

· 中学科技特辑 ·

中学化学竞赛辅导讲座

——附 1979 年竞赛试题

上海市化学化工学会
《中学科技》编辑部^编

上海教育出版社

中学科技特辑
中学化学竞赛辅导讲座

——附1979年竞赛试题

上海市化学化工学会
《中学科技》编辑部 编

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 上海市印刷四厂印刷

开本 787×1092 1/16 印张 12.75 字数 310,000

1980年4月第1版 1980年4月第1次印刷

印数 1-130,000本

统一书号: 7150·2272 定价: 0.90元

前 言

化学是自然科学的基础学科之一。化学在发展国民经济，实现“四个现代化”中起着重要的作用。

在中学阶段，应该重视化学的基础理论和基本技能的学习和训练。这样，才能为今后升入高一级学校继续深造或中学毕业后参加工农业生产劳动奠定良好的基础。

为了促进化学教学，进一步提高学习质量，上海市于1979年进行了中学生数、理、化竞赛。为了配合这次竞赛，上海市化学化工学会对参加化学竞赛的中学生举办了辅导讲座(共十讲)，邀请部分大学及中学教师主讲。讲座内容根据现行中学教材并参照新的全日制中学统编教学大纲适当提高，受到同学们的欢迎。现经原主讲人在听取各方面意见后又进行了修改补充，将各讲整理汇编成册。本书附有上海市及其他省市的化学竞赛试题(附部分参考答案)，以期交流。

本书在上海市化学化工学会副理事长夏炎同志、徐子威同志的领导和大力支持下进行的，并经张冠涛同志审阅和增写了一讲。上海市中学生化学竞赛委员会有关同志为收集资料和听取反映作出很大努力。在此谨表感谢。

由于时间较紧，限于编者水平，有不妥或错误之处，望读者批评赐教。

上海市化学化工学会
《中学科技》编辑部
1979年9月

目 录

第一讲	和中学生谈谈怎样学好化学·····	上海市育才中学	张冠涛 (1)
第二讲	氧化-还原反应及其应用·····	上海化工专科学校	沈文龙 (3)
第三讲	原子结构与分子的形成·····	上海师范大学	周乃扶 (18)
第四讲	元素周期律和周期表·····	上海化工学院	朱裕贞 (30)
第五讲	化学反应速度和化学平衡·····	上海交通大学	沈同维 (40)
第六讲	电离理论·····	上海师范学院	杨德壬 (47)
第七讲	化学基本计算·····	上海市闸北区教师进修学院	周鼎元 (55)
第八讲	元素及化合物的基本知识·····	上海科技大学	朱振和 (72)
第九讲	有机化学基础知识·····	上海师范大学	刘恒橡 (81)
第十讲	综合应用题题解·····	上海市第六十七中学	周余庆 (108)
第十一讲	中学化学实验·····	上海市第二中学	朱文炳 (114)
附	各省市 1979 年中学化学竞赛试题·····		(124)
	北京市(124)	上海市(133)	天津市(143)
	江苏省(148)	河北省(154)	云南省(161)
	山西省(162)	湖北省(164)	辽宁省(167)
	福建省(170)	浙江省(171)	四川省(174)
	安徽省(177)	贵州省(178)	广西壮族自治区(182)
	山东省(184)	内蒙古自治区(185)	宁夏回族自治区(187)
	湖南省(189)	黑龙江省(191)	新疆维吾尔自治区(194)
			甘肃省(196)

第一讲 和中学生谈谈怎样学好化学

上海市育才中学 张冠涛

在华国锋同志为首的党中央的领导下，全国各项工作的着重点转移到社会主义现代化建设上。广大同学是实现“四个现代化”的后备军，是祖国未来的希望，在青少年时期，要树雄心，立壮志，勇攀科学高峰。这就必须努力学习科学文化知识。

数、理、化是自然科学的基础学科，化学在实现“四个现代化”中起着重要作用。比如钢铁工业是为国民经济各部门提供金属材料的基础工业，制造机器、汽车、万吨轮、火车、拖拉机以及枪、炮、坦克、火箭等等都离不开钢铁，然而冶炼钢铁，需要很多化学知识，如氧化-还原反应原理等。又如近代三大合成材料——合成橡胶、塑料、合成纤维，也是工农业生产和国防建设所不可少的，它对提高人民生活水平有着密切关系，我国有丰富的石油资源，今后要大力发展石油化工，这就需要懂得有机化学的知识。其他方面，如发展农业要生产大量化肥，研制高效低毒的农药，这都要运用有关的化学反应规律。因此，无论今后参加工农业生产，或是继续深造，搞科研，在中学阶段都应努力学好化学，把一些基础知识、基本技能学得扎实一些。这好比造高楼大厦，非得把地基打得十分牢固不可。

深入思考 正确理解基本概念

在学习过程中，要敢于思考，善于思考，多提几个“为什么”是十分重要的。固然，平时在课堂里必须认真听教师讲解，认真看教师演示，但仅仅这样做是很不够的，还要进行独立思考。对教师讲的内容，演示的实验，都应追问几个“为什么？”这样才能学懂，学深，学扎实。例如，升高温度，增加反应物浓度，使用催化剂等都能影响化学反应的速度，原因是什么？它们对反应速度的影响，彼此有何异同？又如干燥的或液态的纯氯化氢都不能导电，而它的水溶液却能够导电，这种现象与其分子结构有什么关系？再如食盐水电解时，在阴极区和阳极区分别滴入无色酚酞，为什么只在阴极区溶液会变红色等等，对这些重要的化学反应原理不能就事论事，似懂非懂，而应该寻根究底，求得解决。

化学上有一定的化学用语和一些特殊单位，要正确理解它的意义。例如“原子量”与“原子的质量”有什么区别和联系？“元素”、“原子”、“离子”之间存在什么关系？“当量”是指什么？“溶解”、“电离”、“电解”的意义各是什么？它们之间有什么联系？等等。这些都是最基本的知识，必须牢固掌握，不要满足于一知半解，应该把前后学过的知识联系起来，融会贯通。在书写物质的分子式和化学方程式时，要按一定的规格，不能乱写，要根据事实，不能臆造。这就要求熟悉元素及化合物的性质，作必要的记忆。

当描述一个化学现象或解答一个问题时,要思路清、条理明,不能眉毛胡子一把抓。例如,判别一个反应是否氧化-还原反应时,从现象上看,反应前后元素的化合价发生了变化,从实质上分析,在反应过程中存在着电子得失关系。其他如怎样从盐的组成和水解时溶液中 $[H^+]$ 与 $[OH^-]$ 的变化来得出其水溶液呈酸性或碱性。如何按元素核电荷数的递增和核外电子排布的规律来解释同周期或同主族元素之间的性质变化规律等,都要抓住问题实质,解答恰到好处。

多做多练 提高分析和解题能力

任何学习,从未知到知,从不懂到懂,是一个过程。而从懂到能熟练掌握又是一个过程。因此还要求多练习,多做些习题。但这并不意味着去做大量的偏题、难题和怪题。有人以为题目做得越多越好,题目越难越好,其实不然。最主要的是把一些基础的、典型的习题练熟,理解透,从练中进行分析,找出关联和规律,这样就能举一反三,触类旁通。以后遇到的习题,不论它怎样千变万化,就能迎刃而解。例如,重量百分比浓度与摩尔浓度、当量浓度之间的相互换算,不少同学感到困难。这个问题的关键在于对溶液浓度的几种表示法理解透彻,通过分析它们的异同点,就不难进行换算。在做计算题时,要看清题意,分析其中哪些是已知条件,各条件之间有什么关联,然后列出计算式推求答案。并且,在计算过程中要仔细,注意运算正确,避免差错。

重视实验 加强理论联系实际

化学实验是项重要的基本技能,是理论联系实际的途径之一。它能帮助理解和巩固化学知识,培养和提高观察现象,分析问题的能力。为此,必须牢记常用化学仪器、设备的名称,熟悉它的性能和使用方法。一些基本操作,如加热,蒸发,过滤,酸碱滴定,溶液配制,气体的制备和收集等,要能熟练掌握。比如实验室收集气体时,应选择排水法,还是排空气法?如果采用排空气法,那末应该是容器口向下排气法,还是向上排气法?这就要了解和掌握气体的性质,是否溶于水以及它的比重比空气轻还是重而定。在进行实验时,要仔细观察和分析现象,实验报告要写得正确、合乎规格,要如实反映,不能弄虚作假。通过实验,要自觉培养实事求是和严肃认真的科学态度。

此外,如看些化学的科普读物,搞些化学科技活动来增长知识,开阔眼界,也是有益的。总之,学好化学和学好其他学科一样,要多动脑,多动嘴,多动手。

第二讲 氧化-还原反应及其应用

上海化工专科学校 沈文龙

氧化-还原反应是一类很普遍,而且较复杂的化学反应。它在生产实际中的应用很广泛。因此,学习氧化-还原反应的原理是很重要的,它也是电化学的基础。为了加深对氧化-还原反应的认识,本文介绍以电极电位理论来讨论氧化-还原反应的规律。

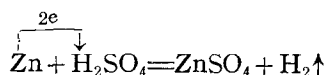
一、氧化-还原反应的特征

氧化-还原反应是怎样的一类化学反应呢?首先,从现象上看,氧化-还原反应前后,某些元素的氧化数(有的书上称“化合价”)发生了变化。例如,下面列了10个化学反应,试识别一下其中哪些是氧化-还原反应:

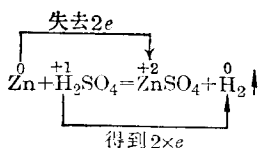
1. $\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2\uparrow$
2. $2\text{KBr} + \text{Cl}_2 = 2\text{KCl} + \text{Br}_2\uparrow$
3. $2\text{NaHCO}_3 \xrightarrow{\Delta} \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$
4. $2\text{KClO}_3 \xrightarrow[\Delta]{\text{MnO}_2} 2\text{KCl} + 3\text{O}_2\uparrow$
5. $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_3$
6. $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{HClO} + \text{HCl}$
7. $\text{FeO} + \text{SiO}_2 \xrightarrow{\Delta} \text{FeSiO}_3$
8. $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \xrightarrow{\text{点燃}} 2\text{HCl}$
9. $\text{As}_2\text{S}_3 + 6\text{HCl} = 2\text{AsCl}_3 + 3\text{H}_2\text{S}\uparrow$
10. $3\text{As}_2\text{S}_3 + 28\text{HNO}_3 + 4\text{H}_2\text{O} = 6\text{H}_3\text{AsO}_4 + 9\text{H}_2\text{SO}_4 + 28\text{NO}\uparrow$

在上述反应中(1)(2)(4)(6)(8)(10)六个反应的某些元素在反应后其氧化数有了改变,所以它们属于氧化-还原反应。

氧化数的改变意味着什么呢?根据物质结构和实验证明,氧化-还原反应的本质是电子得失(或偏移)的过程,而元素氧化数的改变是它们发生了电子得失(或偏移)后的表征。我们可以在反应式中用箭头来表示电子转移方向和电子得失关系。例如反应(1):

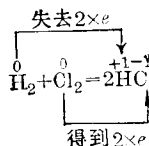


或



在上面的反应中, 锌原子最外层的 2 个电子转移到硫酸分子中的氢元素 (在水溶液中以 H^+ 存在), 结果 Zn 失去 $2e^-$, 被氧化成为 Zn^{2+} , 氧化数升高 (从 $0 \rightarrow +2$); 而硫酸溶液中的 2H^+ 得到 $2 \times e^-$ 电子, 被还原成为 H_2 , 氧化数降低 (从 $+1 \rightarrow 0$)。

又如反应(8):



这个反应中, 生成的氯化氢气体是共价键化合物, 虽然反应不是电子得失过程, 然而, HCl 中共用的一对电子是偏向 Cl 的, 因而也可看作在反应中 Cl_2 中的 Cl 得到一个电子, 氧化数降低 ($0 \rightarrow -1$); H_2 中的 H 可看作失去一个电子, 氧化数增高 ($0 \rightarrow +1$)。

在氧化-还原反应中, 反应物的一方 (还原剂) 失去电子被氧化 (氧化数增高), 必有另一方 (氧化剂) 得到电子被还原 (氧化数降低), 而且失去电子的总数必等于得到电子的总数。可见氧化和还原既互相对立, 又互相依赖, 统一于氧化-还原反应中。

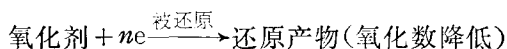
我们知道, 化学反应按其原子 (或原子团) 重新组合的形式来分, 大致可分为化合反应, 分解反应, 置换反应, 复分解反应等基本类型。为了学习方便, 现把这几种类型的反应与氧化-还原反应的关系列表加以比较如下:

反应类型	氧化-还原反应	非氧化-还原反应	备 注
化合反应	$2\text{Fe} + 3\text{Cl}_2 = 2\text{FeCl}_3$ $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 = 2\text{HCl}$	$\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_3$ $\text{SiO}_2 + \text{CaO} = \text{CaSiO}_3$	反应物中有单质参加的是氧化-还原反应
分解反应	$2\text{HgO} \xrightarrow{\Delta} 2\text{Hg} + \text{O}_2 \uparrow$ $2\text{KClO}_3 \xrightarrow[\Delta]{\text{MnO}_2} 2\text{KCl} + 3\text{O}_2 \uparrow$	$2\text{NaHCO}_3 \xrightarrow{\Delta} \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \uparrow$ $\text{NH}_4\text{Cl} \xrightarrow{\Delta} \text{NH}_3 \uparrow + \text{HCl} \uparrow$	生成物中有单质生成的是氧化-还原反应
置换反应	$\text{Zn} + 2\text{HCl} = \text{ZnCl}_2 + \text{H}_2 \uparrow$ $\text{Fe} + \text{CuSO}_4 = \text{Cu} + \text{FeSO}_4$		都是氧化-还原反应
复分解反应		$\text{AgNO}_3 + \text{NaCl} = \text{NaNO}_3 + \text{AgCl} \downarrow$ $\text{NaOH} + \text{HAc} = \text{NaAc} + \text{H}_2\text{O}$	都不是氧化-还原反应

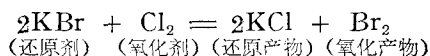
二、氧化剂和还原剂

什么是氧化剂和还原剂？顾名思义，氧化剂是能起氧化别种物质的作用，还原剂是能起还原别的物质的作用。好比杀菌剂能起杀灭细菌的作用，脱色剂（如活性炭）能吸附色素起脱色的作用。

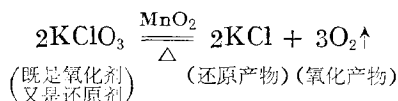
在氧化-还原反应中，氧化剂从还原剂中得到电子，而自身被还原；还原剂失去电子转移给氧化剂，而自身被氧化。氧化剂和还原剂在反应中的相互关系可表示如下：



例如反应(2)：

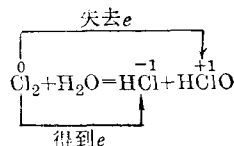


然而，有些氧化-还原反应中，例如反应(4)：



反应结果， KClO_3 中的氯元素得到电子，氧化数降低 ($\text{Cl}^{+5} + 6e \rightarrow \text{Cl}^{-1}$)；而 KClO_3 中的氧元素失去电子，氧化数增高 ($\text{O}^{-2} - 2e \rightarrow \text{O}^0$)。这种反应，由于还原剂和氧化剂是同一种物质，所以也可称为自身氧化-还原反应。

还有一种氧化-还原反应，例如反应(6)：



在这个反应中 Cl_2 中的一个 Cl 原子失去一个电子，氧化数增高 ($\text{Cl}^{-1} - e \rightarrow \text{Cl}^0$)，而另一个 Cl 原子则得到一个电子，氧化数降低 ($\text{Cl}^0 + e \rightarrow \text{Cl}^{-1}$)。这种反应，由于不仅还原剂和氧化剂是同一种物质，而且是同一种物质的同一种元素，可称为“歧化反应”，它是自身氧化-还原反应的特殊形式。

另外，还要说明一点，即氧化剂或还原剂一般是指某种物质，而实际被氧化，被还原的是物质中的某种元素。例如浓 H_2SO_4 是强氧化剂，而在反应中是 H_2SO_4 中的 S 元素得到电子被还原（氧化数降低）。

三、发生氧化-还原反应的内因

(一) 氧化还原反应的复杂性

1. 氧化剂和还原剂的相对强弱

确定一个氧化-还原反应能否进行，何者是氧化剂，何者是还原剂，反应的产物是什么，等等。这首先取决于氧化剂、还原剂的相对强弱，同时也和反应条件（温度，酸碱性等）有关，情况比较复杂。各种氧化剂和还原剂的相对强弱可以通过几个方面进行初步的判断：

(1) 元素在周期表的位置。即表中自上而下金属性增强(越易失电子,还原性增强),自左至右非金属性增强(越易得到电子,氧化性增强)。

(2) 金属的活动性顺序。排在前面的金属比后面的金属要活泼(即易失去电子,还原性强)。

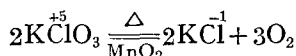
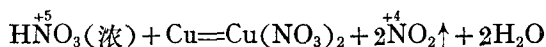
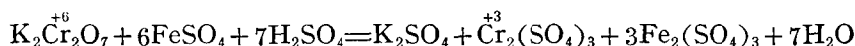
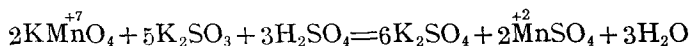
Li K Ca Na Mg Al Mn Zn Cr Fe Ni Sn Pb H Cu Hg Ag Pt Au

必须注意,对于金属离子来说,活泼金属的离子其氧化能力弱,即不易得到电子还原为金属原子。

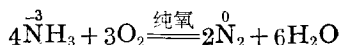
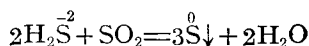
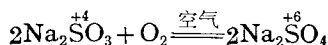
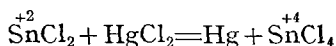
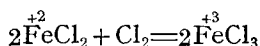
(3) 元素的电负性数值大小。电负性越大,元素结合电子越易,氧化性越强;反之,则还原性越强。

(4) 各类化合物氧化还原性可根据此化合物中某元素所处的氧化数的高低来判断。这一点,下面加以分析讨论:

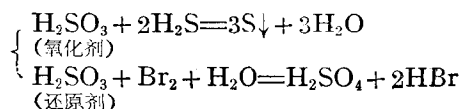
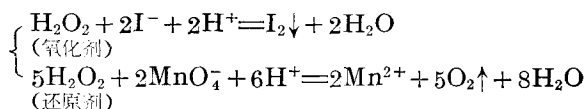
① 氧化剂一般是含有较高氧化数元素的化合物。如 KClO_4 , KClO_3 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KMnO_4 , HNO_3 等,它们中所含的较高氧化数的元素,都有得到电子而降低其氧化数的趋势,例如:

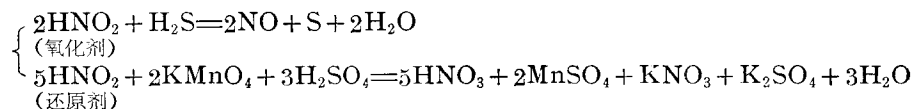
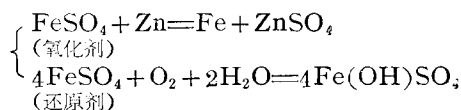
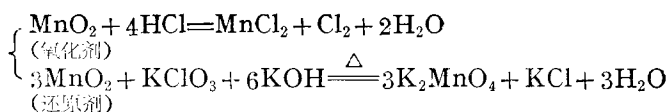


② 还原剂一般是含有较低氧化数元素的化合物。如 FeCl_2 , SnCl_2 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, KI , NH_3 , Na_2SO_3 , H_2S 等。它们中所含的较低氧化数元素都有失去电子而升高氧化数的趋势,例如:



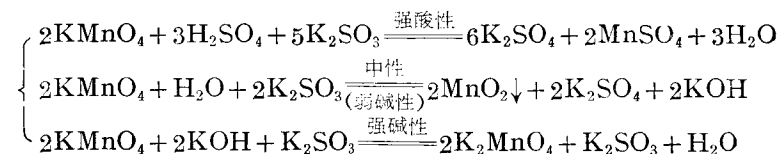
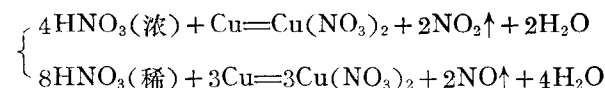
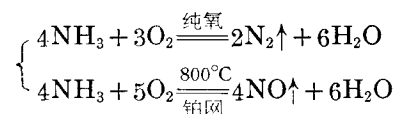
③ 有一类化合物分子中含具有中等氧化数的元素,它们既具有氧化性又具有还原性。例如 H_2O_2 , H_2SO_3 , MnO_2 , FeSO_4 , HNO_2 等。





2. 反应条件改变对产物的影响

同一氧化-还原反应由于反应的条件(温度、溶液浓度和酸度)有所改变,而得到不同的产物。例如:

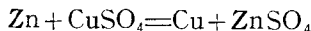


(二) 氧化-还原反应的推动力——电动势

通过上述的讨论,充分显示出氧化-还原反应的复杂性,为了能比较系统地了解一般常用氧化剂和还原剂的相对强弱,必需进一步研究发生氧化还原反应的根本原因。物质的氧化和还原能力的强弱,可通过原电池的装置来进行测量。

1. 原电池和电极电位

我们知道金属 Zn 的还原能力比 Cu 强,当把一块锌片放在 CuSO_4 溶液中(如图 2-1),我们观察到锌片慢慢溶解,同时在锌片的表面有一层铜沉积出来,其反应式如下:



上述反应是电子转移的过程,但是由于 Zn 和 CuSO_4 溶液直接接触,电子就从 Zn 原子直接转移到 Cu^{2+} 上。随着氧化还原反应的进行,温度有所升高,反应的化学能转变为热能。

如果改变一下装置(如图 2-2),把锌片放入含有 ZnSO_4 溶液的烧杯中,把铜片放入含有

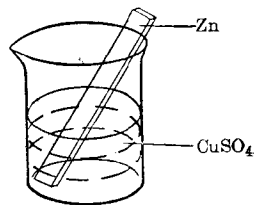


图 2-1

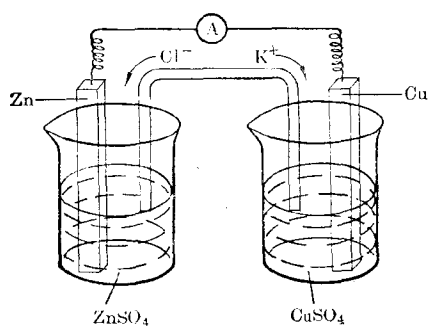
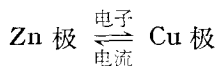


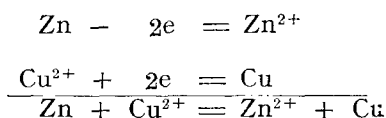
图 2-2

CuSO_4 溶液的烧杯中，两个烧杯通过含有 KCl 溶液的弯曲的桥形玻璃管联系起来(称为“盐桥”)。若用导线将两个金属片联接起来，并在导线中串联一个电流表，可观察到：

(1) 电流表指针发生偏转。由于指针向 Zn 片方向偏转证明电子从锌片通过导线流向铜片。



(2) 在铜片上有金属 Cu 沉积上去，而锌片发生溶解：



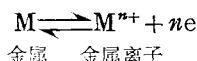
(3) 取出盐桥，电流表指针回到零点，放入盐桥电流表指针又偏转，这样就组成了一个由化学反应而得到电流的装置，称为原电池。铜和 CuSO_4 溶液组成了一个半电池，锌和 ZnSO_4 溶液组成了另一个半电池，一个原电池由两个半电池组成。那么，为什么 Zn 不和 CuSO_4 溶液直接接触也能发生氧化还原反应而产生电流？俗语说：“水往低处流”，电流和水流一样，也是从电位高的地方流向电位低的地方。在铜锌原电池的例子中，当将两个电极用导线连接时就有电流产生，说明两个电极之间存在着一定的电位差(两电极间的电位差称为电动势 E)。其中一个电极的电位必然较高，另一个电极的电位较低，而每个电极都有自己的电位，这样就引入了电极电位的概念。这里所说的电极电位是指同一种元素的氧化态和还原态所组成的电极电位，如 Zn 和 Zn^{2+} 离子， Cu 和 Cu^{2+} 离子，其电极的组成可用 Zn^{2+}/Zn ， Cu^{2+}/Cu 表示，一般称为电对，其电极电位可用 $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}$ ， $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}$ 的形式表示。在铜锌原电池中，铜电极的电位高，锌电极的电位低，当线路接通时，电流从铜电极流向锌电极，即电子从锌电极流向铜电极。所以，电极电位的高低能表示该电极中氧化态物质获得电子，或还原态物质失去电子倾向的大小，电极电位越高表示氧化态物质获得电子变成还原态物质的倾向越大。两个电极间的电位差(电动势)是发生氧化-还原反应的推动力，电位差越大，意味着氧化剂和还原剂发生氧化还原反应的趋势愈大；若两个电极的电位差等于(接近)零，则电流计指针不发生偏转，表示不能发生氧化-还原反应。

盐桥起什么作用呢？由于锌的不断溶解，溶液中 Zn^{2+} 离子浓度逐渐增大，溶液正电性增强，因而对不断溶解下来的 Zn^{2+} 离子产生斥力而阻止其溶解。另一方面在铜的半电池中，由于 Cu^{2+} 离子不断沉积， SO_4^{2-} 离子将过剩，而引起溶液的负电性增强，使对 Cu^{2+} 离子的吸引加强，而阻碍 Cu^{2+} 离子的沉积，两者的结果，将使电流中断。而盐桥是一支倒置的 U 形玻璃管，里面装着饱和的氯化钾溶液，离子能在管内自由移动，其中 Cl^- 向 ZnSO_4 溶液扩散， K^+ 向 CuSO_4 溶液扩散，盐桥能弥补两个半电池中正负电荷的过剩与不足，保持溶液的电中性使反应继续进行。

2. 电极电位产生的原因

电极电位是怎样产生的呢？可以这样来理解：把金属片(或棒)插在它的盐溶液中，金属表

面的金属离子受到溶液中水分子的吸引,有进入溶液的倾向,金属愈活泼,溶液的浓度愈小,这种倾向就愈大。同时,溶液中的金属离子有从溶液中沉积到金属表面上的倾向,溶液愈浓,这种倾向愈大。当这两种相反的过程达到动态平衡时,可用下式表示:



由于正、负电荷的吸引,金属正离子并非均匀分布在溶液中而是聚集在金属附近,在固液界面形成双电层。在正负电层之间,即在金属和盐溶液之间产生了一定的电位差,这就是该金属的电极电位。显然,电极电位的高低和金属的本质及其在溶液中的离子浓度大小有关。

3. 电极电位的测定

单个电极电位的绝对值是无法测定的,因为测定单个电极的电位时,总是需要插入另一个导体到溶液中,这样便构成了一个原电池,测得的仍是两个电极电位之差(电动势)。如果规定某一种电极作为标准,其它电极都与它比较,便可测得各种电极电位彼此间的相对大小。一般将氢电极的电位作为测量的标准。(把铂片插在 H^+ 离子浓度为 $1M$ 的酸溶液中,在 25°C 时向铂片周围通入 1 气压的 H_2 , 这样的电极叫做标准氢电极,并规定氢的标准电极电位 $E^\circ_{\text{H}^+/\text{H}_2}$ 为零)

将一个标准氢电极放在右边,左边放一个由锌片插在 $1M\text{ZnSO}_4$ 溶液中所组成的锌电极。于是,氢电极和锌电极组成了一个化学电池。测量这个氢-锌电池的电流方向知道,氢为正极,锌为负极。测量它的电动势为 0.76 伏。这个数值就是氢电极电位和锌电极电位之差。



电池的电动势 $(E.M.F.) = E^\circ_{\text{H}^+/\text{H}_2} - E^\circ_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = 0.76(\text{伏})$

已知 $E^\circ_{\text{H}^+/\text{H}_2} = 0$, 所以 $E^\circ_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0.76(\text{伏})$, 这就是锌电极的标准电极电位。负值表示相对于标准氢电极而言,锌电极的电位低。

再用铜片插入 $1M$ 的 CuSO_4 溶液中,它和标准氢电极组成一个化学电池。测量这个铜氢电池的电流方向,可知铜为正极,氢为负极。它们的电动势为 0.34 伏。



电池的电动势 $(E.M.F.) = E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - E^\circ_{\text{H}^+/\text{H}_2} = 0.34 \text{ 伏}$

已知 $E^\circ_{\text{H}^+/\text{H}_2}$ 为 0 , 则可求得铜电极的标准电极电位 $E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = +0.34(\text{伏})$, 即铜电极的电位比氢电极的电位高,所以用正值表示。

总之,当选定氢的标准电极电位 $E^\circ_{\text{H}^+/\text{H}_2}$ 为零时,相对的锌电极的标准电位比氢电极电位低了 0.76 伏,而铜电极的标准电位则比氢电极高了 0.34 伏。所以在铜电极和锌电极所组成的电池中,两极之间电极电位之差即为该电池的电动势:



$$E.M.F. = E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - E^\circ_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = 0.34 - (-0.76) = 1.1 \text{ 伏}$$

由上可见,电极电位的高低可判别氧化剂和还原剂的相对强弱。下面是一般常用氧化剂和还原剂的标准电极电位表。有些活泼金属的标准电极电位不易测定,它们可根据热力学数据计算出来。

25°C		电 极 反 应 (酸性溶液)			E^0 (伏)	
氧化型		电子数			还原型	
最弱的氧化剂	Li^+	+	e	$\rightleftharpoons$	Li	最强的还原剂 -3.05
	Ca^{2+}	+	2e	$\rightleftharpoons$	Ca	-2.87
	Na^+	+	e	$\rightleftharpoons$	Na	-2.71
	Zn^{2+}	+	2e	$\rightleftharpoons$	Zn	-0.76
	Fe^{2+}	+	2e	$\rightleftharpoons$	Fe	-0.44
	Sn^{2+}	+	2e	$\rightleftharpoons$	Sn	-0.14
	Pb^{2+}	+	2e	$\rightleftharpoons$	Pb	-0.13
	2H^+	+	2e	$\rightleftharpoons$	H_2	0.00
	Sn^{4+}	+	2e	$\rightleftharpoons$	Sn^{2+}	0.15
	Cu^{2+}	+	2e	$\rightleftharpoons$	Cu	0.34
	$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+	4e	$\rightleftharpoons$	4OH^-	0.401
	$\text{H}_2\text{SO}_3 + 4\text{H}^+$	+	4e	$\rightleftharpoons$	$\text{S} + 3\text{H}_2\text{O}$	0.45
	I_2	+	2e	$\rightleftharpoons$	2I^-	0.535
	$\text{O}_2 + 2\text{H}^+$	+	2e	$\rightleftharpoons$	H_2O_2	0.602
	Fe^{3+}	+	e	$\rightleftharpoons$	Fe^{2+}	0.73
	$2\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+$	+	2e	$\rightleftharpoons$	$2\text{NO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	0.82
	Br_2	+	2e	$\rightleftharpoons$	2Br^-	1.07
	$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+$	+	2e	$\rightleftharpoons$	$\text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1.23
	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+$	+	6e	$\rightleftharpoons$	$2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	1.33
	Cl_2	+	2e	$\rightleftharpoons$	2Cl^-	1.36
	ClO^-	+	2e	$\rightleftharpoons$	$\text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$	1.46
	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+$	+	5e	$\rightleftharpoons$	$\text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1.49
	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+$	+	2e	$\rightleftharpoons$	$2\text{H}_2\text{O}$	1.77
	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$	+	2e	$\rightleftharpoons$	2SO_4^{2-}	2.01
最强的氧化剂	F_2	+	2e	$\rightleftharpoons$	2F^-	2.87 最弱的还原剂

4. 标准电极电位表的认识和应用

上面的标准电极电位表是各种物质在水溶液中氧化-还原性质规律性的概括,正确认识和应用是十分重要的。

(1) 表示氧化剂和还原剂的相对强弱

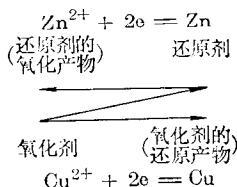
E^0 值愈小的电对表示: 还原态物质还原能力愈强, 而其氧化态物质氧化能力愈弱。如电对 $E^0_{\text{Li}^+/\text{Li}} = -0.35$ 伏, 则表示金属 Li 在所有还原剂中是最强还原剂, 但是当 $\text{Li} - e = \text{Li}^+$ 后 Li^+ 离子则是最弱的氧化剂。

E^0 值愈大的电对表示: 氧化态物质氧化能力愈强, 而其还原态物质还原能力愈弱。例如电对 $E^0_{\text{F}_2/\text{F}^-} = +3.06$ 伏, 表示 F_2 是最强的氧化剂, 但是当 $\text{F}_2 + 2e = 2\text{F}^-$ 后, F^- 离子则是最弱的还原剂。

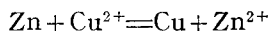
(2) 判别氧化-还原反应的方向

知道了氧化剂和还原剂的强弱后,就很容易判别氧化-还原反应能否进行。例如在电极电位表中,位于氢上面的金属(电极电位比氢低),它们都能从酸中置换出氢来,而位于氢下面的金属(电极电位比氢高)则不能,这和金属活动顺序是一致的。

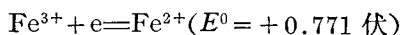
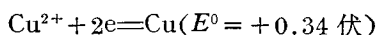
在标准情况下,要判别反应的方向可应用“对角线”规则:它表示在表左下方的物质(相对地讲是较强氧化剂)和表右上方的物质(相对地讲是较强的还原剂)能够发生氧化还原反应。例如 Zn 和 Cu^{2+} ,只要根据它们在表中的位置:



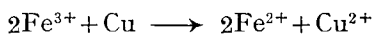
即表明下面的反应能够进行。即:



又如,判断 Fe^{3+} 和 Cu 能否进行反应:

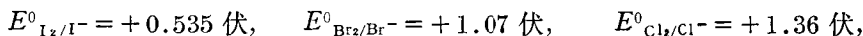


根据 E^0 值即能判别 Fe^{3+} 是较强的氧化剂而 Cu 是具有还原性,反应可按下述方向进行:



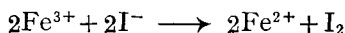
(3) 怎样选择适当的氧化剂和还原剂

如在含有 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 三种离子的溶液中,若只要使 I^- 氧化为 I_2 ,而不要 Br^- 、 Cl^- 发生氧化,在 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 和 KMnO_4 这两种氧化剂中,选择哪一种能符合上述要求?查表得知:



用 KMnO_4 作氧化剂(电极电位很正)要把 I^- 、 Br^- 、 Cl^- 全部都氧化为 I_2 、 Br_2 和 Cl_2 ,所以 KMnO_4 不符合上述要求。

而用 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 作氧化剂是符合要求的,其反应如下:



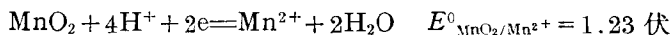
(4) 非标准状况下怎样判别反应的方向

以上判别氧化-还原反应的方向是在标准情况下加以推论的。但实际上,氧化剂和还原剂的相互反应,通常处于非标准状况下进行。在非标准情况下,氧化剂和还原剂也有它的电极电位 E , 它的 E 值与 E^0 及溶液的氧化态物质浓度([氧化态])、还原态物质浓度([还原态])以及酸度有下列关系: (n 为氧化还原反应中得或失的电子数)

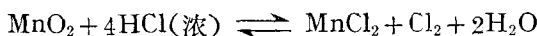
$$E = E^0 + \frac{0.059}{n} \cdot \lg \frac{[\text{氧化态}]}{[\text{还原态}]}$$

以上这个关系式称为奈斯特方程式,当 $[\text{氧化态}] = [\text{还原态}] = 1 \text{ M}$, 则 $E = E^0$ 。

例如, MnO_2 和稀盐酸能否发生反应。从标准电极电位表查出这两个电极的反应是:

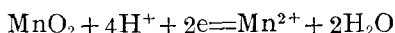


由于 $E^0_{\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}} < E^0_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}$, 说明此反应在标准情况 (即 Cl_2 压力为 1 大气压, Cl^- 离子的浓度为 $1M$; H^+ 离子的浓度为 $1M$) 下不能进行。假如用浓 HCl (如 $12M$) 来代替稀 HCl , 反应能否发生呢? 可用奈斯特方程式计算在非标准情况下的电极电位 E 值而得出结论:



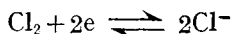
此时, $[\text{H}^+] = 12M$, $[\text{Cl}^-] = 12M$, $P_{\text{Cl}_2} = 1$ 大气压, 固体 MnO_2 浓度作为常数为 1, Mn^{2+} 的浓度作为 $1M$ 。

根据电极反应式:



$$\begin{aligned} E_{\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}} &= E^0_{\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}} + \frac{0.059}{2} \lg \frac{[\text{MnO}_2][\text{H}^+]^4}{[\text{Mn}^{2+}]} \\ &= 1.23 + \frac{0.059}{2} \lg(12)^4 \\ &= 1.35 \text{ 伏} \end{aligned}$$

同样根据电极反应式:



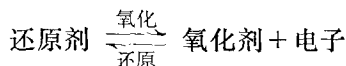
$$\begin{aligned} E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} &= E^0_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} + \frac{0.059}{2} \lg \frac{P_{\text{Cl}_2}}{[\text{Cl}^-]^2} \\ &= 1.36 + \frac{0.059}{2} \lg \frac{1}{(12)^2} \\ &= 1.30 \text{ 伏} \end{aligned}$$

通过计算, $E_{\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}} > E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}$ 这说明用浓盐酸既能增高 MnO_2 的氧化能力, 又能增高 Cl^- 的还原能力, 从而促进该氧化-还原反应的发生而生成氯气。

四、氧化还原的应用——电解及其原理

(一) 电解和氧化-还原的关系

一种物质在氧化-还原反应中的表现, 可表示如下:



要使上述过程得到实现有两种形式, 一种是能自发进行的, 它包括普通的化学反应以及原电池类型的反应; 另一种是不能自发进行而是采用物理方法, 即借助于一个外接直流电源, 促使电解质溶液 (或熔融液) 中的阴离子移向直流电源的正极, 给出电子 (放电) 而发生氧化作用; 而阳离子则移向直流电源的负极接受电子 (放电) 而发生还原作用。这种由直流电源通过电解质溶液或熔融液时而发生氧化-还原反应的过程叫做“电解”。简言之, 电解是将电能转变为化学能的过程。进行电解的装置称为电解池或电解槽。

在电解池中有两个电极, 和直流电源正极相连接的叫阳极, 和直流电源负极相连接的叫阴极 (参见图 2-3)。

电解是一种非常有效的强有力的氧化-还原过程。在化工生产上常使用电解方法制备用普通化学反应方法难以得到的许多强氧化剂(如氟,过氧化氢,高锰酸钾,氯气等)和许多具有强还原性的活泼金属(如钠,铝,镁等)。

(二) 有关原电池和电解池的区别

原电池是化学能转变为电能的装置,电解池是电能转变为化学反应的装置。它们都伴随着氧化-还原反应,两者很易混淆,现列下表加以区别便于学习。

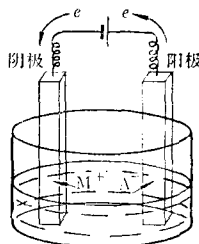


图 2-3

原 电 池 和 电 解 池 的 区 别

	电 极 符 号	电 极 反 应	电 流 方 向
原 电 池	正负极由自身决定: E 值低的电极为负极 E 值高的电极为正极	负极: 失电子起氧化反应 正极: 得电子起还原反应	电流从正极到负极 电子从负极到正极
电 解 池	阴阳两极由外电源决定: 和直流电源负极相联为阴极 和直流电源正极相联为阳极	阴极: E 值大的阳离子, 优先在阴极得电子起还原反应 阳极: (惰性电极) E 值小的阴离子, 优先在阳极失电子起氧化反应。 较活泼金属作阳极时, 金属阳极失电子而溶解, 起氧化作用	电子由直流电源负极流出经过导线到达电解池阴极, 然后通过电解液到达阳极回到直流电源的正极

(三) 怎样判断电解产物

电解质溶液在电解时, 电解产物总是在电极上产生的, 怎样从理论上判别电解产物是我们需要解决的问题。电解质溶液中, 除了电解质的阴离子和阳离子外, 还有水中的 H^+ 和 OH^- 。因此电解时, 在阴极上电解质的阳离子和 H^+ 都可能放电, 在阳极上电解质的阴离子和 OH^- 也都可能放电, 究竟哪一种离子放电, 一般决定于以下几个因素:

1. 它们的标准电极电位 E^0 值。

E^0 值高的氧化态物质在阴极易得电子起还原反应。

E^0 值低的还原态物质在阳极易失电子起氧化反应。

2. 和离子浓度有关。离子浓度越大, 越易在电极上放电。

3. 与电极材料有关。当电解产物是气体时, 电极材料会影响这些离子的放电, 通常起着阻碍或缓慢放电的作用。有时若电解用的电极不是惰性的, 而是采用较活泼金属(如 Zn、Fe、Ni、Cu 等)作阳极, 则会发生阳极的溶解反应。

以上几点, 可以根据奈斯特方程式计算结果, 基本上可加以判断:

E 值高的物质优先在阴极起还原反应。

E 值低的物质优先在阳极起氧化反应。