

化学反应

非氧化还原反应：反应过程中没有电子转移  
(酸碱反应、沉淀反应等)

氧化还原反应：反应过程中电子从一种物质转移到另一种物质 (化学电池、电解作用等)

# 第7章 氧化还原平衡

7.1 氧化还原反应

7.2 原电池和电极电势

7.3 电极电势的应用

7.4 吉布斯自由能变和电池电动势  
以及平衡常数之间的关系

7.5 元素电势图及其应用

## 7.1 氧化还原反应

### 7.1.1 氧化值和化合价

### 7.1.2 氧化还原反应方程式的配平

——离子 - 电子法

## 7.1.1 氧化值和化合价

在化学反应中引入氧化态(oxidation state)的概念，以表示原子的带电状态。

元素的氧化态用一定的代数值表示，称为氧化值或氧化数(oxidation number)。

## 1. 氧化值的定义 (IUPAC) :

元素的氧化值表示化合态的一个原子所带的形式电荷数, 该电荷是假定每一个化学键中成键电子归于电负性更大的原子而求得。

如: NaCl中, Cl的氧化值为-1, Na的氧化值为+1;

H<sub>2</sub>O中, O的氧化值为-2, H的氧化值为+1。

## 2. 确定氧化值的一般规则:

- ① 在单质中元素的氧化值为零;
- ② 在单原子离子中, 元素的氧化值等于离子所带的电荷数;
- ③ 氧在化合物中的氧化值一般为-2, 在过氧化物(如 $\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{Na}_2\text{O}_2$ 等)中为-1, 在超氧化物(如 $\text{KO}_2$ )中为 $-\frac{1}{2}$ , 在 $\text{OF}_2$ 中为+2;
- ④ 氟在化合物中的氧化值都为-1;

⑤ 氢在化合物中的氧化值一般为+1，在与活泼金属生成的离子型氢化物(如NaH、CaH<sub>2</sub>)中为-1；

⑥ 碱金属和碱土金属在化合物中的氧化值分别为+1和+2；

⑦ 在任何化合物分子中，各元素氧化值的代数和等于零；

⑧ 在多原子离子中，各元素氧化值的代数和等于该离子所带的电荷数。如在Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>中，O的氧化值为-2，Cr的氧化值为+6

$$(+6) \times 2 + (-2) \times 7 = -2$$

### 3. 化合价的概念：

一种元素一定数目的原子与其他元素一定数目的原子化合的性质，叫做这种元素的化合价。

从微观结构出发得到的化合价只能为整数，但氧化值却可以为整数也可以为分数。

例：在 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 中，Fe的氧化值为 $+\frac{8}{3}$ 。

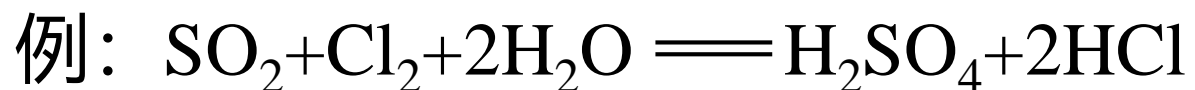


## 7.1.2 氧化还原反应方程式的配平 —— 离子 - 电子法

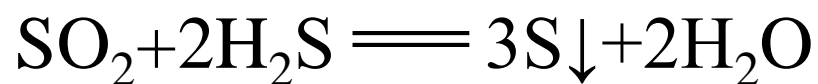
### 1. 氧化还原反应的基本概念和特征

- 元素的氧化值升高的过程称为氧化(oxidation);  
元素的氧化值降低的过程称为还原(reduction)。
- 失去电子, 氧化值升高的物质称为还原剂(reducing agent);  
获得电子, 氧化值降低的物质称为氧化剂(oxidizing agent)。

- 氧化还原的本质就是电子的得失或转移。
- 氧化和还原的过程必定同时发生。
- 物质的氧化还原性质常常是相对的。



$\text{SO}_2$  作还原剂



$\text{SO}_2$  作氧化剂

2. 离子-电子法配平原则：

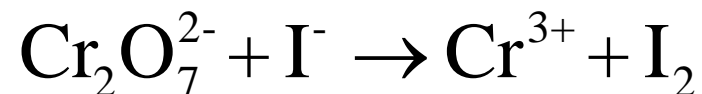
氧化剂获得的电子总数必须与还原剂失去的电子总数相等。

3. 离子-电子法配平关键：

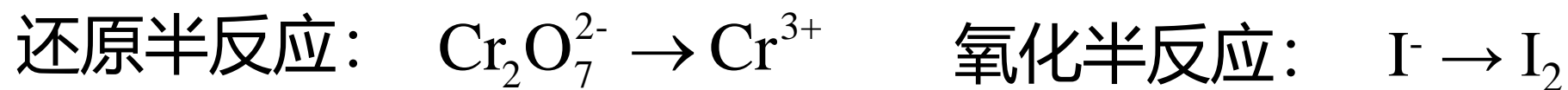
把氧化还原反应表示成两个半反应。

4. 配平步骤：以 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 和 $\text{KI}$ 在稀硫酸溶液中的反应为例

(1) 写出反应物和生成物的化学式，并将氧化值有变化的物质写成离子方程式。

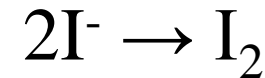
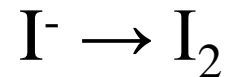
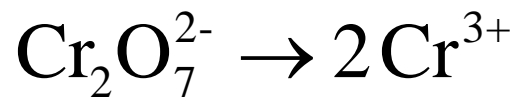
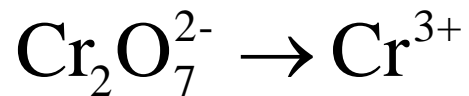


(2) 将离子方程式分写为两个半反应式。



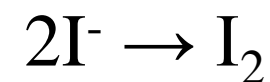
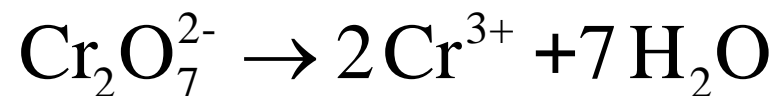
(3) 将两个半反应式配平。首先配平原子数，然后在半反应的左边或右边加上适当的电子数来配平电荷数。

① 配平氧化数有变化的元素的原子和氧化数不变的非氢、非氧原子

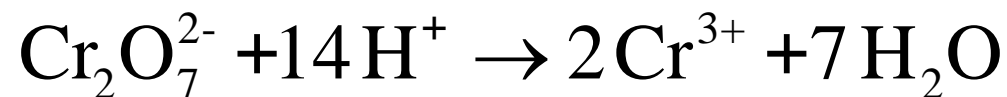


② 在缺少  $n$  个氧原子的一侧加上  $n$  个水分子，以平衡氧原子。

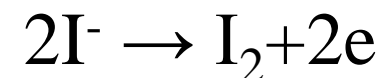
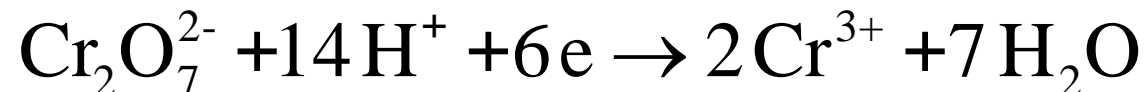




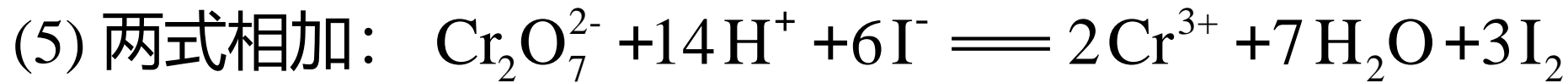
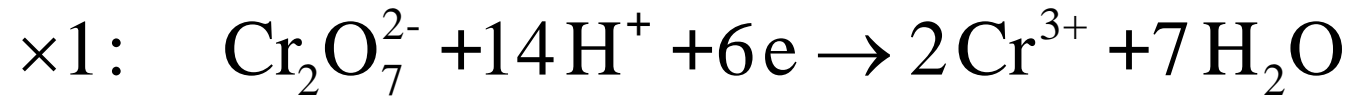
③ 缺少  $n$  个氢原子的一侧加上  $n$  个  $\text{H}^+$ ，以平衡氢原子。



④ 加电子平衡电荷，完成半反应式配平。



(4) 调整两个半反应中电子的计量数均等于最小公倍数。



(6) 加上原来未参与氧化还原的离子, 写成分子方程式。



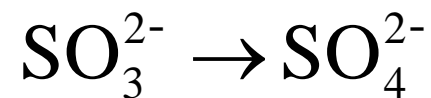
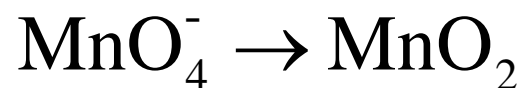
[例] 配平  $\text{MnO}_4^- + \text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnO}_2 + \text{SO}_4^{2-} + \text{OH}^-$

(1) 将离子方程式分写为两个半反应式。

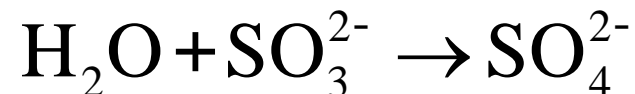
还原半反应:  $\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{MnO}_2$       氧化半反应:  $\text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$

(2) 将两个半反应式配平 (碱性介质)

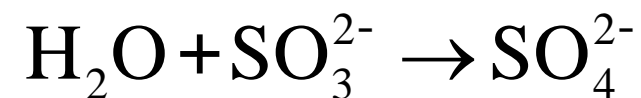
① 配平氧化数有变化的元素的原子和氧化数不变的非氢、非氧原子



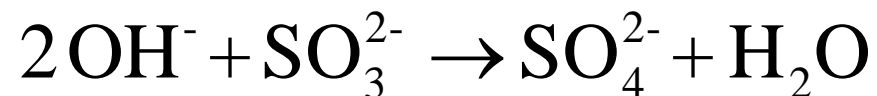
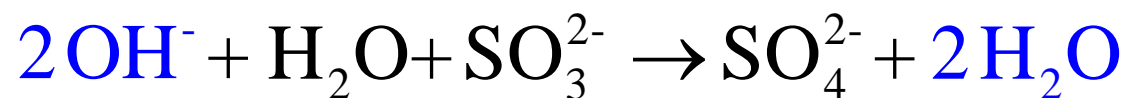
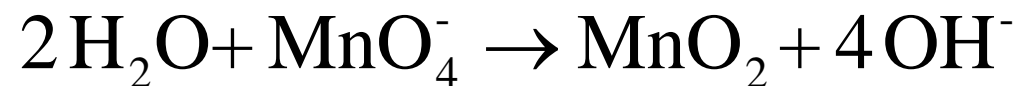
② 在缺少  $n$  个氧原子的一侧加上  $n$  个水分子, 以平衡氧原子。



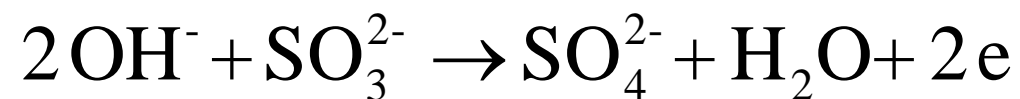




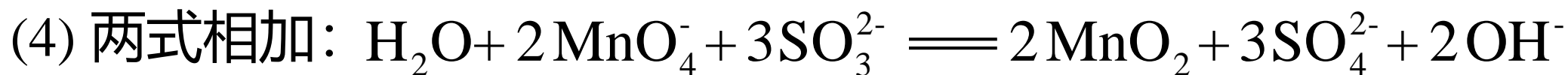
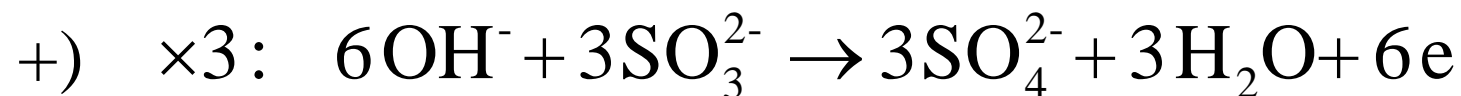
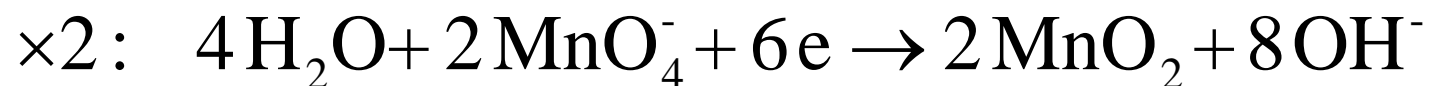
③ 缺少  $n$  个氢原子的一侧加上  $n$  个  $\text{H}_2\text{O}$ , 同时在另一侧加上  $n$  个  $\text{OH}^-$ , 以平衡氢原子。 (碱性介质)



④ 加电子平衡电荷，完成半反应式配平。



(3) 调整两个半反应中电子的计量数均等于最小公倍数。



## 配平氢原子数或者氧原子数的方法

### ➤ 酸性介质中

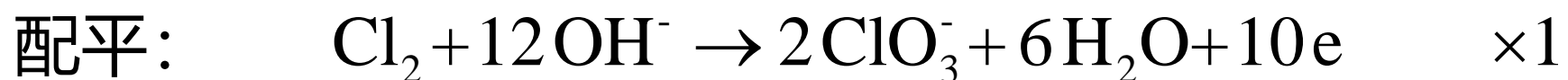
- 在缺少  $n$  个氧原子的一侧加上  $n$  个水分子，以平衡氧原子。
- 在缺少  $n$  个氢原子的一侧加上  $n$  个  $\text{H}^+$ ，以平衡氢原子。

### ➤ 碱性介质中

- 在缺少  $n$  个氧原子的一侧加上  $n$  个水分子，以平衡氧原子。
- 在缺少  $n$  个氢原子的一侧加上  $n$  个  $\text{H}_2\text{O}$ ，同时在另一侧加上  $n$  个  $\text{OH}^-$ ，以平衡氢原子。

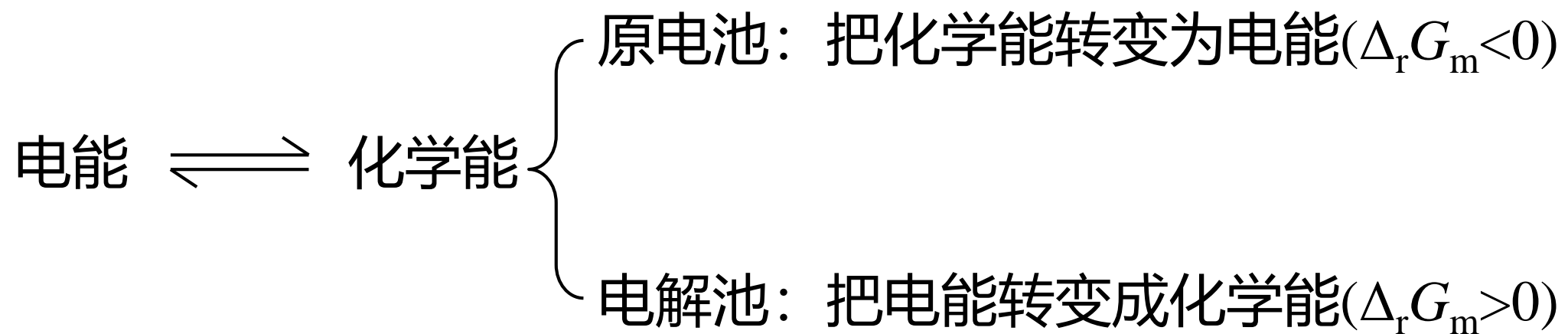
## 5. 歧化反应

氧化剂和还原剂是同一种物质的反应称为自氧化自还原反应，又称歧化反应。



## 问题：

- 怎样的氧化剂和还原剂才能发生反应？
- 如何衡量不同的氧化剂和还原剂的氧化还原能力强弱？
- 反应能达到怎样的程度？
- 如何将氧化还原反应与电子的转移、电流相联系？



氧化还原反应是电化学的基础，电化学研究又可定量阐明氧化还原反应的规律。

## 7.2 原电池和电极电势

### 7.2.1 原电池

### 7.2.2 电极电势

## 7.2.1 原电池(primary cell)

将**化学能转变为电能**的装置称为原电池。氧化还原反应在此装置内进行，氧化还原反应半反应在两个电极上分别完成，转移的电子通过金属导线，并对负载做功。



# 7.2.1 原电池

电极	负极 (锌半电池)	正极 (铜半电池)
电对	$\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$	$\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$
电极反应	$\text{Zn} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$ 氧化反应	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}$ 还原反应

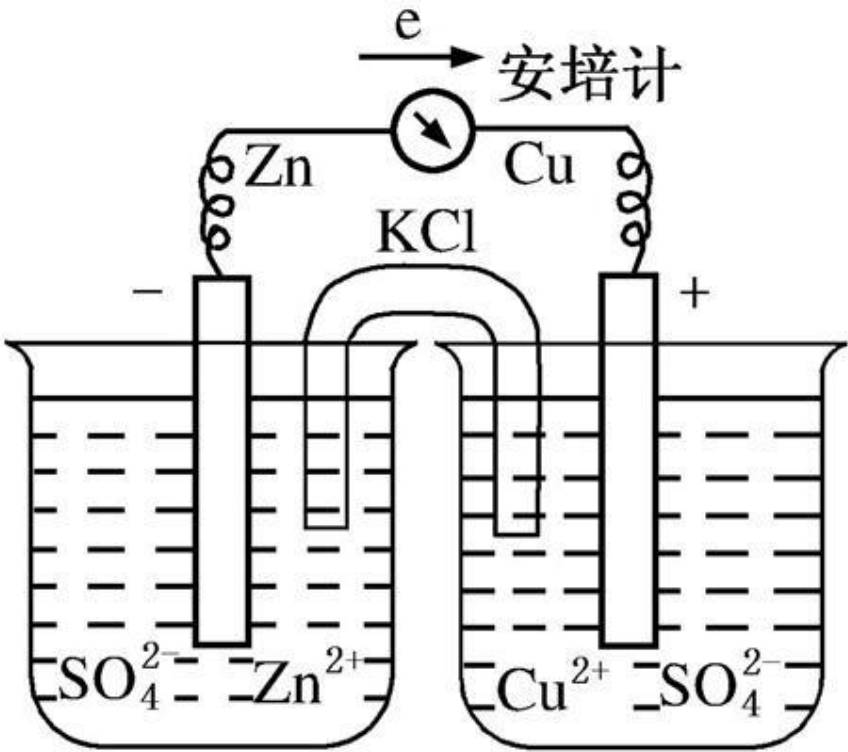
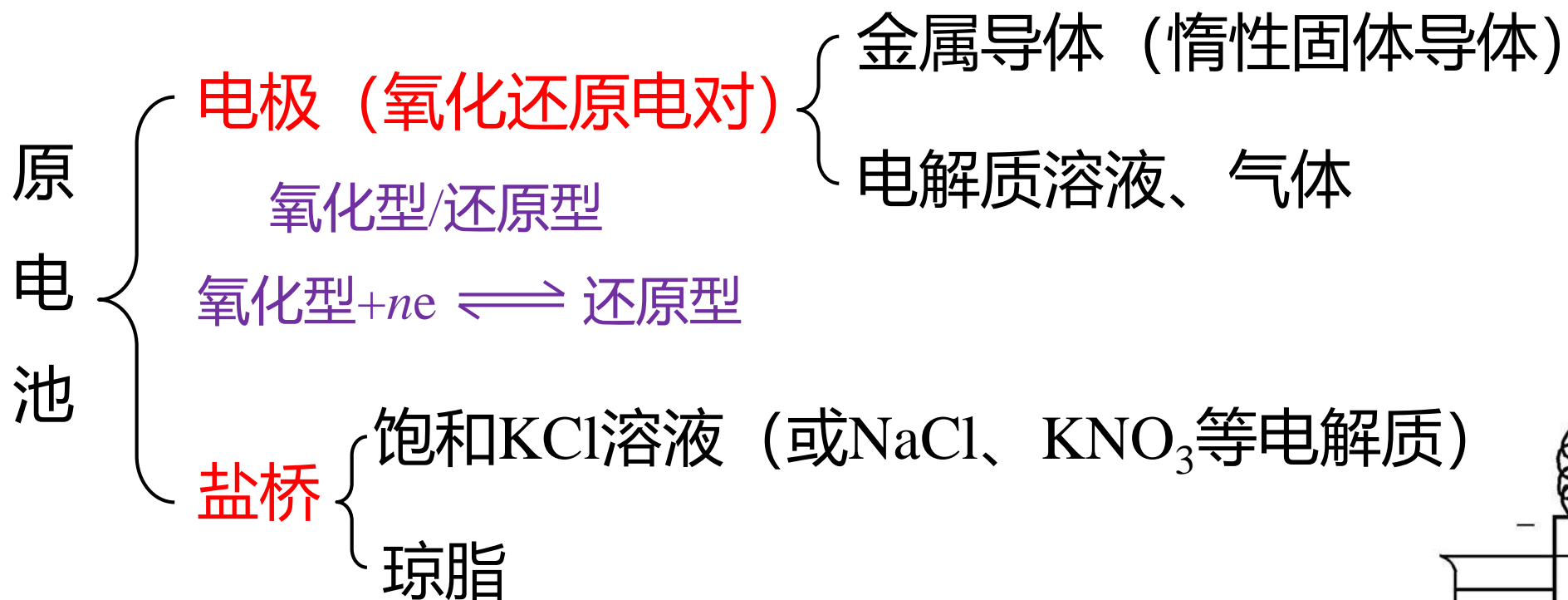
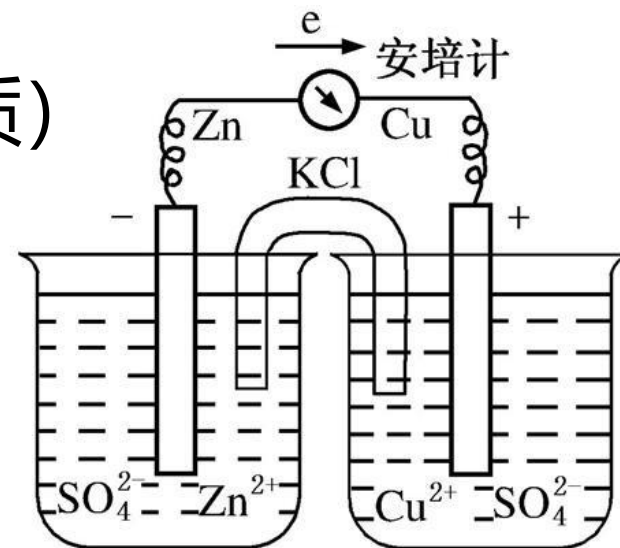


图7-1 铜锌原电池

## 原电池的组成



作用: 1. 使整个装置构成通路;  
2. 使两边的溶液保持电中性



## 原电池符号

例：Cu-Zn电池

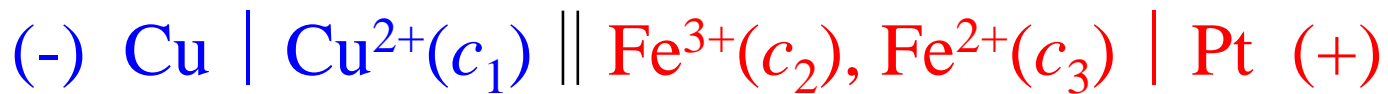


界面

浓度

盐桥

例：Cu+2Fe<sup>3+</sup> ⇌ Cu<sup>2+</sup>+2Fe<sup>2+</sup>



界面

浓度

盐桥

同相不同物质间

惰性导电固体

## 电极书写规定：

1. 两相界面用 “|” 隔开，同相不同物质用 “, ” 分开，书写电极时是从离子、气体到金属。
2. 溶液标明**浓度**，气体标明**压力**
3. 电对中若无导电金属，应加惰性金属或石墨作电极，常用Pt, Au, C。  
( $\text{H}^+(c)|\text{H}_2(p)|\text{Pt}$ )
4. **参与反应**的介质如 $\text{H}^+$ ， $\text{OH}^-$ 要写出，溶剂不写。

## 电极的分类和符号

金属电极：由金属与其离子组成  $\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$



气体电极：由非金属单质与其离子组成  $\text{H}^+ / \text{H}_2$

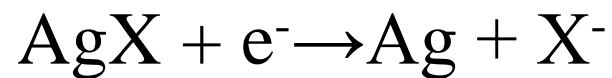
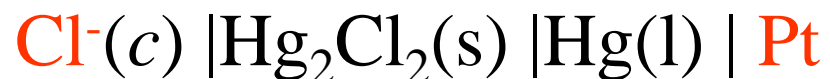
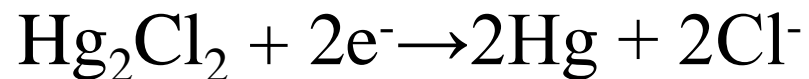


氧化还原电极：组成电极的氧化还原离子对均在同一溶液中  $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$



## 电极的分类和符号

难溶盐电极：氧化还原电对的一个组元为  
难溶盐、氧化物、氢氧化物等固相



## 原电池符号的书写规范

- 1 左侧写负极，加写符号 “(-)” ，发生氧化反应(还原剂电对)
- 2 右侧写正极，加写符号 “(+)” ，发生还原反应(氧化剂电对)
- 3 盐桥 “||”不能忘记!

(-) 金属 | 难溶盐或气体 | 离子 || 离子 | 气体或难溶盐 | 金属(+)

[例] 写出氧化还原反应的原电池符号。



解：(-) 氧化半反应  $\text{Sn}^{2+}(c_2) \rightarrow \text{Sn}^{4+}(c_4) + 2\text{e}^-$

(+) 还原半反应  $\text{Fe}^{3+}(c_1) + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}(c_3)$

原电池符号



惰性金属

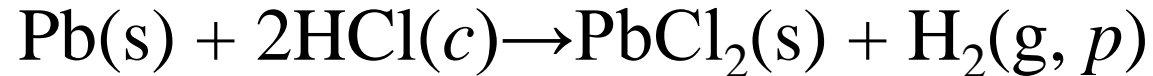
相界面

同相之间

盐桥



[例] 写出氧化还原反应的原电池符号。



解：(-) 氧化半反应  $\text{Pb} + 2\text{Cl}^- \rightarrow \text{PbCl}_2 + 2\text{e}^-$

(+) 还原半反应  $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$

(有沉淀, 气体, 有金属)

原电池符号  ~~$(-)\text{Pb} | \text{PbCl}_2 || \text{H}^+(\text{c}) | \text{H}_2(\text{p}) | \text{Pt}(+)$~~

$(-)\text{Pb} | \text{PbCl}_2 | \text{Cl}^-(\text{c}) || \text{H}^+(\text{c}) | \text{H}_2(\text{p}) | \text{Pt}(+)$

导电金属,  
参与反应

相界面

惰性金属

## 电池反应的一般规律

- 原电池的**负极**由**还原剂电对**构成，**正极**由**氧化剂电对**构成。
- 负极上，还原剂给出电子，发生氧化反应，转变为对应的氧化型。
- 正极上，氧化剂得到电子，发生还原反应，转变为对应的还原型。

把两个半电池的电极用导线联接起来，有电流通过。

说明什么？

## 7.2.2 电极电势(electrode potential)

定义：

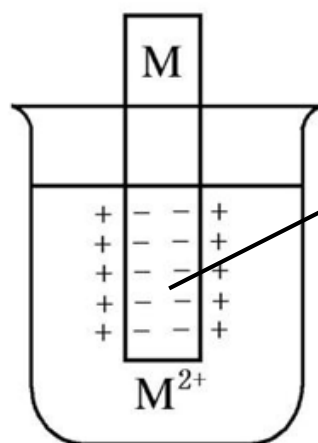
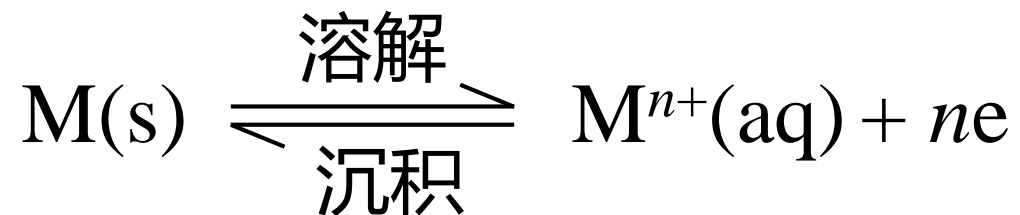
如果把金属放入其盐溶液中，则金属和其盐溶液之间产生电势差，此即称为金属的电极电势。

电极电势可以衡量在溶液中金属失去电子能力的强弱或金属的正离子获得电子能力的强弱。

## 1. 双电层理论

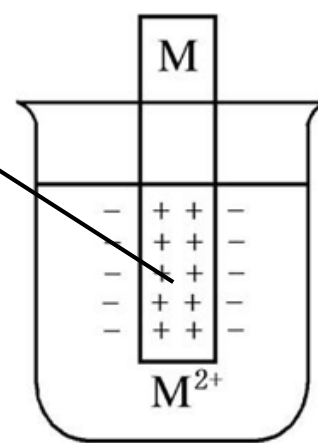
1889年，德国化学家能斯特(H W Nernst)提出双电层理论，用来说明金属和其盐溶液之间的电势差，以及原电池产生电流的机理。





e 过剩

溶解趋势 > 沉积趋势

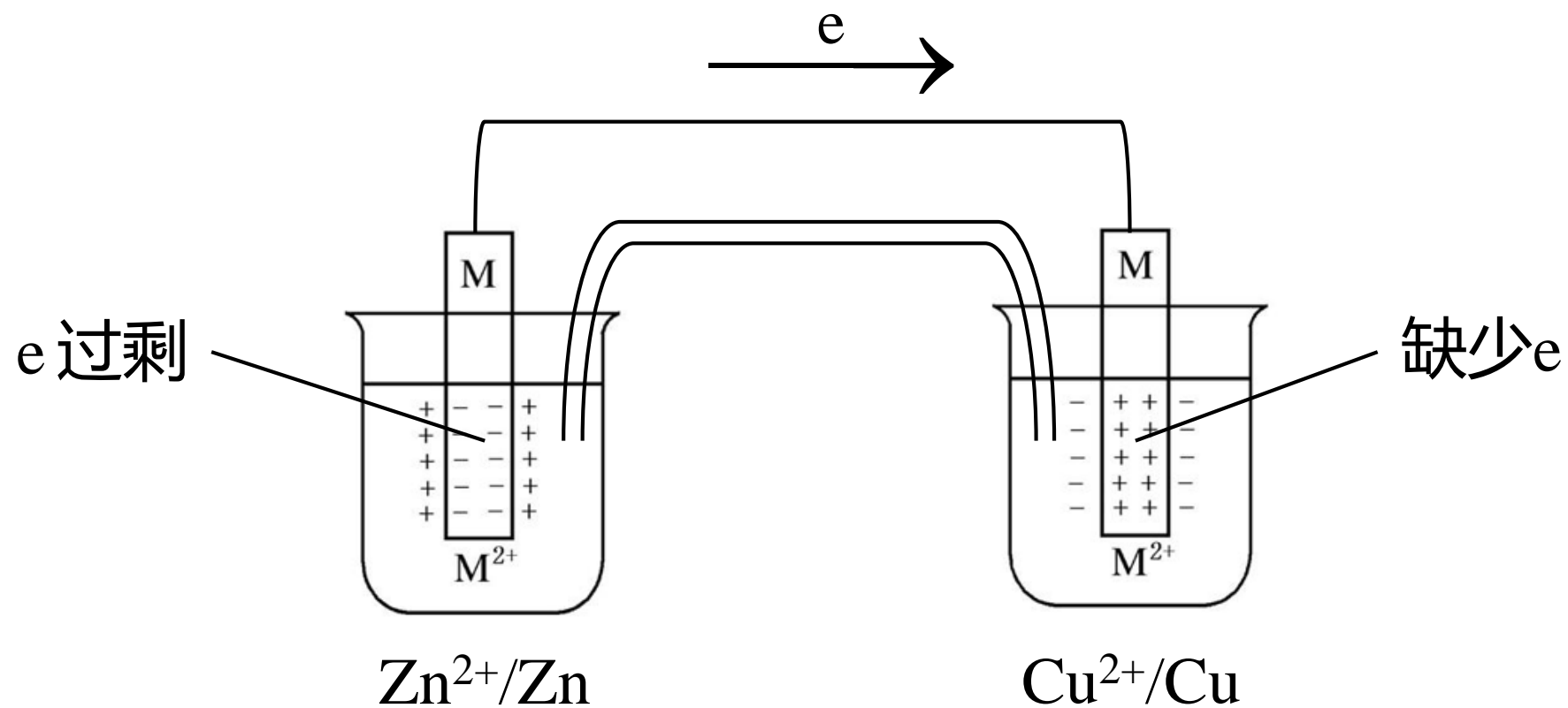


缺少e

沉积趋势 > 溶解趋势

金属和其溶液之间因形成双电层所产生的电势差即金属的电极电势。

例：应用双电层理论说明Cu-Zn原电池产生电流的机理。



问题：

电极电势的绝对值目前还无法用物理或化学的方法测出。

解决方法：

以某种电极作为标准，其他电极与之比较，求出相对电势。

规定：

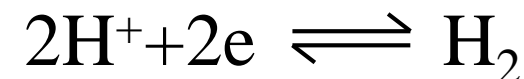
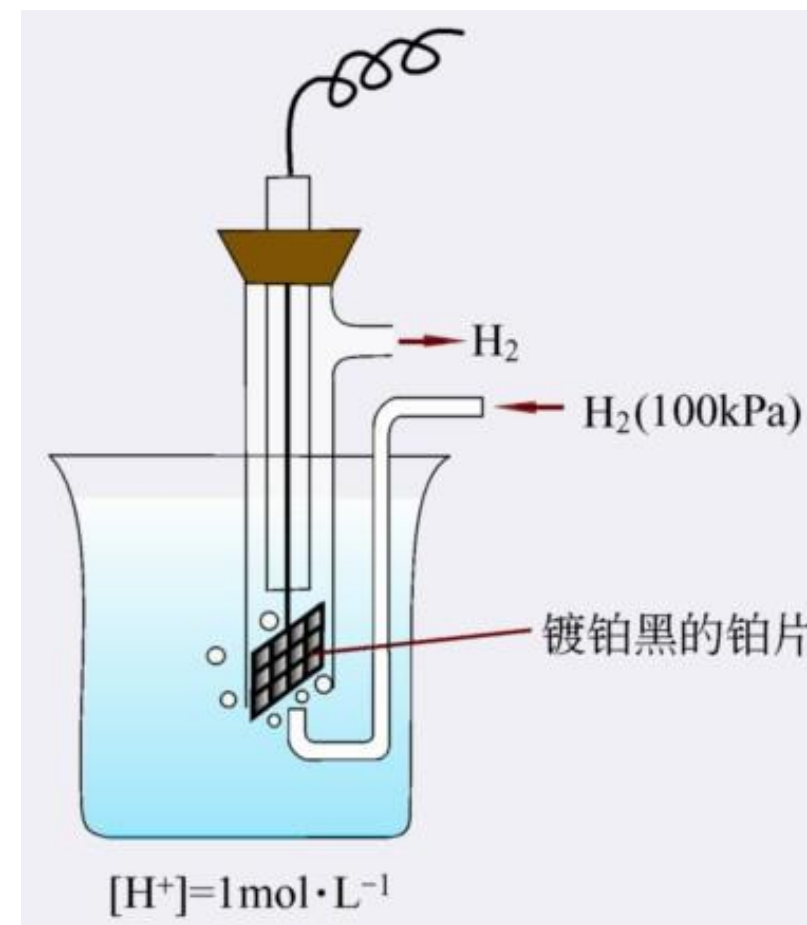
用标准氢电极作为基准。

## 2. 标准电极电势及其测定

### ➤ 标准氢电极：

将铂片镀上一层蓬松的铂(称铂黑), 并把它放入 $\text{H}^+$ 浓度为 $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的稀硫酸中, 在 $25^\circ\text{C}$ 时不断通入压力为 $100\text{kPa}$ 的纯氢气流。

规定:  $E^\ominus(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0.000\text{ V}$





➤ 标准电极电势(standard electrode potential)

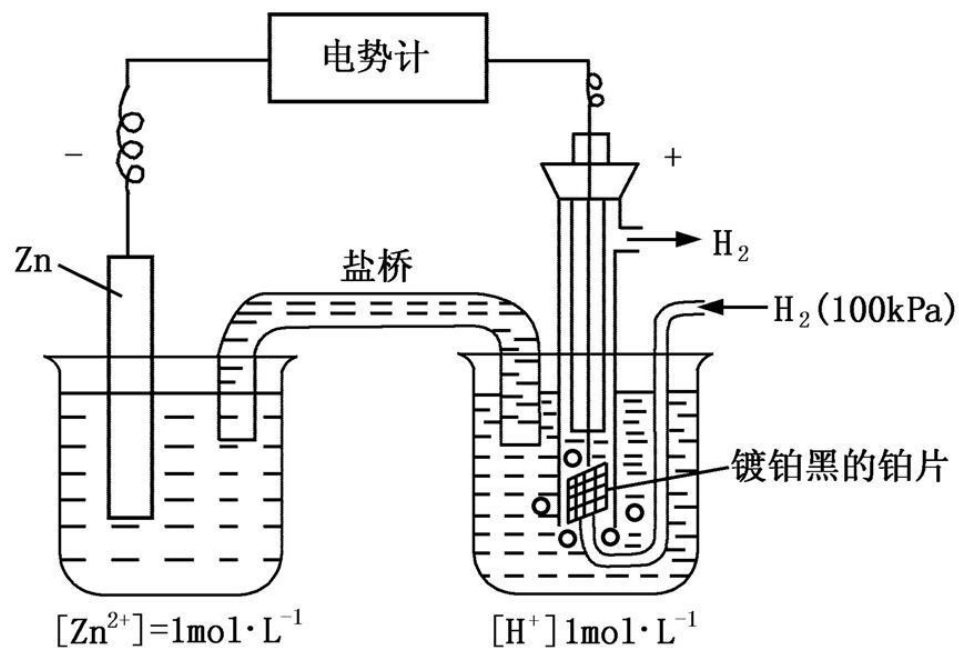
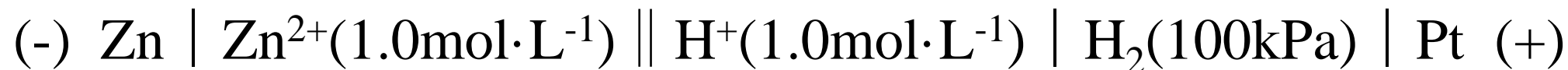
在标准态下，温度为25°C(298K)时的电极电势称为标准电极电势，用符号 $E^\theta$  (电极)表示，单位为V(伏)。

➤ 标准电极电势的测定

氧化还原电对的标准电极电势，就是该电对组成的标准电极与标准氢电极所构成的原电池的标准电动势。

$$E^\theta = E_{\text{正}}^\theta - E_{\text{负}}^\theta$$

## 例：测定锌电极的标准电极电势



$$E^{\theta} = E_{\text{正}}^{\theta} - E_{\text{负}}^{\theta}$$

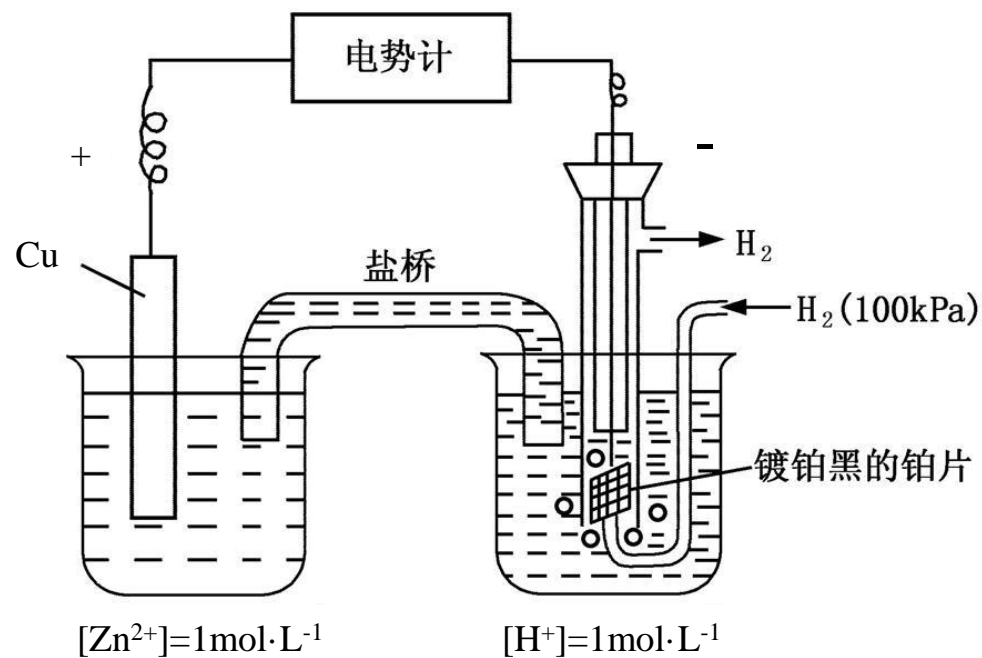
$$0.7618\text{V} = E_{\text{正}}^{\theta} - E_{\text{负}}^{\theta}$$

$$0.7618\text{V} = E^{\theta}(\text{H}^{+}/\text{H}_2) - E^{\theta}(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$$

$$0.7618\text{V} = 0.000\text{V} - E^{\theta}(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$$

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

## 例：测定铜电极的标准电极电势



$$E^{\theta} = E_{\text{正}}^{\theta} - E_{\text{负}}^{\theta}$$

$$0.342 \text{ V} = E_{\text{正}}^{\theta} - E_{\text{负}}^{\theta}$$

$$0.342 \text{ V} = E^{\theta}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - E^{\theta}(\text{H}^+/\text{H}_2)$$

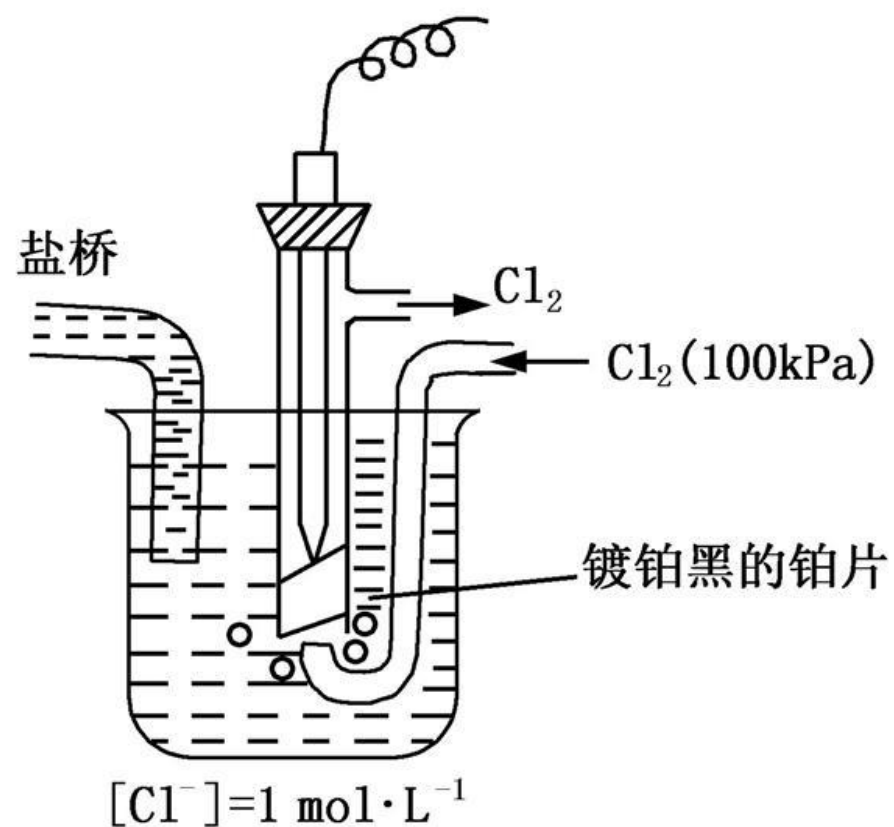
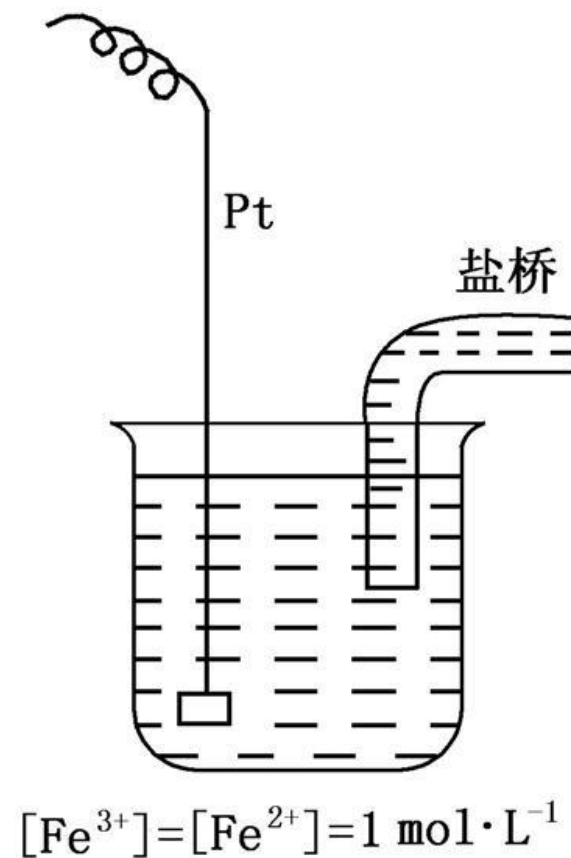
$$0.342 \text{ V} = E^{\theta}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - 0.000 \text{ V}$$

$$\therefore E^{\theta}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0.342 \text{ V}$$

## 总 结

将待测电极与氢电极组成一个原电池，在标准态下测定该原电池的电动势 $E^\theta$ ，根据 $E^\theta(\text{H}^+/\text{H}_2)=0.000\text{ V}$ ，可求得待测电极的标准电极电势 $E^\theta(\text{电极})$ ：

- 当被测电极为正极时，其 $E^\theta(\text{电极})$ 为正值；
- 当被测电极为负极时，其 $E^\theta(\text{电极})$ 为负值；

(a) 标准 $\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$ 半电池(b) 标准 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 半电池图7-4 标准 $\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$ 半电池与标准 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 半电池



➤ 参比电极

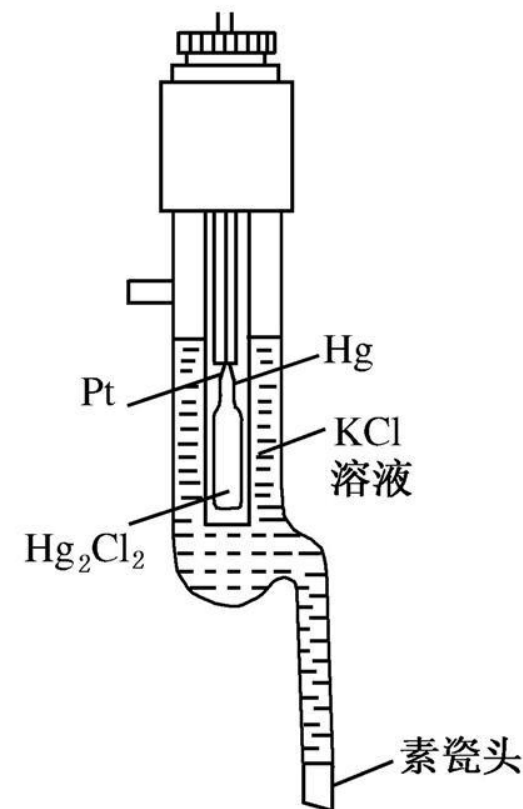
使用方便，电势值稳定

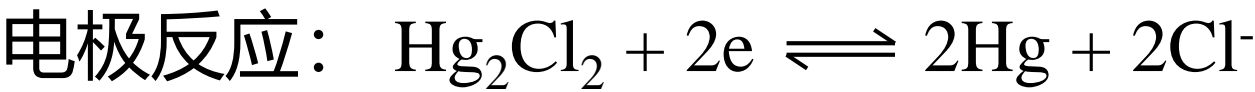
例：甘汞电极

电对：  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}$

电极反应：  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\text{e} \rightleftharpoons 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$

甘汞电极的电势值主要决定于 $\text{Cl}^-$ 离子的浓度





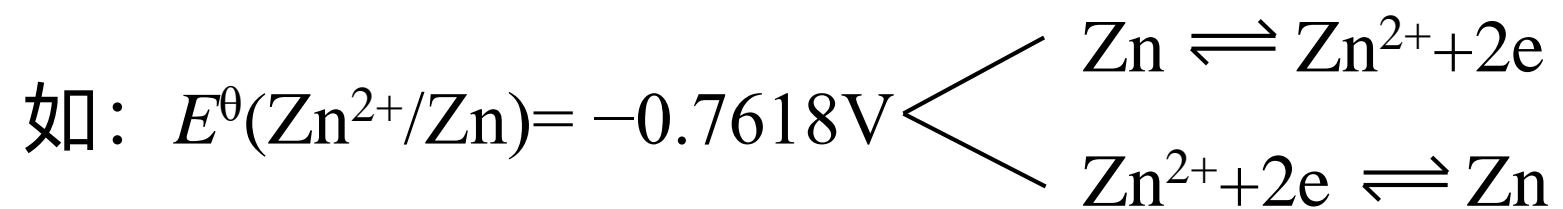
甘汞电极电势值随  $\text{Cl}^-$  浓度的变化

电极名称	电极组成	电极电势 $E / \text{V}$
饱和甘汞电极	$\text{Hg} \mid \text{Hg}_2\text{Cl}_2 (\text{s}) \mid \text{KCl}(\text{饱和})$	+0.2412
$1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 甘汞电极	$\text{Hg} \mid \text{Hg}_2\text{Cl}_2 (\text{s}) \mid \text{KCl}(1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1})$	+0.26808
$0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 甘汞电极	$\text{Hg} \mid \text{Hg}_2\text{Cl}_2 (\text{s}) \mid \text{KCl}(0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1})$	+0.3337



➤ 使用标准电极电势表时应注意：

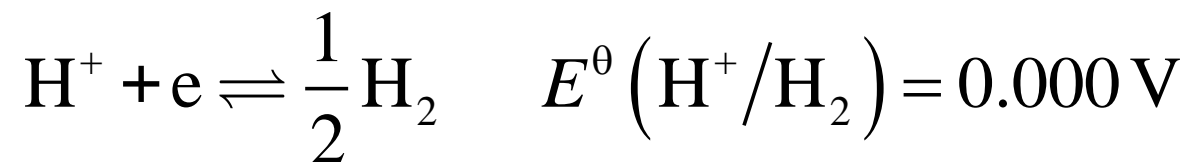
(1) 本书采用的标准电极电势为还原电势，其值不随电极反应写法而改变。



(2)  $E^{\theta}$ (电极)是电极反应处于平衡态时所表现出的特征值，与反应速率无关。

(3)  $E^\theta$ (电极)值只适用于标准态下水溶液中，对于非水溶液、高温，以及固相反应或气固相反应不可使用 $E^\theta$ (电极)。

(4) 电极反应的电极电势是强度性质，其值与参与反应的物质的量无关，即与半反应方程式的化学计量系数无关。



(5) 有些电对在不同介质(酸碱)中，电极反应和  $E^\theta$  值有不同。

如：酸性溶液中  $\text{ClO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6\text{e} \rightleftharpoons \text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O}$   $E_A^\theta = 1.451\text{V}$

碱性溶液中  $\text{ClO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6\text{e} \rightleftharpoons \text{Cl}^- + 6\text{OH}^-$   $E_B^\theta = 0.62\text{V}$

再如：相同氧化态的物质，在酸性和碱性溶液中存在的状态不同

$\text{Fe}^{3+} + \text{e} \rightleftharpoons 2\text{Fe}^{2+}$   $E_A^\theta = 0.771\text{V}$

$\text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{e} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$   $E_B^\theta = -0.56\text{V}$

### 3. 影响电极电势的因素

对任意电极反应：  $p$  氧化型 +  $ze \rightleftharpoons q$  还原型

能斯特方程式：
$$E(\text{电极}) = E^\theta(\text{电极}) + \frac{RT}{zF} \ln \frac{[\text{氧化型}]^p}{[\text{还原型}]^q}$$

若温度为25°C(298K)，能斯特方程可简化为：

**重点**

$$E(\text{电极}) = E^\theta(\text{电极}) + \frac{0.0592 \text{ V}}{z} \lg \frac{[\text{氧化型}]^p}{[\text{还原型}]^q}$$

## 应用能斯特方程式需注意：

- 计算所依据的**电极反应必须配平**原子数和电荷数。
- 切勿遗漏介质，**介质的浓度必须包括在能斯特方程式的表达式**中。介质若在氧化型物质一侧，则出现在分子项；若在还原型物质一侧，则出现在分母项。
- **气态物质用  $p/p^\theta$** ，固态物质或纯液体的浓度不包括在方程式中。

## (1) 浓度的影响

[例1] 试计算锌在 $[\text{Zn}^{2+}]=0.001\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的溶液中的电极电势。

解:  $\text{Zn}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Zn}$

由表7-2查得  $E^\theta(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0.7618\text{V}$

$$\begin{aligned} E(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) &= E^\theta(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) + \frac{0.0592\text{V}}{z} \lg [\text{Zn}^{2+}] \\ &= -0.7618 + \frac{0.0592\text{V}}{2} \lg 0.001 = -0.8506\text{V} \end{aligned}$$

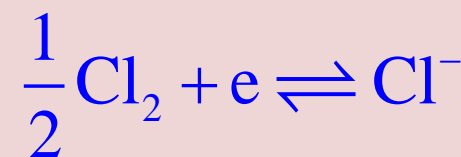
[例2] 当 $[\text{Cl}^-]=0.100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $p(\text{Cl}_2)=300 \text{ kPa}$ 时, 求所组成电对的电极电势。

解:  $\text{Cl}_2 + 2\text{e} \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$

$$E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} = E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^\theta + \frac{0.0592 \text{ V}}{z} \lg \frac{p(\text{Cl}_2)/p^\theta}{[\text{Cl}^-]^2}$$

$$= 1.358 + \frac{0.0592 \text{ V}}{2} \lg \frac{300/100}{(0.001)^2}$$

$$= 1.428 \text{ V}$$



$$E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} = E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^\theta + \frac{0.0592 \text{ V}}{z} \lg \frac{\left( \frac{p(\text{Cl}_2)}{p^\theta} \right)^{\frac{1}{2}}}{[\text{Cl}^-]}$$

$$= 1.358 + \frac{0.0592 \text{ V}}{1} \lg \frac{(300/100)^{\frac{1}{2}}}{0.001}$$

$$= 1.428 \text{ V}$$

## (2) 酸度的影响

[例3] 下列电极反应:  $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e} \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$

如果  $[\text{MnO}_4^-]$  和  $[\text{Mn}^{2+}]$  都固定为  $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , 试计算当  $[\text{H}^+]$  分别为  $0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  和  $0.3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  时, 上述电对的电极电势。

$$\begin{aligned} \text{解: } E(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) &= E^\theta(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) + \frac{0.0592 \text{ V}}{z} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]} \\ &= E^\theta(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) + \frac{0.0592 \text{ V}}{5} \lg [\text{H}^+]^8 \end{aligned}$$



续:  $[\text{H}^+]=0.10\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,

$$E(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+})=1.507+\frac{0.0592\text{ V}}{5}\lg(0.10)^8=1.41\text{ V}$$

$[\text{H}^+]=3.0\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,

$$E(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+})=1.507+\frac{0.0592\text{ V}}{5}\lg(3.0)^8=1.55\text{ V}$$

可见, 随着溶液酸度的增强,  $E(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+})$  增大,  $[\text{MnO}_4^-]$  的氧化性增强。

### (3) 有难溶物生成的影响

例如：  $E^\theta(\text{Ag}^+/\text{Ag})=0.7996 \text{ V}$ ，若在  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$  电对体系中加入  $\text{NaBr}$ ，



$$\therefore K_{\text{sp}}^\theta(\text{AgBr}) = [\text{Ag}^+][\text{Br}^-] \quad \therefore [\text{Ag}^+] \downarrow = \frac{K_{\text{sp}}^\theta(\text{AgBr})}{[\text{Br}^-] \uparrow}$$

当  $[\text{Br}^-]=1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  时，

$$[\text{Ag}^+] = K_{\text{sp}}^\theta(\text{AgBr}) = 5.35 \times 10^{-13} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

在 $\text{Ag}^+/\text{Ag}$ 电对体系中加入 $\text{NaBr}$ , 当 $[\text{Br}^-]=1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,

$$[\text{Ag}^+]=K_{\text{sp}}^{\theta}(\text{AgBr})=5.35\times 10^{-13} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$\text{此时: } E(\text{Ag}^+/\text{Ag})=E^{\theta}(\text{Ag}^+/\text{Ag})+\frac{0.0592}{1}\lg[\text{Ag}^+]$$

$$=0.7996+0.0592\lg(5.35\times 10^{-13})$$

$$=0.0731 \text{ V}$$

由于加入NaBr生成AgBr沉淀后，在溶液中组成了AgBr/Ag电对，所以此时计算所得的电极电势就是电对AgBr/Ag的标准电极电势。

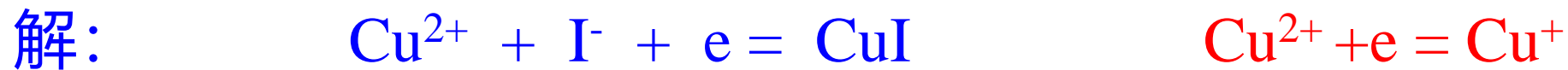
即：
$$E(\text{Ag}^+/\text{Ag})=E^\theta (\text{AgBr}/\text{Ag})$$

比较  $E^\theta(\text{Ag}^+/\text{Ag})=0.7996 \text{ V}$  和  $E^\theta (\text{AgBr}/\text{Ag})=0.0731 \text{ V}$ ，可见：

氧化性：
$$\text{AgBr} < \text{Ag}^+$$

氧化型物质生成沉淀，电极电势减小；还原型物质生成沉淀，电极电势增大。生成的难溶物  $K_{\text{sp}}^\theta$  愈小，此种改变愈显著。

[例] 已知  $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^\theta$  和  $K_{\text{sp}}^\theta(\text{CuI})$ , 求  $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{CuI}}^\theta$



$$K_{\text{sp}}^\theta = [\text{Cu}^+][\text{I}^-]$$

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{CuI}}^\theta = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^\theta + \frac{0.0592}{1} \lg \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^+]}$$

$$= E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^\theta + 0.0592 \lg \frac{1}{K_{\text{sp}}^\theta}$$

$$\therefore E_{\text{Cu}^{2+}/\text{CuI}}^\theta > E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^\theta$$

## 7.3 电极电势的应用

7.3.1 判断原电池的正负极和计算  
原电池的电动势 $E$

7.3.2 判断氧化还原反应进行的方向

7.3.3 计算氧化还原反应的平衡常数

## 7.3.1 判断原电池的正负极和计算原电池的电动势 $E$

### 1. 判断原电池的正负极

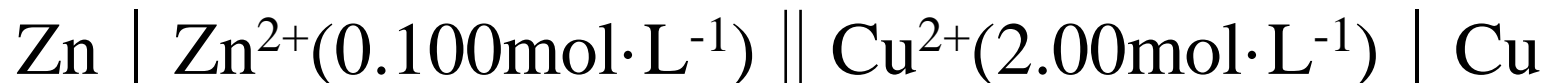
电极电势代数值较大的一个半电池是原电池的**正极**；

电极电势代数值较小的一个半电池是原电池的**负极**。

### 2. 计算原电池的电动势 $E$

$$E = E_{\text{正极}} - E_{\text{负极}}$$

[例4] 计算下列原电池的电动势，并指出何者为正极，何者为负极。



解：  $E(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = E^\theta(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) + \frac{0.0592}{2} \lg [\text{Zn}^{2+}]$

$$= -0.7618 + \frac{0.0592}{2} \lg 0.100 = -0.791 \text{ V} \quad \text{负极}$$

$$E(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = E^\theta(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) + \frac{0.0592}{2} \lg [\text{Cu}^{2+}]$$

$$= 0.342 + \frac{0.0592}{2} \lg 2.00 = 0.351 \text{ V} \quad \text{正极}$$



续： (-)  $\text{Zn} \mid \text{Zn}^{2+}(0.100\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}) \parallel \text{Cu}^{2+}(2.00\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}) \mid \text{Cu}$  (+)

$$E(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0.791\text{ V} \qquad E(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0.351\text{ V}$$

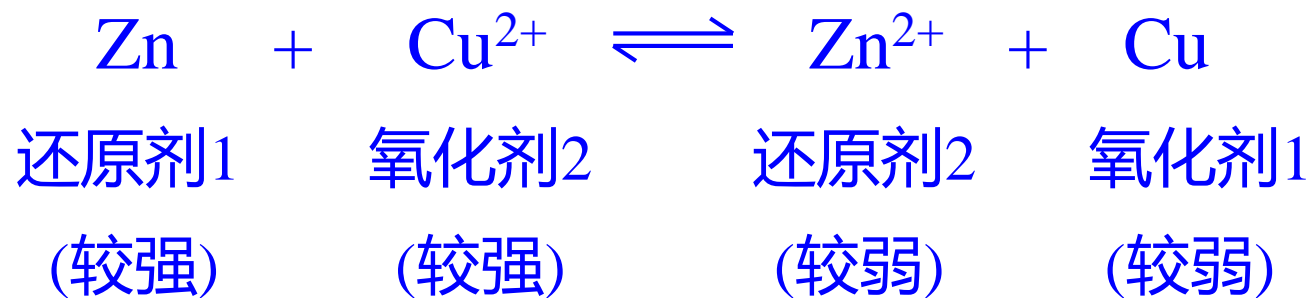
$$E = E_{\text{正极}} - E_{\text{负极}} = 0.351 - (-0.791) = 1.142\text{ V}$$

## 7.3.2 判断氧化还原反应进行的方向

Cu-Zn原电池反应  $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$  自发正向进行

$E^\theta(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0.7618 \text{ V}$       **Zn还原能力强**,  $\text{Zn}^{2+}$ 氧化能力弱

$E^\theta(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0.342 \text{ V}$       Cu还原能力弱,  **$\text{Cu}^{2+}$ 氧化能力强**



氧化还原反应自发正向进行的条件：

- 由较强的氧化剂与还原剂生成较弱的氧化剂与还原剂。
- 氧化剂电对的电势大于还原剂电对的电势。
- 在标准电极电势表中，还原剂位于氧化剂的上方。(标态下判断反应方向)
- 氧化还原反应组成的原电池的电动势大于零。

[例5] 判断反应  $2\text{Fe}^{3+} + \text{Cu} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 2\text{Fe}^{2+}$  在标准状态下能否按正方向自发进行。



$$E^{\theta} = E_{\text{正}}^{\theta} - E_{\text{负}}^{\theta} = 0.771 - 0.342 = 0.429 \text{ V} > 0$$

因此，标准状态下反应能按正方向自发进行。

[例6] 银为不活泼金属，不能与HCl或稀H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>反应放出H<sub>2</sub>，试通过计算说明，Ag能否与1.0mol·L<sup>-1</sup>氢碘酸HI反应放出100 kPa的H<sub>2</sub>？

已知：  $E^{\theta}(\text{Ag}^+/\text{Ag})=0.7996\text{ V}$  ,  $K_{\text{sp}}^{\theta}(\text{AgI})=8.52\times 10^{-17}$ 。

解：假设HI与Ag按下式反应放出H<sub>2</sub>：



将上述反应组成原电池：





正极:  $E^{\theta}(\text{H}^{+}/\text{H}_2) = 0.000 \text{ V}$

负极:  $E^{\theta}(\text{AgI}/\text{Ag}) = E^{\theta}(\text{Ag}^{+}/\text{Ag}) + \frac{0.0592}{1} \lg K_{\text{sp}}^{\theta}(\text{AgI})$

$$= 0.7996 - 0.0592 \lg(8.52 \times 10^{-17}) = -0.152 \text{ V}$$

电池电动势:  $E^{\theta} = E_{\text{正}}^{\theta} - E_{\text{负}}^{\theta} = 0.000 - (-0.152) = 0.152 \text{ V} > 0$

因此, Ag能与1.0mol·L<sup>-1</sup> HI反应放出100 kPa的H<sub>2</sub>。

## 注意：

如果参加反应的物质不是处于热力学标准态，须按能斯特方程分别计算出氧化剂和还原剂的有关电势，然后再判断反应进行的方向。

但在大多数情况下，可以直接用  $E^\theta$  值来判断。

$E^\theta > 0.5\text{V}$ 时，一般不会因浓度变化而改变反应方向。

$E^\theta < 0.2\text{V}$ 时，浓度的变化有可能改变反应方向。

[例7] 判断反应  $\text{Pb}^{2+}(0.10 \text{ M}) + \text{Sn} \rightleftharpoons \text{Pb} + \text{Sn}^{2+}(1.0 \text{ M})$  能否自发进行。

解:  $\text{Pb}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Pb} \quad E^{\theta}(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0.126 \text{ V}$

$$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Sn} \quad E^{\theta}(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) = -0.1377 \text{ V}$$

$$E^{\theta} = E_{\text{正}}^{\theta} - E_{\text{负}}^{\theta} = -0.126 - (-0.1377) = 0.0117 \text{ V}$$

$$0 < E^{\theta} = 0.0117 \text{ V} < 0.2 \text{ V}$$

浓度改变很可能改变 $E$ 值符号，必须计算 $E$ 值才能判别反应进行方向



[例7] 判断反应  $\text{Pb}^{2+}(0.10 \text{ M}) + \text{Sn} \rightleftharpoons \text{Pb} + \text{Sn}^{2+}(1.0 \text{ M})$  能否自发进行。

续解:

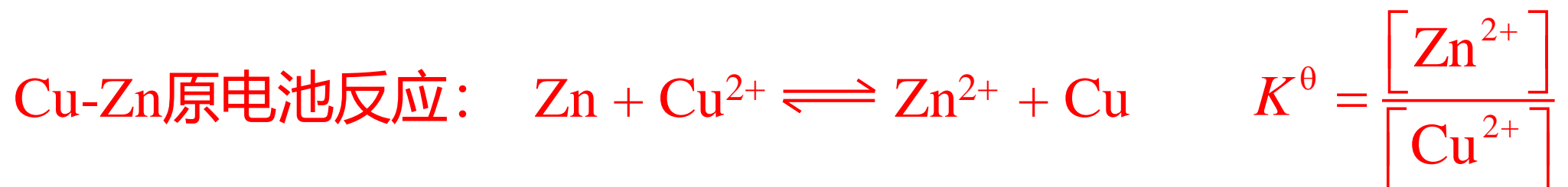
$$E(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = E^\theta(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) + \frac{0.0592}{2} \lg [\text{Pb}^{2+}] = -0.156 \text{ V}$$


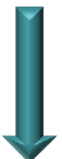
$$E(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) = E^\theta(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) + \frac{0.0592}{2} \lg [\text{Sn}^{2+}] = -0.1377 \text{ V}$$

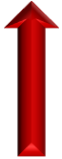

$$E = E_{\text{正}} - E_{\text{负}} = -0.156 - (-0.1377) = -0.0183 \text{ V} < 0$$

$\therefore$  反应不能正向自发进行。

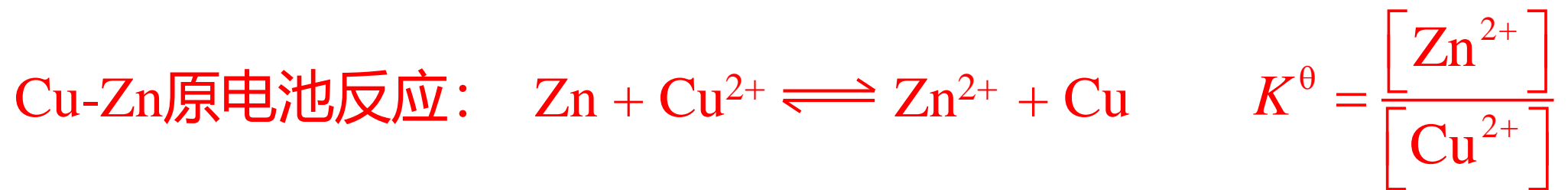
### 7.3.3 计算氧化还原反应的平衡常数



  $E_{\text{氧}} = E(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = E^\theta(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) + \frac{0.0592}{2} \lg [\text{Cu}^{2+}]$  

  $E_{\text{还}} = E(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = E^\theta(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) + \frac{0.0592}{2} \lg [\text{Zn}^{2+}]$  

反应达到平衡时:  $E_{\text{氧}} = E_{\text{还}}$



$$E^\theta(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) + \frac{0.0592}{2} \lg [\text{Cu}^{2+}] = E^\theta(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) + \frac{0.0592}{2} \lg [\text{Zn}^{2+}]$$

$$\frac{0.0592}{2} \lg \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]} = E^\theta(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - E^\theta(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$$

$$\lg K^\theta = \frac{2}{0.0592} [0.342 - (-0.7618)] \quad \longrightarrow \quad K^\theta = 1.95 \times 10^{37}$$

根据标准电极电势可以计算氧化还原反应的平衡常数。

计算  $K^\theta$  的通式:

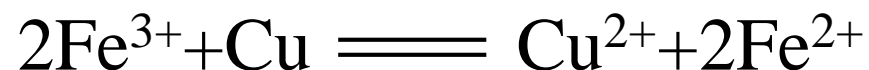
$$\lg K^\theta = \frac{n(E_{\text{氧}}^\theta - E_{\text{还}}^\theta)}{0.0592 \text{ V}} = \frac{nE^\theta}{0.0592 \text{ V}}$$

上式为电化学方法测定平衡常数的基本方程，具有普遍性。

式中， $n$ 为转移电子数。

$E_{\text{氧}}^\theta - E_{\text{还}}^\theta$  差值愈大， $K^\theta$  愈大，氧化还原反应进行得愈彻底。

[例8] 计算下列反应的平衡常数。



$$E^{\theta}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.771 \text{ V}, \quad E^{\theta}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0.342 \text{ V}$$

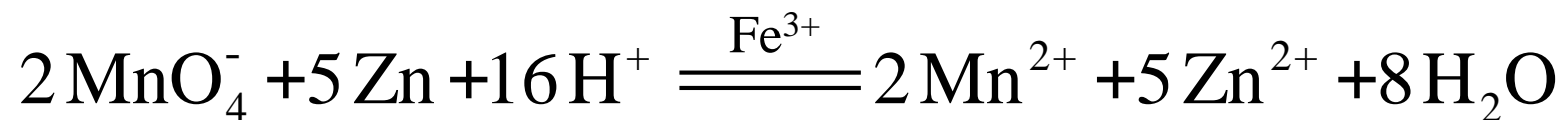
$$\text{解:} \quad \lg K^{\theta} = \frac{n(E_{\text{氧}}^{\theta} - E_{\text{还}}^{\theta})}{0.0592 \text{ V}} = \frac{2 \times (0.771 - 0.342)}{0.0592 \text{ V}}$$

$$K^{\theta} = 3.11 \times 10^{14}$$

计算：若 $\text{Cu}^{2+}$ 浓度为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，求该反应的平衡常数。

注意：电极电势不能决定反应的速率！

例如，在酸性KMnO<sub>4</sub>溶液中加入纯Zn粉， $E^\theta = 2.27\text{V}$ ，但由于反应速率很慢，因此并不容易使KMnO<sub>4</sub>褪色。需加入少量Fe<sup>3+</sup>离子(作催化剂)，才能看到下列反应的发生：



## 7.4 吉布斯自由能变和电池电动势 以及平衡常数之间的关系

### 7.4.1 吉布斯自由能变和电池电动势的关系

### 7.4.2 标准电动势 $E^\theta$ 与原电池反应 $K^\theta$ 的关系

## 7.4.1 吉布斯自由能变和电池电动势的关系

等温等压下：  $-\Delta_r G_m = W_{\text{最大}}$

等温等压下，原电池反应：  $-\Delta_r G_m = W_{\text{电}} = E \cdot Q$

如果电池反应中转移的电子数为 $n$ ，则：  $\Delta_r G_m = -nFE$

当电池中所有物质都处于标准态时，上式变为：

$$\Delta_r G_m^\theta = -nFE^\theta = -nF(E_{\text{氧}}^\theta - E_{\text{还}}^\theta)$$

$F$ ：法拉第常数 ( $96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ )



[例9] 已知  $E^\theta(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})=0.342\text{V}$ ,  $E^\theta(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})=-0.7618\text{V}$ 。计算铜锌原电池的 $E^\theta$ 和 $\Delta_r G_m^\theta$ 。

解：在铜锌原电池中，锌是负极，铜是正极。

$$E^\theta = E^\theta(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - E^\theta(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = 0.342\text{V} - (-0.7618) = 1.1038\text{ V}$$

$$\Delta_r G_m^\theta = -nFE^\theta = -96485 \times 2 \times 1.1038 = -2.13 \times 10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

## 7.4.2 标准电动势与原电池反应 $K^\theta$ 的关系

$$\left. \begin{array}{l} \Delta_r G_m^\theta = -nFE^\theta \\ \Delta_r G_m^\theta = -RT \ln K^\theta \end{array} \right\} \longrightarrow -nFE^\theta = -RT \ln K^\theta$$

如果反应在25°C下进行, 则  $\lg K^\theta = \frac{nE^\theta}{0.0592 \text{ V}}$

此结果与7.3.3中导出的式(7-5)相同。

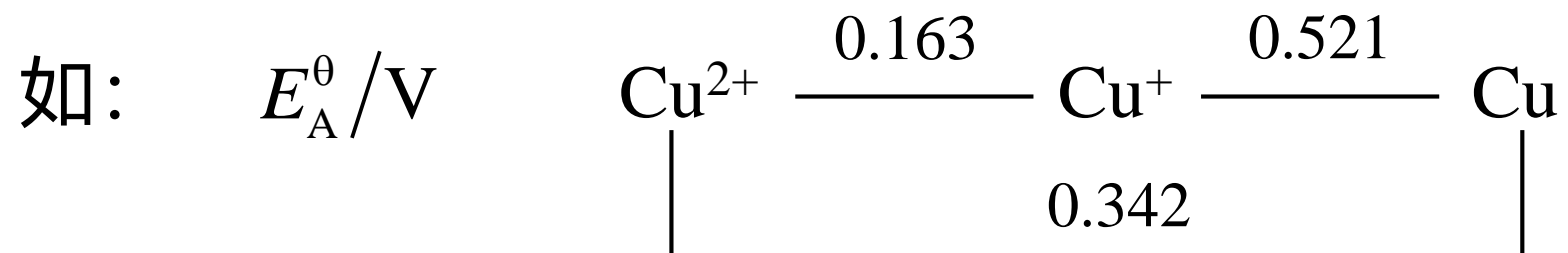
## 7.5 元素电势图及其应用

### 7.5.1 判断歧化反应能否自发进行

### 7.5.2 计算电对的标准电极电势

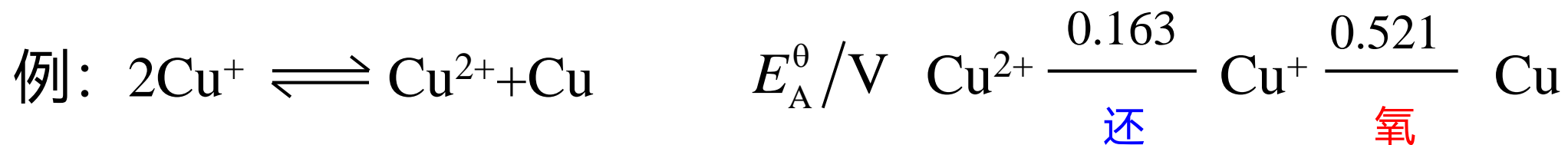
## 7.5 元素电势图及其应用

把同一个元素不同氧化态的物质，按氧化值由大到小顺序排列，并将它们相互组成电对，在两个物质之间的连线上写上该电对的标准电极电势的数值。



这种表明元素各种氧化态之间电势变化的关系图称元素电势图或拉铁摩(W M Latimer)图。

## 7.5.1 判断歧化反应能否自发进行

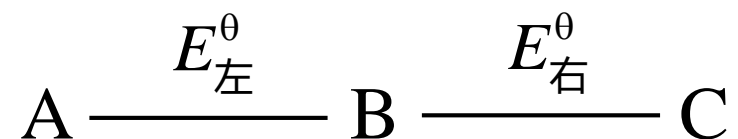


$\text{Cu}^+$ 作为氧化剂:  $\text{Cu}^+ + \text{e} \rightleftharpoons \text{Cu}$

$\text{Cu}^+$ 作为还原剂:  $\text{Cu}^+ \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + \text{e}$

$\because E_{\text{氧}}^\theta - E_{\text{还}}^\theta > 0, \therefore$  歧化反应可自发进行。

推广到任意元素，假定其具有三种不同氧化态:A、B、C，  
按氧化值由高到低排列如下：



$E_{\text{氧}}^{\theta} - E_{\text{还}}^{\theta} > 0$ ，歧化反应可自发进行

即：  $E_{\text{右}}^{\theta} - E_{\text{左}}^{\theta} > 0$ ，歧化反应可自发进行

[例10] 根据汞的电势图  $E_A^\theta / \text{V}$   $\text{Hg}^{2+} \xrightarrow{0.905} \text{Hg}_2^{2+} \xrightarrow{0.7971} \text{Hg}$

试说明：(1)  $\text{Hg}_2^{2+}$  离子在溶液中能否歧化；

(2)  $\text{Hg} + \text{Hg}^{2+} \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+}$  反应能否进行。

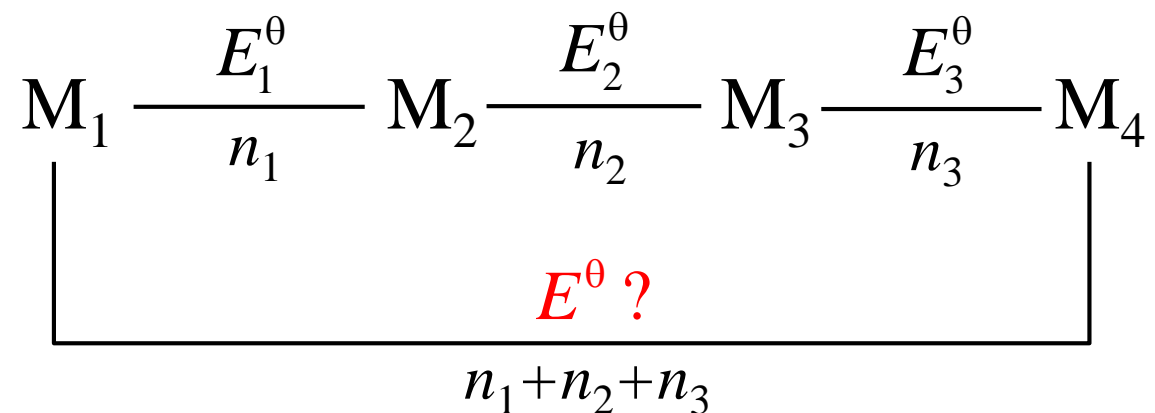
解：(1) 因为对于  $\text{Hg}_2^{2+}$ ， $E_{\text{右}}^\theta < E_{\text{左}}^\theta$ ， $\therefore$  在标准态时不会歧化。

(2) 在  $\text{Hg} + \text{Hg}^{2+} \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+}$  反应中，

$$E_{\text{氧}}^\theta = E^\theta (\text{Hg}^{2+} / \text{Hg}_2^{2+}), \quad E_{\text{还}}^\theta = E^\theta (\text{Hg}_2^{2+} / \text{Hg})$$

$\therefore E_{\text{氧}}^\theta > E_{\text{还}}^\theta$ ， $\therefore$  标准态下反应可自发进行。

## 7.5.2 计算电对的标准电极电势



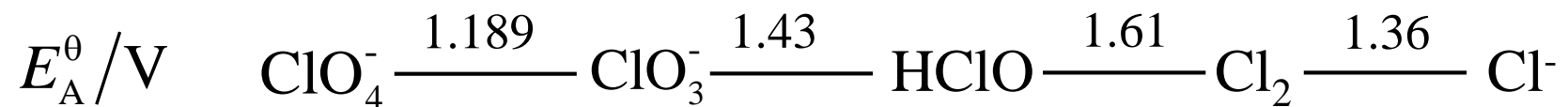
$E^\theta$  没有加和性, 但  $\Delta_r G_m^\theta$  具有加和性:  $\Delta_r G_m^\theta = \Delta_r G_{m,1}^\theta + \Delta_r G_{m,2}^\theta + \Delta_r G_{m,3}^\theta$

$$\because \Delta_r G_m^\theta = -nFE^\theta \quad \therefore -\cancel{(n_1 + n_2 + n_3)FE^\theta} = -\cancel{(n_1 E_1^\theta + n_2 E_2^\theta + n_3 E_3^\theta)F}$$

$$\text{整理得: } E^\theta = \frac{n_1 E_1^\theta + n_2 E_2^\theta + n_3 E_3^\theta}{n_1 + n_2 + n_3}$$



[例11] 已知氯在酸性溶液中的电势图, 计算  $E^\theta(\text{ClO}_4^-/\text{Cl}^-)$



$$\text{解: } E^\theta(\text{ClO}_4^-/\text{Cl}^-) = \frac{1.189 \times 2 + 1.43 \times 4 + 1.61 \times 1 + 1.36 \times 1}{2 + 4 + 1 + 1}$$

$$= 1.3835 \text{ V}$$