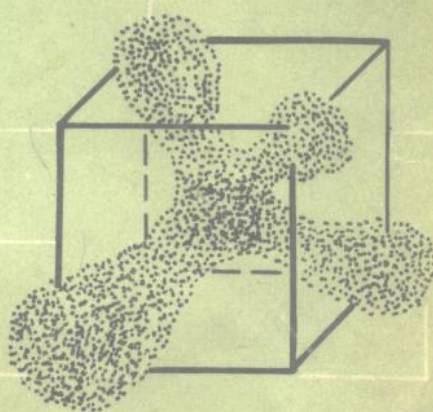


无机化学原理

清华大学 化学与化学工程系 无机化学教研组编

(下 册)

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



1981.5.

8/E 642/115

目 录 (下册)

第五章 氧化还原反应与元素的氧化还原性	1
§ 5—1 氧化还原反应与电化学	1
5—1—1 氧化还原反应与原电池	2
5—1—2 电极电位及其测定	5
5—1—3 电极电位的理论确定	10
5—1—4 影响电极电位的因素	12
§ 5—2 电极电位的应用	16
5—2—1 判断氧化剂或还原剂的相对强弱	17
5—2—2 判断氧化还原反应进行的方向	19
5—2—3 确定氧化还原反应进行的程度与次序	21
5—2—4 确定溶液的 pH 值	24
5—2—5 确定离解常数或溶度积	24
5—2—6 元素电位图及其应用	26
5—2—7 $E-pH$ 图及其应用	29
§ 5—3 元素的氧化还原性	34
5—3—1 元素的变价规律与氧化还原性	34
5—3—2 过氧化氢 (H_2O_2) 的性质	39
5—3—3 重铬酸钾 ($K_2Cr_2O_7$) 的性质	42
5—3—4 高锰酸钾 ($KMnO_4$) 的性质	45
5—3—5 硝酸 (HNO_3) 的性质	48
5—3—6 硫酸 (H_2SO_4) 的性质	50
5—3—7 金属活泼性与金属电位序	52
5—3—8 元素氧化还原性在离子分离鉴定时的应用	56
§ 5—4 金属的电化学腐蚀与防护	59
5—4—1 析氢腐蚀	59
5—4—2 吸氧腐蚀	60
5—4—3 浓差腐蚀	61
5—4—4 金属的防护	62
§ 5—5 本章的基本内容与要求	64
参考资料	67
思考与作业	68
第六章 化学键理论与元素的氢化物	74

§ 6-1 化学键	74
6-1-1 化学键的基本类型	74
6-1-2 化学键的强度	75
6-1-3 化学键的基本性质	78
§ 6-2 原子中电子运动的状态	82
6-2-1 电子的属性及其运动的描述方法	82
6-2-2 薛定谔方程若干解的讨论——原子轨函的方向性	83
6-2-3 小结: 量子数的物理意义	94
§ 6-3 共价键理论 (一) 原子轨道法	97
6-3-1 价键理论的要点	98
6-3-2 价键理论的补充	100
6-3-3 杂化轨道理论	104
6-3-4 简单分子的几何构型	109
6-3-5 小结: 价层电子对互斥理论	113
§ 6-4 共价键理论 (二) 分子轨道法	119
6-4-1 分子轨道理论的基本要点	120
6-4-2 简单分子轨道的形成与能级图	120
6-4-3 第二周期双原子分子的结构	125
6-4-4 价键轨道理论	128
§ 6-5 离子键理论	132
6-5-1 离子键的形成与性质	132
6-5-2 离子极化理论	134
6-5-3 离子极化理论的应用	136
§ 6-6 分子间力与氢键	137
6-6-1 分子极化与分子的极性	138
6-6-2 分子间力	140
6-6-3 氢键	143
§ 6-7 氢及其二元化合物	144
6-7-1 氢的结构及基本性质	144
6-7-2 氢的成键特征及其二元化合物	145
6-7-3 离子型氢化物	146
6-7-4 共价型氢化物	148
6-7-5 卤化氢的特殊性	154
6-7-6 共价型氢化物的制备原则	158
§ 6-8 本章的基本内容与要求	159
参考资料	161
思考与作业	161

第七章 配位化合物与过渡元素通论	167
§ 7-1 配位化合物的基本知识	167
7-1-1 配位化合物的组成与术语	168
7-1-2 配位化合物的命名法	170
§ 7-2 配位化合物结构的价键理论	171
7-2-1 配位化合物价键理论的要点	171
7-2-2 配位单元的形成条件	172
7-2-3 配位数规律	175
7-2-4 配位单元的几何构型	177
7-2-5 配位化合物的异构现象	180
7-2-6 配位化合物的离解稳定性	183
§ 7-3 配位化合物的形成特征与应用	186
7-3-1 颜色的改变	186
7-3-2 溶解度的改变	188
7-3-3 酸碱性的改变	189
7-3-4 氧化还原性的改变	190
7-3-5 络合催化	193
§ 7-4 过渡元素通论	194
7-4-1 结构特征	195
7-4-2 性质特征	196
§ 7-5 本章的基本内容与要求	212
参考资料	212
思考与作业	213
附录一 本书采用符号的含义及单位	220
附录二 一些基本常数	222
附录三 能量单位的换算因子	223
附录四 常见元素及化合物的热力学数据(298.15K, 1atm)	223
附录五 弱酸及弱碱的离解常数 (K_i)	232
附录六 络离子稳定常数 (β) 的对数值 ($\lg \beta$)	233
附录七 溶度积常数 (K_{sp})	234
附录八 标准电极电位 (E°)	236
(一) 按周期表编排	236
(二) 按数值大小编排	242
附录九 元素周期表 (长式)	插页

第五章 氧化还原反应与元素的氧化还原性

氧化还原反应是另一类极重要的化学反应。其重要性，从前一章中已有所了解。正如第二章中我们已经介绍过的那样，元素在氧化还原反应中要发生氧化值的改变，这是个极其重要的特征。如果我们只能了解与掌握和运用非氧化还原反应，那么就不可能创造如此丰富的物质世界。自然界为我们提供的元素绝大多数是以化合物状态而存在，而至今人们离不开的金属单质及其合金，则必须利用氧化还原反应从矿石中提取。

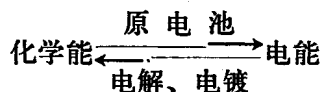
在已经具备氧化还原反应基本知识的基础上，读者关心的问题就是：如何判断氧化还原反应进行的方向与程度。从原则上说仍然离不开应用过程的自由能变量(ΔG)或化学平衡常数(K)来判断。但是，正如前一章那样，是否还有更方便的方法呢？用一个什么样的标度来确定氧化剂($\langle O \rangle$)或还原剂($\langle H \rangle$)能力的相对强弱呢？以及这种标度与反应进行的方向与程度有什么关系呢？这就是本章讨论的中心内容。

与前一章一样，我们还将应用获得的一般原理去说明和掌握元素的氧化还原性质。重点了解常见的氧化剂或还原剂的性质与应用。

对于工程技术人员来说，我们既应用氧化还原反应从矿石中获得金属单质或合金，同时，又要时刻与其反过程——金属的腐蚀作斗争。不言而喻，我们也应当重视这方面的知识，以寻求防止金属腐蚀的方法。否则，辛辛苦苦得到而加以利用的金属或合金又会悄悄地变成化合物，而失去其可贵的性质，这是本章的第三个内容。

§ 5-1 氧化还原反应与电化学

与第二章的热化学类比，热化学是研究热能与化学反应中能量变化之间关系及规律的化学分支。那么，电化学就是研究电能与化学能之间的转换及规律的化学分支。读者已有所了解：化学能变成电能是通过原电池实现的，而电能变成化学能则是通过电解或电镀等装置而发生的。



十分明显，只有电子定向地移动才能做功而产生电能。这就表明，不是任何一个化学反应中的化学能都产生电能。比如，非氧化还原反应的化学能可以以热能的形式表现，但却没有电子的得失，因而不能直接变成电能。尽管有不少氧化还原反应的过程，不一定是通过电子转移实现的，但是通过适当的方式实现任何一个自发进行的氧化还原反应，就可以获得电能。这种使自发进行的氧化还原反应产生电能的装置称为原电池。

5-1-1 氧化还原反应与原电池

为了说明问题的方便，我们先看一下最简单的电池——伏打电池及它的原理。

如图 5-1，有三个装置（或一个装置的三种操作）：

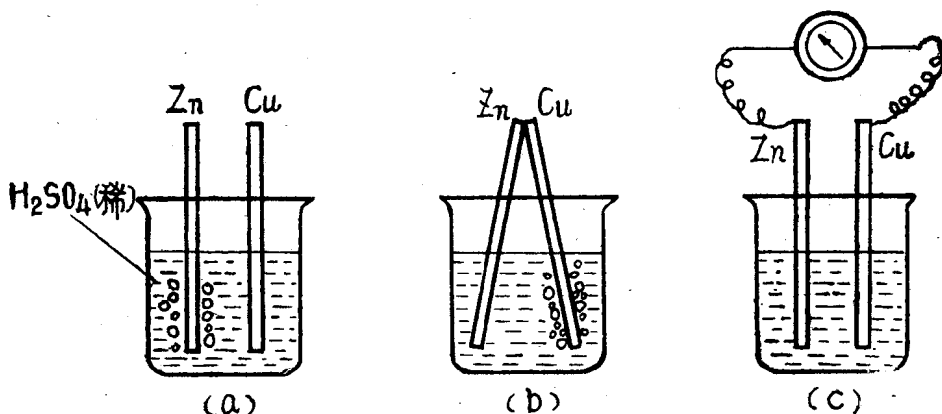
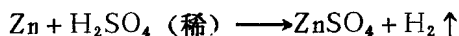


图 5-1 伏打电池原理图

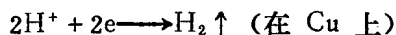
烧杯中盛的是稀 H_2SO_4 ，将 Zn 、 Cu 金属插入 H_2SO_4 溶液中。

在 (a) 中，根据读者知识可以了解到， Cu 不与稀 H_2SO_4 反应。而 Zn 可以从稀 H_2SO_4 中置换出 $\text{H}_2(g)$ ：

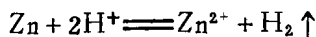


的确如此，可以观察到在 Zn 上有气泡 (H_2) 逸出，而 Cu 上没有。

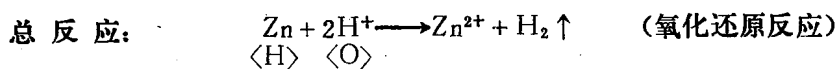
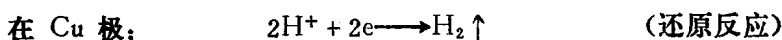
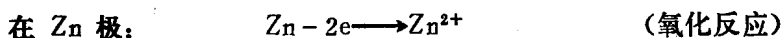
在 (b) 中，由于 Zn 与 Cu 接触，实验可以发现在 Cu 上有气泡 (H_2) 逸出，如果进一步试验可以证明是氢气。理论分析一下：溶液中只有 H^+ 、 OH^- 、 SO_4^{2-} ，氢气逸出意味着实现了如下反应：



反应中需要的电子来自何方？ Cu 是不能给出的。因为 Cu 不与 H^+ 反应。实验 (c) 回答了这个问题，电表所示告诉我们有电子从 Zn 经电表而流向 Cu 。这就说明装置 (a) 可以给我们提供电能。按定义，它就是个原电池。该原电池是将下列反应的化学能变成电能的装置：



上述实验告诉我们，当伏打电池供电时，将发生如下的过程：



原电池中，还原剂发生氧化反应而失去电子的一极为负（-）极，由该极向外电路提供电子。氧化剂发生还原反应获得电子的极为正（+）极，该极从外电路抽回电子。电池的内电路为电解质溶液中的离子导电所沟通。

由此可知，形成原电池必须满足三个条件：

(1) 有一个能自发进行的氧化还原反应。只有氧化还原反应中才能有电子的转移。换言之，非氧化还原反应，即使可以自发进行，也不能通过某种装置直接提供电能；

(2) 欲使电子定向流动，要求氧化反应（失电子）与还原反应（得电子）分别在两处（两极）进行。即：要使能自发进行的氧化还原反应中的还原剂（<H>）在负（-）极反应，氧化剂（<O>）在正（+）极反应；

(3) 为使电池内电路沟通，必须在两极之间有电解质溶液。实际中经常采取一些措施满足这个要求，一般有以下三种办法：

(a) 采用称为隔膜的物质。它可以让带电的离子自由通过而不允许分子穿透。因此，它起着隔断溶液但又不隔绝离子的作用；

(b) 采用素瓷陶器。因为未上釉的陶瓷是多微孔的硅酸盐材料，也是起着与隔膜一样的作用；

(c) 采用“盐桥”。盐桥是一个充满浸透饱和 KCl 溶液的胶质的 U 型玻璃管，将其倒联在两种电解质溶液中，就可藉盐桥中电解质 KCl 而将两种电解质的离子导电而沟通。例如：丹尼尔电池就是采用盐桥将两个半电池联起来的。（图 5—2）

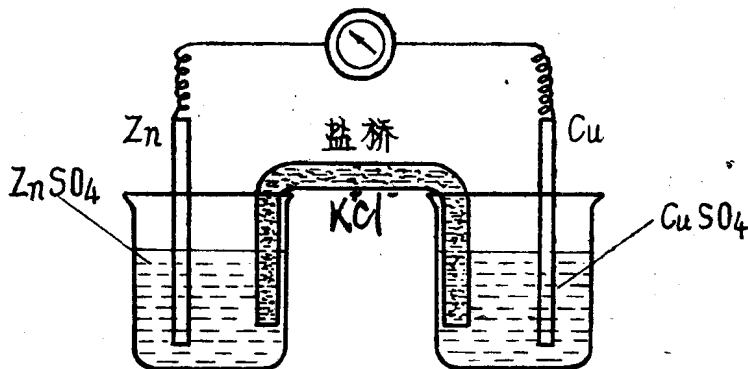
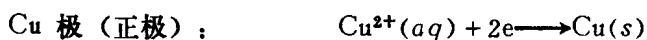


图 5—2 丹尼尔原电池

盐桥在原电池中起的作用是明显的。没有它，电池内电路为断路。至于盐桥完成这种使命的机理如何？一般认为是通过 K^+ 与 Cl^- 向两极移动维持溶液中的电中性。例如在丹尼尔电池中，当电池工作时：



在负极半电池中， Zn^{2+} 进入溶液，正离子数增加。而正极半电池中， Cu^{2+} 析出，正离

子数减少。为维持各部分电中性，盐桥中的 Cl^- 将进入负极半电池，而 K^+ 得移向正极半电池。这种离子的定向移动，也就是电解质的导电作用。

电化学中给原电池规定了一个表示的符号：

负极 | 电解质溶液 (浓度) | 正极

例如：

伏打电池： $\text{Zn} | \text{H}_2\text{SO}_4(0.5\text{M}) | \text{Cu}$

丹尼尔电池： $\text{Zn} | \text{ZnSO}_4(1\text{M}) || \text{CuSO}_4(1\text{M}) | \text{Cu}$

每一“|”符号表示一个分界面，“||”表示盐桥等沟通电解质溶液的方法，(严格地说，由于不同物质相接触都有电位差，上述符号表示消除了这种电位差的影响)。

为讨论问题方便，电化学上还做了如下定义：

(1) 每个原电池都是由两个(正、负)半电池组成的。负极所在的半电池为负极半电池，正极所在的半电池为正极半电池；

(2) 每个电极处发生的反应称为电极反应，或半反应。原电池总反应为两极反应之和；

(3) 每个电极是由一个电对组成的。电对是从该极反应的角度定义的。因为每一极的反应中反应物与生成物是同一种元素，其中氧化态(值)高者为氧化型或氧化态，氧化态(值)低者为还原型或还原态。而定义同一元素的氧化型与还原型组成一个氧化还原电对，简称为电对。并规定电对的符号为：

氧化型/还原型

今以丹尼尔原电池为例归纳如下：

$\text{Zn} | \text{ZnSO}_4(c_1) || \text{CuSO}_4(c_2) | \text{Cu}$

或： $\text{Zn} | \text{Zn}^{2+}(c_1) || \text{Cu}^{2+}(c_2) | \text{Cu}$

负极半电池

正极半电池

负极反应： $\text{Zn} - 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Zn}^{2+}$

正极反应： $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Cu}$

总反应： $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} \longrightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$

负极电对： Zn^{2+}/Zn

正极电对： Cu^{2+}/Cu

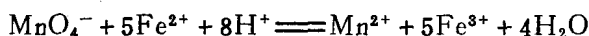
请读者留神：电对的写法与电极反应进行的方向是无关的。由电对符号是看不出反应进行方向的。同时，电对中的氧化型(态)、还原型(态)与反应中的氧化剂、还原剂的概念也是不同的。请读者自己将这样两对容易混淆的概念加以对比，以便正确理解并掌握电对的含义与符号，这对下面的学习是很重要的。

综上所述，至少从原理上说，任何一个可以自发进行的氧化还原反应都可以通过某种装置而变成原电池。关键步骤在于如何使氧化反应与还原反应分别在两处进行。下例从原理上说明实现上述目的的步骤。

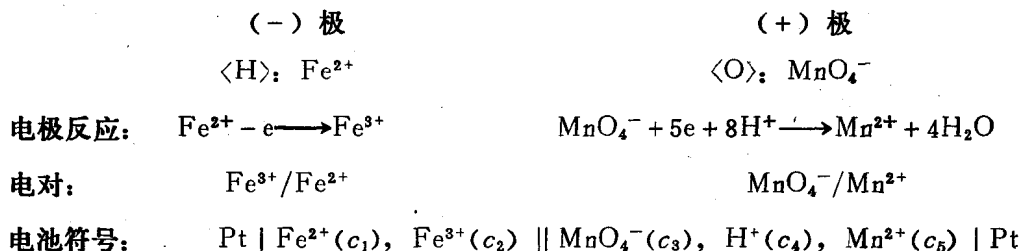
[例] 请将下列反应组成原电池：



[解] 为简化讨论问题, 可将上述反应改写成离子方程式:



该反应为原电池的总反应。为分解成电极反应, 首先要确定两极。根据前述, $\langle \text{H} \rangle$ 在负极, $\langle \text{O} \rangle$ 在正极, 则氧化反应在负极, 还原反应在正极。根据电极反应, 可以写出电对符号。再依电池符号写出:

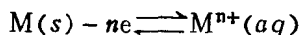


下面的讨论将会知道, 只有当 $c_1 = c_2 = c_3 = c_4 = c_5 = 1\text{M}$ 时, 该电池的电动势才为 0.74 伏 (0.74V)。因此, 电池符号中所有反应物、产物、包括介质 (除了大量存在的水外) 都需写入, 且注明浓度。否则这个电池的电动势值就不确定。当电对中没有金属固体为电子的导体时, 必须外加“惰性电极”。所谓惰性电极是指不参与该氧化还原反应的电子导体, 一般用 Pt 或石墨 (C), 它只起着传导电子的作用。根据这个道理, 伏打电池与丹尼尔原电池中的正极均可用 Pt 或石墨 (C) 代替。

5-1-2 电极电位及其测定

既然原电池在工作时可以作电功, 而物理学告诉我们: 原电池的正极电位应当比负极电位高, 电流才得以从正极经外电路流向负极。是什么原因促成原电池中电极的电位有不同呢? 或者说, 电极电位是如何产生的呢? 最早说明这个问题的是能斯特 (W. Nernst)。他提出了“双电层”理论。其要点归纳为:

(1) 金属极板中原子受溶剂水分子的作用, 有变成溶剂化的正离子而进入溶液的倾向。相反, 溶剂化的金属正离子也会受极板上电子吸引而沉积于极板上。将建立如下平衡:



(在极板上) (在溶液中)

(2) 由于过程 (1) 平衡时, 极板表面内侧有过剩的负电荷, 外侧 (溶液) 有过剩的正电荷。即在极板表面形成双电层, 如图 5-3 所示。虽然双电层的厚度

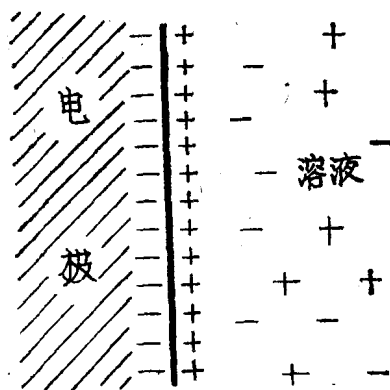
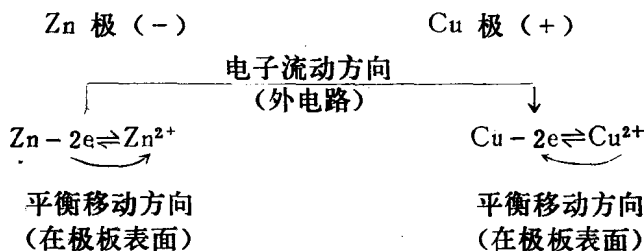


图 5-3 双电层示意图

很小很小（约为原子大小的数量级），但存在电位差。这就是电极的绝对电极电位。

(3) 金属愈活泼，则过程 (1) 平衡时向右进行的程度愈大，那么极板愈负（电子愈多）。反之，极板负值减少。

能斯特的双电层理论较好地说明了丹尼尔原电池供电的机理。当外电路接通而使电池工作时，由于 Zn 比 Cu 活泼，故 Zn 极比 Cu 极更负而促使电子从 Zn 极流向 Cu 极。



结果使两极的双电层均遭到破坏，Zn 不断溶解， Cu^{2+} 不断沉积，直至二者之一耗尽为止。

由此可知，如果能够测定不同金属电极的绝对电极电位值，就可以知道金属在溶液中的活泼性。十分遗憾，如同高度、物质的热焓量 (H)、物质的自由能 (G) 等一样，绝对电极电位是无法测定的。好在同上述物理量一样，人们关心的只是相对值。例如丹尼尔原电池中，Zn 极、Cu 极的绝对电位为多少是无关紧要的。重要的是这两极之间的电位差是多少。为此，科学上定义一个比较电极电位高低的标准——标准氢电极的绝对电极电位为零（实测不会为零）。

氢电极的结构如图 5-4 所示。在可以通入 $\text{H}_2(\text{g})$ 的玻璃钟罩内焊上一根 Pt 丝

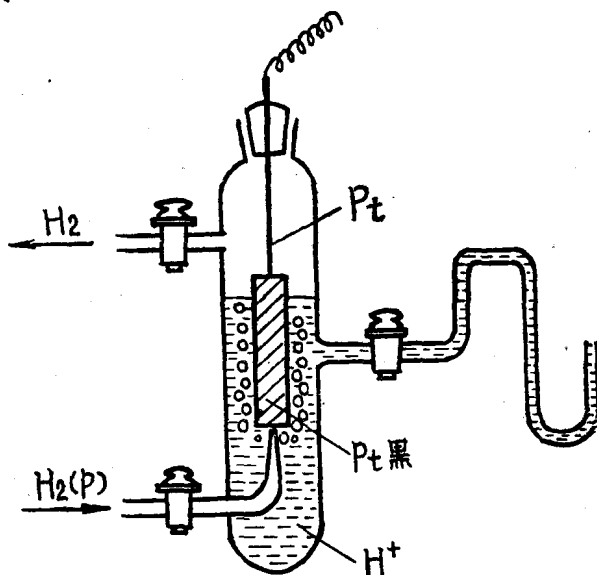
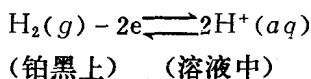


图 5-4 氢电极

作为电子导体（电极），Pt 丝下方焊一块铂黑。所谓铂黑是一种细小的 Pt 粉。利用它对 $H_2(g)$ 有良好的吸附性能，当通 $H_2(g)$ 于钟罩中后，铂黑吸饱 $H_2(g)$ 成为一个氢极板。将此钟罩浸入 H^+ 溶液，即是由电对 H^+/H_2 组成的氢电极。按双电层理论，在被氢气饱和的铂黑与溶液之间建立下列电对平衡：



凡是影响该平衡的因素（如 T 、 P 、 C 等）都将影响该电极的电极电位。作为标准，就令这些因素满足“化学标准态”的规定，即：

温度 $T = 298.15 \text{ K}$ (25°C ，不同于物理学上的 0°C 标准)；

固体、气体、液体物质均应是纯的；

气体物质 $P = 1 \text{ atm}$ ；

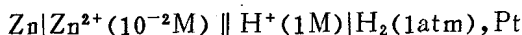
溶液中各种离子浓度均为 1M 。（严格说应该是活度为 1m ）。

根据这个规定，当 $T = 298.15 \text{ K}$ ，纯氢气以 $P_{H_2} = 1 \text{ atm}$ 通入氢电极， $C_{H^+} = 1\text{M}$ 时，称为标准氢电极。并令标准氢电极的绝对电极电位为零，记作：

$$E^\circ_{H^+/H_2} = \pm 0.0000\text{V} \text{ (标准)}$$

将欲测电极的半电池，与标准氢电极半电池组成原电池，测出该原电池的电动势 e ，即可算出该电极相对于标准氢电极的电极电位，称为该电极的电极电位或电极电势。因此，今后我们讲到电极电位这个概念时，不再是绝对值，而是个相对值，正如高度往往注明“海拔多高”一样。

例如，为确定 Zn 在 $[Zn^{2+}] = 10^{-2}\text{M}$ 溶液中的电极电位 $E_{Zn^{2+}/Zn}$ ，可以用半电池 $Zn|Zn^{2+}(10^{-2}\text{M})$ 与标准氢电极半电池 $Pt, H_2(1\text{atm})|H^+(1\text{M})$ 组成原电池，测出电动势为 $+0.82 \text{ 伏}$ ，并指出 Zn 做负极，则此原电池符号为：



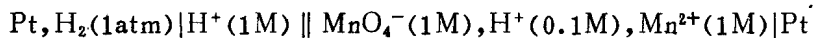
根据电池电动势 e 定义，就有：

$$\begin{aligned} e &= E_{(+)} - E_{(-)} = +0.82\text{V} \\ &= E^\circ_{H^+/H_2} - E_{Zn^{2+}/Zn} \\ &= 0.00 - E_{Zn^{2+}/Zn} \\ \therefore E_{Zn^{2+}/Zn} &= -0.82\text{V} \end{aligned}$$

当 Zn 为纯锌， $[Zn^{2+}] = 1\text{M}$ ，且 $T = 298.15\text{K}$ 时，可以测知电动势为 $+0.76\text{V}$ ，故此时锌的标准电极电位为：

$$E^\circ_{Zn^{2+}/Zn} = -0.76\text{V}$$

若想测定电对 MnO_4^-/Mn^{2+} 在 $[MnO_4^-] = [Mn^{2+}] = 1\text{M}$ ， $[H^+] = 10^{-1}\text{M}$ 时的电极电位，同样也让它与标准氢电极组成原电池，测知电动势为 $+1.42\text{V}$ ，且它为正极，故该电池为：



$$e = E_{(+)} - E_{(-)} = +1.42\text{V}$$

$$= E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} - E_{\text{H}^+/\text{H}_2}$$

$$= E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} - 0.00$$

得到 $E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = +1.41\text{V}$

同样, 若 $[\text{H}^+] = [\text{MnO}_4^-] = [\text{Mn}^{2+}] = 1\text{M}$ 时, 且 $T = 298.15\text{K}$, 则可测知该电对的标准电极电位为:

$$E^\circ_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = +1.51\text{V}$$

根据这个道理, 我们可以获得任意一个氧化还原电对的电极电位。一般列表所示的是标准电极电位 E° 。在酸性介质中, 当 $[\text{H}^+] = 1\text{M}$ 时为酸性标准电极电位 E°_{A} ; 在碱性介质中, 当 $[\text{OH}^-] = 1\text{M}$ 时为碱性标准电极电位 E°_{B} 、为下面讨论方便, 现摘录部分于表 5—1、表 5—2 中, 其余请参看附录。

表 5—1 酸性溶液中标准电极电位 E°_{A}

电 极 反 应 (电 对)			E°_{A}
氧化型	$+ ne \rightleftharpoons$	还原型	(伏)
Li^+	$+ e \rightleftharpoons$	$\text{Li}(s)$	-3.045
K^+	$+ e \rightleftharpoons$	$\text{K}(s)$	-2.925
Ca^{2+}	$+ 2e \rightleftharpoons$	$\text{Ca}(s)$	-2.87
Na^+	$+ e \rightleftharpoons$	$\text{Na}(s)$	-2.714
Zn^{2+}	$+ 2e \rightleftharpoons$	$\text{Zn}(s)$	-0.7628
Fe^{2+}	$+ 2e \rightleftharpoons$	$\text{Fe}(s)$	-0.44
$\text{AgI}(s)$	$+ e \rightleftharpoons$	$\text{Ag}(s) + \text{I}^-$	-0.152
Sn^{2+}	$+ 2e \rightleftharpoons$	$\text{Sn}(s)$	-0.136
2H^+	$+ 2e \rightleftharpoons$	$\text{H}_2(s)$	± 0.000
Cu^{2+}	$+ e \rightleftharpoons$	Cu^+	+0.159
Sn^{4+}	$+ 2e \rightleftharpoons$	Sn^{2+}	+0.154
$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+$	$+ 2e \rightleftharpoons$	$\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	+0.17
Cu^{2+}	$+ 2e \rightleftharpoons$	$\text{Cu}(s)$	+0.337
Cu^+	$+ e \rightleftharpoons$	$\text{Cu}(s)$	+0.52
$\text{I}_2(s)$	$+ 2e \rightleftharpoons$	2I^-	+0.5345
$\text{O}_2(g) + 2\text{H}^+$	$+ 2e \rightleftharpoons$	H_2O_2	+0.682
Fe^{3+}	$+ e \rightleftharpoons$	Fe^{2+}	+0.771
Ag^+	$+ e \rightleftharpoons$	$\text{Ag}(s)$	+0.799

氧化型的氧化能力增强
↓

↑
还原型的还原能力增强

(续上表)

电 极 反 应 (电 对)		E°_A
氧化型	$+ ne \rightleftharpoons$ 还原型	(伏)
$\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + e$	$\rightleftharpoons \text{NO}_2(g) + \text{H}_2\text{O}$	+0.80
$\text{NO}_3^- + 3\text{H}^+ + 2e$	$\rightleftharpoons \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+0.94
$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3e$	$\rightleftharpoons \text{NO}(g) + 2\text{H}_2\text{O}$	+0.96
$\text{HNO}_2 + \text{H}^+ + e$	$\rightleftharpoons \text{NO}(g) + \text{H}_2\text{O}$	+1.00
$\text{Br}_2(l) + e$	$\rightleftharpoons 2\text{Br}^-$	+1.065
$\text{NO}_2(g) + \text{H}^+ + e$	$\rightleftharpoons \text{HNO}_2$	+1.07
$2\text{IO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10e$	$\rightleftharpoons \text{I}_2(s) + 6\text{H}_2\text{O}$	+1.20
$\text{O}_2(g) + 4\text{H}^+ + 4e$	$\rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	+1.229
$\text{MnO}_2(s) + 4\text{H}^+ + 2e$	$\rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1.23
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e$	$\rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+1.33
$\text{Cl}_2(g) + 2e$	$\rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$	+1.36
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e$	$\rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1.51
$2\text{BrO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10e$	$\rightleftharpoons \text{Br}_2(l) + 6\text{H}_2\text{O}$	+1.52
$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3e$	$\rightleftharpoons \text{MnO}_2(s) + 2\text{H}_2\text{O}$	+1.695
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e$	$\rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	+1.77
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2e$	$\rightleftharpoons 2\text{SO}_4^{2-}$	+2.01
$\text{F}_2(g) + 2\text{H}^+ + 2e$	$\rightleftharpoons 2\text{HF}$	+3.06

氧化型的氧化能力增强

还原型的还原能力增强

表 5-2 碱性溶液中标准电极电位 E°_B

电 极 反 应 (电 对)		E°_B
氧化型	$+ ne \rightleftharpoons$ 还原型	(伏)
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	$+ 2e \rightleftharpoons \text{Ca} + 2\text{OH}^-$	+3.03
$\text{H}_2\text{AlO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 3e$	$\rightleftharpoons \text{Al} + 4\text{OH}^-$	-2.35
$\text{Zn}(\text{OH})_2$	$+ 2e \rightleftharpoons \text{Zn} + 2\text{OH}^-$	-1.245
$\text{ZnO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} + 2e$	$\rightleftharpoons \text{Zn} + 4\text{OH}^-$	-1.216
$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + 2e$	$\rightleftharpoons \text{Zn} + 4\text{NH}_3$	-1.03
$\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2e$	$\rightleftharpoons \text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$	-0.93
$2\text{H}_2\text{O}$	$+ 2e \rightleftharpoons \text{H}_2(g) + 2\text{OH}^-$	-0.828
Ag_2S	$+ 2e \rightleftharpoons 2\text{Ag} + \text{S}^{2-}$	-0.69
$\text{Fe}(\text{OH})_3$	$+ e \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$	-0.56
Cu_2S	$+ 2e \rightleftharpoons 2\text{Cu} + \text{S}^{2-}$	-0.54

氧化型的氧化能力增强

还原型的还原能力增强

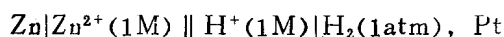
(续上表)

电 极 反 应 (电 对)		E°_B
氧化型	$+ ne \rightleftharpoons$ 还原型	(伏)
$\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	$+ 2e \rightleftharpoons \text{NO}_2^- + 2\text{OH}^-$	+ 0.01
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	$+ e \rightleftharpoons [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	+ 0.1
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	$+ e \rightleftharpoons \text{Ag} + 2\text{NH}_3$	+ 0.373
$\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}$	$+ 4e \rightleftharpoons 4\text{OH}^-$	+ 0.401
$\text{O}_3(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}$	$+ 2e \rightleftharpoons \text{O}_2(\text{g}) + 2\text{OH}^-$	+ 1.24

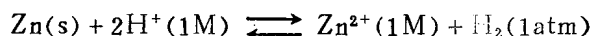
5-1-3 电极电位的理论确定

一个能自发进行的氧化还原反应可以构成原电池。反之,某一个氧化还原反应构成原电池后的电动势(ε)大于零,则该原电池的总反应就可以自发进行。从热力学观点看,一个自发进行的过程的自由能变量(ΔG)应该小于零。这样两种判据之间必有一定的联系。这种定量的联系就为理论上确定电极电位提供了根据。

前与述及,某电对电极电位的绝对值实际上是该电对与标准氢电极构成原电池的电动势(ε)。例如,锌电对(Zn^{2+}/Zn)标准电极电位的绝对值等于下列电池的电动势:



当锌作负极时,该电池的电动势才为正值。这说明电池反应,即:



才可以自发(正向)进行。此时,原电池对外能做的最大电功(W_e)应为:

$$\begin{aligned} W_e &= \text{电动势}(\varepsilon) \times \text{通过的电量}(Q) \\ &= \varepsilon nF \end{aligned}$$

式中法拉第(Faraday)常数 $F = 96487$ 库仑/摩尔电子为每摩尔电子的电量, n 为反应中转移的电子的量(摩尔电子),即由电池负极移向正极的电子量。不言而喻,原电池对外做的最大有用功应当等于该化学反应过程中自由能的减少。

$$W_e = -\Delta G$$

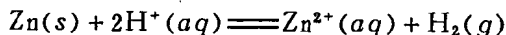
这就把过程自发进行的能的判据(ΔG)与氧化还原反应的方向和程度联系起来了。上式表明,只有当电池电动势(ε)为正值时,原电池反应的自由能变量(ΔG)才小于零,此原电池反应才可以自发进行。由此建立一种极重要的关系式:

$$\Delta G = n\varepsilon F < 0 \quad (\text{任意情况下自发进行})$$

$$\text{或} \quad \Delta G^\circ = -n\varepsilon^\circ F < 0 \quad (\text{标准情况下自发进行})。$$

藉助这个关系式,可以从 ΔG 或 ΔG° 的热力学数据理论上计算出 ε 或 ε° 。

[例] 已知下列热力学数据, 试确定 $E^\circ_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}$



$$\Delta H_f^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad 0 \quad 0 \quad -152.4 \quad 0$$

$$S^\circ / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \quad 41.63 \quad 0 \quad -106.5 \quad 130.6$$

[解] $\Delta H^\circ = [1 \times \Delta H_f^\circ, \text{Zn}^{2+}(aq) + 1 \times \Delta H_f^\circ, \text{H}_2(g)]$

$$- [1 \times \Delta H_f^\circ, \text{Zn}(s) + 2 \Delta H_f^\circ, \text{H}^+(aq)]$$

$$= -152.4 [\text{kJ}] \quad (\text{放热反应})$$

$$\Delta S^\circ = [1 \times S^\circ_{\text{Zn}^{2+}(aq)} + 1 \times S^\circ_{\text{H}_2(g)}] - [1 \times S^\circ_{\text{Zn}(s)} + 2 \times S^\circ_{\text{H}^+(aq)}]$$

$$= (-106.5 + 130.6) - (41.63 + 2 \times 0)$$

$$= -17.53 [\text{J} \cdot \text{K}^{-1}] \quad (\text{熵减反应})$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$$

$$= -152.4 - 298.2(-17.53 \times 10^{-3})$$

$$= -147.2 [\text{kJ}] \quad (\text{能自发进行})$$

$$e^\circ = \frac{-\Delta G^\circ}{nF}$$

$$= \frac{-(-147.2)}{2 \times 96487} \times 10^3, \quad (\text{请注意单位换算因子})$$

$$= 0.7627 \text{ V}$$

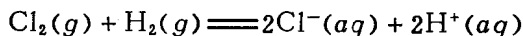
又 $e^\circ = E^\circ_{\text{H}^+/\text{H}_2} - E^\circ_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}$

$$\therefore E^\circ_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = E^\circ_{\text{H}^+/\text{H}_2} - e^\circ$$

$$= 0.0000 - 0.7627$$

$$= -0.7627 \text{ V} \quad (\text{与表 5-1 相符})$$

又如, 为了确定 $E^\circ_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}$ =? 可以计算下列反应的 ΔG° :



$$\text{若 } \Delta G^\circ = -262.4 [\text{kJ}]$$

$$\text{则 } e^\circ = \frac{-\Delta G^\circ}{nF}$$

$$= \frac{-(-262.4 \times 10^3)}{2 \times 96487}$$

$$= +1.36 \text{ V}$$

$$\text{由于} \quad \varepsilon^\circ = E^\circ_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} - E^\circ_{\text{H}^+/\text{H}_2}$$

$$\text{故} \quad E^\circ_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} = \varepsilon^\circ + E^\circ_{\text{H}^+/\text{H}_2}$$

$$= 1.36 + 0.00$$

$$= +1.36\text{V} \quad (\text{与表 5-1 相符})$$

由于电池电动势的测量比较准确，因此，不少溶液中氧化还原反应的热力学数据，可以通过 ε 的测量而较准确地确定。这就使得电化学不仅具有重大的实际意义，而且在理论研究上也很重要。

5-1-4 影响电极电位的因素

不言而喻，凡是影响电对平衡的各种因素（温度、浓度、分压等）都会影响电极电位，定量关系来自前述公式：

$$\text{在任意情况下} \quad \Delta G = -neF \quad (<0)$$

$$\text{在标准状态下} \quad \Delta G^\circ = -ne^\circ F \quad (<0)$$

因此，对于 Zn 置换出 $\text{H}_2(\text{g})$ 的反应，在标准状态下，过程自发进行的能的判据是 $\Delta G^\circ < 0$ 或 $\varepsilon^\circ > 0$ ，而质的判据是 $K_e > 1$ 。因为：

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_e$$

在非标准情况下，过程自发进行的能的判据应当是 $\Delta G < 0$ 或 $\varepsilon > 0$ 。而质的判据我们是用浓度商 S_e 与 K_e 进行比较，当 $S_e < K_e$ 时，过程才自发正向进行 [Zn 置换出 $\text{H}_2(\text{g})$]。因此，此时要求：

$$\frac{K_e}{S_e} > 1$$

类比上述关系，可以建立非标准情况下，过程自发进行的能的判据 ΔG （或 ε ）与质的判据 K_e/S_e 之间的关系为：

$$\begin{aligned} \Delta G &= -RT \ln \frac{K_e}{S_e} \\ &= -RT \ln K_e + RT \ln S_e \end{aligned}$$

$$\text{将 } \Delta G = -neF \quad \Delta G^\circ = -ne^\circ F = -RT \ln K_e \quad \text{代入上式：}$$

$$-neF = -ne^\circ F + RT \ln S_e$$

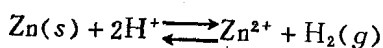
$$\text{所以} \quad \varepsilon = \varepsilon^\circ - \frac{RT}{nF} \ln S_e$$

$$\text{或} \quad \varepsilon = \varepsilon^\circ - \frac{2.303RT}{nF} \lg S_e$$

$$E_{198} = E_{298} - \frac{0.059}{n} \lg S_c$$

这就是著名的能斯特 (Nernst) 方程。

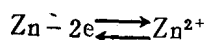
对于反应:



$$e = e^\circ - \frac{2.303RT}{nF} \lg S_c$$

$$= 0.76 - \frac{2.303RT}{2 \times F} \lg \frac{[\text{Zn}^{2+}] P_{\text{H}_2}}{[\text{H}^+]^2}$$

对于电极反应:



因为 $e = -E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}$, $e^\circ = -E^\circ_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0.76V$ (Zn 作负极, 标准氢电极作正极)

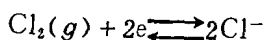
$$e = e^\circ - \frac{2.303RT}{nF} \lg S_c$$

$$-E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -E^\circ_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} - \frac{2.303RT}{2F} \lg [\text{Zn}^{2+}]$$

所以

$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = E^\circ_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} + \frac{2.303RT}{2F} \lg [\text{Zn}^{2+}]$$

同样的道理, 当电对 Cl_2/Cl^- 与标准氢电极组成原电池时, 由于它作正极, 故对于电极反应:



因为

$$e = +E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}, \quad e^\circ = +E^\circ_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} = +1.36V$$

就有

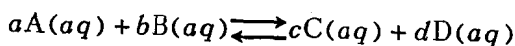
$$e = e^\circ - \frac{2.303RT}{nF} \lg S_c$$

$$+E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} = E^\circ_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} - \frac{2.303RT}{nF} \lg \frac{[\text{Cl}^-]^2}{p_{\text{Cl}_2}}$$

所以

$$E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} = E^\circ_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} + \frac{2.303RT}{nF} \lg \frac{p_{\text{Cl}_2}}{[\text{Cl}^-]^2}$$

综上所述, 对于任意一个氧化还原反应:



就有

$$e = e^\circ - \frac{2.303RT}{nF} \lg S_c$$

$$= e^\circ - \frac{2.303RT}{nF} \lg \frac{[\text{C}]^c [\text{D}]^d}{[\text{A}]^a [\text{B}]^b}$$