

环境氧化还原处理技术原理与应用

HUANJING YANGHUA HUANYUAN CHULI JISHU YUANLI YU YINGYONG

高等学校“十二五”规划教材



市政与环境工程系列研究生教材

主 编 施 悦 李 宁 李永峰
主 审 魏志刚



哈尔滨工业大学出版社

高等学校“十二五”规划教材
市政与环境工程系列研究生教材

环境氧化还原处理技术原理与应用

主编 施悦 李 宁 李永峰
主审 魏志刚



北航

C1697046

哈尔滨工业大学出版社

0621.25

18

内 容 简 介

本书可分为四大部分:氧化还原反应原理;氧化技术在废水处理中的应用;还原技术在废水处理中的应用;大气和土壤中的氧化还原过程与环境污染。每部分具体展开以下论述:氧化还原化学、水体的氧化还原平衡、氧化还原过程的动力学,化学氧化处理、湿式氧化处理、电化学氧化处理、超临界氧化技术、物理性诱导氧化技术、光催化氧化技术、联合氧化工艺,毒害有机物电解还原处理、催化铝电解还原技术、还原处理工艺、联合还原工艺,大气中污染物的转化与环境污染、土壤的氧化还原过程与环境污染。

本书可作为市政工程、环境工程、环境科学等基础与应用学科的高年级本科和研究生教材或相关专业的培训教材,也可供科研工作者参考。

图书在版编目(CIP)数据

环境氧化还原处理技术原理与应用/施悦,李宁,李永峰
主编. —哈尔滨:哈尔滨工业大学出版社,2013.8
ISBN 978-7-5603-4226-9

I. ①环… II. ①施…②李…③李… III. ①氧化还原
反应-高等学校-教材 IV. ①O621.25

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2013)第 196776 号

策划编辑 贾学斌
责任编辑 苗金英
出版发行 哈尔滨工业大学出版社
社 址 哈尔滨市南岗区复华四道街 10 号 邮编 150006
传 真 0451-86414749
网 址 <http://hitpress.hit.edu.cn>
印 刷 哈尔滨工业大学印刷厂
开 本 787mm×1092mm 1/16 印张 27.75 字数 674 千字
版 次 2013 年 8 月第 1 版 2013 年 8 月第 1 次印刷
书 号 ISBN 978-7-5603-4226-9
定 价 58.00 元

(如因印装质量问题影响阅读,我社负责调换)

《市政与环境工程系列研究生教材》编审委员会

名誉主任委员	任南琪	杨传平			
主任委员	周琪				
执行主任委员	李永峰	施悦			
委员	(按姓氏笔画排序)				
	马放	王鹏	王文斗	王晓昌	王爱杰
	毛宗强	田禹	冯玉杰	刘广民	刘文彬
	刘鸣达	刘勇弟	孙德志	那冬晨	李玉文
	李盛贤	吴晓芙	汪大永	汪群惠	张颖
	郑天凌	郑国香	季宇彬	周雪飞	陈兆波
	陈景文	赵庆良	赵晓祥	姜霞	姜金斗
	徐功娣	徐春霞	徐菁利	唐利	黄民生
	曾光明	楼国庭	蔡伟民	蔡体久	颜涌捷

《环境氧化还原处理技术原理与应用》编写人员与分工

主 编	施悦	李宁	李永峰
副主编	赵健慧	高苗	韩天雪
主 审	魏志刚		
编写人员	韩天雪、李永峰:第1章~第2章;		
	施悦:第3章~第6章;		
	李永峰:第7章、第11章~第12章;		
	李 宁:第8章~第10章;		
	高 苗、李永峰:第13章~第14章;		
	赵健慧、李永峰:第15章~第16章;		
	文字整理与图表制作:王珊珊、郭玉聪、陈春月、		
	刘方园、闫晗、万欢欢、凌梅。		

前 言

我国正处于经济快速增长时期,工业的迅速发展是经济快速增长的保证。但随着工业的发展,工业废水的排放量日益增加,工业废水对流域环境及居民健康造成了一定的影响。工业废水具有污染物种类多、成分复杂、COD 浓度高、可生化性差、毒害性大等特点。如果不对其进行有效的综合治理,必将造成严重的环境污染与生态破坏,危害人类身体健康,阻碍经济的进一步可持续发展。近几年来我国越来越注重工业废水的治理,2011 年 2 月,国务院批准了《重金属污染综合防治“十二五”规划》,以解决工业废水治理的难题。

工业废水中对生态安全造成威胁的主要是难降解的有机污染物。减少和消除工业污染源的排放,减少进入水环境中的有机污染物的数量,减少其造成污染的程度和范围,是水环境中有机污染物治理的重点。工业废水中的有机污染物主要来自化工、石油、冶金、炼焦、轻工等行业,污染物种类繁多,有的有机污染物浓度相对较高,对环境造成极大的危害。工业废水未经处理直接排放是造成水体有机污染的主要根源。按其来源可分为较易降解和难降解的有机污染物。易降解的有机污染物可直接采用生物法处理,具有较好的降解效果。而难降解的有机污染物直接采用生物处理很难达到排放的要求,很多有机污染物毒性较大,对微生物的活性造成一定的影响,故处理效果不佳。若采用物化方法处理,特别是氧化还原降解难生化处理的有机物,处理后可生化性提高,有机毒性大大降低,具有较好的降解效果。目前,利用生物法降解有机污染物的研究已相对成熟,而在氧化还原降解有机物方面还缺乏系统的阐述。

环境氧化还原处理是指将环境中呈溶解状态的无机物和有机物,通过化学反应被氧化或还原为微毒或无毒的物质,或者转化成容易与水分离的形态,从而达到处理的目的。氧化还原处理方法主要有化学氧化还原、臭氧氧化、电化学氧化还原、光催化氧化、湿式空气氧化、超声波和微波氧化、联合氧化还原等。本书详细地介绍了氧化还原的理论基础及其在废水处理中的应用,希望学生对氧化还原处理废水的方法有更进一步的了解。本书也可作为相关研究人员的参考资料。

使用本书的学校可免费获得电子课件,如有需要,可与李永峰教授联系(mr_lyf@163.com)。本书的出版得到黑龙江省自然科学基金(E200936)、黑龙江省科技攻关(GA098503-2)、中央高校基本科研业务费专项基金(HEUCFZ1103)、东北林业大学主持的“上海市重点科技攻关项目(071605122)”的支持,特此感谢。

本书由东北林业大学、哈尔滨工程大学、香港科技大学、上海工程技术大学和琼州学院的专家们撰写。由于编者业务水平和写作经验有限,书中难免存在不足之处,真诚地希望有关专家、老师及同学们在使用过程中随时提出宝贵意见,使之更加完善。

谨以此书献给李永峰教授已故的父亲李兆孟先生(1929年7月11日—1982年5月2日)。

编者

2013年1月

目 录

第 1 篇 氧化还原反应原理

第 1 章 氧化还原化学	1
1.1 氧化还原化学基础	1
1.2 电化学腐蚀	12
1.3 铁化学	17
1.4 氯化学	24
1.5 氮化学	27
第 2 章 水体的氧化还原平衡	35
2.1 引言	35
2.2 氧化还原平衡和电子活度	35
2.3 电极电位:能斯特方程和电化学电池	46
2.4 $p\varepsilon$ -pH, 电位-pH 图	55
2.5 天然水的氧化还原状况	61
2.6 络合生成物对氧化还原电位的影响	80
2.7 天然水氧化还原电位的测定	82
2.8 单一溶质的电位测定	86
第 3 章 氧化还原过程的动力学	92
3.1 引言	92
3.2 O_2 作为氧化剂的好处	92
3.3 $p\varepsilon$ 不可以针对非平衡态系统来定义	96
3.4 氧化还原过程的动力学:实例研究	97
3.5 用于水和废物处理技术中的氧化剂:一些案例研究	104
3.6 线性自由能量关系(LFERs)	111
3.7 外层电子转移的 Marcus 理论	112
3.8 亲核-亲电试剂的相互作用和涉及有机物质的氧化还原反应	116
3.9 电化学过程中金属的腐蚀	123

第 2 篇 氧化技术在废水处理中的应用

第 4 章 化学氧化处理..... 127

4.1 二氧化氯氧化 127

4.2 臭氧氧化 131

4.3 高锰酸盐氧化 135

4.4 过氧化氢氧化 139

4.5 高铁酸盐氧化 144

第 5 章 湿式氧化处理..... 154

5.1 湿式氧化概述 154

5.2 湿式氧化法的基本原理 154

5.3 湿式氧化动力学 155

5.4 湿式氧化的主要影响因素 156

5.5 湿式氧化设备与工艺流程 159

5.6 湿式氧化在水处理中的应用 165

第 6 章 电化学氧化处理..... 173

6.1 电化学氧化降解水中污染物的方法概述 173

6.2 污染物的电迁移与氧化还原过程 181

6.3 感应电 Fenton 对有机物的氧化降解 185

6.4 电化学氧化絮凝水处理方法 189

6.5 电化学氧化技术在水处理中的应用 197

第 7 章 超临界氧化技术..... 204

7.1 超临界流体 204

7.2 超临界水 207

7.3 超临界水氧化的基本原理 210

7.4 超临界水氧化反应动力学 211

7.5 超临界水氧化的工艺与反应器 215

7.6 超临界水氧化技术在废水处理中的应用 219

第 8 章 物理性诱导氧化技术..... 223

8.1 超声波氧化技术 223

8.2 微波氧化技术 231

第 9 章 光催化氧化技术..... 238

9.1 半导体光催化剂 238

9.2 光催化反应器 241

9.3	光催化反应在水处理中的应用	248
第 10 章	联合氧化工艺	253
10.1	超声波与其他技术联合处理工艺	253
10.2	臭氧-生物活性炭联合工艺	254
10.3	UV-O ₃ 联合氧化工艺	257
10.4	电化学-生物法联合处理工艺	260
10.5	臭氧-过氧化氢联合氧化工艺	261

第 3 篇 还原技术在废水处理中的应用

第 11 章	毒害有机物电解还原处理	264
11.1	毒害有机物类别及电解还原法	264
11.2	有机物还原特性及催化铁电解反应影响因素	291
11.3	毒害有机物电解还原法	299
第 12 章	催化铝电解还原技术	307
12.1	催化铝电解反应影响因素	307
12.2	催化铝电解法处理活性艳红废水机理的研究	312
12.3	催化铝电解法处理活性艳红废水时钝化现象的研究	316
12.4	用催化铝电解系统处理实际印染废水	317
第 13 章	还原处理工艺	319
13.1	催化铁电解生物预处理方法	319
13.2	化工区综合化工废水的生物预处理工程	325
13.3	印染废水的脱色及生物预处理工艺	332
第 14 章	联合还原工艺	338
14.1	催化铁法与生物法耦合短程脱氮硝化反硝化工艺	338
14.2	催化铁电解法去除废水中阴离子表面活性剂	347
14.3	曝气催化铁混凝工艺	358
14.4	镀阴极电解法及其固定床反应器的研究	367

第 4 篇 大气和土壤中的氧化还原过程与环境污染

第 15 章	大气中污染物的转化与环境污染	386
15.1	大气层的结构与大气的组成	386
15.2	大气污染物的光化学转化过程及光化学烟雾的形成	390
15.3	臭氧层的形成与耗损	403
15.4	酸性降水	406
第 16 章	土壤的氧化还原过程与环境污染	412
16.1	土壤的氧化还原状况	412
16.2	氧化还原过程与土壤发生	417
16.3	氧化还原反应与重金属污染	421

16.4 氧化还原反应与有机污染物的降解..... 425

16.5 氧化还原反应与土壤酸化..... 426

16.6 氧化还原反应与地表水体的富营养化..... 429

16.7 氧化还原反应与温室气体排放..... 431

参考文献..... 433

第 1 篇 氧化还原反应原理

第 1 章 氧化还原化学

氧化还原反应在天然水和水处理中都有很重要的作用。天然水被有机物污染后与水中的溶解氧发生氧化还原反应,使得水中溶解氧的含量下降,导致鱼类死亡。一个分层的湖泊,由于氧化还原的气氛不同,其上下层的物质形态也会有所不同,上层多为氧化态,而下层多为还原态。底泥处于厌氧的条件中,因此还原性很强,可把 C 还原为-4 价,形成 CH_4 。水中三氮盐的转化及重金属形态的转化都与氧化还原反应有直接的关系。在水处理中,常会用到一些化学氧化剂,如 Cl_2 、 ClO_2 、 MnO_4^- 、 H_2O_2 、 O_3 等,处理的效果不仅与氧化剂的强弱有关,氧化速率也是至关重要的。在许多重要的氧化还原反应中,微生物起到催化作用。微生物参与的氧化还原作用是生物处理(如活性污泥、生物滤池、厌氧消化等废水处理)方法的基础,同时这些氧化还原反应还对水中营养物质、污染物的转化有着重要意义。此外,金属的腐蚀以及水质分析也都与氧化还原化学密不可分。

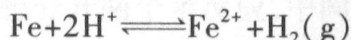
本章将在氧化还原化学理论知识的基础上,重点介绍 $p\varepsilon$ - pH 图、氮化学、铁化学、金属腐蚀、氯化学和高级氧化方法等。

1.1 氧化还原化学基础

氧化还原化学的本质与电子转移有关,因此又称电化学。氧化是失电子过程,还原则是得电子过程。在反应中,还原剂被氧化失电子,而氧化剂被还原得电子。还原剂是电子给予体,氧化剂是电子受体。这与酸碱化学类似,在酸碱化学中,酸是质子给予体,碱是质子受体。

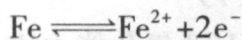
1.1.1 氧化还原反应的化学计量关系

一个氧化还原反应可以分解为两个半反应,例如

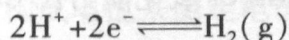


可把它分解为

氧化反应



还原反应

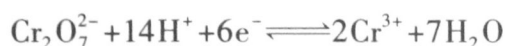


这有助于理解一个氧化还原反应的本质,也有助于写出一个平衡的氧化还原反应的方程式。例如,在用铬法测定水中含有的 $\text{COD}(\text{COD}_{\text{Cr}})$ 时,用 Fe^{2+} 回滴过量 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 的反应,可以通过下列方法写出:

氧化反应



还原反应



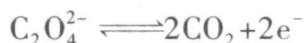
为了保持电子的得失平衡,将氧化反应式乘以 6,再与还原反应式相加,得



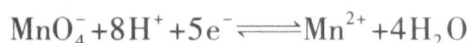
表面的化学计量关系及实质的电子得失关系该反应均已达到平衡,在计算中必须使用这样的平衡方程式。

又如,用锰法测定 COD(COD_{Mn})时,用草酸钠回滴过量高锰酸钾的反应,可以根据两个半反应写出:

氧化反应



还原反应



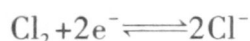
总反应为



COD 是用化学氧化剂氧化有机污染物,以消耗氧化剂相当于氧的量表示的指标,计算时需弄清化学计量关系。

在水处理中,常用氯化化合物作为氧化剂杀菌消毒,含氯化化合物的杀菌强度常用“百分有效氯”表示。

还原 Cl₂ 时,有如下半反应



每消耗 1 mol 电子需要 Cl₂ 35.5 g。

还原 NaOCl 时,有如下半反应



每消耗 1 mol 电子需要 NaOCl 的量为

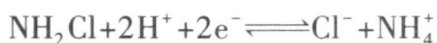
$$\left[\frac{1}{2}(23+16+35.5) \right] \text{g} \approx 37.25 \text{ g}$$

因此,37.25 g NaOCl 与 35.5 g Cl₂ 的氧化能力相当,NaOCl 的百分有效氯为

$$\frac{35.5}{37.25} \times 100\% \approx 95\%$$

意思是与 Cl₂ 同样质量的 NaOCl,它的氧化能力只有 Cl₂ 的 95%。

一氯胺有如下半反应



消耗 1 mol 电子需要 NH₂Cl 的量为

$$\left[\frac{1}{2}(14+2+35.5) \right] \text{g} = 25.75 \text{ g}$$

因此 NH₂Cl 的百分有效氯为

$$\frac{35.5}{25.75} \times 100\% \approx 138\%$$

说明同样质量的 NH₂Cl 和 Cl₂,NH₂Cl 氧化能力比 Cl₂ 强。

1.1.2 氧化还原平衡

1. 电极电位

如果把一个氧化还原反应的两个半反应置于两个室中进行,如 Zn 和 CuSO_4 的置换反应,为了保持离子流动,中间要用盐桥连接,如图 1.1 所示。

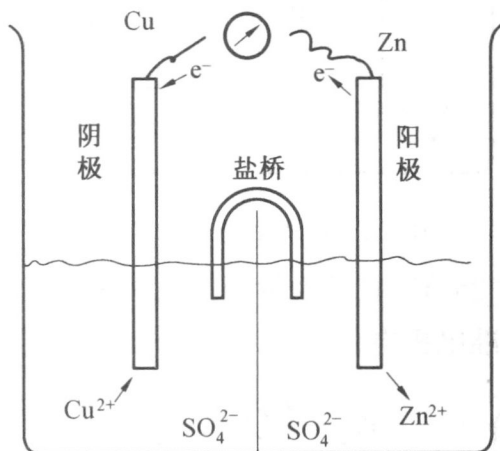


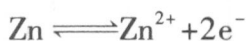
图 1.1 电极电位示意图(1)

Zn 与 CuSO_4 溶液的反应为

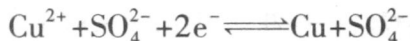


两个半反应分别为

氧化反应



还原反应



Zn 棒和 Cu 棒做电极, Zn 棒为阳极, Cu 棒为阴极。氧化反应总在阳极,而还原反应总在阴极。Zn 棒有溶解变为 Zn^{2+} 并释放电子的趋势,而溶液中的 Cu^{2+} 有得到电子变为 Cu 在 Cu 棒上析出的趋势。用导线连接两极并在中间接上高阻抗的伏特计,可观察到两极间存在电位差。即化学原电池的工作原理,可以把化学能转化为电能。

$$E_{\text{电池}} = E_{\text{ox}} + E_{\text{red}}$$

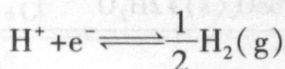
式中 $E_{\text{电池}}$ ——原电池的电动势;

E_{ox} ——氧化半反应的电极电位;

E_{red} ——还原半反应的电极电位。

有许多氧化还原反应都是在溶液中发生的,如 Fe^{2+} 滴定 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 的反应,电子转移直接发生在溶液中的物种之间。如果想分开两个半反应,中间用盐桥连接,在两室中各放入一根铂电极,用导线相连时也会有电流通过,如图 1.2 所示。可以看出,每个氧化还原反应都存在电极电位。

可以用已知电极电位的半反应构成电池来测定电极电位。规定:



H^+ 活度为 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $p_{\text{H}_2} = 1 \text{ atm}$ ($1 \text{ atm} = 101\,325 \text{ Pa}$), 25°C 时,电极电位为零,即 $E^\circ = 0$ 。

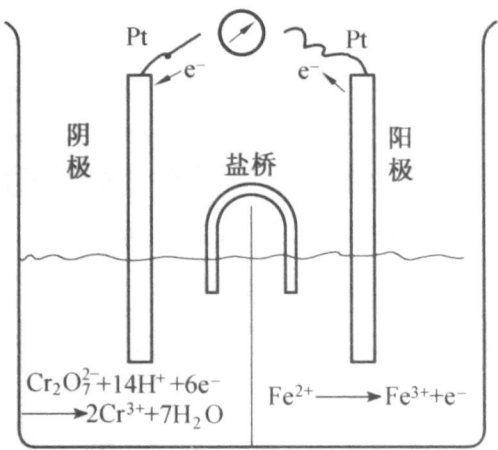


图 1.2 电极电位示意图(2)

E° 称标准电极电位,指在 25 ℃,有关物种活度都为 1 mol · L⁻¹时的电极电位。
例如 $\text{I}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{I}^-$ 的标准电极电位可以用图 1.3 中的装置测定。

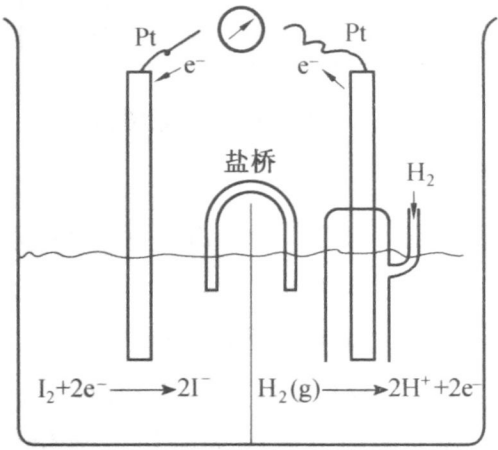


图 1.3 标准电极电位测定示意图

将条件设置为 25 ℃, $p_{\text{H}_2} = 1 \text{ atm}$, H^+ 和 I^- 的活度均为 1 mol · L⁻¹, 此时测定的电动势即 $\text{I}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{I}^-$ 的标准电极电位。由于

$$E^\circ_{\text{电池}} = E^\circ_{\text{ox}} + E^\circ_{\text{red}}$$

E°_{ox} 规定为零, 则 $E^\circ_{\text{电池}} = E^\circ_{\text{red}}$

表 1.1 列出了水化学中常见的氧化还原半反应的标准电极电位, 根据国际纯化学与应用化学联合会的约定, 表中 E° 指写成还原半反应时的标准电极电位。

表 1.1 标准电极电位(25 ℃)

反 应	E°/V	$\text{p}\epsilon^\circ (\frac{1}{n} \lg K)$
$\text{O}_3(\text{g}) + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{O}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}$	+2.07	+35.0
$\text{Ag}^{2+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}^+$	+2.0	+33.8
$\text{PbO}_2(\text{s}) + 4\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{PbSO}_4(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}$	+1.68	+28.4
$\text{Mn}^{4+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{3+}$	+1.65	+27.9
$2\text{HOCl} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cl}_2(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}$	+1.60	+27.0
$2\text{HOBr} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Br}_2(\text{l}) + 2\text{H}_2\text{O}$	+1.59	+26.9

续表 1.1

反 应	E°/V	$p\varepsilon^{\circ}(\frac{1}{n}\lg K)$
$MnO_4^-+8H^++5e^-\rightleftharpoons Mn^{2+}+4H_2O$	+1.51	+25.5
$Au^{3+}+3e^-\rightleftharpoons Au(s)$	+1.5	+25.3
$2HOI+2H^++2e^-\rightleftharpoons I_2(s)+2H_2O$	+1.45	+24.5
$Cl_2(aq)+2e^-\rightleftharpoons 2Cl^-$	+1.39	+23.5
$Cl_2(g)+2e^-\rightleftharpoons 2Cl^-$	+1.36	+23.0
$Cr_2O_7^{2-}+14H^++6e^-\rightleftharpoons 2Cr^{3+}+7H_2O$	+1.33	+22.5
$O_2(aq)+4H^++4e^-\rightleftharpoons 2H_2O$	+1.27	+21.5
$2NO_3^-+12H^++10e^-\rightleftharpoons N_2(g)+6H_2O$	+1.24	+21.0
$O_2(g)+4H^++4e^-\rightleftharpoons 2H_2O$	+1.23	+20.8
$MnO_2(s)+4H^++2e^-\rightleftharpoons Mn^{2+}+2H_2O$	+1.23	+20.8
$ClO_2+e^-\rightleftharpoons ClO_2^-$	+1.15	+19.44
$Br_2+2e^-\rightleftharpoons 2Br^-$	+1.09	+18.4
$Fe(OH)_3(s)+3H^++e^-\rightleftharpoons Fe^{2+}+3H_2O$	+1.06	+17.9
$2Hg^{2+}+2e^-\rightleftharpoons Hg_2^{2+}$	+0.91	+15.4
$NO_2^-+8H^++6e^-\rightleftharpoons NH_4^++2H_2O$	+0.89	+15.0
$NO_3^-+10H^++8e^-\rightleftharpoons NH_4^++3H_2O$	+0.88	+14.9
$NO_3^-+2H^++2e^-\rightleftharpoons NO_2^-+H_2O$	+0.84	+14.2
$Ag^++e^-\rightleftharpoons Ag(s)$	+0.8	+13.5
$Fe^{3+}+e^-\rightleftharpoons Fe^{2+}$	+0.77	+13.0
$I_2(aq)+2e^-\rightleftharpoons 2I^-$	+0.62	+10.48
$MnO_4^-+2H_2O+3e^-\rightleftharpoons MnO_2(s)+4OH^-$	+0.59	+10.0
$I_3^-+2e^-\rightleftharpoons 3I^-$	+0.54	+9.12
$SO_4^{2-}+8H^++6e^-\rightleftharpoons S(s)+4H_2O$	+0.35	+6.0
$SO_4^{2-}+10H^++8e^-\rightleftharpoons H_2S(g)+4H_2O$	+0.34	+5.75
$Cu^{2+}+2e^-\rightleftharpoons Cu(s)$	+0.34	+5.7
$N_2(g)+8H^++6e^-\rightleftharpoons 2NH_4^+$	+0.28	+4.68
$Hg_2Cl_2(s)+2e^-\rightleftharpoons 2Hg(l)+2Cl^-$	+0.27	+4.56
$SO_4^{2-}+9H^++8e^-\rightleftharpoons HS^-+4H_2O$	+0.24	+4.13
$AgCl(s)+e^-\rightleftharpoons Ag(s)+Cl^-$	+0.22	+3.72
$S_4O_6^{2-}+2e^-\rightleftharpoons 2S_2O_3^{2-}$	+0.18	+3.0
$S(s)+2H^++2e^-\rightleftharpoons H_2S(g)$	+0.17	+2.9

续表 1.1

反 应	E°/V	$\text{p}\varepsilon^\circ(\frac{1}{n}\lg K)$
$\text{CO}_2(\text{g})+8\text{H}^++8\text{e}^-\rightleftharpoons\text{CH}_4(\text{g})+2\text{H}_2\text{O}$	+0.17	+2.87
$\text{Cu}^{2+}+\text{e}^-\rightleftharpoons\text{Cu}^+$	+0.16	+2.7
$\text{H}^++\text{e}^-\rightleftharpoons\frac{1}{2}\text{H}_2(\text{g})$	0	0
$6\text{CO}_2(\text{g})+24\text{H}^++24\text{e}^-\rightleftharpoons\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{葡萄糖})+6\text{H}_2\text{O}$	-0.01	-0.20
$\text{SO}_4^{2-}+2\text{H}^++2\text{e}^-\rightleftharpoons\text{SO}_3^{2-}+\text{H}_2\text{O}$	-0.04	-0.68
$\text{Pb}^{2+}+2\text{e}^-\rightleftharpoons\text{Pb}(\text{s})$	-0.13	-2.2
$\text{CO}_2(\text{g})+\text{H}^++2\text{e}^-\rightleftharpoons\text{HCOO}^-(\text{甲酸盐})$	-0.31	-5.23
$\text{Cr}^{3+}+\text{e}^-\rightleftharpoons\text{Cr}^{2+}$	-0.41	-6.9
$\text{Cd}^{2+}+2\text{e}^-\rightleftharpoons\text{Cd}(\text{s})$	-0.40	-6.8
$\text{Fe}^{2+}+2\text{e}^-\rightleftharpoons\text{Fe}(\text{s})$	-0.44	-7.4
$\text{Zn}^{2+}+2\text{e}^-\rightleftharpoons\text{Zn}(\text{s})$	-0.76	-12.8
$\text{Al}^{3+}+3\text{e}^-\rightleftharpoons\text{Al}(\text{s})$	-1.68	-28.4
$\text{Mg}^{2+}+2\text{e}^-\rightleftharpoons\text{Mg}(\text{s})$	-2.37	-40.0
$\text{Na}^++\text{e}^-\rightleftharpoons\text{Na}(\text{s})$	-2.72	-46.0

注意:本书写 $E=E_{\text{ox}}+E_{\text{red}}$ 和 $E^\circ=E_{\text{ox}}^\circ+E_{\text{red}}^\circ$, 其中 E_{ox} 或 E_{ox}° 是氧化半反应形式的电极电位,与还原半反应形式的电极电位差一个负号。如



电池的电动势与自由能有关,关系式为

$$\Delta G=-nFE \tag{①}$$

$$\Delta G^\circ=-nFE^\circ \tag{②}$$

- 式中 ΔG ——自由能的变化;
 n ——参与反应的电子数;
 F ——法拉第常数;
 E ——电动势或电极电位;
 ΔG° ——标准生成自由能的变化;
 E° ——标准电动势或标准电极电位。

上述公式是根据体系的自由能由于做电功($W_{\text{电}}$)而减少推导而来的,即

$$\Delta G=-W_{\text{电}}=-E\times nF=-nFE$$

因此原则上可以从 ΔG° 的数据计算得到 E° 值。

2. 能斯特方程

自由能的变化与溶液中反应物及产物活度的关系式(化学反应等温式)为

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$$

对反应



$$Q = \frac{\{C\}^c \{D\}^d}{\{A\}^a \{B\}^b}$$

将式②两边除以 $-nF$ 得

$$\frac{\Delta G}{-nF} = \frac{\Delta G^\circ}{-nF} + \frac{RT}{-nF} \ln Q$$

将式①和式②代入上式后得

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln Q \quad (3)$$

式③即为能斯特方程。

将 $T = 298 \text{ K}$, $R = 8.31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, $F = 96\,500 \text{ C}$ 代入式③, 并把自然对数换算成常用对数, 则式③可以简化为

$$E = E^\circ - \frac{0.059}{n} \lg Q$$

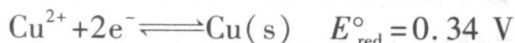
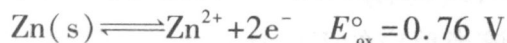
反应达到平衡时, $\Delta G = 0$, 故 $E = 0$, 则 Q 即为平衡常数 K , 有

$$E^\circ = -\frac{0.059}{n} \lg K \quad (4)$$

因此平衡常数可以根据 25°C 时电池电动势来求算。

【例 1.1】求 25°C 时 $\text{Zn(s)} + \text{Cu}^{2+} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + \text{Cu(s)}$ 反应的平衡常数。

解 该反应可写成两个半反应, 根据表 1.1 查得相应的 E° 。



氧化还原电位

$$E^\circ = E_{\text{ox}}^\circ + E_{\text{red}}^\circ = 1.10 \text{ V}$$

根据式④

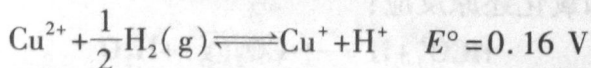
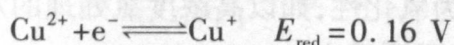
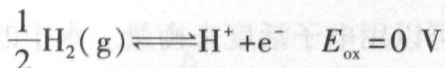
$$E^\circ = -\frac{0.059}{2} \lg K$$

解得

$$K = 10^{37.2}$$

利用能斯特方程可以根据溶液中参与氧化还原反应的反应物及产物的活度来计算体系的氧化还原电位, 同样也可根据氧化还原电位计算溶液中有关物种的活度。研究人员根据这一原理制成了分析仪器——pH 计和离子活度计。

能斯特方程也用于溶液中有关物种活度与半反应电极电位之间的相互换算。这是由于每个半反应都可以与氢电极组成电池, 如



有