

Chimie Avancée III
高等化学 III
(AC5-AC6&OC4-OC5)

S.MALET,J.LIU

Pris par F.YANG

如有问题联系作者

Email: 2023100038@mail.buct.edu.cn

AC5 RÉACTIONS ACIDO-BASIQUE

水溶液的酸碱反应

1. 酸碱理论(Les Définition de Acid & Base)

常用的酸碱理论有四种，分别是 Arrhénius 水溶液酸碱理论、Brønsted-Lowry 质子酸碱理论、Lewis 电子酸碱理论和 Pearson 软硬酸碱理论。

Def.¹(de AB Théorie d'Arrhénius): 水溶液酸碱理论是一种电离酸碱理论，给出可电离出 H⁺的是酸，可电离出 OH⁻的是碱。

Def.(de AB Théorie de Brønsted-Lowry): 质子酸碱理论是一种给体-受体酸碱理论，给出可给出 H⁺的是酸，可接受 H⁺的是碱。这是本章节最重要的内容。

Def.(de AB Théorie de Lewis): 电子酸碱理论是一种给体-受体酸碱理论，给出可给出电子的是碱，可电接受电子的是酸。这是有机化学部分（OC）的重要内容。

Def.(de AB Théorie de Pearson): 软硬酸碱理论是一种基于 Lewis 酸碱理论的亲和性酸碱理论，它描述了电子酸碱理论之外酸碱的结合性与极化率相关，大极化率的物种称为“软的（Mous）”，大极化力的物种称为“硬的（Durs）”。在反应过程中，酸碱亲和性表现为“软亲软、硬亲硬”。

2. 酸碱平衡(L'Équilibres Acido-Basiques)

2.1 酸碱理论的基本组成

Def.(d'un Couple de Acido-Basique): 共轭酸碱对指的是一个酸和它经过酸碱反应后的产物组成的对，在这个对中，这个反应产物称为这个酸的共轭碱（Base conjuguée），这个酸称为反应产物的共轭酸（Acide conjugué）。对于质子酸碱理论中，共轭酸碱对是形如 AH/A⁻、BH⁺/B 的物质对。

⚠ Remarque: 共轭酸碱对中应当是酸/碱的结构。

Def.(d'Amphoter): 两性物种指的是在酸碱反应中既可以作为酸也可以作为碱的物种，简单来说，在质子酸碱理论中，水可以是一个两性物种。

Def.(d'Acide fort & Acide faible): 在水溶液质子酸碱体系中，强酸指的是在

¹ Def.=Definition, 定义。

水溶液中能够完全质子化水的酸 ($pK_a \lesssim 1$)；弱酸指的是那些在水溶液中不完全解离的酸。这些酸反应的解离平衡如下：



Def.(de Base forte & Base faible): 在水溶液质子酸碱体系中，强碱指的是在水溶液中能够完全去质子化水的碱，对应共轭酸有 ($pK_a \gtrsim 13$)；弱碱指的是那些在水溶液中不完全去质子化水的碱。这些碱反应的解离平衡如下：



Def.(de Polyacide & Polybase): 在水溶液质子酸碱体系中，多元酸指的是在水溶液中能够多步解离的酸；多元碱指的是那些在水溶液中可以多步接受质子的碱。

2.2 酸解离常数、碱解离常数(Constante d'Acidité/de Basicité)以及酸度系数和碱度系数(pK_A & pK_B)

Def.(de Constante d'Acidité/de Basicité): 对于酸和碱来说，其在水溶液中的解离反应被给出：

$$\begin{cases} H_2O + AH \rightleftharpoons H_3O^+ + A^- & K_A^\circ \\ H_2O + B^- \rightleftharpoons OH^- + HB & K_B^\circ \end{cases}$$

那么这两个反应的平衡常数被定义为酸/碱的解离常数，也被称为酸/碱度常数。

Def.(de pK_A & pK_B): 酸/碱的解离常数的余对数被称为酸度系数/碱度系数，由于法语中这个概念并不独立于酸碱的解离常数，我们直接用符号称呼其：

$$\begin{cases} pK_A^\circ = -\lg(K_A^\circ) \\ pK_B^\circ = -\lg(K_B^\circ) \end{cases}$$

Pro.(de pK_A & pK_B): 越大的 pK_A 给出的酸性越弱，约大的 pK_B 给出的碱性越弱，越强的酸对应的共轭碱越弱，越强的碱对应的共轭酸越弱。

Def.(de loi de Ostwald): 越稀的溶液其电离度越大，这是因为对于解离常数有：

$$K_A^\circ = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \sim \xi = \sqrt{[HA] \cdot K_A^\circ}$$

2.3 水的自耦电离(Autoprotolyse de l'eau)

Def.(d'Autoprotolyse de l'eau & Constante d'eau): 任何纯净的弱电解质可以发生分子和分子之间的质子自递反应，这种反应被称为自耦电离。对于水来说，

自耦电离如下：



这个反应的平衡常数被称为水的离子积。

Pro.(de la Solution dans l'eau): 对于水溶液中的体系，任意一组共轭酸碱对都有下面的式子：

$$K_A^\circ \cdot K_B^\circ = K_e^\circ = 10^{-14} \quad i.e. \quad pK_A^\circ + pK_B^\circ = pK_e^\circ = 14$$

2.4 酸碱度计数值 pH 和 pOH

Def.(d'pH & pOH): 首先我们先定义算符 $p(\cdot)$ ，算符 p 描述的是一个值的余对数，因此酸碱度的两个计数指标 pH 和 pOH 被定义为水溶液中氢离子（水合氢离子）活度和氢氧根活度的余对数：

$$\begin{cases} pH = -\lg(\alpha_{H_3O^+}) \\ pOH = -\lg(\alpha_{OH^-}), \end{cases} \quad \alpha = \gamma \cdot c$$

对于稀溶液，活度约等价于浓度，因此有：

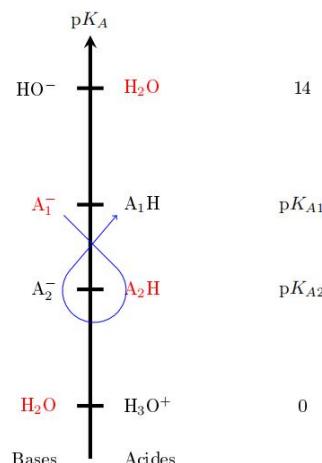
$$\begin{cases} pH = -\lg[H_3O^+] \\ pOH = -\lg[OH^-] \end{cases}$$

3. 图像方法

3.1 pKa 标尺(l'Echelle du pKa)

Def.(de l'Echelle du pKa): pK_A 标尺是用来描述酸性强弱和判断酸碱反应的工具，这个标尺应当有如下内容：

- (1) 水的两个酸碱对 pKa
- (2) 竖直指向，正方向标明 pKa
- (3) 酸在右侧，对应共轭碱在左侧
- (4) 从下往上 pKa 递增

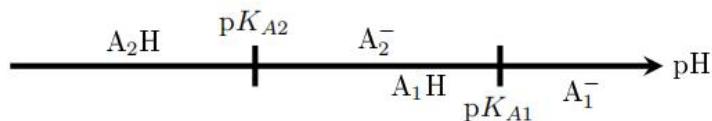


Pro1.(de l'Echelle du pK_A): pK_A 标尺中越靠下的酸酸性越强，越靠上的碱碱性越强。

Pro2.(de l'Echelle du pK_A): pK_A 标尺中连接作为反应物的酸和碱，通过其共轭的酸和碱，如果给出γ形，则说明 K 大于 1，若给出α形，则说明 K 小于 1，这是基于强酸制弱酸的规则给出的一般性规律。

3.2 主物种标尺(le Diagramme de prédominance)

Def.(de Prédominance/Majoritaire): 对于一个物种，若其处于电离[pK_{a1},pK_{a2}]之间则称为所谓的主要物种(*Prédominance*)如果处于[pK_{a1}+1,pK_{a2}-1]则称为多数物种(*Majoritaire*)，因此给出下面标尺，即主物种标尺：



一个合格的主物种标尺应当有：

- (1) 横坐标为 pH
- (2) 标尺分界是 pKa
- (3) 中间标明主要物种为什么

4. 主反应方法(Méthode de réaction prépondérante)

主反应方法是在高中我们就经常使用的方法之一，它是用于分布描述最终产物分布的方法。

4.1 主反应类型(Réaction prépondérante, RP)

主反应指的是在一个体系中最强的酸和最强的碱发生的反应，其具有下面两种类型

(1) **当量主反应(Réaction prépondérante quantitative , RPQ):** 即这个反应的平衡常数大于 1，我们认为这个反应完全反应。

(2) **控制平衡(Equilibre Contrôle , EC):** 即这个反应的平衡常数小于等于 1，我们认为这个反应不完全，整个分析列在此结束。

4.2 等效溶液(Solution équivalente)

主反应指的是在一个分析过程后，每一步的结果等价为一个新的溶液，整个溶液被看作一个新的等效溶液进行新的递归。

4.3 确定最终溶液组分的程序性操作

- (1) 画出 pK_A 标尺并标出所有必要物种
- (2) 判定主反应 RP, RP 一定是满足 γ 形和 α 形的过程
- (3) 确定主反应是 RPQ/EC (对应 γ 形和 α 形)
- (4) 若为 RPQ, 则给出等效溶液, 然后从 (1) 递归。
- (5) 若为 EC 则给出反应的反应进程表, 确认终状态的组分浓度。
- (6) 进而给出体系的所求量 (一般是 pH 值, 用 K_A 描述)

5. 缓冲溶液(Solution de tampon)

Def.(de Solution de tampon): 缓冲溶液指的是由弱酸及其盐、弱碱及其盐(这个被称为缓冲对)的混合溶液, 能在一定程度上抵消、减轻外加强酸或强碱对溶液酸碱度的影响, 从而保持溶液的 pH 值相对稳定。

5.1 Henderson-Hasselbalch 方程

Def.(de l'équation de Henderson-Hasselbalch): 这是缓冲溶液的 pH 计算公式, 其推导过程是直接使用平衡和浓度近似。

$$pH = pK_A + \lg\left(\frac{[B]}{[HB]}\right)$$

OC4 ACTIVATION & PROTECTION DES GROUPE CARACTÉRISTIQUE EN CHIMIE ORGANIQUE

有机化学中的官能团保护策略

1. 亲核活化(Activation Nucléophile)

亲核和亲电性（Lewis 理论）、碱和酸性（Brønsted-Lowry 理论）、软硬酸碱理论（H.S.A.B./Pearson 理论）的定义是已经在 AC5 中提及的。但是注意，有机酸碱一般都具有极高的 pK_A ，所以大部分反应不可在水溶液中进行。

Def.(du Nucléophilicité): 首先简单简述一下亲核性的相对大小的动力学导出，这是一个以甲醇为参照物的 Hammett 方程：

$$\rho_0(Nu) = \lg\left(\frac{k_{Nu}}{k_{MeOH}}\right)$$

其中的 ρ 是这个反应的反应常数这个值越大体系的速率越大。

对于有机反应来说，具有下面性质的物种是优秀的亲核试剂：

- (1) 是一个 LB；
- (2) 是一个软碱，或者说有好的溶剂化；
- (3) 带有负电荷；
- (4) 没有太大的位阻。

Def.(du Activation Nucléophile): 亲核活化指的是使底物作为亲核性变大的反应，基本思路是将已有基团的亲核性提升。

1.1 对于醇的亲核活化

对于醇来说，亲核活化是非常简单的。由于醇和醇氧负离子（或者叫烷氧基负离子）的亲核性可以说是天差地别，我们使用加入强碱的方法得到亲核性更强的烷氧盐：

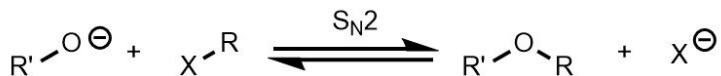


在本节中有三个方法完成这件事情：

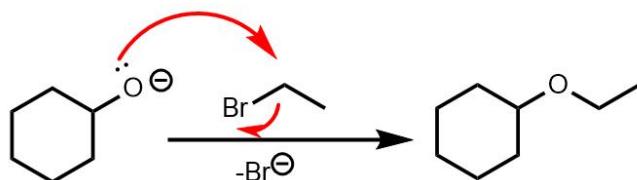
- (1) Base=Na
- (2) Base=NaH/DMSO
- (3) Base=LDA

1.1.2 Williamson 醚合成 (Synthèse de Williamson des éthers-oxydes)

Williamson 醚合成是第一个重要人名反应，通式和机理由下图给出：

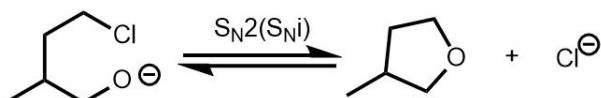


Mechanism:

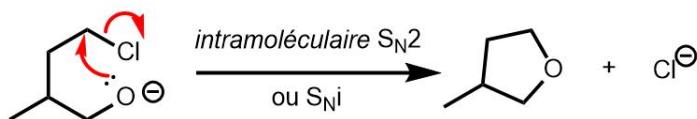


⚠ Remarque:

- (1) 亲核性: $C^I > C^{II} > C^{III}$ (S_N1) (醇盐位阻)
- (2) 竞争性: $C^I > C^{II} > C^{III}$ ($S_N1/E1$) (卤代烃动力学活性 S_N/E)
- (3) 反应变体: 卤代醇作为底物时生成环醚 (环氧) :



Mechanism:



2. 亲电活化(Activation Électrophile)

Def.(du Nucléofugacité): 离去性指的是对于一个基团来说继续呆在原位的不稳定性（或者说这个基团以某种离核体的形式离去之后底物变得更稳定的程度）。

一个好的离去基团 (Groupe partente) 就是离去性强的基团，应当是一个强 Lewis 酸的共轭碱，这意味着这个基团离去后是相当稳定的。

Def.(du Activation Électrophile): 亲电活化指的是使底物作为亲电性变大的反应，或者说，将碳中心的正电性增强的活化情形，基本思路是将已有基团的离去性提升。

对于醇来说，这个活化需要将羟基变成更容易离去的基团（形成氧正离子、形成易离去酯、换做高活性离去基团）

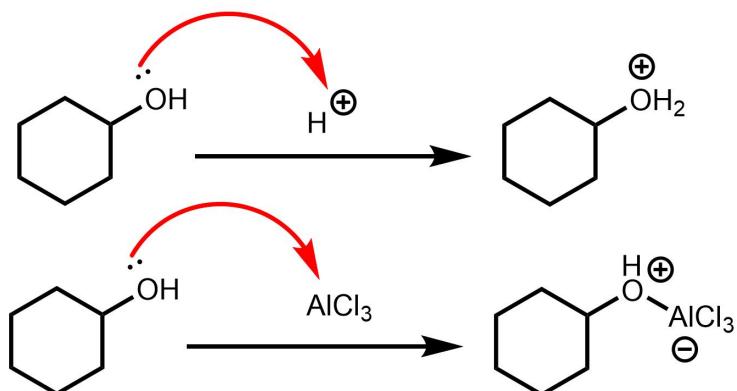
对于羰基来说，这个活化需要将羰基变为强正电荷基团（烯醇正）

2.1 原位亲电活化法(Activation *in situ*)

所谓原位活化指的是对于一个分子，在进行反应时直接在溶液中一锅反应得到的活化产物然后直接让活化中间产物直接反应的方法。

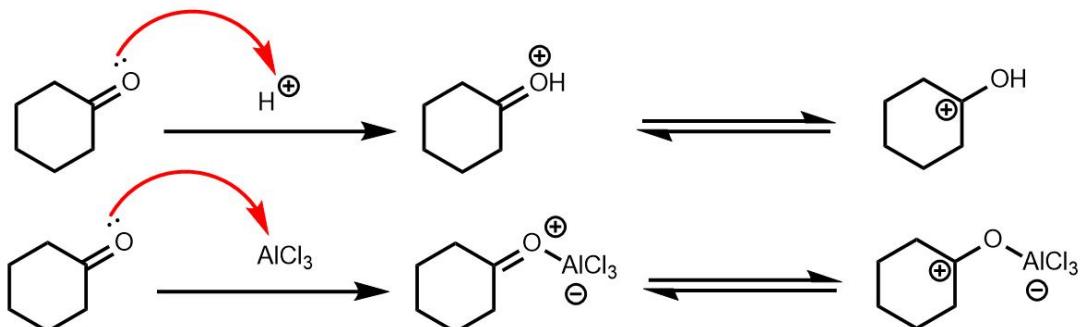
2.1.1 对于醇的情况

对于醇来说的原位活化是生成氧正离子（这个词曾被称为羊盐或者氧鎓，oxonium），即有质子化活化或者配位活化两种：



2.1.2 对于醛酮的情况

对于醛酮来说的原位活化是生成烯醇阳离子，即：



2.2 强离去基替换法

2.2.1 对于醇的情况

(1) 酯化/醚化活化法（使用酰化剂/烷基化剂制备酯（磺酸酯制备试剂 TsOH(APTS 对甲苯磺酸)、MsOH (甲磺酸)、TfOH (三氟甲磺酸)、BsOH (对溴苯磺酸)）/醚）

(2) 强 Lewis 酸活化法（使用卤化硫/磷和酰化制备卤代烃/类 Lucas 反应）

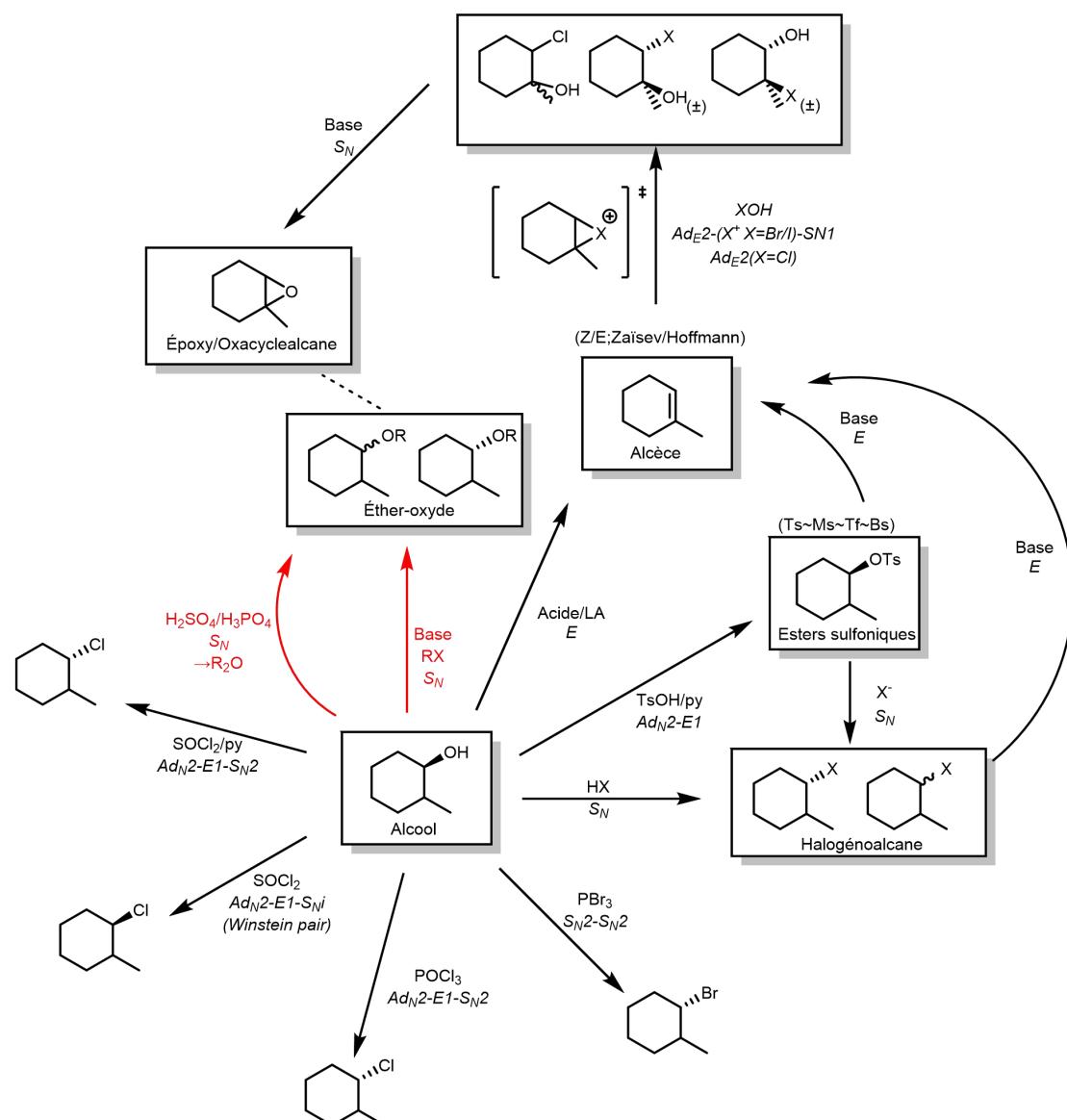
2.2.2 对于羰基的情况

(1) 形成缩羰基（缩酮 céetal/缩醛 acétal）或半缩羰基（半缩酮 hémicétal/半缩醛 hémiacétal）

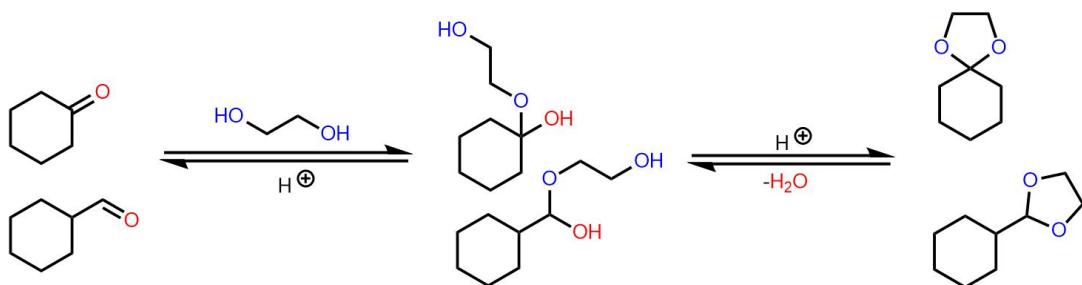
⚠ Remarque:

- (1) 羰基和醇的缩合反应是热力学控制的，这个反应几乎没有热效应，我们需要用 Dean-Stark 分水器进行回流操作得到产物，生成的缩合产物的活性更高；
- (2) 该反应的反应机理涉及到远端活化效应，即机理中作为离核体的基团是羰基氧；
- (3) 这个反应可逆。

2.3 应用（本节醇的反应图）

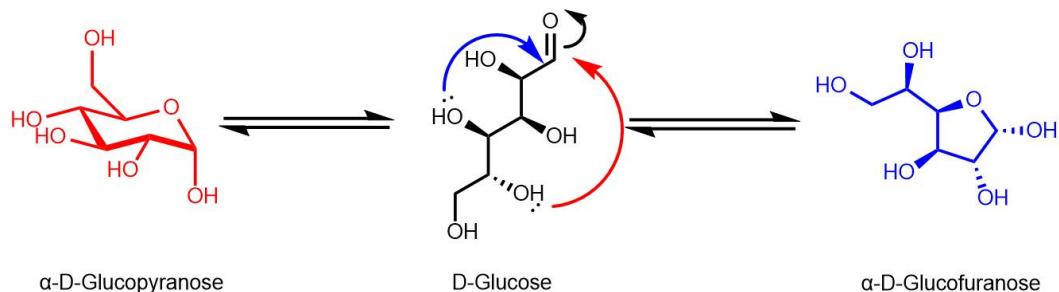


2.4 应用（本节羰基的反应图+糖的变旋）



2.4.1 半烯醇式的稳定存在：链糖的环化平衡

糖类是多羟基醛的称呼，它们的命名一般使用-ose 词尾。在溶液中，链糖不稳定，会自发成环形成环糖：



⚠ Remarque:

- (1) 任何含有糖（手性糖）最重要的之一是它们的手性；
- (2) 所有情况下在这个平衡中环状的α-D-吡喃葡萄糖的和α-呋喃葡萄糖要远远大于链-D-葡萄糖；
- (3) 这些成环过程都是热力学控制的，根据 Baldwin 规则，这是 6-exo-trig 和 5-exo-trig 反应，这两个环系给出低环张力的稳定五元环和六元环(热力学环)。对于环氧得到的更偏向于三或四元环，这两个环被称为动力学环。
- (4) 糖的α/β构型在于进攻后的羰基双键位于环同侧(α)还是异侧(β)。对于葡萄糖来说，这个过程会在水溶液中以另一个平衡体现(α ⇌ β ⇌ β)其中根据六元环本身来说，β-D-吡喃葡萄糖更稳定(ε 键更多)。由于两种吡喃葡萄糖的比旋不同，所以体系的总旋光度也发生变化，这被称为糖的变旋(Mutarotation)。

3. 基团的保护

基团的保护是非常重要的，这是一种合成策略使得希望保留的基团在某些剧烈条件下能够继续留存。对于羟基来说，我们使用成醚进行保护，对于羰基来说

我们使用缩醛/缩酮进行保护（二醇和羧基是互为保护的）。一个好的保护基要求既容易上保护又易于脱保护。

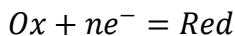
AC6 TRANSFORMATION CHIMIQUES EN SOLUTION AQUEUSE: RÉACTIONS D'OXYDORÉDUCTION

水溶液的氧化还原反应

1. 氧化还原对 (Couple Oxydant-Réducteur) 与 氧化还原反应 (Réaction d'oxydoréduction)

Def.(d'Oxydants et Réducteurs): 氧化剂 (又称氧化型, *forme oxydant*) 指的是可以接受电子的物种; 还原剂 (又称还原型, *forme réduit*) 指的是可以给出电子的物种。这个定义类似于酸碱反应中的 Lewis 电子酸碱体系, 或者更进一步地, 氧化还原反应其实本质上可以理解为是一种广义 Lewis 酸碱反应。

Def.(de Demi-équations rédox): 氧化还原半反应指的是从氧化剂到还原剂的一种电极反应表述, 在这个式子中, 我们的标准形式是下面的情况:



Remarque ▲:

(1) 氧化还原半反应一般和下文中的电极反应可能混淆, 两者多半情况是同一个事物, 但是在计算反应电极电势的时候需要注意通用还是标准形式 (或者说还原型在上, 氧化型在下);

(2) 氧化还原半反应的电子永远出现在氧化端。

Def.(de Couple oxydant-réducteur): 氧化还原电对 (后简称电对) 指的是对于一个氧化还原半反应中的 “Ox/Red” 的氧化还原物种对的组合, 这其实可以看作是一种 Lewis 酸碱对的表现形式。

其中氧化型会发生的反应被称为氧化 (**Oxydation**) :



其中还原型会发生的反应被称为还原 (**Réduction**) :



Remarque ▲: Ox/Red 对一定是 Ox 在前。

Def.(d'Ampholyte oxydoréducteur): 氧化还原两性物指的是既可以作为氧化剂也可以作为还原剂的物种，比如 H_2O 。

Def.(de Nombres d'oxydation, n.o.): 氧化数是表述原子氧化程度的指标，通常以罗马数字示出，共价化合物中氧化数的计算是基于电子偏差的程度的。

Remarque △: 氧化数和化合价的概念常常被混淆，氧化数可以为分数（但是本课程里面也有时将 Fe_3O_4 的氧化态写作 $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{O}_4$ 在需要明确表述时是可行的），化合价则不可以。

Def.(de Réaction d'oxydoréduction): 氧化还原反应是两个电对对应的氧化还原半反应的加和：即将电子消去的反应方程式，下一部分我们将阐述氧化还原反应的配平（高中知识）。

Def.(de Dismutation et Médiamutation): 歧化反应和归中反应是氧化还原反应的两种特殊形式，即一个物种从一个氧化数到多个氧化数或者从多个氧化数到一个氧化数的氧化还原过程。

2. 氧化还原反应的配平 (Équilibrer une équation de réaction rédox)

氧化还原反应的配平法有几种，本课程中重点讲解的是半反应法（即直接通过加和半反应的方式得到结果），这里给出几种在高中时期常用的方法以便更迅速给出方程式的配平结果：

- (1) 半反应拆分法（不过多赘述）
- (2) 正配法（归中反应和其他氧还反应）
- (3) 反配法（歧化反应和其他氧还反应）
- (4) 整体法（对于物质中的元素可以整体描述得失电子数）
- (5) 虚拟价态法或者均值法（对于有机反应电对格外实用）
- (6) 分类讨论法（对于多种变价化合物处理，本质上是一种极值均化法）
- (7) 暴力计算法（对于多解的情况可以使用，一般是解一个原子守恒+电子守恒阵）

3. 电池、电化学反应与电化-热力学关系

3.1 电池(Piles)

Def.(de Piles): 电池是可以将化学能转化为电能的装置，它的组分包括两个半电池（**Demi-piles**，也称为电极，**Électrode ou Cellules**，包含两个隔离的自发

反应电对) 和一个盐桥 (Pont salin) 或者膜。

Pro.(de Piles): 电池的图示如下:



其中: “/” 表达相界; “||” 表达盐桥; \ominus/\oplus 表达正负极。

3.2 电极(Electrode)

Def.(de Électrode): 电极是一个包含单个电对的半反应体系, 需要注意的是如果没有外加的条件, 单个电极不能发生任何反应, 电极有下面分类:

按照形式分类:

(1) **第一类电极** (*Électrodes de première espèce*) : 也称为双相电极, 包含金属插入溶液的金属电极、含有气体吸附惰性金属电极的气体和相应的氧化还原物种形成的电极。这类电极 (金属电极) 在标温 (25°C) 条件下的 Nernst 方程的对数项只有金属离子, 因此可以作为指示电极 (*Électrode indicatrice*)。

Remarque ▲: 参比电极 (*Électrode référence*) 中的标准氢电极 (ESH, *Électrode standard à hydrogène*) 属于这一类电极, 其值被定义为 0 V。

(2) **第二类电极** (*Électrodes de deuxième espèce*) : 也称为金属-沉淀电极, 包含金属、其沉淀、为使得沉淀存在的保护液。这种电极的特点是其 Nernst 方程中的项只有沉淀包含的阴离子, 这使得其更容易作为参比电极。

Remarque ▲: 参比电极中的饱和甘汞电极 (ECS, *L'électrode au calomel saturée*) 属于这一类电极, 其值为 0,246 V; 参比电极中的氯化银电极 (ECA (英文缩写是 SCE), *L'électrode au chlorure d'argent*) 属于这一类电极, 其值为 0,197 V

(3) **第三类电极** (*Électrodes de troisième espèce*) : 也称为离子电极, 这种电极的组成包括一个氧化还原对 (两个物种都是离子) 的溶液和一个惰性电极。

按照反应类型分类:

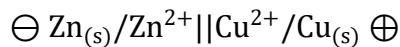
(1) **阳极 (Anode)** : 阳极发生的是氧化反应;

(2) **阴极 (Cathode)** : 阴极发生的是还原反应。

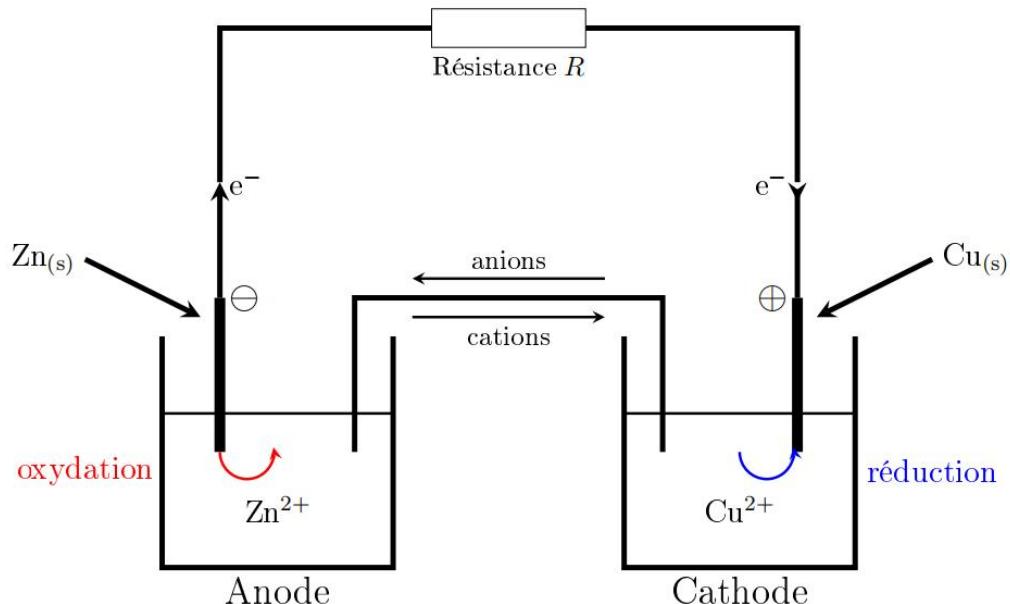
Remarque ▲: 在国外只有阴阳极 (Cathode/Anode) 的说法, 没有国内正负极这种对应, 正负极 (\ominus/\oplus) 是为了方便电势描述引入的词语。

3.3 从 Daniell 电池给出的: 电极间的电子传递与电化-热力学关系

Def.(de Pile Daniell): Daniell 电池即铜锌电池:



其电子的传递如下图:



下面我们给出电化学量的定义，给出其在 *Daniell* 电池中的对应:

Def.(de Potentiel d'électrode): 电极电势是两个电极中，一端为 ESH 情形下待测物种的半反应所对应的电势，一般用 φ 表述。在标准态下（注意，这指的是体系的所有物种的活度都是 1），这被称为标准电极电势。或者说电极电势是极板与溶液之间的电势差。这个值是用标准氢电极（ESH）测得的。

Def.(de Potentiel d'oxydoréduction): 氧化还原势是对于任何电极，其氧化还原半反应平衡时刻的电极电势，一般用 $E_{\text{Ox}/\text{Red}}$ 表述。这个值可以通过下面热力学描述算出，在标准态下（注意，这指的是体系的所有物种的活度都是 1），这被称为标准氧化还原势。

$$\Delta G = - n \mathfrak{F} E$$

其中 ΔG 是 Gibbs 自由能， n 是转移电子数， E 是电极电势， \mathfrak{F} 为 Faraday 常数， $\mathfrak{F}=96500 \text{ C.mol}^{-1}$

Remarque △: 上述两个定义其实是等价的，第一个定义是实际测定的平衡电位，第二个定义则是理论推导出的电位，因此这两个定义的使用经常混淆。

Def.(de Force électromotrice, f.e.m.): 电动势是两个电极的电极电势差:

$$f.e.m. = \Delta E = E_{\oplus} - E_{\ominus} = E_{Cu^{2+}/Cu} - E_{Zn^{2+}/Zn}$$

Remarque △: 当电化学反应的电势差为 0 (电动势为 0) 时, 反应平衡, 此时有:

$$\begin{cases} \Delta E < 0 (\text{反应反向}) \\ \Delta E = 0 (\text{反应平衡}) \\ \Delta E > 0 (\text{反应正向}) \end{cases}$$

3.4 Nernst 方程 (L'Équation de Nernst)

Nernst 方程是本章最重要的内容, 其重要程度甚至可以单独开一个专题描述。

Nernst 方程描述的是在非标准态体系下电极电势 (氧化还原势) 的修正, 其推导如下:

由电化-热力学方程可知:

$$\begin{cases} \Delta G^\circ = -n\bar{F}E^\circ \\ \Delta G = \Delta G^\circ + RT\ln Q \end{cases}$$

将 (1) 带入 (2) :

$$-n\bar{F}E = -n\bar{F}E^\circ + RT\ln Q$$

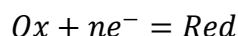
即:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{n\bar{F}} \ln Q = E^\circ - \frac{0,06}{n} \lg Q$$

这是 Nernst 方程的一般形式 ($E \sim \Delta E$), 对于电极电势的情况:

$$\varphi = \varphi^\circ - \frac{RT}{n\bar{F}} \ln \frac{[Red]}{[Ox]} = \varphi^\circ - \frac{0,06}{n} \lg \frac{[Red]}{[Ox]}$$

Remarque △: 由于电极电势的标准形态表述了其反应情况, 这个半反应并没有所谓 “方向” 的结果, 因此这里的 $\frac{[Red]}{[Ox]}$ 项其实是下面反应的反应商 Q :



3.5 Faraday 电化学定律 (L'Équation de Nernst)

Faraday 电化学定律给出了电池电量和电子流量之间的关系:

$$q = n\bar{F}\xi$$

其中 q 是电量, n 是转移电子数, ξ 是反应进度, 对于 t 趋向于 ∞ 的终态给出的 q 被称为这个电池的容量 (**Capacité d'une pile**) 。

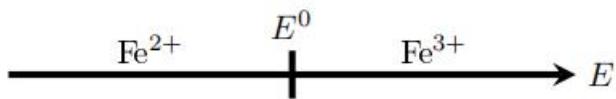
4. 氧化还原反应的方向

4.1 电对物种标尺(le Diagramme de prédominance/d'existence)

氧化还原主物种标尺的本质是于热力学的平衡。因此如果我们按照 Lewis 酸碱理论的酸碱主物种标尺来描述这个体系的时候应当着重描述在某个时刻平衡时刻的电位，这被使用 Nernst 方程描述。

(1) 对于同相物种电对，其存在“电对主物种标尺 (le Diagramme de prédominance)”，对应的 Nernst 方程为：

$$E = E^\circ - \frac{0,06}{n} \lg \frac{[\text{Red}]}{[\text{Ox}]}$$



一个合格的主物种标尺应当有：

- i. 横坐标为 E
- ii. 标尺分界是 E°
- iii. 中间标明主要物种为什么

Remarque ▲: 占据临近电势的物种可以共存，否则会自发反应。

对于同相体系，由于标准电势表述的是活度为 1 时刻的电势，因此：

输出电势 (E) > 标准电势 (E°) 时：[Ox] > [Red] (Ox prédominance)

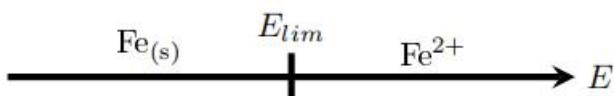
输出电势 (E) < 标准电势 (E°) 时：[Ox] < [Red] (Red prédominance)

输出电势 (E) > 标准电势 (E°) + 0,06 V 时：[Ox] > [Red] (Ox Majoritaire)

输出电势 (E) < 标准电势 (E°) - 0,06 V 时：[Ox] < [Red] (Red Majoritaire)

(2) 对于双相物种电对，其存在“电对存在性标尺 (le Diagramme de d'existence)”，对应的 Nernst 方程为：

$$E_{lim} = E^\circ - \frac{0,06}{n} \lg [liq.]_0$$



对于同相体系，由于标准电势表述的是活度为 1 时刻的电势，因此：

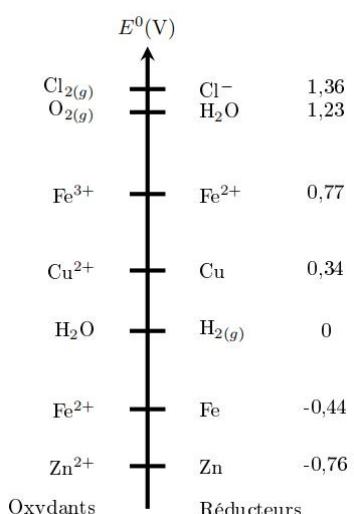
输出电势 (E) > 初始相变电势 (E_lim) 时：[liq.] > [liq.]₀ (体系处于溶解

过程)

输出电势 (E) < 初始相变电势 (E_{lim}) 时: $[liq.] < [liq.]_0$ (体系处于析出过程)

4.2 标准电势标尺(l'Échelle de potentiels standards)

反应的方向的判定在上面的电动势部分已经提及到了, 下面是标准电势标尺对于判定反应发生的判定程序, 这是一种热力学常数标尺, 因此, 其程序与我们上面 AC5 中描述的 pK_A 标尺一致:



- (1) 画出 E^0 标尺并标出所有必要物种
- (2) 判定主反应 RP, RP 一定是满足 γ 形和 α 形的过程
- (3) 确定主反应是 RPQ/EC (对应 γ 形和 α 形)
- (4) 若为 RPQ, 则给出等效电池, 然后从 (1) 递归。
- (5) 若为 EC 则给出反应的反应进程表, 确认终状态的组分活度。
- (6) 进而给出体系的所求量 (可能是求某个物种是否电化学稳定或者某个反应的物种活度)

4.3 热力学-电化学描述: 平衡常数和电极电势

对于同一个电池, 其相平衡的时候应该有:

$$0 = f.e.m. = \Delta E^\circ + \frac{0,06}{n} \lg(K)$$

即:

$$K^\circ = {}_{10}(\frac{0,06 \cdot \Delta E^\circ}{n}) = \exp(\frac{RT}{nF} \Delta E^\circ)$$

对于 RPQ:

$$K^\circ \geq 100; \Delta E^\circ \geq \frac{0,12}{n}$$

对于 RP:

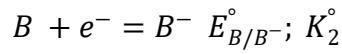
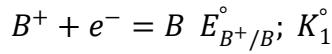
$$K^\circ \geq 1; \Delta E^\circ \geq 0$$

对于 EC:

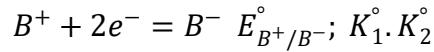
$$K^\circ \leq 1; \Delta E^\circ \geq 0$$

4.4 同一物种/等反应的电势

对于同一个物种 B, 其相关的反应有下面两个:



对于和反应有:



因此有:

$$K_1^\circ \cdot K_2^\circ = {}_{10}(\frac{0,06 \cdot E_{B^+/B}^\circ}{1} + \frac{0,06 \cdot E_{B/B^-}^\circ}{1}) = {}_{10}(\frac{0,06 \cdot E_{B^+/B^-}^\circ}{2})$$

i.e.:

$$E_{B^+/B^-}^\circ = \frac{1}{2}(E_{B^+/B}^\circ + E_{B/B^-}^\circ)$$

OC5 RÉACTION D'OXYDORÉDUCTION EN CHIMIE ORGANIQUE

有机反应中的氧化还原反应

1. 有机化合物中的氧化数 (Nombres d'Oxydation en Chimie Organique)

有机化合物中的氧化数仍然依照无机化合物中对于价键理论的氧化数描述表示，有机化合物中价态认定不改变的是 O(-II) 和 H(I)，其余的元素依照电负性描述。

2. 醇的氧化 (Oxydation des alcools)

2.1 基础含氧四价有机物的价态表

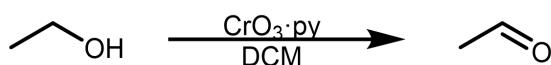
本位碳	-II	-I	0	I	II	III	IV
C ⁰							
C ^I							
C ^{II}							
C ^{III}							

2.2 醇的温和氧化 (Oxydation ménagée des alcools)

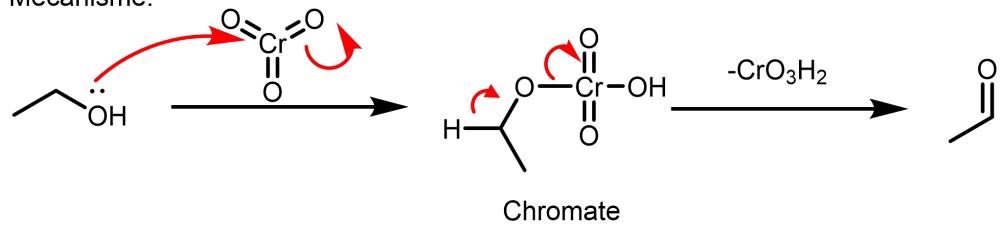
Def.(de Oxydation ménagée): 温和氧化/受控氧化是指对于有机物来说其被氧化但是不改变其碳架结构的氧化反应。

2.3 醇到醛/酮的氧化反应

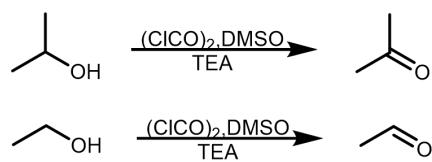
2.3.1 Collins 氧化 (后简写为 *ox.,Chimiosélective*)



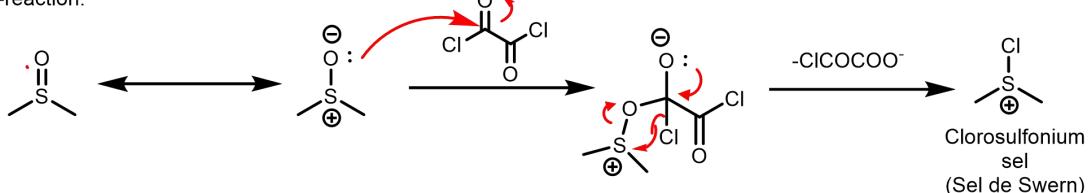
Mécanisme:



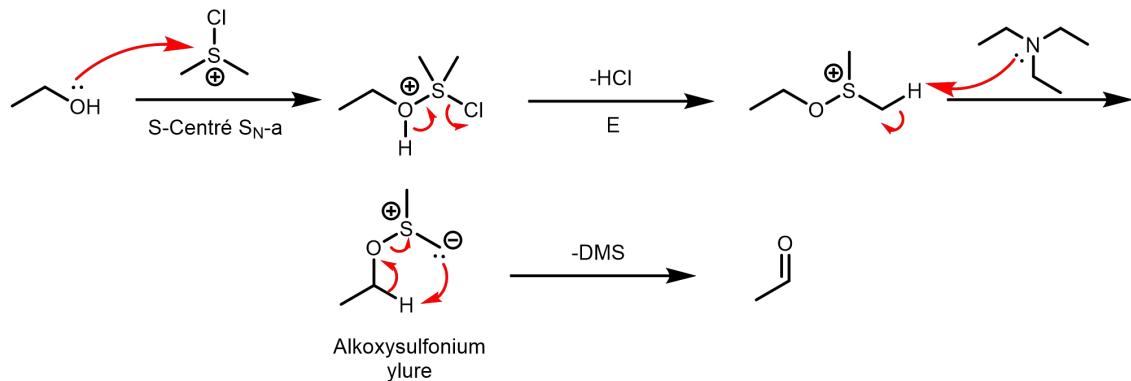
2.3.2 Swern ox.(Chimiosélective)



Mécanisme:
Pré-réaction:

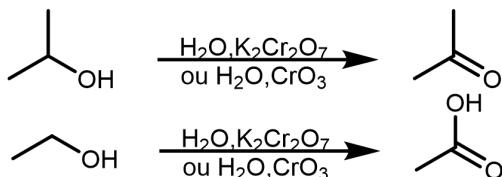


Réaction majoritaire:

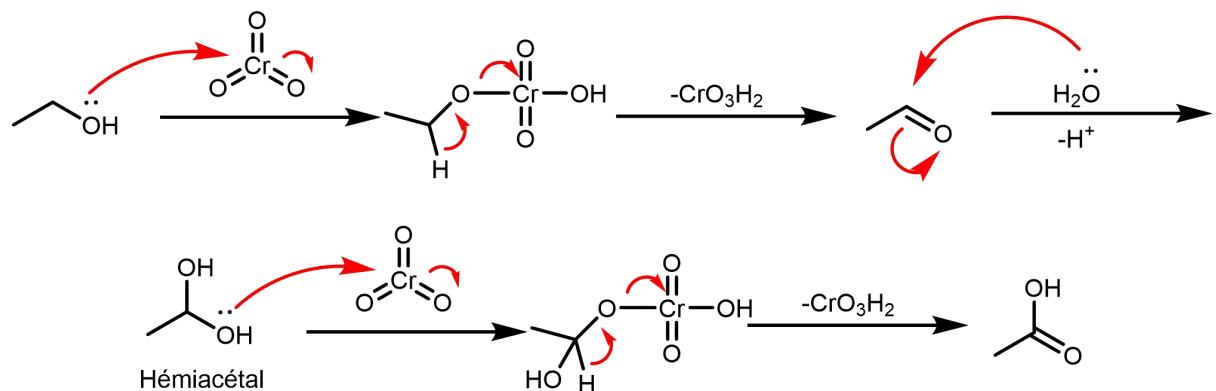


2.4 伯醇到羧酸/酮的氧化反应

2.4.1 Cr(VI)物种和 Jones ox.(Chimiosélective)



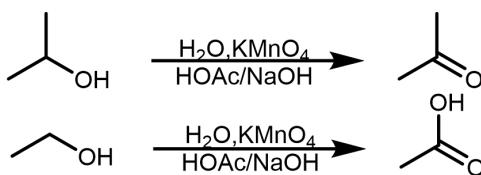
Mécanisme (avec CrO_3):



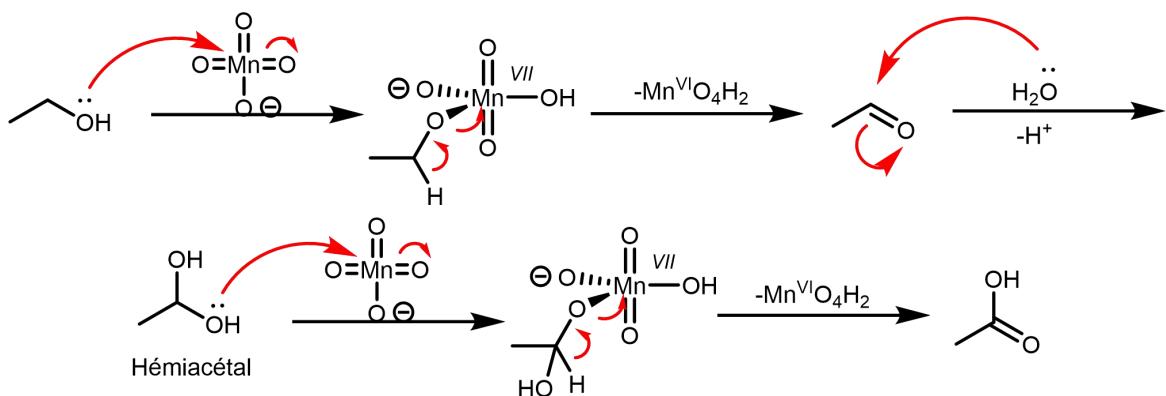
Remarque Δ : 由于 Cr(VI) 的毒性, 这个反应也可以用次氯酸钠或者过氧化氢进

行，反应机理一致。

2.4.2 Mn(VII)物种: KMnO_4 ox. (*Faible Chimiosélective*)



Mécanisme:

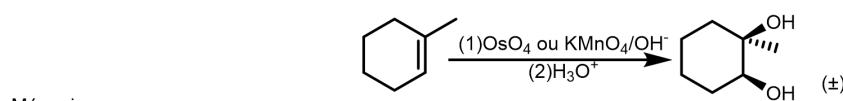


Remarque Δ : 该反应是弱选择性的，反应一般在冷稀的弱酸或者碱中进行，如果在浓热的强酸中反应得到的含碳产物将是唯一的 (CO_2 , $\text{Mn}^{2+}/\text{MnO}_2$)

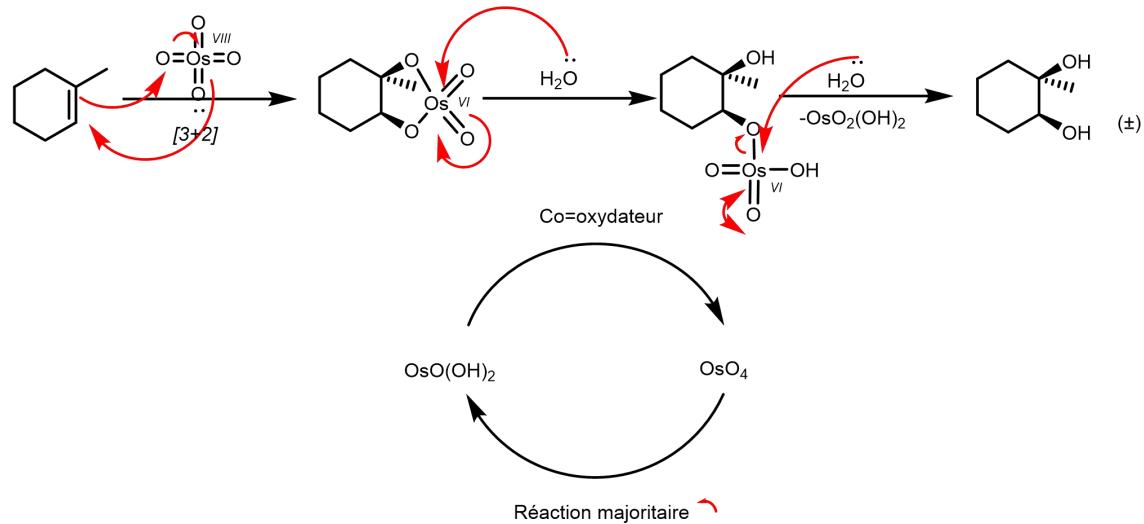
3. 烯烃的氧化 (Oxydation des alcènes)

3.1 Syn-双羟化 (*Syn*-dihydroxylation)

3.1.1 Upjohn 四氧化锇 *Syn*-双羟化 & 稀碱 - 高锰酸钾 *Syn*-双羟化 (*Chimiosélective*)

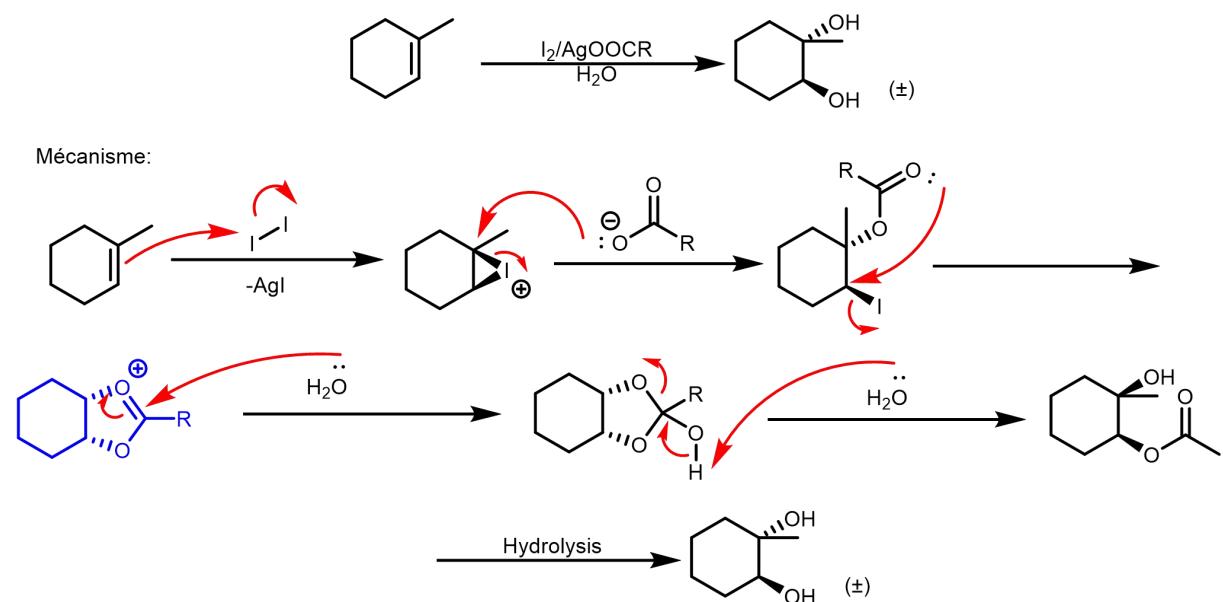


Mécanisme:



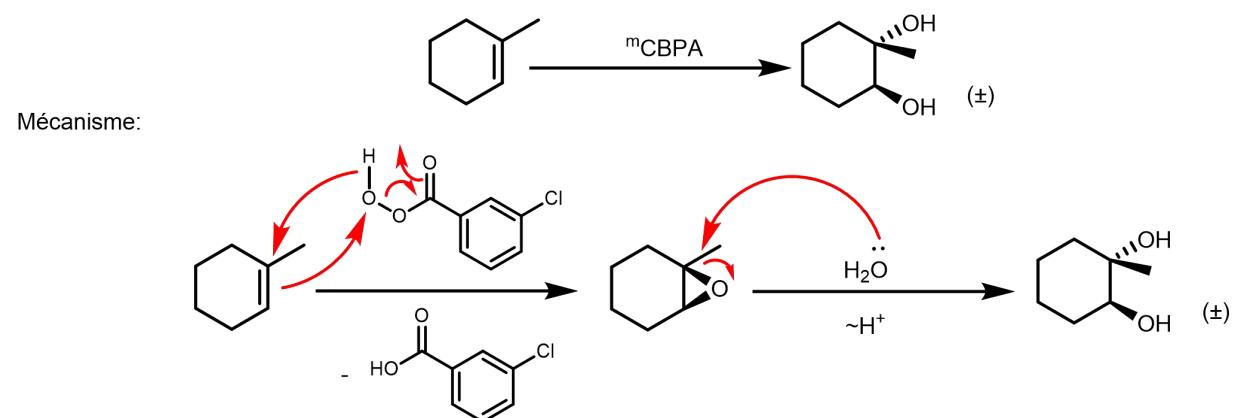
Remarque Δ : (1) 该反应是强选择性的，仅氧化双键 (2) 富电子双键更容易被氧化，(3) 反应倾向于发生在小位阻侧 (4) 助氧化剂可以选择这些: Me_3NO 、 NMO 、 $t\text{-BuOOH}$ (Upjohn-Milas *ox.*)

*3.1.2 Woodward-Brutcher *Syn*-双羟化 (*Chimiosélective*)



*3.2 *Anti*-双羟化 (*Anti*-dihydroxylation)

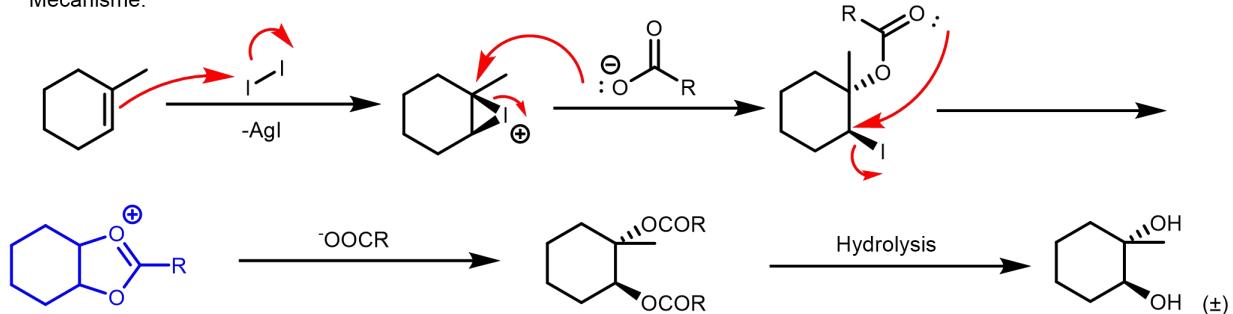
*3.2.1 Prilezhaev *ep.*-水解 (*Chimiosélective*)



*3.2.2 Prévost *Anti*-双羟化 (*Chimiosélective*)

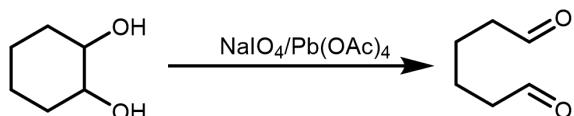


Mécanisme:

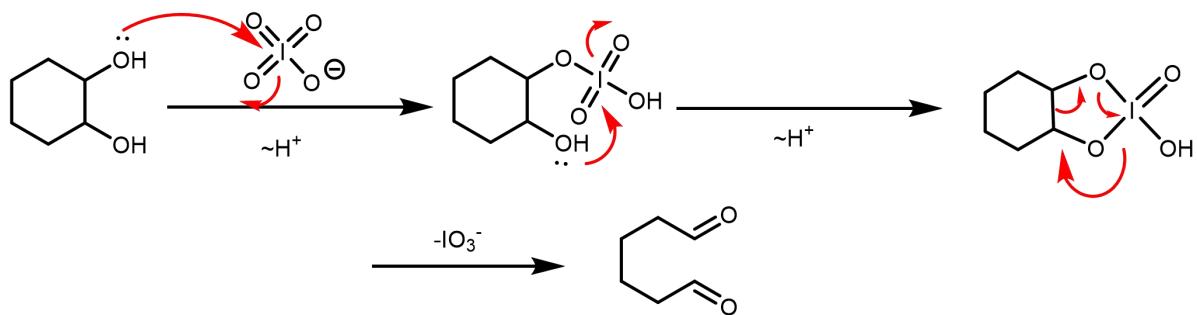


3.3 氧化碎裂化反应 (Coupure; Fragmentation, fr.)

3.3.1 Malaprade/Criegee 邻二醇 fr. (Chimiosélective)



Mécanisme (avec NaIO_4 , Malaprade):



Remarque Δ : 在使用高碘酸钠体系氧化碎裂化时是 Malaprade fr., 而对于四乙酸铅体系，机理相同但是被称为 Criegee fr.

3.3.2 Lemieux-Johnson ox.-fr. (Chimiosélective)

这个反应的机理不示出，这个反应是 Upjohn ox.-Malaprade ox. 的串联反应。

4. 醛酮的还原 (Oxydation des alcènes)

5. 应用（本节醇的反应图）

