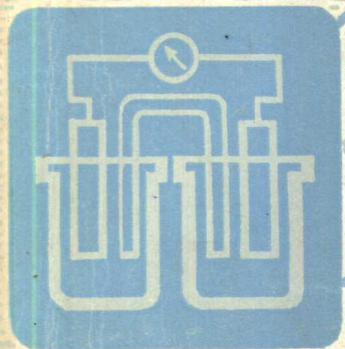


中学化学教学参考丛书



氧化还原反应

丁 明 远

上海教育出版社

中学化学教学参考丛书

氧化还原反应

丁 明 远

上海教育出版社

中学化学教学参考丛书

氧化还原反应

丁 明 远

上海教育出版社出版

(上海永福路 123 号)

新华书店上海发行所发行 上海市印刷三厂印刷

开本 787×1092 1/32 印张 3.625 字数 78,000

1978 年 11 月第 1 版 1978 年 11 月第 1 次印刷

印数 1—100,000 本

统一书号: 7150·1940 定价: 0.27 元

223828

前 言

氧化还原反应是化学的一个重要组成部分。

在工业生产上或实验室里，无论是制取非金属(如氢气、氧气、氯气、碘等)、金属(如钠、镁、铝、铁、铜等)，还是制取重要化工产品(如氨、烧碱、盐酸、硝酸和硫酸等)都是以氧化还原的知识为基础的；我们研究金属的锈蚀和防护，电解和电镀，以及化学电源等原理，也必须懂得氧化还原的知识。由此可见，氧化还原的知识在理论上和实践上都具有重要意义。

在中学化学里所学习的化学反应，氧化还原反应占有很大的比重，也就是说，把氧化还原反应的本质和内在联系搞清楚以后，就能对化学中的其他许多问题加深理解。运用物质结构理论知识来研究氧化还原反应，可以把中学里有关氧化还原反应的知识前后统一起来，以便指导学生把元素和化合物的知识学习得更牢固一些和更灵活一些。

本书主要针对中学生学习氧化还原反应时的疑难之点，运用物质结构和元素周期律等理论知识加以分析、概括和综合，使学生掌握一般的反应规律和某些特殊反应，并在理论方面适当地加深一些。所举的例子，大部分是教学内容里所有的，通过各种例题和实验的分析，以帮助读者掌握一些学习方法，提高分析问题和解决问题的能力。

本书可供中学化学教师教学时参考。

目 录

第一章 氧化还原反应的基本概念	1
第一节 氧化还原反应概念的形成	1
第二节 氧化还原反应定义的理解	4
第三节 氧化还原反应和基本类型反应	6
第四节 氧化还原反应和元素的金属性与非金属性	9
参考题一	12
第二章 氧化还原反应的反应物	15
第一节 氧化剂	15
第二节 还原剂	18
参考题二	22
第三章 氧化还原反应的生成物	24
第一节 从原子结构理论来推断反应的生成物	25
第二节 从实验现象来推断反应的生成物	36
参考题三	44
第四章 特殊氧化还原反应的分析	46
第一节 特殊氧化还原反应的分析	46
第二节 具有特殊化合价元素的物质的分析	51
参考题四	56
第五章 氧化还原方程式的配平	59
第一节 氧化还原方程式的配平	59
第二节 氧化还原当量	65
参考题五	69

第六章 氧化还原反应的实际应用	71
第一节 原电池和金属的电极电位	71
第二节 电极电位的应用	83
第三节 电解和电镀	89
第四节 金属的锈蚀和防护	97
第五节 化学电源	102
参考题六	107
附录	110

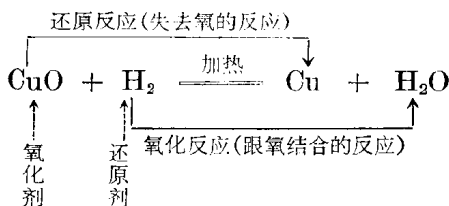
第一章 氧化还原反应的基本概念

氧化还原反应的基本概念是研究氧化还原知识的基础。学生在中学化学课里已经接触到不少有关氧化和还原的知识,但是前后分散,叙述的观点也不同,因而缺乏统一的认识。本章主要针对这个问题,就中学化学教学内容里有关氧化和还原的知识,作出系统叙述,以便学生复习巩固。

第一节 氧化还原反应概念的形成

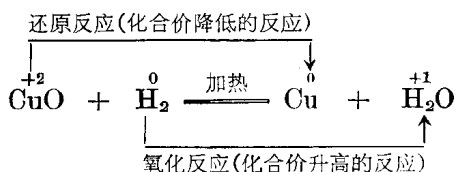
在中学化学教学里,氧化还原反应概念的形成是逐步深入的,根据学生在各个阶段掌握的知识而提出不同的要求。一般说来,有以下三个阶段:

在初学化学时,把失去氧的反应叫做还原反应,把跟氧结合的反应叫做氧化反应。在一个失去氧的化学反应里,必然是一个物质失去氧而另一个物质跟氧结合;同样,在一个跟氧结合的反应里,必然是一个物质跟氧结合而另一物质失去氧。因此,我们认识到上述的还原反应和氧化反应里,都是有物质发生氧化的同时,必然有物质发生还原。为了正确地反映物质的反应内容,我们就把反应过程里氧化还原必然同时发生的反应叫做氧化还原反应。例如,氧化铜在加热的条件下跟氢气的反应,就是一个氧化还原反应,其中氧化铜失去氧被还原为铜,氢气跟氧结合被氧化为水。我们在下列化学方程式的上下方用桥线来表示氧化反应和还原反应的过程:



在氧化还原反应里,供给氧的物质叫做氧化剂,在上式里的氧化铜就是氧化剂;跟氧结合的物质叫做还原剂,在上式里的氢气就是还原剂。

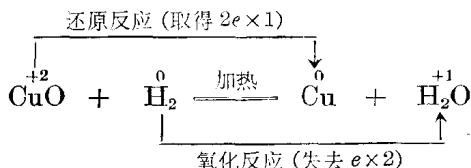
到了一定阶段,由于学生掌握的化学反应比较多了,有些教材,对于氧化还原反应的定义,不再限于得氧和失氧的概念,而把反应前后元素的化合价有改变的反应,看作是氧化还原反应。为了跟初学时的提法比较起见,仍以氧化铜跟氢气反应为例说明。下面,就在反应前后化合价有改变的元素符号上方用数字标明,改变的化合价如下式:



这里,元素化合价降低的反应是还原反应,元素化合价降低的物质是氧化剂,元素化合价升高的反应是氧化反应,元素化合价升高的物质是还原剂。

由于高年级学生学习了原子结构和分子结构理论,就能从本质上来认识它,也就是说从电子转移的观点来研究氧化还原反应和氧化剂、还原剂。例如,在下列反应的过程里, $\overset{+2}{\text{Cu}}$ 取得 2 个电子被还原为 $\overset{0}{\text{Cu}}$, $\overset{0}{\text{H}_2}$ 失去 2 个电子(每个 $\overset{0}{\text{H}}$ 失

去一个电子)为 2 个 $\overset{+1}{\text{H}}$, $\overset{0}{\text{H}}$ 是还原剂, $\overset{+2}{\text{Cu}}$ 是氧化剂①。



就此,我们可以从电子转移的观点,得出以下几点结论:

1. 凡有电子转移的化学反应叫做氧化还原反应。
2. 在氧化还原反应里,原子或离子失去电子的变化叫做氧化,得到电子的变化叫做还原。
3. 在氧化还原反应里,失去电子的物质(原子或离子)叫做还原剂,得到电子的物质(原子或离子)叫做氧化剂。

上面我们叙述了中学化学教学里形成氧化还原反应的概念和逐步深入的过程,以及它们之间的内在联系。从得氧和失氧的观点来看,虽然是片面的,但有利于初学者学习和记忆。从化合价变化的观点来看,虽然是表面的,但有利于分析。从电子转移的观点来看,能从本质上认识氧化还原反应,同时有利于把前面两种观点统一起来,有利于知识的巩固和深化。

应该注意: 在学习分子形成的时候,我们把共价化合物里的电子对“偏近”原子看成是原子取得电子,电子对“偏近”原子的变化看成是还原,电子对“偏近”(取得电子)的原子看成是氧化剂;把电子对“偏离”原子看成是原子失去电子,电子对“偏离”原子的变化看成是氧化,电子对“偏离”(失去电子)的原子看成是还原剂。我们在本书里,就用这种观点来讨论共价化合物所参加的氧化还原反应。

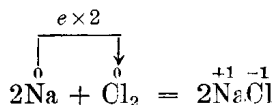
① 广义的讲,原子和离子都是物质,所以说 $\overset{0}{\text{H}}$ 是还原剂, $\overset{+2}{\text{Cu}}$ 是氧化剂。

第二节 氧化还原反应定义的理解

在上一节的结论里，我们从电子转移的观点得出了氧化还原反应的确切定义，但怎样来正确地理解它呢？要全面而确切地理解这一定义，就要从电子转移的观点来分析，氧化还原反应里的电子转移不外有下列四种情况，也就是原子把电子转移给原子；离子把电子转移给离子；原子把电子转移给离子和离子把电子转移给原子。如果把这四种情况分析清楚了，我们对氧化还原反应的概念也就理解得比较确切了。现在把四种情况分别举例如下：

1. 原子把电子转移给原子的反应(金属跟非金属的化合反应)

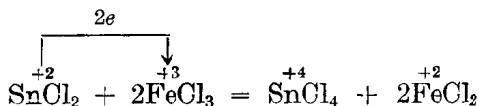
例如 钠和氯气的反应



这里， ${}^0_0\text{Na}$ 把电子转给 ${}^0_0\text{Cl}$ ，所以这个反应是氧化还原反应，其中 ${}^0_0\text{Na}$ 失去 1 个电子变为 ${}^{+1}_{-1}\text{Na}$ 的变化是氧化， ${}^0_0\text{Cl}$ 取得 1 个电子变为 ${}^{-1}_{-1}\text{Cl}$ 的变化是还原； ${}^0_0\text{Na}$ 是还原剂， ${}^0_0\text{Cl}$ 是氧化剂。

2. 离子把电子转给离子的反应

例如 氯化亚锡和氯化铁在溶液里的反应

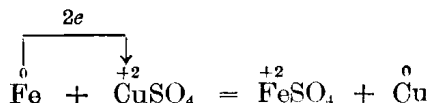


这里， ${}^{+2}_{+2}\text{Sn}$ 把电子转给 ${}^{+3}_{+3}\text{Fe}$ ，所以这个反应是氧化还原反应：其中 ${}^{+2}_{+2}\text{Sn}$ 失去 2 个电子变为 ${}^{+4}_{+4}\text{Sn}$ 的变化是氧化， ${}^{+3}_{+3}\text{Fe}$ 取得

1 个电子变为 $\overset{+2}{\text{Fe}}$ 的变化是还原, $\overset{+2}{\text{Sn}}$ 是还原剂, $\overset{+3}{\text{Fe}}$ 是氧化剂。

3. 原子把电子转给离子的反应(金属跟酸或盐的置换反应)

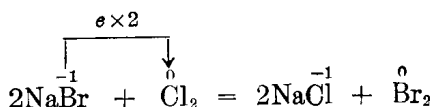
例如 铁和硫酸铜溶液的反应



这里, $\overset{0}{\text{Fe}}$ 把电子转给 $\overset{+2}{\text{Cu}}$, 所以这个反应是氧化还原反应(分析从略)。

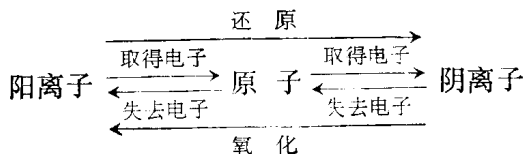
4. 离子把电子转给原子的反应(非金属和盐的置换反应)

例如 氯气跟溴化钠溶液的反应



这里, $\overset{-1}{\text{Br}}$ 把电子转给 $\overset{0}{\text{Cl}}$, 所以这个反应也是氧化还原反应(分析从略)。

根据氧化还原反应的定义和四种情况的分析, 我们可以把原子和离子之间转移电子的相互关系, 用下列关系式表示:



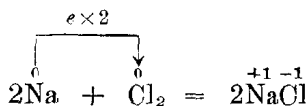
从上述氧化还原反应里可以看出：电子的得失是同时发生的，也就是氧化反应和还原反应一定伴同发生。没有还原剂失去电子，也就没有氧化剂取得电子，因此，没有氧化也就没有还原。氧化和还原是两个互相对立的反应，又是统一体的氧化还原反应的两个方面。正如伟大领袖和导师毛主席深刻阐明的那样：“事物发展过程中的每一种矛盾的两个方面，各以和它对立着的方面为自己存在的前提，双方共处于一个统一体中”。

第三节 氧化还原反应和基本类型反应

从化学反应的形式来看，一般可以分为化合、分解、置换和复分解等几种基本反应类型。从电子的观点出发，可以把反应分为两大类：一类是由电子转移所引起的（反应前后元素化合价发生改变）就是氧化还原反应，象置换反应、反应物里有单质的化合反应和生成物里有单质的分解反应等都属于这一类。另一类是反应里不发生电子转移的（反应前后元素化合价不发生改变），就是非氧化还原反应，象复分解反应、反应物里没有单质的化合反应和生成物里没有单质的分解反应等都属于这一类。现在以氧化还原反应来说明它们跟化合反应、分解反应、置换反应和复分解反应的关系，同时对比叙述非氧化还原反应跟各种基本类型反应的关系。

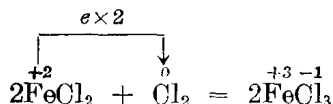
1. 化合反应 在反应物里有单质参加的化合反应，一定是氧化还原反应。因为化合反应是几种物质相互化合成一种物质的反应，所以作为反应物之一单质在反应后必定变成了生成物的组成部分，在反应过程里它的化合价必然有所变化（也就是必然有电子转移），不是从零升高为正值，就是从零降低到负值。

例1 钠跟氯气的化合反应



从这里可以看出,反应物的元素的化合价都是零,而生成物的元素的化合价分别是 +1(Na) 和 -1(Cl) 了。

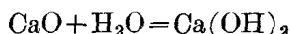
例2 氯化亚铁跟氯气的反应



在这个反应里,铁元素的化合价,从 +2 升高到 +3,氯元素的化合价从零降低为 -1。

在反应物里没有单质参加的化合反应,反应里没有电子转移,反应前后元素的化合价没有改变,是非氧化还原反应。

例1 生石灰跟水的化合反应



例2 五氧化二磷跟(热)水的反应



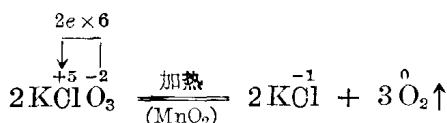
2. 分解反应 在生成物里有单质生成的分解反应一定是氧化还原反应。因为分解反应是一种物质分解成为几种物质的反应,所以生成物之一单质在反应前必定是反应物的组成部分,它在反应过程中的化合价必然有所变化(也就是必然有电子转移),不是从正值降低到零,就是从负值升高到零。

例1 氧化汞受热的分解反应



在这个反应里，反应前两种元素的化合价分别是 $+2(\text{Hg})$ 和 $-2(\text{O})$ ，而反应后它们的化合价都是零。

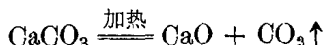
例2 氯酸钾受热的分解反应



在这个反应里，氯元素的化合价从 $+5$ 降低到 -1 ，而氧元素的化合价从 -2 升高到零。

在生成物里没有单质的分解反应，反应里没有电子转移，反应前后元素化合价没有改变，是非氧化还原反应。

例1 石灰石受热的分解反应

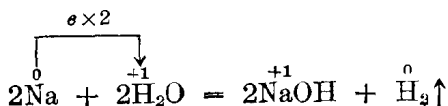


例2 氢氧化铁受热的分解反应



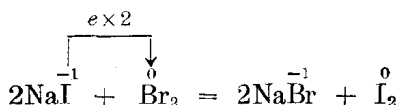
3. 置换反应 单质跟化合物发生的置换反应一定是氧化还原反应。单质把化合物里的某一组成部分从化合物里置换出来，而把自己变成化合物的组成部分。在这种情况下，原来是零价的单质就变成了化合价有正值或负值的化合物的组成部分(有电子转移)，同时原来化合价具有正值或负值的化合物的组成部分，就变成了零价的单质而从化合物里游离出来(有电子转移)。

例1 钠跟水的置换反应



这里,化合价是零的钠原子置换了水分子中的氢元素后,就变成了化合价是+1的钠离子,而水分子中的化合价是+1的氢元素被置换出来后,就变为化合价为零的氢原子,两个氢原子再结合成一个氢分子。

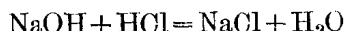
例2 溴跟碘化钠溶液的置换反应



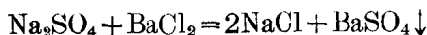
在所有置换反应里,都有电子转移,反应前后元素化合价都发生改变,因此都是氧化还原反应。

4. 复分解反应 复分解反应是两种化合物互相交换它们的组成部分而生成两种新的化合物的反应,它们所交换的组成部分必定是化合价相同的部分,因此在这种反应里,化合物各个组成部分的化合价是不改变的(没有电子转移),所以复分解反应是非氧化还原反应。

例1 氢氧化钠溶液跟盐酸的复分解(中和)反应



例2 硫酸钠溶液跟氯化钡溶液的复分解反应



第四节 氧化还原反应和元素的金属性与非金属性

从上节的讨论里,使我们认识到:不论是金属(单质)或是非金属(单质)参加的化合、置换等反应,都发生电子转移,是氧化还原反应。在本节里就着重讨论元素的金属性和非金属性跟氧化还原反应的关系。

现在已经发现的元素有107种,其中有85种是金属元

素,其他都是非金属元素,从原子的结构来看,金属元素原子的最外层电子数一般最多不超过3个,在化学反应里容易失去电子,显示还原剂的性质;非金属元素原子的最外层电子数接近于8个,在化学反应里容易取得电子,显示氧化剂的性质。

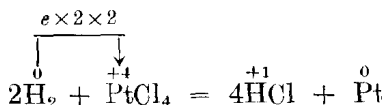
经过很多事实的归纳研究,按照金属原子失去电子能力的大小,也就是根据它们活动性的大小,可以排成下列的金属活动性顺序表。

K Ca Na Mg Al Mn Zn Cr Fe Cd Co Ni Sn Pb H Cu Hg Ag Pt Au

金属活动性逐渐减小

我们可以运用这个顺序表来研究金属跟非金属、氧化物、水、酸和盐等参加氧化还原反应的规律。

1. 排在氢前面的金属都能够置换出水里和酸里的氢。例如,在最前面的几种金属钾、钠和钙,在常温下能跟冷水起剧烈的反应,置换出水里的氢,而在它后面的镁、铝、锌等金属,加热时才能跟水起显著的反应,或者跟水蒸气起反应而置换出水里的氢。铁、钴、镍等都能够从稀酸里置换出氢。在氢后面的金属,在一般条件下都不能从水里或酸里置换出氢;相反地,在一定条件下,它们倒能够被氢从化合物里置换出来。例如,把氢气压入四氯化铂溶液里,铂就被氢置换而呈游离态析出:

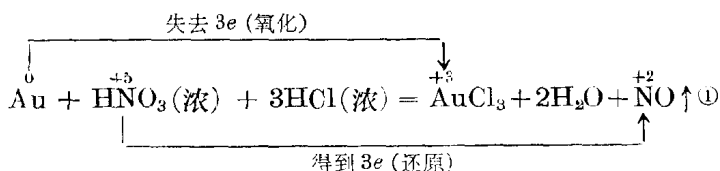


2. 金属跟氧直接化合能力的大小,也可以根据金属活动性顺序表来说明。例如钾、钠和钙最容易跟氧化合,它们在常温下就很快地变成氧化物,所以保存时一定要使它们跟空气

隔绝。镁、铝和锌也比较容易氧化，在空气里放置较久时，它们的表面就逐渐覆盖上一层灰色的氧化物（锌表面生成一层氧化锌和碱式碳酸锌的薄膜）。铁、镍、铜和汞等金属在常温下的干燥空气里不发生氧化（通常的铁器含有杂质，故容易氧化）。银、铂和金三种贵金属，在空气里加热也不氧化。此外，钾、钠、钙、镁、铝和锌等在空气里灼热时就跟氧化合而发生燃烧。除贵金属以外的其他金属，在灼热时，就只发生氧化而不能燃烧。

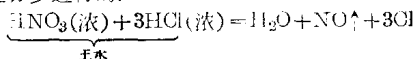
同样地，金属跟卤素或硫发生反应能力的大小，也跟金属活动性顺序表里的顺序是一致的。

3. 在金属活动顺序表里，氢后面的铜、汞和银能够跟硝酸或浓热硫酸发生反应，而铂和金则不能跟它们反应，但是能被王水（3 体积的浓盐酸和 1 体积的浓硝酸的混和液）所氧化，分别生成四氯化铂和三氯化金。金跟王水反应的化学方程式如下：



非金属（单质）参加反应的能力，也决定于它们活动性的大小，也就是取得电子能力的大小。现在把卤素和氧、硫等非

① 这个反应是分步进行的：



生成的原子态 Cl 将 Au 氧化生成 AuCl_3 ， $\text{Au} + 3\text{Cl} = \text{AuCl}_3$ ，

一般浓 HNO_3 与金属反应时，生成 NO_2 ，因浓 HCl 一般浓度为 37%，其中含水较多，故最后放出的是 NO 。