

# 对可逆电极分类的一点思考

颜佳伟

(厦门大学化学化工学院化学系 福建厦门 361005)

**摘要** 以电解质溶液中氧化态物种和还原态物种的数目作为统一标准对可逆电极进行分类。这种分类方法简单明确,只涉及一个分类标准,分类结果与多数教材相符合,便于学生对可逆电极的理解和记忆。

掌握可逆电池的相关知识并能写出电极反应和电池反应,对于正确应用可逆电池电动势很重要,例如解决热力学问题、计算化学反应平衡常数。

可逆电池的基本条件是:电池在充电和放电过程中物质转变是可逆的;电极上的正向和反向反应是在平衡状态下进行的,即能量转变可逆;电池中没有不可逆的液体界面存在。

构成可逆电池的电极必须是可逆电极。物理化学教材中将可逆电极分成3类,但并没有明确提出分类的依据或者提法过于笼统。因此,以明确的标准或依据对可逆电极进行分类很有必要<sup>[1]</sup>。文献中对可逆电极进行分类的依据各不相同,分类方法也多种多样,往往存在疏漏、含糊甚至矛盾的地方。文献[1]建议根据可逆电极的相数、界面数、与电极电势响应的离子种类、个数以及流经相界面的物质种类(离子或电子)等电极过程的特点和电势建立的方式等,对现有可逆电极进行了分类,并对可逆电极的分类进行了较为详尽的讨论,介绍了更多的电极及分类,很值得在物理化学教学中借鉴。

然而,文献[1]中所提及的分类方法虽然有利于学生理解可逆电极的特点,但所涉及的分标准过多。如果可逆电极反应涉及氧化态物种和还原态物种,它们必定会处在某相中,如固相、气相或电解质溶液,这可以作为电极分类的一种基本依据。基于这一依据,本文认为可以根据处于电解质溶液中氧化态和还原态物种的数目作为统一的标准对可逆电极进行分类。这种分类方法简单明确,只涉及一个分类标准,本质上也是根据电极反应的特点进行分类,并且符合多数教材的分类结果<sup>[2-10]</sup>,便于学生对可逆电极的理解和记忆。

## 1 第一类电极

第一类电极是在电极反应中涉及的氧化态物种和还原态物种处于电解质溶液中的数目为1的电极。下面分别对通常认为的金属电极、气体电极和汞齐电极进行讨论。

### 1.1 金属电极

金属电极是将金属浸在含有该金属离子的溶液中所构成的电极。

金属电极表示式:  $M(s) | M^{z+}(a)$

在金属电极中,还原态物种为M,氧化态物种为 $M^{z+}$ ,其中只有氧化态物种 $M^{z+}$ 处于电解

质溶液中,所以氧化态物种和还原态物种处于电解质溶液中的数目为 1。

## 1.2 气体电极

气体电极是分别将被  $H_2$ 、 $O_2$  和  $Cl_2$  冲击着的铂片浸入含有  $H^+$ 、 $OH^-$  和  $Cl^-$  的溶液中所构成的电极。

氢电极表示式:  $Pt | H_2(p^\ominus) | H^+(a)$  或  $Pt | H_2(p^\ominus) | OH^-(a)$

氧电极表示式:  $Pt | O_2(p^\ominus) | OH^-(a)$  或  $Pt | O_2(p^\ominus) | H_2O, H^+(a)$

氯电极表示式:  $Pt | Cl_2(p^\ominus) | Cl^-(a)$

以上 3 种电极中,不是氧化态物种处于电解质溶液中,就是还原态物种处于电解质溶液中,所以处于电解质溶液中的氧化态或还原态物种数目均为 1。

## 1.3 汞齐电极

以汞齐作为一些活泼金属还原剂的电极为汞齐电极,汞齐电极的组成与金属电极类似。下面以钠汞齐电极为例:

电极表示式:  $Na(Hg)(a_1) | Na^+(a_2)$

式中  $Na(Hg)$  的活度  $a$  与  $Na(s)$  在  $Hg(l)$  中溶解的量有关。此电极中只有氧化态物种  $Na^+$  处于电解质溶液中,所以处于电解质溶液中的氧化态和还原态物种数目为 1。

需要指出,将金属电极、气体电极和汞齐电极归类为第一类电极是多数教材所认同的,但是,由于与氯电极类似的溴电极 ( $Pt | Br_2(l) | Br^-(a)$ ) 和碘电极 ( $Pt | I_2(s) | I^-(a)$ ) 并不是气体电极,因此在分类上有不同意见。按照本文提出的分类标准,溴电极、碘电极与氯电极一样,只有还原态物种处于电解质溶液中,也应属于第一类电极。另外,按照本文的分类标准,类似  $Ag(s) | Ag(CN)_2^-(a)$  的配合物电极也属于第一类电极,这与文献 [1] 的观点一致。

## 2 第二类电极

第二类电极是在电极反应中涉及的氧化态物种和还原态物种处于电解质溶液中的数目为 0 的电极。下面分别对通常认为的难溶盐电极和难溶氧化物电极进行讨论。

### 2.1 难溶盐电极

难溶盐电极是将一种金属及其相应的难溶性盐浸入含有该难溶性盐的负离子的溶液中所构成的电极。

最常用的难溶盐电极是甘汞电极和银-氯化银电极,分别表示如下:

$Hg(l) | Hg_2Cl_2(s) | Cl^-(a)$

$Ag(s) | AgCl(s) | Cl^-(a)$

以上两种电极中,氧化态物种为  $Hg_2Cl_2(s)$  和  $AgCl(s)$ ,还原态物种为  $Hg(l)$  和  $Ag(s)$ ,均不处于电解质溶液中,所以处于电解质溶液中的氧化态和还原态物种数目为 0。

### 2.2 难溶氧化物电极

难溶氧化物电极是在金属表面覆盖一薄层该金属的氧化物,然后浸在含有  $H^+$  或  $OH^-$  的溶液中所形成的电极。下面以银-氧化银电极为例:

电极表示式:  $Ag(s) | Ag_2O(s) | OH^-(a)$

在电极反应中,氧化态物种为  $Ag_2O(s)$ ,还原态物种为  $Ag(s)$ ,均不处于电解质溶液中,所

以处于电解质溶液中的氧化态和还原态物种数目为 0。

常见的难溶盐电极和难溶氧化物电极还包括  $\text{Pb(s)} | \text{PbSO}_4(\text{s}) | \text{SO}_4^{2-}(\text{a})$ ,  $\text{Hg(l)} | \text{HgSO}_4(\text{s}) | \text{SO}_4^{2-}(\text{a})$ ,  $\text{Hg(l)} | \text{HgO(s)} | \text{OH}^-(\text{a})$  等, 均符合处于电解质溶液中的氧化态和还原态物种数目为 0 这一分类标准。

而且,  $\text{Pb(s)} | \text{PbO}_2(\text{s}) | \text{PbSO}_4(\text{s}) | \text{SO}_4^{2-}(\text{a})$ ,  $\text{Ni(s)} | \text{NiOOH(s)} | \text{Ni(OH)}_2(\text{s}) | \text{OH}^-(\text{a})$ ,  $\text{Hg(l)} | \text{Hg}_2\text{C}_2\text{O}_4(\text{s}) | \text{CaC}_2\text{O}_4(\text{s}) | \text{Ca}^{2+}(\text{a})$  等电极虽然有 4 个相 3 个界面, 但它们处于电解质溶液中的氧化态和还原态物种数目仍为 0 因此仍应归于第二类电极。这也与文献 [1] 的分类结果一致。

### 3 第三类电极

第三类电极是在电极反应中涉及的氧化态物种和还原态物种处于电解质溶液中的数目为 2 的电极。电极通常由惰性金属 (如铂片) 插入含有同种物质的两种不同价态物种的溶液中所构成。第三类电极发生的氧化还原反应在溶液中进行, 金属只起导电作用。

例如:  $\text{Pt(s)} | \text{Fe}^{3+}(\text{a}_1), \text{Fe}^{2+}(\text{a}_2)$

该电极的还原态物种为  $\text{Fe}^{2+}$ , 氧化态物种为  $\text{Fe}^{3+}$ , 两者均处于电解质溶液中, 所以氧化态物种和还原态物种处于电解质溶液中的数目为 2。

以下电极也满足以上分类标准, 如  $\text{Pt(s)} | \text{Sn}^{4+}(\text{a}_1), \text{Sn}^{2+}(\text{a}_2)$ ;  $\text{Pt(s)} | [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}(\text{a}_1), [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}(\text{a}_2)$ ;  $\text{Pt(s)} | \text{醌}(\text{a}_1), \text{氢醌}(\text{a}_2)$ ;  $\text{Pt(s)} | \text{Mn}^{2+}(\text{a}_1), \text{MnO}_4^-(\text{a}_2), \text{H}^+$ 。

以处于电解质溶液中氧化态物种和还原态物种的数目作为统一的标准对可逆电极进行分类, 分类标准明确, 分类结果与多数教材相符合, 因此便于学生对可逆电极的理解和记忆。之所以这三类电极处于电解质溶液中氧化态物种或还原态物种的数目分别为 1、0 和 2 本质上是由电极反应的特点决定的。

需要指出, 膜电极被一些文献归属为另一类电极, 这种归属也符合我们提出的分类标准。膜电极最关键的组成部分是一个称为选择膜的敏感元件, 仅对溶液中特定离子有选择性响应。膜电位来源于膜内外被测离子活度不同而产生的电位差, 膜电位的产生过程中没有电子转移发生。因此, 膜电极与前 3 类电极显著不同, 电极反应不涉及氧化态物种和还原态物种, 所以不属于以上 3 类电极, 需要作为第四类电极, 这与文献 [1] 的观点一致。

本文得到厦门大学化学基地 J0630429 资助, 特此致谢。

### 参 考 文 献

- [1] 张树永, 牛林, 努丽燕娜. 大学化学, 2003, 18(3): 50
- [2] 傅献彩, 沈文霞, 姚天扬, 等. 物理化学, 第 5 版. 北京: 高等教育出版社, 2006
- [3] 印永嘉, 奚正楷, 李大珍. 物理化学简明教程, 第 3 版. 北京: 高等教育出版社, 1992
- [4] 邓景发, 范康年. 物理化学. 北京: 高等教育出版社, 1993
- [5] 王光信, 孟阿兰, 任志华. 物理化学, 第 3 版. 北京: 化学工业出版社, 2007
- [6] 周鲁. 物理化学教程. 北京: 科学出版社, 2002
- [7] 万洪文, 詹正坤. 物理化学. 北京: 高等教育出版社, 2002
- [8] 高丕英, 李江波. 物理化学. 北京: 科学出版社, 2007
- [9] 石朝周. 物理化学. 北京: 中国医药科技出版社, 2002
- [10] 颜肖慈, 罗明道, 周晓海. 物理化学. 武汉: 武汉大学出版社, 2004