

发生氧化还原反应,而使 H_2S 的浓度逐渐变小,平衡向左移动。其离子反应为: $\text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{HS}^- + \text{H}^+$ 、 $\text{H}_2\text{S} + 2\text{HNO}_3 = \text{S} \downarrow + 2\text{NO}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ 。

七是配合效应法:例如,在氢氰酸中,加入硫酸亚铁溶液,由于生成配合离子, $c(\text{CN}^-)$ 减小,使平衡向右移动。其离子反应为: $\text{HCN} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CN}^-$ 、 $\text{Fe}^{2+} + 6\text{CN}^- = [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 。

考点之七 氧化还原问题

【例 7】已知 I^- 、 Fe^{2+} 、 SO_2 、 Cl^- 和 H_2O_2 均有还原性,它们在酸性溶液中还原性的强弱顺序为: $\text{Cl}^- < \text{Fe}^{2+} < \text{H}_2\text{O}_2 < \text{I}^- < \text{SO}_2$ 。则下列反应不能发生的是 ()

- A. $2\text{Fe}^{3+} + \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{Fe}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+$
 B. $\text{I}_2 + \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{HI}$
 C. $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{SO}_2 + \text{O}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$
 D. $2\text{Fe}^{2+} + \text{I}_2 = 2\text{Fe}^{3+} + 2\text{I}^-$

分析与解答:根据“次序规律”可知,A 选项中还原性强弱顺序为: $\text{SO}_2 > \text{Fe}^{2+}$,符合题给顺序,反应可以发生;B 选项中还原性强弱顺序为: $\text{SO}_2 > \text{HI}(\text{I}^-)$ 可以发生;C 选项中还原性强弱顺序为: $\text{H}_2\text{O}_2 > \text{SO}_2$,不符合题意;D 选项中还原性强弱顺序为: $\text{Fe}^{2+} > \text{I}^-$,不符合题意。故正确选项为 C、D。

练习:某校化学实验兴趣小组在“探究卤素单质的氧化性”的系列实验中发现,在足量的稀氯化亚铁溶液中,加入 1~2 滴溴水,振荡后溶液呈黄色。

(1) 提出问题: Fe^{3+} 和 Br_2 的氧化性谁更强?

(2) 猜想:①甲同学认为氧化性: $\text{Fe}^{3+} > \text{Br}_2$,故上述实验现象不是发生化学反应所致,则溶液呈黄色是含 _____ (填化学式,下同) 所致。

②乙同学认为氧化性: $\text{Br}_2 > \text{Fe}^{3+}$,故上述实验现象是发生化学反应所致,则溶液呈黄色是含 _____ 所致。

(3) 设计实验并验证:丙同学为验证乙同学的观点,选用下列某些试剂设计出两种方案进实验,并通过观察实验现象,证明了乙同学的观点确实是正确的。供选用的试剂:a.酚酞试剂;b. CO_2 ;c.无水酒精;d. KSCN 溶液。

请在下列表中写出丙同学选用的试剂及实验中观察到

选用试剂	实验现象
方案 1	
方案 2	

的现象(试剂填序号)。

(4) 结论:氧化性: $\text{Br}_2 > \text{Fe}^{3+}$ 。故在足量的稀氯化亚铁溶液中,加入 1~2 滴溴水,溶液呈黄色所发生的离子反应方程式为 _____。

(5) 实验后的思考:

①根据上述实验推测,若在溴化亚铁溶液中通入氯气,首先被氧化的离子是 _____ (填离子的化学式)。

②在 100mL FeBr_2 溶液中通入 2.24L Cl_2 (标准状况),溶液

中有 1/2 的 Br^- 被氧化成单质 Br_2 ,则原 FeBr_2 溶液中 FeBr_2 的物质的量浓度为 _____。

答案:(2)① Br_2 ② Fe^{3+} (3)b, CCl_4 层呈无色;d,溶液变红色 (4) $2\text{Fe}^{2+} + \text{Br}_2 = 2\text{Fe}^{3+} + 2\text{Br}^-$ (5)① Fe^{2+} ② $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

【温馨提示】这类问题涉及氧化剂、还原剂,氧化产物、还原产物的判断和氧化剂的氧化性或还原剂的还原性的相对强弱的判断以及氧化还原反应方面的种种计算。其解决策略必须从下面几方面入手。

一是:强弱规律

在一个氧化还原反应中,各物质(微粒)的氧化性、还原性强弱分别为:

氧化性:氧化剂 > 氧化产物
 还原性:还原剂 > 还原产物

根据这个规律,可以帮助我们判断出氧化还原反应中各物质(微粒)的氧化性或还原性的相对强弱;帮助我们选择合适的氧化剂或还原剂;帮助我们帮助判断一个氧化还原反应能否发生。

二是:价态变化规律

1. 中间变两头——歧化反应。例如: $3\overset{0}{\text{Cl}}_2 + 6\text{KOH} = 5\overset{-1}{\text{KCl}} + \overset{+5}{\text{KClO}}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$

2. 两头变中间——归中反应(不同价态的同种元素之间的反应)。例如:

$\overset{+6}{\text{H}_2\text{S}}\overset{-2}{\text{O}_4}(\text{浓}) + \overset{-2}{\text{H}_2}\overset{+4}{\text{S}} = \overset{0}{\text{S}}\overset{0}{\text{O}_2} \uparrow + \overset{0}{\text{S}} \downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$
 $6\overset{-1}{\text{HCl}} + \overset{+5}{\text{KClO}}_3 = \overset{0}{\text{KCl}} + 3\overset{0}{\text{Cl}_2} \uparrow + 3\text{H}_2\text{O}$

说明:当氧化剂为强的氧化剂或者氧化剂过量时,还原剂可转化成比其邻位价态更高的产物(不可出现交叉现象);反之亦然。例如:

(1) $\text{H}_2\text{S} + 3\text{H}_2\text{SO}_4(\text{浓, 过量}) = 4\text{SO}_2 \uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$ ($\overset{-2}{\text{H}_2}\overset{-2}{\text{S}} \cdots \cdots \rightarrow \overset{0}{(\text{S})} \cdots \cdots \rightarrow \overset{+4}{\text{S}}\overset{0}{\text{O}_2}$)

(2) $3\text{H}_2\text{S}(\text{过量}) + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{浓}) = 4\text{S} \downarrow + 4\text{H}_2\text{O}$ ($\overset{+6}{\text{H}_2}\overset{-2}{\text{S}}\overset{-2}{\text{O}_4} \cdots \cdots \rightarrow \overset{+4}{(\text{S})}\overset{0}{\text{O}_2} \cdots \cdots \rightarrow \overset{0}{\text{S}}$)

根据这个规律,可以准确判断氧化还原反应中的氧化产物和还原产物,标明电子转移的关系。

三是:次序规律

在氧化还原反应中,一种氧化剂(或还原剂)与多种还原剂(或氧化剂)相遇时,总是依据还原性(或氧化性)强弱顺序先后被氧化(或被还原)。

根据这个规律,可判断氧化还原反应发生的先后次序,写出对应的正确的化学方程式。例如,把 Cl_2 通入 FeBr_2 溶液中, Cl_2 的强氧化性可将 Fe^{2+} 、 Br^- 氧化;由于还原性 $\text{Fe}^{2+} > \text{Br}^-$,所以,当通入少量 Cl_2 时,根据次序规律: Cl_2 首先将 Fe^{2+} 氧化,当 Cl_2 足量时,方可把 Fe^{2+} 、 Br^- 一并氧化。其离子反应方程式可分别表示为: $2\text{Fe}^{2+} + \text{Cl}_2 = 2\text{Fe}^{3+} + 2\text{Cl}^-$ 、 $2\text{Fe}^{2+} + 4\text{Br}^- + 3\text{Cl}_2 =$