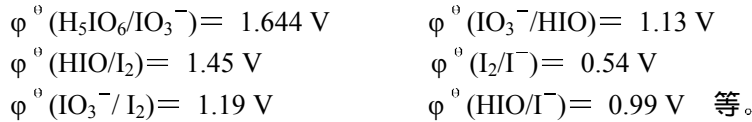


元素电势图及其应用

元素电势图在无机化学中有很广泛的用途。但在一般的教材或参考书中只作简单的介绍。本文从元素电势图的概念,影响电势图的因素及电势图在化学的应用等方面进行较为详细的介绍。

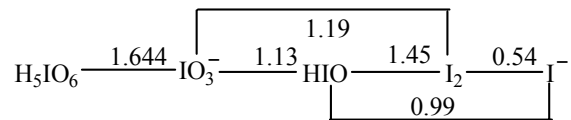
一、元素电势图

许多元素具有多种氧化态,因此就有一系列的氧化还原电对和一系列的标准电极电势值。如元素碘,仅在酸性介质中就有:



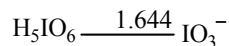
从这些标准电极电势值看不出这一系列氧化还原电对间有什么关系,使用起来也相当不方便。

在1952年拉蒂默(Latimer)建议把同一种元素的不同氧化态物种按照其氧化态由低到高从左到右的顺序排成图式,并在两种氧化态物种之间标出相应的标准电极电势值。这种表示一种元素各种氧化态之间标准电极电势的图式称为元素电势图,又称拉蒂默图。这种图以十分简洁和特别清晰的方式给出了元素各种氧化态之间的关系的许多信息,使用起来十分方便。如将上述碘在酸性溶液中的一系列标准电极电势值列成电势图为:



连线上(下)的数字表示连线两边化学物种所组成的电对的标准电极电势,因此这个数字既能说明左边物种的氧化能力,又能说明右边物种的还原能力。

图中相连的两氧化态物种及其连线上的数字,代表了一个还原半反应及其标准电势,元素电势图省去了介质及其产物的化学式,若将对应的两氧化态物种(电对)写成半反应式时,酸性溶液($\text{pH}=0$)应将 H^+ 和 H_2O 写进方程式,同时还要指出由高氧化态到低氧化态所得到的电子数。同理,如在碱性溶液($\text{pH}=14$)中,则应包括 OH^- 和 H_2O 。如



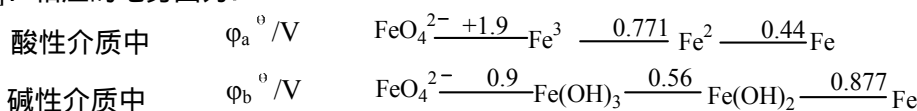
代表的还原半反应及其标准电势为: $\text{H}_5\text{IO}_6 + \text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{IO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} \quad \varphi^\ominus = 1.644 \text{ V}$

二、影响电势图的因素

对一种确定的元素来说,其电势图并不是唯一的,在不同的介质、不同的溶剂及不同的沉淀剂和络合剂的存在下,该元素的电势图是完全不同的。

1. 介质的影响

有许多元素,在不同的介质中,即使是同一价态也具有不同的存在形式,相应电对的电极电势自然也不相同。例如过渡金属元素 Fe,在酸性溶液中 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 均以常见的水合离子的形式存在,而在碱性溶液中则为 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ [当 Fe^{2+} 离子和 Fe^{3+} 离子的浓度为 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,它们分别在 pH 约为 7.45 和 2.20 时就开始生成沉淀,当 $\text{pH}=14$ 时, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 早已沉淀完全]。相应的电势图为:

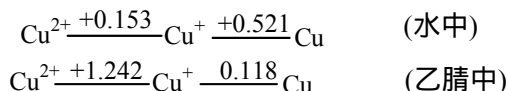


而对于 I_2/I^- 这样的电对,因半反应式 $\text{I}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{I}^-$ 中不涉及 H^+ 或 OH^- ,所以在酸性及碱性介质中其电势图都是一样的。

1. 溶剂的影响

在不同溶剂中,金属离子与溶剂的溶剂化能不同,因而使得不同电子构型离子的稳定性发生了

变化。最常见的例子为 Cu，其电势图为



由上述电位图可知，在水中 Cu^+ 不稳定 ($\varphi_{\text{右}}^{\ominus} > \varphi_{\text{左}}^{\ominus}$)，易歧化生成 Cu^{2+} 和 Cu 。而在乙腈中， Cu^+ 却能稳定存在 ($\varphi_{\text{右}}^{\ominus} < \varphi_{\text{左}}^{\ominus}$)。这是因为， Cu^{2+} 比 Cu^+ 的电荷大一倍，离子半径又小于 Cu^+ ，因而在水溶液中， Cu^{2+} 与水的静电作用能远大于 Cu^+ ；此外， Cu^{2+} 为 d^9 结构，在水分子配位场的作用下，发生了 d 轨道能级分裂，得到配位场稳定化能和姜泰勒畸变稳定化能，而 Cu^+ 为 d^{10} 满壳层结构，没有配位场稳定化能和姜泰勒畸变稳定化能的贡献。因此，尽管水分子与 Cu^+ 离子的共价作用能大于与 Cu^{2+} 离子的共价作用能，但由于 Cu^{2+} 具有上述特有的因素，因而使得在极性溶剂水中， Cu^{2+} 的溶剂化能远比 Cu^+ 大，大到足够破坏 Cu^+ 的 d^{10} 相对稳定的电子构型，使之向 d^9 电子构型的 Cu^{2+} 转变。

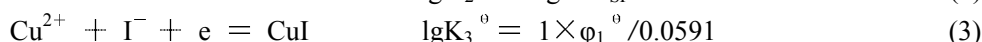
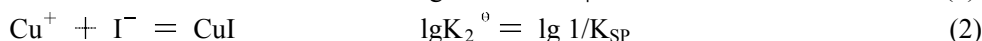
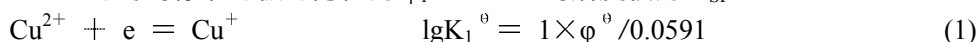
但在极性较弱的乙腈溶剂中，离子与溶剂间的静电作用比在水中时明显减弱，因而 Cu^{2+} 溶剂化所放出的能量不足以补偿 Cu^+ 的去溶剂化能和电离能，以致 Cu^+ 可以稳定存在。

2. 沉淀剂和络合剂的影响

当溶液中有其它沉淀剂或络合剂存在时，离子的稳定性的差异在很大程度上取决于金属离子与沉淀剂或络合剂的相互作用本质。

例如，当溶液中存在 I^- 时， Cu^+ 以 CuI 的形式稳定存在。 $\text{Cu}^{2+}/\text{CuI}$ 和 CuI/Cu 电对的标准电极电势这可由下面的多重平衡得到。

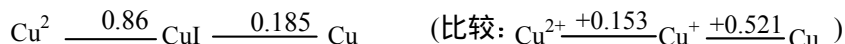
设 $\text{Cu}^{2+}/\text{CuI}$ 电对的标准电极电势值为 φ_1^{\ominus} ， CuI 的溶度积为 K_{SP} 。



(1)+(2)=(3)，所以 $\lg K_1^{\ominus} + \lg K_2^{\ominus} = \lg K_3^{\ominus}$ ， $1 \times \varphi^{\ominus} / 0.0591 + \lg 1/K_{\text{SP}} = 1 \times \varphi_1^{\ominus} / 0.0591$

$\varphi_1^{\ominus} = \varphi^{\ominus} + 0.0591 \text{p}K_{\text{SP}}$ ，带入相应的值得 $\varphi_1^{\ominus} = 0.86(\text{V})$ 。

对于 CuI/Cu 电对，用同样的方法求出其标准电极电势为 -0.185V 。所以有



显然，在 I^- 离子存在下， Cu(I) 物种已不能歧化。

对于络合反应，情况与上述沉淀反应类似。如

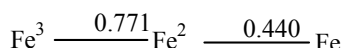


其中的 $\text{Cu}^{2+}/[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$ 和 $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-/\text{Cu}$ 电对的标准电极电势也与水溶液中 Cu 的各氧化态的值不相同。这是因为涉及到了络合反应平衡的累积稳定常数 $\beta_{\text{稳}}$ ，相应电对的电极电势的计算方法与沉淀反应相似，不再赘述。

三、元素电势图的主要用途

1. 判断元素处于不同氧化态时的氧化还原能力

根据某一电对的电极电势越大，则氧化态物质的氧化能力越强，相应的还原态物质的还原性越弱的原理。由下列电势图

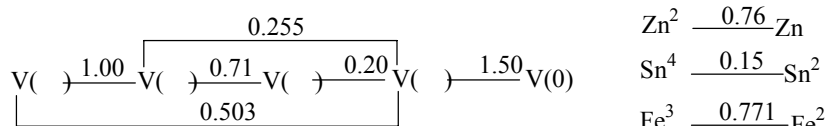


可以知道，作为氧化剂， Fe^{3+} 的氧化能力大于 Fe^{2+} ($+0.771 > -0.440$)；作为还原剂， Fe 的还原能力大于 Fe^{2+} ($-0.440 < +0.771$)。而对于 Cu 元素，由其电势图可知， Cu^+ 的氧化能力大于 Cu^{2+} ($0.521 > 0.153$)，而 Cu 的还原能力小于 Cu^+ 。

在生产及科学研究中，常常要求在系统中只能允许某元素的某一氧化态稳定存在于溶液，这时，可以通过选择某一合理的氧化剂或还原剂来达到这一目的。

例如，在钒的系统中欲只使 V(II) 稳定存在，有 Zn 、 Sn^{2+} 和 Fe^{2+} 三种还原剂，应选择哪一种？

列出钒和 Zn、Sn²⁺和 Fe²⁺的电势图:



为了只使 V(II)稳定存在于体系，必须保证钒的氧化态形式不可能存在，因此，被选择的还原剂必须符合以下条件:

- ① $\varphi^\ominus [\text{V(V)}/\text{V(II)}] > \varphi^\ominus (\text{M}^{\text{n+}}/\text{M}^{\text{m+}})$ ，只有 Zn、Sn²⁺符合;
- ② $\varphi^\ominus [\text{V(IV)}/\text{V(II)}] > \varphi^\ominus (\text{M}^{\text{n+}}/\text{M}^{\text{m+}})$ ，只有 Zn、Sn²⁺符合;
- ③ $\varphi^\ominus [\text{V(III)}/\text{V(II)}] > \varphi^\ominus (\text{M}^{\text{n+}}/\text{M}^{\text{m+}})$ ，只有 Zn 符合。

由以上分析，只有选择 Zn 才是合理的。

2. 判断元素各种氧化态的相对稳定性。

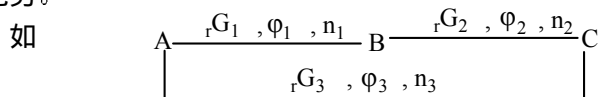
对某一元素，其不同氧化态的稳定性主要取决于相邻电对的标准电极电位值。若相邻电对的 φ^\ominus 值符合 $\varphi_{\text{右}}^\ominus > \varphi_{\text{左}}^\ominus$ ，则处于中间的个体必定是不稳定态，可发生歧化反应，其产物是两相邻的物质。如 $\text{Cu}^2+ \xrightarrow{0.153} \text{Cu} \xrightarrow{0.521} \text{Cu}$ 中，Cu⁺ 可发生歧化反应生成 Cu²⁺和 Cu。

如将两相邻电对组成电池，则中间物质到右边物质的电对的还原半反应为电池正极反应，而到左边物质的反应则为负极反应。电池的电动势为 $E^\ominus = \varphi_{\text{右}}^\ominus - \varphi_{\text{左}}^\ominus$ ，若 $\varphi_{\text{右}}^\ominus > \varphi_{\text{左}}^\ominus$ ， $E^\ominus > 0$ ，表示电池反应可自发进行，即中间物质可发生歧化反应

若相反， $\varphi_{\text{左}}^\ominus > \varphi_{\text{右}}^\ominus$ ，则两边的个体不稳定，可发生逆歧化反应，两头的个体是反应物，产物是中间的那个个体。如根据 $\text{Fe}^3+ \xrightarrow{0.771} \text{Fe}^2+ \xrightarrow{0.440} \text{Fe}$ ，可以得出结论，在水溶液中 Fe³⁺和 Fe 可发生反应生成 Fe²⁺。

3. 求未知的电对的电极电势

利用 Gibbs 函数变化的加合性，可以从几个相邻电对的已知电极电势求算任一未知的电对的电极电势。



已知 φ_1^\ominus 和 φ_2^\ominus ，求 φ_3^\ominus 。

因为

$$\Delta_r G_1^\ominus = -n_1 F \varphi_1^\ominus$$

$$\Delta_r G_2^\ominus = -n_2 F \varphi_2^\ominus$$

$$\Delta_r G_3^\ominus = -n_3 F \varphi_3^\ominus$$

由盖斯定律得， $\Delta_r G_3^\ominus = \Delta_r G_1^\ominus + \Delta_r G_2^\ominus$

则 $-n_3 F \varphi_3^\ominus = -n_1 F \varphi_1^\ominus + (-n_2 F \varphi_2^\ominus)$ ，其中 $n_3 = n_1 + n_2$

所以 $\varphi_3^\ominus = \frac{n_1 \varphi_1^\ominus + n_2 \varphi_2^\ominus}{n_1 + n_2}$

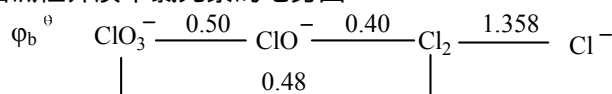
同理，若有 i 个电对相邻，则

$$\varphi_n^\ominus = \frac{n_1 \varphi_1^\ominus + n_2 \varphi_2^\ominus + \dots + n_i \varphi_i^\ominus}{n_1 + n_2 + \dots + n_i}$$

4. 计算歧化反应和或歧化反应的限度

歧化反应或歧化反应进行的限度可以由反应的平衡常数得到判断。

如，根据碱性介质中氯元素的电势图



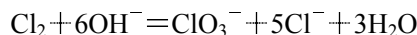
可知 Cl₂ 可发生歧化反应。歧化产物既可能是 ClO⁻和 Cl⁻，也可能是 ClO₃⁻和 Cl⁻。对于反应



$$E^{\ominus} = \varphi^{\ominus}(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) - \varphi^{\ominus}(\text{ClO}^-/\text{Cl}_2) = 1.358 - 0.40 = 0.958(\text{V})$$

根据 $\lg K^{\ominus} = nE^{\ominus}/0.0591$ 可算出反应的平衡常数 $K^{\ominus} = 1.7 \times 10^{16}$

而对于 Cl_2 的另一歧化反应



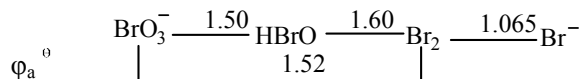
$$E^{\ominus} = \varphi^{\ominus}(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) - \varphi^{\ominus}(\text{ClO}_3^-/\text{Cl}_2) = 1.358 - 0.48 = 0.878(\text{V})$$

$$K^{\ominus} = 2.6 \times 10^{74}$$

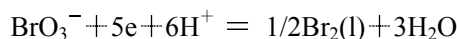
说明后一个歧化反应的趋势更大。

5. 求歧化反应的 pH 值

下面是溴元素在酸性介质中的电势图



表明在标准状态下, Br_2 能稳定存在, 不能发生歧化反应。但是由下列方程可以看出



电对 $\text{BrO}_3^-/\text{Br}_2$ 的电极电势受溶液 pH 值所影响

$$E = E^{\ominus} - \frac{0.0591}{5} \lg[\text{BrO}_3^-][\text{H}^+]^6$$

假定 $[\text{BrO}_3^-] = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则 $\varphi = 1.52 + (6 \times 0.0591/5) \lg[\text{H}^+] = 1.52 - 0.0709 \text{ pH}$

当溶液 pH 增大时, 电对的电极电势减小, 到达某一时刻, 会出现 $\varphi < 1.065 \text{V}$, 这时, $\varphi_{\text{右}}^{\ominus} > \varphi_{\text{左}}^{\ominus}$, Br_2 可以发生歧化反应。

$$1.52 - 0.0709 \text{ pH} < 1.065, \quad \text{pH} > 6.42。$$

所以 Br_2 在 $\text{pH} > 6.42$ 的介质中可发生歧化反应生成 BrO_3^- 和 Br^- , $\text{pH} = 6.42$ 称为歧化点。

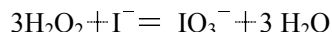
6. 对氧化还原的产物作分析判断

例如, 由下列电势图判断 H_2O_2 与 I^- 发生氧化还原反应的产物:

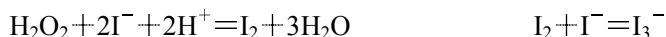


显然, I^- 只能作为还原剂, H_2O_2 为氧化剂。当 H_2O_2 为氧化剂时, 其还原产物只能是 H_2O , 但 I^- 却因使用量的不同而得到不同的产物:

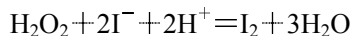
(1) 当 I^- 的量不足 H_2O_2 过量时, H_2O_2 先将 I^- 氧化为 I_2 , 再将 I_2 继续氧化, 最终产物是 IO_3^- ;



(2) 当 I^- 过量 H_2O_2 的量不足时, H_2O_2 将部分 I^- 氧化为 I_2 , 生成的 I_2 与足量的 I^- 生成 I_3^- 离子;

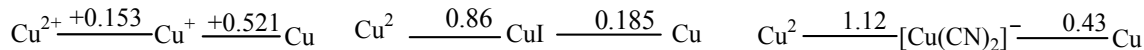


(3) 当控制用量 $n(\text{H}_2\text{O}_2) : n(\text{I}^-) = 1 : 2$ 时, 产物为 I_2 。



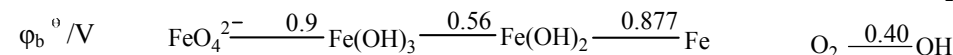
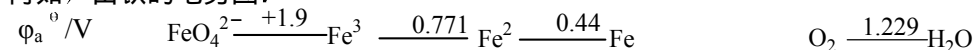
7. 系统学习元素及其化合物氧化还原性质的变化规律

根据 Cu 的电势图:



可知, 在溶液中, Cu^+ 会歧化, 不能稳定存在。但在生成 Cu(I) 化合物的沉淀(如 CuI)和 Cu(I) 络合物离子[如 $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$]时, 由于 Cu^+ 离子浓度下降, $\varphi_a^{\ominus}(\text{Cu}^+/\text{Cu})$ 也将下降, 从而使 Cu(I) 可以稳定存在。

再如, 由铁的电势图:



由于 $\varphi_a^{\ominus}(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1.229 \text{V} > \varphi_a^{\ominus}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.771 \text{V}$

$$\varphi_a^{\ominus}(\text{O}_2/\text{OH}^-) = 0.40 \text{V} > \varphi_a^{\ominus}[\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Fe}(\text{OH})_2] = -0.56 \text{V}$$

因此, Fe(II) 能被空气中的氧氧化为 Fe(III) 是难免的, 所以在实验室保存 Fe^{2+} 溶液往往是在强

酸性下加入铁屑或铁钉。

四、例题

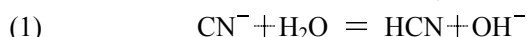
下面用一例题对上述问题作一总结。

已知 $\varphi_a^\ominus(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})=1.229\text{V}$, $\varphi_a^\ominus(\text{Au}^+/\text{Au})=1.69\text{V}$, $\beta_2(\text{Au}(\text{CN})_2^-)=10^{38.3}$, $K_a(\text{HCN})=10^{-9.4}$, $K_w=1\times 10^{-14}$, $F=96.487\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{V}^{-1}$ 。求在 $[\text{CN}^-]=0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的氰化钾水溶液中, 空气中的 O_2 [令 $p(\text{O}_2)=101.325\text{kPa}$] 对 Au 的溶解情况。

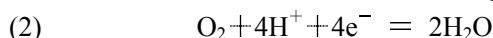
画出相应的电势图: $\text{O}_2 \xrightarrow{1.229} \text{H}_2\text{O} \quad \text{Au} \xrightarrow{1.69} \text{Au}$

显然, 在标准状况下, 空气中的 O_2 是不能氧化 Au 的。

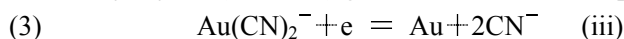
但是, (1)由于在溶液中 KCN 会发生水解而呈碱性; (2)在碱性条件下 $E(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})$ 的值会发生变化; (3) $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ 配离子的生成也会对 $\varphi^\ominus(\text{Au}^+/\text{Au})$ 值产生影响。所以,



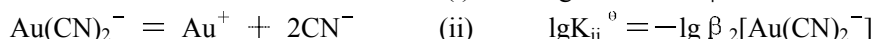
$$K = K_w/K_a = 10^{-14}/10^{-9.4} = 10^{-4.6} = [\text{OH}^-]^2/0.1, \text{ 解得 } [\text{OH}^-] = 10^{-2.3}, \quad \text{pH} = 11.7$$



$$\varphi = \varphi^\ominus + (0.0591/4)\lg[\text{H}^+]^4 = 1.229 - 0.0591\text{pH} = 1.229 - 0.0591 \times 11.7 = 0.538(\text{V})$$



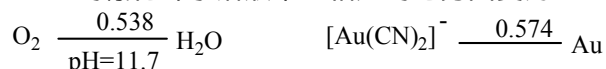
$$\varphi^\ominus[\text{Au}(\text{CN})_2^+/\text{Au}] \quad \lg K_{\text{iii}}^\ominus = \varphi^\ominus[\text{Au}(\text{CN})_2^+/\text{Au}]/0.0591$$



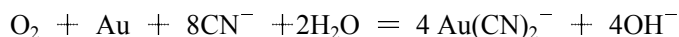
$$(\text{i}) + (\text{ii}) = (\text{iii}) \quad \lg K_{\text{i}}^\ominus + \lg K_{\text{ii}}^\ominus = \lg K_{\text{iii}}^\ominus$$

所以 $\varphi^\ominus[\text{Au}(\text{CN})_2^+/\text{Au}] = 1.69 - 0.0591 \lg \beta_2 = -0.574(\text{V})$

即在 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的氰化钾水溶液中, 相应的电势图变为:



根据这个电势图可以得出结论, 在 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的氰化钾水溶液中, 101.325kPa 的 O_2 可以将金氧化为 $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ 。



$$\Delta_r G_m^\ominus = -nFE^\ominus = -4 \times 96.487 \times [0.538 - (-0.574)] = -429.17\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

反应的平衡常数 $K=6.5 \times 10^{18}$, 此反应的趋势很大。

主要参考书目:

1. 唐宗薰, 张逢星, 王建民, 房喻. 中级无机化学. 成都科技大学出版社, 成都, 1993
2. 武汉大学, 吉林大学等校编. 无机化学(第三版). 高等教育出版社, 北京, 1994
3. (美)D. F. Shriver 著, 高忆慈等译. 无机化学(第二版). 高等教育出版社, 北京, 1997