

例析氧化还原反应考查的视角

黑龙江省大庆市第五十六中学 163813 卢国锋 卢敬萱

氧化还原反应的理论与实践双重价值使其成为命题的热点,考查氧化还原反应的概念、规律、计算是不变的宗旨,不断变化的是考查的背景与视角。本文结合典型例题,归纳整理对氧化还原反应知识考查的趋向。

一、考查氧化还原反应特殊性视角

氧化还原反应的本质是电子转移(包括电子得失和共用电子对的偏移),特征表现在反应中元素价态的变化,氧化还原反应的构成通式为:氧化剂+还原剂 \longrightarrow 还原产物+氧化产物,通式可作为强弱性质判断的依据。

例 1 下列叙述中,正确的是()。

①氧化还原反应中,有一种元素被氧化的同时,必有另一种元素被还原;②元素由化合态变成游离态时,它可能被氧化,也可能被还原;③有单质参加或单质生成的反应一定属于氧化还原反应;④比较难失电子的原子,获得电子的能力一定强;⑤ $\text{Cl}_2 \rightarrow \text{Cl}^-$ 变化过程一定需要加入还原剂;⑥工业上又常用 $\text{Na} + \text{KCl} \xrightarrow{\text{高温}} \text{K} + \text{NaCl}$ 进行金属钾的冶炼,说明钠的还原性强于钾

- A. ①②③④⑤⑥ B. ①③④⑤⑥
C. ③④ D. ②

解析 氧化还原反应中存在一种特殊的反应,即同种物质同种元素同种价态发生的氧化还原反应称为歧化反应,如 $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HClO} + \text{HCl}$, $\text{Cl}_2 + 2\text{NaOH} \rightleftharpoons \text{NaCl} + \text{NaClO} + \text{H}_2\text{O}$, 3NO_2

►热条件下或将铁、铝等金属变成细小的粉末,则不会出现上述现象,即铁、铝等金属不会被钝化。

疑点九:由 $8\text{HNO}_3(\text{稀}) + 3\text{Cu} \rightleftharpoons 3\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO} \uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$ $4\text{HNO}_3(\text{浓}) + \text{Cu} \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ 能否判断浓硝酸的氧化性弱于稀硝酸?

解析 氧化性强弱应从氧化剂得电子的能力对比,而不能从每摩氧化剂得到电子的物质的量多少来比较。浓 HNO_3 与 Cu 在常温下剧烈反应,迅速产生 NO_2 ,而稀 HNO_3 与 Cu 在常温下缓慢反

$+ \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{HNO}_3 + \text{NO}$, $2\text{Na}_2\text{O}_2 + 2\text{CO}_2 \rightleftharpoons 2\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{O}_2$, $2\text{Na}_2\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 4\text{NaOH} + \text{O}_2 \uparrow$, $2\text{H}_2\text{O}_2 \xrightarrow{\text{MnO}_2} 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \uparrow$ 氯氮氧既被氧化又被还原。元素化合态时的化合价可能高于 0 价也可能低于 0 价,变成游离态时,金属被还原,非金属被氧化, $2\text{Al} + \text{Fe}_2\text{O}_3 \xrightarrow{\text{高温}} 2\text{Fe} + \text{Al}_2\text{O}_3$, $2\text{F}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 4\text{HF} + \text{O}_2$ 。同素异形体之间的转化,尽管有单质参加或生成,但没有化合价的改变,是非氧化还原反应。稀有气体难失电子也难得电子。 $\text{Cl}_2 \rightarrow \text{Cl}^-$ 可发生歧化反应,不需要加入还原剂。金属钾的冶炼为可逆反应,及时抽出钾蒸气,导致平衡不断正向移动,不是依据强弱规律进行的。正确答案 D。

二、考查物质及化合价多变性视角

电子转移是通过化合价表现出来的,化合价是分析确定概念的关键,新课程背景下选择陌生物质,两种元素以上的化合价改变,生成多种氧化产物或还原产物,突出考查化合价的灵活掌握与对元素价态的全面分析。

例 2 新型纳米材料氧缺位铁酸盐(MFe_2O_x , $3 < x < 4$, $M = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Zn}$ 或 Ni) 由铁酸盐(MFe_2O_4) 经高温与氢气反应制得,常温下,它能使工业废气中的酸性氧化物(SO_2 、 NO_2 等) 转化为其单质除去,转化流程如图 1 所示。

关于此转化过程的叙述不正确的是()。

应;浓 HNO_3 在加热的条件下还能将 C、S、P 等非金属氧化,而稀 HNO_3 则不能。这足以证明浓 HNO_3 的氧化性明显强于稀 HNO_3 。

疑点十:不论 Cu 与浓 HNO_3 量的比例如何,二者反应是否一定只生成 NO_2 ?

解析 Cu 和 HNO_3 作用生成 NO_2 和 NO 的两个竞争反应同时进行,如果浓 HNO_3 的量相对 Cu 并不是远远过量,那么,随反应的进行,产物中 NO 的体积分数会越来越大而变得不可忽视。

(收稿日期:2013-09-13)

A. MFe_2O_4 在与 H_2 反应中表现了氧化性

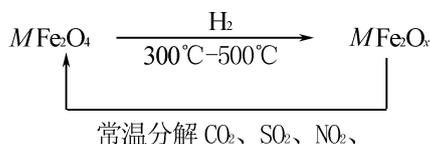


图 1

B. 若 4 mol MFe_2O_x 与 1 mol SO_2 恰好完全反应则 MFe_2O_x 中 x 的值为 3.5

C. MFe_2O_x 与 SO_2 反应中 MFe_2O_x 被还原

D. MFe_2O_4 与 MFe_2O_x 的相互转化反应均属于氧化还原反应

解析 试题采用新材料氧缺位铁酸盐,包含 M 、 x 、转化图等大量信息, MFe_2O_x 中 M 代入熟悉的元素 Zn,依据化合物 MFe_2O_x 中元素化合价代数和为 0,即 M 的化合价为 +2 价,氧元素为 -2 价,铁元素的化合价为 n ,则 $+2 + 2n + (-2 \times 4) = 0$, $n = +3$,假设 $x = 3$ 时 MFe_2O_x 铁元素的化合价为 +2, $3 < x < 4$ 推理铁元素的化合价为 $+2 < x < +3$, A、D 选项正确; C 选项错误。根据得失电子守恒 $4 \times 2 \times [3 - (x - 1)] = 1 \times (4 - 0)$, $x = 3.5$ 。B 选项正确。答案 C。

例 3 下列叙述中正确的是()。

A. 已知反应: $2Cu(IO_3)_2 + 24KI + 12H_2SO_4 \rightleftharpoons 2CuI \downarrow + 13I_2 + 12K_2SO_4 + 12H_2O$, 其中 1 mol 氧化剂得到 11 mol e^-

B. 向 NaClO 溶液中通入少量 SO_2 的离子方程式为: $ClO^- + SO_2 + H_2O \rightleftharpoons Cl^- + SO_4^{2-} + 2H^+$

C. 已知反应: $14CuSO_4 + 5FeS_2 + 12H_2O \rightleftharpoons 7Cu_2S + 5FeSO_4 + 12H_2SO_4$, 该反应中 Cu_2S 既是氧化产物又是还原产物

D. 某反应体系中的物质有: N_2O 、 $FeSO_4$ 、 $Fe_2(SO_4)_3$ 、 HNO_3 、 $Fe(NO_3)_3$ 、 H_2O , 若 H_2O 是生成物, 则 N_2O 是还原产物

解析 A 选项分清氧化剂和还原剂、氧化产物和还原产物, 正确标明元素化合价的变化, 反应的氧化剂为 $Cu(IO_3)_2$, 根据反应前后元素的价态变化即 $Cu^{2+} \rightarrow Cu^+$, $IO_3^- \rightarrow I_2$ 可知 1 mol 氧化剂得到电子总数为 1 mol \times 5 \times 2 mol = 11 mol, 2 mol $Cu(IO_3)_2$ 与 24 mol KI 反应, 但作为还原剂的 KI 不是 24 mol 而是 22 mol, 因为有 2 mol I^- 未被氧化, 以 CuI 形式存在, 转移电子情况如图 2 所示。

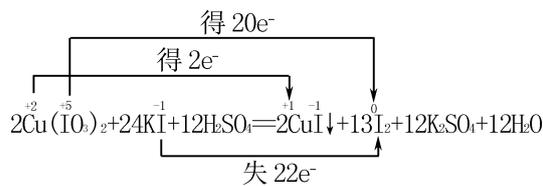


图 2

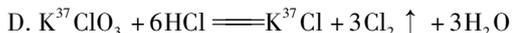
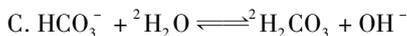
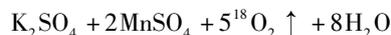
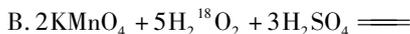
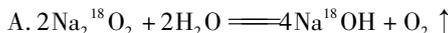
NaClO 溶液具有氧化性, 能将 SO_2 氧化, 当 SO_2 气体过量时, $SO_2 + NaClO + H_2O \rightleftharpoons H_2SO_4 + NaCl$, 当 SO_2 气体少量时, $SO_2 + H_2O + 3ClO^- \rightleftharpoons SO_4^{2-} + Cl^- + 2HClO$ 。

在 $14CuSO_4 + 5FeS_2 + 12H_2O \rightleftharpoons 7Cu_2S + 5FeSO_4 + 12H_2SO_4$ 反应中, Cu 元素的化合价由 +2 降低为 +1, 部分 S 元素的化合价由 -1 降低到 -2, 得到电子总数为 21, 显然部分 S 元素的化合价由 -1 升高到 +6 价, 则 Cu_2S 只是还原产物, 5 mol FeS_2 参加反应转移电子数为 21 mol, 部分 SO_4^{2-} 为氧化产物, FeS_2 既作氧化剂, 又作还原剂。D 选项中 H_2O 是生成物, 反应物中含氢元素的只有 HNO_3 , HNO_3 为氧化剂, $FeSO_4$ 为还原剂, N_2O 是还原产物, $Fe(NO_3)_3$ 和 $Fe_2(SO_4)_3$ 为氧化产物, $24FeSO_4 + 30HNO_3 \rightleftharpoons 8Fe(NO_3)_3 + 8Fe_2(SO_4)_3 + 3N_2O \uparrow + 15H_2O$ 。正确答案 AD。

三、考查氧化还原反应的过程性视角

一个完整的氧化还原反应方程式可以拆写成两个“半反应式”, 一个是“氧化反应式”, 一个是“还原反应式”, 两个过程同时发生并且得失电子守恒, 探究氧化还原反应的过程深刻理解反应机理。

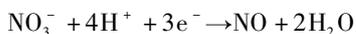
例 4 同位素示踪法可用于反应原理的研究, 下列反应或转化中同位素示踪表示正确的是()。



解析 A 选项中 $Na_2^{18}O_2$ 中一个氧原子失电子给了另一个氧原子, 分别降为 -2 价、升为 0 价, 故产物氧气中氧原子均为 ^{18}O , B 选项中 $KMnO_4$ 为氧化剂, $H_2^{18}O_2$ 中的氧全部被氧化为氧气, C 选项中 $2H_2O \rightleftharpoons 2H^+ + OH^-$, HCO_3^- 结合水电离出的 $2H^+$, 而 OH^- 中的氢原子全部是 2H , D

选项氯元素的自身归中反应, HCl 中部分氯生成氯气, 而另一部分生成 KCl, 正确答案 B。

例 5 氧化还原反应中实际上包含氧化和还原两个过程。下面是一个还原过程的反应式:



KMnO₄、Na₂CO₃、Cu₂O、Fe₂(SO₄)₃ 四种物质中的一种物质(甲)能使上述还原过程发生。

- (1) 物质甲为 _____, 在该反应中作 _____ 剂。
 (2) 写出并配平该氧化还原反应的离子方程式: _____。

(3) 反应中若转移电子 0.6 mol, 则产生气体在标准状况下的体积为 _____。

(4) 过二硫酸钾(K₂S₂O₈)具有强氧化性, 可将 I⁻ 氧化为 I₂: S₂O₈²⁻ + 2I⁻ = 2SO₄²⁻ + I₂

通过改变反应途径, Fe³⁺、Fe²⁺ 均可催化上述反应。试用离子方程式表示 Fe³⁺ 对上述反应的催化过程: _____、_____。

解析 已知还原过程, 对应的是氧化过程, 能使还原过程发生的物质甲应该是还原剂, 发生氧化过程, KMnO₄、Fe₂(SO₄)₃ 分别是氧化剂, Na₂CO₃ 无还原性, Cu₂O 具有还原性, 故是 Cu₂O 作还原剂。

HNO₃ 与 Cu₂O 发生的氧化还原反应, 离子方程式 3Cu₂O + 2NO₃⁻ + 14H⁺ = 6Cu²⁺ + 2NO↑ + 7H₂O

根据 NO₃⁻ + 4H⁺ + 3e⁻ → NO + 2H₂O 转移电子 0.6 mol, 反应产生的气体只有 NO, 标准状态下产生气体的体积为 0.6 mol/3 × 22.4 L/mol = 4.48 L。

反应前后催化剂的量和质均不发生改变, Fe³⁺ 有氧化性, 能和具有还原性的 I⁻ 反应, 生成的 Fe²⁺ 有还原性, 再与具有强氧化性的 S₂O₈²⁻ 反应, 反应总的过程 Fe³⁺ 的量和质不变 2Fe³⁺ + 2I⁻ = 2Fe²⁺ + I₂ 2Fe²⁺ + S₂O₈²⁻ = 2SO₄²⁻ + 2Fe³⁺。

Fe²⁺ 对上述反应的催化过程, 2Fe²⁺ + S₂O₈²⁻ = 2SO₄²⁻ + 2Fe³⁺ 2Fe³⁺ + 2I⁻ = 2Fe²⁺ + I₂。

四、考查氧化还原反应的规律性视角

利用化合价判断性质规律: 高价氧化低价还, 中间价态两俱全。

物质价态转化规律: 同种元素多种变, 中间变两头, 两头变中间, 相邻价态不氧还。

强弱判断规律: 利用金属非金属强弱顺序表, 元素周期表判断已知物质的氧化性还原性的强

弱。未知物质借助反应条件、价态变化、剧烈程度、放电顺序、反应方向判断。

先后规律: 因为物质的氧化性和还原性存在强弱差异, 在竞争反应中强者先行反应。

例 6 下表是四个反应的有关信息:

序号	①	②	③	④
氧化剂	Cl ₂	KMnO ₄	KClO ₃	KMnO ₄
还原剂	FeBr ₂	H ₂ O ₂	HCl(浓)	HCl(浓)
其他反应物		H ₂ SO ₄		
氧化产物		O ₂	Cl ₂	Cl ₂
还原产物	FeCl ₃	MnSO ₄	Cl ₂	MnCl ₂

下列结论中正确的是 ()。

- A. 第①组反应的氧化产物一定只有 FeCl₃ (实为 Fe³⁺)
 B. 氧化性比较: KMnO₄ > Cl₂ > Fe³⁺ > Br₂ > Fe²⁺
 C. 还原性比较: H₂O₂ > Mn²⁺ > Cl⁻
 D. 第③组反应的产物还有 KCl 和 H₂O

解析 第①组反应中, 还原性强弱关系 Fe²⁺ > Br⁻, 若 Cl₂ 不足量, 则其氧化产物是 Fe³⁺, 若 Cl₂ 足量, 则其氧化产物是 Fe³⁺ 和 Br₂; Br₂ 的氧化性大于 Fe³⁺; 反应方向可知第②组还原性 H₂O₂ > Mn²⁺, 第④组反应还原性 HCl(Cl⁻) > Mn²⁺; 第③组的化学反应为: KClO₃ + 6HCl = KCl + 3Cl₂↑ + 3H₂O。正确答案 D。

五、考查氧化还原反应计算融合性视角

强弱先后规律和守恒规律融合, 得失电子、离子电荷、原子三种守恒融合。氧化还原反应得失电子守恒表达式 n(氧化剂) × 变价元素原子个数 × (反应前元素化合价 - 反应后元素化合价) = n(还原剂) × 变价元素原子个数 × (反应后元素化合价 - 反应前元素化合价), 计算物质与反应物有关与产物无关, 不要忽略变价元素的角标。

例 7 已知: 还原性强弱: I⁻ > Fe²⁺。往 100 mL 碘化亚铁溶液中缓慢通入 3.36 L(标准状况) 氯气, 反应完成后溶液中有 1/2 的 Fe²⁺ 被氧化成 Fe³⁺。则原碘化亚铁溶液的物质的量浓度为 ()。

- A. 1.1 mol · L⁻¹ B. 1.5 mol · L⁻¹
 C. 1.2 mol · L⁻¹ D. 1.0 mol · L⁻¹

解析 I⁻ 比 Fe²⁺ 的还原性强, 竞争反应中强者 I⁻ 先行反应, 当 Fe²⁺ 有一半被氧化成 Fe³⁺ 时, I⁻ 已经反应完了。设 FeI₂ 的物质的量为 n, 由电

子得失守恒: $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ 失 1 个电子 $\frac{3.36 \text{ L}}{22.4 \text{ L/mol}}$
 $\times 2 = 2n + \frac{n}{2}$ $n = 0.12 \text{ mol}$ $c(\text{FeI}_2) = 0.12/0.1$
 $= 1.2 \text{ mol/L}$ 正确答案 C。

例 8 铁溶于一定浓度的硝酸溶液时,发生反应的离子方程式为: $a\text{Fe} + b\text{NO}_3^- + c\text{H}^+ =$



下列有关推断中,不正确的是()。

- A. $2d + 3f = 3g + h$
 B. 反应中每消耗 5.6 g Fe,转移 0.2 mol ~ 0.3 mol e^-
 C. HNO_3 的氧化性大于 Fe^{3+}
 D. 当 a 不变时 d 随着 b 的增大而增大

解析 根据铁与氮元素得失电子守恒判断 $2d + 3f = 3g + h$, 铁在反应中最多失去 3 个电子; 最少是 2 个电子, 0.1 mol 的铁转移 0.2 mol ~ 0.3 mol e^- ; 氧化剂的氧化性大于氧化产物的氧化性; 寻找 a, d, b 的关系 根据铁守恒得 $a = d + f$, 电子得失守恒可知 $2d + 3f = 3g + h$ d 增大使 f 减小, 失电子总数减小 a 不变时 d 随着 b 的增大而减小。正确答案 D。

六、考查氧化还原反应实用性视角

氧化还原反应主要应用在电池设计、金属防腐、金属冶炼、电解精炼、电镀、氯碱工业、物质的转化、消毒、成分测定、污水处理、食品保鲜等诸多方面。

例 9 铬是人体必需的微量元素,它与脂类代谢有密切联系,能增强人体内胆固醇的分解和排泄,但铬过量会引起污染,危害人类健康。不同价态的铬毒性不同,三价铬对人体几乎无毒,六价铬的毒性均为三价铬的 100 倍。下列叙述错误的是()。

- A. 发生铬中毒时,可服用维生素 C 缓解毒性,因为维生素 C 具有还原性
 B. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 可以氧化乙醇,该反应可用于检查酒后驾驶
 C. 在反应 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{I}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{Cr}^{3+} + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 中,氧化产物与还原产物的物质的量之比为 3:2
 D. 污水中的 Cr^{3+} 在溶解氧的作用下可被氧化为 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$

解析 从题干中获得 Cr^{+3} 无毒 Cr^{+6} 毒性强的信息,解除铬中毒 $\text{Cr}^{+6} \rightarrow \text{Cr}^{+3}$ 需要还原剂,维生素 C 缓解

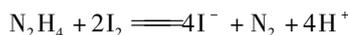
毒性,可以推出维生素 C 具有还原性; $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 呈橙色被还原 Cr^{+3} 呈绿色; $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6\text{I}^- + 14\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 3\text{I}_2 + 7\text{H}_2\text{O}$, 氧化产物与还原产物的物质的量之比为 3:2; $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 的氧化性强于氧气,不能实现 $\text{Cr}^{+3} \rightarrow \text{Cr}^{+6}$ 的转化, 正确答案 D。

例 10 测定含 I^- 浓度很小的碘化物溶液时,利用倍增反应进行化学放大,以求出原溶液中的碘离子的浓度。主要步骤如下:(设放大前后溶液体积相等)

①在近中性溶液中,用溴将试样中 I^- 氧化成 IO_3^- , 将过量的溴除去。

②再加入过量的 KI,在酸性条件下,使 IO_3^- 完全转化成 I_2 。

③将②中生成的碘完全萃取后,用肼将其还原为 I^- , 离子方程式为:



④将生成的 I^- 反萃取到水层后用①法处理。

⑤将④得到的溶液中加入适量的 KI 溶液,并用硫酸酸化。

⑥将⑤反应后的溶液以淀粉作指示剂,用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液滴定, 化学方程式为:



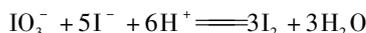
经过上述放大后,溶液中 I^- 浓度为原溶液中 I^- 浓度的

- A. 6 倍 B. 8 倍 C. 18 倍 D. 36 倍

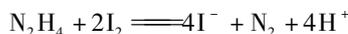
解析 ①中涉及的反应:



②中涉及的反应:



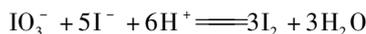
③中涉及的反应:



④中涉及的反应:



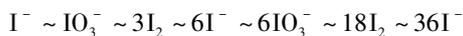
⑤中涉及的反应:



⑥中涉及的反应:



从以上反应得关系式:



正确答案 D。 (收稿日期: 2013-04-23)