

信息技术与化学

电极电势计算器的设计开发与教学应用*

李 伟 宁爱民 吴璐璐 岳 阳 王 顺 贾树恒

李 辉 徐翠莲**

(河南农业大学理学院 河南郑州 450002)

摘要 电极电势是化学基础课教学中重要的物理量和基础数据,将现代信息化 Python 技术与电极电势教学深度融合,自主设计、开发了一款图形用户界面电极电势计算器。结合具体应用实例,以物料平衡和电荷平衡 2 个基本定量关系为基础,利用电对的电极还原反应和电极电势 Nernst 方程,首先介绍了计算器分别从标准电极电势和条件电极电势出发快速计算获取非标准状态下电极电势的 2 种途径,之后重点讨论了盐效应作用或酸效应、沉淀生成效应和配合物生成效应等副反应存在下电对条件电极电势的估算。电极电势计算器界面设计简洁,操作方便,具有较强的开放性、灵活性和普适性,无需安装和专业编程知识,可直接在 Windows 平台上运行,便于教师教学和学生自主探究学习。

关键词 电极电势计算器 Python 标准电极电势 条件电极电势 副反应

DOI: 10.13884/j.1003-3807hxjy.2023080099

电极电势是氧化还原反应和氧化还原滴定分析以及电化学中重要的物理量和基础数据,其概念的正确理解和数据的熟练计算及应用一直是无机化学、分析化学和物理化学等化学类课程教学的重点和难点^[1-7]。化学工具手册^[8]和教科书附录^[1-7]一般都提供有 298.15 K 下常见氧化还原电对的还原半反应(也称电极反应)和与之对应的标准电极电势数据,即标准电极电势数据表,以及部分氧化还原电对在不同介质中的条件电极电势数据表,供定量计算或估算电极电势时查阅使用。

标准电极电势是在一定温度下(通常温度为 298.15 K),电极反应中各组分均处于标准状态下的电极电势,表示为 $\varphi^\ominus$,其在化学上应用极其广泛。例如判断氧化剂和还原剂的相对强弱,确定金属的活动性顺序,判断稀水溶液中氧化还原反应进行的方向和次序,估计反应进行的程度,判断阴阳离子的放电顺序,计算非标准状态下的电极电势(简称为非标准电极电势),计算原电池的电动势,求算溶液 pH 以及某些不易测定的平衡常数等^[1-2,6-7,9-12]。由电极电势的能斯特(Nernst)方程可知,当电极反应的温度、组分浓度(或压力)或聚集状态发生改变时,电对的电极电势也随之改

变,此时需要定量计算条件改变之后的电极电势,以反映非标准状态下应用时的实际情况。

条件电极电势是分析化学课程氧化还原滴定法和电化学分析法中的一个重要概念,是在特定介质条件下通过实验测量获得,电对氧化态和还原态物质的分析浓度均为 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时的实际电极电势,表示为 $\varphi^{\ominus'}$ 。条件电极电势可用来计算获取非标准电极电势、化学计量点时的电极电势、氧化还原滴定反应的条件平衡常数和滴定突跃范围,判断氧化还原滴定反应进行的完全程度,指导选择合适的氧化还原指示剂等^[3-5,13-14]。不同于标准电极电势,条件电极电势是校正了各种外界因素影响后得到的电对电极电势,反映了离子强度和酸效应、沉淀生成效应及配合物生成效应等各种副反应影响的总结果^[3-5]。在一定介质条件下,根据条件电极电势、电对氧化态和还原态物质分析浓度计算获取电极电势,能够降低误差,提高基于 Nernst 方程运算的结果准确性,既简便又比较符合实际情况^[3-5]。

传统无机化学、物理化学等化学基础课教学中讲授电极电势计算及应用时,计算获取电对非标准电极电势主要采用手工或借助电子计算器来完成,计算效率不高。尤其是,生成沉淀或配合物等副反

* 河南农业大学本科教育教学改革研究与实践项目(2024XJGLX004);河南省本科高校大学生创新创业训练计划项目(202310466067);河南省高等教育教学改革研究与实践项目(2021SJGLX349);河南省教育科学规划 2023 年度一般课题(农林院校基础化学虚拟仿真实验教学研究)成果(2023YB0035);河南省本科高校智慧教学专项研究项目(2023 年度,2021 年度)

** 通信联系人, E-mail: xucuilian666@126.com

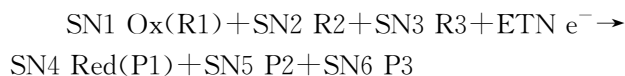
应存在时形成的非简单离子对构成的复杂电对电极电势的计算^[15-17],涉及多项式函数和乘方、开方以及对数等三级运算,低年级学生常常感到困惑,无所适从,存在畏难心理。Python具有易于学习、免费获取代码、编写语言简洁、可广泛应用于多种操作系统等优点^[18],已成为最受欢迎的计算机编程语言之一。本文将现代信息化Python编程语言与电极电势计算及应用教学深度融合,自主设计、开发了一款图形用户界面(Graphical User Interface, GUI)电极电势计算器。电极电势计算器的使用,不仅可以提高计算效率,快速获取电极电势数据,而且能够帮助学生厘清电极电势计算的逻辑基础,方便及时地量化验证学习过程中的所思所想,做到举一反三、灵活运用,进而达到事半功倍的学习效果。

1 电极电势计算器的设计思路

围绕化学基础课教学中氧化还原电对电极电势的计算及应用的重难点内容,以物料平衡和电荷平衡2个基本定量关系和Nernst方程为基础,基于Python编程语言,采用PyQt5设计了一款GUI电极电势计算器。该计算器界面上布局合理,简洁方便;操作使用上无需安装和专业的编程知识,无需预先建立复杂的计算公式,也不需要复杂的环境配置,可直接在Windows平台上运行。

1.1 电极还原半反应通式的设定

查阅大量化学工具手册^[8]和教科书附录电对电极电势表^[1-7]后,笔者发现除电对氧化态(Ox)和还原态(Red)物质本身之外,在常见的电极还原半反应左侧(Ox一侧)和右侧(Red一侧)均至多还有2种氧化数没有发生变化但参与反应的物质,如H⁺、OH⁻、H₂O和Cl⁻等。据此,设定氧化还原电对Ox/Red的电极还原半反应通式为:



通式左侧包含R1、R2和R3等3种反应物(Reactant)以及电子转移数(Electron Transfer Number, ETN)和电子符号(e⁻),通式右侧包含P1、P2和P3等3种生成物(Product),其中R1和P1默认分别指代电对的氧化态和还原态物质;电极反应通式中,反应物和生成物的化学计量系数(Stoichiometric Number, SN)依次设定为SN1—SN6。此外,需注明参与电极反应物质的聚集状态,如固体用“s”,液体用“l”,气体用“g”、单位为Pa,溶液用“aq”、单位为mol·L⁻¹,简写为M等。

1.2 氧化还原电对数据库的构建

根据设定的电极还原半反应通式,在Excel中建立了1个纵列数为21列的电子表格,包括电极反应物及其化学计量系数和物质的聚集状态(6种反应物,各占3列,共计18列)、电子转移数、介质和标准或条件电极电势数据(各占1列),以此为模板构建一个相对完备的氧化还原电对数据库。电对数据库提供有580余个常见电对的标准电极电势数据和150个电对的条件电极电势数据,导入到计算器后台后,可供搜索、查询和计算调取使用。对于数据库中没有的电对及其电极电势数据,用户可以随时在计算器界面或Excel表格中自定义添加,以便于电对数据库的更新。

1.3 计算电极电势的Nernst方程通式的设定

在实际工作中,通常知道的是物质的浓度而不是活度,即用浓度值(用[B]表示B物质的平衡浓度)代替活度值(a_B)进行计算。根据上述电极反应通式,则已知标准电极电势,计算电对的非标准电极电势的Nernst方程通式为:

$$\varphi = \varphi^\ominus + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ox}]^{\text{SN1}} \times [\text{R2}]^{\text{SN2}} \times [\text{R3}]^{\text{SN3}}}{[\text{Red}]^{\text{SN4}} \times [\text{P2}]^{\text{SN5}} \times [\text{P3}]^{\text{SN6}}} \quad (1)$$

忽略溶液中离子强度I的影响, a_{Ox} = γ_{Ox}[Ox]和 a_{Red} = γ_{Red}[Red]中,活度系数(γ_B)等于1。式(1)中n为电子转移数ETN, R为理想气体常数, F为法拉第常数, T为温度, φ为非标准电极电势。计算器默认 T = 298.15 K, F = 96 485 C·mol⁻¹, R = 8.314 J·mol⁻¹·K⁻¹, RTln10/F = 0.059 16。

当电对所在溶液介质体系不同时,需考虑离子强度I对电对氧化态和还原态的影响以及各种可能存在的副反应,此时式(1)可变为式(2):

$$\varphi = \varphi^\ominus + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{R2}]^{\text{SN2}} \times [\text{R3}]^{\text{SN3}}}{[\text{P2}]^{\text{SN5}} \times [\text{P3}]^{\text{SN6}}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\left(\gamma_{\text{Ox}} \times \frac{1}{\alpha_{\text{Ox}}} \right)^{\text{SN1}}}{\left(\gamma_{\text{Red}} \times \frac{1}{\alpha_{\text{Red}}} \right)^{\text{SN4}}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_{\text{Ox}}^{\text{SN1}}}{c_{\text{Red}}^{\text{SN4}}} \quad (2)$$

式(2)中c和α依次为电对氧化态或还原态物质的分析浓度和副反应系数(与对应的分布系数δ互为倒数关系),它们之间的关系式为 c_{Ox} = [Ox] × α_{Ox} = [Ox]/δ_{Ox}, c_{Red} = [Red] × α_{Red} = [Red]/δ_{Red}。

一定介质条件下,根据条件电极电势的定义

($c_{\text{Red}} = c_{\text{Ox}} = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 和数据库中条件电极电势数据, 则已知条件电极电势, 计算电对的非标准电极电势的 Nernst 方程通式可简写为式 (3)

$$\varphi = \varphi^{\ominus'} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_{\text{Ox}}^{\text{SN1}}}{c_{\text{Red}}^{\text{SN4}}} \quad (3)$$

对于确定的氧化还原电对 (标准电极电势 $\varphi^{\ominus}$ 已知), 比较式 (2) 和 (3) 可知, 参与电极反应但氧化数未发生变化的其他物质 (式 (2) 等号后第 2 项, 如 R2、R3、P2 和 P3 等) 对电极电势的影响均已反映在条件电极电势 ($\varphi^{\ominus'}$) 中。

1.4 估算条件电极电势的 Nernst 方程通式的设定

根据上述式 (2) 和式 (3), 可知 298.15 K 时条件电极电势的“计算”表达式为:

$$\varphi^{\ominus'} = \varphi^{\ominus} + \frac{0.05916}{n} \lg \frac{[\text{R2}]^{\text{SN2}} \times [\text{R3}]^{\text{SN3}}}{[\text{P2}]^{\text{SN5}} \times [\text{P3}]^{\text{SN6}}} + \frac{0.05916}{n} \lg \frac{\left(\gamma_{\text{Ox}} \times \frac{1}{\alpha_{\text{Ox}}}\right)^{\text{SN1}}}{\left(\gamma_{\text{Red}} \times \frac{1}{\alpha_{\text{Red}}}\right)^{\text{SN4}}} \quad (4)$$

由式 (4) 可知, 倘若已知电对物质的活度系数 (γ_{B}) 和副反应系数 (α_{B}) 以及参与反应其他物质的浓度等因素, 即可定量“计算”获取特定电对的条件电极电势。然而, 当溶液的离子强度 I 很大 (盐效应作用大) 或副反应 (如酸效应、配合物生成效应和沉淀生成效应) 很多时, 活度系数和副反应系数均不易求得^[3-5]。基于此原因, 本文在描述条件电极电势时使用“估算”替代“计算”, 以示条件电极电势的准确值或实际值难以进行精确计算, 仅能通过实验测量获得, 而且只能如此^[3]。

电解质溶液浓度不太大时, 若不考虑副反应的影响 (此时 $\alpha_{\text{Ox}} = \alpha_{\text{Red}} = 1$) 且离子强度 I 已知的情况下, 可采用德拜-休克尔公式 (或其极限公式) 计算获取电对氧化态和还原态物质的活度系数之后, 根据式 (5) 来估算仅盐效应作用下电对的条件电极电势:

$$\varphi^{\ominus'} = \varphi^{\ominus} + \frac{0.05916}{n} \lg \frac{[\text{R2}]^{\text{SN2}} \times [\text{R3}]^{\text{SN3}}}{[\text{P2}]^{\text{SN5}} \times [\text{P3}]^{\text{SN6}}} + \frac{0.05916}{n} \lg \frac{(\gamma_{\text{Ox}})^{\text{SN1}}}{(\gamma_{\text{Red}})^{\text{SN4}}} \quad (5)$$

在常用的氧化还原滴定体系中, 相对于其他副反应对条件电极电势的影响, 盐效应作用可忽略不计。此时若忽略溶液中离子强度 I 对电对物质活度系数的影响, 则副反应存在下条件电极电势的估算表达式 (4) 可变为式 (6):

$$\varphi^{\ominus'} = \varphi^{\ominus} + \frac{0.05916}{n} \lg \frac{[\text{R2}]^{\text{SN2}} \times [\text{R3}]^{\text{SN3}}}{[\text{P2}]^{\text{SN5}} \times [\text{P3}]^{\text{SN6}}} + \frac{0.05916}{n} \lg \frac{\alpha_{\text{Red}}^{\text{SN4}}}{\alpha_{\text{Ox}}^{\text{SN1}}} \quad (6)$$

1.5 电极电势计算器主界面和功能设计

电极电势计算器设计采用图形界面形式, 主界面如图 1 所示。计算器提供有标题栏、菜单栏、参数设置与计算窗口区和状态栏等。菜单栏设置有“文件”“编辑”“条件电势”“绘制”“工具”和“帮助”等 6 个菜单。“文件”和“编辑”菜单可分别实现数据库中已有电对的导入和未有电对的自定义添加; “条件电势”菜单项主要用于估算盐效应或不同副反应存在下的条件电极电势; “绘制”菜单项可实现自由能-氧化数图和电势-pH 图的简单绘制; “工具”菜单中提供有对数转换计算小助手。“帮助”菜单提供有使用说明书等信息。状态栏提供有电对 Ox/Red 的化学符号和电极还原半反应。

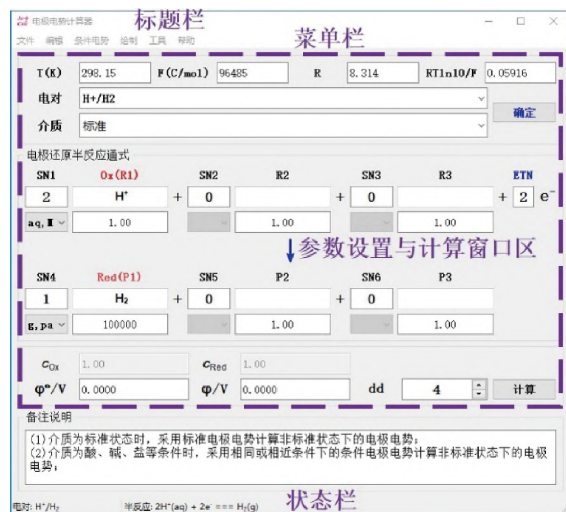


Fig. 1 The main interface of electrode potential calculator

图 1 电极电势计算器主界面

氧化还原电对和溶液介质体系选择确定后, 已知电对的标准电极电势 (或条件电极电势), 基于设定的电极还原半反应通式和电极电势计算的 Nernst 方程, 通过激活并设置参与电极反应所有物质的浓度 (或氧化态和还原态物质的分析浓度), 即可实现非标准电极电势的计算。此外, 已知电对标准电极电势, 通过选择影响条件电极电势的因素 (如盐效应、酸效应、沉淀生成效应和配合物生成效应), 激活并输入相应的电对物质活度系数或某物种 (如 H^+ 、配体 L 和沉淀剂 A) 浓度、各类平衡常数 (如酸解离常数、配合物稳定常数和沉淀溶度积常数) 等参数信息, 还可以快速实现条件电极

电势的定量估算。

1.6 电极电势计算器软件的封装

软件界面设计和各部分内容逻辑代码编写完成后,采用 Pyinstaller 将软件的源文件打包成独立的 exe 可执行文件,可以在没有安装 Python 环境的 Windows 平台中直接运行,方便用户使用和传递。

2 电极电势计算器的功能操作流程

2.1 非标准电极电势的计算

简要介绍分别从标准电极电势(途径 I)和条件电极电势(途径 II)出发,基于 Nernst 方程(式(1)和(3))快速计算获取电对电极电势的操作流程,如图 2 所示。

途径 I: 导入数据库中电对或自定义添加电对→选择并确定电对体系的介质(默认是标准状态)→电对电极还原反应方程式的确定,自动导入并显示电对的标准电极电势数据→激活平衡浓度设置区域→设置电极反应中所有参与反应物质的平衡浓度→选择小数保留位数(如 $dd=2$)→点击界面计算按钮,获取结果。

途径 II: 导入数据库中电对或自定义添加电对→选择并确定电对体系的介质(如酸、碱等条件)→电对电极反应方程式的确定,自动导入并显示电对的条件电极电势数据→激活分析浓度设置区域→仅设置电对中氧化态物质和还原态物质的分析浓度→选择小数保留位数(如 $dd=2$)→点击界面计算按钮,获取结果。

根据参与反应的电对能否在任一瞬间迅速建立氧化还原平衡,氧化还原电对可分为可逆和不可逆 2 种类型。通常情况下,可逆电对的电极电势与 Nernst 方程计算的理论值基本相符,不可逆电对的实际电极电势与 Nernst 方程计算的理论值不完全吻合,甚至相差较大^[3-5]。相对于标准电极电势,一定介质条件下电对电极电势的计算,采用条件相同或相近的条件电极电势可降低误差,提高 Nernst 方程的准确性^[3],尤其是涉及不可逆电对时。但目前只有部分氧化还原电对在某些介质条件下的条件电极电势数据,因而实际应用中受到一定限制^[3-5]。

2.2 条件电极电势的估算

电极电势计算器还可用来定量估算仅盐效应作用或单一副反应存在下氧化还原电对的条件电极电势。其操作流程如下:点击菜单栏中“条件电势”,进入条件电极电势的估算界面→确定电对氧化态和

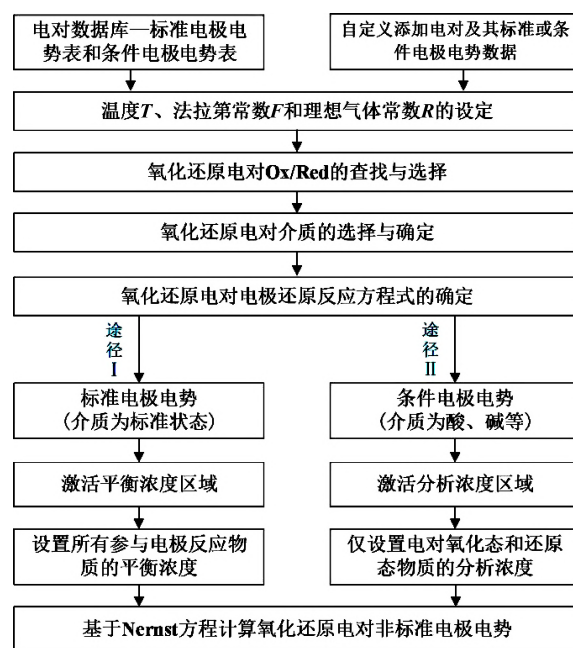


Fig. 2 The two routes for calculation of electrode potential in non-standard state

图 2 非标准电极电势的计算获取途径

还原态物质的计量系数以及电子转移数→输入电对的标准电极电势 $\varphi^\ominus$, 选择小数保留位数(如 $dd=3$)→选择盐效应或副反应类型→可激活选项的选择和确定→设置电对物质活度系数或酸碱、沉淀剂和配体的浓度以及各类平衡常数等参数信息→点击计算按钮,获取估算的条件电极电势数据。

3 计算实例

3.1 非标准状态下电极电势的计算

3.1.1 由标准电极电势出发

氧电极和氢电极是 2 种极其重要的气体-离子电极,属于第一类电极。它们在酸性或碱性介质中,其电对符号、电极表示式、电极反应和标准电极电势的值均不相同。在特定的气体压力和 pH 条件下,非标准电极电势的计算是选择酸性介质还是碱性介质呢?下面由标准电极电势出发,使用电极电势计算器以氧电极为例进行计算和说明。

【例 1】计算 298.15 K 氧气压力为 10^5 Pa, $\text{pH}=6.0$ 时, $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ 电对和 O_2/OH^- 电对的电极电势。

学生甲:进入电极电势计算器主界面,点击“文件”菜单导入电对,将电对数据库导入计算器后台,在电对选择框中输入 O_2 ,选择 $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ 电对,介质默认为标准状态,点击界面右侧“确定”按钮,则显示有 $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ 电对的电极还原反应 $(\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O})$ 和反应物质的状态以及

电对的标准电极电势 (1.229 V), 如图 3 (a) 所示。同时, 激活电极反应物质下方的平衡浓度设置区域 (途径 I), 设定 H^+ 的平衡浓度为 $1\text{e-}6$ ($\text{pH}=6.0$), 点击计算, 得到非标准状态下电对 $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ 的电极电势为 0.874 V。

学生乙: 类似地, 在电对选择框中输入 O_2 , 选择 O_2/OH^- 电对, 介质默认为标准状态, 点击界面右侧“确定”按钮, 则显示有 O_2/OH^- 电对的电极还原反应 ($\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$) 和反应物质的状态以及电对的标准电极电势 (0.401 V), 如图 3 (b) 所示。同时, 激活电极反应物质下方的平衡浓度设置区域 (途径 I), 将 OH^- 的平衡浓度设定为 $1\text{e-}8$ ($\text{pH}=6.0$), 计算获得电对 O_2/OH^- 的非标准电极电势也为 0.874 V。

显然, 利用电极电势计算器, 甲、乙 2 位学生分别从 $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ 和 O_2/OH^- 2 个电对的标准电极电势出发, 计算获得的电极电势结果却一致。此实例验证说明了平衡规律结合电极电势 Nernst 方程的一个重要推论, 即电极电势的一致性原则^[16]。也就是说, 酸性条件下电对 $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ 与碱性条件下电对 O_2/OH^- 可看作是与水的解离平衡相关联的 2 种氧电极对应的氧化还原电对。虽然标准电极电势不同, 但在条件相同 (气体压力和 pH 一致) 的情况下, 不论是酸性介质还是碱性介质, 电极电势一定相同。该原则同样也适用于酸碱解离平衡、沉淀溶解平衡、金属离子-配体的配位平衡和气体溶解平衡等物理化学平衡, 具有普适性^[16]。

金属电极是由金属浸在含有该金属离子的溶液

中构成的第一类电极。金属离子浓度变化会改变其电极电势, 进而影响其氧化还原能力。下面由标准电极电势出发, 使用电极电势计算器以银电极为例进行计算和说明。

【例 2】忽略离子强度影响, 计算 298.15 K, Ag^+ 浓度分别为 $0.0040\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $1.77\times 10^{-10}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 电对 Ag^+/Ag 的电极电势。

在电对选择框中输入 Ag, 下拉选项中选择 Ag^+/Ag 电对, 介质默认为标准状态, 点击“确定”按钮, 则会在电极还原半反应通式下方显示 Ag^+/Ag 电对的还原半反应和反应物质的聚集状态以及电对的标准电极电势 ($\varphi^\ominus$) 为 0.80 V, 如图 4 (a) 所示。同时, 激活平衡浓度设置区域 (途径 I), 将 Ag^+ 的平衡浓度分别设定为 0.0040 和 $1.77\times 10^{-10}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 计算获得 Ag^+/Ag 电对相应的电极电势分别为 0.66 V 和 0.22 V。结果表明, 电对氧化态物质 Ag^+ 浓度下降, 电极电势下降, 氧化能力也相应下降。

3.1.2 由条件电极电势出发

不同于标准电极电势 (途径 I), 在特定介质条件下, 根据条件电极电势、电对氧化态和还原态物质分析浓度计算电对的非标准电极电势, 能够提高基于 Nernst 方程运算的应用准确性, 既简便又切合实际^[3-5]。下面由条件电极电势出发, 使用电极电势计算器以第三类氧化还原电极电对 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ 为例进行计算和说明。

【例 3】在 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 溶液中, 计算用固体亚铁盐将 $0.100\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液还原至

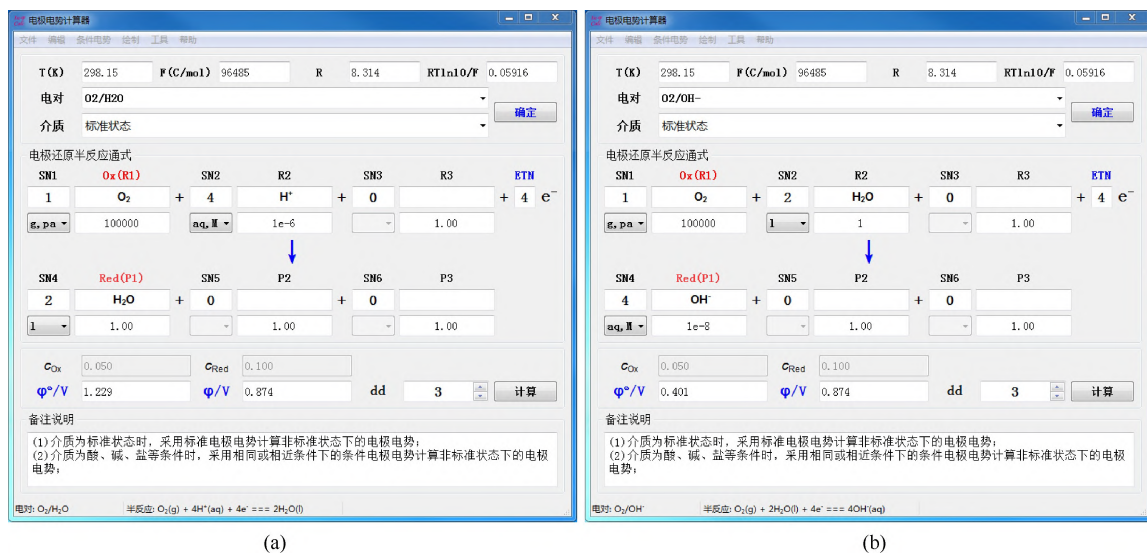


Fig. 3 Calculation of electrode potential for (a) $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ under acidic condition and (b) O_2/OH^- under alkaline condition

图 3 酸性条件下 $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ 电对 (a) 和碱性条件下 O_2/OH^- 电对 (b) 的电极电势计算

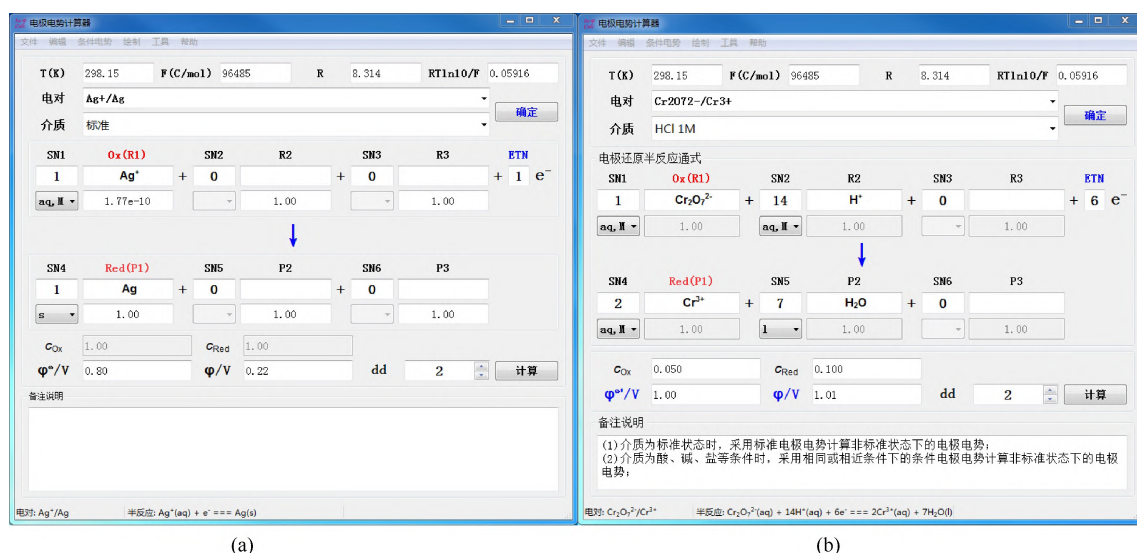


Fig. 4 (a) Path I, calculation of electrode potential for Ag^+/Ag based on standard electrode potential; (b) Path II, calculation of electrode potential for $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ based on conditional electrode potential

图4 (a) 途径 I, 已知标准电极电势计算 Ag^+/Ag 电对的电极电势; (b) 途径 II, 已知条件电极电势计算 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ 电对的电极电势

一半时相应的电极电势, 已知实验测定的电极电势为 1.02 V。

在电对选择框中输入 Cr, 下拉选项中选择 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ 电对, 介质选择为“HCl 1.0 M”, 即 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 溶液, 点击“确定”按钮, 则会显示此条件下 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ 电对的条件电极电势为 1.00 V, 如图 4 (b) 所示。同时激活电极反应下方的分析浓度 (c_B) 设置区域 (途径 II), 输入电对氧化态 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 的分析浓度为 $0.050 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 电对还原态 Cr^{3+} 的分析浓度为 $0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 可计算获得电对 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ 的非标准电极电势为 1.01 V, 极接近于实验测定值 1.02 V。

若不考虑介质 ($1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl) 的影响, 选择默认的标准状态, 即已知 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ 电对的标准电极电势 ($\varphi^\ominus$) 为 1.33 V, 使用途径 I 计算 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ 电对电极电势。此时, 平衡浓度设置区域被激活, 输入电对氧化态 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 和还原态

Cr^{3+} 的平衡浓度分别为 $0.050 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, H^+ 的平衡浓度为 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 计算获得电对 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ 的电极电势为 1.34 V, 高于实验测定值达 0.32 V。上述 2 种途径计算结果表明, 一定介质条件下电极电势的计算, 采用条件电极电势能够降低误差, 且无需再考虑酸度等实验条件的影响^[3]。

3.2 条件电极电势的估算

3.2.1 盐效应

盐效应是指溶液中存在的电解质对条件电极电势的影响作用。电解质浓度的变化会改变溶液中的离子强度 I , 从而改变电对氧化态和还原态物质的活度系数^[4-5]。表 1 给出了盐效应下条件电极电势估算时计算器可激活选项的功能及其适用情况。在一定离子强度 I 条件下, 由德拜-休克尔公式 (或其极限公式) 计算获取物质的活度系数 γ_1 (或 γ_2) 后, 即可估算盐效应下电对条件电极电势。

表 1 盐效应下电极电势计算器可激活选项的功能及其适用情况

Table 1 Function and applicability of activatable options of electrode potential calculator under salt effect

序号	可激活选项	需输入或设置的参数	计算获取的参数	可激活选项的适用情况
(1)	$\gamma(\text{Ox, Red, R, P})$	I 、 Z 、离子体积参数	γ_1 、 γ_2	由德拜-休克尔公式 (γ_1) 或极限公式 (γ_2) 计算参与电极反应物质的活度系数
(2)	$a(\text{Ox})$	γ_{Ox}	a_{Ox}	离子强度 I 对电对氧化态的影响
(3)	$a(\text{Red})$	γ_{Red}	a_{Red}	离子强度 I 对电对还原态的影响
(4)	$a(\text{R})$	γ_{R} 、 SN_{R} 和 $[\text{R}]$	a_{R}	离子强度 I 对反应物 R2 或 R3 的影响
(5)	$a(\text{P})$	γ_{P} 、 SN_{P} 和 $[\text{P}]$	a_{P}	离子强度 I 对生成物 P2 或 P3 的影响

【例 4】已知 M^{3+} 和 M^{2+} 的离子体积参数 ($\text{\AA}$) 分别为 900 pm 和 600 pm, 忽略其他因素的影响, 计算离子强度 $I=0.06 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时 M^{3+} 和 M^{2+} 的活度系数 (γ); 若已知电对 M^{3+}/M^{2+} 的标准电极电势为 0.56 V, 试估算盐效应下电对 M^{3+}/M^{2+} 的条件电极电势。

进入条件电极电势估算界面后, 右侧选择盐效应, 勾选激活表 1 中 “ $\gamma(\text{Ox}, \text{Red}, \text{R}, \text{P})$ ” 活度系数计算选项, 输入 $I=0.06$ 、 $Z=3$ 和体积参数 ($\text{\AA}$) 为 900, 点击计算按钮, 可获得氧化态 M^{3+} 的 $\gamma_1=0.223$ 和 $\gamma_2=0.075$, 见图 5; 同理, 输入 $I=0.06$, $Z=2$ 和体积参数 ($\text{\AA}$) 为 600, 计算获得电对还原态 M^{2+} 的 $\gamma_1=0.460$ 和 $\gamma_2=0.316$ 。

Fig. 5 Calculation of activity coefficient for M^{3+} when $I=0.06$ and estimation of conditional electrode potential for M^{3+}/M^{2+} under salt effect

图 5 离子强度 I 为 0.06 时, M^{3+} 活度系数的计算和盐效应下电对 M^{3+}/M^{2+} 条件电极电势的估算

在条件电极电势估算界面上方, 如图 5 所示确定电极反应为 $1 \text{ Ox} (M^{3+}) + 1 e^- \rightarrow 1 \text{ Red} (M^{2+})$, 小数保留位数 dd 设置为 2 位, 输入电对 M^{3+}/M^{2+} 的标准电极电势 0.56 V。勾选激活 “ α_{Ox} ” 和 “ α_{Red} ” 活度选项, 分别输入电对氧化态和还原态物质的活度系数 $\gamma_{\text{Ox}}=0.223$ 、 $\gamma_{\text{Red}}=0.460$, 点击计算按钮, 可获得电对的条件电极电势为 0.54 V, 较标准电极电势下降了 0.02 V。值得注意的是, 电解质浓度较大, 离子强度较大时, 盐效应较为明显, 此时 γ_{Ox} 和 γ_{Red} 不易求得, 所以盐效应的影响往往也不易计算^[4-5]。

3.2.2 酸效应

酸效应对条件电极电势的影响表现在 2 个方面^[4]: (1) 部分氧化还原电对的还原半反应中若有 H^+ 或 OH^- 参加, 则条件电极电势计算的 Nernst 方程 (见 1.4 中式 (6)) 中包含 $[H^+]$ 或 $[OH^-]$, 溶液酸度改变将直接引起条件电极电势的改变; (2) 一些电对的氧化态或 (和) 还原态物质若是弱酸或弱碱, 参与酸碱解离平衡, 溶液酸度的变化将改变其分布系数 (酸效应系数的倒数), 影响其存在形式, 从而引起条件电极电势的变化; 部分电对上述 2 种情况兼而有之。表 2 给出了酸效应下条件电极电势估算时计算器可激活选项的功能及其适用情况。

【例 5】忽略离子强度影响, 分别计算 $\text{pH}=8.00$ 和 $[H^+]=5.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, $\text{As(V)}/\text{As(III)}$ 电对的条件电极电势^[4]。已知 H_3AsO_4 的 pK_{a1} 、 pK_{a2} 和 pK_{a3} 分别为 2.20、7.00 和 11.5, HAsO_2 的 pK_a 为 9.22。

在条件电极电势估算界面, 根据电对确定电极反应为 $1 \text{ Ox} (\text{H}_3\text{AsO}_4) + 2 \text{ H}^+ + 2 e^- \rightarrow 1 \text{ Red} (\text{HAsO}_2) + 2 \text{ H}_2\text{O}$, 标准电极电势 $\varphi^0=0.559 \text{ V}$, 小数保留位数 dd 设置为 3 位, 右侧选择确定副反应类型为酸效应。电极反应有 H^+ 参与且氧化态 As(V) 和还原态 As(III) 的平衡浓度受 $[H^+]$ 控制, 其分布系数在 $\text{pH}=8.0$ 的弱碱性溶液中均

表 2 酸效应下电极电势计算器可激活选项的功能及其适用情况

Table 2 Function and applicability of activatable options of electrode potential calculator under acidic effect

序号	可激活选项	需输入或设定的参数	计算获取的参数	可激活选项的适用情况
(1)	R-[H]	$[H^+]$ 、 SN_H	—	H^+ 参与电极反应且酸度不影响电对氧化态和还原态平衡浓度
(2)	P-[OH]	$[OH^-]$ 、 SN_{OH}	—	OH^- 参与电极反应且酸度不影响电对氧化态和还原态平衡浓度
(3)	[Ox]	Ox 类型及其 pK_a 、pH	$[Ox]$ 、 δ_{Ox}	酸度对电对氧化态平衡浓度的影响
(4)	[Red]	Red 类型及其 pK_a 、pH	$[Red]$ 、 δ_{Red}	酸度对电对还原态平衡浓度的影响



Fig. 6 Estimation of conditional electrode potential for As(V)/As(III) under acidic effect (pH=8.0)

图 6 酸效应下 (pH=8.0) As(V)/As(III) 电对条件电极电势的估算

发生改变。据此依次激活表 2 中 “[Ox]” “[Red]” 和 “R-[H]” 选项（图 6），氧化态和还原态的分析浓度均默认为 1 mol · L⁻¹，选择 Ox 类型为三元酸，输入 pK_{a1} = 2.20、pK_{a2} = 7.00、pK_{a3} = 11.5 和 pH = 8.00；选择 Red 的类型为一元酸，输入 pK_a = 9.22 和 pH = 8.00；在 “R-[H]” 模块处输入 [H⁺] = 1e-8，SN_H = 2；可计算求得 δ_{Ox} = [Ox] = [As(V)] = 1.44 × 10⁻⁷ 和 δ_{Red} = [Red] = [As(III)] = 0.943 2；pH = 8.00 时，As(V)/As(III) 的条件电极电势 φ^{0′} = -0.114 V，较标准电极电势下降达 0.445 V，与教科书计算结果一致^[4]。分析化学中常直接选择用 I₃⁻（电对 I₂/I₃⁻ 的电极电势为 0.545 V）在 NaHCO₃ 溶液中滴定 HAsO₂ 以实现 As(III) 的定量测定，是直接碘量法的一种分析应用^[4-5]。

表 3 沉淀生成效应下电极电势计算器可激活选项的功能及其适用情况

Table 3 Function and applicability of activatable options of electrode potential calculator under precipitation effect

序号	可激活选项	需输入或设定的参数	计算获取的参数	可激活选项的适用情况
(1)	[Ox]	Ox _a A _b 类型、[A] _{Ox} 、K _{sp}	[Ox]	电对氧化态生成沉淀 Ox _a A _b 且沉淀剂 A 平衡浓度不受 pH 影响
(2)	[A] _{Ox}	H _n A 类型、pK _a 、pH 和 c _{HnA}	[A] _{Ox} 、δ _A 、α _{A(H)}	酸度对电对氧化态沉淀剂 A 平衡浓度的影响
(3)	[Red]	Red _a A _b 类型、[A] _{Red} 、K _{sp}	[Red]	电对还原态生成沉淀 Red _a A _b 且沉淀剂 A 平衡浓度不受 pH 影响
(4)	[A] _{Red}	H _n A 类型、pK _a 、pH 和 c _{HnA}	[A] _{Red} 、δ _A 、α _{A(H)}	酸度对电对还原态沉淀剂 A 平衡浓度的影响

强酸条件 ([H⁺] = 5.0 mol · L⁻¹) 下，As(V) 和 As(III) 分别主要以酸性型体 H₃AsO₄ 和 HAsO₂ 存在，其平衡浓度约等于分析浓度（分布系数 δ 约等于 1），此时电极电势的变化主要受参与电极反应的氢离子浓度控制。据此仅勾选激活 “R-[H]” 选项，输入 [H⁺] = 5.0 和 SN_H = 2，计算获得电对的条件电极电势为 0.600 V，较标准电极电势上升 0.041 V，与教科书计算结果一致^[4]。可见，随着溶液酸度的增加，As(V)/As(III) 电对的条件电极电势也逐渐增大，电对氧化态物质 As(V) 的氧化能力也不断增强，与文献描述一致^[1]。分析化学中常使用间接碘量法来定量测定样品中 As(V) 的含量，即在 5.0 mol · L⁻¹ HCl 中，H₃AsO₄ 首先将 I⁻ 氧化生成一定量的 I₂，之后用 Na₂S₂O₃ 标准溶液进行滴定，以实现 As(V) 的定量测定^[4-5]。

3.2.3 沉淀生成效应

在溶液体系中，若有与电对氧化态或（和）还原态生成难溶沉淀物的沉淀剂存在，使得氧化态或（和）还原态物质的游离态形式和平衡浓度大大降低，将导致条件电极电势的改变^[4]。当氧化态和还原态物质均可生成沉淀时，需要根据沉淀的类型和溶度积常数进行具体分析，从而确定条件电极电势的大小。表 3 给出了沉淀生成效应下条件电极电势估算时计算器可激活选项的功能及其适用情况。

【例 6】忽略离子强度影响，已知 AgCl 的溶度积常数 K_{sp}(AgCl) = 1.77 × 10⁻¹⁰，计算 [Cl⁻] = 1 mol · L⁻¹ 时 Ag⁺/Ag 电对的条件电极电势^[1,15]。

进入条件电极电势估算界面，根据电对确定电极还原反应为 1 Ox(Ag⁺) + 1 e⁻ → 1 Red(Ag)，标准电极电势为 0.80 V，小数保留位数 dd 设置为 2 位；右侧选择沉淀生成效应，由于电对中氧化态 Ag⁺ 与 Cl⁻（沉淀剂 A = Cl⁻）生成了 AgCl 沉淀，使得电极电势发生了变化。据此勾选激活表 3 中 “[Ox]” 选项（图 7），选择氧化态生成沉淀

Ox_aA_b 的类型为 1-1, 输入 $[\text{A}]_{\text{Ox}} = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $K_{\text{sp}} = 1.77 \times 10^{-10}$, 点击计算按钮, 可获得电对氧化态 $[\text{Ox}]$ (即 Ag^+) 此时的浓度为 $1.77 \times 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 电对的条件电极电势为 0.22 V, 较标准电极电势下降达到了 0.58 V, 计算结果与例 2 相同。可见, 通过转换视角, $[\text{Cl}^-] = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 生成沉淀副反应存在下 Ag^+/Ag 电对的条件电极电势 (Ag^+/Ag 电对在非标准状态下电极电势的一种情况) 可看作是 AgCl/Ag 电对的标准电极电势^[1-2,15,17]。

同理, 可求得 AgBr/Ag 和 AgI/Ag 2 个电对的标准电极电势分别为 0.07 V 和 -0.15 V, 与教科书附录表数据一致^[4-5]。实际上, 根据电极电势的一致性原则^[16], Ag^+/Ag 电对和 AgX/Ag 电对可看作是与难溶盐 AgX 的沉淀-溶解平衡相关联的同一价态元素的 2 类电极 (金属电极和金属-金属难溶盐电极) 对应的氧化还原电对, 虽然标准电极电势不同, 但实质相同, 电极电势一定相同^[1]。

Fig. 7 Estimation of conditional electrode potential for Ag^+/Ag under precipitation effect

图 7 沉淀生成效应下 Ag^+/Ag 电对条件电极电势的估算

【例 7】计算 OH^- 的浓度为 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时 $\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Fe}(\text{OH})_2$ 电对的标准电极电势^[1], 已知 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 和 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 的溶度积常数 K_{sp} 分别为 2.79×10^{-39} 和 4.87×10^{-17} , $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 电对的标准电极电势为 0.771 V。

由上例分析可知, $\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Fe}(\text{OH})_2$ 电对的标准电极电势可看作是 $[\text{OH}^-] = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 生成沉淀副反应存在下 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 电对的条件电极电势 ($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 电对在非标准状态下电极电势的一种情况)。据此勾选激活 “[Ox]” “[Red]” 选项 (图 8), 选择氧化态物质 (Fe^{3+}) 生成沉淀 Ox_aA_b 的类型为 1-3, 输入沉淀剂 $[\text{A}]_{\text{Ox}} = [\text{OH}^-] = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $K_{\text{sp}} = 2.79 \times 10^{-39}$; 选择还原态物质 (Fe^{2+}) 生成沉淀 Red_aA_b 的类型为 1-2, 输入沉淀剂 $[\text{A}]_{\text{Red}} = [\text{OH}^-] = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $K_{\text{sp}} = 4.87 \times 10^{-17}$; 可计算获得碱性介质条件下 $\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Fe}(\text{OH})_2$ 电对的标准电极电势为 -0.55 V, 与教科书附录表数据 (-0.56 V) 基本一致^[1]。上述 2 个实例计算结果表明, 电对氧化态物质生成沉淀副反应存在条件下, 电极电势大大下降, 甚至由正转负, 进而可能改变氧化还原反应或滴定进行的方向。分析化学中采用碘量法测铜时^[4-5], 电对 $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ 中还原态物质 Cu^+ 与 I^- 生成难溶性沉淀 CuI , 使得条件电极电势大大增加, 超过了电对 I_2/I_3^- 的电极电势, 故可以基于 Cu^{2+} 与 I^- 之间的氧化还原反应来测定铜。

Fig. 8 Calculation of standard electrode potential for $\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Fe}(\text{OH})_2$

图 8 $\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Fe}(\text{OH})_2$ 电对标准电极电势的计算

3.2.4 配合物生成效应

溶液中总有各种阴离子存在, 它们常与金属离

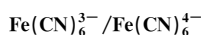
表 4 配合物生成效应下电极电势计算器可激活选项的功能及其适用情况

Table 4 Function and applicability of activatable options of electrode potential calculator under complex effect

序号	可激活选项	需输入或设定的参数	计算获取的参数	可激活选项的适用情况
(1)	$[\text{Ox}]$	配合物 OxL_m 的 m 值及其 $\lg\beta$, $[\text{L}]_{\text{Ox}}$	$[\text{Ox}]$, $\alpha_{\text{Ox}(\text{L})}$	电对氧化态生成稳定配合物 OxL_m 且配体 L 平衡浓度不受 pH 影响
(2)	$[\text{L}]_{\text{Ox}}$	H_nL 类型及其 pK_a , pH , c_L	δ_L , $[\text{L}]_{\text{Ox}}$	酸度对电对氧化态配体 L 平衡浓度的影响
(3)	$[\text{Red}]$	配合物 RedL_m 的 m 值及其 $\lg\beta$, $[\text{L}]_{\text{Red}}$	$[\text{Red}]$, $\alpha_{\text{Red}(\text{L})}$	电对还原态生成稳定配合物 RedL_m 且配体 L 平衡浓度不受 pH 影响
(4)	$[\text{L}]_{\text{Red}}$	H_nL 类型及其 pK_a , pH , c_L	δ_L , $[\text{L}]_{\text{Red}}$	酸度对电对还原态配体 L 平衡浓度的影响



Fig. 9 Calculation of standard electrode potential for

图9 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 电对标准电极电势的计算

子的氧化态或(和)还原态生成稳定的配合物,使得其游离存在形式和平衡浓度发生下降,导致条件电极电势的改变^[4-5]。当氧化态和还原态物质均可生成相同类型的配合物时,需要进一步比较所生成配合物的稳定性高低,即稳定常数的大小。在氧化还原滴定中,常利用这种效应来消除干扰,提高测定结果的准确度^[4]。表4给出了配合物生成效应下条件电极电势估算时计算器可激活选项的功能及其适用情况。

【例8】计算 CN^- 的总浓度为 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 电对的标准电极电势,已知 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 和 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 的累积稳定常数 $\lg \beta_6$ 分别为 42 和 35^[4-5]。

由例7分析可知,通过转换视角,化繁为简, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 电对的标准电极电势可看作是 $[\text{CN}^-]=1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,生成配合物副反应存在下 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 电对的条件电极电势($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 电对在非标准状态下电极电势的一种情况)。据此勾选激活表4中“[Ox]”“[Red]”选项(图9),氧化态和还原态的分析浓度均默认为 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,选择生成的配合物 OxL_m 和 RedL_m 中 $m=6$,依次将 $\lg \beta_1 \sim \lg \beta_5$ 均设置为 0, $\lg \beta_6$ 分别设置为 42 和

35,可计算获得氧化态和还原态的副反应系数 $\alpha_{\text{Ox(L)}}$ 和 $\alpha_{\text{Red(L)}}$ 分别为 1×10^{42} 和 1×10^{35} , $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 电对的条件电极电势,即 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 电对的标准电极电势为 0.36 V,与教科书附录表数据一致^[4-5]。

【例9】计算 $\text{pH}=4.00$, F^- 的分析浓度为 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 电对的条件电极电势^[4]。忽略离子强度影响,已知 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 电对的标准电极电势为 0.771 V, $\text{Fe}^{3+}-\text{F}^-$ 配离子的 $\lg \beta_1=5.28$ 、 $\lg \beta_2=9.30$ 、 $\lg \beta_3=12.06$ 和 $\lg \beta_5=15.77$, HF 的 $\text{pK}_a=3.18$ 。

进入条件电极电势估算界面,根据电对确定电极反应为 $1 \text{ Ox}(\text{Fe}^{3+}) + 1 \text{ e}^- \rightarrow 1 \text{ Red}(\text{Fe}^{2+})$,标准电极电势 $\varphi^0=0.771 \text{ V}$,小数保留位数 dd 设置为 3 位;右侧选择配合物生成效应,由于电对中氧化态 Fe^{3+} 可与阴离子 F^- (F^- 作为配体 L) 生成多种 $\text{Fe}^{3+}-\text{F}^-$ 配合物,且配体 F^- 还参与 HF 的弱酸解离平衡,从而使得电极电势发生了变化。



Fig. 10 Estimation of conditional electrode potential for

图10 配合物生成效应下 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 电对条件电极电势的估算

据此首先勾选激活“[L]Ox”选项(图10),选择 H_nL 的类型为一元酸,输入 $\text{pK}_a=3.18$, $\text{pH}=4.00$,以及 $c_L=0.10$,点击计算按钮,可获

得配体 L ($L=F^-$) 的分布系数 δ_L 和 $[L]_{Ox}$ 分别为 0.868 5 和 0.086 85; 进一步勾选激活 “[Ox]” 选项, 氧化态的分析浓度默认为 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 选择生成的配合物 OxL_m 中 $m=6$, 依次输入 $\lg\beta_1$ 、 $\lg\beta_2$ 、 $\lg\beta_3$ 、 $\lg\beta_4$ 、 $\lg\beta_5$ 和 $\lg\beta_6$ 分别为 5.28、9.30、12.06、0、15.77 和 0, 以及 $[L]_{Ox}=0.086 85$, 可计算获得电对氧化态的副反应系数 $\alpha_{Ox(L)}$ 为 2.986×10^{10} , 平衡浓度 $[Ox]$ 为 $3.348 \times 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 电对的条件电极电势为 0.151 V, 较标准电极电势下降三分之二多, 与教科书计算结果一致^[4]。为了简化计算, 若仅输入 $\lg\beta_5=15.77$ 时, 电极电势计算结果为 0.152 V, 与前述结果仅相差 0.001 V, 可忽略不计。分析化学中采用碘量法测铜时, 为了消除试样中铁的干扰^[5], 常加入 NH_4HF_2 , 使得 F^- 与 Fe^{3+} 生成稳定的 $[FeF_6]^{3-}$, 降低 Fe^{3+}/Fe^{2+} 电对的电势, 使 Fe^{3+} 难以将 I^- 氧化生成 I_2 。又如, 重铬酸钾法测定全铁时^[5], 常在试液中加入 H_3PO_4 , 使其与 Fe^{3+} 生成稳定的配合物, 降低电对 Fe^{3+}/Fe^{2+} 的电极电势, 增大滴定突跃范围, 以减少滴定误差。

3.3 标准平衡常数的计算

计算获取化学反应的标准平衡常数 ($K^\ominus$) 是无机化学课程中氧化还原反应和物理化学课程中电池热力学的教学重点和难点^[1-2,6-7]。化学反应的标准平衡常数是表明反应系统处于平衡状态的一种数量标志, 定量地描述了一定条件下可逆反应所能达到的最大限度, 可以利用其来解决生产生活中的许多问题, 如判断反应限度、预测反应方向、计算平衡组成及标准吉布斯自由能变等。

基于电化学与热力学桥梁公式 $-n(\varphi_+^\ominus - \varphi_-^\ominus)F = \Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K^\ominus$ ($\Delta_r G_m^\ominus$ 为反应标准摩尔吉布斯自由能变, $\varphi_+^\ominus$ 和 $\varphi_-^\ominus$ 为正负极的标准电极电势), 电极电势计算器可以直接计算获得电池的标准电动势 $E^\ominus$ 和氧化还原反应的平衡常数。通过设计或设想反应在不同类型原电池中进行, 查表或计算获知 $\varphi_+^\ominus$ 和 $\varphi_-^\ominus$ 后, 可进一步求算非氧化还原反应的平衡常数, 如水的离子积、弱电解质的解离常数、配合物的稳定常数以及难溶盐的溶度积常数等, 本文不再赘述, 可参考相关文献^[19-24] 和化学教科书^[1-2,6-7]。

4 结语

基于 Python 编程语言, 采用 PyQt5 设计开发了一款图形用户界面电极电势计算器。数据库导入或自定义添加氧化还原电对和选择确定电对介质体

系后, 仅通过简单的平衡浓度或分析浓度、活度系数、各类平衡常数等参数的设置, 即可实现非标准状态下电对电极电势的计算和条件电极电势的估算, 具有较强的开放性、灵活性和普适性。该计算器界面简单友好、布局合理, 无需安装和建立复杂的计算公式, 用户可直接在 Windows 平台上运行和使用。电极电势计算器的设计开发, 打破了无机化学、分析化学以及物理化学课程中电极电势教学内容的割裂和界限, 应用于学生自主探究学习和教师教学, 不仅可以提高计算效率, 而且能够帮助学生厘清电极电势计算的逻辑基础, 提高分析和解决问题的能力, 真正做到举一反三、触类旁通, 进而提升教学效果。

参 考 文 献

- [1] 吉林大学, 武汉大学, 南开大学, 等. 无机化学 (下册). 4 版. 北京: 高等教育出版社, 2019
- [2] 王运, 胡先文. 无机及分析化学. 5 版. 北京: 科学出版社, 2019
- [3] 邵利民. 分析化学. 北京: 科学出版社, 2016
- [4] 陈兴国, 何疆, 陈宏丽, 等. 分析化学. 2 版. 北京: 高等教育出版社, 2021
- [5] 武汉大学. 分析化学 (上册). 6 版. 北京: 高等教育出版社, 2016
- [6] 天津大学物理化学教研室. 物理化学 (下册). 6 版. 北京: 高等教育出版社, 2017
- [7] 傅献彩, 侯文华. 物理化学 (下册). 6 版. 北京: 高等教育出版社, 2022
- [8] Haynes W M. CRC Handbook of Chemistry and Physics. 96th ed. Boca Raton: CRC Press, 2015-2016
- [9] 严宣申. 化学教育, 2012, 33 (8): 84-88
- [10] 李心爱. 化学教育 (中英文), 2017, 38 (10): 20-21
- [11] 陈建平, 许立. 化学教育 (中英文), 2002, 23 (3): 43-45
- [12] 刘晓莉, 张颖, 梁萍. 化学教育 (中英文), 2021, 42 (14): 109-112
- [13] 王爱丽. 大学化学, 1994, 9 (4): 55-56
- [14] 刘建华, 王建. 大学化学, 2000, 15 (15): 14-16
- [15] 苏凌浩, 马传利, 曲宝涵. 化学教育, 2016, 37 (16): 13-15
- [16] 张来英, 李海燕, 陈良坦. 化学教育 (中英文), 2020, 41 (8): 101-104
- [17] 梁爱琴, 钱备, 宁静, 等. 化学教育 (中英文), 2022, 43 (6): 39-44
- [18] 王彦恺, 郭长艳. 化学教育 (中英文), 2022, 43 (18): 87-91
- [19] 章应辉. 大学化学, 2015, 30 (3): 66-70
- [20] 刘林. 中学化学教学参考, 2016 (6): 66-68
- [21] 刘晓莉, 张颖, 杨芳, 等. 山东化工, 2022, 51 (18):

- 155—157
- [22] 张文广, 高兆芬, 计从斌, 等. 化学教育 (中英文), 2020, 41 (24): 110—113
- [23] 游丹, 王会生. 广州化工, 2020, 48 (8): 124—127
- [24] 丁莉莉, 苏建宇. 化学教育 (中英文), 2019, 40 (2): 28—30

Development and Teaching Application of Electrode Potential Calculator

LI Wei NING Ai-Min WU Lu-Lu YUE Yang WANG Shun JIA Shu-Heng

LI Hui XU Cui-Lian**

(College of Science, Henan Agricultural University, Zhengzhou 450002, China)

Abstract Electrode potential is an important physical quantity and basic data in the teaching of basic chemistry courses. By deeply integrating modern information Python technology with electrode potential teaching, we have independently developed a graphical user interface (GUI) electrode potential calculator. Based on the two basic quantitative relationships of material balance and charge balance, combined with specific application examples, using the electrode reduction reaction of electric pairs and Nernst equation of electrode potential, this paper first introduces two ways for calculators to quickly calculate and obtain electrode potential in non-standard states, starting from standard electrode potential and conditional electrode potential, respectively. Afterwards, we focused on the estimation of the conditional electrode potential under the presence of salt effect or side reactions, such as acid effect, precipitation generation effect and complex generation effect. The interface design of the electrode potential calculator is simple, easy to operate, and has strong openness, flexibility, and universality. It does not require installation and professional programming knowledge, and can be directly run on the Windows platform, making it easy for teachers to teach and students to learn independently.

Keywords electrode potential calculator; Python; standard electrode potential; conditional electrode potential; side reaction