

5.3.2 电极电势的应用 比较氧化剂、还原剂的相对强弱

天津大学

邱海霞



比较氧化剂、还原剂的相对强弱

标态下, Zn²⁺/ Zn, Cu²⁺/ Cu中, 较强的 氧化剂和较强的还原剂各是那种物质?

$$E^{\Theta}(Zn^{2+}/Zn) = -0.76 \text{ V} \quad E^{\Theta}(Cu^{2+}/Cu) = 0.34 \text{ V}$$

较强的氧化剂

 Cu^{2+}

电极电势代数值较大的电对中的氧化态物质

较强的还原剂

Zn

电极电势代数值较小的电对中的还原态物质



比较氧化剂、还原剂的相对强弱

电对	「気	<u> </u>	E^{Θ}/V
Li ⁺ /Li	化	原原	-3.040
K+/K	物物	态 物	-2.924
Zn ²⁺ /Zn	氧化态物质氧化能	还原态物质还原能	-0.7626
H^+/H_2	化能	原能	0
Cu ²⁺ /Cu	力依次	the second second second second	0.340
O ₂ /H ₂ O	次增	力依次减弱	1.229
F ₂ (g)/HF(aq)	力口		3.053

(1) 标态下电对 I_2/I^- , Br_2/Br^- , Fe^{3+}/Fe^{2+} 中,那种物质是最强的氧化剂,那种物质是最强的还原剂? $E^{\Theta}(I_2/I^-) = 0.5355V$ $E^{\Theta}(Br_2/Br^-) = 1.065V$ $E^{\Theta}(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0.771V$

标态下最强的氧化剂Br₂ 最强的还原剂是I⁻

(2) 若 $c(I^{-})=c(Br^{-})=c(Fe^{3+})=0.001$ mol·L⁻¹, $c(Fe^{2+})=1.0$ mol·L⁻¹,则上述电对中,那种物质是最强的氧化剂?那种物质是最强的还原剂?



例题

$$I_2 + 2e^- \Longrightarrow 2I^ E(I_2/I^-) \uparrow$$

$$E(I_2/I^-) \uparrow$$

$$E(I_2/I^-) = E^{\Theta}(I_2/I^-) + \frac{0.0592V}{2} \lg \frac{1}{c(I^-)^2} = 0.5355 + \frac{0.0592}{2} \lg \frac{1}{(10^{-3})^2} = 0.71V$$

$$Br_{2} + 2e^{-} \rightleftharpoons 2Br^{-} + E(Br_{2}/Br^{-}) \uparrow$$

$$E(Br_{2}/Br^{-}) = E^{\Theta}(Br_{2}/Br^{-}) + \frac{0.0592V}{2}lg\frac{1}{c(Br^{-})^{2}} = 1.065 + \frac{0.0592}{2}lg\frac{1}{(10^{-3})^{2}} = 1.24V$$

$$Fe^{3+}$$
 $+e^- \Longrightarrow Fe^{2+}$ $E(Fe^{3+}/Fe^{2+}) \downarrow$

$$E(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = E^{\Theta}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + \frac{0.0592\text{V}}{1} \lg \frac{c(\text{Fe}^{3+})}{c(\text{Fe}^{2+})} = 0.771 + \frac{0.0592}{1} \lg 10^{-3} = 0.59\text{V}$$

最强的氧化剂Br, 最强的还原剂Fe²⁺

(1)在标态,比较KMnO₄,Cl₂的氧化性。

$$E^{\Theta}(MnO_4^-/Mn^{2+}) = 1.51V$$

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

KMnO₄的氧化性大于Cl₂的氧化性

如何使Cl2的氧化性大于KMnO4的氧化性?

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \implies Mn^{2+} + 4H_2O$$

 $Cl_2+2e^- \implies 2Cl^-$

例题

(2)在pH=2,其它有关离子浓度为1.0mol·L⁻¹, p = 100kPa时,KMnO₄,Cl₂的氧化性如何? $E^{\Theta}(MnO_4^-/Mn^{2+}) = 1.51$ V $E^{\Theta}(Cl_2/Cl^-) = 1.3583$ V

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \Longrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$$

 $E(MnO_4^-/Mn^{2+})$

$$= E^{\Theta}(\text{MnO}_{4}^{-}/\text{Mn}^{2+}) + \frac{0.0592\text{V}}{5} \lg \frac{c(\text{MnO}_{4}^{-}) \cdot c^{8}(\text{H}^{+})}{c(\text{Mn}^{2+})}$$

$$=1.51+\frac{0.0592}{5}\lg(10^{-2})^{8}$$

氧化剂的选择

实验室现有三种氧化剂:

 $K_2Cr_2O_7$, $KMnO_4$, $Fe_2(SO_4)_3$,为了使含有 Cl^- , Br^- , I^- 的混合液中 I^- 被氧化成 I_2 , Cl^- , Br^- 不被氧化,应选用何种氧化剂?

$$E^{\Theta}(Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}) = 1.36V \quad E^{\Theta}(I_2/I^-) = 0.5355V$$

$$E^{\Theta}(MnO_4^-/Mn^{2+}) = 1.51V$$
 $E^{\Theta}(Br_2/Br^-) = 1.065V$

$$E^{\Theta}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.771\text{V}$$
 $E^{\Theta}(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1.3583\text{V}$ 选Fe₂(SO₄)₃