

6.1 氧化还原反应与电极电势
REDOX REACTION AND ELECTRODE POTENTIAL

▶

6.1 氧化还原反应与电极电势

▶ 6.1.1 氧化还原反应
 ▶ 6.1.2 电极电势
 ▶ 6.1.3 影响电极电势的主要因素

上一章 | 返回章 | 下一章
2

6.1.1 氧化还原反应

1. 氧化还原反应与氧化值:

(1) 氧化值(或氧化数, oxidation number):
 某元素一个原子的荷电数(即原子所带的净电荷数).
 假设把每一键中的电子指定给电负性更大的原子.
 如HCl.

规则:

- ① **单质**; 如H₂中H.
- ② **氢**; 一般; 活泼金属的氢化物如NaH.
- ③ **氧**; 一般; 过氧化物等如H₂O₂; OF₂.

◀|休息|▶|▶|

3

6.1.1 氧化还原反应

④ 离子型化合物;
 元素的氧化值等于该离子所带的电荷数;
 如NaCl中Na⁺、Cl⁻.

⑤ 共价型化合物
 两原子的形式电荷数即为它们的氧化值。
 如HCl中H、Cl.

⑥ 中性分子中各原子的氧化值的代数和为零, 复杂离子的电荷数等于各元素氧化值的代数和。

◀|休息|▶|▶|

4

6.1.1 氧化还原反应

例题:求Fe₃O₄中Fe的氧化值.

解:设Fe的氧化值为x.
 $3x + (-2) \times 4 = 0$
 $x = 8/3$

注意:

- ① 不要与共价数相混淆.
 如CH₄、CH₃Cl等化合物:
 C的共价数为4, 但C的氧化值分别为-4、-2.
- ② 复杂离子中元素氧化值的表示.
 如MnO₄⁻、SO₄²⁻中Mn、S元素氧化值的表示:
 Mn(VII)、S(VI).

◀|休息|▶|▶|

5

6.1.1 氧化还原反应

(2) 氧化还原反应:

reducing agent
 氧化值升高 氧化(oxidation)
 $H_2O_2 + Fe^{2+} + H^+ \rightarrow H_2O + Fe^{3+}$
 ↓
 氧化值降低 还原(reduction)

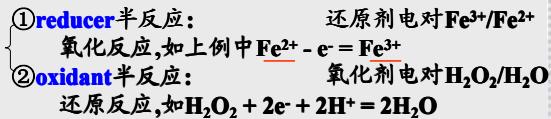
oxidizing agent

◀|休息|▶|▶|

6

6.1.1 氧化还原反应

两个半反应:



oxidation-reduction couples(一般以 Ox/Red 表示):
同一元素的氧化态物质和其对应的还原态物质所构成的整体。

注意: 氧化还原电对是相对的。

如反应: $2\text{Fe}^{3+} + 2\text{I}^- = 2\text{Fe}^{2+} + \text{I}_2$.



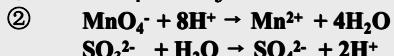
7



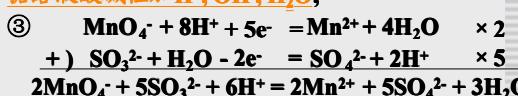
6.1.1 氧化还原反应

- { ① 电荷守恒;
- ② 质量守恒.

例1: 配平 $\text{KMnO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_3 \rightarrow \text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4$ (酸性)



据溶液酸碱性加 H^+ , OH^- , H_2O ;



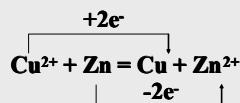
9



6.1.1 氧化还原反应

(3) 反应的实质:

对铜锌原电池中的反应:



实质: 电子的转移.

2. 反应方程式的配平:

(1) 离子-电子法:

配平原则:



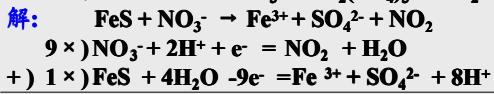
8



6.1.1 氧化还原反应



例2: 配平反应 $\text{FeS} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{NO}_2$



思考题: 配平 $\text{ClO}^- + \text{CrO}_4^{2-} \rightarrow \text{Cl}^- + \text{CrO}_4^{2-}$ (在碱性介质中).

(2) 氧化值法:

配平原则:



11



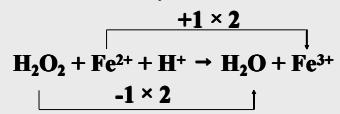
6.1.1 氧化还原反应

{ ① 氧化值守恒;

② 质量守恒.

例3: 配平 $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+} + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{Fe}^{3+}$

解: 写出未配平方程式, 确定氧化值升、降的数值.



目测法配平氧化值没变的元素原子数目.



12



6.1.2 电极电势

1. 原电池:

(1) primary cell: 化学能转变为电能的装置。



可将其设计成原电池。

电极(electrode):

组成原电池的导体。

negative electrode:

发生氧化反应。



positive electrode:

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



13



6.1.2 电极电势

(2) 书写原电池符号的规则:

- ① 负极“(-)”在左边,正极“(+)”在右边;
- ② 两相界面用“|”分开;同相不同物种用“,”分开;盐桥用“ ”表示;非标准态时要注明 c 或 P ;
- ③ 无金属导体,用惰性电极Pt或C(石墨);
- ④ 纯液体、固体和气体写在靠惰性电极一边,用“,”分开。

例题: 将反应: $2\text{Fe}^{2+}(1.0\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}) + \text{Cl}_2(100\text{kPa}) \rightarrow 2\text{Fe}^{3+}(0.10\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}) + 2\text{Cl}^-(2.0\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$ 设计成原电池,并写出电池符号。

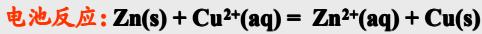
解:



15



6.1.2 电极电势



电池符号: $(-) \text{Zn} | \text{Zn}^{2+}(c_1) || \text{Cu}^{2+}(c_2) | \text{Cu} (+)$

每个原电池由两个半电池构成,对应两个电对。

Ox + ne⁻ Red

半电池反应(或电极反应).



电极反应转移的电子数



14



6.1.2 电极电势

3. 电极电势的测定:

$$E_{\text{MF}} = E_{(+)} - E_{(-)}$$

将待测电极与参比电极(reference electrode)构成原电池。

如 Zn^{2+}/Zn 电极反应电势的测定:

$(-) \text{Zn} | \text{Zn}^{2+}(1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}) || \text{H}^+(1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}) | \text{H}_2(100\text{kPa}), \text{Pt}(+)$

298.15K 时测得标准电动势 $E^{\circ}_{\text{MF}} = 0.763\text{V}$.

据 $E^{\circ}_{\text{MF}} = E^{\circ}_{(+)} - E^{\circ}_{(-)} = E^{\circ}(\text{H}^+/\text{H}_2) - E^{\circ}(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$

$\therefore E^{\circ}(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0.000\text{V}$

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

4. 标准电极电势与标准电极电势表:



17



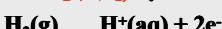
6.1.2 电极电势

参比电极:

电极电势在测定过程中保持恒定不变的电极。

理论上一般选择标准氢电极。

电极反应:



半电池:



规定(任意温度):

$$E^{\circ}(\text{H}^+/\text{H}_2) = E^{\circ}_{\text{H}^+/\text{H}_2} = 0\text{V}.$$



18



6.1.2 电极电势

实际应用时,常采用二级标准电极,如饱和甘汞电极(SCE)。

电极反应:



半电池:



25℃时电极电势:

$$E^\circ(\text{SCE}) = +0.2445\text{V}.$$

19



6.1.2 电极电势

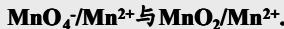
标准电极电势{ $E^\circ(\text{Ox}/\text{Red})$ }:

参与电极反应的物质都处于标准状态(活度=1)时的电极电势。

(1)标准电极电势(表)的意义:

E° 可衡量电对在标准态下氧化还原能力的相对大小与反应进行的方向。

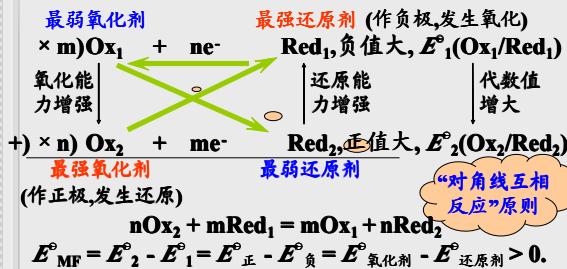
电极电势表.



17 | 休息 | 22 | 20



6.1.2 电极电势



21



6.1.2 电极电势

$$E^\circ_{\text{MF}} = E^\circ_{\text{正}} - E^\circ_{\text{负}} = E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) - E^\circ(\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}) = 0.283\text{V}.$$

$$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-} \text{ 与 } \text{Cl}_2/\text{Cl}^-.$$

$$E^\circ(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-}) = 2.010\text{V}; E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1.358\text{V}.$$

$$E^\circ_{\text{MF}} = 0.652\text{V}.$$

$$\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}, \text{Cu}^{2+}/\text{Cu}, \text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}.$$

$$E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0.7618\text{V};$$

$$E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0.3419\text{V};$$

$$E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.771\text{V}.$$

氧化能力: $\text{Zn}^{2+} < \text{Cu}^{2+} < \text{Fe}^{3+}$.

还原能力: $\text{Zn} > \text{Cu} > \text{Fe}^{2+}$.

20 | 休息 | 22 | 21



6.1.2 电极电势

(2)注意:

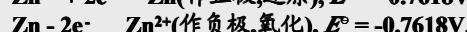
①采用1953年IUPAC规定的还原电势,即认为Zn比H₂更易失电子,故 $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) < 0$;

②无加合性;



③ E° 是水溶液中的标准电极电势;非标的 E 需计算.

④ E° 与电极反应作正负极无关.



⑤一些电对的 E° 与介质的酸碱性有关. 理论计算

23 | 休息 | 25 | 26 | 27



6.1.2 电极电势

理论计算:

$$\because -\Delta G_{T,p} = W_{\text{max}}$$

将一个自发进行的氧化还原反应设计成原电池,有: $\Delta G_{T,p} = -W_{\text{max}} = -W_{\text{电}} = -E_{\text{MF}}' Q = -n'F E_{\text{MF}}$

式中: F 为Faraday常数,96485C·mol⁻¹;

n' 为电池反应转移的电子数.

在标准状态下: $\Delta G^\circ = -n'F E_{\text{MF}}^\circ = -n'F [E^\circ_{(+)} - E^\circ_{(-)}]$

$$E^\circ_{(+)} = E^\circ_{(-)} - \Delta G^\circ / n'F$$

$$\therefore E^\circ_{(-)} = E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0\text{V}.$$

$$E^\circ_{(+)} = -\Delta G^\circ / n'F.$$

24



6.1.3 影响电极电势的主要因素

- ① 电对本性：
不同元素构成的电对；
同一元素构成的不同电对。
- ② 条件。

23 | 休息 | ▶ | ▶ |

25



6.1.3 影响电极电势的主要因素

1. 能斯特方程式

电极反应: $a\text{Ox} + n\text{e}^- \rightarrow b\text{Red}$,

T 可忽略的情况下, Nernst 关系式为:

$$8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\left\{ \frac{c(\text{Ox})}{c^\circ} \right\}^a}{\left\{ \frac{c(\text{Red})}{c^\circ} \right\}^b}$$

标准电极电势(V)
非标准态时的电极电势(V)
电极反应转移的电子数
 $96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$

26 | 休息 | ▶ | ▶ |



6.1.3 影响电极电势的主要因素

$T = 298.15 \text{ K}$, Nernst 关系式可简写为:

$$E = E^\circ + \frac{0.0592}{n} \lg \frac{[\text{Ox}]^a}{[\text{Red}]^b}$$

式中: $[\text{Ox}]$ 、 $[\text{Red}]$ 分别代表半反应中氧化型和还原型一侧各组分浓度幂的乘积(固体、纯液体以及溶剂水除外)。



Nernst 关系式为:

$$E = E^\circ + \frac{0.0592}{5} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^5}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

◀ | 休息 | ▶ | ▶ |

27



6.1.3 影响电极电势的主要因素

注意: ① 固体、液体以及溶剂水不列入;
② 气体用相对压力 P/P° .



$$E = E^\circ + \frac{0.0592}{2} \lg \frac{[\text{H}^+]^2}{P(\text{H}_2)/P^\circ}$$

一般来说, 常温下, T 对 E 的影响不大。

从 Nernst 方程式可见, 对确定的电对, E 主要取决于 $[\text{Ox}], [\text{Red}]$ (或它们的平衡分压)的大小。

◀ | 休息 | ▶ | ▶ |



6.1.3 影响电极电势的主要因素

(1) 浓度:

例1: 计算 Zn^{2+}/Zn 在 $[\text{Zn}^{2+}] = 1.00 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时的电极电势(已知 $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0.762 \text{ V}$)。

解: $E = E^\circ + (0.0592/2)\lg[\text{Zn}^{2+}]$
 $= -0.762 + (0.0592/2)\lg(1.00 \times 10^{-3}) = -0.851 \text{ V}$

氧化型浓度降低, 还原型的还原能力增强。

例2: 计算以 AgCl 饱和, $[\text{Cl}^-] = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液中 Ag 电极的电极电势(已知 $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0.7996 \text{ V}$)。

解: 原 Ag 电极的电极反应: $\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$

◀ | 休息 | ▶ | ▶ |

29



6.1.3 影响电极电势的主要因素

$$E(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + 0.0592 \lg [\text{Ag}^+]$$

据 $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AgCl}$

$$K_{sp}^\circ(\text{AgCl}) = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 1.77 \times 10^{-10}$$

$$\therefore [\text{Ag}^+] = 1.77 \times 10^{-10}/[\text{Cl}^-]$$

$$E(\text{Ag}^+/\text{Ag}) =$$

$$E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + 0.0592 \lg(1.77 \times 10^{-10}/[\text{Cl}^-])$$

又: $[\text{Cl}^-] = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$$\therefore E(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0.7996 + 0.0592 \lg(1.77 \times 10^{-10}) = 0.222 \text{ V.}$$

实际电极反应为: $\text{AgCl} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag} + \text{Cl}^-$.

◀ | 休息 | ▶ | ▶ |



30

6.1.3 影响电极电势的主要因素

又因 $[Cl^-] = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 电极处在标准态, 故所得 E (Ag^+/Ag) = $E^\circ(AgCl/Ag) = 0.222V$.

(2) 分压:

例3: 计算 Cl_2/Cl^- 电对在 $[Cl^-] = 0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $P(Cl_2) = 300.0 \text{kPa}$ 时的电极电势 {已知 $E^\circ(Cl_2/Cl^-) = +1.358V$ }.

$$\begin{aligned} \text{解: } Cl_2(g) + 2e^- & \rightarrow 2Cl^-(aq) \quad P(Cl_2)/P^\circ \\ \therefore E &= E^\circ + \frac{0.0592}{2} \lg \frac{P(Cl_2)}{P^\circ} \\ &= 1.359 + \frac{0.0592}{2} \lg \frac{300.0}{(0.100)^2} = 1.432V. \end{aligned}$$



31



6.1.3 影响电极电势的主要因素

(3) 酸度:

例4: $Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$ 的 $E^\circ = +1.232V$; $Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$ 的 $E^\circ = +0.771V$. 将它们构成原电池, 若 $[H^+] = 10.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 其它离子浓度均为 $1.00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. 请写出原电池符号, 并求原电池电动势.

$$\begin{aligned} \text{解: } (-)Pt|Fe^{2+}, Fe^{3+} || Cr_2O_7^{2-}, H^+(10.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}), Cr^{3+}|Pt(+) \\ E_{MF} = E_{(+)} - E_{(-)} \\ = E(Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}) - E^\circ(Fe^{3+}/Fe^{2+}) \\ E(Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}) = E^\circ + \frac{0.0592}{6} \lg \frac{[Cr_2O_7^{2-}][H^+]^{14}}{[Cr^{3+}]} \end{aligned}$$



32



6.1.3 影响电极电势的主要因素

$$\begin{aligned} \therefore E &= E^\circ + (0.0592/6) \lg [H^+]^{14} \\ &= 1.232 + (0.0592/6) \lg [10.0]^{14} = 1.37V. \\ E_{MF} &= E(Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}) - E^\circ(Fe^{3+}/Fe^{2+}) \\ &= 1.37 - 0.771 = 0.60V. \end{aligned}$$



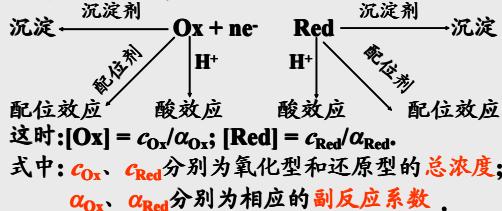
33



6.1.3 影响电极电势的主要因素

2. 条件电极电势

对电极反应 $Ox + ne^- \rightarrow Red$ (main reaction), 若发生 secondary reaction, 氧化型物质的氧化能力或还原型的还原能力都可能改变.



34



6.1.3 影响电极电势的主要因素

$$298.15K \text{ 时, } E = E^\circ + \frac{0.0592}{n} \lg \frac{\alpha_{Red} c_{Ox}}{\alpha_{Ox} c_{Red}}$$

一定条件下, α_{Ox} 、 α_{Red} 均为定值, 将它们并入常数项, 并令新常数项为 E°' , 即:

$$E^\circ' = E^\circ + \frac{0.0592}{n} \lg \frac{\alpha_{Red}}{\alpha_{Ox}}$$

电对的电极电势:

$$E = E^\circ' + \frac{0.0592}{n} \lg \frac{c_{Ox}}{c_{Red}}$$

当 $c_{Ox} = c_{Red} = 1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 或 $c_{Ox}/c_{Red} = 1$ 时, $E = E^\circ'$.



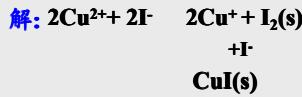
35



6.1.3 影响电极电势的主要因素

E° 为条件电极电势 (conditional electrode potential) 或表观电极电势: 特定条件下, 当电对中 $c_{Ox} = c_{Red} = 1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 或 $c_{Ox}/c_{Red} = 1$ 时, 校正了各种外界因素影响之后所得到的实际电极电势.

例5: 已知 $E^\circ(Cu^{2+}/Cu^+) = +0.153V$; $E^\circ(I_2/I^-) = +0.5355V$. 由此可见, Cu^{2+} 不可能氧化 I^- , 然而实际在 KI 适当过量的条件下反应能发生. 试计算说明之.



36



6.1.3 影响电极电势的主要因素

$$\begin{aligned}E(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) &= E^\circ + 0.0592 \lg([\text{Cu}^{2+}]/[\text{Cu}^+]) \\ \because [\text{Cu}^+][\text{I}^-] &= K_{sp}^\circ(\text{CuI}) \\ \therefore E &= E^\circ + 0.0592 \lg([\text{Cu}^{2+}][\text{I}^-]/K_{sp}^\circ) \\ &= E^\circ + 0.0592 \lg K_{sp}^\circ + 0.0592 \lg [\text{Cu}^{2+}][\text{I}^-]\end{aligned}$$

当 $[\text{Cu}^{2+}] = [\text{I}^-] = 1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时：

$$\begin{aligned}E(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) &= E^\circ + 0.0592 \lg(1/K_{sp}^\circ) \\ &= 0.153 + 0.0592 \lg(1/1.1 \times 10^{-12}) \\ &= 0.86 \text{ V} = E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{CuI}).\end{aligned}$$

故 Cu^{2+} 氧化 I^- 的反应能发生。



37

