

# 第10章 氧化还原反应与电化学

§ 10.1 氧化还原反应

§ 10.2 化学电池

§ 10.3 电极电势

§ 10.4 电极电动势的应用

§ 10.5 分解电势和超电势

# 本章内容

1. 氧化还原反应方程式的配平
2. 原电池，电池反应，电极反应
3. 电极电势概念及原电池的电动势
4. Nernst 方程——影响电极电势的因素
5. 电极电势的应用
6. 电化学

# §10.1 氧化还原反应 (Oxidation-Reduction Reaction)

## 一、氧化还原概念的发展

**18世纪末：** 人们把与氧化合的反应叫氧化反应，从氧化物夺取氧的反应叫还原反应

**19世纪中：** 原子价(化合价)的概念；人们把化合价升高的过程叫氧化，化合价降低的过程叫还原。

**20世纪初：** 人们根据化合价的电子理论，把失电子的过程叫氧化，得电子的过程叫还原，沿用至今。

- 形成共价化合物的氧化--还原反应是依靠共用**电子对的偏移数**来确定的。
- 引入**氧化数**的概念--> 判断化学反应是否属于氧化—还原反应

## 二、氧化数（Oxidation Number）

### 1、基本概念

氧化数是反映化学反应中的电子迁移数或共价化合物中原子之间共用电子对的偏移数。

氧化数变化的反应称为氧化-还原反应。

氧化数增加的半反应称为氧化反应（**oxidation reaction**），发生该反应的物质称为还原剂。

氧化数降低的半反应称为还原反应（**reduction reaction**），发生该反应的物质称为氧化剂。

## 2、怎样确定氧化数

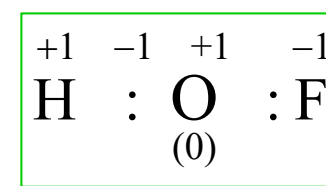
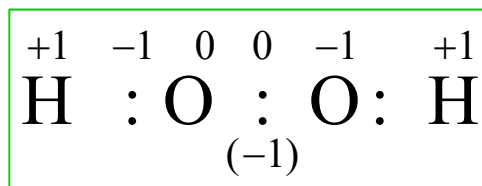
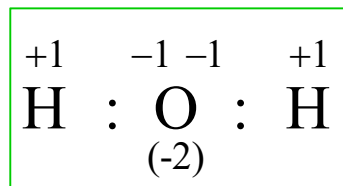
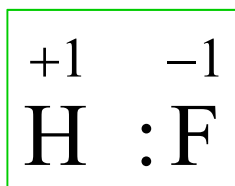
(1) 在**离子化合物**中，元素的氧化数等于离子的正、负电荷数。  
( $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ )

(2) 在**共价化合物**中，元素的氧化数为两个原子之间共用电子对的偏移数。

a. 在非极性键共价分子（单质）中，电子对没有偏移，元素的氧化数为零；

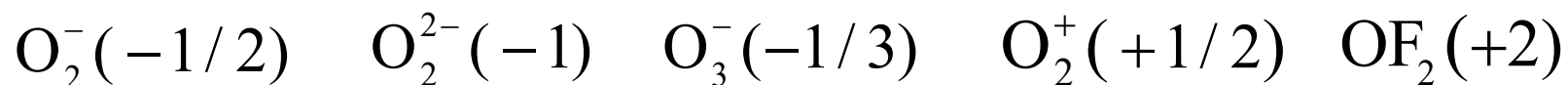
如 $\text{P}_4$ 、 $\text{S}_8$ 、 $\text{Cl}_2$ 中P、S、Cl的氧化数都为零；

b. 在极性键共价分子中，元素的氧化数等于原子间**共用电子对**的偏移数（按照八电子排布规则）



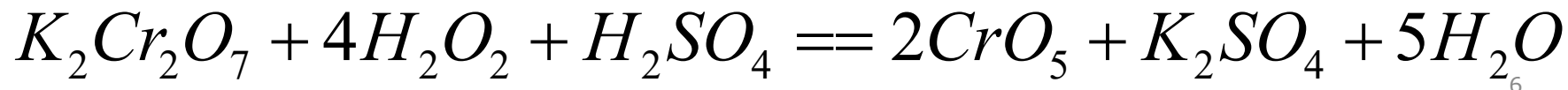
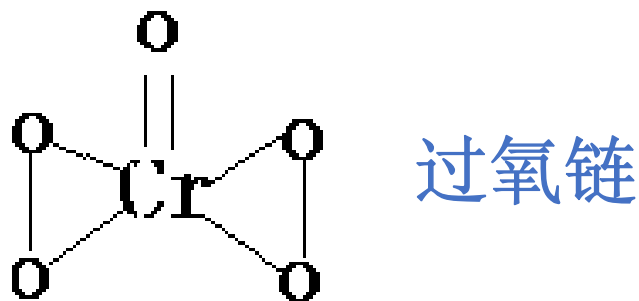
### (3) 具体规定:

- a. 除了在NaH、CaH<sub>2</sub>、NaBH<sub>4</sub>、LiAlH<sub>4</sub>中氢的氧化数为-1以外，氢的氧化数为+1;
- b. 所有氟化物中，氟的氧化数为-1;
- c. 氧的氧化数一般为-2，但有许多例外;



➤ 元素的最高氧化数至多达到其主、副族数。

CrO<sub>5</sub> 中Cr(VIB)的氧化数是+6，而不是+10.

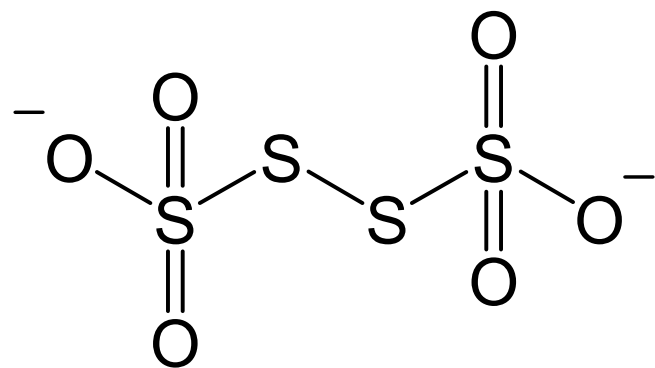


d. 化合物中各原子的氧化数的代数和为零，复杂离子的电荷等于各元素氧化数的代数和。（电中性原则！）

实例：  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  S的氧化数为+2

$\text{Fe}_3\text{O}_4$  Fe的氧化数为  $+\frac{8}{3}$

在某些情况下，氧化数不一定符合实际元素的电子转移情况



连四硫酸根离子结构式

中间两个硫原子氧化数为0, 两端的两个S原子的氧化数为+5

S的实际氧化数为+5、0。

平均（或表观）氧化数为+2.5

- 引入平均氧化数的概念是为了使氧化还原反应的判断、配平的计算来得方便、快捷。
- 氧化数有一定的人为因素。

### 3、氧化数与化合价（化学键）的区别

#### (1) 含义不同：

化合价是原子间相互作用力的表示，反映出形成化学键的能力。

如，一个氢原子和一个其他原子结合，形成一个化学键，则化合价为1。一个氧原子可以和2个其他原子结合，形成二个化学键，则其化合价是2。

- 氧化数并不具有确切的物理意义，是元素所带形式电荷的数值。
- 中学课本中用化合价的升降表示电子的得失转移，其实指的是氧化数。

	<b>CH<sub>4</sub></b>	<b>H<sub>3</sub>COH</b>	<b>HCOOH</b>	<b>HCHO</b>
化合价	<b>4</b>	<b>4</b>	<b>4</b>	<b>4</b>
氧化数	<b>-4</b>	<b>-2</b>	<b>+2</b>	<b>0</b>

## (2) 所用的数字范围不同

化合价取整数，氧化数可以取零，分数或整数

### 三、氧化—还原方程式的配平

#### (1) 配平总原则：

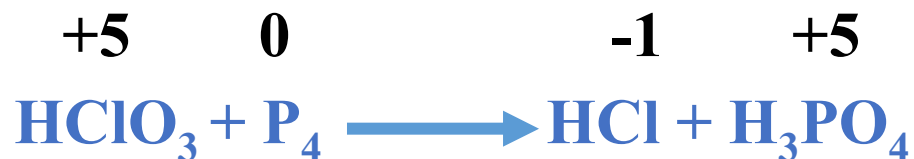
**物质守恒：** 反应前后各元素原子总数相等

**电荷守恒：** 氧化剂得电子数等于还原剂失电子数

在配平的氧化—还原反应方程式中，  
氧化数的**总升高值**等于氧化数的**总降低值**。

(2) 步骤：以  $\text{P}_4 + \text{HClO}_3 \rightarrow \text{HCl} + \text{H}_3\text{PO}_4$  例。

- 写出未配平的基本反应式，在涉及氧化还原过程的有关原子上方标出氧化值。以氯酸与磷作用生成氯化氢和磷酸的反应为例：

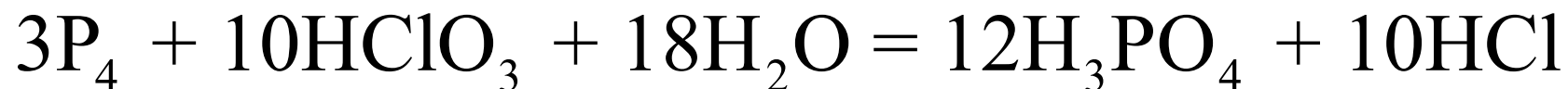


- 计算相关原子氧化数上升和下降的数值。例如，本例中 Cl 原子氧化数下降值为  $6=[(-1)-(+5)]$ ，4个P原子氧化数上升值为  $20=\{[(+5)-0]\times 4\}$ 。找出最小公倍数。

- 用下降值和上升值分别去除它们的最小公倍数, 即得氧化剂和还原剂的化学计量数。本例中氧化剂和还原剂的化学计量数为**10**和**3**:

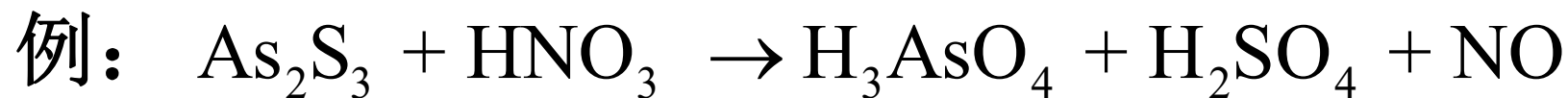


- 平衡还原原子和氧化原子之外的其他原子, 在多数情况下是**H**原子和**O**原子。



## ➤ 方程式配平基本步骤:

- a. 正确书写基本反应式；可写反应物和生成物的分子式或离子式；
- b. 找出还原剂分子中所有原子的氧化数的总升高值和氧化剂分子中所有原子的氧化数总降低值；
- c. 根据b中两个数值，找出它们的最小公倍数，进而求出氧化剂、还原剂分子前面的系数；
- d. 检查在反应中不发生氧化数变化的的分子数目，以达到方程式两边所有原子相等。



**2As:  $2 \times (5 - 3) = +4$**

**3S:  $3 \times [6 - (-2)] = +24$**

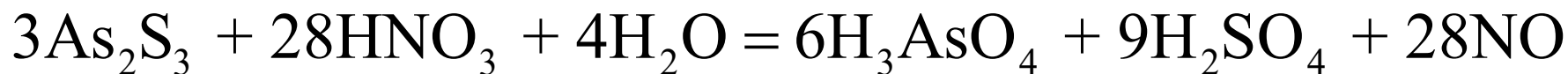
**N:  $2 - 5 = -3$**

**$> +28 \quad | \quad \times 3$**

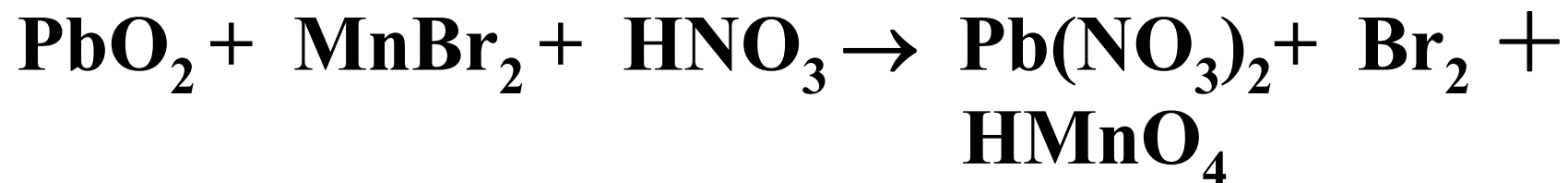
**$\times 28$**



配平所有原子:



其他例子:

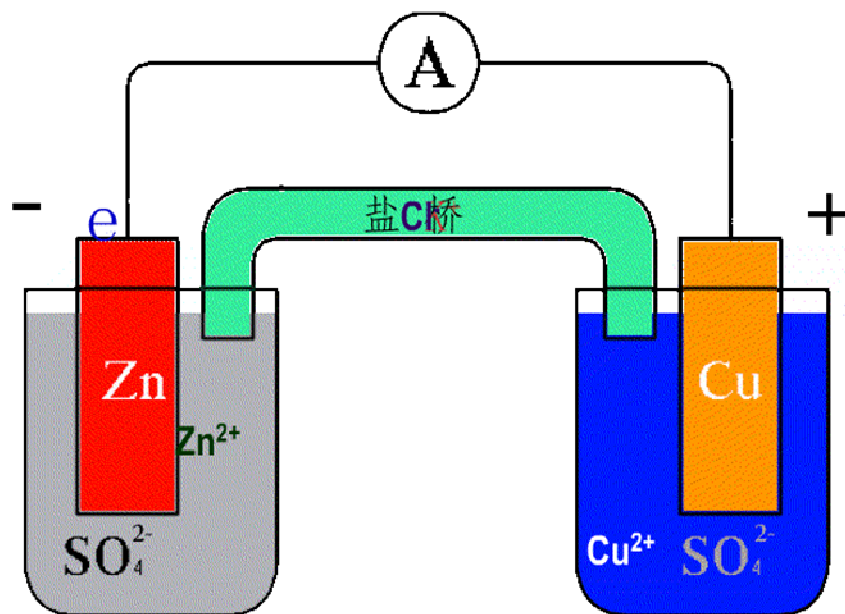


## §10.2 化学电池

### 从氧化还原反应到化学电池

在溶液中发生的普通氧化还原反应不能产生定向移动的电流，但可以通过适当的设计，使电流能够定向移动，这种装置称为原电池或伽伐尼(Luigi Galvani, 1737-1798)电池。

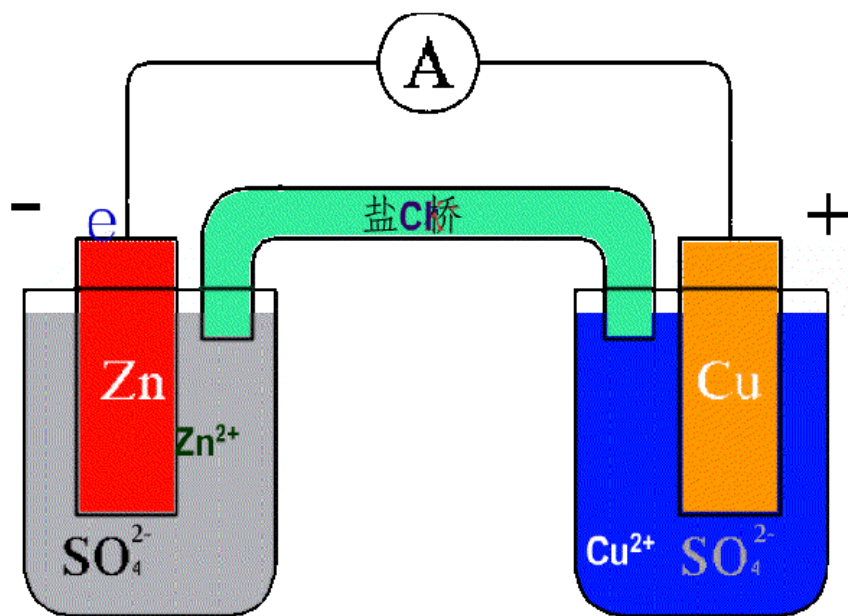
右图为锌-铜电池(也叫 Daniell 电池，早期曾是普遍实用的化学电源)的基本构成。



## (1) 铜锌原电池，亦叫 Daniell 电池



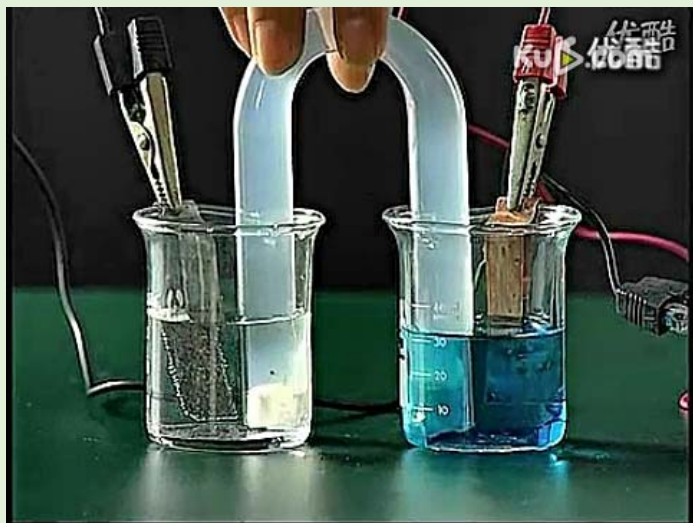
$$\Delta_r H_{m,298K}^\theta = -218.66 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}, \Delta_r G_{m,298K}^\theta = -212.55 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



**Daniell 电池**

**盐桥 (salt bridge) :**  
Cl<sup>-</sup>向锌盐方向移动，K<sup>+</sup>向铜盐方向移动，使Zn盐和Cu盐溶液一直保持电中性，从而使电子不断从Zn极流向Cu极。

# 盐桥



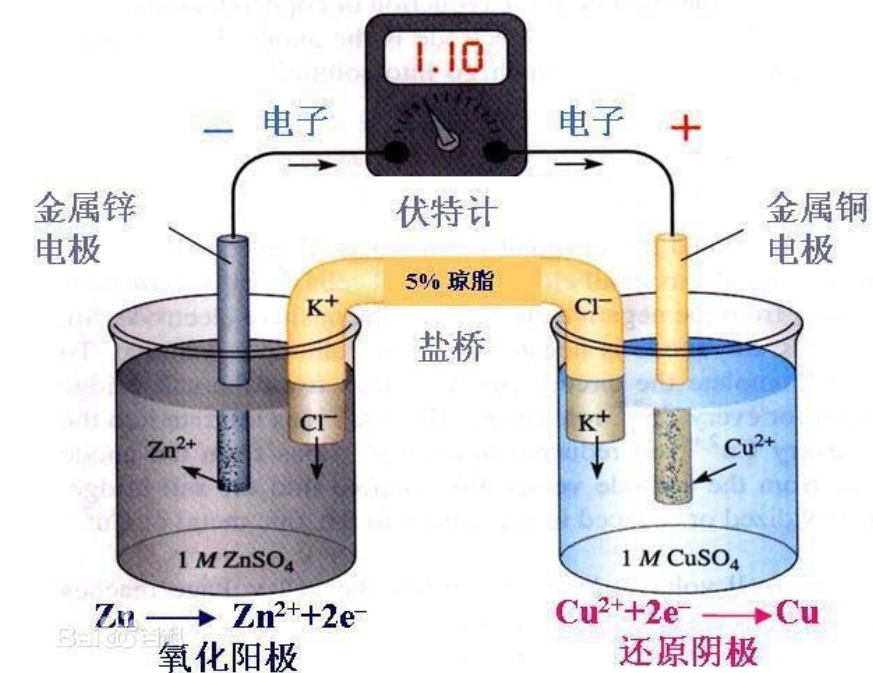
琼脂（溶解于热水，冷却后凝固）+KCl饱和溶液

或直接用饱和KCl溶液加入U型管，两端用棉花或者纤维卷塞紧。



## 作用：

- 让溶液始终保持电中性，使电极反应得以继续进行。



锌片:负极-氧化反应:  $Zn(s) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + 2e$

铜片:正极-还原反应:  $Cu^{2+}(aq) + 2e \rightarrow Cu(s)$

- ✓ 借助于自发的氧化还原反应产生电流的装置称为**原电池**
- ✓ 化学能转变为电能

原电池由两个电极，外电路和盐桥等组成

工作状态的化学电池同时发生三个过程:

- 两个电极表面分别发生氧化反应和还原反应
- 电子流过外电路
- 离子流过电解质溶液

## (2) 电极类型及符号:

负极(negative pole): 氧化反应(oxidation), 输出电子

正极(positive pole): 还原反应(reduction), 输入电子

a. 金属 - 金属离子电极:  $Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu$

电极符号:  $Cu|Cu^{2+}(c)$

b. 离子-离子电极:  $Fe^{3+} + e \rightarrow Fe^{2+}$

电极符号:  $Pt|Fe^{3+}(c_1), Fe^{2+}(c_2)$

c. 金属-金属难溶盐电极:  $AgCl + e \rightarrow Ag + Cl^{-}$

电极符号:  $Ag|AgCl|Cl^{-}(c)$  或  $Ag-AgCl|Cl^{-}(c)$

d. 气体-离子电极:  $H^{+} + e \rightarrow 1/2 H_2$

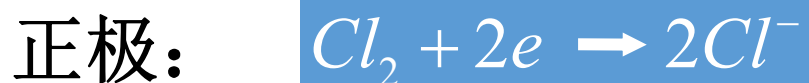
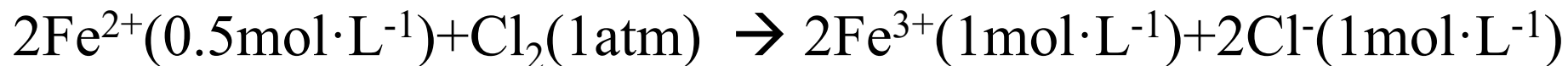
电极符号:  $Pt|H_2(p)|H^{+}(c)$

### (3) 电池符号:

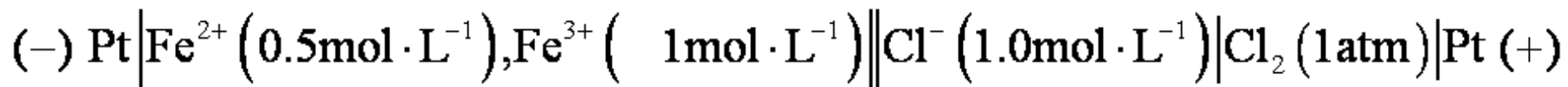
- ① 负极写在左边，正极写在右边；
- ② 用“|”表示电极与离子溶液之间的物相界面；
- ③ 不存在相界面的物种，用逗号分开。
- ④ 用“||”表示盐桥
- ⑤ 标出相应的离子浓度、气体压力和物质状态 (s, l)
- ⑥ 化学式及符号的排列顺序，真实反映电池中各物质的接触顺序



例题：将下列反应设计成原电池并以原电池符号表示。



原电池符号



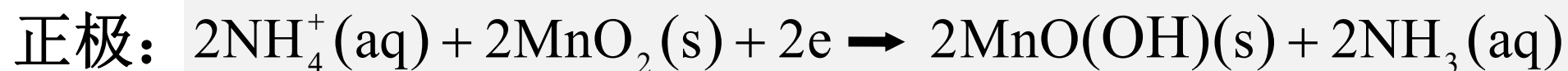
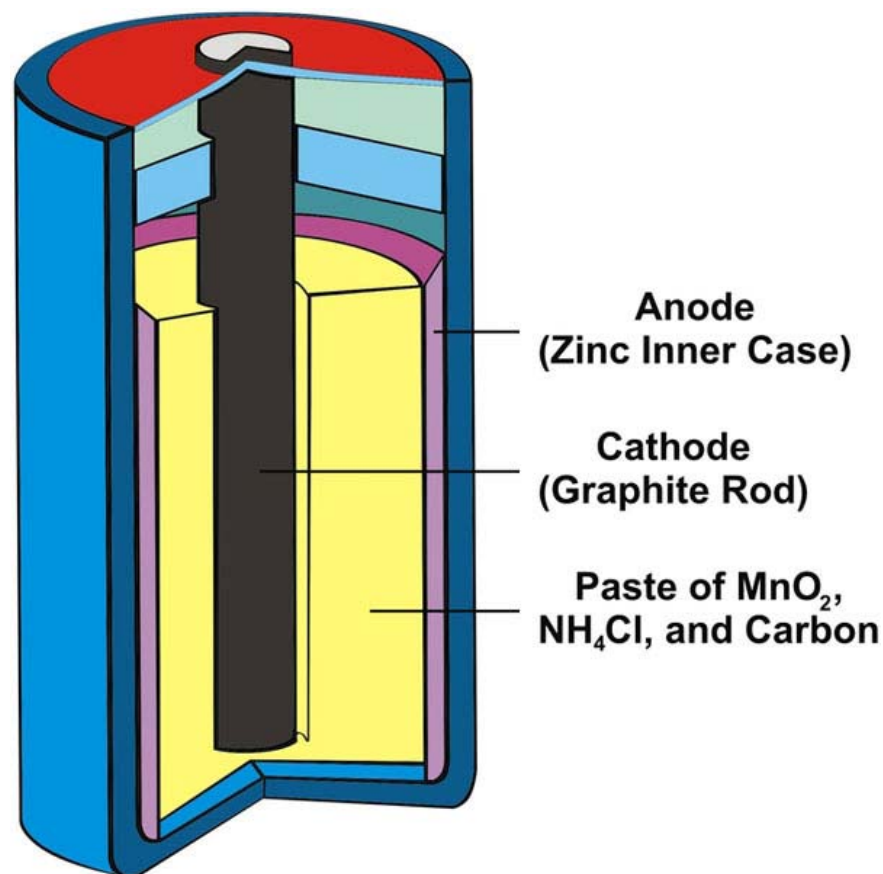
- 要掌握电极和电池符号的书写以及写出电极和电池反应。

## (4) 常用电池的种类

类 型	特 点	例 子
一次电池 (primary batteries)	只能使用一次，不能 充电复原继续使用的 化学电池	酸（或碱）性锌-锰干 电池、银-锌纽扣电池 等
二次电池 (secondary batteries)	放电后能充电复原继 续使用的化学电池	铅蓄电池、镍-镉蓄电 池、镍-氢蓄电池、锂 离子电池等
燃料电池 (fuel cells)	将燃料燃烧的化学能 直接转变成电能的电 池	氢氧燃料电池、铝-空 气燃料电池、熔融盐 燃料电池等

## a. 干电池 (dry cell)

### 锌-锰干电池



电池符号



## b. 镍镉电池 (nickel-cadmium battery)



负极:  $\text{Cd(s)} + 2\text{OH}^{-}(\text{aq}) \rightarrow \text{Cd(OH)}_2(\text{s}) + 2\text{e}$

正极:  $\text{NiO}_2(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O(l)} + 2\text{e} \rightarrow \text{Ni(OH)}_2(\text{s}) + 2\text{OH}^{-}(\text{aq})$

电池符号(-)  $\text{Cd} \mid \text{Cd(OH)}_2 \mid \text{KOH} \mid \text{Ni(OH)}_2 \mid \text{NiO}_2$  (+)

- “记忆效应”：电池长期不彻底充放电，易在电池内“留下痕迹”，降低电池容量的现象  
→ 定期的“深放电”可以缓解

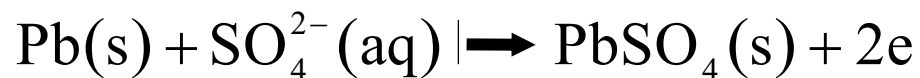
## c. 铅蓄电池 (lead-storage battery)

二次电池

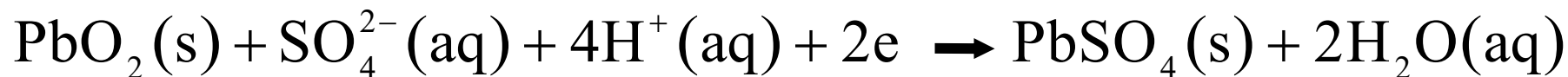
金属铅是负极

二氧化铅是正极

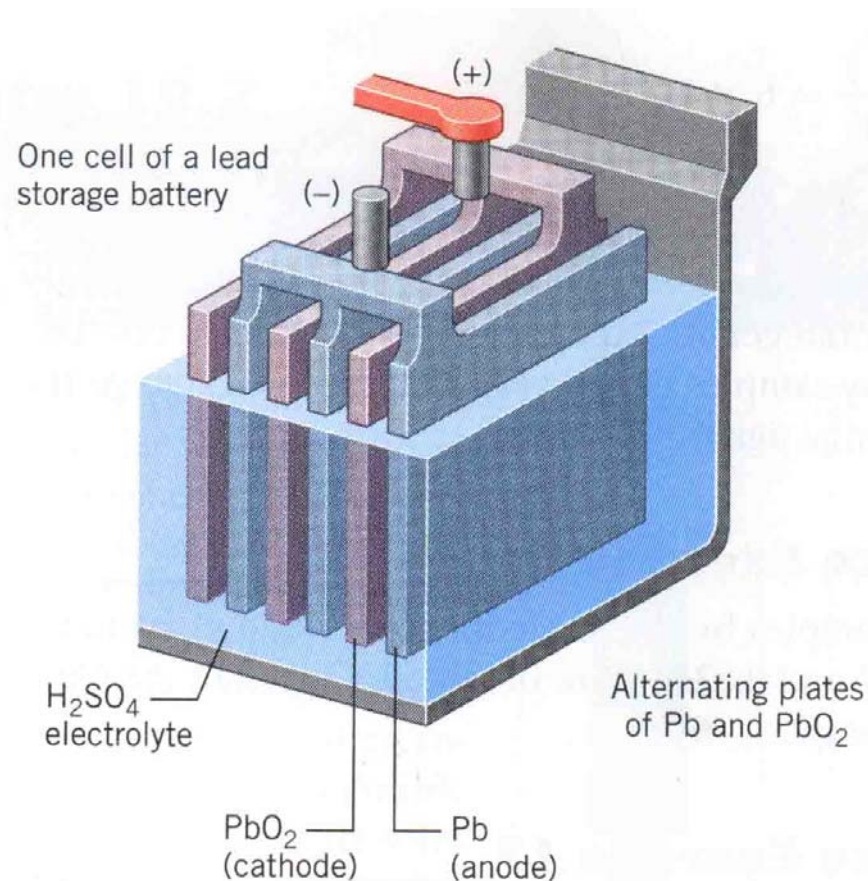
负极:



正极:

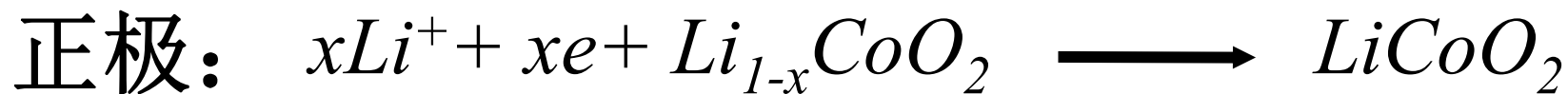
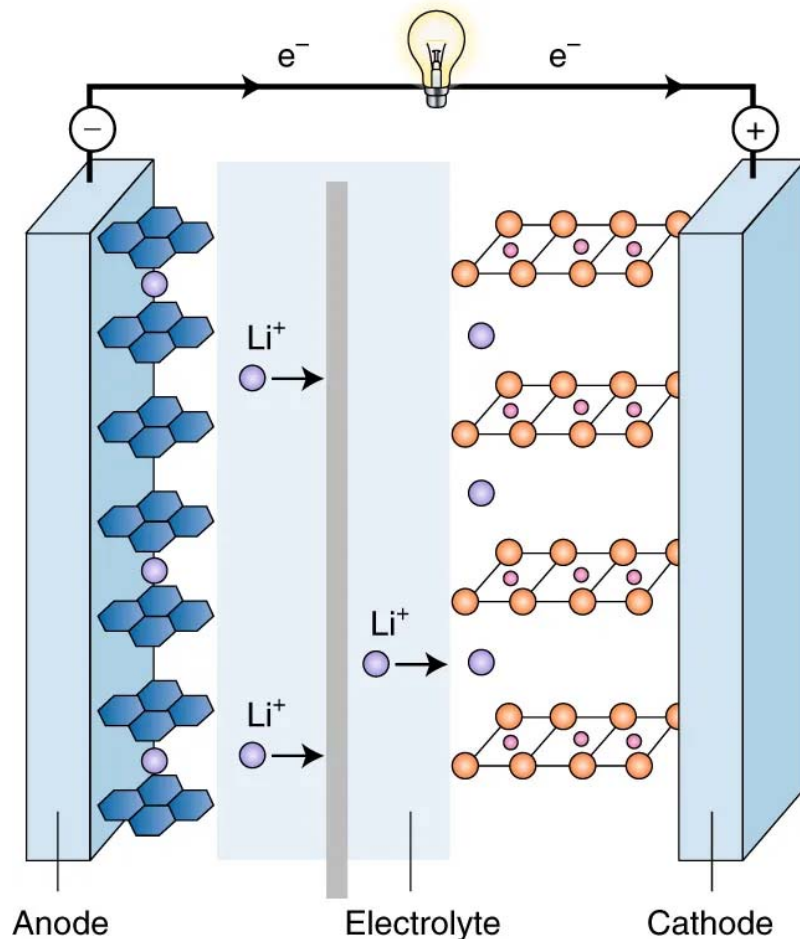


电池符号(-) **Pb** | **PbSO<sub>4</sub>** | **H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>** | **PbSO<sub>4</sub>** | **PbO<sub>2</sub>** | **Pb** (+)



## d. 锂离子电池

负极材料是嵌锂离子的层状石墨，正极材料是嵌锂离子的金属氧化物，电解质是无机盐 $\text{LiClO}_4$ (或 $\text{LiPF}_6$ )和有机溶剂（如碳酸乙烯酯(EC)和碳酸二甲酯(DMC) )的混合物。



## 2019 Nobel Prize in Chemistry

*“for the development of lithium-ion batteries”*



### **JOHN B. GOODENOUGH**

Born 1922 in Jena, Germany. Ph.D. 1952 from the University of Chicago, USA. Virginia H. Cockrell Chair in Engineering at The University of Texas at Austin, USA.

### **M. STANLEY WHITTINGHAM**

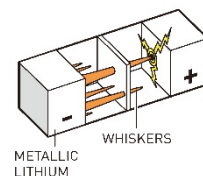
Born 1941 in the UK. Ph.D. 1968 from Oxford University, UK. Distinguished Professor at Binghamton University, State University of New York, USA.

### **AKIRA YOSHINO**

Born 1948 in Suita, Japan. Ph.D. 2005 from Osaka University, Japan. Honorary Fellow at Asahi Kasei Corporation, Tokyo, Japan and Professor at Meijo University, Nagoya, Japan.

**Whittingham**从原理设计开始，并发明了第一个锂(金属)- $\text{TiS}_2$  电池；

在充放电循环中，锂在电场强度较大的尖端快速沉积，这一正反馈过程将会形成尖锐的枝晶，甚至可能导致内部短路而爆炸。



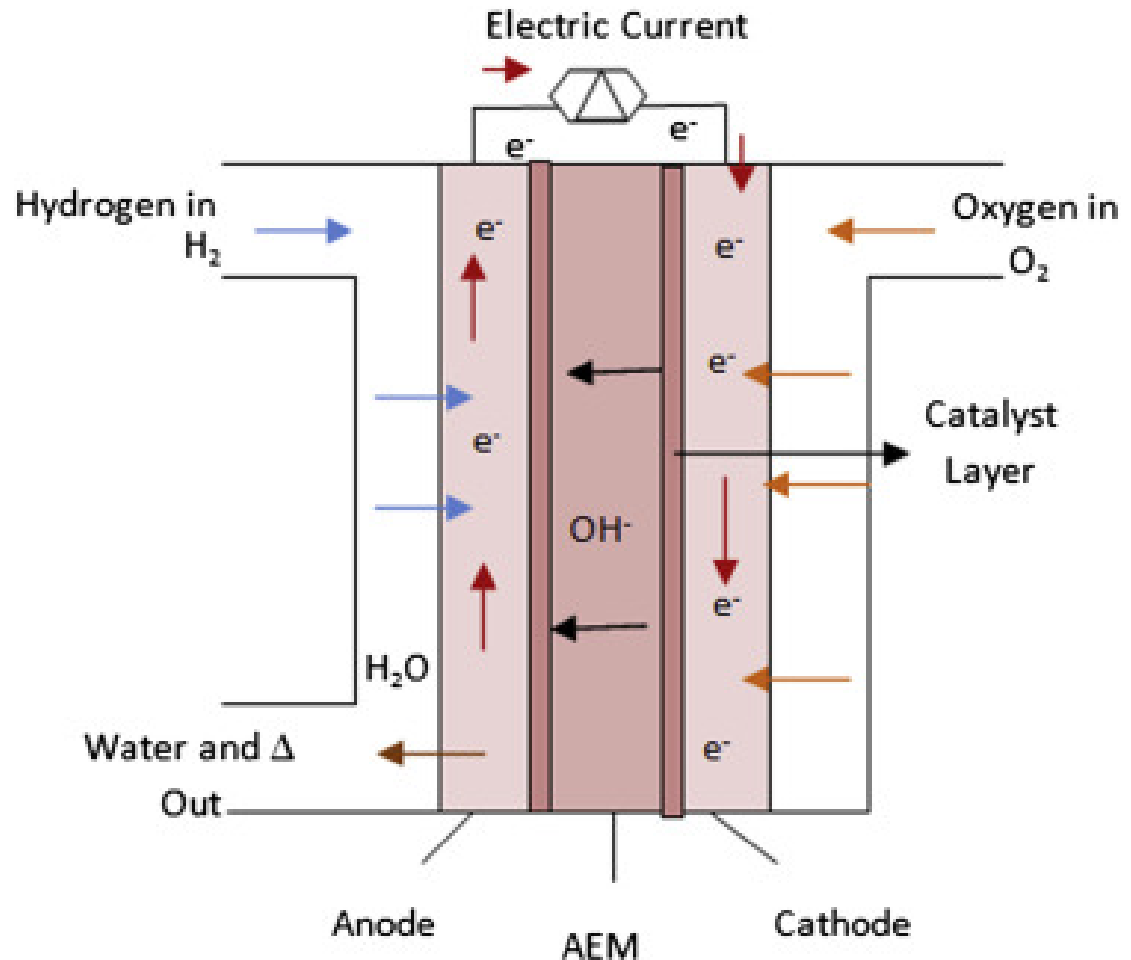
©Johan Jarnestad/  
The Royal Swedish Academy of Sciences

**Goodenough**后来发现了钴酸锂和磷酸铁锂等一系列电极材料，减少了枝晶短路的可能，进而大幅提升锂离子电池的稳定性

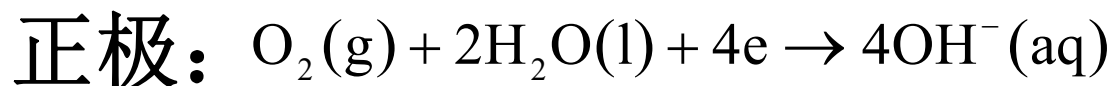
**吉野彰**结合了石油焦电极，进一步减少了枝晶的影响，将充放电循环增加到数百次，而性能没有明显下降，最终制造出了第一个商业化的可充电锂离子电池。而Sony公司在后续改进中升级为石墨电极，获得了巨大成功

## e. 燃料电池（fuel cells）

燃料通过化学反应释出的能量变为电能输出，所以被称为燃料电池



### 碱式氢氧燃料电池

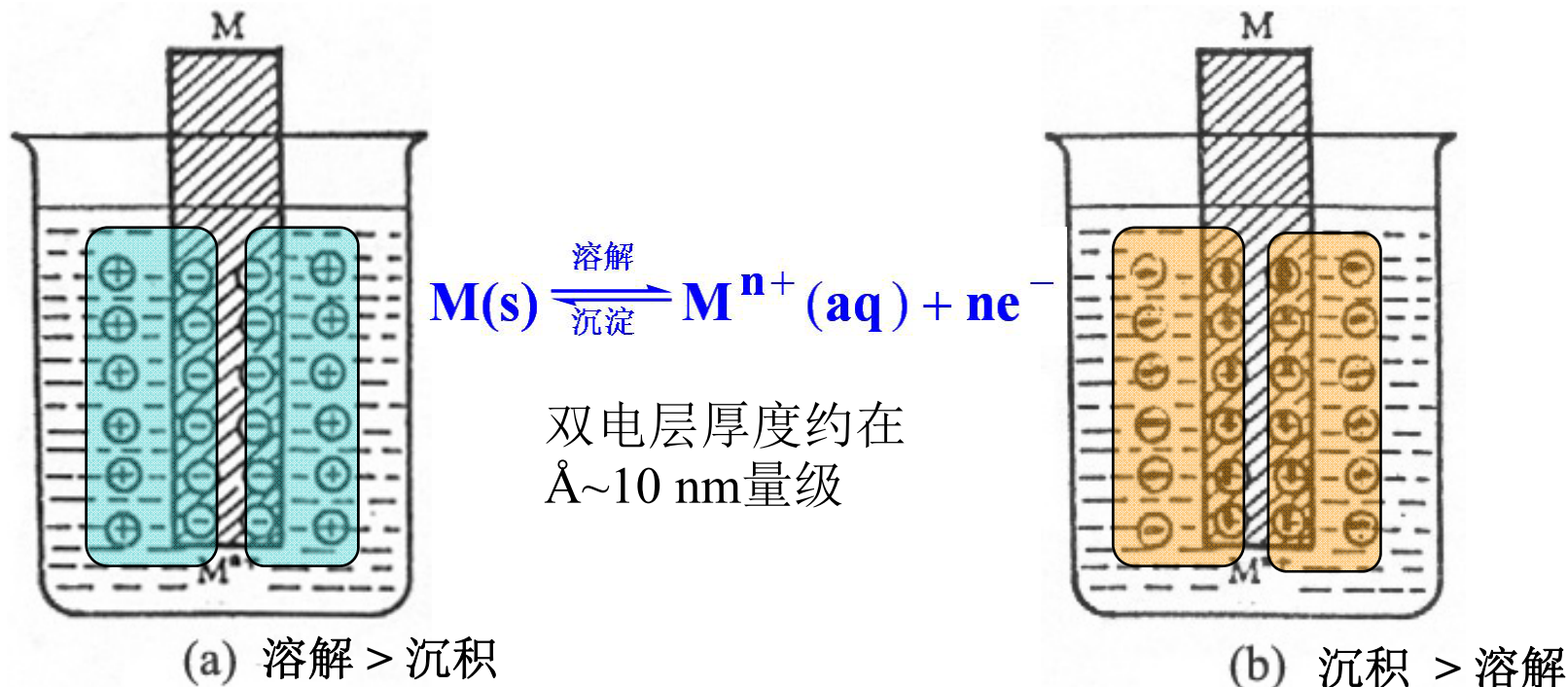


# §10.3 电极电势 (Electrode Potential)

## 1. 电极电势的产生

### (1) 电极与电解质溶液界面间电位差的形成

1889年, 德国化学家Nernst



**溶解:** 金属表面金属离子由于本身的热运动以及极性水分子的吸引, 有离开金属表面进入溶液趋势。金属性质愈活泼, 这种趋势就愈大。

**沉积:** 溶液中的金属离子, 由于受到金属表面电子的吸引, 而在金属表面沉积, 溶液中金属离子的浓度愈大, 这种趋势也愈大。

在一定浓度的溶液中达到平衡后, 在金属和溶液两相界面上形成了一个带相反电荷的**双电层**(**electrical double layers**), 在金属和溶液之间产生了电势差。

## (2) 影响金属电势的因素

- a. 金属的种类;
- b. 原本存在于溶液中的金属离子浓度;
- c. 温度

## (3) 电极电势 (electrode potential)

金属和盐溶液之间的双电层间的电势差

金属的电极电势 =  $V_{\text{金属}} - V_{\text{溶液}}$

$\varphi = V_{\text{金属}}$  (金属的表面电势) -  $V_{\text{溶液}}$  (金属与溶液界面处的相间电势)

## 2. 标准电极电势 (standard electrode potential)

### 标准状态下的电极电势即标准电极电势

#### (1) 标准氢电极 (standard hydrogen electrode)

电极电势的绝对值现还无法测知，但可用比较方法确定它的相对值

选用标准氢电极作为比较标准，规定它的电极电势值为零

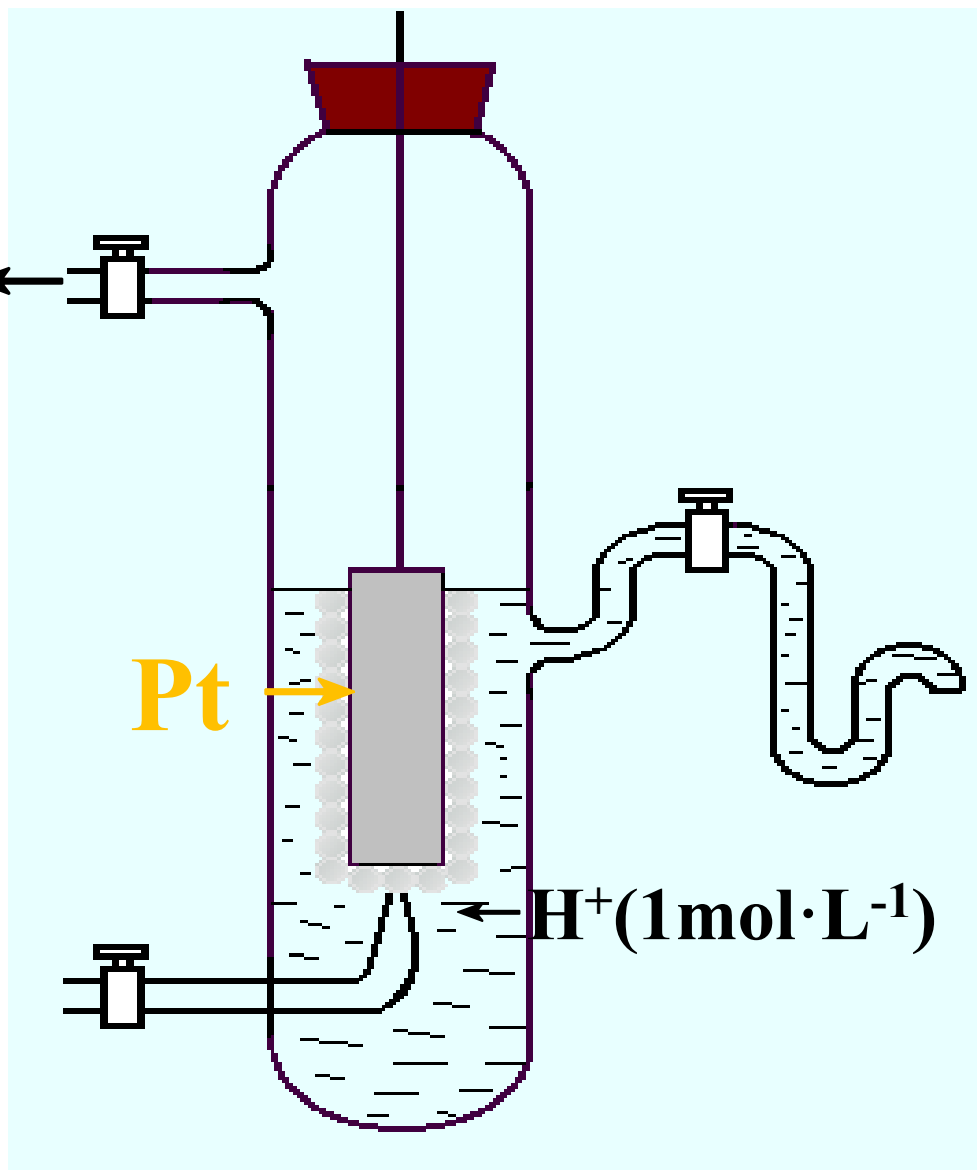
标准氢电极规定为将镀有铂黑的铂片置于氢离子浓度（严格地说应为活度 $a$ ）为 $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的溶液中，然后不断地通入标准压强为 $100\text{kPa}$ 的纯氢气，使铂黑吸附氢气达到饱和，形成一个氢电极。

# 标准氢电极

$$\varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2}^\theta = 0.00\text{V}$$

$\text{H}_2(100\text{kPa}) \rightarrow$

$\text{H}_2 \leftarrow$



## (2) 标准电极电势(standard electrode potential)

用标准氢电极与其他各种**标准状态**下的电极组成原电池，测得这些电极与标准氢电极之间的电动势，从而计算出各种电极的标准电极电势。

- 电极电势写成 $\varphi_{(M^{n+}/M)}$ 的形式（或 $E_{(M^{n+}/M)}$ ）

- 标准状态：

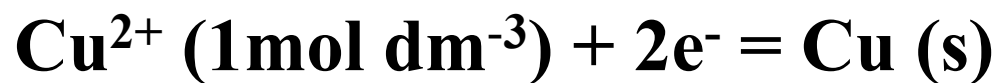
组成电极的固体或液体物质都是纯净物质；

气体物质其分压为**100kPa**；

组成电对的有关离子（包括参与反应的介质）的浓度（活度）为**1mol·L<sup>-1</sup>**。

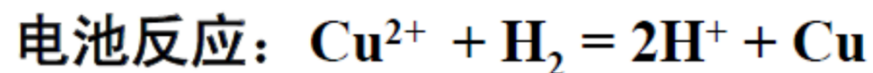
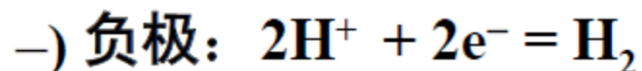
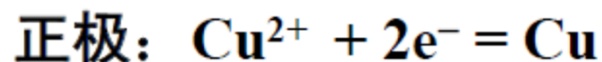
通常测定的温度为 **298K**。

## 标准电极电势的测量



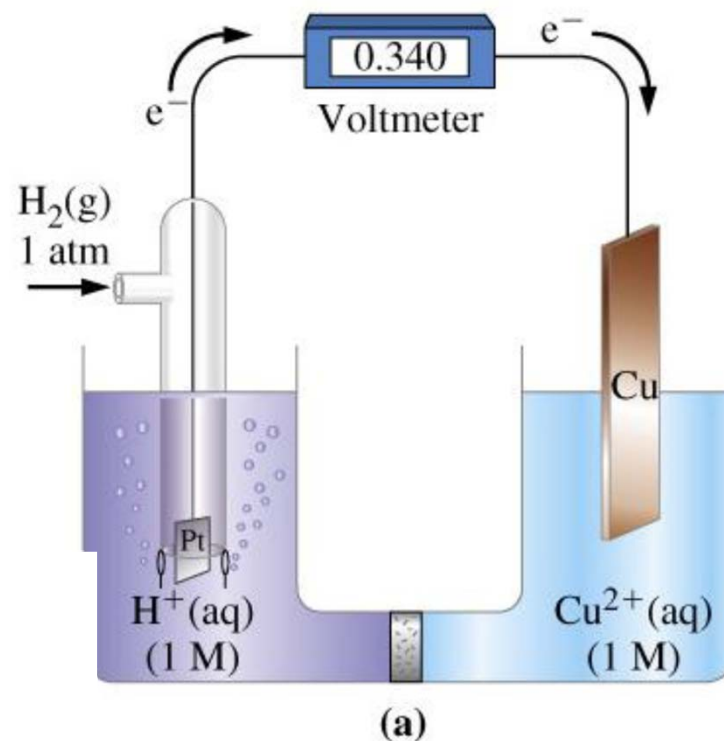
与标准氢电极构成右图所示电池，测得：

$$E^{\theta}_{\text{池}} = 0.340 \text{ V}$$



$$E^{\theta}_{\text{池}} = E^{\theta}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - E^{\theta}(\text{H}^{+}/\text{H}_2) = 0.340 \text{ V}$$

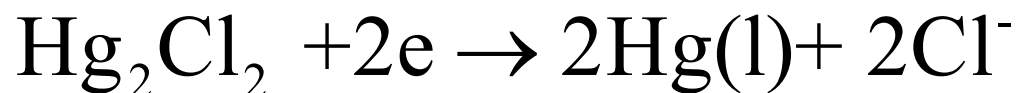
所以，  $E^{\theta}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0.340 \text{ V}$



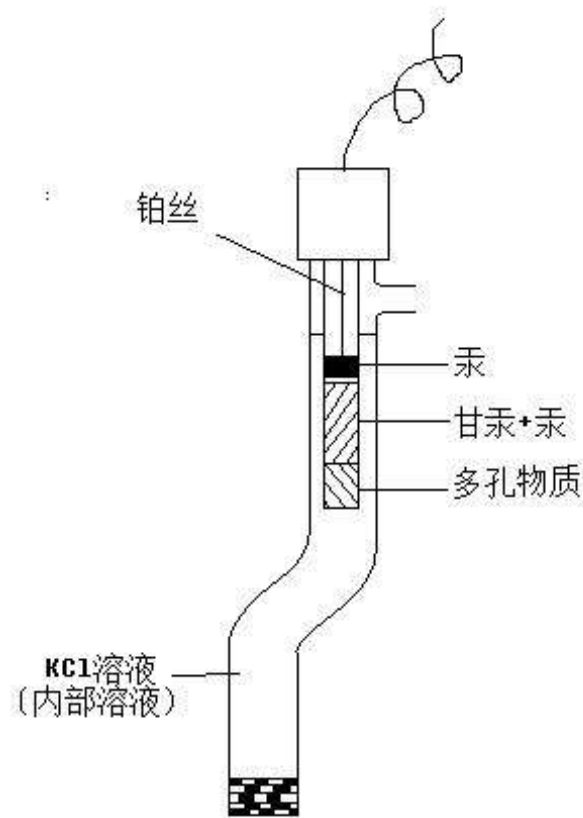
## □ 甘汞电极

电极的底部放入少量的汞和少量由甘汞 ( $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ )、 $\text{Hg}$ 、 $\text{KCl}$ 溶液组成的糊状物，上面充入饱和的 $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{KCl}$ 溶液，再用导线引出

电极反应:



$$\varphi_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2 / \text{Hg}} = 0.2412 \text{ V}$$



电极符号:  $\text{Pt} \mid \text{Hg} \mid \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) \mid \text{Cl}^-(\text{c})$

**例：**以标准铜电极与饱和甘汞电极组成原电池，标准铜电极为正极，饱和甘汞电极为负极，测得原电池电动势为+0.1004V，求标准铜电极的电极电势。

**解：**该原电池符号为



测得此原电池的电动势  $E^\theta = +0.1004\text{V}$ ，则

$$\begin{aligned} E^\theta &= E_+^\theta - E_-^\theta \\ &= E^\theta_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - 0.2412 \\ &= 0.1004 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \therefore E^\theta_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} &= E^\theta + 0.2412 \\ &= 0.1004 + 0.2412 \\ &= 0.3416 \text{ V} \end{aligned}$$

### (3) 标准电极电势表

将不同氧化还原电对的标准电极电势数值按照由小到大的顺序排列。

298K时酸性水溶液中一些常用的标准电极电势

得到电子或氧化能力依次增强

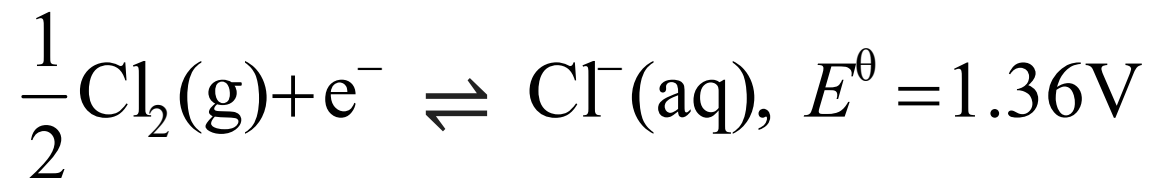
半反应	$E^0(\text{Ox/Red})$	半反应	$E^0(\text{Ox/Red})$
$\text{K}^+ + \text{e}^- \longrightarrow \text{K}$	-2.925	$2\text{H}_3\text{O}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	0.00
$\text{Ba}^{2+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Ba}$	-2.90	$\text{Sn}^{4+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Sn}^{2+}$	+0.15
$\text{Ca}^{2+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Ca}$	-2.87	$\text{AgCl} + \text{e}^- \longrightarrow \text{Ag} + \text{Cl}^-$	+0.222
$\text{Na}^+ + \text{e}^- \longrightarrow \text{Na}$	-2.714	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$	+0.27
$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Mg}$	-2.37	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Cu}$	+0.337
$\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- \longrightarrow \text{Al}$	-1.66	$\text{NiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Ni(OH)}_2 + 2\text{OH}^-$	+0.49
$\text{Zn(OH)}_2 + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Zn} + 2\text{OH}^-$	-1.245	$\text{I}_2 + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{I}^-$	+0.5355
$\text{Mn}^{2+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Mn}$	-1.18	$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- \longrightarrow \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	+0.588
$\text{Fe(OH)}_2 + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Fe} + 2\text{OH}^-$	-0.877	$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \longrightarrow \text{Fe}^{2+}$	+0.771
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Zn}$	-0.763	$\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{Hg}$	+0.789
$\text{Cr}^{3+} + 3\text{e}^- \longrightarrow \text{Cr}$	-0.74	$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \longrightarrow \text{Ag}$	+0.7991
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Fe}$	-0.440	$\text{Br}_2(l) + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{Br}^-$	+1.0652
$\text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Cd}$	-0.403	$\text{Pt}^{2+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Pt}$	~ +1.20
$\text{PbSO}_4 + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Pb} + \text{SO}_4^{2-}$	-0.356	$\text{O}_2 + 4\text{H}_3\text{O}^+ + 4\text{e}^- \longrightarrow 6\text{H}_2\text{O}$	+1.23
$\text{Co}^{2+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Co}$	-0.277	$\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{Cl}^-$	+1.3595
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Ni}$	-0.250	$\text{Au}^{3+} + 3\text{e}^- \longrightarrow \text{Au}$	+1.50
$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Sn}$	-0.136	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}_3\text{O}^+ + 5\text{e}^- \longrightarrow \text{Mn}^{2+} + 12\text{H}_2\text{O}$	+1.51
$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Pb}$	-0.126	$\text{PbO}_2 + \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}_3\text{O}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow$	
$2\text{H}_3\text{O}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	0.00	$\text{PbSO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$	+1.685
		$\text{F}_2 + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{F}^-$	+2.87

# 注意

- a. 标准电极电位表示在标准条件下，该电极同氢电极组成电池的电动势，不是电极与相应溶液间电位差的绝对值。
- b. 在电对和电极反应中，左端物质是氧化剂，右端是还原剂。  $\text{Ox} + n\text{e} \rightarrow \text{Red}$  标准还原电势
- c. 电极电势表分为两种介质：酸性和碱性介质
  - i. 在电极反应中， $\text{H}^+$ 无论在反应物或产物中出现，皆应查酸表中的数据。
  - ii.  $\text{OH}^-$ 无论在反应物或产物中出现，皆应查碱表中的数据。
  - iii. 电极反应中无 $\text{H}^+$ 或 $\text{OH}^-$ 时，从物质存在形态考虑。

d. 电极电势可用来判断判断氧化剂和还原剂的相对强弱： $\varphi^\theta$  越正，正向半反应进行的倾向越大，即氧化型物质的氧化性越强； $\varphi^\theta$ 越负，逆向半反应进行的倾向越大，即还原型物质的还原性越强。

e. 标准电极电势和得失电子的多少无关，即与半反应中的系数无关。



f. 标准电极电势不涉及反应速度。只能在水溶液中应用。

### 3. 标准电极电势与热力学

#### (1) 标准电池电动势与电池化学反应的自由能变化

恒温恒压条件下，体系Gibbs自由能的降低等于体系所做的最大非体积功。则电池反应过程中Gibbs自由能的降低就等于电池所做的最大电功。

$$-\Delta_r G_m^\theta = W_{\text{电}} \quad W_{\text{电}} = Q \cdot \varepsilon = nF \varepsilon$$

$$\Delta_r G_m^\theta = -nF \varepsilon^\theta$$

**n**: 转移电子的摩尔数,

**F**: 法拉第常数, = 96500 C·mol<sup>-1</sup>

电池电动势与反应自由能的互求

例题： Calculate the standard free-energy change,  $\Delta_r G_m^\theta$ , for the following reaction:



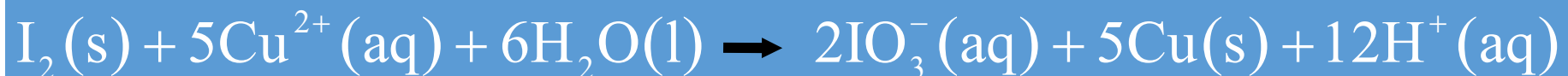
解： 查表得：  $\varphi_{\text{F}_2(\text{g})/\text{F}^-}^\theta = +2.87\text{V}$     $\varphi_{\text{Br}_2(\text{l})/\text{Br}^-}^\theta = +1.06\text{V}$

$$\therefore \varepsilon^\theta = \varphi_{\text{F}_2(\text{g})/\text{F}^-}^\theta - \varphi_{\text{Br}_2(\text{l})/\text{Br}^-}^\theta = +2.87 - 1.06 = 1.81\text{V}$$

$$\begin{aligned} \therefore \Delta_r G_m^\theta &= -nF \varepsilon^\theta = -2 \times 96500 \times 1.81 \\ &= -3.49 \times 10^5 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -349 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

例题：已知  $\varphi_{\text{IO}_3^-/\text{I}_2}^\theta = +1.195\text{V}$   $\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\theta = +0.337\text{V}$

求下面反应的标准自由能变化。



解：

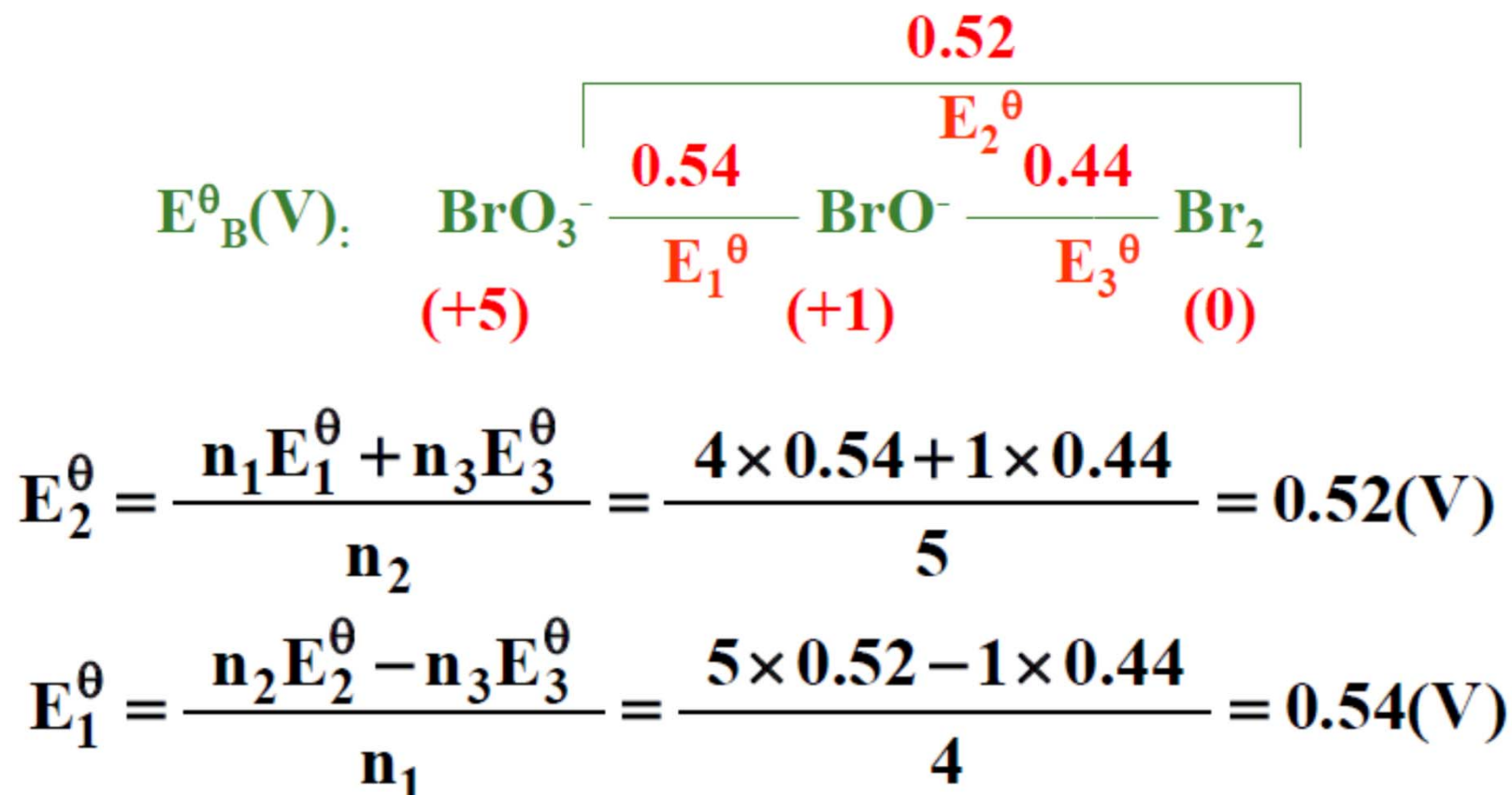
$$\begin{aligned}\Delta_r G_m^\theta &= -nF\varepsilon^\theta = -10 \times 96500 \times (\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\theta - \varphi_{\text{IO}_3^-/\text{I}_2}^\theta) \\ &= -965000 \times (0.337 - 1.195) \\ &= 8.28 \times 10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 828 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

✓注意根据题意定义正负极

## 元素电势图及应用：

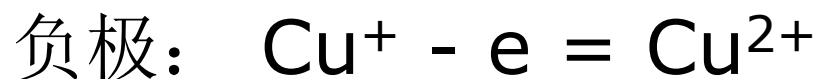
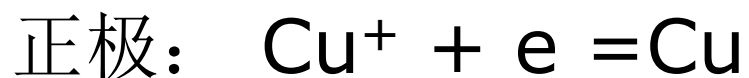
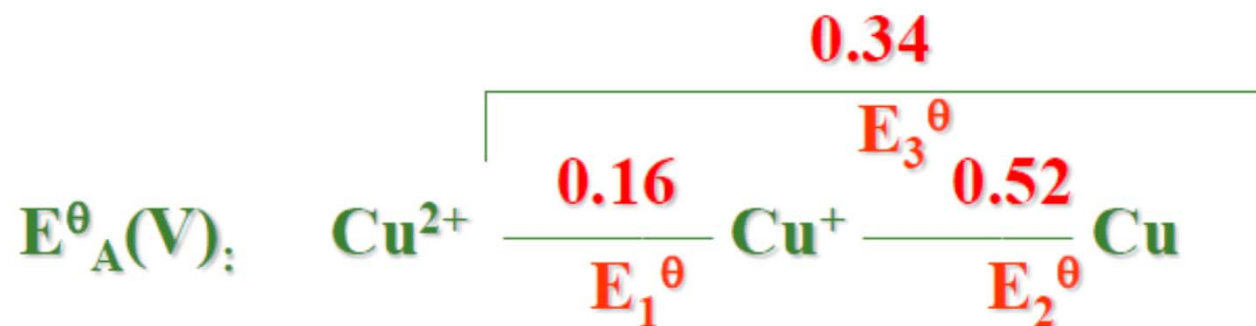
将同一种元素的不同物种，按氧化态从高到低的顺序排列，两物种间用横线相连，将其对应电对的 $E^\theta$ 标注在横线上面。（Latimer图）

(i) 求某电对的未知电极电势



(ii) 判断歧化反应是否可以进行

例:



$$E^{\theta} = \varphi^{\theta}_{\text{右}} - \varphi^{\theta}_{\text{左}}$$

若  $E^{\theta}_{\text{右}} > E^{\theta}_{\text{左}}$  时, 发生歧化反应



## (2) 原电池反应的热力学平衡常数

$$\Delta_r G_m^\theta = -RT \ln K^\theta \quad \Delta_r G_m^\theta = -nF \varepsilon^\theta$$

$$\lg K^\theta = \frac{nF}{2.303RT} \varepsilon^\theta$$

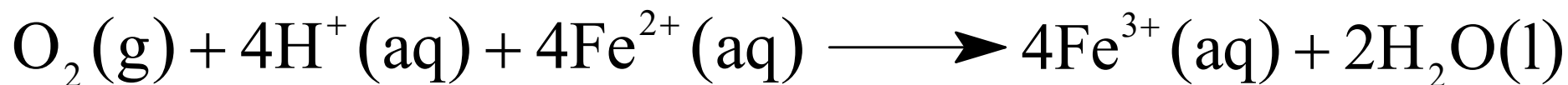
**T = 298 K时:**

$$\lg K^\theta = \frac{96487n}{2.303 \times 8.314 \times 298} \varepsilon^\theta = \frac{n}{0.0591} \varepsilon^\theta$$

$$\varepsilon^\theta = \frac{0.0591}{n} \lg K^\theta$$

在298 K时，测得原电池的电动势，可以求电池反应的热力学平衡常数

**Sample Exercise:** Using the standard reduction potentials listed in Appendix, calculate the equilibrium constant for the oxidation of  $\text{Fe}^{2+}$  by  $\text{O}_2$  in acidic solution, according to the following reaction:



**Solution:**

$$\varphi_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = +1.23\text{V}, \quad \varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = +0.77\text{V}$$

$$\therefore \lg K^\ominus = \frac{n\varepsilon^\ominus}{0.0592} = \frac{4}{0.0592} (\varphi_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^\ominus - \varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^\ominus) = 31.0811 \quad K^\ominus = 1.21 \times 10^{31}$$

### (3) 能斯特方程 (Nernst equation)

Van't Hoff 等温式:  $\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\theta + RT \ln Q$

其中:  $\Delta_r G_m^\theta = -nF \varepsilon^\theta$      $\Delta_r G_m = -nF \varepsilon$

$$\varepsilon = \varepsilon^\theta - \frac{RT}{nF} \ln Q$$

代入常数得:

$$\varepsilon = \varepsilon^\theta - \frac{0.0591}{n} \lg Q$$

电池反应的能斯特方程

设某电池电极反应分别为：正极： $a \text{ox}_1 + ne \rightleftharpoons c \text{red}_1$

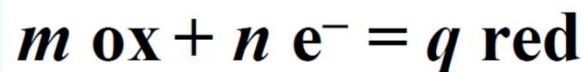
负极： $b \text{red}_2 \rightleftharpoons d \text{ox}_2 + ne$

电池反应： $a \text{ox}_1 + b \text{red}_2 \rightleftharpoons c \text{red}_1 + d \text{ox}_2$

$$\Delta G = \Delta G^\theta + RT \ln Q$$

$$\varepsilon = \varepsilon^\theta - \frac{0.0591}{n} \lg Q = \varepsilon^\theta - \frac{0.0591}{n} \lg \frac{[\text{red}_1]^c [\text{ox}_2]^d}{[\text{ox}_1]^a [\text{red}_2]^b}$$

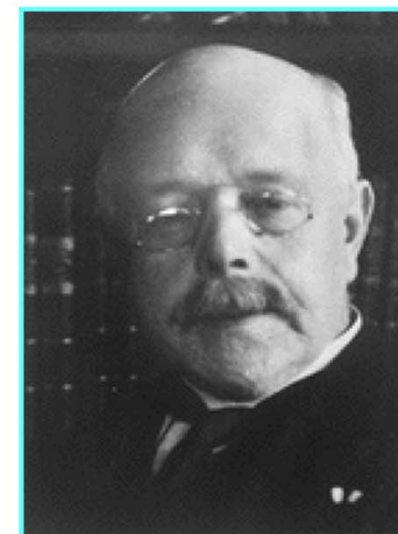
推广到更为普遍的情况，若电极反应为：



则浓度与电极电势的关系式可表达为：

$$\varepsilon = \varepsilon^\theta - \frac{0.0591}{n} \lg \frac{[\text{red}]^q}{[\text{ox}]^m}$$

该式表达了电极电势随浓度的变化关系，称为Nernst方程式。1889年由德国物理化学家Nernst建立，自伏打电池发明以来他第一次对电池产生电势做出了合理解释。

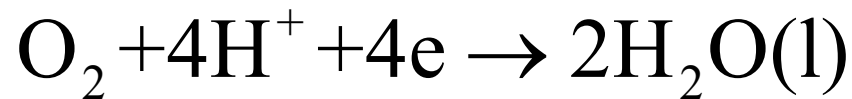


Walther Hermann Nernst  
1864-1941, Germany  
The Nobel Prize in Chemistry  
1920

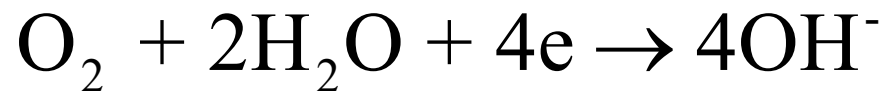
说明:

(i) 如果电对中的某一物质是固体或液体, 则它们的浓度均为常数, 常认为是1;

(ii) 电对中某物质是气态, 则要用气体分压 (atm) 来表示。其实就是相对浓度。



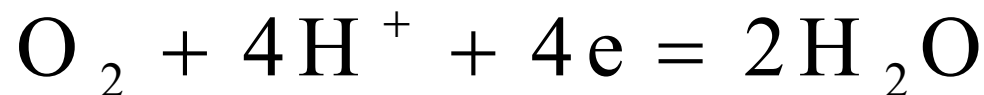
能斯特方程  $\varphi_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = \varphi_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^\theta + \frac{0.0591}{4} \lg \{ p_{\text{O}_2} \cdot [\text{H}^+]^4 \}$



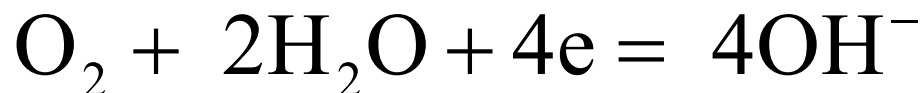
能斯特方程  $\varphi_{\text{O}_2/\text{OH}^-} = \varphi_{\text{O}_2/\text{OH}^-}^\theta + \frac{0.0591}{4} \lg \{ p_{\text{O}_2} / [\text{OH}^-]^4 \}$

例题： 已知  $\varphi_{A, O_2/H_2O}^\theta = 1.229V$ , 求： $\varphi_{B, O_2/OH^-}^\theta$

解：酸性条件下电极反应为：



碱性条件下，同一个电对的电极反应为：



第二个反应的标准电极电势就是第一个反应在  $H^+=10^{-14} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  下的电极电势

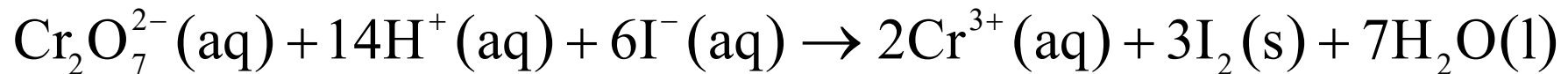
$$\begin{aligned}\varphi_{B, O_2/OH^-}^\theta &= \varphi_{A, O_2/H_2O}^\theta = \varphi_{A, O_2/H_2O}^\theta + \frac{0.0591}{4} \lg p(O_2) / p^\theta \cdot c_{H^+}^4 \\ &= 1.229 + \frac{0.0591}{4} \lg (10^{-14})^4 = 0.402V\end{aligned}$$

例题： 已知：  $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = 2.0\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$   $[\text{H}^+] = 1.0\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$

$$[\text{I}^-] = 1.0\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3} \quad [\text{Cr}^{3+}] = 1.0 \times 10^{-5} \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$$

$$\varphi_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}}^\theta = +1.33\text{V}, \quad \varphi_{\text{I}_2/\text{I}^-}^\theta = +0.54\text{V}$$

求下面反应的电动势。



解：

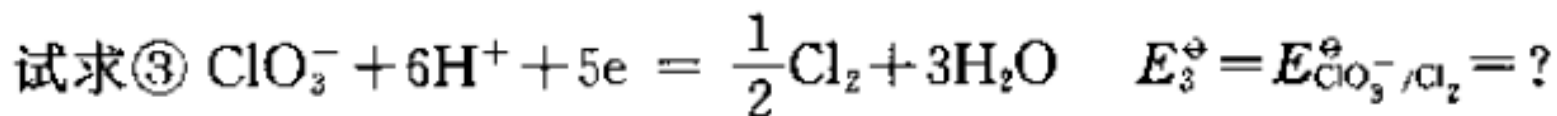
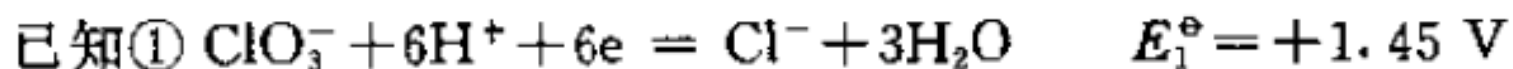
$$Q = \frac{[\text{Cr}^{3+}]^2}{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]^{14}[\text{I}^-]^6} = \frac{(1.0 \times 10^{-5})^2}{(2.0)(1.0)^{14}(1.0)^6} = 5.0 \times 10^{-11}$$

$$\varepsilon^\theta = 1.33 - 0.54 = 0.79$$

$$\therefore \varepsilon = \varepsilon^\theta - \frac{0.0591}{6} \lg(5 \times 10^{-11}) = +0.79\text{V} - (-0.10\text{V}) = +0.89\text{V}$$

# 电极电势的间接计算

例题



解 电极反应①式减去②式可得第③式，

电极电势是强度性质，不能加和，  $E_3 \neq E_1 - E_2$

➤ 正确解法

$$\Delta G_3^\ominus = \Delta G_1^\ominus - \Delta G_2^\ominus$$

$$-n_3 F E_3^\ominus = -n_1 F E_1^\ominus - (-n_2 F E_2^\ominus)$$

$$5 \times E_3^\ominus = 6 \times E_1^\ominus - 1 \times E_2^\ominus$$

$$E_3^\ominus = \frac{6 \times 1.45 - 1 \times 1.36}{5} = 1.47 \text{ V}$$

在计算电池电动势时用  $E_{\text{池}}^{\ominus} = E_{\text{正}}^{\ominus} - E_{\text{负}}^{\ominus}$ ;

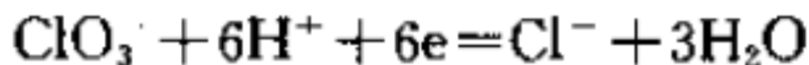
2个电极组成一个电池，得失电子数相等，电量项消去如下

$$\Delta G_{\text{池}}^{\ominus} = \Delta G_{\text{正}}^{\ominus} - \Delta G_{\text{负}}^{\ominus}$$

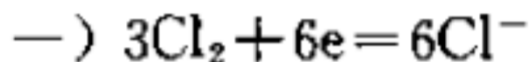
$$-nFE_{\text{池}}^{\ominus} = -nFE_{\text{正}}^{\ominus} + nFE_{\text{负}}^{\ominus} \quad \blacklozenge \text{ 电极电势的代数} \\ \text{值与写法无关}$$

所以

$$E_{\text{池}}^{\ominus} = E_{\text{正}}^{\ominus} - E_{\text{负}}^{\ominus}$$



$$E_1^{\ominus} = +1.45 \text{ V}$$



$$E_2^{\ominus} = +1.36 \text{ V}$$



$$E_{\text{池}}^{\ominus} = E_2^{\ominus} - E_1^{\ominus} = +0.09 \text{ V}$$

$E_2^{\ominus} - E_1^{\ominus} = +0.09 \text{ V}$  是  $\text{ClO}_3^-$  和  $\text{Cl}^-$  氧化还原反应的电池电动势，而不是  $\text{ClO}_3^- + 6\text{H}^+ + 5\text{e} = \frac{1}{2}\text{Cl}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$  的电极电势。

## 4. 影响电极电势的因素

### (1) 酸度对电极电势的影响

例题：已知， $\varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2}^\theta = 0.00\text{V}$ ，求 $\varphi_{\text{OH}^-/\text{H}_2}^\theta$ 。

解：电极反应： $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$

看做  $2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightarrow \text{H}_2$ ，是  $[\text{H}^+] = 10^{-14}\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  时的非标准还原电位

$$\begin{aligned}\therefore \varphi_{\text{OH}^-/\text{H}_2}^\theta &= \varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2}^\theta + \frac{0.0591}{2} \lg \frac{[\text{H}^+]^2}{p_{\text{H}_2}} = \varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2}^\theta + \frac{0.0591}{2} \lg \frac{K_w^2}{p_{\text{H}_2} [\text{OH}^-]^2} \\ &= 0.00 + \frac{0.0591}{1} \times (-14) = -0.827\text{V}\end{aligned}$$

已知  $14\text{H}^+ + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6\text{e}^- = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $E^\theta = 1.23 \text{ V}$ , 当  $(\text{H}^+) = 10 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  及  $(\text{H}^+) = 1\times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  时的  $E$  值各是多少? 根据计算结果比较酸度对  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  氧化性强弱的影响。

解: 
$$E = E^\theta - \frac{0.0591}{6} \lg \frac{(\text{Cr}^{3+})^2}{(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) (\text{H}^+)^{14}}$$

$\frac{(\text{H}^+)}{\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}}$	$\frac{(\text{Cr}^{3+})}{\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}}$	$\frac{(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})}{\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}}$	$E$
1	1	1	$E = E^\theta = +1.23\text{V}$
10	1	1	$E = 1.23 - \frac{0.0591}{6} \lg \frac{1}{1\times 10^{14}} = +1.37\text{V}$
$1 \times 10^{-3}$	1	1	$E = 1.23 - \frac{0.0591}{6} \lg \frac{1}{1\times (1\times 10^{-3})^{14}} = +0.82\text{V}$

含氧酸根离子的氧化性，随酸度的增大而增强。

## (2) 沉淀对电极电势的影响

对电极反应在溶液中的离子浓度产生影响

例题，已知： $\varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\theta = +0.799\text{V}$      $K_{\text{sp,AgCl}}^\theta = 1.6 \times 10^{-10}$

求下面电极反应的标准电极电势：



解：

$$\begin{aligned}\varphi_{\text{AgCl}/\text{Ag}}^\theta &= \varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\theta + 0.0591 \times \lg[\text{Ag}^+] \\ &= +0.799 + 0.0591 \times \lg(1.6 \times 10^{-10}) \\ &= +0.220\text{V}\end{aligned}$$

$\text{AgX}$  (X为卤素) 溶度积越小， $\varphi_{\text{AgX}/\text{Ag}}^\theta$  越小，氧化性减弱， $\text{Ag}$ 的还原性增强。

已知  $\varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\theta} = 0.771\text{V}$  ,  $K_{\text{sp}}^{\theta} [\text{Fe}(\text{OH})_3] = 2.8 \times 10^{-39}$  ,  
 $K_{\text{sp}}^{\theta} [\text{Fe}(\text{OH})_2] = 4.86 \times 10^{-17}$  , 在  $\text{Fe}^{3+}$  和  $\text{Fe}^{2+}$  组成的半电池中  
 加入  $\text{NaOH}$  , 求  $\varphi_{\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Fe}(\text{OH})_2}^{\theta}$

**解:** 该题关键是将  $\varphi_{\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Fe}(\text{OH})_2}^{\theta}$  看成是  $\varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\theta}$  的非标电势

$$\begin{aligned}
 & K_{\text{sp}}^{\theta} [\text{Fe}(\text{OH})_3] \\
 &= C_{\text{Fe}^{3+}} \times C_{\text{OH}^-}^3 \\
 &\because C_{\text{OH}^-} = 1 \\
 &\Rightarrow C_{\text{Fe}^{3+}} = K_{\text{sp}}^{\theta} [\text{Fe}(\text{OH})_3] \\
 &\Rightarrow C_{\text{Fe}^{2+}} = K_{\text{sp}}^{\theta} [\text{Fe}(\text{OH})_2]
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \varphi_{\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Fe}(\text{OH})_2}^{\theta} &= \varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\theta} + 0.0591 \times \lg \frac{C_{\text{Fe}^{3+}}}{C_{\text{Fe}^{2+}}} \\
 &= \varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\theta} + 0.0591 \times \lg \frac{K_{\text{sp},\text{Fe}(\text{OH})_3}^{\theta}}{K_{\text{sp},\text{Fe}(\text{OH})_2}^{\theta}} \\
 &= 0.771 + 0.0591 \times \lg \frac{2.8 \times 10^{-39}}{4.86 \times 10^{-17}} \\
 &= -0.55\text{V}
 \end{aligned}$$

### (3) 配合物对还原电位的影响

$$\varepsilon = \varepsilon^{\theta} - \frac{0.0591}{n} \lg \frac{[\text{red}]^q}{[\text{ox}]^m}$$

- a. 在氧化型上形成配离子，则还原电位降低
- b. 在氧化型和还原型上同时生成配离子，则要看两种配离子的稳定性来决定

## (4) 总结 (Summary)

- a. 对电对  $M^{n+} + e \rightarrow M^{(n-1)+}$  而言,  $[M^{n+}]/[M^{(n-1)+}]$  的比值越大, 电极电势越大, 其电极电势与溶液的pH无关;
- b. 对含有氢离子或氢氧离子的电对而言, 溶液的pH对电极电势有影响, 含氧酸根离子的氧化性, 随酸度的增大而增强;
- c. 若电对中氧化型物质生成沉淀或配离子, 则沉淀物的 $K_{sp}$ 越小或配离子的 $K_f$ 越大, 它们的电极电势越小; 反之, 如果电对中还原型物质生成沉淀或配离子, 则沉淀物的 $K_{sp}$ 越小或配离子 $K_f$ 越大, 则电极电势越大。