药品

融合教材

第七章

氧化还原与电极电势

王英玲　　菏泽医学专科学校

人民卫生出版社
PEOPLE´S MEDICAL PUBLISHING HOUSE

目录

第一节 基本概念

第二节 电极电势

第三节 影响电极电势的因素

第四节 电极电势的应用

第五节 电势法应用

人民卫生出版社
PEOPLE´S MEDICAL PUBLISHING HOUSE

学习目标

- **掌握** 氧化还原反应的基本概念；能斯特方程、影响电极电势的因素及其应用。
- **熟悉** 原电池的组成、表示方法，电极反应及电池反应的关系；标准电极电势及其应用。
- **了解** 电极电势产生的原因；离子选择电极的构造和氢离子浓度的测定。

第一节

基本概念

人民卫生出版社
PEOPLE'S MEDICAL PUBLISHING HOUSE

一、氧化数

- **氧化数：某元素一个原子的电荷数，这种电荷数是假设将每个化学键中的电子指定给电负性较大的原子而求得的。**
- **确定元素氧化数的规则：**

（1）**单质**中，元素的氧化数为**0**。例如O_2、N_2。

（2）单原子**离子**中，元素的氧化数等于离子**电荷数**。如Ca^{2+}中Ca的氧化数为+2。

多原子**离子**中，各元素氧化数的**代数和**等于离子**电荷数**。如SO_4^{2-}。

$$x+4\times(-2)=-2 \text{求得} x=+6$$

（3）**化合物中**各元素氧化数的**代数和**为**0**。如**HCl**。

（4）化合物中常见元素的氧化数：

F（-1）；**碱金属**（+1）；**碱土金属**（+2）；通常**H**为+1、**O**为-2；**活泼金属氢化物H**（–1）， 如Na**H**；**过氧化物O**（-1）， 如H_2O_2； 在OF_2中**O**为+2。

练一练

根据以上规则，可以计算出化合物中各元素的氧化数。

$K_2Cr_2O_7$　解：已知 K 的氧化数为 +1，O 的氧化数为 -2.

设 Cr 的氧化数为 x

$2\times(+1)+2x+7\times(-2)=0$ 求得 $x=+6$

Fe_3O_4　解：已知 O 的氧化数为 -2

设 Fe 的氧化数为 x

注意：　$3x+4\times(-2)=0$ 求得 $x=+\frac{8}{3}$

- **同种元素可有不同的氧化数。**
- **氧化数可为整数或分数。**

二、氧化还原反应的实质

氧化还原反应的实质是反应物之间发生了电子的转移或偏移，从而导致元素的氧化数发生了改变。

- **氧化：**元素氧化数升高的过程，氧化数升高的物质称为**还原剂**。
- **还原：**元素氧化数降低的过程，氧化数降低的物质称为**氧化剂**。

氧化还原反应中，氧化剂氧化数降低的总数与还原剂的氧化数升高的总数相等。

例如： $Zn + Cu^{2+} \rightleftharpoons Zn^{2+} + Cu$

写成两个半反应：

$Zn - 2e^- \rightleftharpoons Zn^{2+}$ **（还原剂：**失去电子，氧化数升高**）**

$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu$ **（氧化剂：**得到电子，氧化数降低**）**

$Ox(\text{氧化态}) + ne^- \rightleftharpoons Red(\text{还原态})$

共轭电对

电对：氧化态/还原态或Ox/Red

第二节

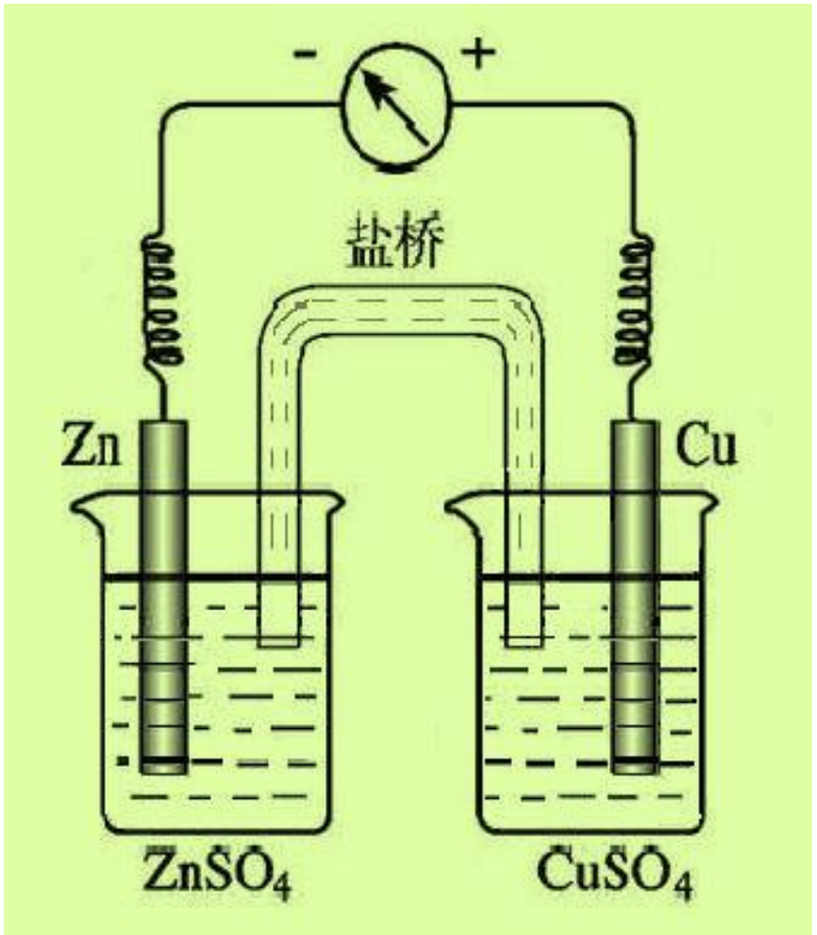
电极电势

人民卫生出版社
PEOPLE'S MEDICAL PUBLISHING HOUSE

一、原电池

氧化还原反应中发生了电子的转移，氧化剂与还原剂直接接触时，电子的转移是没有方向的，因此无法产生电流。

原电池：若设计一个装置，使氧化还原反应中电子的移动变成电子的定向移动，可以将化学能转变为电能。



铜锌原电池

一、原电池

（1）电极反应

原电池中，电子流出的一端为负极，发生氧化反应；电子流入的一端为正极，发生还原反应。

Zn负极： $Zn-2e^- \rightleftharpoons Zn^{2+}$ （氧化反应）

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

电池反应： 将两个电极反应相加得到总反应。

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

一、原电池

(2) 电池符号

书写电池符号时，将电池的负极写在左边，正极写在右边；用单垂线“|”表示相界面，用双垂线“||”表示盐桥；若电极中没有金属导体时，可选用惰性金属Pt或石墨作电极导体。

例如：$2Fe^{3+}+Sn^{2+} \rightleftharpoons 2Fe^{2+}+Sn^{4+}$

电池符号为（－） $Pt \mid Sn^{2+}(c_1)，Sn^{4+}(c_2) \parallel Fe^{3+}(c_3)，Fe^{2+}(c_4) \mid Pt$ （+）

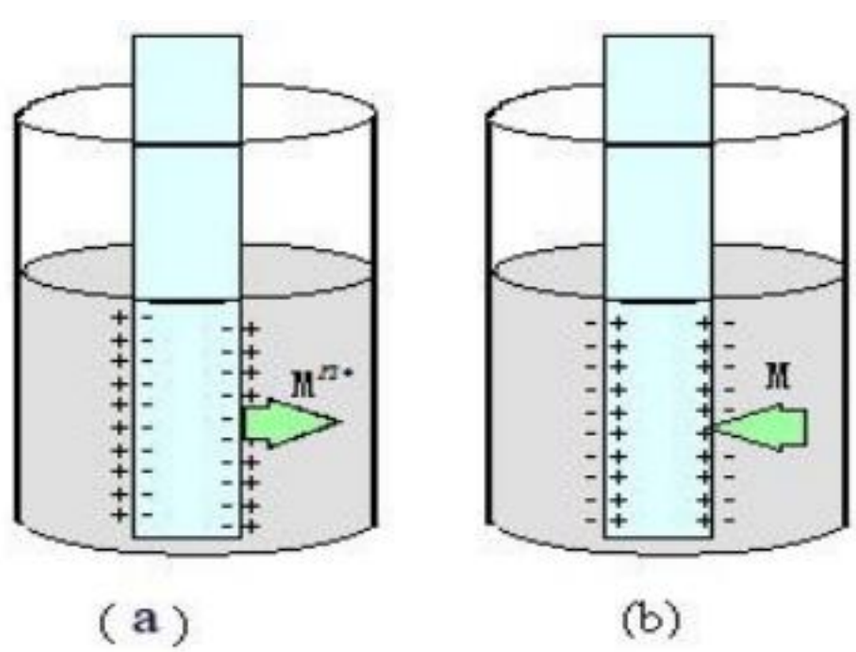
例如：铜锌原电池可表示为（－） $Zn \mid Zn^{2+}(c_1) \parallel Cu^{2+}(c_2) \mid Cu$ （+）

二、电极电势

双电层理论

$$M^{n+} + ne^- \underset{\text{溶解}}{\overset{\text{沉积}}{\rightleftharpoons}} M$$

M活泼：溶解>沉积　　M不活泼：沉积 >溶解



双电层的产生

三、标准电极电势

标准氢电极

标准状态：

- 温度为298.15K；
- 气体分压为101.3kPa；
- 溶液中离子的浓度为1mol/L。

氢电极反应： $2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2$

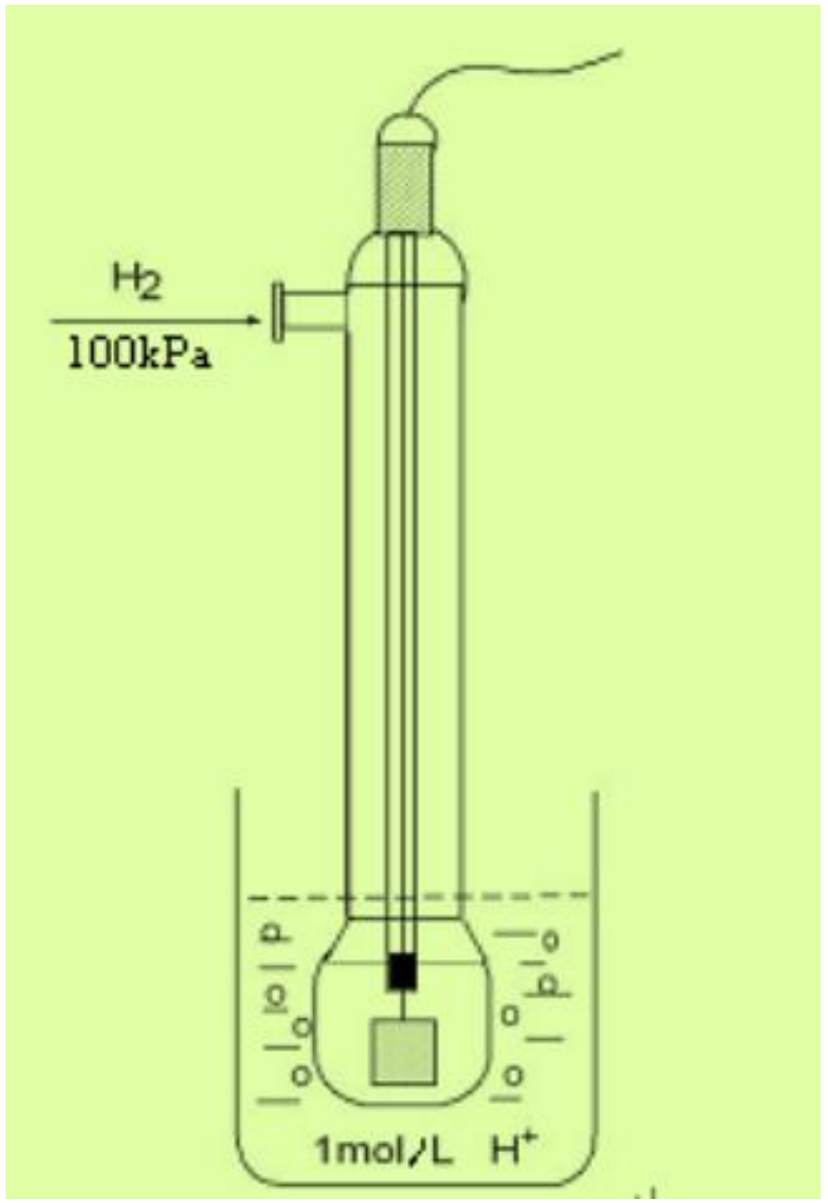
电对： H^+/H_2

规定标准氢电极的电极电势为0：

$$\varphi^{\theta}_{H^+/H_2} = 0.0000\,V$$

标准氢电极表示为：

Pt，H_2(101.3kPa) | H^+(1mol/L)



标准氢电极

三、标准电极电势

➢ 标准电极电势的测定

标准状态下待测电极与标准氢电极组成原电池，测出该原电池的电动势，即可求出待测电极的标准电极电势。

例如： 由标准铜电极与标准氢电极组成原电池:

（－）Pt，H_2（101.3kPa）| H^+（1mol/L）|| Cu^{2+}（1mol/L）| Cu（+）

实验测得原电池的标准电动势为0.3419V， 即

$$E^\theta = \varphi_+^\theta - \varphi_-^\theta = \varphi_{Cu^{2+}/Cu}^\theta - \varphi_{H^+/H_2}^\theta = \varphi_{Cu^{2+}/Cu}^\theta - 0$$

$$\varphi_{Cu^{2+}/Cu}^\theta = 0.3419V$$

由此，依次测出各种电极的标准电极电势，得到了标准电极电势表，见附录五。

标准状态下：φ^θ值越大，Ox的氧化能力越强；φ^θ值越小，Red的还原能力越强。

三、标准电极电势

应用标准电极电势应注意以下几点：

- φ^{θ} 的大小与电极反应中物质的**计量系数无关。**
- φ^{θ} 的符号和大小与电极反应的**书写方法无关。**
- φ^{θ} 是在**标准状态时的水溶液中**测定的，不适用于非水溶液。
- φ^{θ} **有H^+出现，查酸表 φ_A^{θ}；若有OH^-出现，查碱表 φ_B^{θ}。**

第三节

影响电极电势的因素

人民卫生出版社
PEOPLE'S MEDICAL PUBLISHING HOUSE

一、能斯特方程式

电极电势的大小决定于电极的本性，并受温度、浓度等外界条件的影响，电极电势与它们之间的定量关系用能斯特（Nernst）方程式表示。

对于电极反应 $Ox+ne^- \rightleftharpoons Red$，有如下关系：

$$\varphi = \varphi^{\theta} + \frac{RT}{nF}\ln\frac{c_{Ox}}{c_{Red}}$$

298.15K时：

$$\varphi = \varphi^{\theta} + \frac{0.0592}{n}\lg\frac{c_{Ox}}{c_{Red}}$$

一、能斯特方程式

使用能斯特方程式时应注意：

如果电极反应中的某物质是固体、纯液体或稀溶液中的溶剂时，则不出现在能斯特方程式中；气体则用相对分压 p/p^{θ} 表示；c_{OX} 和 c_{Red} 并非专指氧化数有变化的物质，而是参加电极反应的所有物质 。

例如电极反应:

$$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O$$

$$\varphi_{O_2/H_2O} = \varphi^{\theta}_{O_2/H_2O} + \frac{0.0592}{4}\lg\frac{c^4_{H^+} \cdot p_{O_2}/p^{\theta}}{1}$$

二、能斯特方程式的应用

（一）浓度对电极电势的影响

例7-1 已知298.15K时，$\varphi^{\theta}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0.771V$

试求当 $c_{Fe^{3+}} / c_{Fe^{2+}}$ 分别取下列值时的电极电势值。

编号	1	2	3	4	5
$c_{Fe^{3+}} / c_{Fe^{2+}}$	10^{2}	10	1	10^{-1}	10^{-2}

二、能斯特方程式的应用

解：$$\varphi_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = \varphi^{\theta}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + \frac{0.0592}{1}\lg\frac{c_{Fe^{3+}}}{c_{Fe^{2+}}}$$

代入第一组数据：$$\varphi_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0.771 + \frac{0.0592}{1}\lg(10^{2}) = 0.889(\mathrm{V})$$

同样可求出其他组 $\varphi_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}$ 值，列于下表

编号	1	2	3	4	5
$\varphi_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}$	0.889	0.830	0.771	0.712	0.653

由以上计算结果可见：**增大氧化态浓度或减小还原态浓度，电极电势值增大，氧化态物质的氧化能力增强；增大还原态浓度或减小氧化态浓度，电极电势值减小，还原态物质的还原能力增强。**

二、能斯特方程式的应用

（二）酸度对电极电势的影响

例7-2 已知298.15K时 $\varphi^{\theta}_{ClO_4^-/Cl^-}=1.387V$ ，试计算pH为4时，电对的电极电势。

解：电极反应 $ClO_4^- + 8H^+ + 8e^- \rightleftharpoons Cl^- + 4H_2O$

$$\varphi_{ClO_4^-/Cl^-}=\varphi^{\theta}_{ClO_4^-/Cl^-}+\frac{0.0592}{8}\lg\frac{c_{ClO_4^-}\cdot c^8_{H^+}}{c_{Cl^-}}$$

$$=1.378+\frac{0.0592}{8}\lg\frac{1\times(10^{-4})^8}{1}=1.141(V)$$

第四节

电极电势的应用

人民卫生出版社
PEOPLE'S MEDICAL PUBLISHING HOUSE

一、比较氧化剂与还原剂的强弱

氧化态 + ne^- ⇌ 还原态			/V
氧化态的氧化性增强 ↓	$Li^+ + e^- \rightleftharpoons Li$	还原态的还原性增强 ↑	-3.045
	$Zn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Zn$		-0.7618
	$2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2$		0.0000
	$Cu^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cu$		0.3419
	$Cl_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2Cl^-$		1.36
	$F_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2F^-$		2.87

1．标准状态下

φ^θ大的电对中，氧化型物质是强氧化剂。

φ^θ小的电对中，还原型物质是强还原剂。

一、比较氧化剂与还原剂的强弱

2．非标准状态下

利用能斯特方程计算出电对的φ再来比较。

例7-3 在298.15K时，将银片插入0.010mol/L $AgNO_3$溶液中，将铂片插入0.10mol/L Fe^{3+}和0.0010mol/L Fe^{2+}溶液中组成两个电极，试比较在此条件下Ag^+和Fe^{3+}氧化能力的相对强弱（$\varphi^{\theta}_{Ag^+/Ag}=0.799V$ $\varphi^{\theta}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}=0.771V$）。

解：$$\varphi_{Ag^+/Ag}=\varphi^{\theta}_{Ag^+/Ag}+\frac{0.0592}{1}\lg c_{Ag^+}=0.799+\frac{0.0592}{1}\lg 0.010=0.681(V)$$

$$\varphi_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}=\varphi^{\theta}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}+\frac{0.0592}{1}\lg\frac{c_{Fe^{3+}}}{c_{Fe^{2+}}}=0.771+\frac{0.0592}{1}\lg\frac{0.10}{0.0010}=0.889(V)$$

$\varphi_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} > \varphi_{Ag^+/Ag}$，因此$Fe^{3+}$的氧化性比$Ag^+$强。

二、判断氧化还原反应进行的方向

较强氧化剂+较强还原剂 ⇌ 较弱氧化剂+较弱还原剂

$\varphi_{Ox2/Red2}$大 Ox_2是强氧化剂

$\varphi_{Ox1/Red1}$小 Red_1是强还原剂

$Ox_2+Red_1 \rightleftharpoons OX_1+Red_2$

例7-4 （1）试判断反应 $MnO_2(s)+4HCl(aq)=MnCl_2(aq)+Cl_2(g)+2H_2O(l)$ 在标准状态下能否自发进行?

（2）$MnO_2(s)$与浓盐酸（12mol/L）反应是否可以制取Cl_2?

解：（1）查附表可知：$\varphi^{\theta}_{MnO_2/Mn^{2+}}=1.229V$ $\varphi^{\theta}_{Cl_2/Cl^-}=1.360V$

由于 $\varphi^{\theta}_{MnO_2/Mn^{2+}}<\varphi^{\theta}_{Cl_2/Cl^-}$

标准状态下，将两电对组成氧化还原反应时，Cl_2作氧化剂，Mn^{2+}作还原剂，上述氧化还原反应逆向自发进行。

二、判断氧化还原反应进行的方向

（2）$c_{H^+}=c_{Cl^-}$ =12mol/L，$c_{Mn^{2+}}$ =1mol/L，p_{Cl_2} =101. 3kPa

$$MnO_2+4H^++2e^- \rightleftharpoons Mn^{2+}+2H_2O$$

$$\varphi_{MnO_2/Mn^{2+}}=\varphi^{\theta}_{MnO_2/Mn^{2+}}+\frac{0.0592}{2}\lg\frac{c^4_{H^+}}{c_{Mn^{2+}}}=1.229+\frac{0.0592}{2}\lg\frac{(12)^4}{1}=1.36(V)$$

$$Cl_2+2e^- \rightleftharpoons 2Cl^-$$

$$\varphi_{Cl_2/Cl^-}=\varphi^{\theta}_{Cl_2/Cl^-}+\frac{0.0592}{2}\lg\frac{p_{Cl_2}/p^{\theta}}{c^2_{Cl^-}}=1.36+\frac{0.0592}{2}\lg\frac{101.3/101.3}{(12)^2}=1.30(V)$$

$\varphi_{MnO_2/Mn^{2+}} > \varphi_{Cl_2/Cl^-}$，将两电对组成氧化还原反应时，$MnO_2$作氧化剂，$Cl^-$还原剂，上述氧化还原反应正向自发进行，所以$MnO_2(s)$与浓盐酸反应可以制取$Cl_2$。

三、计算原电池的电动势

$$E = \varphi_+ - \varphi_-$$ 即φ值**大**的为**正极**

例7-5 298.15K时，将锡片插入0.10mol/L $SnCl_2$溶液中，将铅片插入0.0010mol/L $Pb(NO_3)_2$ 溶液中组成原电池，计算该原电池的电动势（$\varphi^{\theta}_{Sn^{2+}/Sn} = -0.136V$，$\varphi^{\theta}_{Pb^{2+}/Pb} = -0.126V$）。

解：$$\varphi_{Sn^{2+}/Sn} = \varphi^{\theta}_{Sn^{2+}/Sn} + \frac{0.0592}{2}\lg c_{Sn^{2+}} = -0.136 + \frac{0.0592}{2}\lg 0.10 = -0.166(V)$$

$$\varphi_{Pb^{2+}/Pb} = \varphi^{\theta}_{Pb^{2+}/Pb} + \frac{0.0592}{2}\lg c_{Pb^{2+}} = -0.126 + \frac{0.0592}{2}\lg 0.0010 = -0.215(V)$$

由于 $\varphi_{Sn^{2+}/Sn} > \varphi_{Pb^{2+}/Pb}$，将两个电极组成原电池时，$Sn^{2+}/Sn$电极为正极，$Pb^{2+}/Pb$ 电极为负极，原电池的电动势为：

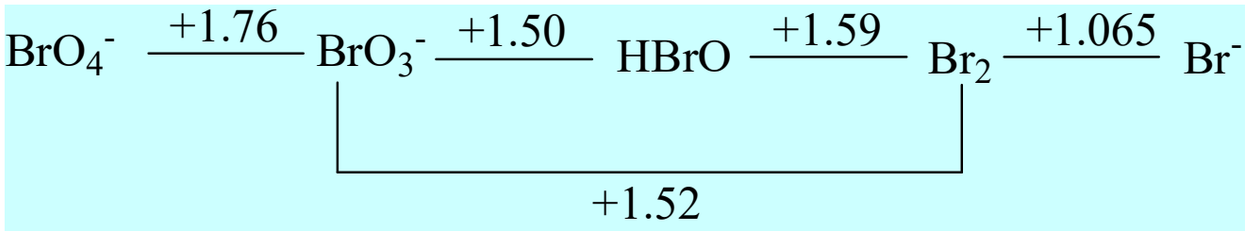
$$E = \varphi_+ - \varphi_- = \varphi_{Sn^{2+}/Sn} - \varphi_{Pb^{2+}/Pb} = -0.166 - (-0.215) = 0.049\ (V)$$

四、元素电势图及应用

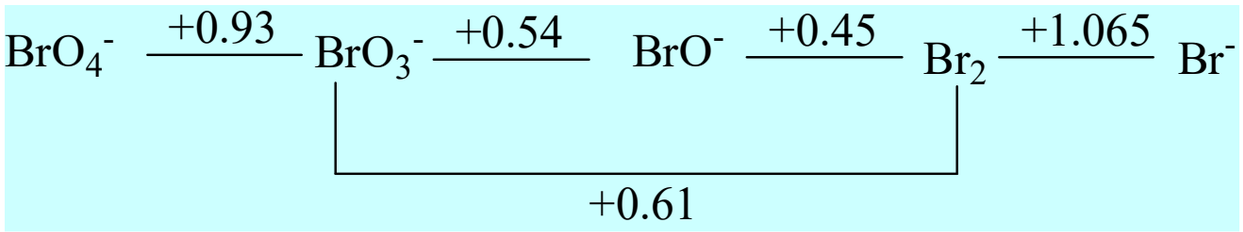
元素电势图:

当某种元素可以形成3种或3种以上的氧化数物质时，氧化数不同的物质可以组成多个不同的电对，将各电对的标准电极电势用图的形式表示出来。

例如： φ_A^θ / V



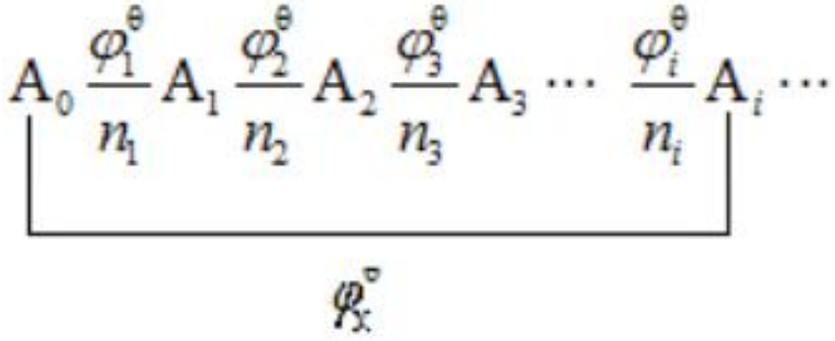
φ_B^θ / V



四、元素电势图及应用

（一）计算电对的标准电极电势

根据元素电势图，从已知电对的标准电极电势计算出另一电对的标准电极电势。假设有一元素电势图：

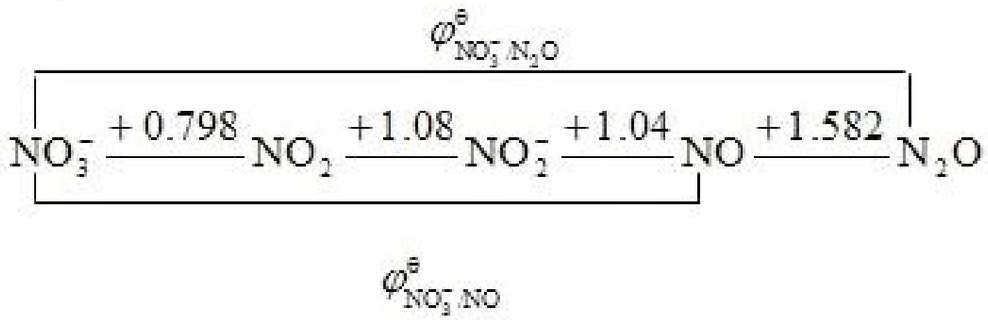


$$\varphi_x^\theta = \frac{n_1\varphi_1^\theta + n_2\varphi_2^\theta + \ldots + n_i\varphi_i^\theta}{n_1 + n_2 + \ldots n_i}$$

式中，n_1、n_2、n_3、…、n_i为相邻电对电子转移数。

四、元素电势图及应用

例7-6 根据下列元素电势图



试分别计算电对 $\varphi^{\theta}_{NO_3^-/NO}$ 和 $\varphi^{\theta}_{NO_3^-/N_2O}$ 的标准电极电势。

$$\varphi^{\theta}_{NO_3^-/NO}=\frac{n_1\times\varphi^{\theta}_{NO_3^-/NO_2}+n_2\times\varphi^{\theta}_{NO_2/NO_2^-}+n_3\times\varphi^{\theta}_{NO_2^-/NO}}{n_1+n_2+n_3}$$

$$=\frac{1\times0.798+1\times1.08+1\times1.04}{1+1+1}=0.973(\mathrm{V})$$

$$\varphi^{\theta}_{NO_3^-/N_2O}=\frac{n_1\times\varphi^{\theta}_{NO_3^-/NO_2}+n_2\times\varphi^{\theta}_{NO_2/NO_2^-}+n_3\times\varphi^{\theta}_{NO_2^-/NO}+n_4\times\varphi^{\theta}_{NO/N_2O}}{n_1+n_2+n_3+n_4}$$

$$=\frac{1\times0.798+1\times1.08+1\times1.04+1\times1.582}{1+1+1+1}=1.125(\mathrm{V})$$

四、元素电势图及应用

（二）判断处于中间氧化数的元素能否发生歧化反应

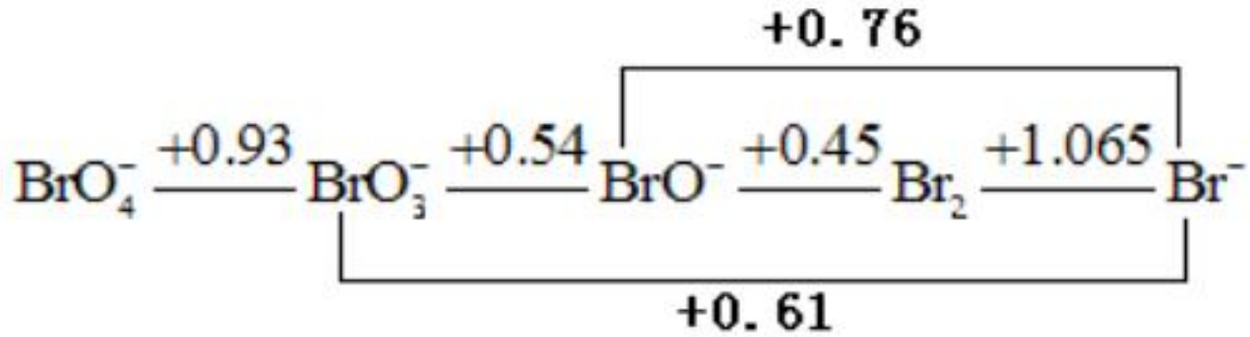
$$A_0 \overset{\varphi_{左}}{\underline{\qquad}} A_1 \overset{\varphi_{右}}{\underline{\qquad}} A_2$$

处于中间氧化态的物质A_1在电对A_0/A_1中是还原态物质，在电对A_1/A_2中是氧化态物质。显然，若 $\varphi^{\theta}_{右} > \varphi^{\theta}_{左}$ ，则A_1在两个电对中分别以最强的还原剂和最强的氧化剂出现。

发生歧化反应的条件是 $\varphi^{\theta}_{右} > \varphi^{\theta}_{左}$

四、元素电势图及应用

例7-7 下列溴元素的电势图，试判断哪些物质在碱性介质中能发生歧化反应。



解：根据歧化反应条件： $\varphi^{\theta}_{右} > \varphi^{\theta}_{左}$

3种处于中间氧化数的物质中，Br_2和BrO^-在碱性溶液中能发生歧化反应。歧化反应方程式分别为：

$$Br_2 + 2OH^- \rightleftharpoons Br^- + BrO^- + H_2O$$

$$3BrO^- \rightleftharpoons 2Br^- + BrO_3^-$$

第五节

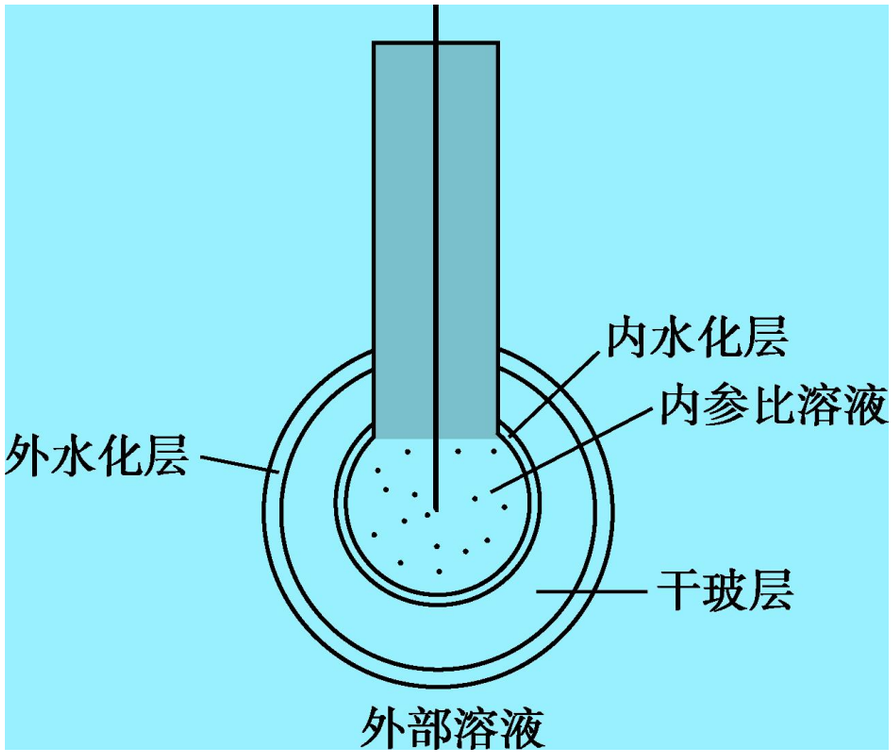
电势法应用

人民卫生出版社
PEOPLE'S MEDICAL PUBLISHING HOUSE

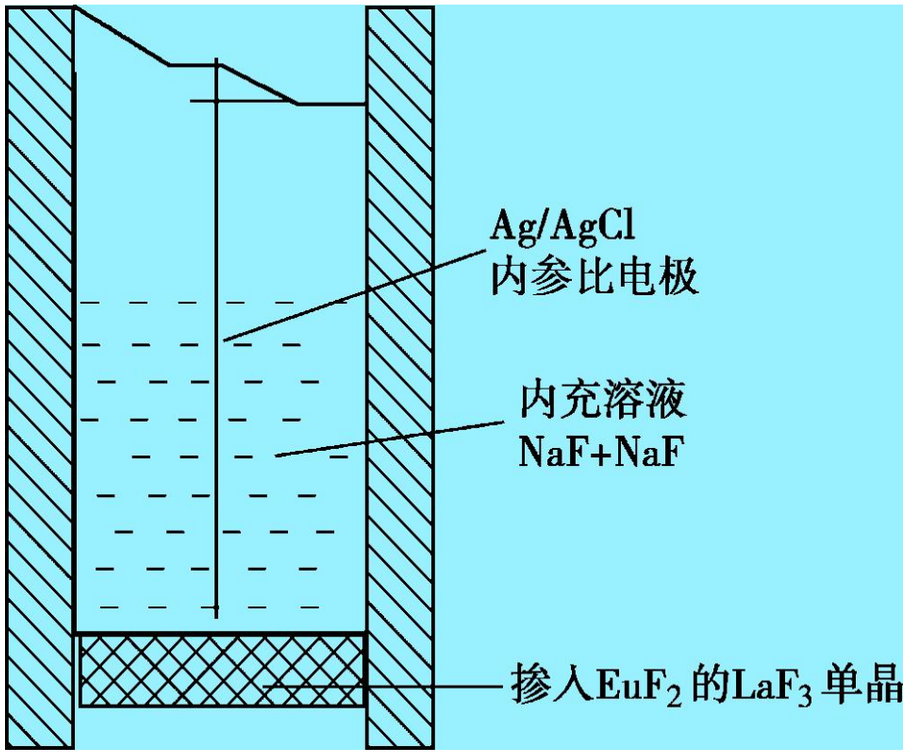
一、离子选择电极

离子选择电极是以原电池原理为基础，对特定离子产生电势响应的一种传感器。

pH玻璃电极是最早的离子选择电极，底部的敏感膜是对H^+有选择性响应的玻璃膜。



玻璃电极结构图



氟离子电极结构图

二、电势法测定溶液pH

电势法测定溶液的pH时，以玻璃电极作指示电极，以饱和甘汞电极作参比电极，浸入待测溶液中组成原电池。

298.15K时，该原电池的电动势为 $E = K' + 0.0592\text{pH}$。

两次测定法：先测定标准pH_s缓冲溶液的电动势E_s，再测定未知pH_x溶液的电动势E_x。标准缓冲溶液和待测溶液的电动势为：

$$E_s = K' + 0.0592\text{pH}_s$$

$$E_x = K' + 0.0592\text{pH}_x$$

由以上两式可得：

$$\text{pH}_x = \text{pH}_s + \frac{E_x - E_s}{0.0592}$$

小结

➢ 氧化还原反应

1.氧化数

2.半反应

➢ 原电池和电极电势

1.电极反应

2.能斯特方程

➢ 电极电势的应用

1.比较氧化剂与还原剂的强弱

2.判断氧化还原反应的方向

3.计算原电池的电动势

4.计算电对的标准电极电势

5.判断中间氧化数的元素能否发生歧化反应

药品

第七章　氧化还原与电极电势

THANKS

谢谢观看

人民卫生出版社
PEOPLE´S MEDICAL PUBLISHING HOUSE