

浅谈氧化还原反应产物的一般判断规则

陈经涛

(陕西教育学院, 陕西西安 710061)

摘要: 氧化还原反应产物的判断及方程式的书写是无机化学元素部分教学的难点, 掌握无机化学氧化还原反应的规律, 产物的判断规则及熟练完成方程式的配平是提高无机化学教学质量的重要一环. 本文结合教学实践探索, 从氧化还原反应产物与反应条件的关系, 氧化还原反应方向的定量判断原理, 尤其是归纳分类, 综合分析, 逻辑推理的方法等三个方面, 讨论了氧化还原反应产物的一般判断规则.

关键词: 氧化还原反应; 条件; 产物; 逻辑推理; 判断规则

中图分类号: O611 文献标识码: A 文章编号: 1008-598X(2002)01-0072-04

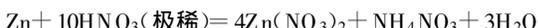
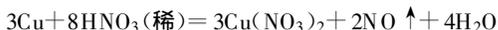
在基础无机化学的元素化学教学过程中, 关于化学反应能否进行以及反应后生成什么物质的问题, 是教学的一大难点. 对于大一学生来讲是一个感到十分困难的问题, 尤其是氧化还原反应的书写及其产物的一般判断规则更是如此. 当然, 在书写氧化还原反应方程式时首先应该明确的是必须遵循客观事实, 不能任凭主观臆断. 为了帮助大一学生尽快熟练掌握常见重要氧化还原反应的书写, 我们在教学过程中, 总结分析了很氧化还原反应的客观事实, 归纳分类, 根据实验事实研究总结出一些规则. 这些规则能够帮助学生尽快掌握常见氧化还原反应的书写, 以便进一步深入学习无机化学反应中的规律. 在综合考虑氧化还原反应所处的环境及各种条件因素的同时, 根据标准电极电势来判断在水溶液中的氧化还原反应的方向、程度和产物是常用的定量的科学方法, 不仅如此, 对于非水体系中的氧化还原反应, 还可根据强氧化剂与强还原剂反应一般生成弱氧化剂和弱还原剂的原则, 或者依据一般化学反应总是向着自由能(ΔG)减少的方向进行即反应体系能量降低的方向进行的规律书写. 本文结合无机化学教学, 根据大一学生的特点主要用分析判断和逻辑推理的方法作一些定量或定性的探讨, 总结出一些规则, 供大家在教学中参考.

1 氧化还原反应产物与反应条件的关系

在无机化学教学中, 常见到一些氧化还原反应, 虽然反应物相同, 但由于反应条件不同, 反应的产物有所不同. 根据这一原则, 可以帮助我们总结出一些氧化还原反应产物的书写规则.

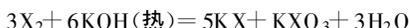
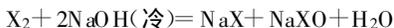
1.1 反应物浓度对产物的影响: 氧化还原反应的产物, 在一些反应中相当程度地与反应物浓度有关. 如硝酸参与的反应, 它的还原产物常见的有 NO_2 、 NO 、 NH_3 (形成 NH_4NO_3)

等. 在这些反应中, 还原产物主要为哪一种, 硝酸的浓度起着很大的作用. 一般来说, 硝酸越稀, 氮元素的化合价降低就越多, 它被还原的程度就越大; 硝酸越浓, 氮元素的化合价降低就越少, 它被还原的程度就越小(需要强调指出的是并非硝酸越稀氧化性越强). 一般来说, 硝酸与还原剂作用, 浓硝酸的还原产物主要是 NO_2 , $6\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ 的稀硝酸还原产物主要是 NO , 极稀硝酸 (小于 $2\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$) 的还原产物主要是 NH_3 . 当然, 硝酸被还原的产物还与还原剂的性质有关. 如果还原剂是金属, 该金属越活泼, 则硝酸中氮元素的化合价降低的越低. 如下面的反应即是例证:



又如硫酸和较活泼金属反应, 浓硫酸被还原成 SO_2 , 稀硫酸则氢离子是氧化剂.

1.2 温度对反应产物的影响: 同一氧化还原反应, 它的产物也经常因反应的环境温度的高低而不同. 如卤素中的 Cl_2 和 Br_2 两种单质, 当与强碱反应时, 它的产物取决于强碱溶液的温度. 常温或低温时产物为次卤酸盐和卤化物; 加热时则生成卤酸盐及卤化物

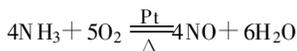


1.3 催化剂对反应产物的影响

催化剂对氧化还原反应产物也有较大影响, 如氨气与氧气的反应, 其氧化产物是 N_2 还是 NO , 这就取决于有无催化剂. 若没有, 氨在氧气中燃烧的氧化产物是氮气, 如有催化剂存在氨就被氧化成 NO .

① 收稿日期: 2001-11-25

作者简介: 陈经涛(1955-), 男, 陕西富平人, 陕西教育学院生化系副教授.

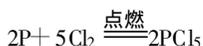
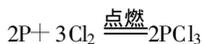


1.4 反应物间的用量对氧化还原产物的影响

在气相或气固相反应中, 反应物的用量对氧化还原反应产物的影响也是常见的一个重要因素. 如硫化氢气体与氧气反应, 氧气不足不能充分燃烧生成单质硫, 氧气充足则燃烧产物是 SO_2 , 发生的反应方程式是:

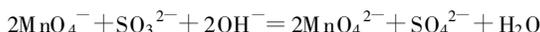
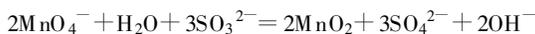
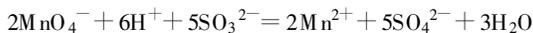


又如红磷在不充足的氯气中燃烧生成三氯化磷, 而在过量氯气中燃烧生成五氯化磷.



1.5 溶液的酸碱性对氧化还原产物的影响

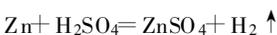
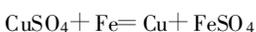
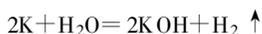
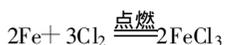
相同的反应物因溶液的酸碱性不同, 则氧化还原产物大不一样. 这一点主要对含氧酸及含氧酸盐参与的氧化还原反应的产物的影响尤为显著. 如高锰酸钾是一种常见的氧化剂, 它在酸性、中性及碱性介质中氧化亚硫酸钠的反应产物分别是 Mn^{2+} 、 MnO_2 及 MnO_4^{2-} . 离子反应式是:



根据上述条件对氧化还原反应的影响可知, 氧化还原反应的产物并非一概不变, 许多相同反应物的反应, 因其反应条件不同, 它的产物也不同, 因此, 判断氧化还原产物时, 应充分考虑反应条件对反应产物的影响这一重要因素. 否则, 它将导致得出错误的结论.

2 判断氧化还原反应产物的定量规则

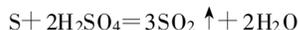
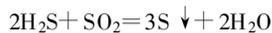
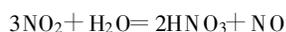
氧化还原反应种类繁多, 如果能定量地求得其反应的自由能或电池电动势或知道由其定量计算得出的结论如金属活动性顺序表等规则, 则可很容易地判断大量的氧化还原反应方向及产物. 如氯气的化学性质很活泼, 它几乎可以与所有的金属反应而且对于有可变价态的金属(如 Cu 、 Fe 等)反应生成该金属高价态的氯化物; 金属活动性顺序表氢前的金属 K 、 Ca 、 Na 和 Mg 、 Al 、 Zn 、 Fe 、 Sn 、 Pb 等则分别可以和水及非氧化性稀酸反应放出氢气; 金属活动性顺序表有氢前金属可以把氢后的金属从其盐溶液中置换出来, 这些结论, 都是根据热力学原理 ΔG 及 E^\ominus 定量计算得出的规律. 掌握这些规律, 可以帮助我们书写氧化还原反应的产物. 例如:



3 用逻辑推理的方法判断氧化还原反应产物

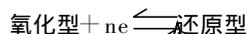
3.1 同种元素之间的氧化还原反应. 同种元素组成的不同微粒在发生氧化还原反应时其产物的判断有必然的规律. 在

判断生成物时, 主要根据元素的氧化数的可能的改变情况, 氧化剂、还原剂相对的强弱以及量的多少和反应条件等因素来考虑. 有可变氧化数的元素, 其中价态既可作氧化剂, 又可作还原剂. 作氧化剂时其产物为低价化合物, 作还原剂时其产物为高价化合物. 如硫元素中, -2 价硫的化合物只能作还原剂, $+6$ 价硫的化合物只能作氧化剂, 中间的零价、 $+4$ 价的硫的化合物既可作氧化剂又可作还原剂. 金属元素 Fe 、 Cu 的不同价态的化合物也是这样. 遇到这一类问题时要注意这样一个原则: 即在同种元素间, 氧化剂反应后被还原, 但不会被还原到与还原剂同等的价态; 还原剂反应后被氧化, 但不会被氧化到与氧化剂同等的价态. 例如: S 、 Cl_2 和 NaOH 溶液的反应; NO_2 溶于水的反应; NaClO 和浓 HCl 的反应; H_2S 和 SO_2 、 SO_3 之间的反应; S 和浓 H_2SO_4 的反应; NO_2 和 NO 的反应; FeCl_3 和 Fe 的反应等. 反应式表亦如下:

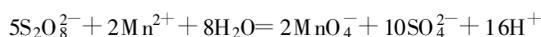
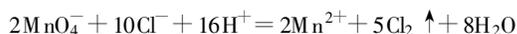
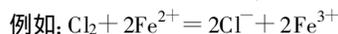
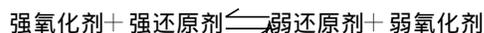


3.2 不同元素之间的氧化还原反应产物的判断规则. 不同元素及其化合物微粒之间发生氧化还原反应, 在判断氧化还原产物时, 情况就比较复杂. 这主要靠平时的积累, 在熟练掌握一些典型的氧化还原反应的基础上, 把这些反应的原理辩证的延伸, 推广到一般, 并考虑到周期表中大量量变到质变的法则, 再根据所给氧化剂, 还原剂的相对强弱, 价态改变情况, 以及反应条件如温度、浓度、酸碱性、催化剂等因素对反应的影响, 综合分析判断, 一般也能正确推测出反应的产物.

3.2.1 根据氧化还原反应的共轭关系及氧化剂和还原剂的强弱及价态的改变情况来考虑反应的生成物在氧化还原反应中, 氧化剂从还原剂获得电子而被还原, 还原剂则将电子转移给氧化剂而被氧化. 氧化剂和还原剂在反应中是“相依为命”, 缺一不可, 相互转化的. 对同一物质来说, 氧化剂反应后由高价态(氧化型)变到低价态(还原性), 还原剂则由低价态(还原型)变到高价态(氧化型), 它们之间存在着下列共轭关系:



这种关系是一成不变的. 即氧化还原反应总是由强氧化剂和强还原剂反应生成弱氧化剂和弱还原剂. 可表示如下关系:



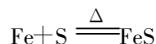
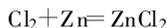
根据这种共轭关系, 就比较容易判断氧化还原反应中氧化剂被还原的产物是什么, 还原剂被氧化的产物是什么. 对一些复杂反应, 还要充分考虑反应条件的影响. 把握住这一

大原则,就容易掌握其规律,不会顾此失彼。

3.2.2 根据氧化还原反应的类型,判断氧化还原反应的产物。

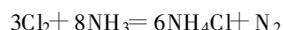
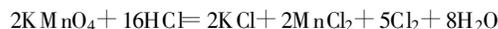
氧化还原反应随氧化剂和还原剂的不同,可以分成不同的反应类型。清楚反应类型,对判断氧化还原反应的产物亦较方便。

3.2.2.1 氧化剂和还原剂只起单一作用的氧化还原反应。如:



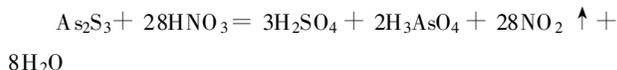
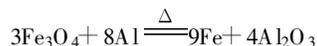
上述反应中, Cl_2 、 CuO 、 S 只起氧化剂作用, Zn 、 H_2 、 Fe 只起还原剂作用。

3.2.2.2 氧化剂和还原剂起多种作用的氧化还原反应。如:



上述反应中, HNO_3 除起强氧化剂的作用外,还有一部分起酸的作用以生成盐; HCl 和 NH_3 除起还原剂作用外,也有一部分起酸或碱的作用以生成盐。因此在书写配平氧化还原方程式时,决不可忽视没有电子得失的这一部分物质。

3.2.2.3 氧化剂或还原剂中有多种成份起作用的氧化还原反应。如:



上述反应中, Fe_3O_4 里的 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 都起氧化剂的作用; FeS_2 里的 Fe^{2+} 、 S^{-1} 、 As_2S_3 里的 As^{+3} 、 S^{-2} 都起还原剂的作用,若不全面考虑,得出的氧化还原产物就会出现错误。

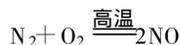
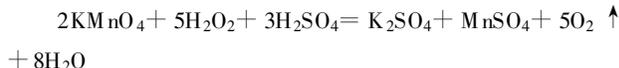
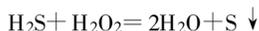
3.2.2.4 氧化剂和还原剂共存于同一分子中内的氧化还原反应。如:



上述反应氧化剂和还原剂同存在于同一分子当中,甚至氧化剂和还原剂还同存在于同一化合物或单质分子中的同一元素,反应结果必然是此种元素的一部分原子被氧化,另一部分被还原。这就是我们常说的歧化反应。

3.2.3 根据氧化剂和还原剂的特性判断氧化还原反应的产物

在氧化还原反应中,一般地氧化剂具有氧化性,还原剂具有还原性。而且它们氧化还原性是相对的,尤其是处于中间价态的物质,它们既可以作氧化剂,又可以作还原剂,但是当遇到一种物质只能作氧化剂时,则既能作氧化剂又能作还原剂的物质在此情况下就只好作还原剂了,反之亦然。如:



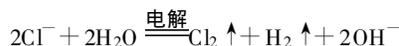
这些反应中 H_2O_2 和 N_2 在不同的反应中呈现不同的性质,遇强还原剂显氧化性,遇强氧化剂又显还原性,这些都是必然的结论,产物也是必然的。

3.2.4 电解反应产物的判断规则

3.2.4.1 电解熔融的金属氯化物或氧化物:如电解 NaCl 、 MgCl_2 、 Al_2O_3 等。这类反应的氧化剂是金属阳离子,还原剂是非金属阴离子。氧化还原的产物是非金属的单质和金属单质。

3.2.4.2 水溶液中发生的电解反应

a) 电解活泼或不活泼金属氯化物的水溶液。如电解饱和食盐水和电解氯化铜溶液。电解时阳极析出 Cl_2 气,阴极析出 H_2 气或 Cu 。

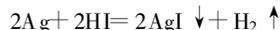
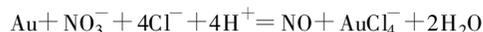


b) 电解含氧酸盐的水溶液。这一类盐(硫酸盐、硝酸盐、碳酸盐等)电解时,阳极析出 O_2 气,阴极析出金属(金属活动顺序氢后金属)或 H_2 气。如:



3.2.5 特殊介质中的氧化还原反应产物的判断

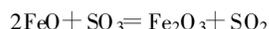
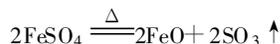
在特殊的介质中,一些本不发生的氧化还原反应却可以进行,据此也可以判断一些特殊氧化还原反应的产物。如湿法冶金;王水溶解 Au 、 Pt ; Zn 溶解在氨水中, Ag 可以置换出 HI 酸中的氢等,反应方程式如下:



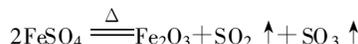
上述反应主要是溶液中存在大量的配位体 CN^- 、 Cl^- 、 NH_3 和沉淀剂 I^- 等,从而大大增强了各金属的还原性,其反应的原理也可以根据多重平衡的观点去解释。

3.2.6 综合考查反应过程,灵活判断氧化还原产物

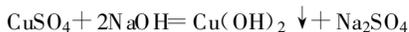
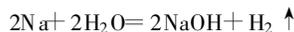
如果分解反应的生成物进一步发生氧化还原反应,则要全面考虑:如 FeSO_4 的热分解反应:



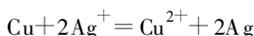
合并这两个分步反应得实际发生的总反应:



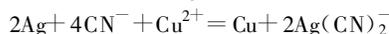
又如按金属活动顺序表判断氧化还原反应产物时也应从实际考虑,不得死搬硬套。如金属 Na 和 CuSO_4 作用并不能生成 Cu ,这是因为 Na 在水中的反应速度大于 Na 还原 Cu^{2+} 的速度,实际过程中发生下列反应:



又如在水溶液中 Cu 可以还原 Ag^+ , 即发生下列反应:



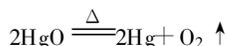
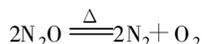
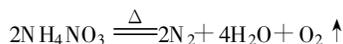
而在 KCN 溶液当中 Ag 却可以使 Cu^{2+} 还原为 Cu:



这是因为 $\varphi^\ominus_{\text{Ag}(\text{CN})_2^-/\text{Ag}} = -0.31$ 伏, $\varphi^\ominus_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = +0.337$ 伏, E^\ominus 远远大于零, 故 Ag 在 KCN 溶液中可使 Cu^{2+} 还原为 Cu.

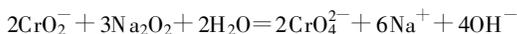
3.2.7 固体物质加热分解产物的判断

除考虑按非氧化还原的原理分解外, 还应主要考虑按氧化还原分解方法进行. 分解的原理主要按金属性和非金属性的强弱来判断. 非金属性强或金属性强, 加热或灼烧不分解或难分解, 反之亦然. 如下述反应的分解即符合这种判断原则.



3.2.8 学好元素及化合物的知识, 应用无机化学的基础知识基本理论, 全面考虑各种因素, 可以帮助判断氧化还原反应的产物

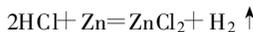
如氧化剂和还原剂的能力强弱, 与反应介质及本身的稳定性有关, 一般来说, 含氧酸盐的氧化、还原性, 不如其在酸性介质中的能力强; 氧化、还原剂愈不稳定, 其能力愈强. 所以在碱性溶液中常以此原理来制备一些强氧化剂. 如:



又如碳直接与氧或强氧化剂反应时生成 CO_2 , 但在隔绝空气和高温条件下, 碳夺取氧化物中的氧一般生成 CO, 如:



还有 NH_4Cl 固体和 Zn 加热则发生的反应是:



总反应是: $2\text{NH}_4\text{Cl} + \text{Zn} \xrightarrow{\Delta} 2\text{NH}_3 \uparrow + \text{ZnCl}_2 + \text{H}_2 \uparrow$

铜的化合物有两种价态, 高温、固体或形成难溶解的物质或非水介质时, Cu^+ 化合物稳定; 水溶液中 Cu^{2+} 化合物稳定; 卤素阴离子的还原性随序数的增大而增强, 浓硫酸和食盐反应生成 HCl, 而与 KBr、NaI 反应则必然生成 Br_2 和 I_2 等, 这是量变质变规律的必然结果.

综上所述, 氧化还原反应产物的判断虽然分析归纳总结了一些规律, 但这只是一些在实验事实基础上的归纳总结, 判断氧化还原反应产物的根本标准是热力学原理和实验事实, 这一点我们必须清楚.

[责任编辑 朱毅然]

(上接第 63 页)

- [8] 周恩来彭德怀毛泽东关于再度会谈及我友部队行动方针等问题给刘鼎即转张学良王以哲电[Z]. 北京: 中央档案馆.
- [9] 杨奎松. 西安事变新探——张学良与中共关系之研究[M]. 台北: 东大图书公司, 1995: 93; 111; 151; 184; 201.
- [10] 童小鹏中日记[M]. 北京: 解放军出版社, 1986: 203—204.
- [11] 周恩来关于东北军的行动及发动抗日反蒋的准备工作问题给王以哲电[Z]. 北京: 中央档案馆.
- [12] 张魁堂. 挽危救亡的史诗——西安事变[M]. 桂林: 广西师范大学出版社, 1994: 101; 102.
- [13] 毛泽东年谱(上卷)[M]. 北京: 中央文献出版社, 人民出版社, 1993: 556; 574.
- [14] 刘东社. 论张学良与“西北国防政府”计划[J]. 史学月刊, 2000(5).
- [15] 赵天赵来赵古赵东关于对战略上政治上和旧军改造等问题的意见致李毅的信[Z]. 北京: 中央档案馆.
- [16] 黎天才自传[A]. 无文. 西京兵变与前共产党人[C]. 香港: 银河出版社, 2000: 133.
- [17] 汤纪涛, 汤纪森. 张学良将军二三事[A]. 文史资料选辑: 第 115 辑[C]. 北京: 中国文史出版社, 1989: 80.
- [18] 李德. 中国纪事[M]. 北京: 现代史料编刊社, 1980: 236.
- [19] 赵新华. 跟随张学良将军前后[A]. 民族功臣张学良[C]. 沈阳: 辽宁人民出版社, 1988: 232.
- [20] 秦孝仪. 革命文献: 第 94 辑[A]. 西安事变史料(上册)[C]. 台北: 中央文物供应社, 1983: 55; 60; 63.
- [21] 毛泽东军事文集: 第一卷[M]. 北京: 军事科学出版社, 中央文献出版社, 1993: 581.

[责任编辑 李兆平]

Preliminary Inspection on Zhang Xueliang' s Meeting Mao Zedong

LIU Dong—she

(Humanism and Environment Department of Shaanxi Institute of Education, Xi' an, Shaanxi 710061)

Abstract The article gives a preliminary analysis on the widely spread story of the meeting of Zhang Xueliang and Mao Zedong. The author basically prefers the reality of this story, but he thinks it lacks certainty and the final conclusion requires new historical materials to prove.

Key words: Zhang Xueliang; Mao Zedong; Bao an; resistance against Japan allied with Communist Party

Study on the Evaluation Efficiency of Students Based on Data Envelopment Analysis Model

WANG Xiang—ke¹, WANG Jin—zhu²

(1. Department of Basic Course, Xi' an Institute of Post and Telecommunications, Xi' an, Shaanxi 710061;

2. Department of Mathematics & Physics, Shaanxi Institute of Education, Xi' an, Shaanxi 710061)

Abstract: In this paper, a model based on data envelopment analysis is given, which is used to evaluate the studying efficiency of students in university. According to the deficiency of studying efficiency, the students are contrasted and analysed. Some feasible ways for ineffective DMUs to make them effective is put forth.

Key words: Data Envelopment Analysis; Studying Efficiency; Evaluation

Study on the Equivalent of the Voltage Jointer linked Inside and Outside in Measuring Low Resistance

LU Bai—zuo, ZHANG Zong—quan

(College of Physics and Information Technology, Shaanxi Normal University, Xi' an, Shaanxi 710062)

Abstract Traditionally, measuring low resistance with the voltage jointers has been made by being linked inside rather than outside. In this paper, the analysis is made for the equivalent of the voltage jointer linked inside and outside according to the circuit. The equivalent is also proved by the experimental result.

Key words: low resistance; voltage jointer; equivalent

On General Judge Rules for Oxidative and Reductive Reaction Outcome

CHEN Jing—tao

(Shaanxi Institute of Education, Xi' an, Shaanxi 710061)

Abstract Judgement of oxidative and reductive reaction outcome and scripts of equations are difficult in teaching elements in inorganic chemistry. The article discusses about the general judge rules for oxidative and reductive reaction outcome with teaching practice and discovery from three different aspects by means of induction and classification, comprehensive analysis and logical reasoning.

Key words: oxidative and reductive reaction; conditions; outcome; logical reasoning; judge rules