



5.3.3 电极电势的应用

判断氧化还原反应进行的方向

天津大学

邱海霞



反应自发进行的条件

等温等压下

$\Delta_r G_m < 0$	自发
$\Delta_r G_m > 0$	不能自发
$\Delta_r G_m = 0$	平衡状态

$$\Delta_r G_m = -zFE_{MF}$$

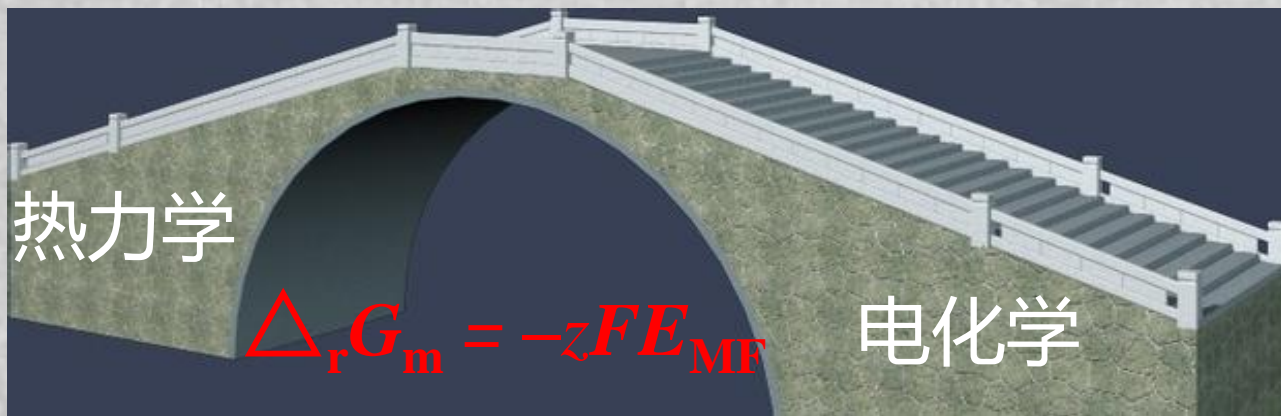
z 电池反应中转移的电子数

F 法拉第常数

E_{MF} 电池电动势



氧化还原反应的方向



$\Delta_r G_m < 0$, $E_{MF} > 0$, 反应自发进行 ;

$$E_{MF} = E_+ - E_-$$

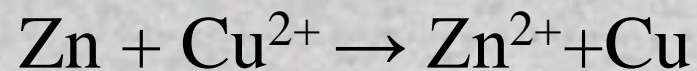
E_+ 氧化剂电对 E_- 还原剂电对

$E_{MF} > 0$, $E_{\text{氧化剂电对}} > E_{\text{还原剂电对}}$

氧化还原反应可自发进行



氧化还原反应的规律



$$E^{\ominus}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) > E^{\ominus}(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$$

还原剂 **Zn** Cu

氧化剂 **Cu²⁺** Zn²⁺

较强的氧化剂 + 较强的还原剂



较弱的氧化剂 + 较弱的还原剂



例题

(1) 标态下,以下反应能否自发进行?

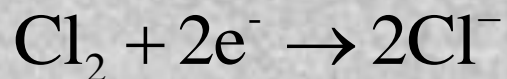
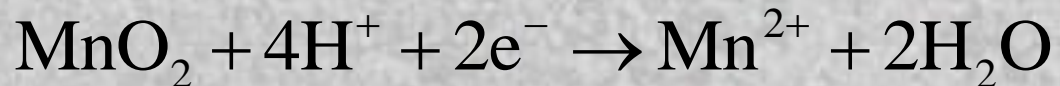


$$E^\ominus(\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}) = 1.23\text{V} \quad E^\ominus(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1.3583\text{V}$$

(2) 若用 $12\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 HCl , 此反应能否自发进行?

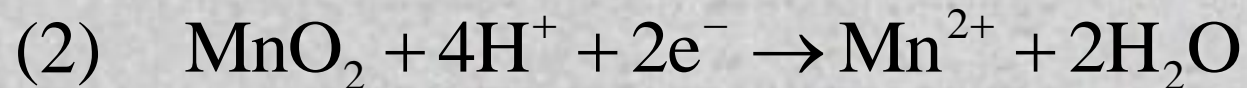
$$(1) \quad E^\ominus(\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}) < E^\ominus(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-)$$

标态下非自发

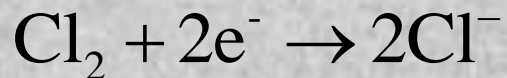




例题



$$\begin{aligned} E(\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}) &= E^\ominus(\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}) + \frac{0.0592\text{V}}{2} \lg \frac{c^4(\text{H}^+)}{c(\text{Mn}^{2+})} \\ &= 1.23\text{V} + \frac{0.0592\text{V}}{2} \lg \frac{12^4}{1.0} \\ &= 1.351\text{V} \end{aligned}$$



$$\begin{aligned} E(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) &= E^\ominus(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) + \frac{0.0592\text{V}}{2} \lg \frac{p(\text{Cl}_2)/p^\ominus}{c^2(\text{Cl}^-)} \\ &= 1.36\text{V} + \frac{0.0592\text{V}}{2} \lg \frac{1}{12^2} \\ &= 1.296\text{V} \end{aligned}$$

$$E(\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}) > E(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) \quad \text{能自发}$$



非标态下反应方向的判断

◆ 用 E 判断

$$-0.2V < E_+^{\ominus} - E_-^{\ominus} < 0.2V$$

或有 OH^- , H^+ 参加的反应

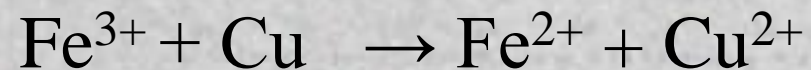
◆ 用 E^{\ominus} 判断

$$E_+^{\ominus} - E_-^{\ominus} > 0.2V \quad E_+ > E_- \quad \text{能自发进行}$$

$$E_+^{\ominus} - E_-^{\ominus} < -0.2V \quad E_+ < E_- \quad \text{不能自发进行}$$



例题



在非标态下能否自发进行？

$$E^{\ominus}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0.34\text{V} \quad E^{\ominus}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.771\text{V}$$

$$E_{\text{MF}}^{\ominus} = E^{\ominus}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) - E^{\ominus}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})$$

$$= 0.771 - 0.34$$

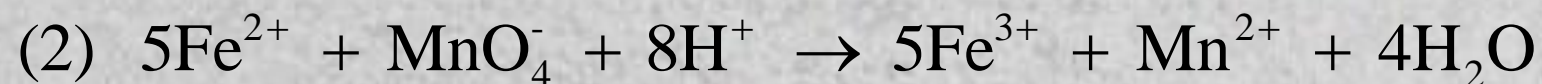
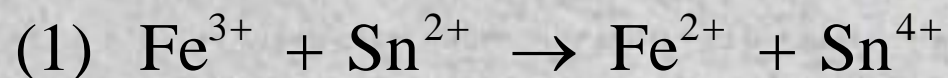
$$= 0.43\text{V} > 0.2\text{V}$$

能自发进行



例题

在标准状态下，以下两个反应均能向右自发进行，试比较有关电对的电极电势的相对大小，并指出最强的氧化剂与最强的还原剂。



$$E^\ominus(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) > E^\ominus(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+})$$

$$E^\ominus(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) > E^\ominus(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$$

$$E^\ominus(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) > E^\ominus(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) > E^\ominus(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+})$$

最强的氧化剂 MnO_4^- 最强的还原剂 Sn^{2+}



氧化还原反应进行的次序

氧化还原反应首先发生在电极电势相差较大的两个电对之间。

实验：在KBr，KI中加入CCl₄,逐滴滴加入Cl₂水

$$E^{\ominus}(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1.3583\text{V}$$

$$E^{\ominus}(\text{I}_2/\text{I}^-) = 0.5355\text{V}$$

$$E^{\ominus}(\text{Br}_2/\text{Br}^-) = 1.065\text{V}$$