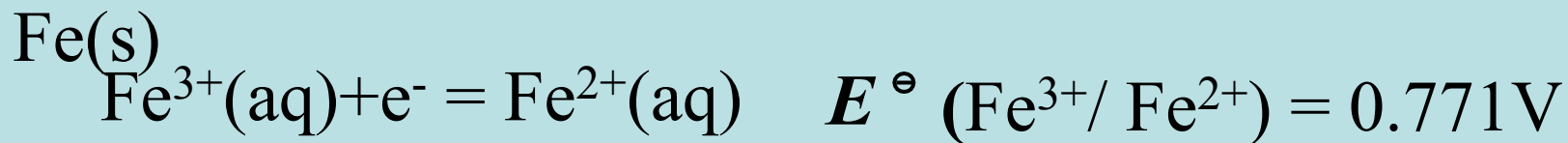
电极电势数值是反应物质得失电子倾向大小，这种性质与物质数量无关。

如： $\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Zn}$ 与 $2\text{Zn}^{2+} + 4\text{e}^- = 2\text{Zn}$ E^\ominus 数值相同

(2) E^\ominus 代数值与还原半反应相对应。

IUPAC规定，表中电极反应以还原反应表达（故有称之谓“还原电势”），不管电对物质在实际反应中转化方向怎样，使用 $E_{\text{电池}}^\ominus = E_{\text{正极}}^\ominus - E_{\text{负极}}^\ominus$ 计算原则电池电动势时，正、负极电极电势皆为还原电势。

(3)查阅原则电极电势数据时，要注意电对详细存在形式、状态和介质条件等都必须完全符合。



4) 表中 E^\ominus 代数值按从小到大次序编排。

E^\ominus 代数值越大，表明电正确氧化态越易得电子，即氧化态就是越强氧化剂； E^\ominus 代数值越小，表明电正确还原态越易失电子，即还原态就是越强还原剂；

如：



可知： Cl_2 氧化性较强，而 I^- 还原性较强。

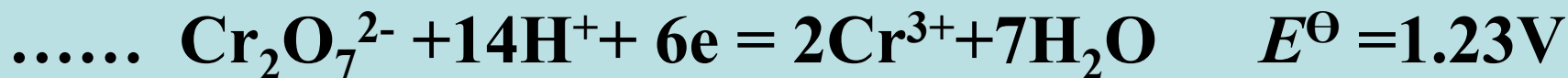
还原能力逐步增强

电 对	电 极 反 应	φ^\ominus/V
Na ⁺ /Na	Na ⁺ (aq)+e ⁻ = Na(s)	-2.71
Zn ²⁺ /Zn	Zn ²⁺ (aq)+2e ⁻ = Zn(s)	-0.7618
H ⁺ /H ₂	2H ⁺ (aq)+2e ⁻ = H ₂ (g)	0
Cu ²⁺ /Cu	Cu ²⁺ (aq)+2e ⁻ = Cu(s)	0.3419
O ₂ /OH ⁻	O ₂ (g)+2H ₂ O+4e ⁻ =4 OH ⁻ (aq)	0.401
F ₂ /F ⁻	F ₂ (g)+2e ⁻ = 2F ⁻ (aq)	2.866

氧化能力逐步增强

例题：要选择一种氧化剂能使含Cl⁻、Br⁻、I⁻混合溶液中I⁻氧化成I₂，而Br⁻和Cl⁻却不发生变化。试根据E^Θ值推断H₂O₂、Cr₂O₇²⁻和Fe³⁺三种氧化剂中哪种合适？

解：查表可得出有关物质E^Θ



三、 连结电化学与热力学桥梁公式

$$\Delta_r G = W'_{\max} \quad (\text{可逆过程})$$

原电池对外所作最大可逆电功等于电池电动势和电量乘积，那么电池反应电量怎样计算？

已知一种电子电量等于 $1.602 \times 10^{-19} \text{C}$ （库仑），因此1mol电子电量为：

$$6.022 \times 10^{23} \times 1.602 \times 10^{-19} = 9.6485 \times 10^4 \text{C} \cdot \text{mol}^{-1} = 1\text{F}$$

若电池反应过程中有nmol电子转移，则转移电量为nF。因此电功

$$W'_{\max} = -nFE \quad \text{体系对环境做功}$$

所以： $\Delta_r G = -nFE$

假如电池反应体系各物质都处在原则状态：

$$\Delta_r G^\theta = -nFE^\theta$$

在此nF单位为库仑(C),E单位是伏特(V)，因此电功和Gibbs函数变单位是焦耳(J)

假如电池反应按所写方程式进行了反应进度为1mol反应，则上面公式可写为

$$\Delta_r G_m = -nFE \quad \Delta_r G_m^\theta = -nFE^\theta$$

例 题

例 原电池 $\text{Ag} | \text{AgAc(s)} | \text{Cu(Ac)}_2 (m=0.1\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}) | \text{Cu}$
电动势为 $E(298\text{K}) = -0.372\text{V}$ ，写出电池电极反应式及电
池反应式；试计算该电池反应在298K时 $\Delta_r G_m$

解：



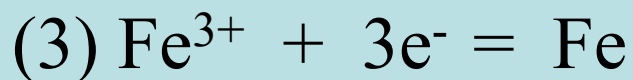
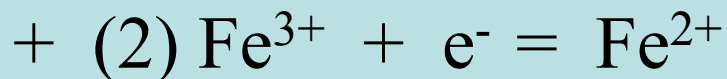
$$(2) \quad \Delta_r G_m = -nFE$$

$$= [-2 \times 96485 (-0.372)] \text{J}\cdot\text{mol}^{-1} = 71.785 \text{kJ}$$

例 已知: $E^\ominus(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe})=-0.44\text{V}$, $E^\ominus(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})=0.77\text{V}$

,

解: 试计算 $E^\ominus(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe})$
(1) $\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Fe}$



$$\Delta_{\text{r}}G_3^\ominus = \Delta_{\text{r}}G_1^\ominus + \Delta_{\text{r}}G_2^\ominus$$

$$-n_3FE_3^\ominus = -n_1FE_1^\ominus - n_2FE_2^\ominus$$

$$E_3^\ominus = \frac{n_1E_1^\ominus + n_2E_2^\ominus}{n_3} \\ = -0.037\text{V}$$

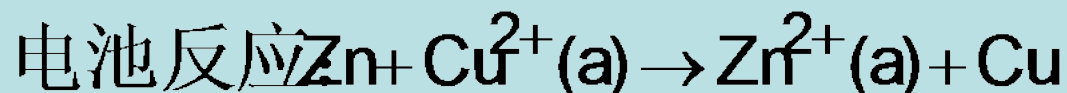
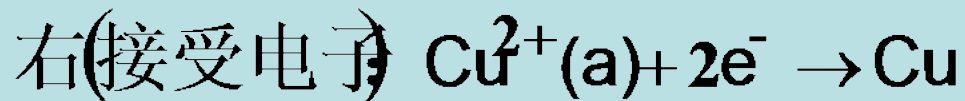
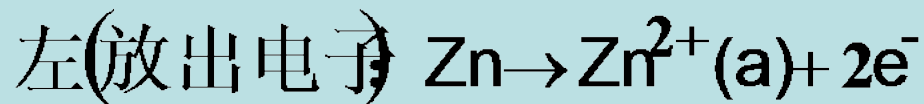
可逆电池

满足如下两个条件原电池叫可逆电池：

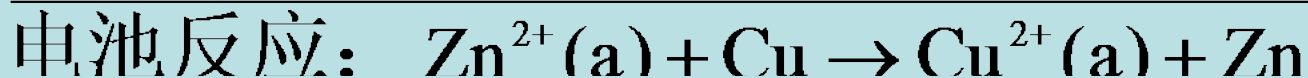
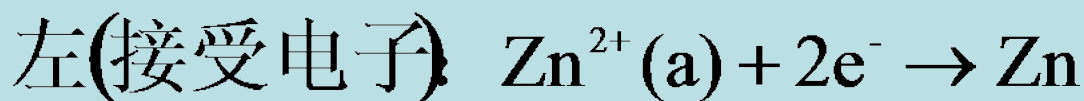
①从化学反应看，电极及电池化学反应自身必须是可逆。即在外加电势 E_{ex} 与原电池电动势 EMF 方向相反状况下， $EMF > E_{\text{ex}}$ 时化学反应(包括电极反应及电池反应)应是 $EMF < E_{\text{ex}}$ 时反应逆反应。举例阐明如下：

电池 (i) $\text{Zn} \mid \text{ZnSO}_4(\text{aq}) \mid \text{CuSO}_4(\text{aq}) \mid \text{Cu}$

当 $E_{MF} > E_{ex}$ 时实际发生电极及电池反应:



当 $E_{MF} < E_{ex}$ 时实际发生电极及电池反应:



表明, 电池(i)在 $EMF > E_{ex}$ 及 $EMF < E_{ex}$ 条件下发生化学反应, 不管是电极反应或电池反应都是互为可逆。

②从热力学上看，除规定 $EMF < E_{ex}$ 化学反应与 $EMF > E_{ex}$ 化学反应互为可逆外，还规定变化推进力(指 EMF 与 E_{ex} 之差)只需发生微小变化便可使变化方向倒转过来。亦即电池工作条件是可逆(处在或靠近于平衡态，即没有电流通过或通过电流为无限小)。

四、原电池反应原则平衡常数

$$\left. \begin{aligned} \Delta_r G^\ominus_{m,T} &= -nFE^\ominus \\ \Delta_r G^\ominus_{m,T} &= -RT \ln K^\ominus \end{aligned} \right\} \ln K^\ominus = \frac{nFE^\ominus}{RT}$$

例 求电池反应 $\text{Sn} + \text{Pb}^{2+} = \text{Pb} + \text{Sn}^{2+}$ 在 298K 时
原则平衡常数。

解：上述反应可设计成如下电池



$$E^{\ominus} = E^{\ominus}(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) - E^{\ominus}(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn})$$

$$= (-0.126 \text{ V}) - (-0.138) = 0.012 \text{ V}$$

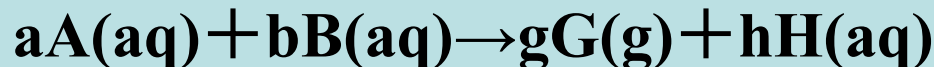
$$\ln K^{\ominus} = \frac{2 \times 96500 \times 0.012}{8.314 \times 298} = 0.935 \quad K^{\ominus} = 2.55$$

第4节 影响电极电势原因——Nernst方程

一、电池电动势Nernst方程式

影响电极电势原因主要有：电极本性，氧化型物种和还原型物种浓度（或分压）以及温度。对于任何给定电极，其电极电势与与两物种浓度及温度定量关系可用Nernst方程表达。

在温度T时，可逆电池发生如下反应：



依据化学反应等温方程：

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\theta + RT \ln \frac{(p_G / p^\theta)^g \cdot (c_H / c^\theta)^h}{(c_A / c^\theta)^a \cdot (c_B / c^\theta)^b}$$

当参加反应物质处于标准状态下，该电池电动势称为在温度 T 时标准电动势，用 E^\ominus 表示，由 $\Delta_r G_m = -zFE$ 可得

$$\Delta_r G_m^\ominus = -zFE^\ominus$$

由以上各式可得：

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{zF} \ln \frac{(p_G / p^\ominus)^g \cdot (c_H / c^\ominus)^h}{(c_A / c^\ominus)^a \cdot (c_B / c^\ominus)^b}$$

该方程称为能斯特方程（Nernst equation）。

二、电极电势Nernst方程式

对任一电池：



其中a、b、c、d分别表达反应物与生成物计量系数。



其电池电动势Nernst方程式为：

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：<https://d.book118.com/248024075130006075>