

6.5 氧化还原平衡

- ★ 6.5.1 氧化还原反应
- ★ 6.5.2 原电池
- ★ 6.5.3 电极电势
- ★ 6.5.4 电极电势的应用
- ★ 6.5.5 能斯特方程
- ★ 6.5.6 元素电势图及其应用

6.5.1 氧化还原反应

21世纪高等院校教材

有电子得失或电子转移的反应被称为**氧化还原反应**.

主 编 章伟光

副主编 申俊英 万 霞 李志强 钟声亮 吴云影



└─▶ 电子得失



└─▶ 电子转移

1. 氧化值

1) 氧化值的定义

元素的**氧化值** (又称氧化态) 是某元素一个原子的荷电数. 这种荷电数可由假设把每个键中的电子指定给电负性更大的原子而求得.

2) 氧化值的确定规则

- ① 单质中元素的氧化值为零.
- ② 氟化物中氟的氧化值皆为-1.
- ③ 通常, 氧在一般氧化物中的氧化值为-2; 但是在过氧化物中, 氧的氧化值为-1; 在超氧化物中氧化值为-1/2; 在臭氧化物中氧化值为-1/3; 在 $O_2[PtF_6]$ 中, 氧化值为+1; 在 OF_2 中氧化值为+2.

④ 在大多数化合物中, 氢的氧化值为+1; 只有在金属氢化物中氢的氧化值为-1.

⑤ 多原子分子中, 所有元素的氧化值的代数总和等于零. 而单原子离子的氧化值等于它所带的电荷数. 多原子离子中, 所有元素的氧化值的代数总和等于该离子所带的电荷数.

2. 氧化还原反应方程式的配平

1) 氧化还原半反应式

任何一个氧化还原反应可分解为两个“半反应式”，其中一个为氧化反应，一个为还原反应。对半反应式有如下几个规律：

(1) 书写规则：高氧化态 $+ne^-$ ==低氧化态
又可写成：氧化型(剂) $+ne^-$ ==还原型(剂)

(2) 半反应式必须是配平的, 对于水溶液体系, 必须写成离子方程式。

编 章伟光

副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

(3) 一个半反应式中发生氧化态变动的元素只有一个。其电对符号为“氧化型/还原型”。例如电对的电极电势表示为

E^{\ominus} 氧化型/还原型。

2) 氧化还原方程式的配平方法

21世纪高等院校教材

① 氧化值法

无机化学

主 编 章伟光

副 编 曹俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

((1)) 求元素氧化值的变化值

((2)) 调整系数,使氧化值的变化值相等(即升高的氧化值数等于降低的氧化值数)。

((3)) 配平反应前后氧化值未发生变化的原子个数以及电荷数。

无机化学

主 编 章伟光

副 编 李发强 钟声亮 吴云影

配平了的氧化还原反应方程式必须满足两个条件：首先，氧化剂和还原剂的氧化值的变化值必须相等；其次，方程式两边的各种元素的原子个数必须相等，而且电荷数也必须相等。

例题

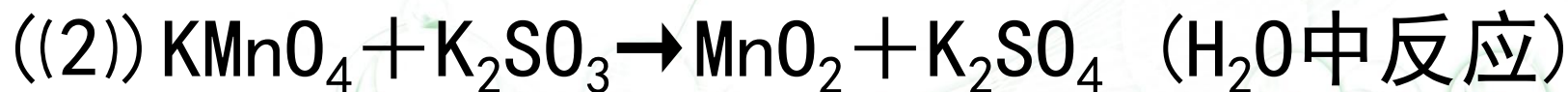
21世纪高等院校教材

无机化学

主 编 章伟光

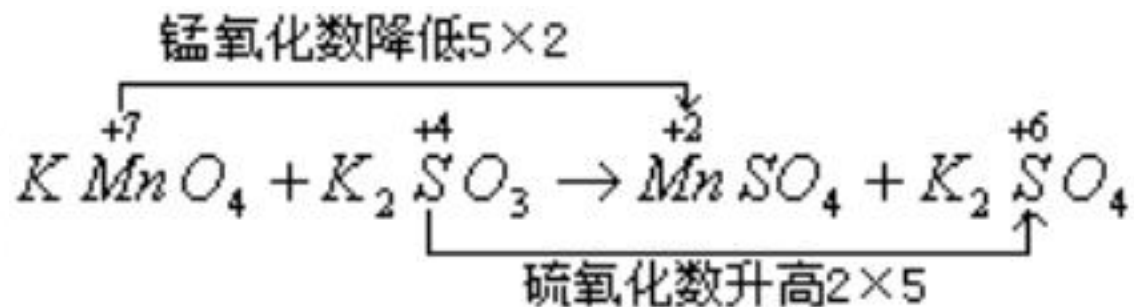
副主编 申俊英 万 霞 李志强 钟声亮 吴云影

6. 38 配平高锰酸钾与亚硫酸钾在不同介质中的反应方程式:



解：以(1)为例说明

第一步：配平反应前后元素氧化数的变化值
(采用氧化值法)。



第二步：原子数配平

一般以氧原子为基准。

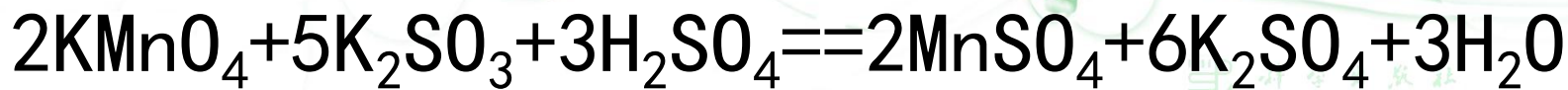
反应前：氧原子数 $=2 \times 4 + 5 \times 3 = 23$

反应后：氧原子数 $=5 \times 4 = 20$

反应前多了3个氧原子，在酸性介质中，可以用6个 H^+ （即3分子 H_2SO_4 ）与之结合，生成3分子水，这样氧原子数得到配平。

再配平其他的原子

配平后的反应方程式如下：



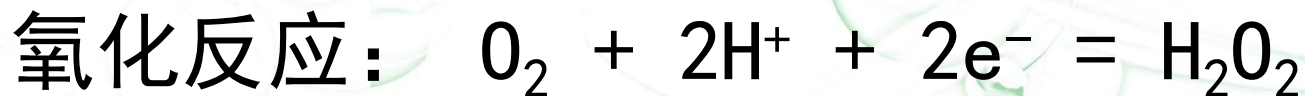
② 离子电子法

21世纪高等院校教材

(1) 先将化学反应方程式改写为离子方程式, 并分解成氧化反应和还原反应两个半反应式



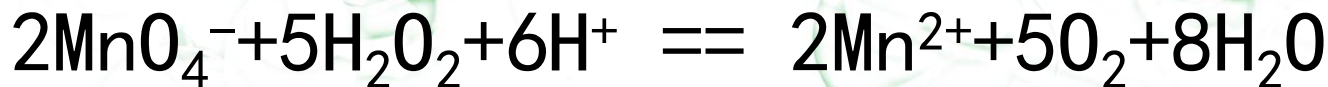
(2) 配平两个半反应, 使半反应两边的原子个数和电荷数均相等。



(3) 根据氧化剂获得电子数和还原剂失去电子数必须相等的原则, 乘以最小公倍数, 使电子得失的总数相等.



(4) 将还原反应减去氧化反应, 并消去同类相, 合并后成为一个配平的离子方程式.



配平的难点是未发生电子得失的原子个数的配平

在进行未发生电子得失的H和O原子数配平时, 有下列规律:

(1) 反应在酸性介质中进行, 则方程式两边根据需要均可出现 H^+ 或 H_2O , 但绝不能出现 OH^- . 如果反应前氧原子数小于反应后的, 则在左边加上 H_2O , 右边生成 H^+ ; 反之, 则左边加 H^+ , 右边生成 H_2O .

无机化学

主 编 章伟光

副主编 申俊英 万 霞 李志强 钟声亮 吴云影

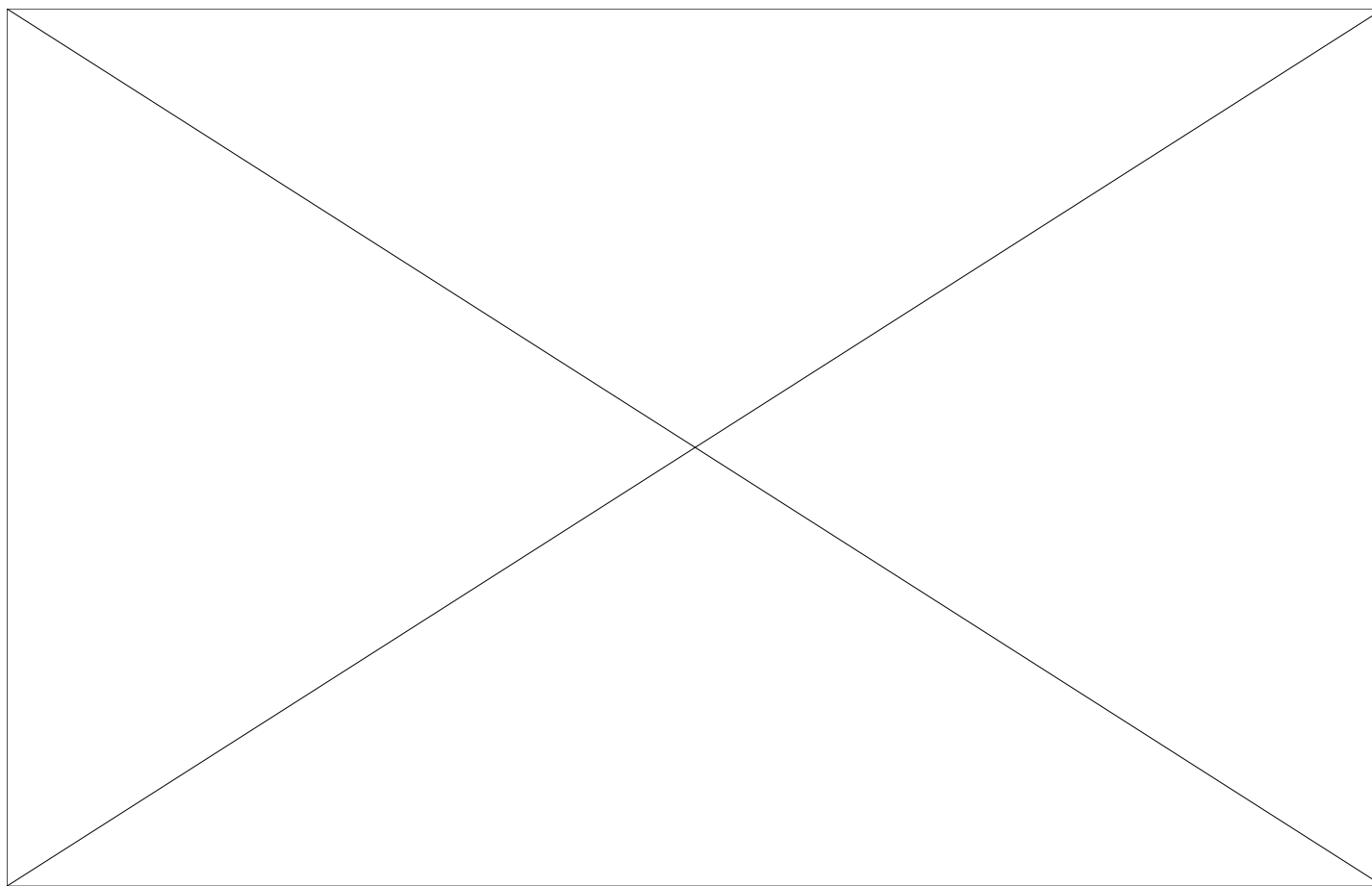
(2) 反应在碱性介质中进行, 则方程式两边根据需要均可出现 OH^- 或 H_2O , 但绝不能出现 H^+ . 如果反应前氧原子数小于反应后的, 则在左边加上 OH^- , 右边生成 H_2O ; 反之, 则左边加 H_2O , 右边生成 OH^- .

(3) 反应在中性介质中进行, 则左边加 H_2O , 右边(产物)根据需要均可出现 H^+ 或 OH^- .

6.5.2 原电池

1. 氧化还原反应与原电池

Cu-Zn原电池装置



1) 原电池的定义

21世纪高等院校教材

能把化学能转变为电能的装置称为原电池。

2) 原电池的组成

主 编 章伟光

副主编 申俊英 万 霞 李志强 钟声亮 吴云影

(1) 氧化还原反应必须是自发进行的反应

(2) 氧化和还原反应必须在两极上分别进行，所以原电池一般由两个半电池和一个盐桥组成。

在原电池中发生还原反应，获得电子的一极（即含氧化剂的一极）称为正极；而发生氧化反应，失去电子的一极（即含还原剂的一极）称为负极。

(3) 原电池的两个半电池间的电解液必须沟通，可用隔膜或盐桥。

3) 原电池的表示方法

21世纪高等院校教材



书写原电池符号的规则：

主 编 章伟光

副主编 申俊英 万 霞 李志强 钟声亮 吴云影

① 负极“(-)”写在左边，正极“(+)”写在右边，盐桥用“||”表示。

② 半电池中两相界面用“|”分开，同相不同物种用“,”分开。溶液，气体要注明浓度和分压(c_B , p_B) (如果不标浓度和分压，则默认为标准浓度($1 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)和标准压力(10^5Pa)。

科学出版社

③ 当半电池的还原型不是可导电的金属固体时, 需使用惰性电极.

常用的惰性电极有石墨和金属铂两种电极.

对于纯液体、固体和气体, 习惯写在惰性电极旁边. 因与惰性电极之间存在界面, 要用“|”分开.

练习题

21世纪高等院校教材

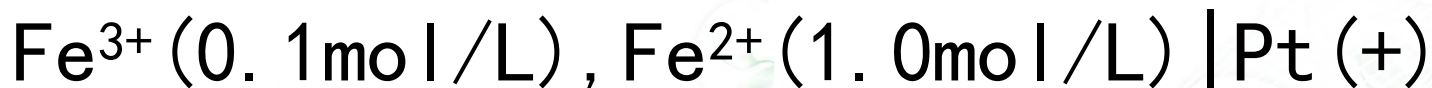
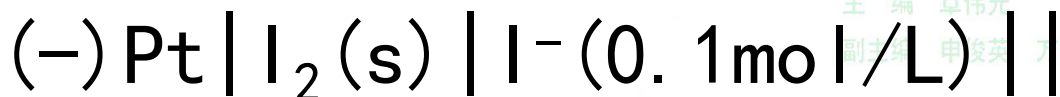
无机化学

主 编 章伟光

副 编 申俊英 万霞

李志强 钟声亮 吴云影

6. 39 写出下列原电池的电极反应和电池总反应



6. 40 把反应： $5\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{Mn}^{2+} + 8\text{H}_2\text{O} = 2\text{MnO}_4^- + 10\text{SO}_4^{2-} + 16\text{H}^+$ 组成原电池，写出其正确的原电池符号和正负极反应。

2. 原电池的电动势

电池电动势 E_{MF} 等于原电池正极的电极电势减去负极的电极电势。

编 章伟光
副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

$$E_{MF} = E(+)-E(-)$$

当电池中各物态均处于各自的标准态时的电动势称为标准电动势,用 E_{MF}^{θ} 表示。

$$E_{MF}^{\theta} = E^{\theta}(+) - E^{\theta}(-)$$

练习题

21世纪高等院校教材

无机化学

主 编 袁伟光

副 编 李志强 钟志军 吴云影

6.41 用反应： $\text{Zn} + 2\text{Ag}^+ \rightleftharpoons 2\text{Ag} + \text{Zn}^{2+}$ 组成原电池. 当 $[\text{Zn}^{2+}]$ 和 $[\text{Ag}^+]$ 均为 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 在 298.15 K 时, 该电池的标准电池电动势为()

(A) $E_{\text{MF}}^\theta = 2E^\theta (\text{Ag}^+/\text{Ag}) - E^\theta (\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$

(B) $E_{\text{MF}}^\theta = [E^\theta (\text{Ag}^+/\text{Ag})]^2 - E^\theta (\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$

(C) $E_{\text{MF}}^\theta = E^\theta (\text{Ag}^+/\text{Ag}) - E^\theta (\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$

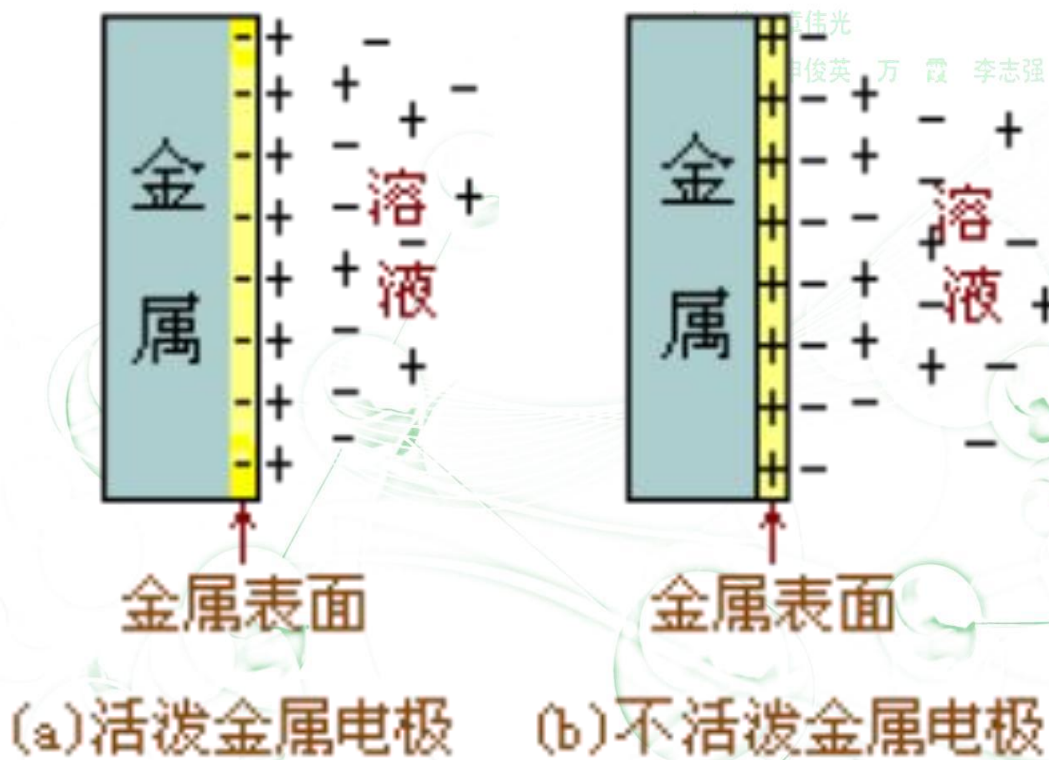
(D) $E_{\text{MF}}^\theta = E^\theta (\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) - E^\theta (\text{Ag}^+/\text{Ag})$

6.5.3 电极电势

21世纪高等院校教材

无机化学

1. 电极电势的产生



金属电极电势的产生

当把金属放入其盐溶液中时会发生金属离子脱离金属表面进入溶液的过程;同时也发生溶液中的金属离子获得电子沉积到金属表面上的过程. 当这两个过程达到平衡时:



这时, 金属表面本身所带电荷与金属表面附近溶液所带电荷恰好相反, 形成一个双电层. 该双电层之间存在电位(势)差, 这种由于双电层的作用在金属和其盐溶液之间产生的电位差就是金属的电极电势.

2. 电极电势的表示

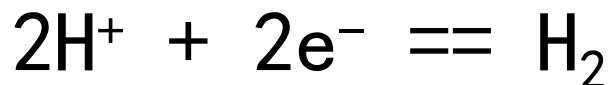
对于一般的电极反应可写为：



其电极电势表示为： $E(\text{氧化型}/\text{还原型})$ ， n 是电极反应中的电子转移数。

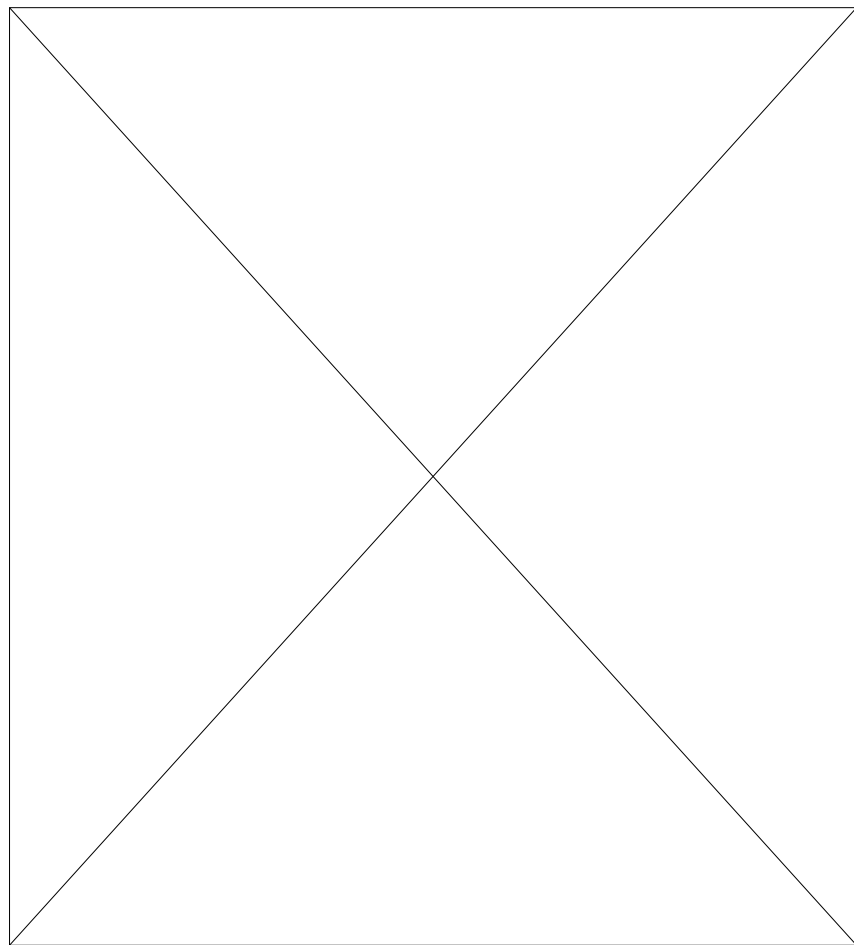
3. 标准氢电极

H₂与溶液中H⁺可达平衡:



在氢气分压为100kPa和氢离子浓度为1.0mol·L⁻¹时,上述电极所产生的电势差就是标准氢电极的电极电势,人为规定其为零.即

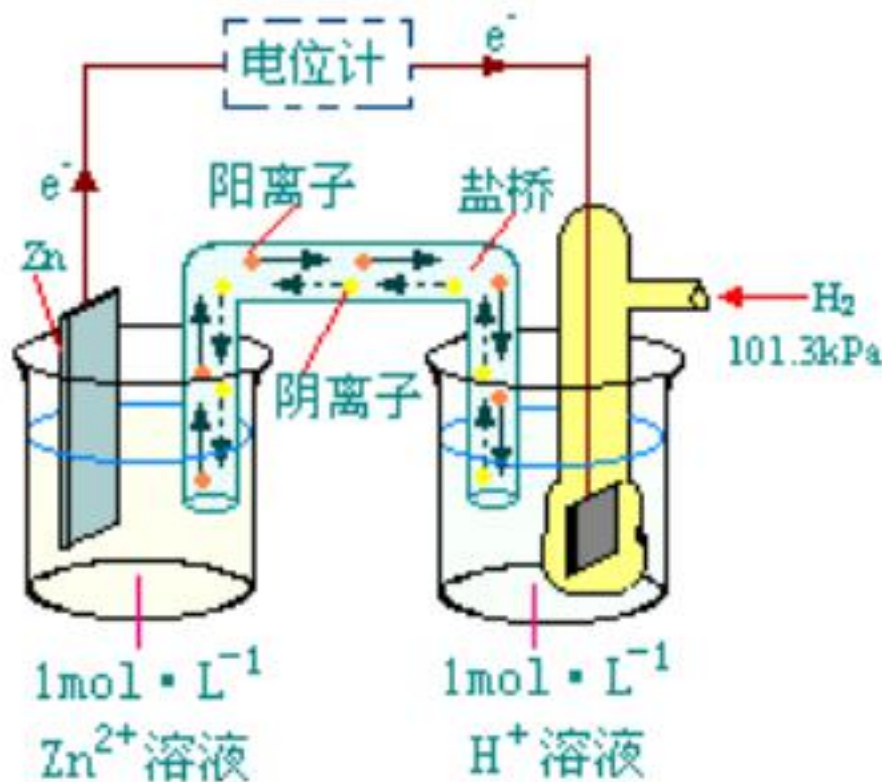
$$E^\ominus (\text{H}^+/\text{H}_2) = 0.0000\text{V}$$



4. 标准电极电势

21世纪高等院校教材

用标准氢电极与各种物质标准状态下的电极组成原电池, 由实验法测定原电池的电动势数值, 就可以计算该电极的**标准电极电势**.



在电极中对物质的**标准态**的规定为：

(1) 电极中出现的离子或物质的浓度均为
 $1.0\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

(2) 气体其分压为1个标准压力(即 10^5Pa)

(3) 纯液体和固体为纯净物质, 其浓度不写入.

标准电极电势用符号 E^\ominus 氧化型/还原型表示.

例题

21世纪高等院校教材

无机化学

主编 章伟光

副主编 吴云

6.42 是否所有的标准电极电势都可用上述的实验方法直接测得?如Fe, Ni, W等金属的电极电势如何获得?活泼金属Na, K, Li等遇水立即反应,又如何获得其半反应: $M^+(aq) + e \rightleftharpoons M(s)$ 的电极电势值?



解：并不是所有的标准电极电势都可用与氢电极组成原电池方法的直接测得。如Fe, Ni, W等金属的电极电势就不能采用此法，因这些电极难以建立稳定的平衡电势，即不能形成稳定的可逆电极系统，则不能用实验方法测得。同样，由于活泼金属Na, K, Li等遇水立即反应，这些金属在水溶液中也不能建立稳定的平衡电势，无法直接测定。对于这些电极，可根据热力学数据计算得到。



5. 标准电极电势表的使用

21世纪高等院校教材

电极电势表的编制有多种方式,下面对表的使用作几点说明。

((1)) 按照国际惯例, 电池半反应一律用还原过程 $M^{z+} + ze^{-} = M$ 表示, 因此电极电势是还原电势

((2)) 该表为298.15K时的标准电极电势. 因为电极电势随温度的变化(温度系数)不大, 所以,

在室温下一般均可应用表中数值.
((3)) 标准电极电势表分为酸表和碱表, 什么时候查酸表, 什么时候查碱表, 有下列规律可循:

科学出版社

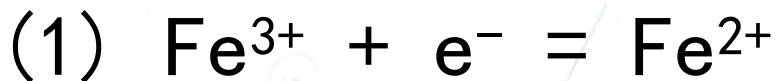
a. 在电极反应中, H^+ 无论在反应物或产物中出现皆查酸表;

b. 在电极反应中, OH^- 无论在反应物或产物中出现皆查碱表;

c. 在电极反应中没有 H^+ 或 OH^- 出现时, 可以从存在状态来考虑.

练习题

6.43 下列几个电极反应,你认为应排入酸表还是碱表?为什么?



无机化学

主 编 章伟光

副主编 申俊英 万 霞 李志强 钟声亮 吴云影

6.44 已知, 半电池反应: $\text{I}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{I}^-$,
 $E^\theta = 0.535\text{V}$

求: $2\text{I}^- \rightleftharpoons \text{I}_2 + 2\text{e}^-$ $E^\theta = ?$

$\text{I}^- \rightleftharpoons 1/2\text{I}_2 + \text{e}^-$ $E^\theta = ?$

$1/2\text{I}_2 + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{I}^-$ $E^\theta = ?$

6.5.4 电极电势的应用

世纪高等院校教材

1. 判断氧化剂和还原剂的强弱

主 编 章伟光

副主编 申俊英 万 霞 李志强 钟高亮 吴云影

标准电极电势数值越小, 其还原型的还原能力越强, 而氧化型的氧化能力越弱. 反之, 标准电极电势数值越大, 其氧化型的氧化能力越强, 而还原型的还原能力越弱.

例题

21世纪高等院校教材

6.45 根据下列电极电势值回答下列问题:

	E^θ / V
$\text{Fe}^{3+} + e^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	0.77
$\text{Cl}_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$	1.36
$\text{I}_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{I}^-$	0.54
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1.51
$\text{Fe}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Fe}$	-0.44

- (1) 哪个是最强的氧化剂, 哪个是最强的还原剂?
- (2) 要使 Cl^- 氧化应选何氧化剂?
- (3) 要使 Fe^{3+} 还原应选何还原剂?

2. 判断氧化还原反应的方向

21世纪高等院校教材

(1) 氧化还原反应自发进行的方向为：

强氧化型1+强还原型2==弱还原型1+弱氧化型2

(2) 也可用原电池的电动势来判断：

$$E_{MF}^{\theta} = E^{\theta} (+) - E^{\theta} (-)$$

若 $E_{MF}^{\theta} > 0$ ，则**标态下**反应自发正向(向右)进行

若 $E_{MF}^{\theta} < 0$ ，则**标态下**反应自发逆向(向左)进行

注意：用 E_{MF}^{θ} 判断的是标准状态下的方向，在非标准状态下应使用奈斯特方程求出 E_{MF} ，根据其值是否大于零来判断反应方向。

科学出版社

3. 判断氧化还原反应进行的程度

21世纪高等院校教材

根据标准自由能变化和热力学平衡常数的关系可推出：

体系的自由能在恒温恒压下减少的值等于体系作最大有用功的能力，在标态下有：

$$\Delta_r G_m^\theta = -nFE_{MF}^\theta$$

标态下电
池电动势

标态下反应的
摩尔自由能变

反应电子
得失总数

法拉第常数
96.487kJ/V · mol

无机化学

主 编 章伟光

副主编 申俊英 万 霞 李志强 钟声亮 吴云影

$$\text{又: } \Delta_r G^\theta = -RT \ln K^\theta$$

$$\therefore RT \ln K^\theta = nFE^\theta$$

式中: $T=298.15\text{K}$, $R=8.314\text{J/K} \cdot \text{mol}$, $F=96.487\text{kJ/V} \cdot \text{mol}$, $\ln K=2.303 \lg K$. 代入后得:

$$2.303 \times \frac{RT}{F} = \frac{2.303 \times 8.314 \times 10^{-3} \times 298.15}{96.487}$$
$$= 0.0592 \text{ (V)}$$

由此获得了平衡常数与标准电极电势的关系式

标准电池
电动势

标准电
极电势

$$\lg K^{\theta} = \frac{nE_{MF}^{\theta}}{0.0592} = \frac{n[E^{\theta}(+) - E^{\theta}(-)]}{0.0592}$$

标态下平
衡常数

电子得
失总数

例题

21世纪高等院校教材

6.46 在298K时, 下列半反应的电极电势为:



(1) 判断反应: $3\text{Zn} + 2\text{In}^{3+} \rightleftharpoons 3\text{Zn}^{2+} + 2\text{In}$ 在标态下能否自发进行?

(2) 求反应在298K时的平衡常数.



无机化学

副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

解：(1) 反应的

$$E_{MF}^{\theta} = E^{\theta} (\text{In}^{3+}/\text{In}) - E^{\theta} (\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = 0.414\text{V} > 0$$

即反应可自发向右进行。

(2) 由 $\lg K^{\theta} = nE_{MF}^{\theta} / 0.0592$ 得：

$$\lg K^{\theta} = 6 \times 0.414 / 0.0592 = 41.96$$

$$\therefore K^{\theta} = 9.11 \times 10^{41}$$

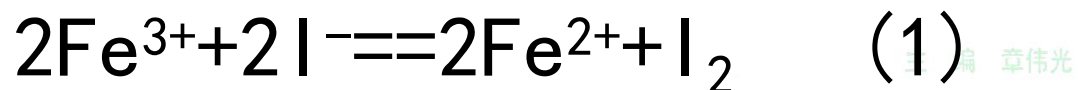


思考题

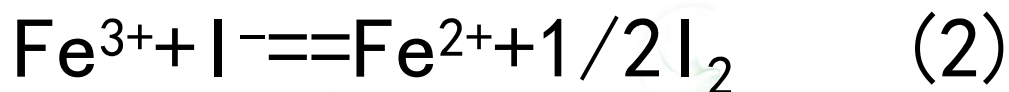
6. 47 平衡常数 K 值与方程式的书写方式有关, 而 E_{MF}^{θ} , E^{θ} 又与方程式的书写方式无关, 但 K^{θ} 值与 E^{θ} 又满足6. 46关系式, 这是否矛盾? 为什么?



解：不矛盾. 以反应 $2\text{Fe}^{3+}+2\text{I}^{-}\rightleftharpoons 2\text{Fe}^{2+}+\text{I}_2$ 为例.



主编 章伟光
副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影



反应(1)的 $\lg K^{\theta}_1 = n_1 E_{\text{MF}}^{\theta} / 0.0592 = 2E_{\text{MF}}^{\theta} / 0.0592$

反应(2)的 $\lg K^{\theta}_2 = n_2 E_{\text{MF}}^{\theta} / 0.0592 = E_{\text{MF}}^{\theta} / 0.0592$

$$\therefore K^{\theta}_1 = K^{\theta}_2{}^2$$



结论

21世纪高等院校教材

无机化学

主编 章伟光

从 K^\ominus 与 E^\ominus 的关系式可以看出, 正、负极标准电势差值越大, 平衡常数也就越大, 反应进行得越彻底. 因此, 可以直接用 E_{MF}^\ominus 的大小来估计反应进行的程度. 按一般标准, 平衡常数 $K \geq 10^5$, 反应向右进行的程度就算相当完全了.

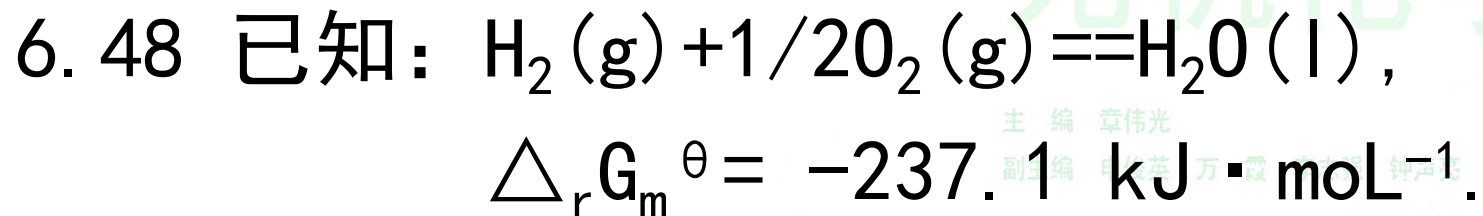
例题

21世纪高等院校教材

无机化学

主 编 章伟光

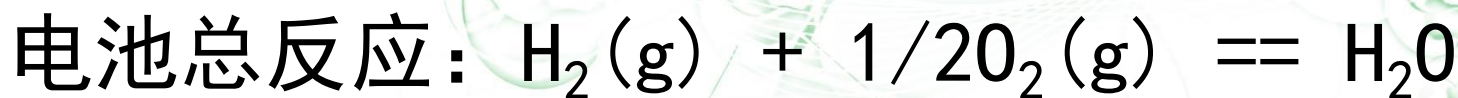
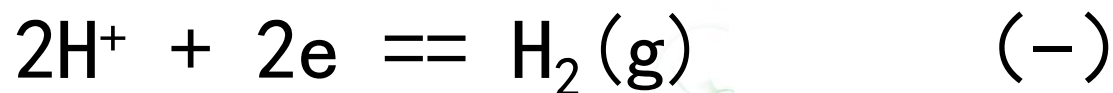
副 主 编 孙 英 万 霞 钟 广 吴 云 影



求半电池反应： $\text{H}^+ + 1/2\text{O}_2 + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$ 的 E^θ



解：因任何一个半反应的电极电势都可假设为由该电极与标准氢电极组成原电池，通过测量电池的电动势而获得。假设以标准氢电极为负极，所求电极为正极，则：



$$\Delta_r G^\theta = -nFE_{\text{MF}}^\theta = -nF[E^\theta(+)-E^\theta(-)] = -nFE^\theta(+)$$

$$\therefore E^\theta(+)= -\Delta_r G^\theta / nF = 237.1 / 2 \times 96.487 = 1.229\text{V}$$

主 编 章伟光

副主编 申俊英 万 霞 李志强 钟声亮 吴云影



4. 应用标准电极电势时应注意的问题

21世纪高等院校教材

(1) 标准电极电势值与半反应的书写方式无关. 电极反应不论写成 $M^{z+} + ze^{-} = M$ 还是写成 $M - ze^{-} = M^{z+}$, 或者同乘以任何系数, 其 E^{\ominus} 值都是不变的.

(2) E^{\ominus} 值大小与反应速度无关.

(3) E^{\ominus} 的应用是有条件的. E^{\ominus} 的数据是在标准状态下水溶液中测出的, 对非水溶液、高温、固相反应是不适用的. 另外, 浓度改变, E 值也会改变.

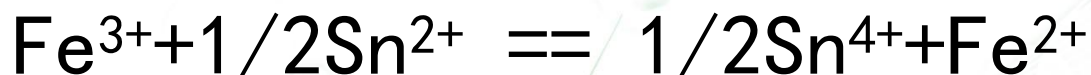
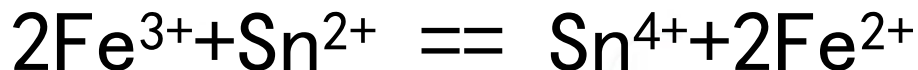
练习题

21世纪高等院校教材

6.49 对于下面两个反应方程式,说法完全正确的是()

主 编 章伟光

副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影



- (A) 两式的 E_{MF}^{θ} , $\Delta_r G_m^{\theta}$, K^{θ} 都相等
- (B) 两式的 E_{MF}^{θ} , $\Delta_r G_m^{\theta}$, K^{θ} 不等
- (C) 两式的 $\Delta_r G_m^{\theta}$ 相等, E_{MF}^{θ} , K^{θ} 不等
- (D) 两式的 E_{MF}^{θ} 相等, $\Delta_r G_m^{\theta}$, K^{θ} 不等

思考题

21世纪高等院校教材

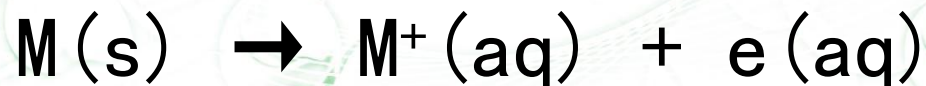
6.50 我们在原子结构一章有此结论：碱金属从上到下，金属活泼性依次增强，即 $\text{Li} < \text{Na} < \text{K}$ 。而根据它们的标准电极电势， $E^\theta(\text{Li}^+/\text{Li}) = -3.04\text{V}$ ； $E^\theta(\text{Na}^+/\text{Na}) = -2.71\text{V}$ ； $E^\theta(\text{K}^+/\text{K}) = -2.93\text{V}$ ，则还原性： $\text{Li} > \text{K} > \text{Na}$ 。如何解释这一矛盾？通过玻恩-哈伯循环的计算来说明为什么 $E^\theta(\text{Li}^+/\text{Li})$ 小于 $E^\theta(\text{Na}^+/\text{Na})$ ？



解：在原子结构一章，我们由元素的电离势结果获得了金属活泼性从上到下依次增强，它描述的变化过程为：



而电极电势描述的过程是在水溶液中：

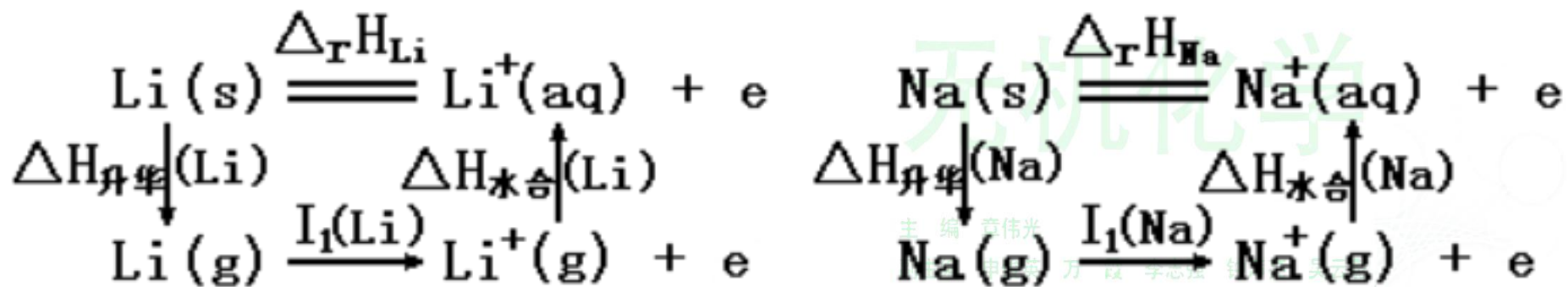


两个反应的条件是不同的(始态和终态不同)，因此结论会不同。



由波恩-哈伯循环得：

21世纪高等院校教材



$$\Delta_r H_{\text{Li}} = \Delta H_{\text{升华}}(\text{Li}) + I_1(\text{Li}) + \Delta H_{\text{水合}}(\text{Li})$$

$$\Delta_r H_{\text{Na}} = \Delta H_{\text{升华}}(\text{Na}) + I_1(\text{Na}) + \Delta H_{\text{水合}}(\text{Na})$$

虽然升华热和电离势都是Li略大于Na(均为吸热)，但由于Li⁺离子半径特别小，其水合能(放热)远大于Na⁺，最终使得 $\Delta_r H_{\text{Li}} < \Delta_r H_{\text{Na}}$ ，所以Li的 $E^\theta(\text{Li}^+/\text{Li})$ 特别小。



6.51 已知下列电对的 E^\ominus 值:

电对 Fe^{2+}/Fe H^+/H_2 Cu^{2+}/Cu I_2/I^- $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$

E^\ominus/V -0.44 0 0.34 0.54 0.68

电对 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ NO_3^-/NO Br_2/Br^- $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ Fe^{3+}/Fe

E^\ominus/V 0.77 0.96 1.08 1.77 -0.036

回答下列问题, 并写出有关离子反应方程式。

(1) 为什么 FeCl_3 溶液能腐蚀铜板?

(2) Fe^{2+} 离子应保存在酸性介质中, 能否在亚铁盐溶液中加入一些 HNO_3 来防止水解?

(3) 在 Br^- 和 I^- 离子的混合溶液中, 只使 I^- 氧化, 应选择氧化剂 H_2O_2 和 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 中的哪一种?

(4) 铁分别与足量稀盐酸和稀硝酸反应, 得到的产物有何不同?

解：(1) 已知 $E^\theta(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})=0.77\text{V}$ ，大于 $E^\theta(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})=0.34\text{V}$ ，所以 Fe^{3+} 可氧化 Cu 生成 Fe^{2+} 和 Cu^{2+} 。

(2) 因 Fe^{2+} 易水解，所以保存在酸性介质中可抑制水解。因 $E^\theta(\text{NO}_3^-/\text{NO})=0.96\text{V}$ ，大于 $E^\theta(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})=0.77\text{V}$ ， NO_3^- 会氧化 Fe^{2+} ，所以不能加入 HNO_3 来抑制水解。

无机化学

(3) 应选择 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. 因 H_2O_2 的氧化能力强, 除与 I^- 能反应外 $[E^\theta(\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) > E^\theta(\text{I}_2/\text{I}^-)]$, 也可氧化 Br^- $[E^\theta(\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) > E^\theta(\text{Br}_2/\text{Br}^-)]$. 而 Fe^{3+} 不能氧化 Br^- $[E^\theta(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) < E^\theta(\text{Br}_2/\text{Br}^-)]$.

(4) 铁与稀盐酸反应得到 Fe^{2+} , 而与稀硝酸反应得到 Fe^{3+} . 因为 $E^\theta(\text{H}^+/\text{H}_2) - E^\theta(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe})$ 的差值大于 $E^\theta(\text{H}^+/\text{H}_2) - E^\theta(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe})$ 的差值, 则Fe首先被氧化为 Fe^{2+} 而非 Fe^{3+} . 如果 Fe^{2+} 继续被氧化为 Fe^{3+} , 则 $E^\theta(\text{H}^+/\text{H}_2)$ 需大于 $E^\theta(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$, 而事实是 $E^\theta(\text{H}^+/\text{H}_2)$ 小于 $E^\theta(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$, 所以铁与稀盐酸反应产物只能是 Fe^{2+} .

铁与稀硝酸反应时, 因硝酸的氧化性强, 生成的 Fe^{2+} 还会继续被氧化到 Fe^{3+} [因 $E^\theta(\text{NO}_3^-/\text{NO}) > E^\theta(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$], 所以铁与稀硝酸反应的最终产物是 Fe^{3+} .

6.5.5 能斯特方程

21世纪高等院校教材

无机化学

主编 章伟光

副主编 申俊芳 王 雷 李志强 钟志章 吴云影

1. 能斯特方程表达式

对于任一电池总反应： $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$

气体常数

$8.314\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

绝对温度

任意态下
物态浓度

$$E_{MF} = E_{MF}^{\theta} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

物态前
之系数

非标态下电
池电动势

标态下电
池电动势

电子得
失总数

法拉第
常数

科学出版社

当温度为298K，代入R、F值，将ln转换为lg，得能斯特方程的表达式为：

非标态下电
池电动势

任意态下
物态浓度

$$E_{MF} = E_{MF}^{\theta} - \frac{0.0592}{n} \lg \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

物态前
之系数

标态下电
池电动势

电子得
失总数

无机化学

而对于半电池反应：



在298K时，能斯特方程形式为：

$$E = E^\theta + \frac{0.0592}{n} \lg \frac{[\text{氧化型}]}{[\text{还原型}]}$$

氧化型浓度系数次方之乘积

还原型浓度系数次方之乘积

非标态下
电极电势

标准电
极电势

半反应得
失电子数

能斯特方程的书写方法

21世纪高等院校教材

无机化学

主编 章伟光

公式中, [氧化型]和[还原型]的浓度表示参与电极反应中所有物质浓度系数次方的乘积而非只是氧化数变化的物质.

纯固体, 纯液体的浓度为常数, 作1处理. 凡是离子或物质使用物质的量浓度 ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$), 而气体用分压 (Pa) 表示.

练习题

21世纪高等院校教材

无机化学

主 编 章伟光

副主编 申俊英 李志强 钟声亮 吴云影

6.52 写出下列电极反应的能斯特方程表示式



解 (1) $E_{Br_2/Br^-} = 1.065 - \frac{0.0592}{2} \lg[Br^-]^2$

(2) $E_{MnO_2/Mn^{2+}} = 1.228 - \frac{0.0592}{2} \lg \frac{[Mn^{2+}]}{[H^+]^4}$

(3) $E_{O_2/H_2O} = 1.229 - \frac{0.0592}{4} \lg \frac{1}{[H^+]^4 \cdot (p_{O_2} / p^\theta)}$

2. 能斯特方程的应用

21世纪高等院校教材

1) 浓度和分压对电极电势的影响

例题

主 编 章伟光

副主编 申俊英 万 霞 李志强 钟声亮 吴云影

6.53 已知 $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2$, $E^\theta(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0.00\text{V}$,
求电对 H^+/H_2 在 HAc 溶液中的电极电势
[已知: $C_{\text{HAc}} = 0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $p(\text{H}_2) = 96000\text{Pa}$,
 $K_a^\theta(\text{HAc}) = 1.74 \times 10^{-5}$]

解：因求算的是非标态下的电极电势，则由能斯特方程得：

$$E(H^+ / H_2) = E^\theta(H^+ / H_2) + \frac{0.0592}{2} \lg \frac{([H^+] / C^\theta)^2}{(p_{H_2} / p^\theta)}$$
$$= 0 + 0.0296 \lg \frac{[H^+]^2}{96000 / 10^5}$$

$$[H^+] = \sqrt{K_a^\theta(\text{HAc}) \cdot C} = \sqrt{1.74 \times 10^{-5} \times 0.1}$$
$$= 1.32 \times 10^{-3} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

代入上式得：

$$E = 0 + 0.0296 \lg [(1.32 \times 10^{-3})^2 / 0.96] = -0.170 (\text{V})$$

21世纪高等院校教材

无机化学

主编 章伟光

副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

科学出版社

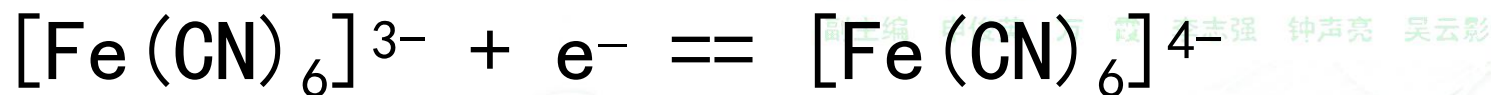


无机化学

例题

6.54 已知： $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$ ； $E^\theta = 0.770 \text{ V}$
； $K_{\text{稳}}^\theta [\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}] = 1 \times 10^{42}$ ； $K_{\text{稳}}^\theta [\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}] = 1 \times 10^{35}$ 。计算： $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + \text{e}^- \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 的标准电极电势 E^θ 。

解：半电池反应： $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$ 在 CN^- 存在下的电极形式为：



由于此电对正好是 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 电对的非标态，应用能斯特方程：

$$E^\theta([\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}) = E^\theta(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + 0.0592 \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

而在 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + e^- \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 体系中，
 $[\text{Fe}^{3+}]$ 和 $[\text{Fe}^{2+}]$ 的浓度是由配离子 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$
和 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 解离平衡来控制。

对于平衡：
$$\text{Fe}^{3+} + 6\text{CN}^- \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$$

$$K_{\text{稳}}^{\theta} [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} = \frac{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}}{[\text{Fe}^{3+}][\text{CN}^-]^6}$$

在标态下， $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} = [\text{CN}^-] = 1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$$[\text{Fe}^{3+}] = \frac{1}{K_{\text{稳}}^{\theta} [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}}$$

同理：
$$[\text{Fe}^{2+}] = \frac{1}{K_{\text{稳}}^{\theta} [\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]}$$

代入能斯特方程表达式：

$$\begin{aligned} & E^{\theta}([\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} / [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}) \\ &= E^{\theta}(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) + 0.05921 \lg \frac{K_{\text{稳}}^{\theta}([\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}])}{K_{\text{稳}}^{\theta}([\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}])} \\ &= 0.77 + 0.05921 \lg \frac{1 \times 10^{35}}{1 \times 10^{42}} = 0.356(\text{V}) \end{aligned}$$



结论

- 氧化型物质浓度减小, 电极电势值减小 (即负值更负, 正值减小), 则氧化型氧化能力减小, 而还原型还原能力增强.
- 还原型物质浓度减小, 电极电势增大 (即负值绝对值减小, 正值增加), 则氧化型氧化能力增强, 而还原型还原能力减弱.

例题

6.55 根据标准电极电势求： $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- = \text{AgCl}(\text{s})$ 的 $K^\ominus_{\text{平}}$ 和 K^\ominus_{sp} . [已知 $E^\ominus(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0.7996\text{V}$, $E^\ominus(\text{AgCl}/\text{Ag}) = 0.2223\text{V}$]

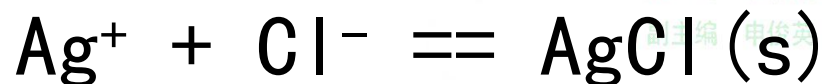
解：方法一：将 Ag^+ 生成 $\text{AgCl}(\text{s})$ 的反应方程式两边各加1个金属 Ag ，得下式：



上述反应可以分解为两个电对：一是 Ag^+ 和 Ag 电对；二是 $\text{AgCl}(\text{s})$ 和 Ag 电对。两个电对的电极电势值如下：



根据电极电势数值(一般以电极电势值大的作正极),一般以AgCl/Ag为负极, Ag⁺/Ag为正极. 得到总反应为:



其平衡常数:

$$\lg K^\theta = \frac{1 \times (0.7996 - 0.2223)}{0.0592} = 9.75$$

$$\therefore K^\theta = 5.62 \times 10^9$$

$$K_{\text{sp}}^\theta = 1/K^\theta = 1/5.62 \times 10^9 = 1.78 \times 10^{-10}$$

方法二：已知电极反应：



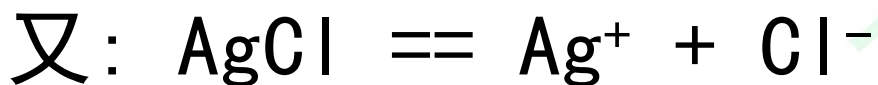
电极反应(2)是电极反应(1)在 Cl^- 离子存在时,非标准态下的形式.利用能斯特方程得

$$E(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = E^\theta(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + 0.0592 \lg[\text{Ag}^+]$$

电极反应(2)在标态下, $[\text{Cl}^-] = 1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$$E^{\theta}(\text{AgCl}/\text{Ag}) = E^{\theta}(\text{Ag}^{+}/\text{Ag})$$

$$= E^{\theta}(\text{Ag}^{+}/\text{Ag}) + 0.0592 \lg [\text{Ag}^{+}]$$



$K^{\theta}_{\text{sp}} = [\text{Ag}^{+}][\text{Cl}^{-}] = [\text{Ag}^{+}] \times 1 = [\text{Ag}^{+}]$ 代入上式
得:

$$E^{\theta}(\text{AgCl}/\text{Ag}) = E^{\theta}(\text{Ag}^{+}/\text{Ag}) + 0.0592 \lg K^{\theta}_{\text{sp}}$$

$$\lg K^{\theta}_{\text{sp}} = \frac{0.2223 - 0.7996}{0.0592} = -9.752$$

$$\therefore K^{\theta}_{\text{sp}} = 1.77 \times 10^{-10}$$

$$\text{而 } K^{\theta} = 1/K^{\theta}_{\text{sp}} = 5.645 \times 10^9$$



结论

21世纪高等院校教材

氧化型形成沉淀或配合物, E减小;

还原型形成沉淀或配合物, E增大。

氧化型和还原型都形成沉淀, 看二者 K_{sp}^{θ} 的相对大小. 若 K_{sp}^{θ} (氧化型) $<$ K_{sp}^{θ} (还原型), 则E减小; 反之, 则E增大.

氧化型和还原型都形成配合物, 看 $K_{稳}^{\theta}$ 的相对大小. 若 $K_{稳}^{\theta}$ (氧化型) $>$ $K_{稳}^{\theta}$ (还原型), 则E减小; 反之, 则E增大.

科学出版社

2) 介质的酸度对电极电势的影响

21世纪高等院校教材

6.56 已知： $E^\ominus(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+})=1.51\text{V}$ ， $E^\ominus(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-)=1.36\text{V}$ 。若将此两电对组成原电池，请写出：

主 编 章伟光

副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

- (1) 该原电池的符号；
- (2) 正负电极的电极反应和电池反应以及原电池电动势；
- (3) 计算电池反应在 25°C 时的 $\Delta_r G^\ominus$ 和 K^\ominus ；
- (4) 当 $[\text{H}^+]=1.0 \times 10^{-2}\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，而其他离子浓度均为 $1.0\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ， $p_{\text{Cl}_2}=100\text{kPa}$ 时的电池电动势；
- (5) 在(4)的情况下， K 和 $\Delta_r G$ 各是多少？



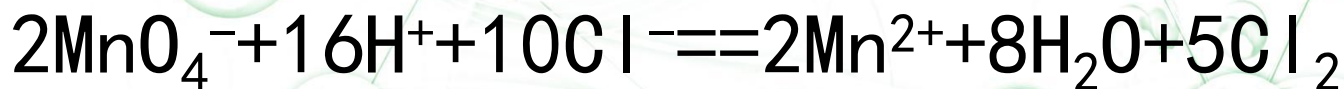
解：(1) 以 $E^\theta (\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+})$ 为正极， $E^\theta (\text{Cl}_2/\text{Cl}^-)$ 为负极组成原电池，则电池符号为：



(2) 正极反应： $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$

负极反应： $\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{Cl}^-$

电池总反应：



电池电动势：

$$E_{\text{MF}}^\theta = E^\theta (+) - E^\theta (-) = 1.51 - 1.36 = 0.15\text{V}$$

$$(3) \quad \Delta_r G^\theta = -nFE_{MF}^\theta = -10 \times 96.487 \times 0.15 \\ = -144.73 \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}$$

$$\lg K^\theta = nE_{MF}^\theta / 0.0592 = 10 \times 0.15 / 0.0592 = 25.34$$

$$\therefore K^\theta = 2.18 \times 10^{25}$$

(4) 由能斯特方程得：

$$E(\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}) = E^\theta + \frac{0.0592}{n} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

$$= 1.51 + \frac{0.0592}{5} \lg(10^{-2})^8 = 1.32 \text{ (V)}$$

$$\therefore E_{MF} = 1.32 - 1.36 = -0.04 \text{ (V)}$$

无机化学

$$\begin{aligned} (5) \quad \Delta_r G &= -nFE_{MF} = -10 \times 96.487 \times (-0.04) \\ &= 38.6 \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \end{aligned}$$

因 K^θ 只是温度的函数, 则 K^θ 值不变, 仍为
 2.18×10^{25}



结论

介质的酸碱度可影响氧化还原剂的氧化和还原能力。一般是酸性条件可增强氧化剂的氧化能力；而碱性条件可增强还原剂的还原能力。另外介质的酸碱度还可以改变某些氧化还原反应的自发方向。

无机化学

副主编 申俊英 万霞 李志强 钟南亮 吴云影

电极电势的计算

21世纪高等院校教材

无机化学

副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云彰

电极电势数值还可利用热力学数据进行计算而间接获得,特别是对一些不能直接通过实验测定的电极采用该法就极易获得电极电势值.

另外,还可利用盖斯定律或玻恩-哈伯循环由已知电对的电极电势求未知电对的电极电势.



思考题

21世纪高等院校教材

无机化学

主 编 章伟光

副主编 申俊英 万 霞 李志强 钟声亮 吴云影

6.57 已知下列热力学数据, 试求 $E^\theta (\text{Pb}^{2+}/\text{Pb})$ 的值。

物质	PbI_2	$\text{HI}(\text{aq})$	$\text{H}^+(\text{aq})$	$\text{I}^-(\text{aq})$
----	----------------	------------------------	-------------------------	-------------------------

$\Delta_f G^\theta$ (kJ/mol)	-172	-51.6	0	-51.6
------------------------------	------	-------	---	-------

$$K_{\text{sp}}^\theta (\text{PbI}_2) = 1.4 \times 10^{-8}$$



解：方法一：电对： $\text{Pb}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Pb}$ (+)



组成原电池，总反应为： $\text{Pb}^{2+} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{Pb} + 2\text{H}^+$

该反应的 $\Delta_r G_1^\theta$ 值可由下式求得：

$$\begin{aligned} \Delta_r G_1^\theta &= \Delta_f G^\theta (\text{Pb}, \text{s}) + 2\Delta_f G^\theta (\text{H}^+, \text{aq}) - \\ &\Delta_f G^\theta (\text{Pb}^{2+}, \text{aq}) - \Delta_f G^\theta (\text{H}_2, \text{g}) = -\Delta_f G^\theta (\text{Pb}^{2+}, \text{aq}) \end{aligned}$$

已知： $\text{PbI}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + 2\text{I}^-$

$$\Delta_r G_2^\theta = -RT \ln K^\theta_{\text{平}} = -RT \ln K^\theta_{\text{sp}}$$

无机化学

主 编 章伟光

副主编 申俊英 万 露 李志强 钟蓝亮 吴云影

$$\text{又 } \Delta_r G_2^\theta = \Delta_f G^\theta (\text{Pb}^{2+}, \text{aq}) + 2\Delta_f G^\theta (\text{I}^-, \text{aq}) - \Delta_f G^\theta (\text{PbI}_2, \text{s}) = -RT \ln K_{\text{sp}}^\theta$$

$$\begin{aligned} \therefore \Delta_f G^\theta (\text{Pb}^{2+}, \text{aq}) &= -RT \ln K_{\text{sp}}^\theta - 2\Delta_f G^\theta (\text{I}^-, \text{aq}) + \Delta_f G^\theta (\text{PbI}_2, \text{s}) \\ &= -8.314 \times 10^{-3} \times 298 \ln 1.4 \times 10^{-8} - 2 \times (-51.6) - 172 \\ &= -23.995 \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \end{aligned}$$

$$\therefore \Delta_r G_1^\theta = 23.995 \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$$

无机化学

主 编 章伟光

副主编 卢桂芳 万 霞 李志辉 林光亮 吴云影

由 $\Delta_r G_1^\ominus = -nFE_{MF}^\ominus$ 得

$$\begin{aligned} E_{MF}^\ominus &= -\Delta_r G_1^\ominus / nF = -23.995 / 2 \times 96.487 \\ &= -0.124V \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} E_{MF}^\ominus &= E(+)-E(-) = E^\ominus(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) - E^\ominus(\text{H}^+/\text{H}_2) \\ &= E^\ominus(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0.124V \end{aligned}$$

方法二：电对： $\text{PbI}_2 + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Pb} + 2\text{I}^-$ (+)

$2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{H}_2$ (-)

组成原电池，总反应为： $\text{PbI}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{Pb} + 2\text{HI}$

该反应的 $\Delta_r G_1^\theta$ 值由下式求得：

$$\begin{aligned}\Delta_r G_1^\theta &= \Delta_f G^\theta (\text{Pb}, \text{s}) + 2\Delta_f G^\theta (\text{HI}, \text{aq}) - \\ &\Delta_f G^\theta (\text{PbI}_2, \text{s}) - \Delta_f G^\theta (\text{H}_2, \text{g}) \\ &= 0 + 2 \times (-51.6) + 172 - 0 = 68.8 \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}\end{aligned}$$

由 $\Delta_r G^\theta = -nFE_{\text{MF}}^\theta$ 得：

$$E_{\text{MF}}^\theta = -\Delta_r G_1^\theta / nF = -68.8 / 2 \times 96.487 = -0.3565\text{V}$$

$$\begin{aligned}E_{\text{MF}}^\theta &= E(+)-E(-) = E^\theta (\text{PbI}_2/\text{Pb}) - E^\theta (\text{H}^+/\text{H}_2) \\ &= E^\theta (\text{PbI}_2/\text{Pb}) = -0.3565\text{V}\end{aligned}$$

又电对: $\text{PbI}_2 + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Pb} + 2\text{I}^-$ (+)

$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Pb}$ (-)

组成的原电池总反应为: $\text{PbI}_2 \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + 2\text{I}^-$

$$\Delta_r G_2^\theta = -RT \ln K^\theta_{\text{平}} = -RT \ln K^\theta_{\text{sp}} = -nFE_{\text{MF}}^\theta$$

$$\therefore E_{\text{MF}}^\theta = (RT/nF) \ln K^\theta_{\text{sp}} = (0.0592 \lg K^\theta_{\text{sp}}) / n$$

$$= (0.0592 \lg 1.4 \times 10^{-8}) \div 2 = -0.2325 \text{ (V)}$$

$$E_{\text{MF}}^\theta = E^\theta (+) - E^\theta (-) = E^\theta (\text{PbI}_2/\text{Pb}) - E^\theta (\text{Pb}^{2+}/\text{Pb})$$

$$\therefore E^\theta (\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = E^\theta (\text{PbI}_2/\text{Pb}) - E_{\text{MF}}^\theta$$

$$= -0.3565 + 0.2325 = -0.124 \text{ (V)}$$

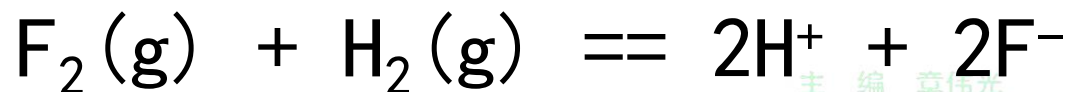
练习题

6.58 利用热力学数据计算半电池：

$\text{F}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{F}^-(\text{aq})$ 的标准电极电势。

已知 $\Delta_{\text{f}}G_{\text{m}}^{\ominus}(\text{F}^-, \text{aq}) = -279\text{kJ/mol}$

解：以所求半电池为正极，标准氢电极为负极组成原电池，则电池总反应为：



$$\Delta_r G_m^\theta = 2\Delta_f G_m^\theta(\text{F}^-, \text{aq}) + 2\Delta_f G_m^\theta(\text{H}^+, \text{aq}) - \Delta_f G_m^\theta(\text{F}_2, \text{g}) - \Delta_f G_m^\theta(\text{H}_2, \text{g})$$

$$= 2 \times (-279) + 0 - 0 - 0 = -558 \text{ (kJ/mol)}$$

$$\text{又： } \Delta_r G_m^\theta = -nFE_{\text{MF}}^\theta = -nF[E^\theta(+)-E^\theta(-)]$$

$$\therefore E^\theta(+)=E^\theta(\text{F}_2/\text{F}^-)=-\Delta_r G_m^\theta/nF$$

$$=558/2 \times 96.487=2.89 \text{ (V)}$$

无机化学

主编 章伟元

副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

6.5.6 元素电势图

21世纪高等院校教材

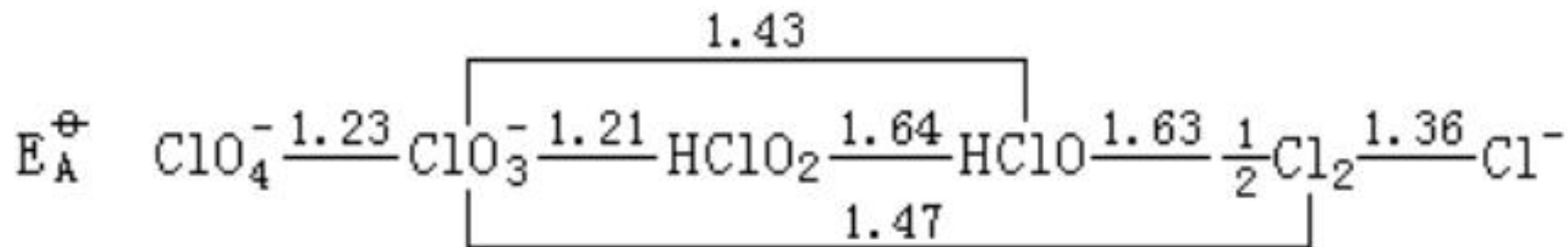
1. 元素电势图的定义

把具有多种氧化态的某元素, 将其氧化态按一定顺序(一般均由高到低)排列起来, 氧化态之间用线相连, 在线上标出该电对的标准电极电势值, 用这种图表示出某元素各种氧化态之间标准电极电势的相关图, 称为**元素标准电势图**, 简称元素电势图.

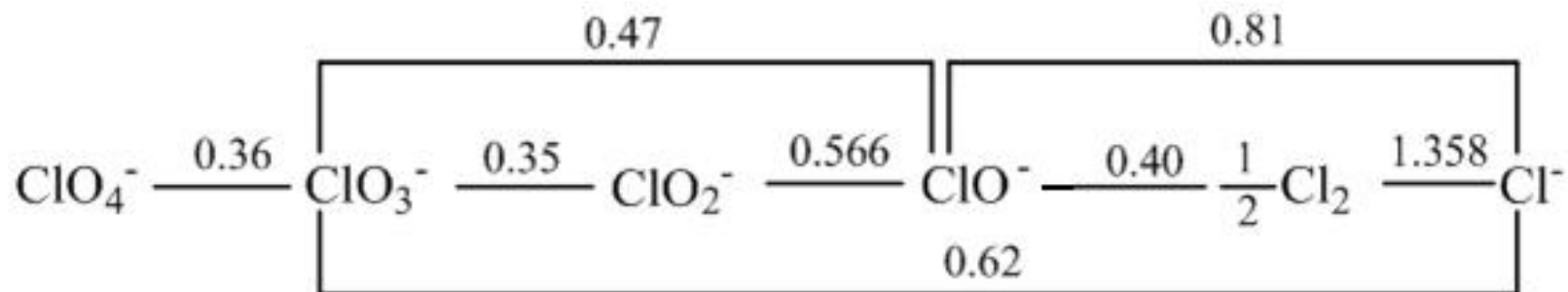
主 编 章伟光

副主编 申俊英 万 霞 李志强 钟高亮 吴云影

例如, 在酸性介质中, 氯元素的电势图如下:



在碱性介质中, 氯元素的电势图如下:



2. 元素电势图的应用

21世纪高等院校教材

1) 判断中间氧化态的物质能否发生歧化反应

所谓歧化反应是指氧化作用(反应)和还原作用(反应)同时发生在同一分子内的**同一元素**身上, 这种自身的氧化还原反应叫**歧化反应**。

对于中间氧化态的物质, 如果 $E_{\text{右}}^{\ominus} > E_{\text{左}}^{\ominus}$, 则歧化反应在标态下能自发向右进行. 反之, 若 $E_{\text{右}}^{\ominus} < E_{\text{左}}^{\ominus}$, 则歧化反应在标态下不能自发向右进行.

2) 求未知电对的电极电势 (E^θ) 值

按 ΔG^θ 和电对的标准电极电势的关系式 $\Delta G^\theta = -nFE_{MF}^\theta$, 可推导出:

未知电对的电极电势:

$$\begin{array}{c} \text{A} \quad \frac{E_1^\theta}{(n_1)} \quad \text{B} \quad \frac{E_2^\theta}{(n_2)} \quad \text{C} \quad \frac{E_3^\theta}{(n_3)} \quad \text{D} \\ \left. \begin{array}{c} \text{---} \\ \text{---} \\ \text{---} \end{array} \right\} \frac{E_x^\theta}{(n_x)} \end{array}$$

未知电对标准电极电势

相邻电对标准电极电势

$$E_x^\theta = \frac{n_1 E_1^\theta + n_2 E_2^\theta + n_3 E_3^\theta + \dots + n_i E_i^\theta}{n_1 + n_2 + n_3 + \dots + n_i}$$

相邻电对中转移的电子数

例题

21世纪高等院校教材

无机化学

主 编 章伟光

副 编 申伟 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

6.59 已知在酸性溶液中Fe元素的电势图

$$E_A^\theta \quad 1.9 \quad 0.77 \quad -0.44$$



(1) 求 $E^\theta (\text{Fe}^{3+}/\text{Fe})$

(2) 确定 Fe^{2+} 离子能否发生歧化反应.

无机化学

解: (1) $E^\theta (\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}) = 1 \times 0.77 + 2 \times (-0.44) / 3$
 $= -0.037 \text{ (V)}$

副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

(2) 因 $E^\theta_{\text{右}} < E^\theta_{\text{左}}$, 则 Fe^{2+} 离子不能歧化.

练习题

21世纪高等院校教材

无机化学

主 编 章伟光

副主编 曹德军 吴云影

6. 60 由 $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^{-} = \text{Cu}$ 和 $\text{Cu}^{+} + \text{e}^{-} = \text{Cu}$ 的标准电极电势, 求算 $\text{Cu}^{2+} + \text{e}^{-} = \text{Cu}^{+}$ 的标准电极电势.

解：电极反应： $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Cu}$ (1)

$\text{Cu}^+ + \text{e} \rightleftharpoons \text{Cu}$ (2)

两式相减得： $\text{Cu}^{2+} + \text{e} \rightleftharpoons \text{Cu}^+$ (3)

因电极电势为强度性质的物理量，不能直接相加减，但 $\Delta_r G^\theta$ 为广度性质的函数，则：

$$\Delta_r G_3^\theta = \Delta_r G_1^\theta - \Delta_r G_2^\theta$$

即 $-n_3 F (E_{\text{MF}}^\theta)_3 = -n_1 F (E_{\text{MF}}^\theta)_1 - [-n_2 F (E_{\text{MF}}^\theta)_2]$

把所有半反应均与标准氢电极组成原电池，
所以：

$$-n_3FE_3^\theta = -n_1FE_1^\theta - (-n_2FE_2^\theta)$$

即：

$$\begin{aligned} E_{Cu^{2+}/Cu}^\theta &= \frac{n_1E_{Cu^{2+}/Cu}^\theta - n_2E_{Cu^+/Cu}^\theta}{n_3} \\ &= \frac{2 \times 0.345 - 1 \times 0.522}{1} \\ &= 0.168 \text{ (V)} \end{aligned}$$

无机化学

主编 章伟光

副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

氧化还原平衡小结

21世纪高等院校教材

- 掌握氧化还原反应方程式的配平.
- 掌握原电池的基本概念, 正极/负极反应、电池电动势的计算和原电池的正确表示方法.
- 掌握标准电极电势概念及其应用(包括氧化能力和还原能力大小的判断, 反应方向的判断和平衡常数的计算).

- 重点掌握能斯特方程的表达式以及有关的计算，特别是与配位平衡、沉淀-溶解平衡和酸碱平衡同时使用时的相关计算。
- 掌握元素电势图的概念及应用。