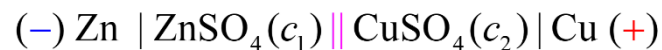


# 氧化还原反应

# 内容回顾

## ✓ 电化学中氧化还原反应和电极电势

- 原电池（盐桥）
- 原电池的表示方法：电池符号
- 惰性导体作极板材料
- 电极电势的概念
- 标准电极电势



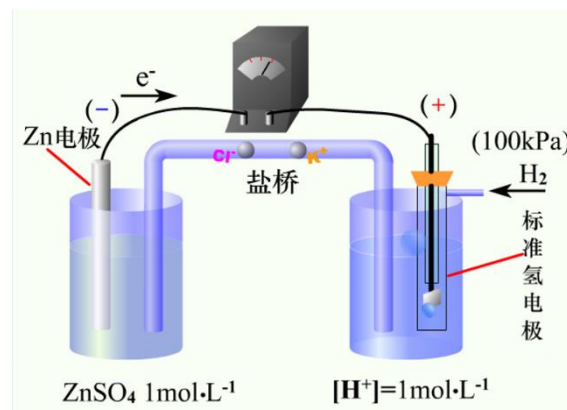
负极在左边

正极在右边

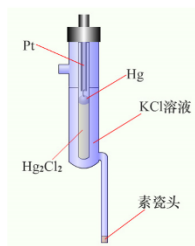
# 内容回顾

## ✓ 电化学中氧化还原反应和电极电势

- 标准氢电极
- 标准电极电势表
- 甘汞电极



### • 甘汞电极



电极反应:



电极符号:



$$\varphi^\ominus(\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 0.268 \text{ V}$$

为了便于控制甘汞电极的电极电势，经常使用饱和甘汞电极。常用它代替标准氢电极作为参比电极。

$$\varphi(\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Cl}^-, \text{饱和KCl溶液}) = 0.2415 \text{ V}$$

## 5. 影响电极电势的因素-奈斯特方程

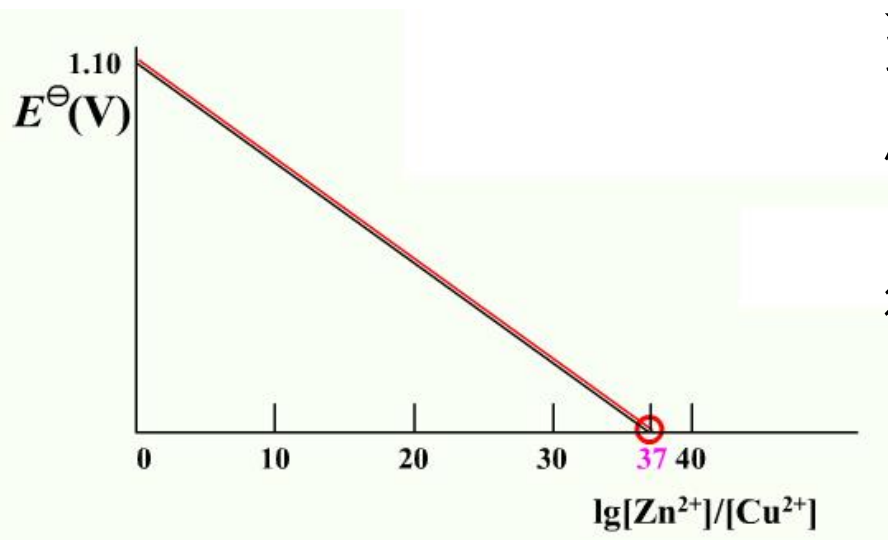
电极电势的大小，取决于**电极的本性**，还与溶液中**离子的浓度**、**气体的压力**、**温度**有关。



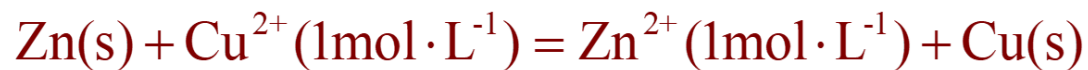
交点坐标为37，此时反应达平衡状态， $[\text{Zn}^{2+}]/[\text{Cu}^{2+}]$ 的比值即平衡常数 $K^\ominus$ ：

$$K^\ominus = \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]} = 10^{37}$$

只要 $[\text{Zn}^{2+}]/[\text{Cu}^{2+}]$ 增加，电池电动势就会下降，反之则电动势升高。



## 奈斯特方程



Cu-Zn原电池中离子浓度与电池电动势的定量关系：

$$E = E^{\ominus} - \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]}$$

$$E = E^{\ominus} + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Zn}^{2+}]}$$

法拉第常数  $F = 9.65 \times 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$

奈斯特方程指出了电池电动势与电池本性(标准电动势  $E^{\ominus}$ )和电解质浓度之间的定量关系。描述了任意浓度时的  $E$  和  $E^{\ominus}$  之间的关系。

$$E = E^{\ominus} - \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]}$$

在  $T = 298\text{K}$  时，将  $R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  与法拉第常数  $F = 9.65 \times 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$  代入，将  $\ln$  换为  $\lg$ ：

$$E = E^{\ominus} - \frac{0.0592}{n} \cdot \lg \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]}$$

因  $E = \varphi_{\text{正极}} - \varphi_{\text{负极}} = \varphi(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - \varphi(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$   
 $E^{\ominus} = \varphi^{\ominus}_{\text{正极}} - \varphi^{\ominus}_{\text{负极}} = \varphi^{\ominus}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - \varphi^{\ominus}(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$

$$\varphi(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = \varphi^{\ominus}(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) + \frac{0.0592}{n} \cdot \lg [\text{Zn}^{2+}]$$

$$\varphi(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = \varphi^{\ominus}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) + \frac{0.0592}{n} \cdot \lg [\text{Cu}^{2+}]$$

推广到一般电对：



$$\varphi = \varphi^{\ominus} + \frac{0.0592}{n} \cdot \lg \frac{[\text{氧化型}]}{[\text{还原型}]}$$

对于任意电极， $a\text{Ox} + ne^- = a'\text{Red}$

$$\varphi = \varphi^{\ominus} + \frac{2.303RT}{nF} \lg \frac{\{c(\text{Ox})/c^{\ominus}\}^a}{\{c(\text{Red})/c^{\ominus}\}^{a'}}$$

$\varphi^{\ominus}$ ：指定浓度下电极的电极电势

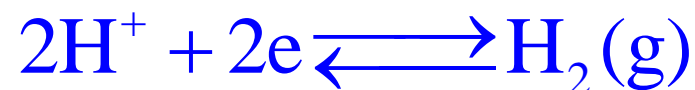
$\varphi$ ：标准状态下电极的电极电势

$n$ ：电极反应中得、失电子的数目

[氧化型]/[还原型]：参与电极反应的所有物质浓度次方之积/产物浓度次方之积，浓度次方应该等于系数。



$$\varphi = \varphi^{\ominus} + \frac{0.0592}{1} \cdot \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = 0.771 + 0.0592 \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$



$$\varphi = \varphi^{\ominus} + \frac{0.0592}{2} \cdot \lg \frac{[\text{H}^{+}]^2}{p_{\text{H}_2}/p^{\ominus}} = \frac{0.0592}{2} \cdot \lg \frac{[\text{H}^{+}]^2}{p_{\text{H}_2}/p^{\ominus}}$$



$$\varphi = \varphi^{\ominus} + \frac{0.0592}{6} \cdot \lg \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^{+}]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2}$$



## 5. 影响电极电势的因素-奈斯特方程

**例7：试计算在298K时，当Cl<sup>-</sup>离子的浓度 [Cl<sup>-</sup>] = 0.100mol·L<sup>-1</sup>时，Cl<sub>2</sub>的分压为300 kPa时，求所组成的氯电极的电极电势。**

**解：氯电极的电极反应  $\text{Cl}_2 + 2e \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$**

**查表知  $\varphi^\ominus(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1.36 \text{ V}$**

$$\begin{aligned}\varphi(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) &= \varphi^\ominus(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) + \frac{0.0592}{2} \cdot \lg \frac{p(\text{Cl}_2)/p^\ominus}{[\text{Cl}^-]^2/c^\ominus} \\ &= 1.36 + \frac{0.0592}{2} \lg \frac{3}{(0.100)^2} \\ &= 1.43 \text{ V}\end{aligned}$$

## 浓度对电极电势值的影响

已知  $\text{Fe}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$ ;  $\varphi^\ominus = +0.771 \text{ V}$

$$\varphi = \varphi^\ominus + \frac{0.0592}{1} \cdot \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

$\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$	$\frac{1}{1000}$	$\frac{10}{1000}$	$\frac{100}{1000}$	$\frac{1000}{1000}$	$\frac{1000}{100}$	$\frac{1000}{10}$	$\frac{1000}{1}$	$\frac{1000}{0.1}$
$\varphi \text{ (V)}$	0.594	0.653	0.712	0.771	0.830	0.889	0.948	1.01

$[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]$ 的比值每增加10倍,  $\varphi$ 值增加0.0592V。 $[\text{Fe}^{3+}]$ 升高或 $[\text{Fe}^{2+}]$ 降低, 电极电势升高,  **$\text{Fe}^{3+}$ 夺电子能力加强。**

## 例8：计算下面原电池的电动势



解：正极和负极的电极反应均为



由公式  $\varphi = \varphi^\ominus + \frac{0.0592}{2} \cdot \lg \frac{[\text{H}^+]^2}{p_{\text{H}_2}/p^\ominus}$

$$\varphi_- = \varphi^\ominus + \frac{0.0592}{2} \cdot \lg(10^{-3})^2 \quad \varphi_+ = \varphi^\ominus + \frac{0.0592}{2} \cdot \lg(10^{-2})^2$$

$$E = \varphi_+ - \varphi_- = 0.059 \text{ V}$$

仅由于溶液浓度差别构成的原电池，叫**浓差电池**。

## 酸度对电极电势值的影响



固定 $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = [\text{Cr}^{3+}] = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，改变 $[\text{H}^+]$ ：

$$\begin{aligned}\varphi &= \varphi^\ominus + \frac{0.0592}{6} \cdot \lg \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2} \\ &= \varphi^\ominus + \frac{0.0592}{6} \cdot \lg [\text{H}^+]^{14}\end{aligned}$$

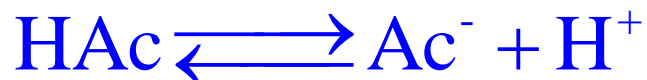
当 $[\text{H}^+] = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时，  $\varphi = 1.33 \text{ V}$

当 $[\text{H}^+] = 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时，  $\varphi = 0.92 \text{ V}$

可见，随酸度增加， $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 的氧化性增强，可通过调节 $[\text{H}^+]$ 调节它的电极电势。

例9: 已知氢标准电极的电极反应  $2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{H}_2$   
 $\varphi^\ominus = 0 \text{ V}$ , 求算在  $0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的醋酸溶液中, 使  
 $p(\text{H}_2)=100\text{kPa}$  时, 氢电极的电势  $\varphi = ?$

解: 在氢标准电极中,  $[\text{H}^+]=1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$



平衡时       $0.10-x$                    $x$                    $x$

$$K_a^\ominus = \frac{[\text{H}^+][\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]} = 1.8 \times 10^{-5}$$

因  $c_{\text{酸}}/K_a^\ominus > 400$ ,  $0.10 - x \approx 0.10$

$$x = 1.3 \times 10^{-3}$$

$$\varphi = \varphi^\ominus + \frac{0.0592}{2} \cdot \lg \frac{[\text{H}^+]^2}{p(\text{H}_2)} = -0.17 \text{ V}$$

## 沉淀对电极电势值的影响



若加入NaCl，生成AgCl沉淀后溶液中 $[\text{Cl}^-] = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，  
则 $[\text{Ag}^+] = 1.6 \times 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，电极的电极电势 = ？

$$\begin{aligned} \varphi &= \varphi^\ominus + \frac{0.0592}{1} \cdot \lg \frac{[\text{Ag}^+]}{1} \\ &= 0.799 + 0.0592 \cdot \lg(1.6 \times 10^{-10}) \\ &= 0.221 \text{ V} \end{aligned}$$

**0.221V**是  $\text{AgCl(s)} + e \rightleftharpoons \text{Ag(s)} + \text{Cl}^-$  这个新电对的标准电极电势。

由于沉淀产生了新的电对**AgCl/Ag**，电极变为**金属-难溶盐-离子**电极。

电对	$\varphi^\ominus/\text{V}$	$K_{\text{sp}}$	$[\text{Ag}^+]$
$\text{AgI(s)} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag(s)} + \text{I}^-$	-0.152	$9.3 \times 10^{-17}$	$9.3 \times 10^{-17}$
$\text{AgBr(s)} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag(s)} + \text{Br}^-$	+0.071	$5.0 \times 10^{-13}$	$5.0 \times 10^{-13}$
$\text{AgCl(s)} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag(s)} + \text{Cl}^-$	+0.221	$1.6 \times 10^{-10}$	$1.6 \times 10^{-10}$
$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag(s)}$	+0.799		

自下而上,  $\varphi^\ominus$ 、 $K_{\text{sp}}$ 和 $[\text{Ag}^+]$ 都在减小

卤化银的溶度积越小,  $\text{Ag}^+$ 离子的平衡浓度也越小, 则 $\text{AgX/Ag}$ 电对的标准电极电势值也越小,  $\text{Ag}^+$ 的氧化能力也降低。