

铜系元素氧化还原热力学

[苏] Л. Л. 鲍 林

A. И. 卡 列 林

.35

原 子 能 出 版 社

铜系元素氧化还原热力学

〔苏〕Л. Л. 鲍林 А. И. 卡列林

朱永瞻 丛进阳 焦荣州 陆九芳 译

原子能出版社

内 容 简 介

本书叙述了铜系元素的氧化还原过程。作者重点介绍了铜系元素的表观氧化电位及与工艺应用有关的氧化还原反应的热力学。举例计算了它们的平衡。本书对这些反应的动力学未作专门论述,因为已有讨论这方面问题的专著。书内对氧化电位和氧化还原平衡的图示法给予了较多的介绍。

本书阐明了络合作用对氧化还原过程的影响,导出了表示溶液中铜系元素离子特性的热力学函数,并给出了与铜系元素氧化还原性质有关的量子化学特性。本书还叙述了非水溶液中氧化还原过程的热力学基础。

本书可供在原子能工业方面工作的化学工艺师和研究人员以及相应专业的师生阅读,对铜系元素氧化还原反应有兴趣的研究生和科学工作者也会是有益的。

本书包括 29 张图和 14 个表格,并列举了 279 篇参考文献。

铜系元素氧化还原热力学

〔苏〕Л. Л. 鲍林 А. И. 卡列林

朱永瞻 丛进阳 焦荣州 陆九芳 译

原子能出版社出版

(北京 2108 信箱)

原子能出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·新华书店经售

☆

开本 $787 \times 1092^{1/32}$ ·印张 $83/8$ ·字数 183 千字

1980 年 11 月第一版·1980 年 11 月第一次印刷

印数 001—1700 ·统一书号: 15175·230

定价: ~~1.12~~ 元
1.10

前 言

水溶液中的氧化还原过程在铀和超铀元素的工艺学中具有重要意义。本书研究了这些过程的物理化学基础。文献[1—3]已论述了锕系元素氧化还原反应的动力学。但作者把主要的注意力集中在锕系元素的氧化还原热力学方面，对这些反应的动力学问题就不再专门讨论了。关于铀、镎、钚的氧化电位和氧化还原平衡问题的讨论比较详细，因为这些元素不仅有重大的实用价值，而且它们的氧化还原性质是复杂和多样化的。作者尽量把本书写得易于被广大的工程技术人员接受，所以书内详细地叙述了一些计算氧化还原平衡的例子。对用图示法表示氧化电位和氧化还原平衡给予了很大的注意。我们相信，用这种精练的和一目了然的形式把大量的实验资料表达出来会有助于对问题的研究。我们认为，书中最后三章及第一章中有关溶剂合电子一节的材料是最复杂的。

第四—七章专门讲述单个的锕系元素（U、Pu、Np 和 Am）。但是作者并不想把这些元素氧化还原热力学的所有研究成果全写出来，只论述了几个在工艺上较重要的反应。在举例时，我们力图说明工艺过程中各种因素的影响。

在很多问题上，只以一个元素为例作了详细说明。例如，价态歧化的条件和电化学还原的物理化学基础以铀为例，温度对歧化过程的影响和 φ -pH 图的使用以钚为例，在碱性介质中的表观电位以镅为例，在两相萃取体系中的氧化还原过程以钚和镎为例等等。由于这个原因，本书不能作为手册，而只能作为研究锕系元素氧化还原反应热力学的参考书。

本书使用了“氧化电位”^[4-6]和“吉布斯能”来代替“氧化还原电位”和“等压等温位”等专用术语，因为“氧化电位”更简单、更准确地表示了此概念的意义，并且与国际通用的电位符号一致，而“吉布斯能”一词与国际通用的热力学术语一致，也与苏联科学院科技术语委员会推荐的一致。

欢迎读者批评指正。

作 者

引 言

除钷外，镧系元素的显著特点是在水溶液中具有几种不同的价态。价态的多样性是镧系元素与钪系元素的主要区别。这是由镧系元素的电子壳层结构决定的。在镧以后开始填充与 $6d$ 能级相近的 $5f$ 能级，而且 $5f$ 电子的结合能也与 $6d$ 电子的结合能相近。所以镧系元素前面几个元素不仅可以把 $6d$ 和 $7s$ 轨道上的电子作为价电子给出，而且也可以把 $5f$ 轨道上的电子作为价电子给出。同时，除钷和镱外，作为 f 元素，所有镧系元素都表现有 $+3$ 价的氧化态，这时的价电子只能是 $6d$ 和 $7s$ 电子。钷所以没有三价，可用钷的原子中没有 $5f^*$ 轨道来解释，在某些方面，可认为 Th 不是 f 元素，而和 Zr 、 Hf 一样是 d 元素。五价的镱与其说是像五价的镧系元素，倒不如说更像铈和钆。

随着原子序数 Z 的增加，镧系元素的 $5f$ 能级稳定化了，这样就使得从镱 ($Z = 95$) 开始 $+3$ 价氧化态成为主要的，而在铪 ($Z = 96$) 中 $5f$ 电子能量下降，使得 $5f$ 电子不可能再成为价电子，所以铪在水溶液中实际上只能有 $+3$ 价（关于铪 (IV) 见第八章）。重镧系元素（或称铜系元素， $Z \geq 96$ ）与对应的钪系各成员有很大的一致性，它们的 $+3$ 价氧化态或者是唯一的，或者是最特征的。但是铜系元素，其中包括铜本身，比钪系元素更倾向于偏离 $+3$ 氧化态（见第八章和第十一章）。在第十一章中，读者可以看到从量子化学观点出发所作的镧系元素和钪系元素的详细比较。

镧系元素的电子结构及在周期表中的位置已在文献 [7]

* 原文误为 $7f$ 。——译者注

中详细地进行了说明。

本书研究的主要对象是 U、Np、Pu 和 Am，这是由于它们在水溶液中具有各种不同的价态，同时它们在生产上也有着重要的实际意义。

分离锕和超锕元素的问题基本上和分离稀土元素的问题类似，一般用的也是和分离稀土元素一样的方法和手段。但是要解决放射化工中的最重要的问题，即从辐照核燃料中提取和分离 U、Np、Pu 和 Am，情况就完全不同了。所有从放射性裂变产物中提取、分离和净化这些元素的工业和实验室方法，都建立在它们的氧化还原性质差别的基础上。价态的多样化以及这些元素的氧化电位的差别使得辐照核燃料后处理及从中提取所有宝贵成分的问题变得容易解决了。任何一个处理辐照核燃料的工艺都是建立在氧化还原循环基础上的，在这些过程中将铀稳定在六价、四价或三价，镎稳定在六价、五价或四价，而在所有的工艺操作中，钚总是保持在它的最稳定的氧化态 +6 价上，而镅则为 +3 价。

氧化还原反应在铀、镎和钚的化学和工艺学中的意义是很大的。如果不具有这些离子参加的氧化还原平衡和氧化还原反应动力学特性的准确概念，就不可能正确理解这些元素的工艺学。

铀、镎和钚的氧化还原性质是相当复杂的，而且各有特点。镎、钚和镅的化学尤其复杂，它们在水溶液中的氧化态从 +3 变化到 +7。钚的氧化还原性质是独特的，它的离子在水溶液中可以四种价态（从 +3 到 +6）同时存在，这在周期系各元素中是唯一的。钚的这个特性是由于它的各离子对的氧化电位值很相近，这是由它的电子壳层结构的特点、钚原子的连续电离电位的数值、它的复杂含氧离子 PuO_2^+ 和

PuO^{2+} 的生成和水合过程的能量特性及简单离子 Pu^{4+} 和 Pu^{3+} 的水合能等所决定的。钚化学的特点在于钚具有其本身 α 辐射作用下的自氧化还原及中间价态进行歧化的特性，钚离子进行水解及与那些皮尔逊 (Pearson) 认为是硬碱的阴离子进行络合的特性。

提供给读者的这本书讨论了锕系元素的氧化还原热力学。在此书中不专门讲述动力学的问题，只有在一些情况下，在研究这些氧化还原过程在工艺中的应用时，才对它们的速度进行一些定性的分析。

目 录

前言	ii
引言	v
第一章 氧化还原过程热力学	1
1.1 能斯特公式	1
1.2 氧化还原反应的平衡常数	4
1.3 氧化电位和溶液中溶剂合电子的活度	6
1.4 计算起点和氧化电位符号的选择	11
1.5 计算氧化电位的间接热力学方法	14
1.6 溶液中离子的焓和熵, 氧化电位的焓及熵分量	19
第二章 表观氧化电位	24
2.1 表示络合作用的几个函数	24
2.2 表观氧化电位	29
第三章 氧化电位和氧化还原过程的图示法	42
3.1 氧化电位水平图	42
3.2 氧化电位与溶液酸度关系图	46
3.3 络合作用对氧化电位影响的图示法	52
3.4 氧化电位与氧化态和还原态浓度比的关系	55
第四章 铀的氧化电位和氧化还原平衡	58
4.1 铀的氧化电位水平图	58
4.2 价态歧化的条件 $U(V)$ 的歧化	64
4.3 工艺中 $U(IV)$ 的制备	70
第五章 钚的氧化电位和氧化还原平衡	84
5.1 钚的氧化电位水平图	85
5.2 $Pu(V)$ 的歧化	87
5.3 $Pu(IV)$ 的歧化	90
5.4 钚的 φ -pH图	95
5.5 $Pu(IV)$ 和 $Pu(V)$ 歧化过程和温度的关系	102

5.6	在辐照核燃料后处理过程中将铯稳定在某一特定价态的问题	105
第六章	铈的氧化电位和氧化还原平衡	122
6.1	七价铈	122
6.2	铈的氧化电位水平图	124
6.3	Fe(II) 还原 Np(V) 的反应平衡	127
6.4	含有亚硝酸根的硝酸溶液中 Np(VI) , Np(V) 和 Np(IV) 之间的平衡	132
第七章	铈的氧化电位和氧化还原平衡	144
第八章	络合物的生成对 U 、 Np 、 Pu 、 Am 氧化电位和氧化还原平衡的影响	155
8.1	硫酸中 Np 的络合物生成和表观氧化电位	156
8.2	硝酸溶液中 Np 和 Pu 的络合作用和氧化还原平衡	167
8.3	存在强络合剂时铈系元素的表观氧化电位和氧化还原平衡	174
第九章	铈、铈、铈和铈氧化电位的比较	182
第十章	水溶液中铈系元素离子的氧化电位、吉布斯能、焓和熵	189
10.1	水溶液中铈系元素离子的热力学特性。氧化电位的焓和熵分量	189
10.2	铈系元素离子生成吉布斯能与原子序数的关系和福罗斯特图	205
第十一章	铈系元素的量子化学特性及其氧化电位	210
第十二章	非水溶液中的氧化电位和氧化还原平衡	224
参考文献		234

第一章 氧化还原过程热力学

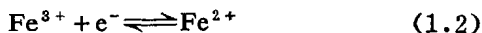
1.1 能斯特公式

众所周知，氧化还原是电子从一个粒子（或粒子团）转移到另一个粒子（或粒子团）的化学过程。这时元素发生氧化态的变化。粒子失去电子氧化价升高的过程称为氧化，如：



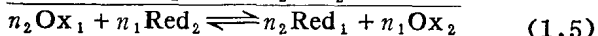
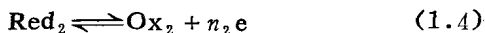
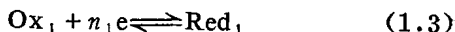
相反，粒子获得电子的过程称为还原。获得电子的物质称为氧化剂，而失去电子的物质称为还原剂。

当电流通过溶液时，溶液中就会发生电化学氧化或还原反应。这时在阴极上发生还原，在阳极上发生氧化。用化学方法实现氧化或还原时，在溶液中总是存在两个氧化还原体系。一个体系〔如反应式(1.1)所表示的 $\text{Pu}^{4+}/\text{Pu}^{3+}$ 体系〕中氧化过程的发生完全是由于另一个氧化还原体系〔如铁-亚铁离子 ($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$) 体系〕中发生了如反应式(1.2)所表示的还原过程：



必须在两个体系中同时发生氧化和还原的原因是由于溶液中的自由电子（确切地说是溶剂合电子）不可能积累。

两个体系中发生的氧化还原过程可写成如下一般形式：



这里 Ox 和 Red 分别代表每个体系中的氧化态（氧化剂）和

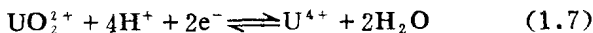
还原态（还原剂）。反应式（1.3）是氧化还原反应（1.5）的第一个半反应式，而（1.4）是第二个半反应式。每一个半反应式均描述了一个氧化还原体系。在氧化还原半反应式〔（1.1）—（1.4）〕中的左端或右端写出电子，而全反应式（1.5）中不写出电子。但反应（1.5）中转移的电子数 $n = n_1 n_2$ 个。

为了确定反应式（1.5）所描述的氧化还原过程所进行的方向和程度，必须对两个体系的氧化还原性质做定量的叙述。在浸入溶液的惰性金属（如铂或金）电极上呈现的氧化电位（或称氧化还原电位）可用来度量溶液中任何浓度氧化剂和与它共存的还原剂体系的氧化能力。如氧化剂活度为 a_{Ox} ，还原剂的活度为 a_{Red} 则溶液的氧化电位 φ 可由能斯特方程式确定：

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}} \quad (1.6)$$

其中 n 是半反应中的电子数； φ^0 是体系的标准氧化电位； F 是法拉第常数。

下标 Ox 和 Red 可用来标示一个粒子〔如在上面（1.1）和（1.2）体系中〕，也可以用来标示几个粒子，如在下列半反应中：



在后一种情况下，“Ox”指的是除电子以外在半反应式左端所有的粒子，即第一个半反应中的 $\text{UO}_2^{2+} + 4\text{H}^+$ 和第二个半反应中的 $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+$ 。而“Red”指的是反应式右端的所有粒子，即 $\text{U}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$ 。因此反应式（1.7）和（1.8）描述的氧化还原体系有下列形式的能斯特

方程式:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{UO}_4^{+}} \cdot a_{\text{H}^+}^4}{a_{\text{U}^{4+}} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^2} \quad (1.9)$$

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{5F} \ln \frac{a_{\text{MnO}_4^-} \cdot a_{\text{H}^+}^8}{a_{\text{Mn}^{2+}} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^4} \quad (1.10)$$

显然,体系的标准氧化电位是当 $a_{\text{Ox}} = a_{\text{Red}}$ 时此体系的氧化电位值 φ^0 , 对该体系来说它是常数, 此常数可做为该溶剂中体系氧化能力的度量标准。 φ^0 值越大, 体系的氧化能力, 即接受电子的能力越强, 而其还原能力, 即失电子的能力越弱。

在实际运算时把方程式 (1.6) 变换为以 10 为底的对数。这时方程式具有以下形式:

$$\begin{aligned} \varphi &= \varphi^0 + 2.303 \frac{RT}{nF} \lg \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}} \\ &= \varphi^0 + \frac{\theta}{n} \lg \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}} \end{aligned} \quad (1.11)$$

表 1 不同温度下的 θ 值

$t, ^\circ\text{C}$	θ , 伏/克当量	$t, ^\circ\text{C}$	θ , 伏/克当量	$t, ^\circ\text{C}$	θ , 伏/克当量
0	0.05418	35	0.06112	75	0.06906
5	0.05517	40	0.06211	80	0.07005
10	0.05616	45	0.06310	85	0.07104
15	0.05715	50	0.06410	90	0.07203
18	0.05775	55	0.06509	95	0.07302
20	0.05815	60	0.06608	100	0.07401
25	0.05914	65	0.06707		
30	0.06013	70	0.06806		

应该指出，因子 $\theta = 2.303RT/F$ 只是温度的函数。因为它与绝对温度 T 成比例，所以可以把它看成是以特殊的电化学单位表示的绝对温度（伏/克当量或毫伏/克当量）。

表 1 中列出了不同温度下的 θ 值。

1.2 氧化还原反应的平衡常数

首先看反应 (1.5)。应注意的是在 (1.5) 反应式中 Ox 和 Red 可以表示带有不同配平系数的一些离子或分子，譬如在 (1.7) 和 (1.8) 半反应中出现的那样。设在反应过程中初始反应物转化为最终产物的克分子或克离子数等于反应方程式的配平系数，若这种转化是在等压等温条件下进行的，且溶液成分不变，那么根据化学反应的等温方程式，在反应过程中，体系吉布斯能的增量 ΔG 为：

$$\Delta G = -RT \ln K_a + RT \ln \frac{a_{\text{Red}_1}^{n_1} \cdot a_{\text{Ox}_2}^{n_2}}{a_{\text{Ox}_1}^{n_1} \cdot a_{\text{Red}_2}^{n_2}} \quad (1.12)$$

此式中 K_a 是氧化还原反应 (1.5) 的热力学平衡常数。上述反应的等温方程式 (1.12) 可改写为如下形式：

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{a_{\text{Red}_1}^{n_1} \cdot a_{\text{Ox}_2}^{n_2}}{a_{\text{Ox}_1}^{n_1} \cdot a_{\text{Red}_2}^{n_2}} \quad (1.13)$$

式中的 ΔG^0 是反应的标准吉布斯能，但

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_a \quad (1.14)$$

当达到平衡时 $\Delta G = 0$ ，所以

$$K_a = \frac{a_{\text{Red}_1}^{n_1} \cdot a_{\text{Ox}_2}^{n_2}}{a_{\text{Ox}_1}^{n_1} \cdot a_{\text{Red}_2}^{n_2}} \quad (1.15)$$

方程式 (1.15) 中的 a 是平衡活度。另一方面，写出半反应 (1.3) 和 (1.4) 的方程式 (1.6) 并从 φ_1 减去 φ_2 ，得到：

$$\begin{aligned} \varphi_1 - \varphi_2 = \varphi_1^0 - \varphi_2^0 + \frac{RT}{n_1 F} \ln \frac{a_{Ox_1}}{a_{Red_1}} - \\ - \frac{RT}{n_2 F} \ln \frac{a_{Ox_2}}{a_{Red_2}} \end{aligned} \quad (1.16)$$

将上式两边各乘以 $n = n_1 n_2$ ，经过简单的移项可得下式：

$$nF(\varphi_1 - \varphi_2) = nF(\varphi_1^0 - \varphi_2^0) + RT \ln \frac{a_{Ox_1}^{n_2} a_{Red_2}^{n_1}}{a_{Red_1}^{n_2} a_{Ox_2}^{n_1}} \quad (1.17)$$

两个体系间平衡时 $\varphi_1 - \varphi_2 = 0$ ，所以

$$-\ln K_a = \ln \frac{a_{Ox_1}^{n_2} a_{Red_2}^{n_1}}{a_{Red_1}^{n_2} a_{Ox_2}^{n_1}} = \frac{nF(\varphi_2^0 - \varphi_1^0)}{RT} \quad (1.18)$$

在氧化还原反应中利用最大功的概念。从热力学已知，等压等温过程的最大有用功等于这个过程中吉布斯能的减少。在上述情况下最大有用功是可逆氧化还原反应所产生的电功：

$$-\Delta G = nF(\varphi_1 - \varphi_2) \quad (1.19)$$

根据方程式 (1.19)，氧化还原反应的吉布斯能由参加反应的两个体系的氧化电位之差决定。与此类似，根据方程式 (1.14) 和 (1.18)，反应的标准吉布斯能 ΔG^0 由体系的标准氧化电位之差决定：

$$-\Delta G^0 = RT \ln K_a = nF(\varphi_1^0 - \varphi_2^0) \quad (1.20)$$

方程式 (1.20) 是由对平衡起决定作用的体系氧化电位值计算氧化还原平衡的基础。实际运算时用下面形式：

$$\lg K_a = \frac{n}{0} (\varphi_1^0 - \varphi_2^0) \quad (1.21)$$

1.3 氧化电位和溶液中溶剂合电子的活度

根据现代概念,溶液的氧化还原性质应当和溶液中的溶剂合电子的化学位或活度有关^[4-6,8-13]。

溶剂合电子的概念在辐射化学中有很重要的意义。正是由于水和水溶液辐射化学的成就,才发现了水合电子并研究了它的性质。水合电子是水溶液辐解的一种重要产物。如果酸性水溶液在射线作用下原子氢是溶液还原性的主要载体,那么在碱性溶液中主要的还原粒子就是水合电子 $e_{\text{水合}}^-$ 了。

由此可见,在酸性溶液中水合电子会转化为原子氢:



而在碱性溶液中,原子氢会转化为水合电子:

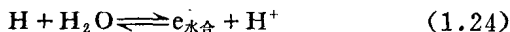


在辐射化学中,溶剂合电子的意义十分重大,为此专门出版了文集^[14]。

应当指出,本书涉及的铜系元素氧化还原反应通常被辐解过程复杂化了,这种辐解过程是由元素本身的 α 辐射或由辐照核燃料后处理过程中裂变产物的强放射性造成的。溶剂合电子一方面是一种辐解产物,另一方面又使溶液具有还原性,它把铜系元素溶液中两个广泛存在的现象——氧化还原和辐解联系起来了。

在水溶液中水合电子是不稳定的,能用分光光度法测量的最低浓度可以由弱酸性、中性或碱性溶液的辐射分解获得。在没有电离辐射的情况下,也可往强碱性溶液 ($pH \geq 12.5$) 通原子氢得到^[15,16]。在后一种情况下,按反应式 (1.23) 原子氢转化为水合电子。因此可以把水合电

子看作原子氢的碱形式。换句话说，原子氢本身类似一个很弱的酸，它按下式电离：



其电离常数为 2×10^{-10} [16]。很容易证明反应式 (1.24) 和反应式 (1.23) 等价。

由于水合电子有非常强的还原性质，它极不稳定，在水溶液中的标准氧化电位是 -2.50 伏 [17]。因此在“通常”的电位值范围内，水溶液中的水合电子的浓度很低。所以把溶液中电子的活度理解为它们出现的几率是比较正确的。文献 [4—6] 用溶液中电子的活度及其化学位概念对氧化还原反应热力学进行了系统的完整地说明。文献 [8, 10, 11] 提出了类似的观点，并指出若把溶液中电子活度指数当作主要变量，则氧化还原平衡计算可得到简化。不久前文献 [12, 13] 的作者将电子活度概念用于氧化还原滴定及误差计算。

因为还原反应是吸收电子的，所以溶液中电子活度代表溶液的还原能力。如果溶液中存在易失去电子的强还原剂，则溶剂合电子的活度升高，它通过氧化电位的降低反映出来。化学位与活度之间的关系由下列化学热力学方程式给出：

$$\mu = \mu^0 + RT \ln a \quad (1.25)$$

式中 μ^0 是标准化学位。

电荷为 Z 的粒子其电化学位 η 由下式决定：

$$\eta = \mu + zF\psi \quad (1.26)$$

式中 ψ 是溶液相的内电位（伽伐尼电位）。

根据方程式 (1.25) 可把溶液中电子的化学位写成如下形式：

$$\mu_{\text{e}}^{\text{(溶液)}} = \mu_{\text{e}}^0 + RT \ln a_{\text{e}} \quad (1.27)$$