

# 氧化还原反应在高考中的应用

陕西省柞水中学 711400 舒世莲

## 一、氧化还原反应在高考中的重要性

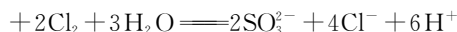
氧化还原反应是高中化学教科书中的重难点,内容丰富,涉及到氧化剂、氧化产物、还原剂、还原产物、氧化还原反应本质等内容。通过对氧化还原反应的学习可以指导化学学科的整体学习,从而掌握学习规律,完成知识的迁移,对解决一系列化学问题和增强学生科学意识具有不可替代的作用。正因如此,氧化还原反应成为了高考中必不可少的热门考点。纵观历年高考试题,针对氧化还原反应的考查方式愈发趋于灵活多变。既考查学生对基本概念、理论的掌握,也考查学生对知识的吸收整合能力。

## 二、示例应答

### 1. 氧化还原反应基本知识示例

例1 下列离子方程式正确的是( )。

- A. 向盐酸中滴加氨水:  $\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$   
 B.  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  溶于氢碘酸:  $\text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$   
 C. 铜溶于稀硝酸:  $3\text{Cu} + 8\text{H}^+ + 2\text{NO}_3^- \rightleftharpoons 3\text{Cu}^{2+} + 2\text{NO} \uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$   
 D. 向  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  溶液中通入足量氯气:  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$



解析 A 选项中氨水是弱电解质,应写分子形式,故 A 选项错误;B 选项中漏写  $\text{Fe}^{3+}$  与  $\text{I}^-$  的氧化还原反应,故 B 选项错误;C 选项正确;D 选项中氯气具有强氧化性将  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  氧化成  $\text{SO}_4^{2-}$ ,正确的离子方程式应为  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 4\text{Cl}_2 + 5\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{SO}_4^{2-} + 8\text{Cl}^- + 10\text{H}^+$ ,故 D 选项错误。

在书写化学方程式与离子方程式的过程中,既要熟练记忆常见的氧化剂与还原剂(常见氧化剂有  $\text{KMnO}_4$ 、 $\text{HClO}$ 、 $\text{HNO}_3$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{Cl}_2$ 、 $\text{Br}_2$  等,常见还原剂  $\text{SO}_3^{2-}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{S}^{2-}$ 、 $\text{I}^-$  等),掌握它们的氧化性、还原性的强弱关系,还要善于挖掘其中的隐含信息,比如反应物与反应物之间的反应、反应物与产物之间及产物与产物之间能否反应,对其进行分类,养成归纳总结的习惯。

### 2. 离子共存中的氧化还原反应示例

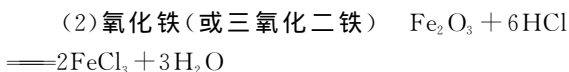
例2 在  $\text{pH}=1$  的无色溶液中能大量共存的离子组是( )。

- A.  $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Cl}^-$   
 B.  $\text{Ba}^{2+}$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{NO}_3^-$   
 C.  $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{AlO}_2^-$

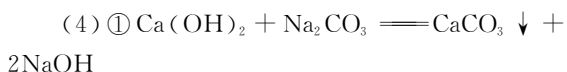
►入丙时无气泡产生,可知 C 中原溶液中不含碳酸盐,加入的乙也不可能是碳酸盐,所以 C 中溶液为氢氧化钙溶液,乙只能是氧化钙,氧化钙与水反应生成氢氧化钙,同时消耗水,使饱和石灰水中的氢氧化钙析出,因此观察到溶液变浑浊,丙为稀盐酸。(4)D 中溶液显红色,加入丁有沉淀生成,再加入(稀盐酸)溶液变澄清,红色变为无色,从溶液颜色变化可知,D 中的溶液显碱性,所以 D 中溶液为碳酸钠和酚酞的混合溶液,加入的丁能与碳酸钠反应生成不溶性物质,所以丁为氢氧化钙溶液。①加入丁溶液变浑浊的原因是碳酸钠与氢氧化钙反应生成碳酸钙和氢氧化钠;②D 中溶液为碳酸钠和酚酞的混合物,加入氢氧化钙后,反应生成了氢氧化钠,再加入盐酸溶液变成无色,此时

溶液可能显中性,也可能显酸性,若溶液显中性,则无色溶液中含有的溶质是氯化钙、氯化钠和酚酞,如果溶液显酸性,则除氯化钙、氯化钠和酚酞外,还有过量的盐酸。

答案:(1)滴有石蕊的饱和石灰水(或滴有石蕊的碳酸钠溶液)



(3)CaO



②氯化钙、盐酸、氯化钠、酚酞或氯化钙、氯化钠、酚酞(用化学式表示也可)

(收稿日期:2014-03-05)

D.  $\text{Na}^+$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$

解析 离子组存在的环境( $\text{pH}=1$ )是强酸性的,所以  $\text{HCO}_3^-$  和  $\text{AlO}_2^-$  不能大量共存,故 B、C 选项均错误;酸性溶液中  $\text{NO}_3^-$  有氧化性,与还原性的  $\text{Fe}^{2+}$  不能共存,故 D 选项错误;因为溶液为无色,排除含有色离子( $\text{Cu}^{2+}$ )的离子组 C,故 A 选项正确。

这类题首先就要注意审题,既要考虑离子间能否发生反应,还要考虑其他限制条件,如溶液的酸碱性环境、溶液的颜色、溶液是否能共存等。其次,个别问题中会藏有隐含条件,就要将隐含条件挖掘出来,比如题目表达为:“水电离出来的  $c(\text{H}^+)$  或  $c(\text{OH}^-)$  的浓度为  $1 \times 10^{-14} \text{ mol/L}$ ”时,与常温下水电离出的  $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) = 1 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$  对比,水的电离受到了抑制,故溶液呈强酸性或强碱性;“在与 Al 反应能生成  $\text{H}_2$  的溶液中”,该溶液呈强酸性或强碱性,但溶液中不能有  $\text{NO}_3^-$ ,因为  $\text{NO}_3^- (\text{H}^+)$  与 Al 反应不生成氢气等。遇到上述情况要先判断清楚溶液的酸碱性,然后考虑离子间的反应情况。最后要注意题干条件、要求与选项间的联系,思维要严密。

### 3. 氧化还原反应中化学计算的示例

例3 12 mL 浓度为 0.1 mol/L 的  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  溶液,恰好与 10 mL 浓度为 0.04 mol/L 的  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  溶液完全反应,通过计算确定 Cr 元素在还原产物中的化合价。

解析 在  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  溶液与  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  溶液发生的氧化还原反应中, $\text{Na}_2\text{SO}_3$  充当还原剂,1 mol  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  失去 2 mol 电子, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  充当氧化剂得到电子,两者得失电子的物质的量相等。因此可得:

$12 \times 10^{-3} \text{ L} \times 0.1 \text{ mol/L} \times 2 = 10 \times 10^{-3} \text{ L} \times 0.04 \text{ mol/L} \times 2 \times (6-x)$ ,解得: $x=+3$  价。

氧化还原反应中的化学计算,主要包括四类(1)求氧化剂与还原剂,或氧化产物与还原产物的量之间的关系;(2)题目给定反应物和生成物,求氧化剂与还原剂或氧化产物与还原产物的量的关系;(3)题目给定氧化剂和还原剂的物质的量之比,求氧化产物或还原产物的化合价;(4)某一氧化还原反应中氧化剂或还原剂不止一种,求某一部分氧化剂(或还原剂)氧化(或还原)还原剂(或氧化剂)的物质的量。

对于这类题,就要根据化合价的变化,理清氧

化和还原两条线索,以得失电子守恒为切入点,并结合化学方程式和质量守恒列式求解。对于过程相对复杂的氧化还原反应(连续反应或多个反应并列发生)的计算,可以通过分析反应前后,始终两态涉及的所有物质,找出所有起始物质到终了物质中化合价发生变化的元素,根据化合价升高总数和化合价降低总数相等列式求解,简化解题步骤。

### 4. 氧化还原反应中的电化学示例

例4 将铝制品与另一种材料作电极,以某种溶液作电解液进行电解,通电后在铝制品与电解液的接触面上逐渐形成一层  $\text{Al}(\text{OH})_3$  薄膜,薄膜的某些部位存在着小孔,电流从小孔通过并产生热量使  $\text{Al}(\text{OH})_3$  分解,从而在铝制品表面形成一层较厚的氧化膜。某校研究性学习小组根据上述原理,以铝制品和铁棒为电极,一定浓度的  $\text{NaHCO}_3$  溶液为电解液进行实验。

(1)铝制品表面形成氢氧化铝薄膜的电极反应式为\_\_\_\_\_。

(2)电解过程中,必须使电解液的 pH 保持相对稳定(不能太大,也不能太小)的原因是\_\_\_\_\_。

(3)使用  $\text{NaHCO}_3$  溶液为电解液,会减缓阴极区溶液的 pH 的增大,能说明这一原理的离子方程式为\_\_\_\_\_。

解析 (1)因铝为阳极,故被氧化, $\text{Al}-3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Al}^{3+}$ ,由于溶液显碱性,故立即转化成  $\text{Al}(\text{OH})_3$  覆盖在表面,电极反应式为: $\text{Al}+3\text{OH}^- -3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Al}(\text{OH})_3$ ;

(2)因为  $\text{Al}(\text{OH})_3$  有两性,pH 若太大或太小,都会使  $\text{Al}(\text{OH})_3$  溶解,生成  $\text{AlO}_2^-$  或  $\text{Al}^{3+}$  而使  $\text{Al}(\text{OH})_3$  层不能形成;

(3)阴极的反应为  $2\text{H}^++2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2 \uparrow$ , $\text{H}^+$  的消耗使水的电离平衡被破坏,继续电离,总反应为: $2\text{H}_2\text{O}+2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2 \uparrow + 2\text{OH}^-$ ,所以阴极区溶液的 pH 会升高。由于  $\text{HCO}_3^-$  会与  $\text{OH}^-$  反应,消耗  $\text{OH}^-$ ,从而能减缓 pH 的增大。

在氧化还原反应的电化学方面,主要考查电极名称、电极反应类型等基础知识和基本规律的认识,电极反应式的书写技能以及电解反应中的有关计算。在做题过程中,要根据不同的已知判断确定氧化剂还原剂强弱。尽量要与元素周期表、金属活动性顺序等知识联系起来,跟电池有关

的,要根据电化学规律判断;已知化学方程式时,则根据反应规律确定;对于与数量有关的推断或计算,其思路一般应转向氧化还原反应中得电子总数等于失电子总数的规律。串联的电解电路中,各个极,包括电源的电极和电解池的电极,得或失电子的数目相等,生成电解产物的多少与电子数目相对应。

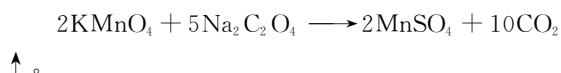
#### 5. 陌生氧化还原反应方程式的书写

例 5 实验室可由软锰矿(主要成分为  $\text{MnO}_2$ )制备  $\text{KMnO}_4$ 。方法如下:软锰矿与过量固体  $\text{KOH}$  和  $\text{KClO}_3$  在高温下反应,生成锰酸钾( $\text{K}_2\text{MnO}_4$ )和  $\text{KCl}$ ;用水溶解,滤去残渣,滤液酸化后, $\text{K}_2\text{MnO}_4$  转变为  $\text{MnO}_2$  和  $\text{KMnO}_4$ ;滤去  $\text{MnO}_2$  沉淀,浓缩溶液,结晶得到深紫色的针状  $\text{KMnO}_4$  晶体。请回答:

$\text{KMnO}_4$  能与热的经硫酸酸化的  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  反应,生成  $\text{Mn}^{2+}$  和  $\text{CO}_2$ ,该反应的化学方程式是:

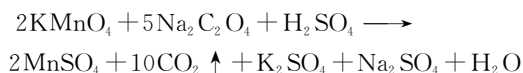
解析 (1)依题意  $\text{Mn}$  元素化合价降低,故  $\text{KMnO}_4$  是氧化剂, $\text{MnSO}_4$  是还原产物; $\text{C}$  元素化合价升高,故  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  是还原剂( $\text{C}$  元素化合价为 +3 价), $\text{CO}_2$  是氧化产物。

(2)按“氧化剂+还原剂=还原产物+氧化产物”把化学方程式初步写为:

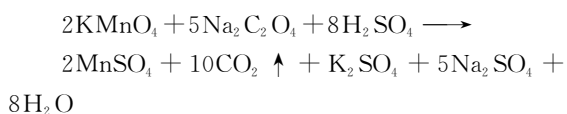


由  $\text{KMnO}_4 \rightarrow \text{MnSO}_4$ ,  $\text{Mn}$  元素降了 5 价,在还原剂  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  前面配 5,在氧化产物  $\text{CO}_2$  前面配 10;由  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{CO}_2$ ,  $\text{C}$  元素升了 1 价,2 mol  $\text{C}$  共失去 2 mol  $e^-$ ,在氧化剂  $\text{KMnO}_4$  前面配 2,还原产物  $\text{MnSO}_4$  前面配 2。

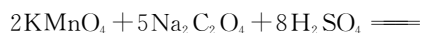
(3)反应是在硫酸溶液中进行,故在左边反应物中补充  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,右边生成物中补充  $\text{K}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$  和  $\text{H}_2\text{O}$ :



(4)根据  $\text{K}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{H}$ 、 $\text{O}$  等守恒配平如下:



即该反应的化学方程式为:



在做这类题时,可以按照 12 字口诀来做,定氧还、配氧还、查电荷、再确认。具体做起来就是四步:

第 1 步:确定氧化剂、还原剂、氧化产物、还原产物。根据题意及已有知识确定发生了氧化还原反应的物质,离子及反应后的物质(离子),也就是确定反应中的氧化剂、还原剂、氧化产物、还原产物。

第 2 步:将氧化剂、还原剂、还原产物、氧化产物配平。确定了氧化剂、还原剂、氧化产物、还原产物后,用化合价升降法配平氧化剂、还原剂、氧化产物、还原产物。

第 3 步:根据电荷守恒确定其余反应物或生成物。有的反应除了有氧化剂、还原剂、氧化产物、还原产物外,还有其他物质(离子)参加或生成。此时可根据已配平的氧化剂、还原剂、氧化产物、还原产物,检查等式两边的电荷是否相等或分析氢、氧原子个数是否相等,然后再结合题意,确定反应中的其他物质(离子)并将它们补全。

第 4 步:检查并确定最终的离子方程式。将所有反应物、生成物都确定后,再将它们一一配平,即可得出离子方程式,切记做完后要检查确认。

#### 三、结论与趋势

今后,高考对氧化还原反应知识的考查其所占的比重还将加大。所以,在复习这方面知识的过程中,要多加用心,掂量轻重,有深有浅,否则很容易导致考试失误。

近几年高考试题,呈现出氧化还原反应与 STS 问题(即科学——技术——社会试题)情景相结合,氧化还原反应的计算与物质的分析推断相结合的趋势,以及信息迁移、探讨新问题情景的新型试题。STS 教育重视理论联系实际,关注与化学有关的科学技术、社会经济和生态环境的协调发展,以促进学生在知识和技能、过程和方法、情感、态度和价值观等方面的全面发展,它仍是以后高考命题的热点和亮点。今后高考命题会继续涉及上述热点,同时也会因氧化还原反应涉及知识面广,特别是与社会生活知识综合在一起,会有推陈出新的综合性题型出现。

(收稿日期:2014-03-05)