

你缺少的不是机会，而是发现机会

首席教师

专题小课本

- 小方法大智慧
- 小技巧大成效
- 小单元大提升
- 小课本大讲坛

高中化学

化学反应与能量

总主编/钟山



中国出版集团 现代教育出版社

海阔凭鱼跃

图书在版编目(CIP)数据

首席教师专题小课本. 高中化学. 化学反应与能量 /
钟山主编. —北京: 现代教育出版社, 2008. 4
ISBN 978-7-80196-671-1

I. 首… II. 钟… III. 化学课—高中—教学参考资料
IV. G634

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2008) 第 038440 号

书 名: 首席教师专题小课本·高中化学—化学反应与能量
出版发行: 现代教育出版社
地 址: 北京市朝阳区安华里 504 号 E 座
邮政编码: 100011
印 刷: 北京市梦宇印务有限公司印刷
发行热线: 010-61743009
开 本: 890×1240 1/32
印 张: 6.5
字 数: 280 千字
印 次: 2008 年 4 月第 1 版 第 1 次印刷
书 号: ISBN 978-7-80196-671-1
定 价: 11.80 元

目 录

首席寄语	(1)
------------	-------

单元提升篇	(3)
-------------	-------

第一单元 氧化还原反应	(3)
-------------------	-------

单元末综合提升	(28)
---------------	--------

方法·技巧·策略

氧化性和还原性强弱的判断(6)/氧化还原反应的基本规律及应用(9)/守恒规律(四大守恒)(9)/价态规律(氧化还原规律)(10)/强弱规律(10)/转化规律(10)/难易规律(10)/氧化还原方程式的配平(12)/氧化还原反应中产物与实验条件的关系(29)/氧化还原反应的典型计算(31)/氧化性或还原性强弱的判断(34)/粒子氧化性、还原性比较十一法(43)

第二单元 化学反应的热效应	(47)
---------------------	--------

单元末综合提升	(73)
---------------	--------

方法·技巧·策略

化学键与化学反应中的能量变化(48)/书写热化学方程式时应注意的事项(52)/中和热测定实验中的几个为什么(55)/盖斯定律的应用(56)/比较 ΔH 大小的三种方法(69)/反应热与键能的关系(74)/有关反应热的简单计算和比较(75)/有关热化学方程式的判断(77)/比较反应热大小的几种方法(87)/化学反应中的热效应考点透析(88)/解读化学键与化学反应(90)/反应中能量变化的考查形式(92)/化学反应中能量与化学键的关系考查(92)/有关燃烧热的综合题解析(93)

第三单元 电化学	(98)
----------------	--------

单元末综合提升	(136)
---------------	---------

方法·技巧·策略

原电池正负极的判断方法(99)/原电池的设计和应用(103)/金属的防护(108)/电解原理的应用(110)/化学电源的电极反应式的书写方法(112)/电解产物的判断(113)/原电池、电解池、电镀池判定规律(115)/原电池、电解池、电镀池的比较(116)/原电池中电荷流动的规律(118)/电化学知识十五问(132)/原电池与电解池的要点归纳(138)/阳离子放电顺序(139)/

阴离子放电顺序(139)/“电化学”中的“一定”与“不一定”(156)/原电池电极反应式的书写方法(158)/电解原理应用中常见的错解剖析(159)

专题提升篇 (162)

第一单元 专题思想方法 (162)

方法·技巧·策略

元素守恒法(164)/电荷守恒法(165)/物质的量守恒法(166)/关系式解题法(167)/氧化还原反应(167)/能源问题(169)/数学方法在化学中的应用(178)

第二单元 专题高考热点 (179)

方法·技巧·策略

氧化还原反应(179)/化学反应中的能量变化(183)/原电池 电解池(187)/二次电池的放电与充电(200)/“原电池原理及其应用”学习指要(202)



首席寄语

■专题导引

当今社会,人类需要的大部分能量是由化学反应产生的,最常见的就是生活燃料的使用,如利用化学反应产生的能量做饭、取暖等。此外,人们还利用燃烧、原电池等化学反应产生的能量发电、冶炼金属和发射火箭;利用爆炸产生的巨大能量开山炸石和拆除危旧建筑等等。任何一个化学反应的发生,必然伴随有能量的变化。有些化学反应需要吸收能量,反应中将热能、光能、电能等转化为化学能,如植物的光合作用、水的电解等;有些反应能够放出能量,反应中将化学能转化为热能、光能、电能等,如化石燃料的燃烧等。能够把其他能量转化为电能的化学反应都是氧化还原反应。氧化还原反应在工农业生产、科学技术和日常生活中有着广泛的应用。我们所需要的各种各样的金属,都是通过氧化还原反应从矿石中提炼而得到的。许多重要化工产品的制造,如合成氨、接触法制硫酸、食盐水电解制烧碱等,它们的主要反应也都是氧化还原反应。我们通常使用的干电池、蓄电池以及在空间技术上应用的高能电池都发生着氧化还原反应,否则就不能把化学能变成电能,或把电能变成化学能。



化学反应放出的能量把火箭送入太空

本专题所讲述的主要内容分为三部分:第一单元是氧化还原反应,第二单元是化学反应的热效应,第三单元是电化学。这三部分是密切相关的。这三部分内容与人们的生产、生活之间的关系比较密切,对于推动人类社会的可持续发展具有重要的意义,这些知识及应用也是高考的重点、热点。

■高考命题规律

氧化还原反应是高考的命题热点之一,几乎年年都考,考查内容相对稳定,但考查方式稳中求新、求活。在命题中经常涉及的知识及题型有:

- (1)从氧化还原角度来分析化学反应类型;
- (2)判断化学反应中的氧化剂、还原剂、电子转移的方向和数目;
- (3)比较氧化性、还原性的强弱;
- (4)判断氧化还原反应发生的可能性及反应产物;
- (5)配平氧化还原反应方程式;

(6) 氧化还原反应的有关计算。

氧化还原反应的试题解法规律性较强,也有一定的技巧,估计今后会继续围绕上述几方面进行命题;同时因涉及知识面广,有可能推出新的题型、新的设问方式,特别是与工农业生产、日常生活、科学实验等实际相结合的知识。

化学反应中的能量变化在教材中的篇幅较少,在高考中经常涉及的内容有:书写热化学方程式或判断热化学方程式的正误,有关反应热的计算,比较反应热的大小等。最近又出现反应热与能源结合起来进行考查的题目。能源问题是涉及人类生活 and 世界发展的社会热点。随着社会的发展和人们生活水平的提高,对能源的需求量越来越大,而它对周围的环境也产生着越来越大的影响。从能源问题切入可引出多学科的知识要点,从不同的角度设问,可形成综合试题,以考查学生的基础知识和运用多学科知识分析问题的能力。

电化学知识是历年高考的重点内容。今后的命题除继续考查原电池、电解池等基础知识外,同时还会出现涉及新能源、环境保护、工业生产等的热点问题及利用电解原理制备用通常方法难以制备的物质等方面的内容。将电化学的有关知识与元素化合物、化学实验、化学计算等学科内知识综合在一起进行考查,是高考命题的一个新的变化,应引起足够的重视。

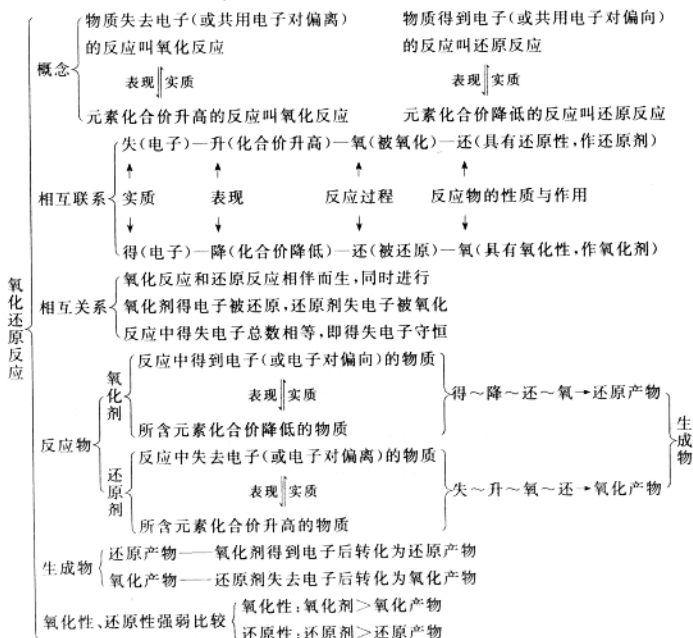
■ 学习应试策略

氧化还原反应、化学反应的热效应、电化学三部分知识与生产生活紧密相关,应用广泛,具体体现在氧化还原反应与原电池、电解原理、金属的腐蚀与防护、新能源的开发与利用等。在学习时要注意理论联系实际,抓住基本理论的本质与内涵,总结规律、方法、技巧,结合理论在生活生产中的应用来提升能力。

[单元提升篇]

第一单元 氧化还原反应

本单元概念图示



课程标准要求

1. 通过判断元素化合价的变化,认识元素化合价的变化与电子转移的关系。
2. 掌握氧化剂、还原剂、氧化反应、还原反应、被氧化、被还原等概念的含义,并能在化学反应中作出相应的判断。
3. 初步学会物质氧化(还原)性的强弱比较。
4. 根据实验事实了解氧化还原反应的本质是电子的转移,举例说明生产、生活中常见的氧化还原反应。

知识清单精解
 ZHISHIQINGDANJINGJIE

考点1 化学反应的分类

根据反应物和生成物的类别和反应前后物质种类的多少,把化学反应分为以下四种基本反应类型:①化合反应;②分解反应;③置换反应;④复分解反应。化合反应、分解反应体现了反应前后物质种类的不同;置换反应、复分解反应体现了反应前后物质类别的不同。将化学反应划分为四种基本反应类型的分类方法是一种重要的分类方法,但由于这种分类方法只是从形式上划分的,因此不能反映化学反应的本质,也不能包括所有的化学反应。

从物质是得氧还是失氧的角度来看,物质得氧的反应属于氧化反应,物质失去氧的反应属于还原反应,也是不完美的,因为它把一个反应中同时发生的两个过程人为地分割开,也不能反映该类反应的本质。

将化学反应分为氧化还原反应、非氧化还原反应与根据反应物和生成物的类别和反应前后物质种类的多少,把化学反应分为以下四种基本反应类型,两者既有区别又有联系;氧化还原反应与四种基本反应类型的关系如图 1-1-1。

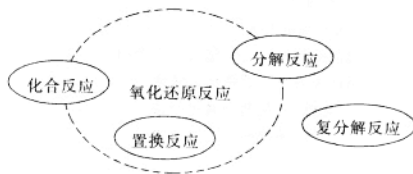


图 1-1-1

考点2 氧化还原反应

(1) 氧化还原反应概念的发展

	得氧失氧观点	化合价升降观点	电子得失观点
氧化反应	得氧的反应	化合价升高的反应	失去电子的反应
还原反应	失氧的反应	化合价降低的反应	得到电子的反应
氧化还原关系	得氧失氧同时发生， 且得失氧数相同	化合价升降同时发生， 且升降总数相等	得失电子同时发生， 且得失电子总数相等
氧化还原反应	有氧得失的反应	有化合价升降的反应	有电子转移(得失或 偏移)的反应

(2) 氧化还原反应的本质及特征

①本质:电子转移(得失或偏移)。

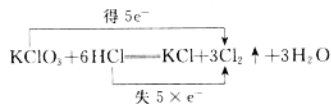
②特征:反应前后元素化合价发生变化。

(3) 氧化还原反应的判断

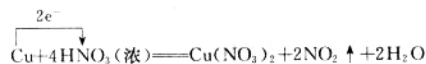
凡是有元素化合价升降的化学反应就是氧化还原反应。元素化合价均没有改变的化学反应就不是氧化还原反应。

(4) 氧化还原反应的表示方法

①双线桥法:

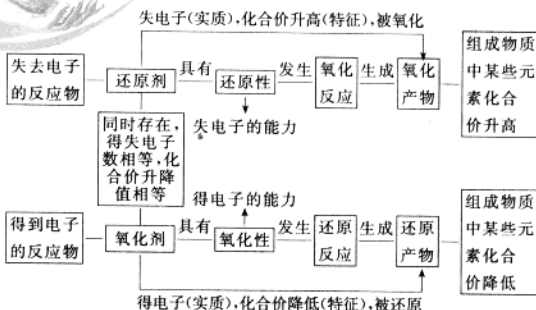


②单线桥法:



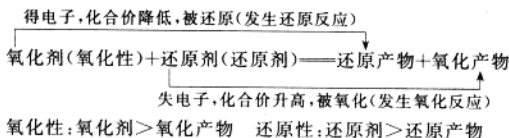
(5) 氧化还原反应中各物质间的相互关系

在氧化还原反应中,得到电子(或电子对偏向)的物质叫氧化剂,失去电子(或电子对偏离)的物质叫还原剂。氧化剂从还原剂中获得电子,使所含元素化合价降低而被还原,还原剂则将电子转移给氧化剂,使所含元素化合价升高而被氧化,因此,还原剂失电子总数必然跟氧化剂得电子总数相等。氧化剂发生了还原反应,所得产物就叫还原产物,还原剂发生了氧化反应,所得产物就叫氧化产物。氧化剂能使还原剂被氧化,因此具有氧化性,还原剂能使氧化剂被还原,因此具有还原性。由此可知,氧化剂与还原剂既相互对立又相互依存,共存于同一个氧化还原反应中。



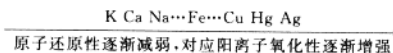
技巧一 氧化性和还原性强弱的判断

1. 根据化学方程式判断

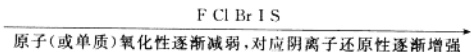


2. 根据元素活动性顺序

(1) 金属活动性顺序(常见元素)

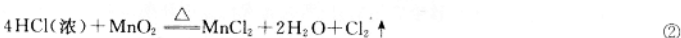
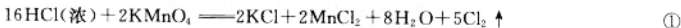


(2) 非金属活动性顺序(常见元素)



3. 根据反应条件判断

当不同的氧化剂作用于同一还原剂时, 如氧化产物价态相同, 可根据反应条件的高低来进行判断氧化剂氧化性的强弱。例如:

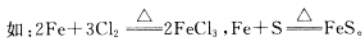


上述三个反应中, 还原剂都是浓盐酸, 氧化产物都是 Cl_2 , 而氧化剂分别是 KMnO_4 、 MnO_2 、 O_2 , ①式中 KMnO_4 常温时可把浓盐酸中的氯离子氧化成氯原子。

②式中 MnO_2 需要在加热条件下才能完成。③式中 O_2 不仅需要加热,而且还需要 CuCl_2 作催化剂才能完成。由此我们可以得出结论:氧化性: $\text{KMnO}_4 > \text{MnO}_2 > \text{O}_2$ 。

4. 根据氧化产物的价态高低判断

当变价的还原剂在相似的条件作用下作用于不同的氧化剂时,可根据氧化产物价态的高低来判断氧化剂氧化性的强弱。



可以判断氧化性: $\text{Cl}_2 > \text{S}$ 。

5. 根据元素最高价氧化物对应的水化物酸碱性强弱判断

例如,酸性: $\text{HClO}_4 > \text{H}_2\text{SO}_4 > \text{H}_3\text{PO}_4 > \text{H}_2\text{CO}_3$, 可判断氧化性: $\text{Cl}_2 > \text{S} > \text{P} > \text{C}$ 。

6. 根据物质的浓度大小判断

具有氧化性(或还原性)的物质浓度越大,其氧化性(或还原性)越强;反之,其氧化性(或还原性)越弱。如:氧化性: $\text{HNO}_3(\text{浓}) > \text{HNO}_3(\text{稀})$; 还原性: $\text{HCl}(\text{浓}) > \text{HCl}(\text{稀})$ 。

7. 根据元素周期表判断

(1) 同主族元素(从上到下)

例如: $\xrightarrow{\text{F} \quad \text{Cl} \quad \text{Br} \quad \text{I}}$
 非金属原子(或单质)氧化性逐渐减弱,
 对应阴离子还原性逐渐增强

(2) 同周期主族元素(从左到右)

例如: $\xrightarrow{\text{Na} \quad \text{Mg} \quad \text{Al} \quad \text{Si} \quad \text{P} \quad \text{S} \quad \text{Cl}}$
 单质还原性逐渐减弱,对应阳离子氧化性逐渐增强

8. 根据原电池、电解池的电极反应比较

(1) 两种不同的金属构成原电池的两极。负极金属是电子流出的极,正极金属是电子流入的极。其还原性: 负极 $>$ 正极。

(2) 用惰性电极电解混合溶液时,在阴极先放电的阳离子的氧化性较强,在阳极先放电的阴离子的还原性较强。

9. 根据氧化剂、还原剂性质影响因素判断

温度: 如热的浓硫酸的氧化性比冷的浓硫酸的氧化性强。

酸性: 如 KMnO_4 溶液的氧化性随溶液酸性的增强而增强。

10. 依据得电子时放出能量或失电子时吸收能量的多少判断

(1) 非金属原子结合电子时放出能量多的,形成的阴离子自身能量越低越稳定,该非金属原子越易得电子,该非金属单质氧化性越强。

(2) 金属原子失电子时吸收的能量越少,形成的阳离子自身能量越低越稳定,该金属原子越易失电子,该金属单质还原性越强。

例 1 工业上从含硒的废料中提取硒的方法之一是用硫酸和硝酸钠处理废料,获得亚硝酸和少量硒酸,再与盐酸共热,硒酸转化为亚硒酸。 $2\text{HCl} + \text{H}_2\text{SeO}_4 \xrightarrow{\Delta} \text{H}_2\text{SeO}_3 + \text{Cl}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$, 通 SO_2 于亚硒酸溶液中,单质硒即析出。下列叙述正确

的是()

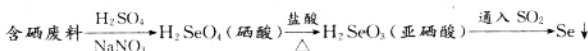
- A. H_2SeO_4 氧化性强于 Cl_2 B. H_2SeO_3 氧化性强于 H_2SO_3
C. SeO_2 的还原性强于 SO_2 D. 析出 1 mol Se 需 H_2SeO_3 、 SO_2 、 H_2O 各 1 mol

解析: 由 $2\text{HCl} + \text{H}_2\text{SeO}_4 \xrightarrow{\Delta} \text{H}_2\text{SeO}_3 + \text{Cl}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$

$\text{H}_2\text{SeO}_3 + 2\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\Delta} 2\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Se} \downarrow$

知氧化性: $\text{H}_2\text{SeO}_4 > \text{Cl}_2$, A 正确; 又氧化性: $\text{H}_2\text{SeO}_3 > \text{H}_2\text{SO}_3$, 故也有还原性 $\text{H}_2\text{SO}_3 > \text{H}_2\text{SeO}_3$ 的关系, 其相应酸酐的还原性为 $\text{SO}_2 > \text{SeO}_2$, 故 B 正确, C 不正确; 由以上化学方程式可知: 生成 1 mol Se 需耗 H_2SeO_3 、 SO_2 、 H_2O 的物质的量分别为 1 mol、2 mol、1 mol, 故 D 不正确。 答案 AB

点拨 依题意分析, 提取硒的化学过程为:



再依据氧化剂、还原剂强弱规律就可以判断各选项。

例 2 (1) 在淀粉碘化钾溶液中, 滴加少量氯酸钠溶液, 立即会看到溶液变成蓝色, 这是因为 _____, 反应的离子方程式是 _____。

(2) 在碘和淀粉形成的蓝色溶液中, 滴加亚硫酸钠溶液, 发现蓝色逐渐消失, 这是因为 _____, 反应的离子方程式是 _____。

(3) 对比(1)和(2)实验所得的结果, 将 I_2 、 ClO^- 、 SO_4^{2-} 按氧化性由强到弱的顺序排列为 _____。

解析 淀粉溶液变蓝的原因是溶液中存在 I_2 , 可由题目提供的反应物及产物中是否有 I_2 , 推断出反应的方程式。进一步来确定 I_2 、 ClO^- 、 SO_4^{2-} 的氧化性强弱。

答案: (1) I^- 被氧化成 I_2 , I_2 遇淀粉变蓝; $2\text{I}^- + \text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{I}_2 + \text{Cl}^- + 2\text{OH}^-$ (2) I_2 被 SO_3^{2-} 还原为 I^- ; $\text{I}_2 + \text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ + 2\text{I}^-$
(3) $\text{ClO}^- > \text{I}_2 > \text{SO}_4^{2-}$

例 3 把 a、b、c、d 四块金属片浸入稀硫酸中, 用导线两两相连组成原电池。若 a、b 相连时, a 为负极; c、d 相连时, 电流由 d 到 c; a、c 相连时, c 极上产生大量气泡, b、d 相连时, b 上有大量气泡产生, 则四种金属的活动性顺序由强到弱的为()

- A. $a > b > c > d$ B. $a > c > d > b$ C. $c > a > b > d$ D. $b > d > c > a$

解析 根据原电池原理, 作为负极的金属活动性比正极金属的活动性强。电子流动方向是由负极流向正极, 电流方向与电子流动方向相反, 因此可依次作出如下判断: ①活动性: $a > b$; ② $c > d$; ③ $a > c$; ④ $d > b$ 。综合上述得出结论: 金属活动性: $a > c > d > b$ 。 答案 B

例 4 某溶液 100 mL, 其中含硫酸 0.03 mol、硝酸 0.04 mol, 若在该溶液中投入 1.92 g 铜粉并微热, 反应后放出 NO 气体约为()

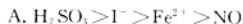
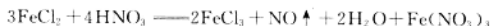
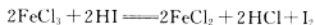
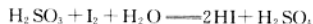
- A. 0.02 mol B. 0.01 mol C. 0.015 mol D. 无法计算

解析 此题看上去只考查 Cu 与硝酸且是稀硝酸的反应, 实质上隐含考查了反应

后生成 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 中的 NO_3^- 在 H_2SO_4 的酸性环境中仍存在强氧化性,能将 Cu 继续氧化,则此题应根据离子反应方程式: $8\text{H}^+ + 3\text{Cu} + 2\text{NO}_3^- \rightleftharpoons 3\text{Cu}^{2+} + 2\text{NO} \uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$ 来进行计算,以 H^+ 、 Cu 、 NO_3^- 中不过量的微粒计算 NO 的物质的量。

答案: A

例 5 根据下列反应判断有关物质还原性由强到弱的顺序是()



解析: 先确定各反应的还原剂(分别为 H_2SO_3 、 HI 、 FeCl_2)和还原产物(分别为 HI 、 FeCl_2 、 NO),根据规律,还原性:还原剂 $>$ 还原产物,故有还原性: $\text{H}_2\text{SO}_3 > \text{HI}$ 、 $\text{HI} > \text{FeCl}_2$ 、 $\text{FeCl}_2 > \text{NO}$ 。 答案: A

例 6 已知氧化性 $\text{BrO}_3^- > \text{ClO}_3^- > \text{Cl}_2 > \text{IO}_3^- > \text{I}_2$ 。现将饱和氯水逐滴滴入 KI 淀粉溶液中至过量。

(1)可观察到的现象是① _____; ② _____。

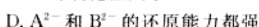
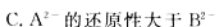
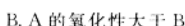
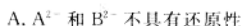
(2)写出有关的离子方程式:① _____; ② _____。

解析: 根据微粒氧化性的强弱顺序: $\text{Cl}_2 > \text{IO}_3^- > \text{I}_2$,可推知下列未知反应可以进行: $5\text{Cl}_2 + \text{I}_2 + 6\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{HIO}_3 + 10\text{HCl}$ (Cl_2 过量时)。

答案: (1)①溶液由无色变为蓝色; ②溶液蓝色褪去 (2)① $\text{Cl}_2 + 2\text{I}^- \rightleftharpoons 2\text{Cl}^- + \text{I}_2$; ② $5\text{Cl}_2 + \text{I}_2 + 6\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 12\text{H}^+ + 2\text{IO}_3^- + 10\text{Cl}^-$

点拨: 本题是已知物质的氧化性(或还原性),判断氧化还原反应能否发生,并且如何发生。

例 7 A、B 两种元素的原子,它们获得 2 个电子形成惰性元素原子的结构时, A 放出的能量大于 B 放出的能量,可推知()



解析: 由原子得失电子时放出或吸收能量的多少比较还原性或氧化性的强弱。A、B 获得 2 个电子后变成惰性元素的原子结构,说明 A、B 均为非金属元素的原子,均具有氧化性,又由于放出能量 A 大于 B,则 A 的氧化性强于 B,而对应的阴离子具有还原性则 B^{2-} 强于 A^{2-} 。 答案: B

技巧二 氧化还原反应的基本规律及应用

1. 守恒规律(四大守恒)

(1)氧化剂获得电子总数必等于还原剂失去电子总数,即得失电子守恒。

(2)氧化剂中元素化合价降低总数等于还原剂中元素化合价升高总数,即化合价升降守恒。化合价升降总数也等于电子转移总数。

(3) 反应前后各元素种类不变, 各元素原子的数目不变, 即质量守恒。

(4) 在有离子参加的氧化还原反应中, 反应前后离子所带电荷总数相等, 即电荷守恒。

上述守恒规律应用于计算和配平氧化还原反应方程式。

2. 价态规律(氧化还原规律)

(1) 元素处于最高价态时, 在反应中只能得电子而不能失电子, 所以元素处于最高价态时, 只有氧化性而没有还原性, 即只能作氧化剂, 不能作还原剂。如 Fe^{3+} 、 H^+ 、 Al^{3+} 、浓 H_2SO_4 中的 S^{+6} 、 HNO_3 中的 N^{+5} 等。

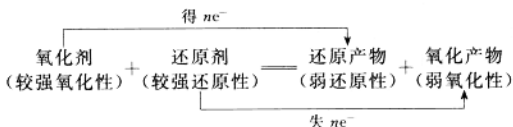
(2) 元素处于最低价态时, 在反应中只能失电子而不能得电子, 所以元素处于最低价态时, 只有还原性而没有氧化性, 即只能作还原剂, 不能作氧化剂。如 Fe 、 Cu 、 S^{2-} 、 I^- 、 Br^- 等。

(3) 元素处于最高价态与最低价态之间的中间价态时, 在反应中既能失电子, 本身被氧化, 又能得电子, 本身被还原。所以处于中间价态的元素既有氧化性又有还原性。它跟强氧化剂反应表现还原性, 跟强还原剂反应表现氧化性。如 S^0 、 S^{+4} 、 Fe^{+2} 、 N^0 等。

上述规律应用于判断物质的氧化性、还原性及反应的可能性。

3. 强弱规律

氧化性相对较强的氧化剂跟还原性相对较强的还原剂反应, 生成弱还原性的还原产物和弱氧化性的氧化产物。



应用: 在适宜条件下, 用氧化性较强的物质制备氧化性较弱的物质, 或用还原性较强的物质制备还原性较弱的物质。也可用于比较物质间氧化性或还原性的强弱。

4. 转化规律

氧化还原反应中, 以元素相邻价态间的转化最容易; 同种元素不同价态的物质之间发生反应, 元素的化合价只靠近而不交叉; 同种元素, 相邻价态的物质间不发生氧化还原反应。

应用: 分析判断氧化还原反应能否发生, 元素化合价如何变化。例如浓 H_2SO_4 与 SO_2 不会发生反应; 在 $\text{KClO}_3 + 6\text{HCl} = \text{KCl} + 3\text{Cl}_2 \uparrow + 3\text{H}_2\text{O}$ 反应中, KClO_3 中 +5 价氯不会转化为 KCl 中 -1 价氯。

5. 难易规律

越易失电子的物质, 失电子后就越难得电子, 越易得电子的物质, 得电子后就越难失电子。

一种氧化剂同时和几种还原剂相遇时, 还原性最强的优先与氧化剂发生反应。同理, 一种还原剂同时遇到多种氧化剂时, 氧化性最强的优先与还原剂发生反应。

应用:判断物质的稳定性及反应顺序(注意:难失电子的物质不一定易得电子,例如稀有气体既难失电子又难得电子)。

例 8 在反应 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 14\text{HCl} = 2\text{KCl} + 2\text{CrCl}_3 + 3\text{Cl}_2 \uparrow + 7\text{H}_2\text{O}$ 中, _____ 是还原剂, _____ 元素被还原,还原剂失去电子的数目与氧化产物分子的数目之比为 _____。

解析:根据所给反应分析, HCl 中的氯元素由 -1 价变成 0 价,失电子,发生的是氧化反应,本身是还原剂, Cl_2 是氧化产物。铬元素的价态由 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 中 $+6$ 价变成 CrCl_3 中的 $+3$ 价,化合价降低,得电子,发生了还原反应, $+6$ 价铬元素被还原。根据化学方程式还可知, KCl 和 CrCl_3 中的氯元素都是 -1 价,化合价没有发生变化,则 14 个 HCl 分子中,有 8 个 -1 价的氯原子没变,只有 6 个 -1 价的氯原子变成 0 价,生成 3 个 Cl_2 分子, HCl 共失去 6 个电子,还原剂失去的电子数目与氧化产物的分子数目之比为 $2:1$ 。 **答案:** HCl ; $+6$ 价铬(或 Cr); $2:1$

点拨:氧化还原反应的本质是电子转移,判断依据是元素的价态变化,分析氧化还原反应时,首先分析出元素的价态变化,然后根据元素价态变化与得失电子的对应关系确定氧化剂、还原剂、氧化产物、还原产物以及电子转移情况。值得注意的是,一种物质中的某种元素,在氧化还原反应中,可能只有一部分发生价态变化,即部分被氧化或部分被还原。

例 9 在反应 $6\text{HCl} + \text{KClO}_3 = \text{KCl} + 3\text{Cl}_2 \uparrow + 3\text{H}_2\text{O}$ 中,氧化产物与还原产物的质量比为()

A. $1:6$ B. $6:1$ C. $1:5$ D. $5:1$

解析:分析氧化产物和还原产物的质量关系,首先要确定氧化产物和还原产物各是什么物质,然后再分析其质量关系。

根据氧化还原反应的概念,首先从化学方程式中各物质的组成情况分析元素价态的变化。根据本题所给出的化学方程式中只有氯气一种单质,其余物质都是化合物的情况,断定氯元素的价态肯定发生了变化。 KCl 、 KClO_3 、 Cl_2 中氯元素的化合价分别是 -1 价、 $+5$ 价和 0 价,其余元素的价态没有变化。根据“升—失—氧化—还原(化合价升高—失电子—氧化反应—还原剂)和降—得—还原—氧化(化合价降低—得电子—还原反应—氧化剂)”的对应关系,确定出 HCl 被氧化为 Cl_2 , KClO_3 被还原为 Cl_2 。由于 Cl_2 既是氧化产物又是还原产物,无法简单从 Cl_2 本身分析出结果,所以应从氧化产物与还原剂相对应、还原产物与氧化剂相对应的角度分析。从化学方程式可知, 6 个 HCl 中 -1 价的氯原子有 5 个变成 0 价, 1 个价态没变,即 5 个氯原子是氧化产物; KClO_3 中的 $+5$ 价氯原子完全变成 0 价,即 1 个氯原子是还原产物,这样的 6 个氯原子组成了 3 个氯气分子,所以氧化产物与还原产物的质量比是 $5:1$ 。 **答案 D**

点拨 当氧化产物和还原产物是一种物质时,分析它们质量的关系应从原子的角度分析还原剂和氧化剂的关系。同理,当一种物质既是氧化剂又是还原剂时,分析它们的质量关系可以从还原产物和氧化产物的关系入手。

同种元素不同价态物质之间发生氧化还原反应,产物是含中间价态元素的物质,价态不会互换。如上题中生成物 KCl 里的 -1 价氯元素,不是 KClO_3 的还原产物,而是来自于 HCl ,从而确定出 6 个 HCl 中只有 5 个 -1 价氯原子被氧化,而不是所有的 HCl 都被氧化了。

技巧三 氧化还原方程式的配平

1. 配平方法

(1)掌握两个原则:①质量守恒——反应前后各元素的原子(离子)个数相等;②电荷守恒——反应前后得失电子总数相等,因而各带电微粒所带电荷总数(代数和)相等,化合价升降总数相等。

(2)抓住一个关键:准确判断变价元素化合价升降数及其最小公倍数,从而求得氧化剂、还原剂的基准计量数。

(3)灵活运用技巧:在掌握一般配平方法的基础上,根据反应的不同类型和特点,选择和运用一些不同的配平方法和技巧,以提高配平的速率和准确度。如部分氧化还原反应、自身氧化还原反应、歧化反应等宜采用逆向配平法,即选择氧化产物、还原产物为基准物。如: $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{HCl}(\text{浓}) \longrightarrow \text{KCl} + \text{CrCl}_3 + \text{Cl}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$ 。

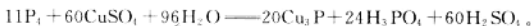
首先确定 CrCl_3 和 Cl_2 的化学计量数分别为 2 和 3,然后用观察法配平得:



若某些反应物或生成物分子内有两种或两种以上的元素化合价发生变化,可将该分子看作一个整体作为基准物进行配平,此法称为整体归一法。如:



首先确定 Cu_3P 和 H_3PO_4 的化学计量数为 5 和 6,其次确定 P_4 和 CuSO_4 的化学计量数为 $\frac{11}{4}$ 和 15,用观察法配平后将两边的各化学计量数都乘以 4,得:



此外还有零价法、拆分法等,可进行灵活选择。

2. 氧化还原反应方程式的配平技巧

(1)常规氧化还原反应方程式的配平步骤:写(化学式)→标(化合价)→列(价变化)→求(得失电子数)→配(先配与氧化还原有关的物质的化学计量数,再观察配平其他物质的化学计量数)→查(检查验证)。

(2)特殊氧化还原反应方程式的配平:①逆向配平法:在一些分子内发生的氧化还原反应中,由于发生氧化还原反应的物质只有一种物质或一种分子,所以发生氧化还原反应的原子个数不易判断,给配平造成困难。如加热条件下 AgNO_3 分解: $\text{AgNO}_3 \longrightarrow \text{Ag} + \text{NO}_2 \uparrow + \text{O}_2 \uparrow$,将此方程式倒转,逆向配平。②零价配平法:在一些氧化还原反应方程式里,一些物质的化合价比较复杂,无法标出或判断出这些元素的化合价,所以无法用化合价升降法配平。如 $\text{Fe}_3\text{C} + \text{HNO}_3 \longrightarrow \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + \text{NO} \uparrow + \text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$,其中 Fe 和 C 元素的化合价无法得知,可将 Fe_3C 中 Fe 和 C 的化合价均视为零价。③未知数法:对于有三种或三种以上的物质参加的氧化还原反应,电子的得失不好分配,配平起来比较复杂,可用设未知数的方法配平。如: $\text{KI} + \text{KIO}_3 + \text{H}_2\text{S} \longrightarrow \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O}$,可设定反应物化学计量数分别为 1、 x 、 y ,然后用 x 、 y 表

示产物的化学计量数,最后根据元素守恒列出方程求解。但最后要验证电子得失是否守恒。④缺项配平:所谓缺项配平,即某反应物或生成物的化学式未写出,它们一般为水、酸、碱,这类方程式的配平,不仅要配平化学计量数,还要写出未知物的化学式。配平的方法是先配平变价元素物质的化学计量数,再通过比较反应物与生成物、观察应增加的原子或离子数来确定未知物,并配平。

例 11 KClO_3 和浓盐酸在一定温度下反应会生成黄绿色的易爆物二氧化氯。其变化可以表述为:



(1)请完成该化学方程式并配平。

(2)浓盐酸在反应中显示出来的性质是_____ (填写编号)。

①只有还原性 ②还原性和酸性 ③只有氧化性 ④氧化性和酸性

(3)产生 0.1 mol Cl_2 , 则转移的电子的物质的量为_____ mol。

(4) ClO_2 具有很强的氧化性。因此,常被用作消毒剂,其消毒的效率(以单位质量得到的电子数表示)是 Cl_2 的_____ 倍。

解析:本题是一道涉及氧化还原反应的综合性问题,考查点有氧化还原反应方程式的配平、概念和有关计算。依照先配平后填空的方法,我们不难配得各物质的化学计量数,根据守恒原则,未填出的物质显然是 H_2O , 配平的化学计量数为 2、4、2、2、1、2。在反应中,部分盐酸生成 Cl_2 , 表现出还原性,另一部分盐酸生成 KCl , 表现出酸性。问题(3)产生 0.1 mol Cl_2 时电子转移的物质的量为 0.2 mol。问题(4)求等质量的 ClO_2 和 Cl_2 得到电子数之比(不是等物质的量)。假设 ClO_2 和 Cl_2 的质量都为 71 g, 则 Cl_2 得到 2 mol 电子, ClO_2 得到电子的物质的量为 $71 \text{ g} \div 67.5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \times 5 = 5.26 \text{ mol}$, 因此,其消毒效率是 Cl_2 的 2.63 倍。

答案: (1) 2; 4; 2; 2; 1; 2; H_2O (2) ② (3) 0.2 (4) 2.63

点拨:氧化还原反应的问题中比较复杂的是综合性问题,也就是一个问题中包含了概念问题、配平问题、计算问题等多个方面,这不仅是在考查考生对氧化还原反应的基本知识的掌握情况,更主要的是考查考生综合应用学科知识解决问题的能力,在近些年高考或高考复习中此类问题屡见不鲜。解决这类问题的关键在于认真审题,综合分析、透析题意、规范答题。总之,解决氧化还原反应的问题要求必须理解本质、掌握规律、积累经验、系统分析。



逻辑思维能力

能力点拨:对氧化还原反应的相关知识内容能融会贯通。将氧化反应与还原反应、氧化剂与还原剂、氧化产物与还原产物、氧化性与还原性等知识点统摄整理,使之网络化,并有序存储,对应比较,思考其异同点。解决具体问题时,能正确再现,将它们分解、迁移转换、重组,培养解决问题的能力。利用守恒思想(如氧化还原反应中的得失电子数相等)将化学问题抽象成为数学问题,用数学作工具,通过计算和推理(结合化学知识)解决化学问题。能够将化学信息(含实际事物、实验现象、数据和各种信息和提示等),按题设情境抽象归纳、逻辑地统摄成规律(如氧化性、还原性强