

一级结构化学之电极电势结构工程师考试 PDF转换可能丢失图片或格式，建议阅读原文

https://www.100test.com/kao_ti2020/534/2021_2022__E4_B8_80_E7_BA_A7_E7_BB_93_E6_c58_534777.htm 一，电极电势的产生

双电层理论 德国化学家能斯特（H．W．Nernst）提出了双电层理论（electron double layer theory）解释电极电势的产生的原因。当金属放入溶液中时，一方面金属晶体中处于热运动的金属离子在极性水分子的作用下，离开金属表面进入溶液。金属性质愈活泼，这种趋势就愈大；另一方面溶液中的金属离子，由于受到金属表面电子的吸引，而在金属表面沉积，溶液中金属离子的浓度愈大，这种趋势也愈大。在一定浓度的溶液中达到平衡后，在金属和溶液两相界面上形成了一个带相反电荷的双电层(electron double layer)，双电层的厚度虽然很小(约为 10^{-8} 厘米数量级)，但却在金属和溶液之间产生了电势差。通常人们就把产生在金属和盐溶液之间的双电层间的电势差称为金属的电极电势（electrode potential），并以此描述电极得失电子能力的相对强弱。电极电势以符号 $E_{Mn/M}$ 表示, 单位为V(伏)。如锌的电极电势以 $E_{Zn^{2+}/Zn}$ 表示, 铜的电极电势以 $E_{Cu^{2+}/Cu}$ 表示。电极电势的大小主要取决于电极的本性，并受温度、介质和离子浓度等因素的影响。

1．标准电极电势 为了获得各种电极的电极电势数值，通常以某种电极的电极电势作标准与其它各待测电极组成电池,通过测定电池的电动势,而确定各种不同电极的相对电极电势E值。1953年国际纯粹化学与应用化学联合会（IUPAC）的建议，采用标准氢电极作为标准电极，并人为地规定标准氢电极的电极电势为零。（1）标准氢电极 电极符号:

$\text{Pt}|\text{H}_2(101.3\text{kPa})|\text{H}^+(1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$ 电极反应: $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2(\text{g})$ $E^\ominus_{\text{H}^+/\text{H}_2} = 0\text{V}$ 右上角的符号“ \ominus ”代表标准态。标准态要求电极处于标准压力(101.325kPa)下,组成电极的固体或液体物质都是纯净物质;气体物质其分压为101.325kPa;组成电对的有关离子(包括参与反应的介质)的浓度为 $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (严格的概
 念是活度)。通常测定的温度为298K。(2)标准电极电势用标准氢电极和待测电极在标准状态下组成电池,测得该电池的电动势值,并通过直流电压表确定电池的正负极,即可根据 $E_{\text{池}} = E(\text{+}) - E(\text{-})$ 计算各种电极的标准电极电势的相对数值。例如在298k,用电位计测得标准氢电极和标准Zn电极所组成的原电池的电动势($E_{\text{池}}$)为0.7628v,根据上式计算 Zn^{2+}/Zn 电对的标准电极为-0.7628v。用同样的办法可测得 Cu^{2+}/Cu 电对的电极电势为0.34v。电极的 E^\ominus 值的正负号,不随电极反应进行的方向而改变。(3) E^\ominus 值的大小可用以判断在标准状态下电对中氧化型物质的氧化能力和还原型物质的还原能力的相对强弱,而与参与电极反应物质的数量无关。例如: $\text{I}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{I}^-$ $E^\ominus = 0.5355\text{V}$ $\frac{1}{2}\text{I}_2 + \text{e}^- = \text{I}^-$ $E^\ominus = 0.5355\text{V}$ (4) E^\ominus 值仅适合于标准态时的水溶液时的电极反应。对于非水、高温、固相反应,则不适合。100Test 下载频道开通,各类考试题目直接下载。详细请访问 www.100test.com