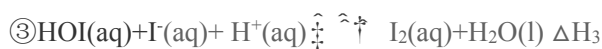
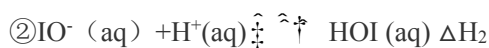
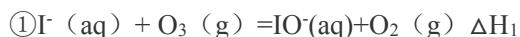


卤族元素及其化合物综合与探究

例题讲解

【例 1】大气中的部分碘源于 O_3 对海水中 I^- 的氧化。将 O_3 持续通入 NaI 溶液中进行模拟研究。

(1) O_3 将 I^- 氧化成 I_2 的过程由 3 步反应组成：

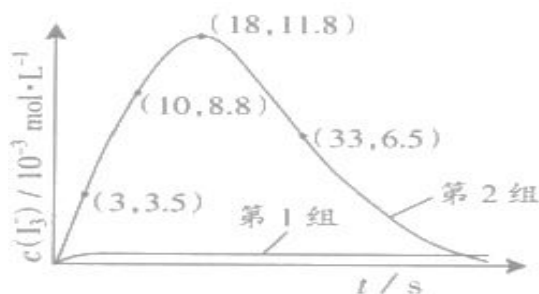


总反应的化学方程式为 _____，其反应 $\Delta H =$ _____。

(2) 在溶液中存在化学平衡： $I_2 (aq) + I^- (aq) \rightleftharpoons I_3^- (aq)$ ，其平衡常数表达式为 _____。

(3) 为探究 Fe^{2+} 对氧化 I^- 反应的影响（反应体系如图 13），某研究小组测定两组实验中 I_3^- 浓度和体系 pH，结果见图 14 和下表。

编号	反应物	反应前 pH	反应后 pH
第 1 组	$O_3 + I^-$	5.2	11.0
第 2 组	$O_3 + I^- + Fe^{2+}$	5.2	4.1



第 1 组实验中，导致反应后 pH 升高的原因是 _____。

图 13 中的 A 为 _____ 由 Fe^{3+} 生成 A 的过程能显著提高 I^- 的转化率，原因是 _____。

③ 第 2 组实验进行 18s 后， I_3^- 下降。导致下降的直接原因有双选 _____。

A. $c(H^+)$ 减小 B. $c(I^-)$ 减小 C. $I_2(g)$ 不断生成 D. $c(Fe^{3+})$ 增加

(4) 据图 14，计算 3-13s 内第 2 组实验中生成 I_3^- 的平均反应速率（写出计算过程，结果保留两位有效数字）。

【来源】2013 年广东卷

【答案】(1) $O_3(g) + 2I^-(aq) + 2H^+(aq) = O_2(g) + I_2(aq) + H_2O(l) \quad \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$

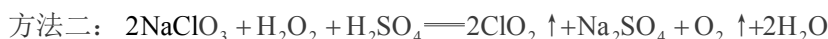
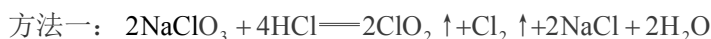
$$(2) K = \frac{c(I_3^-)}{c(I_2) \cdot c(I^-)}$$

(3) ① H^+ 被消耗, 其浓度降低; ② Fe^{3+} 结合氢氧根生成氢氧化铁沉淀, 增大了氢离子浓度, 使反应向右移动, 使 $c(I^-)$ 减小; ③BD

$$(4) v_{(I_3^-)} = \frac{8.3 \text{ mol/L}}{15 \text{ s}} = 0.55 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

【例2】二氧化氯(ClO_2)是一种在水处理等方面有广泛应用的高效安全消毒剂。与 Cl_2 相比, (ClO_2)不但具有更显著地杀菌能力, 而且不会产生对人体有潜在危害的有机氯代物。

(1) 在 ClO_2 的制备方法中, 有下列两种制备方法:



用方法二制备的 ClO_2 更适合用于饮用水的消毒, 其主要原因是_____。

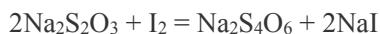
(2) 用 ClO_2 处理过的饮用水 (pH 为 5.5~6.5) 常含有一定量对人体不利的亚氯酸根离子 (ClO_2^-)。2001 年我国卫生部规定,

饮用水 ClO_2^- 的含量应不超过 0.2mg/L。饮用水中 ClO_2 、 ClO_2^-

的含量可用连续碘量法进行测定。 ClO_2 被 I^- 还原为 ClO_2^- 、

Cl^- 的转化率与溶液 pH 的关系如右图所示。当 $pH \leq 2.0$ 时,

ClO_2^- 也能被 I^- 完全还原成 Cl^- 。反应生成的 I_2 用标准 $Na_2S_2O_3$ 溶液滴定:



①请写出 $pH \leq 2.0$ 时, ClO_2^- 与 I^- 反应的离子方程式_____。

②请完成相应的实验步骤:

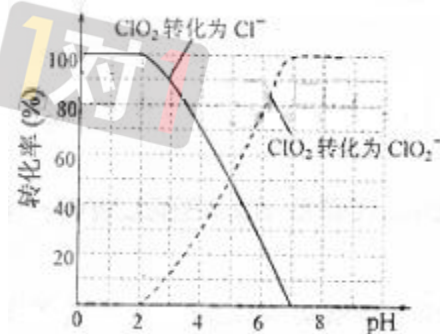
步骤 1: 准确量取 V mL 水样加入到锥形瓶中。

步骤 2: 调节水样的 pH 为 7.0~8.0

步骤 3: 加入足量的 KI 晶体。

步骤 4: 加少量淀粉溶液, 用 $cmol/L Na_2S_2O_3$ 溶液滴定至终点, 消耗 $Na_2S_2O_3$ 溶液 V_1 mL。

步骤 5: _____。



步骤 6: 再用 $c\text{mol/LNa}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液滴定至终点, 消耗 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液 $V_2\text{ mL}$ 。

③根据上述分析数据, 该水样中的 ClO_2^- 的浓度为_____mg/L (用含字母的代数式表示)。

④若饮用水中 ClO_2^- 的含量超标, 可向其中加入适量的 Fe^{2+} 将 ClO_2^- 还原成 Cl^- , 该反应的氧化产物是_____ (填化学式)

【答案】(1) 方法二制备的 ClO_2 中不含 Cl_2

(2) ① $\text{ClO}_2^- + 4\text{H}^+ + 4\text{I}^- = \text{Cl}^- + 2\text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ ②调节溶液的 $\text{pH} \leq 2.0$

③ $\frac{c(V_2 - 4V_1)}{4V}$ ④ $\text{Fe}(\text{OH})_3$

【例 3】食盐中含有一定量的镁、铁等杂质, 加碘盐中碘的损失主要是由于杂质、水分、空气中的氧气以及光照、受热而引起的。已知:

氧化性: $\text{IO}_3^- > \text{Fe}^{3+} > \text{I}_2$; 还原性: $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} > \text{I}^-$

$3\text{I}_2 + 6\text{OH}^- = \text{IO}_3^- + 5\text{I}^- + 3\text{H}_2\text{O}$; $\text{KI} + \text{I}_2 \rightleftharpoons \text{KI}_3$

(1) 某学习小组对加碘盐进行如下实验: 取一定量某加碘盐(可能含有 KIO_3 、 KI 、 Mg^{2+} 、 Fe^{3+}), 用适量蒸馏水溶解, 并加稀盐酸酸化, 将所得溶液分为 3 份。第一份试液中滴加 KSCN 溶液后显红色; 第二份试液中加入足量 KI 固体, 溶液显淡黄色, 用 CCl_4 萃取, 下层溶液显紫红色; 第三份试液中加入适量 KIO_3 固体后, 滴加淀粉试剂, 溶液不变色。

①加 KSCN 溶液显红色, 该红色物质是_____ (用化学式表示); CCl_4 中显紫红色的物质是_____ (用电子式表示)。

②第二份试液中加入足量 KI 固体后, 反应的离子方程式为_____、_____。

(2) KI 作为加碘剂的食盐在保存过程中, 由于空气中氧气的作用, 容易引起碘的损失。

写出潮湿环境下 KI 与氧气反应的化学方程式: _____。

将 I_2 溶于 KI 溶液, 在低温条件下, 可制得 $\text{KI}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。该物质作为食盐加碘剂是否合适? _____ (填“是”或“否”), 并说明理由_____。

(3) 为了提高加碘盐(添加 KI) 的稳定性, 可加稳定剂减少碘的损失。下列物质中有可能作为稳定剂的是_____。

A. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ B. AlCl_3 C. Na_2CO_3 D. NaNO_2

(4) 对含 Fe^{2+} 较多的食盐(假设不含 Fe^{3+}), 可选用 KI 作为加碘剂。请设计实验方案, 检验该加碘盐中的 Fe^{2+} 。_____。

【答案】(1) ① $\text{Fe}(\text{SCN})_3$; $\text{I}:\ddot{\text{I}}:\ddot{\text{I}}:$;



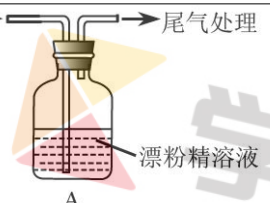
否; KI_3 受热或潮解后产生 KI 和 I_2 , KI 易被 O_2 氧化, I_2 易升华。

(3) AC。

(4) 方法 I: 取适量食盐, 加水溶解, 滴加足量氯水(或 H_2O_2), 再加 KSCN 溶液至过量, 若显血红色说明有 Fe^{2+} 。

方法 II: 取适量食盐加水溶解, 加入 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 溶液, 有蓝色沉淀说明有 Fe^{2+} 。

【例 4】某学生对 SO_2 与漂粉精的反应进行实验探究:

操作	现象
取 4g 漂粉精固体, 加入 100mL 水	部分固体溶解, 溶液略有颜色
过滤, 测漂粉精溶液的 pH	pH 试纸先变蓝 (约为 12), 后褪色
持续通入 SO_2 	I. 液面上方出现白雾; II. 稍后, 出现浑浊, 溶液变为黄绿色; III. 稍后, 产生大量白色沉淀, 黄绿色褪去。

(1) Cl_2 和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 制取漂粉精的化学方程式是_____。

(2) pH 试纸颜色的变化说明漂粉精溶液具有的性质是_____。

(3) 向水中持续通入 SO_2 未观察到白雾。推测现象 I 的白雾由 HCl 小液滴组成。进行如下实验:

a. 用湿润的碘化钾淀粉试纸检验白雾, 无变化;

b. 用酸化的 AgNO_3 溶液检验白雾。产生白色沉淀。

①实验 a 的目的是_____。

②由实验 a、b 不能判断白雾中含有 HCl , 理由是_____。

(4) 现象 II 中溶液变为黄绿色的可能原因: 随溶液酸性的增强, 漂粉精的有效成份和 Cl^- 发生反应, 通过进一步实验确认了这种可能性, 其实验方案是_____。

(5) 将 A 瓶中混合物过滤、洗涤, 得到沉淀 X。

①向沉淀 X 加入稀 HCl 无明显变化, 取上层清液, 加入 BaCl_2 溶液, 产生白色沉淀, 则沉淀 X 中含有的物质是_____。

②用离子方程式解释现象 III 中黄绿色褪去的原因: _____。

【来源】2013 年北京卷

【答案】(1) $\text{Cl}_2 + 2\text{Ca}(\text{OH})_2 = \text{CaCl}_2 + \text{Ca}(\text{ClO})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

(2) 碱性、漂白性

(3) ①检验白雾中是否含有 Cl_2 ，排除 Cl_2 干扰；②白雾中混有 SO_2 ， SO_2 可以酸化的 AgNO_3 反应生成白色的程度

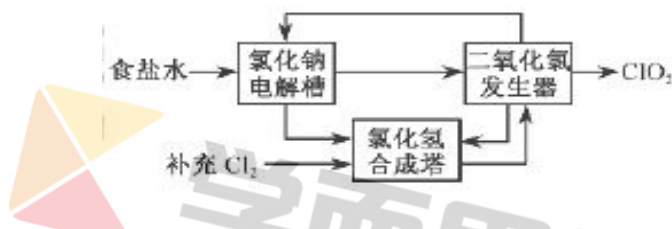
(4) 向漂白精溶液中逐滴加入硫酸，观察溶液是否变为黄绿色

(5) ① CaSO_4 ；② $\text{Cl}_2 + \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{SO}_4^{2-} + 2\text{Cl}^- + 4\text{H}^+$

【例 5】二氧化氯 (ClO_2) 是一种高效、广谱、安全的杀菌、消毒剂。

(1) 氯化钠电解法是一种可靠的工业生产 ClO_2 方法。

①用于电解的食盐水需先除去其中的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 SO_4^{2-} 等杂质。其次除杂操作时，往粗盐水中先加入过量的_____ (填化学式)，至沉淀不再产生后，再加入过量的 Na_2CO_3 和 NaOH ，充分反应后将沉淀一并滤去。经检测发现滤液中仍含有一定量的 SO_4^{2-} ，其原因是_____【已知： $K_{\text{sp}}(\text{BaSO}_4) = 1.1 \times 10^{-10}$ $K_{\text{sp}}(\text{BaCO}_3) = 5.1 \times 10^{-9}$ 】



②该法工艺原理如上。其过程是将食盐水在特定条件下电解得到的氯酸钠 (NaClO_3) 与盐酸反应生成 ClO_2 。工艺中可以利用的单质有_____ (填化学式)，发生器中生成 ClO_2 的化学方程式为_____。

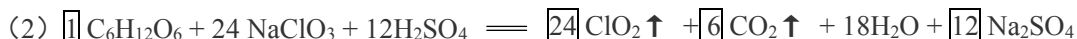
(2) 纤维素还原法制 ClO_2 是一种新方法，其原理是：纤维素水解得到的最终产物 D 与 NaClO_3 反应生成 ClO_2 。完成反应的化学方程式：



(3) ClO_2 和 Cl_2 均能将电镀废水中的 CN^- 氧化为无毒的物质，自身被还原为 Cl^- 。处理含 CN^- 相同时的电镀废水，所需 Cl_2 的物质的量是 ClO_2 的_____倍

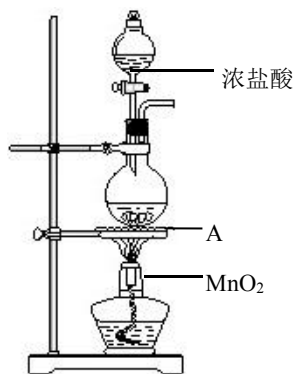
【来源】2013 年福建卷

【答案】(1) ① BaCl_2 BaSO_4 和 BaCO_3 的 K_{sp} 相差不大，当溶液中存在大量 CO_3^{2-} 时， $\text{BaSO}_4(\text{s})$ 会部分转化为 $\text{BaCO}_3(\text{s})$ (或其它合理答案)



(3) 2.5

【例 6】研究小组用下图装置制取 Cl_2 ，证明产生的气体中含有 HCl 。



(1) 仪器 A 的名称为_____；A 中反应的离子方程式为_____。

(2) 甲同学将 A 中产生的气体通入下列溶液：

实验序号	试剂	现象
a	紫色石蕊溶液	_____
b	AgNO_3 溶液	出现白色沉淀

①实验 a 中的现象为_____。

②不能证明产生的气体中含有 HCl 的实验是_____（填字母序号）。

(3) 已知将 HCl 气体通入饱和食盐水中会有白色固体析出。乙同学将 A 中产生的气体通入饱和食盐水中，有白色固体析出，但该实验不能证明气体中含有 HCl ，结合化学用语解释其原因：_____。

(4) 已知： $2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{I}_2 \rightleftharpoons \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2\text{I}^-$ 。丙同学将 A 中产生的气体通入蒸馏水中，得到溶液 X，进行以下实验证明气体中含有 HCl 。

I. 测定 X 中溶解的 Cl_2 。取 25.00 mL 溶液 X，加入过量 KI 溶液，然后用 $0.04 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液滴定生成的 I_2 ，达滴定终点时消耗 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液 V mL。

II. 测定 X 中 Cl 元素总量。另取 25.00 mL 溶液 X，选用适当的还原剂将溶解的 Cl_2 全部还原为 Cl^- ，再用 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{AgNO}_3$ 溶液滴定所得溶液中的 Cl^- 。

① X 中的 HClO 不会影响 I 的测定结果，原因是_____。

② 由 I、II 中实验数据可证明 A 中产生的气体中含有 HCl ，则 II 中消耗 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{AgNO}_3$ 溶液的体积应大于_____mL（用含 V 的代数式表示）。

【来源】2014 海淀二模

【答案】

(1) 圆底烧瓶 (1 分) $\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{Cl}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O} + \text{Mn}^{2+}$

(2) ①溶液先变红再褪色 ②a、b

(3) $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCl} + \text{HClO}$, Cl_2 溶于水后使得溶液中的 $c(\text{Cl}^-)$ 增大, 也能析出晶体。

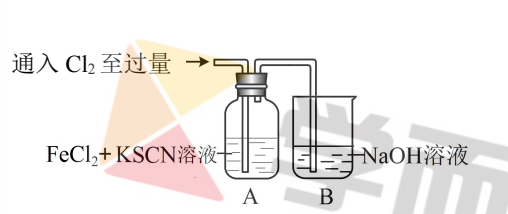
(4) (3 分)

①答案一: 生成 1 mol HClO 需消耗 1 mol Cl_2 (1 分), HClO 也有氧化性, 1 mol HClO 和 1 mol Cl_2 均能将 2 mol KI 氧化成 I_2 (2 分)。

答案二: $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCl} + \text{HClO}$, Cl_2 发生反应时, 上述平衡逆向移动, 相当于 Cl_2 全部参与氧化 I^- 的反应。

②0.4V

【例 7】甲学生对 Cl_2 与 FeCl_2 和 KSCN 混合溶液的反应进行实验探究。

操 作	现 象
 通入 Cl_2 至过量 $\text{FeCl}_2 + \text{KSCN}$ 溶液 A NaOH 溶液 B	I. A 中溶液变红 II. 稍后, 溶液由红色变为黄色

(1) B 中反应的离子方程式是_____。

(2) A 中溶液变红的原因是_____。

(3) 为了探究现象 II 的原因, 甲同学进行如下实验。

①取 A 中黄色溶液于试管中, 加入 NaOH 溶液, 有红褐色沉淀生成, 则溶液中一定存在_____。

②取 A 中黄色溶液于试管中, 加入过量的 KSCN 溶液, 最终得到红色溶液。

甲同学的实验证明产生现象 II 的原因是 SCN^- 与 Cl_2 发生了反应。

(4) 甲同学猜想 SCN^- 可能被 Cl_2 氧化了, 他又进行了如下研究。

资料显示: SCN^- 的电子式为 $[\text{:}\ddot{\text{S}}\text{:C}\text{:}\ddot{\text{N}}\text{:}]^-$ 。

①甲同学认为 SCN^- 中碳元素没有被氧化, 理由是_____。

②取 A 中黄色溶液于试管中, 加入用盐酸酸化的 BaCl_2 溶液, 产生白色沉淀, 由此证明 SCN^- 中被氧化的元素是_____。

③通过实验证明了 SCN^- 中氮元素转化为 NO_3^- , 他的实验方案是_____。

④若 SCN^- 与 Cl_2 反应生成 1 mol CO_2 , 则转移电子的物质的量是_____mol。

【来源】2014 东城二模

【答案】



(2) Fe^{2+} 被 Cl_2 氧化生成 Fe^{3+} , Fe^{3+} 与 SCN^- 反应生成红色的, 所以溶液变红

(3) ① Fe^{3+}

(4) ① SCN^- 中的碳元素是最高价态+4 价

② 硫元素

③ 取足量铜粉于试管中, 加入 A 中黄色溶液和一定量的稀盐酸, 加热, 观察到试管上方有红棕色气体生成, 证明 A 中存在, SCN^- 中氮元素被氧化成

④ 16

【例 8】 Cl_2 是一种重要的化工原料。

(1) 电解饱和 NaCl 溶液获得 Cl_2 的化学方程式是_____。

(2) 为便于储存, 要将氯气液化[$\text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{Cl}_2(\text{l})$], 应采取的措施是_____ (写出一条即可)。

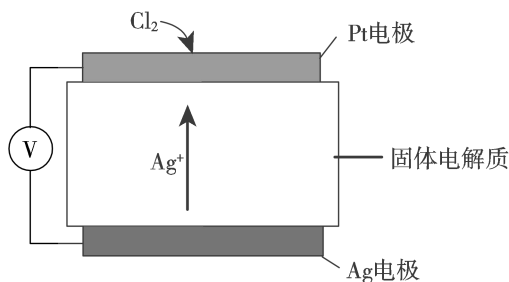
(3) 液氯储存区贴有的说明卡如下 (部分):

危险性	
储运要求	远离金属粉末、氨、烃类、醇更物质; 设置氯气检测仪
泄漏处理	NaOH 、 NaHSO_3 溶液吸收
包装	钢瓶

① 用离子方程式表示“泄漏处理”中 NaHSO_3 溶液的作用_____。

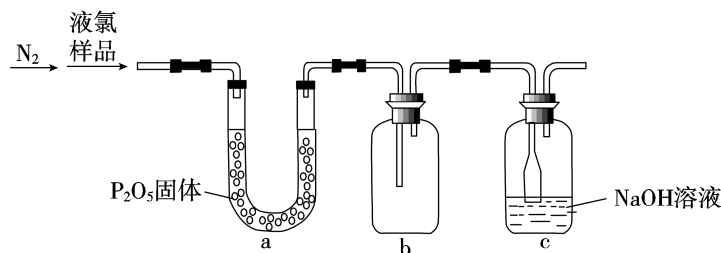
② 若液氯泄漏后遇到苯, 在钢瓶表面氯与苯的反应明显加快, 原因是_____。

③ 氯气含量检测仪工作原理示意图如下:



Cl_2 在 Pt 电极放电的电极反应式是_____。

(4) 质量标准要求液氯含水量 (以 1 g 氯气含水的质量计) $< 0.4 \text{ mg}$, 含水量超标会严重腐蚀钢瓶。液氯含水量的测定装置如下图所示:



(已知: $\text{P}_2\text{O}_5 + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_3\text{PO}_4$; Cl_2 与 P_2O_5 不反应。)

① 用离子方程式说明 c 装置的作用_____。

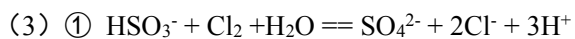
② 检测液氯的含水量，根据上图，需要测定的数据是_____。

【来源】2014 朝阳二模

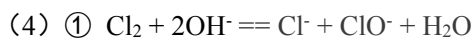
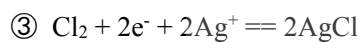
【答案】



(2) 降温 (或加压)



② 铁与氯气反应生成的氯化铁，对氯与苯的反应有催化作用



② 分别测定通液氯样品前后 a、c 的质量

