

推陈出新 改头换面

江苏省宜兴中学 邹滨泽

一、题目

贵金属银应用广泛。Ag 与稀 HNO₃ 制得 AgNO₃，可用于高氯酸盐 (ClO₄⁻) 废水的处理。处理过程中涉及银的相关循环转化。

已知：

(I) 在酸性条件下，纳米零价银 (Ag) 可将 ClO₄⁻ 还原为 Cl⁻，自身被氧化为 Ag⁺。

(II) AgCl 是一种难溶于水的白色固体， $K_{sp}(\text{AgCl}) = 1.8 \times 10^{-10}$ 。

(III) Ag⁺ 可与 NH₃ 等配体形成配离子，如 [Ag(NH₃)₂]⁺。

某课题组设计以下循环流程处理含 ClO₄⁻ 的酸性废水：

含 ClO₄⁻ 酸性废水 → (加入纳米 Ag) → 反应后溶液 (含 Ag⁺、Cl⁻ 等) → (加入 NaCl) → 过滤 → AgCl 固体 → (加入 NH₃·H₂O 和 N₂H₄·H₂O) → 纳米 Ag↓ 和处理后废水 (低氯酸盐)

请回答下列问题：

(1) 写出纳米 Ag 在酸性条件下还原 ClO₄⁻ 的离子方程式：_____。

(2) 反应后溶液中存在 Ag⁺ 和 Cl⁻。计算该反应后溶液中理论上 c(Ag⁺) 和 c(Cl⁻) 的比值 $c(\text{Ag}^+)/c(\text{Cl}^-) = \underline{\hspace{2cm}}$ (写出计算过程)。

(3) 向反应后溶液中加入 NaCl，目的是沉淀 Ag⁺。假设反应后溶液中 $c(\text{Cl}^-) = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，计算为使 Ag⁺ 沉淀完全 (浓度 $\leq 1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)，至少需补充加入的 NaCl 的浓度 $c(\text{NaCl})_{\text{aml}} = \underline{\hspace{2cm}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (忽略体积变化)。

(4) AgCl 沉淀可经“氨肼还原法”再生纳米 Ag。即用氨水溶解 AgCl 得到含 [Ag(NH₃)₂]⁺ 的溶液，再用还原剂水合肼 (N₂H₄·H₂O) 将其还原为纳米 Ag，同时产生无毒气体。写出水合肼还原 [Ag(NH₃)₂]⁺ 的离子方程式：_____。

(5) 整个循环流程中，理论上纳米 Ag 无需额外补充。从物质转化与循环利用的角度分析，该流程中可被循环利用的物质是_____ (填化学式)。

二、考查内容、核心素养与分值列表

小题	考查内容	考查核心素养	分值
(1)	氧化还原反应方程式的书写与配平 (陌生情境)	宏观辨识与微观探析、变化观念	3
(2)	基于化学反应的定量关系计算 (物质的量之比)	宏观辨识与微观探析、证据推理与模型认知	4

小题	考查内容	考查核心素养	分值
(3)	溶度积常数 (K_{sp}) 的计算与应用 (沉淀完全条件)	变化观念与平衡思想、证据推理与模型认知	4
(4)	陌生情境下氧化还原、配位反应方程式的书写	宏观辨识与微观探析、变化观念、证据推理	4
(5)	对循环工艺流程中核心循环物质的分析与判断	宏观辨识与微观探析、变化观念、科学态度与社会责任	2

三、改编阐述

原题 (2024 年江苏卷第 16 题) 呈现:

原题以银循环处理含氯污染物为背景, 融合了氧化还原、沉淀溶解平衡、配位化学等知识。题目分多问, 依次考查离子方程式书写、基于 K_{sp} 的浓度计算、平衡移动分析、电极反应式书写及流程评价。

16. (15 分) 贵金属银应用广泛。Ag 与稀 HNO_3 制得 $AgNO_3$, 常用于循环处理高氯废水。

(1) 沉淀 Cl^- 。在高氯水样中加入 K_2CrO_4 使 CrO_4^{2-} 浓度约为 $5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1}$, 当滴加 $AgNO_3$ 溶液至开始产生 Ag_2CrO_4 沉淀 (忽略滴加过程的体积增加), 此时溶液中 Cl^- 浓度约为

▲ $\text{mol} \cdot L^{-1}$ 。 [已知: $K_{sp}(AgCl) = 1.8 \times 10^{-10}$, $K_{sp}(Ag_2CrO_4) = 2.0 \times 10^{-12}$]

(2) 还原 $AgCl$ 。在 $AgCl$ 沉淀中埋入铁圈并压实, 加入足量 $0.5 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ 盐酸后静置, 充分反应得到 Ag 。

①铁将 $AgCl$ 转化为单质 Ag 的化学方程式为 ▲。

②不与铁圈直接接触的 $AgCl$ 也能转化为 Ag 的原因是 ▲。

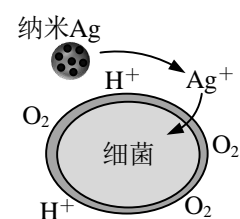
③为判断 $AgCl$ 是否完全转化, 补充完整实验方案: 取出铁圈, 搅拌均匀, 取少量混合物过滤, ▲ [实验中必须使用的试剂和设备: 稀 HNO_3 、 $AgNO_3$ 溶液, 通风设备]。

(3) Ag 的抗菌性能。纳米 Ag 表面能产生 Ag^+ 杀死细菌 (如题 16 图所示), 其抗菌性能受溶解氧浓度影响。

①纳米 Ag 溶解产生 Ag^+ 的离子方程式为 ▲。

②实验表明溶解氧浓度过高, 纳米 Ag 的抗菌性能下降,

主要原因是 ▲。



题 16 图

改编内容与目的:

情境与流程具体化: 将处理对象明确为“高氯废水(ClO_4^-)”, 流程图示更清晰, 增强了真实应用情境感, 同时与(1)问的方程式直接关联。

问题(2)的改编: 原题有直接计算浓度的问题。改编后的(2)问改为计算反应后理论离子浓度比值。目的是考查学生从总反应出发, 依据化学计量数进行简单推理计算的能力, 作为后续沉淀问题的铺垫, 逻辑更连贯。

问题(3)的改编: 原题涉及不同沉淀转化。改编后的(3)问聚焦 AgCl 沉淀, 并设定“反应后溶液已有一定 Cl^- 浓度”的条件, 要求计算“为使 Ag^+ 沉淀完全需额外加入的 NaCl 浓度”。这更贴近实际废水处理中调控条件的计算, 强化了 K_{sp} 在定量控制中的应用, 考查学生在非初始状态下运用溶度积解决实际问题的能力。

问题(4)的改编: 将原题可能涉及的电极反应或一般还原反应, 具体改编为“氨肼还原法”, 要求书写水合肼还原银氨配离子的离子方程式。这整合了配位化学与氧化还原反应, 考查学生在陌生、复杂情境下进行方程式配平的综合能力。

问题(5)的改编: 保留并强调了原题对“循环利用”核心理念的考查。通过具体流程, 引导学生识别出实现循环的关键物质(纳米 Ag), 深化对绿色化学和原子经济性原则的理解。

四、答案



(2) 1:1。根据(1)中离子方程式, Ag^+ 与 Cl^- 的化学计量数之比为 1:1, 且无其他来源, 故理论上 $c(\text{Ag}^+)/c(\text{Cl}^-) = 1$ 。

(3) 0.079



(5) Ag