

The background features a large, faint, spherical network of interconnected nodes and lines, resembling a molecular or crystal lattice structure. The nodes are colored in shades of purple, blue, and pink, and are connected by thin, light-colored lines. The overall aesthetic is clean and scientific, set against a solid light blue background.

大学化学 I

电极电势的应用

电极电势的应用

- (1) 氧化剂和还原剂相对强弱的比较
- (2) 氧化还原反应方向的判断
- (3) 氧化还原反应进行程度的衡量

(1) 选择合适的氧化剂和还原剂

例1 有一含有 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 的混合溶液，欲使 I^- 氧化为 I_2 ，而 Br^- 和 Cl^- 不发生变化。在常用的氧化剂 H_2O_2 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 和 KMnO_4 中选择哪一种合适？

解 查标准电极电势表得：

$E^\theta_{\text{I}_2/\text{I}^-}$	$E^\theta_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}$	$E^\theta_{\text{Br}_2/\text{Br}^-}$	$E^\theta_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}$	$E^\theta_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}$	$E^\theta_{\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}$
0.535 V	0.771 V	1.07 V	1.36 V	1.51 V	1.77 V

$E^\theta_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}$ 比 $E^\theta_{\text{I}_2/\text{I}^-}$ 大，却小于 $E^\theta_{\text{Br}_2/\text{Br}^-}$ 和 $E^\theta_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}$ ，因此
选择 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 合适

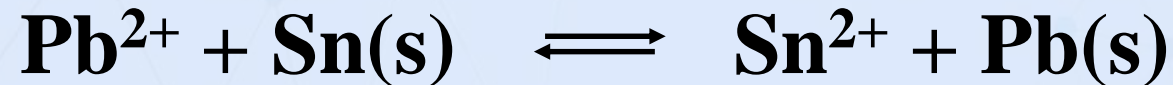
(2) 氧化还原反应方向的判断

若 $E > 0$, $\Delta_r G_m < 0$, 则正向反应自发进行

若 $E < 0$, $\Delta_r G_m > 0$, 则逆向反应自发进行

$$\Delta_r G_m = -zFE$$

例 2 在298.15K下, 判断反应



在下列情况下反应方向:

Sn, Pb 为纯固体, 溶液中 $c(\text{Pb}^{2+}) = c(\text{Sn}^{2+}) = 1.0 \text{ mol/L}$

Sn, Pb 为纯固体, 溶液中 $c(\text{Pb}^{2+}) = 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$

$c(\text{Sn}^{2+}) = 1.0 \text{ mol/L}$

解 (1) 中各物质均处于标准状态下:

$$\begin{aligned} E^{\ominus} &= E^{\ominus}(+) - E^{\ominus}(-) = E^{\ominus}(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) - E^{\ominus}(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) \\ &= -0.1260 \text{ V} - (-0.1375 \text{ V}) = 0.0115 \text{ V} \end{aligned}$$

$E^{\ominus} > 0$, 在标准状态时反应正向进行

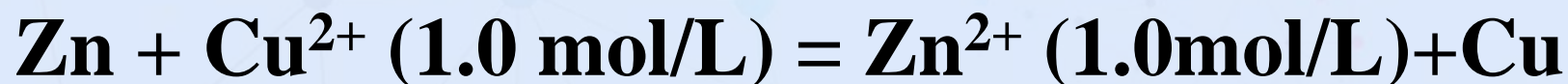
(2) 反应物质在非标准状态下:

$$\begin{aligned} E &= E(+)-E(-) = E(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) - E(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) \\ &= [E^{\ominus}(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) + 0.0592/2 \lg c(\text{Pb}^{2+})/c^{\ominus}] - E^{\ominus}(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) \\ &= [-0.126 \text{ V} + 0.0592/2 \lg (1.0 \times 10^{-3})] - (-0.138 \text{ V}) \\ &= -0.077 \text{ V} \end{aligned}$$

$E < 0$, 所以反应逆向自发进行

(3) 求平衡常数

例 3 求下列反应在298 K时的平衡常数 K^θ 反应是否进行完全



解 查标准电极电势表得:

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\theta = 0.337 \text{ V (为正极)} \quad E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^\theta = -0.763 \text{ V (为负极)}$$

$$\Delta_r G_m^\theta = -2.303RT \lg K^\theta$$

$$\Delta_r G_m^\theta = -nFE^\theta$$

$$\therefore -2.303RT \lg K^\theta = -nFE^\theta$$

$$\therefore \lg K^\theta (298\text{K}) = \frac{nE^\theta}{0.0592}$$

$$E^{\theta} = E_{(+)}^{\theta} - E_{(-)}^{\theta} = E_{(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})}^{\theta} - E_{(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})}^{\theta}$$

$$= 0.337 \text{ V} - (-0.763 \text{ V}) = 1.10 \text{ V}$$

$$\lg K^{\theta} = \frac{nE^{\theta}}{0.0592 \text{ V}} = \frac{2 \times 1.10 \text{ V}}{0.0592 \text{ V}} = 37.2$$

$$\text{所以 } K^{\theta} = 1.58 \times 10^{37}$$

由于反应标准平衡常数很大, 所以
该反应平衡时进行的很完全。