

专题九 归因分析之浓度(一)

【学习要求】

- 1、掌握反应物浓度变化(本节课主要指氢离子浓度)引起的归因分析的思维角度。
- 2、学会归因分析应对策略:写出发生的主要反应→逐一分析外部条件变化对反应物浓度、产物浓度及催化剂量的影响→考虑副反应。

【真题赏析】

例 1: (2021 江苏适应性考试 2) Na_2FeO_4 可通过 Fe^{3+} 与 NaClO 在碱性溶液中反应制备。 Na_2FeO_4 和 NaClO 均可用于氧化去除高氯(含高浓度 Cl^-) 废水中的有机物。

(1) 用 Na_2FeO_4 处理高氯废水中的有机物时, 需在一定条件下使用。

① $\text{pH}=5$ 时, HFeO_4^- 分解放出 O_2 并产生 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀。

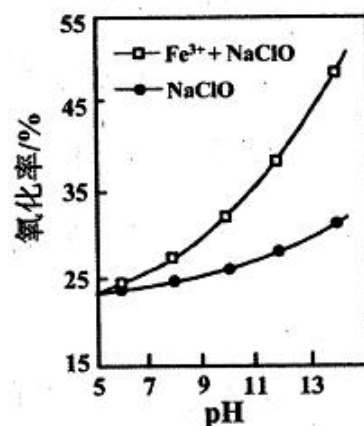
② 酸性溶液中 FeO_4^{2-} 的氧化性大于 Cl_2 的氧化性。

FeO_4^{2-} 处理高氯废水中的有机物需在碱性条件下进行, 其原因是_____。

(2) 用 NaClO 处理高氯废水中的有机物时, 研究了“ NaClO ”和“ $\text{Fe}^{3+}+\text{NaClO}$ ”两种体系对高氯废水中有机物的氧化率(废水中被氧化有机物的量占废水中有机物总量的百分率)。

① 当废水 $\text{pH}<6$ 时, 仅使用 NaClO 处理高氯废水, 有机物的氧化率较低, 其原因是_____。

② 当 $n(\text{NaClO})$ 相同时, 使用“ NaClO ”和“ $\text{Fe}^{3+}+\text{NaClO}$ ”处理高氯废水, 废水中有机物的氧化率随废水 pH 的变化如图所示。与“ NaClO ”体系相比, “ $\text{Fe}^{3+}+\text{NaClO}$ ”体系中有机物氧化率随着废水 pH 升高显著增大的可能原因是_____。



【精炼提分 1】(2022 江苏高考 14 题节选) 硫铁化合物(FeS 、 FeS_2 等)应用广泛。

(1) 纳米 FeS 可去除水中微量六价铬 [$\text{Cr}(\text{VI})$]。在 $\text{pH}=4\sim 7$ 的水溶液中, 纳米 FeS 颗粒表面带正电荷, $\text{Cr}(\text{VI})$ 主要以 HCrO_4^- 、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 、 CrO_4^{2-} 形式存在, 纳米 FeS 去除水中 $\text{Cr}(\text{VI})$ 主要经过“吸附→反应→沉淀”的过程。

已知: $K_{\text{sp}}(\text{FeS}) = 6.5 \times 10^{-18}$, $K_{\text{sp}}[\text{Fe}(\text{OH})_2] = 5.0 \times 10^{-17}$;

H_2S 电离常数分别为 $K_{\text{a1}} = 1.1 \times 10^{-7}$ 、 $K_{\text{a2}} = 1.3 \times 10^{-13}$ 。

① 在弱碱性溶液中, FeS 与 CrO_4^{2-} 反应生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 和单质 S , 其离子方程式为_____。

②在弱酸性溶液中，反应 $\text{FeS} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + \text{HS}^-$ 的平衡常数 K 的数值为 _____。

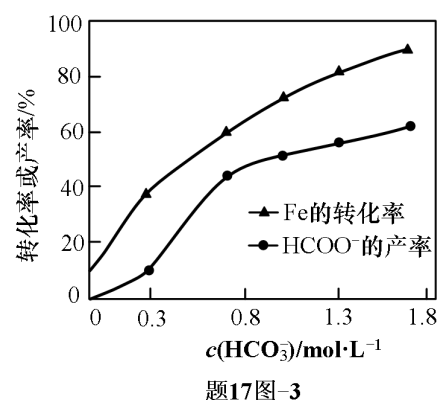
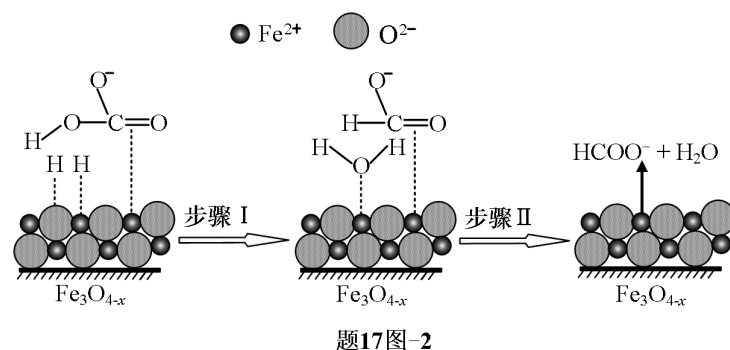
③在 $\text{pH} = 4 \sim 7$ 溶液中， pH 越大， FeS 去除水中 Cr(VI) 的速率越慢，原因是 _____。

例 2 ; (2022 江苏高考 17 题节选) (2) “ $\text{Fe}-\text{HCO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ 热循环制氢和甲酸”的原理为：在密闭容器中，铁粉与吸收 CO_2 制得的 NaHCO_3 溶液反应，生成 H_2 、 HCOONa 和 Fe_3O_4 ； Fe_3O_4 再经生物柴油副产品转化为 Fe 。

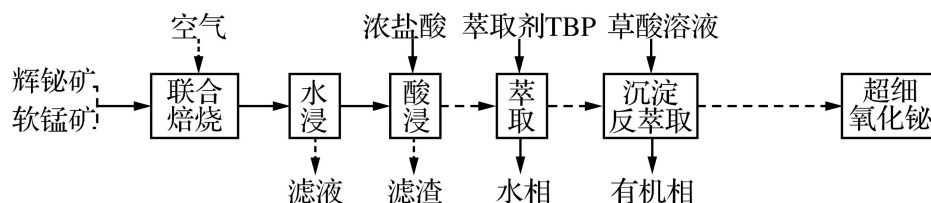
①实验中发现，在 300°C 时，密闭容器中 NaHCO_3 溶液与铁粉反应，反应初期有 FeCO_3 生成并放出 H_2 ，该反应的离子方程式为 _____。

②随着反应进行， FeCO_3 迅速转化为活性 $\text{Fe}_3\text{O}_{4-x}$ ，活性 $\text{Fe}_3\text{O}_{4-x}$ 是 HCO_3^- 转化为 HCOO^- 的催化剂。

③在其他条件相同时，测得 Fe 的转化率、 HCOO^- 的产率随 $c(\text{HCO}_3^-)$ 变化如题图所示。 HCOO^- 的产率随 $c(\text{HCO}_3^-)$ 增加而增大的可能原因是 _____。



【精炼提分 2】(2023 届常州一模 14 题节选) 以辉铋矿(主要成分为 Bi_2S_3 ，含有 FeS_2 、 SiO_2 杂质)和软锰矿(主要成分为 MnO_2)为原料制备超细氧化铋的工艺流程如下：



已知： Bi^{3+} 易与 Cl^- 形成 BiCl_4^- ， BiCl_4^- 易发生水解，其反应的离子方程式为 $\text{BiCl}_4^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{BiOCl}\downarrow + 5\text{Cl}^- + 2\text{H}^+$ 。

(1) “联合焙烧”时， Bi_2S_3 和 MnO_2 在空气中反应生成 Bi_2O_3 和 MnSO_4 。该反应的化学方程式为

(2) “酸浸”时需及时补充浓盐酸调节浸取液的 pH。

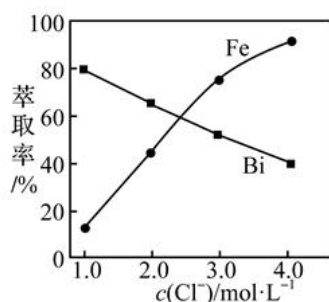
①一般控制浸取液 pH 小于 1.4，其目的是

(3) 铋离子能被有机萃取剂(简称 TBP)萃取，其萃取原理可表示为



①“萃取”时需向溶液中加入 NaCl 固体调节 Cl^- 浓度，萃取率随 $c(\text{Cl}^-)$ 变化关系如题 14

图—1 所示。 $c(\text{Cl}^-)$ 最佳为 $1.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的可能原因是



题 14 图—1

【方法提炼】

一、归因分析题的应对策略，要学会自己设置台阶分步进行：

①信息提取（反应速率模型、化学平衡模型、物质性质模型等）

②归因分析（写出发生的主要反应→逐一分析外部条件变化对反应物浓度、催化剂浓度及产物浓度的影响→考虑副反应）

③规范作答（条件变化+过程性原因+直接原因+结论）

二、浓度变化（这里主要指氢离子浓度）引起的归因分析的思考角度

①酸性增强【氧化性增强、微粒形式、与金属反应生成氢气、生成弱酸性气体、有利于卤素和硫的归中反应】

②碱性增强【氧化性减弱、生成胶体或者沉淀、有利于卤素和硫的歧化反应、 NO_x 的归中反应】

【参考答案】

例 1: (1) ① $4\text{HFeO}_4^- + 4\text{H}^+ + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 4\text{Fe}(\text{OH})_3 \downarrow + 3\text{O}_2 \uparrow$

②防止 FeO_4^{2-} 氧化废水中的 Cl^- 而被消耗, 防止 FeO_4^{2-} 分解。

(2) ①酸性条件下 ClO^- 与 Cl^- 反应生成 Cl_2 逸出。

②随着废水 pH 的增大, Fe^{3+} 与 ClO^- 反应生成的 FeO_4^{2-} 浓度增大, FeO_4^{2-} 氧化废水中有机物的反应速率更大。

【精炼提分 1】 (1) ① $\text{FeS} + \text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{Cr}(\text{OH})_3 + \text{S} + 2\text{OH}^-$ ② 5×10^{-5}

③ $c(\text{OH}^-)$ 增大, 被 FeS 吸附的 Cr(VI) 减少; 溶出的 FeS 减少; 溶液中 CrO_4^{2-} 的浓度增大

例 2: (2) ① $\text{Fe} + 2\text{HCO}_3^- \xrightarrow{300^\circ\text{C}} \text{FeCO}_3 + \text{H}_2 \uparrow + \text{CO}_3^{2-}$

③ $c(\text{HCO}_3^-)$ 增大, 活性催化剂 ($\text{Fe}_3\text{O}_{4-x}$) 的量增大; H_2 的量增大, 均导致 HCOO^- 产率增大。

【精炼提分 2】 (1) $2\text{Bi}_2\text{S}_3 + 6\text{MnO}_2 + 9\text{O}_2 \xrightarrow{\quad} 2\text{Bi}_2\text{O}_3 + 6\text{MnSO}_4$ (3 分)

(2) ①增大 H^+ 浓度, 使 Bi^{3+} 充分浸出; 同时抑制金属离子 Bi^{3+} (或 BiCl_6^{3-})、 Fe^{3+} 水解

(3) ① $c(\text{Cl}^-) > 1.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 铋离子(萃取平衡 $\text{BiCl}_6^{3-} + 2\text{TBP} \rightleftharpoons \text{BiCl}_3 \cdot 2\text{TBP} + 3\text{Cl}^-$ 逆向移动,)萃取率下降, 铁离子萃取率上升; $c(\text{Cl}^-) < 1.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 铋离子水解

($\text{BiCl}_6^{3-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{BiOCl} \downarrow + 5\text{Cl}^- + 2\text{H}^+$) 程度增大, 不利于铋离子的萃取提纯