

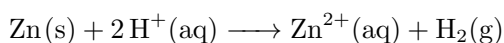
## 6A 氧化还原反应与可逆电池

不同于我们在Chapter 5中主要讨论的反应,在现实情况中,反应体系做非膨胀功(或者对体系做非膨胀功)也十分常见,这一非膨胀功即电功.为此,我们先需要了解氧化还原反应的基本概念.

### 6A.1 氧化还原反应

#### 氧化还原反应

氧化还原反应的概念始于我们对物质中各元素的化合价的考量.例如,一个很简单的氧化还原反应,锌溶于盐酸的反应,其离子反应方程式如下:



这一反应中Zn失去2个电子, $\text{H}^+$ 得到1个电子,产物中Zn为+2价,H为0价.更一般地,即使反应物或产物不是离子,而是共价化合物,我们也总是可以通过各元素氧化态的变化判断电子得失,因为一般而言氧化态的高低与对电子的亲合力相关.

#### Hint.

IUPAC规定的化合价(valence)和氧化态(oxidation state)是不同的概念.化合价的定义如下:

*The maximum number of univalent atoms (originally hydrogen or chlorine atoms) that may combine with an atom of the element under consideration, or with a fragment, or for which an atom of this element can be substituted.*

翻译一下即为:“可以与所考虑元素的一个原子或基团相结合,或者可被该元素的一个原子取代的一价原子(最初指氢或氯原子)的最大数目.”因此,这一概念事实上指原子(或基团)最多能成的单键数目.

氧化态的定义如下:

*The charge of this atom after ionic approximation of its heteronuclear bonds.*

翻译一下即为:“对原子所成的异核键进行离子近似后该原子所带的电荷.”这才是我们一般而言提到的价态的概念.在很多时候,化合价和氧化态都指的是后面这种情形,因此需要多加留意.

在这里,我们给出氧化还原反应的正式定义.你应当在普通化学中已经了解过相关的概念.

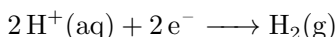
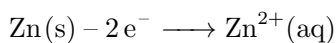
#### Definition 6A.1.1 氧化还原反应

氧化还原反应是一种化学反应,在这种反应中,物质中的一个(或几个)元素的氧化态发生变化.氧化是指失去电子或氧化态的增加,而还原则是指获得电子或氧化态的降低.

得到电子的物质被称作**氧化剂**,对应产物为**还原产物**.失去电子的物质被称作**还原剂**,对应产物为**氧化产物**.

## 半反应与氧化还原电对

既然任何一个氧化还原反应中都有氧化和还原两个部分.被氧化的物质失去电子,被还原的物质得到电子,这启示我们可以将它拆成两个反应(即**半反应**).例如,上述氧化还原反应可以看成是两个半反应的总和结果:

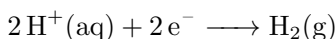
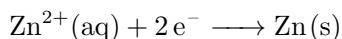


被氧化的每个Zn原子失去两个电子形成 $\text{Zn}^{2+}$ ,被还原的每个 $\text{H}^+$ 得到一个电子并生成 $\text{H}_2$ .可以看到,两个反应相加之后, $\text{e}^-$ 就被消去而不出现在总反应方程式中.

### Definition 6A.1.2 半反应

任何氧化还原反应都可以被看作两个半反应的加和,一个是氧化剂被还原的**还原半反应**,另一个是还原剂被氧化的**氧化半反应**.

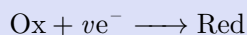
出于统一性的考虑,我们也经常把氧化还原反应视作两个还原半反应的差.例如,上面的反应也可以看作



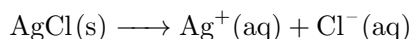
两个还原半反应的差.这样的写法也方便我们进行后面的讨论.

### Definition 6A.1.3 氧化还原对

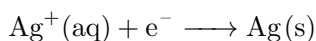
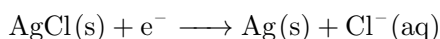
半反应中的还原物质Red和氧化物质 $\text{Ox}^1$ 形成**氧化还原对**,通常记作 $\text{Ox/Red}$ ,相应的还原半反应记作



所有的氧化还原反应都可以写作上面的形式.对于一些非氧化还原反应,也可以写作上面的形式,例如AgCl的溶解:



就可以写作如下两个还原半反应之差:

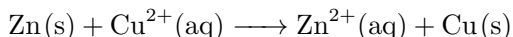


<sup>1</sup>Red代表Reduction,意为“还原”;Ox代表Oxidation,意为“氧化”.

## 6A.2 原电池

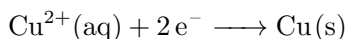
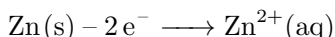
### 原电池

我们在3E.2.2中指出封闭系统能做的最大非体积功等于系统Gibbs自由能减少的值.在那之后,我们给出了一个反应作为例子:



这一反应直接在烧杯中进行(即锌片与 $\text{CuSO}_4$ 溶液发生置换反应)会放出热,这是化学能转化为热能的表现.如果我们再找一片铜片,并用导线将锌片和铜片相连,就会发现铜片的厚度不断增加,而锌片的厚度不断减少,这与直接发生置换时Cu单质在锌片表面析出现象有所不同.

上述实验现象指出,半反应



分别发生在不同的位置.氧化半反应发生在锌片上,这一反应产生的电子经过导线传递到铜片上,在铜片上又发生了还原半反应.当然,如果不在导线上接用电器,最终化学能仍将转变为电能.如果你此时向这一回路中接入一个小灯泡,就会发现它被点亮了.通过让半反应在不同的地方发生并用导线连接,我们得到了一个电池.

#### Definition 6A.2.1 化学电池

**化学电池**由离子导体(可以是电解质溶液,电解质固体等)以及与离子导体接触的两个**电极**组成.如果电池内部能自发地发生化学反应而产生电流,那么这样的化学电池称为**原电池**;如果电池需要外部电流驱动其发生非自发反应,那么这样的化学电池称为**电解池**.

显然,上述电池属于原电池.

对于每一个氧化还原反应,都可以设计相应的电池使得两个半反应发生在电池的两个电极上.发生氧化半反应的电极给出电子,是原电池的**负极**;发生还原半反应的电极得到电子,是原电池的**正极**.我们对这一概念做推广.

#### Definition 6A.2.2 阳极与阴极

在化学电池中,发生氧化半反应的电极称为**阳极**,发生还原半反应的电极称为**阴极**.

对于原电池而言,其阳极为**负极**,阴极为**正极**<sup>2</sup>.这一概念主要是在讨论电解池时用到的.

我们可以对上述电池稍加改进.在我们的设计中,锌片直接与 $\text{CuSO}_4$ 溶液接触,因此即使用导线将其与铜片相连,仍然不能完全防止Zn直接与溶液中的 $\text{Cu}^{2+}$ 反应.为此,我们可以把锌片放在 $\text{ZnSO}_4$ 溶液中,把铜片放在 $\text{CuSO}_4$ 溶液中,然后将两种溶液用多孔陶瓷板(或半透膜)隔开,亦可

<sup>2</sup>这与中文的语义有些冲突.

以用充满KCl溶液的琼脂(即我们所说的**盐桥**)进行连接.这样, $\text{Cu}^{2+}$ 就不会进入与Zn相接的电解液,也就避免了上面的情形的发生.