

(英) A. G. 夏普著

华东师范大学化学系翻译组译

氧化还原原理

氧化还原原理



上海教育出版社

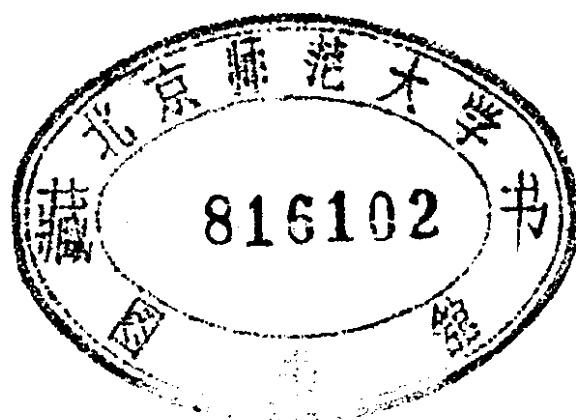
氧化还原原理

[英] A. G. 夏 普 著

华东师范大学化学系翻译组译

JY1196/22

理科阅览室



上海教育出版社

内 容 简 介

本书根据英国皇家化学学会组织编写的中学教师参考丛书第二册《氧化还原原理》SI 本 (1973 年) 译出。全书把氧化-还原的正规物理化学处理和传统的描述性无机化学的一般叙述联系起来, 对水溶液中的氧化-还原反应作了详细的定量讨论。本书还讨论了气态和固态下以及非水介质中的氧化-还原反应及其局限性; 阐明了氧化-还原标准电势表的用途; 另外还强调了其它物理化学量 (如 pH、产物的溶解度、水合能和晶格能) 与标准电势的关系。本书可作为中学教师的教学参考书, 也可作为师范院校化学系学习无机化学的参考用书。

A. G. Sharpe

Principles of Oxidation and Reduction

(Second (SI) Edition)

The Chemical Society, 1973

氧化还原原理

〔英〕A. G. Sharpe 著

华东师范大学化学系翻译组译

上海教育出版社出版

(上海永福路 123 号)

总发行所上海发行所发行 上海群众印刷厂印刷

开本 787×1092 1/32 印张 1.5 字数 32,000

1981 年 5 月第 1 版 1981 年 5 月第 1 次印刷

印数 1—18,500 本

统一书号: 7150·2469 定价: 0.16 元

代 序

1959年英国皇家化学学会创办了发表教师专题论文的丛书。该丛书一开始就以中学教师为对象,并针对中学教师的特点,深入浅出地介绍化学专业知识,以提高中学化学教学质量。但到后来,这些书的对象和内容都远远超过中学的范围。到目前为止,该丛书出版了三十多册,有的还多次修订再版。根据我国的实际情况,我们选译了其中的氧化还原反应、硅化学及其应用、生物无机化学引论等等,并将陆续出版,供广大中学教师参考。参加翻译工作的有陈学民、徐新隆、龚良初、任家瑛、陈龙武、朱传征、戴环(上海教育学院)等,由顾仲钧、周乃扶、杨绍钟等最后校阅。由于时间和水平的限制,难免有不妥之处,谨请读者指正。

华东师范大学化学系翻译组

1980年10月

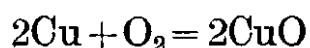
理科阅览室

目 录

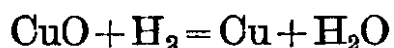
1. 引言	1
2. 氧化-还原的电子理论	4
电子在氧化-还原反应中的作用	4
氧化-还原反应的化学计算	6
3. 水溶液中氧化-还原的定量讨论	12
标准电极电势	12
初生态氢	22
非标准状况下水溶液中的电极电势	25
容量分析中的氧化-还原反应	28
歧化作用	31
氧化态的稳定性	33
决定电极电势大小的因素	34
水溶液中氧化-还原反应的机理	38
4. 气态和固态下以及非水介质中的氧化-还原	40
进一步阅读的建议	44

1 引 言

氧化这个术语最初用于金属和氧化合生成金属氧化物，例如下列方程式表示的反应。



它的有关除去氧的(如用氢或碳去氧)逆反应，叫做氧化物的还原。如果在第一句中用“元素”代替“金属”这个词，则由方程式



所代表的反应，也可以看作是氢的氧化。这个简单的反应说明一个重要的设想：如果考虑铜和氢一同争夺有限量的氧，而氢得到氧，那么氢是较强的还原剂。这样根据元素的还原能力，钙还原氧化铜和水，氢还原氧化铜但不能还原氧化钙，就有可能把这三个元素排成一个顺序，这个还原顺序是钙 > 氢 > 铜。可是这样一个顺序实际上是定性的；更严格的处理需要在一定条件下比较它们的还原能力并给予有关数据，这些将在以后讨论。

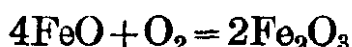
现在简短地叙述原来定义的一些引伸。化合物象元素一样也可以被氧化：一氧化铅在空气中加热到 450°C 时变成氧化物 Pb_3O_4 ，亚硫酸钠溶液被空气里的氧缓慢氧化而变成硫酸钠。既然通常用氢来除去氧化物里的氧，那么加氢到一个元素或化合物中去就相当于那个元素或化合物的还原，并且这个概念还用于在适当的条件下用氢使溴变成溴化氢或使乙醛变成乙醇。脱氢也是氧化，如按照反应式



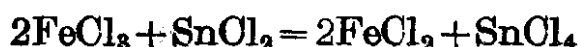
在 300°C 时, 乙醇在铜的催化下脱氢。但是, 氧化和还原这些术语并不局限于只包括氧或氢的反应。氧化亚铁和氧化铁相当于亚铁盐和铁盐, 反应



类似于反应

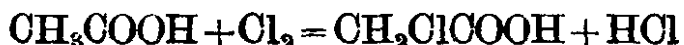


可以看作是氯化亚铁被氧化成氯化铁。用氯化亚锡还原氯化铁



还包括一个互为补充的反应, 氯化亚锡被氧化成氯化锡。含氧盐则可以按下述方式考虑: 硫酸亚铁能用 $\text{FeO} \cdot \text{SO}_3$ 表示, 即它由氧化亚铁和三氧化硫组成; 如果用酸性高锰酸钾溶液处理, 它就变成硫酸铁 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_3$, 这是个明显的氧化反应, 结果是增加了硫酸根对铁的比。应该注意到, 在这些反应中只有铁的化学性质起了变化, 氯离子和硫酸根的化学性质没有改变。同样, PbO 变成 Pb_3O_4 时, 实际上只是铅被氧化, 虽然氧化物中 O^{2-} 离子数改变了, 但它的本质并没有变。

因此, 氧化可以重新定义为氧、氯或类似的非金属成分的增加, 而还原则定义为除去上述成分或者增加氢或金属成分。但是把这个定义用于有机反应, 有时却引起了一些混乱, 多数有机化学家都倾向于认为反应



是取代反应, 但这也是醋酸氧化成一氯醋酸的反应。如果考虑这个反应里的无机反应物和产物的性质——氯的氧化能力消失了, 这个氧化作用是显而易见的。

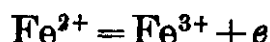
引起氧化和还原的物质, 分别叫氧化剂和还原剂。检验

氧化剂的标准是看它从酸性碘化钾溶液中释出碘的能力以及把亚铁盐氧化成铁盐的能力；而作为还原剂则是看它在酸性溶液中把高锰酸盐变成亚锰盐和把重铬酸盐变成铬盐的能力。然而决不应忘记,这些概念是相对的。例如,亚硝酸被碘化物还原成氧化氮,而它又能被高锰酸盐氧化成硝酸。铁盐能把氢碘酸氧化成碘,但却不能把盐酸氧化成氯。高锰酸钾不能用来测定盐酸溶液里的亚铁离子(非常特殊的条件除外),因为它会释放出盐酸中的氯,而在这种情况下重铬酸钾是良好的试剂。因此要正确理解氧化-还原问题,就需要对氧化能力作定量的说明。

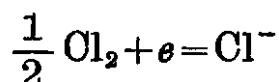
2 氧化-还原的电子理论

电子在氧化-还原反应中的作用

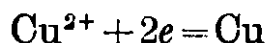
鉴于大多数无机化合物(如盐以及强酸和强碱)能在水溶液中离解,由此引出氧化-还原反应的新见解。例如,在溶液中氯化亚铁和氯化铁分别离解成 Fe^{2+} 离子和 Cl^- 离子以及 Fe^{3+} 离子和 Cl^- 离子(实际上是水合离子,但这一点在这里无关紧要)。因此亚铁离子氧化成铁离子可以简单地用方程式



表示;如果氯是氧化剂,那么互为补充的还原反应是



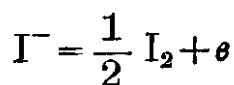
金属锌和硫酸铜溶液一起振荡时析出铜,这两个反应可以写成



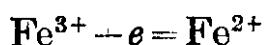
这里锌被氧化而铜离子被还原。所以,氧化是失去电子,还原是得到电子。

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,

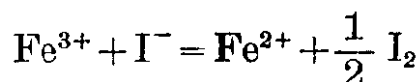
同时在另一个烧杯里生成亚铁离子(可以加入铁氰化钾溶液检示)。发生的变化分别是



和



总反应是



还可以用类似的方式解释丹聂尔(Daniell)电池产生的电动势, 它的总反应是

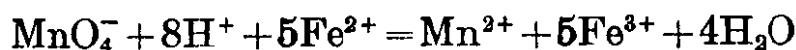


然而并非所有的氧化-还

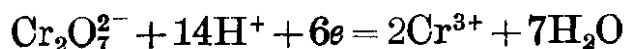
原反应都只是涉及电子的转移。硫酸溶液中的高锰酸钾被还原成亚锰盐时, 显然锰-氧键断开了, 氢离子的作用在下列方程式中表示得很清楚。



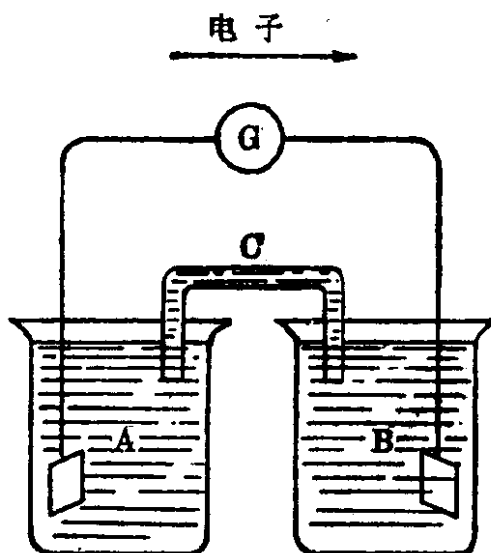
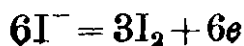
既然一个高锰酸根离子能得到五个电子, 一个 Fe^{2+} 离子氧化成 Fe^{3+} 离子时要失去一个电子, 那么在酸性溶液中高锰酸根离子和 Fe^{2+} 离子间的总反应(在反应中电子的得失必须相等)就可以用下列方程式表示。



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



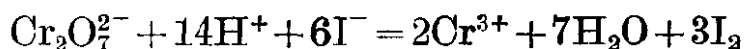
和



A—碘化钾溶液, B—氯化铁溶液, C—盐桥, G—电流计

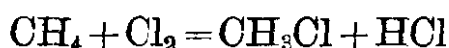
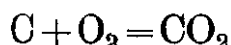
图1 氧化-还原反应中的电子转移

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:



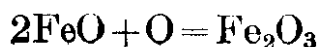
一般认为, 原子转移是伴随着分子中原子周围的电子变化的。例如, 甲烷中碳原子周围的电子分布密度比氯甲烷中碳原子周围的电子分布密度高, 因为氯甲烷中的氯原子在一定程度上吸引碳原子中的电子。氧化-还原反应的最有成效的研究是那些涉及离子的反应(原因见后), 因此本书主要讨论这类反应。在判断一个模型的科学价值时(这里指氧化-还原模型), 应该承认, 最重要的问题不是“它是不是普遍适用”, 而是“在相互关联方面和推论方面是不是的确有用”。按照这个标准, 氧化-还原的电子理论肯定是成功的, 不能用它来满意地讨论所有的氧化还原问题, 就成为次要的了。

氧化-还原反应的化学计算

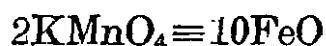
大多数简单的无机化学反应(尤其在定量分析方面)可以简便地用上述的离子-电子法来平衡, 但是还有另外两个推导化学计算关系的方法也要提出来。作为氧的来源, 高锰酸钾(在酸性溶液里)可以表示成



如果铁的氧化用下式表示,



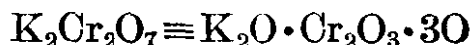
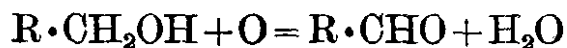
显而易见



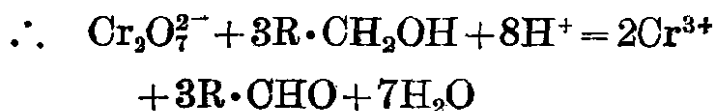
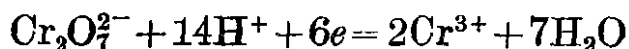
结果和前面得到的完全相同。重铬酸钾同样可以表示成



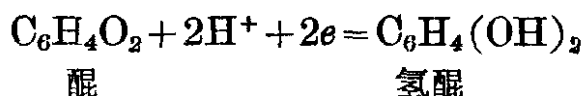
这个方法迅速得出氧化剂高锰酸盐和重铬酸盐反应的化学计算关系，因而对初学者很有用。但是它也有严重的缺陷，例如，它没有确切地表示出发生反应的条件，没有指明高锰酸盐的氧化能力取决于氢离子浓度，这一点将在后面阐述。另一方面，对于有氧向共价键分子转移的反应的化学计算关系，这是最有用的方法，例如，将伯醇氧化成醛所需的重铬酸钾量，通常用下列关系式计算。



而不用下列各式计算。



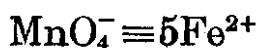
然而，在醇的氧化中产生氢离子，这一点非常重要。跟它相似的反应



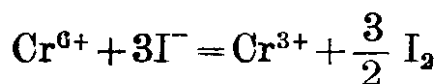
是测定氢离子浓度时用的醌氢醌电极的电极反应式。

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 $\text{K}^+\text{Mn}^{7+}(\text{O}^{2-})_4$ 。这样，

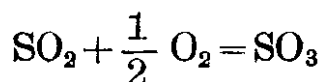
在酸性溶液中高锰酸钾被亚铁还原的反应相当于 $\text{Mn}^{7+} \longrightarrow \text{Mn}^{2+}$ 的变化, 并再次导出化学计算关系



用重铬酸盐(Cr^{6+} 的衍生物)氧化碘化物表示成



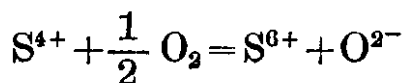
反应



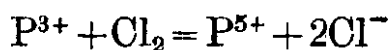
和



可以象前面提到有电子转移的氧化-还原反应那样, 用



和



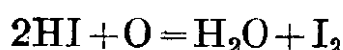
来表示。但是必须明了, 这仅仅是一种表述反应的方法, 这些化合物并没有离子结构。此外, 在考虑两个非金属性很强的元素组成的化合物时会出现困难; 这时要用到表示元素电负性递增的顺序($\text{Cl} < \text{O} < \text{F}$), 按照这个顺序, 例如 OF_2 看作是 $\text{O}^{2+} + 2\text{F}^-$, 而 OCl_2 看作是 $2\text{Cl}^+ + \text{O}^{2-}$ 。标明象 HN_3 和 $\text{S}_5\text{O}_6^{2-}$ 那样复杂的化合物或离子里的各个原子的氧化态是费时的和不必要的, 因为即使不了解反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

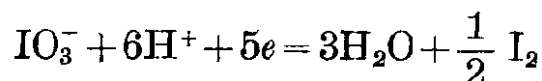
常叫做三价),可是它却和六个氰根相连。但是如果初步用一下这三个概念,就可以避免这类混乱:氧化态的定义如上所述,配位数表示紧密相邻的原子数,价表示生成键的数目(一个键相当于共用一对电子)。我们可以看到,氧化态的值和配位数可以直接从实验测得,而化合价必须推断,它是现代化学深入研究的一个重要的基础。在铁氰离子中,铁的氧化态是+3,配位数是6,它的化合价(如果铁-碳键是单键)也是6。在二氧化碳分子里,碳的氧化态和化合价(结构是 $O=C=O$)都是4,它的配位数是2。在羰基化镍中(金属镍和一氧化碳的衍生物),镍的氧化态是零,配位数是4,而它的化合价,在镍-碳键(单键、双键或居间的)的本质的争论未解决之前是不知道的。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。

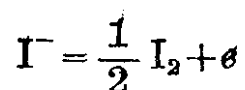
通常在元素的名称或符号后用罗马数字表示氧化态,例如,铁(II),Mn(VII),氯化铜(I),但象平衡方程式一类的算术运算,则采用更熟悉的阿拉伯数字。

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。在稀酸中,这个反应的产物是碘和水。碘酸钾可看作是 $K_2O \cdot I_2O_5$, 反应式是



用离子-电子法,类似的反应式是

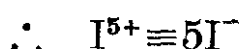




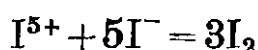
或



用氧化态法, 这些变化可表示成

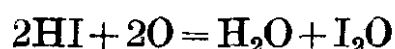


或

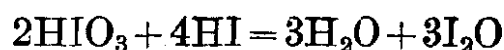


然而, 只有第二个方法的推导指明反应相对于氢离子或者相对于碘酸根离子和碘离子的定量情况。

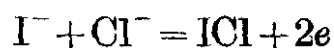
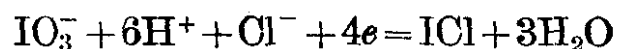
把碘酸钾加到对于盐酸浓度不低于 $3M$ 的碘化物溶液时, 一个不同的反应发生了: 开始时有碘生成(可以加四氯化碳来检示), 但是到终点时碘完全变成一氯化碘*。根据氧的转移来考虑这个反应, 这个物质就象是(假定的)氧化物 I_2O 的氯化物, 并导出方程式



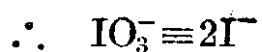
或



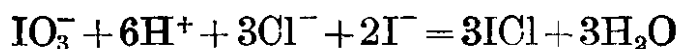
另外, 由离子-电子法得出



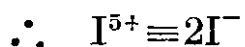
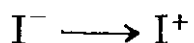
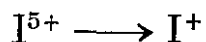
* 严格地讲是变成 $(H_3O)^+ (ICl_2)^-$ 酸, 即 $ICl + HCl + H_2O$; 事实上, 到滴定的终点, 几乎所有的碘都在水层里。



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。

3 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 M^{z+} 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°C 。在 25°C 时, 如果溶液中该金属离子的活度是 1, 这个电势差叫做 $M^{z+}(\text{水溶液})/M$ 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。

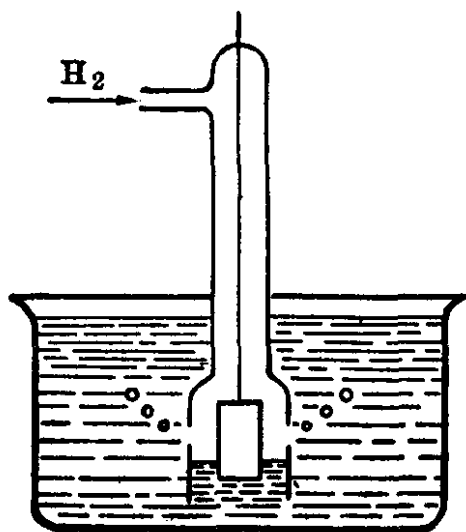


图2 标准氢电极

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 摩尔浓度)中, 然后不断通入压强是 1 大气压的氢气, 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)是恒定