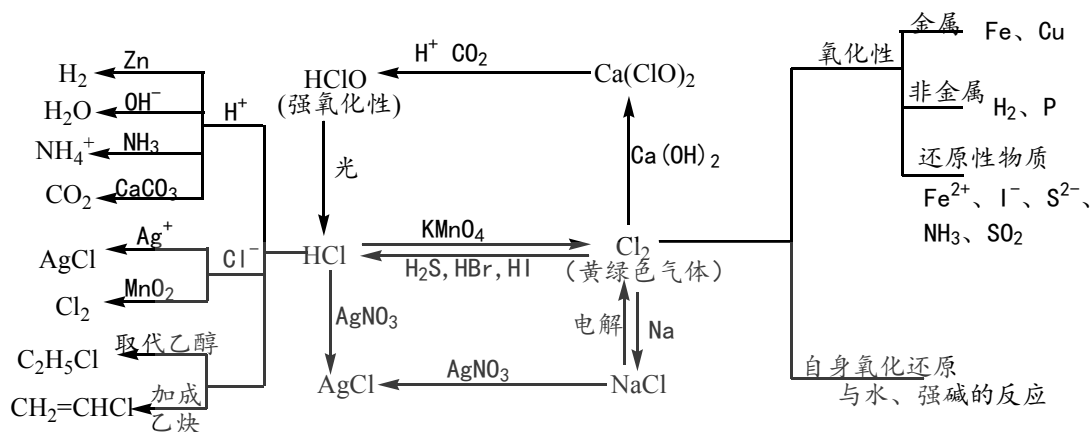


卤族元素及其化合物

高考怎么考

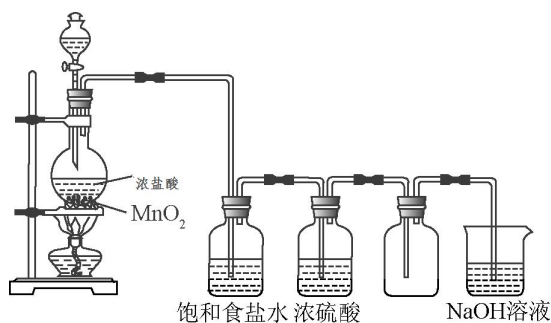
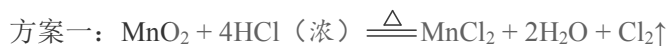


自检自查必考点

氯单质：

物理性质：黄绿色，有刺激性气味的气体，有毒，易液化，可溶于水（溶解度 1: 2）

制备：（一）、实验室制法



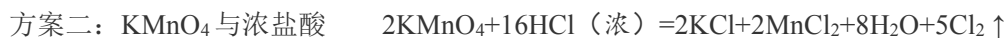
收集方法：向上排空气法（或排饱和食盐水法）

净化装置：用饱和食盐水除去HCl，用浓硫酸干燥

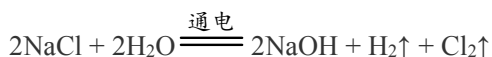
检验方法：用湿润的KI淀粉试纸置于瓶口观察是否变蓝。

尾气处理：用碱液吸收

【注】MnO₂跟浓盐酸在共热的条件下才反应生成Cl₂，稀盐酸不与MnO₂反应。



(二)、工业制法——氯碱工业



用途：氯气是一种重要的化工原料，大量用于制造盐酸、有机溶剂和杀菌消毒剂。

化学性质：

1. 与金属单质的反应：（与变价金属反应，均是金属氧化成高价态）

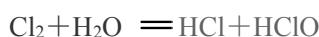


【注】常温下干燥的氯气或液氯不与铁反应，所以液氯通常储存在钢瓶中。

2. 与非金属反应



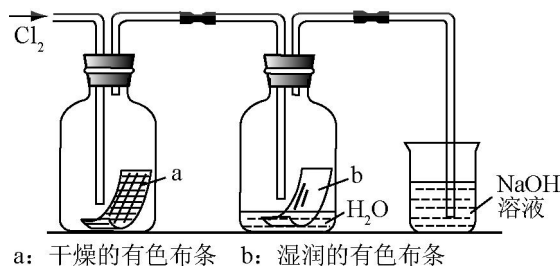
3. 与水的反应



氯水：

氯气是一种能溶于水的气体，1 体积的水约溶解 2 体积的氯气。氯气的水溶液叫做“氯水”，氯水因溶有氯气而呈黄绿色。同时溶解的氯气部分能够与水起反应，生成盐酸和次氯酸。

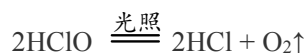
按下图连接好装置，a 瓶中盛放的是干燥的有色布条，b 瓶中盛放的是湿润的有色布条，当通入氯气后，我们可以观察到 a 瓶的布条不褪色，b 瓶的布条褪色。



实验说明了干燥的氯气不能使有色布条褪色，但氯水能使有色布条褪色，起漂白作用的是 HClO。

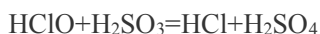
HClO 的性质：

(1) 次氯酸不稳定，容易分解放出氧气。当氯水受到日光照射时，次氯酸分解速率加快。



(2) 次氯酸是一种强氧化剂，能杀死水里的病菌，所以，自来水常用氯气来杀菌消毒。

次氯酸的强氧化性还能使某些染料和有机色素褪色，即可作棉、麻和纸张等的漂白剂。



(3) 次氯酸是一元弱酸，酸性弱于碳酸。

几种漂白剂的比较

漂白剂	氯水(HClO)	H ₂ O ₂ , 漂白粉, 漂白液	Na ₂ O ₂	SO ₂	活性炭
漂白原理	氧化漂白	氧化漂白	氧化漂白	化合漂白	吸附漂白
品红溶液	褪色	褪色	褪色	褪色	褪色
紫色石蕊	先变红后褪色	褪色	先变蓝后褪色	只变红不褪色	褪色

HCl 与 HClO 的酸性:

盐酸可与 NaHCO₃, CaCO₃ 等反应，而 HClO 不与 NaHCO₃, CaCO₃ 反应。

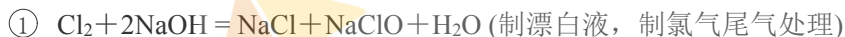
新制氯水中的微粒：三分子 H₂O, Cl₂, HClO；四离子 H⁺, Cl⁻, ClO⁻, OH⁻。

从多到少：H₂O > Cl₂ > H⁺ > Cl⁻ > HClO > ClO⁻ > OH⁻

久置氯水中的微粒：一分子 H₂O；三离子 H⁺, Cl⁻, OH⁻。

从多到少：H₂O > H⁺ > Cl⁻ > OH⁻

4. 与碱的反应



漂白原理：



消毒液(粉)不宜长时间保存，而且要密封保存，使之与空气隔离。

5. 氧化性:



氯化氢

1. 氯化氢是一种无色有刺激性气味的气体，密度比空气大，极易溶于水，可用于做喷泉实验。标准状况下，1 体积水中能溶解 500 体积的氯化氢气体，故氯化氢在空气中易形成白雾。

【拓展】干燥的氯化氢化学性质较稳定，一般不与干燥的铁等金属反应。

2. 氯化氢的制法



【拓展】因 HCl 极易溶于水，故不能用 NaCl 溶液制备，而要用 NaCl 固体。

(2) 装置：固液加热制气装置

(3) 收集：向上排空气法

(4) 干燥: 浓 H_2SO_4 或 P_2O_5

(5) 检验: $\text{HCl} + \text{NH}_3 = \text{NH}_4\text{Cl(s)}$ (可产生白烟, 可用做 NH_3 和 HCl 气体的互检).

(6) 尾气的处理: 在发生装置末端连接一个倒扣的漏斗, 用水或 NaOH 溶液吸收。

例题讲解

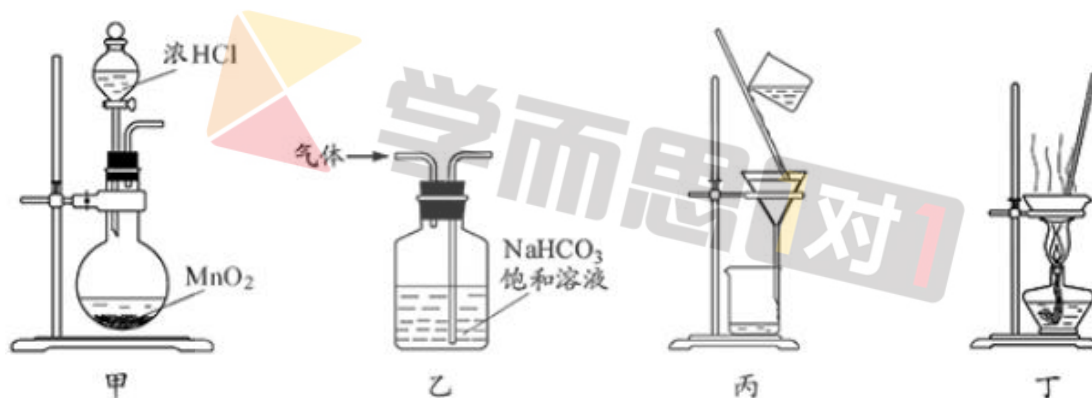
【例 1】 一定条件下磷与干燥氯气反应, 若 0.25g 磷消耗掉 314mL 氯气 (标准状况), 则产物中 PCl_3 与 PCl_5 的物质的量之比接近于

- A. 1: 2 B. 2: 3 C. 3: 1 D. 5: 3

【解析】 设 $n(\text{PCl}_3) = X \text{ mol}$, $n(\text{PCl}_5) = Y \text{ mol}$, 由 P 元素守恒有: $X + Y = 0.25/31 \approx 0.008 \dots\dots ①$; 由 Cl 元素守恒有 $3X + 5Y = (0.314 \times 2) / 22.4 \approx 0.028 \dots\dots ②$, 联立之可解得: $X = 0.006, Y = 0.002$ 故选 C。考查学生的基本化学计算能力, 涉及一些方法技巧的问题, 还涉及到过量问题等根据化学方程式的计算等

【答案】 C

【例 2】 下列装置应用于实验室制氯气并回收氯化锰的实验, 能达到实验目的的是



- A. 用装置甲制取氯气
B. 用装置乙除去氯气中的少量氯化氢
C. 用装置丙分离二氧化锰和氯化锰溶液
D. 用装置丁蒸干氯化锰溶液制 $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

【来源】 2014 江苏卷

【答案】 C

【例 3】 在探究新制饱和氯水成分的实验中, 下列根据实验现象得出的结论不正确的是

- A. 氯水的颜色呈浅绿色, 说明氯水中含有 Cl_2
B. 向氯水中滴加硝酸酸化的 AgNO_3 溶液, 产生白色沉淀, 说明氯水中含有 Cl^-
C. 向氯水中加入 NaHCO_3 粉末, 有气泡产生, 说明氯水中含有 H^+
D. 向 FeCl_2 溶液中滴加氯水, 溶液颜色变成棕黄色, 说明氯水中含有 HClO

【来源】 2014 江苏卷

【答案】 D

【例 4】 N_A 表示阿伏伽德罗常数，下列叙述正确的是

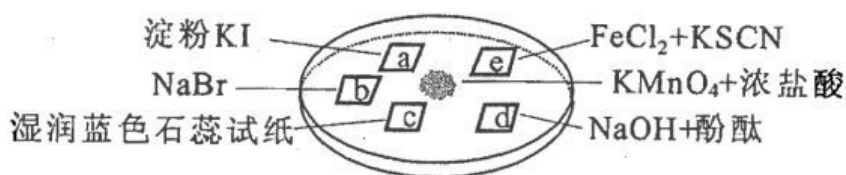
- A. 1 mol FeI_2 与足量氯气反应时转移的电子数为 $2 N_A$
- B. 2 L 0.5 mol/L 硫酸钾溶液中阴离子所带电荷数为 N_A
- C. 1 mol Na_2O_2 固体中含离子总数为 $4 N_A$
- D. 丙烯和环丙烷组成的 42 g 混合气体中氢原子的个数为 $6 N_A$

【来源】2014 大纲卷

【答案】D

【例 5】 下图所示是验证氯气性质的微型实验，a、b、d、e 是浸有相关溶液的滤纸。向 $KMnO_4$ 晶体滴加一滴浓盐酸后，立即用另一培养皿扣在上面。

已知： $2KMnO_4 + 16HCl(浓) \rightarrow 2KCl + 5Cl_2 \uparrow + 2MnCl_2 + 8H_2O$



对实验现象的“解释或结论”正确的是

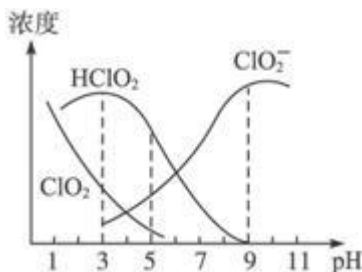
选项	实验现象	解释或结论
A	a 处变蓝，b 处变红棕色	氧化性： $Cl_2 > Br_2 > I_2$
B	c 处先变红，后褪色	氯气与水生成了酸性物质
C	d 处立即褪色	氯气与水生成了漂白性物质
D	e 处变红色	还原性： $Fe^{2+} > Cl^-$

【来源】2012 · 上海.

【解析】A 项，由实验现象不能说明氧化性： $Br_2 > I_2$ ；B 项，由实验现象还可以说明氯气与水生成了漂白性物质；C 项，氯气与水生成酸性物质也可出现对应的实验现象。

【答案】D

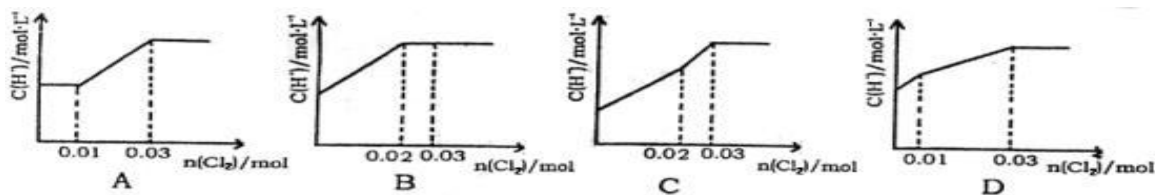
【例 6】 印染工业常用亚氯酸钠 ($NaClO_2$) 漂白织物。亚氯酸钠在溶液中可生成 ClO_2 、 $HClO_2$ 、 ClO_2^- ，其中 $HClO_2$ 是漂白剂的有效成分， ClO_2 是有毒气体。各组分含量随 pH 变化情况如图所示，由图可知，使用该漂白剂的最佳 pH 为



- A. 3.0
- B. 4.0-4.5
- C. 6.5-7.0
- D. 9.0

【答案】B

【例 7】 将 0.03 mol Cl_2 缓缓通入含 0.02 mol H_2SO_3 和 0.02 mol HBr 的混合溶液中（忽略溶液体积的变化）。溶液中 $c(H^+)$ 与通入的 Cl_2 的物质的量的关系图中，正确的是



【答案】B

【例 8】 PbO_2 与浓盐酸共热生成黄绿色气体，反应的化学方程式为_____。

【来源】2014 新课标 2

【答案】 $\text{PbO}_2 + 4\text{HCl}(\text{浓}) \xrightarrow{\Delta} \text{PbCl}_2 + \text{Cl}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$

【例 9】 PbO_2 可由 PbO 与次氯酸钠反应制得，反应的离子方程式为_____。

【来源】2014 新课标 2

【答案】 $\text{PbO} + \text{ClO}^- = \text{PbO}_2 + \text{Cl}^-$

【例 10】用 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 NaOH 溶液制备适量 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 沉淀，并多次用蒸馏水洗涤沉淀，判断沉淀洗净的实验操作和现象是_____。

【来源】2014 大纲卷

【答案】取少量洗涤液、加入稀硝酸、再加 AgNO_3 溶液、无白色混浊出现

【例 11】某科研小组用 MnO_2 和浓盐酸制备 Cl_2 时，利用刚吸收过少量 SO_2 的 NaOH 溶液对其尾气进行吸收处理。

(1) 请完成 SO_2 与过量 NaOH 溶液反应的化学方程式： $\text{SO}_2 + 2\text{NaOH} = \underline{\hspace{2cm}}$ 。

(2) 反应 $\text{Cl}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_3 + 2\text{NaOH} = 2\text{NaCl} + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ 中的还原剂为_____。

(3) 吸收尾气一段时间后，吸收液（强碱性）中肯定存在 Cl^- 、 OH^- 和 SO_4^{2-} 。请设计实验，探究该吸收液中可能存在的其他阴离子（不考虑空气的 CO_2 的影响）。

① 提出合理假设。

假设 1：只存在 SO_3^{2-} ；假设 2：既不存在 SO_3^{2-} 也不存在 ClO^- ；假设 3：_____。

② 设计实验方案，进行实验。请在答题卡上写出实验步骤以及预期现象和结论。

限选实验试剂： $3\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 、 $0.01\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KMnO}_4$ 、淀粉-KI 溶液、紫色石蕊试液。

实验步骤	预期现象和结论
步骤 1：取少量吸收液于试管中，滴加 $3\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 至溶液呈酸性，然后将所得溶液分置于 A、B 试管中。	
步骤 2：	
步骤 3：	

【解析】(1) NaOH 过量，故生成的是正盐： $\text{SO}_2 + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ 。

(2) S 元素的价态从 $+4 \rightarrow +6$ ，失去电子表现还原性，故还原剂为 Na_2SO_3 。

(3)①很明显，假设 3 两种离子都存在。

②加入硫酸的试管，若存在 SO_3^{2-} 、 ClO^- ，分别生成了 H_2SO_3 和 HClO ；在 A 试管中滴加紫色石蕊试液，若先变红后退色，证明有 ClO^- ，否则无；在 B 试管中滴加 $0.01\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{KMnO}_4$ 溶液，若紫红色退去，证明有 SO_3^{2-} ，否则无。

【答案】(1) $\text{Na}_2\text{SO}_3+\text{H}_2\text{O}$ (2) Na_2SO_3 (3) ① SO_3^{2-} 、 ClO^- 都存在

②

实验步骤	预期现象和结论
步骤 1：取少量吸收液于试管中，滴加 $3\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$ 至溶液呈酸性，然后将所得溶液分置于 A、B 试管中	若先变红后退色，证明有 ClO^- ，否则无
步骤 2：在 A 试管中滴加紫色石蕊试液	
步骤 3：在 B 试管中滴加 $0.01\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{KMnO}_4$ 溶液	



自检自查必考点

卤族元素：

1. 卤素及化合物的性质比较：

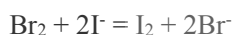
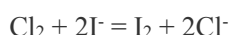
		氟	氯	溴	碘
单质物理性质	状态	气	气（易液化）	液（易挥发）	固（易升华）
	熔、沸点	熔、沸点逐渐升高			
	颜色	淡黄绿色	黄绿色	红棕色	紫黑色
	密度	密度逐渐增大			
X_2 与 H_2 化合	条件	冷暗处	光照	加热	持续加热
	程度	剧烈爆炸	爆炸	缓慢	化合同时分解
X_2 与 H_2O 化合	反应	$2\text{F}_2+2\text{H}_2\text{O}=4\text{HF}+\text{O}_2$	$\text{X}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{HX} + \text{HXO}$		
	程度	剧烈	缓慢	微弱	极弱
水溶性		反应生成氢氟酸	水溶性依次减小，有机溶剂中溶解性依次增大		
化合价		只有 -1 价	有 -1、+1、+3、+5、+7 等		
含氧酸	化学式	无含氧酸	有 HXO 、 HXO_2 、 HXO_3 、 HXO_4 等		
卤化银	颜色	AgF （白）	AgCl （白）	AgBr （淡黄）	AgI （黄）
	水溶性	易溶	均难溶，且溶解度依次减小		
	感光性	难分解	见光均易分解，且感光性逐渐增强		

2. 卤素元素的有关特性：

(1) F_2 遇水发生置换反应，生成 HF 并放出 O_2 。

- (2) HF 是弱酸、剧毒，但能腐蚀玻璃 $4\text{HF} + \text{SiO}_2 = \text{SiF}_4\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ ；HF 由于形成分子间氢键相互缔合，沸点反常的高。
- (3) 溴是唯一的液态非金属，易挥发，少量的液溴放在棕色细口瓶加水形成水封放在冷暗处保存。
- (4) 碘易升华，遇淀粉显蓝色；碘的氧化性较弱，它与变价金属反应时生成低价化合物。
- (5) AgX 中只有 AgF 溶于水，且不具有感光性； CaX_2 中只有 CaF_2 难溶； AgBr 可做感光材料，如照相机底片； AgI 也可做感光材料，还可以用于人工降雨。

3. 卤素间的置换反应及 X^- 离子的检验：



结论：氧化性： $\text{Cl}_2 > \text{Br}_2 > \text{I}_2$ ；还原性： $\text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^-$

(2) 溴和碘在不同溶剂中所生成溶液（由稀到浓）的颜色变化

	水	有机溶剂
Br_2	黄 → 橙	橙红
I_2	深黄 → 褐	紫红

(3) X^- 离子的检验

- ① F^- 的检验：+稀硫酸+玻璃片 → 产生的气体能腐蚀玻璃片
- ② Cl^- 的检验：+ $\text{AgNO}_3 + \text{HNO}_3$ → 白色沉淀
- ③ Br^- 的检验：+ $\text{AgNO}_3 + \text{HNO}_3$ → 浅黄色沉淀
+ 氯的 CCl_4 （或苯）溶液 → 分层，下层为橙红色（苯：上层为橙红色）
- ④ I^- 的检验：+ 淀粉溶液+氯水（或溴水） → 溶液变蓝
+ $\text{AgNO}_3 + \text{HNO}_3$ → 黄色沉淀
+ 氯（或溴）的 CCl_4 （或苯）溶液 → 分层，下层为紫红色（苯：上层为紫红色）

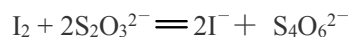
4. 海水中提溴

- a、氯化：酸化海水，在 $\text{pH}=3.5$ 的条件下氧化 Br^-
- b、吹出：用空气或水蒸气将含 Br_2 的溶液吹起；
- c、吸收：为了从空气中回收溴，使用 SO_2 做还原剂 $\text{SO}_2 + \text{Br}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{HBr} + \text{H}_2\text{SO}_4$
- d、再次氯化：得到粗溴。

5. 食盐中碘元素的测定原理：

方案一： $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 6\text{KI} + 7\text{H}_2\text{SO}_4 = 3\text{I}_2 + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ （绿色）+ $4\text{K}_2\text{SO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$ 析出的 I_2 ，用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液滴定，淀粉溶液作指示剂，反应为： $\text{I}_2 + 2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 2\text{NaI} + \text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$ 淀粉作指示剂。滴定至蓝色消失，溶液呈亮绿色且半分钟不褪色为终点。

方案二：由于加碘食盐中碘元素绝大部分是以 IO_3^- 存在，少量的是以 I^- 形式存在。食盐溶于水后，在酸性条件下，加入碘化钾， I^- 与 IO_3^- 反应析出 I_2 ，然后用标准的硫代硫酸钠滴定 I_2 ，从而确定碘元素的含量。



即: $I \sim KIO_3 \sim 3I_2 \sim 6Na_2S_2O_3$

例题讲解

【例 12】取相同体积的 KI、 Na_2S 和 $FeBr_2$ 溶液分别通入足量 Cl_2 ，当反应恰好完成时，消耗 Cl_2 的体积相同（同温同压下），则 KI、 Na_2S 、 $FeBr_2$ 溶液的物质的量浓度之比为

- A. 1:1:2 B. 2:1:3 C. 6:3:2 D. 3:2:1

【答案】C

【例 13】实验：

- ①向 2 mL $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaBr 溶液中通入少量氯气，溶液变为黄色；
- ②取①所得溶液滴加到淀粉 KI 试纸上，试纸变蓝；
- ③向①所得溶液继续通入氯气，溶液由黄色变成橙色。

下列分析不正确的是

- A. 仅根据实验①能说明还原性: $Br^- > Cl^-$
 B. 仅根据实验②能说明氧化性: $Br_2 > I_2$
 C. 上述实验验证了 Cl_2 、 Br_2 、 I_2 的氧化性相对强弱
 D. 向实验③所得溶液加 CCl_4 ，充分振荡，下层为橙红色

【来源】2014 海淀一模

【答案】B

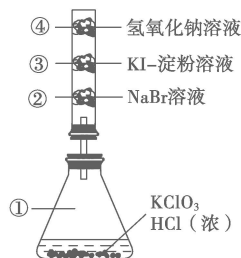
【例 14】氯化碘 (ICl) 的化学性质跟氯气相似，预计它跟水反应的生成物是

- A. HI 和 HClO B. HCl 和 HIO C. $HClO_3$ 和 HIO D. HClO 和 HIO

【答案】B

【例 15】已知常温下氯酸钾与浓盐酸反应放出氯气，现按下图进行卤素的性质实验。玻璃管内分别装有滴有不同溶液的白色棉球，反应一段时间后，对图中指定部分颜色描述正确的是

	①	②	③	④
A	黄绿色	橙色	蓝色	白色
B	无色	橙色	紫色	白色
C	黄绿色	橙色	蓝色	无色
D	黄绿色	无色	紫色	白色



【答案】A

【例 16】向盛有 KI 溶液的试管中加入少许 CCl_4 后滴加氯水， CCl_4 层变成紫色。如果继续向试管中滴加氯水，振荡， CCl_4 层会逐渐变浅，最后变成无色。

完成下列填空：

1) 写出并配平 CCl_4 层由紫色变成无色的化学反应方程式(如果系数是 1，不用填写)：



2) 整个过程中的还原剂是_____。

3) 把 KI 换成 KBr，则 CCl_4 层变为_____色；继续滴加氯水， CCl_4 层的颜色没有变化。 Cl_2 、 HIO_3 、 $HBrO_3$ 氧化性由强到弱的顺序是_____。

4)加碘盐中含碘量为 $20\text{mg} \sim 50\text{mg} / \text{kg}$ 。制取加碘盐(含 KIO_3 的食盐) 1000kg ，若 KI 与 Cl_2 反应制 KIO_3 ，至少需要消耗 Cl_2 _____ L(标准状况，保留 2 位小数)。

【答案】1) $\text{I}_2 + 5\text{Cl}_2 + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{HIO}_3 + 10\text{HCl}$;

2) KI 、 I_2 ;

3) 橙红、 $\text{HBrO}_3 > \text{Cl}_2 > \text{HIO}_3$;

4) 10.58。

