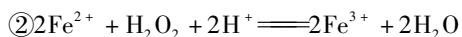
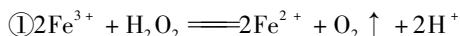


## 例析歧化反应中的强弱比较规律

安徽省含山中学 238100 朱庆斌

教学实践中,不少师生常会提出疑问:氧化还原反应的强弱规律适用于歧化反应吗?可逆反应中氧化性或还原性强弱比较应该怎么理解?本文例析歧化反应中的强弱比较规律。

例 1  $\text{Fe}^{3+}$  催化  $\text{H}_2\text{O}_2$  分解的机理可简化为:



根据氧化还原反应强弱规律,由反应①得出: $\text{Fe}^{3+}$  氧化性强于  $\text{H}_2\text{O}_2$  (还原剂)、也强于  $\text{O}_2$  (氧化

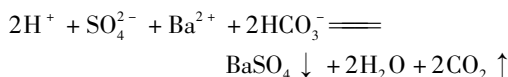
产物);由反应②得出: $\text{H}_2\text{O}_2$  的氧化性强于  $\text{Fe}^{3+}$ 。由此引发疑问:

(1)  $\text{H}_2\text{O}_2$  与  $\text{Fe}^{3+}$  的氧化性究竟哪个强?

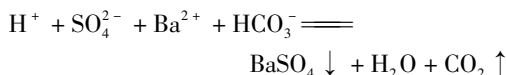
(2) 亚铁盐在空气中放置会变质,即  $\text{O}_2$  氧化性强于  $\text{Fe}^{3+}$ ,与上述反应①结论是否矛盾?

解答 中学化学认为粒子的氧化性或还原性强弱主要影响因素是粒子的本性,对应的定量比较依据是标准状态下电极电势,若  $\varphi$  (氧化型/还原型) 数值较大,则其氧化型物种氧化性较强,其

1. 向  $\text{NaHSO}_4$  溶液中滴加  $\text{Ba}(\text{HCO}_3)_2$  溶液,滴入少量  $\text{Ba}(\text{HCO}_3)_2$  溶液:



滴入过量  $\text{Ba}(\text{HCO}_3)_2$  溶液:



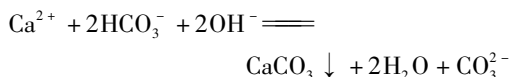
2. 向  $\text{NaHSO}_4$  溶液中滴加  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  溶液,滴入少量  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  溶液时:



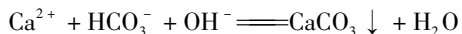
滴入过量  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  溶液时:



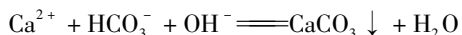
3. 向  $\text{NaOH}$  溶液中滴加  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  溶液,滴入少量  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  溶液时:



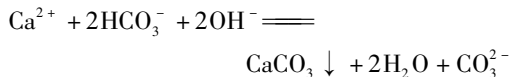
滴入过量  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  溶液时:



4. 向  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  溶液中滴加  $\text{NaOH}$  溶液,滴入少量  $\text{NaOH}$  溶液时:

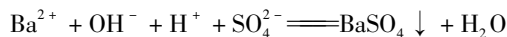


滴入过量  $\text{NaOH}$  溶液时:

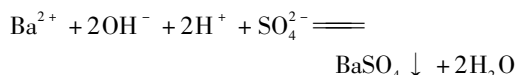


5. 向  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  溶液中滴加  $\text{NaHSO}_4$  溶液,滴

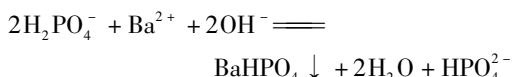
入少量  $\text{NaHSO}_4$  溶液时:



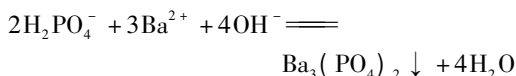
滴入过量  $\text{NaHSO}_4$  溶液时:



6. 向  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  溶液中滴加  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  溶液,滴入少量  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  溶液时:

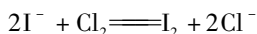


滴入过量  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  溶液时:



三、优先类型(一种物质的两种离子均可和另一种物质反应,但量少时,一种离子优先反应)

1. 向  $\text{FeI}_2$  溶液中逐渐通入  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{FeI}_2$  与  $\text{Cl}_2$  物质的量之比为 1:1 时:



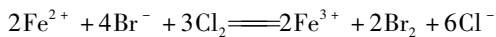
$\text{FeI}_2$  与  $\text{Cl}_2$  物质的量之比 2:3 时:



2. 同  $\text{FeBr}_2$  溶液中逐渐通入  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{FeBr}_2$  与  $\text{Cl}_2$  物质的量之比为 2:1 时:



$\text{FeBr}_2$  与  $\text{Cl}_2$  物质的量之比为 2:3 时:

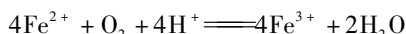


(收稿日期:2017-04-15)

还原型物种还原性较弱。

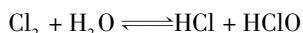
(1) 反应①中  $\text{H}_2\text{O}_2$  作还原剂,发生的半反应是  $\text{H}_2\text{O}_2 - 2\text{e}^- = \text{O}_2 + 2\text{H}^+$ ,涉及到标准电极电势是  $\varphi^\ominus(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.769 \text{ V}$ ,  $\varphi^\ominus(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2) = 0.6945 \text{ V}$ ; 反应②中  $\text{H}_2\text{O}_2$  作氧化剂,发生的半反应是  $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = 2\text{H}_2\text{O}$ ,涉及到标准电极电势是  $\varphi^\ominus(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.769 \text{ V}$ ,  $\varphi^\ominus(\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1.763 \text{ V}$ 。由此可以看出,  $\text{H}_2\text{O}_2$  作为氧化剂和作为还原剂时,采用的是不同电对的标准电极电势,即中学化学所说的“粒子本性”不同。因此,根据反应①得出“ $\text{Fe}^{3+}$ 氧化性强于  $\text{H}_2\text{O}_2$ ”是不妥当的。也就是说,将氧化还原反应强弱规律引申到“氧化剂的氧化性强于还原剂的氧化性、还原剂的还原性强于氧化剂的还原性”是不可靠的。比较氧化性强弱只能是都在表现氧化性时的电极电势大小,故  $\text{H}_2\text{O}_2$  的氧化性强于  $\text{Fe}^{3+}$ 。

(2) 亚铁盐氧化变质的反应为



查得  $\varphi^\ominus(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1.229 \text{ V}$ ,即氧气对应的还原产物为  $\text{H}_2\text{O}$  时,  $\text{O}_2$  的氧化性强于  $\text{Fe}^{3+}$ ; 反应①中  $\text{Fe}^{3+}$  氧化性强于  $\text{O}_2$ ,指的是  $\text{O}_2$  对应的还原产物为  $\text{H}_2\text{O}_2$ 。因此,上述结论并不矛盾。

例2 将氯气通入水中,发生反应



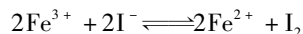
而  $\text{HClO}$  有漂白性,  $\text{Cl}_2$  无漂白性。由此引发疑问:(1)  $\text{Cl}_2$  与  $\text{HClO}$  究竟哪个氧化性强?(2) 可逆反应中氧化性与还原性强弱应该怎么理解?

解答 大学教材中认为,将同种元素不同价态的三种粒子从左到右,按价态由高到低排列,并标上两电对的标准电极电势:  $A \xrightarrow{\varphi_{\text{左}}^\ominus} B \xleftarrow{\varphi_{\text{右}}^\ominus} C$ 。若  $\varphi_{\text{左}}^\ominus < \varphi_{\text{右}}^\ominus$ ,歧化反应能够发生;反之,不能发生。

(1) 酸性溶液中  $\varphi^\ominus(\text{HClO}/\text{Cl}_2) = 1.611 \text{ V} > \varphi^\ominus(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1.358 \text{ V}$ ,歧化反应不能发生,但这是指各粒子处于标准状态时,而氯水中各粒子显然并不处于标准状态。标准状态下该反应  $\lg K = \frac{1 \times (1.358 - 1.611)}{0.0592} = -4.3$ ,即  $K = 10^{-4.3}$ 。一般认为  $K > 10^5$ ,正反应进行到底;  $K < 10^{-5}$ ,逆反应进行到底。因此,将氯气通入水中,反应初始,由于浓度的缘故,氯气氧化性比  $\text{HClO}$  强;但该反

应程度非常小,很快达到了平衡(此时两电对实际电极电势相等)。同时可查得  $\varphi^\ominus(\text{HClO}/\text{Cl}^-) = 1.482 \text{ V}$ ,故就其本性而言,无论  $\text{HClO}$  的还原产物是  $\text{Cl}_2$  还是  $\text{Cl}^-$ ,标准状态下  $\text{HClO}$  的氧化性均强于  $\text{Cl}_2$ 。而在碱性溶液中,  $\varphi^\ominus(\text{ClO}^-/\text{Cl}_2) = 0.420 \text{ V} < \varphi^\ominus(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1.358 \text{ V}$ ,标准状态下  $\lg K = \frac{1 \times (1.358 - 0.420)}{0.0592} = 15.8$ ,即  $K = 10^{15.8} > 10^5$ ,则反应可以进行到底。由此可知,大学教材中所说的歧化反应“能够发生”是指反应程度较大,“不能发生”则反应程度可能较小。因此,歧化反应能否用来比较粒子本性的氧化性或还原性强弱,取决于反应进行的程度。

(2) 严格说来,由标准电极电势只能判断在标准状态下氧化还原反应进行的方向。根据经验,可提出如下规则:氧化剂与还原剂标准电极电势之差(电动势)  $\Delta\varphi^\ominus > 0.2 \text{ V}$ ,反应正向进行;  $\Delta\varphi^\ominus < -0.2 \text{ V}$ ,反应逆向进行;  $-0.2 \text{ V} < \Delta\varphi^\ominus < 0.2 \text{ V}$ ,随着外界条件不同,反应可能正向进行也可能逆向进行,即必须要考虑浓度等因素的影响。这一经验规则在多数情况下是适应的。事实上即使  $\Delta\varphi^\ominus > 0.2 \text{ V}$ ,反应也可能会呈现可逆性,如:查得  $\varphi^\ominus(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.769 \text{ V}$ 、 $\varphi^\ominus(\text{I}_2/\text{I}^-) = 0.5345 \text{ V}$ ,  $\Delta\varphi^\ominus > 0.2 \text{ V}$ ,通常情况下反应:



正向进行;进一步计算知,该反应的  $\lg K = \frac{2 \times (0.769 - 0.5345)}{0.0592} = 7.9$ ,  $K = 10^{7.9} > 10^5$ ,故常

被视作不可逆反应。但改变浓度,仍会使两电对电极电势相对大小发生颠倒,呈现出反应的可逆性。因此,可逆反应正向程度较大时,依据氧化还原反应强弱规律得出的结论,与粒子本性的强弱是一致的;若正向程度较小,所得结论与粒子本性的强弱却是相反的。

综上所述,讨论歧化反应的“强弱现象”时应注意区分粒子的电对,不能忽视溶液酸碱性对粒子本性的影响;可逆反应中粒子本性的强弱比较不能仅依据反应方向和氧化还原反应的强弱规律,还要结合反应限度大小来判断。

(收稿日期:2017-01-10)