

第4章 氧化还原反应与应用电化学

一 氧化还原反应

1. 氧化还原反应相关概念

氧化还原反应 反应物之间发生了电子转移（氧化数发生变化）的反应

氧化数 就是中学所说的化合价，元素的一个原子的形式电荷数，通过以下规则确定

- **氧化数规则**
 - ① 一个分子（离子）中的各原子的氧化数之和为该分子（离子）的总电荷数
 - ② 除在活泼金属氢化物中为-1外，H的氧化数一般为+1
除在氟化物中为正，过氧化物中为-1外，O的氧化数一般为-2

氧化剂 反应前后氧化数降低（发生还原反应，获得电子，形成还原产物）的物质

还原剂 反应前后氧化数升高（发生氧化反应，失去电子，形成氧化产物）的物质

氧化还原电对 由同种元素的氧化型物质（氧化数较高）和还原型物质（氧化数较低）构成

氧化还原电对的表示方式

氧化型物质/还原型物质

- 每个氧化还原电对都对应一个半反应（氧化/还原） \rightarrow 氧化剂/还原产物 或 氧化产物/还原剂
- **氧化还原反应的特点** 可以拆分成“氧化剂的还原半反应”+“还原剂的氧化半反应”

2. 氧化还原反应的配平

- **核心要点：**发生氧化还原的元素原子氧化数升高的总数等于元素原子氧化数降低的总数
- ① 找出氧化数发生变化的物质，得到原子氧化数降低值与元素原子氧化数升高值
- ② 确定它们的系数，使其满足核心要点
- ③ 在此基础上，用原子守恒配平剩余的氧化数未改变的元素原子
- 某些时候，水溶液反应会出现H、O原子无法配平的情况（因为参与反应物质不全），这时若反应在酸性条件下进行，补上 H^+ 或 H_2O ；若反应在碱性条件下进行，补上 OH^- 或 H_2O

例1 用氧化数法配平方程式： $H_2O_2 + Cr_2(SO_4)_3 + KOH \rightarrow K_2CrO_4 + K_2SO_4 + H_2O$

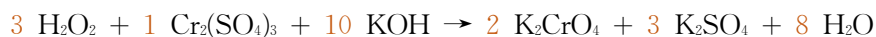
解 标出关键原子的氧化数： $H_2O_2 + Cr_2(SO_4)_3 + KOH \rightarrow K_2CrO_4 + K_2SO_4 + H_2O$

- 反应物中 $Cr_2(SO_4)_3$ 和 H_2O_2 发生氧化数变化

1个 $Cr_2(SO_4)_3$ 上升6，一个 H_2O_2 下降2，因此 $Cr_2(SO_4)_3$ 和 H_2O_2 个数比1:3



- 由Cr守恒，得 K_2CrO_4 系数为2；由S守恒，得 K_2SO_4 系数3
- 由K守恒，得KOH系数为10；由O守恒，得 H_2O 系数为8；最后检查H守恒：



· z : 发生 1mol 反应转移的电子数, mol F : 法拉第常数, 96500 C/mol

3. 电极电势（与教材不同，为了与电池电动势作区分，这里用 φ 表示）

电极电势 φ 电极和溶液接触面的电势差

标准电极电势 φ^\ominus 电极反应各物质处于标准态时所测得的电极电势，属于氧化还原电对

· 原电池的电动势由正负两极的电极电势决定

电极电势与电池电动势的关系

$$E = \varphi_{(+)} - \varphi_{(-)} \quad E^\ominus = \varphi_{(+)}^\ominus - \varphi_{(-)}^\ominus$$

· 无法测定绝对值，只能测得相对值

标准电极电势的测定

① 规定**标准氢电极** $[\text{H}^+/\text{H}_2]$ 的电极电势值为 0 ($\varphi^\ominus(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0\text{V}$)

② 将待测电极（作正极）与标准氢电极组成原电池，测得电池的电动势(E)就是该电极的电极电势

· 因此，电极反应的吉布斯自由能变实际上也只是相对值，但不妨碍我们使用

电极电势与电极反应 G 变的关系

$$\Delta_r G_m = -zF\varphi_{(\pm)} \quad \Delta_r G_m^\ominus = -zF\varphi_{(\pm)}^\ominus$$

4. 电动势、电极电势的影响因素 —— Nernst 方程

Nernst 方程

$$E = E^\ominus + \frac{RT}{zF} \ln J \quad \varphi = \varphi^\ominus + \frac{RT}{zF} \ln J$$

· J ：对应电池反应或电极反应的浓度积（注意电极反应的格式要按前面说的写）

· 298.15K 时，方程可以写成

Nernst 方程 - 298.15K 版

$$E = E^\ominus + \frac{0.0592\text{V}}{z} \lg J \quad \varphi = \varphi^\ominus + \frac{0.0592\text{V}}{z} \lg J$$

三 电动势、电极电势的应用

1. 判断氧化剂、还原剂的强弱

· φ^\ominus 越大，电对中氧化型物质的氧化能力越强，还原型物质的还原能力越弱

φ^\ominus 越小，电对中还原型物质的还原能力越强，氧化型物质的氧化能力越弱

例 2 (1) 试比较 KMnO_4 、 Cl_2 、 FeCl_3 在酸性介质中的氧化能力

电对	$\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$	$\text{Cl}_2 / \text{Cl}^-$	$\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$
E^\ominus / V	1.51	1.3583	0.771

(2) 试比较 Zn 、 SnCl_2 、 H_2S 在酸性介质中的还原能力

电对	$\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}$	$\text{S} / \text{H}_2\text{S}$	$\text{Sn}^{4+} / \text{Sn}^{2+}$
E^\ominus / V	-0.763	0.144	0.154

解 (1) 氧化能力： $\text{KMnO}_4 > \text{Cl}_2 > \text{FeCl}_3$ (2) 还原能力： $\text{Zn} > \text{H}_2\text{S} > \text{SnCl}_2$

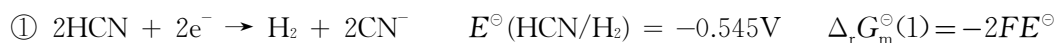
2. 计算反应的平衡常数

基本思路

- ① 将所有平衡常数、电极电势、电动势转化成对应反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$
- ② 用盖斯定律算出目标反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$ ，再转换回平衡常数、电极电势或电动势

例 3 已知 298.15K 时 $E^\ominus(\text{HCN}/\text{H}_2) = -0.545\text{V}$ ，计算 $K_a^\ominus(\text{HCN})$

解 写出已知参数对应的反应以及表示出 $\Delta_r G_m^\ominus$ ：



想要算出 $K_a^\ominus(\text{HCN})$ ，还需要一个相关反应，观察发现反应 $\textcircled{3} = \textcircled{1} - 2 \times \textcircled{2}$ 就是标准氢电极



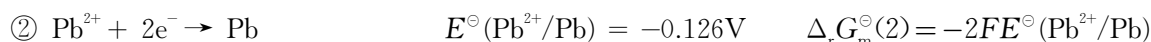
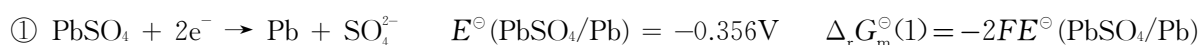
$\therefore 2 \times \textcircled{2} = \textcircled{1} - \textcircled{3}$ ，由盖斯定律： $2\Delta_r G_m^\ominus(2) = \Delta_r G_m^\ominus(1) - \Delta_r G_m^\ominus(3)$ ：

$$-2RT \ln K_a^\ominus(\text{HCN}) = -2FE^\ominus(\text{HCN}/\text{H}_2)$$

解得 $K_a^\ominus(\text{HCN}) = 6.2 \times 10^{-6}$

例 4 已知 298.15K 时 $E^\ominus(\text{PbSO}_4/\text{Pb}) = -0.356\text{V}$ ， $E^\ominus(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0.126\text{V}$ ，计算 $K_{\text{sp}}^\ominus(\text{PbSO}_4)$

解 写出已知参数对应的反应以及表示出 $\Delta_r G_m^\ominus$ ：



由 $\textcircled{3} = \textcircled{1} - \textcircled{2}$ ，得 $\Delta_r G_m^\ominus(3) = \Delta_r G_m^\ominus(1) - \Delta_r G_m^\ominus(2)$ ：

$$-RT \ln K_{\text{sp}}^\ominus = -2FE^\ominus(\text{PbSO}_4/\text{Pb}) + 2FE^\ominus(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb})$$

解得 $K_{\text{sp}}^\ominus(\text{PbSO}_4) = 1.6 \times 10^{-8}$

3. 确定氧化还原反应的方向和限度

· 方向： $\Delta_r G_m^\ominus = -zFE^\ominus < 0 \rightarrow E = E_+ - E_- > 0$ 即氧化剂的电极电势应大于还原剂的电极电势

· 限度：联立 $\Delta_r G_m^\ominus = -zFE^\ominus$ 和 $\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K^\ominus$

氧化还原反应与平衡常数的关系

$$\ln K^\ominus = \frac{zFE^\ominus}{RT}$$

例 5 已知 298.15K 时，反应 $\text{Pb}^{2+} + \text{Sn} \rightleftharpoons \text{Pb} + \text{Sn}^{2+}$ 的相关数据

电对	Pb^{2+}/Pb	Sn^{2+}/Sn
E^\ominus / V	-0.126	-0.136

(1) 判断反应在 (a) 标准态 (b) $\frac{c(\text{Pb}^{2+})}{c(\text{Sn}^{2+})} = \frac{0.0010}{1.0}$ 时自发进行的方向

(2) 若反应开始时 $c(\text{Pb}^{2+}) = 2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，计算反应达平衡时 Pb^{2+} 和 Sn^{2+} 的浓度

解 (1) (a) $E^{\ominus} = E^{\ominus}(\text{Pb}^{2+} / \text{Pb}) - E^{\ominus}(\text{Sn}^{2+} / \text{Sn}) = 0.010\text{V} > 0 \quad \therefore$ 反应正向进行

(b) 由能斯特方程:

$$\begin{aligned} E &= E^{\ominus} + \frac{0.0592\text{V}}{z} \lg J = E^{\ominus} + \frac{0.0592\text{V}}{z} \lg \frac{c(\text{Pb}^{2+})}{c(\text{Sn}^{2+})} \\ &= 0.010 + \frac{0.0592\text{V}}{2} \lg \frac{0.0010}{1.0} = -0.079 < 0 \quad \therefore \text{反应自发向左进行} \end{aligned}$$

(2) 由 $\ln K^{\ominus} = \frac{zFE^{\ominus}}{RT}$, 解得 $K^{\ominus} = 2.2$

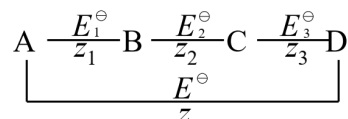
设 $c(\text{Sn}^{2+}) = x \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$: $\text{Pb}^{2+} + \text{Sn} \rightleftharpoons \text{Pb} + \text{Sn}^{2+}$
Equilibrium $2.0 - x \quad x$

$$\therefore K^{\ominus} = \frac{c(\text{Sn}^{2+})}{c(\text{Pb}^{2+})} = \frac{x}{2.0 - x} = 2.2 \quad \text{解得 } x = 1.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\therefore c(\text{Sn}^{2+}) = 1.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad c(\text{Pb}^{2+}) = 0.6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

四 元素的电势图

电极电势图 把同一元素不同物质按**氧化数**由高到低的顺序排列,
并在两种物质之间标出对应电对的标准电极电势



· z_i : 氧化数之差, 同时也是对应电极反应转移电子数

1. 特点

· 各电极电势间满足如下关系 (通过 $\Delta_r G_m^{\ominus}$ 推导)

电势图公式

$$E^{\ominus} = \frac{z_1 E_1^{\ominus} + z_2 E_2^{\ominus} + z_3 E_3^{\ominus}}{z}$$

2. 应用

① 判断能否发生歧化反应

歧化反应 处于中间氧化数的某元素, 一部分氧化数升高 (被氧化), 另一部分氧化数降低 (被还原)

· 氧化数降低的电极电势 > 氧化数升高的电极电势, 即 $E_+(右) > E_-(左)$ 时, 易发生歧化反应

② 解释元素的氧化还原特性



· 现象: 在非氧化性稀酸 (如稀盐酸或稀硫酸) 中, 金属铁只能被氧化为 Fe^{2+}

原因: $E^{\ominus}(\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}) < 0$ 而 $E^{\ominus}(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) > 0$

· 现象: 所以 Fe^{2+} 在空气中不稳定, 易被空气中氧氧化为 Fe^{3+}

原因: $E^{\ominus}(\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}) = 1.229\text{V} > E^{\ominus}(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+})$

· 现象: Fe^{2+} 不会发生歧化反应, 可发生歧化反应的逆反应

原因: $E^{\ominus}(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) > E^{\ominus}(\text{Fe}^{2+} / \text{Fe})$, 即 $E_+(右) < E_-(左)$