

# 氧化还原反应

# 内容回顾

## ✓ 氧化还原反应

- 氧化数
- 歧化反应
- 氧化还原电对

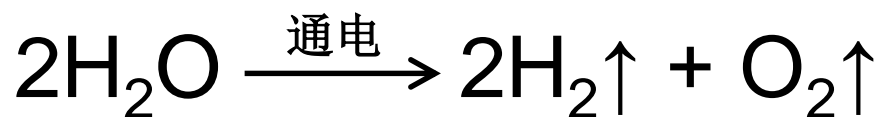
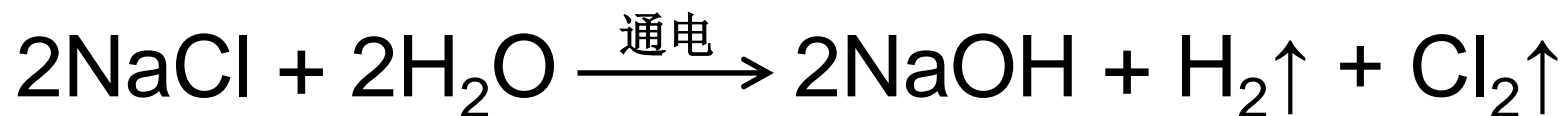
## ✓ 氧化还原反应方程式的配平

- 氧化数法
- 离子电子法

# 三、电化学中氧化还原反应和电极电势

研究化学反应中的电现象，电能与化学能的相互转化及规律的学科叫做电化学。

电解池：使电能转变为化学能

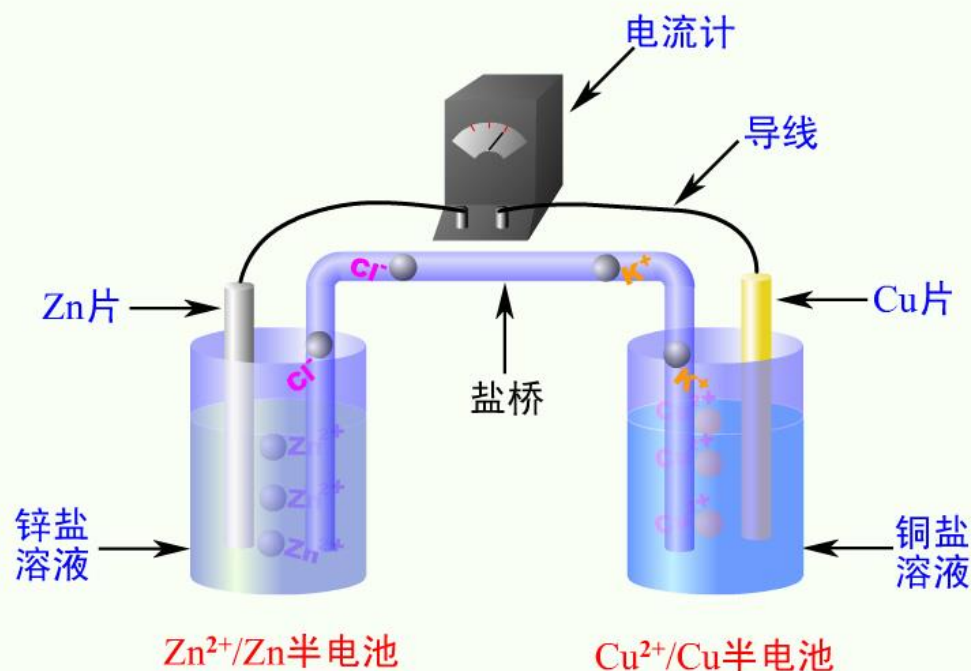


原电池：使化学能转变为电能

# 1. 原电池

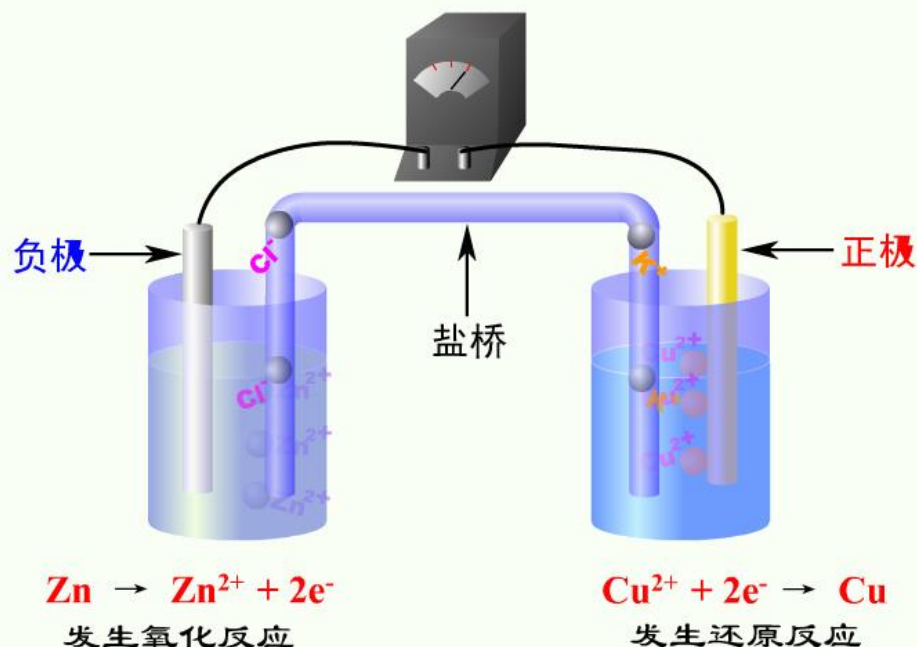


把Zn片直接放入CuSO<sub>4</sub>溶液中，氧化剂与还原剂直接接触，化学能全部转化成**热能**，不会形成电子的定向流动。



现象：

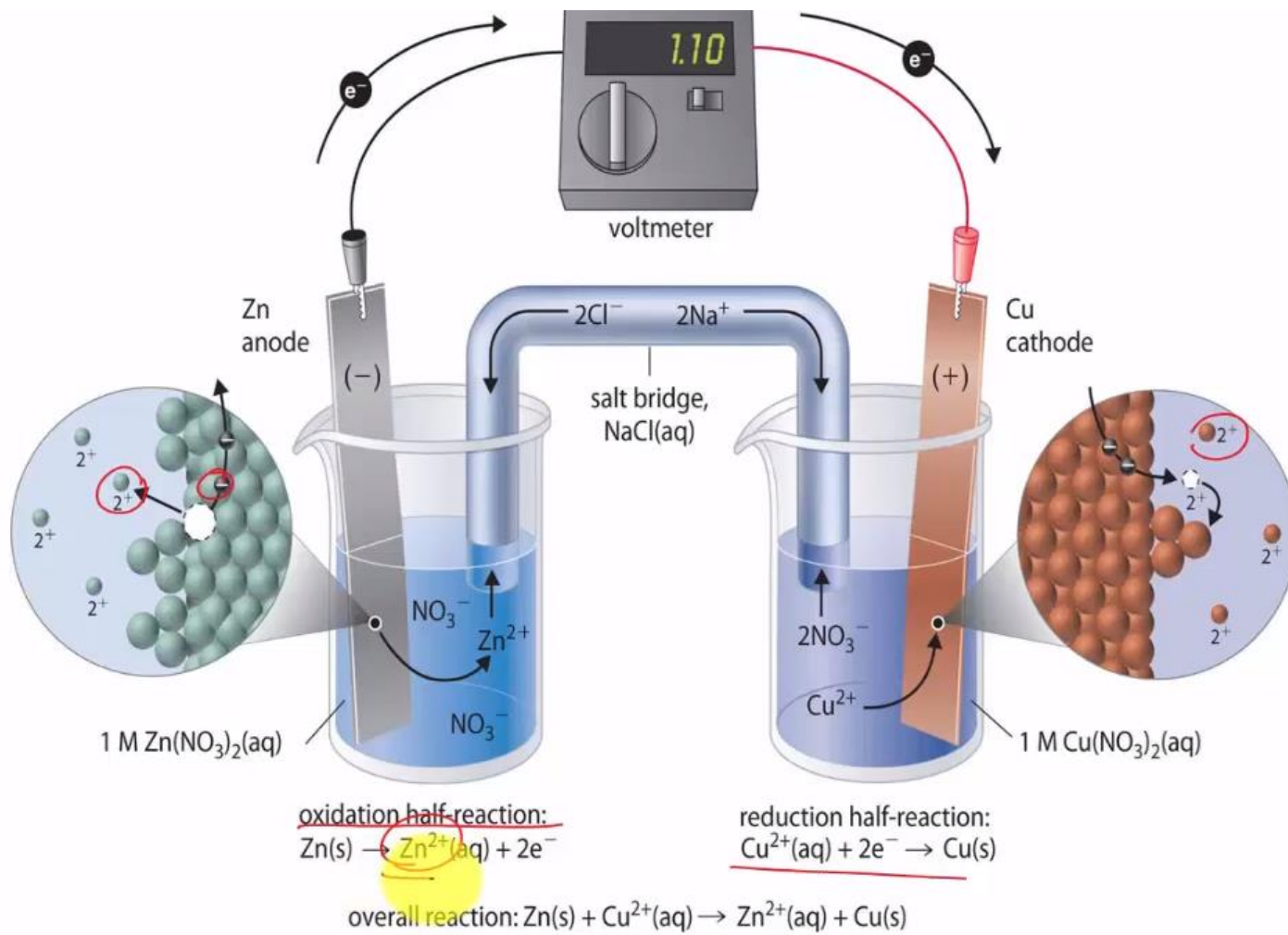
- 电流计发生偏转
- Zn片溶解
- Cu片上有Cu沉积



铜锌原电池

原电池：通过氧化还原反应，使电子的转移变成电子的定向移动，化学能转变为电能的装置。

- Zn比Cu活泼，失去电子进入溶液，Zn片上的电子过剩(负极)，流向Cu片。
- Cu片附近， $\text{Cu}^{2+}$ 得到电子，成为Cu析出。
- Zn半电池溶液中，正电荷过剩； Cu半电池溶液中，负电荷过剩；
- 盐桥中离子进入溶液保持电中性，使反应继续进行。

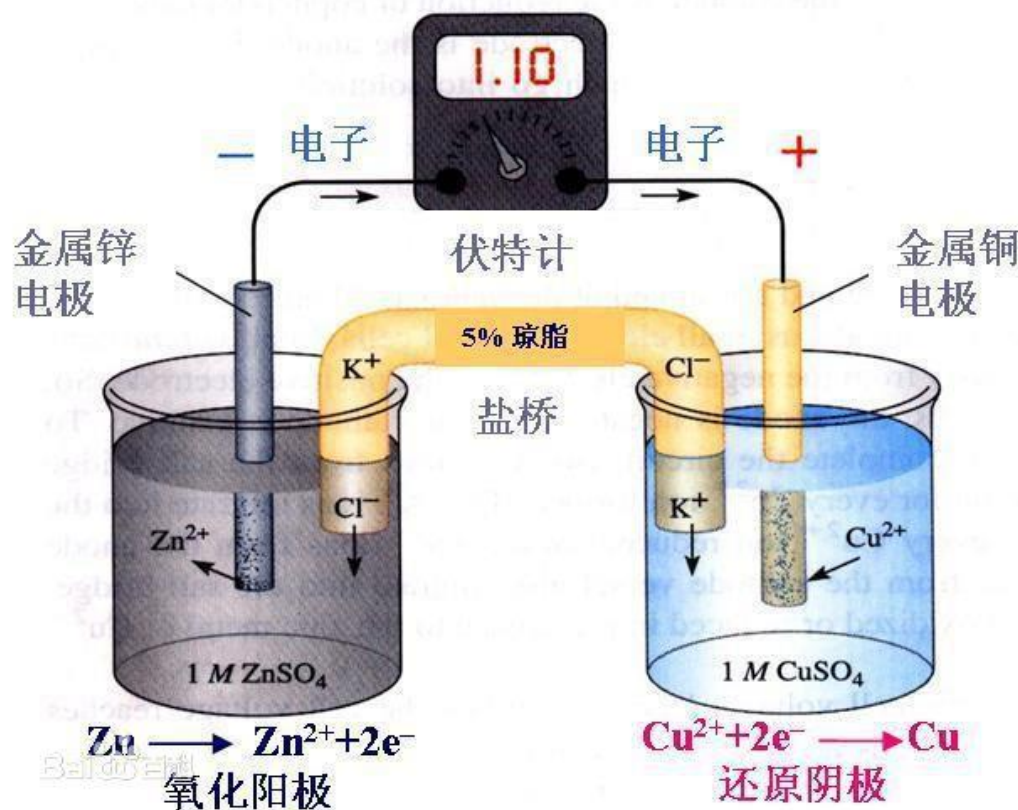


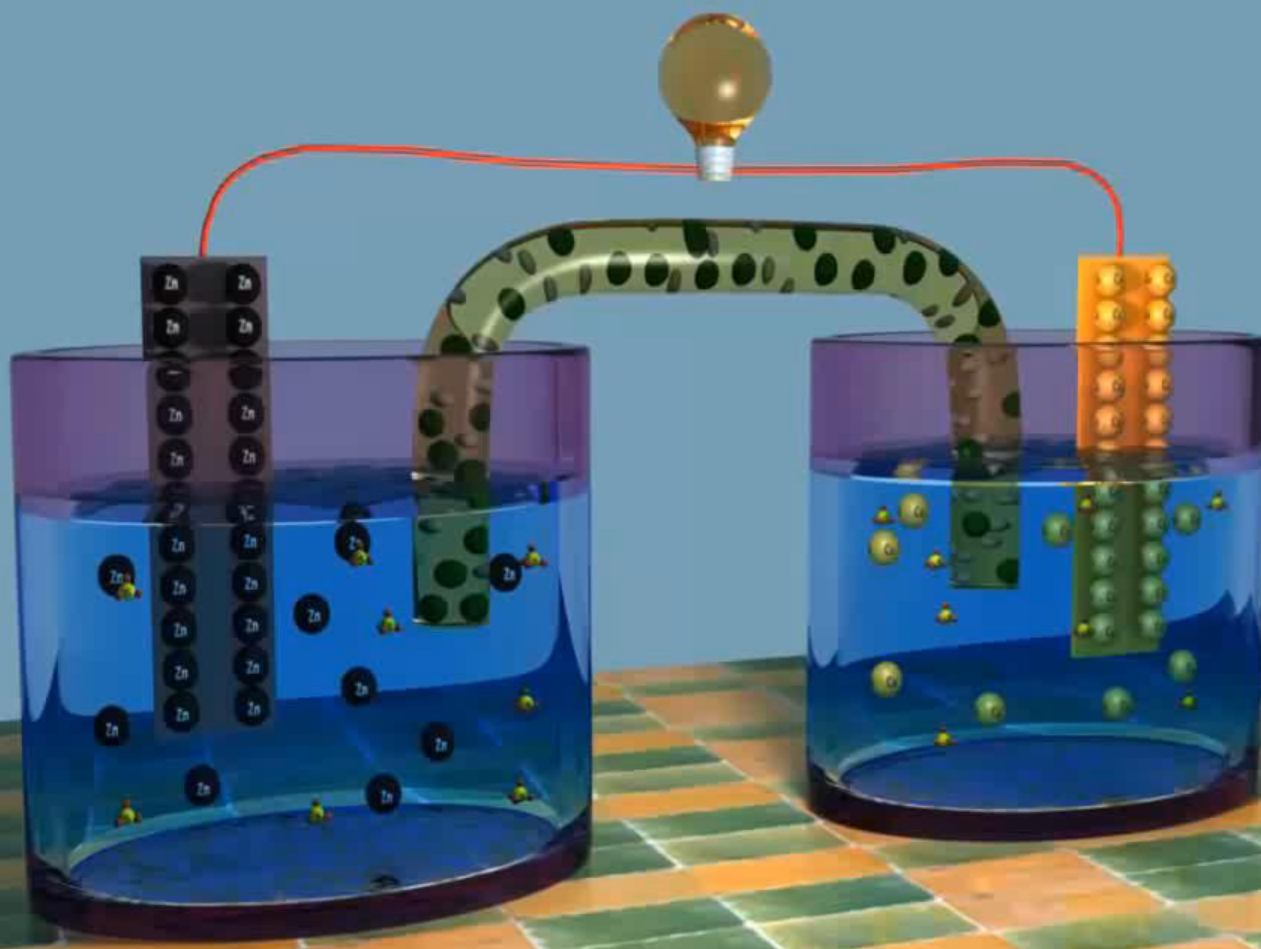
# 盐桥

通常内盛饱和  $\text{KCl}$  溶液或  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  溶液  
(以琼脂作成冻胶)。

作用：

- 让溶液始终保持电中性，使电极反应得以继续进行。

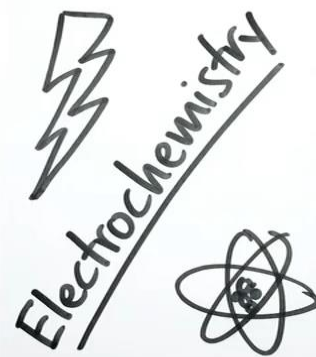
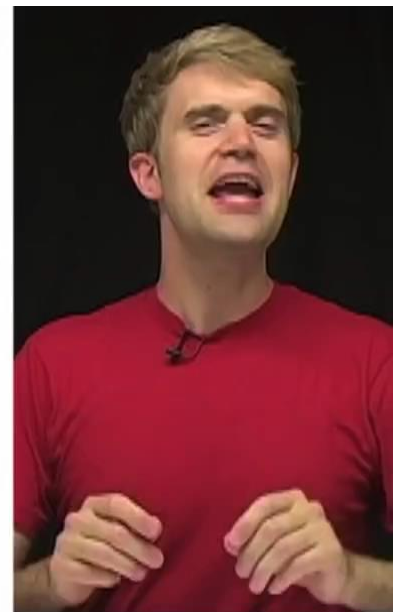






# Galvanic Cells also called Voltaic Cells

Devices that use a chemical reaction to create electricity.



## 2. 原电池的表示方法

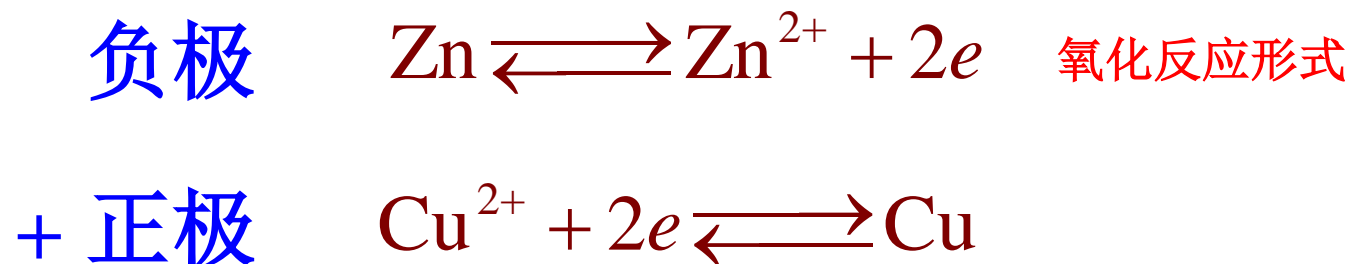
➤ 原电池是由两个**半电池**构成。

➤ 半电池一般均采用**还原反应**的形式书写。



➤ 当已明确某一电对在电池反应中作为负极时，可按**氧化反应**的形式书写：

## 2. 原电池的表示方法



**可见：原电池负极由还原剂电对组成，正极由氧化剂电对组成。**

**电池反应中还原剂在负极发生氧化反应，氧化剂在正极发生还原反应。**

## 2. 原电池的表示方法

原电池装置可以用**电池符号**来表示，如  
**Zn-Cu** 原电池可以表示为：



负极在左边

正极在右边

“|”表示界面

“||”表示盐桥

$c_1$ 、 $c_2$ 分别表示 $\text{ZnSO}_4$ 和 $\text{CuSO}_4$ 溶液的浓度 ( $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )

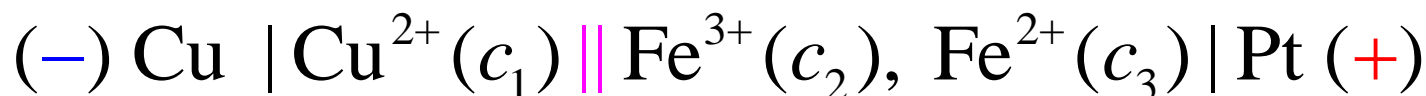
## 2. 原电池的表示方法

电子从哪个电极出来，对外电路供给电子，那个电极就是**负极**。电子进入哪个电极，对外电路供给正电，那个电极就是**正极**。

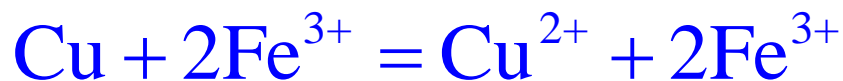
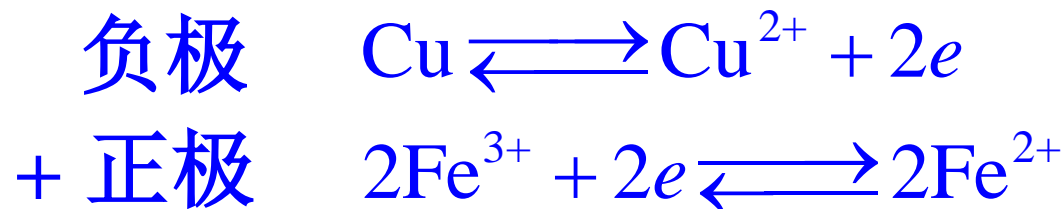
在原电池中，电子由负极流向正极，而电流方向由正极流向负极。

不同氧化态的同种元素或离子(如 $\text{Fe}^{3+}$ 和 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Sn}^{4+}$ 和 $\text{Sn}^{2+}$ 、 $\text{Cl}_2$ 和 $\text{Cl}^-$ 等), 也可构成氧化还原电对。

这些电对作半电池时, 可用Pt或其它不参与反应的惰性导体作极板材料, 使反应在电极表面进行, 并能由它引出金属导线。



注意界面的位置

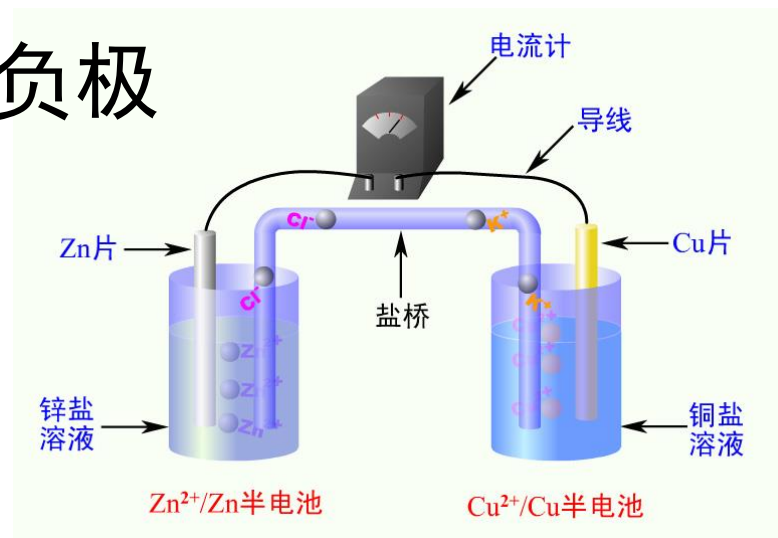


### 3. 电极电势

在 Cu-Zn 原电池中，为什么电子从 Zn 原子转移给  $\text{Cu}^{2+}$  离子，而不是从 Cu 原子转移给  $\text{Zn}^{2+}$  离子呢？**Zn 电极的电势比 Cu 电极更负。**

**电池的电动势：电池正负极之间的电势差**

- 电流从 Cu 正极流向 Zn 负极
- 电池电动势 1.1V
- Cu-Ag 情况为 0.46V



# 电极电势的产生—双电层理论：

金属越活泼，溶液越稀，金属离子离开金属进入溶液而把电子留在金属表面的倾向越大。（负极）

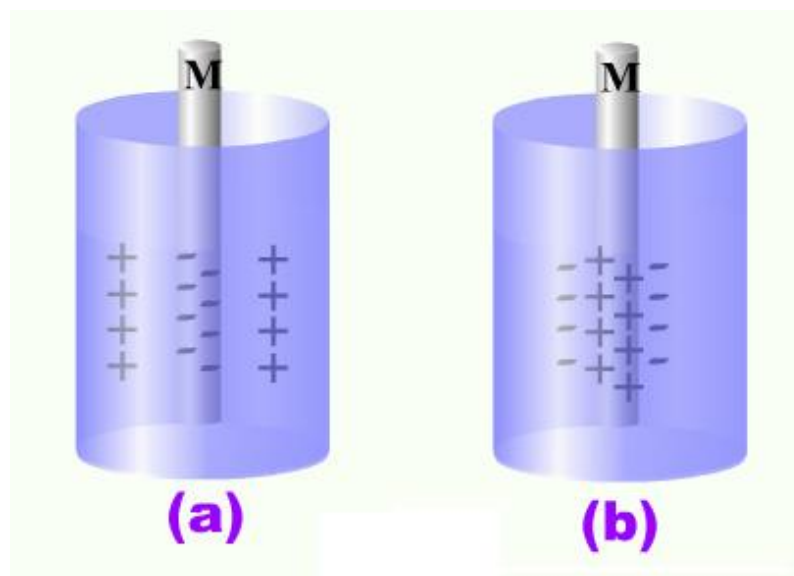
金属越不活泼，溶液越浓，金属离子从金属表面获得电子沉积到金属表面的倾向越大。（正极）

表面电势：表征金属表面电子逃逸的能力（本征电势）

相间电势：固体电极和液体电解质溶液之间的电势（环境电势）

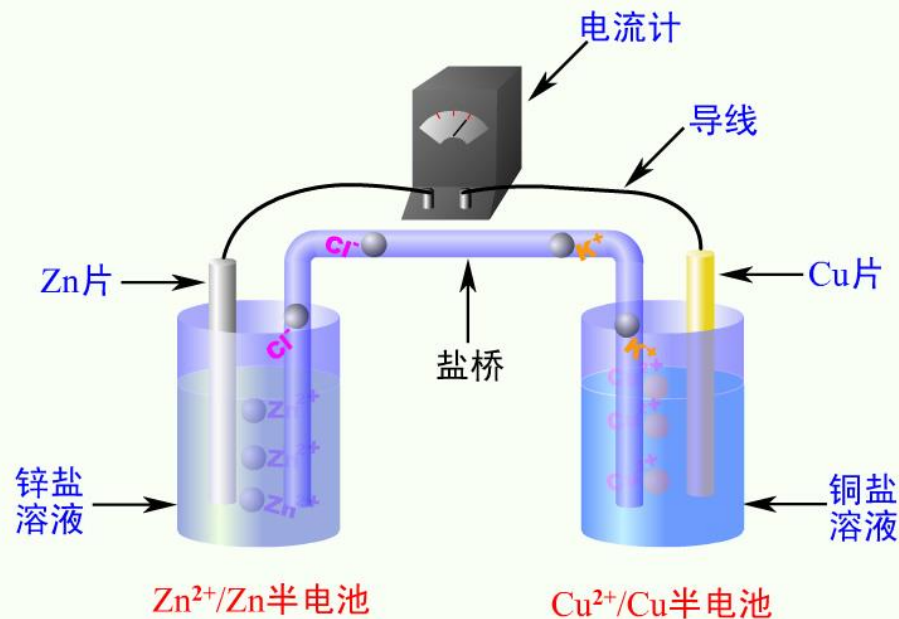
电极电势是电极中极板与溶液之间的电势差





在金属和金属离子的界面上，形成双电层

产生在双电层间的电势差就叫做**电极电势**( $\varphi$ , 用金属的电势减去溶液的电势)。电极电势用来描述金属电极得失电子能力的相对强弱。



电极电势  $\varphi$  表示极板和溶液之间的电势差。当用盐桥将两个溶液相连时，两溶液电势相等，则两个极板之间的电势差即为两个电极的电极电势之差，此即**原电池的电动势** ( $E$ )。

$$E = \varphi(\text{正极}) - \varphi(\text{负极})$$

**影响电极电势的因素：**金属本身的活泼性、溶液中的金属离子浓度、温度等。

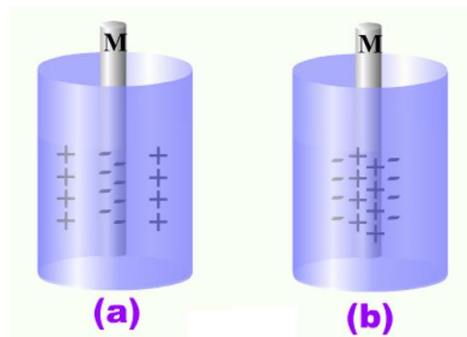
# 加深理解

电池内物质的「**化学能**」-----电池电动势（电池做功的本领）

电池之所以有电动势是因为电池内化学反应有自发趋势所致

金属晶格中有**金属离子**和能够自由移动的**自由电子**存在。

当把一金属电极浸入含有该种金属离子的溶液时，如果金属离子在电极相中与溶液相中的「**化学势不相等**」，则金属离子会从化学势较高的相转移到化学势较低的相中。



- 金属离子由电极相进入溶液相，而将**电子留在电极上**，导致电极相带负电金属离子
- 由溶液相进入电极相，使**电极相带正电**而溶液相负电

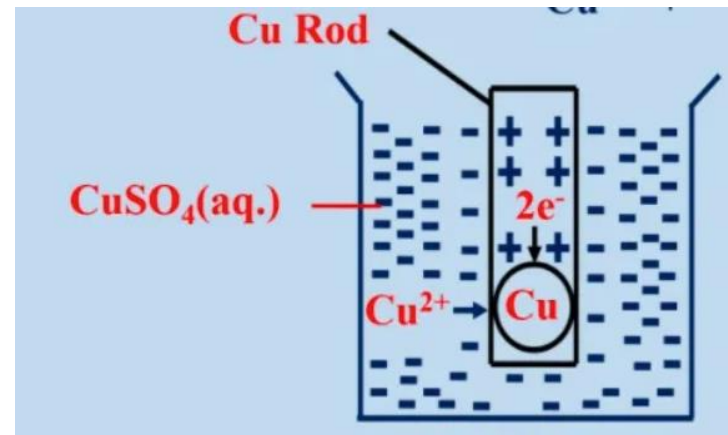
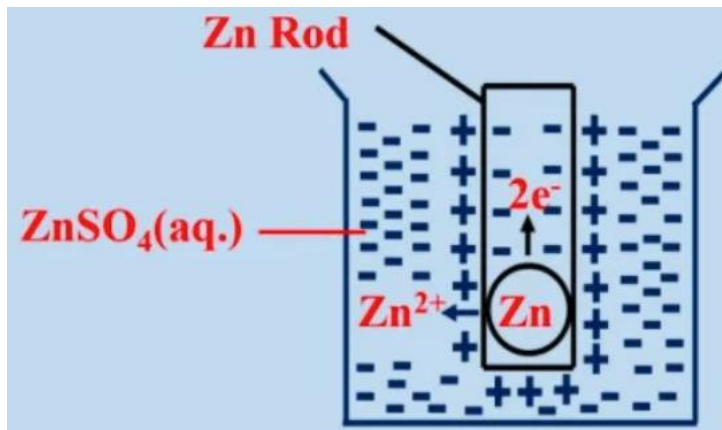
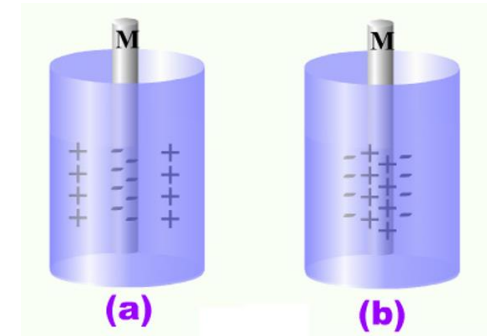
**这都破坏了电极和溶液各相的电中性，使相间出现「电势差」**

**金属离子的相间转移很快会停止，达到平衡状态，于是相间电势差亦趋于稳定。**

# 加深理解

在静电作用下，电极相所带的电荷是**集中在**电极表面的，而溶液中的带异号电荷的离子，一方面受到电极「表面电荷」的吸引趋向于排列在紧靠「电极表面」附近

另一方面，由于离子的热运动使这种集中于电极表面附近，离子又会向远离电极的方向分散当静电吸引与热运动分散平衡时，在电极与溶液界面处就形成了一个双电层



## 4. 标准电极电势和标准氢电极

- 电极电势反映了不同金属及其离子在溶液中得失电子的强弱。
- 确定了电极电势的大小，就可以确定一个原电池反应的**正极和负极**，以及一个氧化还原反应中的氧化剂和还原剂。

### 标准电极电势

当组成电极的物质均处于标准态时，电极的电势为标准电极电势，用 $\phi^\ominus$ 表示。

(温度 298K)，离子浓度：1mol·L<sup>-1</sup>，  
气体分压：100 kPa，液体和固体为纯物质

**方法：** 电极电势的绝对值至今无法测量。电池的电动势可以精确测得，因此可通过组成原电池的方法测量标准电极电势。

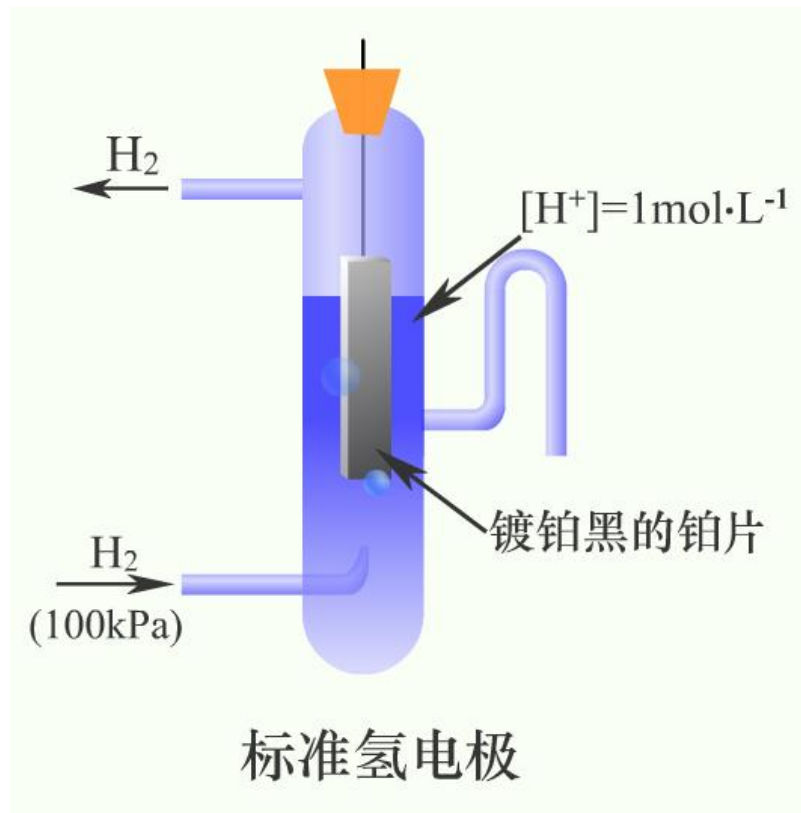
必须有两个电极组成一个电路，其中一个有待测电极，另一个是已知值的参比电极。测出组成的原电池的电动势 $E^{\ominus}$ ，就可以计算出待测电极的电极电势。

$$E^{\ominus} = \varphi^{\ominus}(\text{正极}) - \varphi^{\ominus}(\text{负极})$$

选择氢电极作为标准，将其电极电势定义为0。

$$\text{定义： } \varphi^{\ominus}(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0$$

# 标准氢电极



吸附了 $H_2$ 的铂片与溶液中的 $H^+$ 构成标准氢电极。



在标准氢电极和酸溶液之间的电势，叫氢的**标准电极电势**，令其值为**0**。