

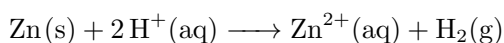
6A 氧化还原反应与化学电池

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, 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.

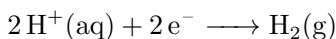
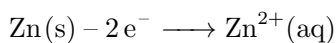
Definition 6A.1.1 氧化还原反应

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:

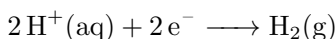
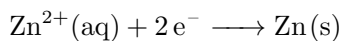


被氧化的每个Zn原子失去两个电子形成 Zn^{2+} ,被还原的每个 H^+ 得到一个电子并生成 H_2 .可以看到,两个反应相加之后, e^- 就被消去而不出现在总反应方程式中.

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**.

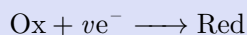
出于统一性的考虑,我们也经常把氧化还原反应视作两个还原半反应的差.例如,上面的反应也可以看作



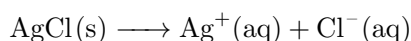
两个还原半反应的差.这样的写法也方便我们进行后面的讨论.

Definition 6A.1.3 氧化还原对

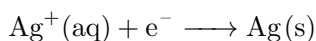
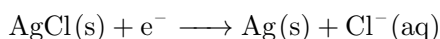
半反应中的还原物质Red和氧化物质 Ox^1 形成**氧化还原对**,通常记作 Ox/Red ,相应的还原半反应记作



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:

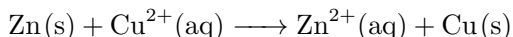


¹Red代表Reduction,意为“还原”;Ox代表Oxidation,意为“氧化”.

6A.2 原电池

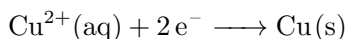
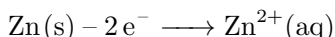
原电池

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 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**².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 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 Cu^{2+} 反应.为此,我们可以把锌片放

²这与中文的语义有些冲突.

在 ZnSO_4 溶液中,把铜片放在 CuSO_4 溶液中,然后将两种溶液用多孔陶瓷板(或半透膜)隔开,亦可以用盐桥进行连接.这样, 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.

Hint.

通常,盐桥琼脂以及其中含有的饱和KCl溶液或饱和 KNO_3 溶液构成.这两种盐的溶解度都较大,且阴阳离子迁移速率差别不大,因此可以有效减小液接电势³.此外,使用盐桥还可以防止某些离子进入阴极或阳极的溶液造成副反应.

电池的表示方法

表示电池涉及到阴阳极顺序的问题以及各相界面的表示方法.依惯例,电池应当依据以下规则进行书写.

Theorem 6A.2.3 电池的书写方法

一般而言,书写电池需要遵守的规则有

1. 阳极写在左边,阴极写在右边.
2. 用单垂线|表示不同物相的界面.
3. 用双垂线||表示盐桥等不产生液接电势的界面.
4. 用竖虚线|表示半透膜等产生液接电势的界面.
5. 一般而言,要注明温度和压力(如不写明,一般指温度为298.15 K,压力为 p^\ominus);要标明电极的物态;气体需要标明压力和依附的不活泼金属;电解质溶液则要标明活度.

例如,我们在前面提到的电池可以按照此方法表示为



其它电池也可以通过相似的方式表示.

电极的种类

只要能发生氧化还原半反应并且向导体传递电子,就可以构成一个电极.常见的电极有以下几类.

Theorem 6A.2.4 电极的种类

根据电极材料和发生半反应的不同,我们可以将电极分为以下几类. 一般而言,书写电池需要遵守的规则有

(1) 金属/金属离子电极

由金属浸入含该金属离子的溶液构成,表示为 $\text{M(s)}|\text{M}^{n+}(\text{aq})$,氧化还原对为 M^{n+}/M ,半

³我们将在6B讨论液接(液体交界)电势的成因.现在,你只需要知道它是由两种相接溶液的离子浓度不同所致即可.

反应为 $M^{n+}(aq) + n e^{-} \longrightarrow M(s)$.

我们在前面提到的Zn–Cu电池的两个电极就属于此类.

(2) 气体电极

由气体单质通入含对应离子的溶液构成.由于气体不导电,因此需借助Pt,石墨等惰性物质进行导电.根据所用气体的不同有不同的表现形式.对于还原性气体,例如 H_2 –Pt电极,可以表示为 $Pt(s)|H_2(g)|H^{+}(aq)$,氧化还原对为 H^{+}/H_2 ,半反应为 $2 H^{+}(aq) + 2 e^{-} \longrightarrow H_2(g)$.对于氧化性气体,如 Cl_2, O_2 等,书写方法是类似的.

标准氢电极(我们将在介绍标准电极电势时提到)就属于此类.

(3) 难溶盐电极

由金属及其表面覆盖一薄层该金属的难溶盐后进入含对应阴离子的溶液构成,可以表示为 $M(s)|MX(s)|X^{-}(aq)$,氧化还原对为 $MX(s)/M(s)$,半反应为 $MX(s) + e^{-} \longrightarrow M(s) + X^{-}(aq)$.

甘汞电极就属于此类.

(4) 氧化还原电极

由惰性导体(如Pt等)浸入含某种离子的不同氧化态的溶液中构成.以Pt– Fe^{2+} – Fe^{3+} 电极为例,可以表示为 $Pt(s)|Fe^{2+}(aq), Fe^{3+}(aq)$,氧化还原对为 $Fe^{3+}(aq)/Fe^{2+}(aq)$,半反应为 $Fe^{3+}(aq) + e^{-} \longrightarrow Fe^{2+}(aq)$.

醌-氢醌电极就属于此类.

现在,我们已经了解了电池的基本构造和表示方法.在下一节,我们将把目光转向另一个问题:原电池的电动势差从何而来,又受到哪些因素的影响.