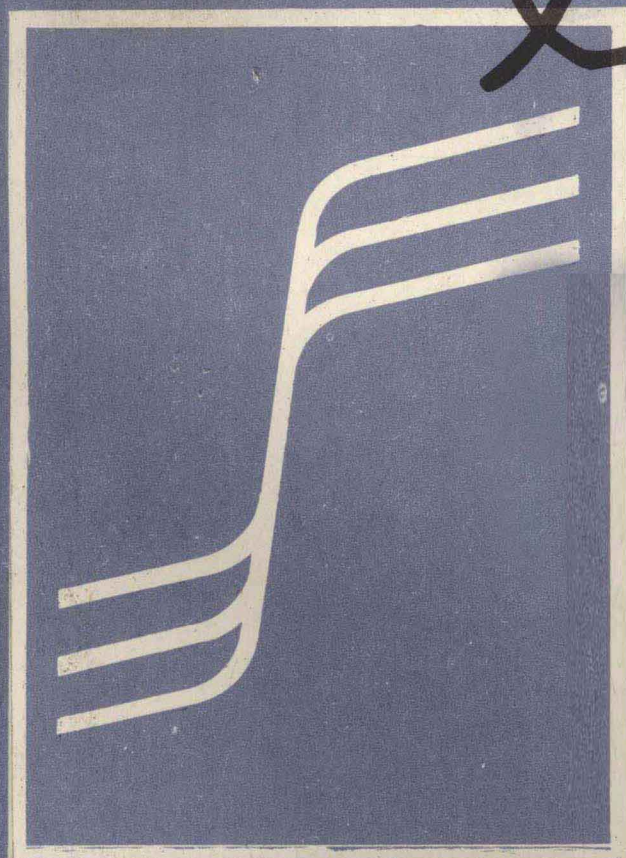


无锡轻工业学院试用教材

下册

无机及分析化学



化学与化学工程系
无机与分析化学教研室编

目 录

第九章 氧化还原平衡与氧化还原滴定	239
§ 9.1 氧化还原平衡的基本概念	239
§ 9.2 原电池和电极电位	242
§ 9.3 电极电位的应用	248
§ 9.4 氧化还原滴定	254
§ 9.5 常用氧化还原滴定方法及其应用	266
§ 9.6 本章学习指导	276
第十章 配位平衡与配位滴定	283
§ 10.1 配位化合物的基本概念	283
§ 10.2 配位化合物的化学键理论——价键理论	286
§ 10.3 配位平衡及其移动	290
§ 10.4 螯合物	295
§ 10.5 配位滴定	300
§ 10.6 配位滴定方式及其应用	312
§ 10.7 本章学习指导	315
第十一章 p 区元素及其化合物	318
§ 11.1 卤族元素	318
§ 11.2 氧族元素	322
§ 11.3 氮族元素	327
§ 11.4 碳、硅、硼	333
§ 11.5 非金属元素综述	337
§ 11.6 本章学习指导	340
第十二章 s 区、 ds 区、 d 区元素及其化合物	345
§ 12.1 s 区元素	345
§ 12.2 ds 区元素	352
§ 12.3 d 区元素(过渡元素)	361
§ 12.4 金属元素小结	384
§ 12.5 本章学习指导	387
第十三章 常见金属离子的分离与鉴定	391
§ 13.1 鉴定反应及其灵敏度、选择性	391
§ 13.2 常见金属离子与常用试剂的反应	395
§ 13.3 常见金属离子的硫化氢系统分析法	401
§ 13.4 常见金属离子的鉴定反应	406

§ 13.5	本章学习指导	415
第十四章	定量化学分析中常用的分离方法	418
§ 14.1	沉淀分离法	418
§ 14.2	萃取分离法	422
§ 14.3	层析分离法	427
§ 14.4	离子交换分析法	430
§ 14.5	挥发和蒸馏分离法	434
§ 14.6	本章学习指导	435
第十五章	物质的颜色与吸光光度法	437
§ 15.1	物质的颜色和对光的选择性吸收	437
§ 15.2	光吸收的基本定律	439
§ 15.3	比色法与可见光分光光度法	444
§ 15.4	显色反应及其影响因素	450
§ 15.5	比色法和可见光分光光度法的应用	458
§ 15.6	本章学习指导	464
第十六章	一般物质的分析步骤	470
§ 16.1	试样的采取和制备	470
§ 16.2	试样的分解	473
§ 16.3	测定方法的选择	477
§ 16.4	分析结果准确度的保证及评价	478
§ 16.5	本章学习指导	479
第十七章	计算机应用基础	481
§ 17.1	计算机在无机及分析化学中的应用	481
§ 17.2	计算机应用基础	485

第九章 氧化还原平衡与氧化还原滴定

(Redox Equilibrium and Redox Titration)

氧化还原反应(Redox Reaction)是一类参加反应的物质之间有电子转移(或偏移)的反应。此类反应对于制备新物质、获取化学热能和电能都有重要的意义。本章首先讨论有关氧化还原反应的基本知识,在此基础上,判断氧化还原反应进行的方向与程度,并应用于滴定分析,测定各种物质。

§ 9.1 氧化还原平衡的基本概念

一、氧化值与化合价

为了便于讨论氧化还原反应,引入了元素的氧化值(又称氧化数)的概念。1970年国际纯粹和应用化学联合会(IUPAC)较严格地定义了氧化值的概念:氧化值(Oxidation Numbers)是某元素一个原子的荷电数,这个荷电数(即原子所带的净电荷数)的确定,是假设把每个键中的电子指定给电负性更大的原子而求得。例如在NaCl中,氯元素的电负性比钠大,所以氯原子获得一个电子而氧化值为-1,钠的氧化值为+1。

确定氧化值的一般规则如下:

1. 在单质中,元素的氧化值为零。
2. 在离子型化合物中,某元素的氧化值就等于该元素的离子电荷。
3. 在共价键化合物中,某元素原子的氧化值就等于该原子的“形式电荷”数,如 CO_3^{2-} ,碳原子的氧化值为+4,氧原子为-2。
4. 氧在化合物中的氧化值一般为-2;在过氧化物(如 H_2O_2 、 Na_2O_2 等)中为-1;在超氧化合物(如 KO_2)中为 $-\frac{1}{2}$;在 OF_2 中为+2。氢在化合物中的氧化值一般为+1,仅在与活泼金属生成的离子型氢化物(如 NaH 、 CaH_2)中为-1。
5. 在分子中各元素的正负氧化值代数和为零。在多原子离子中各元素原子正负氧化值代数和等于离子电荷。

根据氧化值的定义及有关规则可以看出,氧化值是一个有一定人为性的、经验性的概念,用以表示元素在化合状态时的形式电荷数。

例 9.1 求 NH_4^+ 中N的氧化值。

解 已知H的氧化值为+1。设N的氧化值为 x 。

根据复杂离子中各元素氧化值代数和等于离子的总电荷数的规则可以列出:

$$x + (+1) \times 4 = +1$$

$$x = -3$$

$\therefore$ N的氧化值为-3。

例 9.2 求 Fe_3O_4 中 Fe 的氧化值。

解 已知 O 的氧化值为 -2 。设 Fe 的氧化值为 x , 则

$$3x + 4 \times (-2) = 0$$

$$x = +\frac{8}{3} = +2\frac{2}{3}$$

$\therefore$ Fe 的氧化值为 $+2\frac{2}{3}$ 。

必须指出,虽然在大多数情况下,氧化值和化合价 (Valence) 是一致的,氧化值和正、负化合价也有混用,但它们是两种不同的概念,而且数值上也有不一致的情况。一般讲,在离子化合物中,元素的氧化值等于离子的电荷数 (即电价数)。但在共价化合物中,氧化值和共价数常不一致,例如,在 CH_4 、 CH_3Cl 、 CH_2Cl_2 、 CHCl_3 和 CCl_4 中,碳的共价数 (化合价) 均为 4,但其氧化值则分别为 -4 、 -2 、 0 、 $+2$ 和 $+4$ 。氧化值和元素在化合状态时的形式电荷数,是按一定规则得到的,不仅可有正、负值,而且还可以有分数。而化合价指元素在化合状态时原子的个数比,它只能是整数。

根据氧化值的概念,凡化学反应中,反应前后元素的原子氧化值发生了变化的一类反应称为氧化还原反应,氧化值升高的过程称为氧化,氧化值降低的过程称为还原。反应中氧化值升高的物质是还原剂 (Reducing Agent),氧化值降低的物质是氧化剂 (Oxidizing Agent)。

二、氧化还原反应方程式的配平

氧化还原反应往往比较复杂,参加反应的物质也比较多,配平这类反应方程式不象其他反应那样容易,所以有必要介绍一下氧化还原反应方程式的配平方法。最常用的有离子—电子法、氧化值法等。

1. 离子—电子法

是根据对应的氧化剂或还原剂的半反应方程式,再按以下配平原则进行配平。

(1) 反应过程中氧化剂所夺得电子数必须等于还原剂失去的电子数。

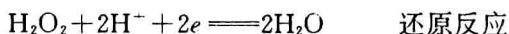
(2) 根据质量守恒定律,反应前后各元素的原子总数相等。

此法的配平步骤如下:

(1) 根据实验事实或反应规律先将反应物、生成物写成一个没有配平的离子反应方程式。例如:



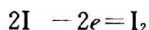
(2) 再将上述反应分解为两个半反应方程式 (一个是氧化反应,一个是还原反应),并分别加以配平,使每一半反应的原子数和电荷数相等 (加一定数目的电子)。



值得注意的是,这里得失电子数是根据离子电荷数的变化来确定的。例如对于 I^- 来说,必须有 2 个 I^- 氧化为 I_2 :



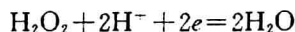
再根据反应式两边不但电子数要相等,同时电荷数也要相等的原则,可确定所失去电子数为 2。则得:



对于 H_2O_2 被还原为 H_2O 来说,需要去掉一个 O 原子,为此可在反应式的左边加上 2 个 H^+ (因为反应在酸性介质中进行),使所去掉的 O 原子变成 H_2O :



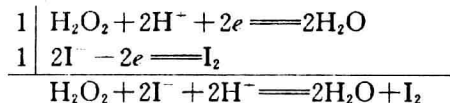
然后再根据离子电荷数可确定所得到的电子数为 2。则得:



推广之,在半反应方程式中,如果反应物和生成物内所含的氧原子数目不同,可以根据介质的酸碱性,分别半反应方程式中加 H^+ 或 OH^- 或 H_2O ,并利用水的电离平衡使反应式两边的氧原子数目相等。不同介质条件下配平氧原子的经验规则见下表。

介质条件	比较方程式两边氧原子数	配平时左边应加入物质	生成物
酸性	(1) 左边 O 多 (2) 左边 O 少	H^+ H_2O	H_2O H^+
碱性	(1) 左边 O 多 (2) 左边 O 少	H_2O OH^-	OH^- H_2O
中性 (或弱碱性)	(1) 左边 O 多 (2) 左边 O 少	H_2O H_2O (中性) OH^- (弱碱性)	OH^- H^+ H_2O

(3) 根据氧化剂得到的电子数和还原剂失去的电子数必须相等的原则,以适当系数乘氧化反应和还原反应,然后将两个半反应方程式相加就得到一个配平了的离子反应方程式。



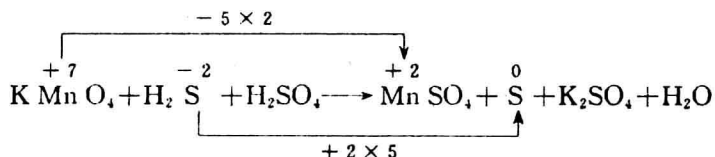
由此可见,用离子—电子法配平,可直接产生离子方程式。

2. 氧化值法

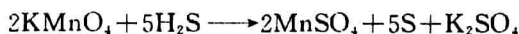
是根据氧化还原反应中元素氧化值的改变情况,按照氧化值增加量与氧化值降低量必须相等的原则来确定氧化剂和还原剂分子式前面的系数,然后再根据质量守恒定律配平非氧化还原部分的原子数目。

现以高锰酸钾和硫化氢在稀硫酸溶液中反应生成硫酸锰和硫为例加以说明。

(1) 写出反应物和生成物的分子式,标出氧化值有变化的元素,计算出反应前后氧化值变化的数值。

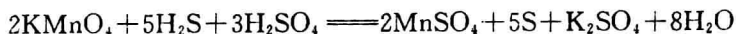


(2) 根据氧化值降低总数和氧化值升高总数必须相等的原则,在氧化剂和还原剂前面乘上适当的系数。

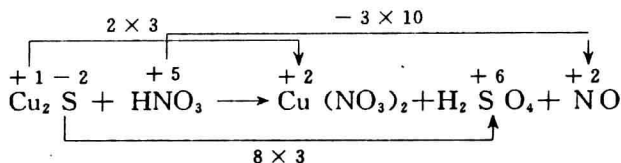


(3) 使方程式两边的各种原子总数相等。从上面不完全方程式中可以看出要使方程式的两边有相等的硫酸根 SO_4^{2-} 的数目,左边需要 3 分子 H_2SO_4 。这样,方程式左边已有 16 个

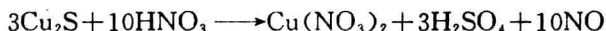
H 原子,所以右边还需加 8 个 H_2O ,则可以使方程式两边 H 原子总数相等。配平的方程式为:



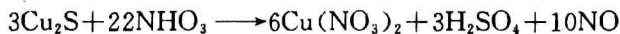
有时在有些反应中,同时出现几种原子被氧化,例如硫化亚铜和硝酸的反应:



根据元素的氧化值的增加和减少必须相等的原则, Cu_2S 和 HNO_3 的系数分别为 3 和 10,这样可以得到下列不完全方程式



上面方程式中元素 Cu、S 的原子数都已配平,对于 N 原子,发现生成 6 个 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$,还需消耗 12 个 HNO_3 ,于是 HNO_3 的系数变为 22



最后配平 H、O 原子,找出 H_2O 的分子数

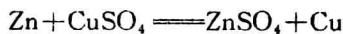


上面介绍的两种配平方法各有优缺点,对于一般简单的氧化还原反应来说,用氧化值法配平迅速,而且应用范围较广,并且不限于水溶液中的反应。离子—电子法,对于配平水溶液中有介质参加的复杂反应比较方便,这个方法反映了水溶液中的反应实质,并且对于学习书写半反应方程式有帮助,但此法仅适用于配平水溶液中的反应。

§ 9.2 原电池和电极电位

一、原电池(Primary Cells)

我们知道,如果把一块锌放入 CuSO_4 溶液中,则锌开始溶解,而铜从溶液中析出。反应可用下式表示:



或写成离子方程式:



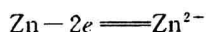
这是一个典型的氧化还原反应,它的实质是 Zn 原子失去电子变为 Zn^{2+} 离子, Cu^{2+} 离子得到电子变为 Cu 原子。由于锌和硫酸铜溶液直接相接触,电子就直接从 Zn 原子转移到 Cu^{2+} 离子上。在反应过程中,化学能转变为热能而放出。如果采用一个装置使电子转移不是直接地进行,而是经过金属导线定向地从锌移向铜,这样就可以得到电流。

该装置是这样的,在两个烧杯中分别放入 ZnSO_4 和 CuSO_4 溶液,在盛有 ZnSO_4 溶液的烧杯中放入 Zn 片,在盛有 CuSO_4 溶液的烧杯中放入 Cu 片,将两个烧杯的溶液用一个充满电解质溶液(一般用饱和 KCl 溶液,为使溶液不致流出,常用琼脂与 KCl 饱和溶液制成胶冻。胶冻的组成大部分是水,离子可在其中自由移动)的倒置 U 形管作桥梁(称为盐桥, Salt Bridge)以联通两杯溶液,如图 9.1 所示。这时如果用一个灵敏电流计(A)将两金属片联接起

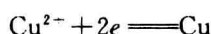
来,我们可以观察到:

1. 电流表指针发生偏移,说明有电流产生。
2. 在铜片上有金属铜沉积上去,而锌片被溶解。
3. 取出盐桥,电流表指针回至零点;放入盐桥时,电流表指针又发生偏移。说明盐桥起了使整个装置构成通路的作用。

用上述装置所以能产生电流的原因,是由于 Zn 比 Cu 活泼,Zn 易放出电子成为 Zn^{2+} 离子进入溶液中:



电子沿导线移向 Cu,溶液中的 Cu^{2+} 离子在 Cu 片上接受电子而变成金属铜:

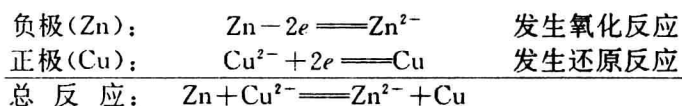


电子定向地由 Zn 流向 Cu,形成电子流(电子流方向和电流方向正好相反)。

这种能使氧化还原反应产生电流的装置,称为原电池。

在上述反应进行的瞬间, ZnSO_4 溶液由于 Zn^{2+} 增多而带正电荷;相反, CuSO_4 溶液由于 Cu^{2+} 的不断沉积, SO_4^{2-} 过剩而带负电荷,这样就会阻碍电子继续从 Zn 片流向 Cu 片。盐桥的作用就是使阳离子(主要是盐桥中的 K^+)通过盐桥向 CuSO_4 溶液迁移;阴离子(主要是盐桥中的 Cl^-)通过盐桥向 ZnSO_4 溶液迁移,使锌盐和铜盐一直保持着电中性,使锌的溶解和铜的析出过程可以继续进行的。

在原电池中,组成原电池的导体(如铜片和锌片)称为电极,同时规定电子流出的电极称为负极(Negative Electrode),负极上发生氧化反应;电子进入的电极称为正极(Positive Electrode),正极上发生还原反应。例如,在 Cu-Zn 原电池中:



由此可见,在 Cu-Zn 原电池中所进行的总反应,和 Zn 置换 Cu^{2+} 的化学反应是一样的,只是原电池装置中,氧化剂和还原剂不直接接触,氧化、还原反应同时分别在两个不同的区域内进行,电子不是直接从还原剂转移给氧化剂,而是经导线进行传递,这正是原电池利用氧化还原反应能产生电流的原因所在。

上述原电池可以用下列符号表示:



习惯上把负极(-)写在左边,正极(+)写在右边。其中“|”表示金属和溶液之间的接触界面,“||”表示盐桥,c 表示溶液的浓度。

每个原电池都是由两个“半电池”组成。例如,Cu-Zn 原电池就是由锌和锌盐溶液、铜和铜盐溶液所构成的两个“半电池”所组成。而每一个“半电池”又都是由同一种元素不同氧化值的两种物质所构成。一种是处于低氧化值的可作为还原剂的物质(称为还原态物质),例如锌半电池中的 Zn、铜半电池中的 Cu;另一种是处于高氧化值的可作氧化剂的物质(称为氧化态物质),例如锌半电池中的 Zn^{2+} 、铜半电池中的 Cu^{2+} 。

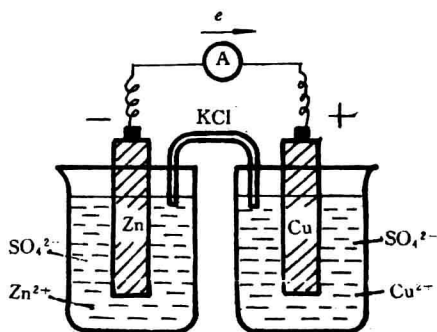


图 9.1 锌铜原电池

这种由一种元素的氧化态物质和其所对应的还原态物质所构成的整体,称为氧化还原电对(Oxidation-Reduction Couples)。氧化还原电对习惯上常用符号来表示,如 Cu 和 Cu^{2+} 、Zn 和 Zn^{2+} 所组成的氧化还原电对可写成 Cu/Cu^{2+} 、 Zn/Zn^{2+} ,或表示为 $\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}, \text{Zn}^{2+}, \text{Zn}$ 。非金属单质及其相应的离子,也可以构成氧化还原电对,例如 H^+/H_2 和 O_2/OH^- 。在用 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 、 Cl_2/Cl^- 、 O_2/OH^- 等电对作为半电池时,可用金属铂或其它惰性导体用电极。

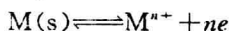
二、电极电位(Electrode Potential)

在 Cu-Zn 原电池中,把两个电极用导线连接后就有电流产生,可见两个电极之间存在一定的电位差。换句话说,构成原电池的两个电极的电位是不相等的。那么电极的电位是怎样产生的呢?为了解决这个问题,必须了解双电层的概念。

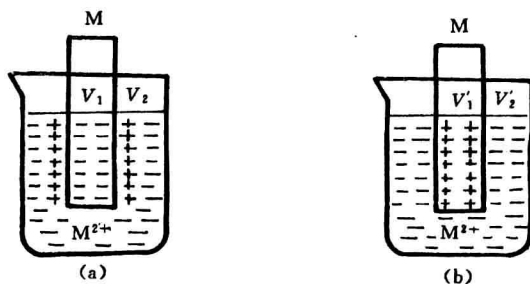
1. 双电层理论

如果把金属放入其盐溶液中,则金属和其盐溶液之间产生了电位差,即金属的电位差,它可以作为金属在溶液中失去电子能力大小的衡量,也可表示金属的正离子获得电子能力大小的衡量。早在 1889 年,德国化学家能斯特(H. W. Nernst)提出了双电层理论,可以用来说明金属和其盐溶液之间的电位差,以及原电池产生电流的机理。

按照能斯特的理论,由于金属晶体是由金属原子、金属离子和自由电子所组成,因此,如果把金属放在其盐溶液中,与电解质在水中的溶解过程相似,在金属与其盐溶液的接触界面上就会发生两个不同的过程:一个是金属表面的阳离子受极性水分子的吸引而进入溶液的过程;另一个是溶液中的水合金属离子由于碰到金属表面,受到自由电子的吸引而发生重新沉积在金属表面的过程。当这两种方向相反的过程进行的速度相等时,即达到动态平衡:



不难理解,如果金属越活泼或溶液中金属离子浓度越小,金属溶解的趋势越大于溶液中金属离子沉积到金属表面的趋势,达平衡时金属表面因聚集了金属溶解时留下的自由电子而带负电荷,溶液则因金属离子进入溶液而带正电荷,这样,由正、负电荷相互吸引的结果,在金属与其盐溶液的接触界面处就建立起由带负电荷的电子和带正电荷的金属离子所构成的双电层(图 9.2(a))。反之,如果金属越不活泼或溶液中金属离子浓度越大,金属溶解趋势越小于金属离子沉淀的趋势,达到平衡时金属表面因聚集了金属离子而带正电荷,而溶液则由于金属离子减少而带负电荷,这样,也构成了相应的双电层(图 9.2(b))。这种双电层之间就存在一定的电位差。



电位差 $E = V_2 - V_1$

电位差 $E = V_2' - V_1'$

图 9.2 双电层示意图

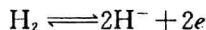
金属与其盐溶液接触界面之间的电位差,实际上就是该金属与其盐溶液中相应金属离子所组成的氧化还原电对的平衡电位,简称为该金属的平衡电位。可以预料,氧化还原电对不同,对应的电解质溶液的浓度不同,它们的平衡电位也就不同。因此,若将两种不同平衡电位的氧化还原电对以原电池的方式联接起来,则在两极之间就有一定的电位差,因而产生电流。

必须指出,无论从金属进入溶液的离子或从溶液沉积到金属上的离子的量都非常少,用化学或物理方法还不能测定。

2. 标准电极电位及其测定

到目前为止,金属平衡电位的绝对值还无法测定,只能选定某一电对的平衡电位作为参比标准,将其它电对的平衡电位与它比较而求出各电对平衡电位的相对值,犹如海拔高度是把海平面的高度作为比较标准一样。通常选作标准的是氢电极。

标准氢电极就是将铂片镀上一层蓬松的铂(称铂黑),并把它浸入 H^+ 离子浓度为 $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的稀硫酸溶液中,在 25°C 时不断通入压力为 101.3kPa 的纯氢气流,这时氢被铂黑所吸收,此时被氢饱和了的铂片就象由氢气构成的电极一样。铂片在标准氢电极中只是作为电子的导体和 H_2 气的载体,并未参加反应。 H_2 电极与溶液中的 H^+ 离子建立了如下平衡

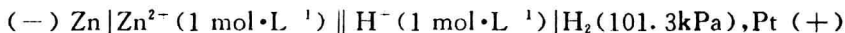


这样,在标准氢电极和具有上述浓度的 H^+ 离子之间的平衡电位称为标准氢电极的电极电位,人们规定它为零。

某电极的平衡电位的相对值,可以该电对与标准氢电极组成原电池,测得该原电池的电动势就等于所要测量的电极的相对电位差值,在化学上称此相对电位差值为某电对的电极电位。

电极电位的大小主要取决于物质的本性,但同时又与体系的温度、浓度等外界条件有关。当测定温度为 298.15K ,溶液中组成电极的离子浓度为 $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (严格地说,离子活度为 1),若为气体,其分压为 101.3kPa (液体或固体均应是纯净物质)时,所测得的电对的电极电位,称为该电对的标准电极电位(Standard Electrode Potential),以符号 $\varphi^\ominus$ 表示。

例如,欲测定锌电极的标准电极电位,则应组成下列原电池:



测定时,根据电位计指针偏转方向,可知电流是由氢电极通过导线流向锌电极(电子由锌电极流向氢电极)。所以锌电极为负极,氢电极为正极。测得此电池电动势($E^\ominus$)为 0.763V ,它等于正极的标准电极电位与负极的标准电极电位之差,即

$$E^\ominus = \varphi_{(+)}^\ominus - \varphi_{(-)}^\ominus = \varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2}^\ominus - \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^\ominus = 0.763\text{V}$$

因为

$$\varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2}^\ominus = 0$$

所以

$$E = 0 - \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^\ominus = 0.763\text{V}$$

$$\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^\ominus = -0.763\text{V}$$

“—”号表示与标准氢电极组成原电池时,该电极为负极。

如欲测定铜电极的标准电极电位,则应组成下列原电池:



根据电流方向,知铜电极为正极,氢电极为负极。 25°C 时测得此原电池的标准电动势为

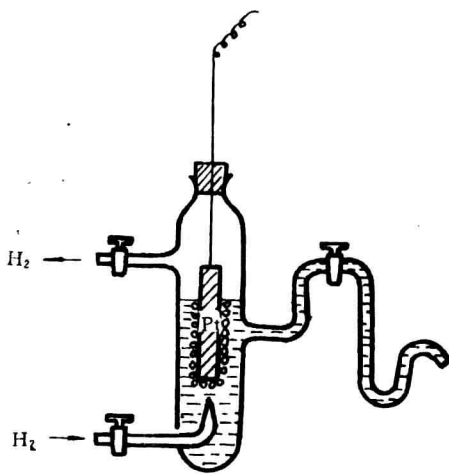


图 9.3 标准氢电极

0.34V,即

$$E^0 = \phi_{+}^0 - \phi_{-}^0 = \phi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 - \phi_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0.34\text{V}$$

因为

$$\phi_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0$$

所以

$$\phi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = +0.34\text{V}$$

“+”号表示与标准氢电极组成原电池时,该电极为正极。

用类似的方法可以测得一系列金属或任何电对的标准电极电位,表 9.1 列出的为 25℃ 时一些氧化还原电对的标准电极电位数据。它们是按电极电位的代数值递增顺序排列的。该表称为标准电极电位表。

表 9.1 一些电对的标准电极电位(298.15K)

电 对	氧化态 + ne $\rightleftharpoons$ 还原态	ϕ^0 (V)
K ⁺ /K	K ⁺ + e $\rightleftharpoons$ K	-2.924
Zn ²⁺ /Zn	Zn ²⁺ + 2e $\rightleftharpoons$ Zn	-0.7628
Fe ²⁺ /Fe	Fe ²⁺ + 2e $\rightleftharpoons$ Fe	-0.409
H ⁺ /H ₂	2H ⁺ + 2e $\rightleftharpoons$ H ₂	0
Cu ²⁺ /Cu	Cu ²⁺ + 2e $\rightleftharpoons$ Cu	+0.3402
Ag ⁺ /Ag	Ag ⁺ + e $\rightleftharpoons$ Ag	+0.7996
F ₂ /F ⁻	F ₂ + 2e $\rightleftharpoons$ 2F ⁻	+2.87

根据物质的氧化还原能力,对照标准电极电位表,可以看出,电极电位代数值越小,电对所对应的还原态物质还原能力越强,氧化态物质氧化能力越弱;电极电位代数值越大,电对所对应的还原态物质还原能力越弱,氧化态物质氧化能力越强(如表所示)。因此,电极电位是表示氧化还原电对所对应的氧化态物质或还原态物质得失电子能力(即氧化还原能力)相对大小的一个物理量。

在实际测定电极电位时,由于氢电极使用很不方便,所以常使用参比电极。参比电极使用方便,而且工作稳定。通常采用的参比电极为甘汞电极,它的电极电位可用标准氢电极测定。甘汞电极是由 Hg、Hg₂Cl₂(固体)及 KCl 溶液组成(图 9.4),当 KCl 为饱和溶液时称为饱和甘汞电极,其电极电位是+0.2415V。

3. 影响电极电位的因素

电极电位与浓度和温度的关系可以用能斯特方程式(Nernst Equation)来表示。

若半电池反应为 $a \text{ 氧化态} + ne \rightleftharpoons b \text{ 还原态}$

$$\text{则 } \phi = \phi^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{氧化态}]^a}{[\text{还原态}]^b} \quad (9.1)$$

式中 ϕ : 电对在某一浓度时的电极电位(V)

ϕ^0 : 电对的标准电极电位(V)

[氧化态]、[还原态]: 分别表示氧化态、还原态物质的浓度

R: 气体常数(8.31441J·K⁻¹·mol⁻¹)

T: 热力学温度

F: 法拉第常数(96484.561·V⁻¹·mol⁻¹)

n: 电极反应中所转移的电子数

a, b : 分别表示在电极反应式中, 氧化态、还原态物质前面的系数。

如果将自然对数改为常用对数, 并将 $R, F, T(298.15\text{K})$ 的具体数值代入上式, 那么在 25°C 条件下, $\frac{2.303RT}{F}$ 为一定值, 即

$$\begin{aligned}\frac{2.303RT}{F} &= \frac{2.303 \times 8.31441\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 298.15\text{K}}{96484.56\text{J} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}} \\ &= 0.05917\text{V} \text{①} \approx 0.0592\text{V}\end{aligned}$$

因此, 在 25°C 时, 能斯特方程式可改写成:

$$\varphi = \varphi^\ominus + \frac{0.0592}{n} \lg \frac{[\text{氧化态}]^a}{[\text{还原态}]^b} \quad (9.2)$$

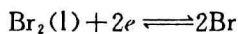
应用能斯特方程式时, 应注意以下两个问题:

(1) 如果组成电对的物质为固体或纯液体时, 则它们的浓度不列入方程式中。如果是气体, 则气体物质的浓度以分压来表示。

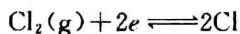
例如:



$$\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^\ominus + \frac{0.0592}{2} \lg [\text{Zn}^{2+}]$$



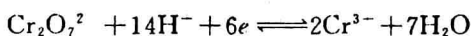
$$\varphi_{\text{Br}_2/\text{Br}} = \varphi_{\text{Br}_2/\text{Br}}^\ominus + \frac{0.0592}{2} \lg \frac{1}{[\text{Br}]^2}$$



$$\varphi_{\text{Cl}_2/\text{Cl}} = \varphi_{\text{Cl}_2/\text{Cl}}^\ominus + \frac{0.0592}{2} \lg \frac{p_{\text{Cl}_2}}{[\text{Cl}]^2}$$

(2) 如果在电极反应中, 除氧化态、还原态物质外, 还有参加电极反应的其他物质如 H^+ 、 OH^- 存在, 则应把这些物质的浓度也表示在能斯特方程式中。

例如:



$$\varphi_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}} = 1.33\text{V}$$

$$\varphi_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}} = \varphi_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}}^\ominus + \frac{0.0592}{6} \lg \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2}$$

若

$$[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = [\text{Cr}^{3+}] = 1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, [\text{H}^+] = 10\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

则

$$\varphi_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}} = 1.33 + \frac{0.0592}{6} \lg \frac{1 \times 10^{14}}{1^2} = 1.47\text{V}$$

由此可见, 含氧酸盐在酸性介质中显示出较强的氧化性。同时由于在能斯特方程式中 $[\text{H}^+]$ 一般都是高幂次的, 所以其影响总是比其他离子浓度的影响更显著。

例 9.3 试计算锌在 $[\text{Zn}^{2+}] = 0.001\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液中的电极电位。

解



由附表查得 $\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^\ominus = -0.763\text{V}$, 故

$$\begin{aligned}\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} &= \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^\ominus + \frac{0.0592}{2} \lg [\text{Zn}^{2+}] \\ &= -0.763 + \frac{0.0592}{2} \lg 0.001 = -0.852\text{V}\end{aligned}$$

① 具体计算时, 一般取 0.0592 即可, 且单位可略去。

例 9.4 当 $[\text{Cl}^-] = 0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, Cl_2 的分压为 303.9 kPa 时, 求组成电对的电极电位。

解

$$\begin{aligned}\text{Cl}_2 + 2e &\rightleftharpoons 2\text{Cl}^- \\ \varphi_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} &= \varphi_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^\ominus + \frac{0.0592}{2} \lg \frac{P_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}}{[\text{Cl}^-]^2} \\ &= 1.36 + \frac{0.0592}{2} \lg \frac{303.9/101.3}{(0.100)^2} = 1.43\text{V}\end{aligned}$$

如果在电极反应中有难溶电解质生成, 由于离子浓度发生改变, 电极电位也将改变。例如, $\varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\ominus = 0.7996\text{V}$, 如果在这个电对体系中加入 NaCl, 则引入的 Cl^- 会与 Ag^+ 结合产生 AgCl 沉淀, 溶液中出现新的平衡:



由于 AgCl 沉淀析出, 溶液中 $[\text{Ag}^+]$ 减少, $[\text{Ag}^+] = \frac{K_{\text{sp}(\text{AgCl})}}{[\text{Cl}^-]}$

相应的电极电位为:

$$\begin{aligned}\varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} &= \varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\ominus + 0.0592 \lg [\text{Ag}^+] \\ &= \varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\ominus + 0.0592 \lg \frac{K_{\text{sp}(\text{AgCl})}}{[\text{Cl}^-]}\end{aligned}$$

显然, $\varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}$ 值大小与 $K_{\text{sp}(\text{AgCl})}$ 和溶液中 $[\text{Cl}^-]$ 有关, 当 $[\text{Cl}^-] = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时

$$\begin{aligned}\varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} &= \varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\ominus + 0.0592 \lg K_{\text{sp}(\text{AgCl})} \\ &= +0.7996 + 0.0592 \lg (1.8 \times 10^{-10}) = +0.223\text{V}\end{aligned}$$

这就说明 AgCl 沉淀的生成使 Ag^+/Ag 电极电位降低, 所以 Ag 的还原能力增强, Ag^+ 的氧化能力减弱。

§ 9.3 电极电位的应用

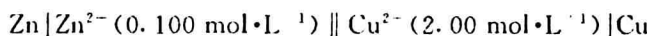
电极电位的应用是多方面的。除了比较氧化剂和还原剂的相对强弱以外, 电极电位主要有下列应用。

一、判断原电池的正、负极和计算原电池的电动势 $E^\ominus$

在组成原电池的两个半电池中, 电极电位代数值较大的一个半电池是原电池的正极, 代数值较小的一个半电池是原电池的负极。原电池的电动势等于正极的电极电位减去负极的电极电位:

$$E = \varphi_{\text{正极}} - \varphi_{\text{负极}}$$

例 9.5 计算下列原电池的电动势, 并指出正、负极



解 先计算两极的电极电位

$$\begin{aligned}\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} &= \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^\ominus + \frac{0.059}{2} \lg [\text{Zn}^{2+}] \\ &= -0.763 + \frac{0.059}{2} \lg 0.100 = -0.793\text{V} \quad (\text{负极}) \\ \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} &= \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\ominus + \frac{0.059}{2} \lg [\text{Cu}^{2+}]\end{aligned}$$

还原处理,要求体系中其它组分不发生氧化还原反应.这就要对各组分有关电对的电极电位进行考查和比较,从而选择合适的氧化剂或还原剂。

例 9.7 现有含 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 三种离子的混合溶液。现欲使 I^- 氧化为 I_2 ,而不使 Br^- 、 Cl^- 氧化,在常用的氧化剂 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 和 KMnO_4 中,选择哪一种能符合上述要求?

解 查标准电极电位表,可得:

$$\varphi_{\text{I}_2/\text{I}^-}^0 = 0.535\text{V}, \quad \varphi_{\text{Br}_2/\text{Br}^-}^0 = 1.087\text{V}, \quad \varphi_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^0 = 1.3588\text{V}$$

$$\varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = 0.77\text{V}, \quad \varphi_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 = 1.491\text{V}$$

从上述各电对的 φ^0 值可以看出:

$$\varphi_{\text{I}_2/\text{I}^-}^0 < \varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 < \varphi_{\text{Br}_2/\text{Br}^-}^0 < \varphi_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^0 < \varphi_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0$$

如果选择 KMnO_4 作氧化剂,由于 $\varphi_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0$ 均大于 $\varphi_{\text{I}_2/\text{I}^-}^0$ 、 $\varphi_{\text{Br}_2/\text{Br}^-}^0$ 和 $\varphi_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^0$,在酸性介质中 KMnO_4 能将 I^- 、 Br^- 、 Cl^- 都氧化成 I_2 、 Br_2 、 Cl_2 。而选用 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 作氧化剂则符合上述要求。

在实践中常会遇到这样一种情况,在某一水溶液中同时存在着多种离子(如 Fe^{2+} 、 Cu^{2+}),这些离子都能和所加入的还原剂(如 Zn)发生氧化还原反应:



上述两种离子是同时被还原剂还原,还是按一定的次序先后被还原呢?从标准电极电位数据看:

$$\left. \begin{array}{l} \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0.7628\text{V} \\ \varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 = -0.409\text{V} \\ \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = +0.3402\text{V} \end{array} \right\} E_1^0 = 0.354\text{V} \quad \left\{ E_2^0 = 1.103\text{V} \right.$$

Fe^{2+} 、 Cu^{2+} 都能被 Zn 所还原。但是,由于 $E_2^0 > E_1^0$,因此应是 Cu^{2+} 首先被还原。随着 Cu^{2+} 被还原, Cu^{2+} 浓度不断下降,从而导致 $\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}$ 不断减小。若开始时体系中 $[\text{Fe}^{2+}] = [\text{Cu}^{2+}] = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,则当 $\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}$ 值减小至等于 $\varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}$ 时:

$$\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + \frac{0.0592}{2} \lg [\text{Cu}^{2+}] = \varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0$$

Cu^{2+} 、 Fe^{2+} 将同时被 Zn 还原。根据上述关系式可以计算出当 Cu^{2+} 、 Fe^{2+} 同时被还原时 Cu^{2+} 浓度:

$$\begin{aligned} \lg [\text{Cu}^{2+}] &= \frac{2}{0.0592} (\varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 - \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0) \\ &= \frac{2}{0.0592} (-0.409 - 0.3402) = -25.3 \\ &= \overline{26.7} \end{aligned}$$

$$[\text{Cu}^{2+}] = 5.01 \times 10^{-26} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

通过计算可以看出,当 Fe^{2+} 开始被 Zn 还原时, Cu^{2+} 实际上已被还原完全。

由上例分析可知,在一定条件下,氧化还原反应首先发生在电极电位差值最大的两个电对之间。

当体系中各氧化剂(或还原剂)所对应电对的电极电位相差很大时,控制所加入的还原剂(或氧化剂)的用量,可以达到分离体系中各氧化剂(或还原剂)的目的。例如,在盐化工生

产上,从卤水中提取 Br_2 、 I_2 时,就是利用上述规律用 Cl_2 作氧化剂来氧化卤水中的 Br^- 和 I^- ,并控制 Cl_2 的用量以达到分离 I_2 和 Br_2 的目的。

$$\left. \begin{aligned} \varphi_{\text{I}_2/\text{I}^-}^0 &= 0.535\text{V} \\ \varphi_{\text{Br}_2/\text{Br}^-}^0 &= 1.087\text{V} \\ \varphi_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^0 &= 1.3588\text{V} \end{aligned} \right\} E_2^0 = 0.272\text{V} \quad E_2^0 = 0.824\text{V}$$

三、计算氧化还原反应的平衡常数

从原则上讲,任何氧化还原反应都可以用来构成原电池,在一定条件下,当电池的电动势或者说两电极电位的差等于零时,电池反应达到平衡

$$E = \varphi_{\text{正}} - \varphi_{\text{负}} = 0$$

也就是组成该电池的氧化还原反应达到平衡。

现以 $\text{Cu}-\text{Zn}$ 原电池的电池反应来说明。

$\text{Cu}-\text{Zn}$ 原电池的电池反应为:



平衡常数

$$K = \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]}$$

这个反应能自发进行。随着反应的进行, Cu^{2+} 浓度不断地减小,而 Zn^{2+} 浓度不断地增大。因而 $\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}$ 的代数值不断减小, $\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}$ 的代数值不断增大。当两个电对的电极电位相等时,反应进行到了极限,建立了动态平衡。

根据能斯特方程式:

$$\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 + \frac{0.0592}{2} \lg [\text{Zn}^{2+}]$$

$$\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + \frac{0.0592}{2} \lg [\text{Cu}^{2+}]$$

平衡时, $\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}$, 即

$$\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 + \frac{0.0592}{2} \lg [\text{Zn}^{2+}] = \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + \frac{0.0592}{2} \lg [\text{Cu}^{2+}]$$

$$\frac{0.0592}{2} \lg \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]} = \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 - \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0$$

$$\lg \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]} = \frac{2}{0.0592} (\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 - \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0)$$

$$\text{即} \quad \lg K = \frac{2}{0.0592} (\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 - \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0) = \frac{2}{0.0592} [0.3402 - (-0.7628)] = 37.3$$

$$K = \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]} = 2.00 \times 10^{37}$$

平衡常数 (2.00×10^{37}) 很大,说明这个反应进行得非常完全。

推广到一般反应,氧化还原反应的平衡常数 K 和对应电对的 φ 值之间有如下关系:

$$\lg K = \frac{n(\varphi_{\text{氧}}^0 - \varphi_{\text{还}}^0)}{0.059} \quad (9.3)$$

上式中 $\varphi_{\text{氧}}^0$ 、 $\varphi_{\text{还}}^0$ 分别为氧化剂和还原剂两个电对的标准电极电位。 n 为电子转移数。从上式可以看出,氧化还原反应平衡常数的大小,与 $\varphi_{\text{氧}}^0 - \varphi_{\text{还}}^0$ 的差值有关,差值越大, K 越大。也就是氧化剂和还原剂在标准电极电位表中的位置相距越远,反应可进行得越完全。

