

氧化还原电位

Guangyao Zhao

2022-10-09

Contents

重要概念	1
电池反应的热力学	2
电动势和电池反应平衡常数的关系	2
能斯特方程: E 和 E^\ominus	3
ORP 计原理	3

氧化还原电位 (Oxidation-reduction potential, ORP) 是水处理中一个非常重要的指标, 它是一对对氧化还原电对的综合体现, 展示了水溶液的整体氧化还原性。

重要概念

电极电势

在中学时, 我们常用金属活动性顺序 (钾钙钠镁铝锌锡铅氢, 铜汞银铂金) 表来判断原电池的正负极。但是原电池和电极式多种多样的, 仅靠此方法不足以判断, 所以必须学习一些新的概念。

Zn 片插入 Zn^{2+} 的溶液中, 形成 Zn— Zn^{2+} 电极, 称之为锌电极。但金属与水溶液接触时, 有两种过程可能发生:

- 金属表面的一些原子受到溶剂 H_2O 的吸引, 形成水合离子进入溶液, 将电子留在金属上: $M \longrightarrow M^{z+} + ze^-$
- 溶液中的离子与金属上的电子结合形成原子, 沉积到金属表面: $M^{z+} + ze^- \longrightarrow M$

金属越活泼, 溶液越稀则过程一容易进行; 反之过程二容易进行。对于活泼金属而言, 过程一容易进行, 即锌片上留下 e^- , 而 Zn^{2+} 进入溶液, 所以溶液的电势高于极板。在 Zn 和 Zn^{2+} 溶液的界面上形成双电层。

以上双电层的电势差便是电极电势，用 E 表示。标准状态下，此电极电势为标准电极电势，用 E^\ominus 表示。比如锌电极的标准电极电势为 $E^\ominus(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0.76 \text{ V}$

电动势

电极电势 E 表示电极中极板与溶液之间的电势差。当用盐桥将两电极的溶液连通时，若认为两溶液之间的电势差被消除，两电极的电极电势之差就是极板之间的电势差，也就是原电池的电动势。用 $E_{\text{池}}$ 表示，则有：

$$E_{\text{池}} = E_+ - E_- \quad (1)$$

电池反应的热力学

若反应在烧杯中进行，虽有电子转移，但是不产生电流，属于恒温恒压无非体积功的过程。

如果利用原电池，则有电流产生，属于恒温恒压有非体积功，电功 W 的过程。电功等于电荷量和电势差之积，即 $W = -qE$ ，当反应进度为 ζ 时，转移电子的物质的量为 n ，则 $q = nF$ 。综上，电功 $W = -nEF$ ，一般认为，电池反应是可逆的，则：

$$-\Delta_r G = -nEF \quad (2)$$

除以反应进度：

$$-\frac{\Delta_r G}{\zeta} = \frac{-nEF}{\zeta} \quad (3)$$

即得到公式：

$$-\Delta_r G_m = -zE^\ominus F \quad (4)$$

当 $E > 0$ 时，反应可以以原电池的方式进行。

电动势和电池反应平衡常数的关系

由标准吉布斯自由能 $\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K^\ominus$ 和 Eq. 4 联立可得：

$$E^\ominus = \frac{2.303RT}{zF} \lg K^\ominus \quad (5)$$

能斯特方程: E 和 E^\ominus

对于电池反应 $aA + bB \longrightarrow cC + dD$, 有

$$\Delta * rG * m = \Delta * rG * m^\ominus + RT \ln \frac{[c(C)]^c [c(D)]^d}{[c(A)]^a [c(B)]^b} \quad (6)$$

将 Eq. 4 代入 Eq. 6 中, 可得:

$$-zEF = -zE^\ominus F + RT \ln \frac{[c(C)]^c [c(D)]^d}{[c(A)]^a [c(B)]^b} \quad (7)$$

换底得:

$$E = E^\ominus + \frac{2.303RT}{zF} \lg \frac{\text{氧化性}}{\text{还原性}} \quad (8)$$

Eq. 8 被称为电极电势的能斯特方程。它反映的是 298 K 时非标准电极电势和标准电极电势的关系。

ORP 计原理

ORP 通常由复合电极和 mV 计组成。ORP 电极是一种可以在敏感层表面进行电子吸收或者释放的电极, 该敏感层是一种惰性金属, 通常由铂和金制作, 参比电极是银/氯化银电极。\$\$