

氧化还原反应中当量因子的通用计算规则

高明雄

(广西大学化学系)

摘 要

本文提出了氧化还原总反应中计算物质当量因子 (d_x) 的通用规则, 此因子 (d_x) 值等于由两个氧化还原半反应相减而得到的总反应中物质的分子式前的系数同被约去的电子数的比值。

并通过列举的例子说明其应用的普遍性外, 还具有既方便又简明的特点。

一、问题的提出

确定氧化还原反应中物质的当量是比较复杂的。文献〔1〕提出当量的计算式为:

$$E = \frac{\text{物质式量}}{n} \quad (\text{I})$$

式中 n 随反应的不同而不同, 在氧化还原反应中, n 为某物质在反应中所相当的电子得失数。

为了在较普遍的情况下确定氧化还原反应中物质的当量, 提出如下的当量计算式:

$$E_x = d_x \cdot \text{物质式量} \quad (\text{II})$$

式中 E_x 为 x 物质的克当量,

d_x 为 x 物质的当量因子, 是由两个半反应相减得到总的氧化还原反应中的物质的分子式前系数同被约去的电子数的比值。

同一物质在不同的氧化还原反应中, 其分子式前系数不同, 被约去的电子数也不同, 因此, 具有不同的当量因子。(II)式适用于较为普遍的情况。不只是参加电子转移的物质, 而且辅助物质(如氢离子、氢氧根离子和水分子等等)也同样方便地计算 d_x 值。有时, 同是一种物质的某部分离子参加电子转移(如 I^- 在 $Cu^{2+} + I^-$ 的反应中), 而另一部分离子则参加同时进行的另一反应(如 I^- 离子在沉淀反应中 $Cu^+ + I^- \rightarrow CuI \downarrow$)。如果只从总反应($2Cu^{2+} + 4I^- \rightleftharpoons 2CuI \downarrow + I_2$)的一个半反应中($Cu^{2+} + I^- + e \rightleftharpoons CuI \downarrow$)确定 I^- 的当量就会犯草率的错误。而文献〔3〕提出确定物质的当量, 只是根据某一个半反应中的电子得失数来决定, 因此, 是有局限性的。

二、计算氧化还原反应中物质当量因子 (d_x) 的一般通式

两个氧化还原的半反应式如下:

本文于1987年11月6日收到



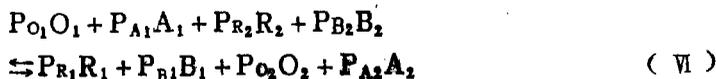
式中 a_1, b_1, c_1, d_1 及 a_2, b_2, c_2, d_2 为半反应式中各物质的系数, n_1 和 n_2 分别为两个半反应的电子转移数, O_1 和 R_2 分别为氧化剂和还原剂, A 和 B 为氧化还原反应中的辅助物质 (如氢离子、氢氧根离子、水分子及其他)。

使 $m_1 \times (\text{III})$, $m_2 \times (\text{IV})$ 并得:

$$m_1 \times n_1 = m_2 \times n_2 = Z \quad (\text{V})$$

式中 Z 为被约去电子数。

使 $m_1 \times (\text{III}) - m_2 \times (\text{IV})$ 便得到总反应式



由此, 可以计算参加反应物质的当量因子:

$$d_{O_1} = \frac{P_{O_1}}{Z} \quad (\text{VII})$$

$$d_{A_1} = \frac{P_{A_1}}{Z} \quad (\text{VIII})$$

$$d_{R_2} = \frac{P_{R_2}}{Z} \quad (\text{IX})$$

$$d_{B_2} = \frac{P_{B_2}}{Z} \quad (\text{X})$$

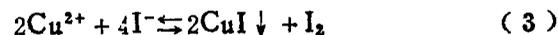
对于反应产物也可以进行类似的计算。

三、计算示例

例1, 用碘法测定 CuSO_4 时, 先使 Cu^{2+} 与过量 KI 反应, 再用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液滴定析出的 I_2 , 前者的两个半反应如下:



$2 \times (1) - 1 \times (2)$ 得到总反应:



或者用 I_3^- 代替 I_2 :



$2 \times (4) - 1 \times (5)$ 得到总反应:

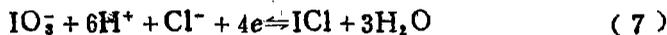


对 (3) 式: $Z = 2$ 则 $d_{\text{Cu}^{2+}} = 1$ $d_{\text{I}^-} = 2$

对 (6) 式: Z 和 $d_{\text{Cu}^{2+}}$ 同 (3) 式的一样, 而

$$d_{\text{I}^-} = \frac{5}{2}, \text{ 等等。}$$

例2, 用容量法测定钒时, 通常加入过量的标准碘化物溶液, 在6M HCl溶液中还原钒。而碘离子则被碘酸盐滴定〔4〕。



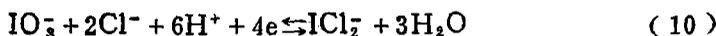
1 × (7) - 2 × (8) 得到总反应:



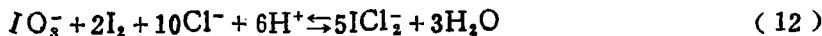
对(9)式: $Z = 4$, $d_{\text{IO}_3^-} = \frac{1}{4}$, $d_{\text{I}^-} = \frac{1}{2}$,

$d_{\text{H}^+} = \frac{6}{4}$, $d_{\text{Cl}^-} = \frac{3}{4}$, 等等。

例3, 看下面的总反应正好是歧化反应的逆反应〔5〕, 两个还原半反应如下:



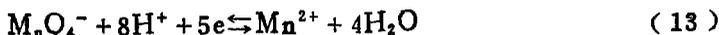
1 × (10) - 2 × (11) 得到总反应:



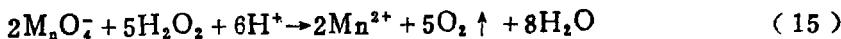
对(12)式: Z 和 $d_{\text{IO}_3^-}$ 同(9)式的一样, 而

$d_{\text{I}_2} = \frac{1}{2}$, $d_{\text{H}^+} = \frac{6}{4}$, $d_{\text{Cl}^-} = \frac{10}{4}$, 等等。

例4, 在酸性溶液中 H_2O_2 可用 KMnO_4 标准溶液滴定。



2 × (13) - 5 × (14) 得到总反应:

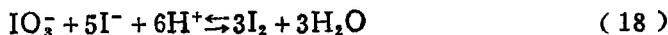


对(15)式: $Z = 10$, $d_{\text{MnO}_4^-} = \frac{1}{5}$, $d_{\text{H}_2\text{O}_2} = \frac{1}{2}$, $d_{\text{H}^+} = \frac{3}{5}$, 等等。

例5, KIO_3 的测定: 让 KIO_3 与过量的 I^- 起反应, 用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液滴定析出的 I_2 。前者的两个还原半反应如下:



1 × (16) - 3 × (17) 得到总反应:



或用 I_3^- 代替 I_2 得到:



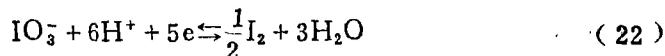
1 × (19) - 3 × (20) 得到总反应:



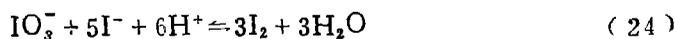
对(18)式 $Z=6$, $d_{\text{IO}_3^-} = \frac{1}{6}$, $d_{\text{H}^+} = 1$, $d_{\text{I}^-} = \frac{5}{6}$, 等等。

而对(21)式 Z 、 $d_{\text{IO}_3^-}$ 和 d_{H^+} 之值同(18)式, 而 $d_{\text{I}^-} = \frac{6}{8}$, 等等。

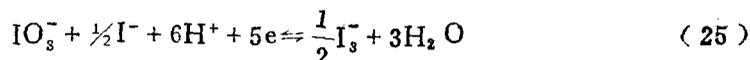
例6, 让 KIO_3 与一定过量的 KI 反应完全后, 煮沸除去 I_2 , 溶液中过量部分 I^- 再通过加入过量 KIO_3 使其转变为 I_2 , 在中性条件下用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 滴定。前者的两个还原半反应如下:



$1 \times (22) - 2.5 \times (23)$ 得到总反应



或者用 I_3^- 代替 I_2 , 则有:



$1 \times (25) - 2.5 \times (26)$ 得到总反应:



对(24)式: $Z=5$, $d_{\text{IO}_3^-} = \frac{1}{5}$, $d_{\text{H}^+} = \frac{6}{5}$, $d_{\text{I}^-} = 1$, 等等。

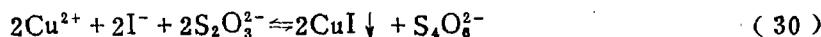
对(27)式: $Z=5$, $d_{\text{IO}_3^-}$ 和 d_{H^+} 之值同(24)式一样, 而 $d_{\text{I}^-} = \frac{8}{5}$, 等等。

在一般的分析中(3)或(6)式, (18)或(21)式等反应进行完后, 接着是用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 滴定析出的 I_2 。在这种情况下, 可以不需要研究中间反应(2)或(5), (17)或(20)等式, 且可以立即应用开始的和最后的氧化还原的两个半反应。

例7,



$2 \times (28) - 1 \times (29)$ 得到总反应式:

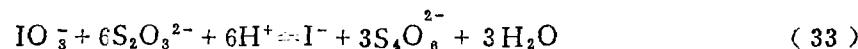


对(30)式: $Z=2$, $d_{\text{Cu}^{2+}} = 1$, $d_{\text{I}^-} = 1$, $d_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} = 1$, 等等。

例8,



$1 \times (31) - 3 \times (32)$ 得到总反应式:



对于(33)式: $Z=6$, $d_{\text{IO}_3^-} = \frac{1}{6}$, $d_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} = 1$, $d_{\text{H}^+} = 1$, 等等。

从(3)或(6)和(30)式, 以及从(18)或(21)和(33)式对比较中得到, 在中间反应中的 d_x 值同总的(带有最终反应产物)反应中的 d_x 值可能有区别, 也可能符合。

四、结 论

使用反应方程式和通用公式(Ⅲ)、(Ⅳ)、(Ⅴ)、(Ⅵ)、(Ⅶ)、(Ⅷ)、(Ⅸ)、(Ⅹ)计算总的氧化还原反应中物质的当量因子 d_r 值是相当方便的,尤其是当某一物质同时存在于两个半反应中时,用通用公式求算 d_r 值可以避免草率的错误。

参 考 文 献

- [1] 武汉大学主编:“分析化学”,第二版,高等教育出版社,1982。
- [2] ТрпбЯН Я.у.; Ж.А.Х., 40, 1938 (1985)。
- [3] 华东化工学院分析化学教研组等编:“分析化学”,第二版,高等教育出版社,163,(1982)。
- [4] 陈寿椿编:《重要无机化学反应》,第二版,上海科学技术出版社,1056(1982)。
- [5] Daniel C·Harris:《Quantitative Chemical Analysis》, San Francisco, 653 (1982)。

AN UNIVERSAL RULE FOR CALCULATION THE EQUIVALENT FACTORS IN REDOX REACTIONS

Gao Mingxiang

(*Chemical Department, Guangxi University, Nanning*)

ABSTRACT

An universal rule used for calculating the equivalent factor of substances in a general redox-reaction (dx) is suggested in this paper. The value of the factor equals the ratio of the coefficient of a molecular formula of a substance, which is resulted in the general reaction from subtraction of two semi-redox-reaction, to the reduced electron numbers.

With the examples in this article we find besides its popularity, the universal rule has the features of convenient and succinct.