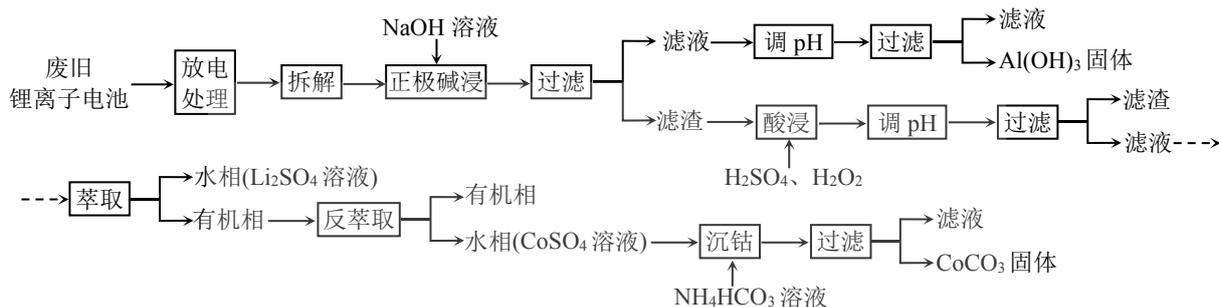




钠及其化合物的综合探究

例题讲解

【例 1】 锂离子电池的应用很广，其正极材料可再生利用。某锂离子电池正极材料有钴酸锂 (LiCoO_2)，导电剂乙炔黑和铝箔等。充电时，该锂离子电池负极发生的反应为 $6\text{C} + x\text{Li}^+ + x\text{e}^- = \text{Li}_x\text{C}_6$ 。现欲利用以下工艺流程回收正极材料中的某些金属资源（部分条件未给出）。



回答下列问题：

- (1) LiCoO_2 中，Co 元素的化合价为_____。
- (2) 写出“正极碱浸”中发生反应的离子方程式_____。
- (3) “酸浸”一般在 80°C 下进行，写出该步骤中发生的所有氧化还原反应的化学方程式_____；可能盐酸代替 H_2SO_4 和 H_2O_2 的混合液，但缺点是_____。
- (4) 写出“沉钴”过程中发生反应的化学方程式_____。
- (5) 放电过程中，发生 LiCoO_2 与 $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ 之间的转化，写出放电时电池反应的方程式_____。
- (6) 上述工艺中，“放电处理”有利于锂在正极的回收，其原因是_____；在整个回收工艺中，可回收到的金属化合物有_____（填化学式）

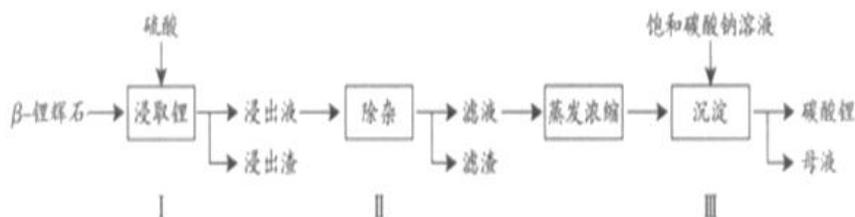
【来源】 2013 年新课标一卷

【答案】 (1) +3



(6) Li^+ 从负极中脱出，经由电解质向正极移动并进入正极材料中； $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 CoCO_3 、 Li_2SO_4

【例 2】 碳酸锂广泛应用于陶瓷和医药等领域。以 β -锂辉石（主要成分为 $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ ）为原材料制备 Li_2CO_3 的工艺流程如下：



已知： Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 Fe^{2+} 和 Mg^{2+} 以氢氧化物形式完全沉淀时，溶液的 PH 分别为 3.2、5.2、9.7 和 12.4； Li_2SO_4 、 LiOH 和 Li_2CO_3 在 303K 下的溶解度分别为 34.2g、12.7g 和 1.3g。

- (1) 步骤 I 前， β -锂辉石要粉碎成细颗粒的目的是_____。
- (2) 步骤 I 中，酸浸后得到的酸性溶液中含有 Li^+ 、 SO_4^{2-} ，另含有 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Na^+ 等杂质，需在搅拌下加入_____ (填“石灰石”、“氯化钙”或“稀硫酸”)以调节溶液的 PH 到 6.0~6.5，沉淀部分杂质离子，然后分离得到浸出液。
- (3) 步骤 II 中，将适量的 H_2O_2 溶液、石灰乳和 Na_2CO_3 溶液依次加入浸出液中，可除去的杂质金属离子有_____。
- (4) 步骤 III 中，生成沉淀的离子方程式为_____。
- (5) 从母液中可回收的主要物质是_____。

【解析】(1) 粉碎可以增大接触面积，加快反应速率要增强溶液的碱性，只能加入石灰石。 H_2O_2 可以氧化 Fe^{2+} 为 Fe^{3+} ，石灰乳和 Na_2CO_3 使得 Fe^{3+} 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 沉淀，步骤 III 生成的沉淀是 Li_2CO_3 ，离子方程式为： $2\text{Li}^+ + \text{CO}_3^{2-} = \text{Li}_2\text{CO}_3\downarrow$ ，母液中的溶质是 NaOH 、 Na_2SO_4 ，可以回收 NaOH 。

【答案】(1) 加快反应速率 (2) 石灰石 (3) Fe^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+}
 (4) $2\text{Li}^+ + \text{CO}_3^{2-} = \text{Li}_2\text{CO}_3\downarrow$ (5) NaOH 、 Na_2SO_4 。

【例 3】 (15 分) 某小组通过实验研究 Na_2O_2 与水的反应。

操作	现象
向盛有 0.2g Na_2O_2 的烧杯中加入 50mL 蒸馏水	剧烈反应，产生能使带火星木条复燃的气体，得到的溶液 a 能产生丁达尔效应
向溶液 a 中滴入两滴酚酞	i. 溶液变红 ii. 10 分钟后溶液颜色明显变浅，稍后，溶液变为无色

- (1) Na_2O_2 与水反应的化学方程式是_____。
- (2) ii 中溶液褪色可能是溶液 a 中存在较多的 H_2O_2 ， H_2O_2 与酚酞发生了反应。
 - I. 甲同学通过实验证实了 H_2O_2 的存在：取少量溶液 a，加入试剂_____ (填化学式)，有气体产生。
 - II. 乙同学查阅资料获悉：用 KMnO_4 (被还原为 Mn^{2+}) 可以测定 H_2O_2 的含量。
 取 3 mL 溶液 a 稀释至 15mL，用稀 H_2SO_4 酸化，再逐滴加入 $0.0045 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KMnO_4 溶液，产生气体，溶液褪色速率开始较慢后变快，至终点时共消耗 10 mL KMnO_4 溶液。

① KMnO_4 与 H_2O_2 反应的离子方程式是_____。

② 溶液 a 中 $c(\text{H}_2\text{O}_2) = \text{_____ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

③ 溶液褪色速率开始较慢后变快的原因可能是_____。

(3) 为探究现象 ii 产生的原因，同学们继续进行了如下实验：

I. 向 H_2O_2 溶液中滴入两滴酚酞，振荡，加入 5 滴 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液，溶液变红又迅速变无色且产生气体，10 分钟后溶液变无色，该过程无明显热效应。

II. 向 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液中滴入两滴酚酞的，振荡，溶液变红，10 分钟后溶液颜色无明显变化；向该溶液中通入氧气，溶液颜色无明显变化。

① 从实验 I 和 II 中，可得出的结论是_____。

② 同学们进一步通过实验证实了溶液 a 中滴入酚酞后， H_2O_2 与酚酞发生了化学反应。实验方案是：

取少量溶液 a 于试管中，_____。

【2014 年东城一模】

【答案】(1) $2\text{Na}_2\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{NaOH} + \text{O}_2 \uparrow$

(2) I. MnO_2

II. ① $2\text{MnO}_4^- + 5\text{H}_2\text{O}_2 + 6\text{H}^+ = 2\text{Mn}^{2+} + 5\text{O}_2 \uparrow + 8\text{H}_2\text{O}$

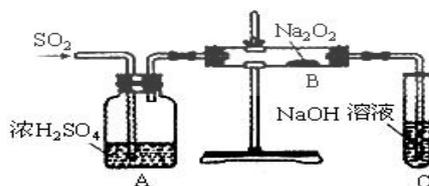
② 0.0375

③ 反应生成的 Mn^{2+} 作催化剂

(3) ① 碱性条件下， H_2O_2 能与酚酞反应而 O_2 不能

② 加入 MnO_2 ，充分反应后，向上层清液中滴入 2 滴酚酞后变红，10 分钟后溶液颜色无明显变化

【例 4】有两个实验小组的同学为探究过氧化钠与 SO_2 的反应，都用如下图所示的装置进行实验。通入 SO_2 气体，将带火星的木条插入试管 C 中，木条复燃。有关资料： Na_2SO_3 具有较强的还原性，易氧化成 Na_2SO_4 。



请回答下列问题：

(1) 第 1 小组同学认为 Na_2O_2 与 SO_2 反应生成了 Na_2SO_3 和 O_2 ，则反应的化学方程式是_____。

(2) 请设计一种实验方案证明 Na_2O_2 与 SO_2 反应生成的白色固体中含有 Na_2SO_3 ：_____。

(3) 第 2 小组同学认为 Na_2O_2 与 SO_2 反应除了生成 Na_2SO_3 和 O_2 外，还有 Na_2SO_4 生成。为检验是否有 Na_2SO_4 生成，他们设计了如下方案：

将装置中反应后的固体溶解于水— BaCl_2 溶液—白色沉淀—稀 HNO_3 溶液—仍有部分白色沉淀不溶解，证明有 Na_2SO_4 上述方案是否合理？_____。请简要说明两点理由：

① _____; ② _____。

【答案】(1) $2\text{Na}_2\text{O}_2 + 2\text{SO}_2 = 2\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{O}_2$;

(2) 取白色固体, 加稀硫酸, 产生能使品红溶液褪色的气体;

(3) 不合理①稀 HNO_3 能将 BaSO_3 氧化为 BaSO_4 ;

②如果反应后的固体中还残留 Na_2O_2 , 它溶于水后能将 SO_3^{2-} 氧化成 SO_4^{2-}

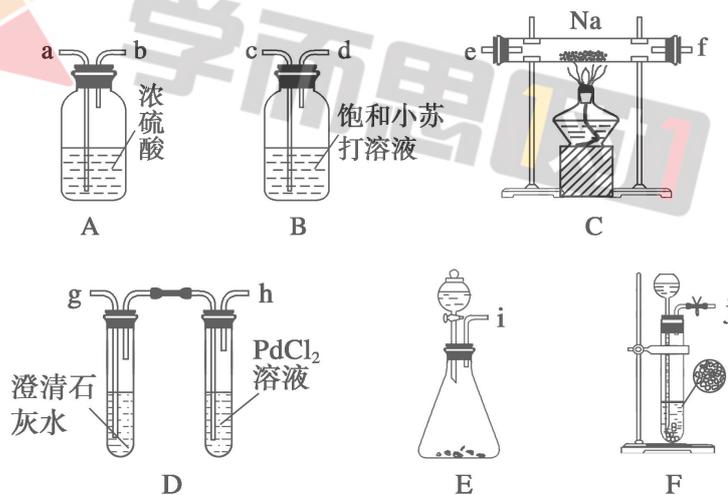
【解析】从物质的性质和离子的检验知识出发, 体现学生对实验方案的设计能力和对实验方案的评价能力探究, 实验的目的性明确, 对学生的实验探究具有指导性。

(1) 主要类比教材中 Na_2O_2 和 CO_2 反应的化学方程式来书写。

(2) 主要考查对亚硫酸盐的检验, 即通过加入稀盐酸或稀硫酸, 产生 SO_2 , 然后通过特征现象 (SO_2 使品红溶液褪色) 进行检验。

(3) 主要考查 SO_4^{2-} 的检验, 即先用稀盐酸酸化, 然后加入 BaCl_2 溶液或 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 溶液进行检验, 而不是先加钡盐溶液后加酸, 主要是亚硫酸盐极易被 HNO_3 或 Na_2O_2 等氧化性物质氧化成硫酸盐而对 SO_4^{2-} 的检验造成干扰。

【例 5】某化学兴趣小组的学生从网上查得如下信息: ①钠能在 CO_2 中燃烧。②常温下 CO 能与 PdCl_2 溶液反应得到黑色的 Pd 。经过分析讨论, 他们认为钠在 CO_2 中燃烧时, 还原产物可能是碳, 也可能是 CO , 氧化产物可能是 Na_2CO_3 。为验证上述推断, 他们设计如下方案进行实验, 请回答下列问题。



(1) 他们欲用上述装置组装一套新装置: 用石灰石与盐酸反应制取 CO_2 (能随意控制反应的进行) 来证明钠能在 CO_2 中燃烧并检验其还原产物, 所用装置接口连接顺序为 _____, 制取 CO_2 反应的离子方程式为 _____。

(2) 装置连接好后, 首先要进行的实验操作是 _____, 点燃酒精灯前, 应进行的操作是 _____, 等装置 _____ (填写装置字母代号及现象) 时, 再点燃酒精灯, 这一步操作的目的是 _____。

(3) 若装置 D 的 PdCl_2 溶液中有黑色沉淀, C 中有残留固体 (只有一种物质), 则 C 中反应的化学方程式为 _____;
若装置 D 的 PdCl_2 溶液中无黑色沉淀, C 中有残留固体 (有两种物质), 则 C 中反应的化学方程式为 _____。

(4) 后来有一位同学提出，钠的氧化产物也可能是 Na_2O ，因此要最终确定钠的氧化产物是何种物质，还需要检验 C 中残留的固体是否含有 Na_2O ，为此，他认为应较长时间通入 CO_2 以确保钠反应完，然后按照如下方案进行实验，可确定残留固体中是否含有 Na_2O ，他的实验方案是

_____。

【答案】(1) jcdabefg(e 与 f 可颠倒) $\text{CaCO}_3 + 2\text{H}^+ = \text{Ca}^{2+} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2\uparrow$

(2) 检查装置的气密性 打开 F 中导管上的止水夹 D 中澄清石灰水变浑浊 排尽装置内的空气

(3) $2\text{Na} + 2\text{CO}_2 = \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CO}$ $4\text{Na} + 3\text{CO}_2 = 2\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{C}$

(4) 将残留固体溶于水，在所得水溶液中加入过量 BaCl_2 溶液，再向溶液中滴加 2 滴酚酞试液，若溶液变红色，则残留固体中含有 Na_2O ，否则不含 Na_2O (其他合理答案也可)

【解析】(1) 装置 F 可通过关闭或打开导管上的止水夹实现对制气反应的控制，制取的 CO_2 中含有 HCl 、 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ ，可分别用饱和 NaHCO_3 溶液、浓硫酸除去。

(2) 由于钠易与氧气反应，故点燃酒精灯前，先用 CO_2 将装置内空气排出，当澄清石灰水变浑浊时，表明装置中空气已排尽。

(3) 当 C 中残留固体只有一种而 D 中的 PdCl_2 溶液中有黑色沉淀时，表明反应的产物是 Na_2CO_3 与 CO ；当 C 中固体有两种而 D 中的 PdCl_2 溶液中没有黑色固体出现时，表明生成物是 Na_2CO_3 与单质碳，由此可写出相应的化学方程式。

(4) 将 C 中残留固体溶于水，加过量钡盐除去 CO_3^{2-} ，再检验溶液是否呈碱性，若呈碱性，则表明固体中有 Na_2O ，否则不含 Na_2O 。

【例 6】 (本题共 12 分)

在精制饱和食盐水中加入碳酸氢铵可制备小苏打 (NaHCO_3)，并提取氯化铵作为肥料或进一步提纯为工业氯化铵。

完成下列填空：

33. 写出上述制备小苏打的化学方程式。_____

34. 滤出小苏打后，母液提取氯化铵有两种方法：

①通入氨，冷却、加食盐，过滤

②不通氨，冷却、加食盐，过滤

对两种方法的评价正确的是_____ (选填编号)

a.①析出的氯化铵纯度更高 b.②析出的氯化铵纯度更高

c.①的滤液可直接循环使用 d.②的滤液可直接循环使用

35. 提取的 NH_4Cl 中含少量 Fe^{2+} 、 SO_4^{2-} 。将产品溶解，加入 H_2O_2 ，加热至沸，再加入 BaCl_2 溶液，过滤，蒸发结晶，得到工业氯化铵。

加热至沸的目的是_____。

滤渣的主要成分是_____、_____。

36. 称取 1.840g 小苏打样品 (含少量 NaCl), 配成 250ml 溶液, 取出 25.00ml 用 0.1000mol/L 盐酸滴定, 消耗盐酸 21.50ml。

实验中所需的定量仪器除滴定管外, 还有_____。

选甲基橙而不选酚酞作为指示剂的原因是_____。

样品中 NaHCO_3 的质量分数为_____。(保留 3 位小数)

37. 将一定质量小苏打样品 (含少量 NaCl) 溶于足量盐酸, 蒸干后称量固体质量, 也可测定小苏打的含量。

若蒸发过程中有少量液体溅出, 则测定结果_____。(选填“偏高”、“偏低”或“无影响”)

【2014 年上海卷】

【答案】33. $\text{NH}_4\text{HCO}_3 + \text{NaCl} \rightarrow \text{NaHCO}_3 \downarrow + \text{NH}_4\text{Cl}$

34.ad

35. 使 Fe^{3+} 完全水解为 $\text{Fe}(\text{OH})_3$; $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 BaSO_4

36. 电子天平、250mL 容量瓶; 选用酚酞作为指示剂, 不能确定滴定终点; 0.982

37. 偏高

