

## 第六章 氧化—还原反应和电化学

### Chapter 6 Oxidation-Reduction Reactions & Electrochemistry

本章研究另一类化学反应——氧化—还原反应（有电子转移的反应）

#### § 6-1 氧化—还原反应

#### Oxidation—Reduction Reactions

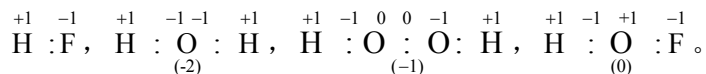
##### 一、氧化数（Oxidation Number）

1. 氧化数是一个经验值，是一个人为的概念。
2. 引入此概念，有以下几方面的应用：
  - (1) 判断是否发生氧化——氧化数升高、氧化反应、还原剂 reducing agent (reductant)；氧化数降低、还原反应、氧化剂 oxidizing agent (oxidant)。
  - (2) 计算氧化——还原当量
  - (3) 配平氧化——还原反应方程式
  - (4) 分类化合物，如 Fe (III)、Fe (II)；Cu (I)、Cu (II)。

引入氧化数，可以在不用详细研究化合物的结构和反应机理的情况下，实现上述四点。

##### 3. 怎样确定氧化数

- (1) 在离子化合物中，元素的氧化数等于离子的正、负电荷数。
- (2) 在共价化合物中，元素的氧化数为两个原子之间共用电子对的偏移数。
  - a. 在非极性键共价分子（单质）中，元素的氧化数为零，如 P<sub>4</sub>、S<sub>8</sub>、Cl<sub>2</sub> 中 P、S、Cl 的氧化数都为零；
  - b. 在极性键共价分子中，元素的氧化数等于原子间共用电子对的偏移数，例如：



- (3) 具体规定：
  - a. 单质的氧化数为零，例如 P<sub>4</sub>、S<sub>8</sub> 中 P、S 的氧化数都为零，因为 P—P 和 S—S 键中共用电子对没有偏移；
  - b. 除了在 NaH、CaH<sub>2</sub>、NaBH<sub>4</sub>、LiAlH<sub>4</sub> 中氢的氧化数为-1 以外，氢的氧化数为 +1；
  - c. 所有氟化物中，氟的氧化数为-1；
  - d. 氧的氧化数一般为-2，但有许多例外，例如 O<sub>2</sub><sup>-</sup>(-1/2)、O<sub>2</sub><sup>2-</sup>(-1)、O<sub>3</sub><sup>-</sup>(-1/3)、O<sub>2</sub><sup>+</sup>(+1/2)、OF<sub>2</sub>(+2) 等；  
目前元素的最高氧化数达到+8，在 OsO<sub>4</sub>、RuO<sub>4</sub> 中，Os 和 Ru 的氧化数均为 +8，其它元素的最高氧化数至多达到其主、副族数。例如：Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>12</sub> 和 CrO<sub>5</sub> 中，Cr 的氧化数为+6，因为这些化合物中有 O<sub>2</sub><sup>2-</sup>（O 的氧化数为-1）存在；
  - e. 在配合物中，当自由基或原子团作为配体时，其氧化数均看作-1：CH<sub>3</sub>(-1)、C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>(-1) 等，当中性分子作为配体时，若配体中的配位原子提供偶数个电子，

如  $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{NH}_3$ 、 $\text{C}_2\text{H}_4$ 、 $\text{C}_6\text{H}_6$  等，其氧化数为零，但  $\text{NO}$  作为配体时，氧化数为 +1，如  $\text{Cr}(\overset{-4}{\text{NO}})_4$ ，因为  $\text{NO}^+$  与  $\text{CO}$  是等电子体，所以  $\text{NO}$  作为配体时，可以看作先给出一个电子到中心体上，然后再提供一对电子占有中心体的空轨道。

#### 4. 氧化数与化合价（化学键）的区别

(1) 它们的含义不同：化合价是原子间相互作用力的表示，反映出形成化学键的能力，而氧化数是人为规定的，当然还是要服从公认的规则。

例如在有机化合物中 C 原子都呈 4 价，而在不同化合物中，碳可以有不同氧化数：

|     | $\text{CH}_4$ | $\text{H}_3\text{COH}$ | $\text{HCOOH}$ | $\text{HCHO}$ |
|-----|---------------|------------------------|----------------|---------------|
| 化合价 | 4             | 4                      | 4              | 4             |
| 氧化数 | -4            | -2                     | +2             | 0             |

(2) 所用的数字范围不同：化合价取整数（一般不超过 +8 或 -4），如  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ，Fe 的化合价为 +2，+3。氧化数可以取零，分数或整数，如  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的表观（平均）氧化数为 +8/3，而实际氧化数为 +2、+3。

(3) 表示的符号不同：Pauling 建议，氧化数表示为 +m、-n；化合价：在离子化合物中，用  $m+$ 、 $n-$  表示，在共价化合物中，用罗马字母表示，Fe(II)、Fe(III)。

## 二、氧化——还原当量 (Redox Equivalent)

1. 定义：氧化剂的当量等于氧化剂的分子量或式量除以氧化剂在参与反应中氧化数的降低值，还原剂的当量等于还原剂的分子量或式量除以还原剂在参与反应中氧化数的升高值。

2. 实例： $\text{KMnO}_4 \longrightarrow \text{K}_2\text{MnO}_4$  157.8/1       $\text{Fe} \longrightarrow \text{FeO}$  56/2  
 $\text{KMnO}_4 \longrightarrow \text{MnO}_2$  157.8/3       $\text{Fe} \longrightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$  56/3  
 $\text{KMnO}_4 \longrightarrow \text{Mn}^{2+}$  157.8/5       $\text{Fe} \longrightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$   $3 \times 56/8$   
 $\text{FeO} \longrightarrow \text{Fe} \frac{56+16}{2}$  ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \longrightarrow \text{Fe} \frac{160}{2 \times 3}$  ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4 \longrightarrow \text{Fe} \frac{232}{3 \times (8/3)}$

3. 在不同的氧化——还原反应中，同一化合物的氧化当量（或还原当量）也可以不同，这是由于它们在不同的氧化——还原反应中，氧化数的变化不同所致。

4. 若氧化剂（或还原剂）用摩尔质量代入上式，所求的是氧化剂的克当量（或还原剂的克当量）。

5. 在任何一个氧化——还原反应中，氧化剂的克当量数必然等于还原剂的克当量数。

## 三、氧化——还原方程式的配平 (Balancing Oxidation-Reduction Equations)

1. 氧化数法 (The oxidation number method)

(1) 基本依据：在配平的氧化——还原反应方程式中，氧化数的总升高值等于氧化数的总降低值。

(2) 步骤：以  $\text{P}_4 + \text{HClO}_3 \longrightarrow \text{HCl} + \text{H}_3\text{PO}_4$  为例

a. 正确书写反应物和生成物的分子式或离子式；

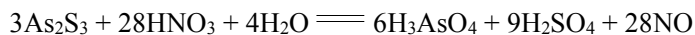
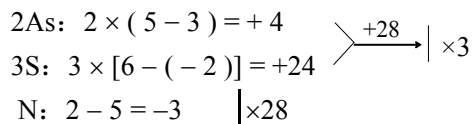
b. 找出还原剂分子中所有原子的氧化数的总升高值和氧化剂分子中所有原子的氧化数总降低值， $4\text{P}: 4 \times (+5 - 0) = +20$  ,  $\text{Cl}: -1 - (+5) = -6$ ；

c. 根据 b 中两个数值，找出它们的最小公倍数(60)，进而求出氧化剂、还原剂分子前面的系数(10, 3)，即  $3\text{P}_4 + 10\text{HClO}_3 \longrightarrow 12\text{H}_3\text{PO}_4 + 10\text{HCl}$ ；

- d. 用物质不灭定律来检查在反应中不发生氧化数变化的的分子数目，以达到方程式两边所有原子相等。上式中右边比左边多 36 个 H 原子和 18 个 O 原子，所以左边要添加 18 个 H<sub>2</sub>O 分子。



例：As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> + HNO<sub>3</sub> —— H<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + NO



## 2. 离子——电子法 (The ion-electron method)

(1) 基本依据：在离子方程式两边，原子个数与离子电荷数都必须相等。

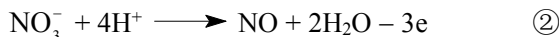
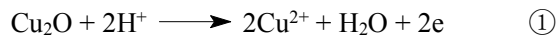
(2) 具体步骤：以 H<sup>+</sup> + NO<sub>3</sub><sup>-</sup> + Cu<sub>2</sub>O ——> Cu<sup>2+</sup> + NO + H<sub>2</sub>O 为例

a. 先将反应物和产物以离子形式列出（难溶物、弱电解质和气体均以分子式表示）；

b. 将反应式分成两个半反应——一个是氧化，另一个是还原；

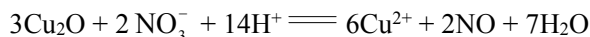


c. 加一定数目的电子和介质（酸性条件下：H<sup>+</sup>-H<sub>2</sub>O；碱性条件下：OH<sup>-</sup>-H<sub>2</sub>O），使半反应两边的原子个数和电荷数相等——这是关键步骤；

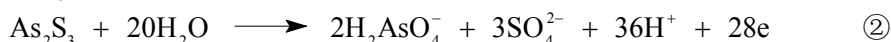
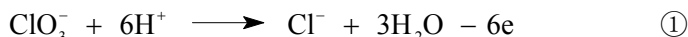
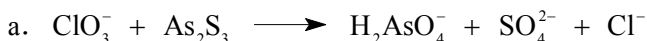


d. 根据氧化还原反应中得失电子必须相等，将两个半反应乘以相应的系数，合并成一个配平的离子方程式：

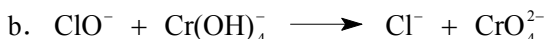
①×3 + ②×2 得：



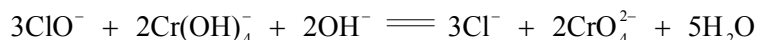
### (3) 实例



①×14 + ②×3 得：



①×3 + ②×2 得



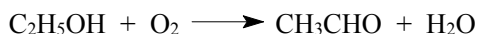
\*离子 — 电子法配平的关键：

- (i) 每个半反应两边的电荷数与电子数的代数和相等，原子数相等；
- (ii) 正确添加介质：在酸性介质中，去氧加 H<sup>+</sup>，添氧加 H<sub>2</sub>O；在碱性介质中，去氧加 H<sub>2</sub>O，添氧加 OH<sup>-</sup>。

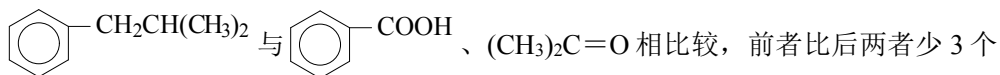
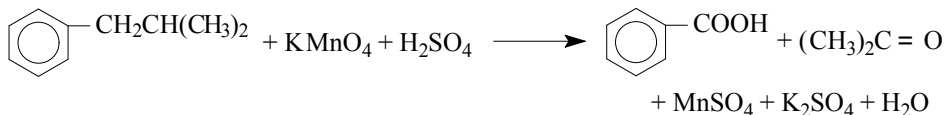
(iii) 根据弱电解质存在的形式，可以判断离子反应是在酸性还是在碱性介质中进行。

(4) 优点：a. 不用计算氧化剂或还原剂的氧化数的变化，b. 在配平过程中，不参与氧化—还原反应的物种自然会配平。

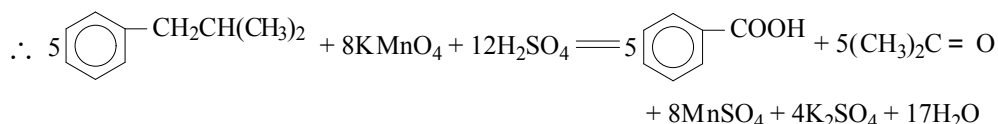
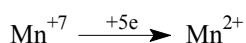
当然还有一些其它的配平方法，但这两种方法是最基本的。我们介绍一种有机物的氧化—还原反应的配平方法：



从  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \longrightarrow \text{CH}_3\text{CHO}$ ，右边比左边少两个氢原子，相当于少一个氧原子。可看作氧化数变化为 2，而  $\text{O}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{O}$ ，氧化数变化为 4。



O 原子、多两个 H 原子，相当于少 4 个 O 原子，就相当于 8 个电子，而



## § 6-2 电极电势

### Electrode Potential

#### 一、法拉第电解定律 (Faraday's Electrolysis Laws)

第一个系统研究电解的是美国大化学家 Davy，而对电解进行定量研究的是他慧眼的学生和助手 Faraday。Davy 在科学上的功绩固然伟大（发现了金属钠、钾），但是比那些发现更有价值的是他从书铺的工人中提拔了伟大的科学家法拉第。法拉第在 1832 年做了电解实验：

1. 法拉第第一电解定律：电解时，在电极上产生物质的质量与通过电解池的电量成正比。
2. 电子数与电荷数的关系：1mol 电子为  $6.022 \times 10^{23}$  个电子，1 个电子的电量为  $1.602 \times 10^{-19}$  库仑，则 1mol 电子所带的电量为  $6.022 \times 10^{23} \times 1.602 \times 10^{-19} = 96472 \text{ (C)} \cong 96500 \text{ (C)} = 1F$  所以电解过程中，对于有  $n$  mol 电子转移的反应，消耗的电量为  $Q = I(\text{安培}) \times t(\text{秒}) = nF$
3. 法拉第第二电解定律：每通过 96500 库仑的电量（精确值为 96487 库仑），就有 1 个克当量的任何离子淀积到电极上。例如：

| Cathode reactions                                 | Charge (Q) | 1mol mass of electrolysis products | Unit Charge | Mass of Electrolysis products |
|---|------------|------------------------------------|-------------|-------------------------------|
| $\text{Na}^+ + e^- \longrightarrow \text{Na}$     | 1mol $e^-$ | 23.0g                              | 1mol $e^-$  | 23.0g                         |
| $\text{Mg}^{2+} + 2e^- \longrightarrow \text{Mg}$ | 2mol $e^-$ | 24.30g                             |             | 12.15g                        |
| $\text{Al}^{3+} + 3e^- \longrightarrow \text{Al}$ | 3mol $e^-$ | 27.0g                              |             | 9g                            |

在电解过程中，相当于接受或给出 1mol 电子的物质的质量，称为一个克当量。它在数值上等于该物质的氧化—还原当量。

4. 法拉第电解定律的近代观点叙述：电解时，当一个法拉第电量（1F）通过电解槽时，在阳极(anode)上发生了氧化反应并产生一个克当量的氧化产物；在阴极(cathode)上发生了还原反应并产生一个克当量的还原产物。

## 二、电极电位（电极电势）（Electrode Potential）

In principle, the energy released in a spontaneous redox reaction can be used to perform electrical work. This task is accomplished through a voltaic, (or galvanic), cell, a device in which electron transfer takes place through an external pathway rather than directly between reactants.

### 1. 原电池（Galvanic cell）

(1) 组成（composition）：原电池的负极(negative pole) —— 氧化反应(oxidation)，原电池的正极(positive pole) —— 还原反应(reduction)

- 金属 —— 金属离子电极： $Zn^{2+} \rightleftharpoons Zn$   $Cu^{2+} \rightleftharpoons Cu$ ，选择金属本身作电极；
- 气体 —— 离子电极： $Cl_2 \rightleftharpoons Cl^-$ ，选择惰性金属或碳棒作电极；
- 金属 —— 金属难溶盐或氧化物 —— 阴离子电极： $Hg-Hg_2Cl_2 | Cl^-$ ， $Ag-AgCl | Cl^-$ 。

(2) 电池符号： $(-) Zn | ZnSO_4 (c_1) || CuSO_4 (c_2) | Cu (+)$  （Daniell's cell）

负极放在左边，正极放在右边，其中“|”表示相的界面，“||”表示两种不同的溶液，或两种不同浓度的同种溶液间用盐桥来连接， $c$ 表示溶液的浓度。

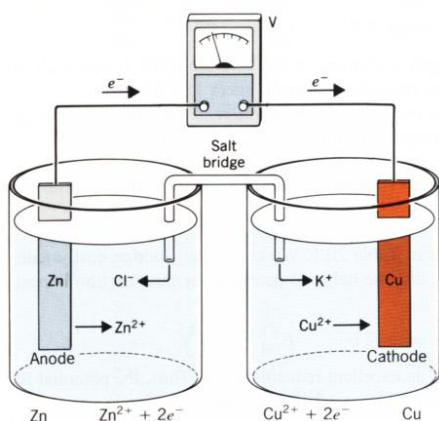


Fig 6.1 The original Daniell's cell consists of copper and zinc electrodes dipping into solutions of copper (II) sulfate and zinc sulfate, respectively

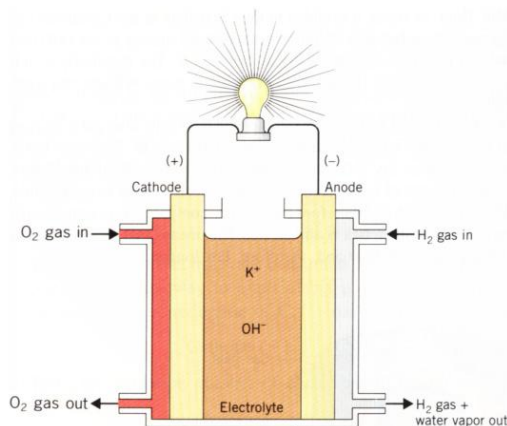
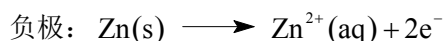


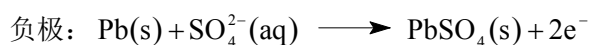
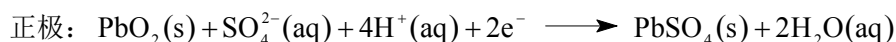
Fig 6.2 A hydrogen-oxygen fuel cell

(3) 电池的种类

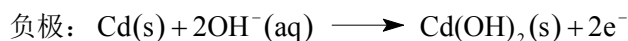
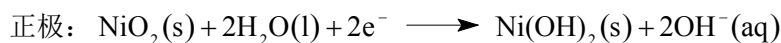
a. dry cell



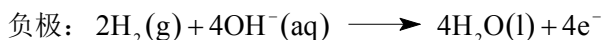
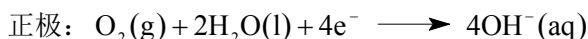
b. lead-storage battery



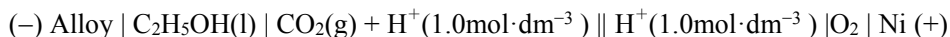
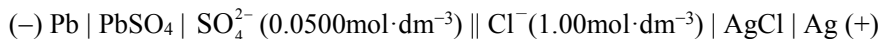
c. nickel-cadmium battery



d. fuel cells H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> Fuel cell



实验室的一些电池



2. 电极电势的产生

(1) 电极与电解质溶液界面间电位差的形成

把任何一种金属片 (M) 插入水中，由于极性很大的水分子与构成晶格的金属离子相吸引而发生水合作用，结果一部分金属离子与金属中的其它金属离子之间的键力减弱，甚至可以离开金属而进入与金属表面接近的水层之中。金属因失去金属离子而带负电荷，溶液因进入了金属离子而带正电荷，这两种相反电荷彼此又相互吸引，以致大多数金属离子聚集在金属片附近的水层中，对金属离子有排斥作用，阻碍金属的继续溶解。当  $v_{\text{溶解}} = v_{\text{沉淀}}$  时，达到一种动态平衡，这样在金属与溶液之间，由于电荷的不均等，便产生了电位差。

金属不仅浸在纯水中产生电位差，即使浸入含有该金属盐溶液中，也发生相同的作用。由于溶液中已经存在该金属的离子，所以离子从溶液中析出，即沉积到金属上的过程加快，因而使金属在另一电势下建立平衡。如果金属离子很容易进入溶液，则金属在溶液中仍带负电荷，只是比纯水中时所带的负电荷要少 (如图 6.3a)；如果金属离子不易进入溶液，溶液中已经存在的正离子起初向金属沉积速度可能超过正离子由金属进入溶液的速度，因而可使金属带正电荷 (如图 6.3b)。

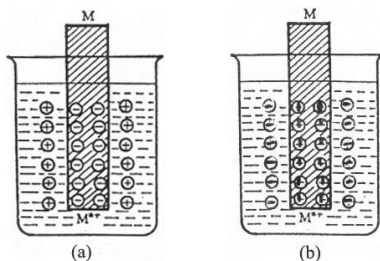


Fig. 6.3 The electrode potential of metal

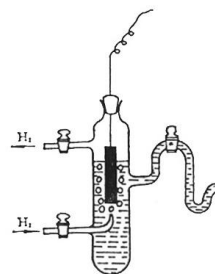


Fig. 6.4 Standard hydrogen electrode

(2) 电极电势：金属的电极电势  $\phi = V_{\text{金属}}(\text{金属表面的电势}) - V_{\text{溶液}}(\text{溶液本身的电势})$

(3) 影响金属电势的因素 (factors that affect electrode potentials of metals) :

a. 金属的种类； b. 原本存在于溶液中的金属离子浓度； c. 温度

3. 标准还原电势 (Standard reduction potential)

(1) 定义：在 25°C 时，金属同该金属离子浓度为 1mol·kg<sup>-1</sup> 的溶液接触的电势，称为金属的标准还原电势 (实际上用离子活度代替浓度)。若有气体参加的电极反应，该气体的压力为 1atm (p)。

(2) 标准氢电极 (standard hydrogen electrode)

将复有一层海绵状铂黑的铂片 (或镀有铂黑的铂片) 置于氢离子浓度 (严格地说应为活度 a) 为 1mol·kg<sup>-1</sup> 的硫酸溶液中，然后不断地通入压强为 1.013×10<sup>5</sup>Pa 的纯氢气，使铂黑吸附氢气达到饱和，形成一个氢电极。在这个电极的周围发生如下的平衡：H<sub>2</sub>(p) → 2H<sup>+</sup>(1.0mol·kg<sup>-1</sup>) + 2e<sup>-</sup>。这时产生在标准氢电极和硫酸溶液之间的电势，称为氢的标准电极电势。将它作为电极电势的相对标准，令

其为零： $\varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2}^\ominus = 0.00\text{V}$ 。在任何温度下都规定标准氢电极的电极电势为零（实际

上电极电势同温度有关）。实际上很难制得上述那种标准溶液，它只是一种理想溶液。

(3) 标准还原电位 (standard reduction potentials)

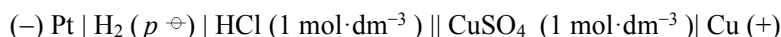
a. 用标准氢电极与其他各种标准状态下的电极组成原电池，测得这些电极与标准氢电极之间的电动势，从而计算各种电极的标准还原电位。

b. 例如，锌——氢原电池中锌电极反应为： $\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Zn}$



$$\varepsilon^\ominus = \varphi_{\text{正}}^\ominus - \varphi_{\text{负}}^\ominus = \varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2}^\ominus - \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^\ominus = 0.763\text{V} \quad \therefore \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^\ominus = -0.763\text{V}$$

铜——氢原电池



$$\varepsilon^\ominus = \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\ominus - \varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2}^\ominus = 0.34\text{V} \quad \therefore \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\ominus = +0.34\text{V}$$

这样就可以测得一系列金属的标准还原电位

(4) 几点说明：

a. 各标准电极电位依代数值递增的顺序排列，称为电极电位顺序表，简称电位序。查表时要注意溶液的 pH。pH = 0 时，查酸性介质表；pH = 14 时，查碱性介质表；还有一种生物化学中的电极表是 pH = 7 的电极电位数据；

b. 在  $\text{M}^{n+} + n\text{e}^- \rightleftharpoons \text{M}$  的电极反应中， $\text{M}^{n+}$  为物质的氧化 (Ox) 型，M 为物质的还原 (Red) 型，即： $\text{Ox} + n\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Red}$ 。所以用 Ox / Red 来表示电对， $\varphi_{\text{Ox}/\text{Red}}^\ominus$  称为标准还原电位；

c.  $\varphi^\ominus$  的代数值的大小表示电对中氧化型物质得电子能力（或还原型物质失电子能力）的难易， $\varphi^\ominus$  越正，氧化型物质得电子能力越强； $\varphi^\ominus$  越负，还原型物质失电子能力越强；

d.  $\varphi^\ominus$  的代数值与半反应的书写无关，即与得失电子数多少无关。

例如： $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2$ ，或  $\text{H}^+ + \text{e}^- \longrightarrow 1/2\text{H}_2$ ，其  $\varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2}^\ominus$  值都是 0.00V。

4. 电池电动势 ( $\varepsilon$ ) 与电池化学反应的自由能变化 ( $\Delta_r G_m$ ) 之间的关系 (The relationship between cell *emf* and free-energy change of cell reactions) (*emf*: electromotive force)

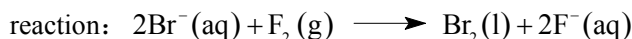
(1) 在等温、等压条件下，电池的化学反应的  $(\Delta_r G_m)_{T,p}$  只作电功时：

$$(\Delta_r G_m)_{T,p} = -w_{\text{ele}} = -N(\text{电功率}) \times t(\text{时间}) = -I \cdot V \cdot t = -Q \cdot V$$

$$V = \varepsilon, \quad Q = nF, \quad \therefore (\Delta_r G_m)_{T,p} = -nF\varepsilon$$

$$\text{在标准状况下: } \Delta_r G_m^\ominus = -nF\varepsilon^\ominus$$

Sample Exercise 1: Calculate the standard free-energy change,  $\Delta_r G_m^\ominus$ , for the following

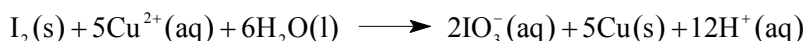


Solution: 查表的： $\varphi_{\text{F}_2(\text{g})/\text{F}^-}^\ominus = +2.87\text{V}$   $\varphi_{\text{Br}_2(\text{l})/\text{Br}^-}^\ominus = +1.06\text{V}$

$$\therefore \varepsilon^\ominus = \varphi_{\text{F}_2(\text{g})/\text{F}^-}^\ominus - \varphi_{\text{Br}_2(\text{l})/\text{Br}^-}^\ominus = +2.87 - 1.06 = 1.81\text{V}$$

$$\therefore \Delta_r G_m^\ominus = -nF\varepsilon^\ominus = -2 \times 96500 \times 1.81 = -3.49 \times 10^5 \text{J}\cdot\text{mol}^{-1} = -349 \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Practice Exercise: For the following reaction:



(a) What is the value of  $n$ ? (b) Use data in Appendix to calculate the standard free-energy

change for the reaction.  $\varphi_{\text{IO}_3^-/\text{I}_2}^\ominus = +1.195\text{V}$  ,  $\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\ominus = +0.337\text{V}$

Answers: (a)10, (b) + 828 kJ·mol<sup>-1</sup>

(2) 原电池的热力学平衡常数 ( $K^\ominus$ )

在第二章，我们已讲过  $\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K^\ominus$ ；将  $\Delta_r G_m^\ominus = -nF\varepsilon^\ominus$  与该式合并，得：  
 $-nF\varepsilon^\ominus = -RT \ln K^\ominus = -2.303RT \lg K^\ominus$

$$\therefore \lg K^\ominus = \frac{nF}{2.303RT} \varepsilon^\ominus, \quad \text{以 } T = 298.15\text{K} \text{ 代入，得}$$

$$\lg K^\ominus = \frac{96487n}{2.303 \times 8.314 \times 298.15} \varepsilon^\ominus = \frac{n}{0.0592} \varepsilon^\ominus, \quad \text{或者 } \varepsilon^\ominus = \frac{0.0592}{n} \lg K^\ominus$$

在 298K 时，测得原电池的  $\varepsilon^\ominus$ ，可以求电池反应的热力学平衡常数  $K^\ominus$ 。

Sample Exercise 2: Using the standard reduction potentials listed in Appendix, calculate the equilibrium constant for the oxidation of Fe<sup>2+</sup> by O<sub>2</sub> in acidic solution, according to the following reaction: O<sub>2</sub>(g) + 4H<sup>+</sup>(aq) + 4Fe<sup>2+</sup>(aq)  $\longrightarrow$  4Fe<sup>3+</sup>(aq) + 2H<sub>2</sub>O(l).

Solution: We observe that O<sub>2</sub> is reduced and Fe<sup>2+</sup> is oxidized in the reaction.

$$\varphi_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^\ominus = +1.23\text{V}, \quad \varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^\ominus = +0.77\text{V}$$

$$\therefore \lg K^\ominus = \frac{n\varepsilon^\ominus}{0.0592} = \frac{4}{0.0592} (\varphi_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^\ominus - \varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^\ominus) = 31.0811 \quad K^\ominus = 1.21 \times 10^{31}$$

The large magnitude of  $K^\ominus$  indicates that Fe<sup>2+</sup> ions are unstable in acidic solutions in the presence of O<sub>2</sub> (unless a suitable reducing agent is present).

(3) 能斯特方程 (Nernst equation)

As a voltaic cell is discharged, its emf falls until  $\varepsilon = 0$ , at which point we say that the cell is “dead”.

Recall that the free-energy change,  $\Delta_r G_m^\ominus$ , is related to the standard free-energy change,  $\Delta_r G_m^\ominus$ :

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln Q \quad Q \text{ ---the reaction quotient}$$

Because the *emf* of a redox reaction indicates whether the reaction is spontaneous, we might expect some relationship to exist between *emf* and the free-energy change:

$$\Delta_r G_m = -nF\varepsilon, \quad \Delta_r G_m^\ominus = nF\varepsilon^\ominus, \quad \text{代入上式 得: } -nF\varepsilon = -nF\varepsilon^\ominus + RT \ln Q$$

$$\text{a. } \varepsilon = \varepsilon^\ominus - \frac{RT}{nF} \ln Q, \quad \text{代入常数，得 } \varepsilon = \varepsilon^\ominus - \frac{0.0592}{n} \lg Q \text{ --- 能斯特方程}$$

对于氧化型 (Ox)<sup>n+</sup> + H<sub>2</sub>(p<sup>⊖</sup>)  $\rightleftharpoons$  还原型 (Red)<sup>(n-2)+</sup> + 2H<sup>+</sup>(1mol·kg<sup>-1</sup>) 的反应而言：

$$\varphi_{\text{Ox/Red}} - 0 = \varphi_{\text{Ox/Red}}^\ominus - 0 - \frac{0.0592}{2} \lg \frac{[\text{Red}]}{[\text{Ox}]}, \quad \text{则对于任何电极在非标准状态条件下的}$$

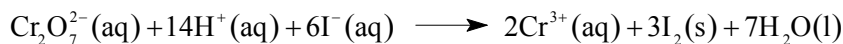
的还原电位可用下式计算：

$$\varphi_{\text{Ox/Red}} = \varphi_{\text{Ox/Red}}^\ominus + \frac{0.0592}{n} \lg \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$$

该公式指出了还原电位与电解质溶液的浓度、气体的压强和温度之间的定量关系。

Sample Exercise 3: Calculate the *emf* generated by the cell described in the following reaction when [Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>] = 2.0mol·dm<sup>-3</sup>, [H<sup>+</sup>] = 1.0mol·dm<sup>-3</sup>, [I<sup>-</sup>] = 1.0mol·dm<sup>-3</sup>, and [Cr<sup>3+</sup>] = 1.0 × 10<sup>-5</sup> mol·dm<sup>-3</sup>,  $\varphi_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}}^\ominus = +1.33\text{V}$ ,  $\varphi_{\text{I}_2/\text{I}^-}^\ominus = +0.54\text{V}$ ,





$$\text{Solution: } Q = \frac{[\text{Cr}^{3+}]^2}{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]^{14}[\text{I}^-]^6} = \frac{(1.0 \times 10^{-5})^2}{(2.0)(1.0)^{14}(1.0)^6} = 5.0 \times 10^{-11}$$

$$\therefore \varepsilon = \varepsilon^\ominus - \frac{0.0592}{6} \lg(5 \times 10^{-11}) = +0.79\text{V} - (-0.10\text{V}) = +0.89\text{V}$$

或者

$$\varphi_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}} = \varphi_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}}^\ominus + \frac{0.0592}{6} \lg \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2} = +1.33 + \frac{0.0592}{6} \lg \frac{2.0}{(1.0 \times 10^{-5})^2} = +1.43(\text{V})$$

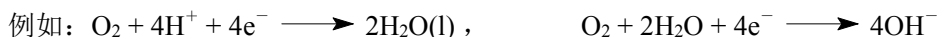
$$\because [\text{I}^-] = 1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}, \therefore \varphi_{\text{I}_2/\text{I}^-} = \varphi_{\text{I}_2/\text{I}^-}^\ominus = 0.54\text{V}, \text{ 故 } \varepsilon = \varphi_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}} - \varphi_{\text{I}_2/\text{I}^-} = +1.43 - 0.54 = +0.89\text{V}$$

b. 几点说明:

(i) [Ox]、[Red]项要乘以与系数相同的次方;

(ii) 如果电对中的某一物质是固体或液体, 则它们的浓度均为常数, 常认为是 1;

(iii) 电对中某物质是气态, 则要用气体分压 (atm) 来表示。



$$\varphi_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = \varphi_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^\ominus + \frac{0.0592}{4} \lg \{ p_{\text{O}_2} \cdot [\text{H}^+]^4 \}, \quad \varphi_{\text{O}_2/\text{OH}^-} = \varphi_{\text{O}_2/\text{OH}^-}^\ominus + \frac{0.0592}{4} \lg \{ p_{\text{O}_2} / [\text{OH}^-]^4 \}$$

#### 5. 影响还原电位的因素 (Factors that affect reduction potentials)

从能斯特方程可知, 除了温度、Ox 型、Red 型物质本身的浓度 (或分压) 对还原电位的影响外, 其它影响因素还有:

(1) 酸度对还原电位的影响 (affect of acidity on reduction potentials)

Sample Exercise 4: Using standard reduction potential of  $\varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2}^\ominus = 0.00\text{V}$ , Calculate the standard reduction potential of  $\varphi_{\text{OH}^-/\text{H}_2}$ .

Solution:  $\varphi_{\text{OH}^-/\text{H}_2}^\ominus$  相对应的电极反应:  $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2 + 4\text{OH}^-$

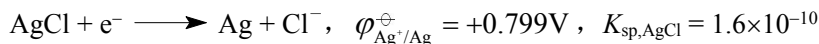
$\varphi_{\text{OH}^-/\text{H}_2}^\ominus$  是指  $p_{\text{H}_2} = 1\text{atm}$ 、 $[\text{OH}^-] = 1\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  时的还原电位。由于水溶液中  $K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$ , 对于  $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2$  来讲, 是  $[\text{H}^+] = 10^{-14}\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  时的非标准还原电位。

$$\begin{aligned} \therefore \varphi_{\text{OH}^-/\text{H}_2}^\ominus &= \varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2}^\ominus + \frac{0.0592}{2} \lg \frac{[\text{H}^+]^2}{p_{\text{H}_2}} = \varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2}^\ominus + \frac{0.0592}{2} \lg \frac{K_w^2}{p_{\text{H}_2}[\text{OH}^-]^2} \\ &= 0.00 + \frac{0.0592}{1} \times (-14) = -0.829\text{V} \end{aligned}$$

含氧酸根的还原电位随 pH 的降低而增大, 所以含氧酸根的氧化性随 pH 的降低而增强。但有些电对, 如  $\varphi_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}$ 、 $\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}$  等, 其还原电位与溶液的 pH 无关。

(2) 沉淀对还原电位的影响 (affect of precipitated formations on reduction potential)

Sample Exercise 5: Calculate the standard reduction potential of the following half-reaction:



Solution: 对于  $\varphi_{\text{AgCl}/\text{Ag}}^\ominus$  而言, 在  $\text{AgCl} + \text{e}^- \longrightarrow \text{Ag} + \text{Cl}^-$  中,  $[\text{Cl}^-] = 1\text{m}(\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})$ , 我们

用 $[\text{Cl}^-] = 1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 来代替， $\therefore [\text{Ag}^+] = K_{\text{sp}}/[\text{Cl}^-] = 1.6 \times 10^{-10} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$

$$\therefore \varphi_{\text{AgCl}/\text{Ag}} = \varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\ominus} + 0.0592 \lg[\text{Ag}^+] = +0.799 + 0.0592 \lg(1.6 \times 10^{-10}) = +0.219\text{V}$$

| 电对   | $K_{\text{sp,AgX}}$ | $[\text{Ag}^+]$ | $\varphi_{\text{AgX}/\text{Ag}}^{\ominus} (\text{V})$ |
|--|---------------------|-----------------|---|
| $\text{AgI}(\text{s}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Ag} + \text{I}^-$   | ↑ 减<br>小            | ↑ 减<br>小        | -0.151  |
| $\text{AgBr}(\text{s}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Ag} + \text{Br}^-$ |                     |                 | +0.073  |
| $\text{AgCl}(\text{s}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Ag} + \text{Cl}^-$ |                     |                 | +0.219  |
| $\text{Ag}^+ + \text{e}^- \longrightarrow \text{Ag}$                         |                     |                 | +0.779  |

从上表中，我们可知  $K_{\text{sp}}$  越小， $\varphi_{\text{AgX}/\text{Ag}}^{\ominus}$  越小，AgX 的氧化性减弱，Ag 的还原性增强。

例如： $2\text{Ag} + 2\text{H}^+ + 2\text{I}^- = 2\text{AgI} + \text{H}_2 \uparrow$ ， $\varepsilon^{\ominus} = +0.15\text{V}$ ， $\Delta_r G_m^{\ominus} < 0$ ，正反应方向有利。

(3) 配合物对还原电位的影响 (affect of complexes' formations on reduction potential)

配合物（配离子）越稳定，溶液中自由金属离子浓度越低，所以：

- 在氧化型上形成配离子，则还原电位降低，如： $\varphi_{\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}/\text{Cu}}^{\ominus} < \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\ominus}$
- 在氧化型和还原型上同时生成配离子，则要看两种配离子的稳定性来决定  $\varphi$  的升高或降低，例如  $\varphi_{\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}}^{\ominus} = +0.358\text{V}$ ，而  $\varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\ominus} = +0.771\text{V}$ ，这说明  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  比  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  稳定。

(4) 总结 (Summary)

- 电对  $\text{M}^{n+} + \text{e}^- \longrightarrow \text{M}^{(n-1)+}$  而言， $[\text{M}^{n+}]/[\text{M}^{(n-1)+}]$  的比值越大， $\varphi$  越大，其  $\varphi$  与溶液的 pH 无关；
- 对含有氢离子或氢氧离子的电对而言，溶液的 pH 对  $\varphi$  有影响，含氧酸根离子的氧化性，随酸度的增大而增强；
- 若电对中氧化型物质生成沉淀或配离子，则沉淀物的  $K_{\text{sp}}$  越小，配离子的  $K_f$  越大，它们的  $\varphi$  值越小；反之，如果电对中还原型物质生成沉淀或配离子，则沉淀物的  $K_{\text{sp}}$  越小，配离子  $K_f$  越大，则  $\varphi$  值越大。

### § 6-3 氧化—还原平衡和还原电位的应用

## The Redox Equilibria and Applications of Electrode Potentials

### 一、判断 Redox Reactions 的方向

- 当  $\varepsilon$  为负值时， $\Delta_r G_m > 0$ ，则正反应非自发 (The forward reaction is nonspontaneous)；
- 当  $\varepsilon$  为正值时， $\Delta_r G_m < 0$ ，则正反应能自发 (The forward reaction is spontaneous)。

Sample Exercise: 试判断电池反应： $\text{Pb}^{2+}(1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}) + \text{Sn}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Pb}(\text{s}) + \text{Sn}^{2+}(1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3})$  是否能按正反应方向进行？若把  $\text{Pb}^{2+}$  离子浓度减少到  $0.1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ，而  $\text{Sn}^{2+}$  离子浓度维持在  $1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ，问反应是否能按上述正反应方向进行？

Solution:  $\varphi_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}}^{\ominus} = -0.136\text{V}$        $\varphi_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^{\ominus} = -0.126\text{V}$

$$\varepsilon^{\ominus} = \varphi_{\text{正}}^{\ominus} - \varphi_{\text{负}}^{\ominus} = \varphi_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^{\ominus} - \varphi_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}}^{\ominus} = -0.126 - (-0.136) = +0.01\text{V} > 0$$

$\therefore$  反应能向正反应方向进行。

$$\varepsilon = \varphi_{\text{正}} - \varphi_{\text{负}}, \quad \varphi_{\text{正}} = \varphi_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^{\ominus} + \frac{0.0592}{2} \lg[\text{Pb}^{2+}] = -0.126 + (-0.0296) = -0.156\text{V}$$

$\varphi_{\text{负}} = \varphi_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}}^{\ominus}$ ,  $\varepsilon = -0.156 - (-0.136) = -0.02\text{V} < 0$ ,  $\therefore$ 在此条件下，反应不能朝正反应方向进行

## 二、判断 Redox 反应进行的程度

在平衡时  $\Delta_r G_m = 0$ , 由  $\Delta_r G_m = -nF\varepsilon$  得  $\varepsilon = 0$ ,  $\therefore \varphi_{\text{正}} = \varphi_{\text{负}}$

Sample Exercise: 计算  $\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{Cl}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + \text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}$  的平衡常数。

Solution:  $\varphi_{\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}} = \varphi_{\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}}^{\ominus} + \frac{0.0592}{2} \lg \frac{[\text{H}^+]^4}{[\text{Mn}^{2+}]}$ ,  $\varphi_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} = \varphi_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^{\ominus} + \frac{0.0592}{2} \lg \frac{p_{\text{Cl}_2}}{[\text{Cl}^-]^2}$   
 $\therefore \frac{0.0592}{2} \lg \frac{p_{\text{Cl}_2} [\text{Mn}^{2+}]}{[\text{Cl}^-]^2 [\text{H}^+]^4} = \varphi_{\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}}^{\ominus} - \varphi_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^{\ominus}$ , 查表得  $\varphi_{\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}}^{\ominus} = +1.23\text{V}$ ,  $\varphi_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^{\ominus} = +1.36\text{V}$   
 $\frac{0.0592}{2} \lg K^{\ominus} = +1.23 - 1.36$ ,  $\therefore K^{\ominus} = 4.06 \times 10^{-5}$

故此反应只有用  $\text{MnO}_2$  与浓盐酸反应，以提高  $[\text{Cl}^-]$ ，来降低  $\varphi_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}$ ，才能制备出  $\text{Cl}_2$ 。

## 三、判断 Redox 反应进行的次序，选择合适的氧化剂或还原剂

工业上常采用通  $\text{Cl}_2$  于盐卤中，将溴离子和碘离子置换出来，以制取  $\text{Br}_2$  和  $\text{I}_2$ 。当  $\text{Cl}_2$  通入  $\text{Br}^-(\text{aq})$  和  $\text{I}^-(\text{aq})$  混合液中，如何知道哪一种离子先被氧化呢？

$\varphi_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^{\ominus} = +1.36\text{V}$ 、 $\varphi_{\text{Br}_2/\text{Br}^-}^{\ominus} = +1.065\text{V}$ 、 $\varphi_{\text{I}_2/\text{I}^-}^{\ominus} = +0.536\text{V}$ ,

$\therefore \varepsilon_1^{\ominus} = \varphi_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^{\ominus} - \varphi_{\text{Br}_2/\text{Br}^-}^{\ominus} = +1.36 - 1.065 = +0.295\text{V}$

$\varepsilon_2^{\ominus} = \varphi_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^{\ominus} - \varphi_{\text{I}_2/\text{I}^-}^{\ominus} = +1.36 - 0.536 = +0.824\text{V}$

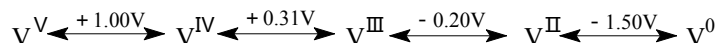
$\therefore \varepsilon_2^{\ominus} > \varepsilon_1^{\ominus}$ ,  $\therefore$ 在  $\text{I}^-$  离子与  $\text{Br}^-$  离子浓度相近时， $\text{Cl}_2$  首先氧化  $\text{I}^-$  离子。

必须注意的是：当一种氧化剂同时氧化几种还原剂时，首先氧化最强的还原剂，但在判断 Redox 反应的次序时，还要考虑反应速率，考虑还原剂的浓度等因素，否则容易得出错误的结论。

## 四、Latimer 标准还原电位图及其应用 (Latimer Standard Reduction Potential Diagrams and Applications)

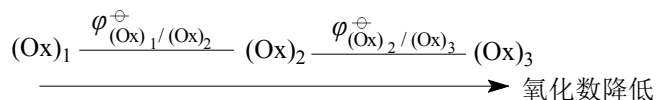
### 1. Latimer (莱铁莫尔)图: (Latimer diagrams)

物理学家 Latimer 把不同氧化态间的标准电极电位，按照氧化态依次降低的顺序，排列成图解的方式，称为元素的电极电势图。它是某元素各种氧化态之间标准电极电位的变化图解。例如：



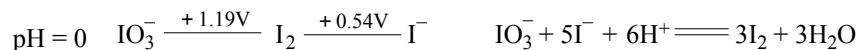
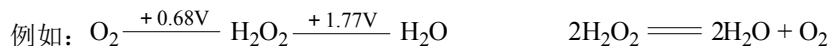
### 2. 元素电极电位图的应用

#### (1) 判断某元素中间氧化态是否发生歧化反应 (disproportionation reaction)

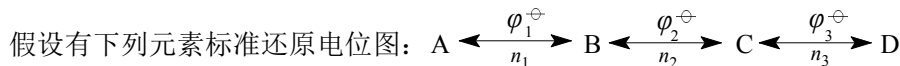


当  $\varphi_{(\text{Ox})_1/(\text{Ox})_2}^{\ominus} > \varphi_{(\text{Ox})_2/(\text{Ox})_3}^{\ominus}$  时,  $(\text{Ox})_1 + (\text{Ox})_3 \longrightarrow (\text{Ox})_2$

当  $\varphi_{(\text{Ox})_1/(\text{Ox})_2}^{\ominus} < \varphi_{(\text{Ox})_2/(\text{Ox})_3}^{\ominus}$  时,  $(\text{Ox})_2 + (\text{Ox})_2 \longrightarrow (\text{Ox})_1 + (\text{Ox})_3$ , 发生歧化



(2) 从还原电位图中已知电对的电极电位，求算还原电位图中未知的电极电位。



氧化数从小到大排列，则  $\Delta_1 G_m^\ominus = -n_1 F \varphi_1^\ominus$ ， $\Delta_2 G_m^\ominus = -n_2 F \varphi_2^\ominus$ ，  
 $\Delta_3 G_m^\ominus = -n_3 F \varphi_3^\ominus$ ，而  $\Delta_r G_m^\ominus (A \rightarrow D) = \Delta_1 G_m^\ominus + \Delta_2 G_m^\ominus + \Delta_3 G_m^\ominus$  (状态函数性质)，

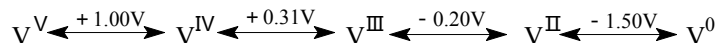
$$\therefore -(n_1 + n_2 + n_3) F \varphi_{A/D}^\ominus = -(n_1 F \varphi_1^\ominus + n_2 F \varphi_2^\ominus + n_3 F \varphi_3^\ominus)$$

$$\text{故 } \varphi_{A/D}^\ominus = \frac{n_1 \varphi_1^\ominus + n_2 \varphi_2^\ominus + n_3 \varphi_3^\ominus}{n_1 + n_2 + n_3}$$

Sample Exercise 1: 已知  $BrO_3^- \xrightarrow{+0.54V} BrO^- \xrightarrow{+0.45V} \frac{1}{2} Br_2 \xrightarrow{+1.07V} Br^-$ ，求  $\varphi_{BrO_3^-/Br^-}^\ominus$

Solution:  $\varphi_{BrO_3^-/Br^-}^\ominus = \frac{4 \times 0.54 + 0.45 + 1.07}{4 + 1 + 1} = +0.61(V)$

Sample Exercise 2: 已知下列钒的各种氧化态的还原电位图：



现有三种还原剂：Zn、 $Sn^{2+}$ 、 $Fe^{2+}$ ，它们的还原电位分别为  $\varphi_{Zn^{2+}/Zn}^\ominus = -0.76V$ ，

$\varphi_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^\ominus = +0.77V$ ， $\varphi_{Sn^{4+}/Sn^{2+}}^\ominus = +0.15V$ ，试选择适当的还原剂，实现钒的下列转变：

(a)  $V^V$  到  $V^{IV}$ ，(b)  $V^V$  到  $V^{III}$ ，(c)  $V^V$  到  $V^{II}$ 。

Solution: (a)  $\because \varphi_{V^V/V^{IV}}^\ominus = +1.00V$ ，而  $\varphi_{V^{IV}/V^{III}}^\ominus = +0.31V$

$\therefore$  只能选  $Fe^{2+}$  离子作还原剂，使  $V^V$  到  $V^{IV}$ 。

(b)  $\varphi_{V^V/V^{III}}^\ominus = \frac{1.00 + 0.31}{2} = +0.655(V)$ ，而  $\varphi_{V^{III}/V^{II}}^\ominus = -0.20V$

$\therefore$  只能选  $Sn^{2+}$  离子作还原剂，使  $V^V$  到  $V^{III}$ 。

(c)  $\varphi_{V^V/V^{II}}^\ominus = \frac{1.00 + 0.31 - 0.20}{1 + 1 + 1} = +0.37(V)$ ， $\varphi_{V^{III}/V^{II}}^\ominus = -0.20V$

$\therefore$  只能选 Zn 作还原剂，使  $V^V$  到  $V^{II}$ 。

## 五、利用原电池测定各种平衡常数

1.  $K_{sp}$  的测定：

Sample Exercise 1: 已知  $Ag_2S + 2e^- \longrightarrow 2Ag + S^{2-}$  的  $\varphi^\ominus$  为  $-0.69V$ ，试计算  $Ag_2S$  的  $K_{sp}$ 。

Solution:  $\varphi_{Ag^+/Ag}^\ominus = +0.799V$ ， $\varphi_{Ag_2S/Ag}^\ominus = -0.69V$

$$\therefore \varphi_{Ag_2S/Ag}^\ominus (= \varphi_{Ag^+/Ag}^\ominus) = \varphi_{Ag^+/Ag}^\ominus + \frac{0.0592}{1} \lg [Ag^+]$$

对于  $\varphi_{Ag_2S/Ag}^\ominus$  而言， $[S^{2-}] = 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ， $K_{sp} = [Ag^+]^2 \cdot [S^{2-}]$

$$\text{则 } [Ag^+] = \sqrt{K_{sp}} \quad , \quad \therefore \varphi_{Ag_2S/Ag}^\ominus = \varphi_{Ag^+/Ag}^\ominus + \frac{0.0592}{1} \lg \sqrt{K_{sp}}$$

$$\lg K_{sp} = \frac{2}{0.0592} (\varphi_{Ag^+/Ag}^{\ominus} - \varphi_{Ag_2S/Ag}^{\ominus}) = \frac{2}{0.0592} (-0.69 - 0.799), K_{sp} = 4.97 \times 10^{-51}$$

2.  $K_a$ 的测定:

Sample Exercise2: 有一原电池: (一) Pt |  $H_2(p^{\ominus})$  | HA ( $0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) || NaCl ( $1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) | AgCl(s) | Ag (+), 若该电池电动势为+0.568V, 求此一元酸 HA 的电离常数  $K_a$ 。

Solution:  $\varphi_{AgCl/Ag}^{\ominus} = \varphi_{Ag^+/Ag}^{\ominus} + 0.0592 \lg [Ag^+] = \varphi_{Ag^+/Ag}^{\ominus} + 0.0592 \lg K_{sp, AgCl}$

$$= +0.799 + 0.0592 \lg (1.6 \times 10^{-10}) = +0.219(\text{V})$$

$$\varphi_{H^+/H_2} = \varphi_{H^+/H_2}^{\ominus} + 0.0592 \lg ([H^+] / p_{H_2}^{1/2}) \quad \because p_{H_2} \text{ 为标准大气压}$$

$$\therefore \varphi_{H^+/H_2} = 0.00 + 0.0592 \lg [H^+] = 0.0592 \lg [H^+]$$

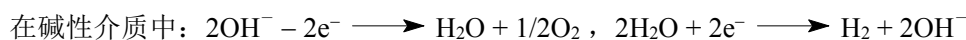
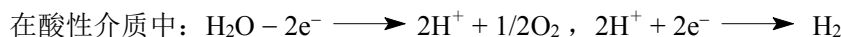
$$\varepsilon = \varphi_+ - \varphi_- = +0.219 - 0.0592 \lg [H^+] = 0.568(\text{V})$$

$$\therefore [H^+] = 1.27 \times 10^{-6} \quad \therefore K_a = \frac{[H^+]^2}{[HA]} = \frac{(1.27 \times 10^{-6})^2}{0.5 - 1.27 \times 10^{-6}} = 3.23 \times 10^{-12}$$

3.  $K_f$ 的测定: (在第十六章配位化合物中讲述)

## 六、还原电位——pH图及其应用 (The Reduction Potential Diagram and Applications)

- 以 pH 为横坐标, 还原电位  $\varphi$  为纵坐标, 绘出  $\varphi$  随 pH 变化的关系图, 这种关系图称为还原电位—pH 图。
- 水本身既具有氧化, 又具有还原性, 水的还原电位—pH 图如下:



pH = 0 时,  $\varphi_{H^+/H_2}^{\ominus} = 0.00\text{V}$ ,  $\varphi_{O_2/H_2O}^{\ominus} = +1.23\text{V}$

若  $p_{H_2} = p_{O_2} = p^{\ominus}$  时,  $\varphi_{H^+/H_2} = 0.0592 \lg [H^+] = -0.0592\text{pH}$ ,

当 pH = 14 时,

$$\varphi_{OH^-/H_2}^{\ominus} = \varphi_{H^+/H_2}^{\ominus} + \frac{0.0592}{2} \lg \frac{[H^+]^2}{p_{H_2}^{\ominus}} = 0.00 + 0.0592 \lg [H^+]$$

$$= 0.0592 \times (-14) = -0.829\text{V}$$

$$\varphi_{O_2/OH^-}^{\ominus} = \varphi_{O_2/H_2O}^{\ominus} + \frac{0.0592}{4} \lg (p_{O_2}^{\ominus} \cdot [H^+]^4)$$

$$= +1.23 + 0.0592 \times (-14) = +0.403\text{V}$$

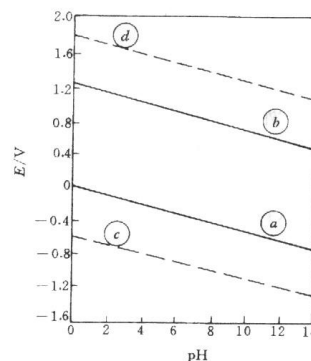
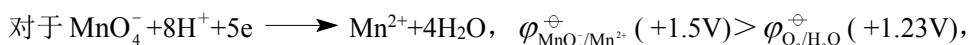


Fig 6.5 The plot of  $\varphi \sim \text{pH}$  of water

- 从理论上讲, 任何一种氧化剂在某 pH 的电极电位高于 (b) 线, 则该氧化剂就会把水氧化, 放出氧气; 当任何一种还原剂在某 pH 的电极电位低于 (a) 线, 则该还原剂就会把水还原, 放出氢气; 若电极电位在两线之间, 那么水既不被氧化剂氧化, 也不被还原剂还原, 所以实线之内是稳定区。



从理论上讲,  $MnO_4^-$  在水中不能稳定存在, 这样  $KMnO_4$  似乎在水溶液中不能作为氧化剂而加以利用, 但实际上情况并非如此, 理论与实际作用线不一样, 即实际作用线为各自从理论值伸展约 0.5V, 即在图中以虚线表示出来的间隔为水的稳定区。

有了水的  $\varphi \sim \text{pH}$  图, 就很容易看出某一物质在水溶液中究竟在什么样 pH 范围内是稳定的。

Practice Exercise: If the standard potential for the reduction of  $\text{Sb}_2\text{O}_5(\text{s})$  to  $\text{SbO}^+$  in acid solution is  $0.60\text{V}$  and the standard potential for the reduction of  $\text{Sb}_2\text{O}_5(\text{s})$  to  $\text{Sb}_2\text{O}_3(\text{s})$  in basic solution is  $-0.13\text{V}$ , what is the solubility product constant,  $K_{\text{sp}} = [\text{SbO}^+][\text{OH}^-]$ ? What is the pH of a saturated solution of  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  at  $298\text{K}$ ?

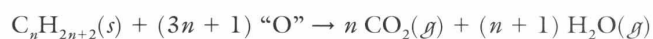
## Ammonium Nitrate

Ammonium nitrate contains nitrogen in two different oxidation states,  $-3$  in the ammonium cation and  $+5$  in the nitrate anion. The substance is mostly used as a nitrogen-rich fertilizer, but it is also a very potent explosive. Heating it leads to the exothermic formation of dinitrogen oxide,  $\text{N}_2\text{O}$ , in which the nitrogen has an oxidation number of  $+1$ :



Ammonium nitrate is hygroscopic. That is, it absorbs moisture in humid conditions and forms a sticky mass that hardens when the humidity drops. This water uptake happened on a large scale in 1921 at a fertilizer factory in Germany. Lacking sufficient chemical knowledge, the workers decided to use dynamite to break up 4500 tonnes of solidified ammonium nitrate-sulfate mixture. The resulting explosion of the ammonium nitrate destroyed the whole factory and killed 561 people.

To prevent the hygroscopic problem, the Tennessee Valley Authority devised a way of coating the granules with wax. This practice solved the stickiness, but it had one disadvantage. Any organic substance can be oxidized to carbon dioxide and water vapor. The ammonium nitrate-wax combination proved to be an even better explosive than pure ammonium nitrate, because in the combustion of these reactants nitrogen is reduced to dinitrogen, oxidation number 0. The “left-over” oxygen then forms more water and carbon dioxide by “combining” with the wax, a hydrocarbon:



The accidental fire on a ship carrying these wax-coated pellets killed at least 500 people in Texas City, Texas, in 1947. Clay is now used to safely coat the ammonium nitrate pellets, and bulk quantities of the compound are stored and shipped in tightly sealed containers.

About 1955, the North American blasting explosives industry recognized the potential of the ammonium nitrate-hydrocarbon mixture. As a result, a mixture of ammonium nitrate with fuel oil has become very popular with the industry. It is actually quite safe, because the ammonium nitrate and fuel oil can be stored separately until use, and a detonator is then employed to initiate the explosion. It is this mixture that was probably used in the Oklahoma City, Oklahoma, bombing in 1995.