

第五章

氧化还原反应与电化学

历史回顾

■4.1溶液及其浓度表示方法

■4.2溶解度与相似相溶原理

■4.3分配定律与萃取分离

■4.4溶液的通性

■4.5溶液中的离子平衡与离子互换反应

●酸碱平衡

●沉淀-溶解平衡

历史回顾

■ 2.1 焓变与变化过程方向

■ 2.2 熵变与变化过程方向

● 热力学第三定律

■ 2.3 吉布斯函数变与变化过程方向

■ 2.4 化学反应的限度-化学平衡

● 范特霍夫等温式

● 范特霍夫方程式

氧化还原反应



$\Delta_r G_m^\ominus$

-220.02 kJ/mol



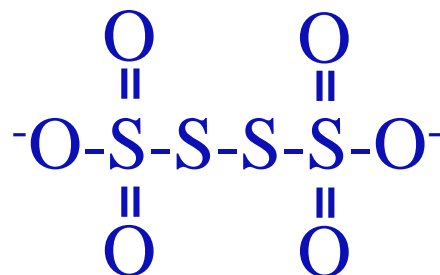
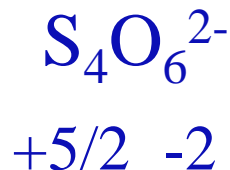
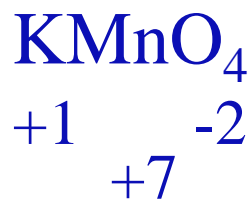
5.1. 氧化数

氧化数

氧化数：将每个键的电子指定给电负性大的原子后某元素的一个原子所带的表观电荷数。

- 分子/离子内元素的氧化数之和为0/离子电荷数
- 单质的氧化数：0
- 碱金属、碱土金属化合物：+1, +2
- 卤化物中的卤素：-1
- 氢化物中的氢：一般为+1 (NaH; CaH₂等中为-1)
- 氧化物中的氧：一般为-2 (H₂O₂, Na₂O₂中为-1; KO₂中为-1/2; OF₂中为+2)

氧化数与化合价



	CH_4	CH_3Cl	CH_2Cl_2	CHCl_3	CCl_4
氧化数:	-4	-2	0	+2	+4
化合价:	4	4	4	4	4

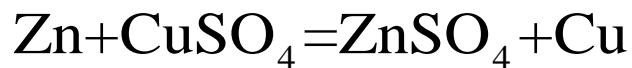
氧化数升高 失去电子 被氧化 还原剂

氧化数降低 得到电子 被还原 氧化剂

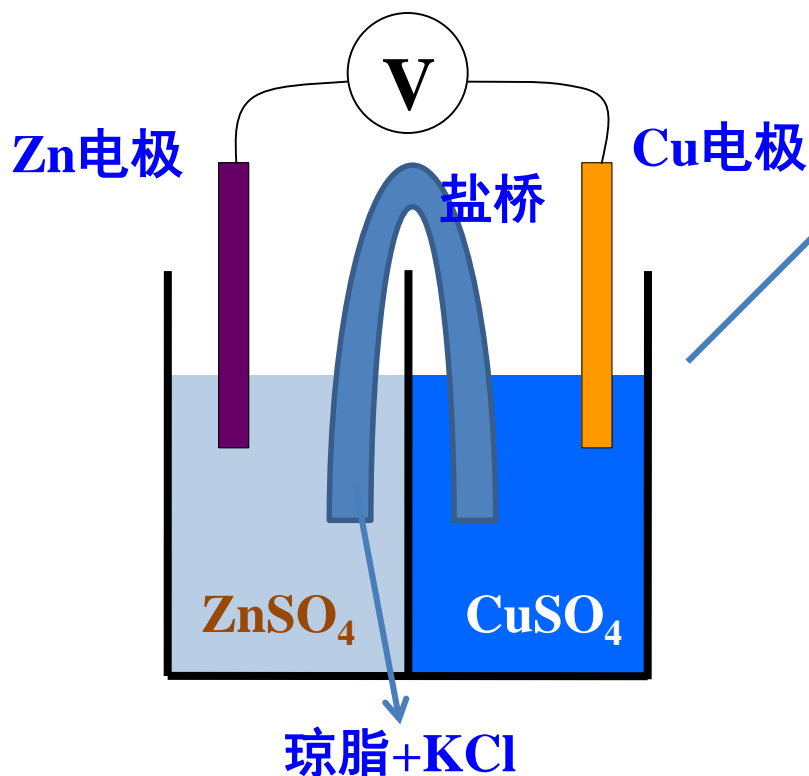
5.2

原电池及原电池电动势

原电池



$$\Delta_r G_m^\ominus = -212.55 \text{ kJ/mol}$$



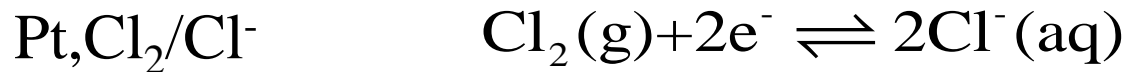
铜-锌原电极（丹聂耳电池）

电对	半反应
Zn ²⁺ /Zn	Zn ²⁺ (aq) + 2e ⁻ = Zn ← 升、失、氧化、阳极
Cu ²⁺ /Cu	Cu ²⁺ (aq) + 2e ⁻ = Cu → 降、得、还原、阴极

书写规则：氧化态/还原态

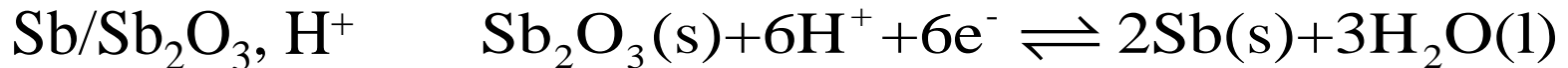
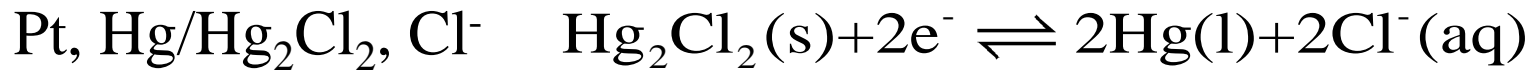
电极的类型

1. 金属（包含汞齐）与其阳离子或者气体（氢、氧、卤素）与其对应离子组成的电极

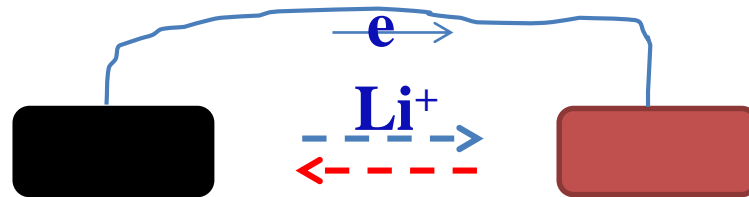


电极的类型

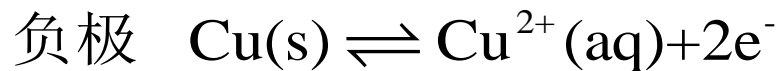
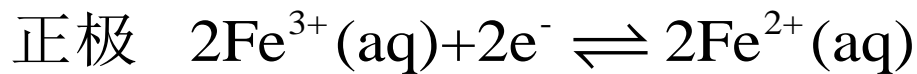
2. 金属-难溶盐电极与金属-难溶氧化物电极



3. 惰性导电材料-溶液电极

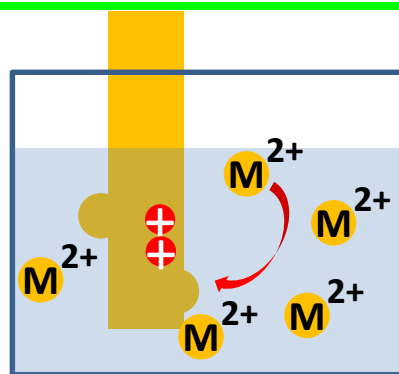
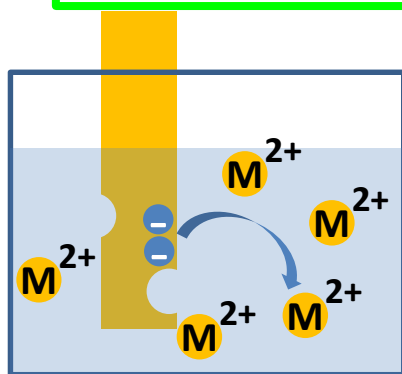


原电池的符号表示



Why?

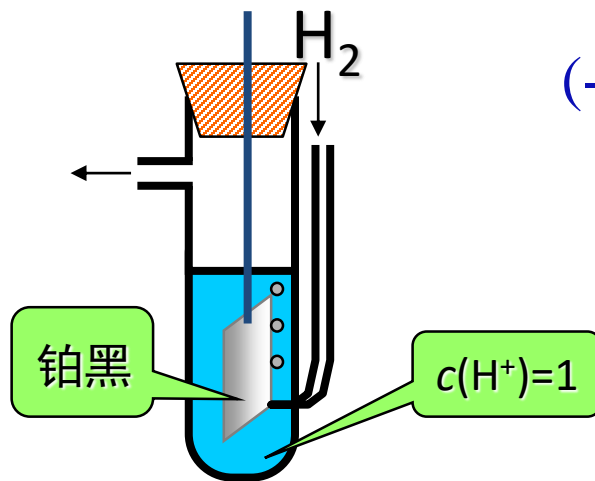
标准电极电势



电极电势
的绝对值
无法测量
why?

标准氢电极
(NHE)

$$\varphi^{\ominus}(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0\text{V}$$



Pt, $\text{H}_2(100\text{kPa})/\text{H}^+(1\text{mol/L})$

(-)标准氢电极 || 待测电极(+)

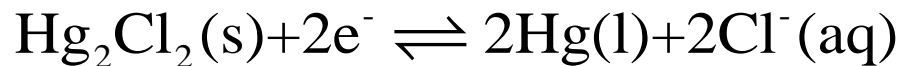
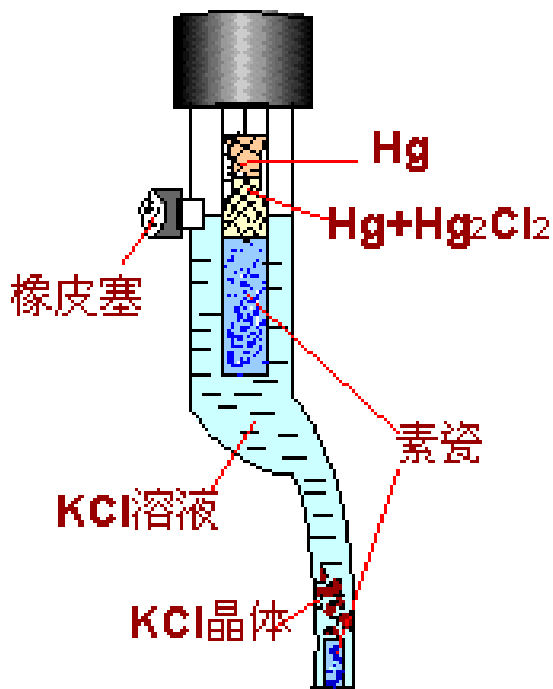
$$\varphi^{\ominus}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0.3419\text{V}$$

$$\varphi^{\ominus}(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0.7618\text{V}$$

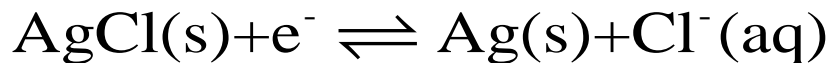
$$\varphi^{\ominus}(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1.507\text{V}$$

二级标准电极

实际测量时采用一些易制备，电势稳定，使用方便的参比电极—甘汞电极、银—氯化银电极作二级标准电极。



$$\varphi^\ominus(\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}) = ? \text{ V}$$

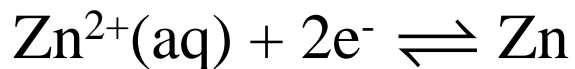


$$\varphi^\ominus(\text{AgCl/Ag}) = 0.222\text{V}$$

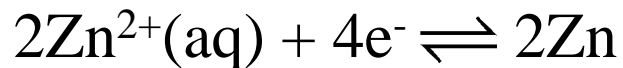
为什么这些标准电极的电极电势相对稳定？为什么需要指出温度？

标准电极电势~电动势

- 标准状态、298.15K、水溶液；
- 采用还原电势；
- 数值越大代表氧化性能强；
- 与电极反应的化学计量数无关



$$\varphi^{\ominus}(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0.7618\text{V}$$



原电池电动势 (E) : 正极的电极电势-负极的电极电势

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

吉布斯函数变~电动势



$$\Delta G = W_{\text{有, max}}$$

$$W_{\text{电}} = qE$$

z : 反应中的电子转移数



F : 法拉第常数

96485C/mol

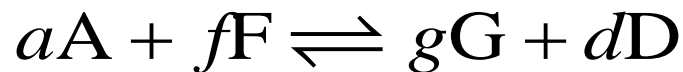
$$\Delta_r G_m = -zFE$$



$$\Delta_r G_m^\ominus = -zFE^\ominus$$

准静态过程与可逆电池

能斯特 (Nernst) 公式



$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln \frac{(c_G/c^\ominus)^g \cdot (c_D/c^\ominus)^d}{(c_A/c^\ominus)^a \cdot (c_f/c^\ominus)^f} = \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln J$$

$$-zFE = -zFE^\ominus + RT \ln J \quad \rightarrow \quad E = E^\ominus - \frac{RT}{zF} \ln J \quad \rightarrow \quad E = E^\ominus - \frac{0.059}{z} \lg J$$



$$\varphi = \varphi^\ominus - \frac{0.059}{z} \lg \frac{c_{\text{还原态}}^a}{c_{\text{氧化态}}^b} = \varphi^\ominus + \frac{0.059}{z} \lg \frac{c_{\text{氧化态}}^a}{c_{\text{还原态}}^b}$$

$$\varphi = \varphi^\ominus - \frac{0.059}{z} \lg J$$

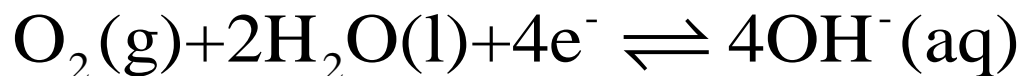
能斯特公式的应用

计算298K, 锂电极为 $c(\text{Li}^+) = 0.001 \text{ mol/L}$ 时的电极电势。



$$\varphi = \varphi^\ominus + \frac{0.059}{z} \lg \frac{c_{\text{氧化态}}^a}{c_{\text{还原态}}^b} = \varphi^\ominus + \frac{0.059}{1} \lg \frac{0.001}{1} = -3.2175(\text{V})$$

计算298K, $c(\text{OH}^-) = 0.1 \text{ mol/L}$, $p(\text{O}_2) = 100 \text{ kPa}$ 时电对 O_2/OH^- 的电极电势。



$$\varphi = \varphi^\ominus + \frac{0.059}{z} \lg \frac{p(\text{O}_2)/p^\ominus}{c(\text{OH}^-)/c^\ominus} = 0.401 + \frac{0.059}{4} \lg \frac{1}{0.1^4} = 0.461(\text{V})$$

能斯特公式的应用

计算298K, $c(\text{MnO}_4^-) = c(\text{Mn}^{2+}) = 1 \text{ mol/L}$, $c(\text{H}^+) = 0.1 \text{ mol/L}$ 时电对 $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ 的电极电势。



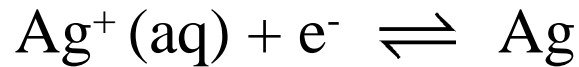
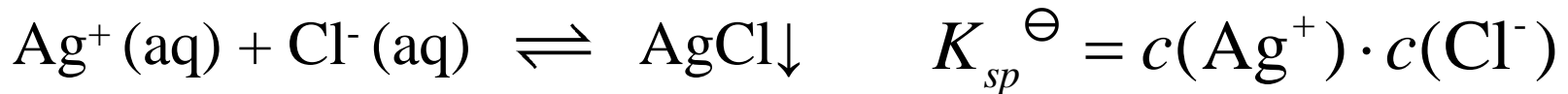
$$\varphi = \varphi^\ominus + \frac{0.059}{z} \lg \frac{c_{\text{氧化态}}^a}{c_{\text{还原态}}^b} = 1.507 + \frac{0.059}{5} \lg \frac{1 * 0.1^8}{1} = 1.413(\text{V})$$



课堂讨论：使用能斯特方程解释 MnO_4^- 在不同pH环境下被还原得到的产物不同的原因。

能斯特公式的应用

已知 $\varphi^\ominus(\text{Ag}^+/\text{Ag})$ 为 0.799V，在含有电对 Ag^+/Ag 的系统中，加入 NaCl 溶液至 $c(\text{Cl}^-) = 1.00 \text{ mol/L}$ 时，计算 $\varphi(\text{Ag}^+/\text{Ag})$ 的值。



$$\begin{aligned} \varphi(\text{Ag}^+/\text{Ag}) &= \varphi^\ominus(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + \frac{0.059}{1} \lg c(\text{Ag}^+) = 0.799 + 0.059 \lg \frac{K_{sp}^\ominus}{c(\text{Cl}^-)} \\ &= 0.799 + 0.059 \lg \frac{1.77 \cdot 10^{-7}}{1.00} = 0.222(\text{V}) \end{aligned}$$

电极电势的应用

- 判断原电池的正负极，计算电动势

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

- 判断氧化还原反应方向：

- $E > 0$, 反应正向进行

- $E < 0$, 反应反向进行

- $E = 0$, 反应处于平衡态

$$\Delta_r G_m = -zFE$$

- 判断氧化性能强弱

$$\varphi^{\ominus}(\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}) > \varphi^{\ominus}(\text{NiO}_2/\text{Ni}^{2+}) > \varphi^{\ominus}(\text{ClO}^-/\text{Cl}^-) > \varphi^{\ominus}(\text{ClO}_3^-/\text{Cl}^-) > \varphi^{\ominus}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$$

电动势与化学平衡

$$E = E^{\ominus} - \frac{0.059}{z} \lg J \quad \longrightarrow \quad E^{\ominus} = \frac{0.059}{z} \lg K^{\ominus} \quad \longrightarrow \quad \lg K^{\ominus} = \frac{zE^{\ominus}}{0.059}$$

例：反应 $\text{Sn(s)} + \text{Pb}^{2+}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Pb(s)} + \text{Sn}^{2+}(\text{aq})$ 在标准状态能否自发进行？其平衡常数是多少？在 $c(\text{Pb}^{2+}) = 0.1 \text{ mol/L}$, $c(\text{Sn}^{2+}) = 1 \text{ mol/L}$ 时能否自发进行？（298K）

$$E^{\ominus} = \varphi^{\ominus}(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) - \varphi^{\ominus}(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) = -0.1262 - (-0.1375) = 0.0113 \text{ V}$$

$$\lg K^{\ominus} = \frac{zE^{\ominus}}{0.059} = \frac{2 * 0.0113}{0.059} = 0.383 \quad K^{\ominus} = 2.42$$

$$E = E^{\ominus} - \frac{0.059}{z} \lg J = 0.0113 - \frac{0.059}{2} \lg \frac{1}{0.1} = -0.0182 \text{ V}$$

5.3

金属腐蚀与防腐

金属的化学腐蚀

铁的氧化:



钢的脱碳:



氢脆:



止氢能源汽车成为主流。

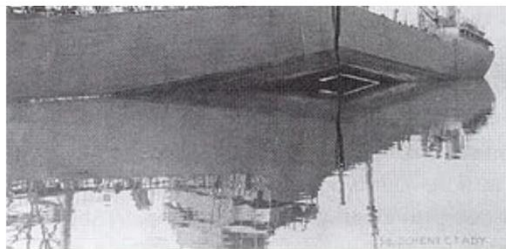
了驯服这个顽皮的元素，甚至还出现了一个门学科分支。今天，我们就来了解一下这个异元素的你不知道的另一面。



幸存的四艘自由轮之一的 SS John W. Brown 号 图片来源: wikipedia

战时，为了运输士兵和物资，美军建造了数艘油轮——自由轮（Liberty Ships）。不过，自由轮很快成了灾难片现场。

2710艘自由轮中，近1500艘出现了严重的裂。在严寒而又波涛汹涌的海面上，一些自由轮甚至断成了两节。其中最出名的就是就是 S. Schenectady 号油轮。

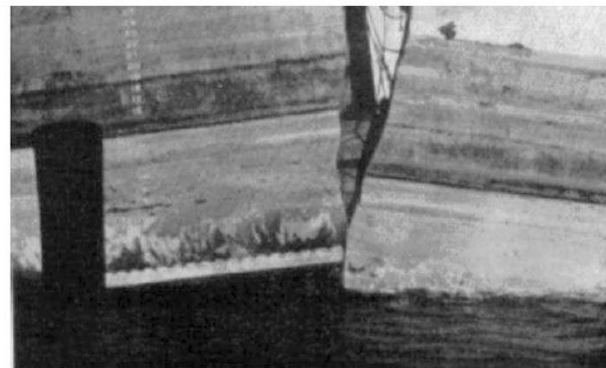
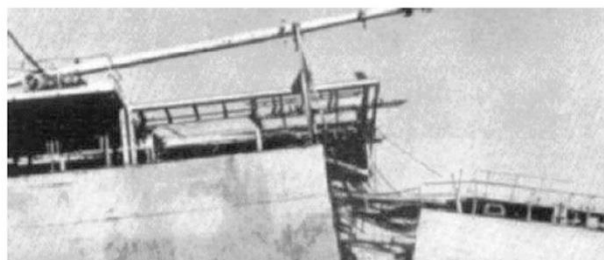


裂成两半的自由轮 S.S. Schenectady 号 图片来源: wikipedia

1943年1月16日的晚上，俄勒冈州Swan Island造船厂发出巨响，尚未交付的 S.S. Schenectady 裂成了两半。

因为这是该造船厂造的第一艘船，所以引起了恐慌。实际上在那年3月，另一艘自由轮 the Esso Manhattan 号在进入纽约湾的时候也裂开了。

自由轮以一个月140艘的速度沉没。自由轮在当时的造价是每艘约200万美金，相当于现在的3600万美金。这种沉船速度为美军带来了巨大的损失。问题究竟出在哪儿了呢？



裂开的自由轮 图片来源: tf.uni-kiel.de

战争时期没有人知道答案，不过大家还是找到了解决方法，那就是打补丁。美国造船厂在裂缝处用钢板打补丁，防止轮船进一步开裂。这个方法还挺有效，因此后来这些防开裂钢板就叫做止裂铆缝（crack arrestor）。

在这个措施全面实施后，一个月里就只有20艘自由轮沉没，数量速降到了之前的七分之一。

二战后，美国海军研究实验室的物理学家乔治·欧文（George Irwin）利用自由轮的数进行了研究，终于找到了让轮船开裂沉没的凶手——氢。





原来在20世纪初，一些新的焊接技术被发明了出来，比如手工电弧焊（SMAW）和焊条焊接。电焊时，电弧或乙炔燃烧的热量会熔化金属，让两块金属焊接在一起。

在电焊技术出现前，拼接轮船的金属板用的是铆接技术。铆接技术有不少缺点，比如需要受过专门训练的技工，这让铆接工的成本占到轮船组装人力成本的三分之一之巨。此外，铆接时需要把几块金属板交叠，这不但会增加船体的重量，还会增加成本。



船体铆接 图片来源: boat-building.org

由于缺乏熟练的铆接工，美国联邦海事委员要求美国的造船厂用焊接替代铆接。这样一来，轮船的交货速度迅速提高了。在1930-1937年

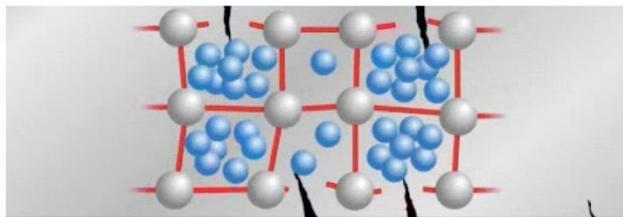


船体铆接 图片来源: boat-building.org

由于缺乏熟练的铆接工，美国联邦海事委员要求美国的造船厂用焊接替代铆接。这样一来，轮船的交货速度迅速提高了。在1930-1937年间，美国的造船厂才制造了71艘船。但是用上电焊技术后，在1939-1945年间美国造船厂造了5777艘船。

制造一艘自由轮只需要5天。在1941-1945年间，美国的18个造船厂就用焊接技术为美军制造了2710艘自由轮。

但是，当时的人们不知道的是，焊接时会产生单原子氢（H），而单原子氢会钻入金属中形成氢气（H₂）。



氢气在金属晶粒附近聚集起来，破坏金属的结构，让金属胀气变脆。有时氢气在金属内能累积到18.7兆帕，也就是地表气压187倍的高压。这个现象被命名为氢脆（hydrogen embrittlement）。



氢脆的现象最早是在1875年由 W. H. Johnson 发现的。不过，在自由轮大量出事前，大家还不知道氢有这么强的破坏力。在把裂开的自由轮归因于氢脆后，欧文开创了断裂力学和材料强度的学科分支，建筑业和制造业也终于开始重视这种邪门的元素了。

需要指出的是，直到现在，研究者还没有完全搞清楚氢脆的原理，也无法预测材料在何时何处会出现氢脆，因此最好的方法还是预防。

刚才说到，电焊尤其容易释放氢原子，这是因为电弧和焊条表面的纤维素涂层或空气中的水蒸汽接触，会产生单原子氢。现在出现了一种叫做低氢焊条的材料，它可以减少单氢原子的产生，适用于焊接高强度的钢材。



旧金山-奥克兰海湾大桥 图片来源: wikipedia

2013年, 美国的旧金山-奥克兰海湾大桥为即将到来的通车进行测试。这座大桥是加州历史上最昂贵的公共建筑, 也是被吉尼斯世界纪录收录的最宽的桥。

不过, 在通车前的测试中工程师发现了问题: 负责把桥面架设在水泥柱上的保险螺栓在测试运行2周后就出现了裂痕, 让旧金山-奥克兰海湾大桥险些变成美式断桥。

在测试中, 96个保险螺栓里30个坏掉了。后来发现, 这就是氢脆引起的。更换螺栓花费了加利福尼亚州运输部2500万美金, 是预估的5倍, 引发舆论哗然。



Figure 1: Cross section of a bolt showing fast fracture region and progressive hydrogen induced cracking (right) phases of hydrogen embrittlement. ©CALTRANS, 2013

发生氢脆的保险螺栓横断面

当然, 有时氢是在制造过程中扩散到金属里的。电镀和清洗的过程也可能会产生单原子氢, 这些单原子氢就有可能污染金属。

比如, 为了防腐蚀, 一些螺栓常会做一层镀锌。在镀锌的时候就有可能产生单原子氢。因为镀锌的问题, 美国空军设立了低氢脆性镀锌的标准, 要求承包商遵照执行。为了去除氢, 螺栓的供应商通常在镀锌后对螺栓进行烘焙(如在200摄氏度的环境中烤数小时), 让氢气从螺栓中逸出。



发生氢脆的保险螺栓横断面

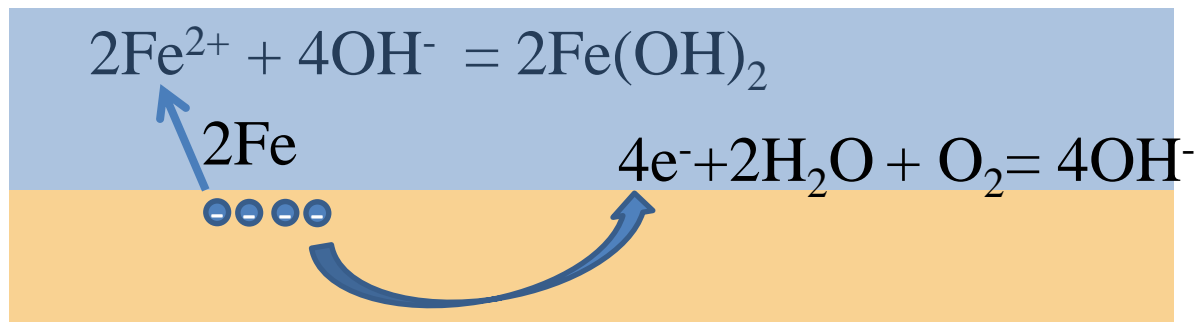
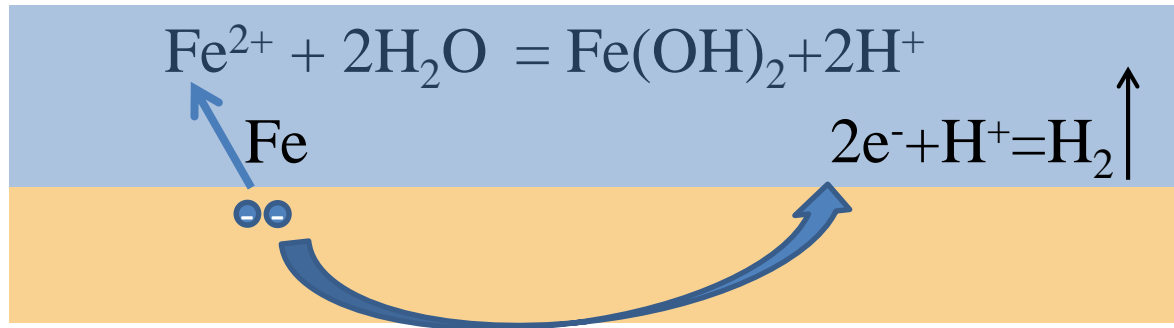
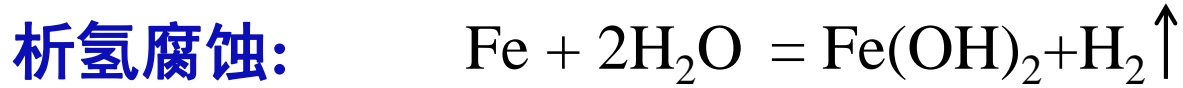
氢的讨厌性质也成了氢能源广泛使用的最大障碍之一。

氢气 (H_2) 虽然不能被金属直接吸收, 但在某些条件下(如高压), 金属表面的氢气分子会拆解成两个单原子氢, 然后被金属吸收, 引发氢脆。换言之, 用金属材料长期储存高压氢气就相当于养了个不定时炸弹。

1988年, 法国里昂附近圣丰 (Saint-Fons) 的一个3千升的金属氢气罐发生爆炸, 方圆500米内的财物都受到波及。这个氢气罐最早在1939年投入使用, 后来的检测表明爆炸就是氢脆引起的。



金属的电化学腐蚀



金属的腐蚀速率

- 相对湿度, 75%
- 含氧量: 差异性充气腐蚀
- 环境温度
- 污染物的影响, SO_2 , CO_2 , Cl^- 等

金属的防护

●合金

□不锈钢：Cr、Ni、Mn

□蒙乃尔合金：Ni、Cu、Mn、Fe、C、Si、S

●保护膜

□油漆、陶瓷、塑料；Zn（白铁）、Sn（马口铁）

●缓蚀剂

□无机缓蚀剂：（重）铬酸盐、磷酸（氢）盐

□有机缓蚀剂：苯胺、动物胶、乌洛托品 $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$

●电化学保护法

□外加电源

□牺牲阳极

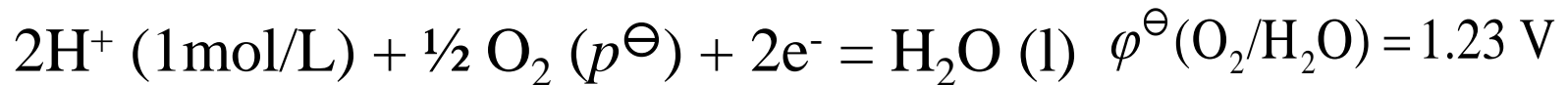
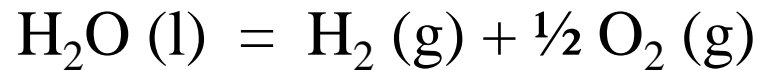
5.4

电解的基本原理及应用

电解的基本原理

电解：电流通过电解质溶液（熔融电解质）引起的氧化还原反应过程。

电解池/槽：能通过氧化还原反应过程将电能转变为化学能的装置。



分解电压：使电解过程得以顺利进行所必需的电压。

极化与超电势

极化：电极电势偏离可逆电极电势的现象

$$\eta = |\varphi_{ir} - \varphi_r|$$

$$\text{阳极: } \varphi_{ir} = \varphi_r + \eta$$

$$\text{阴极: } \varphi_{ir} = \varphi_r - \eta$$

金属：Fe、Co、Ni 之外，其它金属超电势较小

气体：超电势较大，特别是H₂、O₂

电极产物的析出规律

阴极：

电极电势大于A1的金属离子先放电(得到电子)；小于A1或A1则不放电。

K、Ca、Na、Mg、Al、Zn、Fe、Sn、Pb、H、Cu、Hg、Ag、Pt、Au

阳极：

除Pt、Au之外，一般是金属失去电子而溶解；
简单阴离子（S²⁻，I⁻，Br⁻，Cl⁻）比OH⁻先放电；
OH⁻比其它复杂离子先放电，MnO₄²⁻ 例外

法拉第电解定律：
$$m = \frac{MIt}{zF}$$

电解的应用

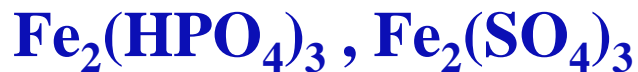
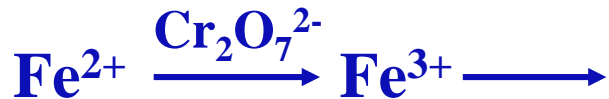
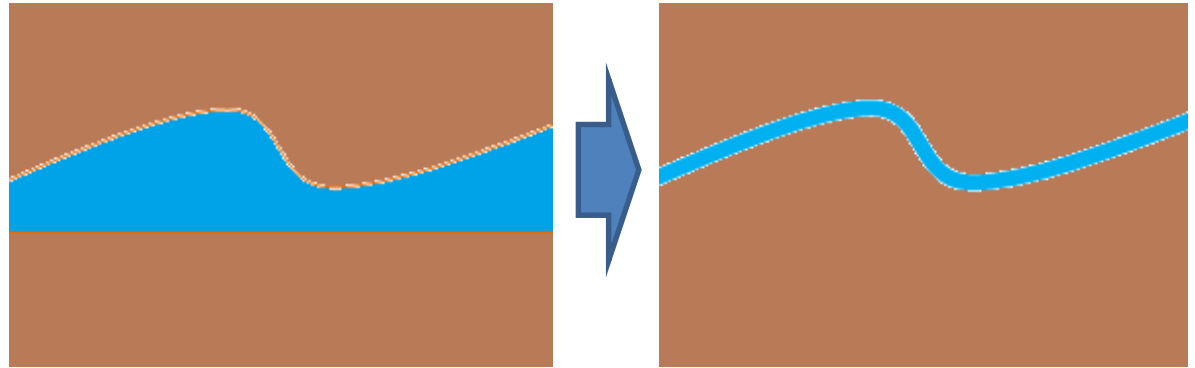
氯碱化工：电解NaCl溶液



电抛光



电解加工



阳极氧化



习题

第五章 (P116)

2, 8, 11, 14

回顾

■5.1氧化数

■5.2原电池及原电池电动势

●电极电势

●原电池电动势

■5.3金属腐蚀与防腐

■5.4电解的基本原理及应用