



# 电子转移守恒在化学解题中的应用

■河南省许昌市第二高级中学 马红娅

守恒计算问题是指利用某种量的相等关系进行技巧计算的一类问题,它是矛盾对立面的统一。如凡是有电子转移的化学过程都遵循电子守恒(得失相等),在一般的氧化还原反应中主要表现在同一个氧化还原反应里,氧化剂中有关元素化合价降低的总数与还原剂中有关元素化合价升高的总数相等;而在原电池、电解池(也属于氧化还原反应)中主要表现在同一“电池中”,在同一时间内,通过正、负极(或阴、阳极)的电子数相等。电子转移守恒(简称“电子守恒”)就是依据这种等量关系来解题的,它的一般解题方法是设一个未知量,解一元一次方程组。

## 一、利用电子守恒求元素化合价

**例1**  $M_2O_7^{x-}$  与  $S^{2-}$  能在酸性溶液中发生如下反应:  $M_2O_7^{x-} + 3S^{2-} + cH^+ \rightleftharpoons 2M^{3+} + eS \downarrow + jH_2O$ , 则  $M_2O_7^{x-}$  中 M 的化合价为( )。

A. +4 B. +5 C. +6 D. +7

**解析:** 在本题中有些物质的化学计量系数未知,但应用电子守恒法,不要求得未知的化学计量系数,只需应用  $M_2O_7^{x-}$  转化为  $M^{3+}$  得到的电子数目等于  $S^{2-}$  转化为 S 失去的电子数目,即可求出  $M_2O_7^{x-}$  中 M 的化合价,设  $M_2O_7^{x-}$  中 M 的化合价  $a$ ,那么会有:  $1 \times 2 \times (a-3) = 3 \times 2$ , 解得  $a=6$ 。

本题也可以由原子个数守恒轻松得出物质未知的化学计量系数  $e=3$ 、 $f=7$ 、 $c=14$ ;再应用离子方程式电荷守恒,可求出  $x=2$ ,即  $M_2O_7^{2-}$  中 M 的化合价为 +6。故答案选 C。

## 二、利用电子守恒求物质的化学式

**例2**  $R_2O_8^{n-}$  离子在一定条件下可以把  $Mn^{2+}$  离子氧化为  $MnO_4^-$ ,若反应后  $R_2O_8^{n-}$  变为离子  $RO_4^{2-}$ ,且反应中氧化剂与还原剂的物质的量之比为 5:2,则  $n$  的值为( )。

A. 4 B. 3 C. 2 D. 1

**解析:** 首先应确定反应中的氧化剂和还原剂,由  $Mn^{2+}$  离子被氧化为  $MnO_4^-$ ,可知  $Mn^{2+}$  为还原剂,  $R_2O_8^{n-}$  为氧化剂。再利用反应中氧化剂与还原剂的物质的量之比为 5:2,可以写出一个有两剂两物的对应转化关系:  $5R_2O_8^{n-} + 2Mn^{2+} \rightarrow 2MnO_4^- + 10RO_4^{2-}$ 。在该转化中,  $R_2O_8^{n-}$  得电子数目与  $Mn^{2+}$

失电子数目相等,设  $R_2O_8^{n-}$  中 R 化合价为  $a$ ,那么会有:  $5 \times 2 \times (a-6) = 2 \times 5$ , 解得  $a=7$ ,  $n=2$ 。故答案选 C。

## 三、利用电子守恒求化学方程式的化学计量系数(或配平氧化还原反应方程式)

**例3** 若  $(NH_4)_2SO_4$  在强热时分解的产物是  $SO_2$ 、 $N_2$ 、 $NH_3$  和  $H_2O$ ,则该反应中化合价变化的和未变化的 N 原子数之比为( )。

A. 1:4 B. 1:2 C. 2:1 D. 4:1

**解析:** 解决本题需把  $(NH_4)_2SO_4$  加热分解的化学方程式配平,生成  $SO_2$  时得到电子,生成  $N_2$  时失去电子,且得失电子数目要相等,生成 1 mol  $SO_2$  时得到 2 mol 电子,生成 1 mol  $N_2$  时失去 6 mol 电子,则可得出  $SO_2$  与  $N_2$  的化学计量系数之比为 3:1,接下来再利用原子个数守恒可配出其他物质的化学计量系数:  $3(NH_4)_2SO_4 \xrightarrow{\Delta} 3SO_2 + N_2 \uparrow + 4NH_3 \uparrow + 6H_2O$ , 化合价变化了的 N 原子在  $N_2$  中,化合价没变化的 N 原子在  $NH_3$  中。故答案选 B。

**例4** 在  $xR^{2+} + yH^+ + O_2 \rightleftharpoons mR^{3+} + nH_2O$  的离子反应中,化学计量数  $x$  的值为( )。

A. 2 B. 3 C. 4 D. 5

**解析:** 由元素守恒知:  $x=m$ , 氧化剂  $O_2$  得电子总数为  $2 \times 2$ , 还原剂  $R^{2+}$  失电子总数为  $x \times (3-2)$ , 由电子守恒得:  $2 \times 2 = x \times (3-2)$ , 解得  $x=4$ 。故答案选 C。

## 四、利用电子守恒求物质的有关量(物质的量、物质的量浓度、质量、体积等)

**例5** 3.84 g Cu 和一定质量的浓硝酸反应,当 Cu 反应完时,共收集到标准状况下的气体 2.24 L,若把装有这些气体的集气瓶倒立在盛水的水槽中,需通入多少升标准状况下的氧气才能使集气瓶充满溶液?

**解析:** 若采用常规方法先算出 NO 和  $NO_2$  的物质的量,再用  $4NO_2 + O_2 + 2H_2O \rightleftharpoons 4HNO_3$ ,  $4NO + 3O_2 + 2H_2O \rightleftharpoons 4HNO_3$ , 计算出所需  $O_2$  的物质的量,这样运算量大,中间计算复杂,容易出错。但用电子守恒法综合考虑,可省去中间各步的计算,使计算简化。

31

中学生数理化·尝试创新

温差电池是把热能(即内能)转化为电能的一种装置,当一对温差电偶的两个接头处于不同温度时,电偶两端就有一

定的电压,据此可做成温差电池。



铜失去电子的物质的量 = 被还原的硝酸得到电子的物质的量 = 还原产物 NO、NO<sub>2</sub> 被氧化成硝酸失去电子数 = 氧化还原产物 NO、NO<sub>2</sub> 消耗的氧气得电子的物质的量,省去中间计算过程,即可简化为:铜失去电子的物质的量 = 氧气得电子的物质的量。则有:  $n(\text{Cu}) \times 2 = n(\text{O}_2) \times 4$ ,  $n(\text{O}_2) = 3.84 \text{ g} \div 64 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \times \frac{2}{4} = 0.03 \text{ mol}$ ,  $V(\text{O}_2) = 0.03 \text{ mol} \times 22.4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} = 0.672 \text{ L}$ 。故答案为 0.672 L。

**例 6** 15 g 镁铁合金,溶解在一定浓度的某浓度的稀硝酸中,当金属完全反应后,收集到标准状况下 5.6 L NO 气体(假设硝酸的还原产物只有 NO),在反应后的溶液中加入足量的氢氧化钠溶液,可得多少克沉淀?

**解析:**该反应中铁的价态无法确定,若用常规解法需要进行讨论,但 Mg、Fe 失去电子的物质的量等于氮(N)元素得到电子的物质的量。 $n(\text{得}) = n(\text{失}) = 5.6 \text{ L} \div 22.4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \times 3 = 0.75 \text{ mol}$ ,Mg、Fe 失去电子后,对应的阳离子所带的正电荷共为 0.75 mol,它也等于沉淀生成的阳离子所需 OH<sup>-</sup> 的物质的量,即  $n(\text{OH}^-) = 0.75 \text{ mol}$ 。 $m(\text{沉淀}) = m(\text{阳}) + m(\text{OH}^-) = 15 \text{ g} + 0.75 \text{ mol} \times 17 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 27.75 \text{ g}$ 。故答案为 27.75 g。

五、利用电子守恒判断离子方程式正误

**例 7** 往含有  $a \text{ mol FeBr}_2$  的溶液中,通入  $x \text{ mol Cl}_2$ 。下列各项为通入 Cl<sub>2</sub> 的过程中,溶液内发生反应的离子方程式,其中不正确的是( )。

- A.  $x = 0.4a, 2\text{Fe}^{2+} + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons 2\text{Fe}^{3+} + 2\text{Cl}^-$
- B.  $x = 0.6a, 2\text{Br}^- + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{Br}_2 + 2\text{Cl}^-$
- C.  $x = a, 2\text{Fe}^{2+} + 2\text{Br}^- + 2\text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{Br}_2 + 2\text{Fe}^{3+} + 4\text{Cl}^-$
- D.  $x = 1.5a, 2\text{Fe}^{2+} + 4\text{Br}^- + 3\text{Cl}_2 \rightleftharpoons 2\text{Br}_2 + 2\text{Fe}^{3+} + 6\text{Cl}^-$

**解析:**由于 Fe<sup>2+</sup> 的还原性强于 Br<sup>-</sup>,故根据氧化还原反应的先后顺序知,Cl<sub>2</sub> 先氧化 Fe<sup>2+</sup>,然后再氧化 Br<sup>-</sup>。 $2\text{Fe}^{2+} + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons 2\text{Fe}^{3+} + 2\text{Cl}^-$ ,  $2\text{Br}^- + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{Br}_2 + 2\text{Cl}^-$ ;  $2\text{FeBr}_2 + 3\text{Cl}_2 \rightleftharpoons 2\text{FeCl}_3 + 2\text{Br}_2$ 。

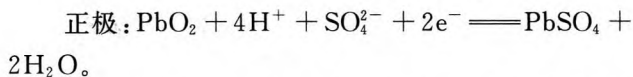
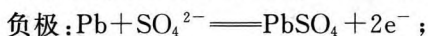
当  $\frac{x}{a} \leq 0.5$  时,Cl<sub>2</sub> 仅氧化 Fe<sup>2+</sup>,故 A 项正确。

当  $\frac{x}{a} \geq 1.5$  时,Fe<sup>2+</sup> 和 Br<sup>-</sup> 全部被氧化,D 项正确;当介于两者之间时,则要分步书写方程式,然后进行按量叠加得总反应,C 项正确。如 B 项,当  $x = 0.5a$  时,Cl<sub>2</sub> 刚好把 Fe<sup>2+</sup> 全部氧化,而当  $x = 0.6a$ ,显然 Cl<sub>2</sub> 还要氧化 Br<sup>-</sup>,而选项中没有表示,所以 B 项错误。故答案选 B。

六、利用电子守恒进行电化学计算

**例 8** 实验室用铅蓄电池作电源电解饱和食盐水制取氯气。

已知铅蓄电池放电时发生如下反应:



今若制得 0.050 mol Cl<sub>2</sub>,则电池内消耗的 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 的物质的量至少是( )。

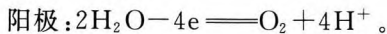
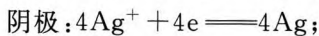
- A. 0.025 mol
- B. 0.050 mol
- C. 0.10 mol
- D. 0.20 mol

**解析:**在电解池中,由阳极上的电极反应:  $2\text{Cl}^- - 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cl}_2$ ,得知要制得 0.050 mol Cl<sub>2</sub>,在电解池中得失电子的总物质的量为 0.10 mol。由于电解池与原电池中得失电子数相等,因此原电池中得失电子也为 0.10 mol。抓住电池内 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 的消耗实质上是 H<sup>+</sup> 的消耗这一关键,用正极反应式(或正、负极合并得到的总反应式)得关系式:  $2\text{e}^- \sim 4\text{H}^+ \sim 2\text{H}_2\text{SO}_4$ ,故转移 0.10 mol 电子,要消耗 0.10 mol H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>。故答案选 C。

**例 9** 用两支惰性电极插入 500 mL AgNO<sub>3</sub> 溶液中,通电电解,当电解液的 pH 从 6.0 变为 3.0 时(设电解时阴极没有 H<sub>2</sub> 析出,且电解前后溶液体积不变),电极上应析出银的质量是( )。

- A. 27 mg
- B. 54 mg
- C. 108 mg
- D. 216 mg

**解析:**根据得失电子守恒写出电极反应式:



可知:  $\text{Ag}^+ \quad \quad \quad \text{H}^+$

1 mol  $\quad \quad \quad$  1 mol

$x \quad \quad \quad 1 \times 10^{-3} \times 0.5$

列比例式解得,  $x = 5 \times 10^{-4}$ 。

则析出银的质量为:  $5 \times 10^{-4} \text{ mol} \times 108 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 5.4 \times 10^{-2} \text{ g} = 54 \text{ mg}$ 。

故答案选 B。

涉及氧化还原反应的计算问题,其核心就是利用得失电子的物质的量(或化合价升降)守恒来建立的,因此关键要找准化合价升降的数目,即指该物质化合价的变化,包含了角标。得失电子守恒法是解氧化还原反应计算题的一把金钥匙,巧妙地运用电子守恒法可以快速准确地解决问题,提高多视角分析问题、解决问题的能力。

(责任编辑 王福华)

