

与量有关的离子方程式的书写策略

浙江省江山市教育局教研室 (324100) 徐良水

离子方程式是非常重要的化学用语之一。从2015年10月开始的浙江高考(选考)试题,与“量”有关的离子方程式成为考查的热点。离子方程式的考查也实现“华丽转身”——从定性转为定量,意味着“量”时代的到来。由于与“量”有关,使离子方程式的难度陡增,考生心存畏惧,如何应对?怎样破解?敬请关注本文。

一、与“量”有关的离子方程式的类型

与“量”有关的离子方程式说它“浩如烟海”也不为过,通过仔细观察和筛选发现,其实也“不多”,无非只有以下三大类:

1. 连续反应型

此类题的特点:一般形式是进行一步离子反应后,若某反应物有剩余,会进行下一步离子反应。一般可以写出2个或3个不等的化学方程式。

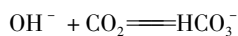
破解对策:判断反应物中谁过量,过量的反应物是否与生成的产物继续反应,如果反应,则分步反应后生成了什么、量为多少。临界点一般从化学方程式①和③来确定,化学方程式②有时可称为“隐性”反应,也可用数轴法解之。

例1 (浙江选考2016年4月题24)向 a mol NaOH的溶液中通入 b mol CO_2 ,下列说法不正确的是()。

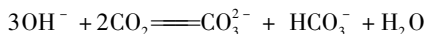
A. 当 $a \geq 2b$ 时,发生的离子反应为:



B. 当 $a \leq 2b$ 时,发生的离子反应为:



C. 当 $2a = 3b$ 时,发生的离子反应为:



D. 当 $0.5a < b < a$ 时,溶液中 HCO_3^- 与 CO_3^{2-} 的物质的量之比为 $(a-b):(2b-a)$

=====

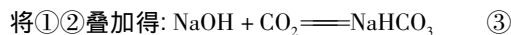
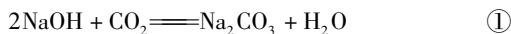
► 反应物的总键能 = 苯环的键能总和 + 5个C-H键能 + 1个C-C键能

生成物的总键能 = 苯环的键能总和 + 3个C-H键能 + 1个C=C键能 + 1个H-H键能

$$\begin{aligned} \Delta H &= 412 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \times 5 + 348 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - \\ &412 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \times 3 - 612 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 436 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 124 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

本题答案为:124

解析 本题可以从以下几个化学反应方程式来进行分析:

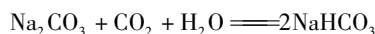


可以看出:二氧化碳和氢氧化钠的物质的量比大于等于1:1的时候,则为碳酸氢钠(③式);如果二氧化碳和氢氧化钠的物质的量比小于等于1:2的时候,则为碳酸钠(②式);介于1:1和1:2之间的时候则为碳酸钠和碳酸氢钠的混合物(①和②式)。

A选项,当 $a \geq 2b$ 时,氢氧化钠过量,反应生成碳酸钠和水,离子方程式为: $2\text{OH}^- + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$,故A正确;B选项,当 $a \leq 2b$ 时,二氧化碳过量,反应生成碳酸氢钠,离子方程式为: $\text{OH}^- + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{HCO}_3^-$,故B也正确;C选项,当 $2a = 3b$ 时,两者反应生成等物质的量的碳酸钠和碳酸氢钠,发生的离子反应为: $3\text{OH}^- + 2\text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-} + \text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$,故C正确;D选项,当 $0.5a < b < a$ 时,依据化学方程式可进行如下计算:



$$a \quad \frac{a}{2} \quad \frac{a}{2}$$



$$(b - \frac{a}{2}) \quad b - \frac{a}{2} \quad 2(b - \frac{a}{2})$$

溶液中 HCO_3^- 与 CO_3^{2-} 的物质的量之比为 $(2b - a) : [\frac{a}{2} - (b - \frac{a}{2})] = (2b - a) : (a - b)$,故D错误。答案选D。

2. 离子配比型

此类题的特点:一般有酸式盐与强碱反应,多数

知识要点 从键能的角度计算: $\Delta H = \text{反应物的总键能} - \text{生成物的总键能}$ 。

提醒:要分析清楚物质中每种化学键的数目。

综合以上分析,高考对 ΔH 正负的判断,反应是吸热还是放热的考查角度多样,但只要仔细审题,读懂题干信息,细致运用相关知识和技巧,答题准确率定会大幅度提升。

(收稿日期:2017-02-12)

会有沉淀产生,涉及反应物少量、足量问题或者反应物按某固定比例反应。

破解对策:对于反应物之间没有确定的物质的量之比,只提到强碱(或酸式盐)过量或少量,一般将少量的反应物化学式前的系数定为“1”,按化学式的配比写出对应的离子,足量的反应物按少量反应物的需求,不受化学式中比例制约。有时也称为“以少定多法”。

具体步骤:①“少”:就是把相对量较少的物质定为“1mol”,若少量物质有两种或两种以上离子参加反应,则参加反应的离子的物质的量之比与原物质组成比相同;②“多”:就是过量的反应物,其离子的化学计量数根据反应实际需求量来确定,不受化学式中的比例制约。

例2 (1)向NaHSO₄溶液中逐滴滴入Ba(OH)₂溶液至混合溶液恰好呈中性,此时离子方程式是____;继续向混合液中滴入几滴BaCl₂溶液,此时离子方程式是____。

(2)向NaHSO₄溶液中逐滴滴入Ba(OH)₂溶液至SO₄²⁻恰好沉淀完全,此时离子方程式是____;继续向混合液中滴入几滴盐酸,此时离子方程式是____。

解析 (1)根据“滴入Ba(OH)₂溶液至混合溶液恰好呈中性”知,滴入的Ba(OH)₂所电离出来的OH⁻必须与NaHSO₄溶液电离出来的H⁺恰好反应。根据“以少定多”,设Ba(OH)₂值为1mol,NaHSO₄则为2mol。2molNaHSO₄电离出2molNa⁺、2molH⁺、2molSO₄²⁻;1molBa(OH)₂电离出1molBa²⁺、2molOH⁻。在这些离子中,发生的离子反应是:H⁺+OH⁻====H₂O;Ba²⁺+SO₄²⁻====BaSO₄↓。

根据反应式求实际反应量及实际生成量:

	H ⁺ + OH ⁻ ====H ₂ O	①
起始量	2 mol 2 mol	
反应及生成量	2 mol 2 mol 2 mol	
剩余量	0 0	
	Ba ²⁺ + SO ₄ ²⁻ ====BaSO ₄ ↓	②
起始量	1 mol 2 mol	
反应及生成量	1 mol 1 mol 1 mol	
剩余量	0 1 mol	

合并①②式得:2molH⁺+1molSO₄²⁻+1molBa²⁺+2molOH⁻=1molBaSO₄↓+2molH₂O,即:



从②中知溶液中有SO₄²⁻剩余,故向混合液中滴

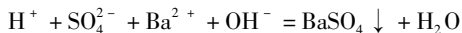
入几滴BaCl₂溶液后,离子方程式是:Ba²⁺+SO₄²⁻====BaSO₄↓。

(2)根据“滴入Ba(OH)₂溶液至SO₄²⁻恰好沉淀完全”推知此必须使Ba(OH)₂溶液的Ba²⁺的物质的量与NaHSO₄溶液的SO₄²⁻的物质的量相等。所以,设NaHSO₄、Ba(OH)₂分别为1mol。1molNaHSO₄电离出1molNa⁺、1molH⁺、1molSO₄²⁻;1molBa(OH)₂电离出1molBa²⁺、2molOH⁻。所发生的离子反应是:H⁺+OH⁻====H₂O;Ba²⁺+SO₄²⁻====BaSO₄↓。

根据反应式求出实际反应量和实际生成量

	H ⁺ + OH ⁻ ====H ₂ O	①
起始量	1 mol 2 mol	
反应及生成量	1 mol 1 mol 1 mol	
剩余量	0 1 mol	
	Ba ²⁺ + SO ₄ ²⁻ ====BaSO ₄ ↓	②
起始量	1 mol 1 mol	
反应及生成量	1 mol 1 mol 1 mol	
剩余量	0 0	

合并①②式得:1molH⁺+1molSO₄²⁻+1molBa²⁺+1molOH⁻=1molH₂O+1molBaSO₄↓。即:



由于(Ba²⁺+OH⁻)的反应比例(1:1)与Ba(OH)₂的组成比例(1:2)不符,可推知混合溶液有OH⁻剩余。故滴入几滴盐酸后,离子方程式是H⁺+OH⁻====H₂O。

故答案为:(1)2H⁺+SO₄²⁻+Ba²⁺+2OH⁻====BaSO₄↓+2H₂O;Ba²⁺+SO₄²⁻====BaSO₄↓。

(2)H⁺+SO₄²⁻+Ba²⁺+OH⁻====BaSO₄↓+H₂O;H⁺+OH⁻====H₂O。

3. 先后顺序型

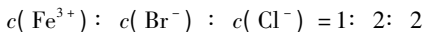
此类题的特点:一种反应物的两种或两种以上的离子,都能与另一种反应物反应,尤其是氧化还原反应难度最大。

破解对策:这类反应只要明确了离子反应的先后顺序,便可顺利破解。如果反应前的离子都能被氧化(或还原),当氧化剂(或还原剂)不足时,应符合氧化还原反应的先后原则“强强生弱弱”,即强还原性和强氧化性的先反应生成弱氧化性和弱还原性。

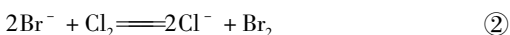
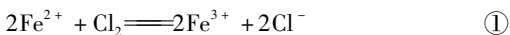
例3 (浙江选考2015年10月第25题)已知氧化性Br₂>Fe³⁺。向含溶质a mol的FeBr₂溶液中通入b mol Cl₂,充分反应。下列说法不正确的是

() .

A. 离子的还原性强弱:

B. 当 $a \geq 2b$ 时, 发生的离子反应:C. 当 $a = b$ 时, 反应后的离子浓度之比:D. 当 $3a \leq 2b$ 时, 发生的离子反应:

解析 这是一类定量型有先后次序的离子反应题. 根据题干, 氧化性 $\text{Br}_2 > \text{Fe}^{2+}$, 推测出还原性 $\text{Fe}^{2+} > \text{Br}^-$. 将氯气通入一定量的溴化亚铁溶液时, 先把 Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+} , 只有当氯把 Fe^{2+} 全部氧化成 Fe^{3+} 后, Br^- 才能被氧化成 Br_2 . 先后反应的离子方程式为:

从而就确定了 b 的两个阶段点(即临界点):当 $b = 0.5a$ 时, Cl_2 刚好把 Fe^{2+} 完全氧化;当 $b = 1.5a$ 时, Cl_2 刚好把 Br^- 完全氧化.

当 $\frac{n(\text{FeBr}_2)}{n(\text{Cl}_2)} \geq 2$ 时, 只发生①反应, Br^- 没有参与反应.

当 $\frac{n(\text{FeBr}_2)}{n(\text{Cl}_2)} \leq \frac{2}{3}$ 时, 发生①②反应, 即把 Fe^{2+} 、

Br^- 全部氧化完全. 此时 Fe^{2+} 、 Br^- 以物质的量之比按化学式配比 1:2 反应, 离子方程式为 $2\text{Fe}^{2+} + 4\text{Br}^- + 3\text{Cl}_2 \rightleftharpoons 2\text{Fe}^{3+} + 2\text{Br}_2 + 6\text{Cl}^-$.

当 $\frac{2}{3} < \frac{n(\text{FeBr}_2)}{n(\text{Cl}_2)} < 2$ 时, Fe^{2+} 全部氧化成 Fe^{3+} ,

Br^- 被部分氧化.

A 项, 氧化性越强, 相应离子的还原性越弱, 故离子的还原性强弱: $\text{Fe}^{2+} > \text{Br}^- > \text{Cl}^-$, 故 A 正确; B 项 $a \text{ mol Fe}^{2+}$ 消耗 $0.5a \text{ mol Cl}_2$, 当 $a \geq 2b$ 时, 只有 Fe^{2+} 被氯气氧化, 反应离子方程式为: $2\text{Fe}^{2+} + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons 2\text{Fe}^{3+} + 2\text{Cl}^-$, 故 B 正确; C 项, 当 $a = b$ 时, 即 $\frac{2}{3} < \frac{n(\text{FeBr}_2)}{n(\text{Cl}_2)} < 2$, 由 $2\text{Fe}^{2+} + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons 2\text{Fe}^{3+} + 2\text{Cl}^-$ 可知 $a \text{ mol Fe}^{2+}$ 消耗 $0.5a \text{ mol Cl}_2$, 生成 $a \text{ mol Fe}^{3+}$ 、 $a \text{ mol Cl}^-$, 由 $2\text{Br}^- + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons 2\text{Cl}^- + \text{Br}_2$ 可知, $0.5a \text{ mol Cl}_2$ 消耗 $a \text{ mol Br}^-$, 又生成 $a \text{ mol Cl}^-$, 溶液中剩余 Br^- 为 $a \text{ mol}$, 反应后的离子浓度: $c(\text{Fe}^{3+}) : c(\text{Br}^-) : c(\text{Cl}^-) = a : a : 2a = 1 : 1 : 2$, 故 C 错误; D 项 $a \text{ mol Fe}^{2+}$ 消耗 $0.5a \text{ mol Cl}_2$, $2a \text{ mol Br}^-$ 消耗

$a \text{ mol Cl}_2$, 当 $3a \leq 2b$ 时, 即 $a : b \leq 2 : 3$, Fe^{2+} 、 Br^- 完全被氧化, 发生的离子反应: $2\text{Fe}^{2+} + 4\text{Br}^- + 3\text{Cl}_2 \rightleftharpoons 2\text{Fe}^{3+} + 2\text{Br}_2 + 6\text{Cl}^-$, 故 D 正确.

答案应选 C.

二、与“量”有关的离子方程式“考点集结”

考查与“量”有关的离子方程式不外乎涉及以下三大类问题: 某物质过量时, 离子反应能不能再继续的问题; 酸式盐与少量、足量强碱(两者反应有沉淀)反应的离子方程式书写(有时要考虑“定组成定律”)问题; 某氧化剂(还原剂)与多个不同还原剂(氧化剂)反应先后顺序的问题.

具体考点形式大致为:

1. 澄清石灰水中逐渐通入二氧化碳气体
2. 氢氧化钾溶液中逐渐通入硫化氢气体
3. 氢氧化钠与碳酸钠的混合溶液中通入二氧化碳
4. 碳酸钠中逐渐加入盐酸
5. 碳酸钠与氢氧化钠混合溶液中逐渐加入盐酸
6. 碳酸钠与碳酸氢钠混合溶液中逐渐加入盐酸
7. 三氯化铝溶液中逐渐加入氢氧化钠溶液
8. 铝盐(明矾、偏铝酸钠)相关的混合溶液中逐渐加入强碱(或强酸)溶液
9. 多元弱酸(磷酸)溶液与强碱(氢氧化钠)溶液反应的问题
10. 硝酸银溶液与氨水溶液的反应(即银氨溶液的配制)
11. 氢气与氯气的混合气体, 先发生化合反应, 再通入氢氧化钠溶液之中
12. 钠和铝混合物加入水中, 产生氢气的物质的量的变化
13. 在硝酸铜和硝酸银的混合溶液中加入锌粉, 金属质量的变化
14. 在氯化铜和氯化铁溶液中逐渐加入铁粉, 金属质量的变化
15. 向一定量的 FeBr_2 溶液中通入: 少量 Cl_2 , 过量 Cl_2 , 等量 Cl_2 等.

……

最后, 还得提醒一句: 与世上万物均有相互联系一样, 与“量”有关的离子方程式的考查同样不是孤立的三大类, 而是相互交融、相互穿插的. 然而, 万变不离其宗, 只要掌握课本上有关离子反应的本质、意义及离子方程式书写的基本规律要求, 在高考“战场”上便能以不变应万变, 达到“运用之妙, 存乎一心”的境界.

(收稿日期: 2017-01-10)