

氧化还原反应

第七章 氧化还原反应

化学反应基本可以分为两类：

一类在反应过程中，有电子转移或氧化数变化的反应，称为氧化还原反应。



另一类在反应过程中，没有电子转移或氧化数变化的反应，称为非氧化还原反应。



氧化还原反应

- 远古时代，**燃烧**这一最早被利用的氧化还原反应促进了人类的进化。
- 地球上，植物通过**光合作用**每年储存了大约 10^{17} kJ 能量，同时将 10^{10} t 碳转化为碳水化合物。
- 人体中氧通过与血红蛋白的结合形成**氧合血红蛋白**，并在需要时缓慢释放，**氧化葡萄糖**，**放出能量**。
- 现代社会，金属冶炼、高能燃料和众多化工产品的合成都涉及氧化还原反应。

一、氧化还原反应的基本概念

1. 氧化数

失去电子的过程称为**氧化**，得到电子的过程称为**还原**。



氧化数是化合物中的某一个元素相对于该元素的单质 得到或失去的电子数量。

氧化数是假设把化合物中成键的电子都归电负性大的原子，从而求得原子所带的形式电荷的数值，此**电荷数值**即为该原子在化合物中的氧化数。

确定元素原子氧化数的规则：

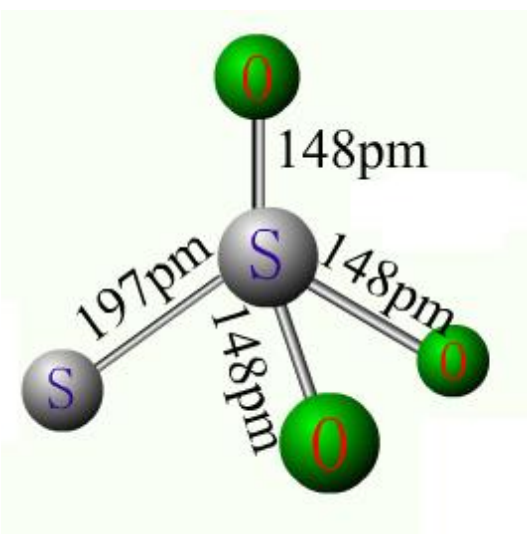
1. 单质的氧化数为零。
2. 氧的氧化数在正常氧化物中为-2，在过氧化物中为-1，超氧化物中为-1/2。
3. 氢除了在活泼金属氢化物中为-1外，在一般化合物中皆为+1。
4. 在共价化合物中，将属于两原子的共用电子指定给电负性更大的原子后，在两原子上形成的电荷数为它们的氧化数。
5. 在化合物中所有元素氧化数的代数和，在多原子分子中为零，在多电子离子中等于离子所带的电荷数。

H_2O_2 中O的氧化数为-1

KO_2 中O的氧化数为-1/2

$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 中Cr的氧化数为+6

Fe_3O_4 中Fe的氧化数为+**8/3**， $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeO}$ 称为平均氧化数



中心S原子为+6，配位S原子为-2价，其平均氧化数为+2。

氧化数可以是正数，也可以是负数，分数

化合价与氧化数的区别

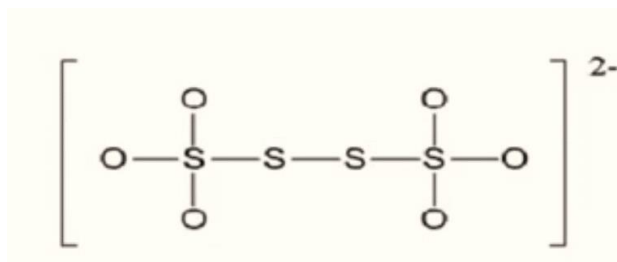
化合价中的价是键数，与得失电子没有直接关系，氧化数和电化学有关

例子： H_2 氢气分子中H的价是二，氧化数是零

氧化数因环境而异，而价是相对比较固定的

例子： H_2O 和 H_2O_2 分子中O的氧化数是-2和-1.

而两个分子中的价都是二（氧的价态是2，表明它喜欢成两根键）

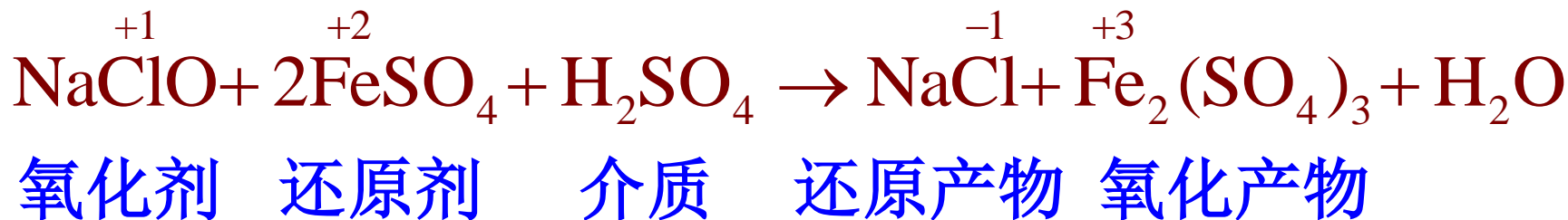


$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ 中的S成键不同，中间的两个S是二价，边上的两个S是四价
而分子中的氧化数一般都是一个平均值（2.5）

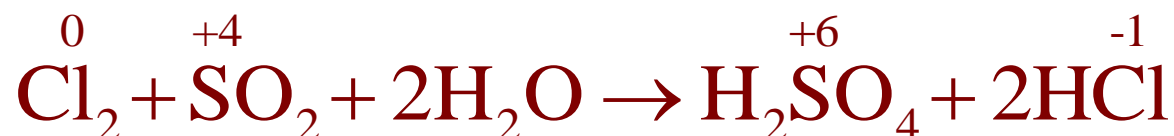
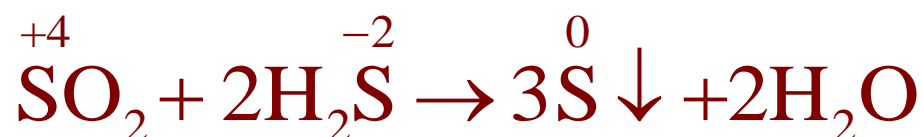
2. 氧化剂和还原剂

在氧化还原反应中，氧化数升高的物质叫**还原剂**。还原剂使另一种物质氧化数降低，本身被氧化，它的反应产物叫**氧化产物**。

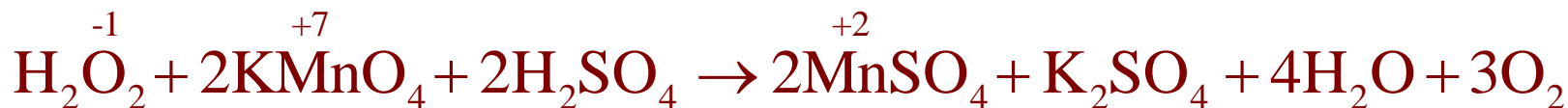
氧化数降低的物质叫**氧化剂**。氧化剂使另一种物质氧化数升高，本身被还原，它的反应产物叫**还原产物**。



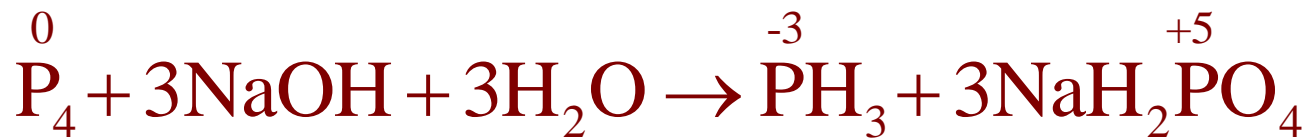
如果一个元素原子有几种氧化数，氧化数高的一般是**氧化剂**，氧化态低的一般是**还原剂**。



氧化剂和还原剂是相对的，在某一反应中是氧化剂，在另一反应中就可能是还原剂。

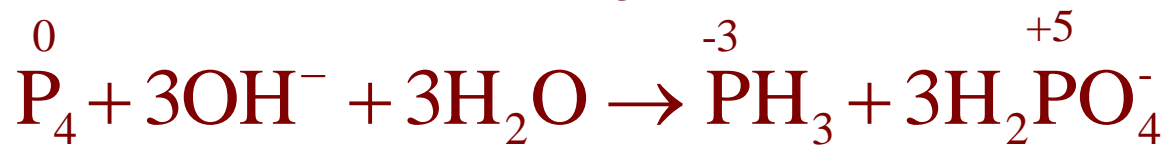
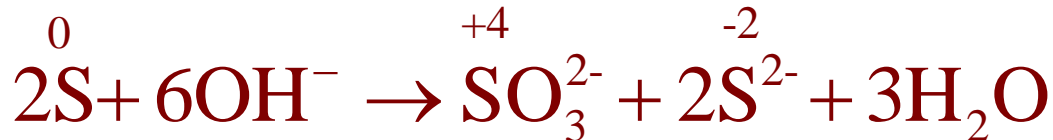
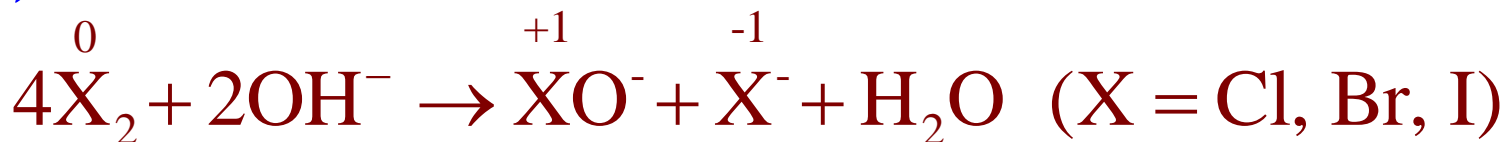


在一反应中，某物质可能同时既是氧化剂，又是还原剂，这类反应称为**歧化反应**。

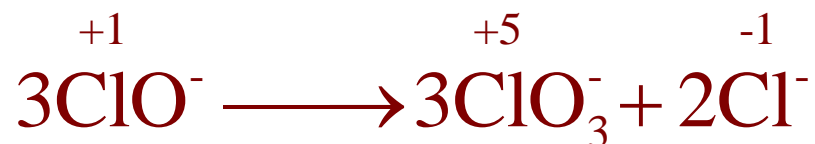
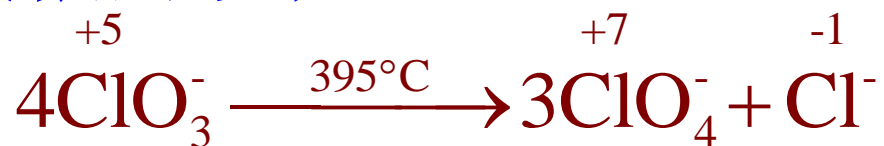


歧化反应的类型：

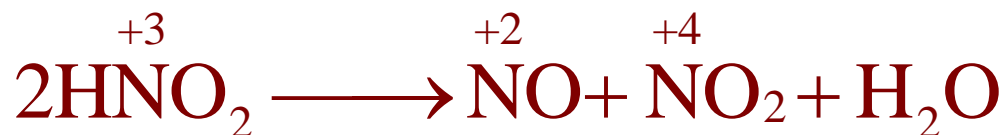
(1) 单质的歧化



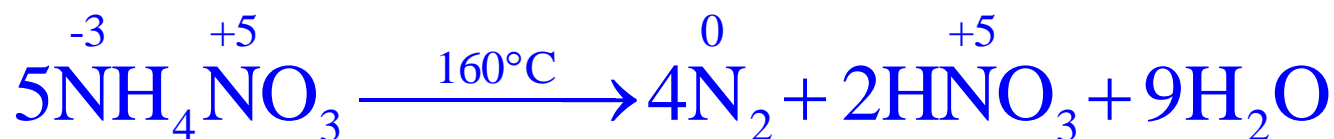
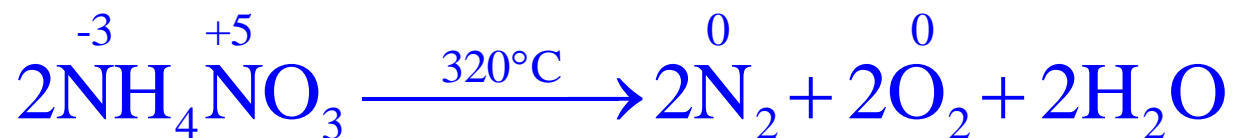
(2) 含氧酸根的歧化



(3) 含氧酸的歧化

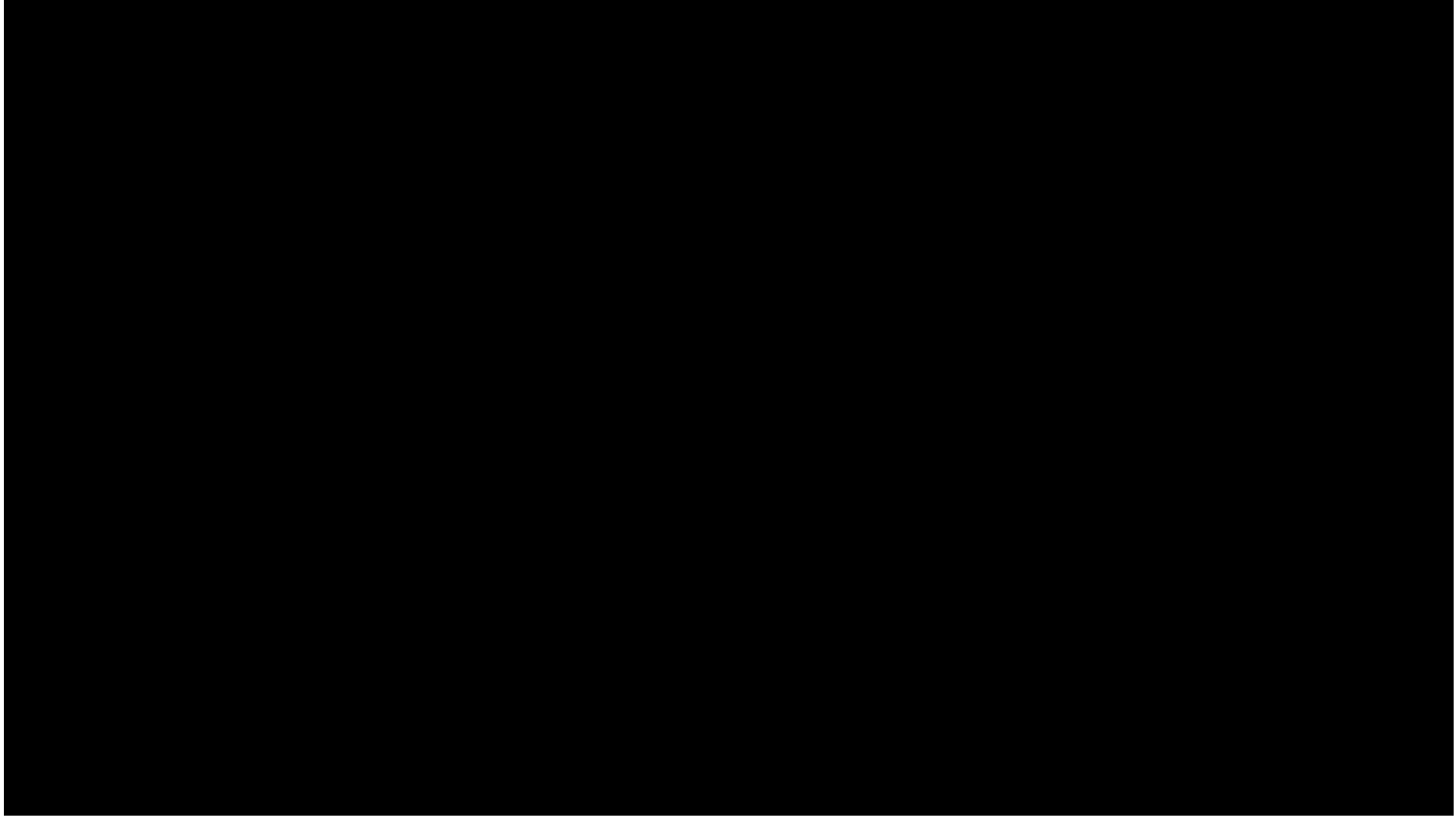


歧化反应的氧化数升降变化发生在同种氧化态的同一种元素上，欲发生歧化反应，此元素必须具备至少三种氧化态。



起氧化作用和还原作用的**中心原子**，并非发生在 NH_4NO_3 的**同一种价态**的N原子上。

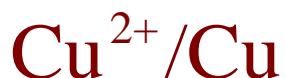
**NH_4^+ 中 N 起还原作用，氧化数升高，
 NO_3^- 中N起氧化作用，氧化数降低，这种反应不是歧化反应。**



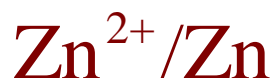
3. 氧化还原电对

在氧化还原反应中，氧化剂在反应中氧化数降低，其还原产物具有弱的还原性，是弱的还原剂。还原剂在反应中氧化数升高，其氧化产物具有弱的氧化性，是弱的氧化剂。

两个共轭的氧化还原体系称为氧化还原电对：



氧化剂/还原剂



氧化剂/还原剂



氧化还原电对在反应过程中，**氧化剂**降低氧化数的趋势越强，它的氧化能力就越强，其共轭的还原剂还原能力越弱。

同理，**还原剂**还原能力越强，其共轭氧化剂氧化能力就越弱。



强氧化剂 弱还原剂



弱氧化剂 强还原剂

标准写法：氧化型 + ne = 还原型 （构成共轭关系）

氧化剂和它的共轭还原剂，或还原剂和它的共轭氧化剂之间的关系，可以用**氧化还原半反应式**表示：



$\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ 和 $\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_3^{2-}$ 两个电对在酸性介质中的半反应式为：



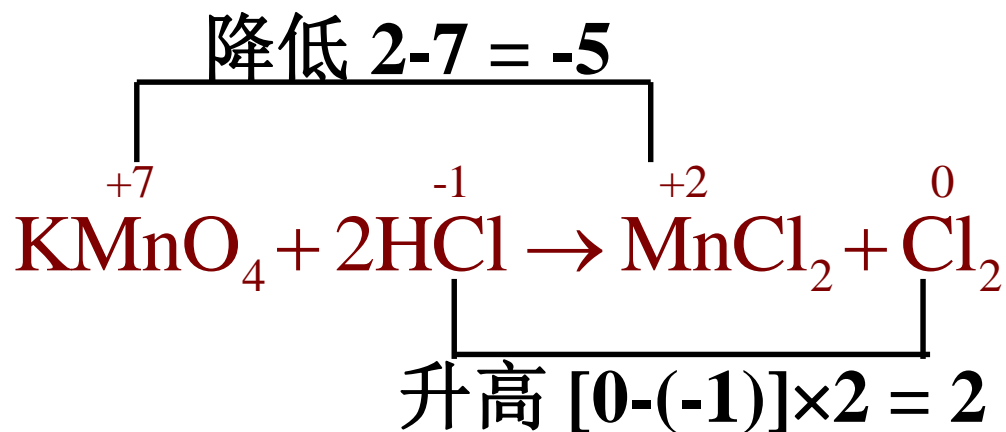
二、氧化还原反应方程式的配平

1. 氧化数法

1) 首先写出反应物和生成物的化学式

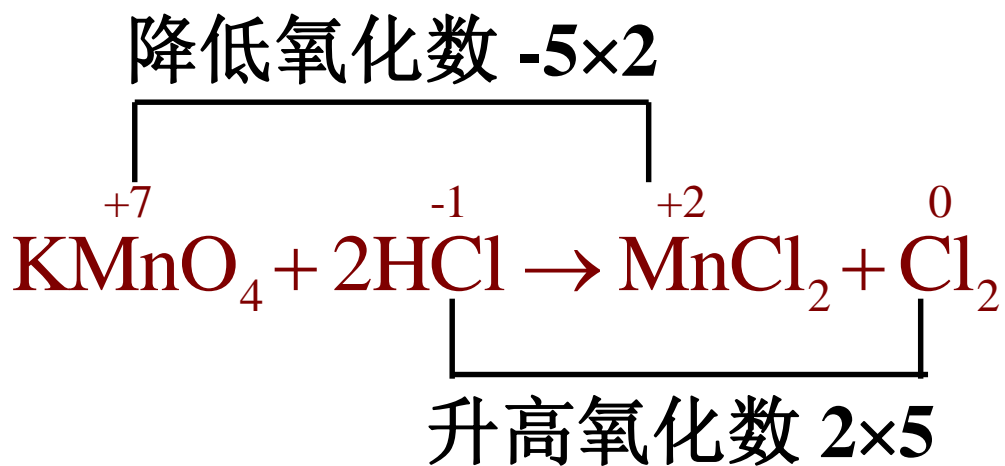


2) 找出氧化剂中原子氧化数降低的值和还原剂中原子氧化数升高的值。



3) 调整系数使氧化数的变化相等。

氧化剂中元素氧化数降低的数值，与还原剂中元素氧化数升高的数值必须相等，求它们的最小公倍数，在氧化剂和还原剂前乘以相应的系数。



4) 配平反应前后氧化数没有变化的原子个数。

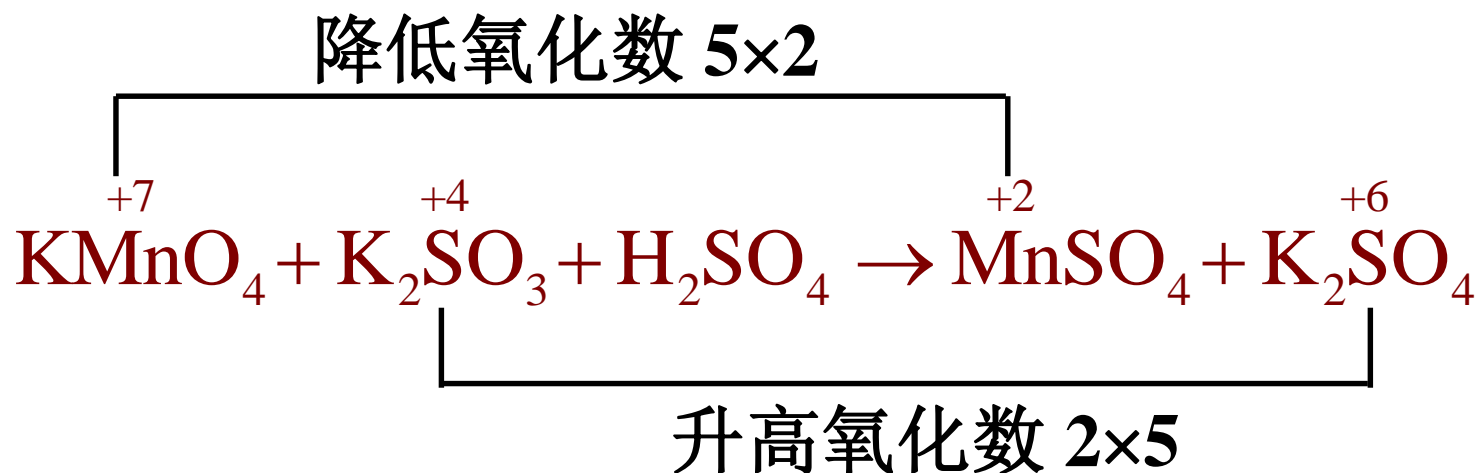


- ✓ 氧化剂和还原剂的氧化数变化必须相等
- ✓ 方程式两边的各种元素的原子数必须相等

- ✓ 如果反应物中多氧，在酸性介质中，可以加 H^+ (使 O 变成水)，少氧可以加 H_2O (用水补充 O 生成 H^+)。
- ✓ 在碱性介质中，反应物中多氧可以加 H_2O (使 O 变成 OH^-)，少氧可以加 OH^- (补充 O 变成水)。
- ✓ 中性介质可以产生酸或碱，反应物中多氧或少氧可以加 H_2O 配平。

例1：写出高锰酸钾和亚硫酸钾在酸性溶液中配平的反应方程式。

步骤：首先写出反应物和生成物；找出氧化剂和还原剂中氧化数变化的最小公倍数，调整系数使氧化数的变化相等。





原子个数配平，一般先看K原子和 SO_4^{2-} 个数，将它们的系数确定后，再进行H和O的配平。

K: 左12，右10，故 K_2SO_4 系数为6

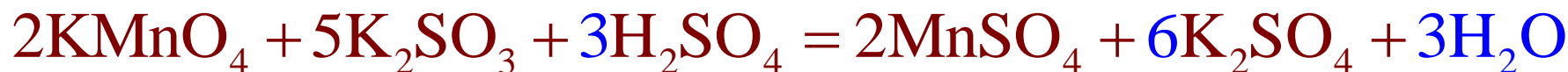


SO_4^{2-} : 左5，右8，故 H_2SO_4 系数为3

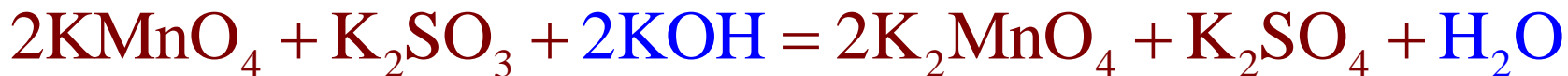
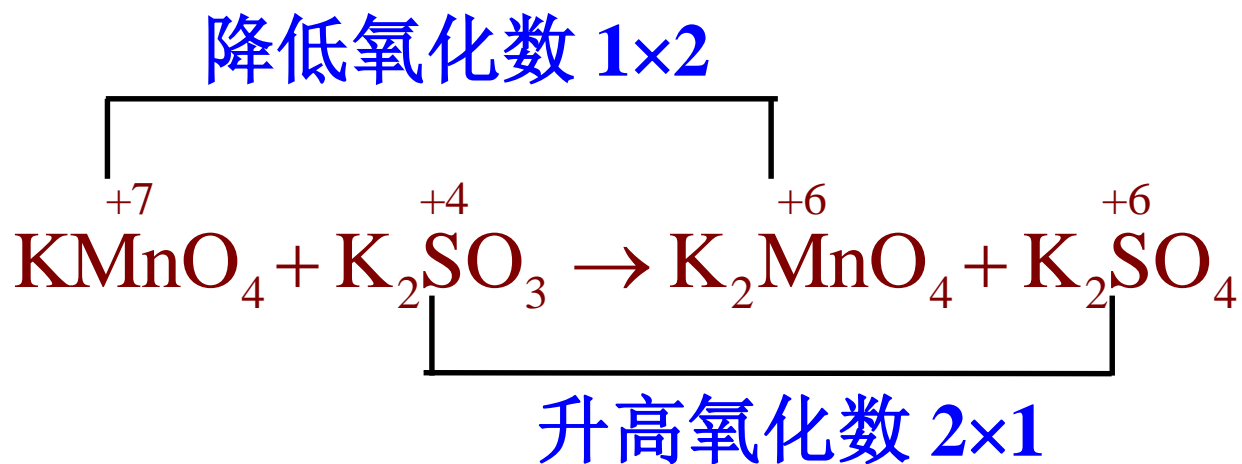


H: 左6，右0，

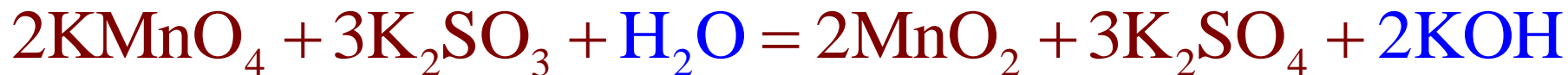
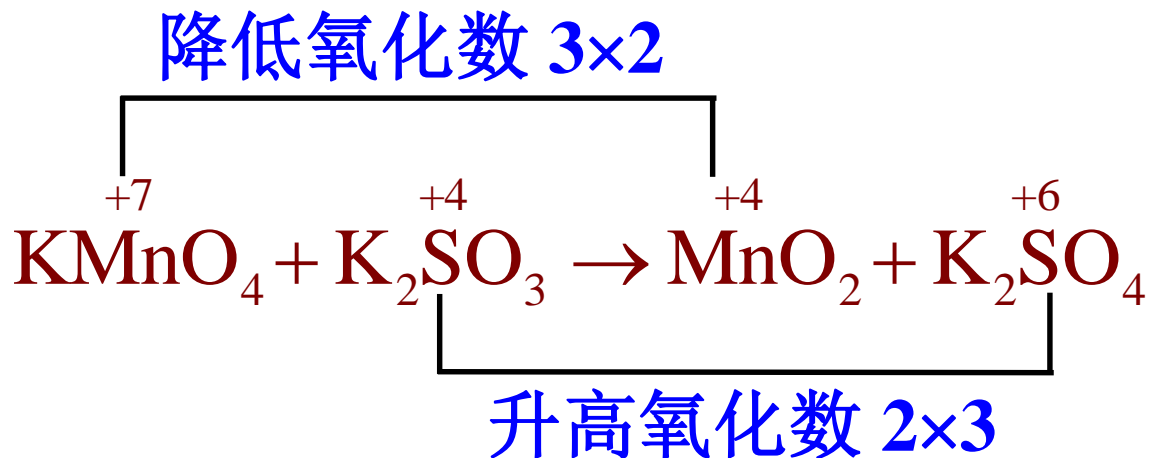
O: 右边少3



例2： 写出高锰酸钾和亚硫酸钾在碱性介质中生成锰酸钾和硫酸钾配平的反应方程式。



例3：写出高锰酸钾和亚硫酸钾在中性溶液中生成二氧化锰和硫酸钾配平的反应方程式。



配平最关键的步骤：使氧化剂和还原剂中有关元素的氧化数相等。

难点：常发生在**未发生氧化数变化**的原子配平上，特别是H、O原子的配平。

氧化数法的优点：不仅可以配平水溶液中的反应，也适用用非水溶液、高温反应。

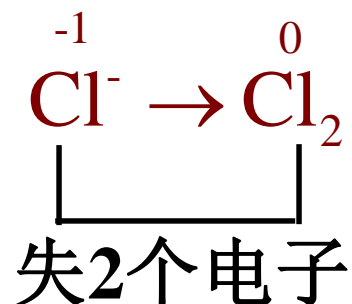
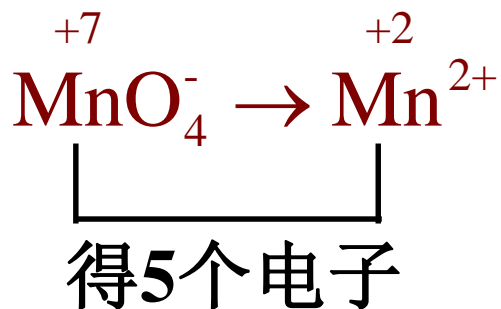
2. 离子-电子法

离子电子法是将反应式改写为半反应式，先将半反应配平，然后将半反应加合起来，再消去其中的电子数完成的。

1) 首先将反应物和生成物以离子形式列出。



2) 将方程式分为两个半反应。



3) 加一定数目的电子使半反应两端的原子数和电荷数相等。

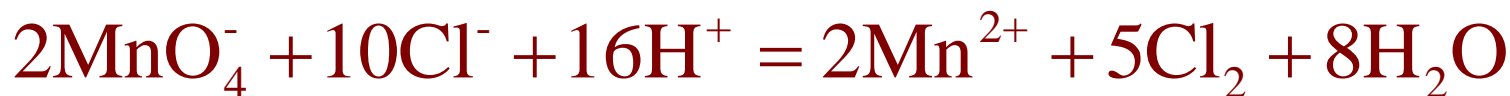


酸性介质，反应物多O，加H⁺使之生成水。

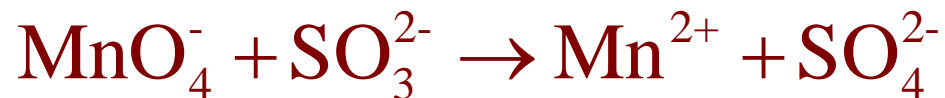


如果在半反应中反应物和产物的O原子数不同，可根据反应条件(酸、碱、中性)在半反应式中加H⁺、OH⁻、H₂O，使两侧O原子数和电荷数均相等。

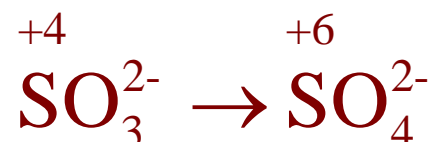
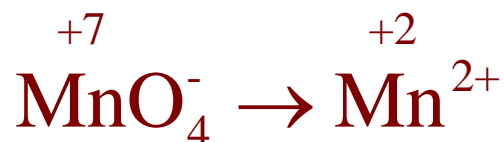
4) 氧化剂获得的电子数必须等于还原剂失去的电子数，将2个半反应合为配平的离子方程式。



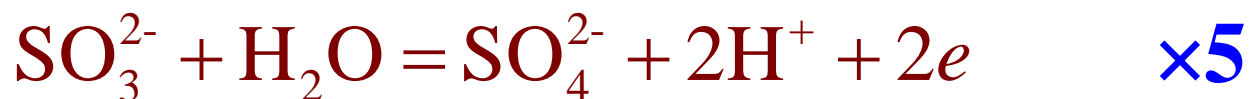
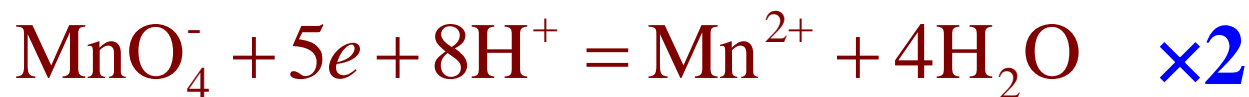
例4：在酸性介质中，配平反应



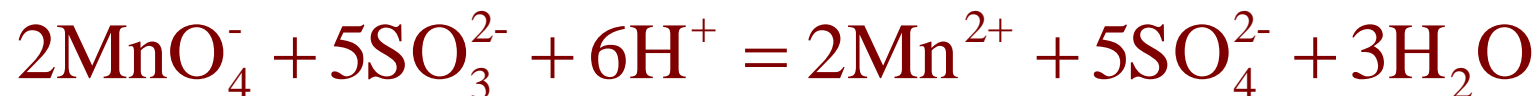
写出半反应式：



配平半反应式：



根据电子得失的最小公倍数：



例5：在碱性介质中，配平反应



写出半反应式：



配平半反应式：



根据电子得失的最小公倍数：



例6：在酸性介质中， MnO_4^- -氧化丙醇 $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ 为丙酸 $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$ ，配平该反应。

写出半反应式：



配平半反应式：



根据电子得失的最小公倍数：

