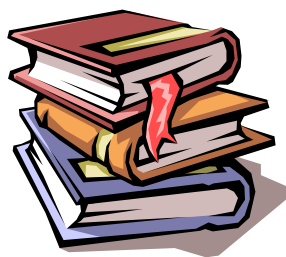


第六章 氧化还原反应

Chapter 6 Redox Reaction



教学要求

1. 理解氧化还原反应的基本概念；
2. 掌握氧化还原方程式的两种配平方法；
3. 了解埃灵罕姆图的意义及其应用；
4. 熟悉能斯特公式、影响电极电势的因素及其应用；
5. 了解电势数据的两种图示法及其应用。

课时分配（8 学时）

1. 氧化还原反应的基本概念（1 学时）
 - (1) 氧化与还原，氧化剂与还原剂，氧化值，氧化还原对
 - (2) 氧化还原反应方程式的配平：
 - 氧化值法，半反应法（离子—电子法）
2. 高温氧化还原反应的自发性及 Ellingham 图（1 学时）
3. 水溶液中氧化还原反应的自发性 and 电极电势（3 学时）
 - (1) 氧化还原反应与化学电池
 - (2) 标准电极电势
 - (3) 能斯特方程
4. 电势数据的图示法（与下一个问题共 1 学时）
 - (1) Latimer diagram 及其应用
 - (2) Frost diagram 及其应用
5. 影响氧化还原反应的动力学因素和氧化还原反应机理

6.1 基本概念

6.1.1 氧化与还原概念的演变

起先：与氧结合的过程叫氧化；



后来：失电子的过程叫氧化 $\text{Mg} \rightarrow \text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^-$ 揭露实质，扩大覆盖范围

现在：对 $2\text{P}(\text{s}) + 3\text{Cl}_2(\text{g}) = 2\text{PCl}_3(\text{l})$ 显然“失电子”不明显

1. 氧化值 Oxidation number

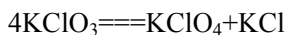
人为规定的给单质和化合物中某元素原子所带形式电荷的数值（1948 年在价键理论和

电负性的基础上提出的)

氧化 oxidation 氧化剂 oxidant
还原 reduction 还原剂 reductant

· 从而可以准确地定义氧化和还原；
· 揭示氧化还原反应的特征 (character): 在化学反应中, 元素的原子或离子在反应前后氧化数发生了变化的一类反应；

· 歧化反应 disproportionation reaction



· 确定氧化值的规则 (P₁₄₆)
· 氧化值的概念也有不足之处, 不是十分严格。

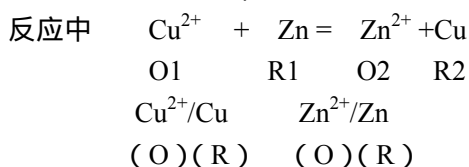
$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$, NH_3 为中性分子, Co 的氧化数为+3, 但近代实验指出, 由于 6 个 NH_3 分子向 Co^{3+} 给出 6 对电子, 大大降低了 Co^{3+} 离子的正电荷；

固体 PCl_5 具有 $[\text{PCl}_4]^+[\text{PCl}_6]^-$ 式的结构, P 的原子价一个是+4, 一个是+6, 但氧化数却是+5; 而 CH_4 , CH_2 , CH_3Cl , CH_2Cl , CHCl_3 和 CCl_4 中 C 的原子价为+4, 氧化数却不同, 依次为-4, -2, 0, +2 和+4。

还有一些例子, 尽管如此, 用氧化值讨论仍很方便。

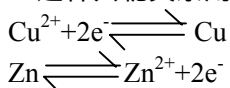
2. 氧化还原对 redox couple

与共轭酸碱对一样, 存在共轭氧化还原电对:



· 显然, 氧化剂降低氧化值的趋势越强, 它的氧化能力越强, 则其共轭还原剂升高氧化的趋势就越弱, 还原能力越弱; 对还原剂同。

· 反应一般按较强的氧化剂和较强的还原剂相互作用的方向进行。
· 这种共轭关系用半反应式来表示。



6.2 氧化还原反应方程式的配平

就是为各物种找到合适的化学计量数, 有时很难用目视法配平, 有氧化值法, 离子-电子法和矩阵法等。

1. 氧化值法 (P₁₄₆)

步骤 P₁₄₆; 原则, 氧化剂氧化数的降低=还原剂氧化数的升高值

2. 离子-电子法 (半反应法) (P₁₄₉)

配平原则: 使氧化剂得到的电子数和还原剂失去的电子数相等; 反应前后各元素的原子总数相等。

步骤: P₁₅₀

配平关键: 是还原反应和氧化反应这两个半反应的配平, 配平半反应, 先使半反应前后各元素的原子数相等, 然后是电荷数相等。

配平难点: 配平半反应的氧原子数。

酸性溶液

碱性溶液

| | | | | |
|------|-----------------|--------------|-----------------|--------------|
| 配平前 | 方程式左(或右)边多 x 个氧 | 右(或左)边少 x 个氧 | 方程式左(或右)边多 x 个氧 | 右(或左)边少 x 个氧 |
| 配平需加 | $2xH^+$ | xH_2O | xH_2O | $2xOH^-$ |

生成 xH_2O

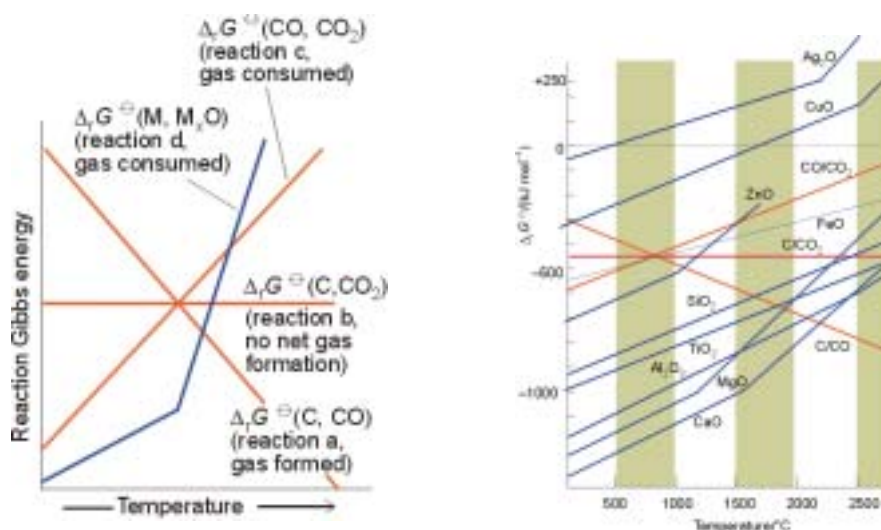
$2xOH^-$

注意：千万不能在酸性溶液中生成 OH^-
在碱性溶液中生成 H^+ ！

6.3 高温氧化还原反应的自发性及 Ellingham 图 (P₁₅₀)

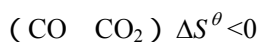
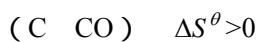
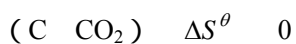
6.3.1 Ellingham diagram

由 $\Delta G^\theta = \Delta H^\theta - T\Delta S^\theta$ 可得 $\Delta G^\theta - T$ 图, 它表示一系列的元素与氧发生反应的 ΔG^θ 对温度 T 的关系; 直线斜率 ΔS^θ 。(参考文献 Ellingham H J T, J.Soc. Ind. 1944,63:125)



6.3.2 图 6.2 可见, 图分两类

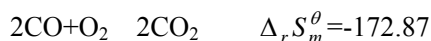
(1) C 和 CO 氧化 3 个反应式



(2) 元素与氧反应的反应式

| | C | O ₂ | CO | CO ₂ |
|--|------|----------------|--------|-----------------|
| $S_m^\theta / J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ | 5.74 | 205.03 | 197.56 | 213.64 |

因此三个反应的 $\Delta_r S_m^\theta$ 为

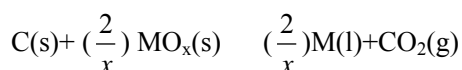


由此形成三条斜率不同的直线。

6.3.3 图的用途：

金属制备的热还原法(另一种方法为电解法)用于判断碳还原金属氧化物反应的可能性。

若用 C 还原金属氧化物：



$$\text{则 } \Delta G^\theta = \Delta G^\theta(\text{C}, \text{CO}_2) - \Delta G^\theta(\text{M}, \text{MO}_x)$$

$$\text{或 } \Delta G^\theta = \Delta G^\theta(\text{CO}, \text{CO}_2) - \Delta G^\theta(\text{M}, \text{MO}_x)$$

· 只有右端后项的代数值大于前项时 $\Delta G^\theta < 0$ ，只要在给定的温度区间内金属氧化物反应的线段处于 C 和 CO 氧化反应的任一线段的上方，相应的热还原反应在热力学上才是允许的。

· 同理，只要 $\Delta G^\theta(\text{M}, \text{MO}_x)$ 的线段处于 $\Delta G^\theta(\text{M}', \text{M}'\text{O}_x)$ 线段的上方，金属 M' 就可用来还原金属 M 的氧化物。

举例：

· CuO 的线段在图中处于较高的位置(大部分温度区间内处于碳的三条线段的上方)，因而铜矿的还原是困难最小的还原反应之一，(还有谁？Hg、Ag……)

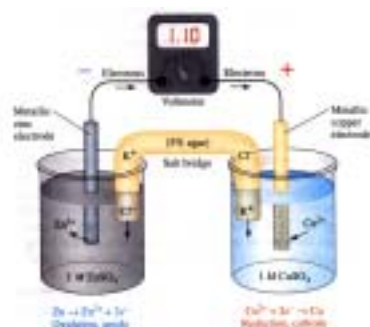
这也是人类先经历铜器时代(公元前 4000 年)而后才是铁器时代(公元前 1000 年)的原因。

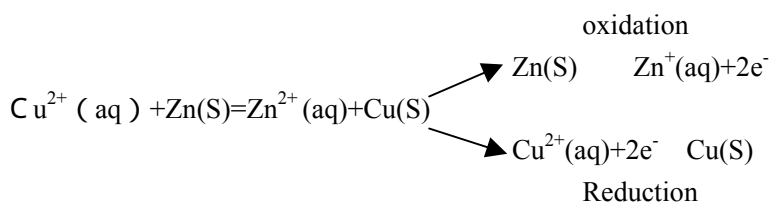
- Fe, Si 等
- 找被 C 还原的最低温度(P₁₃₄例 6.6)

6.4 水溶液中氧化还原反应的自发性和电极电势(重点!)

6.4.1 氧化还原反应与化学电池

(1) 丹尼尔电池的原理：





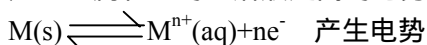
P₁₅₄ 图 6.4 两个电对 Ox/Red

化学电池的三个过程：(同时发生)

- a. 两个半电池，一个发生氧化反应，一个发生还原反应；
- b. 电子流过外电路；
- c. 离子流过电解质溶。

(2) 双电层原理：P54 图 6.3

产生金属和它的盐溶液之间的电势叫做金属的电极电势 (electrode potential)



动态平衡

(这个平衡的特点具有电子得失，即发生 OR 反应)

图空

金属电极电势的高低：

与本身的活泼性有关

与之平衡的盐溶液的浓度有关

与温度有关

(3) 盐桥 (salt bridge)

通常内盛饱和 KCl 溶液或 NH₄NO₃ 溶液

作用：a. 让溶液始终保持电中性，电极反应得以继续进行；

b. 消除原电池中的液接电势 (或扩散电势)

图空

由于浓度不同，H₃O⁺的扩散速度大于 Cl⁻，因而最后两边正负电荷不同，最后达到平衡时，膜两侧的净电荷达到定值。这样就在界面上形成了一定的电势差，即液接电势 Q_d。

它的产生使电动势与两电极的电极电势关系复杂。

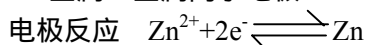
$$\text{化：} \varepsilon = Q_{+} - Q_{-} + Q_{d}$$

而且对于较复杂的体系，Q_d 值难于准确计算，也难于用实验方法准确测定。所以在实际工作中通常采用盐桥装置消除它。当把盐桥架于两个半电池之间时，它就把两个半电池液间的接界面变成盐桥两端 KCl 溶液分别与两侧溶液的两个接界面。由于 KCl 溶液浓度很高，盐桥与电池溶液间的液接电势主要由 KCl 扩散产生的。又由于 K⁺和 Cl⁻的扩散速度几乎相等，所以在这两个接界面上会产生两个很小的电势差。而且这两个很小的电势差又是方向相反，能相互消减。这样盐桥就起到了消除液接电势的效果。

(4) 电极的类型与原电池的表示法

四种类型的电极：

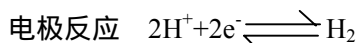
a. 金属—金属离子电极：



界面

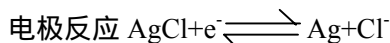
b. 气体—离子电极 (需要一个固体导体，对所接能的 gas 和 solution 都不起作用，但

它能催化气体电极反应的进行)



电极符号 $\text{Pt}|\text{H}_2(\text{g})|\text{H}^+(\text{aq})$ 等

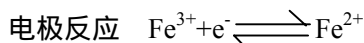
c. 金属——金属难溶盐或氧化物-阴离子电极(表面涂有 AgCl)的 Ag 丝插在 HCl 溶液中



电极符号 $\text{Ag}-\text{AgCl}(\text{s})|\text{Cl}^-$

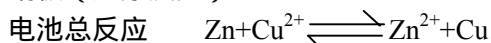
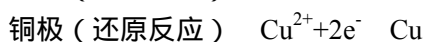
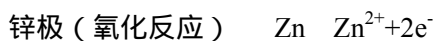
d. “氧化还原”电极或浓差电极

图空



电极符号 $\text{Pt}|\text{Fe}^{3+}(\text{C}_1), \text{Fe}^{2+}(\text{C}_2)$

图空



电池符号 (-) $\text{Zn}|\text{Zn}^{2+}(1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3})||\text{Cu}^{2+}(1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})|\text{Cu}(+)$

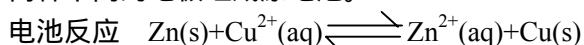
电动势(electromotive force) $E_{\text{池}} = E_{\text{正}} - E_{\text{负}}$

双电层理论

电极电势 (electrode potential): 由于双电层的作用在金属和它的盐溶液之间产生的电位差。

但是: 任何一个电极其电极电势的绝对值是无法测量的, (因为测量时, 需要两个电极, 即使插入一个惰性电极, 测量结果也是两电极电势之差。)

两种不同的电极组成原电池。



电池符号 (-) $\text{Zn}(\text{s})|\text{ZnSO}_4(\text{C}_1)||\text{CuSO}_4(\text{C}_2)|\text{Cu}(+)$

盐桥

又如 (-) $\text{Pt}|\text{H}_2(1.013 \times 10^5 \text{ Pa})|\text{H}^+(1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3})||\text{Cu}^{2+}(\text{C})|\text{Cu}(\text{s})(+)$

6.4.2 标准电极电势 standard single electrode potential

(1) 标准态、没有规定温度

所有气体分压均为 $1 \times 10^5 \text{ Pa}$

溶液中所有物质的活度均为 $1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$

所有的纯液体或固体均为 $1 \times 10^5 \text{ Pa}$ 下

最稳定或最常见的形态。

(2) 标准氢电极 (normal hydrogen electrode)

图 6.5 (P137)

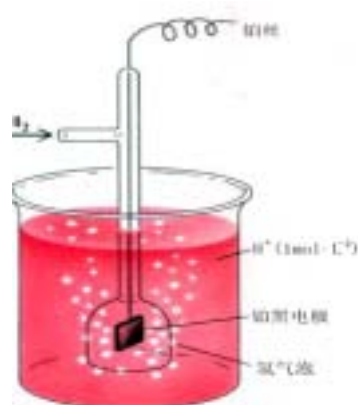
但难于制得, 故常用甘汞电极作为参比电极

使用条件十分严格, 纯化复杂

Calomel electrode

Reference electrode

The variation in the potential of a calomel electrode (saturated KCl) with temperature



θ_c is given by the equation $E_{\text{cal}}=[0.244-0.0007(\theta_c / -25)]V$

| $\theta_c /$ | $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ KCl}$ | $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ KCl}$ | Saturated KCl |
|--------------|--|--|---------------|
| 18 | 0.336 | 0.280 | 0.249 |
| 20 | 0.335 | 0.280 | 0.248 |
| 25 | 0.335 | 0.278 | 0.244 |
| 30 | 0.335 | 0.277 | 0.240 |
| 35 | 0.334 | 0.277 | 0.236 |
| 40 | 0.333 | 0.277 | 0.232 |

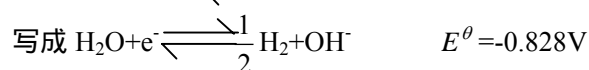
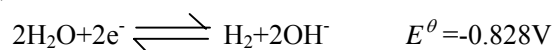
(3) 标准电极电势 (standard electrode potential)

a. 见 P₁₃₇ 图 6.6, 说明实验测得的电池电动势一定是个正值, 自然由 $E_{\text{池}}=E_{\text{正}}-E_{\text{负}}$ 就得电极的电势就有正有负, 是相对于氢电极而言, 就有高有低, 可以排成表。

b. 对表 6.1 的说明

增加 5 还有碱表

6 电极电势的数值反是非曲直物种得失电子的倾向, 这种性质与物质的量无关, 如

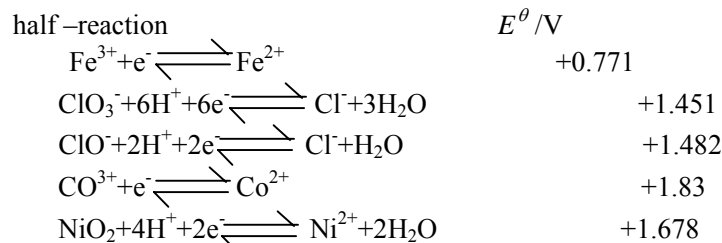
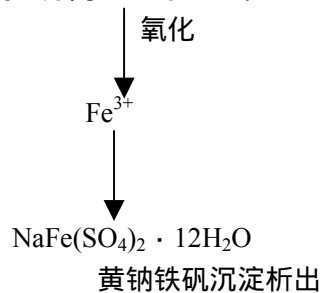


7. 本表不能用于非水溶液或熔融盐。

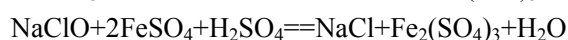
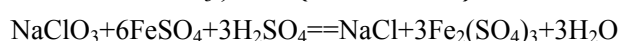
c. 应用

i. 判断氧化剂和还原剂的强弱 (对角线规则)

例: 分离 Fe^{2+} 与 Co^{2+} 和 Ni^{2+}



显然应该选 ClO_3^- , ClO^- (酸性溶液中)



ii 判断氧化还原反应进行的方向

见 P₁₃₉ 例题——提出应用 E 判断 (有个定量问题)

C (H^+) 的影响, 沉淀, 络合反应的影响

如改变了 $C(\text{Pb}^{2+}) = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，则 $E = -0.018 \text{ V}$ 逆反应可进行。

iii 判断氧化还原反应进行的程度

即求平衡常数，还可求溶度积常数

必然引出非标准状态条件下的电池电动势，即 Van't Hoff 等温式的应用。

(2) 标准电极电势，1953 年，瑞斯德哥尔摩规定“电势的符号不代表电极的符号”，电极电势必须指还原电势，它完全取决于与氢电极组成电池的实验，完全与电极的极性正负号一致，与氧化电势正好差一个符号。

P137 图 6.6，对表 6.1 的说明（对角线关系）

a. 实验测得的电动势一定是个正值，自然电子得失的电势就有正负，是相对于氢极的，有高有低，可以排成表。

b.

有关计算参见 P139 例题（计算的关键是确定电极的正负）

6.4.3 Nernst 方程（浓度对电极电势的影响）

非标准态条件下的电池电动势

在电池反应中，如果非膨胀功只有电功一种，则

$$\Delta_r G = -W \quad (\text{电池电功})$$

$$= -(\text{电池电动势} \times \text{电量})$$

$$= -(E \times \text{电量})$$

$$= -nFE$$

即 $\Delta_r G = -nFE$ （标准态时为 $\Delta_r G^\theta = -nFE^\theta$ ）

Van't Hoff 等温式：

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\theta + RT \ln Q$$

$$\text{即} \quad -nFE = -nFE^\theta + RT \ln Q$$

$$E = E^\theta - \frac{RT}{nF} \ln Q$$

以 $\text{Fe}^{3+} + \frac{1}{2} \text{H}_2 = \text{Fe}^{2+} + \text{H}^+$ 为例说明：

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\theta + RT \ln \frac{C(\text{Fe}^{2+})/C \cdot C(\text{H}^+)/C}{C(\text{Fe}^{3+})/C \cdot (P_{\text{H}_2}/P)^{\frac{1}{2}}}$$

$$\text{即} \quad -nFE = -nFE^\theta + RT \ln \frac{C(\text{Fe}^{2+})/C \cdot C(\text{H}^+)/C}{C(\text{Fe}^{3+})/C \cdot (P_{\text{H}_2}/P)^{\frac{1}{2}}}$$

$$E = E^\theta - \frac{RT}{nF} \ln Q$$

已知标准氢电极 $E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = 0$ ， $C(\text{H}^+) = 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

$P_{\text{H}_2} = 1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ ，故 $E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = 0$

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\theta} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{C(\text{Fe}^{2+})}{C(\text{Fe}^{3+})}$$

推广到一般电对时，Ox 型+ne⁻====Re 型

$$\text{通式} \quad E = E^{\theta} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[O]}{[R]}$$

对电极这样处理，对反应也这样处理

$$298\text{K 时: } E = E^{\theta} - \frac{0.0591}{nF} \ln \frac{[O]}{[R]} (\text{V})$$

[O] oxidizing state

[R] reducing state

P140 例题 6.10 Nernst equation

电动势计算结果不但可以用来判断反应进行的方向，而且可以估计反应进行的程度。两个电对之间的电动势越大，反应进行的程度也越大。

平衡时不再产生电流，E_池 = 0V，Q = K^θ

$$\text{则} \quad E_{\text{池}}^{\theta} = \frac{2.303RF}{nF} \ln K^{\theta}$$

T=298K

$$E_{\text{池}}^{\theta} = \frac{0.591}{n} \text{V} \lg K^{\theta}$$

n = 1, T = 298K 时

| | | | | | |
|----------------------------------|--------------------|--------------------|---|---------------------|---------------------|
| $E_{\text{池}}^{\theta}/\text{V}$ | +2 | +1 | 0 | -1 | -2 |
| K^{θ} | 1×10^{34} | 1×10^{17} | 1 | 1×10^{-17} | 1×10^{-34} |

注意联用

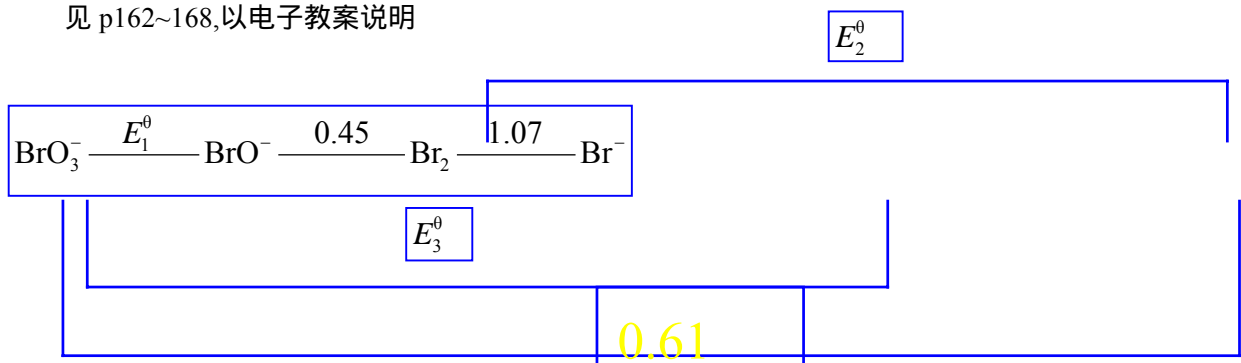
$$\Delta G^{\theta} = -nFE_{\text{池}}^{\theta}$$

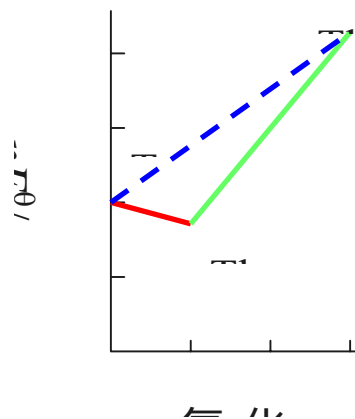
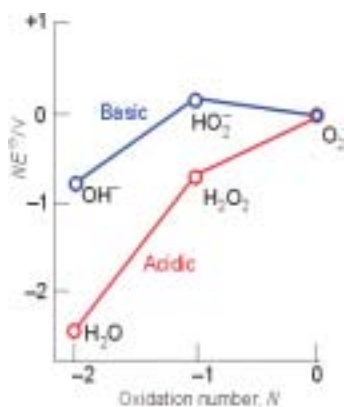
$$E_{\text{池}}^{\theta} = \frac{0.0591}{n} \lg K^{\theta} (\text{V})$$

$$\Delta G^{\theta} = -RT \ln K^{\theta}$$

6.5 电势数据的图示法

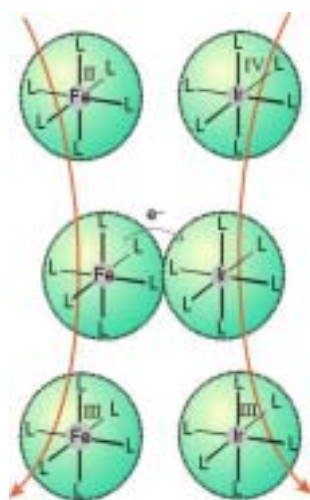
见 p162~168,以电子教案说明



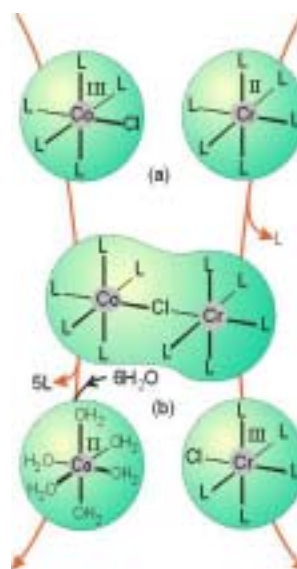


6.6 影响氧化还原反应的动力学因素和氧化还原反应机理

这部分基本不要求



外层电子转移
(outer-sphere electron transfer)



内层电子转移
(inner-sphere electron transfer)

end

