

实验参考报告

实验 10 氧化还原反应与电化学

实验目的

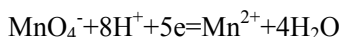
掌握电极的本性，电对的氧化型或还原型物质的浓度、介质的酸度对电极电势、对氧化还原反应的方向、产物、速度的影响。通过实验了解化学电池电动势。

实验原理

1. 一种物质的氧化还原能力可用其氧化态——还原态所组成的电极电势相对大小来衡量。一个电对的电极电势(以还原电势为准)代数值越大，其氧化态的氧化能力愈强，而其还原态的还原能力愈强。反之，一个电对的电极电势值愈小，其还原态的还原能力愈强。反应电池电动势可以预测进行的方向和程度，但不能预示反应快慢。 $E > 0$ ，正向； $E < 0$ ，逆向； $E = 0$ ，平衡。

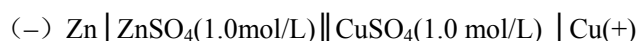
2. 影响电极电势的因素：温度，氧化态，还原态，介质浓度

Nernst方程式表示，例如在 25°C 时， $\varphi = \varphi^{\circ} + (0.059/n)\log([\text{氧化态}]/[\text{还原态}])$ ，当[氧化态] \uparrow ， $\varphi\uparrow$ ；[还原态] \uparrow ， $\varphi\downarrow$ ；另外，介质浓度也会影响电极电势数值，例如：

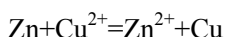


$$\varphi = \varphi^{\circ} + (0.0591/5)\log([\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8/[\text{Mn}^{2+}])$$

3. 原电池的表示：“电池符号”来表示，



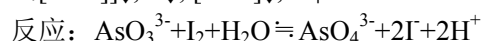
4. 电池反应：原电池反应：



上面电池的电动势 E ，等于正极电极电势 $\varphi_{(+)}$ 与负极电极电势 $\varphi_{(-)}$ 之差：

$$E = \varphi_{(+)} - \varphi_{(-)} = \varphi(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - \varphi(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$$

当 $[\text{Cu}^{2+}]\downarrow$ ， $E\downarrow$ ； $[\text{Zn}^{2+}]\downarrow$ ， $E\uparrow$ 。



$$\varphi_+ = \varphi_{(\text{I}_2/\text{I}^-)}^{\circ} + \frac{0.0592}{2} \lg \frac{[\text{I}_2]}{[\text{I}^-]}$$

$$\varphi_- = \varphi_{(\text{AsO}_4^{3-}/\text{AsO}_3^{3-})}^{\circ} + \frac{0.0592}{2} \lg \frac{[\text{AsO}_4^{3-}][\text{H}^+]^2}{[\text{AsO}_3^{3-}]}$$

$\varphi_+ - \varphi_- > 0$ ，当 $[\text{H}^+]\uparrow$ ， $\varphi\downarrow$ ，则 E 可能小于0，反应逆向。

5. 电解：化学能 \rightarrow 电能

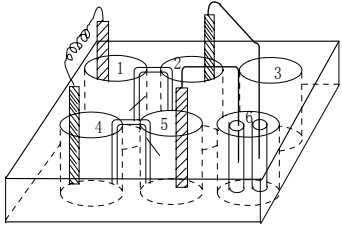
与 Zn 相连，阴极：还原反应， $\varphi\uparrow$ 越易反应

与 Cu 相连，阳极：氧化反应， $\varphi\downarrow$ 越易反应

实验内容

实验内容	实验现象	解释及反应式
一、电极电势和氧化还原反应的方向		
1、 $\text{KI} + \text{FeCl}_3 + \text{CCl}_4$	上层黄色，下层 CCl_4 层紫红色	$2\text{Fe}^{3+} + 2\text{I}^- = \text{I}_2 + 2\text{Fe}^{2+}$ ， I_2 溶于四氯化碳层显紫红色
2、 $\text{KBr} + \text{FeCl}_3 + \text{CCl}_4$	下层 CCl_4 层仍无色	不反应

<p>3、 碘水+ FeSO₄ 溴水+ FeSO₄</p>	<p>碘水不褪色 溴水褪色</p>	<p>不反应 $\text{Br}_2 + 2\text{Fe}^{2+} = 2\text{Fe}^{3+} + 2\text{Br}^-$ 由此得出结论: $\varphi_{\text{Br}_2/\text{Br}^-}^\ominus > \varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^\ominus > \varphi_{\text{I}_2/\text{I}^-}^\ominus$ 三者中溴水是最强的氧化剂, I⁻是最强的还原剂</p>
<p>二、浓度对电极电势的影响</p> <p>(-)Zn ZnSO₄(0.5mol/L) CuSO₄(0.5 mol/L) Cu(+)</p>	<p>毫伏计测得 E= 0.12 V 在硫酸铜溶液中加入过量氨水后 E=0.08V 再在硫酸锌溶液中加入过量氨水后 E =0.10V</p>	<p>Cu-Zn原电池的电池反应: $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} = \text{Cu} + \text{Zn}^{2+}$ $\varphi(+)=\varphi^\ominus(+)+0.0592/2*\lg[\text{Cu}^{2+}]$ $\varphi(-)=\varphi^\ominus(-)+0.0592/2*\lg[\text{Zn}^{2+}]$ 原电池电动势E=$\varphi(+)-\varphi(-)$ $E=(\varphi^\ominus(+)-\varphi^\ominus(-))-0.059/2*\lg[\text{Zn}^{2+}]/[\text{Cu}^{2+}]$ 向硫酸铜溶液中加入浓氨水, Cu²⁺形成配合物 [Cu(NH₃)₄]²⁺, [Cu²⁺]降低, $\varphi(+)$降低, 原电池电动势E就降低; $\text{SO}_4^{2-} + 2\text{Cu}^{2+} + 2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{SO}_4 \downarrow$ $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{SO}_4 + 8\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} = 2[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + 2\text{OH}^- + \text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}_2\text{O} + 2\text{NH}_4^+$ 向硫酸锌溶液中, 加浓氨水, Zn²⁺形成配合物 [Zn(NH₃)₄]²⁺, [Zn²⁺]降低, $\varphi(-)$降低, 所以E增大。 $\text{Zn}^{2+} + 2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{Zn}(\text{OH})_2 \downarrow + 2\text{NH}_4^+$ $\text{Zn}(\text{OH})_2 + 4\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} = [\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + 2\text{OH}^- + 4\text{H}_2\text{O}$</p>
<p>三、浓度对氧化还原反应的影响</p> <p>1、 Zn+浓硝酸</p> <p>Zn+0.5mol/L HNO₃ 气室法检验溶液中的NH₄⁺</p> <p>2、 KI+FeCl₃+CCl₄ +少量NH₄F固体</p>	<p>有大量红棕气体产生 微量气泡产生 pH 试纸呈蓝绿色</p> <p>CCl₄层显紫红色 CCl₄层紫红色变浅甚至消失</p>	<p>$\text{Zn} + 4\text{HNO}_3(\text{浓}) = \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ $4\text{Zn} + 10\text{HNO}_3(\text{极稀}) = 4\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + \text{NH}_4\text{NO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ $\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ (证实NH₄⁺存在)</p> <p>$2\text{Fe}^{3+} + 2\text{I}^- = \text{I}_2 + 2\text{Fe}^{2+}$ 当Fe³⁺与I⁻形成[FeF₆]³⁻时, [Fe³⁺]浓度降低, $\varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}$也变小, 上述平衡左移, [I₂]浓度降低, CCl₄层紫红色变浅甚至消失。</p>
<p>四、酸度对氧化还原反应的影响</p> <p>1、 (1) Na₂SO₃+H₂SO₄+KMnO₄</p> <p>(2) Na₂SO₃+H₂O+KMnO₄</p> <p>(3) Na₂SO₃+ NaOH +KMnO₄</p> <p>2、 KI+FeCl₃+CCl₄</p>	<p>溶液紫色褪去</p> <p>溶液紫色褪去, 有褐色沉淀生成</p> <p>溶液由紫色变为墨绿色</p> <p>CCl₄层显紫红色</p>	<p>$5\text{Na}_2\text{SO}_3 + 2\text{KMnO}_4 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{MnSO}_4 + 5\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ $3\text{Na}_2\text{SO}_3 + 2\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{O} = 3\text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{KOH} + 2\text{MnO}_2 \downarrow$ $\text{Na}_2\text{SO}_3 + 2\text{KMnO}_4 + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{MnO}_4$ (墨绿色) + H₂O + Na₂MnO₄ (墨绿色)</p> <p>$2\text{Fe}^{3+} + 2\text{I}^- = \text{I}_2 + 2\text{Fe}^{2+}$</p>

<p>+NaHCO₃(至溶液呈碱性)</p>	<p>CCl₄ 层 紫 红 色 消 失, 有 红 褐 色 沉 淀 生 成</p>	<p>$2\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{I}_2 + 2\text{OH}^- = 2\text{Fe}(\text{OH})_3 \downarrow + 2\text{I}^-$</p>
<p>五、催化剂对氧化还原反应速率的影响 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{MnSO}_4 + \text{KMnO}_4$ $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{KMnO}_4$ $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NH}_4\text{F} + \text{KMnO}_4$ 可水浴加热进行比较</p>	<p>紫红色迅速褪去 紫红色先慢后快速褪去 紫红色慢慢褪去</p>	<p>$5\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{MnO}_4^- + 6\text{H}^+ = 2\text{Mn}^{2+} + 10\text{CO}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ Mn^{2+} 对上述反应有催化, 加速作用。 产物Mn^{2+} 催化作用, 有助于加快反应。 产物Mn^{2+} 被F^- 配合形成$[\text{MnF}_4]^{2-}$ 时, 造成Mn^{2+} 浓度降低, 催化作用减弱</p>
<p>六、利用原电池产生的电流电解碘化钾溶液</p> 	<p>接好线后, 电解池中: 阴极周围水面: 红色 阳极周围水面: 蓝色</p>	<p>电解池中阴、阳极的电解反应: 阴极: $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{H}_2(\text{g}) + 2\text{OH}^-$ (遇酚酞显红色) 阳极: $2\text{I}^- = \text{I}_2$ (I_2遇淀粉显蓝色)+2e</p>
<p>七、设计实验 自行设计实验, 确定Zn^{2+}/Zn、Pb^{2+}/Pb、Cu^{2+}/Cu三对的电极电势的相对大小? (应包括: 实验方法、步骤、实验结果等。)</p>		

思考题: 参见指导 p78