

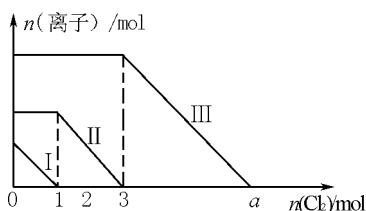
化学反应中的优先规律在解题中的应用

江西省高安中学 (330800) 胡谈香

一、氧化还原反应中的优先规律

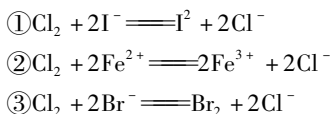
在同一溶液中,若同时有几种不同的还原剂可与同一种氧化剂发生反应时,则它首先与其中还原性最强的还原剂反应,后依次进行反应;同理,若同时有几种不同的氧化剂可与同一种还原剂反应时,则它首先与其中氧化性最强的氧化剂反应,后依次反应。

例1 向仅含 Fe^{2+} 、 I^- 、 Br^- 的溶液通入适量氯气,溶液中这三种离子的物质的量的变化如图所示。下列说法正确的是()。



- A. 线段Ⅲ代表 Fe^{2+} 的变化情况
- B. 线段Ⅰ代表 Br^- 的变化情况
- C. a 值等于 6
- D. 原混合液中 $n(FeBr_2) = 4 \text{ mol}$

解析 溶液中的三种离子 Fe^{2+} 、 I^- 、 Br^- 都能被氯气氧化,由于三者还原性由强到弱的顺序为 $I^- > Fe^{2+} > Br^-$,所以它们与 Cl_2 反应的先后顺序为:



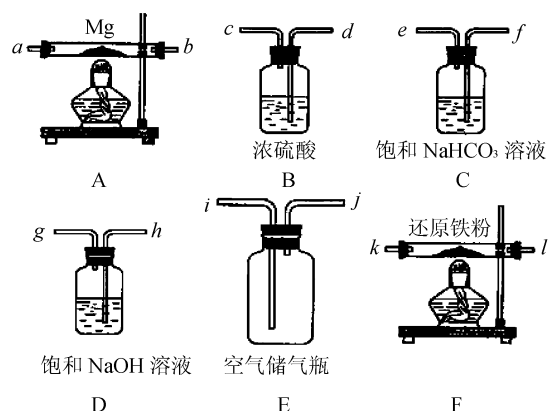
因此可知,图中曲线 I、II、III 分别代表 I^- 、 Fe^{2+} 、 Br^- 。I、 Fe^{2+} 分别消耗 Cl_2 1 mol、2 mol,通过方程式①②计算可知 I^- 为 2 mol, Fe^{2+} 为 4 mol。

根据电荷守恒 $2n(Fe^{2+}) = n(Br^-) + n(I^-)$
 $n(Br^-) = 2n(Fe^{2+}) - n(I^-) = 2 \times 4 \text{ mol} - 2 \text{ mol} = 6 \text{ mol}$ 。所以 Br^- 消耗 Cl_2 为 3 mol,所以 $a = 6$ 。所以正确答案为 C。

练习 在含有 $Cu(NO_3)_2$ 、 $Zn(NO_3)_2$ 、 $Fe(NO_3)_3$ 、 $AgNO_3$ 各 0.01 mol 的酸性混合液中加入 0.01 mol 铁粉,经搅拌后,发生的变化是()。

- A. 铁溶解,析出 0.01 mol Ag 和 0.05 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,溶液中没有 Fe^{3+}

▶ 整套装置的末端与干燥管相连)。



回答下列问题:

(1) 在设计实验方案时,除装置 A、E 外,还应选择的装置(填字母代号)及其目的分别 _____。

(2) 连接并检查实验装置的气密性。实验开始时,打开自来水的开关,将空气从 5 升的储气瓶压入反应装置,则气流流经导管的顺序是(填字母代号) _____。

(3) 通气后,如果同时点燃 A、F 装置的酒精灯,

对实验结果有何影响? _____,原因是 _____。

(4) 请设计一个实验,验证产物是氮化镁: _____。

解析 本实验的目的是:在实验室里利用空气和镁粉为原料制取少量氮化镁(Mg_3N_2),而在实验中,氧气、二氧化碳和水都能与镁反应,所以在把氮气通入 A 之前要除去空气中的氧气、二氧化碳和水蒸气,除去氧气要用装置 F,除去二氧化碳要用装置 D,除去水蒸气要用装置 B,并且除去的由前到后的顺序为:二氧化碳 - 水蒸气(从装置 D 中会带出水蒸气) - 氧气。

答案: (1) B 目的是除去空气中的水蒸气,避免反应④发生; D 目的是除去空气中的 CO_2 ,避免反应③发生; F 目的是除去空气中的 O_2 ,避免反应①发生。 (2) $j \rightarrow h \rightarrow g \rightarrow d \rightarrow c \rightarrow k \rightarrow l$ (或 $l \rightarrow k$) $\rightarrow a \rightarrow b$ (或 $b \rightarrow a$); (3) 制得的氮化镁将不纯,因为 A 装置没有排完空气前就加热会让空气中的氧气、 CO_2 、水蒸气等与镁反应; (4) 将产物取少量置于试管中,加入适量水,将润湿的红色石蕊试纸置于试管口,如果能够看到润湿的红色石蕊试纸变蓝,则说明产物是氮化镁。

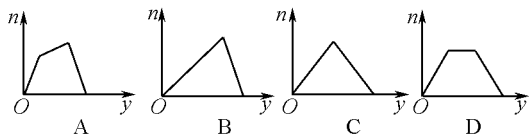
(收稿日期:2013-03-21)

D. 铁溶解 析出 0.01 mol Ag, 溶液中没有 Cu^{2+}

二、沉淀优先生成规律

同一体系中, 同一物质若能与几种不同的物质发生同一类型的复分解反应, 则以有难溶物生成的优先反应; 反之难溶物, 易溶物都能与同一物质反应时, 则难溶物后反应.

例2 将足量 CO_2 通入 KOH 与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的混合稀溶液中, 生成沉淀的物质的量 (n) 和通入 CO_2 体积 (y) 的关系正确的是().



解析 CO_2 与 KOH 和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 都会反应, 但先与哪种物质反应呢, 如果先与 KOH 反应, 则反应后生成的 K_2CO_3 会立即与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 反应生成 CaCO_3 , 因此 CO_2 实际先与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 反应生成 CaCO_3 , 第二步还要判断 CO_2 是先跟 KOH 反应还是先与 CaCO_3 反应, 同样可以采用假设法判断, 如果先与 CaCO_3 反应生成 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 又与 KOH 反应仍生成 CaCO_3 , 所以 CO_2 先与 KOH 反应, 生成 K_2CO_3 , 第三步 CO_2 是先与 K_2CO_3 反应还是先与 CaCO_3 反应呢, 由上述方法可推知 CO_2 先与 K_2CO_3 反应, 再与 CaCO_3 反应, 因此整个反应过程中共发生四个反应顺序依次如下:

- ① $\text{CO}_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2 = \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
- ② $\text{CO}_2 + 2\text{KOH} = \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
- ③ $\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{KHCO}_3$
- ④ $\text{CaCO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$

由此可知对同类型的复分解反应, 其顺序为难溶物优先生成, 后溶解.

因此该题正确的答案为 D.

练习 向含有 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 、 NH_4NO_3 三种溶质的混合液中加入 NaOH 溶液至过量, 写出在该过程发生的离子方程式, 并画出沉淀的物质的量与加入 NaOH 溶液体积的关系图.

三、中和反应优先规律

同一体系中, 同一物质若能与几种不同物质发生不同类型复分解反应时, 则以酸碱中和反应优先.

例3 用 H_2SO_4 吸收生产的 NH_3 可制得铵盐, 为测定某次生产过程制得的铵盐中氮元素的质量分数, 将不同质量的铵盐分别加入 50.00 mL 相同浓度的 NaOH 溶液中, 用沸水浴加热至气体全部逸出(铵盐不分解), 该气体经干燥后, 用浓硫酸吸收完全, 测定浓硫酸增加的质量, 部分测定结果如下表:

铵盐质量/g	10	20	30	40
浓 H_2SO_4 增加质量/g	a	a	0.68	0

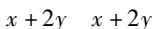
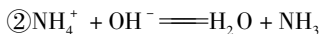
- ①该铵盐成分_____;
- ②该铵盐中氮元素质量分数_____.

解析 H_2SO_4 吸收 NH_3 制得的铵盐成分可能为 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 或 NH_4HSO_4 或 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 与 NH_4HSO_4 的混合物, 表中浓硫酸增加的质量即为该铵盐与碱(NaOH)反应产生 NH_3 的质量, 由表中数据可知, 铵盐应由 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 和 NH_4HSO_4 组成. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 和 NH_4HSO_4 中加入 NaOH , NH_4^+ 、 H^+ 都能与 OH^- 反应, 根据中和反应优先规律, 反应先后顺序为 ① $\text{OH}^- + \text{H}^+ = \text{H}_2\text{O}$; ② $\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- = \text{NH}_3 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$.

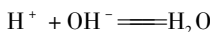
设 10 g 铵盐中 NH_4HSO_4 为 x mol, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 为 y mol, 则 20 g 铵盐中 NH_4HSO_4 为 $2x$ mol, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 为 $2y$ mol, 30 g 铵盐中 NH_4HSO_4 为 $3x$ mol, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 为 $3y$ mol.

根据优先规律:

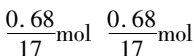
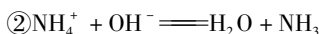
10 g 铵盐中发生反应:



20 g 铵盐中发生反应:



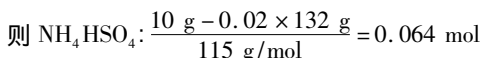
30 g 铵盐中发生反应:



因 20 g 铵盐与 10 g 铵盐产生 NH_3 一样多, 可知 NaOH 对 10 g 铵盐过量, 对 20 g 铵盐不足, 所以 20 g 铵盐与下面 30 g 铵盐中 NaOH 都全部参与反应.

根据 20 g 铵盐与 30 g 铵盐中反应的 NaOH 相等: $3x + 2y = 3x + 0.04 \quad y = 0.02 \text{ mol}$

即第一份铵盐中 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 为 0.02 mol



$$\omega(\text{N}) = \frac{(0.04 + 0.064) \times 14}{10} = 14.56\%$$

练习 用石墨电极电解 100 mL 某氯化物甲

碱金属高考题分类例析

陕西省永寿县中学 (713400) 马亚楼

碱金属是高中元素化合物的重要组成部分,其化学性质之活泼、钠及其化合物用途之广泛,因而受到高考命题者的青睐.现就其常见高考题型分类例析如下,以期对读者有所帮助:

一、以钠及其化合物为载体考查离子共存

例1 (全国高考题)在溶液中加入中量 Na_2O_2 后仍能大量共存的离子组是().

- A. NH_4^+ 、 Ba^{2+} 、 Cl^- 、 NO_3^-
- B. K^+ 、 AlO_2^- 、 Cl^- 、 SO_4^{2-}
- C. Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 NO_3^- 、 HCO_3^-
- D. Na^+ 、 Cl^- 、 CO_3^{2-} 、 SO_3^{2-}

解析 由于过氧化钠具有强的氧化性,其溶于水后,与水发生化学反应生成氢氧化钠,因此凡具有还原性的离子以及能与 OH^- 反应的离子都不能大量共存. A 项中 $\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, NH_4^+ 不能大量共存,故 A 项错误; B 项,各种离子都不与过氧化钠反应,也不与氢氧化钠反应,能大量共存, B 项正确. C 项 $\text{Mg}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{HCO}_3^- + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$, C 项错误; D 项 SO_3^{2-} 具有还原性,能与过氧化钠发生氧化还原反应, D 项错误. 此题选(B)

二、以钠及其化合物为载体考查化学计算

例2 (上海高考题) 9.2 g 金属钠投入到足量的重水中,则产生的气体中含有().

- A. 0.2 mol 中子
- B. 0.4 mol 电子
- C. 0.2 mol 质子
- D. 0.4 mol 分子

解析 本题主要考查钠和水的反应及分子中微粒数目的判断. 根据反应 $2\text{Na} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NaOH} + \text{H}_2 \uparrow$ 知关系式 $2\text{Na} \sim \text{H}_2$, 则 0.4 mol 钠会生成氢气 0.2 mol, 不过氢气中的氢是有一个质子和一个中子、质量数是 2 的重氢, 1 mol 重氢中有 2 mol 电子、2 mol 中子、2 mol 质子, 则 0.2 mol 含有 0.4 mol 电

子、0.4 mol 中子、0.4 mol 质子, 故选(B).

▶和 KCl 的混合液,电解现象如下,阳极有气体产生,溶液中先有白色沉淀,后沉淀消失,则该氯化物为____,充分电解后向所得溶液中加入 1 mol/L 的 H_2SO_4 ,当加至 50 mL 开始出现沉淀,假设电解过程中溶液体积变化忽略不计,原溶液中 KCl 的物质的量浓度为 2 mol/L,则原溶液中甲的物质的量浓度为

子、0.4 mol 中子、0.4 mol 质子, 故选(B).

三、以钠及其化合物为载体考查化学实验

例3 (海南高考题)除去 NaHCO_3 溶液中混有的少量 Na_2CO_3 可采取的方法是().

- A. 通入二氧化碳气体
- B. 加入氢氧化钡溶液
- C. 加入澄清石灰水
- D. 加入稀盐酸

解析 由于 Na_2CO_3 可与 H_2O 和 CO_2 发生化学反应生成 NaHCO_3 , 所以此题选(A), 即除去了杂质, 又将杂质转化为溶质, 可以说一举两得.

例4 (全国 II 卷高考题) 下列叙述中正确的是().

A. 向含有 CaCO_3 沉淀的水中通入 CO_2 至沉淀恰好溶解, 再向溶液中加入 NaHCO_3 饱和溶液, 又有 CaCO_3 沉淀生成

B. 向 Na_2CO_3 溶液中滴加等物质的量的稀盐酸, 生成的 CO_2 与原 Na_2CO_3 的物质的量之比为 1:2.

C. 等质量的 NaHCO_3 和 Na_2CO_3 分别与足量盐酸反应, 在同温同压下, 生成的 CO_2 体积相同

D. 向 Na_2CO_3 饱和溶液中通入 CO_2 , 有 NaHCO_3 结晶析出

解析 CaCO_3 与 CO_2 反应生成 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, 再加入 NaHCO_3 是没有现象的, 故 A 项错; 当向 Na_2CO_3 溶液中逐滴加入等物质的量的稀盐酸, 仅生成 NaHCO_3 , 无 CO_2 气体放出, B 项错; 由于 NaHCO_3 的摩尔质量比 Na_2CO_3 的小, 等质量的 NaHCO_3 和 Na_2CO_3 , 其中 NaHCO_3 的物质的量多, 与足量 HCl 反应时, 放出的 CO_2 多, C 项错; D 项, 发生的反应为: $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{NaHCO}_3 \downarrow$, 由于 NaHCO_3 的溶解性较小, 故有结晶析出, 正确. 选(D)

四、以钠及其化合物为载体考查化学平衡

例5 (福建高考题)在一定条件下, Na_2CO_3 溶

____.

综上所述, 反应优先规律, 是解上述题型时必须掌握的规律技巧, 只有熟练掌握了这些规律, 才能抓住问题的关键得出准确的分析结论, 从而使问题迎刃而解.

(收稿日期: 2013 - 10 - 20)