

# 自由能—氧化态图及其应用\*

吉布斯自由能—氧化态图是在 1951 年由弗罗斯特(Frost)首先提出来的。它用图解的方式直观而又简明地表示了吉布斯自由能与元素的氧化态之间的关系,能方便地说明一些氧化还原反应自发进行的方向及趋势的大小。对一些具有多种氧化态的元素的单质及其化合物发生歧化反应的情况、元素不同氧化态的稳定性以及同一系列过渡元素的化学性质变化规律,也都能给出明确的半定量的说明,因而在阐述无机物在水溶液中进行氧化还原反应的过程中得到了广泛的应用。

## 1 吉布斯自由能—氧化态图的构成

原则上,氧化还原反应可以设计成原电池,在半电池反应中



$$\Delta_r G_m^\ominus = -nF\varphi^\ominus$$

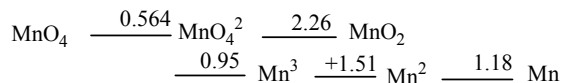
或  $M \rightarrow M^{n+} + ne$  (可简化为  $M \rightarrow M^{n+}$ ) (2)

$$\Delta_r G_m^\ominus = nF\varphi^\ominus$$

其中  $n$  为转移的电子数,在数值上等于  $M^{n+}$  的氧化值  $N$ ,  $F$  是法拉第常数 ( $=96.485 \text{ kJ} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ )。若  $\Delta_r G_m^\ominus$  的单位取  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 则(2)式在数值上  $\Delta_r G_m^\ominus = 96.485 n \varphi^\ominus \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ; 若  $\Delta_r G_m^\ominus$  单位用  $\text{eV}$  表示, 因  $1 \text{ eV} = 96.485 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 于是在数值上  $\Delta_r G_m^\ominus = n \varphi^\ominus \text{ eV}$ 。

按照由已知电对的电极电势求未知电对电极电势的方法,可以求出由某元素的单质与某氧化态物种所组成的电对的电极电势和对应反应的自由能变化。

例如,已知元素  $\text{Mn}$  在酸性介质中 ( $\text{pH}=0$ ) 的电势图为:



求  $\varphi^\ominus(\text{MnO}_4^- / \text{Mn})$  和  $\text{Mn} \rightarrow \text{MnO}_4^-$  的  $\Delta_r G_m^\ominus$  值。

$$\begin{aligned} \text{解: } \varphi^\ominus &= (1/7)[0.564 + 2.26 \times 2 + 0.95 + \\ & \quad 1.51 + (-1.18 \times 2)]/7 \\ &= 5.184/7 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r G_m^\ominus &= n \varphi^\ominus = 5.184 \text{ eV} \\ &= 500.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

写出  $\text{Mn} \rightarrow \text{MnO}_4^-$  的电极反应式,可由各

物种的标准生成自由能求出反应的  $\Delta_r G_m^\ominus$ , 然后再求  $\varphi^\ominus(\text{MnO}_4^- / \text{Mn})$ 。

$$\begin{aligned} \text{Mn} + 4\text{H}_2\text{O} &\rightarrow \text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 7\text{e} \\ \Delta_r G_m^\ominus &= [\Delta_r G_m^\ominus(\text{MnO}_4^-) + 8\Delta_r G_m^\ominus(\text{H}^+) \\ & \quad - [\Delta_r G_m^\ominus(\text{Mn}) + 4\Delta_r G_m^\ominus(\text{H}_2\text{O})]] \\ &= (-447.2 + 0) - (0 - 4 \times 237) \\ &= 500.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 5.19 \text{ eV} \\ \varphi^\ominus &= \Delta_r G_m^\ominus / n \end{aligned}$$

同理,可以用上述任一方法求出由锰生成其他各氧化态物种的标准吉布斯自由能变  $\Delta_r G_m^\ominus$  值。表 1 给出了这些  $\Delta_r G_m^\ominus$  值。很显然,尽管这些值是某氧化态物种相对于单质的值,但却不是该氧化态物种的  $\Delta_r G_m^\ominus$  值。 $\Delta_r G_m^\ominus$  标准生成自由能是由指定单质反应生成该物种的标准自由能变化,而此处的  $\Delta_r G_m^\ominus$  是由单质与其他非指定单质(如水)反应生成该物种的标准自由能变化,可称为该物种的相对(单质)自由能变,简称为自由能。

利用上述结果,以  $\Delta_r G_m^\ominus / \text{eV}$  为纵坐标,以  $N$  为横坐标作图可以得到元素  $\text{Mn}$  的各氧化态物种在图中的位置点,将这些点用直线连接起来便得到图 1 示出的  $\text{Mn}$  元素的自由能—氧化态图 ( $\Delta_r G_m^\ominus - N$ ), 图中实线为酸性介质的自由能—氧化态图,虚线为碱性介质的图。

表 1 在不同介质中由单质生成不同氧化态物种的相对自由能变  $\Delta_r G_m^\ominus$

氧化态 $N$	$\text{pH}=0$		$\text{pH}=14$	
	物种形式	$\Delta_r G_m^\ominus / \text{eV}$	物种形式	$\Delta_r G_m^\ominus / \text{eV}$
+7	$\text{MnO}_4^-$	5.184	$\text{MnO}_4^-$	-1.44
+6	$\text{HMnO}_4^-$	4.62	$\text{MnO}_4^{2-}$	-2.0
+5	—	—	$\text{MnO}_4^{3-}$	-2.27
+4	$\text{MnO}_2$	0.1	$\text{MnO}_2$	-3.2
+3	$\text{Mn}^{3+}$	-0.85	$\text{Mn}(\text{OH})_3$	-3.0
+2	$\text{Mn}^{2+}$	-2.36	$\text{Mn}(\text{OH})_2$	-3.1
0	$\text{Mn}$	0	$\text{Mn}$	0

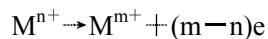
对于  $M \rightarrow M^{n+} + ne$  (2)

$$\Delta_r G_m^\ominus(2) = n\varphi_2^\ominus \text{ eV}$$

$M \rightarrow M^{m+} + me$  (3)

$$\Delta_r G_m^\ominus(3) = m\varphi_3^\ominus \text{ eV}$$

若  $m > n$ , (3)-(2), 得



(简写为  $M^{n+} \rightarrow M^{m+}$ ) (4)

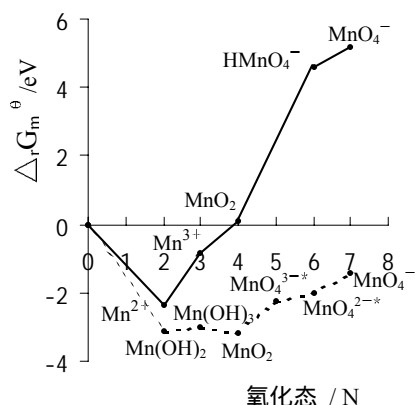


图1 Mn的 $\Delta_r G_m^\ominus - N$ 图

$$\begin{aligned} \Delta_r G_m^\ominus(4) &= \Delta_r G_m^\ominus(3) - \Delta_r G_m^\ominus(2) \\ &= (m-n)\varphi_4^\ominus \text{ eV} \end{aligned}$$

显然图中由任意氧化态物种  $M^{n+}$  到  $M^{m+}$  的连线斜率  $[\Delta_r G_m^\ominus / (m-n)]$  代表了由  $M^{n+}$  到  $M^{m+}$  的电极反应的标准电极电势。

参考 Mn 元素的  $\Delta_r G_m^\ominus - N$  图可见:

1 由图中较高位置的状态向较低位置状态的变化是自由能降低的变化, 因而这种变化能自发进行。

2 最稳定的物种处于图中的最低点。

3 两个物种连线的直线的斜率代表由该两物种组成的电对的电极电势, 所以, 当斜率为正, 意味着从高氧化态物种到低氧化态物种自由能降低, 说明高氧化态物种或者说电对的氧化型是不稳定的物种, 易被还原。反之, 若斜率为负, 则表示电对的还原型不稳定, 易被氧化。

## 2 吉布斯自由能—氧化态图的应用

### 2.1 直接读出电对标准吉布斯自由能的变化

沿着  $\Delta_r G_m^\ominus / \text{eV} - N$  图中任一条线从左到右移动意味着元素的氧化数增加, 显然它是通过氧化来完成的, 从右到左则表示氧化数减少, 意指还原。由某一始态物种到某一终态物种, 可以根据图的纵坐标直接读出由这两种物种所组成的电对的标准吉布斯自由能的变化。由图上较高位置移到较低位置, 表示吉布斯自由能减小, 过程的  $\Delta_r G_m^\ominus$  为负值。相反, 由图上较低位置移到较高位置, 则过程的  $\Delta_r G_m^\ominus$  为正值。

### 2.2 直接计算电对的标准电极电势

根据  $\Delta_r G_m^\ominus / \text{eV} - N$  图中任意两个氧化态物种连线的斜率可以得到由该两个氧化态物种所组成

的电对的标准电极电势。

### 2.3 预示元素的各氧化态物种在水溶液中的相对稳定性及发生歧化反应的可能性

在吉布斯自由能—氧化态图中, 从处于较高位置的状态向较低位置的状态的变化是吉布斯自由能降低的变化, 即过程的  $\Delta_r G_m^\ominus < 0$ , 能自发进行。因此, 最稳定的氧化态物种应处于图中曲线上的最低点, 而处于中间位置的氧化态物种的稳定性应高于其上方物种, 低于其下方物种。例如在图1, 酸性介质中,  $Mn^{2+}$  离子是锰的稳定状态, 其他各氧化态都可以自发的反应形成  $Mn^{2+}$  离子。而  $Mn^{3+}$  离子的稳定性低于  $Mn^{2+}$ , 但高于其上位置的其他氧化态物种。

如果某物种处于两相邻物种连线的上方, 表明它是热力学不稳定状态, 能发生歧化反应生成两相邻物种。

如果某一氧化态物种位于连接它的两个相邻物种的连线的上方(即该物种处于曲线的凸处, 称为峰点), 它必然是热力学不稳定状态, 能够发生歧化反应转变成两相邻的个体。如图1酸性溶液中,  $Mn^{3+}$  处于  $Mn^{2+}$  与  $MnO_2$  连线的上方,  $Mn^{3+}$  可自发歧化为  $Mn^{2+}$  和  $MnO_2$ 。这是因为, 在图中连接  $Mn^{2+}$  和  $Mn^{3+}$  的直线的斜率大于连接  $Mn^{3+}$  和  $MnO_2$  的直线的斜率, 亦即电对  $Mn^{3+}/Mn^{2+}$  的标准电极电势大于电对  $MnO_2/Mn^{3+}$  的标准电极电势, 若设计成一个原电池, 则电池反应  $2Mn^{3+} + 2H_2O = Mn^{2+} + MnO_2 + 4H^+$  的标准电动势大于零。随着歧化反应的进行, 该个体由原所在的点垂直向下降落到两个相邻个体所在点的连线上, 这时两条连线的斜率相等, 反应达到平衡状态。

如果某物种处于曲线凹陷处(或称为谷点), 即处在它左右相邻两氧化态物种联线的下方, 则该物种是热力学稳定的, 不会发生歧化反应。相反, 相邻的两物种能自发反应形成该物种, 逆反应可以自发进行。

这样, 根据  $\Delta_r G_m^\ominus / \text{eV} - N$  图就可以直接计算某物种歧化反应的平衡常数值。如图2所示, 要计算物种F歧化为A和B的平衡常数, 此时, 将F的两侧物种A和B连成直线, 然后从F点作一直线垂直于横坐标, 量取线段x的长度, 按下式就计算F歧化反应的平衡常数。

$$\lg K = \frac{(N_A - N_B)x}{0.0591}$$

式中:  $N_B$  为比F的氧化态高的物种(B)的氧化

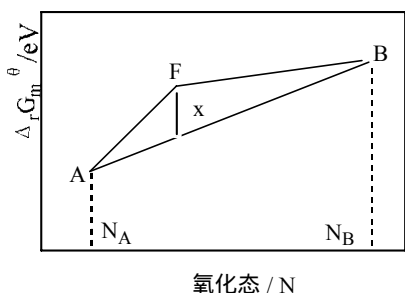


图2 歧化反应平衡常数的图解计算

态;  $N_A$  为比F的氧化态低的物种(A)的氧化态;  $x$  为从图上量得的  $x$  线段的长度(单位eV)。

结合图2及歧化反应平衡常数计算式可知, 如果所判断的物种F处于AB线的上方, 则  $x$  为正值,  $\lg K > 0$ ,  $K > 1$ 。  $x$  值越大, 平衡常数值也越大, 歧化反应也就越完全。

例如, 图1碱性介质中,  $MnO_4^{2-}$  位于  $MnO_4^-$  和  $MnO_2$  连线的上方, 是凸点, 所以能发生歧化反应:



该歧化反应的平衡常数为:

$$\lg K = (7-4) \times 1.13/0.0591 = 57.26$$

$$K = 2 \times 10^{57}$$

若F落在AB连线上, 则  $x=0$ ,  $\lg K=0$ ,  $K=1$ , 系统处于平衡状态。

若F处于AB连线的下方, 则  $x$  为负值,  $\lg K < 0$ ,  $K < 1$ 。表明F是稳定态物种, 不易发生歧化反应, 相反, A和B能自发反应形成F。

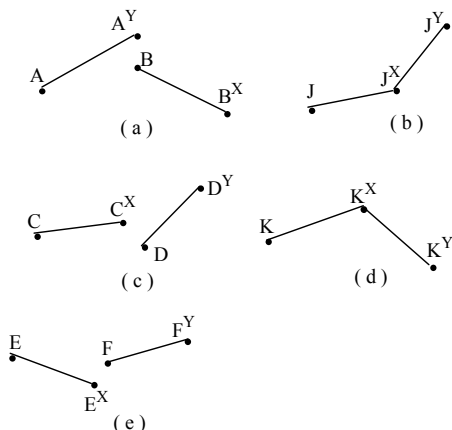


图3 某些一般性的电对的比较

- (a) 还原  $A^Y \rightarrow A$  将自发引起  $B \rightarrow B^X$  的氧化;
- (b) 还原  $J^Y \rightarrow J^X$  将自发引起  $J \rightarrow J^X$  的氧化, 所以  $J^X$  是稳定态;
- (c) 还原  $D^Y \rightarrow D$  将自发引起  $C \rightarrow C^X$  的氧化;
- (d) 氧化  $K^Y \rightarrow K^X$  将自发引起  $K^X \rightarrow K$  的还原, 所以  $K^X$  是不稳定状态;
- (e) 还原  $A^Y \rightarrow A$  将自发引起  $B \rightarrow A^X$  的氧化:

应当指出的是, 上面指出的预测只是一种热力学可能性, 反应能否进行, 还应受动力学因素所控制。

因此, 电对氧化性和还原性的大小, 不仅决定于斜率的正负, 即直线斜率的方向, 还取决于斜率的大小。斜率越大, 该反应发生的推动力愈大。

## 2.4 判断一些氧化还原反应自发进行的方向

$\Delta_r G_m^\ominus / eV - N$  图上任意两点之间连线的斜率是两物种组成的电对的电极电势, 斜率为正, 表示电对的氧化态不稳定; 反之, 斜率为负, 表示电对的还原态不稳定。如果要判断一个氧化还原体系的两个电对之间反应自发进行的方向, 可以比较两条线斜率的大小。斜率越大, 电对氧化态的氧化性越强, 电对还原态的还原性越弱。氧化还原反应进行的方向是斜率较大的电对的氧化态被还原, 斜率小的电对的还原态被氧化。

因此, 根据  $\Delta_r G_m^\ominus / eV - N$  图可以预测反应的自发性, 图3示出几种自发反应的情况。在图3(a)中, 由  $A^Y \rightarrow A$  与由  $B \rightarrow B^X$  均能引起吉布斯自由能降低, 所以  $A^Y + B \rightarrow B^X + A$  的反应可以自发进行。  $Cu^{2+} + Fe \rightarrow Fe^{2+} + Cu$  属于这种情况。

(b)和(d)是同一种元素具有几种氧化态的类型, 分别是逆歧化和歧化反应。例如,  $2Fe^{3+} + Fe \rightarrow 3Fe^{2+}$  和  $2Cu^+ \rightarrow Cu^{2+} + Cu$ 。

在(c)中,  $D^Y \rightarrow D$  的曲线比  $C^X \rightarrow C$  曲线“陡”,  $D^Y \rightarrow D$  的变化使体系吉布斯自由能降低的值除了补偿  $C^X \rightarrow C$  变化吉布斯自由能的升高值以外, 还有剩余。故总的结果是使反应吉布斯自由能降低, 所以  $D^Y + C \rightarrow D + C^X$  易自发进行。  $Fe^{3+} + Cu^+ \rightarrow Fe^{2+} + Cu^{2+}$  即属于这种情况。

在(e)中,  $E \rightarrow E^X$  和  $F^Y \rightarrow F$  均使体系吉布斯自由能降低, 所以反应  $F^Y + E \rightarrow E^X + F$  自发进行,  $Zn + Cu^{2+} \rightarrow Zn^{2+} + Cu$  即属于这种情况。

## 2.5 比较元素各氧化态物种在不同介质中的稳定性及其氧化还原能力

假如把同一元素的一系列氧化态物种在酸或碱性介质中所处的状态同绘于一个图中, 这样就能较方便地比较同一氧化态物种在不同介质中的稳定性及氧化还原能力改变的情况。图1、图4分别为锰和卤素的各种氧化态物种在酸和碱性溶液中的  $\Delta_r G_m^\ominus / eV - N$  图, 实线为酸性溶液中所处各状态点的连线, 虚线表示在碱性溶液中的各点连线。

由图可见，由单质生成不同氧化态物种在不同介质中的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 是不相同的。因此，在分析这类化合物的氧化还原性质时，必须考虑介质因素。

## 2.6 说明某一族或某周期元素性质递变的规律及其相互之间的关系

由图4 VIIA族元素的 $\Delta_r G_m^\ominus / \text{eV} - N$ 图可见，

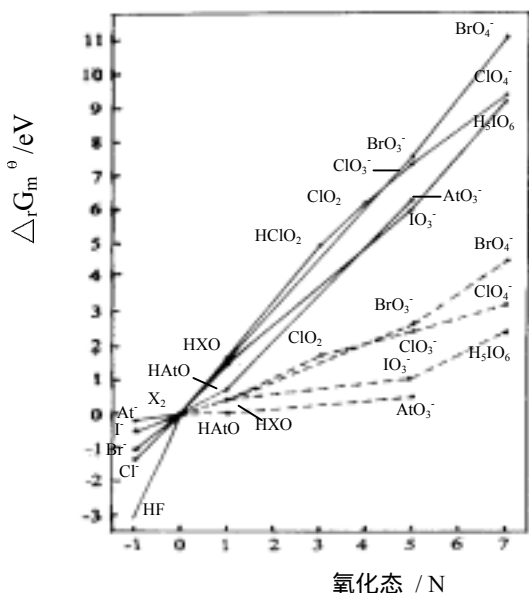


图4 VII族元素的吉布斯自由能—氧化态图

这些元素在水溶液中的化学性质十分相似，图中各线靠得如此之近，表明卤素的同族相似性比其它各族都要强。

卤素的吉布斯自由能曲线的陡度集中地显示出非常明显的共同点，即它们大多数是强氧化剂。由图还可看见，氟和其他卤素之间在化学性质上有不同的一面，除单质形式外，氟仅呈现-1氧化态，氟的水溶液中，未发现诸如 $\text{XO}^-$ 、 $\text{XO}_2^-$ 、 $\text{XO}_3^-$ 或 $\text{XO}_4^-$ 这类形式的含氧离子。

氯通常以 $\text{Cl}^-$ 或 $\text{HCl}$ 存在，而所有的含氧离子( $\text{ClO}^-$ 、 $\text{ClO}_2^-$ 、 $\text{ClO}_3^-$ 、 $\text{ClO}_4^-$ )都是强氧化剂。

所有 $\text{X}_2/\text{X}^-$ 电对的斜率均较大，表明 $\text{X}_2$ 大都是氧化剂，但它们的氧化能力又有差异。根据曲线可以判断 $\text{Cl}_2 + 2\text{Br}^- \rightarrow \text{Br}_2 + 2\text{Cl}^-$ 和 $\text{Br}_2 + 2\text{I}^- \rightarrow \text{I}_2 + 2\text{Br}^-$ 等反应都能自发进行。在碱性溶液中氯的歧化反应 $\text{Cl}_2 + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Cl}^- + \text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O}$ 可以进行，这些判断都和实际相吻合。

## 3 典型例题

例1  $\text{MnO}_4^-$ 在酸性溶液中被过量的 $\text{Sn}^{2+}$ 还原，反应产物将是什么？

$\text{Sn}^{2+}$ 可以氧化为 $\text{Sn}^{4+}$ ，而 $\text{MnO}_4^-$ 可以还原为

$\text{MnO}_2$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 或 $\text{Mn}$ 。而其他的中间氧化态( $\text{MnO}_4^{2-}$ 、 $\text{Mn}^{3+}$ 等)都能发生歧化反应。

首先从图5中找出电对 $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$ ，然后将 $\text{Sn}^{2+}$ 和 $\text{MnO}_4^-$ 重合在一起，并使两张图的坐标轴平行，可知 $\text{MnO}_4^-$ 和 $\text{Sn}^{2+}$ 将发生自发反应生成

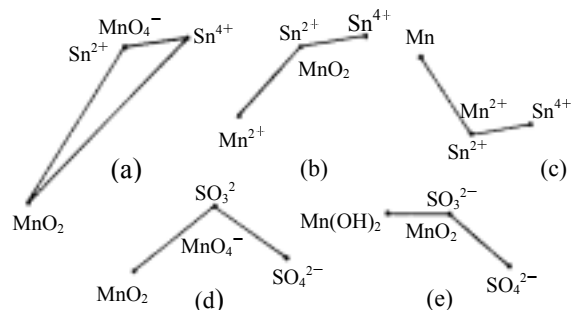


图5几个反应的自发趋向的

$\text{MnO}_2$ 和 $\text{Sn}^{4+}$ (图5(a))。

$\text{Sn}$ 是否可以将 $\text{MnO}_2$ 还原到 $\text{Mn}^{2+}$ ，甚至将 $\text{Mn}^{2+}$ 还原到 $\text{Mn}$ 呢?将上面的操作方法重复进行，使 $\text{Sn}^{2+}$ 与 $\text{MnO}_2$ 重合在一起， $\text{Sn}^{2+}$ 能将 $\text{MnO}_2$ 还原为 $\text{Mn}^{2+}$ (图5(b))。再将 $\text{Sn}^{2+}$ 和 $\text{Mn}^{2+}$ 重合在一起，可以得到结论， $\text{Sn}$ 不能将 $\text{Mn}^{2+}$ 还原为 $\text{Mn}$ (图5(c))。

最后可以得到 $\text{Sn}$ 在酸性溶液中能将 $\text{MnO}_4^-$ 还原为 $\text{Mn}^{2+}$ 的结论。

例2 证明 $\text{SO}_3^{2-}$ 在碱性溶液中能将 $\text{MnO}_4^-$ 还原为 $\text{MnO}_2$ 。

先将 $\text{SO}_3^{2-}$ 和 $\text{MnO}_4^-$ 重合，发现 $\text{SO}_3^{2-}$ 能将 $\text{MnO}_4^-$ 还原为 $\text{MnO}_2$ 。再将 $\text{SO}_3^{2-}$ 和 $\text{MnO}_2$ 重合，可见 $\text{SO}_3^{2-}$ 也能将 $\text{MnO}_2$ 还原为 $\text{Mn(OH)}_2$ 。然而，事实上由于固体 $\text{MnO}_2$ 与 $\text{SO}_3^{2-}$ 的反应速率太慢，因而产物主要是 $\text{MnO}_2$ 。

再一次指出，当两个氧化还原电对放在一起时，利用吉布斯自由能—氧化态图只能预测反应是否可能发生，但不能预测反应一定能够发生。

## 参考文献:

- [1] FROST A. A. Oxidation Potential — Free Energy Diagrams [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1951, 73(3): 2680—2682.
- [2] 颜秀如. 用 $G^\ominus - N$ 图求歧化反应的平衡常数 $K$  [J]. *化学通报*, 1987, (12): 41—44.
- [3] 唐宗薰. 无机化学热力学[M]. 西安: 西北大学出版社, 1990, 174—205.
- [4] 唐宗薰, 张逢星, 王建民, 房 喻. 中级无机化学[M]. 成都: 成都科技大学出版社, 1993, 326—3