

学校的理想装备

电子图书·学校专集

校园网上的最佳资源

氧化还原反应

 **eBOOK**
内网资料 免费下载

《氧化还原反应》

1. 怎样配平有机化学反应中的氧化还原反应方程式？
2. 关于如何应用“还原性”概念的浅见
3. 在有机化学反应中怎样理解氧化还原概念？在氧化还原反应中碳原子的氧化数如何变化？
4. 同种元素氧化还原反应常见错误剖析
5. 应议如何比较氧化能力和还原能力
6. 电极电势和氧化还原反应
7. 谈谈氧化还原反应的复习
8. 什么叫标准电极电位？在使用标准电极电位表时应了解哪些问题？
9. 谈氧化还原反应产物与实验条件的关系
10. 氧化还原反应五规律
11. 关于氧化还原反应产物的一般判断规则
12. 氧化还原
13. 氧化还原反应的基本概念
14. 氧化还原的电子理论
15. 非金属含氧阴离子的氧化还原反应速率
16. 氧化还原反应计算的错解分析
17. 氧化还原反应方程式配平中的多组系数问题
18. 倒数法配平化学反应方程式
19. 谈自身氧化还原反应方程式配平的技巧问题
20. 关于有多套配平系数的氧化还原方程式
21. 复杂氧化还原反应配平技巧
22. 决定氧化还原反应完成的因素

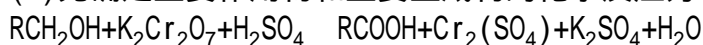
1. 怎样配平有机化学反应中的氧化还原反应方程式？

简单的化学方程式是很容易配平的。但是，有机化合物中原子间一般都以共价键相结合，所以没有电子得失的问题，在氧化还原反应过程中化合价不发生变化，因此，反应方程式的配平比较复杂。加之，有机化学反应的特点之一是副反应多，所以在书写一个有机化学反应方程式时，常常只表示它的主反应和主要反应产物，因此在反应物和生成物之间常用“ ”号表示，由此对反应方程式的配平也就不象写无机化学反应方程式那么严格要求了。我们在一些有机化学书中常见到的化学反应方程式都不是完全配平的。现在我们从学习了无机化学反应方程式配平的基础上，简单介绍一下有机化合物氧化还原反应方程式的一般配平法。

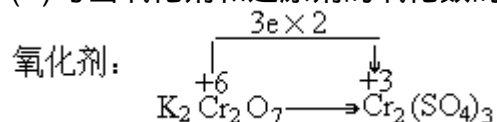
根据电子得失的个数相等来配平氧化还原反应方程式是无机化合物反应中常用的方法，称为电子法。在有机化合物的氧化还原反应中较普遍地采用氧化数法来配平反应方程式。例如：

伯醇 RCH_2OH 被重铬酸钾 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 的酸性溶液氧化生成羧酸 RCOOH 的反应。配平步骤如下：

(1) 先确定主要作用物和主要生成物的化学反应方程式：

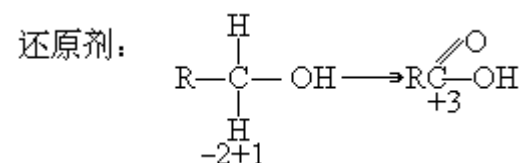


(2) 写出氧化剂和还原剂的氧化数的变化：



一个铬原子的氧化数的变化，是由 +6 \rightarrow +3，即要获得 3 个电子。

两个铬原子的氧化数的变化，应获得 $2 \times 3e = 6e$ ，即要获得 6 个电子。

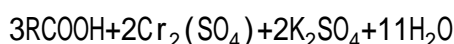
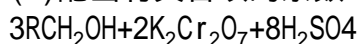


分子中居中碳原子的氧化数从 -1 \rightarrow +3，即要发生有 4 个电子偏移去，即 $-4e$ 。

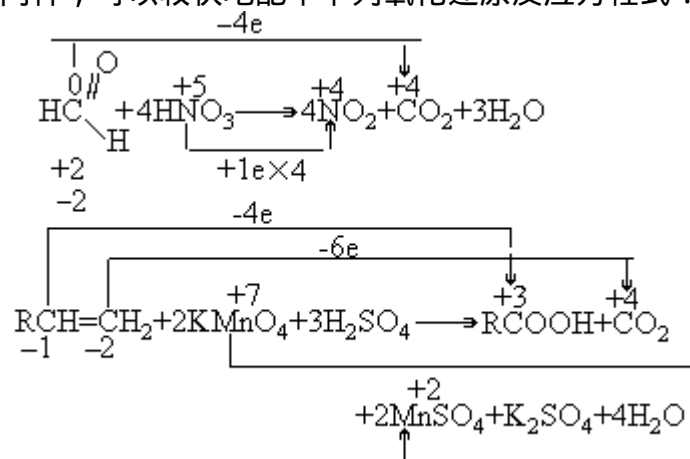
(3) 根据氧化剂所获得的电子数应与还原剂偏移去的电子数相等的原则，求出两者的最小公倍数，为 12。

所以获得的电子数为 $[2 \times (+3)] \times 2$ 等于偏移去的电子数为 $(-4) \times 3$ 。即要用 3 摩尔伯醇和 2 摩尔重铬酸钾作用才能相当。

(4) 配出有关各项的系数：



同样，可以较快地配平下列氧化还原反应方程式：



当然，配平化学反应方程式的方法还有好多种，可用不同的方法求得同样的结果。这里所提的仅供同志们在教学中参考。

2. 关于如何应用“还原性”概念的浅见

四川省自贡市富顺二中 凌华光

在高中化学(甲种本)第三册中没有给还原性下定义,从个别的段落(散见于119、120、123、129、156页)里仅表露出来了这样两层意思:其一,还原性是指有机物“能还原银氨络离子或新制氢氧化铜”的性质;其二,还原性是指“能去氢”的性质。这似乎成了划分有无还原性的两个“标准”。按照后一个“标准”,知乙醇和乙醛有还原性,而“丙酮没有还原性”(见第123页),“蔗糖不显还原性”(见第155页):“纤维素不显还原性”(见第159页)。由此甚至可以类推甲烷、丙烷...等一切烷、烯、炔、苯及其衍生物皆不显还原性。教材的行文中以及各种习题集中都体现着或应用着这一观点。笔者觉得这种观点是错误的。

笔者认为:(1)一切烃、糖类都能燃烧。完全燃烧的产物是 CO_2 和 H_2O 。燃烧反应是氧化还原反应,燃烧反应中氧气是氧化剂,烃、糖类一切可燃性的有机物都具有还原性,都是还原剂。这是完全合乎逻辑的。反之,把它们视为氧化剂或者既非氧化剂又非还原剂,那才是荒谬的。

(2)从氧化还原理论看,氧化数升高的物质是还原剂。在燃烧过程中,除甲烷外,乙烷、乙烯、乙炔、苯、丙酮、甲苯等一切具有可燃性的有机物中碳原子的氧化数都上升到+4。难道说它们都不是还原剂,没有还原性吗?甲苯能被高锰酸钾氧化生成苯甲酸,其中的碳原子由-3升高到+3,也难道说它不是还原剂,没有还原性吗?

由以上讨论可知,在中学有机化学范围内有机物的还原性主要表现在以下三个方面:

能被银氨络离子和新制氢氧化铜氧化。如醛和含醛基的有机物。

能被高锰酸钾氧化。如不饱和烃、苯的同系物、醇、醛等。

能在空气中燃烧。如烃、醇、醚、醛、酮、羧酸、脂、糖等。

可惜的是,编制教本时却未能考虑到这些问题,而是以“点”代了“面”,从而造成了一定的混乱。在今后的教学中,在应用还原性概念时怎么办才好呢?笔者认为:

(1)要明确还原性糖的定义。

还原性糖,指的是能还原弱氧化剂(银氨络离子和氢氧化铜)的糖。非还原性糖并不是不具还原性,只是不能还原弱氧化剂罢了。

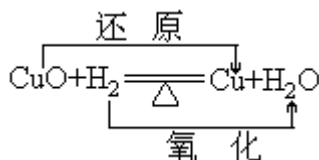
(2)要承认能还原弱氧化剂(同上)的有机物其还原性较强,同时也要承认能燃烧的有机物和能使高锰酸钾溶液褪色的有机物仍然有还原性,只不过其还原性较前者弱而已。不要用前一含义否定后一含义。

(3)在编制练习题和考试题时,如果要考查某物质能否还原银氨络离子和新配制的氢氧化铜,那就应该问得明确些,不要笼统地问“有无还

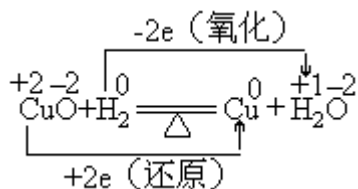
原性”。

3. 在有机化学反应中怎样理解氧化还原概念？在氧化还原反应中碳原子的氧化数如何变化？

氧化与还原这个概念也是逐步发展的。有关氧化还原反应在无机化学学习中已讨论得较多，大家知道，最初，把增加氧元素的反应称为氧化，减少氧元素的反应称为还原。例如：



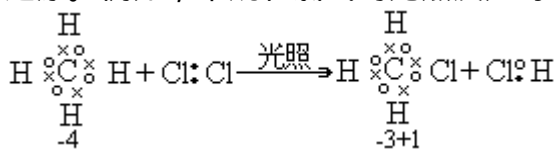
后来随着物质结构理论的发展，人们在物质结构的基础上又从另一个角度来考虑氧化和还原，那就是从电子得失的角度来研究氧化还原反应。



从这里我们看到氧化即原子（或离子）失去电子的变化，还原即原子（或离子）得到电子的变化。氧化反应和还原反应必定同时发生。同时，我们还可以看到，原子（或离子）得失电子和元素的化合价是密切联系着的。氧化反应在反应后元素的化合价增加，还原反应在反应后元素的化合价降低。在参与反应的物质中，夺得电子的物质叫氧化剂，失去电子的物质叫还原剂。

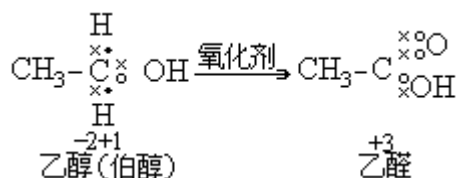
但是在还有一些氧化还原反应中，电子只是在元素的原子之间进行重排，并未发生电子的传递作用，对于这种氧化还原反应来说，我们必须改用另一种概念来加以判断。人们就引入了氧化数这一概念。多数的共价化合物中，各元素的原子的正负价（指键合时所偏移去的或偏移来的电子数），与氧化数在数值上是一致的。有机化合物大部分是共价化合物，产生电子得失的情况是很少的，有机化合物在氧化还原反应过程中化合价虽不发生变化，但碳原子周围的电子还是有偏移的。因此，要判断一个有机化学反应是否属于氧化还原反应，就要运用氧化数这一概念。

对反应中碳原子的氧化数增加的过程称为氧化；氧化数减小的过程称为还原。例如，甲烷和氯气的光照反应可以被认为是氧化反应。



我们先来分析一下在 CH₄ 分子中，C 与 H 原子之间的电子对是偏向 C

原子的，4个氢原子上的4个电子移向C原子，这里C原子的氧化数为-4；而在反应后的CH₃Cl分子中，C原子上有一个电子要偏向Cl原子，那么C原子的氧化数为-2。由于碳原子的氧化数从-4升到-2，这个过程称为氧化。因此，我们说CH₃Cl是由CH₄与Cl₂反应氧化得来的。又如，通常我们说醇氧化可以生成醛（或酮）。这里我们也可以看到碳原子的氧化数发生了变化。



在乙醇分子中居中的碳原子的氧化数为-1，而在乙醛分子中居中的碳原子的氧化数为+3（碳原子和碳原子之间的共价电子看作不相偏移）。碳原子的氧化数从-1增加到+3，这个过程称为氧化，所以我们说乙醛是由乙醇氧化而来的。因此，有机化合物的氧化还原，通常可以从碳原子的氧化数的增加或减少来理解。

4. 同种元素氧化还原反应常见错误剖析

南京师大附中 孙夕礼

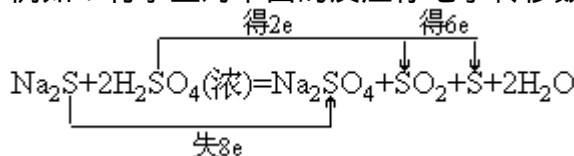
1. 错在超越价态。除歧化反应外，同种元素氧化还原产物价态不能比反应物低的还低，高的还高。

比如： $\text{Cl}_2 + \text{HClO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \overset{+7}{\text{Cl}}\text{O}_4 + \overset{-1}{\text{Cl}}\text{}$ 。反应物氯元素的价态是 0、+5，产物为 $\overset{+7}{\text{Cl}}$ 、 $\overset{-1}{\text{Cl}}$ ，这是不可能的。

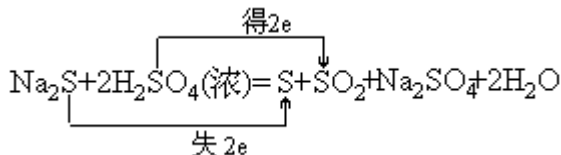
2. 价态不能互变

例如：有同学认为不能用浓 H_2SO_4 干燥 SO_2 。我们来分析一下， SO_2 和浓 H_2SO_4 若能反应，根据 S 的常见价态、只会 $\overset{+4}{\text{S}} \leftrightarrow \overset{+6}{\text{S}}$ 互变，即产物还是 H_2SO_4 和 SO_2 ，这是无意义的，实际上没有反应，故浓 H_2SO_4 可以用来干燥 SO_2 。

例如：有学生对下面的反应标电子转移数目为：

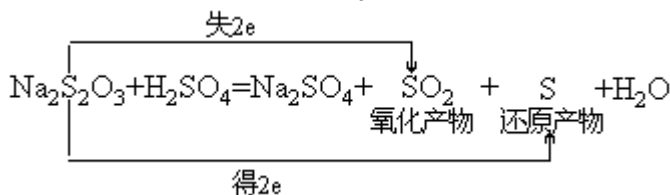


这种标法认为 H_2SO_4 中 $\overset{+6}{\text{S}}$ 能将 $\overset{-2}{\text{S}}$ 氧化到 $\overset{+6}{\text{S}}$ ，这是价态互变，不可能。正确的表示法为：



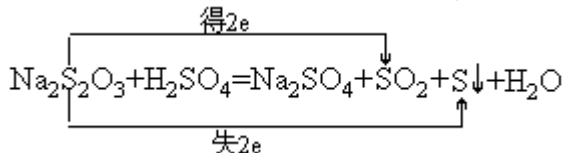
3. 只考虑平均价态，忽略同种元素原子的不同价态

例如：有同学认为 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 和 H_2SO_4 发生了如下的氧化还原反应



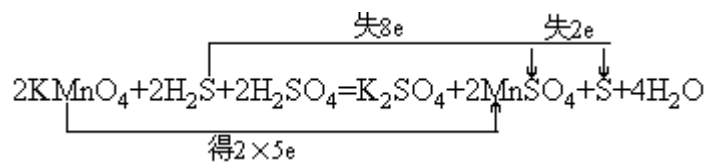
实际上， $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 中两个 S 原子价态不同，一个为 +6，一个为 -2，平均

价态为 +2 价。但电子转移是 $\overset{-2}{\text{S}} \rightarrow \overset{0}{\text{S}}$ ， $\overset{+6}{\text{S}} \rightarrow \overset{+4}{\text{S}}$ 正确的标法：



4. 忽视反应实质

例如：将 H_2S 通入酸性高锰酸钾溶液，有同学写出：



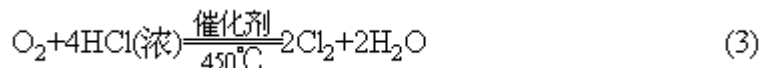
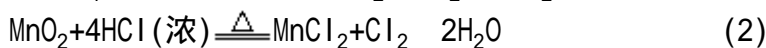
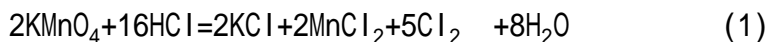
实质上，该反应中， H_2SO_4 作介质， KMnO_4 将 H_2S 氧化成 S ，酸

性溶液里 KMnO_4 中 Mn^{+7} 被还原成 Mn^{+2} ，反应为：

5. 当议如何比较氧化能力和还原能力

扬州师范学院 吴俊明 邗江县教研室 周以德

1987年全国高考化学试卷中有一道题要求对下列三个反应



进行比较,判断各氧化剂氧化能力的强弱顺序。要正确地解答这道题,首先必须弄清楚如何比较氧化剂的氧化能力。把这个问题解决了,也就解决了如何比较还原剂还原能力这一类似的问题。

为了比较氧化能力或还原能力,通常采用的方法(编者对这部分内容有较大的压缩)有:

1. 根据某一氧化还原反应来比较反应物和生成物中有关物质的氧化能力或还原能力。

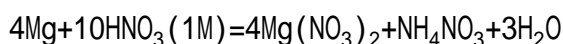
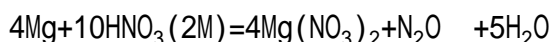
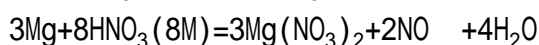
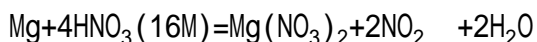
2. 根据某一氧化还原反应来比较两种反应物氧化能力或还原能力的强弱。

3. 根据几种氧化剂(或还原剂)跟同一还原剂(或氧化剂)的不同反应情况来比较各氧化剂(或还原剂)的强弱。

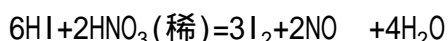
我们认为,在比较氧化剂氧化能力和还原剂还原能力时,必须注意以下问题:

(一)不能根据化合价下(上升)多少来判断氧化能力(还原能力)的强弱。

一个突出的例子是硝酸:浓硝酸的还原产物主要是 NO_2 ,稀硝酸的还原产物主要是 NO 和 N_2O ,更稀的硝酸甚至可以还原为 NH_4^+ 。例如不同浓度的硝酸跟镁反应:



由此认为化合价下降较少的浓硝酸氧化能力较弱是错误的,它不符合许多反应事实。例如浓硝酸能把 HI 氧化成 HIO_3 ,稀硝酸只能把 HI 氧化成 I_2 ,极稀的硝酸甚至不能氧化氢碘酸:



(二)要在相同的情况下进行比较

在不同条件下,氧化剂的氧化能力和还原剂的还原能力常常发生变化,这种变化甚至会影响氧化还原反应的方向。例如:

1. 在不同状态下,氧化能力或还原能力往往不同。把硫化氢气体通

入饱和碘水时，两者之间可以发生反应 $I_2 + H_2S = 2HI + S$ ，表明 I_2 的氧化能力比 S 强。但是在气态时， S 却可以使 HI 氧化成 I_2 $2HI + S = I_2 + H_2S$ 。又如，在水溶液中，钾的还原性比钠强；但在融化状态时，钠可以置换出钾 $Na + KCl = NaCl + K$

造成情况的原因在于，氧化剂（还原剂）的电极电位不仅限电子结合能（电离能）有关，还跟形成气态原子所需能以及气态离子水化能等因素有关。 HI 的溶解热大于 H_2S ，使得水溶液中 I_2/I^- 电对的电极电位相应比较大，易于被还原为 HI 。在气相反应或熔融物反应体系中则没有水化能的影响。

2. 浓度影响氧化能力或还原能力的强弱。例如，在 $[Fe^{3+}]$ 、 $[Fe^{2+}]$ 、 $[I^-]$ 均为 $1M$ ， I_2 为饱和溶液时， $E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 (0.771 \text{伏}) > E_{I_2/I^-}^0 (0.536 \text{伏})$ ， Fe^{3+} 可以使 I^- 氧化为 I_2 $2Fe^{3+} + 2I^- = 2Fe^{2+} + I_2$ 。若在 $[Fe^{3+}] = [I^-] = 0.001M$ ， $[Fe^{2+}] = 1M$ 时， $E_{I_2/I^-} = 0.536 + \frac{0.0592}{2} \lg \frac{1}{0.001^2} = 0.713 \text{伏}$ ， $E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0.771 + 0.0592 \lg 0.001 = 0.593 \text{伏}$ ， $E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} < E_{I_2/I^-}$ ， I_2 反而可以使 Fe^{2+} 氧化 $2Fe^{2+} + I_2 = 2Fe^{3+} + 2I^-$ 。

3. 介质酸度有时能产生较大影响。例如，当 $[H^+]$ 、 $[Cr_2O_7^{2-}]$ 、 $[Cr^{3+}]$ 、 $[Br^-]$ 均为 $1M$ 时， $E_{Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}}^0 = 1.33 \text{伏}$ ， $E_{Br_2/Br^-}^0 = 1.07 \text{伏}$ ， $K_2Cr_2O_7$ 可以使 Br^- 氧化 $K_2Cr_2O_7 + 14HBr = 2KBr + 2CrBr_3 + 3Br_2 + 7H_2O$ 。若 $[H^+]$ 变为 $10^{-3} M$ ，则 $E_{Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}} = 1.33 + \frac{0.0592}{6} \lg (10^{-3})^{14} = 0.916 \text{伏}$ ，低于 E_{Br_2/Br^-}^0 ，反应可以反向进行。

4. 温度也能影响氧化剂的氧化能力。例如反应 $C + CO_2 \rightleftharpoons 2CO$ 在 $25^\circ C$ 时的标准自由能增量为 119.8kJ ， $\Delta G^0 > 0$ 说明此时 CO_2 不能使 C 氧化。当温度为 $900^\circ C$ 时， $\Delta G_{1193}^0 = -34.5 \text{kJ}$ ，反应能够自发进行。

此外，压强对于有气体参与的反应也可能产生影响，因为大多数反应在常压下进行，所以这里不再讨论。

可见，不注意条件的影响，就不能正确地比较氧化能力和还原能力。科学的比较应该在统一、相同的条件下进行。

(三) 催化剂不影响氧化能力和还原能力的强弱

氧化能力或还原能力反映物质得电子或失电子的能力，它们跟反应的倾向性有关，而不涉及反应速度问题。后者跟反应机理和活化能有关。有不少氧化还原反应尽管反应的倾向性很大，但其进行速度却很慢，不能因此就认为反应中的氧化剂或还原剂较弱。

例如，氢气和氧气在室温下可以长期混和而不发生显著的变化，而实际上反应 $2H_2 + O_2 = 2H_2O$ 的自由能变化 G_{298}^0 达到 -483.65kJ ，两者反应的趋势很大。又如，在没有催化剂存在时 $KMnO_4$ 跟草酸或锌等还原剂的反应都比较慢，不能因此就说 $KMnO_4$ 的氧化能力不强。

再如，把一小块金属钠投入含 $1\text{M}\text{CuSO}_4$ 和 $1\text{M}\text{H}_2\text{SO}_4$ 的溶液中， Na 跟 H^+ 激烈地反应生成 H_2 ，而几乎不跟 Cu^{2+} 反应。由此认为 H^+ 的氧化能力比 Cu^{2+} 强显然是不对的，因为 $E^{\circ}_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0.337$ 伏，要比 $E^{\circ}_{\text{H}^+/\text{H}_2}(0)$ 大得多。

催化剂只能改变反应速度，不能改变可逆反应的方向和程度，因而与氧化能力和还原能力的强弱无关。不应该以是否使用催化剂作为氧化能力或还原能力强弱的标志。

(四) 加热的目的不一定是为了提高氧化能力或还原能力

前已述及，加热的结果可能增强氧化剂的氧化能力（或还原剂的还原能力）。升高温度也可能降低氧化剂的氧化能力（或还原剂的还原能力）。例如，当温度由 25°C 升高到 727°C 时，反应 $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$ 的自由能增量 G° 由 -483.65kJ 变为 -394.88kJ 说明反应的倾向性减小，但此时反应的速度却大大提高了。实际上，有时采取加热措施正是为了加快反应速度，哪怕氧化剂氧化能力或还原剂还原能力有所降低也不足惜。因此，不能因为某反应需要加热就轻易判断氧化剂氧化能力（或还原剂还原能力）较弱。

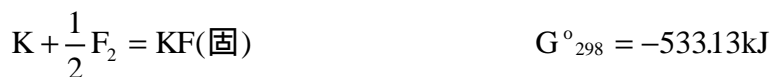
(五) 电极电位是比较氧化能力和还原能力的最好标度

由上述讨论可知，根据具体的反应情况来比较氧化剂氧化能力和还原剂还原能力有时是靠不住的。对于溶液中的反应，最好用电极电位 E 来比较氧化能力和还原能力。电对的电极电位代数值越大，其氧化型态的氧化能力就越强；电对电极电位的代数值越小，其还原型态的还原能力就越强。当氧化能力或还原能力相差较大时，可以直接用标准电极电位 E° 来进行比较，也可以根据反应情况作出判断。但是，当两个电对的标准电位差值 < 0.2 伏，即它们的氧化能力或还原能力相近时，条件的影响相对较大，此时应根据实际电极电位 E 进行比较。 E 可以由 Nerust 方程求得：

$$E = E^\circ + \frac{0.0592}{n} \lg \frac{[\text{氧化型}]}{[\text{还原型}]} \quad (n \text{ 为电极反应中转移的电子数})$$

对于无法应用电极电位进行判断的情况，可以用 25°C 时反应的标准自由能增量 G°_{298} 来判断。当 $|G^\circ_{298}| < 20\text{nkJ}$ (n 为反应中转移的电子数) 时，应该设法求得实际反应温度时的 G°_T 。具体求法读者可参阅有关教科书，这里从略。

由于反应的 G° 跟氧化剂强弱、还原剂强弱，甚至跟产物的键能和晶格能等因素都有关，在比较时应尽量排除其它因素的影响，以便进行单因素比较。对于跟同一还原剂作用并且类型用同的几个反应来说， G° 值越负的反应越容易发生，其中的氧化剂氧化能力就越强。例如用下列反应来比较 F_2 和 Cl_2 的氧化能力



前一反应的 G°_{198} 较小，表明 F_2 氧化能力比 Cl_2 强。

总而言之，根据具体反应情况来比较氧化能力大还原能力强弱，只适用于氧化能力或还原能力相差较大的情况，电极电位是比较氧化能力或还原能力的最好标度。

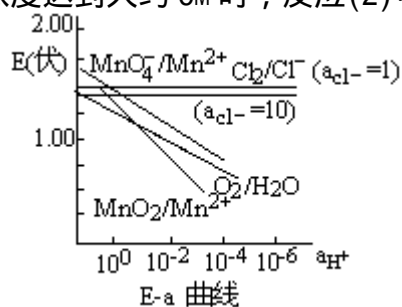
根据上面的讨论，再来看那道高考题，可以发现，只凭卷面上的反应条件是难以做出科学比较的，对中学生来说，这道题是偏难的。为了进行比较，可以假定反应中都使用相同浓度的盐酸，用有关的电极电位进行比较。由



可知，在标准状态下， KMnO_4 的氧化能力比 MnO_2 和 O_2 都强，在常温下即可使 Cl^- 氧化为 Cl_2 ；而 MnO_2 和 O_2 的氧化能力相近，在常温下都不能使 Cl^- 氧化。

图1是 $E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}$ 、 $E_{\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}}$ 、 $E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}$ 跟氢离子活度 a_{H^+} （在低

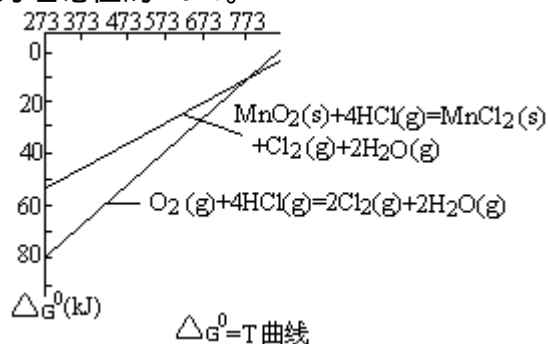
浓度时近似等于浓度）的关系曲线。由图可见。当 $a_{\text{H}^+} > 1$ 时， $E_{\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}}$ 略大于 $E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}$ 。由于 a_{Cl^-} 增加可使 $E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}$ 减少，当 HCl 的浓度达到大约 6M 时，反应(2)可以自发进行。



也可以假定它们都跟氯化氢气体进行气-固相反应。在 25 时， KMnO_4 、 MnO_2 和 O_2 分别跟氯化氢气体反应的标准自由能增量分别为 -576.49kJ 、 -50.99kJ 和 -76.13kJ 。图 2 表示出后两个反应 G° 跟温度 T 的关系。可以看出，三个反应在常温下都可以自发进行， KMnO_4 的氧化能力最强。在温度低于 550 (823K) 时 O_2 的氧化能力略大于 MnO_2 。

反应(3)又称地康反应 (Deacon process)，是工业上制取氯气最初采用的一种方法。虽然反应(3)在常温下就可以自发进行，但反应速度太慢。为了提高反应速度，当时除了用浸过 CuCl_2 溶液的浮石作催化剂(后

改用 Cu_2Cl_2) 外, 还需适当提高温度。反应(3)是放热反应 ($\Delta H_{298} = -114.41\text{kJ}$), 温度升高会使平衡向逆方向移动, 温度高于 580°C 时甚至会使反应反向进行, 所以温度不能太高, 以 450°C 左右为宜。此时产量约为理论值的 70%。



至于反应(2)加热的出发点, 主要是从降低 Cl_2/Cl^- 电对的电极电位和提高 $\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}$ 电对的电极电位考虑 (若温度升高到 100°C , 可使 $E^\circ_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}$ 降至 1.316 伏, 使 $E^\circ_{\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}}$ 升至 1.231 伏)。当然这样还不足以使反应发生, 更重要的是同时要加大盐酸的浓度。

6. 电极电势和氧化还原反应

严宣申

(北京大学化学系 100871)

根据电极电势可以判断氧化还原反应的方向及完全程度。

一、电极电势和氧化还原反应

一个氧化还原反应，如 $\text{Cl}_2 + 2\text{Br}^- = 2\text{Cl}^- + \text{Br}_2$ 是由两个“半反应”，即 $\text{Cl}_2(\text{Ox}_1) + 2\text{e}^- = 2\text{Cl}^-(\text{R}_1)$ 和 $2\text{Br}^-(\text{R}_2) - 2\text{e}^- = \text{Br}_2(\text{Ox}_2)$ (式中 Ox 、 R 分别代表氧化型、还原型物质) 构成，其反应倾向及完全程度可由两个半反应电极电势的差值即电动势， $\Delta E = \varphi_{(\text{氧化剂})}^\ominus - \varphi_{(\text{还原剂})}^\ominus$ 值判断。设氧化还原通式为：



$$\text{平衡浓度} \quad 10^{-3} \quad 10^{-3} \quad 10^{-1} \quad 10^{-1} \quad K = 10^4$$

$$(\text{mol/L}) \quad 10^{-1} \quad 10^{-1} \quad 10^{-3} \quad 10^{-3} \quad K = 10^{-4}$$

“完全”反应达到平衡时，生成物浓度为反应物浓度 100 倍（以上）；
“不能进行”反应达到平衡时，生成物浓度为（不足）反应物浓度的 1/100，两者平衡常数分别为 10^4 ， 10^{-4} 。K 值介于 $10^4 \sim 10^{-4}$ 间的为“不完全”反应。把 K 值代入 $\Delta E^\ominus = 0.059/n \cdot \lg K$ 关系式中，并将 0.059 简化为 0.06，n 为氧化还原反应中得失电子数，则

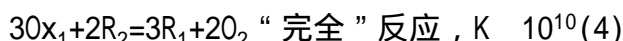
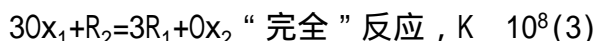
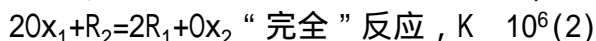
“完全”反应的 $\Delta E^\ominus \geq 0.24/n$

“不能进行”反应的 $\Delta E^\ominus \leq -0.24/n$

$\Delta E^\ominus(\text{V})$ n	反应类型 “完全”反应	“不完全”反应	“不能进行”反应
1	$\geq 0.24^*$	$0.24 > \Delta E^\ominus(\text{V}) > -0.24$	≤ -0.24
2	≥ 0.12	$0.12 > \Delta E^\ominus(\text{V}) > -0.12$	≤ -0.12
3	≥ 0.08	$0.08 > \Delta E^\ominus(\text{V}) > -0.08$	≤ -0.08
4	≥ 0.06	$0.06 > \Delta E^\ominus(\text{V}) > -0.06$	≤ -0.06

*若把“完全反应”定为生成物浓度是反应物浓度的 10、 10^3 倍，即 $K \geq 10^2$ ， 10^6 ，则 $\Delta E^\ominus = 0.12/n$ 、 $0.36/n$ 。余类推。

由表中数据知：n 大的反应，即使 ΔE^\ominus (仍为正值) 反应也较“完全”；另一方面， ΔE^\ominus 值略小于零的反应仍能进行，只是不完全而已。许多反应中氧化剂和还原剂的系数不相等，又该如何判断。设



把 K 值代入 $\Delta E^\ominus = 0.06/n \cdot \lg K$ 关系式，则(2)式为 $\Delta E^\ominus = 0.38/n$ ，(3)

式为 $0.48/n$ ，(4)式为 $0.60/n$ 。

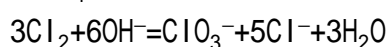
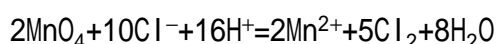
对于(2)式， $n=2$ (Ox_1 得 1e^- ， R_2 失 2e^-) 时 $\Delta E^\ominus = 0.18(\text{V})$ ； $n=4$ (Ox_1 得 2e^- ， R_2 失 4e^-)， $\Delta E^\ominus = 0.09(\text{V})$

对于(3)式, $n=3$ (Ox_1 得 $1e$, R_2 失 $3e$) 时 $\Delta E^\ominus=0.16(V)$; $n=6$ (Ox_1 得 $2e$, R_2 失 $6e$), $\Delta E^\ominus=0.08(V)$ 。

对于(4)式, $n=6$ (Ox_1 得 $2e$, R_2 失 $3e$) 时 $\Delta E^\ominus=0.10(V)$ 。

其中, $n=2$ (得 $1e$, 失 $2e$) 的 ΔE^\ominus 值恰是表中 $n=1(0.24)$ 和 $n=2(0.12)$ ΔE^\ominus 的平均值 $(0.24+0.12) \div 2=0.18(V)$; $n=6$ (得 $2e$, 失 $3e$) 的 ΔE^\ominus 值恰是表中 $n=2$ 和 $n=3$ ΔE^\ominus 的平均值, $(0.12+0.08) \div 2=0.10(V)$所以, 不论反应中氧化剂和还原剂的系数是否相同, 均可用上表中数据对氧化还原反应倾向作出判断。

在许多氧化还原反应中, 除氧化剂、还原剂外, 还有 H^+ 、 OH^- 等参与。如



显然, 加大 $C(H^+)$ 、 $C(OH^-)$ 有利于以上两个正向反应。其特点是 H^+ 或 OH^- 的系数常大于 1, 以及 $C(H^+)$ 、 $C(OH^-)$ 改变的幅度大, 所以改变 H^+ 或 OH^- 浓度对氧化还原反应的影响较大[1]。

二、改变浓度对氧化还原平衡的影响

若改变氧化还原平衡体系中一种 Ox 或 R 的浓度, 且只改变成原先的 10 倍或 1/10 倍, 则原先是“完全”的反应, 在改变浓度后仍较“完全”; 原先“不能进行”的反应, 仍“不能进行”(当然程度有所不同); 对于“不完全”的平衡, 改变浓度将有明显的影响。现以 HCl 分别被 $KMnO_4$ 、 $K_2Cr_2O_7$ 、 MnO_2 氧化制备 Cl_2 反应为例。

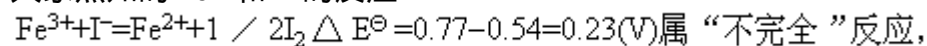
MnO_2 为氧化剂, $\Delta E^\ominus=1.23-1.36=-0.13(V)(n=2,1)$, 属“不完全”的反应, 可藉加大 HCl 浓度 ($> 8mol/L$) 之助制 Cl_2 。

$K_2Cr_2O_7$ 为氧化剂, $\Delta E^\ominus=1.33-1.36=-0.03(V)(n=6,2)$, 属“不完全”反应, 需加大 HCl 浓度 ($> 6mol/L$) 才能制得 Cl_2 。

$KMnO_4$ 为氧化剂, $\Delta E^\ominus=1.51-1.36=0.15(V)(n=5,2)$, 属“完全”反应, 表明在酸性介质中 MnO_4^- 和 Cl^- 不能共存。

附: MnO_2 和 $1mol/L HCl$ 反应, 可藉碘化钾淀粉纸能检出 Cl_2 。此事实恰能说明它是“不完全”反应。又, $KMnO_4$ 和 HCl 发生“完全”反应, 在制备 Cl_2 时用较浓的 HCl 也是必然的。

大家熟知的 Fe^{3+} 和 I^- 的反应



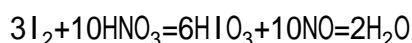
其正向反应可被浓 Fe^{2+} 所抑制。

总之, 根据 E 和 n 可判断氧化还原反应倾向, 完全程度及反应所需(浓度)条件。

用电极电势判断反应倾向时应注意:

(1) 是化学平衡的判据, 只表明反应的倾向, 不涉及反应的速度。就是说反应完全程度和反应速度快慢间没有必然的联系。如在酸性介质

中, MnO_4^- 和 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 的反应 [$\Delta E^\ominus = 1.51 - 0.49 = 2.00(\text{V})$] 比 MnO_4^- 和 Fe^{2+} [$\Delta E^\ominus = 1.51 - 0.77 = 0.74(\text{V})$] 反应更完全, 但前者速度慢于后者。
 (2) 只适用于稀溶液中的反应。如浓 H_2SO_4 和 KBr 反应生成 SO_2 、 Br_2 , 其 $\Delta E^\ominus = 0.17 - 1.08 = -0.91(\text{V})(n=2.1)$ 。若按 ΔE^\ominus 和 n 判断, “绝”不可能发生 H_2SO_4 氧化 Br^- 的反应。两者的矛盾是因为对于浓 H_2SO_4 , 不能用稀溶液中的 ΔE^\ominus 作判断。顺便提及, 前述 MnO_2 和 $> 8\text{mol/L HCl}$ 及 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 和 6mol/L HCl 制备 Cl_2 的反应是实际结果, 不是理论计算结果。类似实例很多, 如 I_2 和 $\text{HNO}_3 (> 6\text{mol/L})$ 反应生成 HIO_3 和 NO , 其 $\Delta E^\ominus = 0.96 - 1.20 = -0.24(\text{V})(n=5.3)$, 按说这是一个极难进行的反应。



既然如此, 浓稀的分界值是多少? 对各类反应, 浓、稀程度不尽相同, 而且还和温度有关。如浓 H_2SO_4 (最低浓度) 和 KBr 、 KI 反应生成 Br_2 、 I_2 的实验数据如下:

生成 Br_2 :

t / K	308	319	373	442
C(H_2SO_4) / %	90	80	70	60

生成 I_2 :

t / K	309	318	323	333	373
C(H_2SO_4) / %	50	40	35	30	25

一般在室温下, 浓度低于 1、 2mol/L 时, 用电极电势作出的判断常和实验事实相符。

参考文献

[1] 严宣申, “化学教育”, 1, 6—8(1991)。

7. 谈谈氧化——还原反应的复习

河北省峰峰矿务局中学 郭舒昌

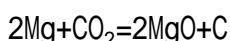
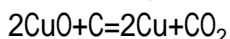
氧化——还原反应是中学化学教学的重点，也是难点。高中毕业班学生已经接触过一些具体的氧化——还原反应，但还很不系统，很不深入，多是停留在感性认识上，需要做进一步的整理、综合、抽象、概括，使之升华到理论的高度。同时也还需要让学生学会解决一些带有综合性的题目。为完成上述任务，在复习阶段中，我采取了下面一些做法：

一、专题讨论寻找规律

在化学复习中，对于学生学过的知识尤其是理论性较强的知识，不能只是停留在表面上，而应当引导学生逐步深化，揭示其内在规律。为此，我采用了集中时间进行专题讨论的办法。

针对学生中存在的问题，诸如不会判断反应产物，不能正确书写方程式等，我在复习中安排了两节课时间，进行关于如何判断氧化——还原反应产物的专题讨论，引导学生寻找规律。

首先，我提出这样一个问题：根据下面两个反应

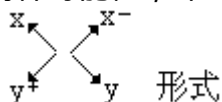


大家讨论写出参加反应的各物质的氧化性和还原性强弱顺序。课堂气氛顿时活跃了起来，学生在讨论中各抒己见，其说纷纭。当大家讨论到一定程度时，我因势利导，分析了他们的意见，指出了某些见解的片面性，为把问题充分展开，使讨论更加深入，教师作如下讲解：

1、在任何一个氧化——还原反应中，每一种元素都有其氧化态和还原态两种形式。氧化态即元素的高价态，还原态即元素的低价态，通过化学反应，氧化态终将变成还原态，还原态也终将变成氧化态，并写成如下形式：

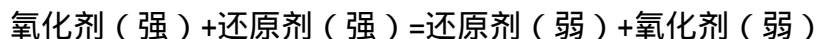


2、分析上述反应的两种可能性，即 $x+y=x^-+y^+$ 和 $y^++x^-=y+x$ ，并写成



3、讨论如果反应按 $x+y=x^-+y^+$ 形式进行，则氧化性的强弱必然为 $x > y^+$ ，还原性的强弱必然为 $y > x^-$ ；反应如果按 $y^++x^-=y+x$ 形式进行，则氧化性、还原性的强弱顺序恰与上式相反。

至此，可以得出结论：究竟采取何种形式反应，取决于氧化剂和还原剂的相对强弱。从而归纳出：



从形式上可以看出，无论氧化剂还是还原剂，都是左边强，右边弱。

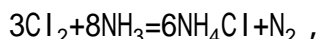
这一番讲解，课堂肃静无声，最后学生的眉尖舒展开了，好象说：原来如此！于是讨论开始提出的问题不攻自破。

这种讨论方法，步步深入，环环相扣，引出结论毫不勉强，使同学从分散零碎的感知到抽象思维产生一个质的飞跃。经过这次讨论，学生普遍反应捉摸住了氧化——还原反应的规律，学会了判断反应产物，能够正确地书写氧化——还原反应方程式了，改变了过去那种讲一个会一个，不讲不会的状况，达到了预期的目的。对于课本上较复杂的习题，如反应 $\text{KMnO}_4 + \text{HCl}$ 和 $\text{Br}_2 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 学生都能顺利写出方程式。

二、利用旧知，分分合合

有些化学反应，并不那末单纯，它既有氧化——还原反应，又包含非氧化——还原反应。对于这类反应，写出反应产物和配平方程式学生都感到为难。为此，我采取了利用旧知，分分合合的办法。

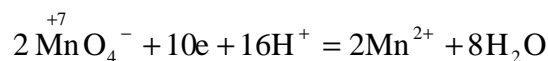
比如，讲氨跟氯气发生的反应时，我没有一开始就写出方程式，而是先启发学生说出 Cl_2 具有氧化性， NH_3 具有还原性，二者可发生氧化——还原反应，学生能够写出方程式 $3\text{Cl}_2 + 2\text{NH}_3 = 6\text{HCl} + \text{N}_2$ ，我又在黑板上写出反应 $\text{HCl} + \text{NH}_3 = \text{NH}_4\text{Cl}$ ，然后让学生将两个方程式相加，从而写出氨跟氯气的如下反应方程式：



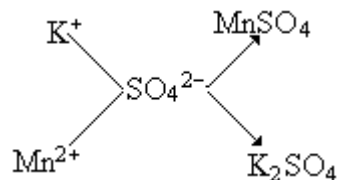
学生很容易看出在此反应中 NH_3 的两种不同作用：2 摩尔氨分子发生氧化——还原反应，6 摩尔氨分子参与了非氧化——还原反应，

而对于反应 $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{SO}_4$ ——则作如下分析：

先考虑

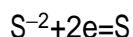
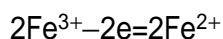


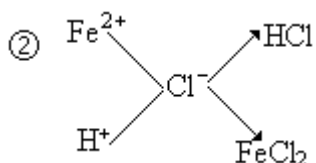
再考虑此时溶液中有 R^+ 和 Mn^{2+} 两种阳离子， SO_4^{2-} 一种阴离子，板书如下形式：



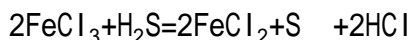
从而判断出反应产物为 K_2SO_4 、 MnSO_4 、 S 和 H_2O 四种物质，学生自然能够写出方程式 $2\text{KMnO}_4 + 5\text{H}_2\text{S} + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{MnSO}_4 + 5\text{S} + 8\text{H}_2\text{O}$ 同时由于可以分步写出各物质系数，所以也解决了方程式配平的问题。

再如对于反应 $2\text{FeCl}_3 + 3\text{H}_2\text{S}$ ——，学生常常写成 $2\text{FeCl}_3 + 3\text{H}_2\text{S} = \text{Fe}_2\text{S}_3 + 6\text{HCl}$ 。我首先启发学生考虑 Fe^{3+} 的氧化性和 S^{2-} 的还原性，然后写出：



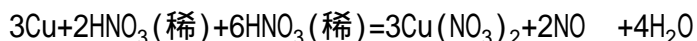


最后同学都能写出方程式：



把氧化——还原反应跟其它反应分开，还可以使学生在做有关计算时不发生错误。请看下题：使铜与足量的稀硝酸溶液进行反应，其中有0.02摩尔硝酸被还原，求标准状况下可产生多少体积气体？

我们只须把方程式写成如下形式便可正确地进行计算：



现在，学生都能较熟练地书写和配平这类反应方程式。

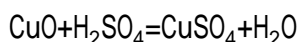
三、抓住错误 透彻分析

做习题，是概念的综合运用和发展，也是对概念的理解清楚与否、深刻与否的检验。学生做习题，会出现各种各样的错误，其中有些错误关系到全局，影响到以后，如不予以纠正就会造成遗患。对于这样的错误，教师一经发现，就不要轻易放过，要作透彻的分析。须知，反面的教训往往比正面的经验印象还要深刻。

我曾经给同学出过这样一个题目：0.88克铜可与多少克98%的浓硫酸完全反应生成二氧化硫？这个反应显示了硫酸的什么性质？

有的同学应用当量定律作了如下计算：硫酸的克当量数=铜的克当量数 = $\frac{0.88}{64/2} = \frac{0.88}{32}$ ， $W_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{0.88}{23} \times 49 \div 98\% = 1.38$ （克）（注：硫酸的氧化—还原当量和酸当量在此反应中都恰为49），并回答说该反应显示了硫酸的氧化性。

表面看来，这个答案似乎正确。但如果悉心推敲，不难发现它是错误的，其所以错误，就在于忽略了该反应即有氧化——还原反应，又包含了复分解反应这一重要特征，殊不知在这一反应中硫酸并不纯粹地消耗于跟铜的反应，尚有一半消耗于跟氧化铜的反应。于是，我让学生写出浓硫酸跟铜反应的分步方程式：



提问：2摩尔硫酸的作用相同吗？让学生讨论之后，我作如上分析，并再问：那么，若用当量定律，该题应当如何计算呢？引导同学确定这两个反应中硫酸的克当量，作分步计算。学生都能正确作出答案：

$$\frac{W_1}{98/2} = \frac{0.88}{64/2} \quad W_1 = 1.35(\text{g})$$

$$\frac{W_2}{98/2} = \frac{0.88}{32} \quad W_2 = 1.35(\text{g})$$

$$\ominus W_{\text{H}_2\text{SO}_4} = (W_1 + W_2) + 98\% = 2.76(\text{g}) \text{ 并}$$

回答出反应 显示了浓硫酸的氧化性，反应 显示了硫酸的酸性。

通过这次练习，使学生认识到，根据方程式进行化学计算，要仔细审查反应式。学生的积极性很高，还自己找了几个类似的例子各自练习。

我坚持对错误的回答或计算追根到底，典型讲解，一段时间以后，学生作题中的错误显著减少，分析问题的能力有显著提高。

总之，氧化—还原反应的复习，是有规律可循的，抓住了规律，就掌握了解决问题的脉络，解决问题就会象庖丁解牛一样不费力气，在这方面有待于同志们在教学实践中切磋琢磨，共同探讨。

8. 什么叫标准电极电位？在使用标准电极电位表时应了解哪些问题？

电极电位是表示某种离子或原子获得电子而放还原的趋势。如将某一金属放入它的溶液中(规定溶液中金属离子的浓度为 1m),在 25 时,金属电极与标准氢电极(电极电位指定为零)之间的电位差,叫做该金属的标准电极电位。

表 7-2 列出一些金属、非金属以及同一种金属具有不同价态的离子的标准电极电位,这些数值都是与标准氢电极比较而得出的。

电 极 反 应			E°(伏)
物质的氧化态的氧化能力依次增强	氧化态	电子数 还原态	
	K ⁺	+ e ⇌ K	-2.93
	Ca ²⁺	+ e ⇌ Ca	-2.87
	Na ²⁺	+ 2e ⇌ Na	-2.71
	Mg ²⁺	+ 2e ⇌ Mg	-2.37
	Zn ²⁺	+ 2e ⇌ Zn	-0.76
	Fe ²⁺	+ 2e ⇌ Fe	-0.44
	Sn ²⁺	+ 2e ⇌ Sn	-0.14
	Pb ²⁺	+ 2e ⇌ Pb	-0.13
	2H ⁺	+ 2e ⇌ H ₂	0.00
	Sn ⁴⁺	+ 2e ⇌ Sn ²⁺	+0.14
	Cu	+ 2e ⇌ Cu	+0.34
	O ₂ +2H ₂ O	+ 4e ⇌ 4OH ⁻	+0.401 (在碱性溶液)
	I ₂	+ 2e ⇌ 2I ⁻	+0.54
	Fe ³⁺	+ e ⇌ Fe ²⁺	+0.77
	Br ₂	+ 2e ⇌ 2Br ⁻	+1.08
Cr ₂ O ₇ ²⁻	+ 14H ⁺ + 6e ⇌ 2Cr ³⁺ + 7H ₂ O	+1.33	
Cl ₂	+ 2e ⇌ 2Cl ⁻	+1.36	
MnO ₄ ⁻	+ 8H ⁺ + 5e ⇌ Mn ²⁺ + 4H ₂ O	+1.51	
F ₂	+ 2e ⇌ 2F ⁻	+2.87	

为了能正确使用标准电极电位表(课本或化学手册上均有较详细的表),现将有关的一些问题叙述如下:

(1)在 $M^{n+} + ne \rightleftharpoons M$ 电极反应中, M 叫做物质的还原态。 M^{n+} 叫做物质的氧化态,物质的还原态和氧化态构成氧化还原电对。电对也常用符号来表示,例如 Zn^{2+} / Zn 是一个电对, Cu^{2+} / Cu 也是一个电对等。

(2)在表中所列的标准电极电位的正、负数值,不因电极反应进行的方向而改变。例如,不管电极反应是按 $Zn^{2+} + 2e = Zn$, 还是按 $Zn = Zn^{2+} + 2e$ 的方式进行,电对 (Zn^{2+} / Zn 或 Zn / Zn^{2+}) 的标准电极电位总是负号,即 $E^{\circ}_{Zn^{2+}/Zn}$ 或 $E^{\circ}_{Zn/Zn^{2+}}$ 都是 -0.76 伏,但通常写做 $E^{\circ}_{Zn^{2+}/Zn}$ 。

(3)在表中,物质的还原态的还原能力自下而上依次增强;物质的氧化态的氧化能力自上而下依次增强。具体地说,电对的电极电位数值越小,在表中的位置越高,物质的还原态的还原能力越强,电对的电极电位数值越大,在表中的位置越低,物质的氧化态的氧化能力越强。例如电对 Zn^{2+} / Zn 的标准电极电位的数值为 -0.76 伏较 Cu^{2+} 数值 $+0.34$ 伏为

小，所以 Zn 原子较 Cu 原子容易失去电子，即 Zn 是较强的还原剂。

(4)物质的还原态的还原能力越强，其对应的氧化态的氧化能力就越弱；物质氧化态的氧化能力越强，其对应的还原态的还原能力就越弱。例如表 7—2 中 K 是最强的还原剂，其对应的 K^+ 则是最弱的氧化剂， F_2 是最强的氧化剂，其对应的 F^- 则是最弱的还原剂。

(5)只有电极电位数值较小的物质的还原态与电极电位数值较大的物质的氧化态之间才能发生氧化还原反应，两者电极电位的差别越大，反应就进行得越完全。

9. 谈氧化——还原反应产物与实验条件的关系

浙江永康石柱中学 应广文浙江永康化学教研室 胡林雕

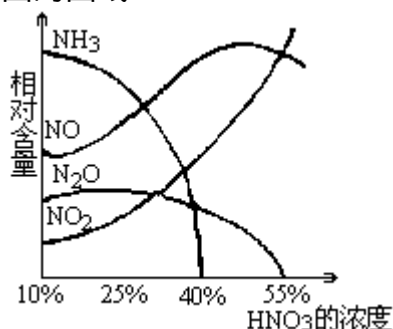
在中学化学课本中，常见到一些氧化—还原反应，虽反应物相同，但由于实验条件的不同，反应的产物有所不同。归结起来，影响氧化—还原产物的主要因素有以下一些：

一 反应物浓度对产物的影响

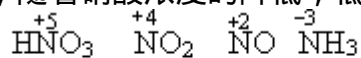
氧化—还原反应的产物，在一些反应中相当程度地与反应物浓度有关。如硝酸与金属反应，它的还原产物常见的有 NO_2 、 NO 、 NH_3 （形成硝酸铵）等。在这当中，还原产物主要为哪一种，硝酸的浓度起着很大的作用。一般来说，硝酸越稀，氮元素的化合价降低就越多，它被还原的程度就越大；硝酸越浓，氮元素的化合价降低就越少，它被还原的程度也就越小。但这里应说明一下，硝酸越稀，并非氧化性越强。使氮元素的化合价降得越低的理论上问题，在这里暂不讨论。

硝酸与金属作用，浓硝酸的还原产物主要是 NO_2 ，稀硝酸的还原产物主要是 NO ，极稀的硝酸还原产物主要是 NH_3 。

硝酸的浓度如果发生变化，还原产物的相对含量也随即发生变化。若用硝酸还原产物的相对含量作纵坐标，硝酸的浓度为横坐标，就可绘出如图的图线：



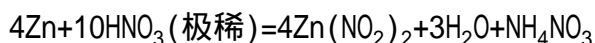
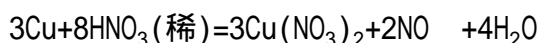
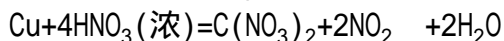
根据图分析，随着硝酸浓度的降低，低价还原产物的相对含量增加。



硝酸的浓度降低，氮的低价产物相对含量增加

当然，硝酸被还原的产物还与金属的活动性相关。金属越活泼，硝酸中氮的化合价降低也越多。

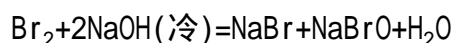
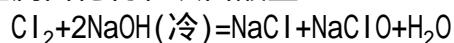
上面所说的关系，可以用下面的例子加以表示：



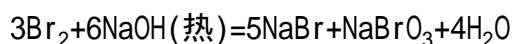
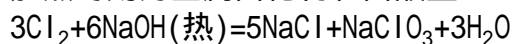
二 温度对产物的影响

同一氧化—还原反应，它的产物也经常随温度的变化而变化。如卤素中氯和溴两种单质与强碱溶液的反应，它的产物取决于溶液的温度。

低温时产物为金属卤化物和次卤酸盐：

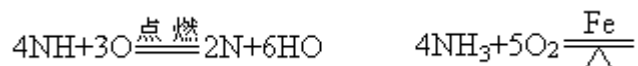


加热时则为金属卤化物和卤酸盐：



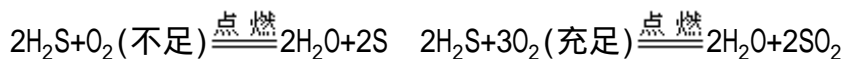
三 催化剂对产物的影响

催化剂对氧化—还原反应的产物也有影响。如氨与氧气的反应，其氧化产物是 N_2 还是 NO ，这就决定于催化剂铁的有无。若没有催化剂，氨在氧气中燃烧，氧化产物为 N_2 ；如有催化剂存在， NH_3 就被氧化成 NO 。



四 反应物间的用量对产物的影响

反应物的用量对氧化—还原产物的影响也是一个重要的因素。如 H_2S 的燃烧，随着 O_2 的用量不同，产物不同。



又如磷在不充足的氯气中燃烧生成三氯化磷： $2\text{P} + 3\text{Cl}_2 \xrightarrow{\text{点燃}} 2\text{PCl}_3$ 。

在过量的氯气中燃烧生成五氯化磷： $2\text{P} + 5\text{Cl}_2 \xrightarrow{\text{点燃}} 2\text{PCl}_5$

总而言之，氧化—还原产物并非一概不变，许多反应的产物是随着条件的变化而发生变化的，因此判断产物时，应注意反应条件这一重要因素。

10、氧化还原反应五规律

四川开县陈家中学 张军

一、表现性质的规律

同种元素具有多种价态时，一般处于最低价时只具有还原性，处于最高价时只具有氧化性，处于中间可变价时既具有氧化性又具有还原性。

例 1 在下列物质中，既具有氧化性又具有还原性的是 ()。

A. 铁 B. 硫 C. 铁和硫 D. 氧和铁

答案：B。

二、性质强弱的规律

在“氧化剂+还原剂 \rightarrow 还原产物+氧化产物”中，氧化性强弱顺序是：氧化剂 $>$ 氧化产物；还原性强弱顺序是：还原剂 $>$ 还原产物。

是：氧化剂 $>$ 氧化产物；还原性强弱顺序是：还原剂 $>$ 还原产物。

例 2 (1993 年高考题) 根据反应式：(1) $2\text{Fe}^{3+} + 2\text{I}^- = 2\text{Fe}^{2+} + \text{I}_2$ ，
(2) $\text{Br}_2 + 2\text{Fe}^{2+} = 2\text{Br}^- + 2\text{Fe}^{3+}$ ，可判断出离子的还原性从强到弱的顺序是 ()。

A. Br^- 、 Fe^{2+} 、 I^-

B. I^- 、 Fe^{2+} 、 Br^-

C. Br^- 、 I^- 、 Fe^{2+}

D. Fe^{2+} 、 I^- 、 Br^-

解析：反应(1)中还原剂是 I^- ，还原产物是 Fe^{2+} ，故还原性 $\text{I}^- > \text{Fe}^{2+}$ ；
反应(2)中还原剂是 Fe^{2+} ，还原产物是 Br^- ，故还原性 $\text{Fe}^{2+} > \text{Br}^-$ 。综合起来可知还原性 $\text{I}^- > \text{Fe}^{2+} > \text{Br}^-$ ，应选(B)。

三、反应先后的一般规律

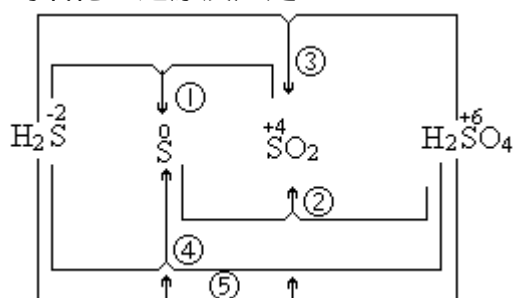
在浓度相差不大的溶液中，同时含有几种还原剂时，若加入氧化剂，则它首先与溶液中还原性最强的还原剂作用；同理，同时含有几种氧化剂时，若加入还原剂，则它首先与溶液中氧化性最强的氧化剂作用。

例如 1993 年全国高考化学题中涉及到 NaBr 、 H_2SO_4 、 MnO_2 之间发生的主要反应的化学方程式。我们知道，浓 H_2SO_4 ，可氧化 Br^- ， MnO_2 也可氧化 Br^- ，究竟是发生反应 $2\text{NaBr} + 3\text{H}_2\text{SO}_4(\text{浓}) + \text{MnO}_2 \xrightarrow{\Delta} 2\text{NaHSO}_4 + \text{MnSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{Br}_2$ ，还是 $2\text{NaBr} + 3\text{H}_2\text{SO}_4(\text{浓}) = 2\text{NaHSO}_4 + \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{Br}_2$ ？这就来分析浓 H_2SO_4 、 MnO_2 的氧化性哪个更强些。我们熟知浓 H_2SO_4 不能氧化 Cl^- 而 MnO_2 可氧化 Cl^- ，说明 MnO_2 的氧化性比浓 H_2SO_4 强，故前述两个反应中第一个是正确的。

四、价态归中的规律

含同种元素不同价态的物质间发生氧化—还原反应时，该元素价态的变化一定遵循“高价+低价 中间价”的规律。这里的中间价可以相同

(谓之“靠拢”),也可以不同——但此时必是高价转变成较高中间价,低价转变成较低中间价(谓之“不相错”)。例如不同价态硫之间可以发生的氧化—还原反应是:



五、电子得失的规律

在任何氧化—还原反应中,氧化剂得电子(或共用电子对偏向)总数与还原剂失电子(或共用电子对偏离)总数一定相等。

例 3 (1993 年高考题) 硫酸铵在强热条件下分解,生成氨、二氧化硫、氮气和水的。反应中生成的氧化产物和还原产物的物质的量之比是 ()。

- A . 1 3
- B . 2 3
- C . 1 1
- D . 4 3

解析:题中涉及电子转移的物质有: $2\overset{-3}{\text{N}} \rightarrow \overset{-3}{\text{N}}_2 - 6\text{e}^-$ $\overset{+6}{\text{S}} \rightarrow \overset{+4}{\text{S}}\text{O}_2 + 2\text{e}^-$

设有 n 摩电子得失,则得到氧化产物 N_2 为 $n/6$ 摩,还原产物 SO_2 为 $n/2$ 摩,它们的物质的量之比 $n/6 : n/2 = 1 : 3$, 故选(A)。

11、关于氧化还原反应产物的一般判断规则

孙嘉瑶

(重庆市四十一中学)

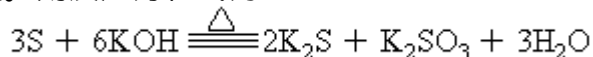
关于化学反应能否进行以及反应后生成什么物质的问题，对于中学生来说是极感困难的问题，尤其是氧化——还原反应更是如此。

当然，首先应该明确，书写化学反应时应遵循客观事实，不能主观臆断。但在分析了很多反应的客观事实的基础上，还是可以总结出一些规则的。在考虑反应所处的环境及各种条件因素的同时，根据标准电极电位来判断在溶液中氧化——还原反应的方向、程度和产物是常用的定量的科学方法。由于中学阶段基本上不涉及这方面的知识，故本文仅结合中学化学知识主要用逻辑推理的方法作些定性的判断。

一、同种元素之间的氧化——还原反应

在判断生成物时，主要根据元素价态（最好用氧化数。以下同）的可能改变情况，氧化剂、还原剂相对的强弱以及量的多少和反应条件等因素来考虑。有变价的元素，其中间价态既可作氧化剂，又可作还原剂。作氧化剂时其产物为低价化合物；作还原剂时其产物为高价化合物。如硫元素中， S^{-2} 只能作还原剂， S^{+6} 只能作氧化剂，中间价态的 S^0 、 S^{+4} 既可作氧化剂、又可作还原剂。又如 N^{-3} 只能作还原剂， N^{+5} 只能作氧化剂，而 N^0 、 N^{+2} 、 N^{+4} （ N^{+1} 、 N^{+3} ）则既可作氧化剂、又可作还原剂。同时还要注意这样一个原则：即在同种元素间，氧化剂反应后被还原，但不会被还原到与还原剂同等的价态；还原剂反应后被氧化，但不会被氧化到与氧化剂同等的价态。

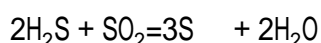
例 1、单质硫与 KOH 溶液共热，所发生的反应是一个歧化反应。氧化剂和还原剂都是不同量的 S^0 ，其价态变化的可能性为：一部分 S^0 作氧化剂，反应后被还原成 S^{-2} （只能是最低价态的 S^{-2} ）；另一部分 S^0 作还原剂，反应后被氧化成 S^{+4} 而不会被氧化成 S^{+6} 。（因作为氧化剂是 S^0 ，它不是强氧化剂。）因此就可判断其产物为 Na_2S^{-2} 、 $Na_2S^{+4}O_3$ 、 H_2O 。再根据电子得失数（最好用氧化数的升降值，以下同）。相等的原则来确定其系数。则反应方程式为：



同理，可写出 Cl_2 与 H_2O 、 Cl_2 与 KOH 溶液（不加热）、 NO_2 与 H_2O 等反应的生成物。其中 Cl^0 ，一部分变成 Cl^{-1} ，另一部分则变成 Cl^{+1} ；一部分 $N^{+4}O_2$ 被氧化成 N^{+5} （ HNO_3 ），另一部分 $N^{+4}O_2$ 则被还原成 N^{+2} （ NO ）。

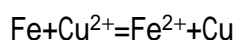
例 2、 H_2S 与 SO_2 的反应。 H_2S 中 S^{-2} 在反应中被氧化，只就价态变化而言，虽然它可以变成 S^0 、 S^{+4} 、 S^{+6} ，但由于氧化剂 SO_2 是 S^{+4} ，故 H_2S 中 S^{-2} 只能被氧化成 S^0 ，不可能被氧化到与氧化剂 S^{+4} 相等的价态，更不可能被氧化到 S^{+6} 。 SO_2 在反应中被还原，只就价态而言，虽然可以变至

S⁰、S⁻²，但由于还原剂 H₂S 为 S⁻²，故 S⁺⁴ 只能被还原成 S⁰，而不会被还原成与还原剂 S⁻² 相等的价态。因此生成物应是 S 和 H₂O。其反应方程式为：

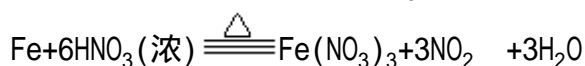
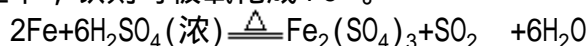


同理，S 与浓 H₂SO₄ 的反应，S⁰ 被氧化成 S⁰，而不会成 S⁺⁴；浓 H₂SO₄ 中 S⁺⁶ 被还原成 S⁺⁴，而不会成 S⁰。即 $\text{S} + 2\text{H}_2\text{SO}_4(\text{浓}) \xrightarrow{\Delta} 3\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

又如 NO₂ 与 NO 在碱液中的反应。NO₂ 中 N⁺⁴ 被还原成 N⁺³，不会被还原到 +2 价以下

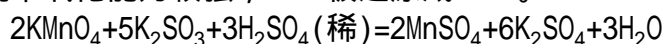


在常温下，浓 H₂SO₄、浓 H₂NO₃、可使铁钝化，但在加热或有 Cl⁻、Br⁻ 等存在下，铁则可被氧化成 Fe³⁺。

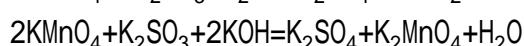
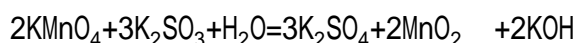


2. 反应物的量或浓度的不同，则生成物也各不相同。如前例，溴水的浓度不同与 H₂S 反应的产物不同，Fe 与稀 H₂SO₄ 或热的浓 H₂SO₄ 反应的产物也各不相同。又如 HNO₃ 的浓度不同与不同量的某些金属或某些非金属反应时产物也各不相同。

3. 反应环境（酸、碱性）的不同，产物不同。KMnO₄ 在较强的酸性环境中氧化能力较强，Mn⁺⁷ 被还原成 Mn⁺²。

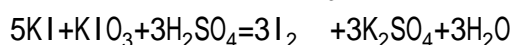


KMnO₄ 在中性或弱酸性、弱碱性环境中生成 Mn⁺⁴O₂。在强碱性环境中则生成 (Mn⁺⁶O₄)²⁻。



又如 K₂Cr₂O₇ 在酸性环境中氧化能力强，但在碱性环境中氧化能力则很差。

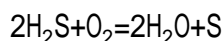
再如碘与强碱溶液反应生成碘化物及碘酸盐，如在强酸性环境中碘化物与碘酸盐又相互作用而析出碘。



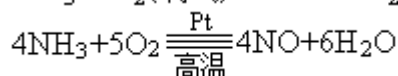
4. 反应条件不同，产物不同。

例 1. 常温下 $\text{Cl}_2 + 2\text{KOH} = \text{KCl} + \text{KClO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ 加热时： $3\text{Cl}_2 + 6\text{KOH} \xrightarrow{\Delta} 5\text{KCl} + \text{KClO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ （实际上是由于 $3\text{KClO} = 2\text{KCl} + \text{KClO}_3$ 歧化反应而来。）

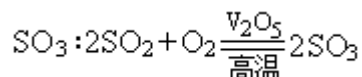
例 2、氢硫酸久置空气中有单质硫析出，H₂S 气体在空气中完全燃烧生成 SO₂，不完全燃烧也有单质硫生成。



例 3、 $\text{NH}_3 + 3\text{O}_2(\text{氧气}) \xrightarrow{\text{燃点}} \text{N} + 6\text{H}_2\text{O}$ 使用催化剂则生成 NO ：



又如无催化剂时 SO_2 很难与 O_2 反应，有催化剂时易生成

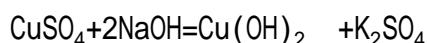
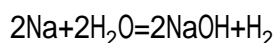


再如 NH_4NO_3 的分解。由于温度不同，产物也就不同。低于 170 分
解主要生成 NH_3 和 HNO_3 ，高于 248 时，主要产物为 N_2 、 HNO_3 和 H_2O ，在
190—300 时，可产生 N_2O 和 H_2O 一般爆炸温度在 300



5、根据金属活动顺序来考虑反应生成物

众所周知，金属与水、酸、盐的反应；金属与硝酸的反应；以及硝
酸盐的分解规律等都与金属活动顺序有关。但在常温下能与水较剧烈反
应的金属（如 Na 、 K 、 Ca 等）与较不活动的金属盐溶液反应时，主要是
按下式进行。如 Na 与 CuSO_4 水溶液反应：



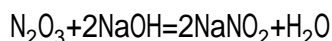
有时还能看到黑色的 CuO 生成。



三、其它

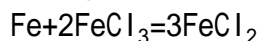
其它方面的例子还很多，现仅举以下数例来探索一般规则。

1. 碳直接与氧或与强氧化剂反应时生成的价态（因还原剂为 N^{+2} ）；
而 NO 中 N^{+2} 被氧化成 N^{+3} ，不会被氧化到 +4 价以上的价态（因氧化剂为
 N^{+4} ），其反应为： $\text{NO}_2 + \text{NO} = \text{N}_2\text{O}_3$



即： $\text{NO}_2 + \text{NO} + 2\text{NaOH} = 2\text{NaNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

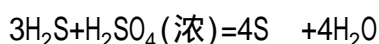
再如 Fe 与 FeCl_3 溶液的反应。 Fe^0 是还原剂，被氧化成 Fe^{+2} ，而不会
被氧化成 Fe^{+3} （因氧化剂是 Fe^{+3} ）； FeCl_3 中 Fe^{+3} 是氧化剂，反应后只能
被还原成 Fe^{+2} ，而不会成 Fe^0 （因还原剂是 Fe^0 ）。即：



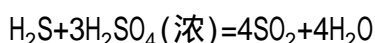
例 3、 H_2S 与浓 H_2SO_4 的反应。根据反应时的温度、浓度、反应物的
相对量等因素来考虑，可能存在以下三种平行的反应。

(1)、如果考虑它们的价态分别都只变化一个数量级、即 H_2S 中 S^{-2}
变至 S^0 浓 H_2SO_4 中 S^{+6} 变至 S^{+4} 。则反应方程式为 $\text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{浓}) = \text{S} + \text{SO}_2$
 $+ 2\text{H}_2\text{O}$

(2)、上式中生成的 SO_2 又可能与 H_2S 按例 2 的反应进行生成单质硫。
其总反应方程式为：



(3)、在(1)式中生成的 S 也可能被浓 H_2SO_4 氧化而生成 SO_2 。(如例 2 中 S 与浓 H_2SO_4 的反应) 其总式为:



同理, FeS 与浓 H_2SO_4 反应只能得到 S 或 SO_2 , 而不能制得 H_2S 。因此实验室常用稀 H_2SO_4 或 HCl 与 FeS 反应来制取 H_2S 。并且 H_2S 气体也绝不能用浓 H_2SO_4 来进行干燥。

例 4、为什么可用浓 H_2SO_4 来干燥 SO_2 气体? 也可用浓 H_2SO_4 与 Na_2SO_3 反应来制备 SO_2 呢?

根据前面所谈的原则, 并考虑它们的价态变化情况, 在本题的条件下(水溶液中), 可知 S^{+4} 只能变至 S^{+6} ; 而 S^{+6} 也只能变至 S^{+4} 。因此最终呈现的化合价仍与反应前的价态一致, 可视为 SO_2 与浓 H_2SO_4 之间未发生反应。故可用浓 H_2SO_4 干燥 SO_2 气体, 也可用浓 H_2SO_4 与 Na_2SO_3 反应来制取 SO_2 。

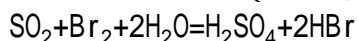
二、不同元素之间的氧化——还原反应。

在判断生成物时, 情况更为复杂。主要是考虑氧化剂、还原剂相对的强弱, 价态的改变情况, 以及反应条件如温度、浓度、酸碱性、催化剂等因素对反应的影响。

1. 从氧化剂、还原剂相对的强弱及价态的改变情况来考虑反应的生成物。

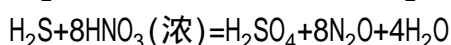
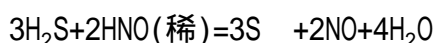
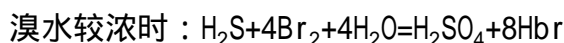
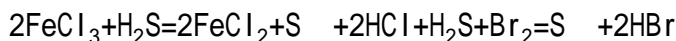
例 1. NO_2 与 SO_2 反应。由于 NO_2 的氧化性比 SO_2 强, SO_2 是还原剂, 反应后 S^{+4} 被氧化成 S^{+6} : 氧化剂 NO_2 中的 N^{+4} 只被还原成 N^{+2} , (因 SO_2 在气相反应中还原性不很强)。故反应方程式为: $\text{NO}_2 + \text{SO}_2 = \text{NO} + \text{SO}_3$

又如 SO_2 与溴水的反应。因 S^{+4} 只能被氧化成 S^{+6} (硫元素的最高价); Br^0 只能被还原成 Br^- (溴元素的最低价)。故反应方程式为:



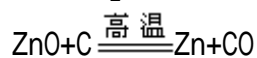
同理、 SO_2 被 HNO_3 氧化时也可生成 H_2SO_4 。

例 2、 H_2S 是较强的还原剂, 其中 S^{-2} 被一般氧化剂氧化时生成 S^0 ; 如处于强氧化性环境中则可被氧化成 S^{+4} 、 S^{+6} 。但必须注意亚硫酸和亚硫酸盐中 S^{+4} 仍具有较强的还原性(如 Na_2SO_3 是常用的还原剂之一,) 当它与 HNO_3 或溴水等反应时, 主要是生成 S^0 或 H_2SO_4 , 一般不会停留在 S^{+4} 的阶段。

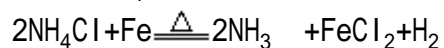


例 3、铁与一般氧化剂(如 HCl 、稀 H_2SO_4 、 CuSO_4 溶液等) 反应生成亚铁盐, 与强氧化剂(如 Cl_2 、热的浓 H_2SO_4 、浓 HNO_3 等) 反应生成 Fe^{+3} 。

$\text{Fe}+2\text{H}^+=\text{Fe}^{2+}+\text{H}_2$ CO_2 ，但在隔绝空气和高温条件下，碳夺取氧化物中的氧一般生成 CO 。（在此条件下， C 与 CO_2 反应又生成 CO ）如 $\text{CaO} +$

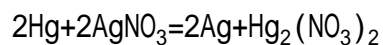
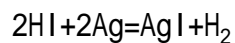
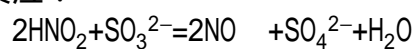


2. 因 NH_4Cl 受热易分解生成 NH_3 和 HCl ，故有以下反应：



3. 由于 I^- 、 Br^- 的还原性较强，因此浓 H_2SO_4 与 KBr 反应常有 Br_2 产生；而浓 H_2SO_4 与 KI 反应则不能制得 HI ，只能得到 I_2 ，故制 HI 常用浓 H_3PO_4 代替氧化性较强的浓 H_2SO_4 。

4. 根据电极电位的情况判断氧化——还原反应这就更方便了。如下述反应：



（因 $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 与 Ag 又能反应之故）。

12、氧化还原

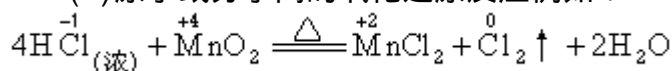
1. 无机物的反应有哪些类型？

无机物的反应，从原子的化合和化合看，可以分为化合、分解、复分解和置换四种主要类型；从电子的转移或元素价态的变化来看，又可分为氧化还原反应和非氧化还原反应两大类。表 7—1 列举了一些例子，并说明上述分类之间的关系。

由上可知，置换反应都是氧化还原反应，有单质参加的化合反应和有单质生成的分解反应，也是氧化还原反应。复分解反应都不是氧化还原反应，还有一些化合和分解反应，也不是氧化还原反应。此外，还有不少氧化还原反应，它们既非化合、分解、复分解反应，也不是置换反应。

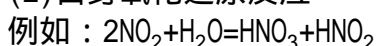
氧化还原反应是科学实验和化工生产中经常遇到的一类化学反应。这些反应从简单到复杂，又可以分为以下若干类型：

(1) 原子或分子间的氧化还原反应例如：



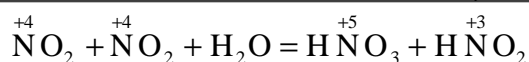
这是一类电子转移发生在不同原子或离子之间的反应。

(2) 自身氧化还原反应



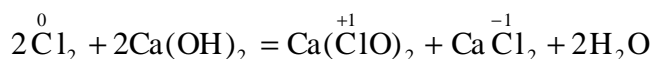
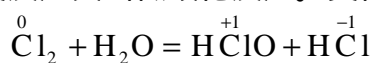
在这反应中，一部分的 NO_2 （其中 N^{+4} 原子）为氧化剂，另一部分的 NO_2 （其中 N^{+4} 原子）为还原剂。它们价态的变化，如下式所示。

反应类型	举 例	氧化还原反应 (有化合价变化)	非氧化还原反应 (无化合价变化)
化合	$2\text{H}_2 + \text{O}_2 \xrightarrow{\text{电火花}} 2\text{H}_2\text{O}$ (有单质参加)	✓	
	$\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{OH})_2$ (无单质参加)		✓
分解	$2\text{KClO}_3 \xrightarrow{\Delta} 2\text{KCl} + 3\text{O}_2 \uparrow$ (有单生成)	✓	
	$\text{Cu}(\text{OH})_2 \xrightarrow{\Delta} \text{CuO} + \text{H}_2\text{O}$ (无单质生成)		✓
复分解	酸+碱 $\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{KOH} = \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$		✓
	酸性氧化物+碱 $\text{SO}_3 + 2\text{KOH} = \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$		
	碱性氧化物+酸 $\text{MgO} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{MgSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$		
	盐+酸 $\text{BaCl}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{BaSO}_4 \downarrow + 2\text{HCl}$		
	盐+碱 $\text{FeCl}_3 + 3\text{KOH} = 3\text{KCl} + \text{Fe}(\text{OH})_3 \downarrow$		
	盐+盐 $\text{AgNO}_3 + \text{NaCl} = \text{NaNO}_3 + \text{AgCl} \downarrow$		
置换	金属+酸 $\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2 \uparrow$	✓	
	金属+盐 $\text{Fe} + \text{CuSO}_4 = \text{FeSO}_4 + \text{Cu} \downarrow$		
其它	$2\text{FeCl}_3 + \text{Cu} = 2\text{FeCl}_2 + \text{CuCl}_2$	✓	
	$4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 \xrightarrow{\text{触媒}} 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$		



象这类电子转移发生在同一物质的相同原子或离子之间的反应，叫做自

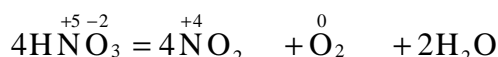
身氧化还原反应。从元素化合价的变化来看，即处于中间价态的原子，在一定条件下，一部分转化为较高的价态，另一部分转化为较低的价态。这类反应又叫做歧化反应。类似的反应还有：



(3)分子内氧化还原反应



在同一物质 KClO_3 的分子内部，电子从氧原子 (O^{-2}) 转移到氯原子 (Cl^{+5}) 上。 HNO_3 受热分解的反应也是这样。



象这类电子转移发生在同一物质的分子内部的反应，叫做分子内氧化还原反应。

13、氧化还原反应的基本概念

(一)内容提要

1.几个基本概念

(1)氧化：原子或离子失电子（元素的化合价或氧化数升高），这个过程叫氧化（或氧化了、被氧化）。

(2)还原：原子或离子得电子（元素的化合价或氧化数降低），这个过程叫还原（或还原了、被还原）。

(3)氧化还原反应的实质：电子的得失或电子对的偏移，其表现是化合价（实际上是氧化数）的升高或降低。

(4)氧化剂：得电子的物质（原子或离子）。

常见的氧化剂有： O_2 Cl_2 HNO_3 浓 H_2SO_4 KNO_3 KClO_3 KMnO_4 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ Fe^{3+} 等。

(5)还原剂：失电子的物质（原子或离子）。

常见的还原剂有： Na Mg Al （和一些金属单质） H_2 C CO H_2S NH_3 Fe^{2+} HI KI 等。

例如，在 MnO_2 与浓盐酸的反应中



MnO_2 是氧化剂，它被（盐酸）还原，其还原产物是 MnCl_2 ，同时它使盐酸氧化，表现了 MnO_2 的氧化性；

浓盐酸是还原剂，它被（ MnO_2 ）氧化，其氧化产物为 Cl_2 ，同时它使 MnO_2 还原，表现了 HCl 的还原性。

几点注意：

(1)确定元素原子氧化数的规则

单质的氧化数为零。

在多原子的分子中，所有元素原子的氧化数的代数和等于零；在

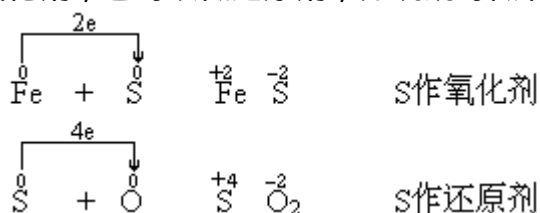
多原子的离子中等于离子所带的电荷数。

氢在化合物中的氧化数一般为+1，但在活泼金属的氢化物（如NaH、CaH₂等）中，氢的氧化数为-1。

氧在化合物中的氧化数一般为-2，但在过氧化物（如H₂O₂、Na₂O₂等）中，氧的氧化数为-1；在超氧化合物（如KO₂）中，氧的氧化数为- $\frac{1}{2}$ （注意氧化数可以是分数）；在OF₂中，氧的氧化数则为+2。

(2)在氧化还原反应中，一种反应物的组成原子或离子失电子（或氧化数升高）总数，与另一种反应物的组成原子或离子得电子（或氧化数降低）总数相等。

(3)氧化剂和还原剂是相对的，有些物质在不同情况或条件下，可以做氧化剂，也可以做还原剂，如硫既可做氧化剂，也可作还原剂。



2. 氧化还原反应方程式的配平

(1)氧化数法

应用氧化数法配平氧化还原反应方程式有一定的步骤和技巧。配平的关键是首先观察并找出氧化数变化的元素，根据还原剂氧化数升高的总数与氧化剂氧化数降低的总数必相等的原则，配平氧化剂和还原剂的系数，然后用视察法配平其他物质的系数，使反应前后每一种元素的原子数目相等。

一般在配平氧化还原反应方程式时，可分成下列几个步骤：

写出有关反应的反应式。

确定氧化数有变动的元素及反应前后的氧化数。

根据氧化剂中氧化数降低的数值与还原剂中氧化数升高的数值必相等的原则，配平氧化剂和还原剂前面的系数。

核对反应前后每一种元素的原子数目，使得每一种元素的原子数在反应前后相等。

(2)离子——电子法

离子——电子法配平氧化还原方程式，是将反应方程式改写为两个半反应式，先将半反应式配平，然后把这两个半反应式相加起来，消去其中的电子而完成。

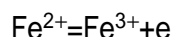
具体配平步骤如下：

先将反应物的氧化还原产物，以离子形式写出，如
 $\text{Fe}^{2+} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{Cl}^-$

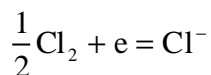
任何一个氧化还原反应都是由两个半反应组成的，因此，可以将

14、氧化还原的电子理论

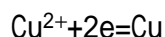
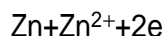
鉴于大多数无机化合物（如盐以及强酸和强碱）能在水溶液中离解，由此引出氧化还原反应的新见解。例如，在溶液中氯化亚铁和氯化铁分别离解成 Fe^{2+} 离子和 Cl^- 离子以及 Fe^{3+} 离子和 Cl^- 离子（实际上是水合离子，但这一点在这里无关紧要）。因此亚铁离子氧化成铁离子可以简单地用方程式



表示；如果氯是氧化剂，那么互为补充的还原反应是



金属锌和硫酸铜溶液一起振荡时析出铜，这两个反应可以写成

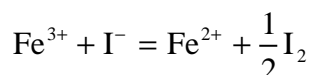


这里锌被氧化而铜离子被还原。所以，氧化是失去电子，还原是得到电子。

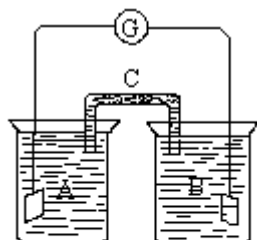
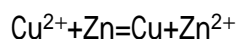
利用下列实验（见图1）能令人信服地说明氧化还原反应（或氧化还原作用）中电子的转移。用一个装有硝酸铵溶液的盐桥把分别盛有碘化钾溶液和氯化铁溶液的两个烧杯连接起来，用棉絮疏松地塞住盐桥的两端，防止盐桥内溶液过多的扩散。把铂电极插入各个烧杯中，并通过电流计相互接通。这时产生电流，在碘化物溶液里的电极周围逐渐出现黄色的碘，同时在另一个烧杯里生成亚铁离子（可以加入铁氰化钾溶液指示）。发生的变化分别是



总反应是



还可以用类似的方式解释丹聂尔电池产生的电动势，它的总反应是



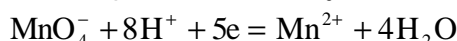
A. 碘化钾溶液 B. 氯化铁溶液

C. 盐桥 G. 电流计

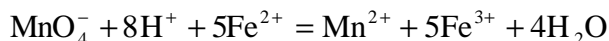
图1 氧化-还原反应中的
电子转移

然而并非所有的氧化还原反应都只是涉及电子的转移。硫酸溶液中

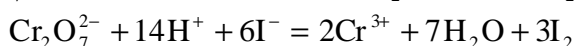
的高锰酸钾被还原成亚锰盐时，显然锰—氧键断开了，氢离子的作用在下列方程式中表示得很清楚。



既然一个高锰酸根离子能得到五个电子，一个 Fe^{2+} 离子氧化成 Fe^{3+} 离子时要失去一个电子，那么在酸性溶液中高锰酸根离子和 Fe^{2+} 离子间的总反应（在反应中电子的得失必须相等）就可以用下列方程式表示。

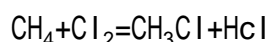
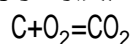


在酸性条件下，重铬酸根离子和碘离子之间的相互作用同样地可以用 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e} = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$ 和 $6\text{I}^- = 3\text{I}_2 + 6\text{e}$ 之和表示，得到



因此，概括地说，离子型的氧化还原反应总是包括电子转移，同时也有原子转移。

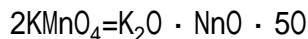
对不涉及离子的反应，例如没有水参加的反应：



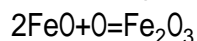
一般认为，原子转移是伴随着分子中原子周围的电子变化的。例如，甲烷中碳原子周围的电子分布密度比氯甲烷中碳原子周围的电子分布密度高，因为氯甲烷中的氯原子在一定程度上吸引碳原子中的电子。氧化还原反应的最有成效的研究是那些涉及离子的反应（原因见后），因此主要讨论这类反应。在判断一个模型的科学价值时（这里指氧化还原模型），应该承认，最重要的问题不是“它是不是普遍适用”，而是“在相互关联方面和推论方面是不是的确有用”。按照这个标准，氧化还原的电子理论肯定是成功的，不能用它来满意地讨论所有的氧化还原问题，就成为次要的了。

氧化还原反应的化学计算

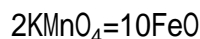
大多数简单的无机化学反应（尤其在定量分析方面）可以简便地用上述的离子—电子法来平衡，但是还有另外两个推导化学计算关系的方法也要提出来。作为氧的来源，高锰酸钾（在酸性溶液里）可以表示成



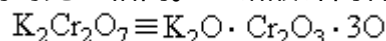
如果铁的氧化用下式表示，



显而易见

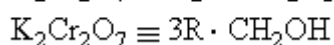
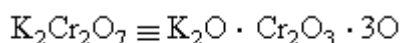
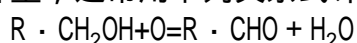


结果和前面得到的完全相同。重铬酸钾同样可以表示成

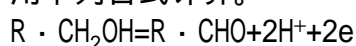


这个方法迅速得出氧化剂高锰酸盐和重铬酸盐反应的化学计算关系，因而对初学者很有用。但是它也有严重的缺陷，例如，它没有确切地表示出发生反应的条件，没有指明高锰酸盐的氧化能力取决于氢离子浓度，

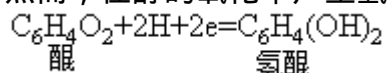
这一点将在后面阐述。另一方面，对于有氧向共价键分子转移的反应的化学计算关系，这是最有用的方法，例如，将伯醇氧化成醛所需的重铬酸钾量，通常用下列关系式计算。



而不用下列各式计算。

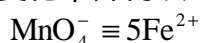


然而，在醇的氧化中产生氢离子，这一点非常重要。跟它相似的反应

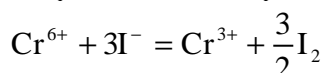


是测定氢离子浓度时用的醌氢醌电极的电极反应式。

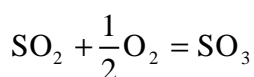
平衡氧化还原反应的第三种方法是氧化数（或氧化态）法。在这个方法中，把游离的即未化合的元素的氧化态取作零；所有化合物都看作是由离子组成的，氧化物中的氧用 O^{2-} 离子表示。例如，高锰酸钾可以写成 $K^+Mn^{7+}(O^{2-})_4$ 。这样，在酸性溶液中高锰酸钾被亚铁还原的反应相当于 $Mn^{7+} \rightarrow Mn^{2+}$ 的变化，并再次导出化学计算关系



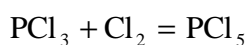
用重铬酸盐（ Cr^{6+} 的衍生物）氧化碘化物表示成



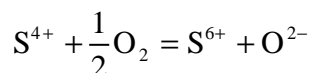
反应



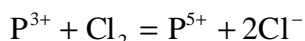
和



可以象前面提到有电子转移的氧化还原反应那样，用



和



来表示。但是必须明了，这仅仅是一种表述反应的方法，这些化合物并没有离子结构。此外，在考虑两个非金属性很强的元素组成的化合物时会出现困难；这时要用到表示元素电负性递增的顺序（ $Cl < O < F$ ），按照这个顺序，例如 OF_2 看作是 $O^{2+} + 2F^-$ ，而 OCl_2 看作是 $2Cl^+ + O^{2-}$ 。标

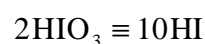
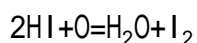
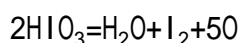
明象 HN_3 和 $S_5O_6^{2-}$ 那样复杂的化合物或离子里的各个原子的氧化态是

费时的和不必要的，因为即使不了解反应物和生成物的结构，反应的化学计算关系同样也能够推导出来。

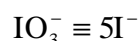
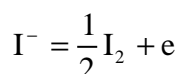
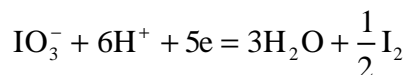
氧化态不仅在配平氧化还原方程式时有用，在描述性无机化学中它也是一个有用的概念。在无机化学中，它能在某种程度上有效地代替常用名词“价”。比如说在考虑铁氰离子中铁原子的化合价时会产生一些混淆；铁在这里呈正三价（即通常叫做二价），可是它却和六个氰根相连。但是如果初步用一下这三个概念，就可以避免这类混乱：氧化态的定义如上所述，配位数表示紧密相邻的原子数，价表示生成键的数目（一个键相当于共用一对电子）。我们可以看到，氧化态的值和配位数可以直接从实验测得，而化合价必须推断，它是现代化学深入研究的一个重要的基础。在铁氰离子中，铁的氧化态是+3，配位数是6，它的化合价（如果铁—碳键是单键）也是6。在二氧化碳分子里，碳的氧化态和化合价（结构是 $O=C=O$ ）都是4，它的配位数是2。在羰基化镍中（金属镍和一氧化碳的衍生物），镍的氧化态是零，配位数是4，而它的化合价，在镍—碳键（单键、双键或居间的）的本质的争论未解决之前是不知道的。因此，在下面的讨论中我们将用氧化态来表示元素的状态，而不再提化合价。

通常在元素的名称或符号后用罗马数字表示氧化态，例如，铁(II)，Mn(VII)，氯化铜(I)，但象平衡方程式一类的算术运算，则采用史熟悉的阿拉伯数字。

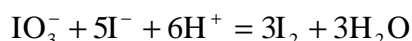
碘酸盐(V)和碘化物在不同条件下的相互作用为我们用三种方法导出氧化还原反应方程式提供了一个很好的练习。在硫酸中，这个反应的产物是碘和水。碘酸钾可看作是 $K_2O \cdot J_2O_5$ ，反应式是



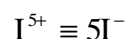
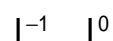
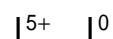
用离子—电子法，类似的反应式是



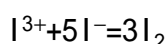
或



用氧化态法，这些变化可表示成

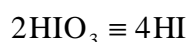
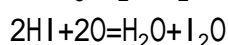
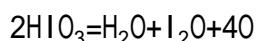


或

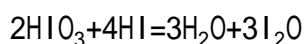


然而，只有第二个方法的推导指明反应相对于氢离子或者相对于碘酸根离子和碘离子的定量情况。

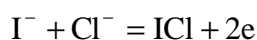
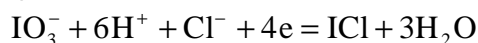
把碘酸钾加到对于盐酸浓度不低于 $3\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的碘化物溶液时，一个不同的反应发生了：开始时有碘生成（可以加四氯化碳来检示），但是到终点时碘完全变成一氯化碘。根据氧的转移来考虑这个反应，这个物质就象是（假定的）氧化物 I_2O 的氯化物，并导出方程式



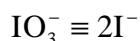
或



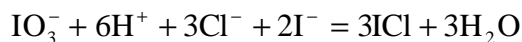
另外，由离子-电子法得出



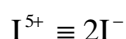
严格地讲是变成 $(H_3O)^{+} + (ICl_2)^{-}$ 酸，即 $ICl + HCl + H_2O$ ；事实上，到滴定的终点，几乎所有的碘都在水层里。



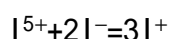
或



用氧化态法，一氯化碘用 $I^{+}Cl^{-}$ 表示，反应变成



或



这三种方法都各有用途：氧转移法用于有比较复杂分子的有机反应最为方便；而为分析的目的在推导关系方面，氧化态法通常是最简单的；离子-电子法最能指明发生反应时的条件，它最适合于用来讨论基本原理，因此以后只用这个方法。

水溶液中氧化还原的定量讨论

标准电极电势

把金属棒 M 插入含有该金属离子的溶液中时，在金属和溶液之间就会产生电势差，它的大小取决于金属本身的性质、温度和溶液中金属离子的活度（或近似地用浓度）。在电化学中，现在采用的标准温度是 25℃。在 25℃ 时，如果溶液中该金属离子的活度是 1，这个电势差叫做 M^{z+} （水溶液）/M 体系的标准电极电势，用符号 E° 表示。为了测定这个电极电势的数值，需要有一个已知电势的标准电极，现在通常采用标准氢电极作为参照标准，并且人为地规定它的电极电势是零。

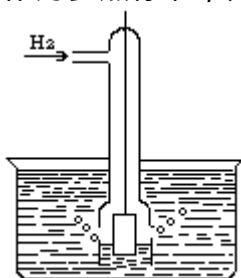
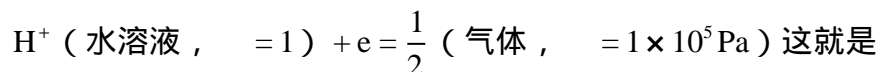


图2 标准氢电极

标准氢电极的组成（图 2）是电解镀上铂黑的铂片，部分浸在氢离子活度是 1 的盐酸溶液（相当于 1.18 mol/L 浓度）中，然后不断通入压强是 $1 \times 10^5 \text{ Pa}$ 的氢气，使铂电极与氢气和溶液接触。铂黑吸附大量氢气，促使氢气和溶液中的氢离子建立平衡（这是通常没有特别强调的非常重要的一点）。这就使它起氢电极的作用。必须规定氢气的压强是由于电势的大小不仅取决于氢离子的浓度也取决于氢气的压强。对于金属电极，固体金属的活度（ a_M ）是恒定的，习惯上取作 1。

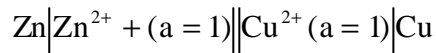
M^{z+}/M 电对（如 Zn^{2+}/Zn ， Cu^{2+}/Cu ）的标准电势是用一个装有氯化钾溶液的盐桥把它和标准氢电极连接起来后测定的。已经用标准氢电极校准过电势的其它电极也可以用来代替标准氢电极，甘汞电极（用汞和已知浓度并饱和了氯化亚汞的氯化钾溶液相接触做成的）是最常用的一种。

这里通用的书写电对和电极反应的方法是把氧化态写在左边。如 M^{z+}/M 电对的电极反应是 $M^{z+}(\text{水溶液}, a_{M^{z+}}=1) + ze = M$ 而 E° 是这个电对和标准氢电极间的电势差。标准氢电极的反应是

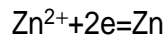


说， E° 是负值时 $M^{z+}(\text{水溶液}, a_{M^{z+}}=1) / M$ 电对比 $H^+(\text{水溶液}, a_{H^+}=1) / \frac{1}{2} H_2(\text{气体}, p_{H_2}=1 \times 10^5 \text{ Pa})$ 电对的还原能力强。在这个基础上测得

Zn^{2+}/Zn 电对和 Cu^{2+}/Cu 电对的标准电极电势分别是 -0.76 V 和 $+0.34 \text{ V}$ ，因此下列电池的电动势是 1.10 V 。



有热力学基础知识的读者会很容易地找到 Zn^{2+}/Zn 电对的电势是负值和锌能还原水溶液中的氢离子这两者之间的联系。



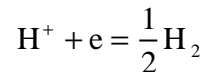
的 E° 是转移每一个电子所需能量变化的量度，反应的自由能变化是

$$G^\circ = -zE^\circ F$$

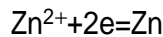
式中 F 是法拉第常数 ($9.65 \times 10^4 \text{C/mol}$)。化成热量单位，得到

$$G^\circ = -96.5z E^\circ \text{ 千焦}$$

因此， E° 是负值意味着相对于标准状况下的反应



反应



的自由能增加，因此这个反应不能进行到任何有意义的程度（实际上平衡常数和标准自由能变化的关系如下式

$$G^\circ = -RT \log_e K$$

如果 G° 的单位是千焦，上式就变成

$$10 \log_{10} K = -G^\circ / 5.705$$

或

$$\log_{10} K = 16.9zE^\circ \text{)}。$$

相反， Cu^{2+}/Cu 电对的电势是正值，意味着相对于氢离子的还原，铜离子的还原使反应自由能降低，因此这是自发过程。所以正、负符号的混乱总是可以从反应涉及的自由能变化来加以消除的。

热力学第二定律的定量结果只适用于可逆变化，所以这里讨论的电池都是可逆电池。一般来说，原电池是在恒压恒温下工作的，因此原电池所做的最大电功（不包括由于体积改变而产生的机械功）就等于该电池反应的自由能的降低，即 $-G^\circ = W$ 。如果原电池的电动势等于 E° 伏，并且伴随着电池反应的发生在外电路有 nF 库仑的电量通过，那么根据任意一个原电池所做的最大电功等于该电池的电动势和通过电量 Q 的乘积，则 $W = nE^\circ F$ ， $-G^\circ = nE^\circ F$ （焦耳）。这一关系式是联系热力学和电化学的主要桥梁，或中 n 表示反应中电子转移的摩尔数（上文用 z 表示）。电极电势的测定值本没有正负，但是和 E° 相联系的 G° 却是个有符号的量，因此必须人为地规定 E° 的符号。通常采用的惯例是根据 $G^\circ = -nE^\circ F$ ，如果电池中的反应是自发的， E° 取正值，反之， E° 取负值。这样根据自由能的增加或降低，便可以确定 E° 为正或负，从而消除正负号的混乱。——译者注

上述书写电对和电极反应的方法是国际理论和应用化学联合会（IUPAG）推荐的，并逐步得到普遍的接受。但是，过去有不少作者（尤

其是美国的作者)把电对写成 M/M^{2+} 的形式,把电极反应写成如下的形式 $M=M^{2+}+ze^*$ 必须注意,这种逆写电极反应的方法,必然导致自由能变化,

G° 的正、负号要颠倒过来,并由此引起该反应 G° 正、负号的颠倒。于是在非标准状况下,25 时,例如 Zn^{2+}/Zn 电对的电势就是

$$E = +0.76 - \frac{0.059}{2} \log Zn^{2+}$$

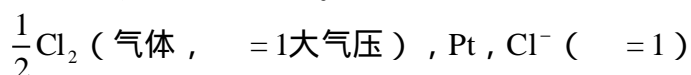
而不是
$$E = -0.76 - \frac{0.059}{2} \log \frac{1}{[Zn^{2+}]}$$

因此,和热化学一样,电势值总是和电极反应的书写方式有关的。读者要是遇到不严格的提法如“镓的标准电势是 $-0.5V$ ”时,就不太好办,单看这个提法无法知道活度是 1 的 Ga^{3+} 离子和金属镓接触,与标准条件下的氢离子相比,是较强的氧化剂还是较弱的氧化剂。

应该注意到,国际理论和应用化学联合会的术语规则规定,象 Na^+/Na 电对这样有高正电性的金属电极的标准电势是负值。这就是说,“正电性”意味着金属有以正离子的形式进入溶液的倾向,从而使金属棒上留有一定电子,电极部分带负电。

几乎所有在水溶液中产生离子的元素的标准电极电势都已经测得。例如 $\frac{1}{2}Cl_2/Cl^-$ 电对(氧化态总写在左边)的标准电极电势值是和标准氢电极比较测得的,它的值是 $+1.36V$ 。

*此 $M=M^{2+}+ze$ 原文误为 $M=M^{2+}+2e$ 。



Fe^{2+}/Fe 电对的标准电势($-0.44V$)是通过 $FeCl_2(Fe^{2+}, = 1)/Fe$ 体系测得的,就象前面提到的测量 Zn^{2+}/Zn 电对和 Cu^{2+}/Cu 电对的标准电极电势一样。铁的例子还说明了一个没有提到过的标准电极电势的极端重要的特征:一种元素能在水溶液里生成几种离子时,电势值和溶液中实际存在的那种离子有关。例如 Fe^{3+}/Fe 电对的标准电势是 $-0.04V$ 。因此铁离解成活度是 1 的 Fe^{2+} 离子是个比标准状况下的氢强得多的还原剂,而铁离解成 Fe^{3+} 离子对 H^+ 离子几乎没有什么还原能力。硫的标准电极电势由它是被还原成硫离子,还是被氧化成亚硫酸根离子、硫酸根离子或别的阴离子决定的。因此在容易引起混乱的地方,必须指明溶液中存在的离子。

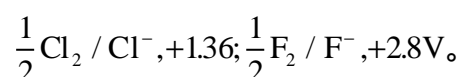
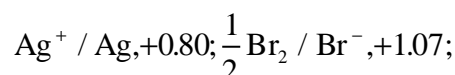
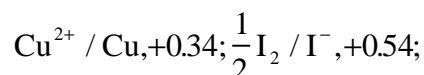
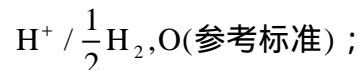
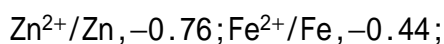
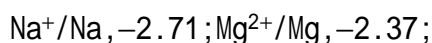
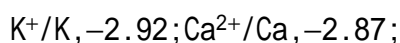
还有两个因素使测量电极电势复杂化,由此必须用间接的方法得到这些数据。首先,非常活泼的元素(例如氟和碱金属)会迅速地分解水。对于碱金属,用适当的方法测定已知浓度的碱金属汞齐可以得到相应的如 Na^+/Na 电对的数据: $E^\circ = -2.71V$ 。至于氟,通过某种热化学计算(目前暂不讨论它)求得 $\frac{1}{2}F_2/F^-$ 电对的 $E^\circ = +2.8V$ 。其次,元素和离子(如硫和硫离子,碳和碳酸氢根离子)之间的平衡常常是极其缓慢地

建立起来的，而在不平衡时测量是没有意义的。有时如氢电极，可以用催化剂促使平衡到达，但是常常不是这

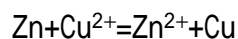
与其他的量有联系的标准电极电势表示法，后面要讲到。在这个阶段需要掌握的基本点是它们全都是直接或间接地根据实验测出的。

考虑碳的例子：碳生成二氧化碳并放出大量的热，二氧化碳被水部分地变成碳酸氢根离子。从能量的角度来看，碳与氧和水接触应该生成含有 CO_2 、 H_2O^+ 和 HCO_3^- 离子的溶液。当然，在常温条件下在实验实验可以测量的范围内，上述反应是不会发生的；因为体系没有处于平衡状态，它只是无限慢地趋向平衡。样，而（如氟）必须根据其他实验数据来计算电极电势。气态元素电极并不全都是可逆的，就是气体在金属表面放电需要有一个比标准电极电势高一定量的电势（过电势）。过电势的值随各种金属而不同。精确测定气态元素的标准电极电势是比较重要的物理化学研究课题。有时，某种化学知识（象一种金属能把另一种金属从它的盐溶液中置换出来）可以提供一个标准电极电势的大概值，但是现在已经很少这样做了。

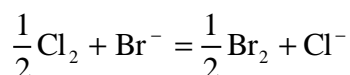
元素的标准电极电势顺序叫做“电化顺序”。一个有代表性的小例子如下：



第23页上的标准氧化还原电势表列出了更多的元素的标准电极电势值。概括地说，元素的标准电极电势值和标准氧化-还原电势有关。在这个顺序里，生成阳离子的元素能置换它后面的元素，生成阴离子的元素能置换它前面的元素。因此，锌能按照下式置换铜



而氯能置换溴

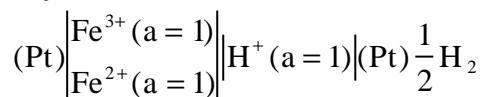


置换反应的平衡常数与氧化态和还原态标准电势的差以及转移的电子数有关；这些数量间的关系（以后还要讨论）表明：在一般化学分析测定范围内，当电势差大于0.4V时，置换反应能进行到底。

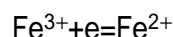
可是电极电势的研究并没有告诉我们有关反应进行的速度问题。这

是热力学的一个局限。热力学只讨论反应的始态和终态间的能量差，而不讨论从一个状态变到另一个状态的机理。因此，虽然我们认为镁会从水中放出氢气，并放出大量的热，可是在室温下把镁带浸入水中，却看不到什么变化，因为镁表面的一层氧化物薄膜保护它不和水中的氢离子作用。如果制成镁汞齐（这样破坏了金属镁的连续结构，不溶的氧化镁薄膜就不能存在），在冷水里镁就能分解水。分子氧的氧化作用，通常在常温下是非常缓慢的，因为氧分子的键能很大（498 千焦/摩尔），一般不易断开。燃烧通常是连锁反应，并放出大量的能量。但是为了引发燃烧，必须先供给它们一些能量。所以一个化学反应进行到什么程度和以怎样的速度进行，这是物理化学研究的基本问题。

除了通过元素和离子间的变化来测量标准电极电势外，还可以通过两种离子间浓度的变化来测量标准电极电势。在 Fe^{2+}/Fe 体系中，由于铁是固体，它的活度取作 1。把铂丝（它仅起惰性导体和催化剂的作用）插入活度都是 1 的铁-亚铁溶液中组成一个标准 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 电对来代替亚铁-铁电对。这个电对的电势可以通过下面的电池测得。

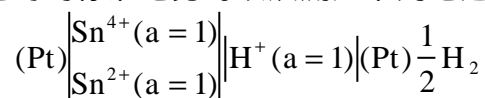


（双线代表盛有浓氯化钾溶液的“盐桥”，这样以同样速度运动的 K^+ 和 Cl^- 便可以消除溶液中的 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 和 H^+ 相互扩散时由于氢离子运动较快而产生的液接电势）。用这个方法可以得到反应



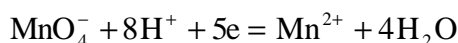
的 E° 是 +0.76V。这表明在标准状况下 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 电对是比氢离子更强的氧化剂。 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 电对的 E° 是 +0.36V，这表明在标准状况下铁氰络离子被还原成亚铁氰络离子是个比 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 电对弱的氧化剂。从这里我们可以推测，从 Fe^{3+} （水溶液）到 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 的总生成常数大于从 Fe^{2+} （水溶液）到 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 的总生成常数，就是氧化态较高的离子生成较稳定的络离子。

$\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$ 电对的标准电势可以从测定下列电池的电动势得到。



得到的值（+0.15V）说明， Sn^{2+} 能还原 Fe^{3+} ，但只能还原成亚铁，因为 Fe^{2+}/Fe 电对的标准电势（-0.44V）比 $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$ 电对的标准电势更负。金属铁确实能把锡还原成 Sn^{2+} ，它用在定性分析中检验锡。此外，用氯化亚锡把铁盐还原成亚铁盐，再用氯化汞氧化过量的氯化亚锡，然后用重铬酸盐滴定亚铁盐，这是测定铁的标准方法。

很多氧化剂，象高锰酸盐和重铬酸盐，常用在酸性介质中。对于反应

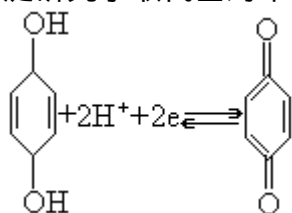


如前所述，氢离子是反应物；因此在测定 $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$ 电对的标准电势时必须规定氢离子的活度是1，由此和标准氢电极比较得出 $E^\circ = +1.52\text{V}$ 。同样测得 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}$ 电对的标准电势是 $+1.33\text{V}$ 。这就是说，氧化 Mn^{2+} 成 MnO_4^- 比氧化 Cr^{3+} 成 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 难些。相反， MnO_4^- 还原成 Mn^{2+} 是比 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 还原成 Cr^{3+} 更强的氧化剂。 $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$ 电对和 $\frac{1}{2}\text{Cl}_2 / \text{Cl}^-$ 电对的标准电势分别是 $+0.76\text{V}$ 和 $+1.36\text{V}$ ，高锰酸盐和重铬酸盐都能氧化亚铁，但是氧化剂稍微过量时，高锰酸盐就能氧化氯离子。这就是能用重铬酸盐，而不能用高锰酸盐（除非在非常特殊的条件下）滴定盐酸溶液中的亚铁的原因。

测定离子的标准电极电势和测定元素的标准电极电势所遇到的困难是差不多的。有不少电对是不可逆的（即氧化-还原反应中的平衡不能很快建立起来），必须通过热化学数据间接得到电势值。间接测得 $\frac{1}{2}\text{S}_4\text{O}_6^{2-} / \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ * 电对的 E° 是 $+0.08\text{V}$ ，这是容量分析中的一个突出的例子；这个电势值是这样接近零，以至于任何温和的氧化剂都能把硫代硫酸根离子氧化成连四硫酸根离子。然而有时也会得到其他的氧化产物，例如氯和溴把硫代硫酸根离子氧化成硫酸根离子。为了更好地选择氧化路线，我们必须知道 $\text{SO}_4^{2-} / \frac{1}{2}\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 的电势，已经间接求得这个电势值是 $+0.3\text{V}$ 。这表明，虽然氧化硫酸根离子比氧化连四硫酸根离子需要一个更强的氧化剂，但碘（ $\frac{1}{2}\text{I}_2 / \text{I}^-$ 的 E° 是 $+0.54\text{V}$ ）足以能把硫代硫酸根离子氧化成硫酸根离子。因此，碘定量地把硫代硫酸根离子氧化成连四硫酸根离子必须由动力学因素来决定，换句话说，碘把硫代硫酸根离子氧化成连四硫酸根离子一定比把它氧化成硫酸根离子要快得多。我们较详尽地讨论了这个例子，因为它清楚地说明氧化-还原电势表在实际应用时的局限性：它为我们提供了能不能发生反应的重要资料，但是它并没有告诉我们反应进行的速度，也没有提示任何关于竞争反应发生的可能性，或竞争反应进行的速度问题。

* $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 原文误为 $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$ 。

在有机化学里应用时这些局限性就特别突出。只有电子转移的反应通常是快的，而那些生成或断开共价键的反应，速度就相差很大。下面这个有机反应（苯醌还原成苯二酚）不但适合于做定量研究，而且我们还广泛研究了取代基对平衡的影响。

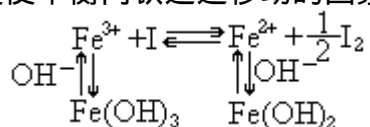


然而，有机反应通常达到平衡很慢，虽然有可能间接得到 $\text{CH}_3\text{CHO}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 电对的标准电势值，假如这个电对的氢离子活度是 1，除非选择有关的氧化反应（例如用次碘酸盐把 CH_3CHO 氧化成碘仿）的电势和速度的相应资料外，这个电势值在实用有机化学中几乎没有什么价值。由于这些原因，氧化-还原的定量处理在有机化学中就远不如在无机化学中重要。在无机化学中，一般热力学因素比动力学因素更能确定所发生反应的实质。

23 页的标准氧化还原电势表列出了一些物质的标准氧化-还原电势。我们要重申一下，这里提供的是标准状况（25 和 单位活度）下水溶液中的电势，而没有提供任何有关反应速度的情况。在有固体时必须考虑其他的因素。用沉淀法除去一种离子，显然会破坏平衡，例如



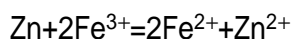
因此，虽然在弱酸性溶液里铁会氧化碘离子成碘，但是把碘加到碱性的氢氧化亚铁悬浮液中去，却生成氢氧化铁和碘离子。这是因为氢氧化铁比氢氧化亚铁更难溶（溶度积分别是 $10^{-36}\text{mol}^4\text{dm}^{-12}$ 和 $10^{-14}\text{mol}^3\text{dm}^{-9}$ ），也是使平衡向铁这边移动的因素。



象已经讲到的，生成络离子也可以产生类似的效应：加入氟化氢铵生成无色的 FeF_6^{3-} 络离子能阻止铁离子氧化碘化物，这是由于 FeF_6^{3-} 络离子没有氧化能力。但是 FeF_6^{3-} 并不是最稳定的络离子，把浓酸加到含有 FeF_6^{3-} 和 I^- 的溶液中去就会生成碘：氢氟酸是弱酸，高浓度的氢离子从 FeF_6^{3-} 离子中夺走氟离子，游离出 Fe^{3+} 离子，它接着就氧化碘离子。生成不溶性物质和络离子对于氧化还原平衡的影响，更多这类例子后面还要谈到。

初生态氢

通入氢气不能还原硫酸铁溶液，但它却能被锌和硫酸还原，以前这种现象被解释为初生态氢（即一瞬间生成的氢）在化学上比普通的氢活泼。然而前面电极电势的讨论清楚地说明，氢气所以不能还原铁肯定是由于某种动力学因素造成的： H_2 分子中的共价键是强键（ 436KJmol^{-1} ），一般不容易断开。此外金属锌和硫酸铁溶液一起振荡时，只有锌在这里起还原作用。它所涉及的反应仅仅是



而不包括氢。类似的解释还适用于金属汞齐的还原，或把 Ti^{4+} 变成 Ti^{3+} 化合物， Mo^{6+} 变成 Mo^{3+} 化合物，以及 V^{5+} 变成 V^{3+} 化合物的电解还原；最好把这些还原看成是由汞齐中的碱金属或由阴极提供电子的普通的还原。有机还原要复杂得多，包括由溶剂引起的加氢。有时候，例如引发不饱和和化合物聚合时还可发现原子氢。

分子式是 $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$ 。——译者注

标准氧化还原电势表

反 应	E°(伏)	反 应	E°(伏)
$\text{Li}^+ + e = \text{Li}$	-3.04	$\text{Pb}^{2+} + 2e = \text{Pb}$	-0.13
$\text{K}^+ + e = \text{K}$	-2.02	$\text{H}^+ + e = \frac{1}{2}\text{H}_2$	0.00
$\text{Ba}^{2+} + 2e = \text{Ba}$	-2.90	$\text{S} + 2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2\text{S}$	+0.14
$\text{Ca}^{2+} + 2e = \text{Ca}$	-2.87	$\text{Sn}^{4+} + 2e = \text{Sn}^{2+}$	+0.15
$\text{Na}^+ + e = \text{Na}$	-2.71	$\text{Cu}^{2+} + e = \text{Cu}^+$	+0.15
$\text{Mg}^{2+} + 2e = \text{Mg}$	-2.37	$\frac{1}{2}\text{N}_2 + 4\text{H}^+ + 3e = \text{NH}_4^-$	+0.27
$\text{Al}^{3+} + 3e = \text{Al}$	-1.66	$\text{Cu}^{2+} + 2e = \text{Cu}$	+0.34
$\text{Mn}^{2+} + 2e = \text{Mn}$	-1.18	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + e = \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	+0.36
$\text{Zn}^{2+} + 2e = \text{Zn}$	-0.76	$\text{Cu}^+ + e = \text{Cu}$	+0.52
$\text{Cr}^{3+} + 3e = \text{Cr}$	-0.74	$\frac{1}{2}\text{I}_2 + e = \text{I}^-$	+0.54
$\text{Fe}^{2+} + 2e = \text{Fe}$	-0.44	$\text{MnO}_4^- + e = \text{MnO}_4^{2-}$	+0.56
$\text{Cr}^{3+} + e = \text{Cr}^{2+}$	-0.41	$\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2\text{O}_2$	+0.68
$\text{Co}^{2+} + 2e = \text{Co}$	-0.28	$\text{Fe}^{3+} + e = \text{Fe}^{2+}$	+0.76
$\text{Ni}^{2+} + 2e = \text{Ni}$	-0.25	$\text{Ag}^+ + e = \text{Ag}$	+0.80
$\text{N}_2 + 5\text{H}^+ + 4e = \text{N}_2\text{H}_5^-$	-0.23		
$\text{Sn}^{2+} + 2e = \text{Sn}$	-0.14		

反 应	E°(伏)
$\text{Hg}^{2+} + e = \frac{1}{2}\text{Hg}_2^{2+}$	+0.92
$\frac{1}{2}\text{Br}_2 + e = \text{Br}^-$	+1.07
$\text{IO}_3^- + 6\text{H}^+ + 5e = \frac{1}{2}\text{I}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	+1.19
$\frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e = 2\text{H}_2\text{O}$	+1.23
$\frac{1}{2}\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 7\text{H}^+ + 3e = \text{Cr}^{3+} + \frac{7}{2}\text{H}_2\text{O}$	+1.33
$\frac{1}{2}\text{Cl}_2 + e = \text{Cl}^-$	+1.36
$\text{Ce}^{4+} + e = \text{Ce}^{3+}$	+1.45
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1.52
$\text{BrO}_3^- + 6\text{H}^+ + 5e = \frac{1}{2}\text{Br}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	+1.52
$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3e = \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+1.69
$\text{Pb}^{3+} + 2e = \text{Pb}^{2+}$	+1.70
$\text{Co}^{3+} + 3e = \text{Ag}^+$	+1.92
$\text{Ag}^{2+} + e = \text{Ag}^+$	+1.98
$\frac{1}{2}\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + e = \text{SO}_4^{2-}$	+2.01
$\frac{1}{2}\text{F}_2 + e = \text{F}^-$	+2.80

非标准状况下水溶液中的电极电势

在下面的讨论中，为了使方程式简单一些，活度系数都假定为 1。在浓的电解质溶液里，这个假定当然是不确切的，用浓度来表示电解质的定量关系严格的说是存在误差的；但是在稀溶液里误差不算大。电极反应是 $M^{z+} + ze = M$ 的金属离子-金属电极，在 M^{z+} 的浓度是每升 $[M^{z+}]$ 摩尔时，它的电势用下式表示

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{1}{[M^{z+}]}$$

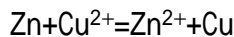
式中 E° 是 M^{z+}/M 电对的标准电极电势， R 是气体常数， T 是绝对温度， F 是法拉第常数； $\ln[M^{z+}] = \log_e[M^{z+}]$ 。

在 25 °C 时上式可以化成（使用 R 时必须注意要和 F 的单位一致）

$$E = E^{\circ} - \frac{0.059}{n} \log \frac{1}{[M^{z+}]}$$

推导上式最简单的方法是把电子的转移看成分成两个阶段进行的：先是一摩尔金属原子变成 $[M^{z+}]_1$ 浓度（单位浓度）的溶液，再变成 $[M^{z+}]$ 浓度（实际浓度）的溶液。从第二阶段过渡到第三阶段所做的电功是 $nF(E - E^{\circ})$ ，克服浓度梯度所做的功（模拟气体的压缩）是 $RT \ln [M^{z+}] / [M^{z+}]_1$ 。而在标准状况下 $[M^{z+}]_1 = 1$ 。

这就是说，随着金属以正离子的形式进入溶液，溶液中 $[M^{z+}]$ 的值不断增大，则到后来 E 的负值渐小或正值渐大，就是金属的还原能力减弱。考虑下面的反应



这里锌不断进入溶液，而铜从溶液中析出，最后在

$$E(Zn^{2+}/Zn) = E(Cu^{2+}/Cu)$$

时达到平衡。用 E_1° 表示锌电对的标准电势， E_2° 表示铜电对的标准电势，在平衡时有

$$E_1^{\circ} - \frac{0.059}{2} \log \frac{1}{[Zn^{2+}]} = E_2^{\circ} - \frac{0.059}{2} \log \frac{1}{[Cu^{2+}]}$$

$$\log \frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]} = (E_2^{\circ} - E_1^{\circ}) \times \frac{2}{0.059}$$

把 $E_1^{\circ} = -0.76V$ ， $E_2^{\circ} = +0.34V$ 代入上式，得

$$\frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]} = 2 \times 10^{37}$$

对这个置换反应来说，把 E° 当作 Cu^{2+}/Cu 电对和 Zn^{2+}/Zn 电对的标准电势差，那么从以前导出的下列关系式中求出 K 值，也能得到这个结果。

$$\log_{10} K = 16.9zE^{\circ}$$

而且实际上锌置换铜的反应进行得很完全。

当氧化还原偶中的还原态是金属固体（活度是 1）时，这个特殊情况可以用下式概括



(氧化) (还原)

当一个惰性电极浸入含有两种离子 (例如 Fe^{3+} 和 Fe^{2+}) 的溶液中时, 这个体系的电势就是

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{还原态}]}{[\text{氧化态}]}$$

或在 25° 时,

$$E = E^\circ - \frac{0.059}{n} \log \frac{[\text{还原态}]}{[\text{氧化态}]}$$

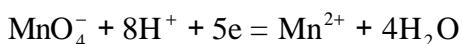
式中 E° 仍是标准电势, 其它符号的意义同以前一样。

因此含有 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 离子溶液的电势取决于 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 电对的 E° 以及 $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}]$ 的比, $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]$ 增大, 电势也随着增大。例如, 这个比是 10^3 时,

$$\begin{aligned} E &= E^\circ - \frac{0.059}{1} \log \frac{1}{10^3} \\ &= +0.76 + 0.18 = +0.94\text{V} \end{aligned}$$

这一情况有重要的实际意义, 它意味着用重铬酸盐滴定亚铁时, $\text{Fe}^{3+}-\text{Fe}^{2+}$ 电对正好是滴定终点到达之前使常用指示剂二苯胺磺酸钡恰好变色的氧化剂 (无色的指示剂被氧化成紫色的化合物, 紫色/无色的 E° 是 $+0.83\text{V}$)。除非加入磷酸, 它和 Fe^{3+} 离子生成一个稳定的络合物, 而使 $[\text{Fe}^{3+}]$ 减少, 不然在加入稍微过量的重铬酸盐之前指示剂就被氧化了 (过量引起终点提前)。氟离子也能起同样的作用, 但在酸性溶液中玻璃容器会受到腐蚀。

在 $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$ 电对中, 由于氢离子包含在电极反应中



$$E = E^\circ - \frac{0.059}{5} \log \frac{[\text{Mn}^{2+}]}{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}$$

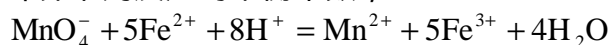
并且象在酸-碱平衡中一样, $[\text{H}_2\text{O}]$ 取作 1。这样, E 值, 即高锰酸盐的氧化能力, 就取决于酸度 (在碱性溶液中则是还原成二氧化锰的反应)。和 pH 是零, 即 $[\text{H}^+] = 1$, $E = +1.52\text{V}$ 时比较, pH 是 6 时, 如果 $[\text{MnO}_4^-] = [\text{Mn}^{2+}]$, 则 $E = +0.93\text{V}$ 。因此 pH 是 6 时, 高锰酸盐能氧化碘化物, 但不能氧化溴化物或氯化物; pH 是 3 时能氧化溴化物, 但不能氧化氯化物; 到 pH 是 1 时, 三种卤素离子都能被高锰酸盐氧化。因此选择性氧化可以用来分离卤素, 这个方法已用于定性分析。

水可以看作是 10^{-7}M 的酸。一个简单的计算就能证明* ”, 任何一个氧化态/还原态电对, 当 E 值比 -0.4V 更负时它会从 $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ ($p=1$ 大气压) 体系中放出氢气, 而 E 值比 0.83V 更正时, 它会从 $\frac{1}{2}\text{O}_2$ ($p=1$ 大气压) / H_2O 体系中放出氧气。例如, 把钴矾投入水中, 就激烈地放出氧气。当体系较稳定时 (例如 $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$ 电对在摩尔酸度的情况下), 反应

通常很慢。所以酸性高锰酸盐溶液在 25 °C 时可以长期保持不变。

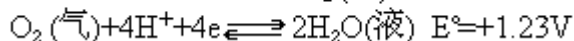
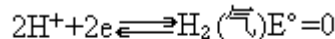
容量分析中的氧化-还原反应

计算下列反应的平衡常数，



与锌和 Cu^{2+} 离子间的反应一样。整个反应可以分成两部分

*水的氧化-还原性和下面两个电对有关：



这两个电对的电极电势又都受酸度的影响。

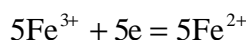
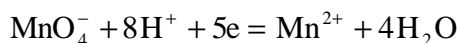
$$E_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = E^\circ - \frac{0.059}{2} \lg \frac{P_{\text{H}_2}}{[\text{H}^+]^2} \quad E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = E^\circ - \frac{0.059}{4} \lg \frac{1}{P_{\text{O}_2} [\text{H}^+]^4}$$

如 P_{H_2} 和 P_{O_2} 都是 1 大气压，上式可改写成

$$\begin{aligned} E_{2\text{H}^+/\text{H}_2} &= E^\circ - \frac{0.059}{2} \lg \frac{1}{[\text{H}^+]^2} \\ &= E^\circ + 0.059 \lg [\text{H}^+] = E^\circ - 0.059 \text{pH} = -0.059 \text{pH} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} &= E^\circ - \frac{0.059}{4} \lg \frac{1}{[\text{H}^+]^4} \\ &= E^\circ + 0.059 \lg [\text{H}^+] = E^\circ - 0.059 \text{pH} = +1.23 - 0.059 \text{pH} \end{aligned}$$

所以，任何一个氧化态 / 还原态电对，在 $\text{pH} = 7$ ， $E_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = -0.059 \times 7 = -0.4\text{V}$ 时，如它的 E 值比 $E_{2\text{H}^+/\text{H}_2}$ 的 -0.4V 更负就会从 $\text{H}_2\text{O} / \text{H}_2$ ($p = 1$ 大气压) 体系中释出 H_2 ；而在 $\text{pH} = 7$ ， $E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = 1.23 - 0.4 = +0.83\text{V}$ ，如它的 E 值比 $E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}$ 的 $+0.83\text{V}$ 更正就会从 $\frac{1}{2}\text{O}_2$ ($p = 1$ 大气压) / H_2O 体系中释出 O_2 。但是应该指出：理论计算在 $\text{pH} = 7$ 时，水的稳定区在 $-0.4\text{V} \sim +0.83\text{V}$ 之间，但实际情况并非如此，在 $-0.9\text{V} \sim +1.33\text{V}$ 之间，水还是稳定的。即水的实际稳定区都各自从理论值伸展出约 0.5V 。——译者注



它们的电势分别用 E_1 和 E_2 表示：

$$\begin{aligned} E_1 &= E_1^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Mn}^{2+}]}{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8} \\ &= +1.52 - \frac{0.059}{5} \log \frac{[\text{Mn}^{2+}]}{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} E_2 &= E_2^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Fe}^{2+}]^5}{[\text{Fe}^{3+}]^5} \\ &= +0.76 - \frac{0.059}{5} \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]^5}{[\text{Fe}^{3+}]^5} \end{aligned}$$

在平衡时， $E_1 = E_2$ ，于是

$$\log \frac{[\text{Mn}^{2+}][\text{Fe}^{3+}]^5}{[\text{MnO}_4^-][\text{Fe}^{2+}]^5[\text{H}^+]^8} = 64, \text{ 即 } K = 10^{64}。$$

对写成

氧化态₁+b 还原态₂=b 氧化态₂+ 还原态₁ 通式的氧化-还原反应

$$E_1 = E_1^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{还原态}_1]^a}{[\text{氧化态}_1]^a},$$

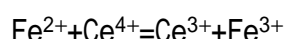
$$E_2 = E_2^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{还原态}_2]^b}{[\text{氧化态}_2]^b}$$

在平衡时, $E_1=E_2$, 得

$$\begin{aligned} \log \frac{[\text{氧化态}_2]^b [\text{还原态}_1]^a}{[\text{氧化态}_1]^a [\text{还原态}_2]^b} \\ = \log K = \frac{n}{0.059} (E_1^\circ - E_2^\circ) \end{aligned}$$

因此假如 $n=1$, 标准电势差是 0.4V , 则 $K=5,000,000$, 便得到一个实际的完全反应。上式用对数关系后, E° 值的加或减相当于平衡常数的乘或除, 这和计算尺的用法是相似的。

这种计算还可以用来了解用氧化剂滴定还原剂时电极电势是怎样变化的。这可以用下面的反应来说明。



这个反应的优点是只有一个电子发生转移 ($n=1$), 而且不涉及其它离子。用 E_1 表示 $\text{Ce}^{4+} / \text{Ce}^{3+}$ 电对的电势 ($E_1^\circ = +1.45\text{V}$), E_2 表示 $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$ 电对的电势 ($E_2^\circ = +0.76\text{V}$ 在平衡时

$$E_1=E_2$$

$$\begin{aligned} +1.45 - 0.059 \log \frac{[\text{Ce}^{3+}]}{[\text{Ce}^{4+}]} \\ = +0.76 - 0.059 \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} \end{aligned}$$

因此

$$\log \frac{[\text{Fe}^{3+}][\text{Ce}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}][\text{Ce}^{4+}]} = \log K = \frac{0.69}{0.059} = 11.7$$

如果滴定前铁都以 Fe^{2+} 态, 而铈都以 Ce^{4+} 态存在, 则在等当点 $\text{Ce}^{3+}=\text{Fe}^{3+}$ 和 $\text{Ce}^{4+}=\text{Fe}^{2+}$ 。

$$\frac{[\text{Ce}^{4+}]}{[\text{Ce}^{3+}]} = \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} \text{ 或 } \frac{[\text{Ce}^{4+}][\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Ce}^{3+}][\text{Fe}^{2+}]} = 1$$

如前所述, 平衡时, 由于 $E_1=E_2$, 于是 E_1+E_2 得

$$\begin{aligned} 2E = E_1 + E_2 = E_1^\circ + E_2^\circ - 0.059 \log \frac{[\text{Ce}^{3+}][\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Ce}^{4+}][\text{Fe}^{3+}]} \\ = E_1^\circ + E_2^\circ, \text{ 因为 } \log 1 = 0。 \end{aligned}$$

因此在等当点, 氧化-还原反应的电势是两个电对的标准电势的平均

值。滴定过程中的电势是容易计算的；图 3 的曲线表明用 0.1M Ce⁴⁺ 滴定 0.1M Fe²⁺ 时的电势变化。这个反应的指示剂的选择原则和酸碱滴定完全一样：在这里，二苯胺磺酸钡会使终点提前，红色的邻二氮菲硫酸亚铁（还原蓝色的铁络合物的 E° = +1.11V——这是由生成络合物来改变 E° 的又一例子）则完全适用。

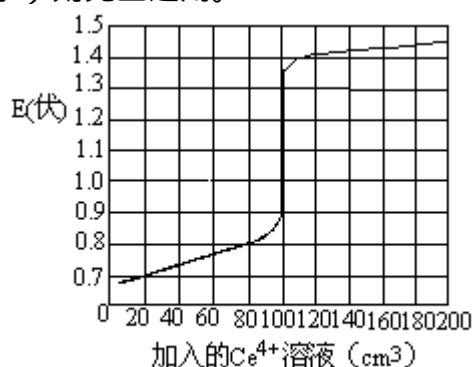
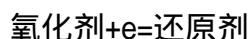
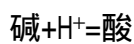


图3 用0.1M Ce⁴⁺ 滴定100 cm³ 0.1M Fe²⁺ 的滴定曲线

图 3 中曲线的形状使我们想起酸碱滴定中 pH 随着滴定剂加入量的改变而变化的情况。如果注意一下下面两个反应在形式上的相似性，这个原因就清楚了。

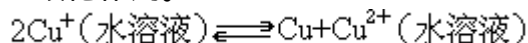


和



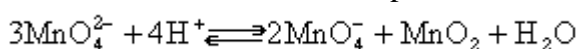
用电势滴定法进行酸碱滴定时，如果用标准电极作为参比电极，那么 E (伏特) 实际上和被滴定溶液的 $\log[\text{H}^+]$ 成正比。在氧化还原反应里只是用电子转移来代替酸碱滴定里的质子转移。歧化作用

比较 Fe²⁺/Fe 和 Fe³⁺/Fe²⁺ 标准电极电势 (-0.44V 和 +0.76V) 说明，把金属铁进一步氧化成 Fe³⁺ 以前先氧化成 Fe²⁺。但是铜不是这样。铜的标准电势 Cu⁺/Cu 是 +0.52V，Cu²⁺/Cu 是 +0.34V，而 Cu²⁺/Cu⁺ 是 +0.15V。这些数值表明，在标准状况下铜比氢的还原能力弱；而 Cu⁺ 是比 Cu²⁺ 强的还原剂。反过来，由于 Cu²⁺/Cu 的正电势较高，在溶液中 Cu²⁺/Cu 电对是个比 Cu²⁺/Cu⁺ 电对要强的氧化剂。因此，亚铜在溶液中很难存在，或者象通常所说的那样，亚铜不稳定，容易发生歧化作用。



上述平衡是趋向右边的。例如硫酸亚铜（由硫酸二甲酯和氧化亚铜作用制得）和水作用生成铜和硫酸铜。因此用铁处理硫酸铜溶液，金属铜便沉淀出来。然而，如果使亚铜离子生成不溶性化合物（如氯化物）从溶液里沉淀出来，或生成非常稳定的络合物（如亚铜氰络离子 Cu(CN)₄³⁻），Cu⁺ 就被稳定了。因此把温和的还原剂（如二氧化硫）加到含有氯离子的 Cu²⁺ 溶液中，便沉淀析出氯化亚铜。事实上，在水溶液里只有不溶的或络合的亚铜化合物才是稳定的，这是铜化学的基本总结。

MnO_4^{2-} 离子的歧化作用，就是溶液的pH值起决定性因素的例子。



上述平衡只是在氢氧根离子浓度很高，而氢离子浓度极低的情况下才趋向左边。以高锰酸盐的一种制法为例，二氧化锰和氢氧化钾、硝酸钾一起熔融，然后把得到的绿色锰酸盐溶于水，再通二氧化碳到溶液中去，降低溶液的 pH 值，就发生歧化反应。有时候学生们不注意二氧化碳在这个反应中起酸的作用，而不是起氧化剂的作用。当然，也可以用电解氧化法或用氯作为氧化剂氧化 MnO_4^{2-} 来代替上面的反应，避免部分锰变成二氧化锰。

用 E° 来表示在水溶液中以 Mn^{2+} 、 Mn^{3+} 、IV、VI 和 VII 氧化态存在的锰化学是件复杂的事，超出本书的范围。从锰元素衍生的离子的有些平衡和氢离子浓度有关（如 MnO_4^- 还原成 Mn^{2+} ），有些（如 Mn^{2+} 还原成 Mn ）和氢离子浓度无关。埃勃司华斯（Ebsworth）曾提出一个没有氢存在下人为选择浓度（正常情况是单位浓度），从一种氧化态变成另一种氧化态时自由能变化的图解表示法，为归纳这类资料提供了一个简便的途径。详细情况可查阅“进一步阅读的建议”（见 44 页）中所列举的参考书。

氧化态的稳定性

已经有许多例子说明，氧化态的相对稳定性是受氢离子浓度、生成不溶性化合物和生成络离子这三个因素中的一个或几个影响的。pH 值的影响在于与氢离子浓度有关的高锰酸盐和其它氧化剂的氧化电势，以及 Mn^{6+} 离子的稳定性。在 pH 值较高时，大多数金属生成不溶性氢氧化物。同一种金属，高氧化态的氢氧化物比低氧化态的氢氧化物更难溶。因此归纳出，在碱性介质中，金属在较高氧化态时比较稳定。氢氧化亚铁是个比水合 Fe^{2+} 离子强的还原剂。 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 很容易吸收大气里的氧（它可以用来测定水中溶解的氧，并且加入酸和碘化物后能把生成的 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 转化成 Mn^{2+} ，同时析出碘），因此在定性分析中，如果溶液的碱性很强，锰就可以在第三组中被沉淀出来。二氧化铅可以放出浓盐酸中的氯，但是氯和碱性的氢氧化铅溶液反应则沉淀出二氧化铅。而不溶性亚铜化合物的生成说明较低氧化态的稳定作用。

在容量分析中，重铬酸盐滴定法测定亚铁时用的磷酸和在硫酸铈(IV)滴定中用邻二氮菲亚铁离子作为指示剂，被引证为生成络离子的应用。用生成络合物的方法使较少见的氧化态稳定，可以在过渡金属化学领域中找到许多例子。只有用电解法（ $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ 的 $E^\circ = +1.92\text{V}$ ）才能把钴氧化为正三价的水合离子，这个生成物能释出水中的氧，但是只要存在氰离子或过量的氨，暴露在空气中的钴化物水溶液就会发生氧化，生成含有 $\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$ 或 $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ 离子的盐。虽然 Cu^{3+} 能氧化碘离子（比较 $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ 和 $\frac{1}{2}\text{I}_2/\text{I}^-$ 电对的标准电势，说明这个反应的决定性因素是碘

化亚铜的不溶解性)，但被酒石酸根或乙二胺络合而稳定的 Cu^{2+} 却没有这样的氧化作用。充分认识 pH 值、生成不溶性化合物和络离子在氧化还原平衡中的重要作用，能帮助我们解释不少无机化学现象。

决定电极电势大小的因素

在这一节中要说明电极电势和其它热化学量的关系。电势和自由能变化的关系式是

$$-G^\circ = nE^\circ F$$

式中 G° 是标准自由能变化，其它符号的含义如前所述。作为一种近似计算，允许忽略熵的变化而只用反应热来表示，于是

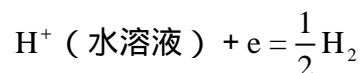
$$-H^\circ = nE^\circ F$$

现在讨论一下水溶液中金属阳离子 M^+ 还原成固态金属 M 所经历的几个阶段。这些阶段可以表示成

(i) M^+ (水溶液) M^+ (气)：吸收 M^+ 的水合热。

(ii) M^+ (气) + e M (气)：放出 M 的电离能。

(iii) M (气) M (固)：放出 M 的升华潜热(原子化的热)。这些能量都能由实验测定，虽然(i)项的精确度不很高。整个变化可以和标准氢电极的变化作比较。



H^+ 的还原也可以分成几个阶段：

(i) H^+ (水溶液) H^+ (气)：吸收 H^+ 的水合热。

(ii) H^+ (气) + e H (气)：放出 H 的电离能。

(iii) H (气) $\frac{1}{2} H_2$ (气)：放出 H_2 键能的一半。

下面以钠、氢和银的实际数值为例来讨论，吸收的热(千焦)都用正号表示。

		阶段(i)	阶段(ii)	阶段(iii)	总计
Na^+ (水溶液)	Na	+435	-494	-109	-168
H^+ (水溶液)	$\frac{1}{2} H_2$	+1120	-1306	-217	-403
Ag^+ (水溶液)	Ag	+502	-728	-280	-506

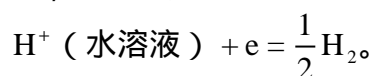
这里必须注意，标准氢电极的电势是人为地规定为零的，因此我们把水溶液中的氢离子变成气态氢分子的转化热也取作零。这样，还原 Na^+ (水溶液) 比还原 H^+ (水溶液) 放出的能量要少，而还原 Ag^+ (水溶液) 比还原 H^+ (水溶液) 放出的能量要多。这就是 Na^+/Na 电对的负电势很高而 Ag^+/Ag 电对有正电势的原因。由于 1 电子伏特 = 96.5 千焦/摩尔，所以即使熵的变化忽略不计，总的能量变化还是和已知的电势

$E^\circ_{\text{Na}^+/\text{Na}} = -2.71\text{V}$ 和 $E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = +0.80\text{V}$ 一一对应的。

这种探讨电极电势的方法，还可以简单地通过考察锂、钠和钾的电

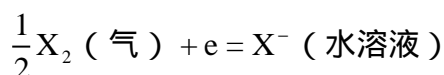
极电势：-3.04V、-2.71V 和 -2.92V 得到进一步的说明。这些值是电离能、升华热和水合热三个量相互作用的结果：碱金属的电离能和升华热随着碱金属原子体积的增大而减小，但是这两个量的改变都被水合热的减少抵销了一些。水合热的减少是由于阳离子增大时，它和水分子偶极的作用变弱的缘故。因此总的变化是小的。升华潜热这一项的重要性应该强调一下，我们已经看到，钠和银之间的差别在很大程度上是由于银比钠的升华热大得多。值得注意的是所有标准电势很负的元素相对地都是容易挥发的软金属。

由于标准电势是以人为定作为零的标准氢电极的电势为基准的，而热化学数据是用量热法测得的和根据习惯以元素在标准状态时的生成热是零为基准的，所以一起运用时就必须非常仔细。忘记反应

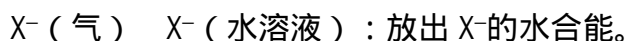
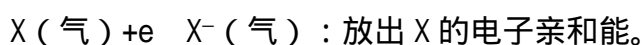
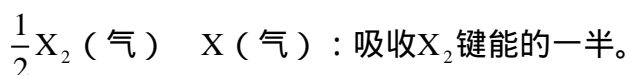


实际放出 403 千焦的热，就会引起很大的混乱。

还可以设计一个类似方案来表示下面的变化，这里 X 是卤素。



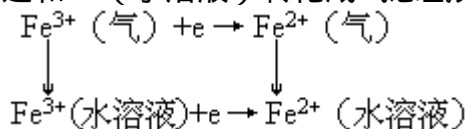
它的各个阶段是



很凑巧，对所有的卤素来说，前两个阶段(即 $\frac{1}{2} \text{X}_2 (\text{气}) + e \rightarrow \text{X}^- (\text{气})$)

的净能量变化几乎是一样的，因此，随着卤素离子体积的增大而电极电势的正值不断下降的决定性因素是卤素离子的水合热 ($\text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$)。

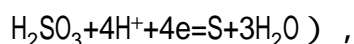
最后，水溶液中 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 电对的电势可以通过下列变化来计算（当然，这和 $\text{H}^+ (\text{水溶液})$ 转化成气态氢分子的那些变化有关）。



由此可见，在水溶液中，总的能量变化是由铁的第三电离能（使气态原子失去第三个电子所需的能量）和 Fe^{3+} 离子和 Fe^{2+} 离子的水合能之差决定的。离子所带的电荷越多，就越容易水合。由于 Fe^{3+} 的第三电离能不太大，一般情况下水溶液中实际存在的是 Fe^{3+} 。把络合剂加到 $\text{Fe}^{3+} (\text{水溶液})/\text{Fe}^{2+} (\text{水溶液})$ 体系中去，显然这个电对的标准电势就要改变，除非 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 离子的络合物生成能正好相同（这里的络合物生成能就是络合剂取代水的能量用 $-G^\circ = RT \log_e K_f$ 表示，式中的 K_f 是络合物生成常数）。络合物的生成通常和阴离子或提供电子的分子有关，并

且离子所带的电荷越多，越容易发生络合作用，因此常用络合作用来稳定较高氧化态的离子。但是，某些不带电的或不饱和的有机配位体（例如 CO、烯烃和邻二氮菲等不饱和杂环化合物）的作用正好相反，即它们和带电荷少的离子容易发生作用并稳定低氧化态的离子。

电极电势和单独可以测量的热化学数据的关系表明，在电极电势不能直接测量的情况下，电极电势是怎样根据热化学数据算出来的（例如 H_2SO_3 水溶液）/S 电对的反应是极其缓慢地到达平衡的



这种计算也可以用于有机体系，但是由于前面讲到过的种种原因，它的实际用处并不大。

水溶液中氧化-还原反应的机理

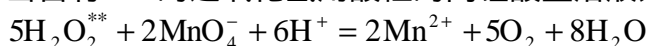
许多无机反应太快或太慢，不适于进行动力学研究。但是近年来现代物理化学技术的发展和同位素的有效应用，有可能取得氧化还原反应机理的重要资料。现在介绍几个已经弄清机理的反应。

在水溶液中，铁氰络离子和亚铁氰络离子都不和 $^{14}\text{CN}^-$ 用可以测量的速度交换氰离子。因此这两种离子在动力学的取代方面是惰性的。但是，把有放射性铁作示踪原子的亚铁氰络离子溶液和没有示踪原子的铁氰络离子溶液混和，并且用沉淀法除去铁氰络离子，这时发现一经混和，放射性铁就发生无规则分布。这显然意味着两种络离子之间没有任何原子转移而只有快速的电子转移；特别应该指出这两种络离子的形状和大小非常相似，以致于虽然经过反应却没有引起几何构型的变化。

$\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}^{2+}$ 络离子极缓慢地和放射性氯离子交换氯（许多钴（ Co ）和铬（ Cr ）的络合物的交换反应进行得很慢，说明它们在动力学上是惰性的，而类似的钴（ Co ）和铬（ Cr ）络合物的交换反应却进行得很快）。当 $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}^{2+}$ 离子被 Cr^{2+} （水溶液）还原时，后者的产物不是预料中的 $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 离子，而是 $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}^{2+}$ 离子（两种 Cr^{3+} 离子在动力学上都是惰性的）。所以氯原子是直接在氧化反应中被转移过去的，并在分子式是 $(\text{NH}_3)_5\text{CoClCr}(\text{H}_2\text{O})_5^{4+}$ 的中间产物里起桥梁的作用。

现在知道，这种桥式络合物的生成是很普遍的，并且常常可以从动力学中推测到。例如在 $\text{Fe}^{3+}-\text{Fe}^{2+}$ 水溶液体系中，据发现它们之间的交换速度随溶液氢离子浓度的增加而减小。这表明，某一可能的反应历程包括由 $(\text{H}_2\text{O})_5\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ 和 $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ 生成象 $(\text{H}_2\text{O})_5\text{Fe}(\text{OH})\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5^{4+}$ 那样的中间产物的。在这个交换反应中氢氧根离子 * 也能起“桥”的作用。

当含有 ^{18}O 的过氧化氢用酸性的高锰酸盐溶液处理时发生反应



我们发现所有的 ^{18}O 都存在于放出来的气态氧中。因此与其说最终出现在

氧气里的氧是由两种氧化剂都提供一部分氧的反应产生的，还不如说上面的反应是由高锰酸根对过氧化氢进行脱质子作用来完成的。现在正在进行不少这样的研究，使我们对一些熟悉的反应是如何发生的知识不断增多。

*此氢氧根离子原文误为卤离子。

**此 H_2O_2 原文误为 H_2O 。

15. 非金属含氧阴离子的氧化还原反应速度

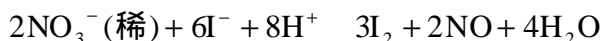
黄佩丽

(北京师范大学化学系 100875)

含氧阴离子(含氧酸盐)是氧化还原反应中常用的一类重要氧化剂。绝大多数非金属元素都能形成不同价态的含氧阴离子。除简单的氧化还原反应外,许多氧化还原反应都有含氧阴离子的参与,反应较复杂。当用热力学标准电极电势判断氧化还原反应时,经常会出现与实际反应的矛盾,使人迷惑不解。其原因在于影响氧化还原反应的因素较复杂,更重要的是人们在考察氧化还原反应时往往习惯于考虑热力学因素—反应趋势,而很少考虑动力学因素—反应速度。虽然动力学问题更为复杂,但它是影响化学反应的重要方面。在教学中结合具体问题适当介绍一些有关反应速度的基础知识和某些规律是很有必要的。本文主要讨论卤素(F除外)、硫、氮的含氧阴离子氧化还原反应速度,它将有助于我们对氧化还原反应概念的理解和应用。

中心原子的氧化态、半径与氧化速度

对含氧阴离子的氧化还原反应,人们往往认为中心原子的氧化态越高,氧化性就越强,反应也就越快。其实不然,请看以下实验事实^[1]:
[实验]分别于盛有0.1mol/L NaNO₂溶液和0.1mol/L HNO₃溶液各10mL的试管中加入2滴1mol/L H₂SO₄,再加入2滴1mol/L KI溶液,前者迅速变黄,后者则不变,其反应如下:



从热力学标准电极电势值 φ^\ominus 很难解释这个事实:

$$\varphi_{\text{AHNO}_2/\text{NO}}^\ominus = 0.996\text{V}$$

$$\varphi_{\text{ANO}_3^-/\text{NO}}^\ominus = 0.96\text{V}$$

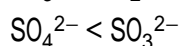
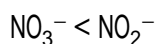
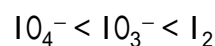
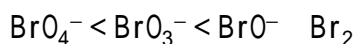
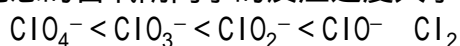
两者相差无几,很难区分它们氧化性的强弱。然而,从许多HNO₂反应的动力学研究证明了HNO₂是一个快速氧化剂,其参与的氧化还原反应速度相当快,远大于稀HNO₃。由此可见,氧化性与氧化态无必然联系。氧化性与氧化速度也无必然联系。前者氧化性(指标准电极电势)是热力学问题,是反应趋势、可能性;后者是反应速度、反应的现实性,是动力学问题。两者不属于一个范畴,没有必然的联系,不可混淆。平时我们所说的HNO₂的氧化性大于稀HNO₃,实质上指HNO₂的氧化还原反应速度快,动力学因素起了重要的作用。

ClO⁻、ClO₂⁻、ClO₃⁻、ClO₄⁻4种不同氧化态的氯酸根离子,从它们的标准电极电势值来看都能与I⁻反应,但它们的实际反应又如何呢?可将它们与I⁻的反应作一比较:

ClO⁻、ClO₂⁻、ClO₃⁻、ClO₄⁻与I⁻的反应

反应	反应速度	ClO _n ⁻ /Cl ⁻	
		φ _A ^θ	φ _B ^θ
ClO ⁻ +2I ⁻ +H ₂ O I ₂ +Cl ⁻ +2OH ⁻	碱性介质 能进行反应	1.495	0.89
ClO ₂ ⁻ +4I ⁻ +4H ⁺ 2I ₂ +Cl ⁻ +2H ₂ O	需酸化能 进行反应	1.51	0.78
ClO ₃ ⁻ +6I ⁻ +6H ⁺ Cl ⁻ +3H ₂ O	2mol/L H ₂ SO ₄ 酸化能反应	1.41	0.63
ClO ₄ ⁻ +8I ⁻ +8H ⁺ =4I ₂ +Cl ⁻ +4H ₂ O	2mol/L H ₂ SO ₄ 酸化不反应	1.287	0.56

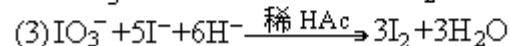
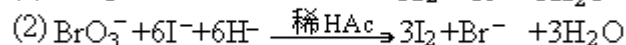
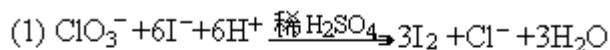
由以上的比较，可以看出ClO⁻的反应最快，无需酸化即反应；ClO₂⁻虽φ_A^θ最高，但反应速度不如ClO⁻快，需酸化后才反应；ClO₃⁻反应较慢，需用2mol/L H₂SO₄酸化后发生反应；ClO₄⁻很惰性，即使酸化后，反应也极慢，故观察不到反应的发生。因此在选择氧化剂时都采用ClO⁻而不用ClO₄⁻。以上事实反映了反应速度与氧化态是有联系的。同一元素低氧化态的含氧阴离子的反应速度大于高氧化态，它们的速率次序^[3]为：



含氧阴离子的反应速度除与氧化态有关外，还受什么因素影响呢？

现考察同族含氧阴离子^[2]的反应速度，以卤酸盐为例，做以下实验：

[实验]在3支分别盛有0.1mol/LKClO₃、0.1mol/LKBrO₃、0.1mol/LKIO₃溶液各10mL的试管内分别加入2mol/LHAc溶液3滴，再依次加入0.1mol/LKI淀粉溶液0.5mL。在第三支盛KIO₃试管中立即释出碘呈深蓝色，在盛KBrO₃试管中慢慢出现蓝色。而在盛KClO₃试管中则不变色。再往此试管中加入几滴2mol/LH₂SO₄，则呈蓝色。它们的反应式如下：



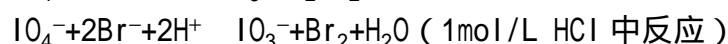
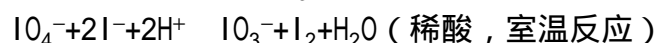
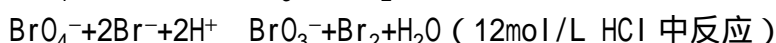
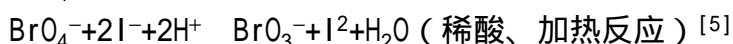
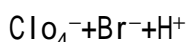
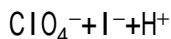
在卤酸盐中，按φ_{AXO₃⁻/x₂}^θ值来看，它们的次序为：BrO₃⁻ > ClO₃⁻ >

IO₃⁻，BrO₃⁻的氧化性最强，但在实际反应中，IO₃⁻和I⁻的反应，释I₂速度最快，在稀HAc介质中，与I⁻一经接触立即释放出I₂，BrO₃⁻虽φ_A^θ电势值最高，但较IO₃⁻惰性，反应速度不如IO₃⁻快。ClO₃⁻和I⁻的反应需在

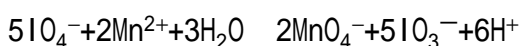
2mol/L H₂SO₄ 中才能进行，而在 HAc 性介质中不能进行反应。因为 ClO₃⁻ 的反应速度最慢，酸化时需较大的氢离子浓度才能促使反应释 I⁻，否则见不到反应的发生，故在卤酸盐中的反应速率次序为：IO₃⁻ > BrO₃⁻ > ClO₃⁻

同样，最高氧化态的高卤酸（盐）中也非常明显地存在此规律：
IO₄⁻ > BrO₄⁻ > ClO₃⁻

我们可以从它们在酸性介质中与 I⁻、Br⁻ 的反应得到证实：



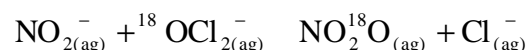
在稀水溶液中，虽 ClO₄⁻ 的标准电势值仅次于 BrO₄⁻ 而大于 IO₄⁻，但实际上，由于其反应速度极慢，故一般不体现氧化性，IO₄⁻ 虽标准电势值最低但其反应速度很快，所发生的氧化还原反应常用于滴定分析：



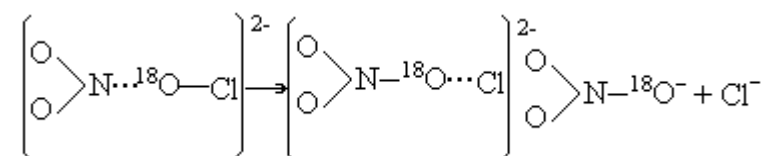
BrO₄⁻ 电势值最高，但反应较慢，在室温及酸度较小时不发生反应，需加热或增大酸度时才反应。由此可见，中心原子的半径增大，反应速度增大。

反应机理

含氧阴离子反应速率的变化规律从反应机理^[3]来看是不难理解的。经同位素示踪研究证明它们的氧化还原反应是氧原子转移反应（内层机理）。如 ClO⁻ 和 NO₂⁻ 的反应，标记 ClO⁻ 的氧为 ¹⁸O，发生如下反应：



这反应已用 ¹⁸O 示踪原子证明是由 ClO⁻ 中的氧原子转移至 NO₂⁻，而形成 NO₃⁻，反应机理以下图示意：



在生成 NO₃⁻ 和 Cl⁻ 的同时完成二电子转移。

这种氧原子转移反应是破坏和重组共价键和分子重排过程，这在热力学上是可能的。但由于所需活化能较高，在动力学上大多是较慢的。它们的反应速度是受中心原子与氧原子间的键（R—O）所控制，与中心原子的氧化态和半径有关：中心原子的氧化数低，则其与氧原子间的电子密度小，有利于键的断开，氧原子易于转移，反应快；中心原子的半径小，则其与氧原子间键长短，键强度大，氧原子不易转移，反应慢。因此同一元素含氧阴离子的氧化还原反应速度随中心原子氧化数增大而降低；同族含氧阴离子的反应速率随中心原子的半径增大而增大。

含氧阴离子的氧化还原反应既是氧原子转移反应，它的反应速率必然与氧原子（对溶剂水）的交换速率有关。氧原子的交换速率取决于中心原子的氧化态和半径。同一元素中心原子的半长增大，交换速率增大。如由 ^{18}O 同位素标记实验可知 XO_3^- 中氧原子与 H_2O 中氧原子的交换速度：

ClO_3^- 100 在酸性介质中可测量

BrO_3^- 30 在酸性介质中可测量

IO_3^- 室温在中性介质中可测量

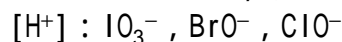
它们的交换速率由氯至碘依次增大，故它们的氧化还原反应速率也必然依次增大。同一元素的含氧阴离子随氧化数增大，氧原子交换速率依次减小，其氧化还原反应速率也依次降低。 ClO_4^- 的氧交换速率最小，其氧交换半寿期 25 时为 100 年，因此室温不体现氧化性。

酸度的影响

含氧阴离子的氧化还原反应，明显依赖于氢离子的浓度^[4]，故反应需在酸性介质中进行。这一方面是因为酸度能影响电极电势，使氧化剂的电势值增大，氧化性增强。另一方面，酸能促进含氧阴离子的氧化作用。反应速度与氧离子浓度有一定的关系。如， BrO_3^- 氧化 X^- 的反应速度对氢离子浓度为 2 级反应：

$$V = k[\text{BrO}_3^-][\text{X}^-][\text{H}^+]^2$$

一般与氢离子浓度常为 1 级或 2 级反应，通常更大的中心原子、低氧化态原子为 1 级反应，例如：



$[\text{H}^+]^2 : \text{ClO}_3^-, \text{BrO}_3^-, \text{NO}_3^-$ 氢离子主要通过质子化含氧阴离子起作用，使中心原子与氧原子间键的电子密度下降，活化含氧阴离子，转变 O^{2-} 为 OH^- ，继而成为水。因此，当酸度增大，含氧阴离子成为更强氧化剂的同时，它的反应速率也增大。动力学与热力学因素两者结合，使强氧化剂的氧化作用迅速发生。应当指出的是当浓 HClO_4 和有机物或其它还原性物质混合时，特别要警惕发生爆炸的危险。

综上所述，含氧阴离子中心原子的氧化态、半径以及氢离子浓度对氧化还原反应速度均有很大影响。在讨论其氧化性和氧化还原反应的实际应用时应引起我们充分的重视。

参考文献

- 1 黄佩丽·无机化学实验现象剖析·北京师范大学出版社，1990：41
- 2 同上，18—22
- 3 Dward F. Shriver, P.W. Atkins, Cooper H. Langford, Inorganic Chemistry, Oxford Melbourne Tokyo Oxford University Press,

1990:416,241

4 D.O.Cooke, *Inorganic Reaction Mechanisms*, London : The Chemical Society 1979:63—64

5 F.A.Cotton, G.Wilkinson, *advanced Inorganic Chemistry* 5th Edition, 1988:569

摩 CuSO_4 。参加反应，则被硫酸铜氧化的磷有 []

- A. $\frac{3}{4}$ 摩 B. $\frac{9}{20}$ 摩
C. $\frac{3}{20}$ 摩 D. $\frac{9}{10}$ 摩

错解：许多同学根据关系 $60\text{CuSO}_4 \sim 24\text{H}_3\text{PO}_4 \sim 6\text{P}_4$ 进行计算，错选 (D)。

析因：错在误认为 H_3PO_4 全部是由硫酸铜氧化而生成的，实际上有一部分 H_3PO_4 是被磷 [$\text{P}^0 \rightarrow \text{P}^{-3}$] 氧化而生成的。

正解：据电子得失或化合价升降守恒有：“ 60CuSO_4 (降 1) $\sim 3\text{P}_4$ (升 5×4)”。据此计算出答案为 (B)。

5. 忽视达到同一目标有多种途径

[例 1] (93 年上海高考题) 某单质能跟浓硝酸反应，若参加反应的单质与硝酸的物质的量之比为 1 : 4，则该元素在反应中所显示的化合价可能是 []

- A. +1 B. +2 C. +3 D. +4 E. +5

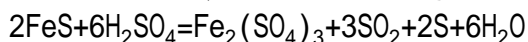
错解：许多同学易联想到铜与浓硝酸的区应而仅选 (B)。

析因：只注意到与硝酸反应的单质有金属，忽视了还应有非金属。如： $\text{C} + 4\text{HNO}_3$ (浓) = $\text{CO}_2 + 4\text{NO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ 。正确答案 (B、D)。

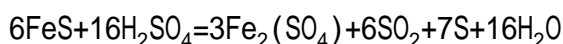
17. 氧化还原反应方程式配平中的多组系数问题

编辑老师：

在配平氧化—还原反应方程式时，有的方程式配出了几组系数，而且检查化合价的升、降数目和各元素的微粒数也都对，如：



和



这两个方程式都对吗？如果不对，问题出在哪？

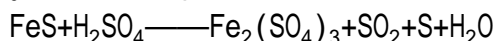
河北 张小芳

张小芳 同学：

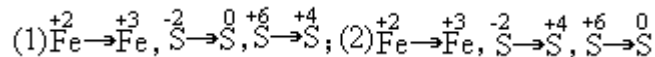
你好。

你的来信谈到在配平氧化—还原反应方程式时出现的这种情况，我在教学中也遇到过。出现这种情况的原因，我认为主要有以下两点。

一是，配平时由于氧化剂、还原剂判定错了，或是发生氧化、还原反应的元素化合价变化判定错了，而得到了几组系数，实际只有一组是对的。如你来信中提到的反应式：

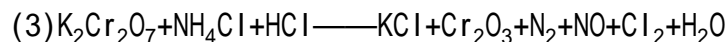
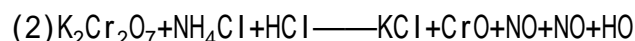
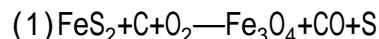


反应中被氧化的是 FeS 中的两种元素，被还原的是 H_2SO_4 中的硫元素。对它们的化合价变化会有两种判断：



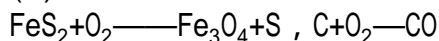
因此得到了你提到的不同系数的两个反应方程式。显然(1)的判断是对的，即你信中的第一个反应方程式配平是正解的。

二是，确实有些反应式有多组系数，有些书里供练习配平的反应式中也时常出现。如：



这些反应的特点是氧化剂或还原剂多于一种，或者是它们被还原、被氧化的产物多于一种。这样的反应式可以认为是由多个简单的反应式叠加得来的。

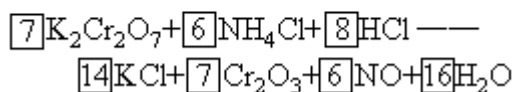
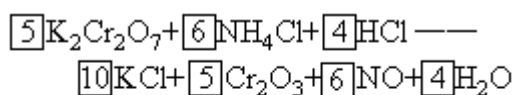
(1)式可拆分为：



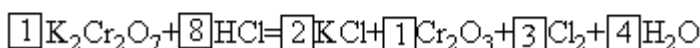
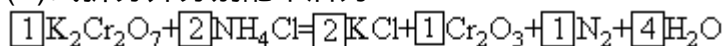
分别配平后为：



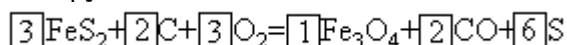
(2)式拆分并分别配平后为：



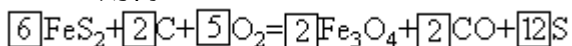
(3)式拆分并分别配平后为：



当把每组中的反应式以不同的比值叠加，自然会得到多组系数。如(1)式的 + 得：



而 $\times 2 +$ 则得：



(2)式的 NO_2 与 NO ，(3)式的 NO 、 N_2 与 Cl_2 比例不同时，都会得出不同的系数，不同的反应方程式。您试试看。

最后再罗嗦几句：从高考应试的角度看，对于这类反应式勿需多注意。因为只要氧化、还原的元素及其价态变化确定对了，按照升、降总数相等，每种元素的微粒数目反应前后相等的原则，配平出一组系数即可，也用不着去分解开看。

祝你学习进步

栾开亮

这期的“中学生信箱”刊出河北廊坊张小芳同学的来信和哈尔滨师范大学附属中学特级教师栾开亮老师的复信。张小芳同学，您满意吗？

——编者

18. 倒数法配平化学反应方程式

西藏拉萨中学 周志宏

配平化学方程式是学生难于掌握的教学内容。如何在有效的时间内解决方程式的配平问题，笔者通过对氧化还原反应和复分解反应类型的分析，总结出如下配平方法。

氧化还原反应方程式的配平

配平步骤：1. 找出化学反应方程式中元素化合价发生变化的化学式。

2. 找出反应物或生成物中以一个化学式为单位化合价升高和降低的总数。

3. 化合价升高与化合价降低总数的倒数之比等于相应化学式的系数之比。

4. 观察配平化合价未发生变化的其余部分，分母不为1的系数将系数分母化为1。

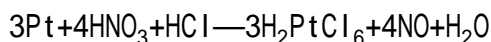
说明：若反应物或生成物中有三个或三个以上化学式中元素化合价发生了变化，将其化学式合并，原化学式之间加常数a。如化学式A和B合并为A·aB，a为常数。

例1. $\text{Pt} + \text{HNO}_3 + \text{HCl} = \text{H}_2\text{PtCl}_6 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$

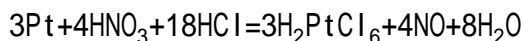
分析：反应物Pt和HNO₃中Pt和N两种元素化合价发生了变化。

Pt: 0 +4 N: +5 +2

$$\frac{1}{4} \quad \frac{1}{3} = 3 \quad 4$$



观察配平：



例2.



分析：反应物As₂S₃和KClO₃中As, S, Cl三种元素化合价发生了变化。

As: +3 +5 S: -2 +6 Cl: +5 -1

一个As₂S₃化学式中化合价升高总数为

$$2 \times 2 + 8 \times 3 = 28 \quad \frac{1}{28} \quad \frac{1}{6} = 3 \quad 14$$



观察配平：



例3. $\text{P} + \text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{Cu}_3\text{P} + \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$

分析：用反应物或生成物两种方法解题。解法一：反应物中P元素

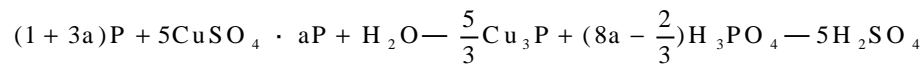
化合价既有升高又有降低，硫酸铜中 Cu 元素化合价降低，设元素化合价降低的磷与硫酸铜的合并化学式为：

$\text{CuS}_4 \cdot a\text{P}$ ，a 为常数。

Cu: +2 +1 P: 0 -3 P: 0 +5

一个化学式 $\text{CuS}_4 \cdot a\text{P}$ 化合价降低总数为 $1+3a$

$$\frac{1}{5} - \frac{1}{1+3a} = (1+3a) \cdot 5$$

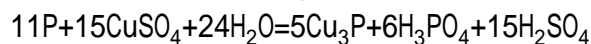


设水的系数为 x 得方程组

$$\begin{cases} 2x = 10 + 3(8a - \frac{2}{3}) \\ x = 4(8a - \frac{2}{3}) \end{cases}$$

$$\text{解得 } a = \frac{1}{3} \quad x = 8$$

化学反应方程式两边同乘 3 得：



解法二：生成物 Cu_3P 和 H_3PO_4 中 Cu 元素和 P 元素化合价发生了变化。

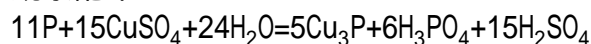
Cu: +1 +2 P: -3 0 P: +5 0

一个化学式 Cu_3P 化合价升高总数为 $1 \times 3 + 3 = 6$

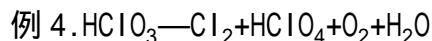
$$\frac{1}{6} - \frac{1}{5} = 5 \cdot 6$$



观察配平：



结论：第二种解法较第一种解法简单，配平方程式应灵活使用反应物或生成物化合价变化。



分析：生成物 $\text{Cl}_2, \text{HClO}_4, \text{O}_2$ 中的 Cl 和 O 元素化合价发生了变化，设

合并化学式为：

$\text{HClO}_4 \cdot a\text{O}_2$ 。

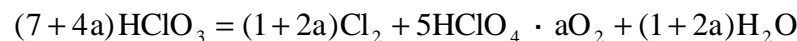
一个化学式 $\text{HClO}_4 \cdot a\text{O}_2$ 化合价降低总数为 $2 + 4a$

$$\frac{1}{10} - \frac{1}{2+4a} = (1+2a) \cdot 5$$

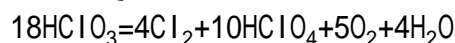


设水的系数为 x 得方程组 $\begin{cases} 2x = 2 + 4a \\ x = 1a + 2a \end{cases}$

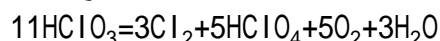
a 为任意常数时 $(2 + 4a) \quad (1 + 2a) = 2 \quad 1$ ，因此化学反应方程式有一系列配平系数组。



a=0.5 时：



a=1 时：



a=1.5 时：



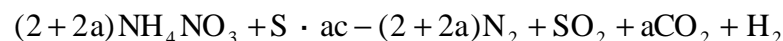
例 5. $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{S} + \text{C} \rightarrow \text{N}_2 + \text{CO}_2 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

分析：反应物 NH_4NO_3 , S, C 三种物质中 N, S, C 三种元素化合价发上
了变化, 设合并化学式为 S · aC

一个化学式 S · aC 化合价升高总数 $4 + 4a$

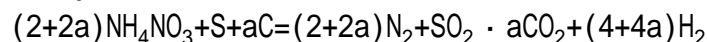
一个化学式 NH_4NO_3 化合价降低总数为 $5 - 3 = 2$

$$\frac{1}{2} \cdot \frac{1}{4 + 4a} = (2 + 2a) \cdot 1$$

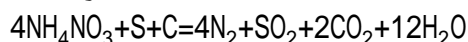


设水的系数为 x 得方程组 $\begin{cases} 2x = 8 + 8a \\ x = 4 + 4a \end{cases}$

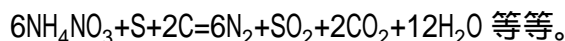
a 为任意数时 $(8 + 8a) / (4 + 4a) = 2$ 1, 因此比学反应方程式有一系列配
平系数组。



a=1 时：



a=2 时：



复分解反应方程式的配平

配平步骤：

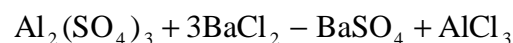
1. 找出两种反应物每个化学式电离或相当于电离出阳离子所带电荷
的总数或阴离子所带电荷总数。

2. 正电荷总数或负电荷总数的倒数之比等于相应化学式的系数之
比。

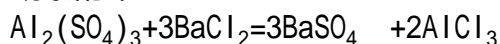
3. 观察配平生成物化学式的系数, 系数分母不为 1 的将分母化为 1。

例 6. 写出 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 与 BaCl_2 反应的方程式。分析：一个 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$
化学式阳离子电荷总数为 $3 \times 2 = 6$, 一个 BaCl_2 化学式阳离子电荷总数为
2。

$$\frac{1}{6} \cdot \frac{1}{2} = 1 \cdot 3$$



观察配平：



结论：此方法在解与化学反应方程式有关的计算题时特别方便，因

为据此方法不需要写完整的化学反应方程式就很容易找出反应物之间物质的量的关系。

例 7 相同物质的量的碳酸钠和碳酸氢钠分别跟过量盐酸反应消耗盐酸多的是 []

分析：一个 HCl 化学式电离出阳离子电荷总数为 1，一个 Na_2CO_3 化学式电离出阳离子电荷总数为 2，一个 NaHCO_3 化学式电离出阳离子

电荷总数为 1， $1 \times \frac{1}{2} = 2$ ， $1 \times 1 = 1$ 从以上比例可知，相同物质的

量比碳酸钠消耗盐酸的物质的量比碳酸氢钠多，此题答案应填碳酸钠。

19. 谈自身氧化还原反应方程式配平的技巧问题

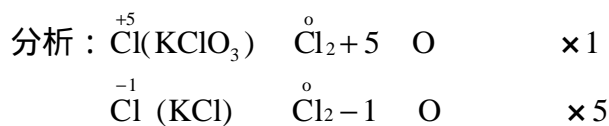
李明求

自身氧化——还原反应是电子转移发生于同一种物质的同一种元素间或同一种物质分子内部不同种元素间的氧化——还原反应。自身氧化——原反应方程式的配平是教与学的一个难点。下面一些配平技巧是笔者在多年教学实践中总结出来的，现加以介绍。

1. 逆向配平法

逆向配平法是从化学反应方程式的生成物一侧入手，从右向左进行配平。

例如：配平 $\text{Cl}_2 + \text{KOH} \longrightarrow \text{KCl} + \text{KClO}_3 + \text{H}_2\text{O}$

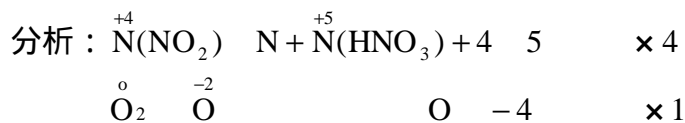


得： $\text{Cl}_2 + \text{KOH} \longrightarrow 5\text{KCl} + \text{KClO}_3 + \text{H}_2\text{O}$

KCl 和 KClO_3 系数之和除 2，就是 Cl_2 的系数，其余系数再通过观察确定。

即： $3\text{Cl}_2 + 6\text{KOH} \xrightarrow{\Delta} 5\text{KCl} + \text{KClO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$

又如：配平 $\text{HNO}_3 \longrightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$



得： $\text{HNO}_3 \longrightarrow 4\text{NO}_2 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$

HNO_3 的系数为 4， H_2O 的系数为 2。

即： $4\text{HNO}_3 \xrightarrow{\text{光照或加热}} 4\text{NO}_2 \uparrow + \text{O}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$

2. 离子—电子法

离子—电子法一般是用来配平在水溶液里进行的有离子参加或生成的氧化——还原反应。但对有些不是在溶液里进行的自身氧化——还原反应上也可用离子—电子法来配平。

例如：配平 $\text{NH}_4\text{NO}_3 \longrightarrow \text{N}_2 + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$

先把 NH_4NO_3 分别写为 H_4^+ 和 NO_3^- 形式

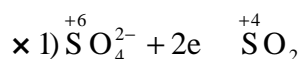
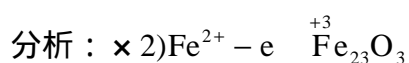
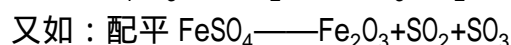
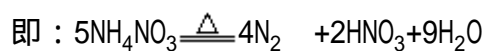
即： $\overset{+3}{\text{N}}\text{H}_4^+ + \overset{+5}{\text{N}}\text{O}_3^- \longrightarrow \overset{0}{\text{N}}_2 + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$

分析： $\times 5) \text{NH}_4^+ - 3\text{e}^- \quad \text{N}^0$

$\times 3) \text{NO}_3^- + 5\text{e}^- \quad \text{N}^0$

从分析得， $\overset{+}{\text{N}}\text{H}_4$ 的系数为 5， $\overset{-}{\text{N}}\text{O}_3$ 的系数为 3。因为 NH_4NO_3 中 NH_4 和 NO_3 是等摩尔组成的，故 NO_3^- 与 NH_4^+ 的系数必须相等，也应为 5， NH_4NO_3 的系数为 5。相差的 2NO_3^- 是直接生成了 HNO_3 ，故 HNO_3 的系数为 2，

H₂O 的系数为 9。

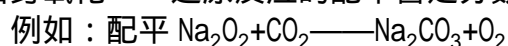


与上例分析一样，Fe²⁺和 SO₄²⁻的系数也必然相等，都应为 2，故 FeSO₄ 的系数为 2。Fe₂O₃、SO₂ 和 SO₃ 的系数再通过观察确定。



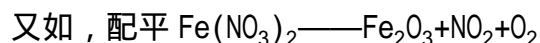
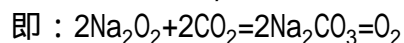
3. 暂定分数配整法

有些自身氧化——还原反应的配平暂定分数配整法较为方便。

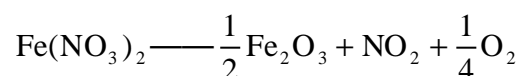


反应式两边 Na 原子个数、C 原子个数都相等。只有 O 原子个数不等，左边是 4 个，右边为 5 个，故可把 O₂ 的系数为 $\frac{1}{2}$ 。

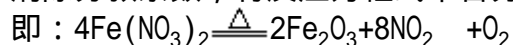
消除分数系数，将反应方程式中各分子式的系数乘以 2。



先把 Fe₂O₃、NO₂、O₂ 的系数分别定为 $\frac{1}{2}$ 、2、 $\frac{1}{4}$ 。



消除分教系数，将反应方程式中各分子式的系数乘以 4。



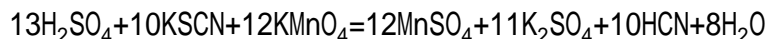
20. 关于有多套配平系的氧化还原方程式

李桂萍

廖代正

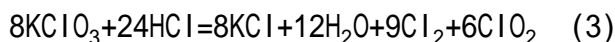
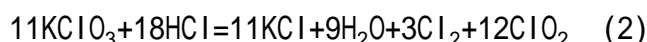
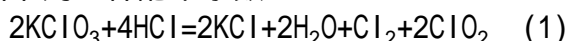
(天津师范大学化学系) (南开大学化学系)

对于一般反应方程式的配平,国内早有综述性文章介绍[1],显然,一种氧化还原反应式,只能有一套配平系数,例如:



在此反应中,仅有唯一的一套配平系数。然而,在普通及无机化学中,还会出现有多套配平系数的氧化还原反应,例如 KClO_3 与 HCl 的反应,可

举出下列三种配平系数:

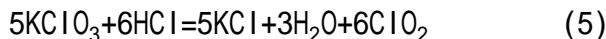
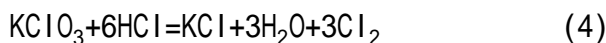


为什么?原因何在?本文拟就此问题作一讨论。

一、由二个独立反应组成的氧化还原方程式

出现配平系数多重性的原因之一是^[2]:这些反应实际上是由二个独立反应组成的总氧化还原方程式,现举例说明。

[例1]上面提到的 KClO_3 和 HCl 的反应,实际上是由二个配平了的独立反应式组成:



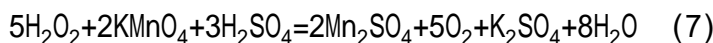
这二个反应式可按各种比例混合而形成总的反应方程式:



上面提到的三个方程[(1)、(2)、(3)式]仅是(6)式的三种特殊情况。在方程(1)中, $x=y=1/3$;在方程(2)中, $x=1, y=2$;在方程(3)中, $x=3, y=1$ 。

[例2]在酸性介质中 H_2O_2 与 KMnO_4 的反应。

其配平了的方程式一般可写为:

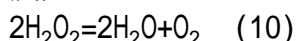


但实际上还存在许多其它套的配平系数,例如:

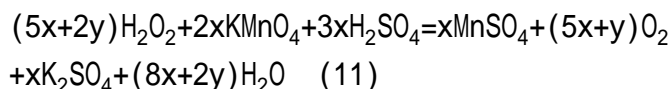


.....等。

此反应出现配平系数多重性的原因在于 H_2O_2 的歧化作用可作为一个独立的子反应:



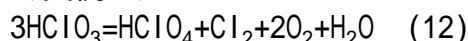
所以总反应方程式可写为:



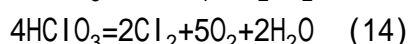
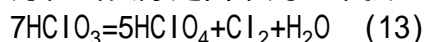
方程式[(7)、(8)、(9)]仅是(11)式的三个特殊情况。在方程(1)中, $x=1$, $y=0$; 方程(2)中, $x=1$, $y=1$; 方程(3)中, $x=2$, $y=1$ 。

还可举出一些类似的例子, 供读者练习使用。

[类例 1]



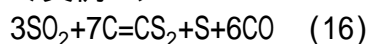
此总方程式实际是由下列二个独立的子反应组成:



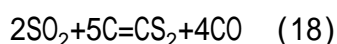
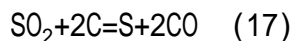
式乘 2 加上(13)式可得方程式: $15\text{HClO}_3 = 5\text{HClO}_4 + 5\text{Cl}_2 + 10\text{O}_2 + 5\text{H}_2\text{O} \quad (15)$

上式各除以 5, 即得(12)式系数, 当然还有其它套的配平系数(如: 5, 3, 1, 1, 1; 7, 1, 3, 7, 3; 10, 2, 4, 9, 4 等)。

[类例 2]



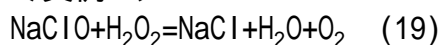
此总方程式是由下列二个独立的子反应组成:



所以也存在其它套的配平系数(如:

4, 9, 1, 2, 8; 5, 12, 2, 1, 10; 5, 11, 1, 3, 10 等)

[类例 3]

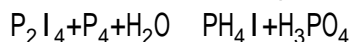


在此反应中, H_2O_2 的歧化 ($2\text{H}_2\text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$) 可作为独立的子反应, 所以方程(19)还存在其它套的配平系数(如:

1, 3, 1, 3, 2; 5, 1, 3, 1, 3; 2, 4, 2, 4, 3 等)。

二、氧化数变化值易混淆的氧化还原方程式

有时, 一个氧化还原方程式的复杂性不是因为它表示一个以上的反应, 而是因为方程式中, 氧化数的变化值出现混淆, 例如:

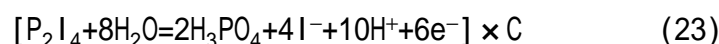
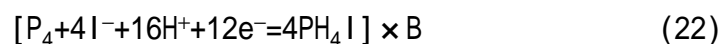
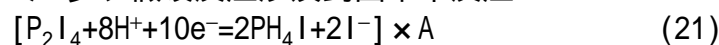


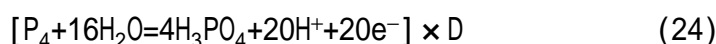
(未配平) (20)

配平此反应的困难在于: 磷有两种不同的氧化态, 反应后又转变成二种其它的氧化态, 因此某产物中的磷究竟来自那一个反应物中的磷, 是不清楚的。为了配平该反应, 美国学者已提出多种方法, 本文介绍二种较合理的代数求解法

(一)Carrano 方法 [3] Carrano 建议使用代数方法求解, 其具体步骤如下:

[1 步] 假设反应涉及到四个半反应:





〔2步〕基于方程二边的电子、质子和碘离子的相等可建立三个联立方程组：

$$10A + 12B = 6C + 20D \quad (25)$$

$$8A + 16B = 10C + 20D \quad (26)$$

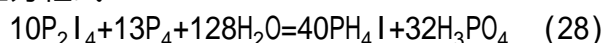
$$4B = 2A + 4C \quad (27)$$

A、B、C、D 分别表示四个半反应系数前的乘数。

〔3步〕确定 A、B、C、D 以求出配平系数。

由于(26)式减去(25)式可得(27)式，即独立方程仅有二个，而未知数有四个，所以上述方程组没有唯一解。为了得到有限解，需要赋予另外二个条件，Carrano 指出，为了保证在(21)式或(23)式形成的 I⁻离子在(22)式消耗掉，加入二个附加条件后得到的结果必须满足 C = B 和 A = 2B。作为一个例子，我们可以假设 C = A = 1，将此值代入(25)及(26)式可得 B = 1.5，D = 1.1。如果都乘以 10，即得到：A = 10，B = 15，C = 10 和 D = 11。表 1 中列出了各种不同的附加条件和由此得到的结果。

如果我们将表 1 的 A、B、C、D 数值用于半反应，即可得到配平了的反应方程式



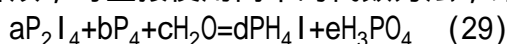
此类方程乍一看，似乎有多套配平系数，但是如果加入二个合理的附加条件，即可得到一个正确的配平反应方程式。这类反应可称之为具有拟多重系数的氧化还原方程式。

表 1 系数值的说明例附加条件

系数值

附加条件	系数值			
	A	B	C	D
A=0 B=C	0	10	10	3
C=0 A=2B	10	5	0	8
A=1 C=1	10	15	10	11
A=2 C=1	20	20	10	19
C=2 A=1	10	25	20	14

(二)Mayper 方法^[2] Mayper 认为 Carrano 方法(半反应+代数法)过于麻烦，可直接使用简单的代数方法，即：



基于反应式两边元素的平衡，我们可得到下列的联立方程组：

$$P : 2a + 4b = d + 3e$$

$$I : 4a = d$$

$$H : 2c = 4d + 3e$$

$$0 : c=4e$$

由此方程组可得 $13a = 10b$ ，假如设 $a=10$ 那么 $b = 13$ ， $d = 4a = 40$ ， $e = 2a + 4b - d = 20 + 52 - 40 = 32$ ， $C = 4e = 128$ 。将这些系数用于(29)式，即得配平了的反应方程式(28)式。MayPer 方法简单明了，它既不涉及产物来自那一反应物，也无须写出半反应和派定元素的氧化数，仅仅需要使用质量守恒定律即可得到正确的配平系数。

参考文献

- [1] 廖代正，化学通报，5，59(1965)。
- [2] D. Kolb，J. Chem. Educ，56，181(1979)。
- [3] S. A. Carrano，J. Chem. Educ，55，382(1978)。

21. 复杂氧化还原反应配平技巧

胡列扬

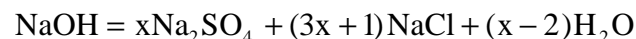
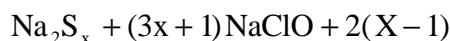
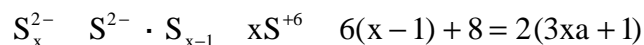
(浙江杭州外国语学校 310012)

复杂氧化还原反应配平技巧，是在突出氧化还原反应本质的前提下，把握多层次的守恒（电子转移守恒，电性守恒——若是离子反应，原子个数守恒），细心观察变化前后的特点，灵活处理反应物中某些元素的价态，突出化学特色，把方程式配平。

1. 分别处理法

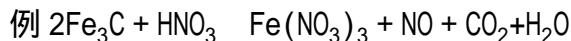
根据具体物质，将同种化合物中的同种元素作不同价态的处理，把方程式迅速配平。

例 $1\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ 将 S_x^{2-} 变式成 $\text{S}^{3-} \cdot \text{S}_{x-1}$ 。把多硫离子分别看成是是负 2 价硫和零价硫来处理。简配如下：



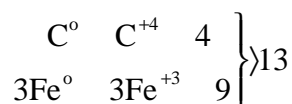
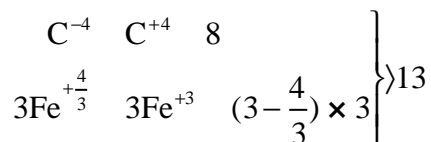
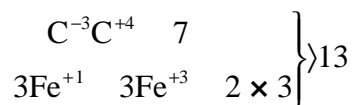
2. 等价处理法

对于二元化合物中两种元素都被氧化，我们可将各元素都作零价处理，把方程式配平。

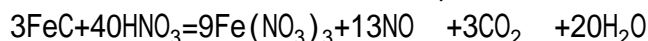


若用正常化合价法配平此式， Fe_3C 中 Fe 可能有分数价，那样配平较费时。若将 Fe_3C 中的两元素都视为零价，看成合金，并不影响结果，因为任何物质中正负价代数和为零，对比配平如下。 Fe_3C 中的碳可能化合价为 -3，-4，0 价，则铁元素的平均化合价分别为 $= 1, +\frac{4}{3}, 0$

价。



由上计算结果知，无论按那种价态配平，均不影响 Fe_3C 升高总数，但用零价处理法配平显然要简洁得多，配平后的总式为：

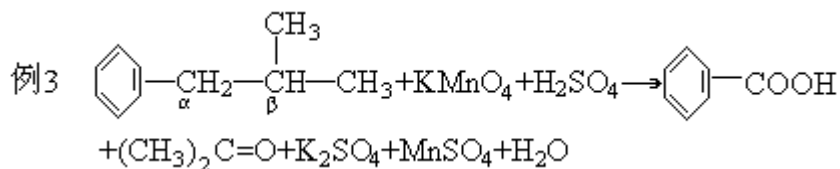


当然，若是要求标电子转移方向和数目，或是概念辨析时，应再回

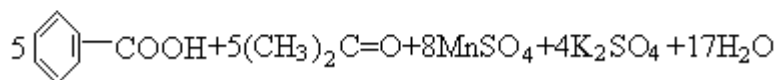
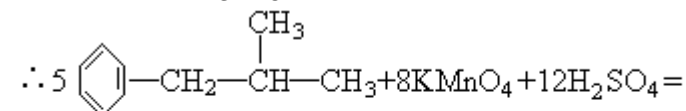
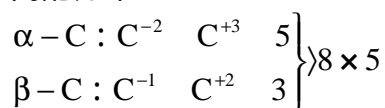
到正常价法处理。

3. 对应法

对于有机化合物参加的氧化还原反应，若部分被氧化，不彻底氧化，可将反应前后的原子或原子团中的相应元素进行示踪，看其具体的变化情况，进行配平。



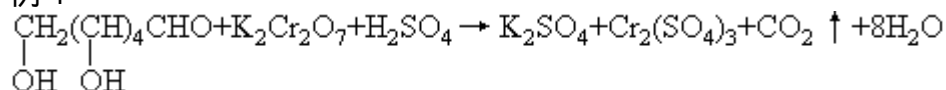
经观察知， $\text{C}_6\text{H}_5\text{—CH}_2\text{—}\underset{\beta}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}}\text{—CH}_3$ 分子中只有 α 、 β 碳被氧化，余者不变，简配如下：



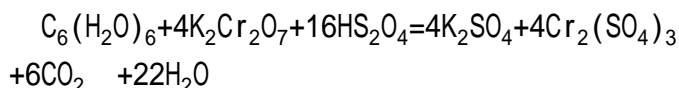
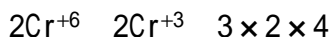
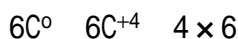
4. 平均值法

对于彻底氧化的有机氧化还原的配平，若是恪守对应法，对于多碳化合物，因结合碳的化学环境的不同，有多种化合价，处理起来极为不便，此时可由分子式计算出碳的平均化合价，把方程式配平。

例4

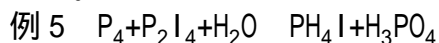


葡萄糖分子中碳有三种化合价，若用对应法配平比较费时。用平均值法，则简便得多。葡萄糖为碳水化合物，即 $\text{C}_6(\text{H}_2\text{O})_6$ ，简配如下。



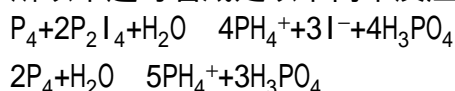
5. 分总结合法

依据反应特征，灵活运用所学的知识，将一个复杂的氧化还原反应，巧妙地分成若干个分立的反应。先分别配平，尔后叠加合而为一，得总的配平式。

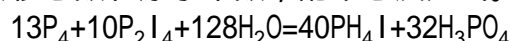


本题特征是，电子转移仅在磷元素间进行。 P_4 、 P_2^{+4} 均处于磷元素系

列中间价态，都有可能发生歧化反应。但由氧化还原反应规律知，绝对不可能既有 P^{+2} P^{-3} ，又有 P^0 P^{-5} 的变化的同时发生。只可能发生 P_4^0 P^{-3} 、 P^{+2} P^{+5} 和剩余的 P_4 再发生歧化反应， P_2I_4 的歧化是不可能的。 P_2I_4 分子中 P、I 原子个数比决定了歧化后 PH_4^+ 与 I^- 无法使电荷对外呈中性，所以本题可看成是以下两个反应的合并：

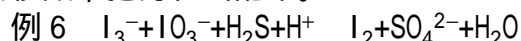


电子转移都平衡了，但电荷不平衡，式多余 4 份 I^- ，式中净余 5 份 PH_4^+ ，再将式之间的正负电荷调为电中性。由此再调节电子转移总数和原子个数，配平总反应式。 $\times 5 + \times 4$ 得：

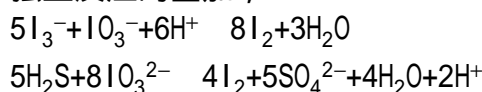


6. 内部协调求简数法

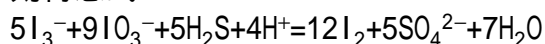
有的氧化还原反应，从不同角度出发配平系数不同，应以最小公倍数把方程式配平为原则。在两种以上元素之间（或是两元素反应前后价态变化值在两种以上）发生电子转移时，应作内部协调，寻求最少的电子转移数，把方程式配平。



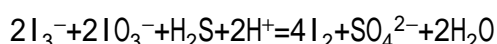
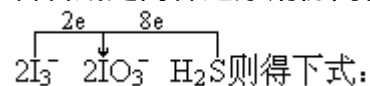
本反应特征是，一种氧化剂氧化两种还原剂。配平时，若把它视为两个独立反应的叠加，



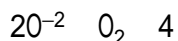
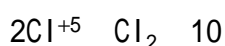
则得总式：



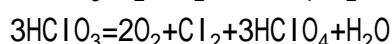
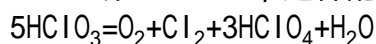
若看成是两种还原剂协同作用，共同还原氧化剂的话，即



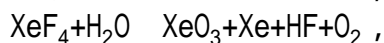
再看一例： $HClO_3 \rightarrow O_2 + Cl_2 + HClO_4 + H_2O$



元素间电子得失总数应以 10 为最简，但系数分配则有两种可能，即 $\times 3 +$ 或 $+ \times 2$ ，这样配平的结果就有两种情况。

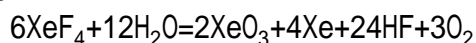


我认为以后者为最佳结果，为了加深印象，再举一例。

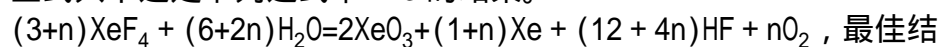


武汉大学等校编的《无机化学》上册 p261（第二版）扉页上配平总

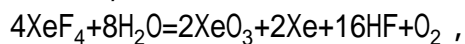
式为：



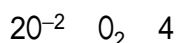
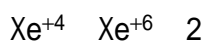
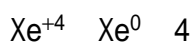
上式只不过是下列通式中 $n=3$ 的结果。



果应是 $n=1$ ，即



配平时应该在氧化剂，还原剂间调整电子数，即



内部调整 $\times 2 = \quad \times 2 +$ 即得上述最简式。

多种氧化剂、还原剂间调整电子转移数，是寻求最简公倍数的最佳途径。

以上方法各有千秋，灵活运用，或多法并用，配平复杂氧化还原反应是很适用的。待定系数法也不失为一种配平方法，其缺点是撇开了反应本质，缺少化学味，这里就不作介绍了。

22. 决定氧化还原反应完成的因素

黑龙江省牡丹江水泥集团子弟中学 157041 咸玉玺

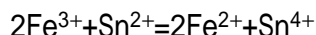
氧化还原反应能否趋于完成，不取决于产物中是否有沉淀、气体和难电离的物质，而决定于以下因素。

1. 氧化还原反应能否趋于完成，决定于氧化剂和还原剂的相对强弱

氧化剂在反应中得到电子被还原，总是生成新的还原性物质；而还原剂在反应中失去电子被氧化，总是生成新的氧化性物质。

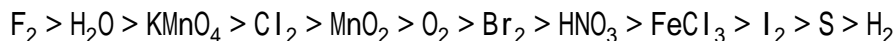
例如， SO_2 通入碘水中反应生成稀 H_2SO_4 和氢碘酸， SO_2 是还原剂， I_2 是氧化剂，生成的稀 H_2SO_4 是氧化产物具有氧化性，生成的 HI 是还原产物具有还原性。氧化还原反应的一般规律是：氧化还原反应总是发生在相对较强的氧化剂和相对较强的还原剂之间，而生成相对较弱的氧化性和相对较弱的还原性物质。氧化剂生成还原产物，还原剂生成氧化产物。即：较强的氧化剂+较强的还原剂 较弱的还原性物质+较弱的氧化性物质。

例如， Fe^{3+} 是比 Sn^{4+} 更强的氧化剂， Sn^{2+} 是比 Fe^{2+} 更强的还原剂，所以：



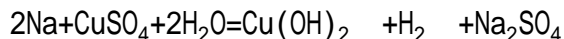
这一反应能发生，而逆反应就不能发生。

常见氧化剂氧化性的相对强弱顺序为：（在 $[\text{H}^+] = 1 \text{ mol/L}$ 、金属离子和酸根离子浓度为 1 mol/L 、气体的压强为 $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$ 、温度为 25 时的情况）：



2. 氧化还原反应能否发生，有时也决定于反应的速度

例如，把金属钠投入到 CuSO_4 溶液中，钠置换的并不是 Cu^{2+} 而是水中的 H^+ ，尽管 Cu^{2+} 的氧化性比 H^+ 的氧化性强，且溶液中 Cu^{2+} 的浓度较 H^+ 的浓度大，但钠和 Cu^{2+} 间反应速度慢。虽然钠和 H^+ 反应的趋势小，但反应速度快，故钠和 CuSO_4 溶液反应，最终氧化还原反应还是发生在钠和 H^+ 之间，即：

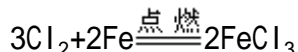


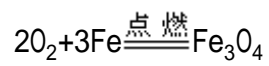
3. 氧化还原反应能否发生，有时也决定于反应物的浓度

例如，用 MnO_2 氧化盐酸制 Cl_2 ，所用的盐酸必须是浓盐酸，稀盐酸不和 MnO_2 反应。所以用 87 g MnO_2 和足量的浓盐酸反应制得氯气为 $n \text{ g}$ ，用含 146 g HCl 的浓盐酸和足量的 MnO_2 反应制得的氯气为 $m \text{ g}$ ，一定是 $n > m$ 。

4. 氧化还原反应能否发生，有时也决定于化学反应条件

例如，当在点燃的条件下发生下列反应：





从得电子的能力可判断，Cl₂的氧化性大于O₂的氧化性，似乎O₂不能氧化氯化氢制氯气。但是，当以CuCl₂作催化剂在450 的条件下，空气中的O₂可以氧化氯化氢而制得氯气

