

“优先”反应原理面面观

山东省肥城市第一高级中学 271600 贾同全

中学化学中有许多化学反应遵循一定的先后顺序,它涉及中学化学内容的方方面面,掌握好部分内容能够很顺利的解决化学反应问题,有事半功倍之效。

一、优先放电原理

电解电解质水溶液时,阳极放电顺序为:活泼金属阳极(Au、Pt 除外) $> S^{2-} > I^- > Br^- > Cl^- > OH^- > 含氧酸根离子和 F^-$ 。

即位于前边的还原性强的微粒优先失去电子。只要有水,含氧酸根离子和 F^- 就不能失去电子。阴极: $Ag^+ > Hg^{2+} > Fe^{3+} > Cu^{2+} > H^+ > Pb^{2+} > Sn^{2+} > Fe^{2+} > Zn^{2+} > Al^{3+} > Mg^{2+} > Na^+ > Ca^{2+} > K^+$

即位于前边的氧化性强的微粒优先得到电子。只要有水,一般 H 后面的离子不能得到电子。

例 1 用铂电极电解含物质的量浓度相同的 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 H^+ 的混合溶液时,优先在阴极上还原的是()。

A. Cu^{2+} B. Fe^{2+} C. Fe^{3+} D. H^+

答案:选 C。

二、优先氧化原理

某一溶液中同时含有多种还原性物质,则加入一种氧化剂时,优先氧化还原性强的物质。

例 2 向 100 mL 含 $0.005 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ KI 和 $0.005 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ KBr 的混合溶液中通入标准状况下

► (3) 由 II 推测, Fe^{3+} 产生的原因还可能是 Fe^{2+} 在阳极放电,原因是 Fe^{2+} 具有____性。

(4) II 中虽未检测出 Cl_2 ,但 Cl^- 在阳极是否放电仍需进一步验证。电解 $pH = 1$ 的 NaCl 溶液做对照实验,记录如下:

序号	电压/V	阳极现象	检验阳极产物
IV	$a > x \geq c$	无明显变化	有 Cl_2
V	$c > x \geq b$	无明显变化	无 Cl_2

①NaCl 溶液的浓度是 ____ mol/L。

②IV 中检测 Cl_2 的实验方法 ____。

③与 II 对比,得出的结论(写出两点) ____。

分析 本题是 2014 年北京理综题 28 节选,分析表中数据,结合实验现象,说明电解 $pH = 1$ 的 0.1 mol/L $FeCl_2$ 溶液,阳极首先是 Fe^{2+} 放电生成 Fe^{3+} ,随着电压的升高,然后是 Fe^{2+} 、 Cl^- 都放电发生氧化反应。

答案:

(2) $2Cl^- - 2e^- = Cl_2 \uparrow$;

$2Fe^{2+} + Cl_2 = 2Fe^{3+} + 2Cl^-$;

(3) 还原 (4) ①0.2 ②取少量阳极附近的溶

液,滴在淀粉 KI 试纸上,试纸变蓝③通过控制电压,证实产生 Fe^{3+} 两种原因都成立;通过控制电压验证 Fe^{2+} 先于 Cl^- 放电。

点评 高中教材几乎都这样强调:活性电极或阴离子在阳极发生氧化反应失去电子;阳离子在阴极发生还原反应得到电子。如何理解阴阳极的放电反应?物理化学告诉我们,阳极发生氧化反应失去电子、阴极发生还原反应得到电子,以维持回路的电子迁移。在特定反应条件下,阴极附近离子的析出电势高,越容易先获得电子被还原;任何放出电子的氧化反应都能在阳极进行,离子的析出电势越低,越容易在阳极放出电子被氧化。物质的析出电势不仅要考虑离子的平衡电极电势(与金属活动性有关),还要考虑一定电流密度下的超电势。我们要向学生说明:活泼电极、阴离子、阳离子,甚至气体分子都可以在阳极失去电子,阳离子、阴离子和中性气体分子也可在阴极得到电子,有时甚至出现多种物质同时放电的情况,应打破定势,要接受离子放电发生变化的事实。

(收稿日期:2015-01-15)

的 Cl_2 56 mL,生成物为()。

- A. KCl 和 Br_2 B. KCl 和 I_2
C. KCl 和 Br_2 、 I_2 D. Br_2

解 因为还原性 $\text{I}^- > \text{Br}^-$,所以优先氧化 I^- ,
 $n(\text{I}^-) = 0.005 \times 0.1 = 0.0005 \text{ mol}$, $n(\text{Cl}_2) = 56/22400 = 0.00025 \text{ mol}$,由 $2\text{I}^- + \text{Cl}_2 = \text{I}_2 + 2\text{Cl}^-$ 知 I^- 和 Cl_2 刚好反应完。 Br^- 未反应 选 B。

三、优先还原原理

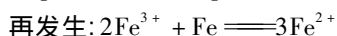
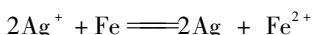
若某一溶液中同时含有多种氧化性物质,则加入一种还原剂时,优先还原氧化性强的物质。

例 3 在含有 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 、 AgNO_3 各 0.01 mol 的酸性混合溶液中加入 0.01 mol 铁粉,经搅拌后发生的变化应是()。

- A. 铁溶解;析出 0.01 mol Ag 和 0.005 mol Cu
B. 铁溶解 析出 0.01 mol Ag 并放出 H_2
C. 铁溶解 析出 0.01 mol Ag,溶液中不再有 Fe^{3+}

D. 铁溶解 析出 0.01 mol Ag 溶液中不再有 Cu^{2+}

解 因为氧化性 $\text{Ag}^+ > \text{Fe}^{3+} > \text{Cu}^{2+} > \text{H}^+$,所以先发生:



故选 C。

四、优先沉淀原理

若某一溶液中同时存在几种能与所加试剂形成沉淀的离子,则溶解度(严格讲应为溶度积)小的物质优先沉淀。

例 4 向 KCl 、 NaBr 、 KI 混合溶液中逐渐加入 AgNO_3 溶液时,先析出 AgI ,其次为 AgBr ,最后为 AgCl 。

五、优先吸附原理

任何固体都有吸附气体和液体的特性。但不同的固体物质对不同的气体或液体吸附能力不同,吸附能力大者优先吸附。

例 5 将活性炭粉末投入到 NO_2 和 O_2 的混合气体中,活性炭会优先吸附 NO_2 ,而留下 O_2 ,因为活性炭对有色气体和有色物质吸附能力很强,制糖工业中常用活性炭使糖浆脱色。

又如金属钯(Pd)对 H_2 的吸附能力就很强,常温下 1 体积钯能吸收 700 体积以上的 H_2 。

六、优先吸收原理

用干燥剂干燥气体或用液体净化气体时,优先吸收溶解度大的气体或易被吸收的气体。

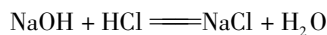
例 6 实验室制 Cl_2 时, Cl_2 中常混有少量 HCl ,为除去 HCl ,常把 Cl_2 和 HCl 的混合气体通入饱和食盐水,因为 HCl 在水中溶解度大,所以优先被吸收, Cl_2 只有少量损耗。

又如实验室制得的乙酸乙酯蒸气中常混有少量乙酸和乙醇,将混合气体通入到饱和 Na_2CO_3 溶液中,乙酸和乙醇优先被吸收。

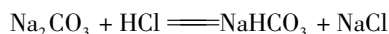
七、优先中和原理

若某一溶液中同时含有几种酸性物质(或碱性物质),当加入一种碱(或酸)时,酸性(或碱性)强的物质优先被中和。

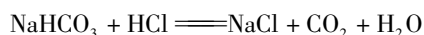
例 7 给 NaOH 、 Na_2CO_3 的混合溶液中加入盐酸时,先发生:



再发生:



最后发生:

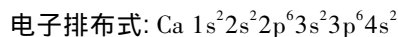


化学上常利用此原理和酚酞、甲基橙双指示剂测定烧碱的纯度。当第一和第二个反应完成时酚酞变色,第三个反应完成时甲基橙变色。

八、优先排布原理

在多电子原子中,电子的能量不相同。离核愈近,能量愈低。电子排布时,优先排布在能量较低的轨道上,待能量低的轨道排满之后,再依次排布到能量较高的轨道上去。

例 8 20 号元素钙的电子排布:



九、优先挥发原理

当蒸发沸点不同的物质的混合物时:低沸点的物质优先挥发(有时亦可形成共沸物)。

例 9 将 100 g 36% 的盐酸蒸发掉 10 g 水后关于盐酸浓度的叙述正确的是()。

- A. 增大 B. 变为 40% C. 变小 D. 不变

解析 因为 HCl 的沸点比水低,当水被蒸发时, HCl 已蒸发掉了,所以选 C。再如,石油的分馏,先挥发出来的是沸点最低的汽油,其次是煤油、柴油、润滑油等。(收稿日期:2015-04-01)