

大学化学

College Chemistry

第三章 氧化还原反应和电化学



第三章 氧化还原反应和电化学

上海大学
Shanghai University

3-1 氧化还原反应

3-2 原电池

3-3 电解与腐蚀(自学)



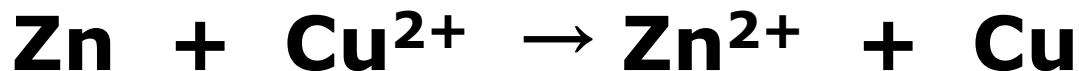
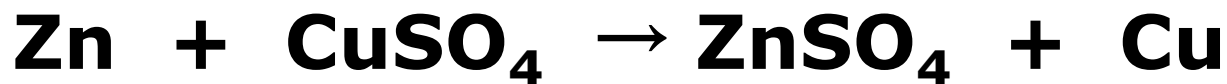
3-1 氧化还原反应

上海大学
Shanghai University

3-1-1 基本概念

氧化还原反应的定义：

氧化还原反应是指有电子转移的一类化学反应，如：



氧化还原反应是同时发生和结束的。



3-1 氧化还原反应

上海大学
Shanghai University

3-1-2 氧化数

氧化数(或称氧化值): 某元素一个原子的荷电数。

$\text{NaCl} \because \chi_{\text{Cl}} > \chi_{\text{Na}} \therefore \text{Na}$ 为正, Cl 为负

$\text{NH}_3 \because \chi_{\text{N}} > \chi_{\text{H}} \therefore \text{H}$ 为正, N 为负

F — -1;

O — -2 (-1, +1, +2);

N — -3 (+4, +5);

H — +1 (-1);

Cu^I — +1; **Cu^{II}** — +2。

C的氧化数

CO	CO₂	CH₄	C₂H₅OH
+2	+4	-4	-2

S和**Fe**的氧化数

S₂O₃²⁻	S₂O₈²⁻	S₄O₆²⁻	Fe₃O₄
+2	+7	+5/2	+8/3

	PI₃	NI₃
氧化数	P: +3	N: -3
	I: -1	I: +1
电负性	2.1 2.5	3.0 2.5

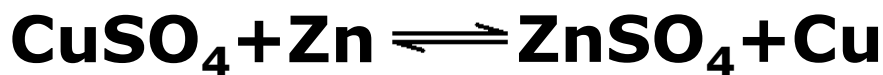


3-1 氧化还原反应

上海大学
Shanghai University

3-1-3 氧化还原的概念

凡是元素的**氧化数有变化**的反应叫氧化还原反应，
氧化数降低的是**还原反应**，**氧化数升高**的是**氧化反应**。



$$\Delta_r G_m^\ominus = -212.55 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

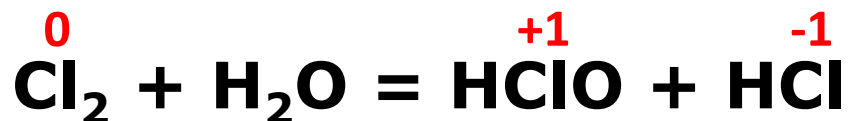
可分为： $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}$ 还原半反应

$\text{Zn} - 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+}$ 氧化半反应

氧化数高的 Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 称为**氧化态物质**

氧化数低的 Cu 和 Zn 称为**还原态物质**

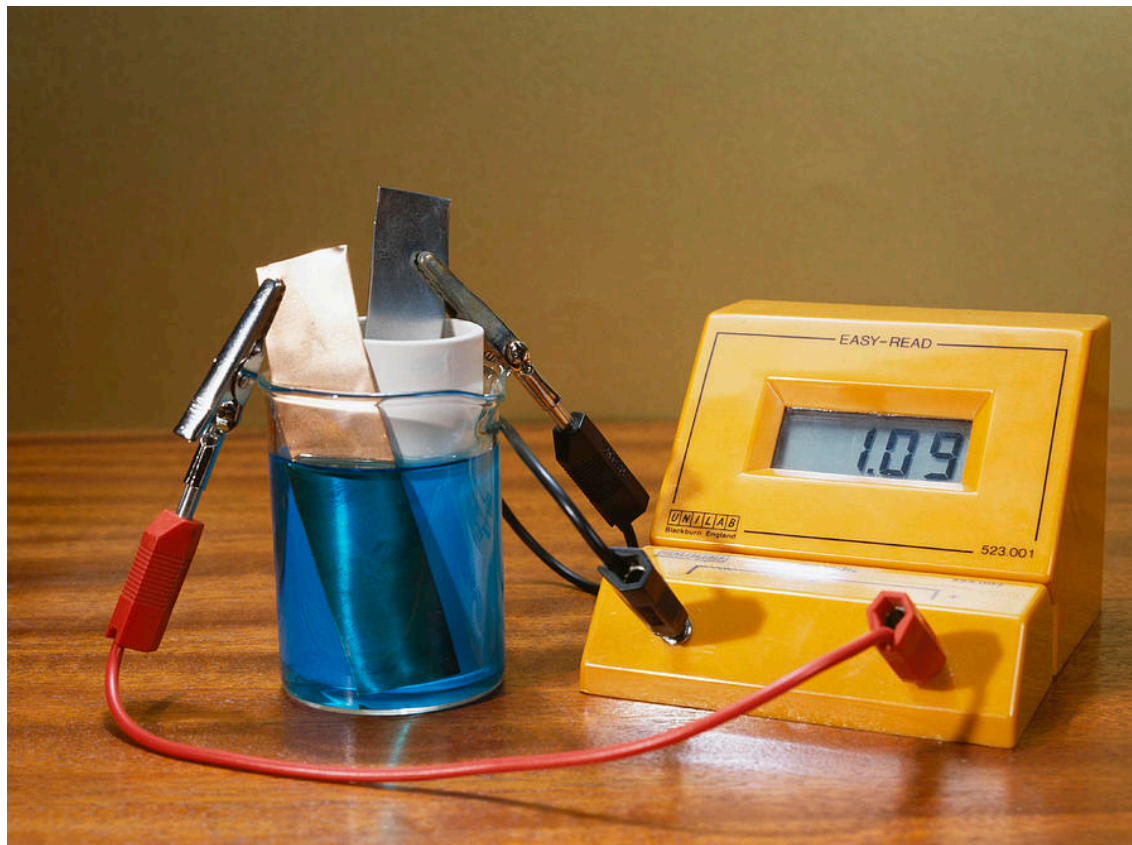
歧化反应—氧化数的升高和降低均 发生在同一个元素中。如：



3-2 原电池

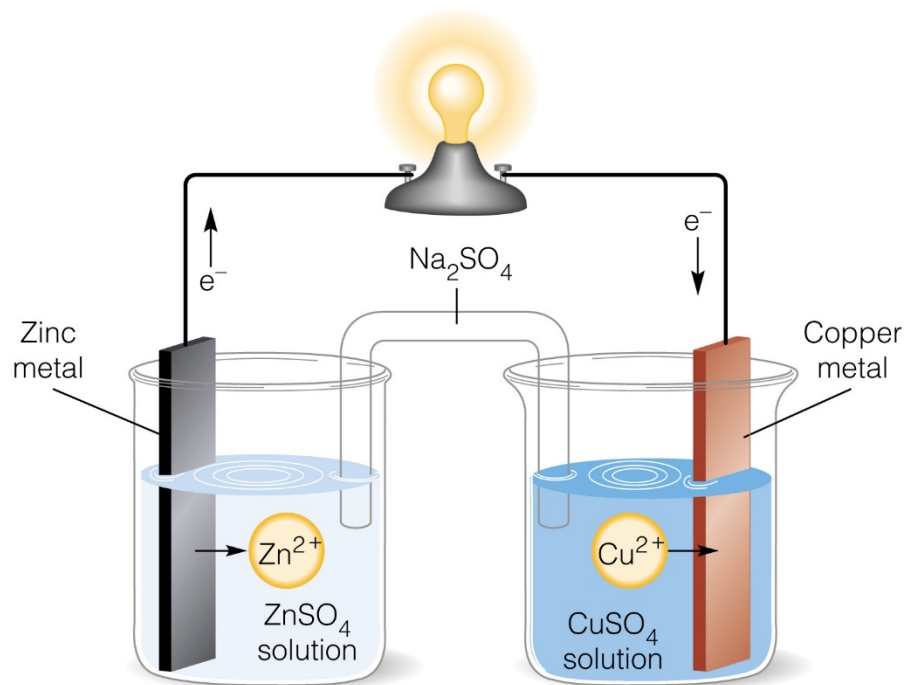
1. 定义

借助于氧化还原反应将化学能直接转变为电能的装置叫做**原电池**。



2. 装置、电极反应及电池反应

原电池中有两个极：
流出电子的一个叫**负极**，
流入电子的极叫**正极**。

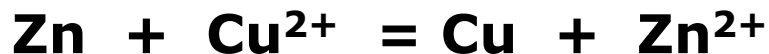


在铜锌原电池中：

负极反应为： $\text{Zn} - 2\text{e} = \text{Zn}^{2+}$ 氧化反应

正极反应为： $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e} = \text{Cu}$ 还原反应

整个原电池的反应为：





3-2 原电池

上海大学
Shanghai University

3. 半电池-电极

原电池是由**2**个半电池组成。每一个半电池称为一个电极，由同一元素的氧化型与还原型物质构成。



如果，电极中的反应物都是离子或气体，这时就要人为再加进惰性电极来导电。



还有一些复杂的电极，含有固态沉淀层，如：





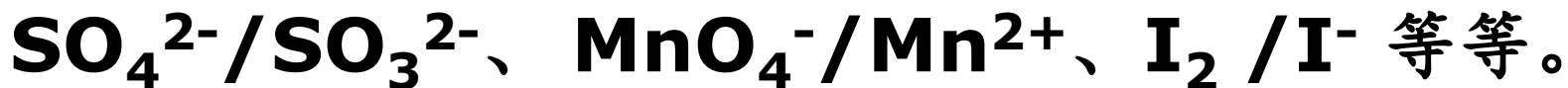
3-2 原电池

上海大学
Shanghai University

4. 氧化还原电对

发生氧化还原反应物质的氧化态和还原态组成一个氧化还原电对。

用符号表示时氧化态写在左边，还原态写在右边，中间用斜线分开。如：



请思考：电对与电极有什么不同？



电极和电对的区别

电极包括参加反应的所有物质，电对仅包括电极反应中氧化型物质及其还原产物。如下面电极反应：

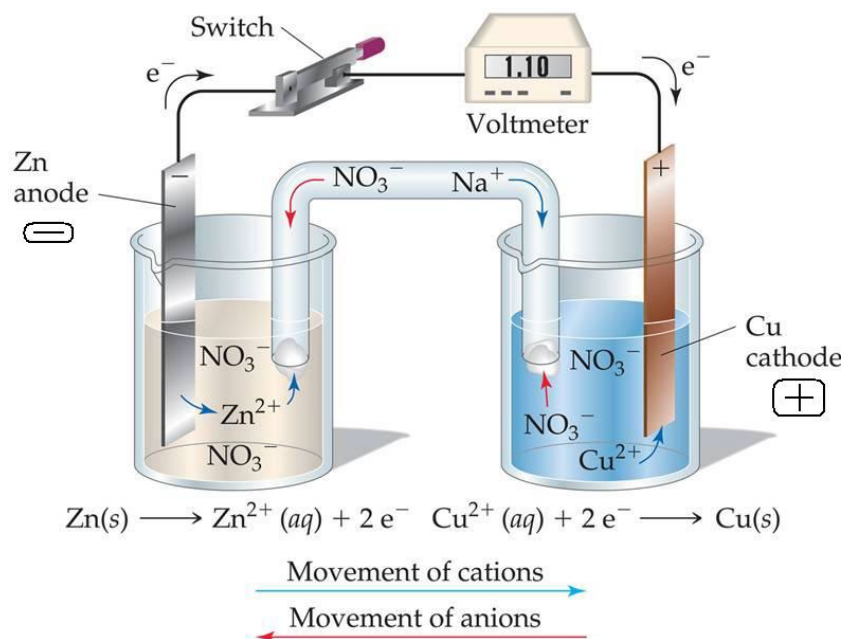


电对是 $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ ，而电极包括反应中的所有物质。

5. 电池符号

原电池用符号表示如下；

- (1) 负极写左边，正极写在右边
- (2) || 表示盐桥，| 表示相界面
- (3) 气体要注明其分压，溶液要注明其浓度。(标态可省略)
- (4) 注意有时要外加电极。



如铜锌电池可如下表示：

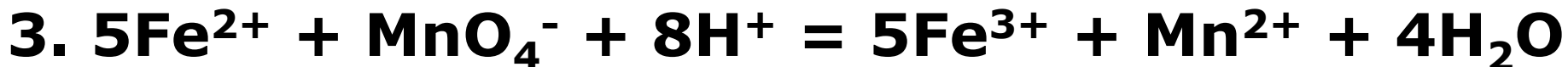
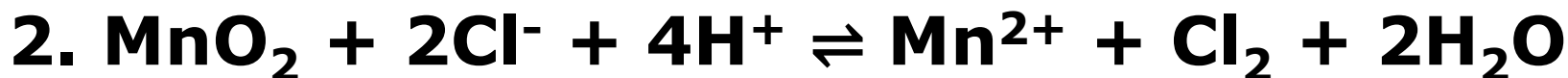
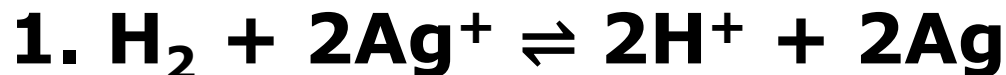




3-2 原电池

上海大学
Shanghai University

写出下列反应的原电池符号：



1. 电极电势的产生

将 **Zn** 放在 **ZnSO₄** 溶液中，就有下面的可逆反应：

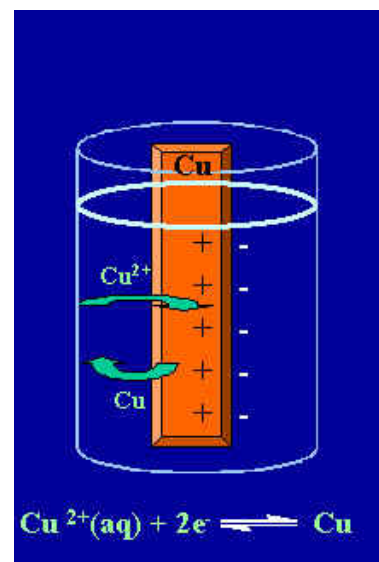
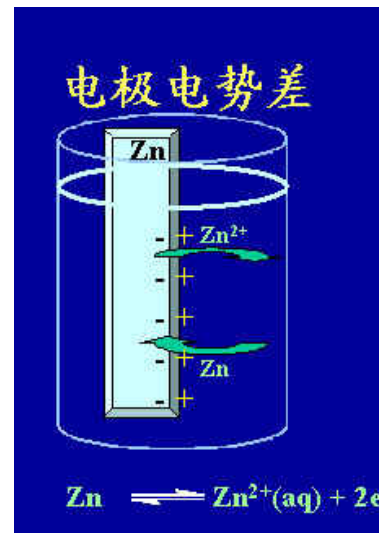


反应达到平衡，形成了一个双电层。

如 **Cu** 放在 **CuSO₄** 溶液中，就有下面可逆反应：



反应达到平衡，也形成一个双电层。





3-3 电极电势

上海大学
Shanghai University

由此即产生两种不同性质的双电层。

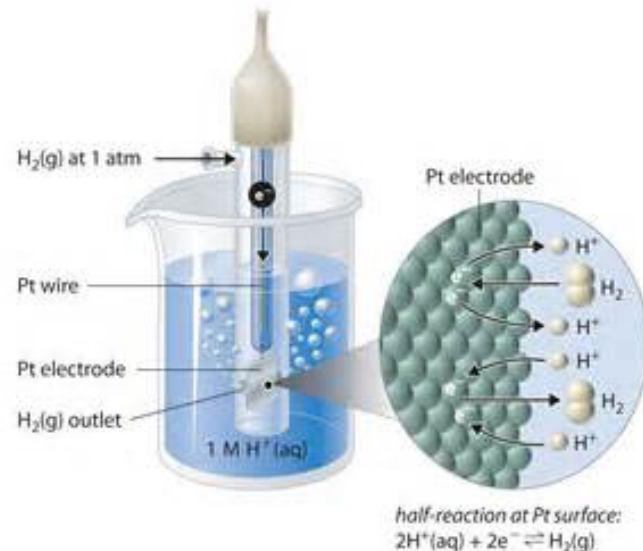
双电层有许多物理化学性质，其中有一个就是电极电势。又叫电极电位。

不同的双电层就有不同的电极电势值。

2. 电极电势的测定

(1) 标准氢电极

它是以 H^+/H_2 为电对的电极反应：



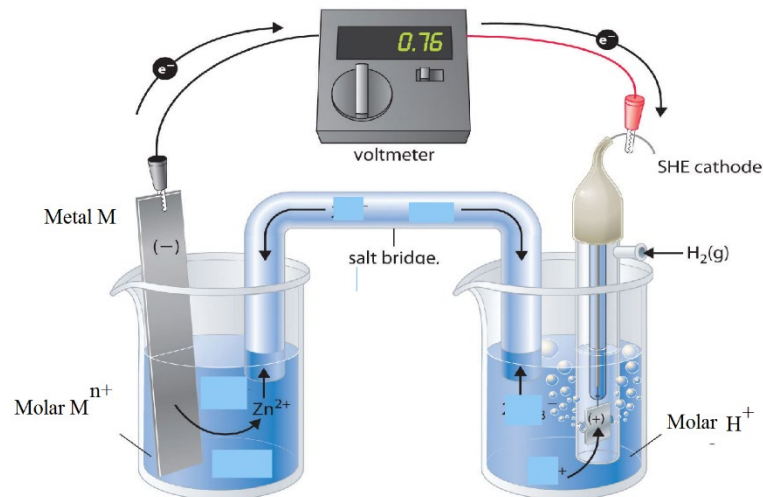
其中规定 $[\text{H}^+] = 1.0 \text{ mol/L}$, H_2 的压力为 **100 kPa**,
用铂作外加电极。

令此时的电极电势为 **0**, 以 $E^\ominus_{(\text{H}^+/\text{H}_2)} = 0$ 表示。

(2) 测量

将要测量的电对和氢电极相连组成电池。

电动势 $E = E_{(+)} - E_{(-)}$



如果电极以氢电极为正极，那么被测电极为负极，故其电极电势是负值。 $E^{\ominus}_{(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})} = -0.763 \text{ V}$

反之， $E^{\ominus}_{(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})} = 0.34 \text{ V}$

现在标准电极电势一般都可可在表上查到。



3-3 电极电势

关于电极电势表：

1. 电极反应一般写成**加电子**形式，即正极形式。
2. 电极电势是**强度性质**，无加和性。
3. 有些电极在**酸表**和**碱表**中，电势不同。
4. 根据电极电势可**判断**物质的氧化还原性**大小**。
5. 电极电势和电极反应的方向及速率无关。



3-3 电极电势

上海大学
Shanghai University

例：已知

$$E^{\ominus}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0.771 \text{ V},$$

$$E^{\ominus}_{\text{I}_2/\text{I}^-} = 0.534 \text{ V},$$

$$E^{\ominus}_{\text{Br}_2/\text{Br}^-} = 1.065 \text{ V}$$

判断各物质氧化还原性的强弱。



3-4 影响电极电势的因素—能斯特方程

上海大学
Shanghai University

影响电极电势的因素有温度和离子浓度等，但其中离子浓度(压力)是主要的，能斯特提出了一个方程式来说明其关系：



$$E = E^\ominus + \frac{RT}{zF} \ln \frac{[\text{氧化态}]^p}{[\text{还原态}]^q}$$

$T = 298.15 \text{ K}$ 时

$$E = E^\ominus + \frac{8.314 \times 298.15 \times 2.303}{96485 \times z} \lg \frac{[\text{氧化态}]^p}{[\text{还原态}]^q}$$

$$E = E^\ominus + \frac{0.0592}{z} \lg \frac{[\text{氧化态}]^p}{[\text{还原态}]^q}$$



3-4 影响电极电势的因素—能斯特方程

上海大学
Shanghai University



Walther Hermann Nernst 1864-1941



3-4 影响电极电势的因素—能斯特方程

上海大学
Shanghai University

能斯特方程式可以计算任何浓度时的电极电势，但有几点
要注意：

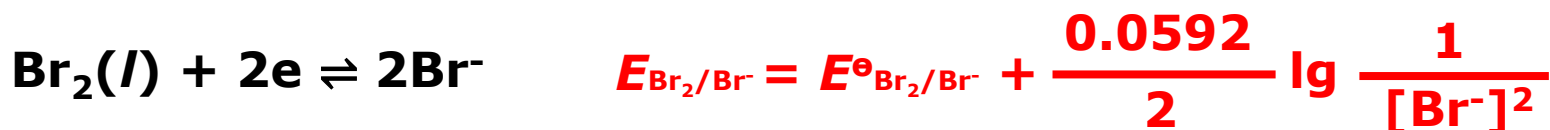
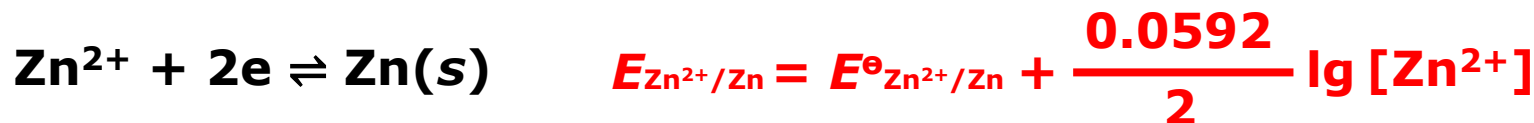
1. 反应式中物质的系数在本方程中是指数；
2. 反应中某物质是固体或纯液体(包括水)时不列入方程式。
3. 溶液中的物质除以标准态浓度，气体除以标准态压强。
4. 有 H^+ 或 OH^- 参加反应应将它们的浓度也写入方程式。



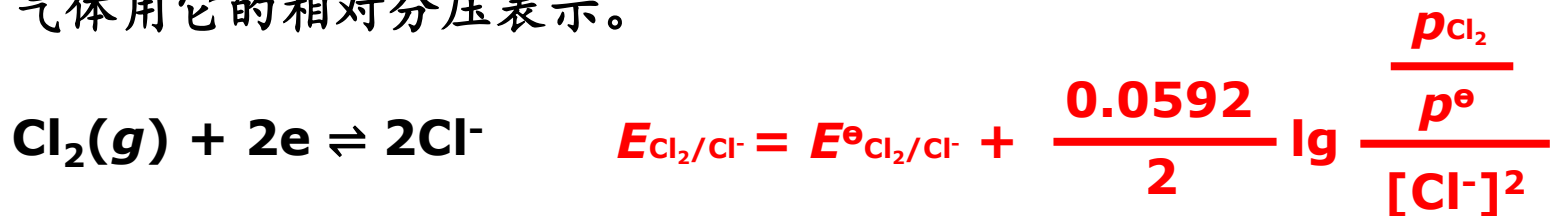
能斯特方程注意事项

上海大学
Shanghai University

1. 纯固体或纯液体参加反应时，不列入方程式中。



2. 气体用它的相对分压表示。



3. 除氧化型和还原型物质外，有 H^+ 或 OH^- 参加反应，应将它们的浓度也写入方程式。



$$E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}} = E^{\ominus}_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}} + \frac{0.0592}{6} \lg \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2}$$



酸度对电极电势的影响

上海大学
Shanghai University

介质	反应
酸性	$2\text{MnO}_4^- + 6\text{H}^+ + 5\text{SO}_3^{2-} = 2\text{Mn}^{2+} + 5\text{SO}_4^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$
中性	$2\text{MnO}_4^- + \text{H}_2\text{O} + 3\text{SO}_3^{2-} = 2\text{MnO}_2(\text{s}) + 3\text{SO}_4^{2-} + 2\text{OH}^-$
碱性	$2\text{MnO}_4^- + 2\text{OH}^- + \text{SO}_3^{2-} = 2\text{MnO}_4^{2-} + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$



$$E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = E^\ominus_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} + \frac{0.0592}{5} \lg \frac{[\text{MnO}_4^{2-}][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$$



3-5 电动势与 ΔG 及 K^\ominus 的关系

上海大学
Shanghai University

1. 标准电动势与 K^\ominus 的关系

$$\lg K^\ominus = \frac{z(E_{\text{正极}}^\ominus - E_{\text{负极}}^\ominus)}{0.0592} = \frac{zE^\ominus}{0.0592}$$

2. 标准电动势与 ΔG 的关系

$\Delta_r G = -zFE$	$E < 0$	$\Delta G > 0$	反应正向非自发;
	$E = 0$	$\Delta G = 0$	反应处于平衡状态;
$\Delta_r G^\ominus = -zFE^\ominus$	$E > 0$	$\Delta G < 0$	反应正向自发。



3-6 电极电势的应用

上海大学
Shanghai University

1. 判断原电池的正负极，计算电动势。

E 代数值较小的电极—原电池的负极

E 代数值较大的电极—原电池的正极

原电池的电动势 $E = E_+ - E_-$

2. 比较氧化剂和还原剂的相对强弱

3. 判断氧化还原反应进行的方向

氧化还原反应自发进行的规律：

强氧化剂 **I** + 强还原剂 **II** \rightarrow 弱还原剂 **I** + 弱氧化剂 **II**

4. 氧化还原反应的限度

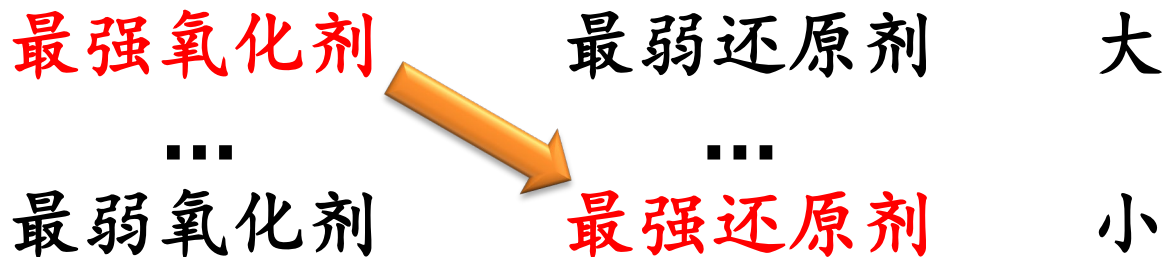
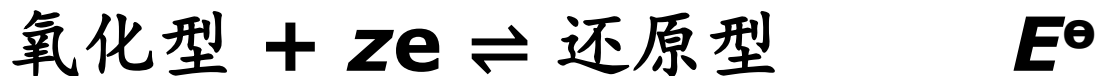


比较氧化剂和还原剂的相对强弱

上海大学
Shanghai University

标准电极电势表对角线规则：

标准电极电势表的递变规律：



按这条对角线方向的两种物质能自发反应。

反之，则不能进行。



比较氧化剂和还原剂的相对强弱

上海大学
Shanghai University

例：已知

$$E^\ominus_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0.771 \text{ V}$$

$$E^\ominus_{\text{I}_2/\text{I}^-} = 0.534 \text{ V}$$

$$E^\ominus_{\text{Br}_2/\text{Br}^-} = 1.065 \text{ V}$$

判断各物质氧化还原性的强弱。

一般电极电位值越负，该电对的还原态物质的还原性越强。

$$\text{如 } E^\ominus_{(\text{Li}^+/\text{Li})} < E^\ominus_{(\text{K}^+/\text{K})} < E^\ominus_{(\text{Na}^+/\text{Na})}$$

故还原性： $\text{Li} > \text{K} > \text{Na}$ 。

若某电对的电极电势越正，那么该电对的氧化态物质的氧化性就越强。

$$\text{如 } E^\ominus_{(\text{F}_2/\text{F}^-)} = 2.87 \text{ V}, E^\ominus_{(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-)} = 1.36 \text{ V}$$

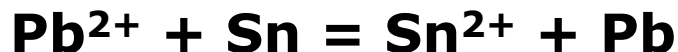
那么 F_2 的氧化性就大于 Cl_2 。



判断氧化还原反应进行的方向

上海大学
Shanghai University

例：已知 $C_{(\text{Pb}^{2+})} = 0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $C_{(\text{Sn}^{2+})} = 1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ；试判断 298 K 时下列反应进行的方向。



$$\begin{aligned} E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} &= E^{\ominus}_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} + \frac{0.0592}{2} \lg [\text{Pb}^{2+}] = -0.13 + \frac{0.0592}{2} \lg 0.1 \\ &= -0.13 + (-0.03) = -0.16 \text{ V} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} E_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}} &= E^{\ominus}_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}} + \frac{0.0592}{2} \lg [\text{Sn}^{2+}] = -0.14 + \frac{0.0592}{2} \lg 1.0 \\ &= -0.14 + 0 = -0.14 \text{ V} \end{aligned}$$

若反应向右进行， Pb^{2+}/Pb 为正极， Sn^{2+}/Sn 为负极：

$$E = -0.16 - (-0.14) = -0.02 \text{ V} < 0, \text{ 说明向右反应不自发，而逆向自发。}$$



氧化还原反应的限度-平衡常数

上海大学
Shanghai University

例：求电池反应 $\text{Cu} + 2\text{Ag}^+ \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 2\text{Ag}$ 在 298K 的平衡常数。

若反应向右进行， Ag^+/Ag 为正极， Cu^{2+}/Cu 为负极

$$\lg K^\ominus = \frac{z(E_{\text{正极}}^\ominus - E_{\text{负极}}^\ominus)}{0.0592} = \frac{2(0.80 - 0.34)}{0.0592} = 15.5$$

解得： $K^\ominus = 3.2 \times 10^{15}$

计算结果表明化学反应进行的程度很大！



其他

根据下列标准电极电势，指出标准态时不可共存于同一溶液的是：



A. Br^- 和 Hg^{2+}

B. Br^- 和 Fe^{2+}

C. Hg^{2+} 和 Fe^{3+}

D. Sn 和 Fe^{3+}

E. Sn^{2+} 和 Fe^{2+}