

例析 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 的相互转化 及其性质与检验的考查

江苏省泰兴中学 225400 冯 丽

铁及其化合物知识的考查是历年高考的重点和热点,考查的角度和方式是多样的,其中涉及到 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 的性质,特别是 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 的相互转化、性质与检验等。下面举例说明主要考查方式。

例 1 (2016 年苏北四市一模,节选) 工业上处理含铬(主要成分是 HCrO_4^-) 污水并制备磁性铁铬氧体工艺流程如图 1:

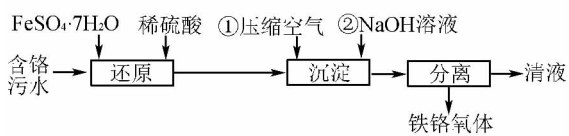


图 1

(1) 还原过程中 HCrO_4^- 转化为 Cr^{3+} 的离子方程式为____。(2) 当沉淀池中 $c(\text{Fe}^{2+}) : c(\text{Fe}^{3+}) = 2:1$ 时,能生成铁铬氧体,通入压缩空气是形成铁铬氧体的必要条件之一,通入压缩空气的目的是____、____在加 NaOH 溶液之前通入的空气量不宜过多,若过多必须向沉淀池中增补的物质可能为:____(填字母)。

A. FeSO_4 B. Cu C. H_2O_2 D. Fe

试题分析 (1) 还原步骤中加入 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和稀硫酸,考查了 Fe^{2+} 的还原性,是以新情境下氧化还原反应的离子方程式的书写形式考查。

► (2) 观察图 7, t_1 s 时乙对应的曲线斜率改变,即 Cl^- 放电结束,则电路转移 1 mol 电子。0 ~ t_1 s 内 e 电极的电极反应式为 $4\text{OH}^- - 4e^- = 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \uparrow$,根据得失电子守恒可计算出 O_2 为 0.25 mol,标准状况下为 5.6 L。b 电极析出 0.5 mol Cu,因此电极 b、c 的质量差为 32 g。

(3) “电解至各电极质量均不再发生变化”实际上意味着 b 电极上附着的铜重新溶解。此时 a 为阴极,先发生反应: $2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2 \uparrow$,在此过程中阳极生成的 Cu^{2+} 会逐渐移向阴极放电,发生反应: $\text{Cu}^{2+} + 2e^- = \text{Cu}$ 。

(2) 通入压缩空气是利用空气的流动性进行搅拌,同时利用空气中的氧气将 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} ,考查了常见的氧化剂将 Fe^{2+} 转化为 Fe^{3+} 的相关知识。若通入过量的氧气有可能将 Fe^{2+} 过多的氧化为 Fe^{3+} ,从而不能满足题中 $c(\text{Fe}^{2+}) : c(\text{Fe}^{3+}) = 2:1$ 的条件,若氧气过多,再加入还原剂将过多被氧化成的 Fe^{3+} 再还原成 Fe^{2+} ,另需将过多的氧气除去。选项 A, FeSO_4 是除去过多的氧气,选项 D, Fe 是将 Fe^{3+} 再还原成 Fe^{2+} 。题中 B, Cu 也能将 Fe^{3+} 再还原成 Fe^{2+} ,但又引入了新的杂质 Cu^{2+} ,故不选。

参考答案: (1) $\text{HCrO}_4^- + 3\text{Fe}^{2+} + 7\text{H}^+ = \text{Cr}^{3+} + 3\text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$;

(2) 搅拌,将 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} (或调节 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 的比例), AD。

例 2 (泰州中学 2016 年高三第二次质量检测,节选) 铜的硫化物可用于冶炼金属铜。为测定某试样中 Cu_2S 、 CuS 的质量分数,进行如下实验:

步骤 1 在 0.7500 g 试样中加入 100.00 mL 0.1200 mol/L KMnO_4 的酸性溶液,加热,硫元素全部转化为 SO_4^{2-} ,铜元素全部转化为 Cu^{2+} ,滤去不溶性杂质。

步骤 2 收集步骤 1 所得滤液至 250 mL 容量瓶

答案: (1) 正极 $2\text{Cl}^- - 2e^- = \text{Cl}_2 \uparrow$ (2) 5.6 32 (3) $2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2 \uparrow$ 、 $\text{Cu}^{2+} + 2e^- = \text{Cu}$

总之,计算题能力要求较高,命题思路千变万化,考查知识点全面,是在新高考中明确提出了“要求考生通过现场独立自学”的方式,从中概括抽象出新的知识或发现数据之间的关系,同时与学过的知识相组合,形成较全面的网络化的知识体系,将这些知识体系进一步应用到新的知识情境中,从而解决问题”。这就要求在教学及备考中着眼于知识备考与能力备考有机的融合,达到知识能力双重提高的目的。

(收稿日期:2016-03-10)

中,定容。取 25.00 mL 溶液,用 0.1000 mol/L FeSO_4 溶液滴定至终点,消耗 16.00 mL。

步骤 3 在步骤 2 滴定所得溶液中滴加氨水至出现沉淀,然后加入适量 NH_4HF_2 溶液(使 Fe、Mn 元素不参与后续反应),加入约 1 g KI 固体(过量),轻摇使之溶解并发生反应: $2\text{Cu}^{2+} + 4\text{I}^- \rightleftharpoons 2\text{CuI} \downarrow + \text{I}_2$ 。用 0.05000 mol/L $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液滴定至终点(离子方程式为 $2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$),消耗 14.00 mL。已知:酸性条件下, MnO_4^- 的还原产物为 Mn^{2+} 。

(1) 若步骤 3 加入氨水产生沉淀时,溶液的 $\text{pH} = 2.0$,则溶液中 $c(\text{Fe}^{3+}) = \underline{\hspace{2cm}}$ 。(已知室温下 $K_{\text{sp}}[\text{Fe}(\text{OH})_3] = 2.6 \times 10^{-39}$)

(2) 步骤 3 若未除去 Fe^{3+} ,则测得的 Cu^{2+} 的物质的量将 (填“偏高”“偏低”或“不变”)。

试题分析 (1) 以 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 难溶性结合溶度积常数的应用进行简单计算,若学生知道溶度积常数概念及计算公式很容易解出,难度不大。(2) 步骤 3 中加入 KI 固体(过量)是发生 $2\text{Cu}^{2+} + 4\text{I}^- \rightleftharpoons 2\text{CuI} \downarrow + \text{I}_2$,生成的 I_2 再用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液滴定至终点,从而计算出 Cu^{2+} 的物质的量,如果 Fe^{3+} 未除去或除尽, Fe^{3+} 也会氧化 I^- ,从而生成的 I_2 量增加,消耗 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 的量增大,则测得的 Cu^{2+} 的物质的量将增大,产生较大的误差。

参考答案:(1) $2.6 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$; (2) 偏高。

例 3 (靖江中学阶段测试题,节选)以含钴废催化剂(主要成分为 Co、Fe、 SiO_2)为原料,制取氧化钴的流程如图 2 所示。

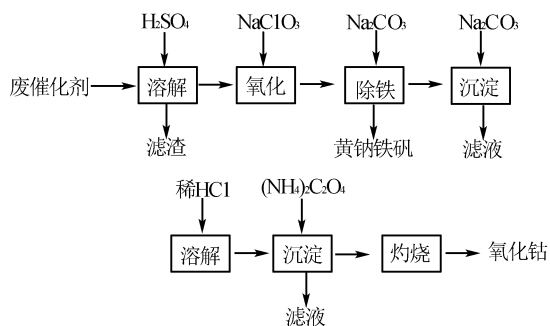
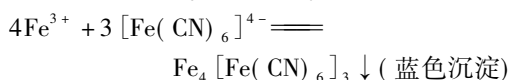
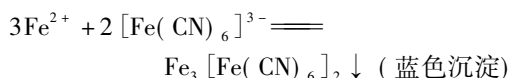


图 2

(2) 氧化: 加热搅拌条件下加入 NaClO_3 , 将 Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+} , 其离子方程式 。

已知: 铁氰化钾化学式为 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$; 亚铁氰化钾化学式为 $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 。



确定 Fe^{2+} 是否氧化完全的方法是 。

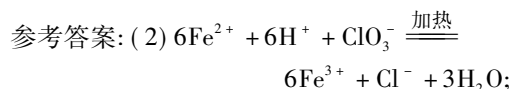
(可供选择的试剂: 铁氰化钾溶液、亚铁氰化钾溶液、铁粉、KSCN 溶液)

(3) 除铁: 加入适量的 Na_2CO_3 调节酸度, 生成黄钠铁矾 $[\text{Na}_2\text{Fe}_6(\text{SO}_4)_4(\text{OH})_{12}]$ 沉淀, 写出该反应的化学方程式 。

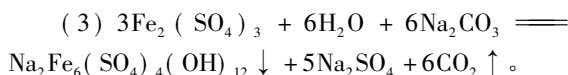
试题分析 本题是一道工艺流程制备题, 考查了实验方案的设计、 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 的检验、物质分离和提纯的方法和基本操作的综合应用。

(2) 考查了 Fe^{2+} 转化为 Fe^{3+} , 用的氧化剂是 NaClO_3 ; 提供新信息 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 一种新的检验方法, 考查了学生获取新信息、提取新信息、处理和加工新信息、应用新信息分析、解决生活和学习中的各种实际问题的能力, 通过实验操作与实验方案的设计以达到解决检验并确定 Fe^{2+} 是否氧化完全的方法。

(3) 结合 Fe^{3+} 和 CO_3^{2-} 发生双水解生成黄钠铁矾 $[\text{Na}_2\text{Fe}_6(\text{SO}_4)_4(\text{OH})_{12}]$ 沉淀, 考查了相关复杂的化学方程式的书写。此题有一定的难度和较好的区分度。



取氧化后的溶液少许于试管中, 滴加几滴铁氰化钾溶液, 若无蓝色沉淀生成, 则 Fe^{2+} 已全部被氧化;



Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 的相互转化及其性质与检验是在高考及各种类型的考查中必考的重点内容。重点掌握 Fe^{2+} 的还原性、 Fe^{3+} 氧化性, Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 相互转化的条件, Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 检验原理和方法, 一些特殊、典型反应等相关基础知识。理解并掌握基本实验知识, 形成一定的实验能力, 并提升获取信息、加工信息、迁移和应用信息的能力。学会运用守恒原理解决相关问题, 提高学科素养和得分率。

(收稿日期: 2016-03-10)