

有关铁的变价计算

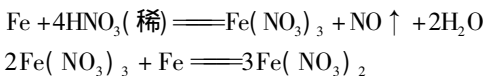
山东省博兴县第一中学 256500 穆玉鹏

铁元素具有多种化合价,无论是单质,还是化合物,在一定条件下参加反应时都可能生成多种价态产物,因此铁的变价计算是重点内容。

一、铁单质参加反应产生两种价态化合物

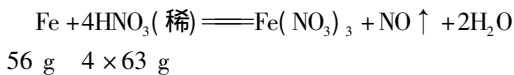
例1 在含 a g HNO_3 的溶液里加入 b g 铁,铁完全溶解。假设有 $\frac{a}{4}$ g HNO_3 被还原,且放出的气体是 NO 。试回答:反应溶液中的溶质是什么?并求与溶质对应的 $\frac{a}{4}$ 的值?

解析 稀硝酸是强氧化剂,Fe $\xrightarrow{\text{被氧化}}$ $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$,硝酸被还原成 NO 。当 HNO_3 与 Fe 的量取不同值时,反应后溶液中的溶质会有所不同:如果硝酸过量,铁单质只被氧化成 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 。如果 Fe 过量,由 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 有较强的氧化性,可以氧化 Fe 单质产生 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ 。如果 Fe 过量的不多,此时反应后溶液中的溶质应为 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$,涉及到化学方程式为:



解题方法 选用极值讨论法

①假设反应后溶液中溶质只有 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$,满足条件的 Fe 与 HNO_3 的反应为:



$$56 \text{ g} \quad 4 \times 63 \text{ g}$$

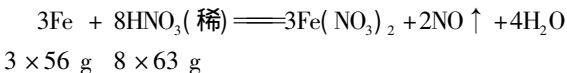
$$b \text{ g} \quad a \text{ g}$$

$$\frac{b}{56} = \frac{a}{4 \times 63} \quad \frac{a}{b} = \frac{4 \times 63}{56} = \frac{9}{2}$$

即 $\frac{a}{b} \geq \frac{9}{2}$, $\frac{a}{4} \geq \frac{9b}{2}$ 时,所得溶液中的溶质为

$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 。

②假设反应后的溶液中的溶质只有 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$,满足条件的 Fe 与 HNO_3 的反应式为:



$$3 \times 56 \text{ g} \quad 8 \times 63 \text{ g}$$

$$b \text{ g} \quad a \text{ g}$$

$$\frac{b}{3 \times 56} = \frac{a}{8 \times 63} \quad \frac{a}{b} = \frac{8 \times 63}{3 \times 56} = \frac{3}{1}$$

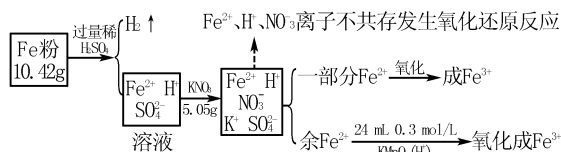
即 $\frac{a}{b} \leq \frac{3}{1}$, $\frac{a}{4} \geq \frac{9b}{8}$ 时,所得溶液中的溶质为 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ 此时 $\frac{a}{4} \leq \frac{3b}{4}$ 。

③假设 Fe 过量的不多 $2\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + \text{Fe} \rightleftharpoons 3\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ 反应中 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 不能全部变为 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$,所得溶液为 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 。

$$\text{此时 } \frac{3}{1} < \frac{a}{b} < \frac{9}{2} \text{ 即 } \frac{3b}{4} < \frac{a}{4} < \frac{9b}{8}$$

例2 现有 10.42 g 纯净铁粉,溶于过量的稀硫酸中在所得的溶液中加入 5.05 g 硝酸钾后共热,充分反应后部分 Fe^{2+} 离子氧化。溶液中剩余 Fe^{2+} 离子恰好被 24 mL 0.3 mol/L 的酸性高锰酸钾溶液所氧化(MnO_4^- 被还原为 Mn^{2+}) 试通过计算确定反应中硝酸钾被还原后的产物。

解析 用图解法分析题意



此题根据分步反应利用化学方程式计算显然繁琐,特别是书写本题涉及氧化还原反应离子方程式也有较大难度,因此是不可取的解题方法。

此题应根据关系式及电子得失守恒法解题。

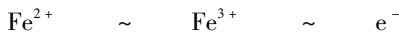
设 Fe 粉溶于过量的稀 H_2SO_4 后 Fe^{2+} 的物质的量为 x 。



$$56 \text{ g} \quad 1 \text{ mol}$$

$$10.42 \text{ g} \quad x$$

$$x = \frac{10.42 \text{ g} \times 1 \text{ mol}}{56 \text{ g}} = 0.186 \text{ mol}$$



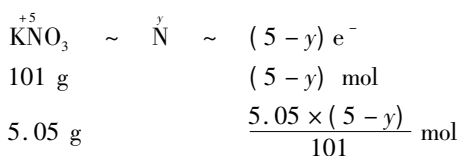
$$0.186 \text{ mol} \quad \quad \quad 0.186 \text{ mol}$$



$$1 \text{ mol} \quad \quad \quad 5 \text{ mol}$$

$$0.024 \text{ L} \times 0.3 \text{ mol/L} \quad 5 \times 0.024 \text{ L} \times 0.3 \text{ mol/L}$$

设硝酸钾被还原产物中氮元素化合价为 y 。



依据电子得失数守恒 $0.186 = \frac{5.05 \times (5-y)}{101}$

+ 0.024 × 0.3 × 5 y = +2 即还原产物为 NO。

二、铁的化合物参加化学反应变价

例3 在 2 L Fe₂(SO₄)₃ 和 CuSO₄ 的混合溶液中,加入 30 g 纯铁粉,充分反应后得到 2 L 0.25 mol/L 的 FeSO₄ 溶液以及 26 g 固体沉淀物,求原混合溶液中 Fe₂(SO₄)₃ 和 CuSO₄ 的物质的量浓度。

解析 本题解题关键是分析清楚反应物铁粉是否过量,26 g 固体沉淀物是混合物还是纯净物。

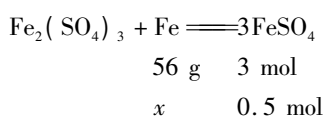
混合物的计算一般采用代数法列方程求解。

通过极值法讨论 30 g 铁粉是否过量。

依据题意 $n(\text{Fe}^{2+}) = 2 \times 0.25 = 0.5 \text{ mol}$

①假设 FeSO₄ 皆由 Fe₂(SO₄)₃ + Fe = 3FeSO₄ 反应而得,可求加入铁粉的质量。

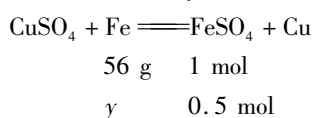
设需 Fe 质量为 x



$$x = \frac{56 \text{ g} \times 0.5 \text{ mol}}{3 \text{ mol}} = 9.33 \text{ g} < 30 \text{ g}$$

②假设 FeSO₄ 皆由 CuSO₄ + Fe = FeSO₄ + Cu 反应而得, $m(\text{Fe}) = ?$

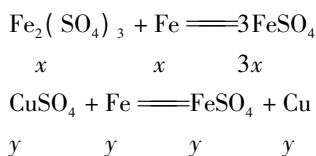
设需 Fe 质量为 y



$$y = \frac{56 \text{ g} \times 0.5 \text{ mol}}{1 \text{ mol}} = 28 \text{ g} < 30 \text{ g}$$

通过①、②讨论 30 g 铁粉与 CuSO₄ 和 Fe₂(SO₄)₃ 反应需铁粉质量 < 30 g,由此可确定铁粉过量,即:26 g 固体应为剩余 Fe 与生成 Cu 的质量之和。

依据题意,设原混合溶液中含 Fe₂(SO₄)₃ 物质的量为 x,含 CuSO₄ 的物质的量为 y



$$\text{列方程式} \begin{cases} 3x + y = 2 \times 0.25 \\ 30 - 56(x + y) + 64y = 26 \end{cases}$$

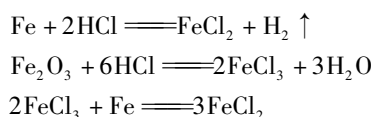
$$\text{解得} \begin{cases} x = 0.1 \text{ mol} \\ y = 0.2 \text{ mol} \end{cases}$$

$$c[\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3] = \frac{0.1 \text{ mol}}{2 \text{ L}} = 0.05 \text{ mol/L}$$

$$c(\text{CuSO}_4) = \frac{0.2 \text{ mol}}{2 \text{ L}} = 0.1 \text{ mol/L}$$

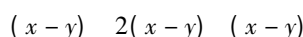
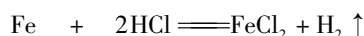
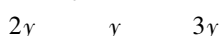
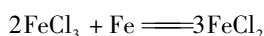
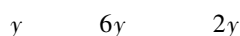
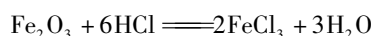
例4 将铁和三氧化二铁的混合物 2.72 g,加入 50 mL 1.6 mol/L 的盐酸中恰好完全反应,滴入 KSCN 溶液后不显红色。若忽略化学反应中溶液体积变化,则在所得溶液中 Fe²⁺ 离子的物质的量浓度为多少?

解析 审题是关键。依据题意完全反应后溶液中滴入 KSCN 溶液不显红色说明溶液中无 Fe³⁺,因此涉及到化学反应有:



本题属混合物的计算,可用代数法列方程求解。

解 I 设混合物中 Fe 物质的量为 x,Fe₂O₃ 物质的量为 y。



$$\text{列方程} \begin{cases} 56(x-y) + 160y = 2.72 \\ 2[(x-y) + 3y] = 1.6 \times 50 \times 10^{-3} \end{cases}$$

$$\text{解得} \begin{cases} x = 0.02 \text{ mol} \\ y = 0.01 \text{ mol} \end{cases}$$

$$c(\text{Fe}^{2+}) = \frac{(0.02 - 0.01) + 0.01 \times 3}{0.05} = 0.8 \text{ mol/L}$$

解 II 上述解法较为复杂,如巧用电荷守恒法可使计算大为简化。

反应物恰好完全反应,溶液中有下列关系



$$\begin{aligned} c(\text{Fe}^{2+}) &= \frac{1}{2}c(\text{Cl}^-) = \frac{1}{2} \times 1.6 \text{ mol/L} \\ &= 0.8 \text{ mol/L} \end{aligned}$$

(收稿日期:2016-01-28)