

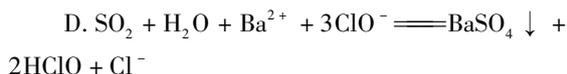
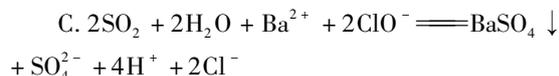
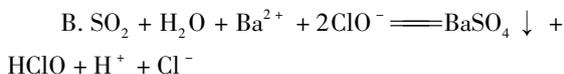
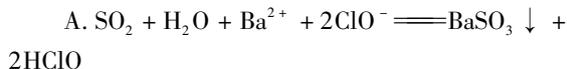
复杂化学方程式的书写举隅

杭州学军中学 310012 肖中荣

宏观看现象,微观想结构,用符号表征,这是化学学习的基本方式。化学方程式是重要的化学符号,他是联系宏观与微观的桥梁,准确书写化学方程式是中学化学教学的主要任务之一,他也是高考考查的热点,现将教学中一些复杂、新颖方程式的书写归类说明。

一、先后反应类型

例 1 将一定量的 SO_2 通入 $\text{Ba}(\text{ClO})_2$ 溶液,下列反应的离子方程式一定错误的是()。



分析 先考虑 SO_2 和 $\text{Ba}(\text{ClO})_2$ 发生氧化还原反应① $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{ClO}^- \rightleftharpoons \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ + \text{Cl}^-$;再考虑沉淀反应② $\text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{BaSO}_4 \downarrow$;若 ClO^- 过量,还要考虑强酸制弱酸反应③ $\text{ClO}^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HClO}$,我们可以认为①②反应一定发生,③反应是后续反应,受 ClO^- 量多少的影响。A 显然错, BaSO_3 与 HClO 要发生氧化还原反应;B 是 1 mol $\text{Ba}(\text{ClO})_2$ 和 1 mol SO_2 反应,发生了①②③,正确;D 是 1.5 mol $\text{Ba}(\text{ClO})_2$ 和 1 mol SO_2 反应,发生了①②③,正确;C 是过量的 SO_2 和 1 mol $\text{Ba}(\text{ClO})_2$ 反应,只发生反应①②,综上所述,本题答案选 A。

点评 某一体系若发生多个反应,应考虑优先发生的反应,再根据过量反应续写后步反应,最后加和得到总方程式,这是一种常用化难为易的技巧,很多学生对此掌握不好。常见具有先后顺序的反应:一种氧化剂和多种还原剂的反应(如 Cl_2 和 Fe^{2+} 、 Br^- 、 I^- 混合体系反应)、一种还原剂

和多种氧化剂的反应(如 Fe 和 Fe^{3+} 、 Cl_2 、 Cu^{2+} 混合体系反应)、一种强酸和多种弱酸根反应(如 H^+ 和 OH^- 、 CO_3^{2-} 、 AlO_2^- 混合体系反应)、一种强碱和多种阳离子反应(如 OH^- 和 NH_4^+ 、 H^+ 、 Al^{3+} 混合体系反应),它们遵循“强者优先反应”的规律。

二、因果反应类型

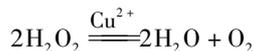
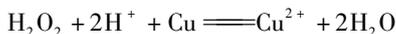
例 2 有下列实验:

①将少量 Cu 粉加入 2mL 10% H_2O_2 溶液,无现象;

②将 2 滴 CuSO_4 加入 2 mL 10% H_2O_2 溶液,迅速产生大量气泡;

③将少量 Cu 粉、稀硫酸加入 2mL 10% H_2O_2 溶液,迅速产生大量气泡,溶液慢慢由无色变成蓝色,写出③中发生的反应方程式。

分析 ①实验说明 H_2O_2 与 Cu 不发生氧化还原反应,②说明 Cu^{2+} 是 H_2O_2 分解的催化剂,③说明 H_2O_2 在酸性环境中氧化 Cu 生成了 Cu^{2+} ,溶液显蓝色, Cu^{2+} 催化 H_2O_2 分解生成 O_2 。本实验中产生气泡现象很剧烈,而溶液变蓝很缓慢,这极易让人产生 Cu 氧化 H_2O_2 的假象,在①②实验的对比下我们得出结论: H_2O_2 先氧化 Cu 生成 Cu^{2+} ,接着发生 Cu^{2+} 催化 H_2O_2 分解反应,二者具有因果关系,反应方程式分别为:



点评 影响物质的性质(氧化性、还原性)因素有浓度、温度和溶液的酸碱性:如浓硝酸的氧化性比稀硝酸的氧化性强, MnO_4^- 在酸性中氧化性最强,浓硫酸在加热时可以氧化铜等,本题中加入的稀硫酸提高了 H_2O_2 的氧化性,从而氧化了 Cu ,产物 Cu^{2+} 是过氧化氢分解的高效催化剂,这些因果关联的作用导致上述现象的发生。学生容易形成定势思维,总认为一个实验现象仅仅对应一个方程式,其实一个实验现象背后往往发生多个反

应,我们一般只写出了主要的反应方程式。

三、竞争反应类型

例 3 将 FeSO_4 溶液与稍过量的 NH_4HCO_3 溶液混合,有白色沉淀生成,写出离子反应方程式。

分析 若白色沉淀是 $\text{Fe}(\text{OH})_2$,它在空气中不能稳定存在,将被氧化成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$,颜色由白色迅速变成灰绿色、最终变成红褐色,故白色沉淀只能是 FeCO_3 ,离子方程式为 $\text{Fe}^{2+} + 2\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{FeCO}_3 \downarrow + \text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$ (配平技术:根据电荷守恒, HCO_3^- 的系数是 2,根据元素守恒判断还生成了 H_2CO_3)。

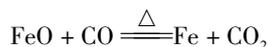
点评 本题是 2009 年北京高考题 26 节选,很多学生认为 Fe^{3+} (Al^{3+}) 与 HCO_3^- (CO_3^{2-}) 发生双水解,生成氢氧化物沉淀和二氧化碳气体, Fe^{2+} 与 HCO_3^- 也应该发生双水解反应,生成氢氧化亚铁沉淀和二氧化碳气体,怎么会生成 FeCO_3 沉淀?教师演示实验:向分别盛有 1 mL 的 0.5 mol/L、1 mol/L 的碳酸氢钠溶液各加入 1 滴、1 mol/L FeSO_4 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液,前者马上出现白色沉淀,没有出现灰绿色→红褐色的颜色变化,说明沉淀是 FeCO_3 而非 $\text{Fe}(\text{OH})_2$,后者生成红褐色沉淀和气体,说明产物是 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 和 CO_2 。教师给出 $\text{Fe}^{2+} + 2\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{FeCO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ 的 K_1 为 7.8×10^7 、 $\text{Fe}^{2+} + 2\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_2 + 2\text{CO}_2$ 的 K_2 为 7.8×10^3 ,前者 $K_1 \gg K_2$,所以 Fe^{2+} 与 HCO_3^- 反应主要生成 FeCO_3 。教师给出反应 $\text{Fe}^{3+} + 3\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{CO}_2$, K_3 为 6.6×10^{19} , K 值大 (Fe^{3+} 的极化能力强,溶液中不存在 $\text{Fe}_2(\text{CO}_3)_3$),故 Fe^{3+} 与 HCO_3^- 主要生成氢氧化物沉淀和二氧化碳气体。常见金属阳离子和碳酸氢根(碳酸根)可能发生双水解生成氢氧化物的沉淀(如 Al^{3+} 、 Fe^{3+})、碳酸盐沉淀(如 Ca^{2+} 、 Fe^{2+})、碱式碳酸盐沉淀(如 Mg^{2+} 、 Cu^{2+}),实质是水解反应和沉淀反应的竞争, K 大反应的趋势更大,产物应根据题目信息进行判断。

四、可逆反应类型

例 4 一定条件下,气体甲(CO_2)与固体(CaO 、 FeO)中的某种成分可能发生氧化还原反应,写出一个可能的化学反应方程式____,并设计实验方案验证该反应的产物。

分析 CO_2 中碳显 +4 价,有氧化性, FeO 中铁显 +2 价,有还原性,二者可以发生氧化还原反应: +4 价的碳可以被还原成 CO 、 C ,+2 价的铁可以被氧化成 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 ,如 $2\text{FeO} + \text{CO}_2 \xrightleftharpoons{\Delta} \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CO}$,设计的实验方案只要检验相应的产物即可:取样品于试管中,加盐酸溶解,再加 KSCN 溶液,若显红色,则证明产物中有 Fe_2O_3 ;将生成的气体点燃后通入澄清石灰水,若变浑浊,证明有 CO 。

点评 本题是 2014 年浙江高考题 26 节选,很多学生受炼铁反应 $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{CO} \rightleftharpoons 2\text{Fe} + 3\text{CO}_2$ 干扰,认为 FeO 与 CO_2 不能反应,显然学生对于可逆反应的认识不深刻。其实任何反应都是可视为可逆反应,对某一具体反应仅仅是正向、逆向反应的程度不同。大学教材有这样规定: 298K , $K \geq 10^4$ 的反应进行彻底,称为“完全反应”,方程式用等号连接; $K \leq 10^{-4}$ 的反应限度小,认为“不能反应”; $10^{-4} \leq K \leq 10^4$ 的反应称为“可逆反应”,方程式用可逆符号连接。这是某大学教材介绍炼铁反应中存在的多个可逆反应(高价态元素呈现逐次降价还原):



五、多物质放电类型

例 5 用 FeCl_3 酸性溶液脱除 H_2S 后的废液,通过控制电压电得以再生。某同学使用石墨电极,在不同电压(x)下电解 $\text{pH} = 1$ 的 0.1 mol/L FeCl_2 溶液,研究废液再生机理。记录如下(a 、 b 、 c 代表电压值:)

序号	电压/V	阳极现象	检验阳极产物
I	$x \geq a$	电极附近出现黄色,有气泡产生	有 Fe^{3+} 、 有 Cl_2
II	$a > x \geq b$	电极附近出现黄色,无气泡产生	有 Fe^{3+} 、 无 Cl_2
III	$b > x > 0$	无明显变化	无 Fe^{3+} 、 无 Cl_2

(2) I 中, Fe^{2+} 产生的原因可能是 Cl^- 在阳极放电,生成的 Cl_2 将 Fe^{2+} 氧化。写出有关反应的方程式_____。 ▶

“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)