

## 竞争型离子方程式的书写

安徽省莱苑市第一中学 271100 李 爽

一种反应物的两种或两种以上的构成离子,如果都能跟另一种反应物的构成离子反应,往往会因反应次序不同而跟用量有关。这种问题解决的关键是确定反应顺序。

### 一、氧化还原反应型

反应顺序确定遵循氧化还原反应先后规律。同一氧化剂与含多种还原剂的溶液反应时,优先被氧化的是还原性强的物质;反之亦然。

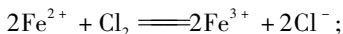
**例1** 向含有  $a$  mol  $\text{FeBr}_2$  的溶液中,通入  $x$  mol  $\text{Cl}_2$ 。下列各项为通  $\text{Cl}_2$  过程中,溶液内发生反应的离子方程式,其中不正确的是( )。

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

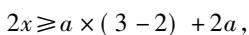
**答案** D

**解析** 还原性:  $\text{Fe}^{2+} > \text{Br}^-$ , 氯气优先氧化  $\text{Fe}^{2+}$ , 故 D 项错误。反应分为三种情况:

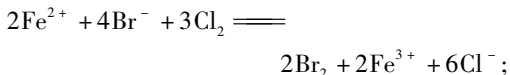
①只有  $\text{Fe}^{2+}$  被氧化, 根据电子守恒,  $2x \leq a \times (3-2)$ , 即  $x \leq 0.5a$  时, 离子方程式为:



② $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Br}^-$  全部被氧化:



即  $x \geq 1.5a$  时,



③ $0.5a < x < 1.5a$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  全部被氧化,  $\text{Br}^-$  部分被氧化。

A 项,  $x = a$ , 符合情况③, 正确;

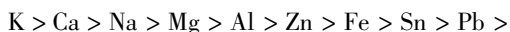
B 项, 符合情况②;

C 项, 符合情况①, 均正确。

**规律** 常考物质的氧化性和还原性顺序要牢

记。

金属还原性:



非金属单质的氧化性:  $\text{Cl}_2 > \text{Br}_2 > \text{I}_2 > \text{S};$

阳离子的氧化性:  $\text{Ag}^+ > \text{Fe}^{3+} > \text{Cu}^{2+} > \text{H}^+ > \text{Fe}^{2+};$

阴离子的还原性:  $\text{S}^{2-} > \text{I}^- > \text{Fe}^{2+} > \text{Br}^- > \text{Cl}^-。$

**变式训练** 向 100 mL  $\text{FeI}_2$  溶液中逐渐通入  $\text{Cl}_2$ , 会依次生成  $\text{I}_2$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{IO}_3^-$ , 其中  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{I}_2$  的物质的量随  $n(\text{Cl}_2)$  的变化如图 1 所示, 下列说法不正确的是( )。

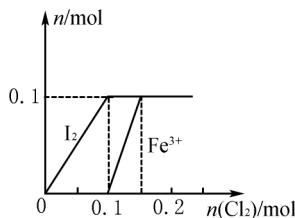
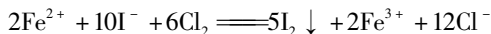


图 1

1. 氧化性强弱:  $\text{I}_2 < \text{Fe}^{3+} < \text{IO}_3^-$

2.  $n(\text{Cl}_2) = 0.12$  mol 时, 溶液中的离子主要是  $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Cl}^-$

3. 若  $n(\text{Cl}_2) : n(\text{FeI}_2) = 6:5$ , 反应的离子方程式为



4. 若  $n(\text{Cl}_2) : n(\text{FeI}_2) = 2:1$ , 反应的离子方程式为  $2\text{Fe}^{2+} + 4\text{I}^- + 3\text{Cl}_2 \rightleftharpoons 2\text{I}_2 + 2\text{Fe}^{3+} + 6\text{Cl}^-$

**答案** D

**解析** 由题意知, 随着  $\text{Cl}_2$  的通入依次生成  $\text{I}_2$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{IO}_3^-$ , 则还原性的强弱顺序为:  $\text{I}^- > \text{Fe}^{2+} > \text{I}_2$ , 还原性越强, 对应氧化产物的氧化性越弱, 故氧化性:  $\text{I}_2 < \text{Fe}^{3+} < \text{IO}_3^-$ , A 正确; B 项由图可直接读出, 正确; C 项, 设  $n(\text{Cl}_2) = 6$  mol,  $n(\text{FeI}_2) = 5$  mol,  $\text{Cl}_2$  的量不足以完全氧化  $\text{FeI}_2$ , 故先氧化还

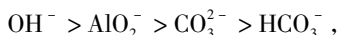
原性强的  $I^-$ ,  $I^-$  (10 mol) 被完全氧化后, 只有 2 mol  $Fe^{2+}$  被剩余的 1 mol  $Cl_2$  氧化, 据电子守恒 C 项正确; D 项, 设  $n(FeI_2) = 1 \text{ mol}$ ,  $n(Cl_2) = 2 \text{ mol}$ , 氯气得 4 mol 的电子,  $I^-$ 、 $Fe^{2+}$  依次完全被氧化成  $I_2$  和  $Fe^{3+}$ , 共失去 3 mol 的电子, 所以有部分  $I_2$  转化为  $IO_3^-$ , 而选项 D 中无  $IO_3^-$ , D 项错误。

## 二、非氧化还原反应

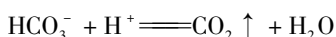
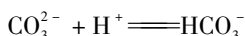
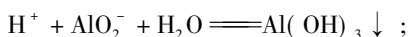
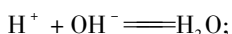
此类最为复杂和典型的就是一些阴离子中逐滴加入强酸或向一些阳离子中逐滴加入强碱; 解题中采用传统的假设法比较绕, 可以从结合  $H^+$  或结合  $OH^-$  的能力大小快速判断反应顺序。

**例 2** 向含有  $OH^-$ 、 $CO_3^{2-}$ 、 $AlO_2^-$  的溶液中, 逐滴加入稀盐酸至过量, 反应的离子方程式为\_\_\_\_\_。

**解析** 若把水看做是能提供质子的酸, 常温下, 它的电离常数是  $1.7 \times 10^{-17}$ , 可视为最弱的酸, 酸越弱, 酸根阴离子结合质子的能力越强。酸性强弱顺序是:  $H_2CO_3 > HCO_3^- > HAlO_2 > H_2O$  (前三者的电离常数依次是  $4.2 \times 10^{-7}$ 、 $5.6 \times 10^{-11}$ 、 $6.3 \times 10^{-13}$ ), 则结合质子能力为:



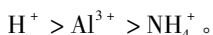
故离子方程式依次为:



最后生成的  $Al(OH)_3$  沉淀进一步与  $H^+$  反应  
 $Al(OH)_3 + 3H^+ = Al^{3+} + 3H_2O$

**规律** (1) 结合  $H^+$  能力顺序:  $OH^- > AlO_2^- > CO_3^{2-} > HCO_3^-$ ;

结合  $OH^-$  能力顺序:

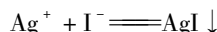


(碱性  $NH_3 \cdot H_2O$ )  $> Al(OH)_3$

(2) 在含有沉淀的悬浊液中滴加溶液或通入气体时, 先考虑和体系中可溶的溶质反应, 后考虑和体系中的固体反应。

(3) 解题中若遇到  $CO_2$  和  $NH_3$ , 可按  $H_2CO_3$  和  $NH_3 \cdot H_2O$  处理; 若是生成沉淀的反应体系, 则沉淀的溶度积越小越容易发生反应生成沉淀。如把少量的  $AgNO_3$  溶液滴加到含大量  $KCl$ 、 $NaBr$ 、

$NaI$  的溶液中, 优先反应的离子方程式是:



**变式训练** 研究发现, 硝酸越稀, 还原产物中氮元素的化合价越低, 某同学取适量的铁铝合金与足量很稀的硝酸充分反应, 没有气体放出。在反应结束后的溶液中, 逐滴加入 4 mol/L  $NaOH$  溶液, 所加  $NaOH$  溶液的体积 (mL) 与产生的沉淀的物质的量 (mol) 的关系如图 2 所示。分析上述图形, 下列说法不正确的是( )。

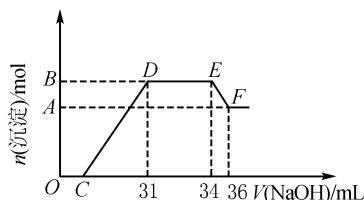
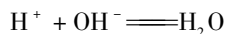


图 2

A. OC 段离子反应方程式:



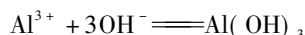
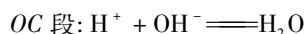
B. 溶液中结合  $OH^-$  能力最强的离子是  $H^+$ , 最弱的离子是  $Al^{3+}$

C. 溶液中  $n(NH_4^+) = 0.012 \text{ mol}$

D. 欲测定 F 点沉淀的质量, 实验步骤是: 过滤、洗涤、干燥、称量

**答案** B

**解析** 根据题意, 没有气体放出, 故还原产物为铵根离子, 溶液中存在的离子为  $Al^{3+}$ 、 $Fe^{3+}$ 、 $H^+$ 、 $NH_4^+$ , 酸性越强, 结合  $OH^-$  能力越强弱, 故 B 项中最弱的离子是  $NH_4^+$ , B 错。与  $NaOH$  反应的先后顺序为  $H^+$ 、 $Fe^{3+}$ 、 $Al^{3+}$ 、 $NH_4^+$ , 然后  $Al(OH)_3$  反应溶解, 故滴入  $NaOH$  溶液依次发生反应的离子方程式为:



根据 DE 段消耗  $NaOH$  3 mL, 可以计算

$n(NH_4^+) = n(NaOH) = 0.003 \text{ L} \times 4 \text{ mol/L} = 0.012 \text{ mol}$ , C 正确。

(收稿日期: 2017 - 12 - 14)