



# 普通化学 (乙)

## 第4章 溶液中的化学平衡

主讲老师：厉刚



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



浙江大学  
ZHEJIANG UNIVERSITY

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。

NH<sub>3</sub>分子中，N的氧化数为-3，H的氧化数为+1。

CH<sub>4</sub>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 $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$ 、 $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$ 、 $\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$ 、 $\text{H}^+/\text{H}_2$ 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）**

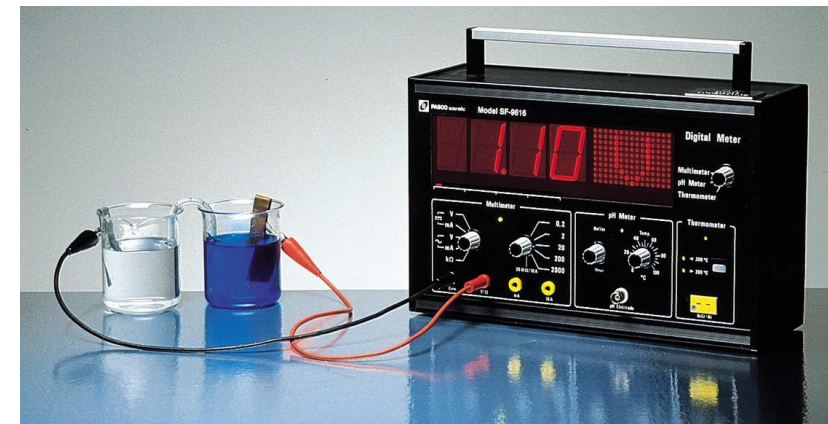
**正极：**电势高的电极。得电子的电极。

**负极：**电势低的电极。失电子的电极。

**阴极与阳极的规定（得失电子）**

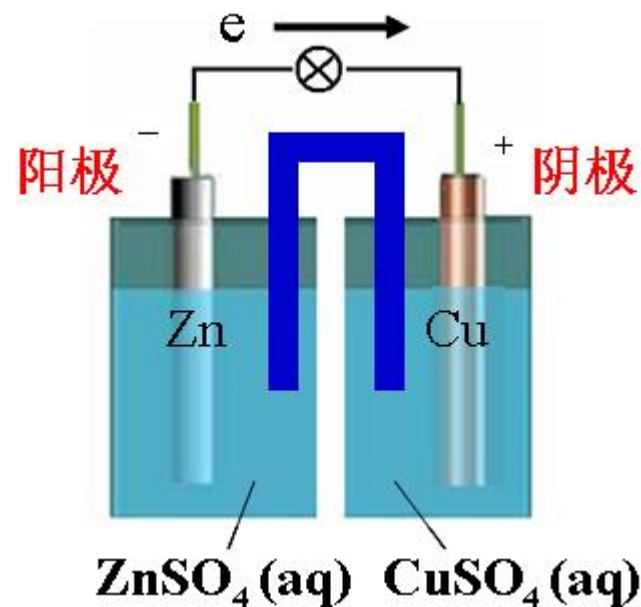
**阴极：**得电子，发生还原反应的电极。

**阳极：**失电子，发生氧化反应的电极。



原电池装置

# 电极反应和电池反应



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

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 $100 \text{ kPa}$ 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。



**解：** 负极：  $\text{Sn}^{2+} \rightarrow \text{Sn}^{4+} + 2\text{e}^-$

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

**原电池符号：**



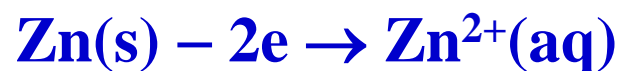
## 2、电极电势

两个电极的电势差称为原电池的电动势 ( $E$ ) 。

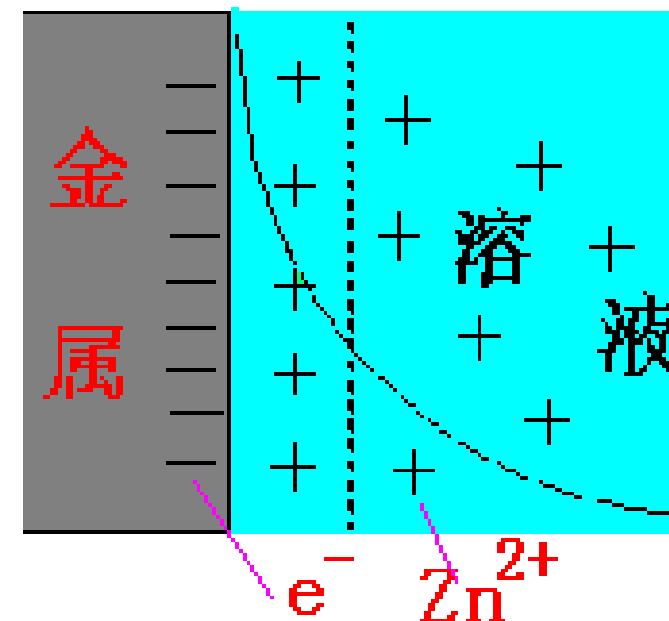
每个电极的电势如何产生？

电极的电势起源于电极表面的半反应。

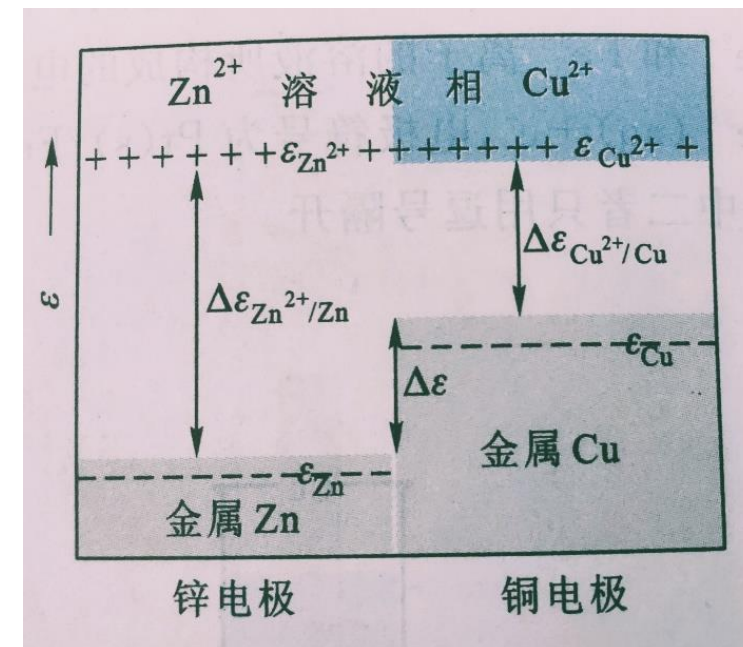
以锌电极为例：



$\text{Zn}^{2+}$  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**。

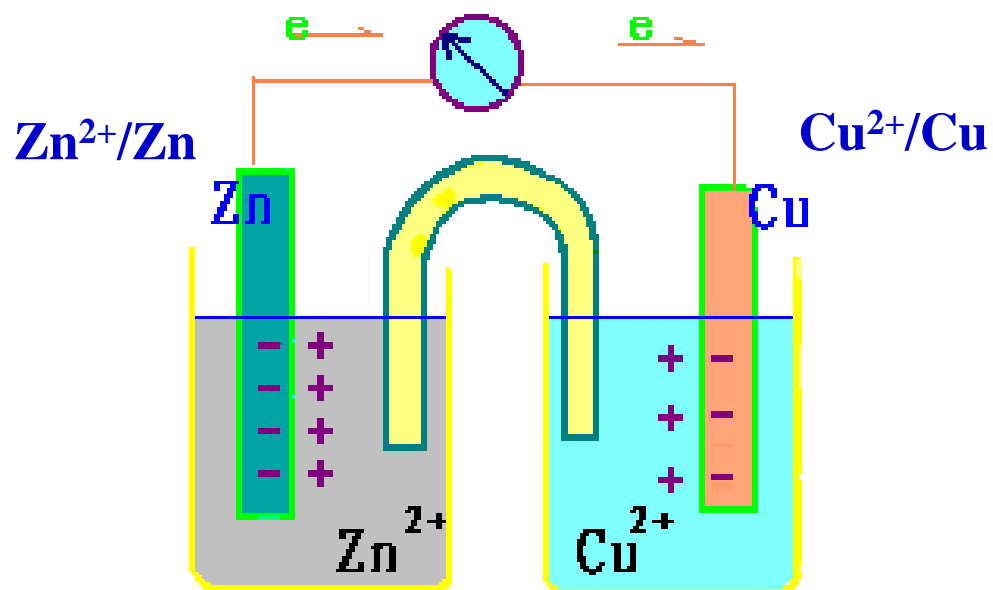


- ◆当半反应达平衡时，双电层具有确定的电势差。
- ◆金属越容易失去电子，金属离子的水合作用越强，双电层的电势差越大！
- ◆锌电极的双电层电势差 > 铜电极的双电层电势差
- ◆以溶液相的电势为基准，由图可知，  
锌电极的电极电势 < 铜电极的电极电势
- ◆双电层理论由德国电化学家Nernst于1889年提出。



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： $E(\text{氧化型/还原型})$ ，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。

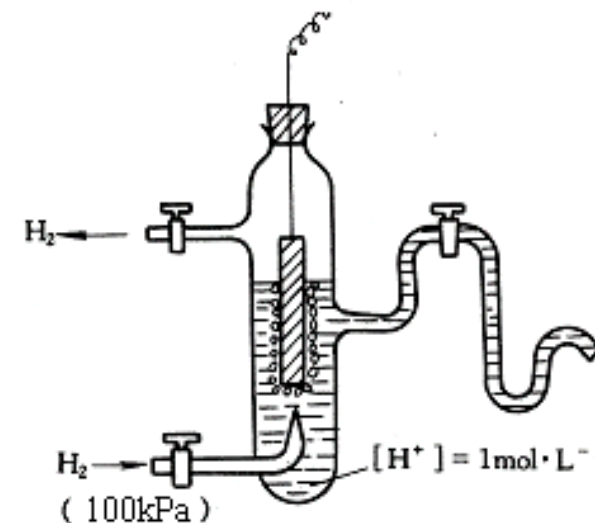
$$E = E(\text{电对}) - E(\text{标准氢电极})$$

◆ 标准氢电极表示为：Pt | H<sub>2</sub>(100 kPa) | H<sup>+</sup>(1 mol·L<sup>-1</sup>)。

规定：E<sup>⊖</sup>(H<sup>+</sup>/H<sub>2</sub>) = 0.0000 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<sup>-1</sup>，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	$E^{\ominus}/\text{V}$
$\text{Li}^+ + \text{e}^- = \text{Li}$	-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 $E(\text{Ox/Red})$ 为强度性质物理量，无加和性，与半反应的写法无关，

如： $\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- = \text{Zn}(\text{s})$        $E^\ominus(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0.762 \text{ V}$

$2\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 4\text{e}^- = 2\text{Zn}(\text{s})$        $E^\ominus(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0.762 \text{ V}$

(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 ( $\Delta G$ ) 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  $\xi$  mol，则电路中共有  $n \cdot \xi$  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 $\Delta_r G_m^\ominus$ 。

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

$$E_-^\ominus = 1.33 \text{ V}$$

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

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

**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：



$$\Delta_{\text{f}}G_{\text{m}}^\ominus / (\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}) \quad -147 \quad 0$$

得，  $\Delta_{\text{r}}G_{\text{m}}^\ominus = 147 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

由  $\Delta_{\text{r}}G_{\text{m}}^\ominus = -nFE^\ominus(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$

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

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



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

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： $\text{Ox(氧化型)} + ne^- = \text{Red(还原型)}$

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

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

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

# 关于能斯特方程的举例说明



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

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

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

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

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

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

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

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： **$\text{Ox(氧化型)} + ne^- = \text{Red(还原型)}$** 。  
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。

酸性介质中氧气电极的电极反应： $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$

其能斯特方程为：

$$E(\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}) = E^\theta (\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}) - \frac{RT}{4F} \ln \frac{1}{[p(\text{O}_2)/p^\theta][c(\text{H}^+)/c^\theta]^4}$$

电对 $\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2$ 的电极反应为： $\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{MnO}_2(\text{s}) + 4\text{OH}^-$

其能斯特方程为：

$$E(\text{MnO}_4^- / \text{MnO}_2) = E^\theta (\text{MnO}_4^- / \text{MnO}_2) - \frac{RT}{3F} \ln \frac{[c(\text{OH}^-)/c^\theta]^4}{c(\text{MnO}_4^-)/c^\theta}$$

**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：

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

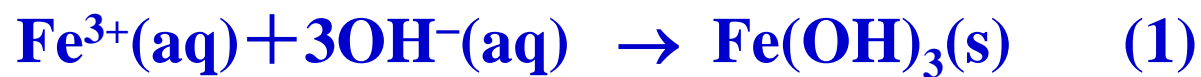
**例5** 已知电极反应： $\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $E^\ominus(\text{NO}_3^-/\text{NO}) = 0.96 \text{ V}$ 。  
计算当  $c(\text{NO}_3^-) = 1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $p(\text{NO}) = 100 \text{ kPa}$ ,  $c(\text{H}^+) = 1.0 \times 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  时的  
 $E(\text{NO}_3^-/\text{NO})$ 。

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

可见， $\text{NO}_3^-$  的氧化能力随酸度的降低而降低。

**例6** 298 K时，在 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 的混合溶液中加入NaOH时，有 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 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：



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

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

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

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

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

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

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



## 3.3 电极电势的应用

### 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。



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

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

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



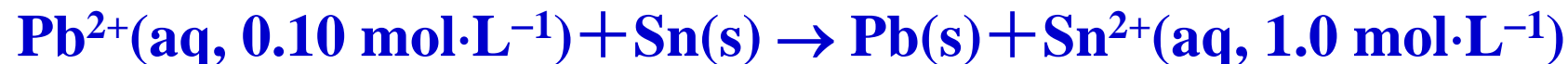
## 2、判断氧化还原反应进行的方向

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 $\text{H}^+$ 和 $\text{OH}^-$ 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。

例如反应： $\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{I}^- + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{HAsO}_2 + \text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

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 $\text{pH}=8$ ，而其它物质的浓度仍为 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，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（ $\text{pH}$ 太高， $\text{I}_2$ 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， $\text{I}_2$ 能氧化 $\text{HAsO}_2$ 。

# 形成配合物对氧化还原反应方向的影响



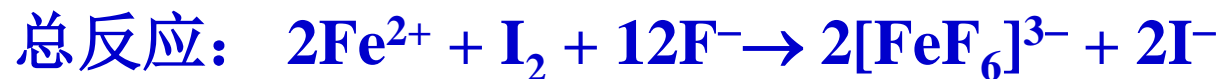
如果金属离子在溶液中形成配离子，金属离子的氧化还原性也会发生变化。



由电极电势可知， $\text{Fe}^{3+}$ 可以把 $\text{I}^-$ 氧化为 $\text{I}_2$ ，其反应为



如果向该反应系统中加入 $\text{F}^-$ ， $\text{Fe}^{3+}$ 与 $\text{F}^-$ 形成 $[\text{FeF}_6]^{3-}$ ，降低了 $[\text{Fe}^{3+}]$ ， $E(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$ 变小， $\text{Fe}^{3+}$ 的氧化能力低于 $\text{I}_2$ ，上述氧化还原平衡向左移动， $\text{I}_2$ 被还原为 $\text{I}^-$ 。





**例9** 在含  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{I}^-$  三种离子的混合溶液中，欲使  $\text{I}^-$  氧化为  $\text{I}_2$ ，而不使  $\text{Br}^-$ 、 $\text{Cl}^-$  氧化，在常用的氧化剂  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  和  $\text{KMnO}_4$  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  $\text{KMnO}_4$  作氧化剂，在酸性介质中  $\text{KMnO}_4$  能将  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{I}^-$  全氧化成  $\text{I}_2$ 、 $\text{Br}_2$ 、 $\text{Cl}_2$ 。

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  $\text{I}^-$ 。

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

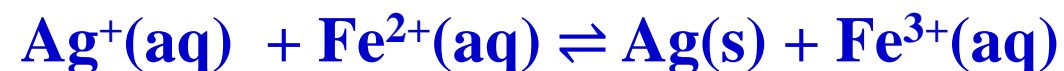
$E_-^\ominus = E^\ominus(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.771 \text{ V}$

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

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

$$K^\ominus = 3.0$$

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



起始浓度/(mol·L <sup>-1</sup> )	1.0	0.10	0
-----------------------------	-----	------	---

平衡浓度/(mol·L <sup>-1</sup> )	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： $(-)\text{Ag}|\text{Ag}^+(\text{aq})||\text{Cl}^-(\text{aq})|\text{AgCl(s)}|\text{Ag}(+)$

正极反应：  $\text{AgCl(s)} + \text{e}^- = \text{Ag} + \text{Cl}^-(\text{aq})$

负极反应：  $\text{Ag} - \text{e}^- = \text{Ag}^+(\text{aq})$

电池反应：  $\text{AgCl(s)} = \text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$

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

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

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

解法二（教材上的解法）：

设计原电池：(-)Ag|AgCl(s)|Cl<sup>-</sup>(0.010 mol·L<sup>-1</sup>) || Ag<sup>+</sup>(0.010 mol·L<sup>-1</sup>) |Ag(+)

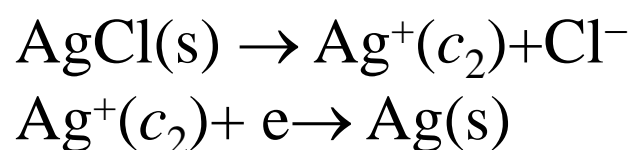
实验测得该电池的电动势  $E = 0.34 \text{ V}$ 。

分别计算正极的电极电势和负极的电极电势：

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

$$\text{AgCl}(\text{s}) + \text{e} \rightarrow \text{Ag}(\text{s}) + \text{Cl}^- \quad E_- = E^\ominus (\text{Ag}^+/\text{Ag}) - \frac{RT}{F} \ln \frac{1}{c_2(\text{Ag}^+)} = E^\ominus (\text{Ag}^+/\text{Ag}) - \frac{RT}{F} \ln \frac{c(\text{Cl}^-)}{K_{\text{sp}}^\ominus (\text{AgCl})}$$

↓ 可看成是分两步进行的



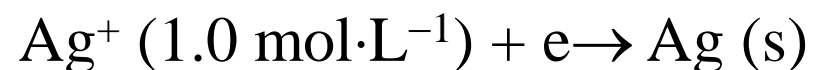
$$E = E_+ - E_- = \frac{RT}{F} \ln \frac{c(\text{Ag}^+)c(\text{Cl}^-)}{K_{\text{sp}}^\ominus (\text{AgCl})}$$

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

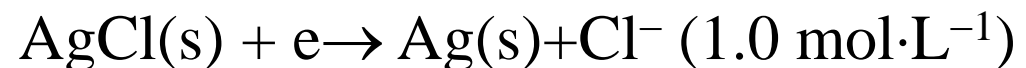
解法一为通过理论计算获得  $K_{\text{sp}}^\ominus$ ；解法二为通过实验测定获得  $K_{\text{sp}}^\ominus$ 。



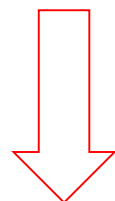
# $E^{\ominus}(\text{AgCl}/\text{Ag})$ 与 $E^{\ominus}(\text{Ag}^+/\text{Ag})$ 之间的联系



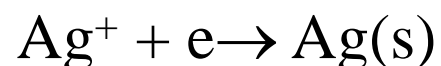
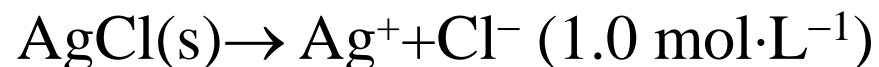
$$E^{\ominus}(\text{Ag}^+/\text{Ag})$$



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



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 $\text{H}^+$ 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 $\text{H}^+$ 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



浙江大学  
ZHEJIANG UNIVERSITY

**P221~225**

**26、 28、 61、 64、 65**

# 第四章知识点与学习要求



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

# THANKS

---