

例析氧化还原反应中的顺序问题

河南博爱县第二中学(454491) 余跃武

近年来,有关氧化还原反应的顺序问题频频出现在各类考试当中,并逐步成为考试命题的热点,现在笔者对此类问题进行总结,选析一些试题供大家参考。

考查内容:多种氧化剂与同一还原剂反应时,氧化性强的物质先发生反应,氧化性弱的物质后发生反应;多种还原剂与同一氧化剂反应时,还原性强的物质先反应,还原性弱的物质后反应。

考查题型:选择题、填空题、计算题。

解题原则:“强强优先,逐级反应。”

【例 1】 向含 $n \text{ mol FeBr}_2$ 的溶液中通入 $n \text{ mol Cl}_2$, 所发生反应的离子方程式为()。

- A. $2\text{Fe}^{2+} + \text{Cl}_2 = 2\text{Fe}^{3+} + 2\text{Cl}^-$
 B. $2\text{Br}^- + \text{Cl}_2 = \text{Br}_2 + 2\text{Cl}^-$
 C. $2\text{Fe}^{2+} + 4\text{Br}^- + 3\text{Cl}_2 = 2\text{Fe}^{3+} + 2\text{Br}_2 + 6\text{Cl}^-$
 D. $2\text{Fe}^{2+} + 2\text{Br}^- + 2\text{Cl}_2 = 2\text{Fe}^{3+} + \text{Br}_2 + 4\text{Cl}^-$

解析:当 Fe^{2+} 、 Br^- 与足量 Cl_2 反应时,两者都被完全氧化;但当 Cl_2 不足量时,必须弄清两者还原性强弱关系: $\text{Fe}^{2+} > \text{Br}^-$,也就是说,在同等条件下, Fe^{2+} 先被氧化,当 Fe^{2+} 全部被氧化后, Br^- 才开始被氧化;反之,只要 Br^- 被氧化了,说明 Fe^{2+} 已全部被氧化。A、B 选项错误在于认为只发生了某一个反应,忽视了另外一个反应的存在;选项 C 是在 Cl_2 足量的条件下的反应,不符合题意;根据题干信息, FeBr_2 溶液与 Cl_2 的物质的量均为 $n \text{ mol}$,因此可以确定 D 选项正确。

【例 2】 在 FeCl_3 、 CuCl_2 、 FeCl_2 的混合溶液中, Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Fe^{2+} 的物质的量浓度比为 $4:2:1$,现加入适量的铁粉,使溶液中的三种离子的物质的量浓度之比为 $1:3:9$,则投入的铁粉与原溶液中 Cu^{2+} 的物质的量之比为()。

- A. $5:4$ B. $4:5$ C. $3:5$ D. $5:6$

解析:本题考查多个氧化还原反应的先后顺序。加入铁粉可能发生以下反应: $\text{① Fe} + 2\text{Fe}^{3+} = 3\text{Fe}^{2+}$, $\text{② Fe} + \text{Cu}^{2+} = \text{Fe}^{2+} + \text{Cu}$ 。因氧化性 $\text{Fe}^{3+} > \text{Cu}^{2+}$,所以反应顺序是反应①先发生,反应②后发生,由反应 Fe^{3+} 有剩余可知,加入铁粉只发生了反应①,设加入铁粉的物质的量为 $x \text{ mol}$,原混合物中 $n(\text{Fe}^{3+}) : n(\text{Cu}^{2+}) : n(\text{Fe}^{2+})$ 分别为 4 mol 、 2 mol 、 1 mol ,则反应后分别为 $(4 - 2x) \text{ mol}$ 、 2 mol 、 $(1 + 3x) \text{ mol}$; $(4 - 2x) : 2 : (1 + 3x) = 1 : 3 : 9$ 得 $x = 5/3$,所以 $n(\text{Fe}) : n(\text{Cu}^{2+}) = 5 : 6$,正确答案为 D。

【例 3】 将铁粉、铜粉和 FeCl_2 、 FeCl_3 、 CuCl_2 的混合溶液放在一容器里,按下列情况分析判断哪些金属离子或其单质能同时存在,哪些不能同时存在。

- (1) 反应后有铁粉剩余,则容器中可能有_____。
 (2) 反应后有 Cu^{2+} 和 Cu ,则容器中不可能有_____。

解析:氧化性: $\text{Fe}^{3+} > \text{Cu}^{2+}$;还原性: $\text{Fe} > \text{Cu}$ 根据“强强优先”原则:

(1) 反应后,铁粉有剩余,反应顺序为: $\text{① } 2\text{Fe}^{3+} + \text{Fe} = 3\text{Fe}^{2+}$; $\text{② } \text{Cu}^{2+} + \text{Fe} = \text{Fe}^{2+} + \text{Cu}$ 。铁粉未用完, Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 全部被还原,因此可确定容器中可能有 Fe^{2+} 、 Cu 、 Fe 。

(2) 铁粉不足时,可能的反应顺序为: $\text{① } 2\text{Fe}^{3+} + \text{Fe} = 3\text{Fe}^{2+}$; $\text{② } \text{Cu} + 2\text{Fe}^{3+} = 2\text{Fe}^{2+} + \text{Cu}^{2+}$ 。有铜剩余,说明 Fe^{3+} 已全部反应完,有 Cu^{2+} 则无 Fe ,因此可确定容器中不可能有 Fe^{3+} 与 Fe 。

【例 4】 将铁粉投入到盛有 Cu^{2+} 、 Ag^+ 、 Fe^{3+} 的溶液中反应完毕时,若烧杯底部有铁粉剩余,溶液中一定不含的金属离子是_____,若烧杯中没有铁粉剩余,则溶液中一定含有的金属离子是_____,若溶液中不含有 Cu^{2+} 时,则一定不含有的金属离子是_____。

解析:因为 Cu^{2+} 、 Ag^+ 、 Fe^{3+} 三种离子的氧化性顺序为: $\text{Ag}^+ > \text{Fe}^{3+} > \text{Cu}^{2+}$,当加入铁粉时,反应顺序为: $\text{① } 2\text{Ag}^+ + \text{Fe} = 2\text{Ag} + \text{Fe}^{2+}$; $\text{② } 2\text{Fe}^{3+} + \text{Fe} = 3\text{Fe}^{2+}$; $\text{③ } \text{Cu}^{2+} + \text{Fe} = \text{Cu} + \text{Fe}^{2+}$ 。当铁粉有剩余时 Ag^+ 、 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 将全部反应;若铁粉不剩余时,溶液中一定含有的离子只有 Fe^{2+} ;溶液中不含 Cu^{2+} 时,因为 Ag^+ 、 Fe^{3+} 的氧化性比 Cu^{2+} 强,所以一定不再有 Ag^+ 和 Fe^{3+} 。

答案: Ag^+ 、 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} ; Fe^{2+} ; Ag^+ 、 Fe^{3+} 。

【例 5】 向 400 mL 溴化亚铁溶液中缓慢通入 1120 mL Cl_2 (标况),溶液中有 $1/3 \text{ Br}^-$ 被氧化。求原溴化亚铁溶液的物质的量浓度。

解析:根据反应 $\text{Br}_2 + 2\text{Fe}^{2+} = 2\text{Fe}^{3+} + 2\text{Br}^-$ 可判断离子的还原性 $\text{Fe}^{2+} > \text{Br}^-$ 。根据题意, Br^- 部分被氧化时,则 Fe^{2+} 全部被氧化,因为通入的氧化剂 Cl_2 先和 Fe^{2+} 发生反应,只有将 Fe^{2+} 氧化完,才能氧化 Br^- 。

解:设原溶液中含 FeBr_2 的物质的量为 x ,则

$$n(\text{Fe}^{2+}) = x, n(\text{Br}^-) = 2x, \text{被氧化的 } \text{Br}^- \text{ 为 } \frac{2x}{3}.$$



$$\text{氯气的物质的量为: } \frac{x}{2} + \frac{x}{3} = \frac{1120 \times 10^{-3}}{22.4} \text{ mol}$$

解得 $x = 0.06 \text{ mol}$

$$\text{所以 } c(\text{FeBr}_2) = \frac{0.06 \text{ mol}}{0.4 \text{ L}} = 0.15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

(责任编辑 罗艳)