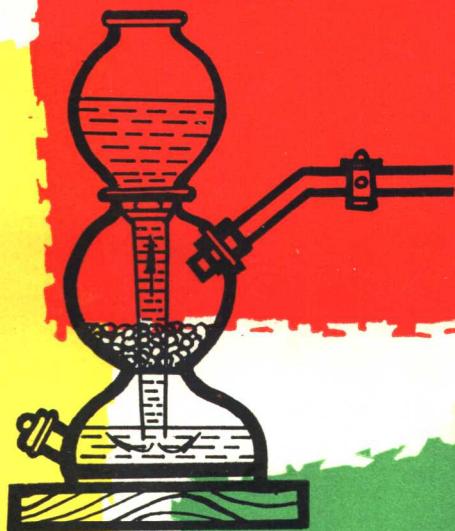


中学生 课外读物

CONGYANGHUA
HUANYUANFAN
YING TAN QI



从氧化-还原反应谈起

中学生课外读物

从氧化-还原反应谈起

任重远

贵州人民出版社

责任编辑 何伊德
封面设计 石俊生
技术设计 夏捷

从氧化-还原反应谈起 任重远

贵州人民出版社出版

(贵阳市延安中路5号)

贵州新华印刷厂印刷 贵州省新华书店发行

787×1092毫米 32开本 5.75印张 119千字

印数1—2,900

1981年12月第1版 1981年12月第1次印刷

书号: 7115·603 定价: 0.48元

前 言

学习和研究化学反应的类型，进而掌握好各类化学反应的规律，对于学好化学这门课程是非常重要的。

怎样对无机化学反应进行分类呢？从反应物和生成物的组成来看，通常是分为化合反应、分解反应、置换反应、复分解反应这四种基本反应类型。如果从参加反应的元素的原子结构（或离子结构）是否发生了改变来看，又可分为氧化-还原反应和非氧化-还原反应。

本书在第一章着重介绍氧化-还原反应及其有关的化学知识。氧化-还原反应是一类相当普遍而又比较复杂的化学反应。它在工农业生产、科学技术和日常生活中有着广泛的应用。

我国的“四化”建设需要各种各样的金属，这些金属要从矿里提炼出来，而提炼金属的理论根据，具体来说就是氧化-还原反应原理。如制备活泼的有色金属要用电解或置换的方法；制造黑色金属和别的有色金属都用高温条件下还原的方法；制备贵重的金属常用湿法还原，等等。许多化工产品的制造，如合成氨、合成盐酸、接触法制硫酸、氨氧化法制硝酸、电解食水制烧碱等等，主要的反应也是氧化-还原反应。石油化工里催化去氢、催化加氢、链烃氧化制羧（音：suō）酸、环氧树脂的合成等等，也都是氧化-还原反应。

在农业生产中，植物的光合作用，呼吸作用是复杂的氧

化-还原反应。施入土壤的肥料的变化，如氨态氮转化为硝态氮，硫酸根转化为硫化氢等，虽然需要有细菌起作用，但就其实质来说，也是氧化-还原反应。土壤里铁或锰的氧化态的变化直接影响着作物的营养，晒田和灌田主要就是为了控制土壤中氧化-还原反应的进行。

学习氧化-还原反应，是进一步学习“电化学”的基础。我们在日常生活中应用的干电池、蓄电池以及在空间技术上应用的高能电池都发生着氧化-还原反应，否则就不能把化学能转变成电能，也不能把电能转变为化学能。

人和动物的呼吸，把葡萄糖氧化成二氧化碳和水。通过呼吸把贮藏在食物分子内的能，转变为存在于三磷酸腺苷（ATP）的高能磷酸键的化学能，这种化学能再供给人和动物进行机械运动、维持体温、合成代谢、细胞的主动运输等所需要的能量。煤炭、石油、天然气等燃料的燃烧更是供给人们生活和生产所必需的大量的能源。

随着工农业生产和科学技术的发展、进步，人类对能源的需求日益扩大，于是就促进了人们对于化学能与电能的关系的研究。恩格斯在《自然辩证法》一书“电”这一章的开头指出：“电和热一样，也具有某种无处不在的性质，只不过方式不同而已。地球上几乎没有一种变化发生而不同时显示出电的现象。水蒸发，火燃烧，两种不同的金属或两种温度不同的金属相接触，或者铁和硫酸铜的溶液相接触，以及诸如此类的现象，发生的时候，除了明显的物理现象和化学现象，同时还有电的过程发生。我们愈是精密地研究各种极不相同的自然过程，我们就愈多地发现电的踪迹。”电化学就是专门研究电能和化学能相互转化的科学。由于电化学的创立，出

现了恒稳电源，使电学从静电学步入了动电学的新阶段，并迅速在工业、交通、通讯等方面被大量应用，“电”一下子成了人们改造自然的锐利武器。随之而出现了电报、电话、电镀、电解等等。电化学这门科学，现在还在继续发展。我们学习它无疑是很必要的。本书在第二章专门介绍电化学的基础知识。

思 考 题

1. 举例说明氧化-还原反应在工业生产中的广泛应用。
2. 简述电化学对促进科学技术发展方面所起的重大作用。

目 录

第一章 氧化与还原	(1)
第一节 氧化-还原反应	(1)
第二节 化合价和氧化数.....	(32)
第三节 氧化-还原反应式的配平	(37)
第四节 影响氧化-还原反应的因素	(54)
第五节 有关氧化-还原反应的例题	(58)
第二章 电化学	(77)
第一节 原电池原理.....	(77)
第二节 金属的腐蚀和防护.....	(94)
第三节 电极电位	(101)
第四节 氧化-还原反应的方向.....	(111)
第五节 电解和电镀	(122)
第六节 有关电化学的例题	(141)

第一章 氧化与还原

人类远在以石器作为生产工具进行狩猎的原始社会中，化学史上的第一个发明是火。火就是燃烧。用今天的观点来看，燃烧是一种激烈地发光、发热的氧化-还原反应。所以我们研究、学习氧化与还原，不妨从燃烧开始。

第一节 氧化-还原反应

一、燃素学说

早在17世纪，由于冶金工业的普遍发展，化学家就注意到燃烧现象的解释。德人斯泰尔约在1700年提出了一个普遍性的化学理论——“燃素学说”。他认为有一种看不见的所谓燃素，存在于可燃物体内部。例如说，木材含有燃素，燃烧时燃素逸出，木材缩小下塌而化为灰烬。在他看来，燃素真是由木材逸出了。他认为，燃烧就是失去燃素的现象。当金属燃烧时，失去燃素，化为灰烬，即：

金属 - 燃素 = 灰烬。

如果要从矿石（灰烬）提炼金属，必须放入燃素。看不见的燃素从哪里来呢？要由富有燃素的易燃物来供给，所以要用煤炭来和矿石一起加热。这样，燃素由煤炭输入矿石中，灰烬就得了燃素，再变成金属，即：

灰烬 + 燃素 = 金属。

这种说法，影响很大，作为一个化学理论，竟支配了化学家的思想约一百年。

然而，燃素学说终于不能解决它自身中存在着的严重矛盾：第一，从来没有人见过或能证明“燃素”的存在；第二，金属燃烧后，重量增加，那末燃素势必要有负重量，这是不可思议的。

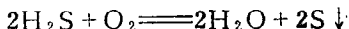
二、氧化反应和还原反应

法国化学家拉瓦锡，于1772~1774年间研究硫、磷和一些金属的燃烧，证明物质的燃烧和动物的呼吸都是因为空气中的氧气参加作用的缘故。于是，他首先给氧化反应下的定义是：“与氧起反应”，例如我们所熟悉的铜和氧的反应

$(2\text{Cu} + \text{O}_2 \xrightarrow{\Delta} 2\text{CuO})$ 。还原反应是：“脱氧的反应”，例如

氧化铜与氢气的反应 $(\text{CuO} + \text{H}_2 \xrightarrow{\Delta} \text{H}_2\text{O} + \text{Cu})$ 。从而，建立了燃烧的氧化学说，否定了盛行于17世纪后期到18世纪中叶的德人斯泰尔的燃素学说；同时使化学变化这个概念开始建立在科学的基础上。

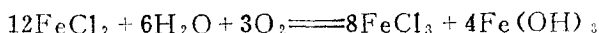
后来，人们又发现在有些反应里，氧化并没有得到氧，而是失去了氢。如硫化氢溶液暴露在空气里跟氧气反应，生成硫和水。



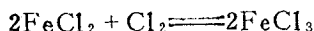
在这个反应里，硫化氢的被氧化是失去了氢，氧气的被还原却是得到了氢。这样，氧化、还原概念又有所扩大。氧化反应就是得氧或失氢；还原反应就是失氧或得氢。这个概

念虽然是表现的、浅显的，但是今天也仍然没有失去它的意义。许多有机化学和生物化学的氧化-还原反应常常是直接以失氢、得氢来衡量的，如在光合作用里，水的被氧化是失氢，二氧化碳的被还原是得氢。

氧化、还原的概念后来又进一步扩展到除了氧气以外的非金属，如氯气、硫等的反应。氯化亚铁溶液容易在空气里被氧化成三氯化铁，这是氧化反应：



但是，氯化亚铁也很容易跟 Cl_2 起反应，生成三氯化铁：



这个没有氧气参加的化学反应显然也应该作为氧化反应来看，因为同样生成了氧化产物 FeCl_3 。同时，还原反应的概念也得到了相应的扩展。如：

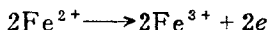


氯化汞被还原为氯化亚汞，在反应过程中没有氧参加，当然也不可能失去氧，但这是还原反应。

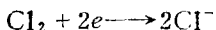
氧化-还原反应的实质究竟是什么呢？1897年英国物理学家汤姆生通过对阴极射线的研究，从实验中发现了电子的存在。1913年丹麦物理学家玻尔，在普朗克的量子假说和卢瑟福的原子行星模型的基础上，提出了氢原子结构的初步理论。后来科学家遂用电子的观点来阐明了氧化反应和还原反应的实质——电子转移的过程。氧化反应（简称氧化）的广义含意是“失去电子的作用”，而还原反应（简称还原）则是“得到电子的作用”。这样，就比过去必须从含氧与否、得氢与否的狭隘观点来给氧化-还原反应下定义要科学得多和

深刻得多了！

我们仍然以氯化亚铁跟氯气反应为例：

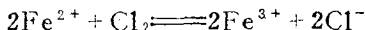


这种失去电子的反应叫做氧化反应。



这种得到电子的反应叫做还原反应。

把上面两个反应合成一个离子反应方程式



从上式中可以看出带有 2 个正电荷的铁离子失去一个电子被氧化成带 3 个正电荷的铁离子时，氯分子中的氯原子必然要得到电子被还原成带 1 个负电荷的氯离子。这就是说，氧化反应或者是还原反应都不能独立存在，在化学反应中，一种元素发生了氧化反应，必然有另一种元素发生还原反应，氧化反应和还原反应总是同时进行着的。我们将这样一些原子或离子把电子转移给另一些原子或离子的反应称为氧化-还原反应。

氧化反应和还原反应既互相对立，又互相依存。它们是统一于氧化-还原反应之中的。

三、氧化剂和还原剂

在日常生活中，我们经常听到杀菌剂、脱色剂等。所谓杀菌剂就是能杀灭细菌的物质，脱色剂就是能吸附色素的物质。在氧化-还原反应中能够起到氧化别种物质作用的物质是氧化剂；能够起到还原别种物质作用的物质是还原剂。

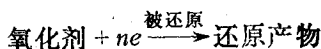
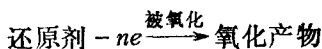
从电子得失的观点来看，在氧化-还原反应中，含有失去电子的元素的物质叫做还原剂，它能起到还原别的物质的作

用，而本身发生氧化反应；含有得到电子的元素的物质叫做氧化剂，它能起到氧化别的物质的作用，而本身发生还原反应。在反应过程中，氧化剂得到电子的总数与还原剂失去电子的总数必然是相等的。例如：

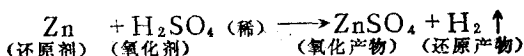


在反应过程中锌失去电子被氧化，锌是还原剂，锌失去电子的性质又称为锌具有还原性，氢元素得到了电子，氢元素被还原了（也叫发生了还原反应），氢元素夺取电子的性质称为氢的氧化性，含有这种氢的硫酸叫做氧化剂。注意，氧化剂和还原剂均是对参加反应的物质而言，凡是生成物都不能称为氧化剂或还原剂。对于生成物，如果含有失去电子的元素的物质（例如上面反应中的 ZnSO_4 ）叫做**氧化产物**；如果含有得到电子的元素的物质（如上面反应中的氢气）叫做**还原产物**。

氧化剂和还原剂在反应中的相互关系可以表示如下：



上面的化学反应就可以作如下说明：



四、怎样判断氧化-还原反应

对于一个具体的化学反应，我们怎样才能正确判断它是否属于氧化-还原反应，即是说我们应该通过什么方法来确定化学反应前后各元素是否发生了电子得失。解决这个问题

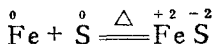
关键是要能牢记各种元素的化合价，并能灵活运用有变价情况的元素在不同的化学反应中表现出来的化合价。一般说，化学反应前后如果有元素的化合价发生了改变，这种化学变化是属于氧化-还原反应。

我们以铁和硫受热后化合生成硫化亚铁；硫在氧气中燃烧化合生成了二氧化硫；二氧化硫与水反应生成亚硫酸等三个化学反应来说明这个问题。

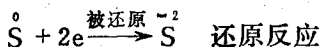
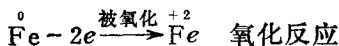
1. 写出化学反应方程式



2. 标明反应式中各元素的化合价

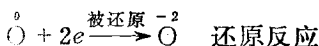
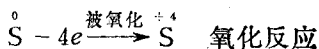
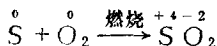
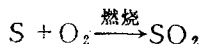


3. 因此，可以确定如下情况



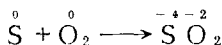
铁和硫在化学反应中化合价都已经改变，所以这个化学反应是属于氧化-还原反应。在这个化学反应中，铁的化合价升高了，发生了氧化反应，铁是失去电子，它是由 0 价升高到 +2 价，所以是失去 2 个电子（元素在反应中，化合价升高几价，它就失去几个电子）；硫的化合价降低了，发生了还原反应，硫得到电子，它由 0 价降到 -2 价，所以是得到 2 个电子（元素在反应中，化合价降低几价，它就得到几个电子）。

同理，硫在氧气中燃烧化合生成二氧化硫的情况：



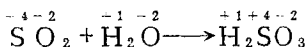
这个反应与前一个反应所不同的是：硫与铁的化合反应中，硫元素是得到电子被还原，硫是氧化剂；硫与氧气的化合反应中，硫元素是失去电子被氧化，硫是还原剂。所以硫在氧气中燃烧生成二氧化硫是属于氧化-还原反应。

上面所述各个步骤熟练之后，只要标出反应中各元素的化合价，就可以判断它是否属于氧化-还原反应了。如，只需写出：



立即判断这个反应为氧化-还原反应。

二氧化硫与水反应后生成亚硫酸，反应式如下：



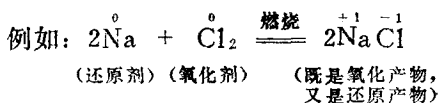
从上式中看出硫、氢、氧三元素在反应前后的化合价均没有改变，所以这个反应属于非氧化-还原反应。当然就谈不上元素的被氧化或被还原，同时也就没有氧化剂、还原剂可言。

五、氧化-还原反应的类型

1. 分子间的氧化-还原反应

我们在前面已经讲过，氧化-还原反应是一类较复杂的化学反应。根据化学反应中氧化剂和还原剂的存在情况，又可对氧化-还原反应分为三种类型：在这以前我们所举的

例子中，氧化剂和还原剂都各是一种独立的物质，也就是说在反应中，被氧化的元素和被还原的元素是分别存在于不同的分子之中，这类反应称为分子间的氧化-还原反应。

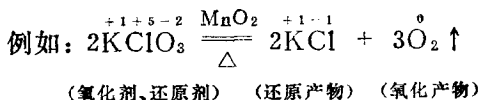


这是一类最普遍的氧化-还原反应。在反应中，电子的得失是发生在两种不同物质的分子之间。

2. 分子内的氧化-还原反应

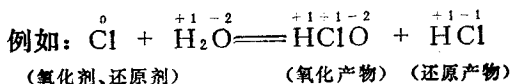
在这类氧化-还原反应中，氧化剂和还原剂同属于一种物质。此类反应分为下述两种情况：

(1) 自身氧化-还原反应



这种反应的特点是同一分子内不同元素间有电子转移。

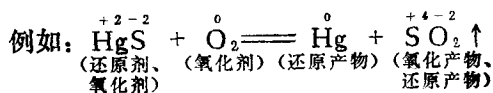
(2) 歧化反应



这种反应的特点是电子的转移不仅发生在同一分子内，而且发生在同一元素中。

3. 分子内及分子间的氧化-还原反应

这类反应的特点是分子内及分子间均有电子转移。

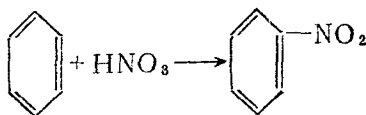
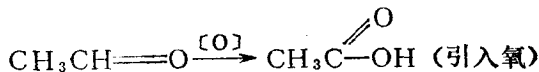


4. 有机化学中的氧化-还原反应

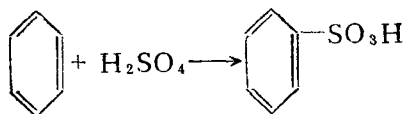
判断有机化学反应是否属于氧化-还原反应的标准，不能采用电子得失（因大多数有机化学反应中元素间不存在电子得失的问题）的办法。

有机化合物的氧化反应，广泛地来讲，是包括了向化合物中引入氧；除去氢；或引入氧的同时也失去氢。还包括了碳氢键(C—H)上的氢原子被卤素、氧、硫、氮等负性原子，以及含氧、硫、氮、卤素等原子的原子团所取代；包括了在碳碳双键(C=C)、碳碳叁键(C≡C)等不饱和键上被上述原子或原子团加成；以及与碳原子连接的上述原子或原子团被氧化，还有碳碳单键(C—C)的破裂放出CO₂等反应。这些类型的反应，均可认为是氧化反应。例如：

(1) 引入氧（氢原子被氧、硫、氯或被含氧、硫、氯原子的原子团所取代）。

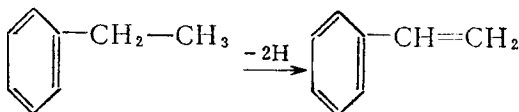
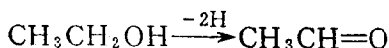


(氢原子被硝基取代)

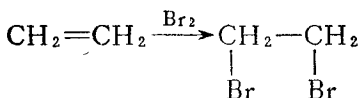
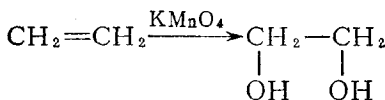
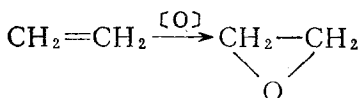


(氢原子被磺酸基取代)

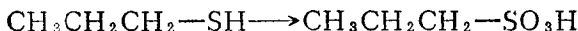
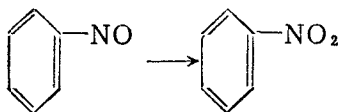
(2) 脱氢



(3) 不饱和键被氧、硫、氮、卤素及含上述原子的基团所加成



(4) 碳原子上含氧、氮、硫的原子团的氧化



在上述四类反应中，前三类反应从参加反应的有机物分子看，其中任何原子均未有化合价的变化，而只在第四类反应中，取代基团中的非碳原子有价的变化。因此，有机化合