



浙江大学
ZHEJIANG UNIVERSITY

普通化学 (乙)

第4章 溶液中的化学平衡

主讲老师：厉刚



目
录

第1节 弱酸弱碱的解离平衡

第2节 沉淀溶解平衡

第3节 氧化还原反应与电化学

第3节 氧化还原反应与电化学



3.1 氧化还原反应的基本概念

3.2 氧化还原反应与电化学

3.3 电极电势的应用

3.1 氧化还原反应的基本概念



1、氧化数（又称氧化值）

氧化数是假设一个电中性化合物中成键的电子都归电负性大的原子，从而求得各原子所带的电荷数，此电荷数即为该原子在该化合物中的氧化数。

例如，HCl分子中，Cl的氧化数为-1，H的氧化数为+1。

NH₃分子中，N的氧化数为-3，H的氧化数为+1。

CH₄分子中，C的氧化数为-4，H的氧化数为+1。

利用反应前后氧化数的变化来判断是否发生了氧化还原反应。



2、氧化还原反应

根据氧化数的概念，反应前后元素的氧化数发生变化的反应，称为氧化还原反应。

氧化还原反应包含两个反应：氧化数升高的反应（称为氧化反应）和氧化数降低的反应（称为还原反应）。氧化与还原反应必然是同时发生的，各自均称为半反应。

两个半反应构成一个完整的氧化还原反应。

反应中氧化数升高的物质称为还原剂；氧化数降低的物质称为氧化剂。

3、氧化还原电对

由同一种元素的氧化型物质和其对应的还原型物质构成一个氧化还原电对。

习惯上用符号[氧化型]/[还原型]表示，如 Cu^{2+}/Cu 、 Zn^{2+}/Zn 、 Cl_2/Cl^- 、 H^+/H_2 等。

3.2 氧化还原反应与电化学



1、原电池

定义：利用氧化还原反应，化学能→电能的装置。

一个原电池，通常由两个电极组成，在电极上发生得电子或失电子反应。

正极与负极的规定（电势高低）

正极：电势高的电极。得电子的电极。

负极：电势低的电极。失电子的电极。



原电池装置

阴极与阳极的规定（得失电子）

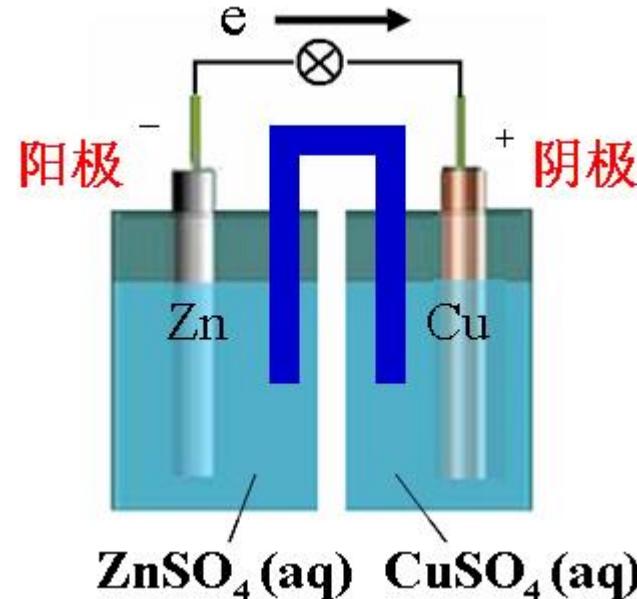
阴极：得电子，发生还原反应的电极。

阳极：失电子，发生氧化反应的电极。

电极反应和电池反应



浙江大学
ZHEJIANG UNIVERSITY



负极（Zn电极）反应: $\text{Zn(s)} \rightarrow 2\text{e}^- + \text{Zn}^{2+}(\text{aq})$ 氧化
正极（Cu电极）反应: $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu(s)}$ 还原

电池反应: 原电池中发生的氧化还原反应
电池反应 = 负极反应 + 正极反应

电池反应: $\text{Zn(s)} + \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) \rightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + \text{Cu(s)}$



原电池表示方法

对Cu-Zn原电池可表示为：



- (i) 习惯上负极(−)在左，正极(+)在右；
- (ii) “|”表示不同相之间的相界面，若为同一相，可用“，”表示；
- (iii) “||”表示盐桥；
- (iv) 参加氧化还原反应的物质须注明其聚集状态、浓度、压力等； c 为溶液的浓度，当溶液浓度为 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时，用 c^\ominus 表示；若有气体参与，要注明气体的压强，当压力为 100 kPa 时，用 p^\ominus 表示。

$\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 两个电对构成的原电池可表示为：



其中电对 $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 均为水合离子，氧化型与还原型为同一相，用“，”号分开即可；“(−) Pt、Pt (+)”为原电池的惰性电极。



例1 将下列氧化还原反应设计成原电池，并写出它的原电池符号。



原电池符号：



2、电极电势

两个电极的电势差称为原电池的电动势 (E) 。

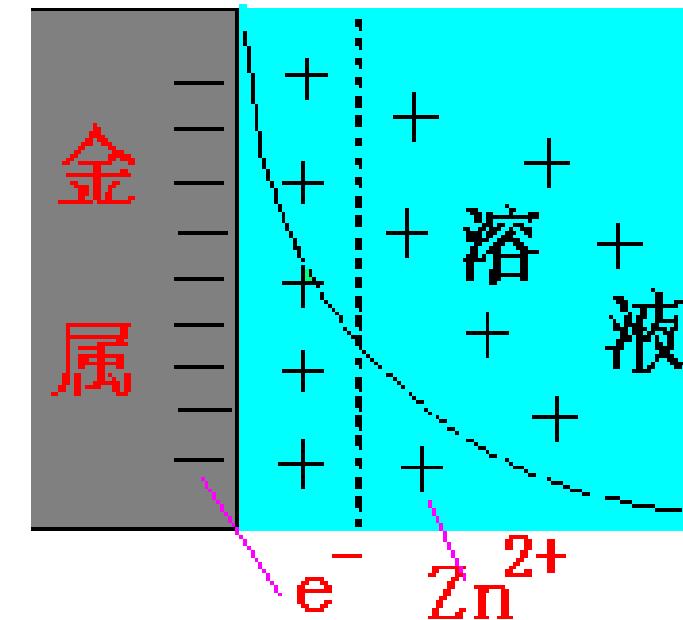
每个电极的电势如何产生？

电极的电势起源于电极表面的半反应。

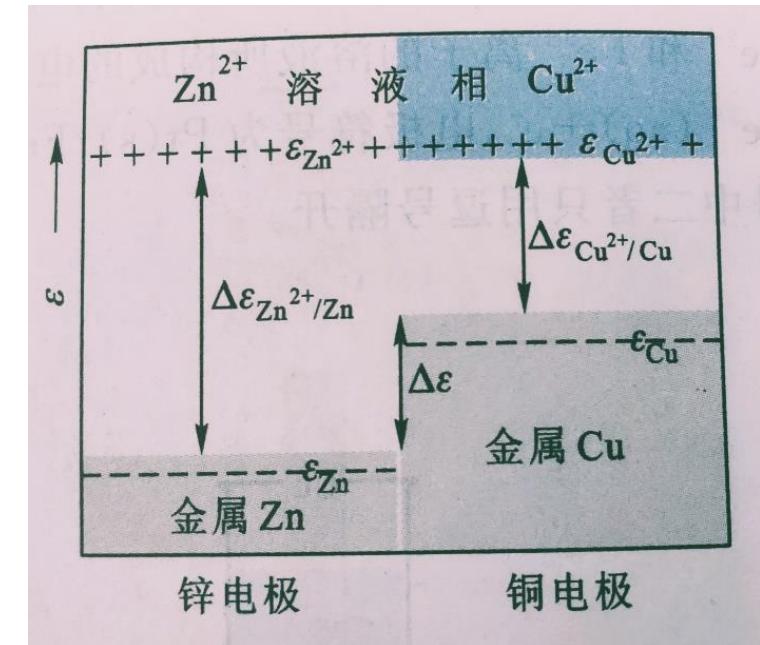
以锌电极为例：



Zn^{2+} 离子进入溶液中成为水合锌离子，不溶于水的电子留在金属表面，结果在金属一侧聚集了一层带负电荷的电子，在与金属电极接触的溶液一侧聚集了一层带正电荷的水合锌离子，构成了一个带正、负电荷的双电层。

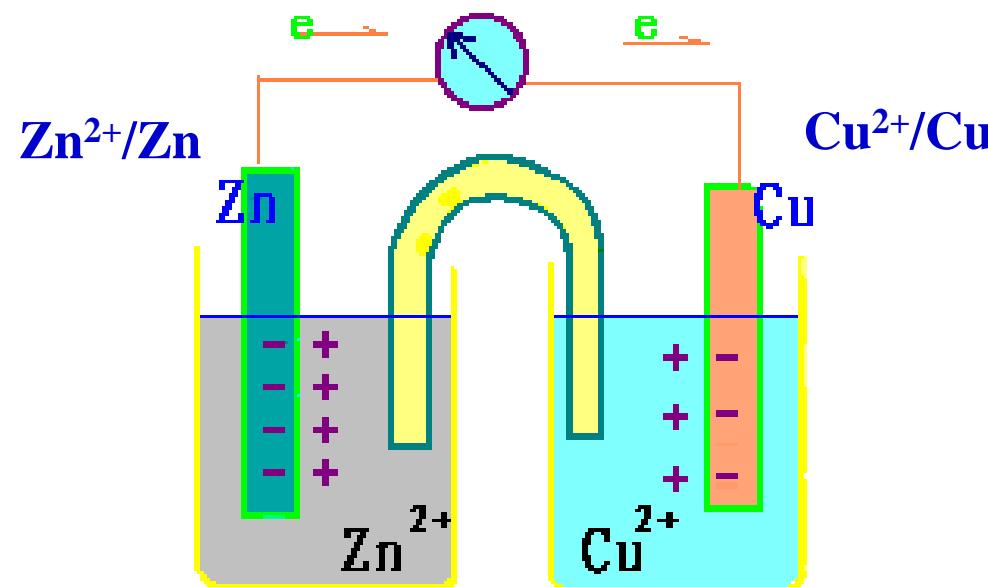


- ◆ 当半反应达平衡时，双电层具有确定的电势差。
- ◆ 金属越容易失去电子，金属离子的水合作用越强，双电层的电势差越大！
- ◆ 锌电极的双电层电势差 > 铜电极的双电层电势差
- ◆ 以溶液相的电势为基准，由图可知，
 锌电极的电极电势 < 铜电极的电极电势
- ◆ 双电层理论由德国电化学家Nernst于1889年提出。



锌电极和铜电极的电极电势图

- ◆ 不同的氧化还原电对，具有不同的电极电势。
- ◆ 把两个氧化还原电对连接起来就构成一个原电池。
- ◆ 原电池的电动势等于两个电极的电极电势之差。



$$E = E(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - E(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$$

3、电极电势及其测定



电极电势符号: E (氧化型/还原型), 如 $E(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$, $E(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})$, $E(\text{O}_2/\text{OH}^-)$,
 $E(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+})$, $E(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-)$ 等

- ◆ 电极电势的绝对值无法用实验测定, 但原电池的电动势可精确测定, 因此可采用相对电极电势的概念。
- ◆ 相对电极电势的定义: 以标准氢电极为负极, 待求电极电势的电对为正极, 构成一个原电池, 该原电池的电动势称为该电对的相对电极电势, 简称电极电势。

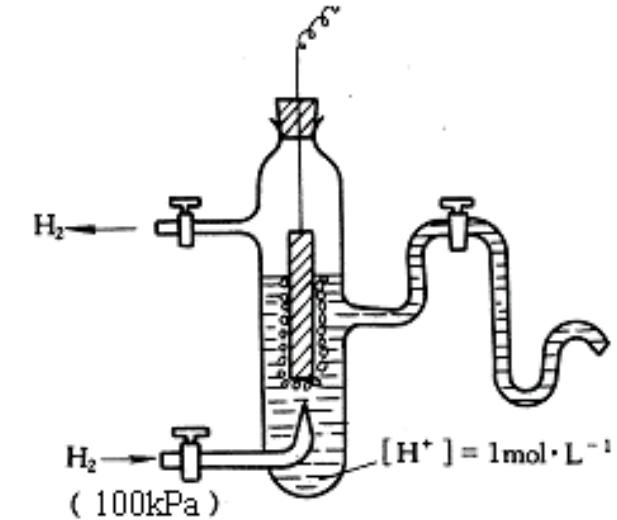
$$E = E(\text{电对}) - E(\text{标准氢电极})$$

◆ 标准氢电极表示为：Pt | H₂(100 kPa) | H⁺(1 mol·L⁻¹)。

规定： $E^\ominus(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0.0000 \text{ V}$

◆ 如果上述电池反应在**标准态**下进行，则对应的电动势称
为**标准电极电势**。

◆ **标准态**：参加电极反应的物质中，离子的浓度等于1
mol·L⁻¹，气体的分压等于100 kPa，液体和固体均为纯
物质。温度未限定，通常为298.15 K，其他温度须指明。



标准氢电极



标准电极电势表

电极反应	E^\ominus/V
$\text{Li}^+ + \text{e}^- = \text{Li}$	-3.045
$\text{K}^+ + \text{e}^- = \text{K}$	-2.925
$\text{Na}^+ + \text{e}^- = \text{Na}$	-2.714
$2\text{H}^+ + \text{e}^- = \text{H}_2$	0.000
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cu}$	+0.337
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = 2\text{H}_2\text{O}$	+1.229
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+1.33
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1.51
$\text{F}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = 2\text{HF}$	+3.035

标准电极电势越小，对应的氧化态氧化能力越弱，对应的还原态还原能力越强。
标准电极电势越大，对应的氧化态氧化能力越强，对应的还原态还原能力越弱。



使用标准电极电势表应注意：

(a) 电极反应均写成： $\text{Ox} + n\text{e}^- = \text{Red}$

(b) 电极电势 $E(\text{Ox}/\text{Red})$ 为强度性质物理量，无加和性，与半反应的写法无关，
如： $\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- = \text{Zn}(\text{s}) \quad E^\ominus(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0.762 \text{ V}$



(c) E^\ominus 为 25°C 水溶液中数据，非水溶液不适用。



4、原电池电动势的理论计算

根据热力学原理，恒温恒压下，可逆过程，系统吉布斯函数变（ ΔG ）等于非体积功：

$$\Delta G = W_f \quad (\text{注意：此处与书上不同})$$

在原电池中，非体积功即为电功：

$$W_{\text{电}} = -Q \cdot E \quad Q: \text{电量; } E: \text{电池的可逆电动势}$$

若电池反应的电子转移数为 n ，反应进度为 $\xi \text{ mol}$ ，则电路中共有 $n \cdot \xi \text{ mol}$ 电子流过，对应的电量=？



已知1 mol电子所带电量为96485 C，称为法拉第常数，用符号 F 表示，

即 $F = 96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1} \approx 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$

则 $Q = n \cdot \xi \cdot F$

所以 $\Delta G = W_f = -Q \cdot E = -n \cdot \xi \cdot F \cdot E$

当反应进度 $\xi=1 \text{ mol}$ 时，则 $\Delta_r G_m = -nFE$ (1)

若原电池处于标准态，则 $\Delta_r G_m^\ominus = -nFE^\ominus$ (2)

E^\ominus : 标准电动势。 $E^\ominus = E_+^\ominus - E_-^\ominus$



例2 把反应: $3\text{Cl}_2 + 7\text{H}_2\text{O} + 2\text{Cr}^{3+} \rightarrow 6\text{Cl}^- + 14\text{H}^+ + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 设计成原电池,
求该电池的标准电动势 E^\ominus 及反应的 $\Delta_rG_m^\ominus$ 。

解: 正极反应: $\text{Cl}_2 + 2\text{e} \rightarrow 2\text{Cl}^-$ $E_+^\ominus = 1.36 \text{ V}$

负极反应: $2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O} - 6\text{e} \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+$ $E_-^\ominus = 1.33 \text{ V}$

$$E^\ominus = E_+^\ominus - E_-^\ominus = 1.36 \text{ V} - 1.33 \text{ V} = 0.03 \text{ V}$$

$$\Delta_rG_m^\ominus = -nFE^\ominus = -6 \times 96500 \times 0.03 = -17.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$



例3 利用热力学数据计算 $E^\ominus(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$ 。

解法一： $E^\ominus(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$ 对应的电极反应为：



$$\Delta_f G_m^\ominus / (\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}) \quad -147 \qquad \qquad 0$$

得， $\Delta_r G_m^\ominus = 147 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

由 $\Delta_r G_m^\ominus = -nFE^\ominus(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$

得， $E^\ominus(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -\Delta_r G_m^\ominus/nF = -147 \times 10^3 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}/(2 \times 96500 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}) = -0.762 \text{ V}$



解法二： $E^\ominus(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$ 为下列电池反应的标准电动势：



$$\Delta_f G_m^\ominus / (\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}) \quad -147 \quad 0 \quad 0 \quad 0$$

得， $\Delta_r G_m^\ominus = 147 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

由 $\Delta_r G_m^\ominus = -nFE^\ominus(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$

得， $E^\ominus(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -\Delta_r G_m^\ominus/nF = -147 \times 10^3 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}/(2 \times 96500 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}) = -0.762 \text{ V}$



5、能斯特方程

对于定温定压下进行的化学反应: $\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln Q$ Q : 反应商

(1) 对于可逆电池: $\Delta_r G_m = -nFE$ $\Delta_r G_m^\ominus = -nFE^\ominus$ n : 得失电子的摩尔数

$$-nFE = -nFE^\ominus + RT \ln Q$$

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{nF} \ln Q \quad \text{电动势的能斯特方程}$$

(2) 电极电势对应的电极反应: $\text{Ox(氧化型)} + n\text{e}^- = \text{Red(还原型)}$

$$\Delta_r G_m = -nFE(\text{Ox/Red}) \quad \Delta_r G_m^\ominus = -nFE^\ominus(\text{Ox/Red})$$

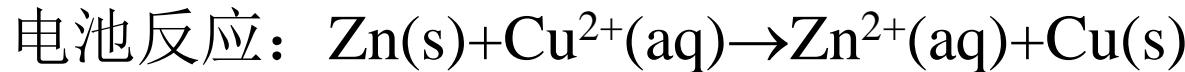
$$-nFE(\text{Ox/Red}) = -nFE^\ominus(\text{Ox/Red}) + RT \ln Q$$

$$E(\text{Ox/Red}) = E^\ominus(\text{Ox/Red}) - \frac{RT}{nF} \ln Q \quad \text{电极电势的能斯特方程}$$

关于能斯特方程的举例说明



浙江大学
ZHEJIANG UNIVERSITY



电动势的能斯特方程: $E = E^\ominus - \frac{RT}{2F} \ln \frac{c(\text{Zn}^{2+})}{c(\text{Cu}^{2+})}$

$$E = E(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - E(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) \quad E^\ominus = E^\ominus(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - E^\ominus(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$$

$$E(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - E(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = E^\ominus(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - E^\ominus(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) - \frac{RT}{2F} \ln c(\text{Zn}^{2+}) + \frac{RT}{2F} \ln c(\text{Cu}^{2+})$$

$$E(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - E(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = \left\{ E^\ominus(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) + \frac{RT}{2F} \ln c(\text{Cu}^{2+}) \right\} - \left\{ E^\ominus(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) + \frac{RT}{2F} \ln c(\text{Zn}^{2+}) \right\}$$

$$E(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = E^\ominus(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{c(\text{Cu}^{2+})} \qquad \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e} \rightarrow \text{Cu(s)}$$

$$E(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = E^\ominus(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) - \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{c(\text{Zn}^{2+})} \qquad \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e} \rightarrow \text{Zn(s)}$$

电极电势的能斯特方程

书写电极电势的能斯特方程时应注意



- ◆ Q 为电极反应的反应商，其表达式与第二章化学反应商的写法一致。
- ◆ 计算电极电势时，对应的电极反应均为：Ox(氧化型) + $n\text{e}^-$ = Red(还原型)。
与该电极在原电池中做正极或负极无关。
- ◆ 参与电极反应的物质为固体或液体时，不列入方程式中。
- ◆ 气体用相对压力 p/p^\ominus 表示，离子用相对浓度 c/c^\ominus 表示。



其能斯特方程为：

$$E(O_2 / H_2O) = E^\theta (O_2 / H_2O) - \frac{RT}{4F} \ln \frac{1}{[p(O_2)/p^\theta][c(H^+)/c^\theta]^4}$$



其能斯特方程为：

$$E(MnO_4^- / MnO_2) = E^\theta (MnO_4^- / MnO_2) - \frac{RT}{3F} \ln \frac{[c(OH^-)/c^\theta]^4}{c(MnO_4^-)/c^\theta}$$



例4 已知 $E^\ominus(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1.359\text{V}$ 。计算当 $c(\text{Cl}^-) = 0.100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $p(\text{Cl}_2) = 303.9 \text{ kPa}$ 时的 $E(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-)$ 。

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

根据能斯特方程：

$$\begin{aligned} E(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) &= E^\ominus(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) - \frac{RT}{nF} \ln \frac{(c(\text{Cl}^-)/c^\theta)^2}{p(\text{Cl}_2)/p^\theta} \\ &= 1.359\text{V} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{0.100^2}{303.9/100} \\ &= 1.432\text{V} \end{aligned}$$



例5 已知电极反应: $\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$, $E^\ominus(\text{NO}_3^-/\text{NO})=0.96 \text{ V}$ 。
计算当 $c(\text{NO}_3^-)=1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $p(\text{NO})=100 \text{ kPa}$, $c(\text{H}^+)=1.0\times10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时的
 $E(\text{NO}_3^-/\text{NO})$ 。

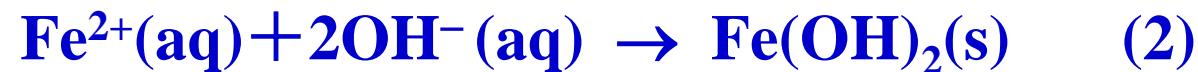
$$\begin{aligned}E(\text{NO}_3^- / \text{NO}) &= E^\theta(\text{NO}_3^- / \text{NO}) - \frac{RT}{3F} \ln \frac{p(\text{NO})/p^\theta}{(c(\text{NO}_3^-)/c^\theta) \cdot (c(\text{H}^+)/c^\theta)^4} \\&= 0.96 \text{ V} - \frac{RT}{3F} \ln \frac{1}{(1.0 \times 10^{-7})^4} \\&= 0.41 \text{ V}\end{aligned}$$

可见, NO_3^- 的氧化能力随酸度的降低而降低。



例6 298 K时，在 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 的混合溶液中加入 NaOH 时，有 Fe(OH)_3 、 Fe(OH)_2 沉淀生成（假设无其它反应发生）。当沉淀反应达到平衡，并保持 $c(\text{OH}^-) = 1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时，求 $E(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$ 。

解： $\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ ，加入 NaOH 后发生如下反应：



$$K_1 = \frac{1}{c(\text{Fe}^{3+})c^3(\text{OH}^-)} = \frac{1}{K_{sp}^\ominus(\text{Fe(OH)}_3)}$$

$$K_2 = \frac{1}{c(\text{Fe}^{2+})c^2(\text{OH}^-)} = \frac{1}{K_{sp}^\ominus(\text{Fe(OH)}_2)}$$



$$c(\text{Fe}^{3+}) = \frac{K_{\text{sp}}^{\theta}\{\text{Fe(OH)}_3\}}{(c(\text{OH}^-)/c^{\theta})^3} = K_{\text{sp}}^{\theta}\{\text{Fe(OH)}_3\}$$

$$c(\text{Fe}^{2+}) = \frac{K_{\text{sp}}^{\theta}\{\text{Fe(OH)}_2\}}{(c(\text{OH}^-)/c^{\theta})^2} = K_{\text{sp}}^{\theta}\{\text{Fe(OH)}_2\}$$

$$E(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = E^{\theta}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) - \frac{RT}{F} \ln \frac{c(\text{Fe}^{2+})}{c(\text{Fe}^{3+})}$$

$$= 0.771 \text{ V} - \frac{RT}{F} \ln \frac{8.0 \times 10^{-16}}{4.0 \times 10^{-38}}$$

$$= -0.55 \text{ V}$$

3.3 电极电势的应用



浙江大学
ZHEJIANG UNIVERSITY

1、计算原电池的电动势 E ($E = E_+ - E_-$)

例7 计算下列原电池的电动势，并指出正、负极。



$$E_+ = E(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = E^\ominus(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{c(\text{Cu}^{2+})/c^\ominus} = 0.337 \text{ V} + \frac{RT}{2F} \ln 2 = 0.346 \text{ V}$$

$$E_- = E(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = E^\ominus(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) - \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{c(\text{Zn}^{2+})/c^\ominus} = -0.763 \text{ V} + \frac{RT}{2F} \ln 0.1 = -0.793 \text{ V}$$

$$E = E_+ - E_- = 0.346 \text{ V} + 0.793 \text{ V} = 1.139 \text{ V}$$



2、判断氧化还原反应进行的方向

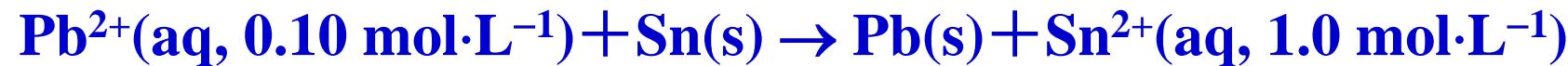
恒温恒压下，氧化还原反应进行的方向可由反应的吉布斯函数变来判断：

吉布斯函数变	电动势	反应方向	电极电势
< 0	$E > 0$	正向自发进行	$E_+ > E_-$
$\Delta_r G_m = 0$	$E = 0$	处于平衡态	$E_+ = E_-$
> 0	$E < 0$	逆向自发进行	$E_+ < E_-$

如果反应在标准态下进行，则可用 $\Delta_r G_m^\ominus$ 或 E^\ominus 进行判断。



例8 判断下列反应能否自发进行？



解：查表 $E^\ominus(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0.126\text{V}$, $E^\ominus(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) = -0.136\text{V}$

$$E(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = E^\ominus(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) - \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{c(\text{Pb}^{2+})} = -0.126 \text{ V} + \frac{RT}{2F} \ln 0.10 = -0.156 \text{ V}$$

$$E(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) = E^\ominus(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) = -0.136\text{V}$$

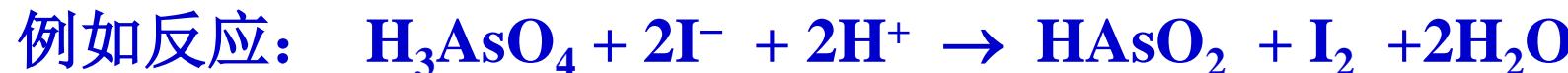
$$E = E_+ - E_- = E(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) - E(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) = -0.156 - (-0.136) = -0.020 \text{ V} < 0$$

所以上述反应不能自发进行，逆反应能自发进行。



酸度对氧化还原反应方向的影响

对于有H⁺和OH⁻参与的氧化还原反应，溶液的酸度对氧化还原电对的电极电势有影响，从而有可能影响反应的方向。



已知： $E^\ominus(\text{H}_3\text{AsO}_4/\text{HAsO}_2) = +0.56 \text{ V}$, $E^\ominus(\text{I}_2/\text{I}^-) = +0.536 \text{ V}$

在标准状态 $E^\ominus = 0.56 - 0.536 > 0$, 反应正向进行。

若调节溶液pH=8, 而其它物质的浓度仍为1 mol·L⁻¹, 此时

$$E(\text{H}_3\text{AsO}_4/\text{HAsO}_2) = E^\ominus(\text{H}_3\text{AsO}_4/\text{HAsO}_2) - \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{(c(\text{H}^+)/c^\ominus)^2} = 0.09 \text{ V}$$

而 $E^\ominus(\text{I}_2/\text{I}^-)$ 不受 $c(\text{H}^+)$ 的影响，电极电势不变（pH太高，I₂会发生歧化反应）。

此时 $E(\text{I}_2/\text{I}^-) > E(\text{H}_3\text{AsO}_4/\text{HAsO}_2)$, 反应逆向进行，I₂能氧化HAsO₂。

形成配合物对氧化还原反应方向的影响



如果金属离子在溶液中形成配离子，金属离子的氧化还原性也会发生变化。



由电极电势可知， Fe^{3+} 可以把 I^- 氧化为 I_2 ，其反应为



如果向该反应系统中加入 F^- ， Fe^{3+} 与 F^- 形成 $[\text{FeF}_6]^{3-}$ ，降低了 $[\text{Fe}^{3+}]$ ， $E(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$ 变小， Fe^{3+} 的氧化能力低于 I_2 ，上述氧化还原平衡向左移动， I_2 被还原为 I^- 。





例9 在含 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 三种离子的混合溶液中，欲使 I^- 氧化为 I_2 ，而不使 Br^- 、 Cl^- 氧化，在常用的氧化剂 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 和 KMnO_4 中，选择哪一种能符合上述要求？

解：查表得： $E^\ominus(\text{I}_2/\text{I}^-) = 0.5355 \text{ V}$, $E^\ominus(\text{Br}_2/\text{Br}^-) = 1.087 \text{ V}$, $E^\ominus(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1.358 \text{ V}$

$E^\ominus(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.771 \text{ V}$, $E^\ominus(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1.507 \text{ V}$

$E^\ominus(\text{I}_2/\text{I}^-) < E^\ominus(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) < E^\ominus(\text{Br}_2/\text{Br}^-) < E^\ominus(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) < E^\ominus(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+})$

如果选择 KMnO_4 作氧化剂，在酸性介质中 KMnO_4 能将 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 全氧化成 I_2 、 Br_2 、 Cl_2 。

如果选用 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 作氧化剂，只有 $E^\ominus(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) > E^\ominus(\text{I}_2/\text{I}^-)$ ， $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 只能氧化 I^- 。

3、确定氧化还原反应的平衡常数



对于任一氧化还原反应: $\text{Ox}_1 + \text{Red}_2 \rightarrow \text{Red}_1 + \text{Ox}_2$

由 $\Delta_r G_m^\ominus = -RT\ln K^\ominus$ 和 $\Delta_r G_m^\ominus = -nFE^\ominus$

得:

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



例10 计算298.15 K时下列反应的平衡常数：



解：查表得： $E_+^\ominus = E^\ominus(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.771 \text{ V}$

$$E_-^\ominus = E^\ominus(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0.337 \text{ V}$$

$$E^\ominus = E^\ominus(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) - E^\ominus(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0.771 - 0.337 = 0.434 \text{ V}$$

$$\ln K^\ominus = \frac{nFE^\ominus}{RT} = \frac{2 \times 96500 \times 0.434}{8.314 \times 298.15} = 33.79$$

$$K^\ominus = 4.7 \times 10^{14}$$



例11 已知反应: $\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Fe}^{2+}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{s}) + \text{Fe}^{3+}(\text{aq})$

(1) 求298.15 K时的平衡常数 K^\ominus ;

(2) 若反应开始时 $c(\text{Ag}^+) = 1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $c(\text{Fe}^{2+}) = 0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 求平衡时的 $c(\text{Fe}^{3+})$ 。

解: (1) $E_+^\ominus = E^\ominus(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0.7996 \text{ V}$

$E_-^\ominus = E^\ominus(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.771 \text{ V}$

$$E^\ominus = E^\ominus(\text{Ag}^+/\text{Ag}) - E^\ominus(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.7996 - 0.771 = 0.0286 \text{ V}$$

$$\ln K^\ominus = \frac{nFE^\ominus}{RT} = \frac{96500 \times 0.0286}{8.314 \times 298.15} = 1.11$$

$$K^\ominus = 3.0$$



(2) 设平衡时 $c(\text{Fe}^{3+}) = x \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$



起始浓度/(mol·L ⁻¹)	1.0	0.10	0
平衡浓度/(mol·L ⁻¹)	1.0-x	0.10-x	x

$$K^\ominus = \frac{x}{(1.0-x)(0.10-x)} \approx \frac{x}{0.10-x} = 3.0$$

解得 $x = 0.075$

即 $c(\text{Fe}^{3+}) = 0.075 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

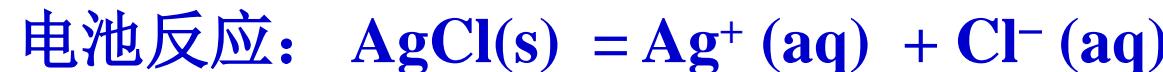


4、计算 K_{sp}^\ominus 或溶液的pH值

(a) 计算 K_{sp}^\ominus

例12 设计一个原电池计算难溶盐 $\text{AgCl}(s) \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$ 在298.15 K 的 K_{sp}^\ominus 。

解法一：设计原电池：(-)Ag| $\text{Ag}^+(\text{aq})$ || $\text{Cl}^-(\text{aq})$ | $\text{AgCl}(s)$ |Ag(+)



$$\ln K_{sp}^\ominus = \frac{FE^\ominus}{RT}$$

$$\ln K_{sp}^\ominus = \frac{F(E_+^\ominus - E_-^\ominus)}{RT} = \frac{F(E_{\text{AgCl}/\text{Ag}}^\ominus - E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\ominus)}{RT}$$

$$K_{sp}^\ominus = 1.8 \times 10^{-10}$$

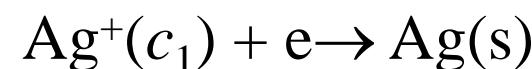


解法二（教材上的解法）：

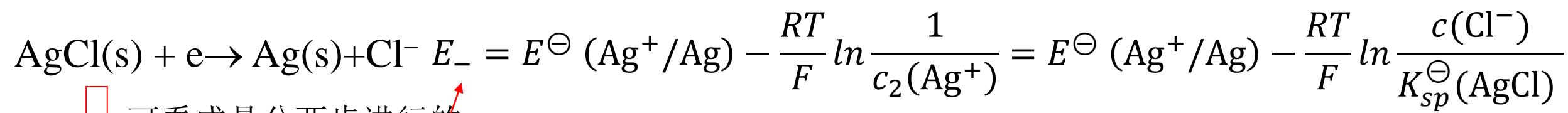
设计原电池：(-)Ag|AgCl(s)|Cl⁻(0.010 mol·L⁻¹) || Ag⁺(0.010 mol·L⁻¹) |Ag(+)

实验测得该电池的电动势 $E = 0.34 V$ 。

分别计算正极的电极电势和负极的电极电势：



$$E_+ = E^\ominus(\text{Ag}^+/\text{Ag}) - \frac{RT}{F} \ln \frac{1}{c_1(\text{Ag}^+)}$$



可看成是分两步进行的



$$E = E_+ - E_- = \frac{RT}{F} \ln \frac{c(\text{Ag}^+)c(\text{Cl}^-)}{K_{sp}^\ominus(\text{AgCl})}$$

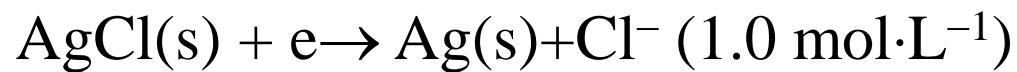
$$K_{sp}^\ominus(\text{AgCl}) = 1.8 \times 10^{-10}$$

解法一为通过理论计算获得 K_{sp}^\ominus ；解法二为通过实验测定获得 K_{sp}^\ominus 。

$E^\ominus(\text{AgCl}/\text{Ag})$ 与 $E^\ominus(\text{Ag}^+/\text{Ag})$ 之间的联系



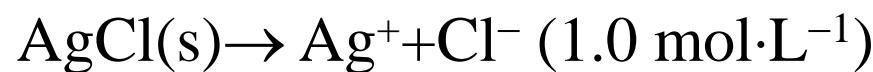
$$E^\ominus(\text{Ag}^+/\text{Ag})$$



$$E^\ominus(\text{AgCl}/\text{Ag})$$



看成是分两步进行



$$E^\ominus(\text{AgCl}/\text{Ag}) = E^\ominus(\text{Ag}^+/\text{Ag}) - \frac{RT}{F} \ln \frac{1}{c(\text{Ag}^+)}$$

$$\therefore c(\text{Ag}^+) = \frac{K_{sp}^\ominus(\text{AgCl})}{c(\text{Cl}^-)} = K_{sp}^\ominus(\text{AgCl})$$

$$\therefore E^\ominus (\text{AgCl}/\text{Ag}) = E^\ominus(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + \frac{RT}{F} \ln K_{sp}^\ominus(\text{AgCl})$$



(b) 计算溶液的 pH值

设某 H^+ 浓度未知的氢电极为: $\text{Pt} \mid \text{H}_2(100 \text{ kPa}) \mid \text{HX}(0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1})$, 求弱酸HX溶液的pH值。

思路: 将该电极与标准氢电极组成一个原电池, 测定其电动势, 即可求得 H^+ 浓度。



实验测得该电池的电动势为0.168 V。

$$E_+ = 0$$

$$E_- = E^\ominus(\text{H}^+/\text{H}_2) - \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{(c(\text{H}^+)/c^\ominus)^2} = \frac{RT}{F} \ln c(\text{H}^+)$$

$$E = E_+ - E_- = 0 - \frac{RT}{F} \ln c(\text{H}^+) = 0.168 \text{ V}$$

解得: $c(\text{H}^+) = 1.45 \times 10^{-3} (\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$

$\text{pH}=2.84$

第四章第三次作业



P221~225
26、28、61、64、65

第四章知识点与学习要求



浙江大学
ZHEJIANG UNIVERSITY

序号	知识点	学习要求		
1	强电解质与弱电解质，活度与活度系数	了解		
2	酸碱质子理论，共轭酸碱对	了解		
3	弱酸弱碱的解离平衡（水的离子积常数，弱酸的解离常数，弱碱的解离常数）		理解	
4	解离度，稀释定律			掌握
5	质子平衡式，一元弱酸弱碱溶液酸度的计算			掌握
6	酸碱平衡的移动原理（同离子效应、盐效应）			掌握
7	溶度积与溶解度，溶度积原理			掌握
8	沉淀-溶解平衡的移动原理			掌握
9	多种沉淀之间的平衡	了解		
10	原电池的表示方法，电极反应，电池反应		理解	
11	电极电势，标准电极电势，可逆电动势，标准可逆电动势		理解	
12	电池反应的热力学			掌握
13	能斯特方程			掌握
14	标准电极电势与标准平衡常数			掌握



浙江大学
ZHEJIANG UNIVERSITY

THANKS
