

高考热点二氧化氯的制备探究试题赏析

浙江省湖州中学 (313000) 于海强

二氧化氯(ClO_2)是国际上公认的高效、广谱、快速、安全的杀菌消毒剂.近些年各地高考以二氧化氯制备为背景的试题出现频率很高.本文简要介绍一下二氧化氯的主要性质特点和常见制备方法,并以2015年高考为例,赏析部分试题,以供读者参考.

一、二氧化氯主要性质与制备方法简介

二氧化氯具有杀菌、漂白、除臭、消毒、保鲜等功能.二氧化氯是一种常温下为黄绿色有强烈刺激性的气体,有类似氯气和硝酸的特殊刺激臭味.液体为红褐色,固体为橙红色.遇热水则分解成次氯酸、氯气、氧气,受光也易分解,其溶液于冷暗处相对稳定.二氧化氯属强氧化剂,能与许多化学物质发生爆炸性反应.对热、震动、撞击和摩擦相当敏感,极易分解发生爆炸.若用空气、二氧化碳、氮气等惰性气体稀释时,爆炸性则降低.因此,二氧化氯的制备方法一直是科学家长期寻求解决的问题.常用的二氧化氯制备方法简要介绍如下.

1. 氯酸钠与浓盐酸反应法

主要采用氯酸钠(NaClO_3)氧化浓盐酸的制备方法,化学反应方程式为: $2\text{NaClO}_3 + 4\text{HCl}(\text{浓}) \rightleftharpoons 2\text{NaCl} + \text{Cl}_2 \uparrow + 2\text{ClO}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$.此法的缺点主要是同时产生了大量的氯气,不仅产率低,而且产品难以分离,同时很有可能造成环境污染.

2. 亚氯酸钠与氯气反应法

将经干燥空气稀释的氯气通入填充有固体亚氯酸钠(NaClO_2)的反应柱内制得.化学反应方程式为: $2\text{NaClO}_2 + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons 2\text{NaCl} + 2\text{ClO}_2$.此法的特点是安全性好,没有产生毒副产品.

3. 草酸还原法

在酸性溶液中用草酸($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$)还原氯酸钠,化学反应方程式为: $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{NaClO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{CO}_2 \uparrow + 2\text{ClO}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $2\text{KClO}_3 + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2 \uparrow + 2\text{ClO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$.此法的最大特点是由于反应过程中生成的二氧化碳的稀释作用,大大提高了生产及储存、运输的安全性.

4. 亚氯酸钠与盐酸反应法

常用的制备高纯二氧化氯的方法,化学反应方程式为: $5\text{NaClO}_2 + 4\text{HCl} \rightleftharpoons 4\text{ClO}_2 + 5\text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O}$,此工艺产物中纯度一般高达95%以上,需要现场制备现场使用.

5. 氯酸钾与二氧化硫反应法

优点是可以利用二氧化硫减少空气污染,化学反应方程式为: $2\text{KClO}_3 + \text{SO}_2 \rightleftharpoons 2\text{ClO}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4$.

6. 氯酸钠与亚硫酸钠反应法

实验室也常用氯酸钠(NaClO_3)和亚硫酸钠(Na_2SO_3)用硫酸酸化,加热制备二氧化氯,化学反应方程式为: $2\text{NaClO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons 2\text{ClO}_2 \uparrow + 2\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$.

二、2015 年高考二氧化氯制备背景试题赏析

例1 (2015年全国新课标Ⅱ理综化学28)二氧化氯(ClO_2 ,黄绿色易溶于水的气体)是高效、低毒的消毒剂,回答下列问题:(1)工业上可用 KClO_3 与 Na_2SO_3 在 H_2SO_4 存在下制得 ClO_2 ,该反应氧化剂与还原剂物质的量之比为____.(2)实验室用 NH_4Cl 、盐酸、 NaClO_2 (亚氯酸钠)为原料,通过以下过程制备 ClO_2 :

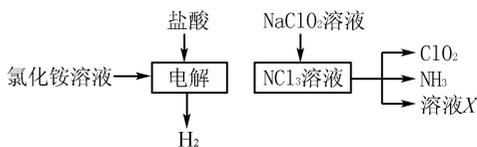


图1

①电解时发生反应的化学方程式为____.②溶液X中大量存在的阴离子有____.③除去 ClO_2 中的 NH_3 可选用的试剂是____(填标号).

a. 水 b. 碱石灰 c. 浓硫酸 d. 饱和食盐水



图2

(3)用图2所示装置可以测定混合气中 ClO_2 的含量:

I. 在锥形瓶中加入足量的碘化钾,用50 mL水溶解后,再加入3 mL稀硫酸;

II. 在玻璃液封装置中加入水,使液面没过玻璃液封管的管口;

III. 将一定量的混合气体通入锥形瓶中吸收;

IV. 将玻璃液封装置中的水倒入锥形瓶中;

V. 用 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫代硫酸钠标准溶液滴定锥形瓶中的溶液($\text{I}_2 + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightleftharpoons 2\text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$),指示剂显示终点时共用去20.00 mL硫代硫酸钠溶液.在此过程中:①锥形瓶内 ClO_2 与碘化钾反应的离子方

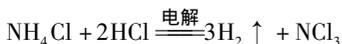
程式为 ____ . ②玻璃液封装置的作用是 ____ . ③V 中加入的指示剂通常为 ____ 滴定至终点的现象是 ____ . ④测得混合气中 ClO_2 的质量为 ____ g.

(4) Cl_2 处理过的饮用水会含有一定量的亚氯酸盐. 若要除去超标的亚氯酸盐, 下列物质最适宜的是 ____ (填标号).

- a. 明矾 b. 碘化钾 c. 盐酸 d. 硫酸亚铁

解析 (1) 根据制备原理, KClO_3 为氧化剂, Na_2SO_3 为还原剂, 据化合价升降即得失电子守恒可知该反应氧化剂与还原剂物质的量之比为 2:1.

(2) ①根据制备流程图, 电解的产物为 H_2 和 NCl_3 , 则可知电解总反应为:

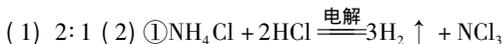


②反应中有 NH_3 生成, 所以溶液中一定存在 OH^- . 根据氯元素升降规则, 溶液中必有 Cl^- . ③ ClO_2 易溶于水, 能与碱反应, 则只能选 c 浓硫酸除 NH_3 .

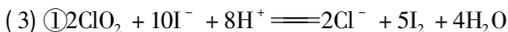
(3) ① ClO_2 具有强氧化性, 可得反应为 $2\text{ClO}_2 + 10\text{I}^- + 8\text{H}^+ = 2\text{Cl}^- + 5\text{I}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$. ②由于 ClO_2 是气体, 易挥发到空气中, 所以玻璃液封装置的作用是吸收残余的二氧化氯气体, 同时也可避免碘的逸出. ③由于碘单质遇淀粉显蓝色, 所以碘量法通常选淀粉溶液做指示剂; 滴定至终点的现象是溶液由蓝色变为无色, 且半分钟内溶液颜色不再改变. ④根据反应关系 $2\text{ClO}_2 \sim 5\text{I}_2 \sim 10\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, 则带入数据计算 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 0.020 \text{ L} \times 67.5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \div 5 = 0.02700 \text{ g}$.

(4) 亚氯酸盐有氧化性, 若要除去超标的亚氯酸盐, 最适宜的还原剂是硫酸亚铁, 不会产生新的污染物, 氧化产物还能净水.

参考答案:



② Cl^- 、 OH^- ③c



②吸收残余的二氧化氯气体(避免碘的逸出) ③淀粉溶液; 溶液由蓝色变为无色, 且半分钟内溶液颜色不再改变 ④0.02700 (4) d

例2 (2015年重庆理综化学9) ClO_2 与 Cl_2 的氧化性相近. 在自来水消毒和果蔬保鲜等方面应用广泛. 某兴趣小组通过图3装置(夹持装置略)对其制备、吸收、释放和应用进行了研究.

(1) 仪器D的名称是 ____ . 安装F中导管时, 应选用图4中的 ____.

(2) 打开B的活塞, A中发生反应: $2\text{NaClO}_3 + 4\text{HCl} = 2\text{ClO}_2 \uparrow + \text{Cl}_2 \uparrow + 2\text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O}$.

为使 ClO_2 在D中被稳定剂充分吸收, 滴加稀盐

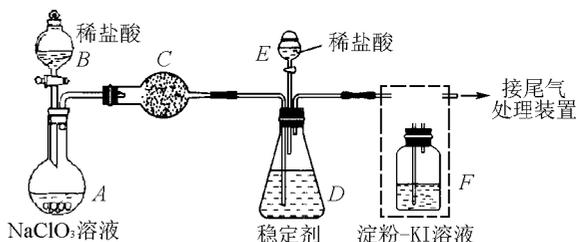


图3

酸的速度宜 ____ (填“快”或“慢”).

(3) 关闭B的活塞, ClO_2 在D中被稳定剂完全吸收生成 NaClO_2 . 此时F中溶液的颜色不变, 则装置C的作用是 ____.

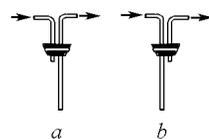


图4

(4) 已知在酸性条件下 NaClO_2 可发生反应生成 NaCl 并释放出 ClO_2 , 该反应的离子方程式为 ____ . 在 ClO_2 释放实验中, 打开E的活塞, D中发生反应, 则装置F的作用是 ____.

(5) 已吸收 ClO_2 气体的稳定剂I和II, 加酸后释放 ClO_2 的浓度随时间的变化如图5所示. 若将其用于水果保鲜, 你认为效果较好的稳定剂是 ____, 原因是 ____.

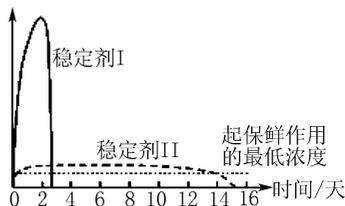


图5

解析 根据实验方案设计目的可知: A、B 是制备氯气和二氧化氯的; C 是用于吸收氯气的; D 是用于吸收二氧化氯的; E 是用于重新释放二氧化氯的; F 是用于验证二氧化氯的, F 中的颜色不变, 从而验证 C 的作用是吸收氯气.

(1) 仪器D是锥形瓶; F装置应是 Cl_2 和 KI 反应, 所以应长管进气, 短管出气, 选 b.

(2) 为使 ClO_2 在D中被稳定剂充分吸收, 滴加稀盐酸的速度要慢.

(3) F装置中 $\text{Cl}_2 + 2\text{KI} = 2\text{KCl} + \text{I}_2$, 碘遇淀粉变蓝, 所以F中溶液的颜色不变, 则装置C的作用是吸收 Cl_2 .

(4) 在酸性条件下 NaClO_2 可发生反应生成 NaCl 并释放出 ClO_2 , 该反应的离子方程式为 $4\text{H}^+ + 5\text{ClO}_2^- = \text{Cl}^- + 4\text{ClO}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$; 在 ClO_2 释放

例析元素周期律的图象考查

深圳市新安中学高中部 (518101) 兰建祥

通过图象表达元素周期律,借此考查学生的识图能力和理解、应用元素周期律的能力.现将几种常见的图象例析如下.

1. 原子半径与原子序数的关系图

例1 图1是部分短周期主族元素原子半径与原子序数的关系图,下列说法正确的是().

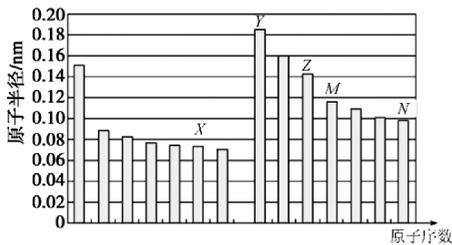


图1

- A. 非金属性: $X > Z$
- B. 气态氢化物的稳定性: $M < N$
- C. X 和 Y 形成的化合物中只可能含离子键
- D. 化合物 MX_2 能与碱反应,不能与任何酸反应

解析 根据图知 X 是氧, Y 是钠, Z 是铝, M 是硅, N 是氯. A 项, 非金属性: $O > Al$, 正确; B 项, 气态氢化物的稳定性: $SiH_4 < HCl$, 正确; C 项, Na_2O_2 的阴离子 O^{2-} 中含有共价键, 错误; D 项, SiO_2 能与 HF 反应, 错误. 选 AB.

例2 图2是部分短周期元素原子半径与原子序数的关系图,下列说法不正确的是().

- A. N, Z 两种元素的离子半径相比前者较大
- B. M, N 两种元素的气态氢化物的稳定性相比后者较强
- C. X 与 M 两种元素组成的化合物能与碱反应,但不能与任何酸反应
- D. 工业上常用电解 Y 和 N 形成的化合物的熔融态制取 Y 的单质

解析 从图可知 X, Y, Z, M, N 是依次 O, Na, Al, Si, Cl . Cl^- 有三个电子层, Al^{3+} 有两个电子层, 离子半径 $Cl^- > Al^{3+}$, A 项正确; Si 的非金属性比氯

► 实验中, 打开 E 的活塞, D 中发生反应, 则装置 F 的作用是验证是否有 ClO_2 生成.

(5) 稳定剂 II 可以缓慢释放 ClO_2 , 能较长时间维持保鲜所需的浓度, 所以稳定剂 II 好.

答案: (1) 锥形瓶; b ; (2) 慢 (3) 吸收 Cl_2

弱, 故氢化物的稳定性 $SiH_4 < HCl$, B 项正确; SiO_2 是酸性氧化物, 能够与碱反应, 也能够与氢氟酸反应, C 项错误; 钠性质活泼, 工业上通过电解熔融的 $NaCl$ 制取钠, D 项正确. 选 C.

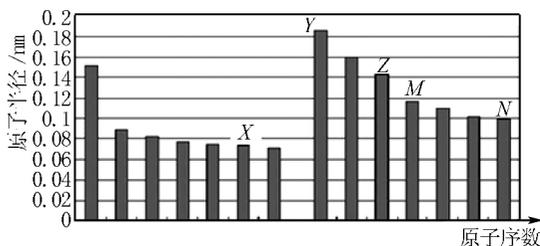


图2

例3 (2014·佛山二模) 图3是部分短周期元素原子半径与原子序数的关系图. 则下列说法正确的是().

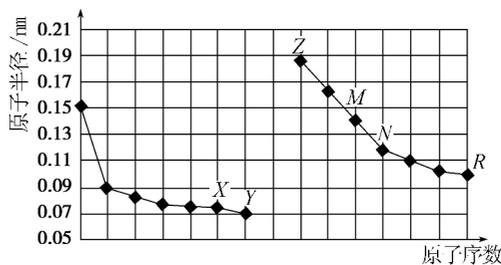


图3

- A. Y, R 两种元素的气态氢化物及其最高价氧化物的水化物均为强酸
- B. 简单离子的半径: $X > Z > M$
- C. 由 X 与 N 两种元素组成的化合物能与强碱反应
- D. Z 单质能从 M 与 R 元素构成的盐溶液中置换出单质 M

解析 左边曲线是第二周期元素原子半径的递变规律, 右边曲线是第三周期元素原子半径的递变规律, 故 X 为 O, Y 为 F, Z 为 Na, M 为 Al, N 为 Si, R 为 Cl ; A 项, 氢氟酸为弱酸且 F 无正价; B 项, 离子半

(4) $4H^+ + 5ClO_2^- = Cl^- + 4ClO_2 \uparrow + 2H_2O$; 验证是否有 ClO_2 生成;

(5) 稳定剂 II 稳定剂 II 可以缓慢释放 ClO_2 , 能较长时间维持保鲜所需的浓度.

(收稿日期: 2015-06-13)