

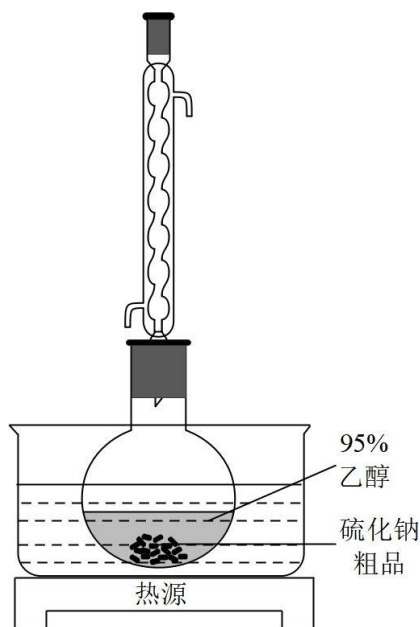
专题 13 化学实验综合探究题

【2022 年】

1. (2022·全国甲卷) 硫化钠可广泛用于染料、医药行业。工业生产的硫化钠粗品中常含有一定量的煤灰及重金属硫化物等杂质。硫化钠易溶于热乙醇，重金属硫化物难溶于乙醇。实验室中常用 95%乙醇重结晶纯化硫化钠粗品。回答下列问题：

(1) 工业上常用芒硝($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)和煤粉在高温下生产硫化钠，同时生成 CO ，该反应的化学方程式为_____。

(2) 溶解回流装置如图所示，回流前无需加入沸石，其原因是_____。回流时，烧瓶内气雾上升高度不宜超过冷凝管高度的 $\frac{1}{3}$ 。若气雾上升过高，可采取的措施是_____。



(3) 回流时间不宜过长，原因是_____。回流结束后，需进行的操作有①停止加热 ②关闭冷凝水 ③移去水浴，正确的顺序为_____ (填标号)。

A. ①②③ B. ③①② C. ②①③ D. ①③②

(4) 该实验热过滤操作时，用锥形瓶而不能用烧杯接收滤液，其原因是_____。过滤除去的杂质为_____。若滤纸上析出大量晶体，则可能的原因是_____。

(5) 滤液冷却、结晶、过滤，晶体用少量_____洗涤，干燥，得到 $\text{Na}_2\text{S} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 。

【答案】(1) $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + 4\text{C} \xrightarrow{\text{高温}} \text{Na}_2\text{S} + 4\text{CO}\uparrow + 10\text{H}_2\text{O}$

(2)硫化钠粗品中常含有一定量的煤灰及重金属硫化物等杂质，这些杂质可以直接作沸石 降低温度

(3)硫化钠易溶于热乙醇，若回流时间过长， Na_2S 会直接析出在冷凝管上，使提纯率较低，同时易造成冷凝管下端堵塞，圆底烧瓶内气压过大，发生爆炸 D

(4)防止滤液冷却 重金属硫化物 温度逐渐恢复至室温

(5)冷水

【解析】本实验的实验目的为制备硫化钠并用 95%乙醇重结晶纯化硫化钠粗品，工业上常用芒硝($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)和煤粉在高温下生产硫化钠，反应原理为：

$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + 4\text{C} \xrightarrow{\text{高温}} \text{Na}_2\text{S} + 4\text{CO}\uparrow + 10\text{H}_2\text{O}$ ，结合硫化钠的性质解答问题。

(1)工业上常用芒硝($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)和煤粉在高温下生产硫化钠，同时生产 CO，根据得失电子

守恒，反应的化学方程式为： $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + 4\text{C} \xrightarrow{\text{高温}} \text{Na}_2\text{S} + 4\text{CO}\uparrow + 10\text{H}_2\text{O}$ ；

(2)由题干信息，生产的硫化钠粗品中常含有一定量的煤灰及重金属硫化物等杂质，这些杂质可以直接作沸石，因此回流前无需加入沸石，若气流上升过高，可直接降低降低温度，使气压降低；

(3)硫化钠易溶于热乙醇，若回流时间过长， Na_2S 会直接析出在冷凝管上，使提纯率较低，同时易造成冷凝管下端堵塞，圆底烧瓶内气压过大，发生爆炸；回流结束后，先停止加热，再移去水浴后再关闭冷凝水，故正确的顺序为①③②，答案选 D。

(4)硫化钠易溶于热乙醇，使用锥形瓶可有效防止滤液冷却，重金属硫化物难溶于乙醇，故过滤除去的杂质为重金属硫化物，由于硫化钠易溶于热乙醇，过滤后温度逐渐恢复至室温，滤纸上便会析出大量晶体；

(5)乙醇与水互溶，硫化钠易溶于热乙醇，因此将滤液冷却、结晶、过滤后，晶体可用少量冷水洗涤，再干燥，即可得到 $\text{Na}_2\text{S} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 。

2. （2022·全国乙卷）二草酸合铜(II)酸钾($\text{K}_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$)可用于无机合成、功能材料制备。实验室制备二草酸合铜(II)酸钾可采用如下步骤：

I.取已知浓度的 CuSO_4 溶液，搅拌下滴加足量 NaOH 溶液，产生浅蓝色沉淀。加热，沉淀转变成黑色，过滤。

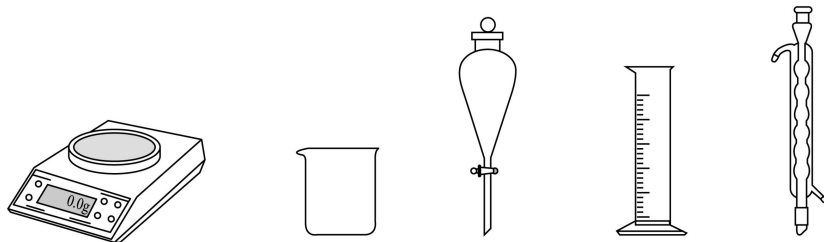
II.向草酸($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$)溶液中加入适量 K_2CO_3 固体, 制得 KHC_2O_4 和 $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 混合溶液。

III.将II的混合溶液加热至 $80-85^\circ\text{C}$, 加入I中的黑色沉淀。全部溶解后, 趁热过滤。

IV.将III的滤液用蒸汽浴加热浓缩, 经一系列操作后, 干燥, 得到二草酸合铜(II)酸钾晶体, 进行表征和分析。

回答下列问题:

(1)由 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 配制I中的 CuSO_4 溶液, 下列仪器中不需要的是_____ (填仪器名称)。



(2)长期存放的 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 中, 会出现少量白色固体, 原因是_____。

(3)I中的黑色沉淀是_____ (写化学式)。

(4)II中原料配比为 $n(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4):n(\text{K}_2\text{CO}_3)=1.5:1$, 写出反应的化学方程式_____。

(5)II中, 为防止反应过于剧烈而引起喷溅, 加入 K_2CO_3 应采取_____的方法。

(6)III中应采用_____进行加热。

(7)IV中“一系列操作”包括_____。

【答案】 (1)分液漏斗和球形冷凝管

(2) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 风化失去结晶水生成无水硫酸铜

(3) CuO

(4) $3\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{K}_2\text{CO}_3 = 2\text{KHC}_2\text{O}_4 + \text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{CO}_2\uparrow$

(5)分批加入并搅拌

(6)水浴

(7)冷却结晶、过滤、洗涤

【解析】 取已知浓度的 CuSO_4 溶液, 搅拌下滴加足量 NaOH 溶液, 产生浅蓝色沉淀氢氧化铜, 加热, 氢氧化铜分解生成黑色的氧化铜沉淀, 过滤, 向草酸($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$)溶液中加入适量 K_2CO_3 固体, 制得 KHC_2O_4 和 $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 混合溶液, 将 KHC_2O_4 和 $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 混合溶液加热至 $80-85^\circ\text{C}$, 加入氧化铜固

体，全部溶解后，趁热过滤，将滤液用蒸汽浴加热浓缩、冷却结晶、过滤、洗涤、干燥，得到二草酸合铜(II)酸钾晶体。

(1)由 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 固体配制硫酸铜溶液，需用天平称量一定质量的 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 固体，将称量好的固体放入烧杯中，用量筒量取一定体积的水溶解 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ，因此用不到的仪器有分液漏斗和球形冷凝管。

(2) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 含结晶水，长期放置会风化失去结晶水，生成无水硫酸铜，无水硫酸铜为白色固体。

(3)硫酸铜溶液与氢氧化钠溶液反应生成蓝色的氢氧化铜沉淀，加热，氢氧化铜分解生成黑色的氧化铜沉淀。

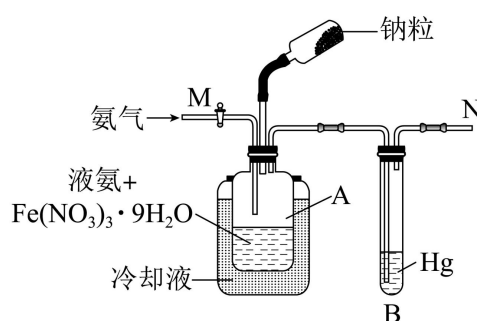
(4)草酸和碳酸钾以物质的量之比为 1.5:1 发生非氧化还原反应生成 KHC_2O_4 、 $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、 CO_2 和水，依据原子守恒可知，反应的化学方程式为： $3\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{K}_2\text{CO}_3 = 2\text{KHC}_2\text{O}_4 + \text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{CO}_2\uparrow$ 。

(5)为防止草酸和碳酸钾反应时反应剧烈，造成液体喷溅，可减缓反应速率，将碳酸钾进行分批加入并搅拌。

(6)Ⅲ中将混合溶液加热至 $80-85^\circ\text{C}$ ，应采取水浴加热，使液体受热均匀。

(7)从溶液获得晶体的一般方法为蒸发浓缩、冷却结晶、过滤、洗涤、干燥，因此将Ⅲ的滤液用蒸汽浴加热浓缩、冷却结晶、过滤、洗涤、干燥，得到二草酸合铜(II)酸钾晶体。

3. (2022·浙江卷)氨基钠(NaNH_2)是重要的化学试剂，实验室可用下图装置(夹持、搅拌、尾气处理装置已省略)制备。



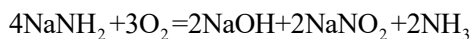
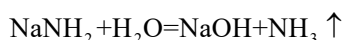
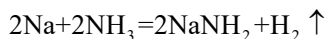
简要步骤如下：

I.在瓶 A 中加入100mL 液氨和0.05g $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ，通入氨气排尽密闭体系中空气，搅拌。

II.加入 5g 钠粒，反应，得 NaNH_2 粒状沉积物。

III.除去液氨，得产品 NaNH_2 。

已知： NaNH_2 几乎不溶于液氨，易与水、氧气等反应。



请回答：

(1) $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 的作用是_____；装置 B 的作用是_____。

(2)步骤I，为判断密闭体系中空气是否排尽，请设计方案_____。

(3)步骤II，反应速率应保持在液氨微沸为宜。为防止速率偏大，可采取的措施有_____。

(4)下列说法不正确的是_____。

A. 步骤I中，搅拌的目的是使 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 均匀地分散在液氨中

B. 步骤II中，为判断反应是否已完成，可在 N 处点火，如无火焰，则反应已完成

C. 步骤III中，为避免污染，应在通风橱内抽滤除去液氨，得到产品 NaNH_2

D. 产品 NaNH_2 应密封保存于充满干燥氮气的瓶中

(5)产品分析：假设 NaOH 是产品 NaNH_2 的唯一杂质，可采用如下方法测定产品 NaNH_2 纯度。从下列选项中选择最佳操作并排序_____。

准确称取产品 NaNH_2 xg $\rightarrow$ ① $\rightarrow$ ② $\rightarrow$ ③ $\rightarrow$ 计算

a.准确加入过量的水

b.准确加入过量的 HCl 标准溶液

c.准确加入过量的 NH_4Cl 标准溶液

d.滴加甲基红指示剂(变色的pH范围4.4~6.2)

e.滴加石蕊指示剂(变色的pH范围4.5~8.3)

f.滴加酚酞指示剂(变色的pH范围8.2~10.0)

g.用 NaOH 标准溶液滴定

h.用 NH_4Cl 标准溶液滴定

i.用 HCl 标准溶液滴定

【答案】(1) 催化 防止氧气、水进入密闭体系

(2)试管中加满水倒扣于水槽中，M处通入氨气，将N处排出的气体导入试管内。如试管底部出现气泡，则空气尚未排尽，如未出现气泡，则说明空气已排尽

(3)分批少量加入钠粒；降低冷却液温度；适当增加液氨量（任写一种即可）

(4)BC

(5)bdg

【解析】在硝酸铁催化下钠与液氨的反应来生成 NaNH_2 和氢气，该反应是放热反应，为保证液氨处于微沸状态，需要用冷却液控制一定的温度。 NaNH_2 易与水和氧气发生反应，所以装置 B 中 Hg 可防止氧气、水进入密闭体系，导气口 N 与尾气处理连接装置再处理氨气等，据此结合实验原理分析解答。

(1)结合实验原理，根据实验操作中加入 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 的用料很少，可推知， $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 在反应中作催化剂，加快反应速率；结合已知信息可知，制备得到的 NaNH_2 易与水和氧气发生反应，所以装置 B 中 Hg 可防止氧气、水进入密闭体系，干扰 NaNH_2 的制备，故答案为：催化；防止氧气、水进入密闭体系；

(2)结合氨气极易溶于水，空气中的氮气难溶于水，氧气不易溶于水的物理性质，所以为判断密封体系中空气是否排尽，可设计方案如下：试管中加满水倒扣于水槽中，M 处通入氨气，将 N 处排出的气体导入试管内。如试管底部出现气泡，则空气尚未排尽，如未出现气泡，则说明空气已排尽；

(3)上述化学反应中，反应物的浓度、温度均可影响化学反应速率，所以为防止反应速率偏大，可实施的措施有：分批少量加入钠粒；降低冷却液温度；适当增加液氨量(任写一种即可)；

(4)A.步骤 I 中，搅拌可使液体混合均匀，所以搅拌可使少量的催化剂 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 均匀分散在液氨中，A 正确；

B.步骤 II 中，由于液氨处于微沸状态，故生成的氢气中混有一定量的氨气；氢气虽然是可燃性气体，由于氨气在空气中不能被点燃，当氨气中只有少量氢气时，则也不能被点燃、不会产生火焰，且对易气体点火有安全隐患，B 错误；

C.步骤 II 中得到的粒状沉积物，颗粒较小，颗粒太小的沉淀易在滤纸上形成一层密实的沉淀，溶液不易透过，所以不适宜选用抽滤装置进行过滤，C 错误；

D.因为制备的产品 NaNH_2 易与水和氧气发生反应，所以可密封保存于充满干燥氮气的瓶中，D 正确；

故选 BC；

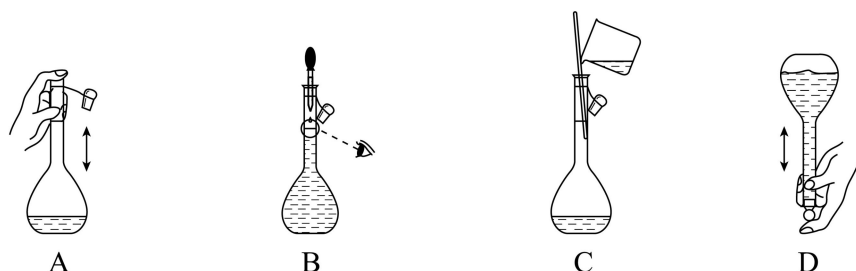
(5)题干信息中提到假设产品 NaNH_2 的唯一杂质为 NaOH ，因为产品溶于水生成氢氧化钠和氨气，所以可设计利用盐酸标准溶液进行滴定，因滴定终点时，溶液中含氯化钠和氯化铵，所以

需选用酸性条件下的酸碱指示剂判断滴定终点，过量的盐酸再利用氢氧化钠标准液反滴定，最终利用所测数据计算得出产品中 NaNH_2 的纯度，故涉及的操作步骤为：准确称取产品 $x\text{g}$ → 加入过量盐酸标准溶液 → 加入滴加甲基橙指示剂 → 用氢氧化钠标准溶液进行滴定，根据实验所测数据，计算产品纯度，故答案为：bdg。

4. （2022·广东卷）食醋是烹饪美食的调味品，有效成分主要为醋酸(用 HAc 表示)。 HAc 的应用与其电离平衡密切相关。 25°C 时， HAc 的 $K_a = 1.75 \times 10^{-5} = 10^{-4.76}$ 。

(1) 配制 $250\text{mL } 0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 HAc 溶液，需 $5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HAc}$ 溶液的体积为_____ mL 。

(2) 下列关于 250mL 容量瓶的操作，正确的是_____。



(3) 某小组研究 25°C 下 HAc 电离平衡的影响因素。

提出假设。稀释 HAc 溶液或改变 Ac^- 浓度， HAc 电离平衡会发生移动。设计方案并完成实验用浓度均为 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 HAc 和 NaAc 溶液，按下表配制总体积相同的系列溶液；测定 pH ，记录数据。

序号	$v(\text{HAc})/\text{mL}$	$v(\text{NaAc})/\text{mL}$	$V(\text{H}_2\text{O})/\text{mL}$	$n(\text{NaAc}):n(\text{HAc})$	pH
I	40.00	/	/	0	2.86
II	4.00	/	36.00	0	3.36
...					
VII	4.00	a	b	3: 4	4.53
VIII	4.00	4.00	32.00	1: 1	4.65

① 根据表中信息，补充数据： $a = \underline{\hspace{2cm}}$ ， $b = \underline{\hspace{2cm}}$ 。

② 由实验 I 和 II 可知，稀释 HAc 溶液，电离平衡_____ (填“正”或“逆”) 向移动；结合表中数据，给出判断理由：_____。

③由实验II~VIII 可知，增大 Ac^- 浓度，HAc 电离平衡逆向移动。

实验结论假设成立。

(4)小组分析上表数据发现：随着 $\frac{n(\text{NaAc})}{n(\text{HAc})}$ 的增加， $c(\text{H}^+)$ 的值逐渐接近 HAc 的 K_a 。

查阅资料获悉：一定条件下，按 $\frac{n(\text{NaAc})}{n(\text{HAc})}=1$ 配制的溶液中， $c(\text{H}^+)$ 的值等于 HAc 的 K_a 。

对比数据发现，实验 VIII 中 $\text{pH}=4.65$ 与资料数据 $K_a=10^{-4.76}$ 存在一定差异；推测可能由物质浓度准确程度不够引起，故先准确测定 HAc 溶液的浓度再验证。

①移取 20.00mLHAc 溶液，加入 2 滴酚酞溶液，用 $0.1000\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaOH}$ 溶液滴定至终点，消耗体积为 22.08mL，则该 HAc 溶液的浓度为_____ $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。在答题卡虚线框中，画出上述过程的滴定曲线示意图并标注滴定终点_____。

②用上述 HAc 溶液和 $0.1000\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaOH}$ 溶液，配制等物质的量的 HAc 与 NaAc 混合溶液，测定 pH，结果与资料数据相符。

(5)小组进一步提出：如果只有浓度均约为 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 HAc 和 NaOH 溶液，如何准确测定 HAc 的 K_a ？小组同学设计方案并进行实验。请完成下表中II的内容。

I	移取 20.00mLHAc 溶液，用 NaOH 溶液滴定至终点，消耗 NaOH 溶液 $V_1\text{mL}$
II	_____，测得溶液的 pH 为 4.76

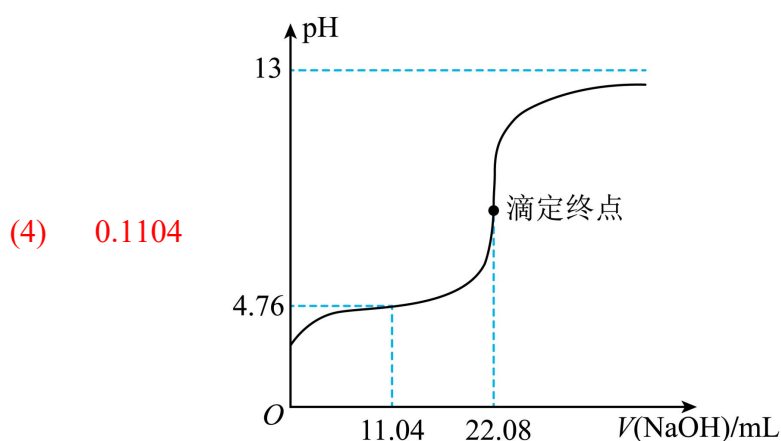
实验总结 得到的结果与资料数据相符，方案可行。

(6)根据 K_a 可以判断弱酸的酸性强弱。写出一种无机弱酸及其用途_____。

【答案】(1)5.0

(2)C

(3) 3.00 33.00 正 实验 II 相较于实验 I，醋酸溶液稀释了 10 倍，而实验 II 的 pH 增大值小于 1



(5)向滴定后的混合液中加入 20mL HAc 溶液

(6)HClO: 漂白剂和消毒液(或 H_2SO_3 : 还原剂、防腐剂或 H_3PO_4 : 食品添加剂、制药、生产肥料)

【解析】(1)溶液稀释过程中,溶质的物质的量不变,因此 $250\text{mL} \times 0.1\text{mol/L} = V \times 5\text{mol/L}$,解得 $V = 5.0\text{mL}$ 。

(2)A. 容量瓶使用过程中,不能用手等触碰瓶口,以免污染试剂,故 A 错误;

B. 定容时,视线应与溶液凹液面和刻度线“三线相切”,不能仰视或俯视,故 B 错误;

C. 向容量瓶中转移液体,需用玻璃棒引流,玻璃棒下端位于刻度线以下,同时玻璃棒不能接触容量瓶口,故 C 正确;

D. 定容完成后,盖上瓶塞,将容量瓶来回颠倒,将溶液摇匀,颠倒过程中,左手食指抵住瓶塞,防止瓶塞脱落,右手扶住容量瓶底部,防止容量瓶从左手掉落,故 D 错误;

综上所述,正确的是 C 项。

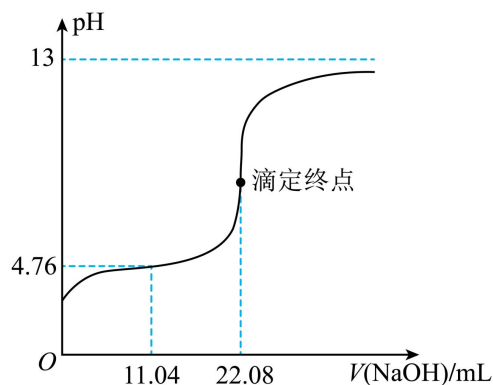
(3)①实验 VII 的溶液中 $n(\text{NaAc}): n(\text{HAc}) = 3: 4$, $V(\text{HAc}) = 4.00\text{mL}$,因此 $V(\text{NaAc}) = 3.00\text{mL}$,即 $a = 3.00$,由实验 I 可知,溶液最终的体积为 40.00mL ,因此

$V(\text{H}_2\text{O}) = 40.00\text{mL} - 4.00\text{mL} - 3.00\text{mL} = 33.00\text{mL}$,即 $b = 33.00$ 。

②实验 I 所得溶液的 $\text{pH} = 2.86$,实验 II 的溶液中 $c(\text{HAc})$ 为实验 I 的 $\frac{1}{10}$,稀释过程中,若不考虑电离平衡移动,则实验 II 所得溶液的 $\text{pH} = 2.86 + 1 = 3.86$,但实际溶液的 $\text{pH} = 3.36 < 3.86$,说明稀释过程中,溶液中 $n(\text{H}^+)$ 增大,即电离平衡正向移动,故答案为: 正;实验 II 相较于实验 I,醋酸溶液稀释了 10 倍,而实验 II 的 pH 增大值小于 1。

(4)(i)滴定过程中发生反应: $\text{HAc} + \text{NaOH} = \text{NaAc} + \text{H}_2\text{O}$,由反应方程式可知,滴定至终点时, $n(\text{HAc}) = n(\text{NaOH})$,因此 $22.08\text{mL} \times 0.1\text{mol/L} = 20.00\text{mL} \times c(\text{HAc})$,解得 $c(\text{HAc}) = 0.1104\text{mol/L}$ 。

(ii) 滴定过程中, 当 $V(\text{NaOH})=0$ 时, $c(\text{H}^+) = \sqrt{K_a \cdot c(\text{HAc})} \approx \sqrt{10^{-4.76} \times 0.1} \text{ mol/L} = 10^{-2.88} \text{ mol/L}$, 溶液的 $\text{pH}=2.88$, 当 $V(\text{NaOH})=11.04\text{mL}$ 时, $n(\text{NaAc})=n(\text{HAc})$, 溶液的 $\text{pH}=4.76$, 当 $V(\text{NaOH})=22.08\text{mL}$ 时, 达到滴定终点, 溶液中溶质为 NaAc 溶液, Ac^- 发生水解, 溶液呈弱碱性, 当 NaOH 溶液过量较多时, $c(\text{NaOH})$ 无限接近 0.1mol/L , 溶液 pH 接近 13, 因此滴定曲线如图:



(5) 向 20.00mL 的 HAc 溶液中加入 $V_1\text{mL}$ NaOH 溶液达到滴定终点, 滴定终点的溶液中溶质为 NaAc , 当 $\frac{n(\text{NaAc})}{n(\text{HAc})}=1$ 时, 溶液中 $c(\text{H}^+)$ 的值等于 HAc 的 K_a , 因此可再向溶液中加入 20.00mL HAc 溶液, 使溶液中 $n(\text{NaAc})=n(\text{HAc})$ 。

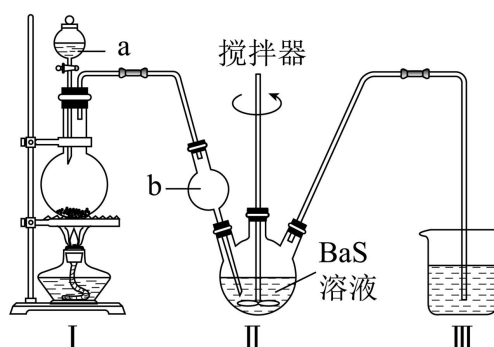
(6) 不同的无机弱酸在生活中应用广泛, 如 HClO 具有强氧化性, 在生活中可用于漂白和消毒, H_2SO_3 具有还原性, 可用作还原剂, 在葡萄酒中添加适量 H_2SO_3 可用作防腐剂, H_3PO_4 具有中强酸性, 可用作食品添加剂, 同时在制药、生产肥料等行业有广泛用途。

5. (2022·湖南卷) 某实验小组以 BaS 溶液为原料制备 $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 并用重量法测定产品中 $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的含量。设计了如下实验方案:

可选用试剂: NaCl 晶体、 BaS 溶液、浓 H_2SO_4 、稀 H_2SO_4 、 CuSO_4 溶液、蒸馏水

步骤 1. $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的制备

按如图所示装置进行实验, 得到 BaCl_2 溶液, 经一系列步骤获得 $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 产品。



步骤 2, 产品中 $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的含量测定

- ①称取产品 0.5000g，用 100mL 水溶解，酸化，加热至近沸；
- ②在不断搅拌下，向①所得溶液逐滴加入热的 $0.100\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液，
- ③沉淀完全后， 60°C 水浴 40 分钟，经过滤、洗涤、烘干等步骤，称量白色固体，质量为 0.4660g。
- 回答下列问题：

- (1)I 是制取_____气体的装置，在试剂 a 过量并微热时，发生主要反应的化学方程式为_____；
- (2)I 中 b 仪器的作用是_____；III 中的试剂应选用_____；
- (3)在沉淀过程中，某同学在加入一定量热的 H_2SO_4 溶液后，认为沉淀已经完全，判断沉淀已完全的方法是_____；
- (4)沉淀过程中需加入过量的 H_2SO_4 溶液，原因是_____；
- (5)在过滤操作中，下列仪器不需要用到的是_____ (填名称)；



- (6)产品中 $\text{BaCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的质量分数为_____ (保留三位有效数字)。

【答案】 (1) HCl $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{浓}) + \text{NaCl} \xrightarrow{\text{微热}} \text{NaHSO}_4 + \text{HCl}\uparrow$

(2) 防止倒吸 CuSO_4 溶液

(3) 静置，取上层清液于一洁净试管中，继续滴加硫酸溶液，无白色沉淀生成，则已沉淀完全

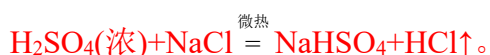
(4) 使钡离子沉淀完全

(5) 锥形瓶

(6) 97.6%

【解析】 装置 I 中浓硫酸和氯化钠共热制备 HCl ，装置 II 中氯化氢与 BaS 溶液反应制备 $\text{BaCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，装置 III 中硫酸铜溶液用于吸收生成的 H_2S ，防止污染空气。

(1) 由分析可知，装置 I 为浓硫酸和氯化钠共热制取 HCl 气体的装置，在浓硫酸过量并微热时，浓硫酸与氯化钠反应生成硫酸氢钠和氯化氢，发生主要反应的化学方程式为：



(2) 氯化氢极易溶于水，装置 II 中 b 仪器的作用是：防止倒吸；装置 II 中氯化氢与 BaS 溶液反应生成 H_2S ， H_2S 有毒，对环境有污染，装置 III 中盛放 CuSO_4 溶液，用于吸收 H_2S 。

(3)硫酸与氯化钡反应生成硫酸钡沉淀，因此判断沉淀已完全的方法是静置，取上层清液于一洁净试管中，继续滴加硫酸溶液，无白色沉淀生成，则已沉淀完全。

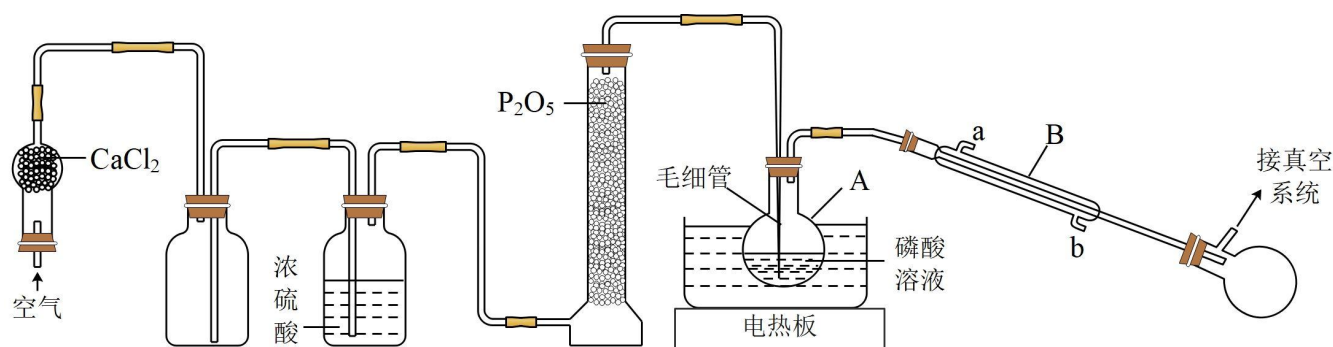
(4)为了使钡离子沉淀完全，沉淀过程中需加入过量的硫酸溶液。

(5)过滤用到的仪器有：铁架台、烧杯、漏斗、玻璃棒，用不到锥形瓶。

(6)由题意可知，硫酸钡的物质的量为： $\frac{0.4660\text{g}}{233\text{g/mol}}=0.002\text{mol}$ ，依据钡原子守恒，产品中 $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的物质的量为 0.002mol ，质量为 $0.002\text{mol} \times 244\text{g/mol}=0.488\text{g}$ ，质量分数为：

$$\frac{0.488\text{g}}{0.5000\text{g}} \times 100\% = 97.6\%。$$

6. (2022·湖北卷) 高技术领域常使用高纯试剂。纯磷酸(熔点为 42°C ，易吸潮)可通过市售 85% 磷酸溶液减压蒸馏除水、结晶除杂得到，纯化过程需要严格控制温度和水分，温度低于 21°C 易形成 $2\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (熔点为 30°C)，高于 100°C 则发生分子间脱水生成焦磷酸等。某兴趣小组为制备磷酸晶体设计的实验装置如下(夹持装置略)：



回答下列问题：

(1)A 的名称是_____。B 的进水口为_____ (填“a”或“b”)。

(2) P_2O_5 的作用是_____。

(3)空气流入毛细管的主要作用是防止_____，还具有搅拌和加速水逸出的作用。

(4)升高温度能提高除水速度，实验选用水浴加热的目的是_____。

(5)磷酸易形成过饱和溶液，难以结晶，可向过饱和溶液中加入_____促进其结晶。

(6)过滤磷酸晶体时，除了需要干燥的环境外，还需要控制温度为_____ (填标号)。

A. $<20^\circ\text{C}$ B. $30 \sim 35^\circ\text{C}$ C. $42 \sim 100^\circ\text{C}$

(7)磷酸中少量的水极难除去的原因是_____。

【答案】(1) 圆底烧瓶 b

(2)干燥气体

(3)溶液沿毛细管上升

(4)使溶液受热均匀

(5)磷酸晶体

(6)C

(7)磷酸可与水分子间形成氢键

【解析】空气通过氯化钙除水，经过安全瓶后通过浓硫酸除水，然后通过五氧化二磷，干燥的空气流入毛细管对烧瓶中的溶液进行搅拌，同时还具有加速水逸出和防止溶液沿毛细管上升的作用，将 85%磷酸溶液进行减压蒸馏除水、结晶除杂得到纯磷酸。

(1)由仪器构造可知，仪器 A 为圆底烧瓶，仪器 B 为直形冷凝管，冷凝水应从 b 口进、a 口出，形成逆流冷却，使冷却效果更好。

(2)纯磷酸制备过程中要严格控制温度和水分，因此五氧化二磷的作用为干燥气体。

(3)空气流入毛细管可以对烧瓶中的溶液进行搅拌，使受热均匀，同时还具有加速水逸出和防止溶液沿毛细管上升的作用。

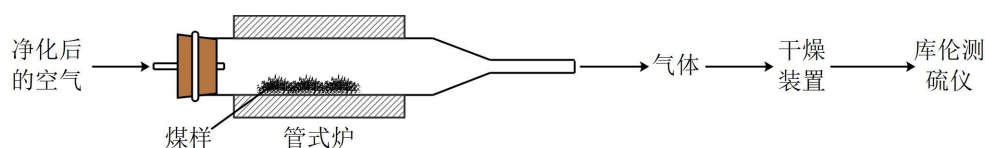
(4)升高温度能提高除水速度，而纯磷酸制备过程中要严格控制温度，水浴加热可以避免直接加热造成的过度剧烈与温度的不可控性，使溶液受热均匀。

(5)过饱和溶液暂时处于亚稳态，当加入一些固体的晶体或晃动时可使此状态失去平衡，过多的溶质就会结晶，因此可向磷酸的过饱和溶液中加入磷酸晶体促进其结晶。

(6)纯磷酸纯化过程中，温度低于 21°C 易形成 $2\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (熔点为 30°C)，高于 100°C 则发生分子间脱水生成焦磷酸，纯磷酸的熔点为 42°C ，因此过滤磷酸晶体时，除了需要干燥的环境外，还需要控制温度为 $42\sim 100^{\circ}\text{C}$ ，答案选 C。

(7)磷酸的结构式为： $\text{HO}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{OH}}{\parallel}}{\text{P}}-\text{OH}$ ，分子中含羟基，可与水分子间形成氢键，因此磷酸中少量的水极难除去。

7. (2022·北京卷)煤中硫的存在形态分为有机硫和无机硫(CaSO_4 、硫化物及微量单质硫等)。库仑滴定法是常用的快捷检测煤中全硫含量的方法。其主要过程如下图所示。



已知：在催化剂作用下，煤在管式炉中燃烧，出口气体主要含 O_2 、 CO_2 、 H_2O 、 N_2 、 SO_2 。

(1)煤样需研磨成细小粉末，其目的是_____。

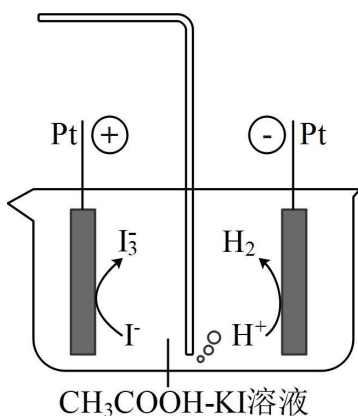
(2)高温下，煤中 $CaSO_4$ 完全转化为 SO_2 ，该反应的化学方程式为_____。

(3)通过干燥装置后，待测气体进入库仑测硫仪进行测定。

已知：库仑测硫仪中电解原理示意图如下。检测前，电解质溶液中 $\frac{c(I_3^-)}{c(I^-)}$ 保持定值时，电解池

不工作。待测气体进入电解池后， SO_2 溶解并将 I_3^- 还原，测硫仪便立即自动进行电解到 $\frac{c(I_3^-)}{c(I^-)}$ 又

回到原定值，测定结束，通过测定电解消耗的电量可以求得煤中含硫量。



① SO_2 在电解池中发生反应的离子方程式为_____。

②测硫仪工作时电解池的阳极反应式为_____。

(4)煤样为 a g，电解消耗的电量为 x 库仑，煤样中硫的质量分数为_____。

已知：电解中转移 1mol 电子所消耗的电量为 96500 库仑。

(5)条件控制和误差分析。

①测定过程中，需控制电解质溶液 pH ，当 $pH < 1$ 时，非电解生成的 I_3^- 使得测得的全硫含量偏小，生成 I_3^- 的离子方程式为_____。

②测定过程中，管式炉内壁上有 SO_3 残留，测得全硫量结果为_____。(填“偏大”或“偏小”)

【答案】 (1)与空气的接触面积增大，反应更加充分

催化剂

(2) $2CaSO_4 \xrightarrow{\text{高温}} 2CaO + 2SO_2\uparrow + O_2\uparrow$

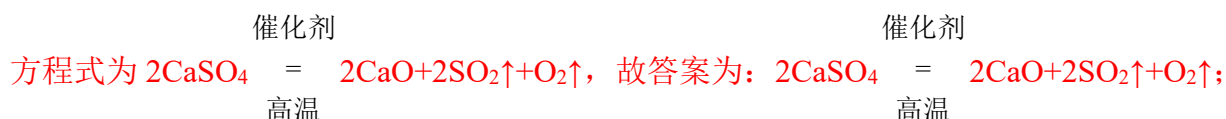
(3) $SO_2 + I_3^- + H_2O = 3I^- + SO_4^{2-} + 4H^+$ $3I^- - 2e^- = I_3^-$

$$(4) \frac{16x}{965a} \%$$

$$(5) \text{I}_2 + \text{I}^- = \text{I}_3^- \quad \text{偏低}$$

【解析】(1)煤样研磨成细小粉末后固体表面积增大，与空气的接触面积增大，反应更加充分，故答案为：与空气的接触面积增大，反应更加充分；

(2)由题意可知，在催化剂作用下，硫酸钙高温分解生成氧化钙、二氧化硫和水，反应的化学



(3)①由题意可知，二氧化硫在电解池中与溶液中 I_3^- 反应生成碘离子、硫酸根离子和氢离子，

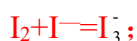


②由题意可知，测硫仪工作时电解池工作时，碘离子在阳极失去电子发生氧化反应生成碘三离子，电极反应式为 $3\text{I}^- - 2\text{e}^- = \text{I}_3^-$ ，故答案为： $3\text{I}^- - 2\text{e}^- = \text{I}_3^-$ ；

(4)由题意可得如下关系： $\text{S} \sim \text{SO}_2 \sim \text{I}_3^- \sim 2\text{e}^-$ ，电解消耗的电量为 x 库仑，则煤样中硫的质量分

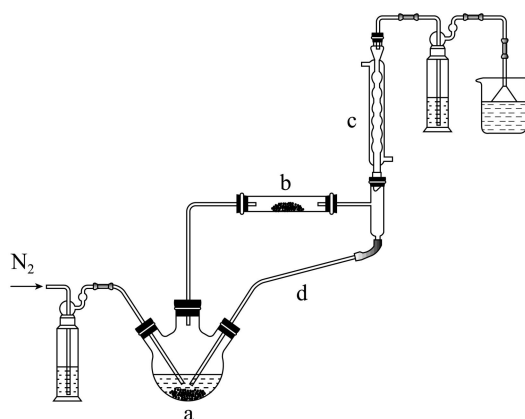
$$\text{数为 } \frac{\frac{x}{2 \times 96500} \times 32}{a} \times 100\% = \frac{16x}{965a} \%, \text{ 故答案为: } \frac{16x}{965a} \%;$$

(5)①当 $\text{pH} < 1$ 时，非电解生成的碘三离子使得测得的全硫含量偏小说明碘离子与电解生成的碘反应生成碘三离子，导致消耗二氧化硫的量偏小，反应的离子方程式为 $\text{I}_2 + \text{I}^- = \text{I}_3^-$ ，故答案为：



②测定过程中，管式炉内壁上有三氧化硫残留说明硫元素没有全部转化为二氧化硫，会使二氧化硫与碘三离子反应生成的碘离子偏小，电解时转移电子数目偏小，导致测得全硫量结果偏低，故答案为：偏低。

8. (2022·山东卷) 实验室利用 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和亚硫酰氯(SOCl_2)制备无水 FeCl_2 的装置如图所示(加热及夹持装置略)。已知 SOCl_2 沸点为 76°C ，遇水极易反应生成两种酸性气体。回答下列问题：



(1)实验开始先通 N_2 。一段时间后，先加热装置_____ (填“a”或“b”)。装置 b 内发生反应的化学方程式为_____。装置 c、d 共同起到的作用是_____。

(2)现有含少量杂质的 $FeCl_2 \cdot nH_2O$ ，为测定 n 值进行如下实验：

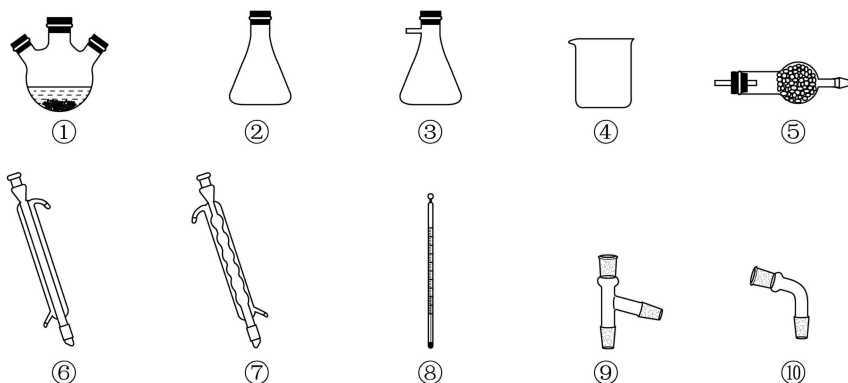
实验I：称取 m_1g 样品，用足量稀硫酸溶解后，用 $c \text{ mol} \cdot L^{-1} K_2Cr_2O_7$ 标准溶液滴定 Fe^{2+} 达终点时消耗 VmL (滴定过程中 $Cr_2O_7^{2-}$ 转化为 Cr^{3+} ， Cl^- 不反应)。

实验II：另取 m_1g 样品，利用上述装置与足量 $SOCl_2$ 反应后，固体质量为 m_2g 。

则 $n=$ _____；下列情况会导致 n 测量值偏小的是_____ (填标号)。

- A. 样品中含少量 FeO 杂质
- B. 样品与 $SOCl_2$ 反应时失水不充分
- C. 实验I中，称重后样品发生了潮解
- D. 滴定达终点时发现滴定管尖嘴内有气泡生成

(3)用上述装置、根据反应 $TiO_2 + CCl_4 \rightleftharpoons TiCl_4 + CO_2$ 制备 $TiCl_4$ 。已知 $TiCl_4$ 与 CCl_4 分子结构相似，与 CCl_4 互溶，但极易水解。选择合适仪器并组装蒸馏装置对 $TiCl_4$ 、 CCl_4 混合物进行蒸馏提纯(加热及夹持装置略)，安装顺序为①⑨⑧_____ (填序号)，先馏出的物质为_____。



【答案】(1) a $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + 4\text{SOCl}_2(\text{g}) \xrightarrow{\Delta} \text{FeCl}_2 + 4\text{SO}_2 + 8\text{HCl}$ 冷凝回流 SOCl_2

(2) $\frac{1000(m_1 - m_2)}{108cV}$ AB

(3) ⑥⑩③⑤ CCl_4

【解析】 SOCl_2 与 H_2O 反应生成两种酸性气体， $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 与 SOCl_2 制备无水 FeCl_2 的反应原理为： SOCl_2 吸收 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 受热失去的结晶水生成 SO_2 和 HCl ， HCl 可抑制 FeCl_2 的水解，从而制得无水 FeCl_2 。

(1) 实验开始时先通 N_2 ，排尽装置中的空气，一段时间后，先加热装置 a，产生 SOCl_2 气体充满 b 装置后再加热 b 装置，装置 b 中发生反应的化学方程式为

$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + 4\text{SOCl}_2(\text{g}) \xrightarrow{\Delta} \text{FeCl}_2 + 4\text{SO}_2 + 8\text{HCl}$ ；装置 c、d 的共同作用是冷凝回流 SOCl_2 ；答案为：

a； $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + 4\text{SOCl}_2(\text{g}) \xrightarrow{\Delta} \text{FeCl}_2 + 4\text{SO}_2 + 8\text{HCl}$ ；冷凝回流 SOCl_2 。

(2) 滴定过程中 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 将 Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+} ，自身被还原成 Cr^{3+} ，反应的离子方程式为

$6\text{Fe}^{2+} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ = 6\text{Fe}^{3+} + 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$ ，则 $m_1\text{g}$ 样品中 $n(\text{FeCl}_2) = 6n(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = 6cV \times 10^{-3}\text{mol}$ ； $m_1\text{g}$

样品中结晶水的质量为 $(m_1 - m_2)\text{g}$ ，结晶水物质的量为 $\frac{m_1 - m_2}{18}\text{mol}$ ， $n(\text{FeCl}_2) : n(\text{H}_2\text{O}) = 1 :$

$n = (6cV \times 10^{-3}\text{mol}) : \frac{m_1 - m_2}{18}\text{mol}$ ，解得 $n = \frac{1000(m_1 - m_2)}{108cV}$ ；

A. 样品中含少量 FeO 杂质，溶于稀硫酸后生成 Fe^{2+} ，导致消耗的 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液的体积 V 偏大，使 n 的测量值偏小，A 项选；

B. 样品与 SOCl_2 反应时失水不充分，则 m_2 偏大，使 n 的测量值偏小，B 项选；

C. 实验 I 称重后，样品发生了潮解，样品的质量不变，消耗的 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液的体积 V 不变，使 n 的测量值不变，C 项不选；

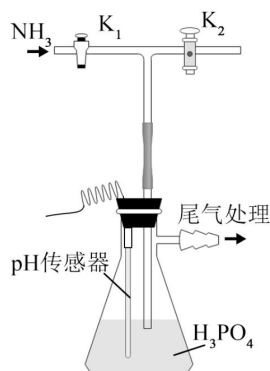
D. 滴定达到终点时发现滴定管尖嘴内有气泡生成，导致消耗的 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液的体积 V 偏小，使 n 的测量值偏大，D 项不选；

答案选 AB。

(3) 组装蒸馏装置对 TiCl_4 、 CCl_4 混合物进行蒸馏提纯，按由下而上、从左到右的顺序组装，安装顺序为①⑨⑧，然后连接冷凝管，蒸馏装置中应选择直形冷凝管⑥、不选用球形冷凝管⑦，接着连接尾接管⑩， TiCl_4 极易水解，为防止外界水蒸气进入，最后连接③⑤，安装顺序为①

⑨⑧⑥⑩③⑤；由于 TiCl_4 、 CCl_4 分子结构相似， TiCl_4 的相对分子质量大于 CCl_4 ， TiCl_4 分子间的范德华力较大， TiCl_4 的沸点高于 CCl_4 ，故先蒸出的物质为 CCl_4 ；答案为：⑥⑩③⑤； CCl_4 。

9. (2022·海南卷) 磷酸氢二铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4]$ 常用于干粉灭火剂。某研究小组用磷酸吸收氢气制备 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ，装置如图所示(夹持和搅拌装置已省略)。



回答问题：

- (1) 实验室用 $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$ 和 $\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{s})$ 制备氨气的化学方程式为_____。
- (2) 现有浓 H_3PO_4 质量分数为 85%，密度为 1.7g/mL 。若实验需 $100\text{mL } 1.7\text{mol/L}$ 的 H_3PO_4 溶液，则需浓 H_3PO_4 _____ mL (保留一位小数)。
- (3) 装置中活塞 K_2 的作用为_____。实验过程中，当出现_____现象时，应及时关闭 K_1 ，打开 K_2 。
- (4) 当溶液 pH 为 8.0~9.0 时，停止通 NH_3 ，即可制得 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 溶液。若继续通入 NH_3 ，当 $\text{pH} > 10.0$ 时，溶液中 OH^- 、_____和_____ (填离子符号) 浓度明显增加。
- (5) 若本实验不选用 pH 传感器，还可选用_____作指示剂，当溶液颜色由_____变为_____时，停止通 NH_3 。

【答案】 (1) $2\text{NH}_4\text{Cl} + \text{Ca}(\text{OH})_2 \xrightarrow{\Delta} \text{CaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{NH}_3 \uparrow$

(2) 11.5

(3) 平衡气压防倒吸 倒吸

(4) NH_4^+ PO_4^{3-}

(5) 酚酞 无

【解析】 本实验的实验目的为制备磷酸二氢铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4]$ ，实验原理为 $2\text{NH}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4 = [(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4]$ ，结合相关实验基础知识分析解答问题。

(1)实验室用 $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$ 和 $\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{s})$ 在加热的条件下制备氨气，反应的化学方程式为



(2)根据公式 $c = \frac{1000\rho\omega}{M}$ 可得，浓 H_3PO_4 的浓度 $c = \frac{1000\rho\omega}{M} = \frac{1000 \times 1.7\text{g} \cdot \text{mL}^{-1} \times 85\%}{98} \approx 14.7\text{mol/L}$ ，溶液稀

释前后溶质的物质的量不变，因此配制 100mL 1.7mol/L 的 H_3PO_4 溶液，需要浓 H_3PO_4 的体积

$$V = \frac{0.1\text{L} \times 1.7\text{mol/L}}{14.7\text{mol/L}} \approx 0.0115\text{L} = 11.5\text{mL};$$

(3)由于 NH_3 极易溶于水，因此可选择打开活塞 K_2 以平衡气压，防止发生倒吸，所以实验过程中，当出现倒吸现象时，应及时关闭 K_1 ，打开 K_2 ；

(4)继续通入 NH_3 ， $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 继续反应生成 $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ ，当 $\text{pH} > 10.0$ 时，溶液中 OH^- 、 NH_4^+ 、 PO_4^{3-} 的浓度明显增加；

(5)由(4)小问可知，当 pH 为 8.0~9.0 时，可制得 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ，说明 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 溶液显碱性，因此若不选用 pH 传感器，还可以选用酚酞作指示剂，当溶液颜色由无色变为浅红时，停止通入 NH_3 ，即可制得 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 溶液。

【2021 年】

1. (2021·全国甲卷)胆矾($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)易溶于水，难溶于乙醇。某小组用工业废铜焙烧得到的 CuO (杂质为氧化铁及泥沙)为原料与稀硫酸反应制备胆矾，并测定其结晶水的含量。回答下列问题：

(1)制备胆矾时，用到的实验仪器除量筒、酒精灯、玻璃棒、漏斗外，还必须使用的仪器有 _____ (填标号)。

A. 烧杯 B. 容量瓶 C. 蒸发皿 D. 移液管

(2)将 CuO 加入到适量的稀硫酸中，加热，其主要反应的化学方程式为 _____，与直接用废铜和浓硫酸反应相比，该方法的优点是 _____。

(3)待 CuO 完全反应后停止加热，边搅拌边加入适量 H_2O_2 ，冷却后用 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 调 pH 为 3.5~4，再煮沸 10min，冷却后过滤。滤液经如下实验操作：加热蒸发、冷却结晶、_____、乙醇洗涤、_____，得到胆矾。其中，控制溶液 pH 为 3.5~4 的目的是 _____，煮沸 10min 的作用是 _____。

(4)结晶水测定：称量干燥坩埚的质量为 m_1 ，加入胆矾后总质量为 m_2 ，将坩埚加热至胆矾全部变为白色，置于干燥器中冷至室温后称量，重复上述操作，最终总质量恒定为 m_3 。根据实验数据，胆矾分子中结晶水的个数为_____ (写表达式)。

(5)下列操作中，会导致结晶水数目测定值偏高的是_____ (填标号)。

①胆矾未充分干燥 ②坩埚未置于干燥器中冷却 ③加热时有少胆矾迸溅出来

【答案】A、C $\text{CuO} + \text{H}_2\text{SO}_4 \xrightarrow{\Delta} \text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ 不会产生二氧化硫且产生等量胆矾消耗硫酸少（硫酸利用率高） 过滤 干燥 除尽铁，抑制硫酸铜水解 破坏氢氧化铁胶体，易于过滤

$\frac{80(m_2 - m_3)}{9(m_3 - m_1)}$ ①③

【详解】

(1)制备胆矾时，根据题干信息可知，需进行溶解、过滤、结晶操作，用到的实验仪器除量筒、酒精灯、玻璃棒、漏斗外，还必须使用的仪器有烧杯和蒸发皿，A、C符合题意，故答案为：A、C；

(2)将CuO加入到适量的稀硫酸中，加热，其主要反应的化学方程式为

$\text{CuO} + \text{H}_2\text{SO}_4 \xrightarrow{\Delta} \text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ；直接用废铜和浓硫酸反应生成硫酸铜与二氧化硫和水，与这种方法相比，将CuO加入到适量的稀硫酸中，加热制备胆矾的实验方案具有的优点是：不会产生二

氧化硫且产生等量胆矾消耗硫酸少（硫酸利用率高）；

(3)硫酸铜溶液制硫酸铜晶体，操作步骤有加热蒸发、冷却结晶、过滤、乙醇洗涤、干燥；CuO中含氧化铁杂质，溶于硫酸后会形成铁离子，为使铁元素以氢氧化铁形成沉淀完全，需控制溶液pH为3.5~4，酸性环境同时还可抑制铜离子发生水解；操作过程中可能会生成氢氧化铁胶体，所以煮沸10min，目的是破坏氢氧化铁胶体，使其沉淀，易于过滤，故答案为：过滤；干燥；除尽铁，抑制硫酸铜水解；破坏氢氧化铁胶体，易于过滤；

(4)称量干燥坩埚的质量为 m_1 ，加入胆矾后总质量为 m_2 ，将坩埚加热至胆矾全部变为白色，置于干燥器中冷至室温后称量，重复上述操作，最终总质量恒定为 m_3 。则水的质量是($m_2 -$

m_3)g, 所以胆矾 ($\text{CuSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) 中 n 值的表达式为 $\frac{(m_2 - m_3)}{18} : \frac{(m_3 - m_1)}{160} = n:1$, 解得 $n =$

$$\frac{80(m_2 - m_3)}{9(m_3 - m_1)};$$

(5) ①胆矾未充分干燥, 导致所测 m_2 偏大, 根据 $n = \frac{80(m_2 - m_3)}{9(m_3 - m_1)}$ 可知, 最终会导致结晶水数目

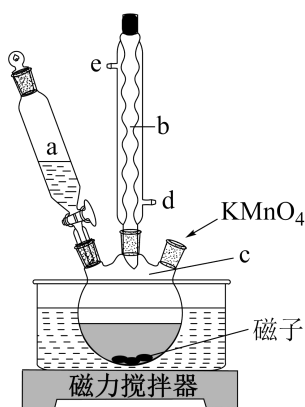
定值偏高, 符合题意; ②坩埚未置于干燥器中冷却, 部分白色硫酸铜会与空气中水蒸气结合重

新生成胆矾, 导致所测 m_3 偏大, 根据 $n = \frac{80(m_2 - m_3)}{9(m_3 - m_1)}$ 可知, 最终会导致结晶水数目定值偏低,

不符合题意; ③加热胆矾晶体时有晶体从坩埚中溅出, 会使 m_3 数值偏小, 根据 $n = \frac{80(m_2 - m_3)}{9(m_3 - m_1)}$

可知, 最终会导致结晶水数目定值偏高, 符合题意; 综上所述, ①③符合题意, 故答案为: ①③。

2. (2021·全国乙卷) 氧化石墨烯具有稳定的网状结构, 在能源、材料等领域有着重要的应用前景, 通过氧化剥离石墨制备氧化石墨烯的一种方法如下(装置如图所示):



I. 将浓 H_2SO_4 、 NaNO_3 、石墨粉末在 c 中混合, 置于冰水浴中, 剧烈搅拌下, 分批缓慢加入 KMnO_4 粉末, 塞好瓶口。

II. 转至油浴中, 35°C 搅拌 1 小时, 缓慢滴加一定量的蒸馏水。升温至 98°C 并保持 1 小时。

III. 转移至大烧杯中, 静置冷却至室温。加入大量蒸馏水, 而后滴加 H_2O_2 至悬浊液由紫色变为土黄色。

IV. 离心分离, 稀盐酸洗涤沉淀。

V. 蒸馏水洗涤沉淀。

VI.冷冻干燥,得到土黄色的氧化石墨烯。

回答下列问题:

(1)装置图中,仪器 a、c 的名称分别是____、____,仪器 b 的进水口是____(填字母)。

(2)步骤I中,需分批缓慢加入 KMnO_4 粉末并使用冰水浴,原因是_____。

(3)步骤II中的加热方式采用油浴,不使用热水浴,原因是_____。

(4)步骤III中, H_2O_2 的作用是_____(以离子方程式表示)。

(5)步骤IV中,洗涤是否完成,可通过检测洗出液中是否存在 SO_4^{2-} 来判断。检测的方法是_____。

(6)步骤V可用 pH 试纸检测来判断 Cl^- 是否洗净,其理由是_____。

【答案】滴液漏斗 三颈烧瓶 d 反应放热,防止反应过快 反应温度接近水的沸点,油浴更易控温 $2\text{MnO}_4^- + 5\text{H}_2\text{O}_2 + 6\text{H}^+ = 2\text{Mn}^{2+} + 8\text{H}_2\text{O} + 5\text{O}_2 \uparrow$ 取少量洗出液,滴加 BaCl_2 , 没有白色沉淀生成 H^+ 与 Cl^- 电离平衡,洗出液接近中性时,可认为 Cl^- 洗净

【详解】

(1)由图中仪器构造可知, a 的仪器名称为滴液漏斗, c 的仪器名称为三颈烧瓶; 仪器 b 为球形冷凝管,起冷凝回流作用,为了是冷凝效果更好,冷却水要从 d 口进, e 口出,故答案为: 分液漏斗; 三颈烧瓶; d;

(2)反应为放热反应,为控制反应速率,避免反应过于剧烈,需分批缓慢加入 KMnO_4 粉末并使用冰水浴,故答案为: 反应放热,防止反应过快;

(3)油浴和水浴相比,由于油的比热容较水小,油浴控制温度更加灵敏和精确,该实验反应温度接近水的沸点,故不采用热水浴,而采用油浴,故答案为: 反应温度接近水的沸点,油浴更易控温;

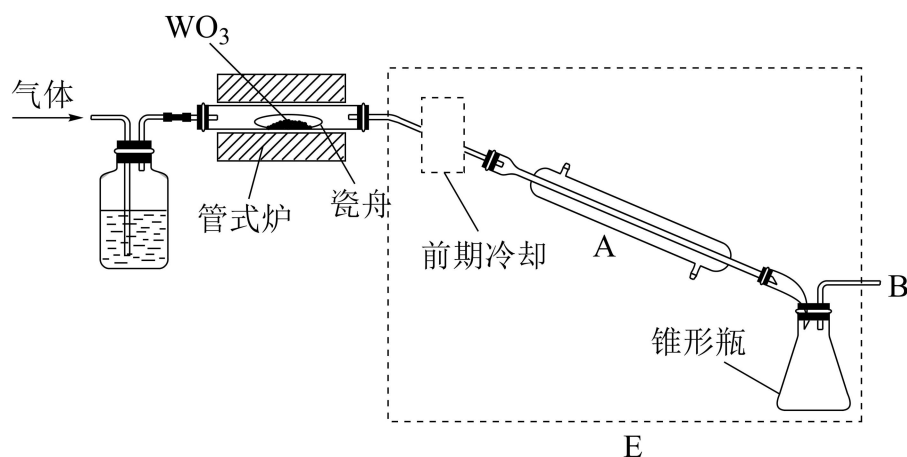
(4)由滴加 H_2O_2 后发生的现象可知,加入的目的是除去过量的 KMnO_4 ,则反应的离子方程式为:

$2\text{MnO}_4^- + 5\text{H}_2\text{O}_2 + 6\text{H}^+ = 2\text{Mn}^{2+} + 5\text{O}_2 \uparrow + 8\text{H}_2\text{O}$,故答案为: $2\text{MnO}_4^- + 5\text{H}_2\text{O}_2 + 6\text{H}^+ = 2\text{Mn}^{2+} + 5\text{O}_2 \uparrow + 8\text{H}_2\text{O}$;

(5)该实验中为判断洗涤是否完成,可通过检测洗出液中是否存在 SO_4^{2-} 来判断,检测方法是: 取最后一次洗涤液,滴加 BaCl_2 溶液,若没有沉淀说明洗涤完成,故答案为: 取少量洗出液,滴加 BaCl_2 , 没有白色沉淀生成;

(6)步骤 IV 用稀盐酸洗涤沉淀，步骤 V 洗涤过量的盐酸， H^+ 与 Cl^- 电离平衡，洗出液接近中性时，可认为 Cl^- 洗净，故答案为： H^+ 与 Cl^- 电离平衡，洗出液接近中性时，可认为 Cl^- 洗净。

3. (2021·山东卷) 六氯化钨(WCl_6)可用作有机合成催化剂，熔点为 283°C ，沸点为 340°C ，易溶于 CS_2 ，极易水解。实验室中，先将三氧化钨(WO_3)还原为金属钨(W)再制备 WCl_6 ，装置如图所示(夹持装置略)。回答下列问题：



(1)检查装置气密性并加入 WO_3 。先通 N_2 ，其目的是___；一段时间后，加热管式炉，改通 H_2 ，对 B 处逸出的 H_2 进行后续处理。仪器 A 的名称为___，证明 WO_3 已被完全还原的现象是___。

(2) WO_3 完全还原后，进行的操作为：①冷却，停止通 H_2 ；②以干燥的接收装置替换 E；③在 B 处加装盛有碱石灰的干燥管；④.....；⑤加热，通 Cl_2 ；⑥.....。碱石灰的作用是___；操作④是___，目的是___。

(3)利用碘量法测定 WCl_6 产品纯度，实验如下：

①称量：将足量 CS_2 (易挥发)加入干燥的称量瓶中，盖紧称重为 $m_1\text{g}$ ；开盖并计时 1 分钟，盖紧称重为 $m_2\text{g}$ ；再开盖加入待测样品并计时 1 分钟，盖紧称重为 $m_3\text{g}$ ，则样品质量为___g(不考虑空气中水蒸气的干扰)。

②滴定：先将 WCl_6 转化为可溶的 Na_2WO_4 ，通过 IO_3^- 离子交换柱发生反应：

$\text{WO}_4^{2-} + \text{Ba}(\text{IO}_3)_2 = \text{BaWO}_4 + 2\text{IO}_3^-$ ；交换结束后，向所得含 IO_3^- 的溶液中加入适量酸化的 KI 溶液，

发生反应： $\text{IO}_3^- + 5\text{I}^- + 6\text{H}^+ = 3\text{I}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ ；反应完全后，用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液滴定，发生反应：

$\text{I}_2 + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} = 2\text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ 。滴定达终点时消耗 $\text{cmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液 VmL ，则样品中 WCl_6 (摩尔质量为 $\text{Mg}\cdot\text{mol}^{-1}$)的质量分数为___。称量时，若加入待测样品后，开盖时间超过 1 分钟，则滴

定时消耗 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液的体积将___(填“偏大”“偏小”或“不变”), 样品中 WCl_6 质量分数的测定值将___(填“偏大”“偏小”或“不变”)。

【答案】排除装置中的空气 直形冷凝管 淡黄色固体变为银白色 吸收多余氯气, 防止污染空气; 防止空气中的水蒸气进入 E 再次通入 N_2 排除装置中的 H_2 (m_3+m_1-

$2m_2$) $\frac{cVM}{120(m_3+m_1-2m_2)}\%$ 不变 偏大

【分析】

(1) 将 WO_3 在加热条件下用 H_2 还原为 W, 为防止空气干扰, 还原 WO_3 之前要除去装置中的空气;

(2) 由信息可知 WCl_6 极易水解, W 与 Cl_2 反应制取 WCl_6 时, 要在 B 处加装盛有碱石灰的干燥管, 防止空气中的水蒸气进入 E 中;

(3) 利用碘量法测定 WCl_6 产品纯度, 称量时加入足量的 CS_2 用于溶解样品, 盖紧称重为 $m_1\text{g}$, 由于 CS_2 易挥发, 开盖时要挥发出来, 称量的质量要减少, 开盖并计时 1 分钟, 盖紧称重 $m_2\text{g}$, 则挥发出的 CS_2 的质量为 $(m_1-m_2)\text{g}$, 再开盖加入待测样品并计时 1 分钟, 又挥发出 $(m_1-m_2)\text{g}$ 的 CS_2 , 盖紧称重为 $m_3\text{g}$, 则样品质量为: $m_3\text{g}+2(m_1-m_2)\text{g}-m_1\text{g}=(m_3+m_1-2m_2)\text{g}$; 滴定时, 利用关系式: $\text{WO}_4^{2-} \sim 2\text{IO}_3^- \sim 6\text{I}_2 \sim 12\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 计算样品中含 WCl_6 的质量, 进而计算样品中 WCl_6 的质量分数; 根据测定原理分析是否存在误差及误差是偏大还是偏小。

【详解】

(1) 用 H_2 还原 WO_3 制备 W, 装置中不能有空气, 所以先通 N_2 , 其目的是排除装置中的空气; 由仪器构造可知仪器 A 的名称为直形冷凝管; WO_3 为淡黄色固体, 被还原后生成 W 为银白色, 所以能证明 WO_3 已被完全还原的现象是淡黄色固体变为银白色, 故答案为: 淡黄色固体变为银白色;

(2) 由信息可知 WCl_6 极易水解, W 与 Cl_2 反应制取 WCl_6 时, 要在 B 处加装盛有碱石灰的干燥管, 防止空气中的水蒸气进入 E 中, 所以碱石灰的作用其一是吸收多余氯气, 防止污染空气; 其二是防止空气中的水蒸气进入 E; 在操作⑤加热, 通 Cl_2 之前, 装置中有多余的 H_2 , 需要除去, 所以操作④是再次通入 N_2 , 目的是排除装置中的 H_2 , 故答案为: 吸收多余氯气, 防止污染空气; 防止空气中的水蒸气进入 E; 再次通入 N_2 ; 排除装置中的 H_2 ;

(3) ①根据分析, 称量时加入足量的 CS_2 , 盖紧称重为 $m_1\text{g}$, 由于 CS_2 易挥发, 开盖时要挥发出来, 称量的质量要减少, 开盖并计时 1 分钟, 盖紧称重 $m_2\text{g}$, 则挥发出的 CS_2 的质量为 $(m_1-$

m_2)g, 再开盖加入待测样品并计时 1 分钟, 又挥发出 $(m_1 - m_2)$ g 的 CS_2 , 盖紧称重为 m_3 g, 则样品质量为: $m_3 + 2(m_1 - m_2) - m_1 = (m_3 + m_1 - 2m_2)$ g, 故答案为: $(m_3 + m_1 - 2m_2)$;

②滴定时, 根据关系式: $WO_4^{2-} \sim 2IO_3^- \sim 6I_2 \sim 12 S_2O_3^{2-}$, 样品中

$$n(WCl_6) = n(WO_4^{2-}) = \frac{1}{12} n(S_2O_3^{2-}) = \frac{1}{12} cV \times 10^{-3} \text{ mol}, \quad m(WCl_6) = \frac{1}{12} cV \times 10^{-3} \text{ mol} \times M \text{ g/mol} = \frac{cVM}{12000} \text{ g},$$

则样品中 WCl_6 的质量分数为: $\frac{\frac{cVM}{12000} \text{ g}}{(m_3 + m_1 - 2m_2) \text{ g}} \times 100\% = \frac{cVM}{120(m_3 + m_1 - 2m_2)} \%$; 根据测定原理,

称量时, 若加入待测样品后, 开盖时间超过 1 分钟, 挥发的 CS_2 的质量增大, m_3 偏小, 但 WCl_6 的质量不变, 则滴定时消耗 $Na_2S_2O_3$ 溶液的体积将不变, 样品中 WCl_6 质量分数的测定值将偏

大, 故答案为: $\frac{cVM}{120(m_3 + m_1 - 2m_2)} \%$; 不变; 偏大。

4. (2021·浙江卷) Cl_2O 是很好的氯化剂, 实验室用如图装置(夹持仪器已省略)制备高纯 Cl_2O 。

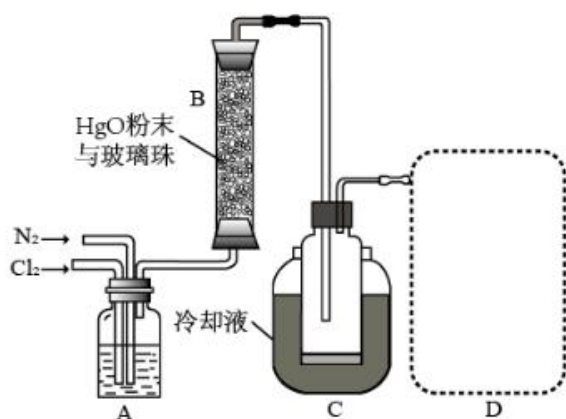
已知:

① $HgO + 2Cl_2 = HgCl_2 + Cl_2O$, 合适反应温度为 $18 \sim 25^\circ C$; 副反应: $2HgO + 2Cl_2 \rightleftharpoons 2HgCl_2 + O_2$ 。

②常压下, Cl_2 沸点 $-34.0^\circ C$, 熔点 $-101.0^\circ C$; Cl_2O 沸点 $2.0^\circ C$, 熔点 $-120.6^\circ C$ 。

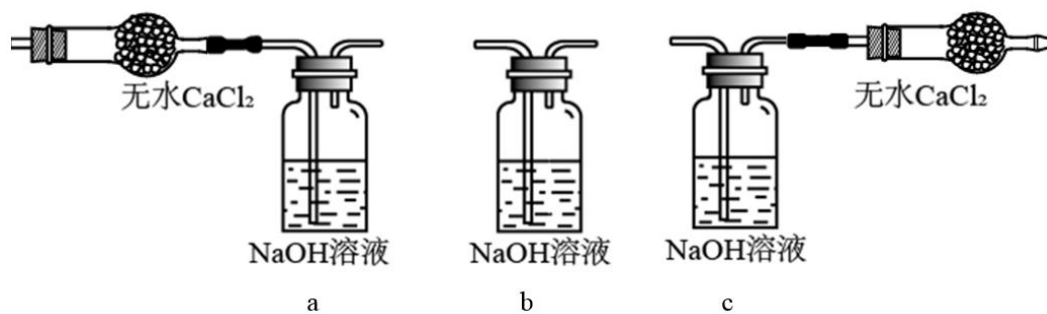
③ $Cl_2O + H_2O \rightleftharpoons 2HClO$, Cl_2O 在 CCl_4 中的溶解度远大于其在水中的溶解度。

请回答:



(1)①装置 A 的作用是去除原料气中的少量水分, 可用的试剂是_____。

②将上图中装置组装完整, 虚框 D 中应选用_____。



(2)有关反应柱 B，须进行的操作是_____。

- A. 将 HgO 粉末热处理除水分、增加表面积后填入反应柱
- B. 调控进入反应柱的混合气中 Cl_2 和 N_2 的比例
- C. 调控混合气从下口进入反应柱的流速
- D. 将加热带缠绕于反应柱并加热

(3)装置 C，冷却液的温度通常控制在 $-80\sim-60^\circ\text{C}$ 。反应停止后，温度保持不变，为减少产品中的 Cl_2 含量，可采用的方法是_____。

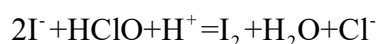
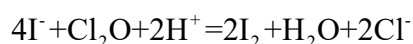
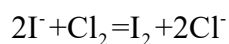
(4)将纯化后的 Cl_2O 产品气化，通入水中得到高纯度 Cl_2O 的浓溶液，于阴凉暗处贮存。当需要 Cl_2O 时，可将 Cl_2O 浓溶液用 CCl_4 萃取分液，经气化重新得到。

针对萃取分液，从下列选项选择合适操作(操作不能重复使用)并排序：

c→_____→_____→e→d→f→_____。

- a.检查旋塞、玻璃塞处是否漏水
- b.将溶液和 CCl_4 转入分液漏斗
- c.涂凡士林
- d.旋开旋塞放气
- e.倒转分液漏斗，小心振摇
- f.经几次振摇并放气后，将分液漏斗置于铁架台上静置
- g.打开旋塞，向锥形瓶放出下层液体
- h.打开旋塞，待下层液体完全流出后，关闭旋塞，将上层液体倒入锥形瓶

(5)产品分析：取一定量 Cl_2O 浓溶液的稀释液，加入适量 CCl_4 、过量 KI 溶液及一定量的稀 H_2SO_4 ，充分反应。用标准 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液滴定(滴定I)；再以酚酞为指示剂，用标准 NaOH 溶液滴定(滴定II)。已知产生 I_2 的反应(不考虑 Cl_2 与水反应)：



实验数据如下表：

加入量 $n(\text{H}_2\text{SO}_4)/\text{mol}$	2.505×10^{-3}
滴定I测出量 $n(\text{I}_2)/\text{mol}$	2.005×10^{-3}
滴定II测出量 $n(\text{H}_2\text{SO}_4)/\text{mol}$	1.505×10^{-3}

①用标准 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液滴定时，无需另加指示剂。判断滴定I到达终点的实验现象是_____。

②高纯度 Cl_2O 浓溶液中要求 $n(\text{Cl}_2\text{O})/n(\text{Cl}_2) \geq 99$ (Cl_2O 和 HClO 均以 Cl_2O 计)。结合数据分析所制备的 Cl_2O 浓溶液是否符合要求_____。

【答案】浓 H_2SO_4 a ABC 抽气(或通干燥氮气) a b g CCl_4 中由紫红色突变到无色，且 30s 不恢复 溶液中 Cl_2O 和 Cl_2 分别为 $1.000 \times 10^{-3} \text{mol}$ 、 $5 \times 10^{-6} \text{mol}$ ，

$$\frac{n(\text{Cl}_2\text{O})}{n(\text{Cl}_2)} = 200 > 99, \text{ 符合要求}$$

【详解】

(1)①装置 A 的作用是去除原料气(Cl_2 、 N_2)中的少量水分，可用的试剂是浓 H_2SO_4 。

② Cl_2 和 Cl_2O 都不能直接排放于空气中，因此需要进行尾气处理， Cl_2 、 Cl_2O 能与 NaOH 溶液反应，同时需要防止 NaOH 溶液中水蒸气进入 C 装置中，因此需要在 C 和尾气处理装置之间连接吸收水蒸气的装置，所以虚框 D 中应选用 a 装置。

(2)装置 B 为 HgO 与 Cl_2 反应制备 Cl_2O 的装置，

A. 因 Cl_2O 能与 H_2O 发生反应, 因此需要将 HgO 粉末热处理除水分, 该反应为固体与气体接触类反应, 因此增加表面积能够加快反应速率, 故 A 选;

B. N_2 的作用是稀释 Cl_2 , 在气流速率一定的条件下, 氯气所占的比例越小, 其转化率越高, 同时 Cl_2 不足时会发生副反应, 因此需要调控进入反应柱的混合气中 Cl_2 和 N_2 的比例, 故 B 选;

C. 为了让气体与固体充分接触, 混合气体应从下口进入反应柱, 同时需要控制气体的流速, 防止副反应发生, 故 C 选;

D. HgO 与 Cl_2 反应制备 Cl_2O 的合适反应温度为 $18^\circ\text{C}\sim 25^\circ\text{C}$, 因此该反应在常温下进行, 若对反应柱加热会发生副反应, 故 D 不选;

综上所述, 答案为 ABC。

(3)由题可知, Cl_2 沸点小于 Cl_2O , 在 Cl_2 未发生冷凝时抽气或通入氮气可以有效的去除产物中的 Cl_2 , 故答案为: 抽气(或通干燥氮气)。

(4)萃取分液的操作顺序为: 检漏→加入萃取剂和溶液→振荡摇匀→放气→静置分层→放液, 下层液体从下口流出, 上层液体从上口倒出, 因 CCl_4 密度大于水, 因此萃取后溶有 Cl_2O 的 CCl_4 位于下层, 因此操作顺序为: 涂凡士林→检查旋塞、玻璃塞处是否漏水→将溶液和 CCl_4 转入分液漏斗→倒转分液漏斗, 小心振摇→旋开旋塞放气→经几次振摇并放气后, 将分液漏斗置于铁架台上静置→打开旋塞, 向锥形瓶放出下层液体, 故答案为: abg。

(5)①溶有 I_2 的 CCl_4 溶液呈紫红色, 用标准 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液滴定 I_2 过程中, 当 I_2 恰好反应完全时, 溶液呈无色, 因此滴定 I_2 到达终点的实验现象是 CCl_4 中由紫红色突变到无色, 且 30s 不恢复。

②由 $2\text{I}^- + \text{Cl}_2 = \text{I}_2 + 2\text{Cl}^-$ 、 $4\text{I}^- + \text{Cl}_2\text{O} + 2\text{H}^+ = 2\text{I}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{Cl}^-$ 、

$2\text{I}^- + \text{HClO} + \text{H}^+ = \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}^-$ (HClO 为 Cl_2O 与 H_2O 反应的产物)可得关系式: $\text{Cl}_2\text{O} \sim 2\text{H}^+ \sim$

2I_2 , 由实验数据可知 Cl_2O 和 HClO 共消耗 $n(\text{H}^+) = 2 \times (2.505 \times 10^{-3} \text{mol} - 1.505 \times 10^{-3} \text{mol}) = 2 \times 10^{-3} \text{mol}$, 生成 I_2 的物质的量为 $2 \times 10^{-3} \text{mol}$, 则高纯度 Cl_2O 浓溶液中 $n(\text{Cl}_2\text{O}) = 1 \times 10^{-3} \text{mol}$, 加入过量 KI 溶液共生成 I_2 的物质的量为 $2.005 \times 10^{-3} \text{mol}$, 因此 Cl_2 与 I^- 反应生成 I_2 的物质的量为

$2.005 \times 10^{-3} \text{mol} - 2 \times 10^{-3} \text{mol} = 5 \times 10^{-6} \text{mol}$, 由此可知高纯度 Cl_2O 浓溶液中 $n(\text{Cl}_2) = 5 \times 10^{-6} \text{mol}$, 所以高

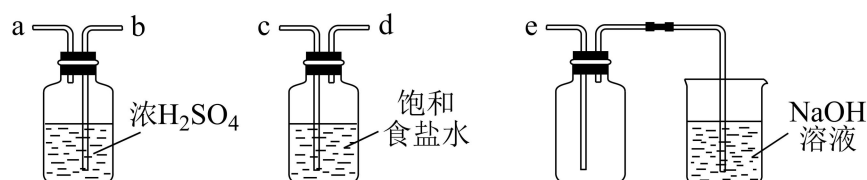
纯度 Cl_2O 浓溶液中 $\frac{n(\text{Cl}_2\text{O})}{n(\text{Cl}_2)} = \frac{1 \times 10^{-3} \text{ mol}}{5 \times 10^{-6} \text{ mol}} = 200 > 99$ ，则所制备的高纯度 Cl_2O 浓溶液符合要求，

故答案为：溶液中 Cl_2O 和 Cl_2 分别为 $1 \times 10^{-3} \text{ mol}$ 、 $5 \times 10^{-6} \text{ mol}$ ， $\frac{n(\text{Cl}_2\text{O})}{n(\text{Cl}_2)} = 200 > 99$ ，符合要求。

5. (2021·广东卷) 含氯物质在生产生活中有重要作用。1774 年，舍勒在研究软锰矿(主要成分是 MnO_2)的过程中，将它与浓盐酸混合加热，产生了一种黄绿色气体。1810 年，戴维确认这是一种新元素组成的单质，并命名为 chlorine(中文命名“氯气”)。

(1) 实验室沿用舍勒的方法制取 Cl_2 的化学方程式为_____。

(2) 实验室制取干燥 Cl_2 时，净化与收集 Cl_2 所需装置的接口连接顺序为_____。



(3) 某氯水久置后不能使品红溶液褪色，可推测氯水中_____已分解。检验此久置氯水中 Cl^- 存在的操作及现象是_____。

(4) 某合作学习小组进行以下实验探究。

① 实验任务。通过测定溶液电导率，探究温度对 AgCl 溶解度的影响。

② 查阅资料。电导率是表征电解质溶液导电能力的物理量。温度一定时，强电解质稀溶液的电导率随溶液中离子浓度的增大而增大；离子浓度一定时，稀溶液电导率随温度的升高而增大。

25°C 时， $K_{\text{sp}}(\text{AgCl}) = 1.8 \times 10^{-10}$ 。

③ 提出猜想。

猜想 a：较高温度的 AgCl 饱和溶液的电导率较大。

猜想 b： AgCl 在水中的溶解度 $s(45^\circ\text{C}) > s(35^\circ\text{C}) > s(25^\circ\text{C})$ 。

④ 设计实验、验证猜想。取试样 I、II、III(不同温度下配制的 AgCl 饱和溶液)，在设定的测试温度下，进行表中实验 1~3，记录数据。

实验序号	试样	测试温度/°C	电导率/($\mu\text{S}/\text{cm}$)
------	----	---------	---------------------------------

1	I: 25°C的 AgCl 饱和溶液	25	A_1
2	II: 35°C的 AgCl 饱和溶液	35	A_2
3	III: 45°C的 AgCl 饱和溶液	45	A_3

⑤数据分析、交流讨论。25°C的 AgCl 饱和溶液中， $c(\text{Cl}^-) = \underline{\hspace{2cm}}$ mol/L。

实验结果为 $A_3 > A_2 > A_1$ 。小组同学认为，此结果可以证明③中的猜想 a 成立，但不足以证明猜想 b 成立。结合②中信息，猜想 b 不足以成立的理由有 。

⑥优化实验。小组同学为进一步验证猜想 b，在实验 1~3 的基础上完善方案，进行实验 4 和 5。请在答题卡上完成表中内容。

实验序号	试样	测试温度/°C	电导率/($\mu\text{S}/\text{cm}$)
4	I	<u> </u>	B_1
5	<u> </u>	<u> </u>	B_2

⑦实验总结。根据实验 1~5 的结果，并结合②中信息，小组同学认为猜想 b 也成立。猜想 b 成立的判断依据是 。

△

【答案】 $\text{MnO}_2 + 4\text{HCl}(\text{浓}) = \text{MnCl}_2 + \text{Cl}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ c-d-b-a-e HClO 向溶液中加入过量稀

硝酸，防止溶液中含有 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 等，再加入少量 AgNO_3 溶液，若有白色沉淀生成，则证明原溶液中含有 Cl^- 1.34×10^{-5} 测试温度不同，根据电导率结果无法判断不同温度下饱和溶液的溶解度 45°C II 45°C $A_3 > B_2 > B_1$

【详解】

(1)实验室通常采用浓盐酸和 MnO_2 制取 Cl_2 ，化学方程式为：

△

△

$\text{MnO}_2 + 4\text{HCl}(\text{浓}) = \text{MnCl}_2 + \text{Cl}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ ，故答案为： $\text{MnO}_2 + 4\text{HCl}(\text{浓}) = \text{MnCl}_2 + \text{Cl}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ ；

(2)根据化学方程式可知，制取的氯气中混有氯化氢、水蒸气，氯气有毒，必须进行尾气处理，因此使用饱和食盐水吸收氯化氢气体，浓硫酸除去水蒸气，最后用 NaOH 溶液吸收尾气，因此接口连接顺序为 c-d-b-a-e，故答案为：c-d-b-a-e；

(3)久置后不能使品红溶液褪色，说明 HClO 已分解；检验 Cl^- 的方法为向溶液中加入过量稀硝酸，防止溶液中含有 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 等，再加入少量 AgNO_3 溶液，若有白色沉淀生成，则证明原溶液中含有 Cl^- ，故答案为：HClO；向溶液中加入过量稀硝酸，防止溶液中含有 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 等，再加入少量 AgNO_3 溶液，若有白色沉淀生成，则证明原溶液中含有 Cl^- ；

(4)⑤25℃时， $K_{\text{sp}}(\text{AgCl})=c(\text{Ag}^+) \times c(\text{Cl}^-)$ ，根据沉淀溶解平衡可知，饱和的 AgCl 溶液中

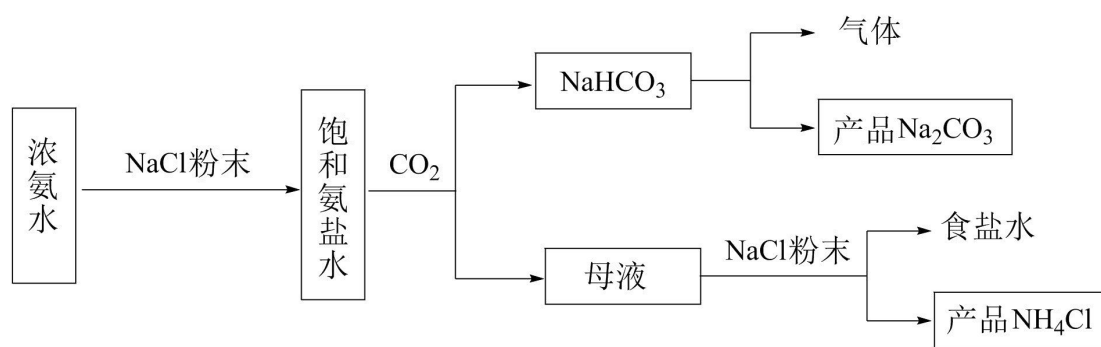
$$c(\text{Ag}^+)=c(\text{Cl}^-)，所以有 c(\text{Cl}^-)=\sqrt{K_{\text{sp}}(\text{AgCl})}=\sqrt{1.8 \times 10^{-10}}=1.34 \times 10^{-5} \text{ mol/L}；$$

实验 1~3 中，不同的饱和溶液浓度不同且测试温度不同，根据资料显示离子浓度一定时，稀溶液电导率随温度的升高而增大，所以根据实验 1~3 无法判断温度较高的饱和溶液离子浓度大，进而不能得出溶解度关系，故答案为： 1.34×10^{-5} ；测试温度不同，根据电导率结果无法判断不同温度下饱和溶液的溶解度；

⑥如果要判断 AgCl 在水中的溶解度随温度的变化情况，可以设计不相同温度下的饱和溶液在相同温度下测试，如果温度较高下的饱和溶液电导率比温度较低的饱和溶液电导率高，则可以得出温度升高饱和溶液中离子浓度高。所以可以设计试样 I 在 45℃ 下测试与实验 3 比较；设计试样 II 在 45℃ 下测试与实验 3 比较。故答案为：45℃；II；45℃；

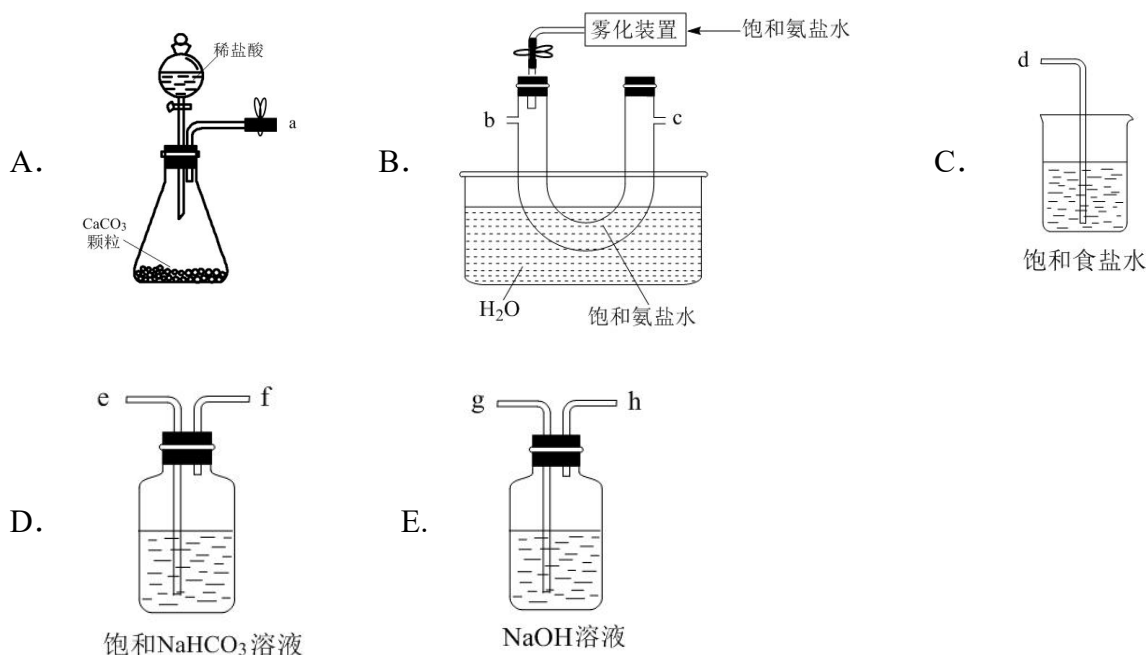
⑦猜想 b 成立的判断依据是 $A_3 > B_2 > B_1$ ，故答案为： $A_3 > B_2 > B_1$ 。

6.（2021·河北卷）化工专家侯德榜发明的侯氏制碱法为我国纯碱工业和国民经济发展做出了重要贡献，某化学兴趣小组在实验室中模拟并改进侯氏制碱法制备 NaHCO_3 ，进一步处理得到产品 Na_2CO_3 和 NH_4Cl ，实验流程如图：



回答下列问题：

(1)从 A~E 中选择合适的仪器制备 NaHCO_3 ，正确的连接顺序是___(按气流方向，用小写字母表示)。为使 A 中分液漏斗内的稀盐酸顺利滴下，可将分液漏斗上部的玻璃塞打开或___。



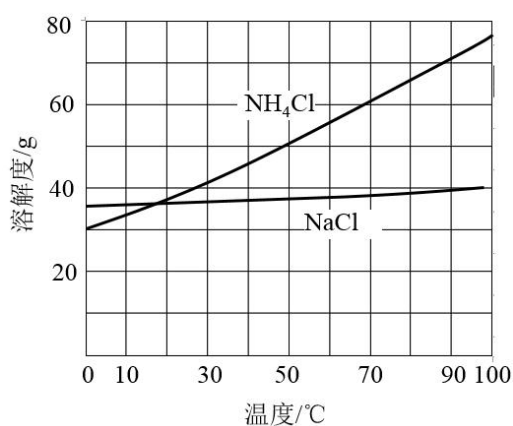
(2)B 中使用雾化装置的优点是___。

(3)生成 NaHCO_3 的总反应的化学方程式为___。

(4)反应完成后，将 B 中 U 形管内的混合物处理得到固体 NaHCO_3 和滤液：

①对固体 NaHCO_3 充分加热，产生的气体先通过足量浓硫酸，再通过足量 Na_2O_2 ， Na_2O_2 增重 0.14g，则固体 NaHCO_3 的质量为___g。

②向滤液中加入 NaCl 粉末，存在 $\text{NaCl(s)} + \text{NH}_4\text{Cl(aq)} \rightarrow \text{NaCl(aq)} + \text{NH}_4\text{Cl(s)}$ 过程。为使 NH_4Cl 沉淀充分析出并分离，根据 NaCl 和 NH_4Cl 溶解度曲线，需采用的操作为___、___、洗涤、干燥。



(5)无水 NaHCO_3 可作为基准物质标定盐酸浓度.称量前,若无水 NaHCO_3 保存不当,吸收了一定量水分,用其标定盐酸浓度时,会使结果____(填标号)。

A. 偏高 B. 偏低 不变

【答案】**aefbcgh** 将玻璃塞上的凹槽对准漏斗颈部的小孔 使氨盐水雾化,可增大与二氧化碳的接触面积,从而提高产率(或其他合理答案)

$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{NaCl} + \text{CO}_2 = \text{NH}_4\text{Cl} + \text{NaHCO}_3 \downarrow$ 0.84 蒸发浓缩 冷却结晶 A

【分析】

根据工艺流程知,浓氨水中加入氯化钠粉末形成饱和氨盐水后,再通入二氧化碳气体,发生反应: $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{NaCl} + \text{CO}_2 = \text{NH}_4\text{Cl} + \text{NaHCO}_3 \downarrow$,得到的碳酸氢钠晶体烘干后受热分解会生成碳酸钠、二氧化碳和水,从而制备得到纯碱;另一方面得到的母液主要溶质为 NH_4Cl ,再从加入氯化钠粉末,存在反应 $\text{NaCl}(\text{s}) + \text{NH}_4\text{Cl}(\text{aq}) = \text{NaCl}(\text{aq}) + \text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$,据此分析解答。

【详解】

(1)根据分析可知,要制备 NaHCO_3 ,需先选用装置 A 制备二氧化碳,然后通入饱和碳酸氢钠溶液中除去二氧化碳中的 HCl ,后与饱和氨盐水充分接触来制备 NaHCO_3 ,其中过量的二氧化碳可被氢氧化钠溶液吸收,也能充分利用二氧化碳制备得到少量 NaHCO_3 ,所以按气流方向正确的连接顺序应为: **aefbcgh**;为使 A 中分液漏斗内的稀盐酸顺利滴下,可将分液漏斗上部的玻璃塞打开或将玻璃塞上的凹槽对准漏斗颈部的小孔,故答案为: **aefbcgh**;将玻璃塞上的凹槽对准漏斗颈部的小孔;

(2)B 中使用雾化装置使氨盐水雾化,可增大与二氧化碳的接触面积,从而提高产率;

(3)根据上述分析可知,生成 NaHCO_3 的总反应的化学方程式为

$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{NaCl} + \text{CO}_2 = \text{NH}_4\text{Cl} + \text{NaHCO}_3 \downarrow$;

(4)①对固体 NaHCO_3 充分加热,产生二氧化碳和水蒸气,反应的化学方程式为:

$2\text{NaHCO}_3 \xrightarrow{\Delta} \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$ 将气体先通过足量浓硫酸,吸收水蒸气,再通过足量 Na_2O_2 ,

Na_2O_2 与二氧化碳反应生成碳酸钠和氧气,化学方程式为: $2\text{Na}_2\text{O}_2 + 2\text{CO}_2 = 2\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{O}_2$,根据方程式可知,根据差量法可知,当增重 0.14g (2CO 的质量)时,消耗的二氧化碳的质量为

$0.14\text{g} \times \frac{44}{28} = 0.22\text{g}$ ，其物质的量为 $\frac{22\text{g}}{44\text{g/mol}} = 0.005\text{mol}$ ，根据关系式 $2\text{NaHCO}_3 \sim \text{CO}_2$ 可知，消耗

的 NaHCO_3 的物质的量为 $2 \times 0.005\text{mol} = 0.01\text{mol}$ ，所以固体 NaHCO_3 的质量为

$0.01\text{mol} \times 84\text{g/mol} = 0.84\text{g}$ ；

②根据溶解度虽温度的变化曲线可以看出，氯化铵的溶解度随着温度的升高而不断增大，而氯化钠的溶解度随着温度的升高变化并不明显，所以要想使 NH_4Cl 沉淀充分析出并分离，需采用蒸发浓缩、冷却结晶、洗涤、干燥的方法，故答案为：蒸发浓缩、冷却结晶；

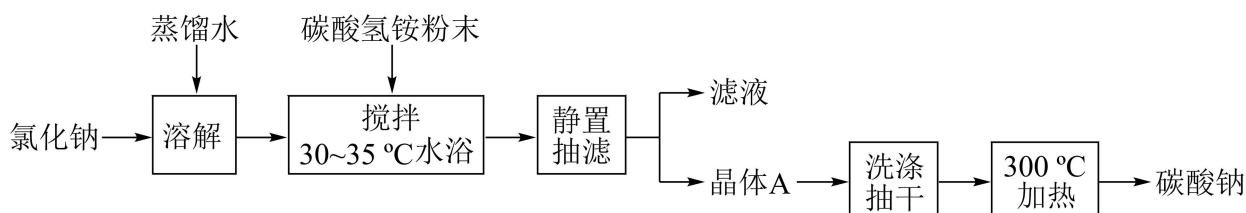
(5)称量前，若无水 NaHCO_3 保存不当，吸收了一定量水分，标准液被稀释，浓度减小，所以用

其标定盐酸浓度时，消耗的碳酸氢钠的体积 $V(\text{标})$ 会增大，根据 $c(\text{测}) = \frac{c(\text{标})V(\text{标})}{c(\text{测})}$ 可知，最终

会使 $c(\text{测})$ 偏高，A 项符合题意，故答案为：A。

7. (2021·湖南卷) 碳酸钠俗称纯碱，是一种重要的化工原料。以碳酸氢铵和氯化钠为原料制备碳酸钠，并测定产品中少量碳酸氢钠的含量，过程如下：

步骤 I. Na_2CO_3 的制备



步骤II. 产品中 NaHCO_3 含量测定

①称取产品 2.500g，用蒸馏水溶解，定容于 250mL 容量瓶中；

②移取 25.00mL 上述溶液于锥形瓶，加入 2 滴指示剂 M，用 $0.1000\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸标准溶液滴定，溶液由红色变至近无色(第一滴定终点)，消耗盐酸 $V_1\text{mL}$ ；

③在上述锥形瓶中再加入 2 滴指示剂 N，继续用 $0.1000\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸标准溶液滴定至终点(第二滴定终点)，又消耗盐酸 $V_2\text{mL}$ ；

④平行测定三次， V_1 平均值为 22.45， V_2 平均值为 23.51。

已知：(i) 当温度超过 35°C 时， NH_4HCO_3 开始分解。

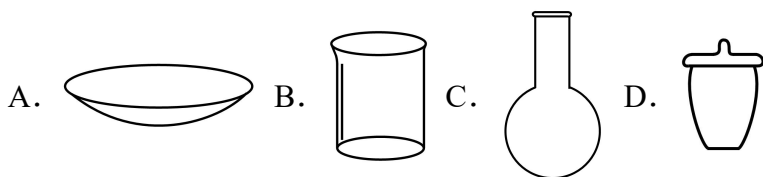
(ii)相关盐在不同温度下的溶解度表(g/100gH₂O)

温度/°C	0	10	20	30	40	50	60
NaCl	35.7	35.8	36.0	36.3	36.6	37.0	37.3
NH ₄ HCO ₃	11.9	15.8	21.0	27.0			
NaHCO ₃	6.9	8.2	9.6	11.1	12.7	14.5	16.4
NH ₄ Cl	29.4	33.3	37.2	41.4	45.8	50.4	55.2

回答下列问题:

(1)步骤 I 中晶体 A 的化学式为_____, 晶体 A 能够析出的原因是_____;

(2)步骤 I 中“300°C加热”所选用的仪器是_____(填标号);



(3)指示剂 N 为_____, 描述第二滴定终点前后颜色变化_____;

(4)产品中 NaHCO₃ 的质量分数为_____(保留三位有效数字);

(5)第一滴定终点时, 某同学俯视读数, 其他操作均正确, 则 NaHCO₃ 质量分数的计算结果_____(填“偏大”“偏小”或“无影响”)。

【答案】 NaHCO₃ 在 30-35°C 时 NaHCO₃ 的溶解度最小 (意思合理即可) D 甲基橙 由黄色变橙色, 且半分钟内不褪色 3.56% 偏大

【分析】

步骤 I: 制备 Na₂CO₃ 的工艺流程中, 先将 NaCl 加水溶解, 制成溶液后加入 NH₄HCO₃ 粉末, 水浴加热, 根据不同温度条件下各物质的溶解度不同, 为了得到 NaHCO₃ 晶体, 控制温度在 30-35°C 发生反应, 最终得到滤液为 NH₄Cl, 晶体 A 为 NaHCO₃, 再将其洗涤抽干, 利用 NaHCO₃ 受热易分解的性质, 在 300°C 加热分解 NaHCO₃ 制备 Na₂CO₃;

步骤 II: 利用酸碱中和滴定原理测定产品中碳酸氢钠的含量, 第一次滴定发生的反应为:

Na₂CO₃+HCl=NaHCO₃+NaCl, 因为 Na₂CO₃、NaHCO₃ 溶于水显碱性, 且碱性较强, 所以可借

助酚酞指示剂的变化来判断滴定终点，结合颜色变化可推出指示剂 M 为酚酞试剂；第二次滴定时溶液中的溶质为 NaCl，同时还存在反应生成的 CO₂，溶液呈现弱酸性，因为酚酞的变色范围为 8-10，所以不适合利用酚酞指示剂检测判断滴定终点，可选择甲基橙试液，所以指示剂 N 为甲基橙试液，发生的反应为：NaHCO₃+HCl=NaCl+H₂O+CO₂↑，再根据关系式求出总的 NaHCO₃ 的物质的量，推导出产品中 NaHCO₃ 的，最终通过计算得出产品中 NaHCO₃ 的质量分数。

【详解】

根据上述分析可知，

(1)根据题给信息中盐在不同温度下的溶解度不难看出，控制温度在 30-35℃，目的是为了时 NH₄HCO₃ 不发生分解，同时析出 NaHCO₃ 固体，得到晶体 A，因为在 30-35℃ 时，NaHCO₃ 的溶解度最小，故答案为：NaHCO₃；在 30-35℃ 时 NaHCO₃ 的溶解度最小；

(2)300℃ 加热抽干后的 NaHCO₃ 固体，需用坩埚、泥三角、三脚架进行操作，所以符合题意的为 D 项，故答案为：D；

(3)根据上述分析可知，第二次滴定时，使用的指示剂 N 为甲基橙试液，滴定到终点前溶液的溶质为碳酸氢钠和氯化钠，滴定达到终点后溶液的溶质为氯化钠，所以溶液的颜色变化为：由黄色变为橙色，且半分钟内不褪色；

(4) 第一次滴定发生的反应是：Na₂CO₃+HCl=NaHCO₃+NaCl，则 $n(\text{Na}_2\text{CO}_3)=n_{\text{生成}}$

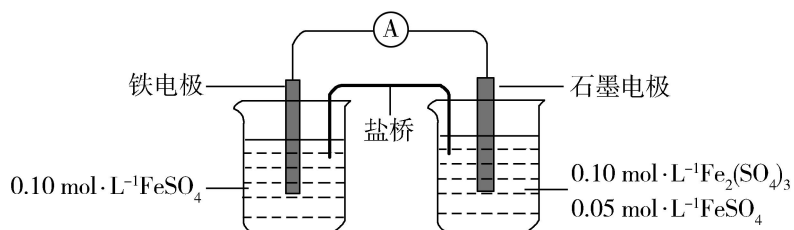
$(\text{NaHCO}_3)=n(\text{HCl})=0.1000\text{mol/L}\times 22.45\times 10^{-3}\text{L}=2.245\times 10^{-3}\text{mol}$ ，第二次滴定消耗的盐酸的体积 $V_2=23.51\text{mL}$ ，则根据方程式 $\text{NaHCO}_3+\text{HCl}=\text{NaCl}+\text{H}_2\text{O}+\text{CO}_2\uparrow$ 可知，消耗的 NaHCO₃ 的物质的量 $n_{\text{总}}(\text{NaHCO}_3)=0.1000\text{mol/L}\times 23.51\times 10^{-3}\text{L}=2.351\times 10^{-3}\text{mol}$ ，则原溶液中的 NaHCO₃ 的物质的量 $n(\text{NaHCO}_3)=n_{\text{总}}(\text{NaHCO}_3)-n_{\text{生成}}(\text{NaHCO}_3)=2.351\times 10^{-3}\text{mol}-2.245\times 10^{-3}\text{mol}=1.06\times 10^{-4}\text{mol}$ ，则原产品中 NaHCO₃ 的物质的量为 $\frac{100\text{mL}}{10\text{mL}}\times 1.06\times 10^{-4}\text{mol}=1.06\times 10^{-3}\text{mol}$ ，故产品中 NaHCO₃ 的质量

分数为 $\frac{1.06\times 10^{-3}\text{mol}\times 84\text{g/mol}}{2.5000\text{g}}\times 100\%=3.5616\%\approx 3.56\%$ ，故答案为：3.56%；

(5)若该同学第一次滴定时，其他操作均正确的情况下，俯视读数，则会使标准液盐酸的体积偏小，即测得 V_1 偏小，所以原产品中 NaHCO₃ 的物质的量会偏大，最终导致其质量分数会偏大，故答案为：偏大。

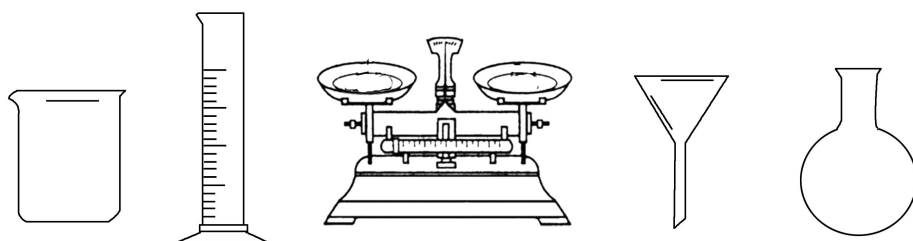
【2020 年】

1. (2020·新课标I) 为验证不同化合价铁的氧化还原能力，利用下列电池装置进行实验。



回答下列问题：

(1) 由 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 固体配制 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{FeSO}_4$ 溶液，需要的仪器有药匙、玻璃棒、
_____ (从下列图中选择，写出名称)。



(2) 电池装置中，盐桥连接两电极电解质溶液。盐桥中阴、阳离子不与溶液中的物质发生化学反应，并且电迁移率(u^∞)应尽可能地相近。根据下表数据，盐桥中应选择_____作为电解质。

阳离子	$u^\infty \times 10^8 / (\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1})$	阴离子	$u^\infty \times 10^8 / (\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1})$
Li^+	4.07	HCO_3^-	4.61
Na^+	5.19	NO_3^-	7.40
Ca^{2+}	6.59	Cl^-	7.91
K^+	7.62	SO_4^{2-}	8.27

(3) 电流表显示电子由铁电极流向石墨电极。可知，盐桥中的阳离子进入_____电极溶液中。

(4) 电池反应一段时间后, 测得铁电极溶液中 $c(\text{Fe}^{2+})$ 增加了 $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。石墨电极上未见 Fe 析出。可知, 石墨电极溶液中 $c(\text{Fe}^{2+}) =$ _____。

(5) 根据 (3)、(4) 实验结果, 可知石墨电极的电极反应式为_____, 铁电极的电极反应式为_____。因此, 验证了 Fe^{2+} 氧化性小于_____, 还原性小于_____。

(6) 实验前需要对铁电极表面活化。在 FeSO_4 溶液中加入几滴 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液, 将铁电极浸泡一段时间, 铁电极表面被刻蚀活化。检验活化反应完成的方法是

_____。

【答案】 (1) 烧杯、量筒、托盘天平 (2) KCl (3) 石墨 (4) 0.09 mol/L

(5) $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- = \text{Fe}^{2+}$

$\text{Fe} - 2\text{e}^- = \text{Fe}^{2+}$ Fe^{3+} Fe (6) 取活化后溶液少许于试管中, 加入 KSCN 溶液, 若溶液不出现血红色, 说明活化反应完成

【解析】

(1) 由 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 固体配制 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{FeSO}_4$ 溶液的步骤为计算、称量、溶解并冷却至室温、移液、洗涤、定容、摇匀、装瓶、贴标签, 由 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 固体配制 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{FeSO}_4$ 溶液需要的仪器有药匙、托盘天平、合适的量筒、烧杯、玻璃棒、合适的容量瓶、胶头滴管, 故答案为: 烧杯、量筒、托盘天平。

(2) Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 能与 HCO_3^- 反应, Ca^{2+} 能与 SO_4^{2-} 反应, FeSO_4 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 都属于强酸弱碱盐, 水溶液呈酸性, 酸性条件下 NO_3^- 能与 Fe^{2+} 反应, 根据题意“盐桥中阴、阳离子不与溶液中的物质发生化学反应”, 盐桥中阴离子不可以选择 HCO_3^- 、 NO_3^- , 阳离子不可以选择 Ca^{2+} , 另盐桥中阴、阳离子的迁移率 (u^∞) 应尽可能地相近, 根据表中数据, 盐桥中应选择 KCl 作为电解质。

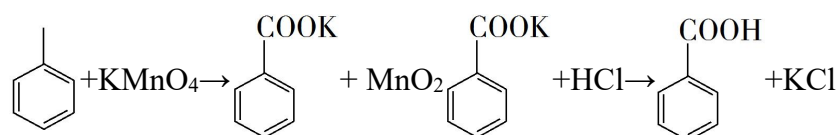
(3) 电流表显示电子由铁电极流向石墨电极, 则铁电极为负极, 石墨电极为正极, 盐桥中阳离子向正极移动, 则盐桥中的阳离子进入石墨电极溶液中。

(4) 根据 (3) 的分析, 铁电极的电极反应式为 $\text{Fe} - 2\text{e}^- = \text{Fe}^{2+}$, 石墨电极上未见 Fe 析出, 石墨电极的电极反应式为 $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- = \text{Fe}^{2+}$, 电池反应一段时间后, 测得铁电极溶液中 $c(\text{Fe}^{2+})$ 增加了 0.02 mol/L , 根据得失电子守恒, 石墨电极溶液中 $c(\text{Fe}^{2+})$ 增加 0.04 mol/L , 石墨电极溶液中 $c(\text{Fe}^{2+}) = 0.05 \text{ mol/L} + 0.04 \text{ mol/L} = 0.09 \text{ mol/L}$ 。

(5) 根据(3)、(4)实验结果,可知石墨电极的电极反应式为 $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- = \text{Fe}^{2+}$, 铁电极的电极反应式为 $\text{Fe} - 2\text{e}^- = \text{Fe}^{2+}$; 电池总反应为 $\text{Fe} + 2\text{Fe}^{3+} = 3\text{Fe}^{2+}$, 根据同一反应中, 氧化剂的氧化性强于氧化产物、还原剂的还原性强于还原产物, 则验证了 Fe^{2+} 氧化性小于 Fe^{3+} , 还原性小于 Fe 。

(6) 在 FeSO_4 溶液中加入几滴 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液, 将铁电极浸泡一段时间, 铁电极表面被刻蚀活化, 发生的反应为 $\text{Fe} + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 = 3\text{FeSO}_4$, 要检验活化反应完成, 只要检验溶液中不含 Fe^{3+} 即可, 检验活化反应完成的方法是: 取活化后溶液少许于试管中, 加入 KSCN 溶液, 若溶液不出现血红色, 说明活化反应完成。

2. (2020·新课标II) 苯甲酸可用作食品防腐剂。实验室可通过甲苯氧化制苯甲酸, 其反应原理简示如下:



名称	相对分子质量	熔点/ $^{\circ}\text{C}$	沸点/ $^{\circ}\text{C}$	密度/ $(\text{g}\cdot\text{mL}^{-1})$	溶解性
甲苯	92	-95	110.6	0.867	不溶于水, 易溶于乙醇
苯甲酸	122	122.4(100 $^{\circ}\text{C}$ 左右开始升华)	248	—	微溶于冷水, 易溶于乙醇、热水

实验步骤:

(1) 在装有温度计、冷凝管和搅拌器的三颈烧瓶中加入 1.5 mL 甲苯、100 mL 水和 4.8 g(约 0.03 mol)高锰酸钾, 慢慢开启搅拌器, 并加热回流至回流液不再出现油珠。

(2) 停止加热, 继续搅拌, 冷却片刻后, 从冷凝管上口慢慢加入适量饱和亚硫酸氢钠溶液, 并将反应混合物趁热过滤, 用少量热水洗涤滤渣。合并滤液和洗涤液, 于冰水浴中冷却, 然后用浓盐酸酸化至苯甲酸析出完全。将析出的苯甲酸过滤, 用少量冷水洗涤, 放在沸水浴上干燥。称量, 粗产品为 1.0 g。

(3) 纯度测定: 称取 0.122 g 粗产品, 配成乙醇溶液, 于 100 mL 容量瓶中定容。每次移取 25.00 mL 溶液, 用 $0.01000 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 KOH 标准溶液滴定, 三次滴定平均消耗 21.50 mL 的 KOH 标准溶液。

回答下列问题：

(1) 根据上述实验药品的用量，三颈烧瓶的最适宜规格为_____ (填标号)。

A. 100 mL B. 250 mL C. 500 mL D. 1000 mL

(2) 在反应装置中应选用_____ 冷凝管(填“直形”或“球形”)，当回流液不再出现油珠即可判断反应已完成，其判断理由是

_____。

(3) 加入适量饱和亚硫酸氢钠溶液的目的是_____；该步骤亦可用草酸在酸性条件下处理，请用反应的离子方程式表达其原理

_____。

(4) “用少量热水洗涤滤渣”一步中滤渣的主要成分是_____。

(5) 干燥苯甲酸晶体时，若温度过高，可能出现的结果是

_____。

(6) 本实验制备的苯甲酸的纯度为_____；据此估算本实验中苯甲酸的产率最接近于_____ (填标号)。

A. 70% B. 60% C. 50% D. 40%

(7) 若要得到纯度更高的苯甲酸，可通过在水中_____的方法提纯。

【答案】 (1). B (2). 球形 无油珠说明不溶于水的甲苯已经被完全氧化 (3). 除去过量的高锰酸钾，避免在用盐酸酸化时，产生氯气 $2\text{MnO}_4^- + 5\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 6\text{H}^+ = 2\text{Mn}^{2+} + 10\text{CO}_2\uparrow + 8\text{H}_2\text{O}$ (4). MnO_2 (5). 苯甲酸升华而损失 (6). 86.0% C (7). 重结晶

【解析】 甲苯用高锰酸钾氧化时生成苯甲酸钾和二氧化锰，为增加冷凝效果，在反应装置中选用球形冷凝管，加热回流，当回流液中不再出现油珠时，说明反应已经完成，加入适量的饱和亚硫酸氢钠溶液除去过量的高锰酸钾，用盐酸酸化得苯甲酸，过滤、干燥、洗涤得粗产品；用 KOH 溶液滴定，测定粗产品的纯度。

(1) 加热液体，所盛液体的体积不超过三颈烧瓶的一半，三颈烧瓶中已经加入 100m 的水，1.5mL 甲苯，4.8g 高锰酸钾，应选用 250mL 的三颈烧瓶；

(2) 为增加冷凝效果，在反应装置中宜选用球形冷凝管，当回流液中不再出现油珠时，说明反应已经完成，因为：没有油珠说明不溶于水的甲苯已经完全被氧化；

(3) 高锰酸钾具有强氧化性，能将 Cl^- 氧化。加入适量的饱和亚硫酸氢钠溶液是为了除去过量的高锰酸钾，避免在用盐酸酸化时，产生氯气；该步骤亦可用草酸处理，生成二氧化碳和锰盐，离子方程式为： $5\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{MnO}_4^- + 6\text{H}^+ = 2\text{Mn}^{2+} + 10\text{CO}_2\uparrow + 8\text{H}_2\text{O}$ ；

(4) 由信息甲苯用高锰酸钾氧化时生成苯甲酸钾和二氧化锰，“用少量热水洗涤滤渣”一步中滤渣的主要成分是： MnO_2 ；

(5) 苯甲酸 100°C 时易升华，干燥苯甲酸时，若温度过高，苯甲酸升华而损失；

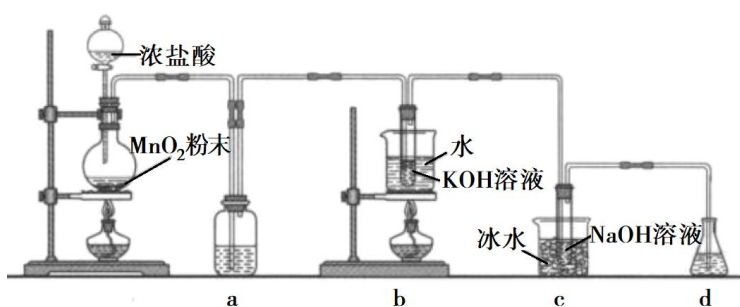
(6) 由关系式 $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} \sim \text{KOH}$ 得，苯甲酸的纯度为：

$$\frac{0.01000\text{mol}\cdot\text{L}^{-1} \times 21.50 \times 10^{-3}\text{L} \times \frac{100}{25} \times 122\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}}{0.122\text{g}} \times 100\% = 86.0\% ; 1.5\text{mL 甲苯理论上可得到苯甲酸}$$

$$\text{的质量: } \frac{1.5\text{mL} \times 0.867\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}}{92\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}} \times 122\text{g}\cdot\text{mol}^{-1} = 1.72\text{g}, \text{ 产品的产率为 } \frac{1\text{g} \times 86\%}{1.72\text{g}} \times 100\% = 50\% ;$$

(7) 提纯苯甲酸可用重结晶的方法。

3. (2020·新课标III) 氯可形成多种含氧酸盐，广泛应用于杀菌、消毒及化工领域。实验室中利用下图装置(部分装置省略)制备 KClO_3 和 NaClO ，探究其氧化还原性质。



回答下列问题：

(1) 盛放 MnO_2 粉末的仪器名称是_____，a 中的试剂为_____。

(2) b 中采用的加热方式是_____，c 中化学反应的离子方程式是_____，采用冰水浴冷却的目的是_____。

(3) d 的作用是_____，可选用试剂_____ (填标号)。

A. Na_2S B. NaCl C. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ D. H_2SO_4

(4) 反应结束后，取出 b 中试管，经冷却结晶，_____，_____，干燥，得到 KClO_3 晶体。

(5) 取少量 KClO_3 和 NaClO 溶液分别置于 1 号和 2 号试管中, 滴加中性 KI 溶液。1 号试管溶液颜色不变。2 号试管溶液变为棕色, 加入 CCl_4 振荡, 静置后 CCl_4 层显____色。可知该条件下 KClO_3 的氧化能力____ NaClO (填“大于”或“小于”)。

【答案】(1). 圆底烧瓶 饱和食盐水 (2). 水浴加热 $\text{Cl}_2 + 2\text{OH}^- = \text{ClO}^- + \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$ 避免生成 NaClO_3 (3). 吸收尾气(Cl_2) AC (4). 过滤 少量(冷)水洗涤 (5). 紫 小于

【解析】本实验目的是制备 KClO_3 和 NaClO , 并探究其氧化还原性质; 首先利用浓盐酸和 MnO_2 粉末共热制取氯气, 生成的氯气中混有 HCl 气体, 可在装置 a 中盛放饱和食盐水中将 HCl 气体除去; 之后氯气与 KOH 溶液在水浴加热的条件发生反应制备 KClO_3 , 再与 NaOH 溶液在冰水浴中反应制备 NaClO ; 氯气有毒会污染空气, 所以需要 d 装置吸收未反应的氯气。

(1) 根据盛放 MnO_2 粉末的仪器结构可知该仪器为圆底烧瓶; a 中盛放饱和食盐水除去氯气中混有的 HCl 气体;

(2) 根据装置图可知盛有 KOH 溶液的试管放在盛有水的大烧杯中加热, 该加热方式为水浴加热; c 中氯气在 NaOH 溶液中发生歧化反应生成氯化钠和次氯酸钠, 结合元素守恒可得离子方程式为 $\text{Cl}_2 + 2\text{OH}^- = \text{ClO}^- + \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$; 根据氯气与 KOH 溶液的反应可知, 加热条件下氯气可以和强碱溶液反应生成氯酸盐, 所以冰水浴的目的是避免生成 NaClO_3 ;

(3) 氯气有毒, 所以 d 装置的作用是吸收尾气(Cl_2); Na_2S 可以将氯气还原成氯离子, 可以吸收氯气, 故 A 可选; 氯气在 NaCl 溶液中溶解度很小, 无法吸收氯气, 故 B 不可选; 氯气可以与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 或浊液反应生成氯化钙和次氯酸钙, 故 C 可选; 氯气与硫酸不反应, 且硫酸溶液中存在大量氢离子会降低氯气的溶解度, 故 D 不可选; 综上所述可选用试剂 AC;

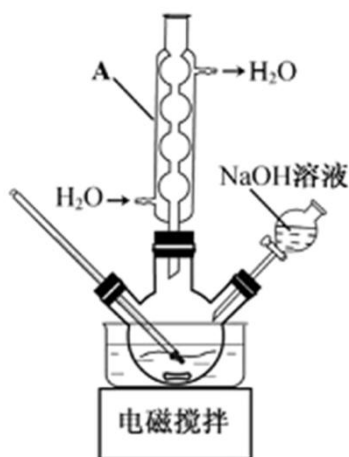
(4) b 中试管为 KClO_3 和 KCl 的混合溶液, KClO_3 的溶解度受温度影响更大, 所以将试管 b 中混合溶液冷却结晶、过滤、少量(冷)水洗涤、干燥, 得到 KClO_3 晶体;

(5) 1 号试管溶液颜色不变, 2 号试管溶液变为棕色, 说明 1 号试管中氯酸钾没有将碘离子氧化, 2 号试管中次氯酸钠将碘离子氧化成碘单质, 即该条件下 KClO_3 的氧化能力小于 NaClO ; 碘单质更易溶于 CCl_4 , 所以加入 CCl_4 振荡, 静置后 CCl_4 层显紫色。

4. (2020·江苏卷) 羟基乙酸钠易溶于热水, 微溶于冷水, 不溶于醇、醚等有机溶剂。制备少量羟基乙酸钠的反应为



实验步骤如下:



步骤 1: 如图所示装置的反应瓶中, 加入 40g 氯乙酸、50mL 水, 搅拌。逐步加入 40%NaOH 溶液, 在 95℃继续搅拌反应 2 小时, 反应过程中控制 pH 约为 9。

步骤 2: 蒸出部分水至液面有薄膜, 加少量热水, 趁热过滤。滤液冷却至 15℃, 过滤得粗产品。

步骤 3: 粗产品溶解于适量热水中, 加活性炭脱色, 分离掉活性炭。

步骤 4: 将去除活性炭后的溶液加到适量乙醇中, 冷却至 15℃以下, 结晶、过滤、干燥, 得羟基乙酸钠。

(1) 步骤 1 中, 如图所示的装置中仪器 A 的名称是_____; 逐步加入 NaOH 溶液的目
的是_____。

(2) 步骤 2 中, 蒸馏烧瓶中加入沸石或碎瓷片的目的是_____。

(3) 步骤 3 中, 粗产品溶解于过量水会导致产率_____(填“增大”或“减小”); 去除活性炭
的操作名称是_____。

(4) 步骤 4 中, 将去除活性炭后的溶液加到适量乙醇中的目的是_____。

【答案】 (1). (回流)冷凝管 防止升温太快、控制反应体系 pH (2). 防止暴沸

(3). 减小 趁热过滤 (4). 提高羟基乙酸钠的析出量(产率)

【解析】 制备少量羟基乙酸钠的反应为

$\text{ClCH}_2\text{COOH} + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{HOCH}_2\text{COONa} + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ $\Delta H < 0$, 根据羟基乙酸钠易溶于热水,

粗产品溶解于适量热水中, 加活性炭脱色, 分离掉活性炭, 趁热过滤, 根据羟基乙酸钠不溶于
醇, 将去除活性炭后的溶液加到适量乙醇中, 冷却至 15℃以下, 结晶、过滤、干燥, 得羟基
乙酸钠。

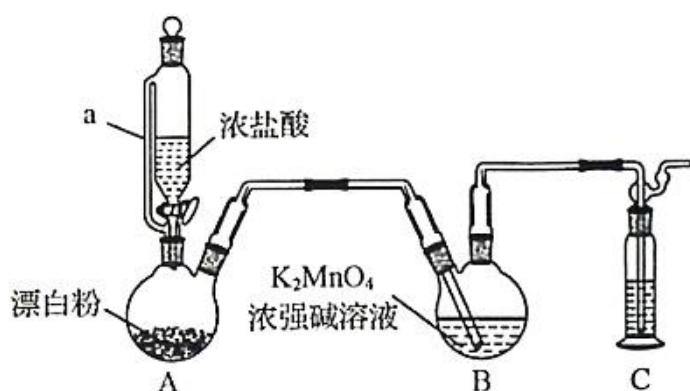
(1) 根据图中仪器得出仪器 A 的名称为冷凝管, 根据题中信息可知制备羟基乙酸钠的反应为放热反应, 逐步加入 NaOH 溶液的目的是防止升温太快, 同时控制反应体系的 pH; 故答案为: (回流)冷凝管; 防止升温太快, 控制反应体系的 pH。

(2 步骤 2 中烧瓶中加入沸石或碎瓷片的目的是防止暴沸; 故答案为: 防止暴沸。

(3) 粗产品溶于过量水, 导致在水中溶解过多, 得到的产物减少, 因此导致产率减小; 由于产品易溶于热水, 微溶于冷水, 因此去除活性炭的操作名称是趁热过滤; 故答案为: 减少; 趁热过滤。

(4) 根据信息, 产品不溶于乙醇、乙醚等有机溶剂中, 因此步骤 4 中, 将去除活性炭后的溶液加到适量乙醇中的目的是降低产品的溶解度, 提高羟基乙酸钠的析出量(产量); 故答案为: 提高羟基乙酸钠的析出量(产量)。

5. (2020·山东卷) 某同学利用 Cl_2 氧化 K_2MnO_4 制备 KMnO_4 的装置如下图所示(夹持装置略):



已知: 锰酸钾(K_2MnO_4)在浓强碱溶液中可稳定存在, 碱性减弱时易发生反应:



回答下列问题:

(1) 装置 A 中 a 的作用是_____; 装置 C 中的试剂为_____; 装置 A 中制备 Cl_2 的化学方程为_____。

(2) 上述装置存在一处缺陷, 会导致 KMnO_4 产率降低, 改进的方法是_____。

(3) KMnO_4 常作氧化还原滴定的氧化剂, 滴定时应将 KMnO_4 溶液加入_____(填“酸式”或“碱式”)滴定管中; 在规格为 50.00mL 的滴定管中, 若 KMnO_4 溶液起始读数为 15.00mL, 此时滴定管中 KMnO_4 溶液的实际体积为_____(填标号)。

A.15.00 mL B.35.00mL C.大于 35.00mL D.小于 15.00mL

(4) 某 $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 样品中可能含有的杂质为 $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ 、 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，采用 KMnO_4 滴定法测定该样品的组成，实验步骤如下：

I. 取 $m\text{g}$ 样品于锥形瓶中，加入稀 H_2SO_4 溶解，水浴加热至 75°C 。用 $c\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 KMnO_4 溶液趁热滴定至溶液出现粉红色且 30s 内不褪色，消耗 KMnO_4 溶液 $V_1\text{mL}$ 。

II. 向上述溶液中加入适量还原剂将 Fe^{3+} 完全还原为 Fe^{2+} ，加入稀 H_2SO_4 酸化后，在 75°C 继续用 KMnO_4 溶液滴定至溶液出现粉红色且 30s 内不褪色，又消耗 KMnO_4 溶液 $V_2\text{mL}$ 。

样品中所含 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($M=126\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$) 的质量分数表达式为_____。

下列关于样品组成分析的说法，正确的是_____ (填标号)。

A. $\frac{V_1}{V_2}=3$ 时，样品中一定不含杂质

B. $\frac{V_1}{V_2}$ 越大，样品中 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 含量一定越高

C. 若步骤 I 中滴入 KMnO_4 溶液不足，则测得样品中 Fe 元素含量偏低

D. 若所用 KMnO_4 溶液实际浓度偏低，则测得样品中 Fe 元素含量偏高

【答案】 (1) . 平衡气压，使浓盐酸顺利滴下； NaOH 溶液

$\text{Ca}(\text{ClO})_2 + 4\text{HCl} = \text{CaCl}_2 + 2\text{Cl}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ (2) . 在装置 A、B 之间加装盛有饱和食盐水的

洗气瓶 (3) . 酸式 C (4) . $\frac{0.315c(V_1-3V_2)}{m} \times 100\%$ BD

【解析】漂白粉的有效成分 $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ 具有强氧化性，和浓盐酸在 A 中发生归中反应产生 Cl_2 ， Cl_2 和 KMnO_4 在 B 中反应产生 KMnO_4 ，反应不完的 Cl_2 用 C 吸收，据此解答。

(1) 装置 A 为恒压分液漏斗，它的作用是平衡气压，使浓盐酸顺利滴下，C 的作用是吸收反应不完的 Cl_2 ，可用 NaOH 溶液吸收， $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ 和浓盐酸在 A 中发生归中反应产生 Cl_2 ，反应的化学方程式为 $\text{Ca}(\text{ClO})_2 + 4\text{HCl} = \text{CaCl}_2 + 2\text{Cl}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ ，故答案为：平衡气压，使浓盐酸顺利滴下；NaOH 溶液； $\text{Ca}(\text{ClO})_2 + 4\text{HCl} = \text{CaCl}_2 + 2\text{Cl}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ ；

(2) 锰酸钾在浓强碱溶液中可稳定存在，碱性减弱时易发生 $3\text{MnO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{MnO}_4^- + \text{MnO}_2 \downarrow + 4\text{OH}^-$ ，一部分 MnO_4^{2-} 转化为了 MnO_2 ，导致最终 KMnO_4 的产率低，而浓盐酸易挥发，直接导致 B 中 NaOH 溶液的浓度减小，故改进措施是在装置 A、B

之间加装盛有饱和食盐水的洗气瓶吸收挥发出来的 HCl，故答案为：在装置 A、B 之间加装盛有饱和食盐水的洗气瓶；

(3) 高锰酸钾有强氧化性，强氧化性溶液加入酸式滴定管，滴定管的“0”刻度在上，规格为 50.00mL 的滴定管中实际的体积大于(50.00-15.00)mL，即大于 35.00mL，故答案为：酸式；C；

(4) 设 $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的物质的量为 $x\text{mol}$ ， $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ 的物质的量为 $y\text{mol}$ ， $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的物质的量为 $z\text{mol}$ ，步骤 I 中草酸根和 Fe^{2+} 均被氧化，结合得失电子守恒有：

$2\text{KMnO}_4 \sim 5\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$ ， $\text{KMnO}_4 \sim 5\text{Fe}^{2+}$ ，所以 $\frac{1}{5}x + \frac{2}{5}(x+3y+z) = cV_1 \times 10^{-3}$ ，步骤 II 中 Fe^{2+} 被氧化，由 $\text{KMnO}_4 \sim 5\text{Fe}^{2+}$ 可知， $\frac{1}{5}(x+2y) = cV_2 \times 10^{-3}$ ，联立二个方程解得： $z = 2.5(cV_1 - 3V_2) \times 10^{-3}$ ，所

以 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的质量分数 = $\frac{2.5(cV_1 - 3V_2) \times 10^{-3} \times 126}{m} \times 100\% = \frac{0.315(cV_1 - 3V_2)}{m} \times 100\%$ 。关于样

品组成分析如下：

A. $\frac{V_1}{V_2} = 3$ 时， $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的质量分数 = $\frac{0.315(cV_1 - 3V_2)}{m} \times 100\% = 0$ ，样品中不含 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，

由 $\frac{1}{5}x + \frac{2}{5}(x+3y+z) = cV_1 \times 10^{-3}$ 和 $\frac{1}{5}(x+2y) = cV_2 \times 10^{-3}$ 可知， $y \neq 0$ ，样品中含 $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ 杂质，A 错误；

B. $\frac{V_1}{V_2}$ 越大，由 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的质量分数表达式可知，其含量一定越大，B 正确；

C. Fe 元素的物质的量 = $\frac{1}{5}(x+2y)\text{mol} = cV_2 \times 10^{-3}\text{mol}$ ，若步骤 I 中 KMnO_4 溶液不足，则步骤 I 中有一部分 Fe^{2+} 没有被氧化，不影响 V_2 的大小，则 $cV_2 \times 10^{-3}$ 不变，则对于测得 Fe 元素的含量无影响，C 错误；

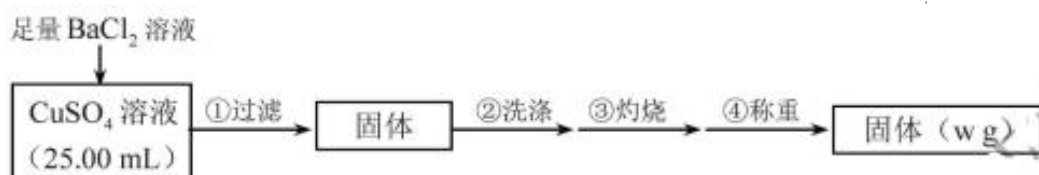
D. 结合 C 可知：若 KMnO_4 溶液浓度偏低，则消耗 KMnO_4 溶液的体积 V_1 、 V_2 均偏大，Fe 元素的物质的量偏大，则测得样品中 Fe 元素含量偏高，D 正确。

6. (2020·天津卷) 为测定 CuSO_4 溶液的浓度，甲、乙两同学设计了两个方案。回答下列问题：

I. 甲方案

实验原理： $\text{CuSO}_4 + \text{BaCl}_2 = \text{BaSO}_4 \downarrow + \text{CuCl}_2$

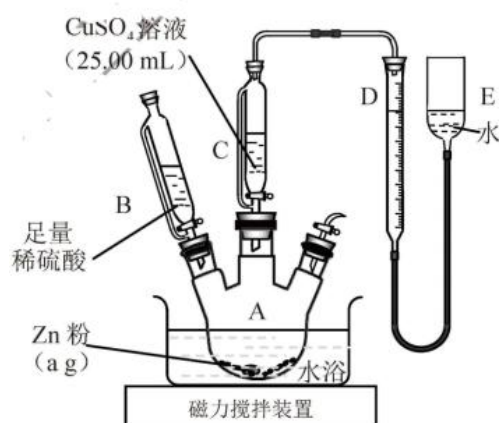
实验步骤：



- (1) 判断 SO_4^{2-} 沉淀完全的操作为_____。
- (2) 步骤②判断沉淀是否洗净所选用的试剂为_____。
- (3) 步骤③灼烧时盛装样品的仪器名称为_____。
- (4) 固体质量为 $w\text{ g}$ ，则 $c(\text{CuSO}_4)=$ _____ $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。
- (5) 若步骤①从烧杯中转移沉淀时未洗涤烧杯，则测得 $c(\text{CuSO}_4)$ _____ (填“偏高”、“偏低”或“无影响”)。

II. 乙方案

实验原理： $\text{Zn}+\text{CuSO}_4=\text{ZnSO}_4+\text{Cu}$ ， $\text{Zn}+\text{H}_2\text{SO}_4=\text{ZnSO}_4+\text{H}_2\uparrow$



实验步骤:

- ①按右图安装装置(夹持仪器略去)
 - ②.....
 - ③在仪器 A、B、C、D、E...中加入图示的试剂
 - ④调整 D、E 中两液面相平，使 D 中液面保持在 0 或略低于 0 刻度位置，读数并记录。
 - ⑤将 CuSO_4 溶液滴入 A 中搅拌，反应完成后，再滴加稀硫酸至体系不再有气体产生
 - ⑥待体系恢复到室温，移动 E 管，保持 D、E 中两液面相平，读数并记录
 - ⑦处理数据
- (6) 步骤②为_____。
 - (7) 步骤⑥需保证体系恢复到室温的原因是_____ (填序号)。

a.反应热受温度影响 b.气体密度受温度影响 c.反应速率受温度影响

(8) Zn 粉质量为 ag , 若测得 H_2 体积为 bmL , 已知实验条件下 $\rho(H_2)=dg \times L^{-1}$, 则 $c(CuSO_4)$ _____ $mol \cdot L^{-1}$ (列出计算表达式)。

(9) 若步骤⑥E 管液面高于 D 管, 未调液面即读数, 则测得 $c(CuSO_4)$ _____ (填“偏高”、“偏低”或“无影响”)。

(10) 是否能用同样的装置和方法测定 $MgSO_4$ 溶液的浓度: _____ (填“是”或“否”)。

【答案】 (1). 向上层清液中继续滴加 $BaCl_2$ 溶液, 无白色沉淀生成, 则沉淀完全 (2). $AgNO_3$ 溶液 (3). 坩埚 (4). $\frac{40w}{233}$ (5). 偏低 (6). 检查装置气密性 (7). b (8). $\frac{a}{65} - \frac{bd \times 10^{-3}}{25 \times 10^{-3}}$ (9). 偏高 (10). 否

【解析】甲方案是利用溶液中的硫酸铜与氯化钡反应生成硫酸钡沉淀, 经灼烧、洗涤、称重后得到的固体是硫酸钡, 利用硫酸根守恒, 计算出硫酸铜的物质的量, 从而计算出浓度; 乙方案是利用锌与稀硫酸反应释放出氢气的体积, 换算成质量, 计算出与稀硫酸反应的锌的物质的量, 再利用锌的总的物质的量减去与酸反应的锌的物质的量, 得到与硫酸铜反应的锌的物质的量, 根据锌和硫酸铜的物质的量关系, 计算出硫酸铜的物质的量, 根据 $c = \frac{n}{V}$ 得到硫酸铜的浓度, 据此分析。

I. (1) 硫酸根离子的检验是滴加氯化钡溶液, 若产生白色沉淀, 证明溶液中含有硫酸根离子, 故判断 SO_4^{2-} 沉淀完全的操作向上层清液中继续滴加 $BaCl_2$ 溶液, 无白色沉淀生成, 则沉淀完全;

(2) 步骤②判断沉淀是否洗净所选用的试剂为 $AgNO_3$ 溶液, 硫酸钡沉淀中可能附着有氯化钡, 为了证明还有没氯离子, 需要加入硝酸银溶液, 若产生白色沉淀, 证明没有洗净;

(3) 步骤③灼烧时盛装样品的仪器为坩埚;

(4) 固体质量为 wg , 为硫酸钡的质量, 硫酸钡的物质的量为 $n = \frac{wg}{233g/mol}$, 根据硫酸根守恒

可知, $CuSO_4 \sim BaSO_4$, 则 $c(CuSO_4) = \frac{n}{V} = \frac{\frac{wg}{233g/mol}}{0.025L} = \frac{40w}{233} mol \cdot L^{-1}$;

(5) 若步骤①从烧杯中转移沉淀时未洗涤烧杯，会使固体的质量偏小，物质的量偏小，根据 $c = \frac{n}{V}$ 可知，则测得 $c(\text{CuSO}_4)$ 偏低；

II. (6) 加入药品之前需检查装置的气密性；步骤②为检查装置气密性；

(7) 气体的体积受温度和压强的影响较大，气体的质量不随温度和压强的变化而改变，密度也受温度和压强的影响，步骤⑥需保证体系恢复到室温的原因是气体密度受温度影响；反应热不受温度的影响，只与反应物和生成物自身的能量有关，不随温度压强而改变；反应速率受温度影响，温度越高，反应速率越快，步骤⑥需保证体系恢复到室温与反应速率无关；

(8) Zn 粉质量为 ag ，若测得 H_2 体积为 bmL ，已知实验条件下 $\rho(\text{H}_2) = dg \times L^{-1}$ ，氢气的质量 $= \rho(\text{H}_2)V = db \times 10^{-3}g$ ，利用氢气的质量得到氢气的物质的量 $n = \frac{d \times b \times 10^{-3}g}{2g/mol} = \frac{d \times b \times 10^{-3}}{2} \text{mol}$ ，

根据 $\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2 \uparrow$ ，与酸反应的锌的物质的量为 $\frac{d \times b \times 10^{-3}}{2} \text{mol}$ ，锌的总物质的量为

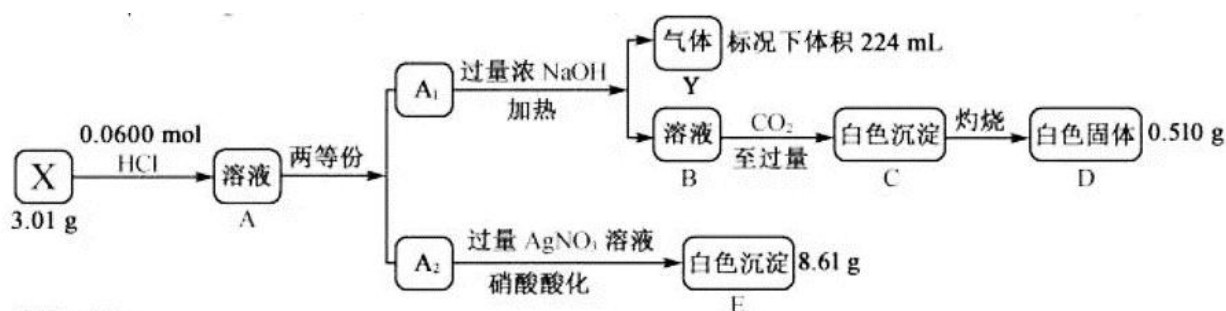
$\frac{ag}{65g/mol}$ ，与硫酸铜反应的锌的物质的量为 $\frac{ag}{65g/mol} - \frac{d \times b \times 10^{-3}}{2} \text{mol}$ ，根据

$\text{Zn} + \text{CuSO}_4 = \text{ZnSO}_4 + \text{Cu}$ ，则 $c(\text{CuSO}_4) = \frac{\frac{ag}{65g/mol} - \frac{db \times 10^{-3}}{2} \text{mol}}{25 \times 10^{-3}L}$ ；

(9) 若步骤⑥E 管液面高于 D 管，未调液面即读数，得到氢气的体积偏小，与硫酸反应的锌的质量偏小，与硫酸铜反应的锌的质量偏大，则测得 $c(\text{CuSO}_4)$ 偏高；

(10) 不能用同样的装置和方法测定 MgSO_4 溶液的浓度，硫酸镁不和锌发生置换反应。

7. (2020·浙江卷) I. 化合物 X 由四种短周期元素组成，加热 X，可产生使湿润的红色石蕊试纸变蓝的气体 Y，Y 为纯净物；取 3.01g X，用含 HCl 0.0600 mol 的盐酸完全溶解得溶液 A，将溶液 A 分成 A_1 和 A_2 两等份，完成如下实验(白色沉淀 C 可溶于 NaOH 溶液)：



请回答：

(1) 组成 X 的四种元素是 N、H 和 _____ (填元素符号)，X 的化学式是 _____。

(2) 溶液 B 通入过量 CO_2 得到白色沉淀 C 的离子方程式是

_____。

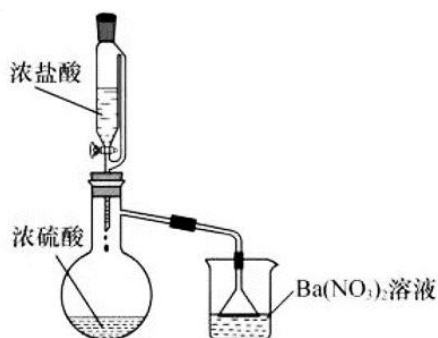
(3) 写出一个化合反应(用化学方程式或离子方程式表示)_____。

要求同时满足：

①其中一种反应物的组成元素必须是 X 中除 N、H 外的两种元素；

②反应原理与“ $\text{HCl} + \text{NH}_3 = \text{NH}_4\text{Cl}$ ”相同。

II. 某兴趣小组为验证浓硫酸的性质进行实验，如图。实验中观察到的现象有：锥形瓶内有白雾，烧杯中出现白色沉淀。请回答：



(1) 将浓硫酸和浓盐酸混合可产生 HCl 气体的原因是

_____。

(2) 烧杯中出现白色沉淀的原因是_____。

【答案】 I. (1) . Al Cl AlCl_3NH_3 (2) . $\text{AlO}_2^- + \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Al}(\text{OH})_3 \downarrow + \text{HCO}_3^-$

(3) . $\text{AlCl}_3 + \text{Cl}^- = \text{AlCl}_4^-$ 或 $\text{AlCl}_3 + \text{NH}_3 = \text{AlCl}_3\text{NH}_3$ II. (1) . 吸收浓盐酸中的水分且放热导致 HCl 挥发 (2) . HCl 气体会将 H_2SO_4 带出，与 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 作用生成 BaSO_4

【解析】 根据题干可知，加热 X 可产生能使湿润的红色石蕊试纸变蓝的纯净物气体 Y，故 Y 为 NH_3 ，由实验流程图中分析可知，结合 B 中通入过量的 CO_2 产生能溶于 NaOH 溶液的白色沉淀 C，故 C 为 $\text{Al}(\text{OH})_3$ ，则 D 为 Al_2O_3 ，E 是 AgCl ，结合图中数据利用原子守恒，可以计算出各自元素的物质的量，求出 X 的化学式，再根据物质性质进行解答。

I. (1) 由分析可知，Y 为 NH_3 ，由实验流程图中分析可知，结合 B 中通入过量的 CO_2 产生能溶于 NaOH 溶液的白色沉淀 C，故 C 为 $\text{Al}(\text{OH})_3$ ，则 D 为 Al_2O_3 ，E 是 AgCl ，利用原子守恒可

知：A₁溶液中含有N原子的物质的量为： $n(\text{N})=n(\text{NH}_3)=\frac{V}{V_m}=\frac{224\text{mL}}{22400\text{mL}\cdot\text{mol}^{-1}}=0.01\text{mol}$ ，Al

原子的物质的量为： $n(\text{Al})=2n(\text{Al}_2\text{O}_3)=2\times\frac{m}{M}=2\times\frac{0.51\text{g}}{102\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}}=0.01\text{mol}$ ，A₂溶液中含有的Cl⁻的物

质的量为： $n(\text{Cl}^-)=n(\text{AgCl})-\frac{0.06\text{mol}}{2}=\frac{m}{M}-\frac{0.06\text{mol}}{2}=\frac{8.61\text{g}}{143.5\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}}-\frac{0.06\text{mol}}{2}=0.03\text{mol}$ ；

故一半溶液中含有的H原子的物质的量为：

$n(\text{H})=\frac{\frac{3.01\text{g}}{2}-0.01\text{mol}\cdot14\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}-0.01\text{mol}\cdot27\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}-0.03\text{mol}\times35.5\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}}{1\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}}=0.03\text{mol}$ ，故X中含有

四种元素即N、H、Al、Cl，其个数比为：

$n(\text{N}):n(\text{H}):n(\text{Al}):n(\text{Cl})=0.01\text{mol}:0.03\text{mol}:0.01\text{mol}:0.03\text{mol}=1:3:1:3$ ，故X的化学式为： AlCl_3NH_3 ；

(2) 根据分析(1)可知，溶液B中通入过量的CO₂所发生的离子方程式为：

$\text{AlO}_2^-+\text{CO}_2+2\text{H}_2\text{O}=\text{Al}(\text{OH})_3\downarrow+\text{HCO}_3^-$ ；

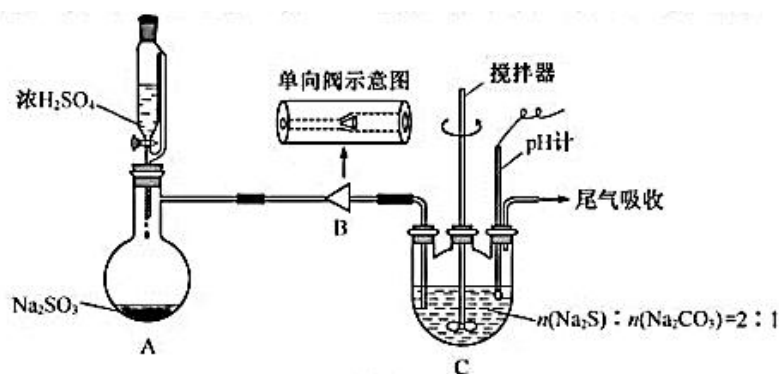
(3) 结合题给的两个条件，再分析化合物X(AlCl_3NH_3)是NH₃和AlCl₃通过配位键结合成的化合物，不难想到类似于NH₃和H₂O反应，故可以很快得出该反应的离子方程式为

$\text{AlCl}_3+\text{Cl}^-=\text{AlCl}_4^-$ 或者 $\text{AlCl}_3+\text{NH}_3=\text{AlCl}_3\text{NH}_3$ ；

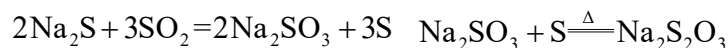
II. (1) 由于浓硫酸具有吸水性且浓硫酸稀释是个放热过程，而且HCl的挥发性随浓度增大而增大，随温度升高而增大，从而得出用浓硫酸和浓盐酸混合制备HCl的原理是浓硫酸吸收浓盐酸中的水分且放热，使浓盐酸的挥发性增强，使HCl挥发出来；

(2) 浓硫酸虽然难挥发，但也会随HCl气流而带出少量的H₂SO₄分子，与Ba(NO₃)₂反应生成硫酸钡白色沉淀。

8. (2020·浙江卷) 硫代硫酸钠在纺织业等领域有广泛应用。某兴趣小组用下图装置制备Na₂S₂O₃·5H₂O。



合成反应： $\text{SO}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{CO}_2$



滴定反应： $\text{I}_2 + 2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 2\text{NaI} + \text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$

已知： $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 易溶于水，难溶于乙醇， 50°C 开始失结晶水。

实验步骤：

I. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 制备：装置 A 制备的 SO_2 经过单向阀通入装置 C 中的混合溶液，加热、搅拌，至溶液 pH 约为 7 时，停止通入 SO_2 气体，得产品混合溶液。

II. 产品分离提纯：产品混合溶液经蒸发浓缩、冷却结晶、过滤洗涤、干燥，得到 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 产品。

III. 产品纯度测定：以淀粉作指示剂，用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 产品配制的溶液滴定碘标准溶液至滴定终点，计算 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 含量。

请回答：

(1) 步骤 I: 单向阀的作用是_____；装置 C 中的反应混合溶液 pH 过高或过低将导致产率降低，原因是_____。

(2) 步骤 II: 下列说法正确的是_____。

- A 快速蒸发溶液中水分，可得较大晶体颗粒
- B 蒸发浓缩至溶液表面出现晶膜时，停止加热
- C 冷却结晶后的固液混合物中加入乙醇可提高产率
- D 可选用冷的 Na_2CO_3 溶液作洗涤剂

(3) 步骤 III

① 滴定前，有关滴定管的正确操作为(选出正确操作并按序排列)：

检漏→蒸馏水洗涤→()→()→()→()→()→开始滴定。

A 烘干 B 装入滴定液至零刻度以上 C 调整滴定液液面至零刻度或零刻度以下 D 用洗耳球吹出润洗液 E 排除气泡 F 用滴定液润洗 2 至 3 次 G 记录起始读数

② 装标准碘溶液的碘量瓶(带瓶塞的锥形瓶)在滴定前应盖上瓶塞，目的是_____。

③滴定法测得产品中 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 含量为 100.5%，则 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 产品中可能混有的物质是_____。

【答案】 (1). 防止倒吸 pH 过高, Na_2CO_3 、 Na_2S 反应不充分; pH 过低, 导致 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 转化为 S 和 SO_2 (2). BC (3).① F B E C G ②防止碘挥发损失 ③ Na_2SO_3 、失去部分结晶水的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

【解析】本实验的目的是制备 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 首先装置 A 中利用浓硫酸和亚硫酸钠固体反应生成二氧化硫, 将 SO_2 通入装置 C 中的混合溶液, 加热搅拌, 发生题目所给合成反应, 使用单向阀可以防止倒吸; 为了使 Na_2CO_3 、 Na_2S 充分反应, 同时又不因酸性过强使 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 发生歧化反应, 至溶液 pH 约为 7 时, 停止通入 SO_2 气体, 得到产品的混合溶液; 之后经蒸发浓缩, 冷却结晶、过滤、洗涤、干燥得到产品, 已知 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 难溶于乙醇, 冷却结晶后可以加入适量乙醇降低 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 的溶解度, 析出更多的晶体。

(1) SO_2 会与装置 C 中混合溶液发生反应, 且导管进入液面以下, 需要防倒吸的装置, 单向阀可以防止发生倒吸; Na_2CO_3 、 Na_2S 水解都会使溶液显碱性, 所以 pH 过高, 说明 Na_2CO_3 、 Na_2S 反应不充分; 而 pH 过低, 又会导致 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 发生歧化反应转化为 S 和 SO_2 , 所以 pH 过高或过低都会导致产率降低;

(2) 蒸发结晶时, 快速蒸发溶液中的水分, 可以得到较小的晶体颗粒, 故 A 错误; 为防止固体飞溅, 蒸发浓缩至溶液表面出现晶膜时, 停止加热, 故 B 正确; $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 难溶于乙醇, 所以冷却结晶后的固液混合物中可以加入适量乙醇降低 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 的溶解度, 析出更多的晶体, 提高产率, 故 C 正确; 用碳酸钠溶液洗涤会使晶体表面附着碳酸钠杂质, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 难溶于乙醇, 可以用乙醇作洗涤剂, 故 D 错误; 综上所述选 BC;

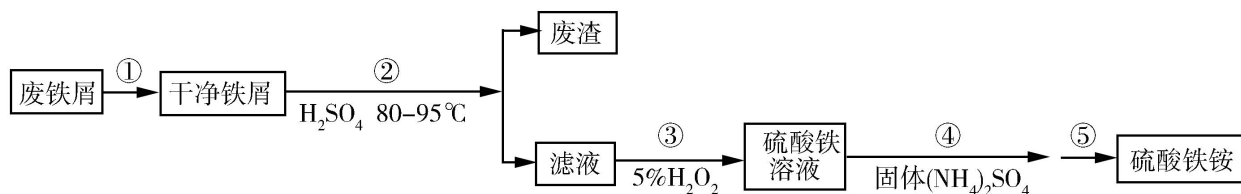
(3) ①滴定前应检查滴定管是否漏液, 之后用蒸馏水洗涤滴定管, 为防止稀释滴定液使测定结果不准确, 需用滴定液润洗 2 至 3 次, 之后装入滴定液至零刻度以上, 排除装置中的气泡, 然后调整滴定液液面至零刻度或零刻度以下, 并记录起始读数, 开始滴定, 所以正确的操作和顺序为: 检漏→蒸馏水洗涤→F→B→E→C→G→开始滴定;

②碘容易挥发, 所以装标准碘溶液的碘量瓶在滴定前应盖上瓶塞, 防止碘挥发损失;

③测定的产品中 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 含量大于 100%, 说明产品中混有失去部分结晶水的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 。

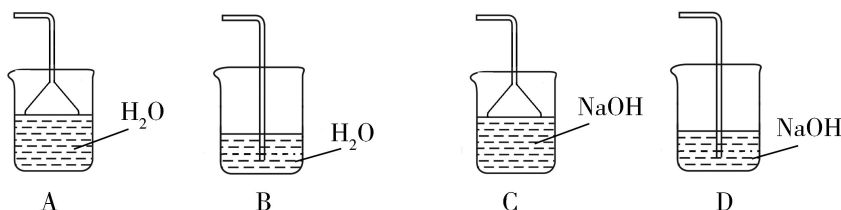
【2019 年】

1. [2019·新课标I] 硫酸铁铵 $[\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}]$ 是一种重要铁盐。为充分利用资源，变废为宝，在实验室中探究采用废铁屑来制备硫酸铁铵，具体流程如下：



回答下列问题：

- (1) 步骤①的目的是去除废铁屑表面的油污，方法是_____。
- (2) 步骤②需要加热的目的是_____，温度保持80~95 °C，采用的合适加热方式是_____。铁屑中含有少量硫化物，反应产生的气体需要净化处理，合适的装置为_____（填标号）。



- (3) 步骤③中选用足量的 H_2O_2 ，理由是_____。分批加入 H_2O_2 ，同时为了_____，溶液要保持pH小于0.5。
- (4) 步骤⑤的具体实验操作有_____，经干燥得到硫酸铁铵晶体样品。
- (5) 采用热重分析法测定硫酸铁铵晶体样品所含结晶水数，将样品加热到150 °C时，失掉1.5个结晶水，失重5.6%。硫酸铁铵晶体的化学式为_____。

【答案】 (1) 碱煮水洗

(2) 加快反应 热水浴 C

(3) 将 Fe^{2+} 全部氧化为 Fe^{3+} ；不引入杂质 防止 Fe^{3+} 水解

(4) 加热浓缩、冷却结晶、过滤（洗涤）

(5) $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

【解析】 (1) 步骤①的目的是去除废铁屑表面的油污，油污在碱性条件下容易水解，所以工业上常常用热的碳酸钠溶液清洗，即碱煮水洗；

(2) 步骤②需要加热的目的是为了加快反应速率；温度保持80~95 °C，由于保持温度比较恒定且低于水的沸点，故采用的合适加热方式是水浴加热（热水浴）；铁屑中含有少量硫化物，

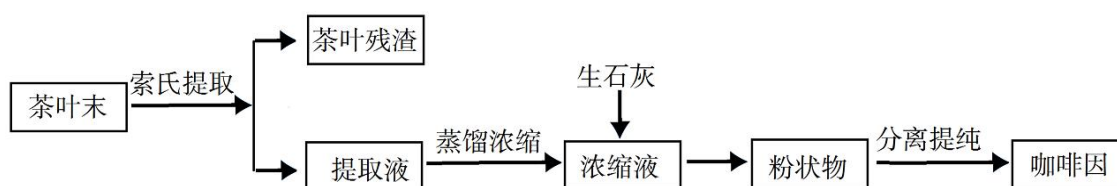
硫化物与硫酸反应生成硫化氢气体，可以用氢氧化钠溶液吸收，为了防止倒吸可以加装倒置的漏斗，故选择 C 装置；

(3) 步骤③中选用足量的 H_2O_2 ， H_2O_2 可以将 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} ，且 H_2O_2 的还原产物为 H_2O ，不会引入新的杂质，故理由是：将 Fe^{2+} 全部氧化为 Fe^{3+} ，不引入新的杂质。因为 H_2O_2 本身易分解，所以在加入时需分量加入，同时为了防止 Fe^{3+} 水解，溶液要保持 pH 小于 0.5；

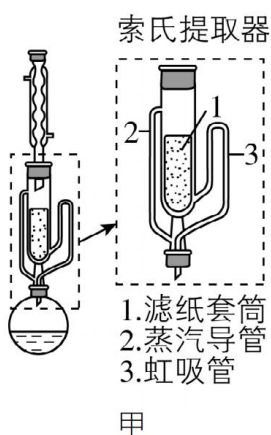
(4) 为了除去可溶性的硫酸铵、铁离子等，需要经过的步骤为：加热浓缩、冷却结晶、过滤（洗涤）；

(5) 设硫酸铁铵的化学式为 $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ，其相对分子质量为 $266+18x$ ，1.5 个水分子的相对分子质量为 $1.5 \times 18 = 27$ ，则 $27/(266+18x) = 5.6\%$ ，解得 $x=12$ ，则硫酸铁铵的化学式为 $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 。

2. [2019·新课标II] 咖啡因是一种生物碱（易溶于水及乙醇，熔点 234.5°C ， 100°C 以上开始升华），有兴奋大脑神经和利尿等作用。茶叶中含咖啡因约 1%~5%、单宁酸（ K_a 约为 10^{-6} ，易溶于水及乙醇）约 3%~10%，还含有色素、纤维素等。实验室从茶叶中提取咖啡因的流程如下图所示。



索氏提取装置如图所示。实验时烧瓶中溶剂受热蒸发，蒸汽沿蒸汽导管 2 上升至球形冷凝管，冷凝后滴入滤纸套筒 1 中，与茶叶末接触，进行萃取。萃取液液面达到虹吸管 3 顶端时，经虹吸管 3 返回烧瓶，从而实现对茶叶末的连续萃取。回答下列问题：



(1) 实验时需将茶叶研细，放入滤纸套筒 1 中，研细的目的是_____，圆底烧瓶中加入 95%乙醇为溶剂，加热前还要加几粒_____。

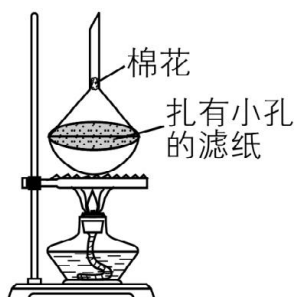
(2) 提取过程不可选用明火直接加热，原因是_____，与常规的萃取相比，采用索氏提取器的优点是_____。

(3) 提取液需经“蒸馏浓缩”除去大部分溶剂。与水相比，乙醇作为萃取剂的优点是_____。“蒸馏浓缩”需选用的仪器除了圆底烧瓶、蒸馏头、温度计、接收管之外，还有_____（填标号）。

A. 直形冷凝管 B. 球形冷凝管 C. 接收瓶 D. 烧杯

(4) 浓缩液加生石灰的作用是中和_____和吸收_____。

(5) 可采用如图所示的简易装置分离提纯咖啡因。将粉状物放入蒸发皿中并小火加热，咖啡因在扎有小孔的滤纸上凝结，该分离提纯方法的名称是_____。



【答案】 (1) 增加固液接触面积，提取充分 沸石

(2) 乙醇易挥发，易燃 使用溶剂量少，可连续萃取（萃取效率高）

(3) 乙醇沸点低，易浓缩 AC

(4) 单宁酸 水

(5) 升华

【解析】 (1) 萃取时将茶叶研细可以增加固液接触面积，从而使提取更充分；由于需要加热，为防止液体暴沸，加热前还要加入几粒沸石；

(2) 由于乙醇易挥发，易燃烧，为防止温度过高使挥发出来的乙醇燃烧，因此提取过程中不可选用明火直接加热；根据题干中的已知信息可判断与常规的萃取相比较，采用索氏提取器的优点是使用溶剂量少，可连续萃取（萃取效率高）；

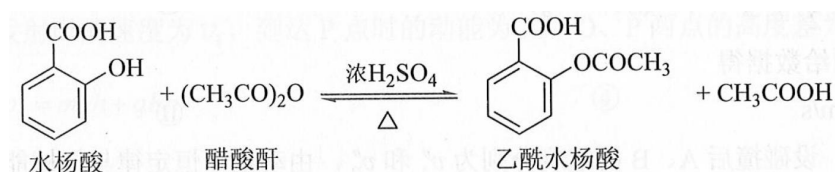
(3) 乙醇是有机溶剂，沸点低，因此与水相比较乙醇作为萃取剂的优点是乙醇沸点低，易浓缩；蒸馏浓缩时需要冷凝管，为防止液体残留在冷凝管中，应该选用直形冷凝管，而不需要球

形冷凝管，A 正确，B 错误；为防止液体挥发，冷凝后得到的馏分需要有接收瓶接收馏分，而不需要烧杯，C 正确，D 错误，答案选 AC。

(4) 由于茶叶中还含有单宁酸，且单宁酸也易溶于水和乙醇，因此浓缩液中加入氧化钙的作用是中和单宁酸，同时也吸收水；

(5) 根据已知信息可知咖啡因在 100°C 以上时开始升华，因此该分离提纯方法的名称是升华。

3. [2019·新课标III] 乙酰水杨酸（阿司匹林）是目前常用药物之一。实验室通过水杨酸进行乙酰化制备阿司匹林的一种方法如下：



	水杨酸	醋酸酐	乙酰水杨酸
熔点/ $^{\circ}\text{C}$	157~159	-72~-74	135~138
相对密度/ $(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	1.44	1.10	1.35
相对分子质量	138	102	180

实验过程：在100 mL锥形瓶中加入水杨酸6.9 g及醋酸酐10 mL，充分摇动使固体完全溶解。缓慢滴加0.5 mL浓硫酸后加热，维持瓶内温度在 70°C 左右，充分反应。稍冷后进行如下操作。

①在不断搅拌下将反应后的混合物倒入100 mL冷水中，析出固体，过滤。

②所得结晶粗品加入50 mL饱和碳酸氢钠溶液，溶解、过滤。

③滤液用浓盐酸酸化后冷却、过滤得固体。

④固体经纯化得白色的乙酰水杨酸晶体5.4 g。

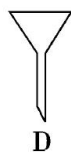
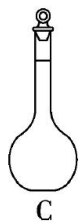
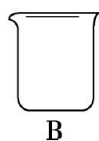
回答下列问题：

(1) 该合成反应中应采用_____加热。（填标号）

A. 热水浴 B. 酒精灯 C. 煤气灯 D. 电炉

(2) 下列玻璃仪器中，①中需使用的有_____（填标号），不需使用的

_____（填名称）。



(3) ①中需使用冷水，目的是_____。

(4) ②中饱和碳酸氢钠的作用是_____，以便过滤除去难溶杂质。

(5) ④采用的纯化方法为_____。

(6) 本实验的产率是_____ %。

【答案】 (1) A

(2) BD 分液漏斗、容量瓶

(3) 充分析出乙酰水杨酸固体（结晶）

(4) 生成可溶的乙酰水杨酸钠

(5) 重结晶

(6) 60

【解析】 (1) 因为反应温度在 70℃，低于水的沸点，且需维持温度不变，故采用热水浴的方法加热；

(2) 操作①需将反应物倒入冷水，需要用烧杯量取和存放冷水，过滤的操作中还需要漏斗，则答案为：BD；分液漏斗主要用于分离互不相容的液体混合物，容量瓶用于配制一定浓度的溶液，这两个仪器用不到。

(3) 反应时温度较高，所以用冷水的目的是使得乙酰水杨酸晶体充分析出；

(4) 乙酰水杨酸难溶于水，为了除去其中的杂质，可将生成的乙酰水杨酸与碳酸氢钠反应生成可溶性的乙酰水杨酸钠，以便过滤除去杂质；

(5) 每次结晶过程中会有少量杂质一起析出，可以通过多次结晶的方法进行纯化，也就是重结晶；

(6) 水杨酸分子式为 $C_7H_6O_3$ ，乙酰水杨酸分子式为 $C_9H_8O_4$ ，根据关系式法计算得：

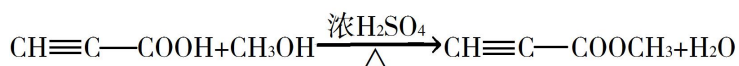
$C_7H_6O_3 \sim C_9H_8O_4$

138 180

6.9g m

$m(C_9H_8O_4) = (6.9g \times 180) / 138 = 9g$ ，则产率为 $\frac{5.4g}{9g} \times 100\% = 60\%$ 。

5. [2019·江苏卷]丙炔酸甲酯 ($CH \equiv C - COOH$) 是一种重要的有机化工原料，沸点为 103~105℃。实验室制备少量丙炔酸甲酯的反应为



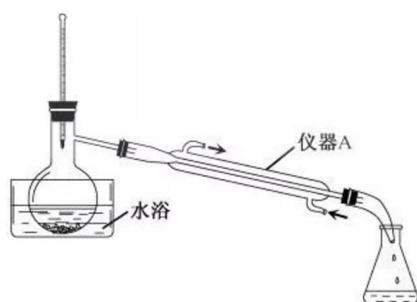
实验步骤如下：

步骤1：在反应瓶中，加入14 g丙炔酸、50 mL甲醇和2 mL浓硫酸，搅拌，加热回流一段时间。

步骤2：蒸出过量的甲醇（装置见下图）。

步骤3：反应液冷却后，依次用饱和NaCl溶液、5%Na₂CO₃溶液、水洗涤。分离出有机相。

步骤4：有机相经无水Na₂SO₄干燥、过滤、蒸馏，得丙炔酸甲酯。



（1）步骤1中，加入过量甲醇的目的是_____▲_____。

（2）步骤2中，上图所示的装置中仪器A的名称是_____▲_____；蒸馏烧瓶中加入碎瓷片的目的是_____▲_____。

（3）步骤3中，用5%Na₂CO₃溶液洗涤，主要除去的物质是_____▲_____；分离出有机相的操作名称为_____▲_____。

（4）步骤4中，蒸馏时不能用水浴加热的原因是_____▲_____。

【答案】（1）作为溶剂、提高丙炔酸的转化率

（2）(直形)冷凝管 防止暴沸

（3）丙炔酸 分液

（4）丙炔酸甲酯的沸点比水的高

【解析】（1）一般来说，酯化反应为可逆反应，加入过量的甲醇，提高丙炔酸的转化率，丙炔酸溶解于甲醇，甲醇还作为反应的溶剂；

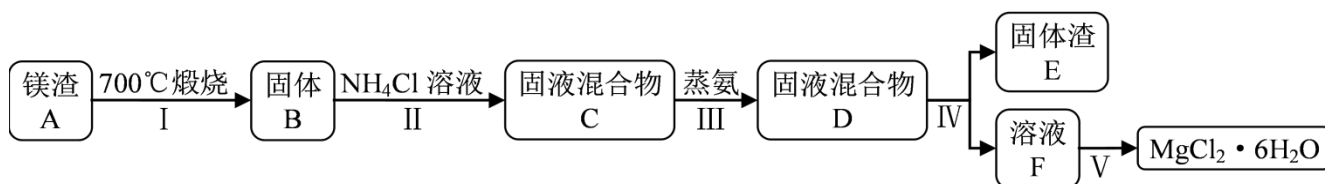
（2）根据装置图，仪器A为直形冷凝管；加热液体时，为防止液体暴沸，需要加入碎瓷片或沸石，因此本题中加入碎瓷片的目的是防止液体暴沸；

（3）丙炔酸甲酯的沸点为103℃~105℃，制备丙炔酸甲酯采用水浴加热，因此反应液中除含有丙炔酸甲酯外，还含有丙炔酸、硫酸；通过饱和NaCl溶液可吸收硫酸；5%的Na₂CO₃溶液

的作用是除去丙炔酸，降低丙炔酸甲酯在水中的溶解度，使之析出；水洗除去 NaCl 、 Na_2CO_3 ，然后通过分液的方法得到丙炔酸甲酯；

(4) 水浴加热提供最高温度为 100°C ，而丙炔酸甲酯的沸点为 $103^\circ\text{C}\sim 105^\circ\text{C}$ ，采用水浴加热，不能达到丙炔酸甲酯的沸点，不能将丙炔酸甲酯蒸出，因此蒸馏时不能用水浴加热。

7. [2019·浙江 4 月选考]某兴趣小组在定量分析了镁渣[含有 MgCO_3 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 CaCO_3 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 和 SiO_2]中 Mg 含量的基础上，按如下流程制备六水合氯化镁($\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$)。



相关信息如下：

① 700°C 只发生 MgCO_3 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的分解反应。

② NH_4Cl 溶液仅与体系中的 MgO 反应，且反应程度不大。

③“蒸氨”是将氨从固液混合物中蒸出来，且须控制合适的蒸出量。

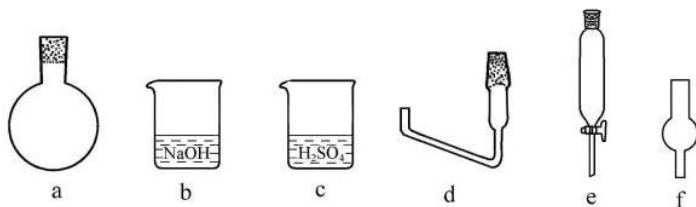
请回答：

(1) 下列说法正确的是_____。

- A. 步骤I，煅烧样品的容器可以用坩埚，不能用烧杯和锥形瓶
- B. 步骤III，蒸氨促进平衡正向移动，提高 MgO 的溶解量
- C. 步骤III，可以将固液混合物 C 先过滤，再蒸氨
- D. 步骤IV，固液分离操作可采用常压过滤，也可采用减压过滤

(2) 步骤III，需要搭建合适的装置，实现蒸氨、吸收和指示于一体(用硫酸溶液吸收氨气)。

①选择必须的仪器，并按连接顺序排列(填写代表仪器的字母，不考虑夹持和橡皮管连接)：热源→_____。



②为了指示蒸氨操作完成，在一定量硫酸溶液中加指示剂。请给出并说明蒸氨可以停止时的现象_____。

(3) 溶液 F 经盐酸酸化、蒸发、结晶、过滤、洗涤和低温干燥得到产品。取少量产品溶于水后发现溶液呈碱性。

①含有的杂质是_____。

②从操作上分析引入杂质的原因是_____。

(4) 有同学采用盐酸代替步骤II中的 NH_4Cl 溶液处理固体 B，然后除杂，制备 MgCl_2 溶液。

已知金属离子形成氢氧化物沉淀的 pH 范围：

金属离子	pH	
	开始沉淀	完全沉淀
Al^{3+}	3.0	4.7
Fe^{3+}	1.1	2.8
Ca^{2+}	11.3	—
Mg^{2+}	8.4	10.9

请给出合理的操作排序(从下列操作中选取，按先后次序列出字母，操作可重复使用)：固体 B→a→()→()→()→()→()→()→ MgCl_2 溶液→产品。

a. 用盐酸溶解 b. 调 pH=3.0 c. 调 pH=5.0 d. 调 pH=8.5

e. 调 pH=11.0 f. 过滤 g. 洗涤

【答案】 (1) ABD (2) a→d→f→c 甲基橙，颜色由红色变橙色

(3) 碱式氯化镁(氢氧化镁) 过度蒸发导致氯化镁水解

(4) c f e f g a

【解析】 (1) A.煅烧固体样品需用坩埚，烧杯和锥形瓶用来加热液体，A 项正确；B.氯化铵水解方程式为 $\text{NH}_4\text{Cl}+\text{H}_2\text{O}\rightleftharpoons\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}+\text{HCl}$ ，氧化镁和 HCl 反应，蒸氨即一水合氨分解，平衡向右移动，HCl 浓度变大，促进了氧化镁的溶解，B 项正确；C.根据信息② NH_4Cl 溶液仅与体系中的 MgO 反应，且反应程度不大，不能先过滤，否则氧化镁损耗很大，C 项错误；D.固液分离操作均可采用常压过滤，使用减压过滤加快过滤速度，也可行，D 项正确。故答案选 ABD。

(2) ①先选发生装置为 a，然后连接回流装置 d，生成的氨气有水蒸气，需要干燥，然后连接干燥管 f，氨气是碱性气体，需要用酸吸收，最后连接 c。②硫酸和氨气恰好完全反应生成硫

酸铵 ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$)，硫酸铵显酸性，因而在酸性范围内变色的指示剂：甲基橙，其颜色变化是红色变为橙色。

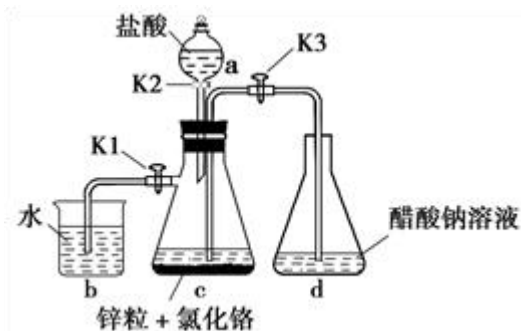
(3) 溶液 F 经盐酸酸化、蒸发、结晶、过滤、洗涤和低温干燥得到产品。①溶液仍呈碱性，注意不可能是氨气的影响，由于氯化镁水解使溶液呈酸性，故溶液的碱性是由杂质引起的。考虑到氯化镁易水解，所以含有的杂质可能是 $\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl}$ 或者 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 。

②升高温度会促进水解的进行，因而必然是蒸发阶段导致，即过度蒸发导致氯化镁水解。

(4) 根据各离子完全沉淀的 pH 值，加酸后溶液呈酸性，可逐步提高 pH，同时以沉淀形式除掉不同离子，因而先将 pH 调至 5，除掉 Al^{3+} 和 Fe^{3+} ，然后过滤其沉淀，然后将 pH 调至 11.0 使得 Mg^{2+} 变为 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀，过滤并洗涤，得到纯净的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀，然后加入盐酸得到氯化镁溶液。故答案依次填 cfefga。

【2018 年】

1. (2018·全国卷I) 醋酸亚铬 $[(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cr}\cdot\text{H}_2\text{O}]$ 为砖红色晶体，难溶于冷水，易溶于酸，在气体分析中用作氧气吸收剂。一般制备方法是先在封闭体系中利用金属锌作还原剂，将三价铬还原为二价铬；二价铬再与醋酸钠溶液作用即可制得醋酸亚铬。实验装置如图所示，回答下列问题：



(1) 实验中所用蒸馏水均需经煮沸后迅速冷却，目的是_____，仪器 a 的名称是_____。

(2) 将过量锌粒和氯化铬固体置于 c 中，加入少量蒸馏水，按图连接好装置，打开 K1、K2，关闭 K3。

①c 中溶液由绿色逐渐变为亮蓝色，该反应的离子方程式为_____。

②同时 c 中有气体产生，该气体的作用是_____。

(3) 打开 K3，关闭 K1 和 K2。c 中亮蓝色溶液流入 d，其原因是_____；d 中析出砖红色沉淀，为使沉淀充分析出并分离，需采用的操作是_____、_____、洗涤、干燥。

(4) 指出装置 d 可能存在的缺点_____。

【答案】(1) 去除水中溶解氧 (2) 分液 (或滴液) 漏斗 (3) $\text{Zn} + 2\text{Cr}^{3+} = \text{Zn}^{2+} + 2\text{Cr}^{2+}$ (4) 排除 c 中空气 (5) c 中产生 H_2 使压强大于大气压 (6) (冰浴) 冷却 (7) 过滤 (8) 敞开体系, 可能使醋酸亚铬与空气接触

【解析】在盐酸溶液中锌把 Cr^{3+} 还原为 Cr^{2+} , 同时产生氢气排尽装置中的空气防止氧化。生成的氢气导致 c 中压强增大, 可以把生成的 CrCl_2 压入 d 装置发生反应, 据此解答。

(1) 由于醋酸亚铬易被氧化, 所以需要尽可能避免与氧气接触, 因此实验中所用蒸馏水均需煮沸后迅速冷却, 目的是去除水中溶解氧; 根据仪器构造可知仪器 a 是分液 (或滴液) 漏斗; 学科%网

(2) ①c 中溶液由绿色逐渐变为亮蓝色, 说明 Cr^{3+} 被锌还原为 Cr^{2+} , 反应的离子方程式为 $\text{Zn} + 2\text{Cr}^{3+} = \text{Zn}^{2+} + 2\text{Cr}^{2+}$;

②锌还能与盐酸反应生成氢气, 由于装置中含有空气, 能氧化 Cr^{2+} , 所以氢气的作用是排除 c 中空气;

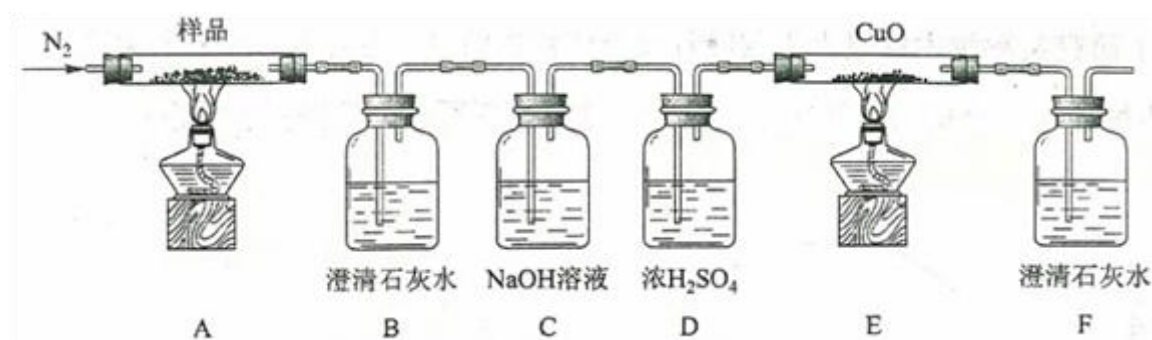
(3) 打开 K_3 , 关闭 K_1 和 K_2 , 由于锌继续与盐酸反应生成氢气, 导致 c 中压强增大, 所以 c 中亮蓝色溶液能流入 d 装置, 与醋酸钠反应; 根据题干信息可知醋酸亚铬难溶于水冷水, 所以为使沉淀充分析出并分离, 需要采取的操作是 (冰浴) 冷却、过滤、洗涤、干燥。

(4) 由于 d 装置是敞开体系, 因此装置的缺点是可能使醋酸亚铬与空气接触被氧化而使产品不纯。

2. (2018·全国卷 II) $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (三草酸合铁酸钾) 为亮绿色晶体, 可用于晒制蓝图。回答下列问题:

(1) 晒制蓝图时, 用 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 作感光剂, 以 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 溶液为显色剂。其光解反应的化学方程式为: $2\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \xrightarrow{\text{光照}} 2\text{FeC}_2\text{O}_4 + 3\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{CO}_2\uparrow$; 显色反应的化学方程式为 _____。

(2) 某小组为探究三草酸合铁酸钾的热分解产物, 按下图所示装置进行实验。



①通入氮气的目的是_____。

②实验中观察到装置 B、F 中澄清石灰水均变浑浊，装置 E 中固体变为红色，由此判断热分解产物中一定含有_____、_____。

③为防止倒吸，停止实验时应进行的操作是_____。

④样品完全分解后，装置 A 中的残留物含有 FeO 和 Fe₂O₃，检验 Fe₂O₃ 存在的方法是：

_____。

(3) 测定三草酸合铁酸钾中铁的含量。

①称量 m g 样品于锥形瓶中，溶解后加稀 H₂SO₄ 酸化，用 c mol·L⁻¹ KMnO₄ 溶液滴定至终点。

滴定终点的现象是_____。

②向上述溶液中加入过量锌粉至反应完全后，过滤、洗涤，将滤液及洗涤液全部收集到锥形瓶中。加稀 H₂SO₄ 酸化，用 c mol·L⁻¹ KMnO₄ 溶液滴定至终点，消耗 KMnO₄ 溶液 V mL。该晶体中铁的质量分数的表达式为_____。

【答案】 (1) $3\text{FeC}_2\text{O}_4 + 2\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] \xrightarrow{\text{光照}} \text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 + 3\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{CO}_2\uparrow$ (2) ①隔绝空气、使反应产生的气体全部进入后续装置 ②CO₂ CO ③先熄灭装置 A、E 的酒精灯，冷却后停止通入氮气 ④取少许固体粉末于试管中，加稀硫酸溶解，滴入 1~2 滴 KSCN 溶液，溶液变红色，证明含有 Fe₂O₃

(3) ①粉红色出现 ② $\frac{5cV \times 56}{m \times 1000} \times 100\%$

【解析】 (1) 根据亚铁离子能与 K₃[Fe(CN)₆] 发生显色反应解答；

(2) ①根据氮气能隔绝空气和排尽气体分析；

②根据 CO₂、CO 的性质分析；

③要防止倒吸可以根据外界条件对压强的影响分析；

③根据铁离子的检验方法解答；

(3) ①根据酸性高锰酸钾溶液显红色；

②根据电子得失守恒计算。

(1) 光解反应的化学方程式为 $2\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \xrightarrow{\text{光照}} 2\text{FeC}_2\text{O}_4 + 3\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{CO}_2\uparrow$ ，反应后有草酸亚铁产生，所以显色反应的化学方程式为 $3\text{FeC}_2\text{O}_4 + 2\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] = \text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 + 3\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 。

(2) ①装置中的空气在高温下能氧化金属铜，能影响 E 中的反应，所以反应前通入氮气的目的是隔绝空气排尽装置中的空气；反应中有气体生成，不会全部进入后续装置。

②实验中观察到装置 B、F 中澄清石灰水均变浑浊，说明反应中一定产生二氧化碳。装置 E 中固体变为红色，说明氧化铜被还原为铜，即有还原性气体 CO 生成，由此判断热分解产物中一定含有 CO₂、CO；

③为防止倒吸，必须保证装置中保持一定的压力，所以停止实验时应进行的操作是先熄灭装置 A、E 的酒精灯，冷却后停止通入氮气即可。

④要检验 Fe₂O₃ 存在首先要转化为可溶性铁盐，因此方法是取少许固体粉末于试管中，加稀硫酸溶解，滴入 1~2 滴 KSCN 溶液，溶液变红色，证明含有 Fe₂O₃。

(3) ①高锰酸钾氧化草酸根离子，其溶液显红色，所以滴定终点的现象是粉红色出现。

②锌把铁离子还原为亚铁离子，酸性高锰酸钾溶液又把亚铁离子氧化为铁离子。反应中消耗高锰酸钾是 0.001cVmol，Mn 元素化合价从+7 价降低到+2 价，所以根据电子得失守恒可知铁离子的物质的量是 0.005cVmol，则该晶体中铁的质量分数的表达式为 $\frac{0.005cV \times 56}{m} \times 100\% =$

$$\frac{5cV \times 56}{1000m} \times 100\%。$$

3. (2018·全国卷III) 硫代硫酸钠晶体 (Na₂S₂O₃·5H₂O, M=248 g·mol⁻¹) 可用作定影剂、还原剂。回答下列问题：

(1) 已知：K_{sp}(BaSO₄)=1.1×10⁻¹⁰，K_{sp}(BaS₂O₃)=4.1×10⁻⁵。市售硫代硫酸钠中常含有硫酸根杂质，选用下列试剂设计实验方案进行检验：

试剂：稀盐酸、稀 H₂SO₄、BaCl₂ 溶液、Na₂CO₃ 溶液、H₂O₂ 溶液

实验步骤	现象
①取少量样品，加入除氧蒸馏水	②固体完全溶解得无色澄清溶液
③_____	④_____，有刺激性气体产生
⑤静置，_____	⑥_____

(2) 利用 K₂Cr₂O₇ 标准溶液定量测定硫代硫酸钠的纯度。测定步骤如下：

①溶液配制：称取 1.2000 g 某硫代硫酸钠晶体样品，用新煮沸并冷却的蒸馏水在_____中溶解，完全溶解后，全部转移至 100 mL 的_____中，加蒸馏水至_____。

②滴定：取 0.00950 mol·L⁻¹ 的 K₂Cr₂O₇ 标准溶液 20.00 mL，硫酸酸化后加入过量 KI，发生反应：Cr₂O₇²⁻+6I⁻+14H⁺====3I₂+2Cr³⁺+7H₂O。然后用硫代硫酸钠样品溶液滴定至淡黄绿色，发生反应：I₂+2S₂O₃²⁻====S₄O₆²⁻+2I⁻。加入淀粉溶液作为指示剂，继续滴定，当溶液_____，

即为终点。平行滴定 3 次，样品溶液的平均用量为 24.80 mL，则样品纯度为_____ %（保留 1 位小数）。

【答案】（1）. ③加入过量稀盐酸 （2）. ④出现乳黄色浑浊 （3）. ⑤（吸）取上层清液，滴入 BaCl_2 溶液 （4）. ⑥产生白色沉淀 （5）. 烧杯 （6）. 容量瓶 （7）. 刻度 （8）. 蓝色褪去 （9）. 95.0

【解析】

（1）检验样品中的硫酸根离子，应该先加入稀盐酸，再加入氯化钡溶液。但是本题中，硫代硫酸根离子和氢离子以及钡离子都反应，所以应该排除其干扰，具体过程应该为先将样品溶解，加入稀盐酸酸化（反应为 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 2\text{H}^+ = \text{SO}_2\uparrow + \text{S}\downarrow + \text{H}_2\text{O}$ ），静置，取上层清液中滴加氯化钡溶液，观察到白色沉淀，证明存在硫酸根离子。所以答案为：③加入过量稀盐酸；④有乳黄色沉淀；⑤取上层清液，滴加氯化钡溶液；⑥有白色沉淀产生。

①配制一定物质的量浓度的溶液，应该先称量质量，在烧杯中溶解，在转移至容量瓶，最后定容即可。所以过程为：将固体再烧杯中加入溶解，全部转移至 100mL 容量瓶，加蒸馏水至刻度线。

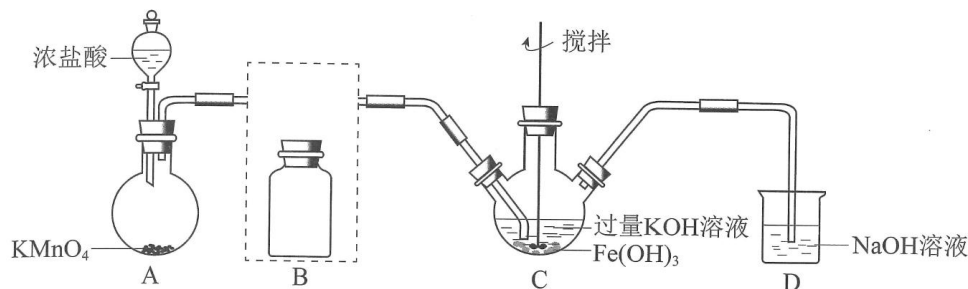
②淡黄绿色溶液中有单质碘，加入淀粉为指示剂，溶液显蓝色，用硫代硫酸钠溶液滴定溶液中的单质碘，滴定终点时溶液的蓝色应该褪去。根据题目的两个方程式得到如下关系式： $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \sim 3\text{I}_2 \sim 6\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ，则配制的 100mL 样品溶液中硫代硫酸钠的浓度

$$c = \frac{0.0095 \times 20 \times 6}{24.8} = 0.04597 \text{ mol/L}, \text{ 含有的硫代硫酸钠为 } 0.004597 \text{ mol}, \text{ 所以样品纯度为 } \frac{0.004597 \times 248}{1.2} \times 100\% = 95.0\%$$

4. （2018·北京卷）实验小组制备高铁酸钾（ K_2FeO_4 ）并探究其性质。

资料： K_2FeO_4 为紫色固体，微溶于 KOH 溶液；具有强氧化性，在酸性或中性溶液中快速产生 O_2 ，在碱性溶液中较稳定。

（1）制备 K_2FeO_4 （夹持装置略）



①A 为氯气发生装置。A 中反应方程式是_____（锰被还原为 Mn^{2+} ）。

②将除杂装置 B 补充完整并标明所用试剂。_____

③C 中得到紫色固体和溶液。C 中 Cl_2 发生的反应有

$3\text{Cl}_2 + 2\text{Fe}(\text{OH})_3 + 10\text{KOH} \rightleftharpoons 2\text{K}_2\text{FeO}_4 + 6\text{KCl} + 8\text{H}_2\text{O}$ ，另外还有_____。

（2）探究 K_2FeO_4 的性质

①取 C 中紫色溶液，加入稀硫酸，产生黄绿色气体，得溶液 a，经检验气体中含有 Cl_2 。为证明是否 K_2FeO_4 氧化了 Cl^- 而产生 Cl_2 ，设计以下方案：

方案I	取少量 a，滴加 KSCN 溶液至过量，溶液呈红色。
方案II	用 KOH 溶液充分洗涤 C 中所得固体，再用 KOH 溶液将 K_2FeO_4 溶出，得到紫色溶液 b。取少量 b，滴加盐酸，有 Cl_2 产生。

I. 由方案I中溶液变红可知 a 中含有_____离子，但该离子的产生不能判断一定是 K_2FeO_4 将 Cl^- 氧化，还可能由_____产生（用方程式表示）。

II. 方案II可证明 K_2FeO_4 氧化了 Cl^- 。用 KOH 溶液洗涤的目的是_____。

②根据 K_2FeO_4 的制备实验得出：氧化性 Cl_2 _____ FeO_4^{2-} （填“>”或“<”），而方案II实验表明， Cl_2 和 FeO_4^{2-} 的氧化性强弱关系相反，原因是_____。

③资料表明，酸性溶液中的氧化性 $\text{FeO}_4^{2-} > \text{MnO}_4^-$ ，验证实验如下：将溶液 b 滴入 MnSO_4 和足量 H_2SO_4 的混合溶液中，振荡后溶液呈浅紫色，该现象能否证明氧化性 $\text{FeO}_4^{2-} > \text{MnO}_4^-$ 。若能，请说明理由；若不能，进一步设计实验方案。

理由或方案：_____。

【答案】 (1). $2\text{KMnO}_4 + 16\text{HCl} \rightleftharpoons 2\text{MnCl}_2 + 2\text{KCl} + 5\text{Cl}_2 \uparrow + 8\text{H}_2\text{O}$ (2).



(3). $\text{Cl}_2 + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Cl}^- + \text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O}$ (4). i. Fe^{3+} (5). $4\text{FeO}_4^{2-} + 20\text{H}^+ \rightleftharpoons 4\text{Fe}^{3+} + 3\text{O}_2 \uparrow + 10\text{H}_2\text{O}$

(6). 排除 ClO^- 的干扰 (7). > (8). 溶液的酸碱性不同 (9). 若能，理由：

FeO_4^{2-} 在过量酸的作用下完全转化为 Fe^{3+} 和 O_2 ，溶液浅紫色一定是 MnO_4^- 的颜色（若不能，方案：向紫色溶液 b 中滴加过量稀 H_2SO_4 ，观察溶液紫色快速褪去还是显浅紫色）

【解析】(1) ①A 为氯气发生装置， KMnO_4 与浓盐酸反应时，锰被还原为 Mn^{2+} ，浓盐酸被氧化成 Cl_2 ， KMnO_4 与浓盐酸反应生成 KCl 、 MnCl_2 、 Cl_2 和 H_2O ，根据得失电子守恒和原子守恒，

反应的化学方程式为 $2\text{KMnO}_4 + 16\text{HCl}(\text{浓}) = 2\text{KCl} + 2\text{MnCl}_2 + 5\text{Cl}_2\uparrow + 8\text{H}_2\text{O}$ ，离子方程式 $2\text{MnO}_4^- + 10\text{Cl}^- + 16\text{H}^+ = 2\text{Mn}^{2+} + 5\text{Cl}_2\uparrow + 8\text{H}_2\text{O}$ 。

②由于盐酸具有挥发性，所得 Cl_2 中混有 HCl 和 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ ， HCl 会消耗 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 KOH ，

用饱和食盐水除去 HCl ，除杂装置 B 为



③ C 中 Cl_2 发生的反应有 $3\text{Cl}_2 + 2\text{Fe}(\text{OH})_3 + 10\text{KOH} = 2\text{K}_2\text{FeO}_4 + 6\text{KCl} + 8\text{H}_2\text{O}$ ，还有 Cl_2 与 KOH 的反应， Cl_2 与 KOH 反应的化学方程式为 $\text{Cl}_2 + 2\text{KOH} = \text{KCl} + \text{KClO} + \text{H}_2\text{O}$ ，反应的离子方程式为 $\text{Cl}_2 + 2\text{OH}^- = \text{Cl}^- + \text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O}$ 。

(2) ①根据上述制备反应，C 的紫色溶液中含有 K_2FeO_4 、 KCl ，还可能含有 KClO 等。

I. 方案 I 加入 KSCN 溶液，溶液变红说明 a 中含 Fe^{3+} 。但 Fe^{3+} 的产生不能判断 K_2FeO_4 与 Cl^- 发生了反应，根据题意 K_2FeO_4 在酸性或中性溶液中快速产生 O_2 ，自身被还原成 Fe^{3+} ，根据得失电子守恒、原子守恒和电荷守恒，可能的反应为 $4\text{FeO}_4^{2-} + 20\text{H}^+ = 3\text{O}_2\uparrow + 4\text{Fe}^{3+} + 10\text{H}_2\text{O}$ 。

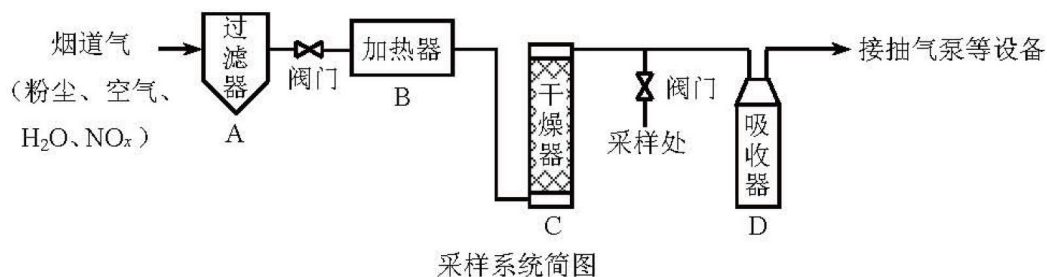
II. 产生 Cl_2 还可能是 $\text{ClO}^- + \text{Cl}^- + 2\text{H}^+ = \text{Cl}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$ ，即 KClO 的存在干扰判断； K_2FeO_4 微溶于 KOH 溶液，用 KOH 溶液洗涤的目的是除去 KClO 、排除 ClO^- 的干扰，同时保持 K_2FeO_4 稳定存在。

②制备 K_2FeO_4 的原理为 $3\text{Cl}_2 + 2\text{Fe}(\text{OH})_3 + 10\text{KOH} = 2\text{K}_2\text{FeO}_4 + 6\text{KCl} + 8\text{H}_2\text{O}$ ，在该反应中 Cl 元素的化合价由 0 价降至 -1 价， Cl_2 是氧化剂， Fe 元素的化合价由 +3 价升至 +6 价， $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 是还原剂， K_2FeO_4 为氧化产物，根据同一反应中，氧化性：氧化剂 > 氧化产物，得出氧化性 $\text{Cl}_2 > \text{FeO}_4^{2-}$ ；方案 II 的反应为 $2\text{FeO}_4^{2-} + 6\text{Cl}^- + 16\text{H}^+ = 2\text{Fe}^{3+} + 3\text{Cl}_2\uparrow + 8\text{H}_2\text{O}$ ，实验表明， Cl_2 和 FeO_4^{2-} 氧化性强弱关系相反；对比两个反应的条件，制备 K_2FeO_4 在碱性条件下，方案 II 在酸性条件下；说明溶液的酸碱性的不同影响物质氧化性的强弱。

③该小题为开放性试题。若能，根据题意 K_2FeO_4 在足量 H_2SO_4 溶液中会转化为 Fe^{3+} 和 O_2 ，最后溶液中不存在 FeO_4^{2-} ，溶液振荡后呈浅紫色一定是 MnO_4^- 的颜色，说明 FeO_4^{2-} 将 Mn^{2+} 氧化成 MnO_4^- ，所以该实验方案能证明氧化性 $\text{FeO}_4^{2-} > \text{MnO}_4^-$ 。（或不能，因为溶液 b 呈紫色，溶液 b 滴入 MnSO_4 和 H_2SO_4 的混合溶液中， $c(\text{FeO}_4^{2-})$ 变小，溶液的紫色也会变浅；则设计一个空白对比的实验方案，方案为：向紫色溶液 b 中滴加过量稀 H_2SO_4 ，观察溶液紫色快速褪去还是显浅紫色）。

5. (2018 年天津卷) 烟道气中的 NO_x 是主要的大气污染物之一，为了监测其含量，选用如下采样和检测方法。回答下列问题：

I. 采样



采样步骤：

①检验系统气密性；②加热器将烟道气加热至 140°C ；③打开抽气泵置换系统内空气；④采集无尘、干燥的气样；⑤关闭系统，停止采样。

(1) A 中装有无碱玻璃棉，其作用是_____。

(2) C 中填充的干燥剂是 (填序号)_____。

a. 碱石灰

b. 无水 CuSO_4

c. P_2O_5

(3) 用实验室常用仪器组装一套装置，其作用是与 D (装有碱液) 相同，在虚线框中画出该装置的示意图，标明气体的流向及试剂。



(4) 采样步骤②加热烟道气的目的是_____。

II. NO_x 含量的测定

将 v L 气样通入适量酸化的 H_2O_2 溶液中，使 NO_x 完全被氧化为 NO_3^- ，加水稀释至 100.00 mL。量取 20.00 mL 该溶液，加入 v_1 mL $c_1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ FeSO_4 标准溶液 (过量)，充分反应后，用 $c_2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标准溶液滴定剩余的 Fe^{2+} ，终点时消耗 v_2 mL。

(5) NO 被 H_2O_2 氧化为 NO_3^- 的离子方程式是_____。

(6) 滴定操作使用的玻璃仪器主要有_____。

(7) 滴定过程中发生下列反应：



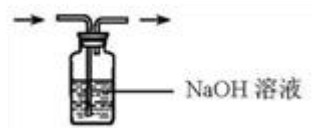
则气样中 NO_x 折合成 NO_2 的含量为_____ $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 。

(8) 判断下列情况对 NO_x 含量测定结果的影响 (填“偏高”、“偏低”或“无影响”)

若缺少采样步骤③, 会使测试结果_____。

若 FeSO_4 标准溶液部分变质, 会使测定结果_____。

【答案】 (1). 除尘 (2). c (3).



(4). 防止 NO_x 溶于冷凝水

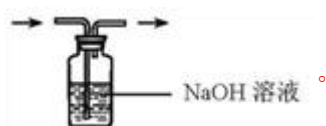
(5). $2\text{NO}+3\text{H}_2\text{O}_2=2\text{H}^++2\text{NO}_3^-+2\text{H}_2\text{O}$ (6). 锥形瓶、酸式滴定管 (7). $\frac{23(c_1V_1-6c_2V_2)}{3V} \times 10^4$

(8). 偏低 偏高

【解析】 (1) A 的过程叫“过滤”, 所以其中玻璃棉的作用一定是除去烟道气中的粉尘。

(2) 碱石灰是碱性干燥剂可能与 NO_x 反应, 所以不能使用。硫酸铜的吸水能力太差, 一般不用做干燥剂, 所以不能使用。五氧化二磷是酸性干燥剂, 与 NO_x 不反应, 所以选项 c 正确。

(3) 实验室通常用洗气瓶来吸收气体, 与 D 相同应该在洗气瓶中加入强碱(氢氧化钠)溶液, 所以答案为:



(4) 加热烟道气的目的是避免水蒸气冷凝后, NO_x 溶于水中。

(5) NO 被 H_2O_2 氧化为硝酸, 所以反应的离子方程式为: $2\text{NO}+3\text{H}_2\text{O}_2=2\text{H}^++2\text{NO}_3^-+2\text{H}_2\text{O}$ 。

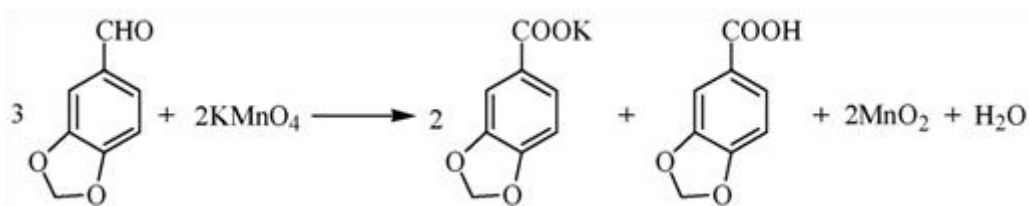
(6) 滴定中使用酸式滴定管(本题中的试剂都只能使用酸式滴定管)和锥形瓶。

(7) 用 $c_2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标准溶液滴定剩余的 Fe^{2+} , 终点时消耗 $V_2 \text{ mL}$, 此时加入的 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 为 $c_2V_2/1000 \text{ mol}$; 所以过量的 Fe^{2+} 为 $6c_2V_2/1000 \text{ mol}$; 则与硝酸根离子反应的 Fe^{2+} 为 $(c_1V_1/1000-6c_2V_2/1000) \text{ mol}$; 所以硝酸根离子为 $(c_1V_1/1000-6c_2V_2/1000)/3 \text{ mol}$; 根据氮元素守恒, 硝酸根与 NO_2 的物质的量相等。考虑到配制 100 mL 溶液取出来 20 mL 进行实验, 所以 NO_2 为 $5(c_1V_1/1000-6c_2V_2/1000)/3 \text{ mol}$, 质量为 $46 \times 5(c_1V_1/1000-6c_2V_2/1000)/3 \text{ g}$, 即 $230(c_1V_1-6c_2V_2)/3 \text{ mg}$ 。这些 NO_2 是 $V \text{ L}$ 气体中含有的, 所以含量为 $230(c_1V_1-6c_2V_2)/3V \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 即为 $1000 \times 230(c_1V_1-6c_2V_2)/3V \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$, 所以答案为: $\frac{23(c_1V_1-6c_2V_2)}{3V} \times 10^4 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。

(8) 若缺少采样步骤③, 装置中有空气, 则实际测定的是烟道气和空气混合气体中 NO_x 的含量, 测定结果必然偏低。若 FeSO_4 标准溶液部分变质, 一定是部分 Fe^{2+} 被空气中的氧气氧化, 计算时仍然认为这部分被氧化的 Fe^{2+} 是被硝酸根离子氧化的, 所以测定结果偏高。

6. (2018 年江苏卷) [实验化学]

3, 4-亚甲二氧基苯甲酸是一种用途广泛的有机合成中间体, 微溶于水, 实验室可用 KMnO_4 氧化 3, 4-亚甲二氧基苯甲醛制备, 其反应方程式为



实验步骤如下：

步骤 1：向反应瓶中加入 3, 4-亚甲二氧基苯甲醛和水，快速搅拌，于 70~80 °C 滴加 KMnO_4 溶液。反应结束后，加入 KOH 溶液至碱性。

步骤 2：趁热过滤，洗涤滤饼，合并滤液和洗涤液。

步骤 3：对合并后的溶液进行处理。

步骤 4：抽滤，洗涤，干燥，得 3, 4-亚甲二氧基苯甲酸固体。

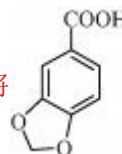
- (1) 步骤 1 中，反应结束后，若观察到反应液呈紫红色，需向溶液中滴加 NaHSO_3 溶液， HSO_3^- 转化为 _____ (填化学式)；加入 KOH 溶液至碱性的目的是 _____。
- (2) 步骤 2 中，趁热过滤除去的物质是 _____ (填化学式)。
- (3) 步骤 3 中，处理合并后溶液的实验操作为 _____。
- (4) 步骤 4 中，抽滤所用的装置包括 _____、吸滤瓶、安全瓶和抽气泵。

【答案】[实验化学]

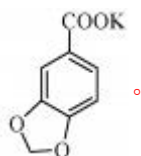
- (1) SO_4^{2-} 将反应生成的酸转化为可溶性的盐
- (2) MnO_2
- (3) 向溶液中滴加盐酸至水层不再产生沉淀
- (4) 布氏漏斗

【解析】(1) 反应结束后，反应液呈紫红色，说明 KMnO_4 过量， KMnO_4 具有强氧化性将 HSO_3^- 氧化成 SO_4^{2-} ，

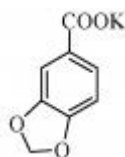
反应的离子方程式为 $2\text{MnO}_4^- + 3\text{HSO}_3^- = 2\text{MnO}_2\downarrow + 3\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$ 。根据中和反应原理，加入 KOH 将

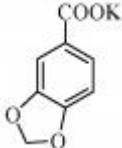
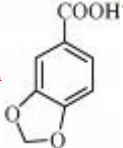


转化为可溶于水的



- (2) MnO_2 难溶于水，步骤 2 中趁热过滤是减少 _____ 的溶解，步骤 2 中趁热过滤除去的物质是 MnO_2 。



(3) 步骤 3 中，合并后的滤液中主要成分为 ，为了制得 ，需要将合并后的溶液进行酸化；

处理合并后溶液的实验操作为：向溶液中滴加盐酸至水层不再产生沉淀。

(4) 抽滤所用的装置包括布氏漏斗、吸滤瓶、安全瓶和抽气泵。

