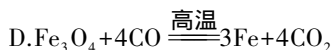
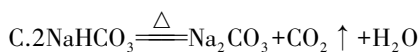
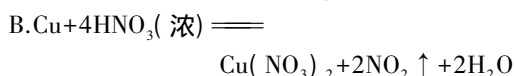
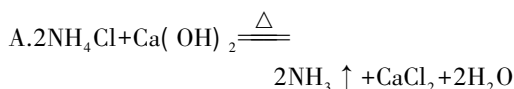


“氧化还原反应”的几种考查方式赏析

江苏省如东县掘港高级中学 226400 康建峰

一、考查氧化还原反应的判断

例 1 下列反应属于氧化还原反应的是 ()。



解析 根据氧化还原反应的特征可知,凡是有元素化合价发生变化的反应,就属于氧化还原反应;否则,就属于非氧化还原反应。反应 A 和反应 C 中元素的化合价均没有发生变化,则反应 A 和反应 C 均属于非氧化还原反应;反应 B 中铜和氮元素的化合价发生了反应,反应 D 中铁和碳元素的化合价发生了变化,则反应 B 和反应 D 均属于氧化还原反应。故答案为 B、D。

二、考查氧化还原反应的有关概念

例 2 硼氢化钠(NaBH_4)是常用的能够产生氢气的试剂。已知有如下反应:



下列有关该反应的叙述中正确的是()。

- A. NaBH_4 是氧化剂, H_2O 是还原剂
 B. NaBH_4 发生还原反应, H_2O 发生氧化反应
 C. NaBH_4 中硼元素被氧化,氢元素被还原
 D. H_2 既是氧化产物又是还原产物

解析 由题意可知, NaBH_4 中氢元素的化合价升高(氢元素由-1价变为0价), H_2O 中氢元素的化合价降低(氢元素由+1价变为0价),则 NaBH_4 是还原剂, H_2O 是氧化剂; NaBH_4 发生氧化反应, H_2O 发生还原反应; NaBH_4 中氢元素的化合价升高,被氧化,而硼元素既未被氧化又未被还原(因硼元素的化合价未变); NaBH_4 中的氢元素被氧化得到氧化产物, H_2O 中的氢元素被还原得到还原产物,则 H_2 既是氧化产物又是还原产物。故答案为 D。

►具有吸水性可用作干燥剂;具有脱水性可使蔗糖炭化;具有强氧化性可使铝铁钝化。在加热条件下与铜发生氧化还原反应表现强氧化性。因此:

(1) 实验室制取氢气可用稀硫酸和锌反应表现了硫酸的酸性,故答案为: A。

(2) 工业上用铁槽车或铝槽车运输浓硫酸是利用了浓硫酸的强氧化性,它与铝铁在常温下发生钝化反应,故答案为: D。

(3) 浓硫酸具有吸水性可用于干燥气体,故答案为: B。

(4) 浓硫酸具有脱水性可使蔗糖炭化而变黑,故答案为: C。

(5) 浓硫酸使硫酸铜晶体由蓝变白表现了浓硫酸的吸水性,故答案为: B。

(6) 浓硫酸可使湿润的蓝色石蕊试纸先变红后变黑表现了浓硫酸的酸性和脱水性,故答案为: AC。

例 2 在下列反应中,硫酸只表现出强氧化性的反应是()。

- A. Cu 与浓 H_2SO_4 反应
 B. C 与浓 H_2SO_4 反应
 C. $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 与 H_2SO_4 反应
 D. FeO 与浓 H_2SO_4 反应

分析 在化学反应中硫酸若只表现为氧化性,则反应中硫元素的化合价降低,且没有盐生成。A.铜和浓硫酸反应生成硫酸铜和二氧化硫气体,反应中硫酸表现为氧化性和酸性,故 A 错误; B.碳和浓硫酸反应生成二氧化碳和二氧化硫气体,反应中浓硫酸只表现为氧化性,故 B 正确; C.氢氧化镁和硫酸的反应为中和反应,硫酸表现为酸性,故 C 错误; D.氧化亚铁和浓硫酸反应生成硫酸铁和二氧化硫气体,反应中硫酸表现为氧化性和酸性,故 D 错误。故选 B。

(收稿日期: 2017-10-25)

三、考查物质氧化性或还原性的判断

例 3 有下列四组物质: ① F_2 、 Ag^+ 、 Cu^{2+} 、 H^+ ; ② K 、 Na 、 S^{2-} 、 I^- ; ③ Cl_2 、 Hg^{2+} 、 H_2O_2 、 Al ; ④ H_2O 、 SO_2 、 NO_2 、 Fe^{2+} 。下列叙述错误的是()。

- A. ①组的物质均只有氧化性
- B. ②组的物质均只有还原性
- C. ③组的物质均只有氧化性
- D. ④组的物质均既有氧化性又有还原性

解析 ①组的物质均处于相应元素的最高价态, 均只有氧化性; ②组的物质均处于相应元素的最低价态, 均只有还原性; ③组的 Cl_2 和 H_2O_2 既有氧化性又有还原性(其中氯元素和氧元素均处于中间价), Hg^{2+} 只有氧化性(汞元素处于最高价), Al 只有还原性(铝元素处于最低价); ④组的物质均既有氧化性又有还原性(其中, H_2O 中的氢元素处于最高价、氧元素处于最低价; SO_2 、 NO_2 和 Fe^{2+} 中的硫、氮和铁元素均处于中间价), 则只有 C 项错误。故答案为 C。

四、考查物质氧化性或还原性强弱的比较

例 4 已知下列反应:

- ① $16H^+ + 10Z^- + 2XO_4^- \rightleftharpoons 2X^{2+} + 5Z_2 + 8H_2O$
- ② $2A^{2+} + B_2 \rightleftharpoons 2A^{3+} + 2B^-$
- ③ $2B^- + Z_2 \rightleftharpoons B_2 + 2Z^-$

由此可以判断有关物质的氧化性或还原性由强到弱的顺序是()。

- A. 氧化性: $XO_4^- > Z_2 > B_2 > A^{3+}$
- B. 氧化性: $XO_4^- > A^{3+} > Z_2 > B_2$
- C. 还原性: $A^{2+} > X^{2+} > B^- > Z^-$
- D. 还原性: $A^{2+} > B^- > Z^- > X^{2+}$

解析 应用“氧化剂的氧化性比氧化产物强”的规律, 由题给反应可知, 氧化性: $XO_4^- > Z_2$, $B_2 > A^{3+}$, $Z_2 > B_2$, 则氧化性由强到弱的顺序是 $XO_4^- > Z_2 > B_2 > A^{3+}$; 应用“还原剂的还原性比还原产物”强的规律, 由题给反应可知, 还原性: $Z^- > X^{2+}$, $A^{2+} > B^-$, $B^- > Z^-$, 则还原性由强到弱的顺序是 $A^{2+} > B^- > Z^- > X^{2+}$ 。故答案为 A、D。

五、考查氧化还原反应与四种基本类型反应的关系

例 5 下列关于氧化还原反应与四种基本类型反应的叙述正确的是()。

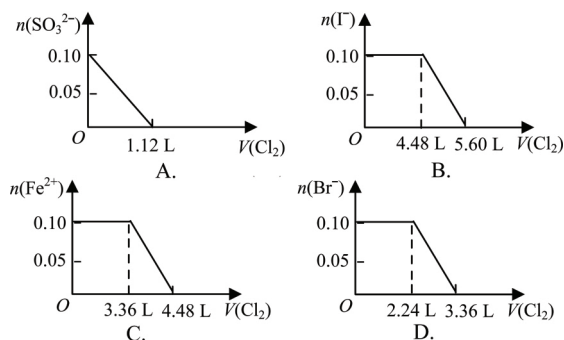
- A. 化合反应一定属于氧化还原反应

- B. 复分解反应一定属于非氧化还原反应
- C. 分解反应一定属于氧化还原反应
- D. 置换反应一定属于氧化还原反应

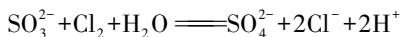
解析 根据四种基本类型反应与氧化还原反应的概念可知, 化合反应和分解反应不一定属于氧化还原反应, 复分解反应一定属于非氧化还原反应, 置换反应一定属于氧化还原反应。故答案为 B、D。

六、考查氧化还原反应的先后顺序

例 6 向含有 SO_3^{2-} 、 Fe^{2+} 、 Br^- 、 I^- 各 0.10 mol 的溶液中通入标准状况下的 Cl_2 , 通入 Cl_2 的体积和溶液中相关离子的物质的量的关系图正确的是()。



解析 在氧化还原反应中, 同一氧化剂与多种还原剂(物质的量浓度相同或相近)的溶液反应时, 首先被氧化的是还原性较强的物质; 反之亦然。因还原性: $SO_3^{2-} > I^- > Fe^{2+} > Br^-$, 根据氧化还原反应“强者先行”的规律可知, 通入的 Cl_2 依次与 SO_3^{2-} 、 I^- 、 Fe^{2+} 和 Br^- 反应; 由反应



可知 0.10 mol SO_3^{2-} 完全反应需要消耗 0.10 mol Cl_2 , 即 SO_3^{2-} 消耗标准状况下 Cl_2 的体积为 $0.10 \text{ mol} \times 22.4 \text{ L/mol} = 2.24 \text{ L}$, A 项错误; SO_3^{2-} 反应完后 Cl_2 才与 I^- 反应, 由反应



可知 0.10 mol I^- 完全反应需要消耗 0.05 mol Cl_2 , 即 I^- 消耗标准状况下 Cl_2 的体积为 $0.05 \text{ mol} \times 22.4 \text{ L/mol} = 1.12 \text{ L}$, 加上 SO_3^{2-} 消耗的 2.24 L Cl_2 , SO_3^{2-} 和 I^- 共消耗 3.36 L Cl_2 , B 项错误; I^- 反应完后 Cl_2 才与 Fe^{2+} 反应, 由反应



可知 0.10 mol Fe²⁺ 完全反应需要消耗 0.05 mol Cl₂, 即 Fe²⁺ 消耗标准状况下 Cl₂ 的体积为 0.05 mol × 22.4 L/mol = 1.12 L, 加上 SO₃²⁻ 和 I⁻ 消耗的 3.36 L Cl₂, SO₃²⁻、I⁻ 和 Fe²⁺ 共消耗 4.48 L Cl₂, C 项正确; Fe²⁺ 反应完后 Cl₂ 才与 Br⁻ 反应, SO₃²⁻、I⁻ 和 Fe²⁺ 完全反应已消耗了 4.48 L Cl₂, D 项错误。故答案为 C。

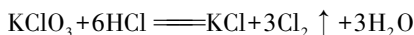
七、考查电子转移数的判断

例7 设 N_A 为阿伏加德罗常数的值。下列说法不正确的是()。

A. 过氧化钠与水反应时, 生成 0.1 mol 氧气转移的电子数为 0.2N_A

B. 钠在空气中燃烧可生成多种氧化物。23 g 钠充分燃烧时转移电子数为 N_A

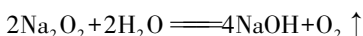
C. 在反应



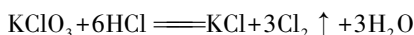
中, 1 mol KClO₃ 参加反应转移的电子数为 6N_A

D. 等物质的量的铁和铝分别与足量氯气完全反应时转移的电子数相等

解析 由反应



可知, 生成 1 mol 氧气转移的电子数为 2 mol(注意: Na₂O₂ 既是氧化剂又是还原剂, 生成的 O₂ 来源于 -1 价的氧元素, 即氧元素由 -1 价变为 0 价), 则生成 0.1 mol 氧气转移的电子数为 0.2N_A, A 项正确; 因 Na - e⁻ → Na⁺, 则 23 g(即 1 mol) 钠充分燃烧时转移电子数为 N_A, B 项正确; 在反应



中, 反应的实质是: KClO₃ + 5e⁻ → 1/2Cl₂, 5HCl - 5e⁻ → 5/2Cl₂, 则 1 mol KClO₃ 参加反应转移的电子数为 5N_A, C 项错误; 因铁和铝分别与氯气反应时均生成 +3 价金属氯化物(即 Fe - 3e⁻ → Fe³⁺, Al - 3e⁻ → Al³⁺), 则等物质的量的铁和铝分别与足量氯气完全反应时转移的电子数相等, D 项正确。故答案为 C。

八、考查氧化还原反应的计算

例8 将一定质量的 Fe₃O₄ 投入到一定量的盐酸中, 再加入 11.2 g 铁粉, 固体恰好完全溶解, 收集到标准状况下 2.24 L 气体。若向反应后的溶液中滴加 KSCN 溶液, 无颜色变化。则 Fe₃O₄ 的质量等于()。

A. 33.6 g B. 23.2 g C. 22.4 g D. 16.8 g

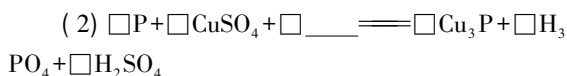
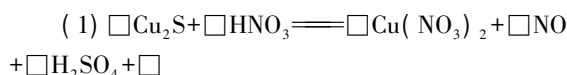
解析 设 Fe₃O₄ 的质量为 m。因 Fe₃O₄ + 2e⁻ → 3Fe²⁺, 2H⁺ + 2e⁻ → H₂ ↑, Fe - 2e⁻ → Fe²⁺; 根据得失电子守恒原则得:

$$\frac{m}{232 \text{ g/mol}} \times 2 + \frac{2.24 \text{ L}}{22.4 \text{ L/mol}} \times 2 =$$

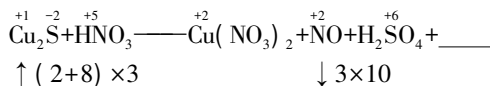
$\frac{11.2 \text{ g}}{56 \text{ g/mol}} \times 2$, 解得 m = 23.2 g。故答案为 B。

九、考查氧化还原反应方程式的配平

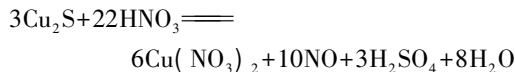
例9 配平下列氧化还原反应方程式。



解析 (1) 此反应中 HNO₃ 部分起氧化剂的作用, 还原剂 Cu₂S 中的两种元素均被氧化, 可从还原剂 Cu₂S 和还原产物 NO 入手, 找出元素化合价的变化值。“↑”表示元素化合价升高, “↓”表示元素化合价降低; 下同) 根据其最小公倍数使化合价升降值相等, 先确定出还原产物和氧化产物的化学计量数, 再确定出氧化剂和还原剂的化学计量数, 最后确定出缺项物质的化学式及其化学计量数。即:

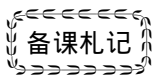


可先确定出 Cu₂S 和 NO 的化学计量数分别为 3 和 10, 然后确定出 Cu(NO₃)₂ 和 H₂SO₄ 的化学计量数分别为 6 和 3, 再确定出 HNO₃ 的化学计量数为 22; 此时, 左端比右端多 16 个氢原子和 8 个氧原子, 则右端缺项物质的化学式为 H₂O, 其化学计量数为 8, 即:



(2) 此反应中 P 发生了歧化反应(一部分磷元素的化合价降低, 另一部分磷元素的化合价升高) P 和 CuSO₄ 的还原产物均为 Cu₃P; 可从还原产物 Cu₃P 和氧化产物 H₃PO₄ 入手, 找出元素化合价的变化值, 根据其最小公倍数使化合价升降值相等, 先确定出还原产物和氧化产物的化学计量数, 再确定出氧化剂和还原剂的化学计量数, 最后确定出缺项物质的化学式及其化学计量数。即:





与电子排布有关的问题

江苏省苏州市苏州高新区第一中学 215011 孙计强

1. 原子 4s、3d 能级的能量关系是 $E_{4s} < E_{3d}$ 吗?

在原子核外电子排布的教学中,经常会听到 4s 的能量小于 3d 轨道的能量,所以,先排 4s 轨道,再排 3d 轨道。教材中能量最低原理明确提出:要使整个体系的能量最低。

能级分裂:多个原子之间的相互作用引起同样量子态的能级发生能量的差别,产生多个能级的现象,就是能级分裂。

能级交错:电子先填最外层的 ns,后填次外层的 (n-1)d,甚至填入倒数第 3 层的 (n-2)f 的规律叫做“能级交错”。这种现象是电子随着核电荷递增填充电子在次序上的交错,并不意味着先填能级的能量一定比后填能级的能量低。

比如:对于氢原子而言,核外仅有一个电子,只受原子核作用,不存在屏蔽效应和钻穿效应,不会发生能级分裂和交错,即 n 相同的原子轨道能量都相同 $E(ns) = E(np) = E(nd)$,能级的能量也只与 n 有关,所以能量: $E(3d) < E(4s)$ 。

2. Co 的价电子排布式是: $3d^7 4s^2$,按照半满规则,失去 4 个电子,也就是说,+4 价应该是稳定的。而实际上 Co 的+2 价是稳定的,为什么?

第一过渡系元素发展到 VIII 族时,由于 3d 已经超过半满状态,全部价电子参与成键的趋势大大降低,所以 d 电子较多的 Co 和 Ni 都不再呈现与族数相应的最高氧化态。

由于 3d 和 4s 能级相近,所以可以失去 3d 上的电子。因为 $d^1 \sim d^5$ 的电子都是未成对的,所以

都能参与成键,当失去 s、d 电子时呈现高价态。但超过 $3d^5$ 构型的元素后,一方面由于电子的配对,再失去电子就要消耗能量去克服电子成对能;另一方面随着原子序数的增加,原子半径逐渐减小,失去电子愈不容易,以致失去所有价电子在能量是禁阻的。所以到 VIII 族元素中的大多数元素都不呈现与族对应的最高氧化态。所以 $Co^{3+}(aq)$ 不稳定,有被还原为+II 氧化态的强烈倾向。

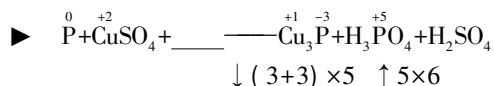
3. 为什么有的元素氧化态的变化是连续的?

这是因为 (n-1)d 与 ns 的轨道能量相差不大,可以逐个失去 s 电子和 d 电子造成氧化态的连续性。例如:Ti 的价电子排布为 $3d^2 4s^2$,所以氧化态为+II、+III、+IV;V 的价电子排布为 $3d^3 4s^2$,所以氧化态为+II、+III、+IV、+V。

4. 为什么碳原子的核外电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^2$ 而不是 $1s^2 2s^1 2p^3$?

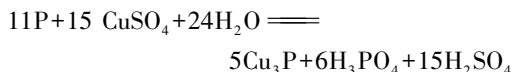
有人认为根据半满规则, $1s^2 2s^1 2p^3$ 这样应该能量低。调整排布只是对于像 3d 和 4s 两种轨道能量相差不大,调整半满后会使得整个原子的能量最低。但是 2s 和 2p 本身两者能量相差较大, $2s^2 2p^2$ 相比 $2s^1 2p^3$ 能量是低的,所以碳原子应该是 $1s^2 2s^2 2p^2$ 。同理,像 17 号元素 Cl 就必须写成 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$,而不能写成 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1 3p^6$ 。3s 和 3p 的能量差距比较大,既然 $3s^2$ 是稳定的, $3p^6$ 也是稳定的,那么肯定要能量低的 $3s^2$ 来稳定效果更好。

(收稿日期:2017-10-12)

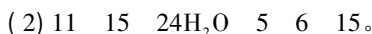
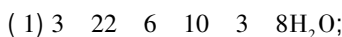


可先确定出 Cu_3P 和 H_3PO_4 的化学计量数分别为 5 和 6,然后确定出 P 和 $CuSO_4$ 的化学计量数分别为 11 和 15,再确定出 H_2SO_4 的化学计量数为 15;此时,右端比左端多 48 个氢原子和 24 个氧原子,则左端缺项物质的化学式为 H_2O ,其化学计量

数为 24。即:



故答案为:



(收稿日期:2017-10-25)