

Chapter 8 Oxidation-Reduction Reaction and Electrode Potential

第一节 氧化还原反应的实质

一、氧化值

氧化（oxidation）：物质失电子的过程

还原（reduction）：物质得电子的过程

氧化还原反应：在元素原子或离子间发生了电子转移的反应

氧化值 (oxidation number) :

假设把每一个化学键中的成键电子对指定给电负性更大的原子，从而求得原子的荷电数 (表观荷电数, **apparent charge number**)。

确定原子氧化值的规则：

- (1) 单质中原子的氧化值为零。
- (2) 单原子离子中原子的氧化值等于离子的电荷。
- (3) 氧的氧化值在大多数化合物中为 -2 ，但在过氧化物中为 -1 ，在超氧化物中为 $-1/2$ 。

- (4) 氢的氧化值在大多数化合物中为+1，但在金属氢化物中为-1。
- (5) 卤族元素：氟的氧化值在所有化合物中均为-1；其它卤原子的氧化值在二元化合物中为-1，但在卤族的二元化合物中，列在周期表中靠前的卤原子的氧化数为-1；在含氧化合物中按氧化物决定。
- (6) 电中性的化合物中所有原子的氧化值的和为零。多原子离子中所有原子的氧化值的和等于离子的电荷数。

例：求 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 中Cr的氧化值和 Fe_3O_4 中Fe的氧化值。

解：设 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 中Cr的氧化值为 x ，则：

$$2x + 7 \times (-2) = -2$$

计算得： $x = +6$

故Cr的氧化值为+6

设 Fe_3O_4 中Fe的氧化值为 x ，所以：

$$3x + 4 \times (-2) = 0$$

计算得： $x = +8/3$

故Fe的氧化值为+8/3。

氧化还原反应(redox reaction):

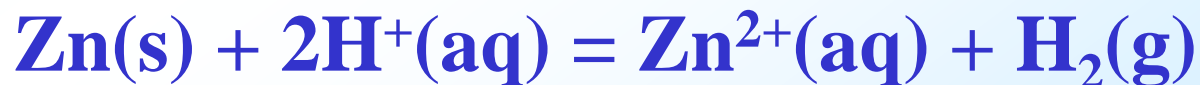
元素的氧化值发生了变化的化学反应

氧化：元素的氧化值升高的过程

还原：元素的氧化值降低的过程

氧化剂（oxidant）：氧化值降低的物质

还原剂（reductant）：氧化值升高的物质



二、氧化还原电对

氧化还原电对(redox electric couple): 由同一元素原子的氧化型物质及其对应的还原型物质构成

氧化型物质Ox: 氧化还原电对中氧化值较高的物质

还原型物质Red: 氧化还原电对中氧化值较低的物质

书写方式: 氧化型/还原型 (Ox / Red)



三、氧化还原反应方程式的配平：

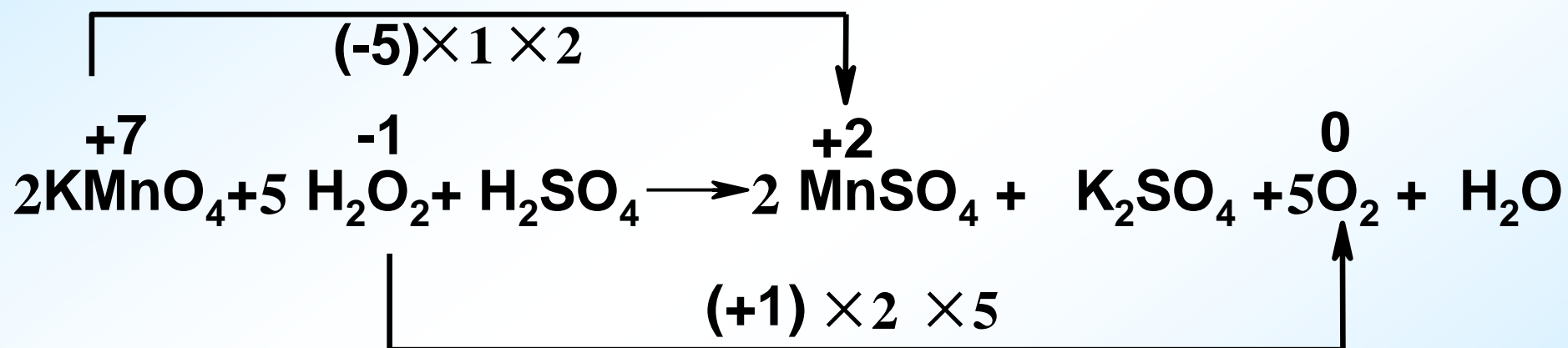
1. 氧化值法

配平原则：氧化剂和还原剂的氧化值增减总数相等

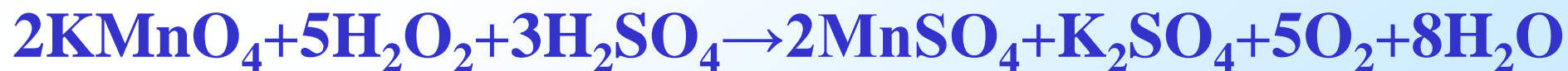
(1) 写出基本反应式



(2) 标出氧化值有变化的元素，并根据氧化值升高或降低的总数必须相等的原则，按最小公倍数确定氧化剂和还原剂的化学计量数



(3) 根据反应式两边同种原子总数相等的原则，调整其它物质的化学计量数。



2. 离子-电子法

配平原则：氧化剂和还原剂得失电子总数相等

(1) 根据实验事实写出离子方程式



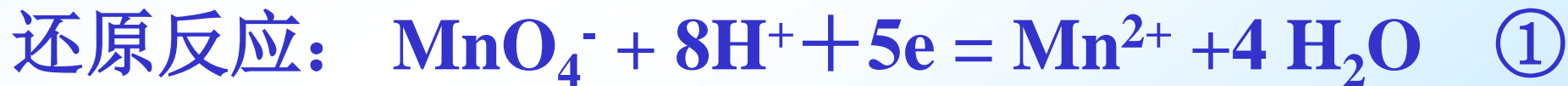
(2) 将离子方程式拆成氧化和还原两个半反应



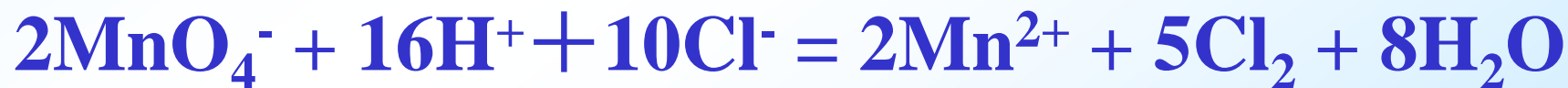
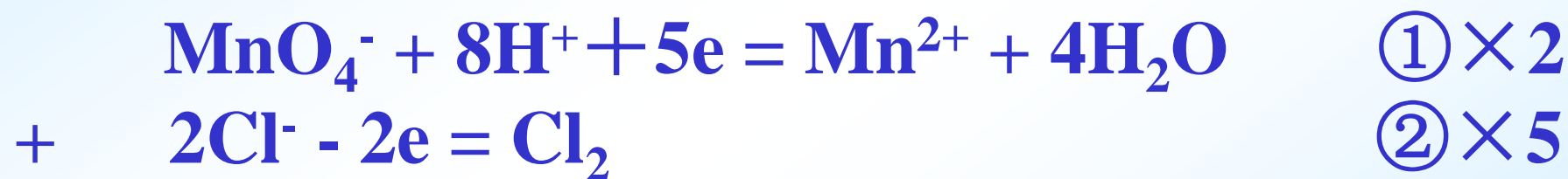
(3) 物料平衡：使半反应式两边各原子的数目相等



(4) 电荷平衡：在半反应式的一边配以适当数量的电子，使半反应式两边电荷总量相等。



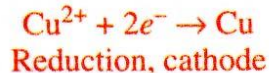
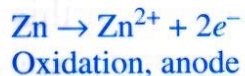
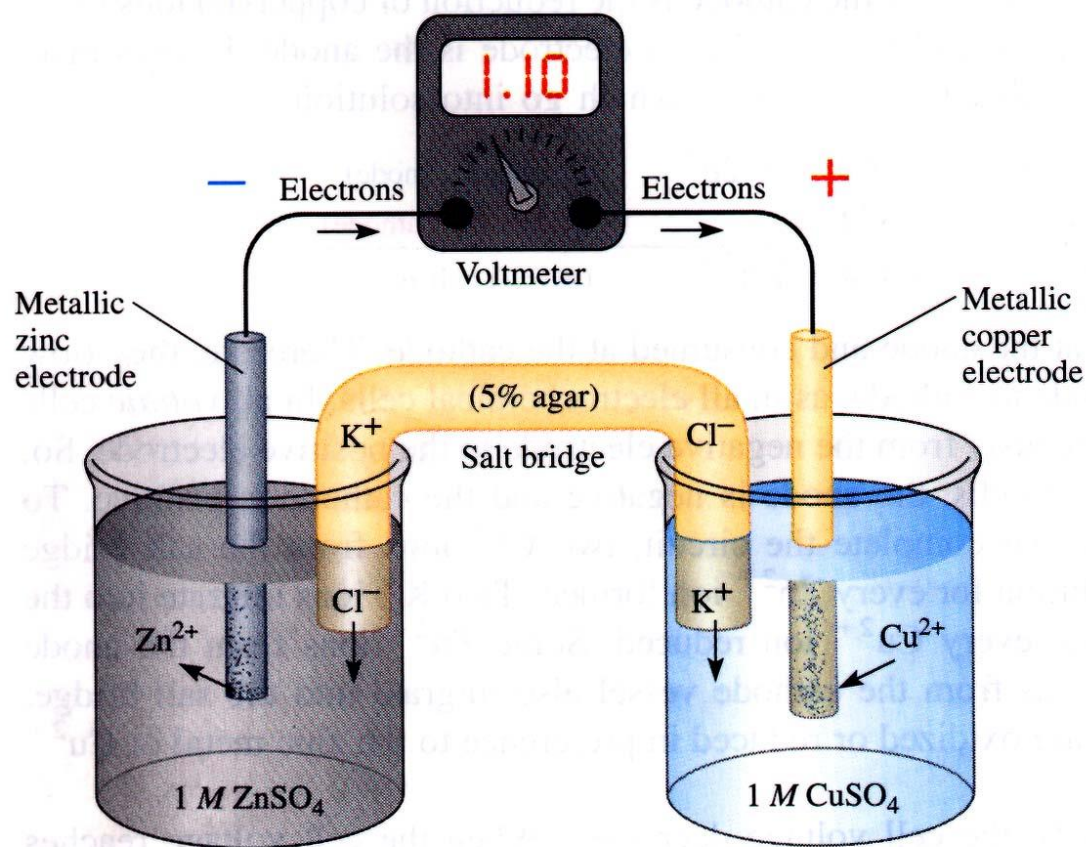
(5) 配平氧化还原方程式：根据得失电子数必须相等的原则，找出两个半反应式中得失电子的最小公倍数，分别用其约数乘两个半反应式，最后两式相加，得到配平的离子反应方程式。



第二节 原电池

一、原电池(primary cell)

利用氧化还原反应将化学能转变为电能的装置



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

锌半电池

正极: $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$
还原反应

铜半电池

铜-锌原电池

电极反应 负极: $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}$ (氧化反应)

正极: $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Cu}$ (还原反应)

电池反应: $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} = \text{Cu} + \text{Zn}^{2+}$



二、原电池的书写

- (1) 负极写在电池符号的左边，正极写在电池符号的右边，分别用“-”和“+”标明。两个半电池用盐桥连接，盐桥用双竖线“||”表示。半电池中的溶液紧靠盐桥，电极板远离盐桥。
- (2) 电极电对中用单竖线“|”表示电极电对的两种组成物质间的相界面；同一相中的不同物质用逗号“，”隔开。

(3) 写出电极的化学组成及物态，气体要注明压力(kPa)，溶液注明浓度。

(4) 气体或液体不能直接作为电极，必须附以不活泼金属（如铂）做电极起导体作用，纯气体、液体紧靠电极板。

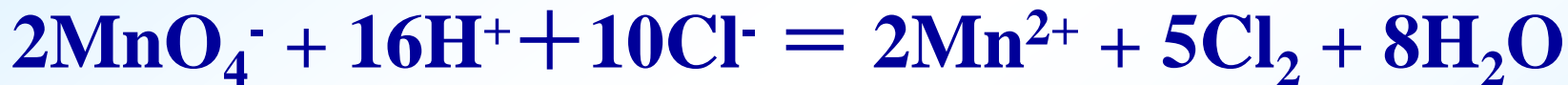


例：高锰酸钾与浓盐酸作用制取氯气的反应如下：

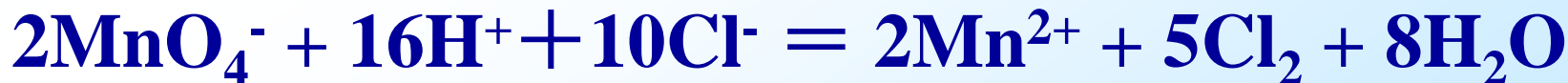


将此反应设计为原电池，写出正负极的反应、电池反应、电极组成式、分类和电池组成式。

解：将题中的反应方程式改写成离子方程式：



电池反应：



在正负极反应中均未有可做极板的金属导体，
选用惰性导体Pt做极板

正极组成式： $\text{Pt(s)}|\text{MnO}_4^-(c_1), \text{Mn}^{2+}(c_2), \text{H}^+(c_3)$

属于氧化还原电极

负极组成式： $\text{Pt(s)}|\text{Cl}_2(\text{p})|\text{Cl}^-(c)$

属于气体电极

电池组成式：

$(-)\text{Pt(s)}|\text{Cl}_2(\text{p})|\text{Cl}^-(c) \parallel \text{H}^+(c_3), \text{Mn}^{2+}(c_2), \text{MnO}_4^-(c_1)|\text{Pt(s)}(+)$

三、电极种类

(一) 金属-金属离子电极

将金属插入含有该金属离子的溶液中



与水作用的金属制成汞齐：



(二) 气体电极

将吸附有气体的惰性电极浸入溶解有该气体对应的离子的溶液中



(三) 金属—难溶盐—阴离子电极

将金属及其难溶盐，或金属表面镀上其难溶盐，浸入含有该难溶盐对应的阴离子溶液中

(1) 甘汞电极

饱和甘汞电极组成： $\text{Hg}(l) | \text{Hg}_2\text{Cl}_2(s) | \text{Cl}^-(c)$

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

饱和甘汞电极： $\varphi = 0.2415\text{V}$

(2) 氯化银电极

电极组成为: $\text{Ag (s)}|\text{AgCl (s)}|\text{Cl}^-(c)$

电 极 反 应: $\text{AgCl} + \text{e}^- \longrightarrow \text{Ag} + \text{Cl}^-$

(四) 氧化还原电极

将惰性电极浸入含有同一元素不同氧化态的两种离子的溶液中



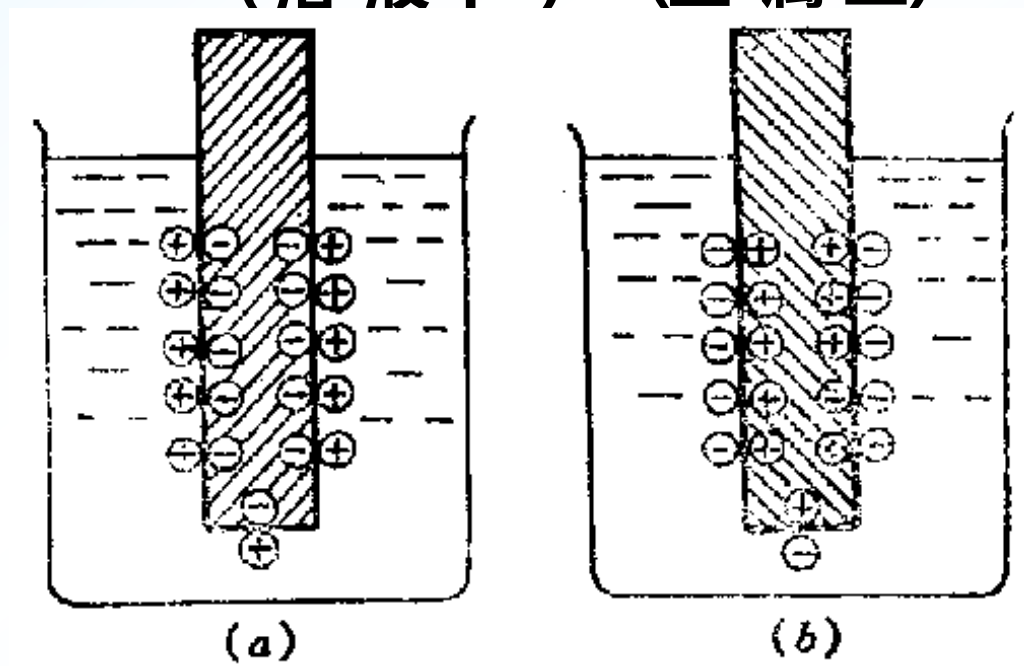
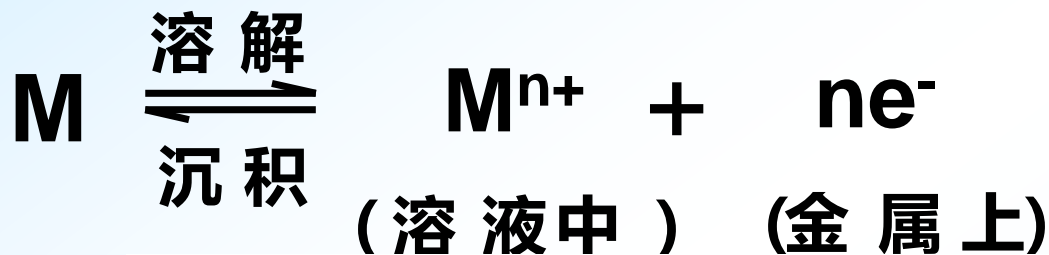
(五) 离子选择性电极（膜电极）

由于离子交换与扩散产生电势；对特定离子有选择性响应

玻璃电极

第三节 电极电势和原电池的电动势

一、电极电势的产生



双电层结构

Electrode Potential :

达平衡时金属和其盐溶液界面的电势差称为该金属电极的**电极电势**。用 φ （氧化态/还原态）表示，即 $\varphi(\text{M}^{n+}/\text{M})$ ，单位伏特（V）

Electromotive Force:

两个电极的电极电势之差称为原电池的电动势。符号 E （V， mV）

$$E = \varphi_+ - \varphi_-$$

二、电极电势的测定

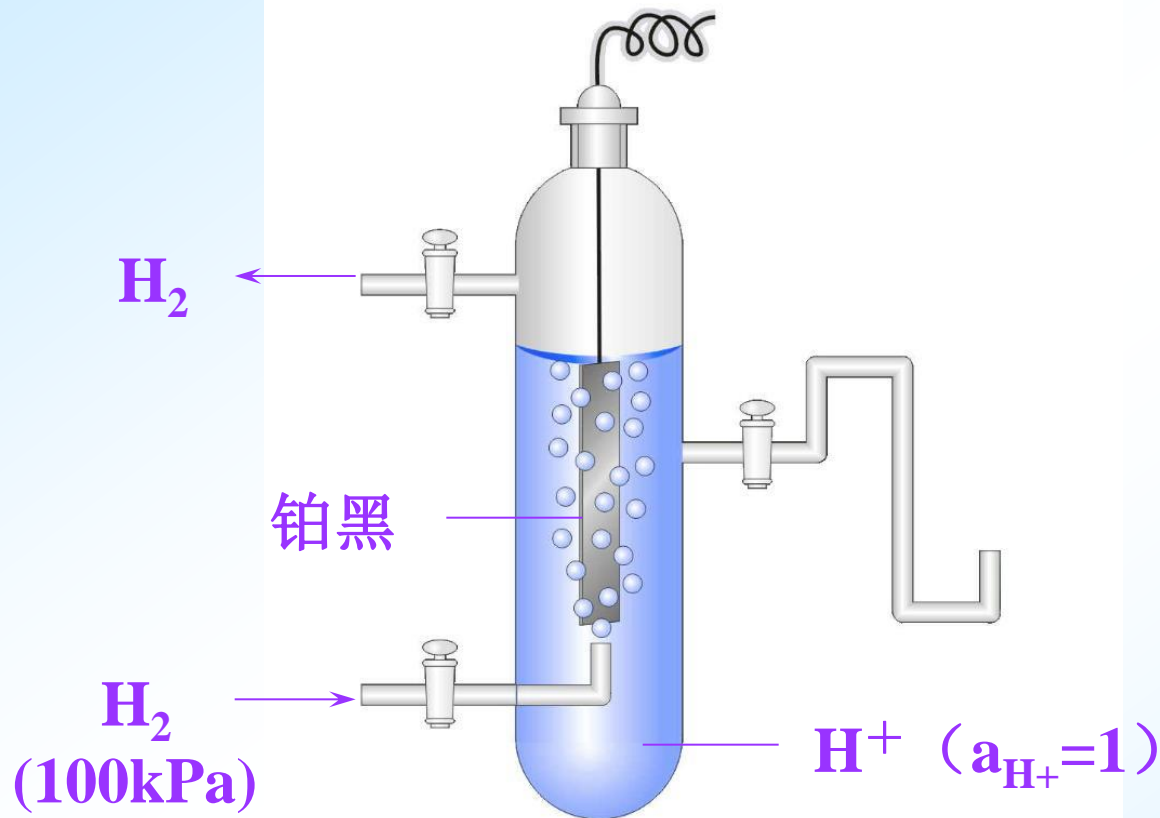
Standard Hydrogen Electrode (SHE) :

氢离子的活度为1，氢气分压为100kPa的氢电极。

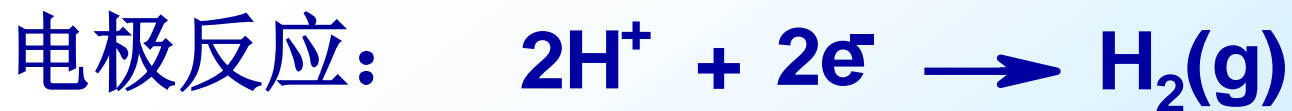
SHE电极组成:



规定298K时: $\varphi^\theta(\text{H}^+/\text{H}_2)=0$



标准氢电极

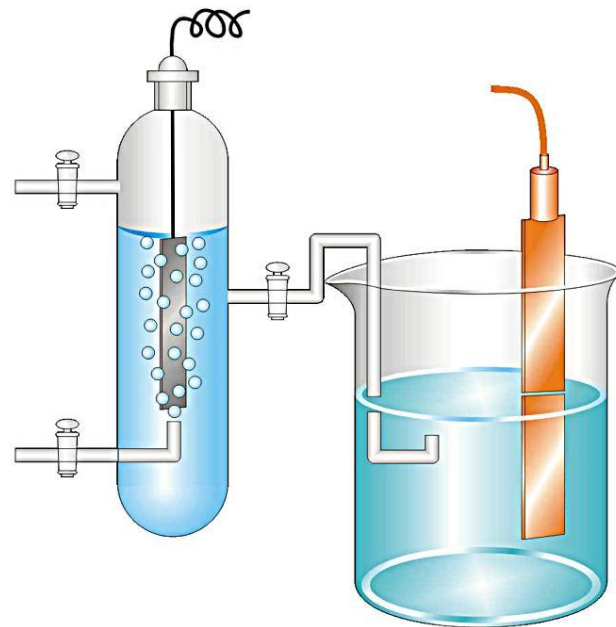


标准电极电势：规定参与电极反应的各有关物质均为标准状态，活度为1，分压为100kPa，298K时的电极电势，记为 $\varphi^\theta(\text{Ox/Red})$ ，单位为V。

标准电极电势的测定：

(-) 标准氢电极 (SHE) || 待测电极 (+)

$$\varphi_{+}^{\theta} = \varphi_{-}^{\theta} = E^{\theta}$$



例：测定标准银电极的电极电势

(-) 标准氢电极 || $\text{Ag}^+(a=1) | \text{Ag(s)}$ (+)

$$\varphi^\theta(\text{Ag}^+/\text{Ag}) - \cancel{\varphi^\theta(\text{H}^+/\text{H}_2)} = E^\theta = 0.7996\text{V}$$

电极反应

正极： $\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$

负极： $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$

例：测定标准锌电极的电极电势

(-) 标准氢电极 || $\text{Zn}^{2+}(a=1) | \text{Zn(s)}$ (+)

$$\varphi^\theta(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) - \cancel{\varphi^\theta(\text{H}^+/\text{H}_2)} = E^\theta = -0.7618\text{V}$$

电极反应

负极： $\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}$

正极： $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$

标准电极电势表使用注意要点：

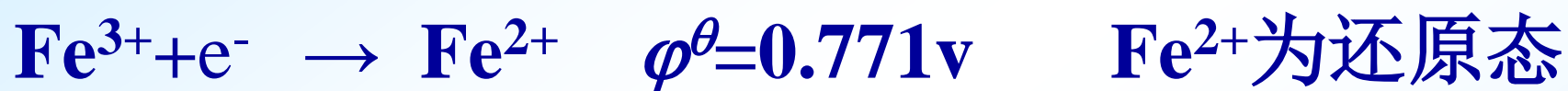
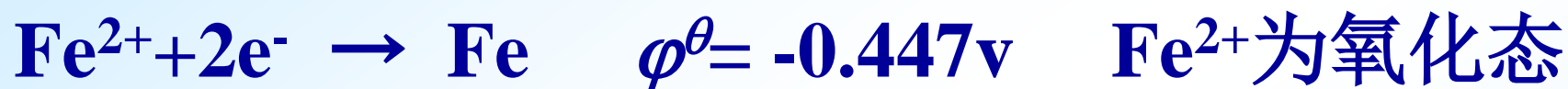
1. 标准电极电势是指在热力学标准状态下的电极电势，应在满足标准态的条件下使用。标准电极电势是在水溶液中测定出的，因此不适用于非水溶液或高温下的固相反应。

2. 表中列出的电极反应式均为还原形式



还原电势的高低是该电极氧化态物质获得电子被还原成还原态物质这一反应趋向大小的量度。

3. 同一种物质在某一电对中是氧化态，在另一电对中可以是还原态。

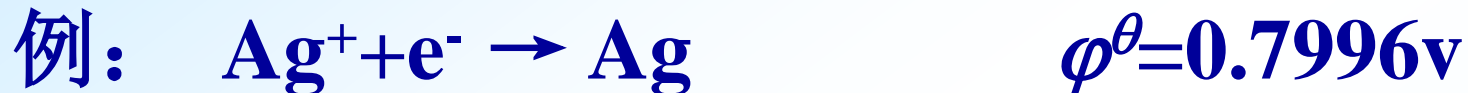


4. 标准电极电势值与电极反应的写法无关。不论电极进行氧化反应还是还原反应，不论是做正极还是做负极，标准电极电势的符号不变。



$$\varphi^\theta (\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) \text{ 均为 } -0.7618\text{V}$$

5. 标准电极电势 φ^θ 值是强度性质，与电极反应中物质的数量无关，即不具有加和性。



6. 电极组成中的氧化态和还原态包括电极反应所需的 H^+ 、 OH^- 、 H_2O 等。



三、电池电动势与Gibbs自由能

$$\Delta_r G_m = -nFE$$

$$\Delta_r G_m^\theta = -nFE^\theta$$

例：计算标准状态下， $\text{Cu} + 2\text{Ag}^+ = \text{Cu}^{2+} + 2\text{Ag}$ 的 $\Delta_r G_m^\theta$ 。

解：查表得 $\varphi^\theta(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0.3419 \text{ V}$

$$\varphi^\theta(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0.7996 \text{ V}$$

$$\begin{aligned} E^\theta &= \varphi^\theta_{\text{正}} - \varphi^\theta_{\text{负}} = \varphi^\theta(\text{Ag}^+/\text{Ag}) - \varphi^\theta(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) \\ &= 0.7996 \text{ V} - 0.3419 \text{ V} \\ &= 0.4577 \text{ V} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r G_m^\theta &= -nFE^\theta = -2 \times 96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1} \times 0.4577 \text{ V} \\ &= -88322 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -88.322 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$