

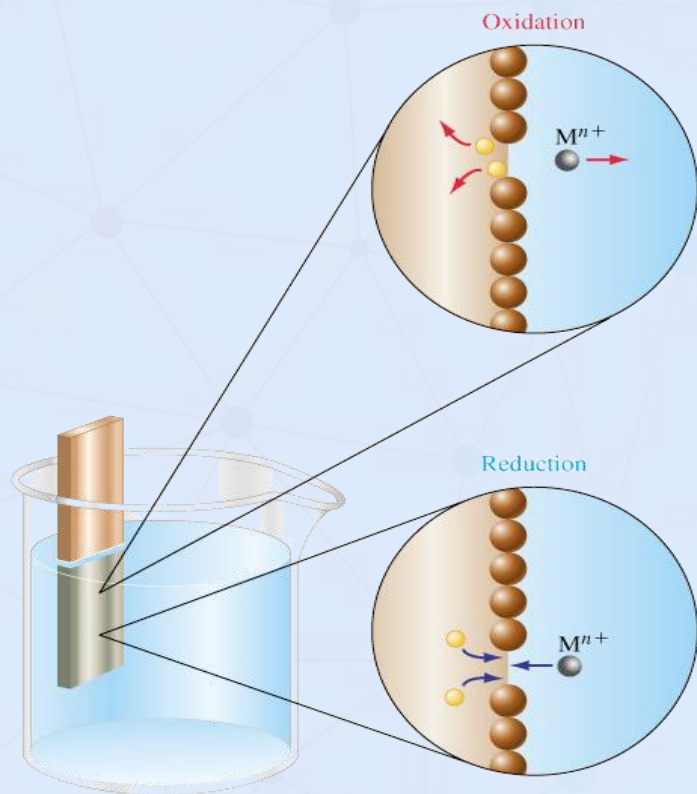


大学化学 I

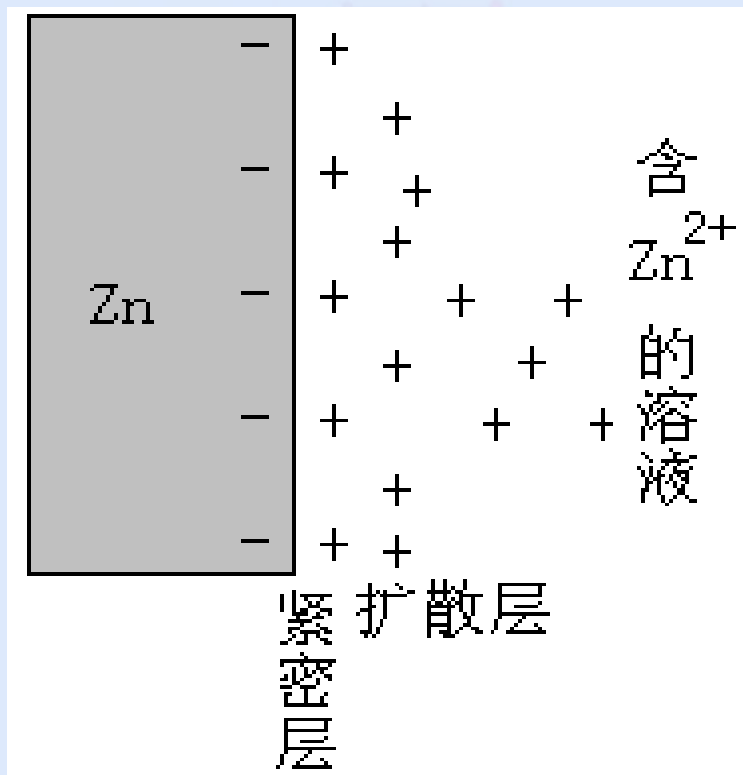
电极电势

电极电势的产生

双电层模型



$$E^{\theta}(\text{Zn}^{2+} / \text{Zn})$$



电极电势的测量

怎么办?

单个电极的电势无法直接测量

原电池电动势能测 $E = E_{\text{正}} - E_{\text{负}}$

规定 $E^{\ominus}(\text{H}^+ / \text{H}_2) = 0$ ，以此为基准。确定其它电极的 E 。

电极电势的测量

标准电极电势 (standard electrode potential)

是指标准电极的电势. 凡是符合标准态条件的电极都是标准电极. 这里在强调以下标准态:

- 所有的气体分压均为 $1 \times 10^5 \text{ Pa}$
- 溶液中所有物质的浓度均为 1 mol L^{-1} (严格讲是活度)
- 所有液体和固体均为 $1 \times 10^5 \text{ Pa}$ 条件下的纯净物质
- 通常温度取 298 K

标准氢电极

标准电极电势的绝对值是无法测定的

于是建立了标准氢电极

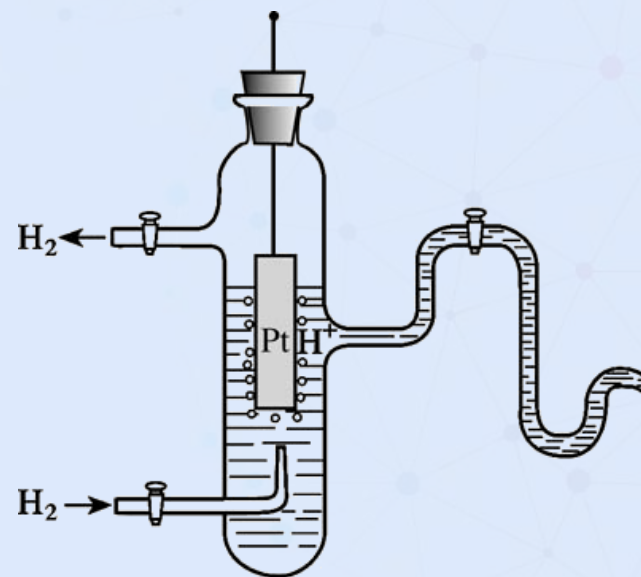
H^+ 浓度为 1 mol/L , 通入氢气压力 100 kPa



电对: H^+/H_2

$$E^\theta(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0.0000\text{V}$$

表示为: $\text{H}^+ | \text{H}_2(\text{g}) | \text{Pt}$

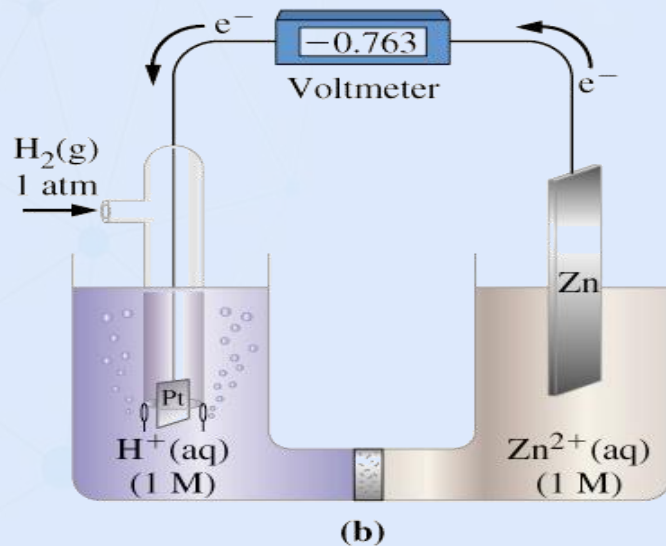
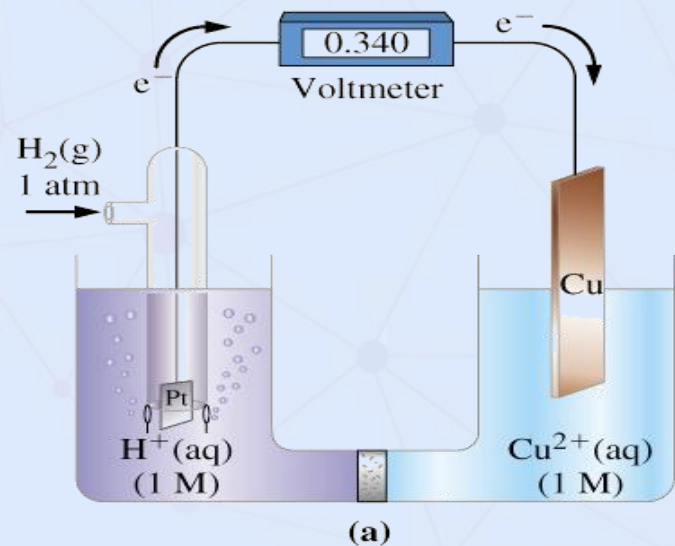


$E^\theta(\text{Cu}^{2+} / \text{Cu})$ 的测量



测出 $E^\theta = 0.342 \text{V}$

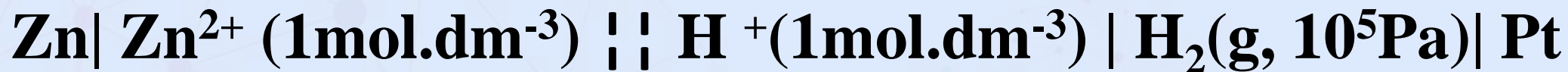
$$E^\theta = E^\theta(\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}) - E^\theta(\text{H}^+ / \text{H}_2)$$



$$\begin{aligned} E^\theta(\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}) &= E^\theta + E^\theta(\text{H}^+ / \text{H}_2) \\ &= 0.342 \text{V} - 0 \\ &= 0.342 \text{V} \end{aligned}$$

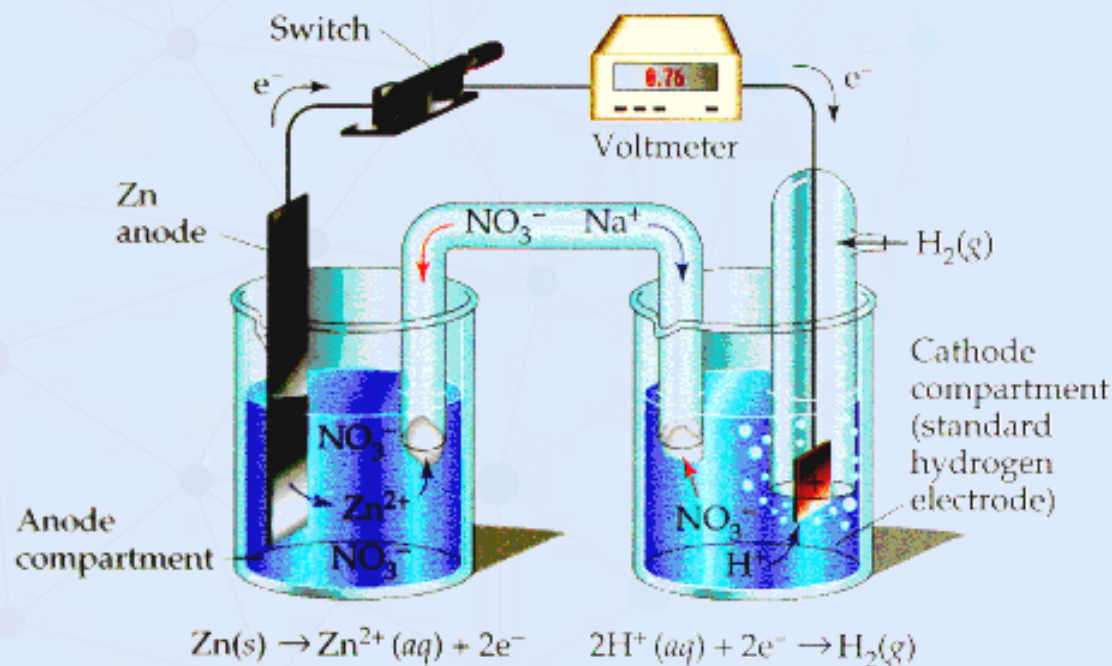


E^θ ($\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}$) 的测量



测出 $E^\theta = 0.762\text{V}$

$$E^\theta = E^\theta(\text{H}^+ / \text{H}_2) - E^\theta(\text{Zn}^{2+} / \text{Zn})$$



$$\begin{aligned} E^\theta(\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}) &= E^\theta(\text{H}^+ / \text{H}_2) - E^\theta \\ &= 0 - 0.762\text{V} \\ &= -0.762\text{V} \end{aligned}$$

甘汞电极

标准氢电极的制作和使用都很困难，一般采用相对稳定的甘汞电极作参比电极。

表示方法: $\text{Pt, Hg (l)} \mid \text{Hg}_2\text{Cl}_2 \text{ (s)} \mid \text{Cl}^- \text{ (} c_1 \text{)}$

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

标准甘汞电极: $c(\text{Cl}^-) = 1.0 \text{ mol L}^{-1}$

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

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

$$E (\text{Hg}_2\text{Cl}_2 / \text{Hg}) = 0.2410 \text{ V}$$

