

## 水氧化还原反应中电极电势的计算和讨论

刘季铨\*, 郭慧林, 杨鹰, 郭晓辉

西北大学化学与材料科学学院, 西安 710127

**摘要:** 计算电极电势是电化学的必备技能。目前物理化学教材中, 一般只给出了酸性条件下部分物质的标准电极电势( $\varphi^\ominus$ ), 以及如何利用Nernst方程由 $\varphi^\ominus$ 计算电极电势( $\varphi$ )。教材中对于碱性条件下 $\varphi_B^\ominus$ 没有涉及, 学生对 $\varphi_B^\ominus$ 不甚理解, 乃至在由 $\varphi_B^\ominus$ 计算 $\varphi$ 时可能得到错误的结果和结论。本文以水( $\text{H}_2\text{O}$ )氧化还原反应为例, 从物质的标准生成Gibbs自由能变( $\Delta_f G_m^\ominus$ )出发计算 $\varphi^\ominus$ 和 $\varphi_B^\ominus$ , 结合酸(或碱)性条件下反应物种的分析, 利用Nernst方程计算不同pH下的 $\varphi$ , 给出 $\varphi$ -pH图。此外, 还讨论了热力学同位素效应对 $\varphi^\ominus$ 和 $\varphi$ 的影响。这可为作为相关教学和科研的参考。

**关键词:** 水氧化还原反应; 电极电势计算;  $\varphi$ -pH图; 热力学同位素效应

**中图分类号:** G64; O6

## Calculation and Discussion of Electrode Potentials in Redox Reactions of Water

Ji-Quan Liu\*, Huilin Guo, Ying Yang, Xiaohui Guo

College of Chemistry and Materials Science, Northwest University, Xi'an 710127, China.

**Abstract:** In electrochemistry,  $\varphi$  can be calculated via  $\varphi^\ominus$  and Nernst equation. Current physical chemistry textbooks only provide substances'  $\varphi^\ominus$  under acidic conditions and corresponding practices. Hence, the calculation of  $\varphi$  works well under acidic conditions. However, it becomes complicated under alkaline conditions for some substances cannot exist in acidic conditions. These might lead to incorrect results and confused conclusions. To address this issue, the present study calculates  $\varphi^\ominus$  ( $\varphi_B^\ominus$ ) from  $\Delta_f G_m^\ominus$  based on  $\Delta_f G_m^\ominus$  of involved substances in redox half reaction. Then,  $\varphi$  at different pH is calculated via Nernst equation, resulting in a  $\varphi$ -pH diagram. Moreover, thermodynamic isotope effects on  $\varphi^\ominus$  and  $\varphi$  are included. This may serve as a reference for teaching and research purposes.

**Key Words:** Redox reactions of water; Electrode potential calculation;  $\varphi$ -pH Diagram; Thermodynamic isotope effect

### 1 引言

在“碳达峰”目标与“碳中和”愿景下<sup>[1]</sup>, 水分解制氢在基础研究和工业应用方面突飞猛进<sup>[2]</sup>。在光、电及光电共驱动下的水氧化还原反应涉及析氢和析氧反应、生成双氧水反应、生成臭氧反应, 以及自由基的生成与转化等<sup>[3,4]</sup>。目前物理化学教材有关水的氧化还原过程仅讨论了 $\varphi$ -pH图中水的稳定区, 未涉及单、双电子氧化过程和自由基反应<sup>[5,6]</sup>。大多数教材只给出了部分物质在酸性条件下的 $\varphi^\ominus$ , 以及如何利用Nernst方程由 $\varphi^\ominus$ 计算 $\varphi$ 。但是, 由于某些物种无法在酸性条件下稳定存在, 而其

收稿: 2024-01-10; 录用: 2024-02-21; 网络发表: 2024-03-26

\*通讯作者, Email: jiquan-liu@nwu.edu.com

基金资助: 2023年西北大学本科人才培养项目(XM05232458, XM05232428); 中国博士后基金(2021M692609); 2019年陕西省线下一流本科课程建设项目(物理化学)

在碱性条件下的 $\varphi_B^\ominus$ 教材并未涉及, 学生对 $\varphi_B^\ominus$ 也不甚了解与理解。此外, 虽然相关手册给出了其在碱性体系中的 $\varphi_B^\ominus$ <sup>[7-9]</sup>, 但如何使用 $\varphi_B^\ominus$ 计算不同pH下的 $\varphi$ , 依旧困扰学生。本文从物质的标准生成Gibbs自由能变( $\Delta_f G_m^\ominus$ )出发计算 $\varphi^\ominus$ 和 $\varphi_B^\ominus$ , 结合酸(或碱性)条件下反应物种的分析, 利用Nernst方程计算不同pH下的 $\varphi$ , 讨论其适用条件和注意事项, 给出涉水氧化还原反应的 $\varphi$ -pH图, 并讨论了热力学同位素效应对 $\varphi^\ominus$ 和 $\varphi$ 的影响。

## 2 $\varphi^\ominus$ 和 $\varphi$ 的计算

等温等压条件下, 若系统对外所作的最大非体积功仅为电功时, 系统Gibbs自由能变( $\Delta_r G_m$ )与可逆电池的电动势的关系为 $\Delta_r G_m = -zFE$ 。其中,  $z$ 为反应进度为1 mol时电极反应的电子转移数,  $F$ 为法拉第常数( $F = 96484 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$ )。相应的, 电极半反应的 $\varphi^\ominus$ 可通过 $\Delta_r G_m^\ominus$ 来计算:

$$\Delta_r G_m^\ominus = -zF\varphi^\ominus \quad (1)$$

电极半反应中 $\Delta_r G_m^\ominus$ 可通过参加反应的各物质的 $\Delta_f G_m^\ominus$ 进行计算:

$$\Delta_r G_m^\ominus = \sum \Delta_f G_m^\ominus(\text{产物}) - \sum \Delta_f G_m^\ominus(\text{反应物}) \quad (2)$$

由于无法得到物质 $\Delta_f G_m^\ominus$ 的绝对值,  $\varphi^\ominus$ 的绝对值亦无法计算。因此, 在实际应用中则将研究电极与标准氢电极(standard hydrogen electrode, SHE)构成原电池<sup>[10]</sup>, 即SHE||研究电极, ||为盐桥。其中, SHE电极体系为, 在质子( $\text{H}^+$ )活度 $a(\text{H}^+) = 1$  ( $m_{\text{H}^+} = 1 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,  $\gamma_{\text{H}^+} = 1$ )的溶液中, 以标准压力 $p^\ominus$ 的氢气( $\text{H}_2$ )冲打到镀铂黑的铂片表面来实现 $\text{H}^+$ 与 $\text{H}_2$ 的相互转换反应( $\text{H}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow 1/2\text{H}_2(\text{g})$ )。该反应中 $\text{H}^+(a=1)$ 与 $\text{H}_2$ 的 $\Delta_f G_m^\ominus$ 均等于0, 则相应的 $\varphi^\ominus(\text{H}^+|\text{H}_2) = 0$ 。当反应所涉物质的活度均为 $a=1$ 时所测定电池的电动势即为研究电极的 $\varphi^\ominus$ 。它被称为氢标还原电极电势, 简称还原电势。

实际上, 某些物质在酸性水溶液中不稳定, 但可存在于碱性水溶液。此时, 无法与酸性SHE构成电池进行测量, 只能采用碱性条件下的电极电势 $\varphi_B^\ominus$  (下标B代表碱性体系)<sup>[9,11,12]</sup>。 $\varphi_B^\ominus$ 与 $\varphi^\ominus$ 可通过 $\text{H}_2\text{O}$ 的解离常数 $K_w$  ( $\text{p}K_w = 14$ )进行关联。以 $\text{H}_2\text{O}$ 的还原为例说明 $\varphi_B^\ominus$ 与 $\varphi^\ominus$ 的关系(见图1), 其在酸性体系中发生 $\text{H}^+$ 的还原(反应(i)), 而在碱性体系中则发生的是 $\text{H}_2\text{O}$ 的还原反应(反应(iii))。这两个反应与 $\text{H}_2\text{O}$ 的解离反应(反应(ii))相关联, 即反应(iii)是反应(i)和反应(ii)的加和( $\Delta_r G_m^\ominus(\text{iii}) = \Delta_r G_m^\ominus(\text{i}) + \Delta_r G_m^\ominus(\text{ii})$ )。计算得 $\varphi^\ominus(\text{iii})$ 与 $\varphi^\ominus(\text{i})$ 相差 $(2.303RT/F)\text{p}K_w$ 。将其推广多电子过程可得公式(3a), 即差值为 $[2.303RT/(zF)]\text{p}K_w$ , 且在298 K时为 $(0.05916 \times 14)/z$ , 公式(3b)。

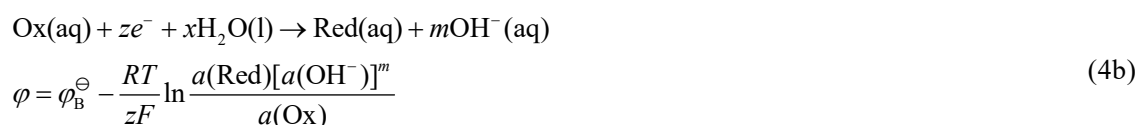
| 例1:   | 例2:   |
|---|---|
| $\text{H}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \frac{1}{2}\text{H}_2(\text{g})$ (i)<br>$\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$ (ii)<br>(i)+(ii)=(iii)<br>$\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{e}^- \rightarrow \frac{1}{2}\text{H}_2(\text{g}) + \text{OH}^-(\text{aq})$ (iii)<br>$\Delta_r G_m^\ominus(\text{i}) = 0$<br>$\Delta_r G_m^\ominus(\text{ii}) = -RT \ln K_w$<br>$\Delta_r G_m^\ominus(\text{iii}) = \Delta_r G_m^\ominus(\text{i}) + \Delta_r G_m^\ominus(\text{ii}) = -RT \ln K_w = -2.303RT \lg K_w$<br>$\varphi^\ominus(\text{iii}) = \varphi^\ominus(\text{i}) - \frac{-2.303RT}{F} \lg K_w = -\frac{2.303RT}{F} \text{p}K_w$   | $\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$ (iv)<br>$\varphi(\text{O}_2, \text{H}^+   \text{H}_2\text{O}_2) = \varphi^\ominus(\text{O}_2, \text{H}^+   \text{H}_2\text{O}_2) - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a(\text{H}_2\text{O}_2)}{a(\text{O}_2)[a(\text{H}^+)]^2}$<br>$= \varphi^\ominus(\text{O}_2, \text{H}^+   \text{H}_2\text{O}_2) - \frac{RT}{2F} \ln a(\text{H}_2\text{O}_2) + \frac{RT}{F} \ln a(\text{H}^+)$<br>$= \varphi^\ominus(\text{O}_2, \text{H}^+   \text{H}_2\text{O}_2) - \frac{2.303 \times 8.314 \times 298}{2 \times 96484} \lg a(\text{H}_2\text{O}_2) - \frac{2.303 \times 8.314 \times 298}{96484} \text{pH}$<br>$= \varphi^\ominus(\text{O}_2, \text{H}^+   \text{H}_2\text{O}_2) - 0.02958 \lg a(\text{H}_2\text{O}_2) - 0.05916 \text{pH}$                            |
| 例3:   | 例4:   |
| $\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$ (iv)<br>$\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$ (ii)<br>$\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{H}^+(\text{aq}) + \text{HO}_2^-(\text{aq})$ (v)<br>(iv)+(ii)+(v)=(vi)<br>$\text{O}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{HO}_2^-(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$ (vi)<br>$\Delta_r G_m^\ominus(\text{vi}) = \Delta_r G_m^\ominus(\text{iv}) + \Delta_r G_m^\ominus(\text{ii}) + \Delta_r G_m^\ominus(\text{v}) = \Delta_r G_m^\ominus(\text{iv}) - RT \ln K_w - RT \ln \frac{a(\text{HO}_2^-)a(\text{H}^+)}{a(\text{H}_2\text{O}_2)}$<br>$\varphi_B^\ominus(\text{O}_2, \text{OH}^-   \text{HO}_2^-) = \varphi^\ominus(\text{O}_2, \text{H}^+   \text{H}_2\text{O}_2) + \frac{RT}{2F} \ln K_w + \frac{RT}{2F} \ln K_a$ | $\text{O}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{HO}_2^-(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$ (vi)<br>$\varphi(\text{O}_2, \text{OH}^-   \text{HO}_2^-) = \varphi_B^\ominus(\text{O}_2, \text{OH}^-   \text{HO}_2^-) - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a(\text{HO}_2^-)a(\text{OH}^-)}{a(\text{O}_2)a(\text{H}_2\text{O})}$<br>$= \varphi_B^\ominus(\text{O}_2, \text{OH}^-   \text{HO}_2^-) - \frac{RT}{2F} \ln a(\text{HO}_2^-) - \frac{RT}{2F} \ln \frac{K_w}{a(\text{H}^+)}$<br>$= \varphi_B^\ominus(\text{O}_2, \text{OH}^-   \text{HO}_2^-) - \frac{2.303 \times 8.314 \times 298}{2 \times 96484} \lg a(\text{HO}_2^-) + \frac{2.303 \times 8.314 \times 298}{2 \times 96484} (14 - \text{pH})$<br>$= \varphi_B^\ominus(\text{O}_2, \text{OH}^-   \text{HO}_2^-) - 0.02958 \lg a(\text{HO}_2^-) + 0.02958(14 - \text{pH})$ |

图1 电极电势计算实例

$$\varphi_B^\ominus = \varphi^\ominus - \frac{2.303RT}{zF} \text{p}K_w \quad (3a)$$

$$\varphi_B^\ominus = \varphi^\ominus - \frac{0.05916}{z} \times 14 \quad (T = 298 \text{ K}) \quad (3b)$$

在此, 以还原过程来书写电化学半反应方程式, 并根据Nernst方程计算 $\varphi$  (注: 为避免Nernst方程的误用, 不建议使用氧化过程的半反应方程)。Ox和Red分别为物质的氧化态和还原态。酸性体系中(式(4a)),  $\varphi$ 随pH变化, 与 $z$ 和 $\text{H}^+$ 数目相关。碱性体系中(式(4b)),  $\varphi$ 则与 $z$ 和氢氧根( $\text{OH}^-$ )数目有关( $\varphi^\ominus$ 被 $\varphi_B^\ominus$ 替代)。若电极反应中不涉及 $\text{H}^+$ 或 $\text{OH}^-$ , 则 $\varphi$ 不随pH改变, 其数值上等于 $\varphi^\ominus$ 。



鉴于水分解的析氢析氧过程在教材中已有讲述。在此, 以 $\text{O}_2$ 的质子耦合双电子还原反应(iv)为例讨论涉及 $\text{H}^+$ 或 $\text{OH}^-$ 的电极反应, 及相应 $\varphi$ 的计算过程。由例2 (图1)可以看出, 298 K时,  $\varphi$ 随pH变化的斜率为 $-0.05916 \text{ V}$ 。在碱性条件下, 双氧水( $\text{H}_2\text{O}_2$ )会发生电离反应(v)生成 $\text{HO}_2^-$ , 同时考虑到水的电离反应(ii), 则 $\text{O}_2$ 的双电子还原反应(vi)可表述为反应(ii)、(iv)、(v)的加和。推导可见, 酸性条件下 $\text{O}_2$ 的质子耦合双电子还原反应的 $\varphi^\ominus$ 与碱性条件下 $\text{O}_2$ 的双电子还原反应的 $\varphi_B^\ominus$ 之间通过 $\text{H}_2\text{O}$ 的 $K_w$ 和 $\text{H}_2\text{O}_2$ 的 $K_a$ 发生关联(详细推导过程见例3 (图1))。在碱性条件下,  $\varphi$ 与 $\varphi_B^\ominus$ 的关系可利用公式(4b)进行计算。例4 (图1)为反应(vi)的 $\varphi$ 推导, 可以看出298 K时,  $\varphi$ 随“ $14 - \text{pH}$ ”变化的斜率为 $0.02958 \text{ V}$ 。

### 3 水氧化还原过程中涉及的反应和物种

#### 3.1 水氧化还原涉及的物种

水氧化还原过程中涉及的分子有 $\text{H}_2$ 、 $\text{O}_2$ 、 $\text{O}_3$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{H}_2\text{O}_2$ , 离子有 $\text{H}^+$ 、 $\text{OH}^-$ 和 $\text{HO}_2^-$ , 自由基有过氧羟自由基( $\bullet\text{OOH}$ )和羟基自由基( $\bullet\text{OH}$ )及超氧阴离子自由基( $\text{O}_2^{\bullet-}$ )和羟基阴离子自由基( $\text{O}^{\bullet-}$ )。它们的标准生成Gibbs能变( $\Delta_f G_m^\ominus$ )如表1所示<sup>[9]</sup>。

表1 水氧化还原过程中涉及物种的 $\Delta_f G_m^\ominus$  [9]

| 物种   | $\text{H}_2$ | $\text{O}_2$ | $\text{H}^+$ | $\text{H}_2\text{O}$ | $\text{H}_2\text{O}_2$ | $\text{OH}^-$ | $\text{HO}_2^-$ | $\bullet\text{OOH}$ | $\text{O}_2^{\bullet-}$ | $\bullet\text{OH}$ | $\text{O}^{\bullet-}$ | $\text{O}_3$ |
|--|--------------|--------------|--------------|----------------------|------------------------|---------------|-----------------|---------------------|-------------------------|--------------------|-----------------------|--------------|
| $\Delta_f G_m^\ominus$ (kJ·mol <sup>-1</sup> ) | 0            | 0            | 0            | -237                 | -134.1                 | -157.293      | -67.4           | 4.44                | 31.84                   | -7.74              | 60.165                | 163.2        |

在水溶液中,  $\text{H}^+$ 和 $\text{OH}^-$ 的存在, 能与这些分子或自由基反应, 得到相应的离子或阴离子自由基。相关物种的 $\text{p}K_a$ 见表2。

表2 电离反应及相应的 $\text{p}K_a$

| 编号  | 电离反应  | $\text{p}K_a$      |
|-----|---|--------------------|
| (A) | $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$  | $\text{p}K_w = 14$ |
| (B) | $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{HO}_2^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$   | 11.7               |
| (C) | $\bullet\text{OH}(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{O}^{\bullet-}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ | 11.9               |
| (D) | $\bullet\text{OOH}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{O}_2^{\bullet-}(\text{aq}) + \text{H}^+(\text{aq})$                              | 4.8                |

那么,如何判断某物质在水溶液中是以分子还是离子,自由基还是阴离子自由基的存在形式呢?这可通过酸碱滴定中的亨德森-哈塞尔巴尔赫(Henderson-Hasselbalch)方程来说明<sup>[13]</sup>:

$$\begin{aligned} \text{HA}(\text{aq}) &\rightleftharpoons \text{H}^+(\text{aq}) + \text{A}^-(\text{aq}) & K_a &= \frac{a(\text{H}^+)a(\text{A}^-)}{a(\text{HA})} \\ \lg K_a &= \lg \left[ \frac{a(\text{H}^+)a(\text{A}^-)}{a(\text{HA})} \right] = \lg a(\text{H}^+) + \lg \left[ \frac{a(\text{A}^-)}{a(\text{HA})} \right] & (5) \\ \text{p}K_a &= \text{pH} - \lg \left[ \frac{a(\text{A}^-)}{a(\text{HA})} \right] \end{aligned}$$

在弱酸电解质中, HA电离出的阴离子A<sup>-</sup>。当两者活度相当时,即a(HA)=a(A<sup>-</sup>),可认为A<sup>-</sup>能在该溶液中稳定存在。当溶液中的pH大于该物质的解离常数pK<sub>a</sub>时,则溶液中主要以阴离子形成存在,并参与相应的氧化还原反应。水氧化还原反应主要涉及单电子过程、双电子过程和四电子过程和六电子过程。下面将以反应物种为主线,分别讨论涉及不同电子数反应及其适用的pH范围。

### 3.2 H<sub>2</sub>O的氧化和还原过程

H<sub>2</sub>O的单电子氧化中主要涉及•OH和O<sup>-</sup>。在pH < 11.9时,按表3式a进行。在11.90 < pH < 14时,按表3式b进行。在双电子过程中, H<sub>2</sub>O氧化生成H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (pH < 11.7, 表3式c)。在11.70 < pH < 14时, OH<sup>-</sup>参与反应生成HO<sub>2</sub><sup>-</sup>, 如表3式d。H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>的一级电离pK<sub>a</sub> = 11.7, 在此忽略二级电离(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>二级电离常数较小(16 < pK<sub>a</sub> < 18))。在H<sub>2</sub>O的四电子氧化过程中,产物为O<sub>2</sub>, 表3式(e-f)。在还原过程中, H<sup>+</sup>或H<sub>2</sub>O的双电子还原产物为H<sub>2</sub> (表3式(g-h))。

表3 水氧化还原过程中的各反应及其Δ<sub>r</sub>G<sub>m</sub><sup>⊖</sup>和φ<sup>⊖</sup>(φ<sub>B</sub><sup>⊖</sup>), φ随pH的变化及其适用pH范围

| 编号  | 反应方程式   | Δ <sub>r</sub> G <sub>m</sub> <sup>⊖</sup><br>(kJ·mol <sup>-1</sup> ) | φ <sup>⊖</sup><br>(V vs. SHE) | φ<br>(V vs. SHE)          | 适用pH范围  |
|-----|---|---|-------------------------------|---------------------------|---------|
| (a) | H <sub>2</sub> O(l) → •OH(aq) + H <sup>+</sup> (aq) + e <sup>-</sup>  | 229.438   | 2.378                         | 2.378 - 0.05916pH         | 0-11.9  |
| (b) | 2OH <sup>-</sup> (aq) → O <sup>-</sup> (aq) + H <sub>2</sub> O(l) + e <sup>-</sup>                                    | 137.565   | 1.426 <sup>B</sup>            | 1.426 + 0.1183(14 - pH)   | 11.9-14 |
| (c) | 2H <sub>2</sub> O(l) → H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (aq) + 2H <sup>+</sup> (aq) + 2e <sup>-</sup>                    | 340.256   | 1.763                         | 1.763 - 0.05916pH         | 0-11.7  |
| (d) | 3OH <sup>-</sup> (aq) → HO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (aq) + H <sub>2</sub> O(l) + 2e <sup>-</sup>                     | 167.301   | 0.867 <sup>B</sup>            | 0.867 + 0.08874(14 - pH)  | 11.7-14 |
| (e) | 2H <sub>2</sub> O(l) → O <sub>2</sub> (g) + 4H <sup>+</sup> (aq) + 4e <sup>-</sup>                                    | 474.356   | 1.229                         | 1.229 - 0.05916pH         | 0-14    |
| (f) | 4OH <sup>-</sup> (aq) → O <sub>2</sub> (g) + 2H <sub>2</sub> O(l) + 4e <sup>-</sup>                                   | 154.816   | 0.401 <sup>B</sup>            | 0.401 + 0.05916(14 - pH)  | 0-14    |
| (g) | 2H <sup>+</sup> (aq) + 2e <sup>-</sup> → H <sub>2</sub> (g)   | 0   | 0                             | 0 - 0.5916pH              | 0-14    |
| (h) | 2H <sub>2</sub> O(l) + 2e <sup>-</sup> → H <sub>2</sub> (g) + 2OH <sup>-</sup> (aq)                                   | 159.770   | -0.828 <sup>B</sup>           | -0.828 + 0.05916(14 - pH) | 0-14    |
| (i) | O <sub>2</sub> (g) + H <sup>+</sup> (aq) + e <sup>-</sup> → •OOH(aq)  | 4.440   | -0.046                        | -0.828 - 0.05916pH        | 0-4.8   |
| (j) | O <sub>2</sub> (g) + e <sup>-</sup> → O <sub>2</sub> <sup>-</sup> (aq)  | 31.840  | -0.330                        | -0.330                    | 4.8-14  |
| (k) | O <sub>2</sub> (g) + 2H <sup>+</sup> (aq) + 2e <sup>-</sup> → H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (aq)                      | -134.10   | 0.695                         | 0.695 - 0.05916pH         | 0-11.7  |
| (l) | O <sub>2</sub> (g) + H <sub>2</sub> O(l) + 2e <sup>-</sup> → HO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (aq) + OH <sup>-</sup> (aq) | 12.485  | -0.065 <sup>B</sup>           | -0.065 + 0.2958(14 - pH)  | 11.7-14 |
| (m) | 3H <sub>2</sub> O(l) → O <sub>3</sub> (g) + 6H <sup>+</sup> (aq) + 6e <sup>-</sup>                                    | 874.534   | 1.510                         | 1.510 - 0.05916pH         | 0-14    |
| (n) | 6OH <sup>-</sup> (aq) → O <sub>3</sub> (g) + 3H <sub>2</sub> O(l) + 6e <sup>-</sup>                                   | 395.224   | 0.682                         | 0.682 + 0.05916(14 - pH)  | 0-14    |
| (o) | O <sub>3</sub> (g) + H <sup>+</sup> (aq) + e <sup>-</sup> → O <sub>2</sub> (g) + •OH(aq)                              | -170.740  | 1.769                         | 1.769 - 0.05916pH         | 0-11.9  |
| (p) | O <sub>3</sub> (g) + H <sub>2</sub> O(l) + e <sup>-</sup> → O <sub>2</sub> (g) + OH <sup>-</sup> (aq) + •OH(aq)       | -90.855   | 0.942 <sup>B</sup>            | 0.942 + 0.05916(14 - pH)  | 0-11.9  |
| (q) | O <sub>3</sub> (g) + e <sup>-</sup> → O <sub>2</sub> (g) + O <sup>-</sup> (aq)  | -102.835  | 1.065 <sup>B</sup>            | 1.065                     | 11.9-14 |
| (r) | O <sub>3</sub> (g) + 2H <sup>+</sup> (aq) + 2e <sup>-</sup> → O <sub>2</sub> (g) + H <sub>2</sub> O(l)                | -400.178  | 2.073                         | 2.073 - 0.05916pH         | 0-14    |
| (s) | O <sub>3</sub> (g) + H <sub>2</sub> O(l) + 2e <sup>-</sup> → O <sub>2</sub> (g) + 2OH <sup>-</sup> (aq)               | -240.408  | 1.246 <sup>B</sup>            | 1.246 + 0.05916(14 - pH)  | 0-14    |

(待续)

(续表3)

| 编号  | 反应方程式   | $\Delta_r G_m^\ominus$<br>(kJ·mol <sup>-1</sup> ) | $\varphi^\ominus$<br>(V vs. SHE) | $\varphi$<br>(V vs. SHE) | 适用pH范围    |
|-----|---|---|----------------------------------|--------------------------|-----------|
| (t) | $\cdot\text{OOH}(\text{aq}) + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$  | -338.540  | 1.436                            | 1.436 - 0.05916pH        | 0-4.8     |
| (u) | $\text{O}_2^-(\text{aq}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$                                 | -165.940  | 1.720                            | 1.720 - 0.1192pH         | 4.8-11.7  |
| (v) | $\text{O}_2^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{e}^- \rightarrow \text{HO}_2^-(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$         | -19.355   | 0.201 <sup>B</sup>               | 0.201 + 0.05916(14 - pH) | 11.7-14   |
| (w) | $\cdot\text{OH}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) + \text{H}^+(\text{aq}) + \text{e}^-$ | 110.818   | 1.149                            | 1.149 - 0.05916pH        | 0-11.7    |
| (x) | $\cdot\text{OH}(\text{aq}) + 2\text{OH}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{HO}_2^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{e}^-$      | 11.748  | 0.184 <sup>B</sup>               | 0.184 + 0.1192(14 - pH)  | 11.7-11.9 |
| (y) | $\text{O}^-(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{HO}_2^-(\text{aq}) + \text{e}^-$  | 29.728  | 0.308 <sup>B</sup>               | 0.308 + 0.05916(14 - pH) | 11.9-14   |

<sup>B</sup>为碱性体系中反应的 $\varphi_B^\ominus$ 。在氧化半反应书写的电化学反应方程式中,需用 $-\Delta_r G_m^\ominus$ 来计算 $\varphi^\ominus$ 或 $\varphi_B^\ominus$

### 3.3 O<sub>2</sub>的还原

O<sub>2</sub>的还原反应中存在单、双、四电子过程。在单电子还原中(表3式(i-j)),涉及O<sub>2</sub><sup>-</sup>和·OOH。后者的pK<sub>a</sub> = 4.8,表明O<sub>2</sub><sup>-</sup>可稳定存在于弱酸性、中性和碱性体系中。在O<sub>2</sub>的双电子还原中,产物H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>和HO<sub>2</sub><sup>-</sup>分别存在于pH < 11.7和11.7 < pH < 14的溶液中,如表3中式(k-l)。O<sub>2</sub>的四电子还原产物为H<sub>2</sub>O,是析氧反应的逆过程(表3式(e-f))。

### 3.4 O<sub>3</sub>的反应

O<sub>3</sub>是一种强氧化剂,其 $\varphi^\ominus(\text{O}_3, \text{H}^+|\text{H}_2\text{O}) = 1.51 \text{ V}$ ,高于O<sub>2</sub>的 $\varphi^\ominus(\text{O}_2, \text{H}^+|\text{H}_2\text{O}) = 1.229 \text{ V}$ 。在酸性电解质中,以特定电极电解水可制备O<sub>3</sub> [4,14],如表3式(m-n)所示。O<sub>3</sub>的还原反应存在单、双和六电子过程。单电子还原产物为O<sub>2</sub>和·OH(表3式(o-p));当11.9 < pH < 14,产物则为O<sub>2</sub>和O<sup>-</sup>(表3式q)。双电子还原产物为O<sub>2</sub>(表3式(r-s))。六电子还原产物为H<sub>2</sub>O,它是电解水制O<sub>3</sub>的逆过程。

### 3.5 ·OOH (或O<sub>2</sub><sup>-</sup>)的还原与·OH (或O<sup>-</sup>)的氧化

在H<sub>2</sub>O的单电子氧化和O<sub>2</sub>的单电子还原中,分别有·OOH (或O<sub>2</sub><sup>-</sup>)和·OH (或O<sup>-</sup>)的生成。尽管这两种自由基的寿命较短,但它们在体系中存在后续的化学转化。各自情况较为复杂,且与溶液的pH紧密相关。·OOH (或O<sub>2</sub><sup>-</sup>)进一步单电子还原将得到H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (或HO<sub>2</sub><sup>-</sup>)。在pH < 4.8的溶液中,·OOH进行单质子耦合单电子转移过程,如表3式t所示。在4.8 < pH < 11.7时,O<sub>2</sub><sup>-</sup>进行双质子耦合单电子转移过程(表3式u)。在pH > 11.7,O<sub>2</sub><sup>-</sup>的单电子还原过程伴随OH<sup>-</sup>的生成(表3式v)。

·OH (或O<sup>-</sup>)继续氧化生成则生成H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (或HO<sub>2</sub><sup>-</sup>)。在pH < 11.7时,·OH与H<sub>2</sub>O反应生成H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>并释放一个H<sup>+</sup>(表3式w)。在11.7 < pH < 11.9时,·OH与两分子OH<sup>-</sup>反应生成HO<sub>2</sub><sup>-</sup>(表3式x)。当pH > 11.9,O<sup>-</sup>参与反应生成HO<sub>2</sub><sup>-</sup>(表3式y)。此外,·OH二聚偶联生成H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(无电子转移)。

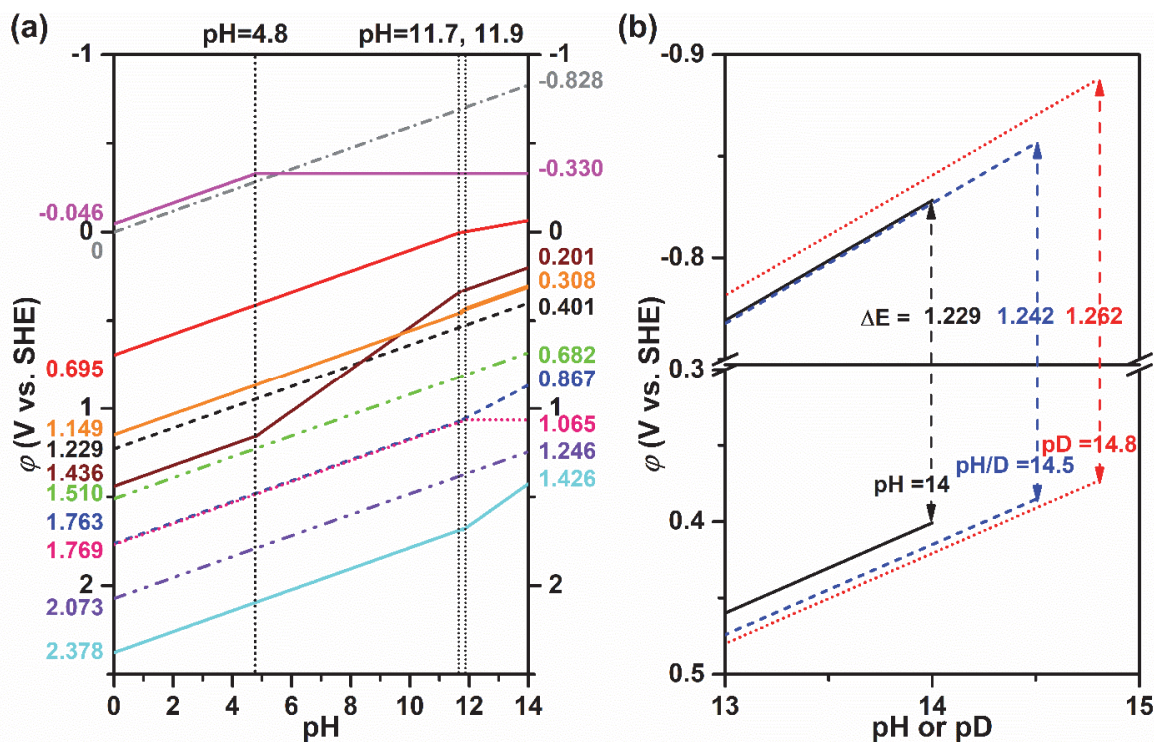
## 4. 水氧化还原反应的 $\varphi^\ominus$ 和 $\varphi$

### 4.1 反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 和 $\varphi^\ominus$ ( $\varphi_B^\ominus$ )

根据公式(2)和半反应方程中物种的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 可以计算相应的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 。通过公式(1)计算半反应的 $\varphi^\ominus$ ,结果如表3第三和四列所示(注: $\varphi^\ominus$ 需根据还原半反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 来计算)。

### 4.2 $\varphi$ 随pH的变化

Yoshio Nosaka和Atsuko Y. Nosaka曾给出水氧化还原中活性物种(包括自由基)的 $\varphi$ -pH图<sup>[3]</sup>,然而具体计算式未详细描述。这导致研究人员在使用中无法及时获得有用的信息。本文基于表3中的 $\varphi^\ominus$ 和 $\varphi_B^\ominus$ ,利用公式(4a,b),分别推导还原半反应的 $\varphi$ 计算式(过程参考例2和例4(图1))。计算式中常会出现产物的活度项 $a$ (产物)。在讨论 $\varphi$ 与pH关系中,暂不考虑 $a$ (产物)对 $\varphi$ 的影响,即假定 $a$ (产物) = 1。此时, $\varphi$ 仅受pH影响。表3中第五、六列归纳各反应的 $\varphi$ 随pH的变化和适用pH的范围。基于此,绘制了水氧化还原反应的 $\varphi$ -pH图(图2a)。


 图2  $\varphi$ -pH图(a)和 $\text{H}_2\text{O}/\text{HDO}/\text{D}_2\text{O}$ 中 $\varphi$ -pH/D图(b)

### 4.3 热力学同位素效应对 $\varphi^\ominus$ 和 $\varphi$ 的影响

同位素是否会影响反应的 $\varphi^\ominus$ 和 $\varphi$ 呢？这需要从热力学角度出发考察同位素对 $\Delta_r G_m^\ominus$ 和离子解离常数的影响。氢元素(H)常见的同位素为氘(D)。表4为含氘物种的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 。

 表4 水氧化还原中含氘物种的 $\Delta_r G_m^\ominus$  [91]

| 物种   | $\text{D}_2$ | HD     | $\text{D}^+$ | $\text{D}_2\text{O}$ | HDO      | $\text{OD}^-$ |
|--|--------------|--------|--------------|----------------------|----------|---------------|
| $\Delta_r G_m^\ominus$ ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) | 0            | -1.464 | -1.2         | -243.488             | -241.099 | -157.865      |

对比表1可以看出，与非氘物种相比，氘取代后，其 $\Delta_r G_m^\ominus$ 发生变化，但 $\text{D}_2$ 例外。这表明，热力学同位素效应对 $\varphi^\ominus$ 有影响，结果如表5所示。

 表5 水氧化还原中含氘物种的反应及其 $\Delta_r G_m^\ominus$ 和 $\varphi^\ominus$  ( $\varphi_B^\ominus$ )

| 编号  | 反应方程式  | $\Delta_r G_m^\ominus$ ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) | $\varphi^\ominus$ (V vs. SHE) |
|-----|--|--|-------------------------------|
| (a) | $\text{O}_2(\text{g}) + 4\text{D}^+(\text{aq}) + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{D}_2\text{O}(\text{l})$                    | -482.176   | 1.249                         |
| (b) | $\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{D}_2\text{O}(\text{l}) + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OD}^-(\text{aq})$                   | -144.484   | 0.374 <sup>B</sup>            |
| (c) | $\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{D}^+(\text{aq}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{HDO}(\text{l})$   | -479.798   | 1.243                         |
| (d) | $\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{HDO}(\text{l}) + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{OD}^-(\text{aq}) + 2\text{OH}^-(\text{aq})$ | -148.118   | 0.383 <sup>B</sup>            |
| (e) | $2\text{D}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{D}_2(\text{g})$  | 2.400  | -0.0124                       |
| (f) | $2\text{D}_2\text{O}(\text{l}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{D}_2(\text{g}) + 2\text{OD}^-(\text{aq})$                   | 171.246  | -0.887 <sup>B</sup>           |
| (g) | $\text{H}^+(\text{aq}) + \text{D}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{DH}(\text{g})$                              | -0.264   | 0.00137                       |
| (h) | $2\text{HDO}(\text{l}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{HD}(\text{g}) + \text{OD}^-(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$    | 166.576  | -0.858 <sup>B</sup>           |

<sup>B</sup>为碱性体系中反应的 $\varphi_B^\ominus$ 。在氧化半反应书写的电化学方程式中，需用 $-\Delta_r G_m^\ominus$ 来计算 $\varphi^\ominus$ 或 $\varphi_B^\ominus$

除此之外, 298 K时 $D_2O$ 的解离常数 $pK_w(D_2O) = 14.8$ 。对于 $D_2O$ 的氧化还原反应, 用 $pD$ 来表示 $D^+$ 的酸度 $-\lg D^+$ , 则 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $DO^-$ 对应 $pD$ 为14.8。此时,  $D_2O$ 的四电子氧化和双电子还原中 $\phi$ 随 $pD$ 的变化如图2b所示(实线), 斜率为 $-0.05916 \text{ V}$ , 与 $H_2O$ 的一致(点线)。然而, 两者的差异主要表现在 $pD$ 的范围增大, 即 $0 \leq pD \leq 14.8$ 。 $HDO$ 参与的氧化还原过程较复杂。当不考虑 $H/D$ 交换和混合产物的情况,  $HDO$ 酸性条件下的双电子还原产物为 $HD$ , 碱性条件下则为 $HD + OD^- + OH^-$ 产物(忽略 $H_2 + OD^-$ 和 $D_2 + OH^-$ 两种可能)。此时,  $\phi^\ominus$ 和 $\phi_B^\ominus$ 的差值为 $-0.859 \text{ V}$ , 对应的 $pH/D$ 值为14.5, 即 $pK_w(DHO) = 14.5$ 。 $HDO$ 中 $\phi$ 随 $pH/D$ 如图2b短红线所示。热力学同位素效应对 $\phi$ 的主要影响在于两点, 即源于同位素物种 $\Delta_f G_m^\ominus$ 引起的 $\phi^\ominus$ 差异以及同位素物种解离常数的差异。

## 5 $\phi$ -pH图的应用

在电催化和光催化过程中,  $\phi$ 与溶液的 $pH$ 相关联。主要表现为: (1) 在不同 $pH$ 下, 参与反应的物种差异; (2)  $\phi$ 随 $pH$ 的变化率差异会引起 $\phi$ - $pH$ 曲线交叉; (3) 在同一电压下存在多种反应的竞争。

首先, 在反应确定的情况下, 判定某 $pH$ 下参与反应的物种和产物的物种。如在 $H_2O_2$ 单电子还原中, 当 $pH < 11.7$ 时, 产物为 $\cdot OH$ ,  $\phi(H_2O_2, H^+|\cdot OH, H_2O)$ 随 $pH$ 变化率为 $-0.05916 \text{ V}$ ; 当 $11.7 < pH < 11.9$ ,  $HO_2^-$ 为反应物,  $\phi(HO_2^-, H_2O|\cdot OH, OH^-)$ 随 $pH$ 变化率为 $-0.1183 \text{ V}$ ; 当 $pH < 11.9$ ,  $HO_2^-$ 为反应物,  $O^{\cdot -}$ 为产物,  $\phi(HO_2^-|O^{\cdot -}, OH^-)$ 随 $pH$ 变化率为 $-0.05916 \text{ V}$ 。

其次, 与 $pH$ 有关的反应的选择性可以通过调节 $pH$ 来实现。例如, 以 $O_2$ 还原制备 $H_2O_2$ 目标反应中, 析氢反应是竞争反应。 $O_2$ 单电子还原中与析氢反应的 $\phi$ - $pH$ 曲线存在交叉( $pH = 5.58$ ,  $\phi = -0.330 \text{ V}$ )。理论上(不考虑超电势时)析氢反应在 $pH < 5.58$ 时优先进行, 而 $O_2$ 单电子还原在 $pH > 5.58$ 时优先进行。因此, 在合成 $H_2O_2$ 的目标反应中, 溶液 $pH$ 理应大于5.58。

然后, 在施加电压确定时, 判定体系中可进行的反应。如电解水制 $O_3$ , 在 $pH = 0$ 时阳极析出 $O_3$ 的理论电压为 $1.510 \text{ V}$ (不考虑超电势)。在此电压下, 存在析氧反应竞争,  $\phi^\ominus(O_2, H^+|H_2O) = 1.229 \text{ V}$ 。

## 6 结语

本文以水氧化还原反应为例, 通过 $\Delta_f G_m^\ominus$ 计算各反应的 $\phi^\ominus$ (或 $\phi_B^\ominus$ )。根据 $pK_a$ 和亨德森-哈塞尔巴尔赫方程判定某 $pH$ 下参与反应的主要物种。基于Nernst电极方程, 计算 $\phi$ 随 $pH$ 的变化, 并绘制的 $\phi$ - $pH$ 图。在此基础上, 探讨了热力学同位素效应对 $\phi^\ominus$ 和 $\phi$ 的影响。

大学物理化学课程中, 对 $\phi$ - $pH$ 图的讲解仅涉及析氢和析氧反应。水是人类赖以生存的资源, 它的氧化还原过程涉及到 $H_2$ 、 $O_2$ 、 $O_3$ 、 $H_2O_2$ 分子以及 $\cdot OOH$ 和 $\cdot OH$ 自由基等。通过对涉水各反应 $\phi$ 的计算, 可加深学生对Nernst电极方程的掌握和应用。所得 $\phi$ - $pH$ 图, 可用于查阅、判断参与反应的物种, 以及预测可进行的反应, 这为科研中电催化和光催化反应提供参考。

## 参 考 文 献

- [1] 黄震, 谢晓敏. 中国科学院院刊, 2021, 36 (9), 1010.
- [2] 钟鸣. 现代化工, 2023, 43 (4), 13.
- [3] Nosaka, Y.; Nosaka, A. Y. *Chem. Rev.* 2017, 117 (17), 113022.
- [4] 刘永霞, 邓宇, 邓橙, 衣颖, 郝丽梅, 刘红斌, 朱孟府. 应用化工, 2020, 49 (4), 1010.
- [5] 傅献彩, 沈文霞, 姚天扬, 侯文华. 物理化学(下册). 第6版. 北京: 高等教育出版社, 2022: 95-97.
- [6] 丁治英, 李文章, 陈启元. 物理化学. 第2版. 北京: 科学出版社, 2023: 307-311.
- [7] Dean, J. A. *Lange's Handbook of Chemistry*, 15th ed.; McGraw-Hill, Inc.: New York, USA, 1999; pp. 8.124-8.137.

- [8] Lide, D. R. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 87th ed.; Taylor and Francis, Boca Raton, FL, 2007; USA, 8-20-8-29.
- [9] Bard, A. J.; Parsons, R.; Jordan, J. *Standard Potentials in Aqueous Solution*; CRC Press Inc.: New York, USA, 1985; pp. 49-66.
- [10] 傅献彩, 沈文霞, 姚天扬, 侯文华. 物理化学(下册). 第6版. 北京: 高等教育出版社, 2022: 81-83.
- [11] 沈友. 惠阳师专学报(自然科学版), **1988**, No. S1, 47.
- [12] 郑海金, 苏箐. 河南城建高等专科学校学报, **2001**, No. 4, 68.
- [13] Henderson, L. *J. Am. J. Physiol.* **1908**, 21 (2), 173.
- [14] 王红艳, 刘季铨, 李成博. 氧化还原反应及电化学应用. 北京: 科学出版社, 2022: 167.