

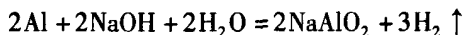


探讨铝与氢氧化钠溶液反应中的电子转移

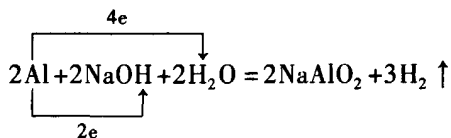
河南省商水县第一高级中学(466100) * 杨国华

铝在自然界主要以硅铝酸盐的形式存在于各种矿物岩石中,它是极为典型的两性金属,既能与强碱溶液发生反应,也能与强酸反应。而铝在与氢氧化钠溶液发生反应的过程中,电子是如何转移的?这个问题一直是多年来高考的热点,也是教学过程中的难点。

在中学教材中详细介绍了铝与氢氧化钠溶液发生的反应,该反应方程式的表示如下:

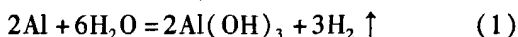


这是一个氧化还原反应,在反应中,铝失去了电子,氢得到电子。如果从上述的反应方程式来看,其电子转移应该是:

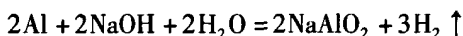


但是这样表示却是错误的。

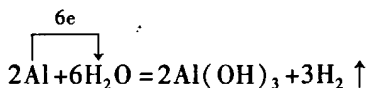
铝除去氧化膜之后,与氢氧化钠溶液的反应可分下面两步写:



方程式是铝与水的反应,铝的标准电极电势 $\varphi^\ominus \text{Al}^{3+}/\text{Al} = -1.706 \text{ V}$,所以可以置换水中的氢,但是在纯水中生成的氢氧化铝覆盖在铝的表面,使反应不能继续进行。方程式(2)是氢氧化铝与氢氧化钠的反应,氢氧化铝是典型的两性氢氧化物,因此可以在强碱溶液中溶解,使前一个反应得以继续进行下去。将方程式(2) $\times 2$ 与方程式(1)相加就可得到总反应方程式:

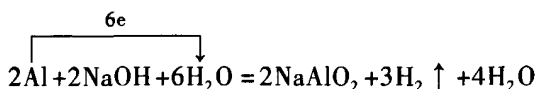


可见 NaOH 没有参与氧化还原反应:



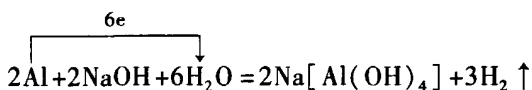
方程式中 H_2O 是氧化剂,电子转移总数是

6e。这样,总的反应就是:



方程式中的 $4\text{H}_2\text{O}$ 是酸碱中和反应生成的水。

实际上,含 AlO_2^- 离子的 NaAlO_2 类型的化合物只有在高温下用固相合成法才能得到,到目前为止在水溶液中还没有找到 AlO_2^- 这样的离子。 AlO_2^- 离子在水中是以 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 以及 $\text{Al}(\text{OH})_6^{3-}$ 等配离子形式存在,拉曼光谱现在已经证实了有 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 离子存在。所以,严格意义上说,铝与氢氧化钠溶液反应的方程式应该表示为:



在高温下用固相合成法制得的铝酸钠 $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ 是以偏铝酸钠 NaAlO_2 的形式存在的。根据离子极化理论,在 $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ 中,一方面 Al^{3+} 离子对 O^{2-} 离子产生极化作用,因为 Al^{3+} 离子的离子势 Z^2/r 非常小,又具有 8 电子的稀有气体型结构,因此它对 O^{2-} 离子所产生的极化作用不是很显著。另一方面,在高温下 H^+ 离子对 O^{2-} 离子又会产生较强的反极化作用, H^+ 离子可以看做是一个只带正电荷的体积非常小的原子核,没有带负电荷的电子云,它可以进入 O^{2-} 离子的电子云内部,所以其反极化作用相当强烈。强烈的反极化作用与 Al^{3+} 离子的极化作用相抗衡,降低了 O^{2-} 离子的变形性,从而减弱了 O^{2-} 离子与 Al^{3+} 离子间的吸引,当两个 H^+ 离子同时极化一个 O^{2-} 离子时,就会结合为 H_2O 从组成中分离出来。所以 $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ 在高温下很容易发生脱水,其脱水的产物组成符合最简式 NaAlO_2 。