

第 4 章 电化学基础与金属腐蚀

4.1 氧化还原反应

4.2 原电池和电极电势

4.3 电解（自学）

4.4 金属的腐蚀和防护（自学）

4.1.1 氧化还原反应的基本概念

1. 氧化值

(1) 氧化值的概念

元素的氧化值表示化合物中各个原子所带的形式电荷数，该电荷数是假设把化合物中成键电子都指定归于电负性大的原子而求得

补充：电负性 X

衡量原子在分子中吸引电子能力的强弱

$X \uparrow$ ，则该原子在分子中吸引电子的能力越强

鲍林电负性概念 (X_p)

规定氟的电负性最大， $X_p=4.0$ 。以此为标准，依据热力学数据得到其它原子的电负性，是一个相对的数值

| 族 周期 | 1 | | | | | | | | | | | | | | | | | 18 |
|---------|----|----|----|----|----|----|----|----|----|-----|-----|-----|----|----|----|----|----|----|
| | IA | | | | | | | | | | | | | | | | | 0 |
| 1 | H | 2 | | | | | | | | | | | | | | | | He |
| 2 | Li | Be | | | | | | | | | | | | | | | | Ne |
| 3 | Na | Mg | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | Al | Si | P | S | Cl | Ar |
| 4 | K | Ca | Sc | Ti | V | Cr | Mn | Fe | Co | Ni | Cu | Zn | Ga | Ge | As | Se | Br | Kr |
| 5 | Rb | Sr | Y | Zr | Nb | Mo | Tc | Ru | Rh | Pd | Ag | Cd | In | Sn | Sb | Te | I | Xe |
| 6 | Cs | Ba | La | Hf | Ta | W | Re | Os | Ir | Pt | Au | Hg | Tl | Pb | Bi | Po | At | Rn |
| 7 | Fr | Ra | Ac | Rf | Db | Sg | Bh | Hs | Mt | Uun | Uuu | Uub | | | | | | |

周期表中，右上角的 F 元素电负性最大

左下角的 Cs 元素电负性最小

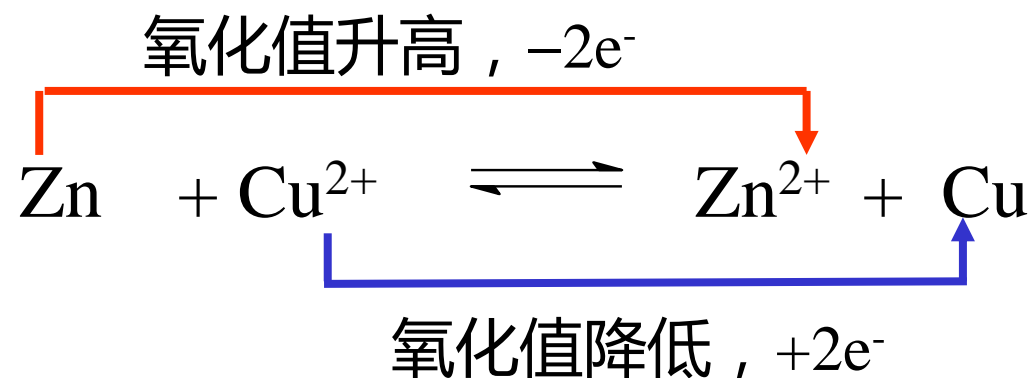
(2) 确定氧化值的原则

- 1) 在单质中元素的氧化值为 0
- 2) 在化合物中，氧的氧化值一般为 -2 ；氢一般为 $+1$ ；氟为 -1 ；碱金属为 $+1$ ；碱土金属为 $+2$
- 3) 在任何化合物分子中各元素氧化值的代数和为 0；在多原子离子中各元素氧化值的代数和等于该离子所带电荷数

2. 氧化还原反应

(1) 基本概念

氧化还原的本质: 电子得失或转移



1) 一切失去电子使元素氧化值升高的反应称为氧化反应，

发生氧化反应的是还原剂



2) 一切得到电子使元素氧化值降低的反应称为还原反应，

发生还原反应的是氧化剂



(2) 氧化还原反应的特征

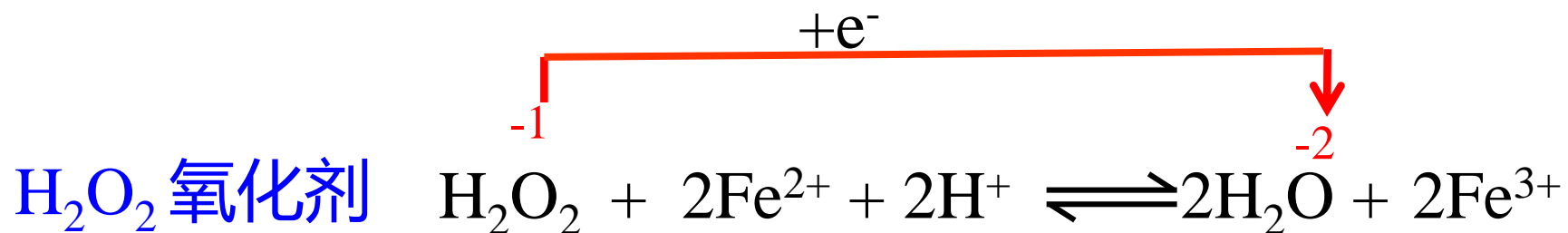
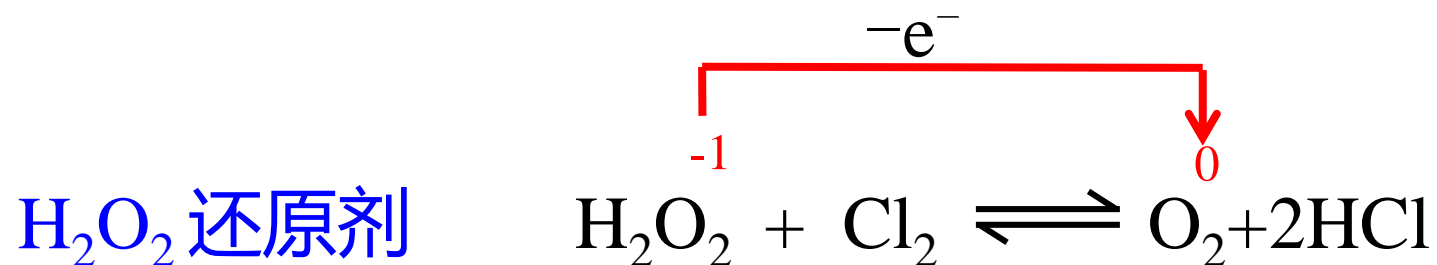
1) 氧化剂、还原剂的强弱以得失电子能力强弱
(不是得失电子数的多少!) 衡量

越易 $-e^-$ 的物质, 还原能力 \uparrow , 强还原剂

越易 $+e^-$ 的物质, 氧化能力 \uparrow , 强氧化剂

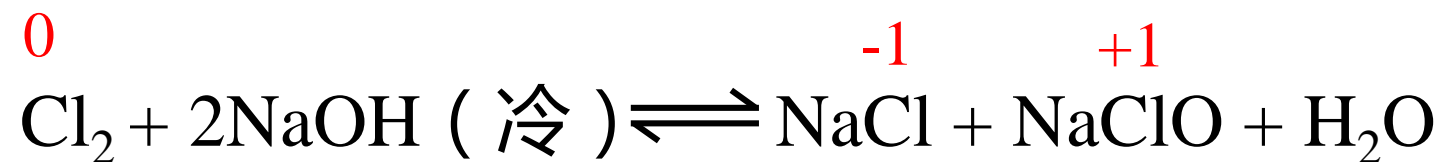
2) 氧化、还原性质是相对的

与物质本性、分子结构、反应条件有关



歧化反应

反应中同一种元素的氧化值既升高又降低的反应



4.1.2 氧化还原反应方程式的配平

氧化值法(自学)

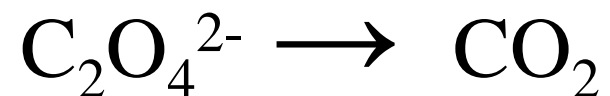
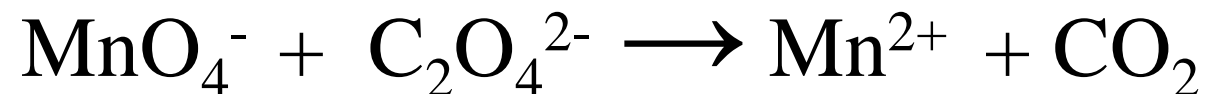
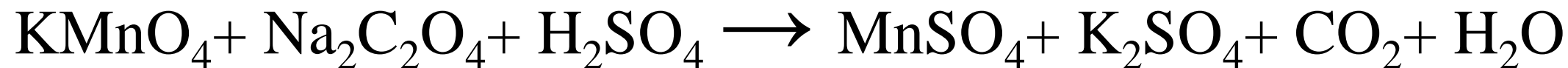
离子电子法 (又称 “半反应法”)

- 1、仅适用于在水溶液中进行的氧化还原反应
- 2、对有介质参加的复杂反应比较方便

配平原则 方程式两边的原子数和电荷数相等

配平步骤

- (1) 写出未配平时的反应方程式及离子式；
- (2) 分解两个半反应；
- (3) 按原子和电荷数相等配平半反应；
- (4) 合成一个离子反应方程式；
- (5) 加入未参与反应的物质，写出完整的配平方程式。



如何配平半反应？

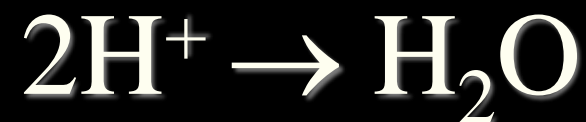
1. 酸性介质中

配平半反应 $\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}$

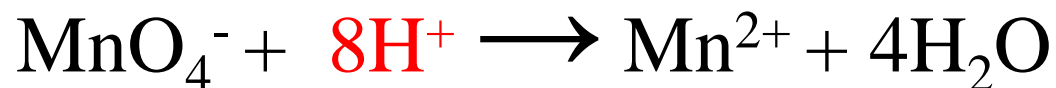
1) 将氧化数有变化的元素的原子配平



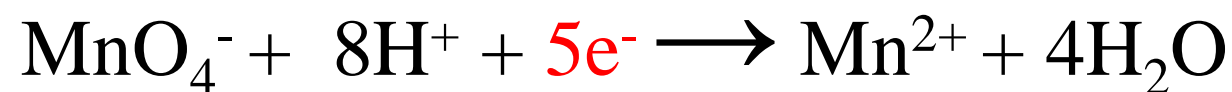
2) 在缺少 n 个氧原子的一侧加 n 个 H_2O , 将氧原子配平



3) 在缺少 m 个氢原子的一侧加 m 个 H^+ , 将氢原子配平

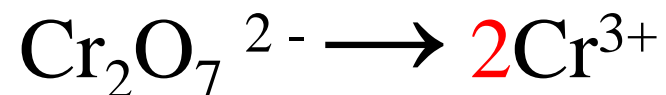


4) 加电子以平衡电荷, 完成配平



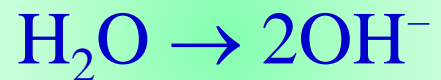
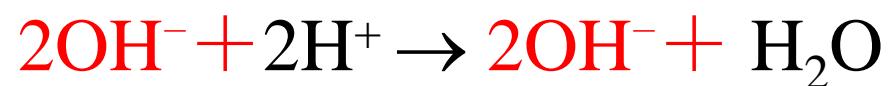
练习

酸性介质中，配平半反应 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \longrightarrow \text{Cr}^{3+}$



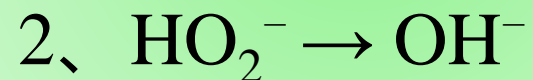
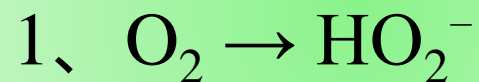
碱性介质也可以按照酸性介质来处理

碱性介质中: $2\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O}$



练习

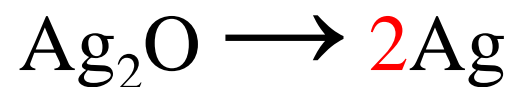
在碱性介质中配平下列半反应



2. 碱性介质中

配平半反应 $\text{Ag}_2\text{O} \rightarrow \text{Ag}$

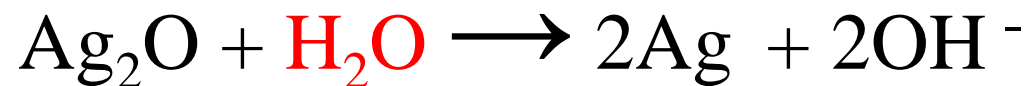
1) 将氧化数有变化的元素的原子配平



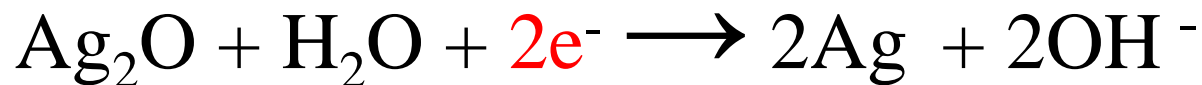
2) 在缺少 n 个氧原子的一侧加 $2n$ 个 OH^-



3) 在缺少 $2m$ 个氢原子的一侧加 m 个 H_2O ，将氢原子和氧原子配平



4) 加电子以平衡电荷，完成配平



配平半反应中氢、氧原子数的方法

酸性介质: $+ 2\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O}$

$+ \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}^+$

碱性介质: $+ \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{OH}^-$

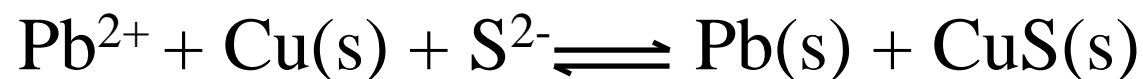
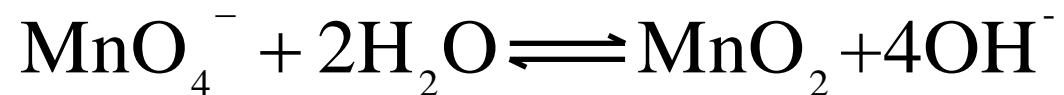
$+ 2\text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$

中性介质: $+ \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{OH}^-$

$+ \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}^+$

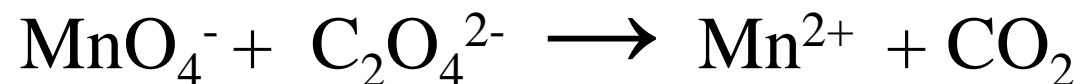
配平中的注意点

- (1) 在酸性介质中，方程中不能出现 OH^- ；
- (2) 在碱性介质中，方程中不能出现 H^+ ；
- (3) 在中性介质中，产物中可以有 H^+ 或 OH^- 出现，但不能同时存在；
- (4) 难溶物、弱酸、弱碱在半反应或离子反应式中均以分子式存在。

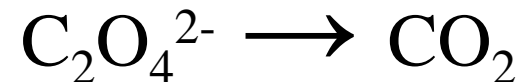
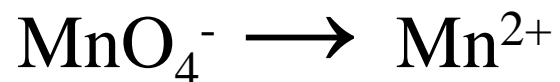




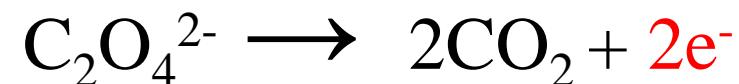
(1) 写出离子反应式 (氧化值有变化的离子)



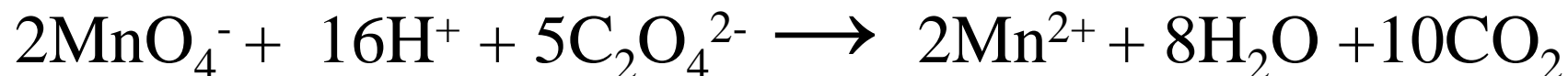
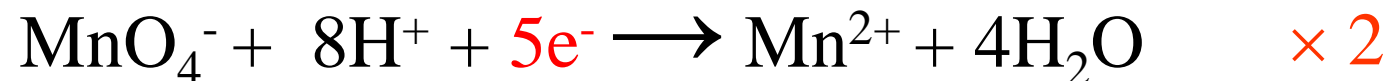
(2) 分解半反应



(3) 按原子和电荷数相等配平半反应



(4) 合成离子式



(5) 配平总反应



核对方程式两边氧原子数相等，证实这个化学反应方程式已经配平

第 4 章 电化学基础与金属腐蚀

4.1 氧化还原反应

4.2 原电池和电极电势

4.3 电解（自学）

4.4 金属的腐蚀和防护（自学）

4.2 原电池和电极电势

4.2.1 原电池

4.2.2 电极电势

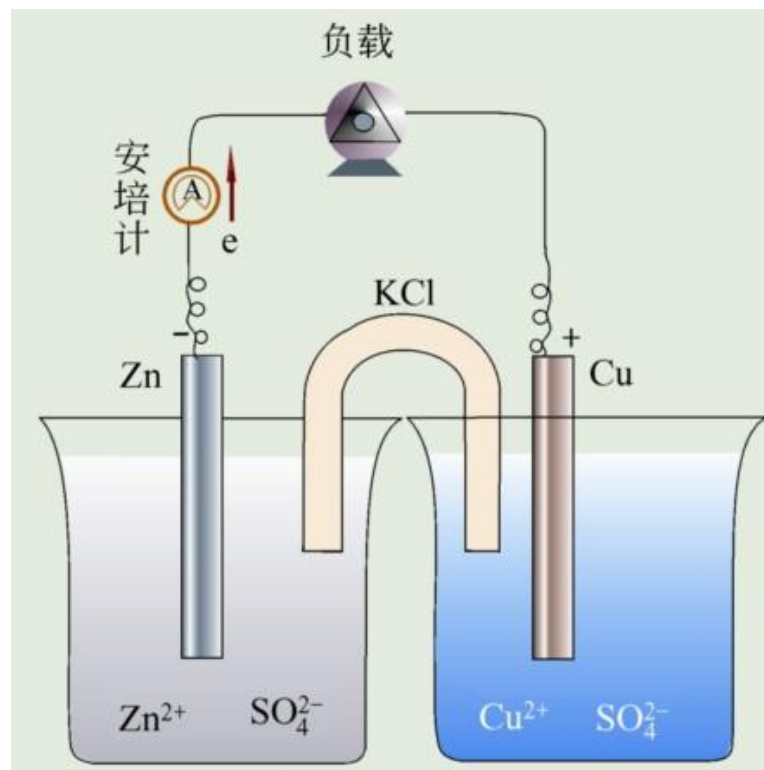
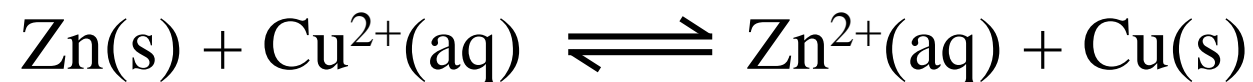
4.2.3 能斯特方程和电极电势

4.2.4 电极反应的电势的应用

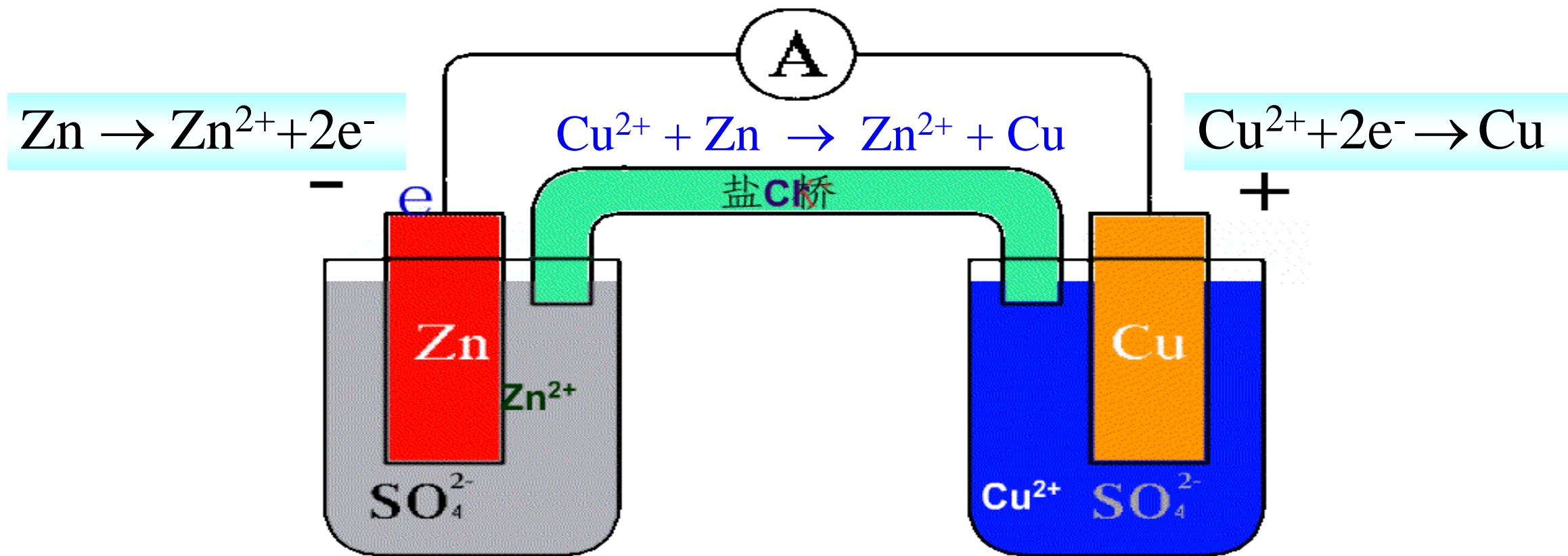
4.2.5 电动势与 $\Delta_r G_m$ 及 K^θ 的关系

4.2.1 原电池 (Primary Cell)

原电池：将化学能转变为电能的装置



如何表示原电池???



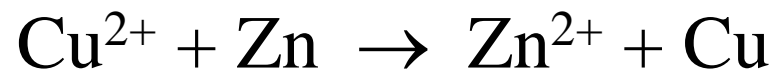
盐桥作用： 1.使溶液保持电中性； 2.消除液体的接界电势

原电池的电极表示法

(1) 电对符号: 按构成电极的电对书写

同一元素不同价态的物种构成一个氧化还原电对

[氧化型]/[还原型] 只写出氧化数有变化的物质



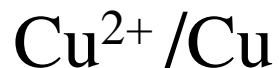
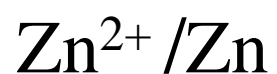
(还原剂电对, 负极)



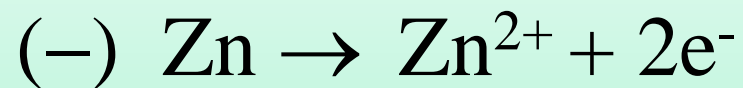
(氧化剂电对, 正极)



(2) 电极反应: 一般按还原反应的形式书写



若明确指定 $\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}$ 作原电池的负极



(3) 电极符号：按电极的组成书写

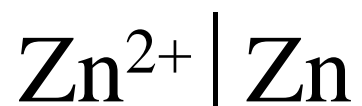
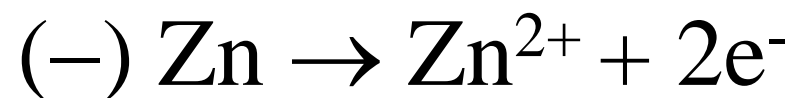
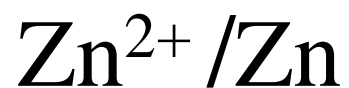
电极反应式中出现的所有物质（水作为溶剂时一般不写）

- 书写顺序：离子、气体、固体、金属
- 电对中没有导体时，加惰性电极铂（Pt）或石墨（C），作转移电子的载体
- 不同相之间用界面隔开

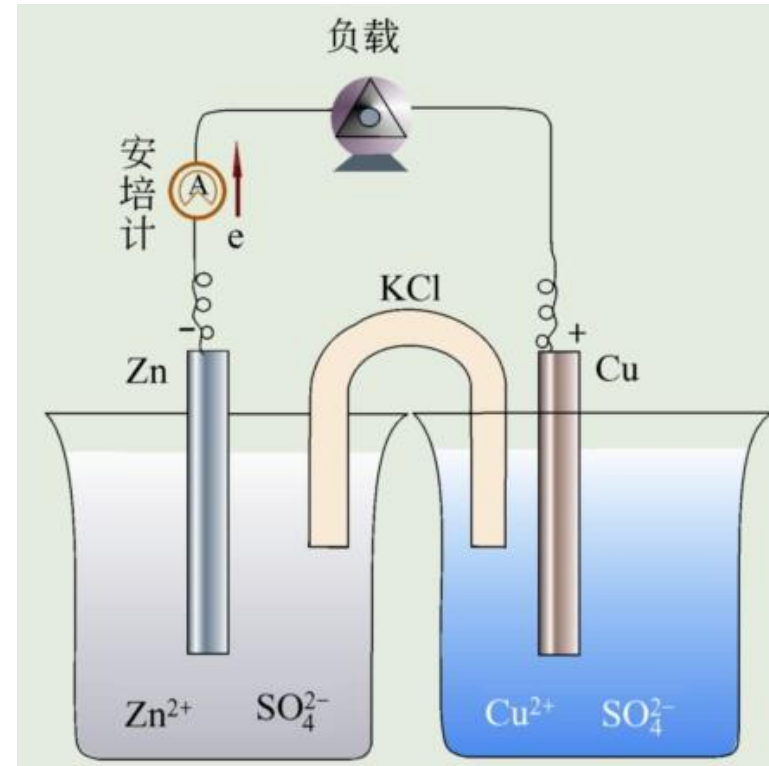
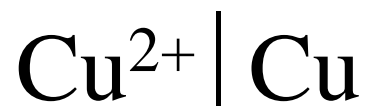
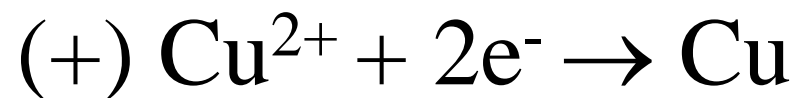
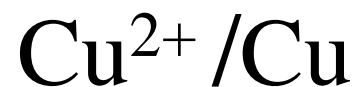


原电池的电极表示法

负极



正极



常见四种类型电极

1、金属 - 金属离子电极

金属浸在含有相应金属离子的溶液中

电极反应: $\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}$

电极符号: $\text{Zn}^{2+} \mid \text{Zn}$

电对符号: Zn^{2+}/Zn

2、气体 - 离子电极

由吸附了该气体的 Pt 片和溶液中相应离子组成

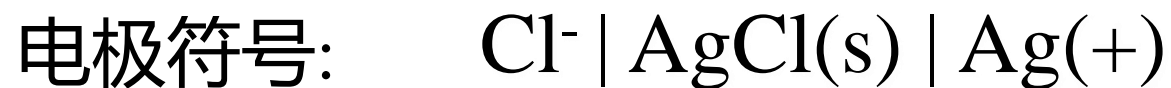
电极反应: $\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cl}^-$

电极符号: $\text{Cl}^- \mid \text{Cl}_2 \mid \text{Pt}$

电对符号: Cl_2/Cl^-

3、金属 - 金属难溶盐 - 离子电极

金属表面覆盖一层该金属的难溶盐, 将其浸在含有该盐的负离子的溶液中构成电解质溶液



4、氧化还原电极

惰性金属插入含有同一元素的两种不同氧化数的离子的混合溶液中

电极反应: $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$

电极符号: $\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+} \mid \text{Pt} (+)$

电对符号: $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$

练习

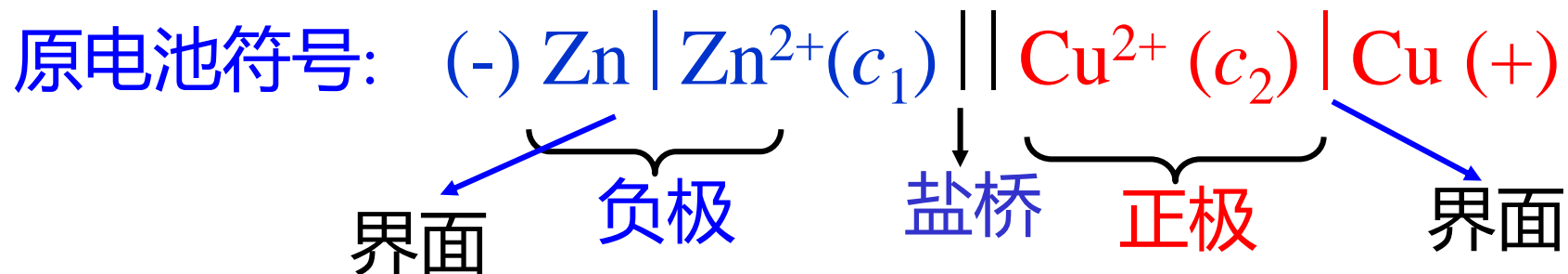
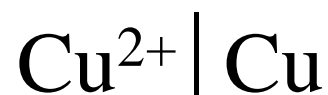
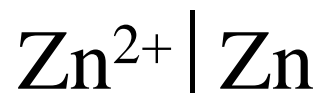
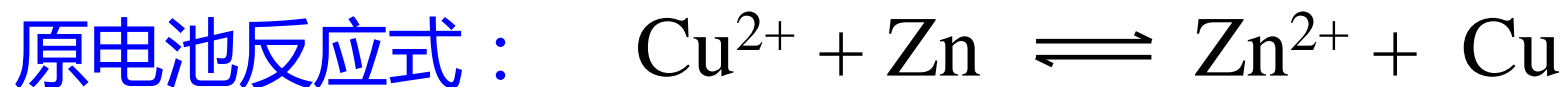
将铂丝插入含有 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 和 Cr^{3+} 离子的酸性混合溶液中，构成氧化还原电极

电对符号: $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}$

电极反应: $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$

电极符号: $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}, \text{Cr}^{3+}, \text{H}^+ | \text{Pt}$

原电池的电池表示法



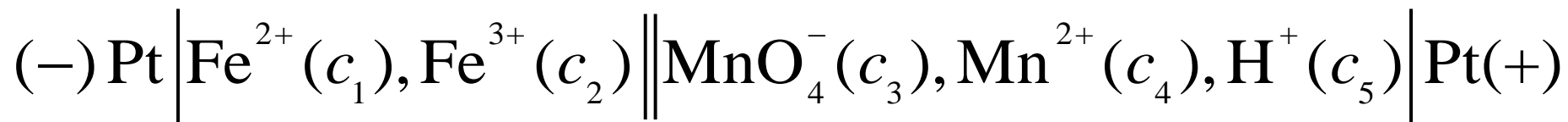
原电池符号书写规则

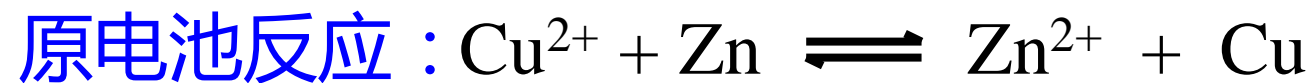
1. 左边写负极，右边写正极；
2. 以化学式表示电池中物质的组成，气体的分压及离子浓度(活度)要在 () 内标明；
3. 电对中没有导体时，加惰性电极铂 (Pt) 或石墨 (C)；
4. “|”代表两相的界面，“||”代表盐桥，离子间用 “,” 隔开；
5. 各化学式及符号的排列顺序要真实反映电池中物质的接触顺序。



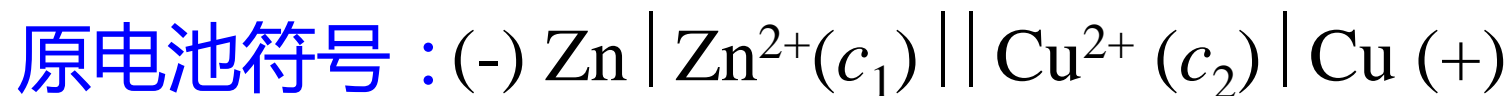
练习

写出由 $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}(+)$ 、 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}(-)$ 组成的原电池符号





| | 正极 | 负极 |
|------|--|--|
| 电极反应 | 还原反应 $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$ | 氧化反应 $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$ |
| 电极符号 | $\text{Cu}^{2+} \text{Cu}$ | $\text{Zn}^{2+} \text{Zn}$ |
| 电对符号 | $\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$ (氧化剂电对) | $\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}$ (还原剂电对) |



任何一个氧化还原反应 \longrightarrow 分解两个半反应

\longrightarrow 组成两个半电池 \longrightarrow 原电池

原则上任何一个氧化还原反应，都可设计成一个原电池

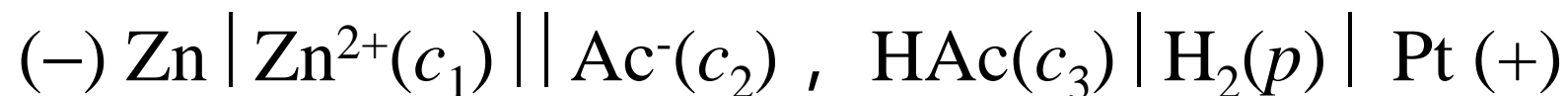
但并非所有的原电池反应都是氧化还原反应！

原电池反应的一般规律

还原剂在负极发生氧化反应

氧化剂在正极发生还原反应

例1：根据原电池符号写出其对应的电池反应式

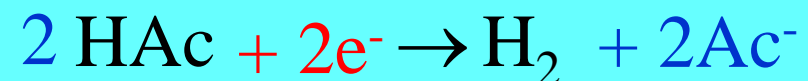


电极反应式（半电池反应）

解： 负极 → 氧化反应



正极 → 还原反应



例2： 写出将反应 $\text{Pb} + 2\text{H}^+ + 2\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{PbCl}_2 + \text{H}_2$ 设计成的原电池的符号

电极反应式（半电池反应）

解： 氧化反应 → 负极 $\text{Pb} + 2\text{Cl}^- \rightarrow \text{PbCl}_2 + 2\text{e}^-$

还原反应 → 正极 $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$

$\text{Cl}^- | \text{PbCl}_2 | \text{Pb}$ $\xrightarrow{\text{作负极}}$ $(-)\text{Pb} | \text{PbCl}_2 | \text{Cl}^-$

正极 $\xrightarrow{\hspace{1cm}}$ $\text{H}^+ | \text{H}_2 | \text{Pt} (+)$

$(-)\text{Pb} | \text{PbCl}_2(\text{s}) | \text{Cl}^-(c_1) || \text{H}^+(c_2) | \text{H}_2(p) | \text{Pt} (+)$