

第五章、氧化还原反应

学习要求

- 1、掌握氧化还原反应的基本概念，能配平氧化还原反应式。
- 2、理解电极电势的概念，能用能斯特公式进行有关的计算。
- 3、掌握电极电势在有关方面的应用。
- 4、了解原电池电动势与吉布斯自由能变的关系。
- 5、掌握元素电势图及其应用。

化学反应分为两类

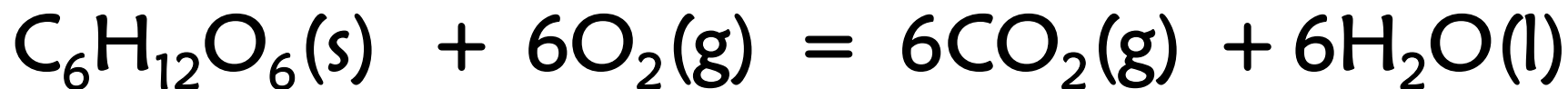
(1) 反应过程中反应物之间没有电子转移，如酸碱反应、沉淀反应、配位反应等

(2) 反应过程中反应物之间发生电子转移，如氧化还原反应

氧化还原反应是化学中最重要的反应，如工业上元素的提取，能源的获取，有机物的合成，各行各业的物质生产等。

化工生产中约50%以上的反应涉及氧化还原反应。

氧化还原反应对生物体具有重大意义，如生命活动过程中的能量很多是直接依靠营养物质的氧化而获得的。(呼吸作用)



$$\Delta_r H_m = -2870 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

5.1 氧化—还原反应的基本概念

1、氧化和还原

还原是物质获得电子的作用，氧化是物质失去电子的作用。

凡是物质的氧化数（态）有变化的反应，就称为氧化还原反应。

氧化过程： 氧化态升高的过程，还原剂（失去电子得过程）

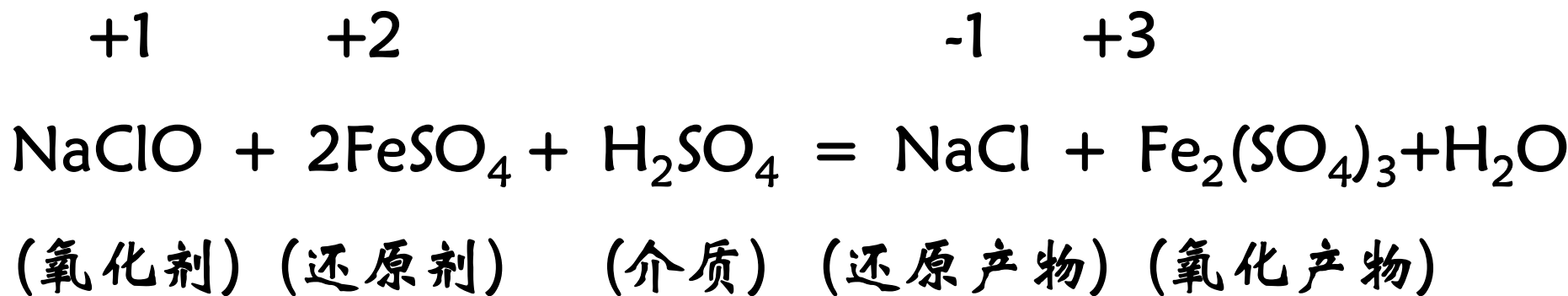
还原过程： 氧化态降低的过程，氧化剂（得电子过程）

氧化型： 高氧化态 氧化剂

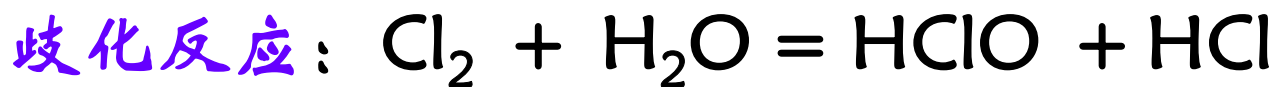
还原型： 低氧化态 还原剂

中间态： 既可作为氧化剂，又可做为还原剂

还原型 = 氧化型 + ne

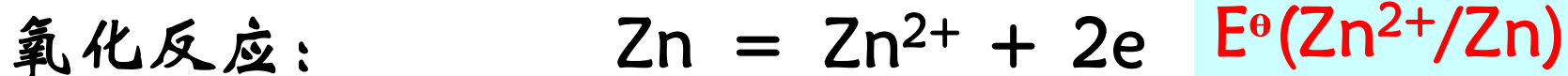


(氧化还原发生在同一个化合物中, 但不同元素间)



(氧化还原发生在同一化合物中的同一元素)

氧化还原反应可分别用氧化反应和还原反应两个半反应来表示。

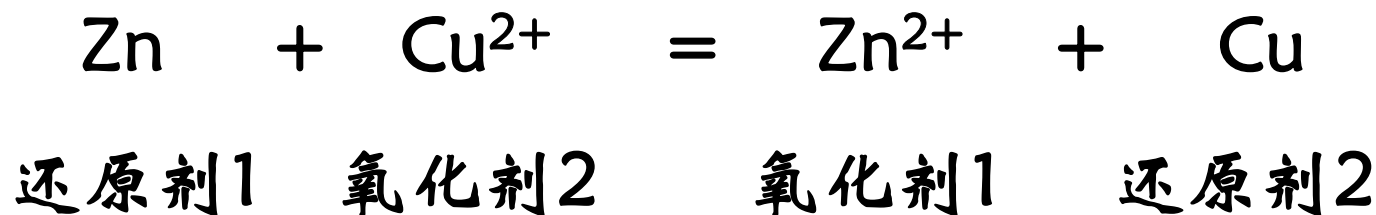


有时候反应中的 H^+ 或 OH^- 也要写入半反应式。

氧化还原电对: 氧化数高的物质称氧化型物质,
氧化数低的物质称还原型物质。

氧化反应和还原反应两个半反应必须**同时进行**，
因为电子有得者就必定有失者。

氧化还原反应是两个(或两个以上)氧化还原电对共
同作用的结果。

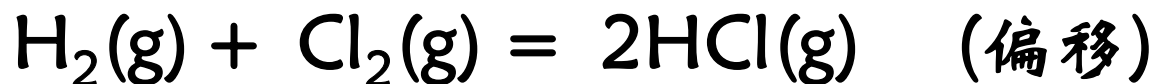
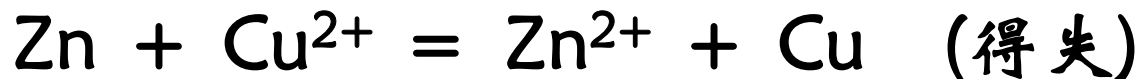


若氧化剂降低氧化数的趋势越强，其氧化能力越强，其共轭的还原剂的还原能力就越弱。

同样，还原剂的还原能力越强，其共轭的氧化剂的氧化能力就越弱。

氧化还原反应一般按照较强的氧化剂和较强的还原剂相互作用的方向进行。

氧化还原反应的本质在于电子的得失或偏移。



2、氧化数和原子价

氧化数：表示某元素一个原子的表现电荷数，

假设共用电子指定给电负性大的原子而求得。

[电负性]：是指分子内原子吸引电子的能力。

元素电负性大，原子在分子内吸引电子能力就强。

HCl（共价分子，共用电子对，不得失电子）

但是其氧化数是 H +1, Cl, -1

确定氧化数的原则是：

①单质中元素原子的氧化数等于零。

②中性分子中，所有元素原子的氧化数的代数和应等于零；共价化合物中，电负性较大的元素氧化数为负，电负性较小元素的氧化数为正，总的代数和为零。

③在离子化合物中，元素原子的氧化数等于相应离子的正负电荷数：在多原子组成的离子中，所有元素原子氧化数的代数和等于该离子的电荷数；单原子离子的氧化数等于它所带的电荷数。

④氢的氧化数一般为+1,

但在活泼金属氢化物中为-1;

氧的氧化数一般为-2,

在过氧化物 (H_2O_2) 中为-1,

在超氧化物 (KO_2) 中为-1/2,

在氟化物 OF_2 、 O_2F_2 中分别为+2和+1;

卤素原子在卤化物中为-1;

硫在硫化物中氧化数为-2。

但氧化数的概念并不十分严格。

如 $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ 中6个 NH_3 分子向 Co^{3+} 给出6对电子对，大大降低了 Co^{3+} 上的正电荷；又如 CH_3COOH 中C-C键之间的电子对偏向-COOH中的C原子。

氧化数与化合价的区别：

化学上把一种元素以一定数目的原子跟其它元素一定数目的原子互相化合的性质，叫做这种元素的**化合价（或原子价）**。或者表示元素原子能够化合或置换一价原子（H）或一价基团（OH⁻）的数目。

在许多化合物中（如离子化合物），原子的氧化数和化合价往往数值上相同，二者在总的方面是一致的，但化合价只能是整数，而氧化数可为分数。

如： Fe_3O_4 中Fe的氧化数为 $+8/3$

但在共价化合物中二者往往相差很大。

如 CH_4 ， CH_3Cl ， CH_2Cl_2 ， CHCl_3 中，C的氧化数依次为-4，-2，0，+2，而C的化合价皆为4。

例：确定下列物质中各元素的氧化数



解： BaH_2 Ba: +2, H: x $1(+2) + 2x = 0$, $x = -1$

$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ K: +1, O: -2, S: x

$2(+1) + 2x + 8(-2) = 0$, $x = +7$

Fe_3O_4 O: -2, Fe: x, $3x + 4(-2) = 0$, $x = +(8/3)$

$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ O: -2, S: x

$4x + 6(-2) = -2$, $x = +(5/2)$

CH_4 、 C_2H_4 、 C_2H_2 中 C 的氧化数分别为 -4、-2 和 -1。

5.2 氧化还原反应方程式的配平

配平氧化还原反应方程式的常用两种方法：

(1) 氧化数法（较简单）

(2) 离子电子法（易于反映水溶液中的反应）。

1. 氧化数法（中学的化合价法）

基本原则：反应中氧化剂元素氧化数的降低值等于还原剂元素氧化数的增加值。

即反应中的得失电子的总数相等。

配平步骤:

- (1) 写出基本反应式: 左边写反应物的化学式,
右边写生成物的化学式。
- (2) 分别计算氧化剂中元素氧化数降低的数值和还原剂中元素氧化数升高的数值。
- (3) 按照最小公倍数的原则确定氧化剂和还原剂前面的化学计量数。

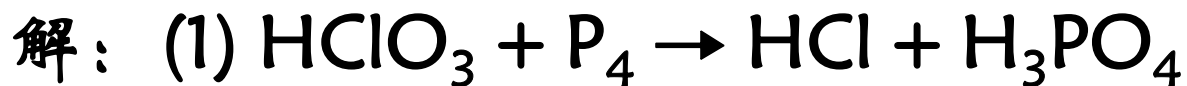
(4)配平除氢和氧元素之外的其它各种元素的原子数

(先配平氧化数有变化的元素的原子数，后配平氧化数没有变化的元素的原子数)

(5)配平氢的原子数，并找出参加反应的(或生成的)水的分子数。

(6)最后核对氧的原子数，确定方程式是否配平。

例：已知氯酸与磷作用生成氯化氢和磷酸，写出反应方程式。



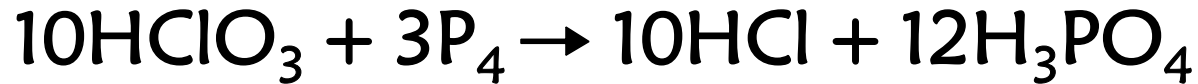
(2) 还原剂中 P 元素从 0 价变到 +5 价，共变化

$$4(5-0)=20 \quad \times 3$$

氧化剂中 Cl 元素从 +5 价变到 -1 价，共变化

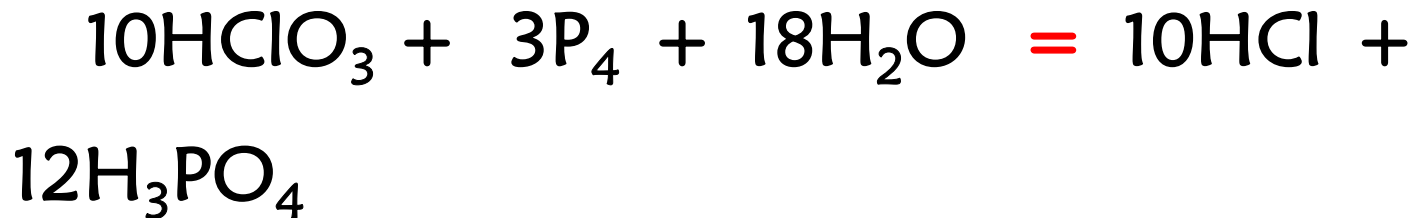
$$-1-5=-6 \quad \times 10$$

(3) 最小公倍数 60,



方程式左边比右边少36个H原子，少18个O原子，应在左边加18个H₂O

(4)配平氢原子数目，用水分子补足：



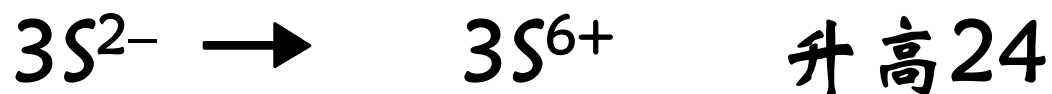
(5)核对氧原子数目，确定方程式是否配平。

(\rightarrow 改成 $=$)

例



氧化数升高的元素:

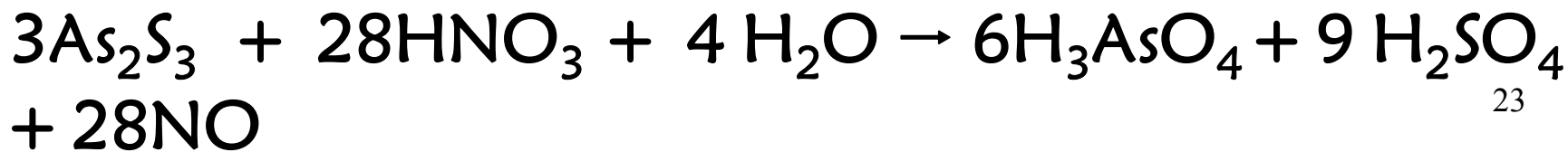


} 共升高28



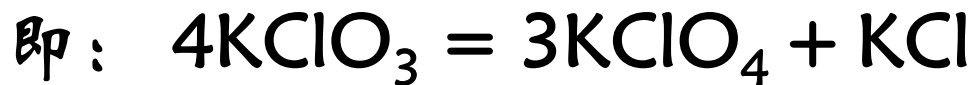
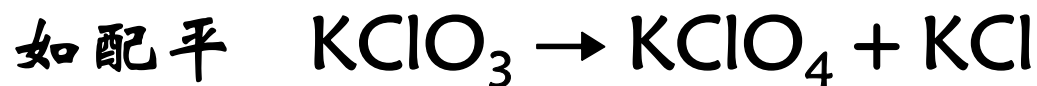
左边28个H, 84个O; 右边36个H, 88个O

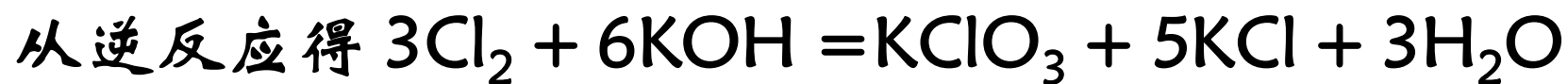
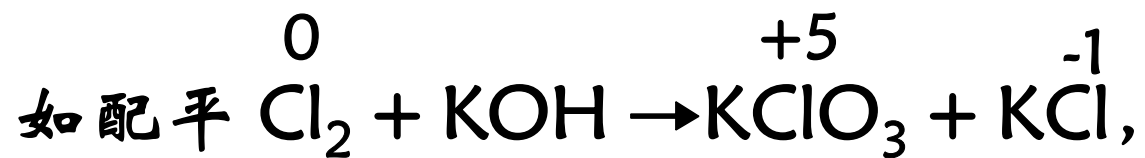
左边比右边少8个H, 少4个O



例3: 歧化反应和自氧化还原反应的配平:

确定氧化数的变化后, 从逆反应着手配平较为方便, 或者将反应物一部分看作氧化剂, 另一部分看作还原剂。





2 离子电子法

具体步骤:

- (1) 将反应式改写成氧化反应和还原反应两个半反应;
- (2) 将半反应式的原子数和电荷数配平;
- (3) 将这些半反应加合起来, 消去其中的电子数和重复项而完成整个方程式的配平。

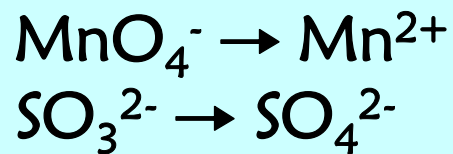
如果半反应中反应物和产物中的氧原子数不同，可以依照反应在酸性或碱性介质中进行的情况，在半反应式中加 H^+ 或 OH^- ，并利用 H_2O 的电离平衡使两侧的氧原子数和电荷数都相等。

介质	反应式左边比右边多一个氧原子	反应式左边比右边少一个氧原子
酸性	$2\text{H}^+ + \text{“O}^{2-}\text{”} \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{“O}^{2-}\text{”} + 2\text{H}^+$
碱性	$\text{H}_2\text{O} + \text{“O}^{2-}\text{”} \rightarrow 2\text{OH}^-$	$2\text{OH}^- \rightarrow \text{“O}^{2-}\text{”} + \text{H}_2\text{O}$
中性	$\text{H}_2\text{O} + \text{“O}^{2-}\text{”} \rightarrow 2\text{OH}^-$	$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{“O}^{2-}\text{”} + 2\text{H}^+$

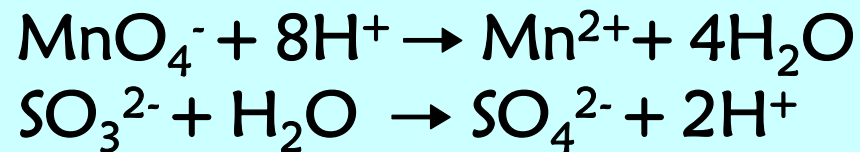
如果半反应式两边的电荷总数不相等，可在半反应式的左边或者右边加若干电子以达到电荷的平衡。这种配平了的半反应式常称为**离子电子式**。

例：配平 $\text{MnO}_4^- + \text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$ (酸性介质)

解：

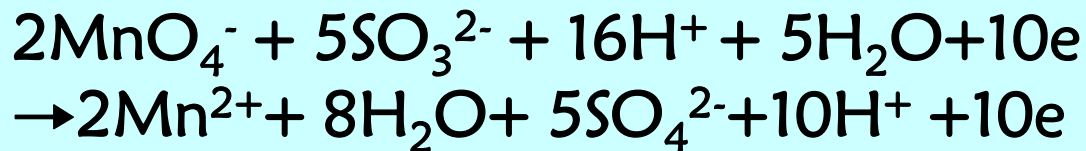
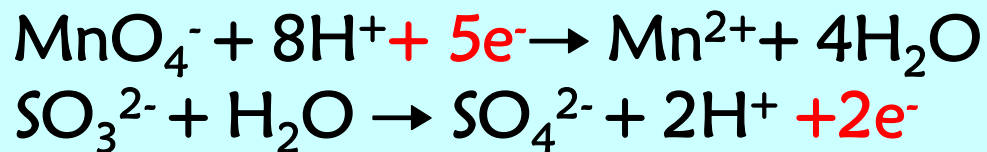


配平原子数

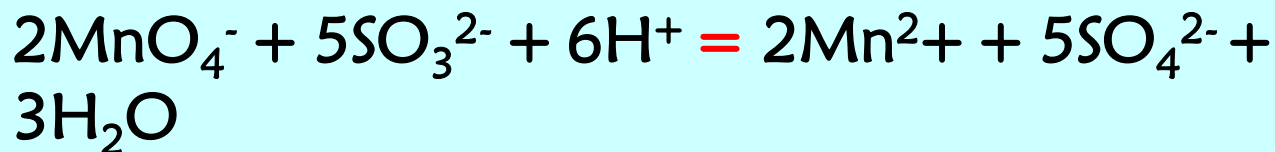


配平电荷数

上式 $\times 2$ + 下式 $\times 5$



消去同类项



例：有些参加氧化还原反应的化合物中的元素的氧化数比较难确定，用氧化数法配平存在一定困难。

如 $\text{MnO}_4^- + \text{C}_3\text{H}_7\text{OH} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$ (酸性介质)

解：

还原 $\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}$

氧化 $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$

配平原子数和电荷数

$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$

$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{COOH} + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$

上式 $\times 4$ + 下式 $\times 5$
消去同类项

$4\text{MnO}_4^- + 5\text{C}_3\text{H}_7\text{OH} + 12\text{H}^+ \rightarrow 4\text{Mn}^{2+} + 5\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH} + 11\text{H}_2\text{O}$



(正确)



(错误)

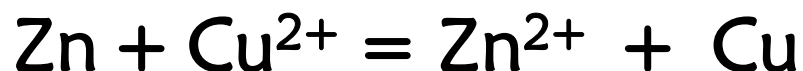


(错误)

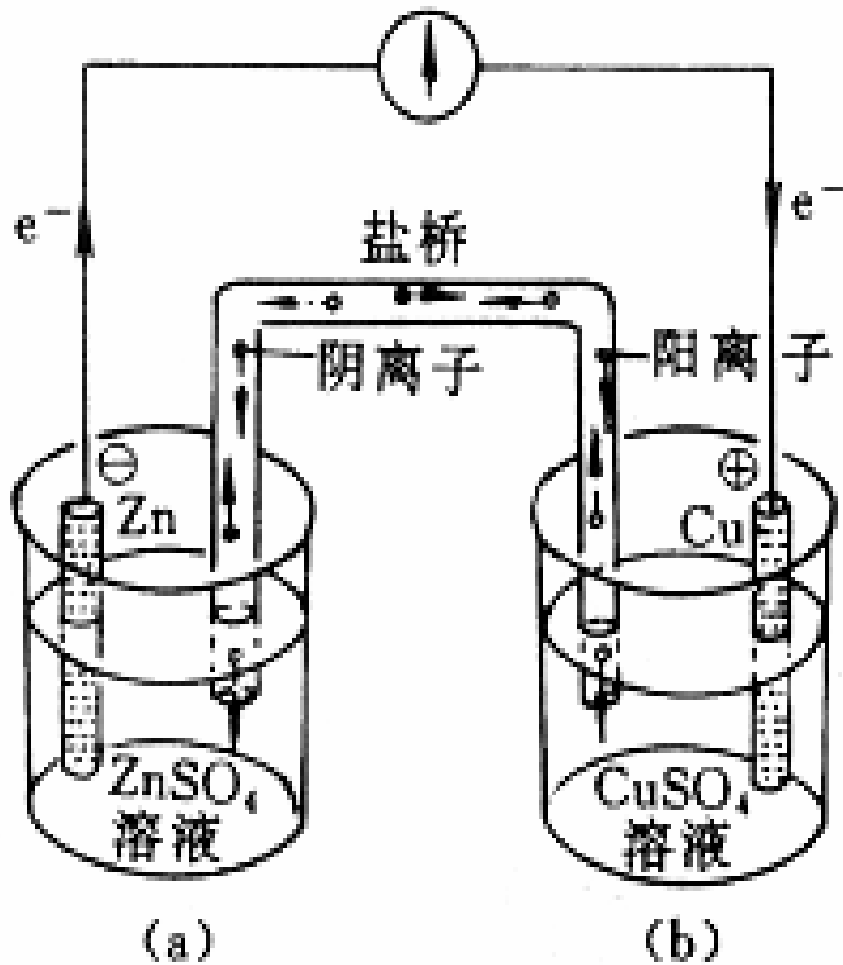
5.3 电极电势

1、原电池

Zn和CuSO₄的置换反应:



电子从Zn流向Cu²⁺，有电子流动，可用如下装置利用反应产生的电流来作功。



铜锌原电池

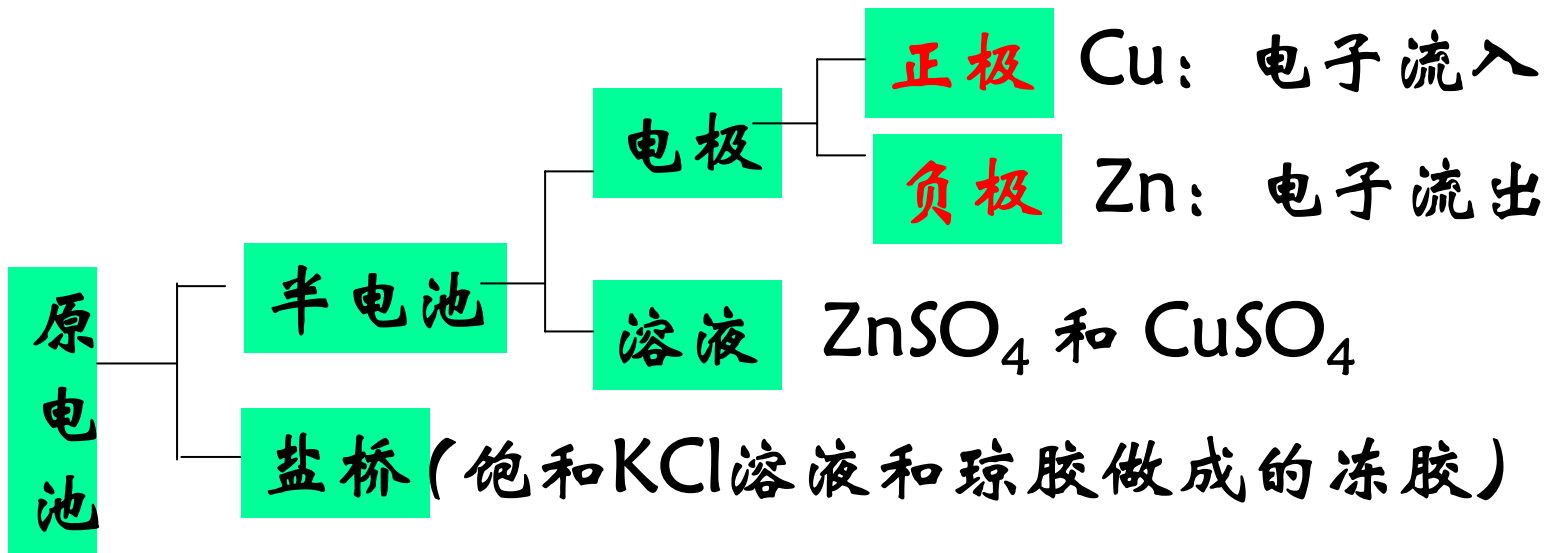


负极 电解质溶液 **盐桥** 电解质溶液 **正极**

盐桥作用：

随着氧化还原反应的进行，溶解下来的 Zn^{2+} 使 ZnSO_4 溶液带正电，而 CuSO_4 溶液中由于Cu的析出， Cu^{2+} 减少了，带上负电。这都将阻碍电子从Zn传到Cu。

通常盐桥内是由饱和KCl溶液和琼胶做成的冻胶，通过盐桥， Cl^- (主要)， SO_4^{2-} 移向 ZnSO_4 ，而 K^+ 移向 CuSO_4 溶液中，使两溶液一直保持电中性，使反应继续进行。



Zn: 负极, 发生氧化反应 $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$

Cu: 正极, 发生还原反应 $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$

总反应: $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} = \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$

定义：把化学能直接变为电能的装置称为原电池。

(通常Zn置换出Cu是化学能转变为热能，而在原电池中因为有导线连接，电子作有规则的运动，形成电流，将化学能转化为了电能)

原电池由两个半电池组成，每一个半电池由还原态物质和氧化态物质组成，称为电对。通常将氧化态写在上，还原态写在下，如 Zn^{2+}/Zn ， Cu^{2+}/Cu

电对的组成:

金属离子/金属;

同一金属不同价态的离子 ($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$);

非金属与相应的离子 (H^+/H_2)

电极的类型

(a) 金属—金属离子电极:

由金属与其离子的溶液组成, 如锌与硫酸锌溶液, 铜与硫酸铜溶液等,

简记为 $\text{Zn}^{2+} | \text{Zn}$, $\text{Cu}^{2+} | \text{Cu}$

(b) 离子型氧化-还原电极:

由惰性电极与含氧化-还原离子对的溶液所组成。

例如, $\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+} | \text{Pt}$, $\text{MnO}_4^-, \text{Mn}^{2+} | \text{Pt}$ 等。

(c) 气体—离子电极：

由气体与其正离子或负离子以及惰性电极所组成。

惰性电极(如铂、石墨等)不参加电极反应，只起传递电子的作用。氢电极就是一例：

氢电极可用符号记为 $\text{H}^+ \mid \text{H}_2(\text{g}), \text{Pt}$,

其中“,”表示 H_2 被Pt所吸附。其他气体电极有氯电极 $\text{Pt}, \text{Cl}_2(\text{g}) \mid \text{Cl}^-$ 等。也可用 $\mid, \text{H}^+ \mid \text{H}_2(\text{g}) \mid \text{Pt}$

d) 金属-金属难溶盐电极:

将金属表面涂以该金属的难溶盐（或氧化物），然后将它浸在与该盐具有相同阴离子的溶液中。

如甘汞电极，它由汞和固体甘汞(Hg_2Cl_2)和 KCl 溶液构成，其符号为 $\text{Hg}, \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) \mid \text{Cl}^-$ 。

以及 $\text{Ag}, \text{AgCl}(\text{s}) \mid \text{Cl}^-$

由于氢电极不方便，实验室常用甘汞电极作为参比电极。

由反应式写电池符号：

首先把总反应分解为两个半电极反应：

正极（还原）反应和负极（氧化）反应；

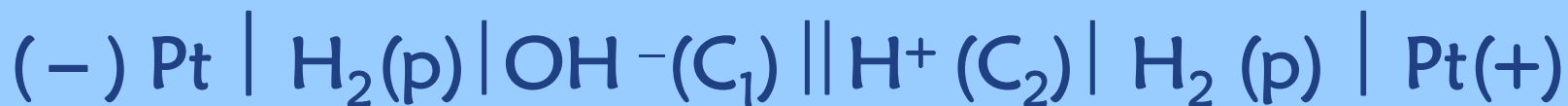
找出半电极反应的氧化还原电对，并判断所组成的电极类型；

写出两个半电极符号并组成电池。

以中和反应 $\text{H}^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq}) = \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 为电池反应，设计成一种原电池反应(用电池符号表示)，分别写出电极半反应。



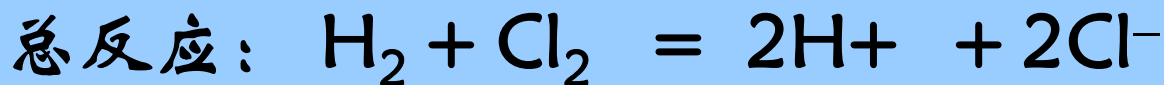
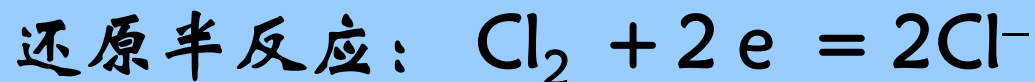
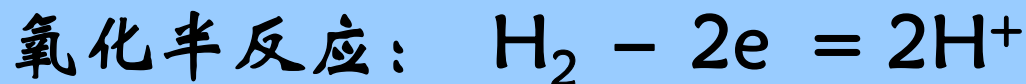
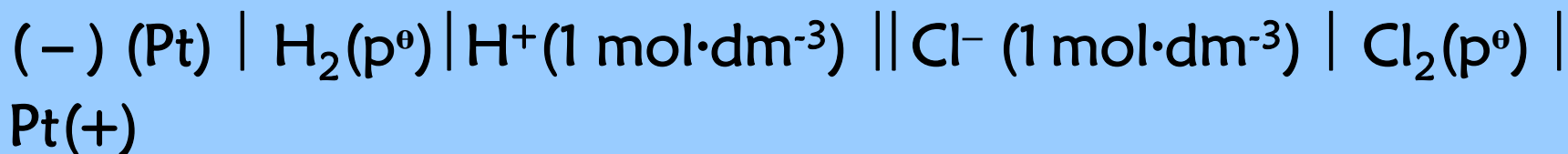
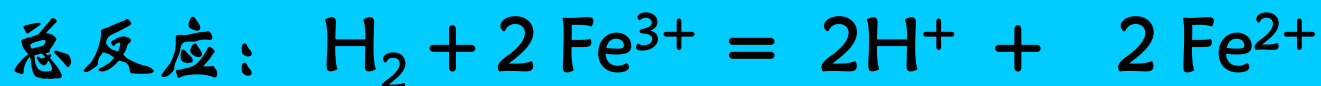
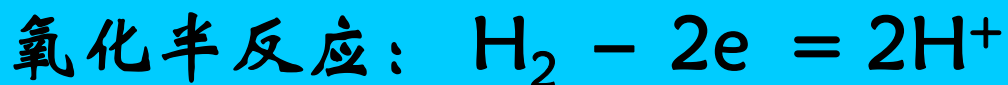
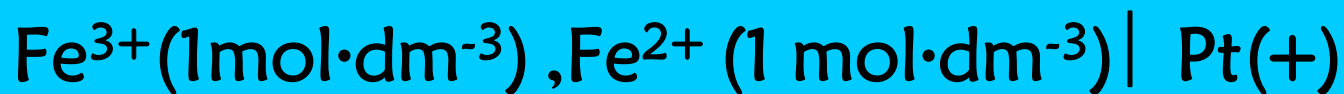
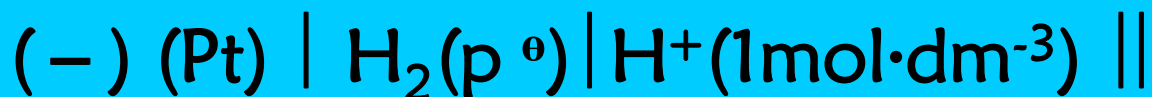
电池符号：



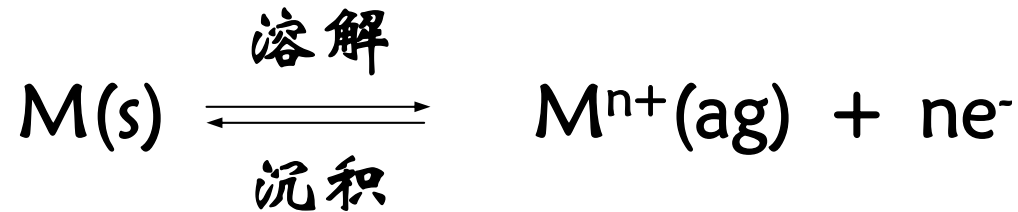
由电池符号写反应式时：

应根据电池符号分别写出两个半电极反应并分别配平（见离子电子法配平）；

在两个半反应前乘以适当系数后相加或相减并约化得到总反应方程式。

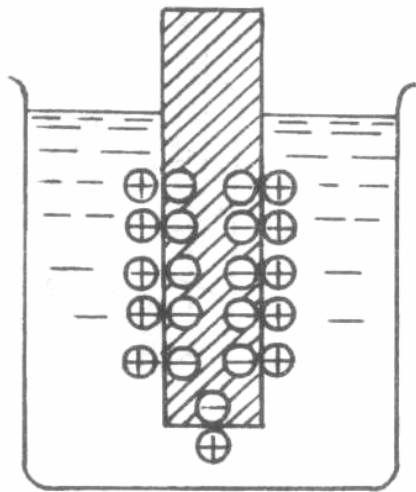


2、电极电势



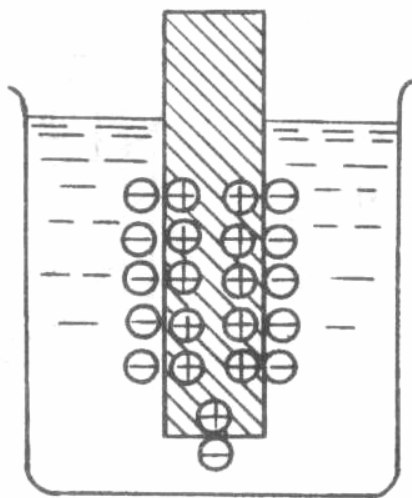
金属棒插入它的盐溶液中，金属和盐溶液间形成双电层。由于双电层的存在，金属和其盐溶液之间产生了电势差，该电势差称为金属的电极电势。

与金属本身的活泼性、金属离子在溶液中的浓度有关，还决定于温度。



(a)

溶解的倾向大于沉积的倾向，金属带负电，溶液带正电(a)。金属越活泼，盐溶液越稀，这种倾向越大。

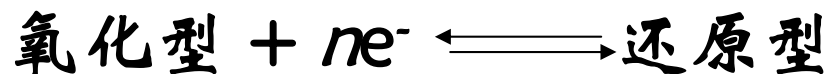


(b)

沉积的倾向大于溶解的倾向，金属带正电，溶液带负电(b)。金属越不活泼，溶液越浓，这种倾向越大。

金属的标准电极电势：指定温度下（通常298K）金属同该金属离子浓度为 $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ （确切说是活度）的溶液所产生的电势差，也称为标准还原电势。常用符号 E^\ominus 或 ϕ^\ominus 表示。

IUPAC规定：电极电势必须是指还原电势。



(氧化电势和还原电势绝对值相同，但正负号相反)

电极电势的绝对值无法测量，因此人为规定：
任何温度下标准氢电极的电极电势为零。

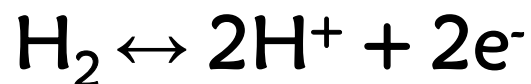
用标准氢电极和其他各种标准状态下的电极组成原电池，即可测得这些电池的电动势，从而计算各种电极的标准电极电势。

原电池的电动势等于两个电极的电极电势之差：

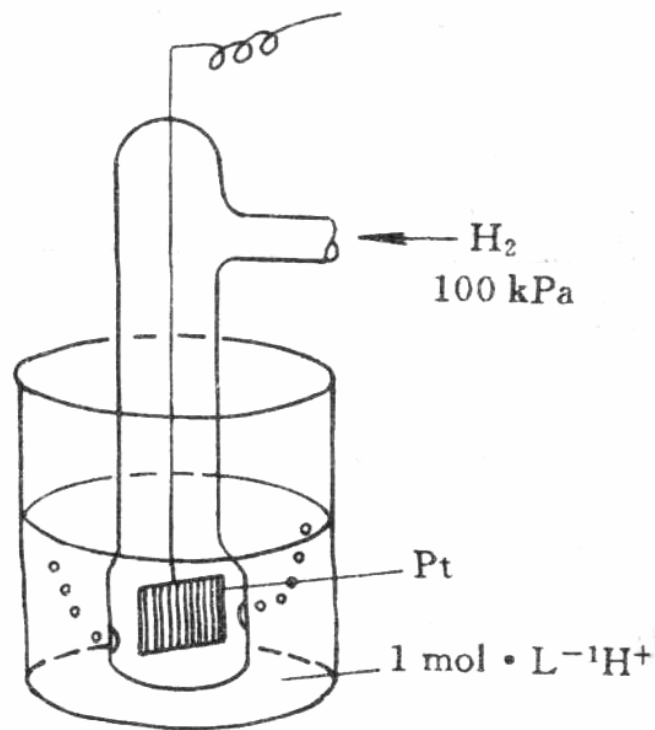
$$E^{\theta} = \varphi^{\theta}(\text{正极}) - \varphi^{\theta}(\text{负极})$$

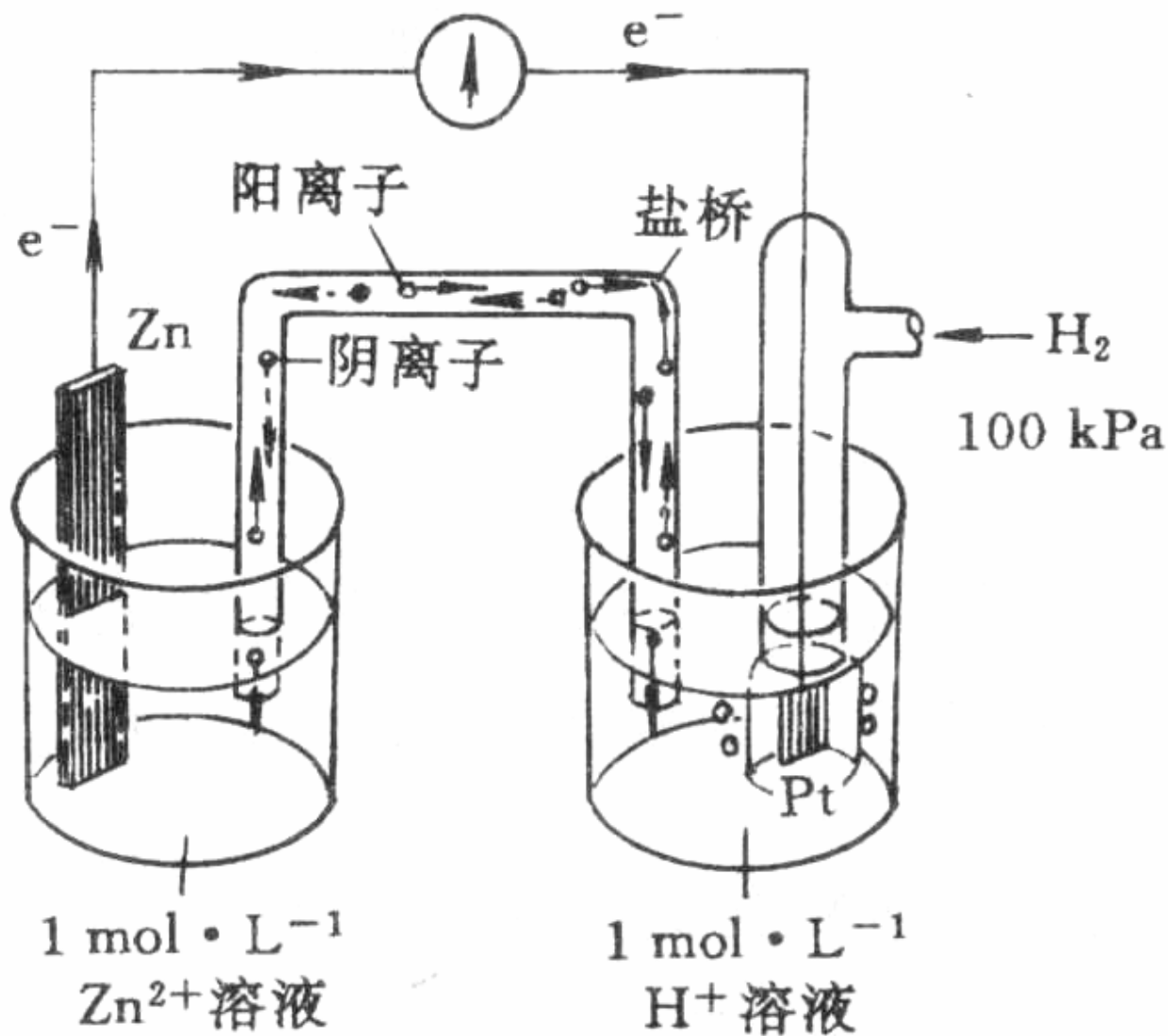
标准氢电极：

将镀有疏松铂黑的铂片至于 $[H^+] = 1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 H_2SO_4 溶液中，在指定温度下不断通入压力为 100KPa 的纯氢气，使铂黑吸附氢气达到饱和，则吸附在铂黑上的 H_2 和溶液中的 H^+ 建立平衡：



$$\varphi^\circ (\text{H}^+ / \text{H}_2) = 0$$





$$0.763\text{V} = \phi^\ominus (\text{H}^+/\text{H}_2) - \phi^\ominus$$

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

$$= 0 - \phi^\ominus (\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$$

$$\therefore \phi^\ominus (\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0.763\text{V}$$

同样可测得铜电极的标准电极电势：

$$\phi^\ominus (\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0.337\text{V}$$

标准电极电势 (298 K)

电 极 反 应				E°/V	
氧化态	+	电子数	\rightleftharpoons	还原态	
Li^+	+	e^-	\rightleftharpoons	Li	-3.045
Zn^{2+}	+	$2e^-$	\rightleftharpoons	Zn	-0.763
Fe^{2+}	+	$2e^-$	\rightleftharpoons	Fe	-0.440
Sn^{2+}	+	$2e^-$	\rightleftharpoons	Sn	-0.136
Pb^{2+}	+	$2e^-$	\rightleftharpoons	Pb	-0.126
2H^+	+	$2e^-$	\rightleftharpoons	H_2	0.000
Sn^{4+}	+	$2e^-$	\rightleftharpoons	Sn^{2+}	0.154
Cu^{2+}	+	$2e^-$	\rightleftharpoons	Cu	0.337
I_2	+	$2e^-$	\rightleftharpoons	2I^-	0.534 5
Fe^{3+}	+	e^-	\rightleftharpoons	Fe^{2+}	0.771
$\text{Br}_2(l)$	+	$2e^-$	\rightleftharpoons	2Br^-	1.065
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+$	+	$6e^-$	\rightleftharpoons	$2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	1.33
Cl_2	+	$2e^-$	\rightleftharpoons	2Cl^-	1.36
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+$	+	$5e^-$	\rightleftharpoons	$\text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1.51
F_2	+	$2e^-$	\rightleftharpoons	2F^-	2.87

弱氧化剂
↓ 氧化能力依次增强
强氧化剂

强还原剂
↑ 还原能力依次增强
弱还原剂

注意：

(1) 在电极电势表中， ψ 的代数值从小到大排列。

ψ 越小，表明电对的还原态越易给出电子，即

该还原态就是越强的还原剂；

ψ 越大，表明电对的氧化态越易得到电子，即

该氧化态就是越强的氧化剂。

(2) 标准电极电势反映物质得失电子倾向的大小，而与得失电子数无关，即与半反应中的系数无关。



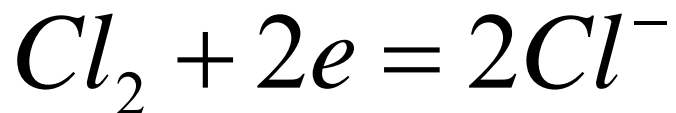
(3) 表中数据为298K时的标准电极电势，由于电极电势随温度变化不大，故在室温时可以借用表中的数据。

(4) 有些电极电势的大小与溶液的酸碱性有关，
需选择其对应的酸表或碱表中的数值。

如在酸性条件下 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ (0.771V) ，

而在碱性溶液中要用 $\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Fe}(\text{OH})_2$ (-0.56V)

与溶液酸度无关的电对的电极电势也列在酸表：



3.能斯特 (Nernst) 方程

标准电极电势是在标准态和温度通常为298K时测得的，电极电势 ψ 随浓度和温度变化的定量关系可由 Nernst 方程给出：

对电极反应： 氧化态 + $ze^- \leftrightarrow$ 还原态

$$\varphi = \varphi^\theta - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a(\text{还原态})}{a(\text{氧化态})}$$

$$\varphi = \varphi^\theta - \frac{2.303RT}{zF} \lg \frac{a(\text{还原态})}{a(\text{氧化态})}$$

$$\varphi = \varphi^\theta - \frac{0.0592}{z} \lg \frac{a(\text{还原态})}{a(\text{氧化态})} \quad (298\text{K})$$

R: 摩尔气体常数

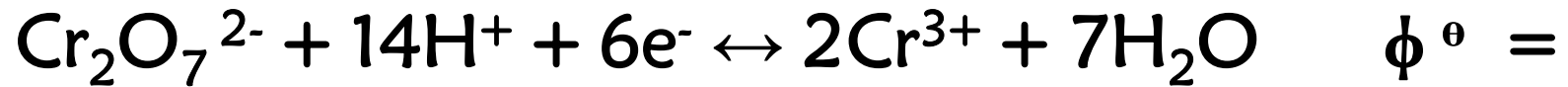
F: 法拉第常数 (96485库仑/摩尔)

T: 热力学温标

z: 电极反应的得失电子数

a: 氧化态和还原态物质的活度(活度的方次等于电极反应中的化学计量数)

注：上式中的氧化态和还原态物质的活度，并非专指氧化数有变化的物质，而是包括了参加电极反应的所有物质，各物质浓度的方次等于其在电极反应中的系数。



1.33V

$$\phi = \phi^\theta + \frac{0.0592}{6} \lg \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2}$$

溶液浓度的变化，影响电极电势的数值，从而影响物质的氧化和还原能力。

浓度对电极电势的影响还体现在酸度和沉淀生成对电极电势的影响。

对于与酸度无关的电对， $[\text{氧化型}]/[\text{还原型}]$ 比值越大，则电极电势越大；

对含有 H^+ 或 OH^- 的电对，除受 $[\text{氧化型}]/[\text{还原型}]$ 比值的影响外，还受到溶液中 $[\text{H}^+]$ 的影响，往往 $[\text{H}^+]$ 影响更大。

若电对中氧化型物质生成沉淀，则沉淀物的 K_{sp} 越小， ϕ 值越小；

若电对中还原型物质生成沉淀，则沉淀物的 K_{sp} 越小， ϕ 值越大。

若溶液中有络合物生成时，也会对电极电势产生影响。

例：当 $c(\text{Cu}^{2+})=0.01\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时，

计算298K铜电极的 $\phi(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})$

解：查表得 $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$, $\phi^\ominus(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0.337\text{V}$

根据Nernst方程式

$$\begin{aligned}\phi(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) &= 0.337 + (0.0592/2) \cdot \lg(0.01/1) \\ &= 0.337 - 0.0592 \\ &= 0.2778\text{V}\end{aligned}$$

可见当溶液中 $c(\text{Cu}^{2+})$ 降低时，铜电极的电极电势变小，即铜的还原性增强。

例：298K时，氧电极的 $c(\text{OH}^-)=0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，
 $p(\text{O}_2)=100\text{KPa}$ ，计算其电极电势 $\phi(\text{O}_2/\text{OH}^-)$

解：查表，得 $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- = 4\text{OH}^-$

$$\phi^\ominus(\text{O}_2/\text{OH}^-)=0.401\text{V}$$

$$\phi = 0.401 + (0.0592 / 4) \times \lg[(100/100) / (0.1/1)^4] = 0.4602\text{V}$$

当溶液中 $c(\text{OH}^-)$ 降低，氧电极的电极电势变大，氧的氧化性增强，即氧在酸性溶液中的氧化性要比在碱性溶液中强。



$$\phi^\theta = 1.33\text{V}$$

当 $[\text{H}^+] = 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时， $\phi = 0.92\text{V}$

$$\varphi = \varphi^\theta + \frac{0.0592}{6} \lg \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2}$$

(酸度影响)

沉淀生成对电极电势的影响：

如 $\text{Ag}^+ + \text{e}^- \leftrightarrow \text{Ag}$ 的 $\phi^\ominus = 0.799\text{V}$

若溶液中加入 NaCl ，则： $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \leftrightarrow \text{AgCl} \downarrow$

因此溶液中的 $[\text{Ag}^+]$ 由 $[\text{Cl}^-]$ 决定。

达到平衡时，若 $[\text{Cl}^-] = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，

则： $[\text{Ag}^+] = K_{\text{sp}}^\ominus / [\text{Cl}^-] = 1.6 \times 10^{-10} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

这时： $\phi = 0.799 + 0.0592 \times \lg (1.6 \times 10^{-10} / 1)$
 $= 0.221\text{V}$

这是一个新的电对的标准电极电势：



将 Ag 插入 Ag^+ 溶液中所组成的电极 Ag^+/Ag ，
当加入 NaCl 产生 AgCl 沉淀后形成了一种新的
 AgCl/Ag 电极，电极电势下降了 0.578V。

配位反应对电极电势的影响

如果在电对 $Cu^{2+} + 2e = Cu$ 中加入 $NH_3 \cdot H_2O$, 由于发生配位反应 $Cu^{2+} + 4NH_3 = [Cu(NH_3)_4]^{2+}$ 形成稳定的 $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ 配离子, 溶液中 $[Cu^{2+}]$ 下降, 电极电势:

$$\varphi = \varphi_{Cu^{2+}/Cu}^{\theta} + \frac{0.0591}{2} \lg [Cu^{2+}]$$

也下降, 下降幅度与 $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ 离子的稳定性有关, 其稳定常数越大, 溶液中 $[Cu^{2+}]$ 越小, 电极电势下降幅度越大。

4. 原电池的电动势和 $\Delta_r G$ 的关系

恒温恒压过程中，体系吉布斯自由能的减少等于体系对外做的最大有用功(非膨胀功)。

对电池反应，如果非膨胀功就只有电功 W_E ，

$$\text{则有： } -\Delta_r G = W_E$$

$$W_E = Q E$$

(Q : 所通过的电量，单位库仑；

$Q = z F$ (z 通过外电路电子摩尔数， F 法拉第常数)

$$E(\text{电池的电动势}) = \phi_{\text{正极}} - \phi_{\text{负极}} \quad)$$

所以：
$$-\Delta_r G = W_E = QE = zFE$$

若反应处于标准态，则：
$$-\Delta_r G^\ominus = zFE^\ominus$$

(电子电荷 $e=1.602 \times 10^{-19}$ 库仑，

1mol电子的电量为 9.65×10^4 库仑)

该关系式将热力学和电化学相联系，

测电动势 $E \rightarrow$ 求电池的最大电功 $W \rightarrow$ 求反应的 $\Delta_r G^\theta$

反之亦然

也可由 $\Delta_r G^\theta$ 或原电池的电动势 E^θ 判断氧化还原反应进行的方向和程度。

$$\Delta_r G^\theta = -zFE^\theta$$

复习：

ΔG 的物理意义：代表在等温等压过程中，能被用来做非体积功的最大值。

假设在等温等压过程中有非体积功 $W_{\text{非}}$

$$\Delta U = Q - W = Q - W_{\text{体}} - W_{\text{非}}$$

$$Q = \Delta U + W_{\text{体}} + W_{\text{非}}$$

$$= \Delta U + p \Delta V + W_{\text{非}}$$

$$= \Delta H + W_{\text{非}}$$

等温等压条件下，可逆途径做功最大，吸热最多，即 Q_r 最大：

$$Q_r \geq \Delta H + W_{\text{非}}$$

$$T \Delta S \geq \Delta H + W_{\text{非}}$$

$$-(\Delta H - T \Delta S) \geq W_{\text{非}}$$

$$-\Delta G \geq W_{\text{非}}$$

例：已知 $\Delta_f G_m^\ominus(\text{Na}^+) = -261.87 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

求： Na^+/Na 钠电极的标准电极电势。

解：钠电极的电极反应为： $\text{Na}^+ + e^- = \text{Na}$

$$\begin{aligned}\Delta_r G_m^\ominus &= \Delta_r G_m^\ominus(\text{Na}) - \Delta_r G_m^\ominus(\text{Na}^+) \\ &= 0 - (-261.87) \\ &= 261.87 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$E^\ominus = -\Delta_r G_m^\ominus / zF = -261870 / (1 \times 96485) = -2.714 \text{ V}$$

易与水作用的活泼元素的标准电极电势，不能直接测定，可以通过计算得到。

例：铜锌原电池中发生的反应为：



$\Delta_f G_m^\ominus (\text{Cu}^{2+}) = 64.98 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $\Delta_f G_m^\ominus (\text{Zn}^{2+}) = -147.21 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,

单质(Cu, Zn)的 Gibbs 标准生成函数变为 0, 则

$$\begin{aligned} \Delta_r G_m^\ominus &= \Delta_f G_m^\ominus (\text{Zn}^{2+}) - \Delta_f G_m^\ominus (\text{Cu}^{2+}) \\ &= [(-147.21) - 64.98] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -212.19 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

由 $E^\ominus = \frac{-\Delta_r G_m^\ominus}{nF}$, 得

$$E^\ominus = \frac{-(-212190)}{2 * 96485} = 1.0996 \text{ V}$$

$$\begin{aligned} E^{\ominus} &= \phi_{\text{正极}}^{\ominus} - \phi_{\text{负极}}^{\ominus} \\ &= \phi^{\ominus}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - \phi^{\ominus}(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) \\ &= 0.34 - (-0.76) \\ &= +1.10\text{V} \end{aligned}$$

5.4 电极电势的应用

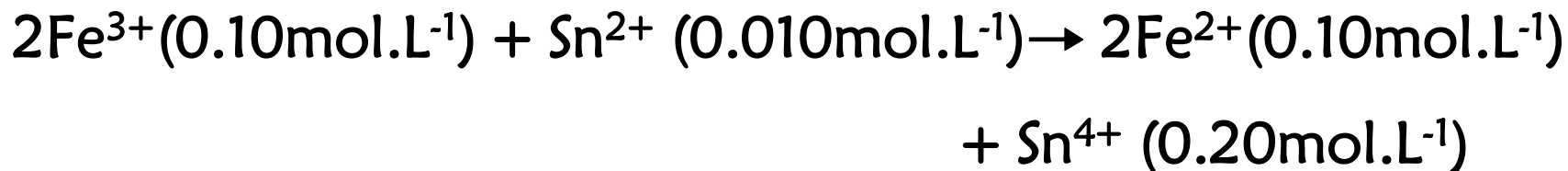
1. 计算原电池的电动势 $E = \phi_{\text{正极}} - \phi_{\text{负极}}$

任何两个不同的电极都可组成原电池。

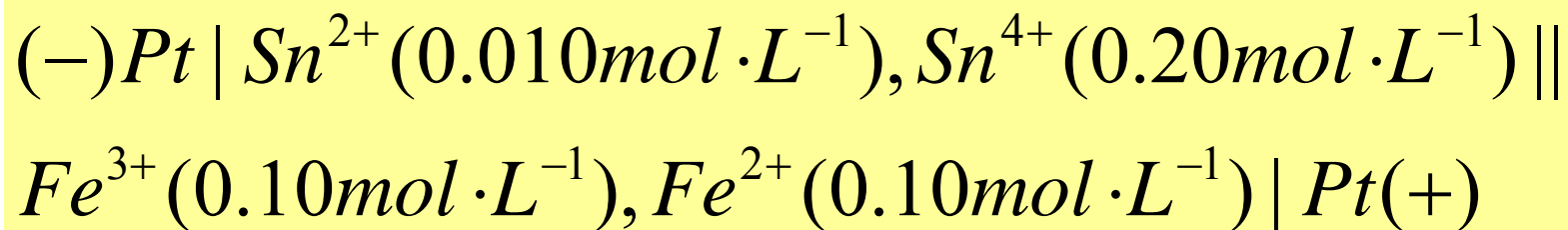
电极电势代数值大的为正极，代数值小的为负极，由此即可计算原电池的电动势。

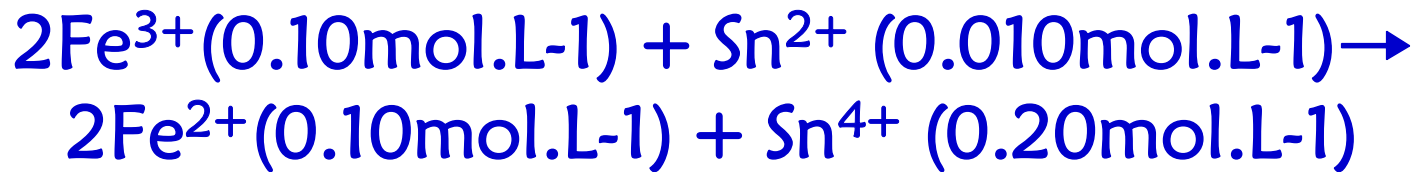
如电极中物质为非标准态时，则先用Nernst方程算出正、负极的电极电势，再计算电池的电动势。

例：把下列反应排成原电池，并计算该原电池的电极电势。



解：电池符号为，





$$\begin{aligned} E &= E^\theta + \frac{0.0592}{2} \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]^2 \cdot [\text{Sn}^{2+}]}{[\text{Fe}^{2+}]^2 \cdot [\text{Sn}^{4+}]} \\ &= (0.771 - 0.154) + \log \frac{0.10^2 \cdot 0.010}{0.10^2 \cdot 0.20} \\ &= 0.617 - 0.039 = 0.578 \text{ (V)} \end{aligned}$$

2. 判断氧化还原反应进行的方向

$$-\Delta_r G = z F E$$

$\Delta_r G < 0$, 即 $E > 0$, 反应按该氧化还原方向进行

$\Delta_r G > 0$, 即 $E < 0$, 反应按该氧化还原方向的逆方向进行

实际上用氧化剂和还原剂的相对强弱来判断氧化还原反应的方向更为简便。氧化还原反应按照比较强的氧化剂和比较强的还原剂相互反应, 生成比较弱的氧化剂和比较弱的还原剂的方向进行。

对角线规则：

由于电极电势表按照 ϕ 值从小到大排列，因此：电势表左下方的物质（较强的氧化剂）能和其右上方的物质（较强的还原剂）发生反应。

[注]表中的是在标准态下的标准电极电势。



通常情况下用标准电极电势判断，结论还是正确的：

一般两标准电极电势差大于0.2V时，浓度的变化虽然会影响电极电势，但不会因为浓度的变化而使电动势的正负号发生改变。

但对电动势相当小的氧化还原反应组成的原电池，必须考虑浓度对电极电势的影响。对电极反应中含有 H^+ 和 OH^- 时，只有两标准电势差大于0.5V才能直接用标准电极电势去判断。

例：判断 $\text{Pb}^{2+} + \text{Sn} \leftrightarrow \text{Pb} + \text{Sn}^{2+}$

在下列不同条件下能否进行？

解：标准状态下， $[\text{Pb}^{2+}] = [\text{Sn}^{2+}] = 1.0\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时，

$$E^{\ominus} = \phi^{\ominus}(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) - \phi^{\ominus}(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn})$$

$$= (-0.13) - (-0.14)$$

$$= 0.01\text{V} > 0 \quad \text{反应可自发进行}$$

若 $[\text{Pb}^{2+}] = 0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时，

$$\phi(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = (-0.13) + (0.0592/2) \times \lg(0.1/1)$$

$$= -0.16\text{V}$$

$$E = (-0.16) - (-0.14) = -0.020\text{V} < 0 \quad \text{逆向进行}$$

3. 选择氧化剂和还原剂

(ϕ 越大, 氧化型物质氧化能力越强,
其还原型物质还原能力越弱)

只对混合体系中的某种组分进行选择性的氧化或还原, 而不氧化或还原其他组分。

如选择什么氧化剂可以氧化 I^- , 而不氧化 Br^- 和 Cl^- ?

已知: $\phi^\ominus (I_2 / I^-) = 0.54V$; $\phi^\ominus (Br_2 / Br^-) = 1.07V$;

$\phi^\ominus (Cl_2 / Cl^-) = 1.36V$

则符合条件的氧化剂的电极电势必须在0.54 ~ 1.07V之间:

过高会将 Br⁻ 甚至 Cl⁻ 也氧化掉,

过低则可能连 I⁻ 都不能氧化。

查表知 $\phi^\ominus (\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.77\text{V}$,

$\phi^\ominus (\text{HNO}_2/\text{NO}) = 1.00\text{V}$,

因此实验室在 Cl⁻, Br⁻, I⁻ 同时存在时, 用 Fe₂(SO₄)₃ 或 NaNO₂ 加酸作为氧化剂。

4. 判断氧化还原反应进行的次序

如 I^- 和 Br^- 都能被 Cl_2 氧化，假如加氯水于含 I^- 和 Br^- 的混合液中，哪一种先被氧化？

实验事实证明： Cl_2 先氧化 I^- ，然后氧化 Br^-

$$\left. \begin{array}{l} \phi^\ominus(I_2/I^-) = 0.54V \\ \phi^\ominus(Br_2/Br^-) = 1.07V \\ \phi^\ominus(Cl_2/Cl^-) = 1.36V \end{array} \right\} \begin{array}{l} \\ 0.29V \\ 0.82V \end{array}$$

电极电势差值越大，越先被氧化。

一种氧化剂首先氧化最强的还原剂，还原剂首先还原最强的氧化剂。

只有氧化还原反应速率足够快，产物由化学平衡而不是由反应速率控制的情况下，才能作出上述的判断。

5、判断氧化还原反应进行的程度

求氧化还原反应的平衡常数，就可判断氧化还原反应进行的程度。

$$\Delta_r G^\theta = -zFE^\theta = -RT \ln K^\theta = -2.303RT \lg K^\theta$$
$$\lg K^\theta = zFE^\theta / 2.303RT$$

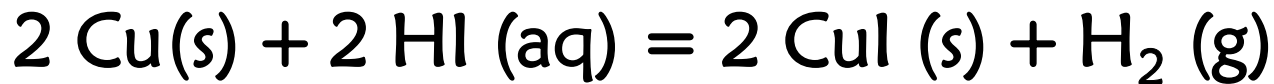
若反应在298k时进行，带入有关常数，得：

$$\lg K^\theta = zE^\theta / 0.0592$$

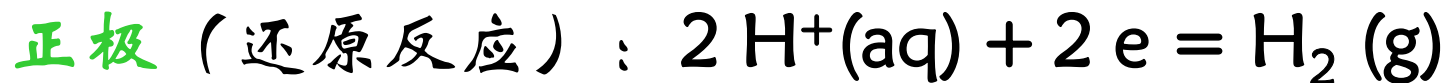
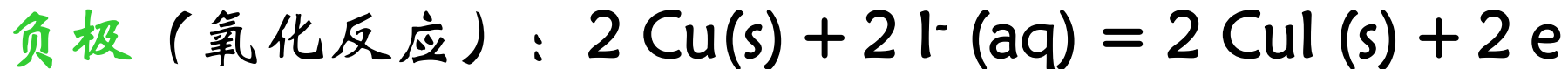
6、求某些平衡常数和溶度积常数

可以计算难溶电解质的溶度积常数、弱酸弱碱的解离常数、配合物的稳定常数等。

例1: 利用 E^θ 计算下列反应在 298 K 的平衡常数。



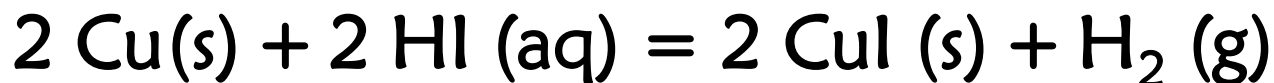
解: (1) 把题示反应设计为一个原电池:



相应的电池符号为:



$$\begin{aligned} E^\theta &= \phi^\theta_+ - \phi^\theta_- = \phi^\theta(\text{H}^+/\text{H}_2) - \phi^\theta(\text{CuI}/\text{Cu}) \\ &= 0 - (-0.1852) = +0.1852 \text{ V} \end{aligned}$$



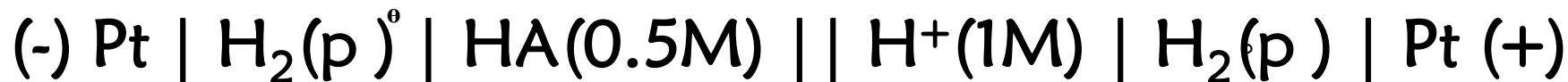
原电池放电总反应: $n = 2$.

$$\begin{aligned} \lg K^\theta &= nFE^\theta / (2.303 RT) \\ &= (2 \times 96500 \text{ C.mol}^{-1} \times 0.1852 \text{ V}) / \\ & (2.303 \times 8.315 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1} \times 298 \text{ K}) \\ &= 6.263 \end{aligned}$$

$$K^\theta = 1.83 \times 10^6$$

计算弱酸弱碱的电离平衡常数 K_a 或 K_b

例：设计原电池



已知电池的电动势 $E=0.35\text{V}$ ，求 $K_{a,\text{HA}}$ 及 $\phi^\ominus_{\text{HA}/\text{H}_2,\text{A}^-}$

$$\text{解： } E = \phi_+ - \phi_- = \phi^\ominus(\text{H}^+/\text{H}_2) - \phi(\text{HA}/\text{H}_2,\text{A}^-)$$

$$\phi(\text{HA}/\text{H}_2,\text{A}^-) = -0.35$$

$$\phi(\text{HA}/\text{H}_2,\text{A}^-) = \phi^\ominus(\text{H}^+/\text{H}_2) + 0.0592 \lg[\text{H}^+] / (p_{\text{H}_2}/P^\ominus)^{1/2}$$

$$-0.35 = 0.0592 \lg[\text{H}^+]$$

$$= 0.0592 \lg(K_a[\text{HA}])^{1/2}$$

$$K_a = 2.8 \times 10^{-12}$$

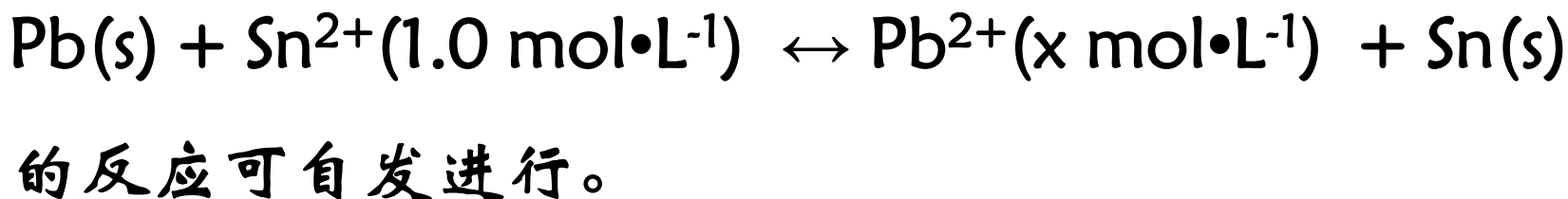
$$\begin{aligned}\phi^\theta(\text{HA}/\text{H}_2, \text{A}^-) &= \phi^\theta(\text{H}^+/\text{H}_2) + 0.0592 \lg[\text{H}^+] / (\text{pH}_2/P^\theta)^{1/2} \\ &= 0.0592 \lg[\text{H}^+] \\ &= 0.0592 \lg K_a\end{aligned}$$

$$K_a = [\text{H}^+][\text{A}^-]/[\text{HA}], \quad [\text{A}^-] = [\text{HA}] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{H}^+] = K_a$$

例：求 PbSO_4 的溶度积常数。

解：设计 Pb^{2+}/Pb 和 Sn^{2+}/Sn 两个电对组成原电池，令 $[\text{Sn}^{2+}] = 1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，而在 Pb^{2+}/Pb 半电池中加入过量的 SO_4^{2-} ，使 PbSO_4 沉淀析出，而使 $[\text{Pb}^{2+}]$ 降低到很小的数值，最后调节 $[\text{SO}_4^{2-}] = 1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。测得这样的原电池的电动势为 $+0.22\text{V}$ ，且 Sn 为正极， Pb 为负极。即



$$E = \varphi_{\text{正极}} - \varphi_{\text{负极}}$$

$$= \varphi_{(Sn^{2+}/Sn)}^{\theta} - \left\{ \varphi_{(Pb^{2+}/Pb)}^{\theta} + \frac{0.0592}{2} \lg[Pb^{2+}] \right\}$$

$$= (-0.14) - \left[(-0.13) + \frac{0.0592}{2} \lg x \right]$$

$$= 0.22$$

$$\lg[Pb^{2+}] = -7.7$$

$$[Pb^{2+}] = 2 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$K_{sp}^{\theta} = [Pb^{2+}][SO_4^{2-}] = 2 \times 10^{-8} \times 1 = 2 \times 10^{-8}$$

从电极电势只能判断氧化还原反应能否进行，以及进行的程度如何，但不能说明反应的速率，因为热力学和动力学是不同的两个范畴。

如从电极电势看， $S_2O_8^{2-}$ 可以氧化 Mn^{2+} ，

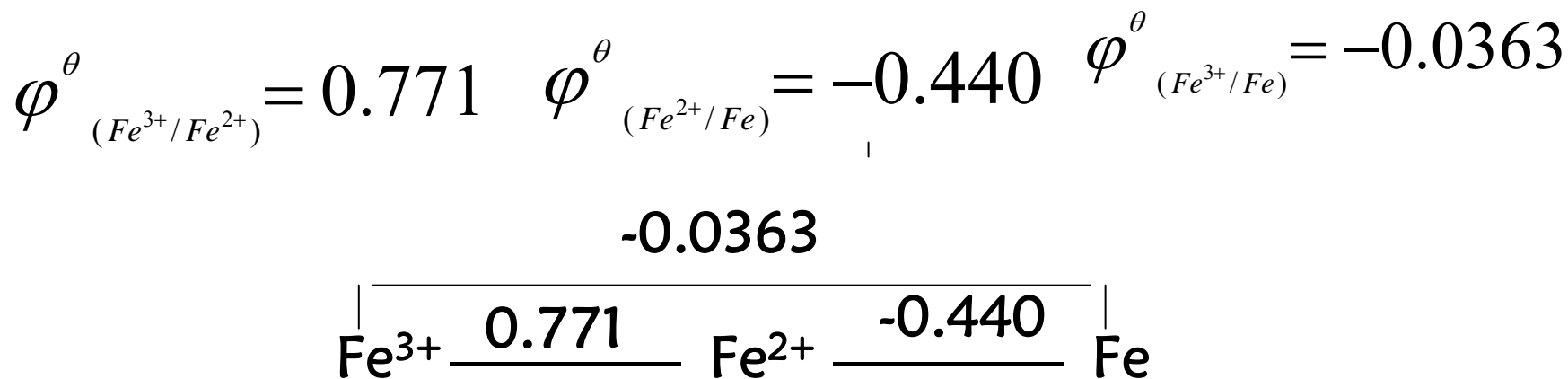
$$\phi^\ominus(MnO_4^-/Mn^{2+}) = 1.51V,$$

$$\phi^\ominus(S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-}) = 2.01V,$$

但实际上这个反应的速率很小，须在热溶液中加入银盐做催化剂。

5.5 元素电势图及其应用

如果大多数一种元素有多种氧化态，就可形成多对氧化还原电对。如



拉提默(Latimer)提出：用图解的方式来表示多氧化态的各氧化态间的电极电势。

书写方式:

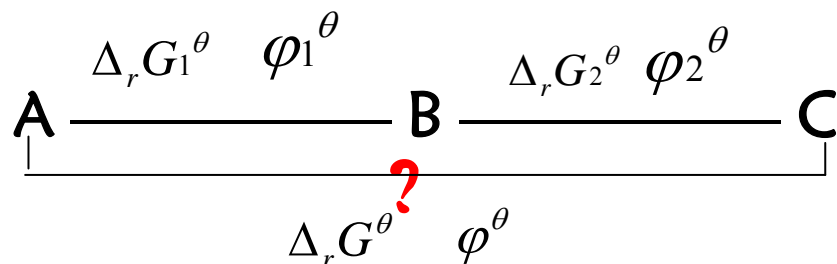
- ①将不同氧化态按照从高到低的顺序从左向右排列
- ②构成电对的两个氧化态间用横线连接, 则横线左端是该电对的氧化态, 右端为该电对的还原态; 并在线上标明该电对相应的标准电极电势

分类: 酸表 ϕ_A/V (如 $\text{pH}=0$) 和

碱表 ϕ_B/V (如 $\text{pH}=14$)

1. 求算某电对的标准电极电势

如某元素的电势图



z_1, z_2, z 为相应电子转移数, 且 $z = z_1 + z_2$

根据标准吉布斯自由能变和原电池标准电极电势的关系，可得：

$$\left. \begin{aligned} -\Delta_r G_1^\ominus &= z_1 F \phi_1^\ominus \\ -\Delta_r G_2^\ominus &= z_2 F \phi_2^\ominus \\ -\Delta_r G^\ominus &= z F \phi^\ominus \end{aligned} \right\}$$

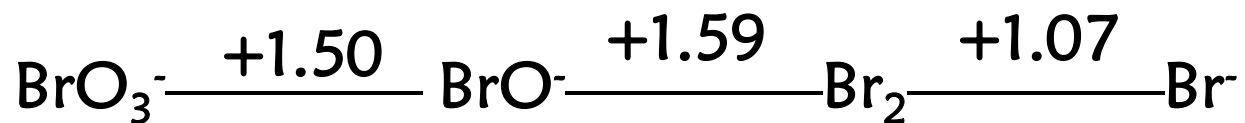
按照盖斯定律， ΔG 具有加合性

$$\begin{aligned} \Delta_r G^\ominus &= \Delta_r G_1^\ominus + \Delta_r G_2^\ominus \\ -zF\phi^\ominus &= -z_1F\phi_1^\ominus - z_2F\phi_2^\ominus \\ \phi^\ominus &= \frac{z_1\phi_1^\ominus + z_2\phi_2^\ominus}{z_1 + z_2} \end{aligned}$$

若有*i*个相邻电对,

$$\text{则 } \varphi^\theta = \frac{z_1 \varphi_1^\theta + z_2 \varphi_2^\theta + \dots + z_i \varphi_i^\theta}{z_1 + z_2 + \dots + z_i}$$

例：试从下列元素电势图中的已知标准电极电势，
求： $\text{BrO}_3^-/\text{Br}^-$ 电对的标准电极电势。



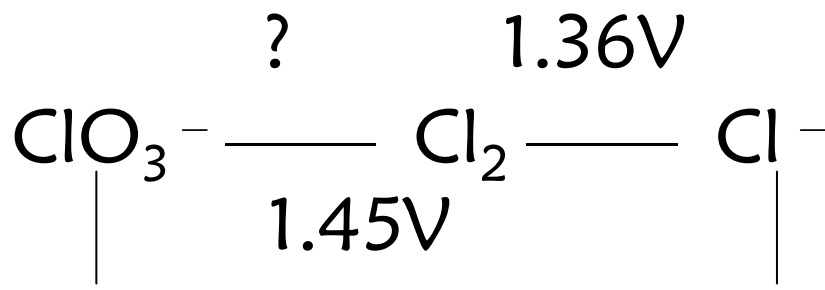
解：根据各电对的氧化数变化可知各电对的电子转移数从左至右依次为4, 1, 1:

$$\varphi^\theta = \frac{4 \times 1.50 + 1 \times 1.59 + 1 \times 1.07}{4 + 1 + 1} = +1.44\text{V}$$

已知 $\varphi^{\ominus}_{\text{ClO}_3^-/\text{Cl}^-} = 1.45\text{V}$ $\varphi^{\ominus}_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} = 1.36\text{V}$

试求: $\varphi^{\ominus}_{\text{ClO}_3^-/\text{Cl}_2}$

解:

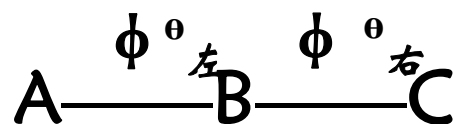


$$\varphi^{\ominus}_{\text{ClO}_3^-/\text{Cl}^-} = \frac{5 \times \varphi^{\ominus}_{\text{ClO}_3^-/\text{Cl}_2} + 1 \times 1.36}{5 + 1} = 1.45\text{V}$$

$$\varphi^{\ominus}_{\text{ClO}_3^-/\text{Cl}_2} = \frac{6 \times 1.45 - 1 \times 1.36}{5} = 1.47$$

2、判断歧化反应能否进行

按照氧化态降低的顺序从左至右排列某元素的不同氧化态的物质：



假设 B 能发生歧化反应，则 B 变成 C 是得到电子的过程，应是电池的正极，

而 B 变成 A 则是失去电子的过程，应是电池的负极。

$$\text{所以： } E = \phi_{\text{正极}} - \phi_{\text{负极}} = \phi_{\text{右}} - \phi_{\text{左}}$$

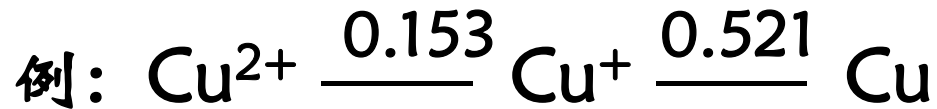
如果 $\phi_{\text{右}} - \phi_{\text{左}} > 0$ 则歧化反应可以进行,

产物为 A 和 C

$\phi_{\text{右}} - \phi_{\text{左}} < 0$ 则歧化反应不能进行,

若溶液中有 A 和 C,

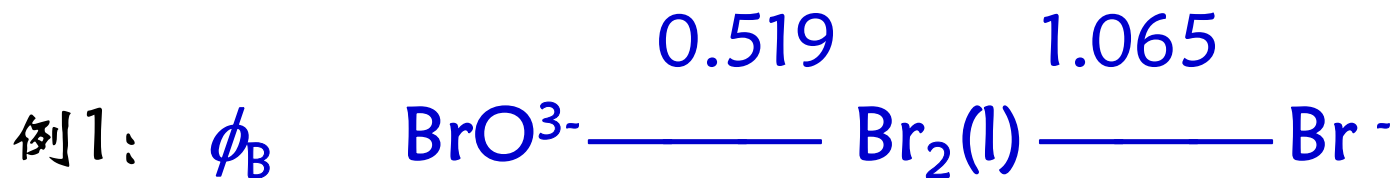
则会生成产物 B



所以酸性溶液中 Cu^+ 发生歧化反应



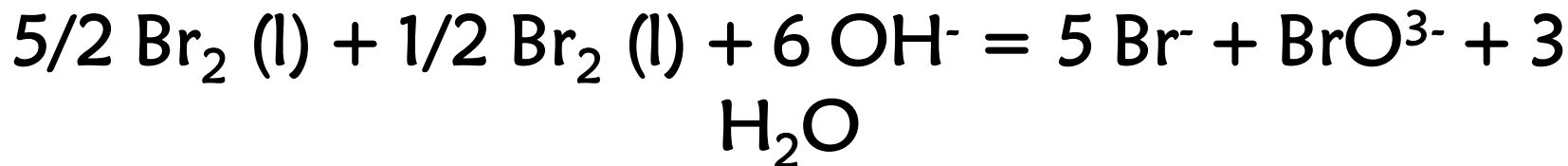
Fe^{2+} 不发生歧化反应



$$\phi_{\text{右}}^{\theta} = \phi_{\text{Br}_2 / \text{Br}^-}^{\theta}, \text{ 对应 } \textcircled{1} \quad \frac{1}{2} \text{Br}_2(\text{l}) + \text{e} = \text{Br}^-$$

$$\phi_{\text{左}}^{\theta} = \phi_{\text{BrO}_3^- / \text{Br}_2}^{\theta}, \text{ 对应 } \textcircled{2} \quad \text{BrO}_3^- + 3 \text{H}_2\text{O} + 5 \text{e} = \frac{1}{2} \text{Br}_2(\text{l}) + 6 \text{OH}^-$$

$\textcircled{1} \times 5 - \textcircled{2}$, 得:



$$\begin{aligned} \varepsilon^{\theta} &= \phi_{+}^{\theta} - \phi_{-}^{\theta} = \phi_{\text{右}}^{\theta} - \phi_{\text{左}}^{\theta} \\ &= 1.065 - 0.519 = 0.546 \text{ V} > 0.40 \text{ V} \end{aligned}$$

\therefore S.S.下, 正反应(歧化反应)自发进行.