

1. 改编后的题目

16. (17分) 某研究小组从含银废渣(主要成分为 BaSO_4 、 PbSO_4 、 AgCl 、 Ag_2S)中提取银,流程如下:

已知:

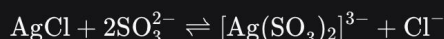
① $K_{sp}(\text{AgCl}) = 1.7 \times 10^{-10}$, $K_{sp}(\text{Ag}_2\text{S}) = 6.3 \times 10^{-50}$

$\text{Ag}^+ + 2\text{SO}_3^{2-} \rightleftharpoons [\text{Ag}(\text{SO}_3)_2]^{3-}$, 平衡常数 $K = 1 \times 10^9$ 。

② Ag_2CrO_4 为砖红色沉淀; NaHCO_3 溶液的 pH 约为 8.3。

③ SO_3^{2-} 、 HSO_3^- 、 H_2SO_3 在溶液中的分布系数随 pH 变化如右图所示。

(1) “浸取”时发生反应:



该反应的平衡常数表达式为 $K = \underline{\hspace{2cm}}$ 。(2分)

(2) “预处理”阶段加入 Na_2CO_3 溶液的目的是 $\underline{\hspace{2cm}}$ 。(2分)

(3) “还原”后所得滤液中含有 Na^+ 、 Cl^- 、 CO_3^{2-} 、 OH^- 和 SO_3^{2-} 。写出还原过程中发生反应的离子方程式: $\underline{\hspace{2cm}}$ 。(3分)

(4) I. 检验“还原”后滤液中的 CO_3^{2-} , 实验如下: 将滤液加热至 60°C , 边搅拌边滴加稀盐酸至 $\text{pH}=2$, 使 SO_3^{2-} 和 CO_3^{2-} 完全转化为气体; 再将气体依次通过洗气装置(如右图)。试剂 A、B 的最佳选择为 $\underline{\hspace{2cm}}$ 。(2分)

- a. 饱和 NaHCO_3 溶液、澄清石灰水
- b. 酸性 KMnO_4 溶液、澄清石灰水
- c. 品红溶液、 CaCl_2 溶液
- d. 饱和 NaCl 溶液、 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 溶液

II. 为测定上述实验后剩余溶液中的 Na^+ 浓度(假设 Cl^- 全部沉淀), 取 25.00 mL 剩余溶液, 加入几滴 K_2CrO_4 指示剂, 用 $0.0500 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ AgNO_3 标准溶液滴定至终点, 消耗 AgNO_3 溶液 20.00 mL。

① 滴定终点的现象是 $\underline{\hspace{2cm}}$ 。(2分)

② 计算剩余溶液中 Na^+ 的浓度(写出计算过程)。(4分)

(5) (改编新增) 若流程中“还原”阶段改用甲醛(HCHO)在碱性条件下还原 $[\text{Ag}(\text{SO}_3)_2]^{3-}$, 反应为:



计算每生成 1 mol Ag , 理论上需要消耗 $\underline{\hspace{2cm}}$ mol 甲醛, 并简述该法与 Na_2SO_3 还原法相比的一个可能优点。(2分)

2. 考察内容、核心素养、分值

(1) 平衡常数表达式(2分)

考查内容:

化学平衡常数的表达式书写规则(固体不写入表达式)。

综合应用溶度积(K_{sp})和配离子稳定常数(K_f)计算总反应平衡常数。

核心素养:

证据推理与模型认知: 通过已知条件推导平衡常数表达式。

宏观辨识与微观探析：理解平衡常数的微观意义（浓度关系）。

分值：2分（表达式正确1分，推导逻辑1分）。

（2）预处理目的（2分）

考查内容：

盐类转化反应（ $\text{BaSO}_4/\text{PbSO}_4 \rightarrow \text{BaCO}_3/\text{PbCO}_3$ ）的化学原理。

工艺流程中除杂的实践意义（减少后续步骤的干扰）。

核心素养：

科学探究与创新意识：分析预处理步骤的实际作用。

变化观念与平衡思想：理解沉淀转化的平衡移动。

分值：2分（答出“转化”1分，说明“减少干扰”1分）。

（3）还原反应离子方程式（3分）

考查内容：

氧化还原反应方程式的配平（电子转移、电荷守恒、原子守恒）。

配离子（ $[\text{Ag}(\text{SO}_3)_2]^{3-}$ ）在碱性条件下的还原行为。

核心素养：

变化观念与平衡思想：分析氧化还原过程。

证据推理与模型认知：通过产物反推反应机理。

分值：3分（方程式正确2分，配平1分）。

（4） CO_3^{2-} 检验实验设计（2分）

考查内容：

气体除杂与检验的原理（ SO_2 干扰 CO_2 的检验）。

试剂选择（酸性 KMnO_4 除 SO_2 ，石灰水检 CO_2 ）。

核心素养：

科学探究与创新意识：设计实验排除干扰。

科学态度与社会责任：理解环保检测的严谨性。

分值：2分（选对试剂组合即可）。

（5）甲醛还原法计算与优点（2分）

考查内容：

化学计量数计算（1 mol Ag 消耗 0.5 mol HCHO）。

对比不同还原方法的优缺点（经济性、效率、环保性）。

核心素养：

宏观辨识与微观探析：理解反应比例关系。

科学态度与社会责任：评价工艺的绿色化学价值。

分值：2分（计算1分，优点1分）。

3. 改编说明

原题呈现：

原题（4）II 直接给出“剩余溶液中 Na^+ 浓度”的计算结果，并要求写过程。

原题仅考查传统 Na_2SO_3 还原法，未涉及其他还原方式的比较。

改编内容：

在（4）II 中明确假设“ Cl^- 全部沉淀”，避免学生对滴定对象产生歧义，更符合滴定实验设计逻辑。

新增第（5）小题，考查甲醛还原法的化学计量关系，并要求比较不同还原方法的可能优点（如甲醛还原性强、产物易处理等），引导学生从绿色化学和实际工

艺角度思考。

改编目的：

强化定量实验设计的严谨性，明确滴定前提。

拓展工艺选择的开放性思维，体现“化学反应原理在工业生产中的应用”这一课标要求。

增强试题的综合性与探究性，符合新高考对“真实情境、问题解决”的考查趋势。

4. 答案

$$(1) K = \frac{[\text{Ag}(\text{SO}_3)_2]^{3-}[\text{Cl}^-]}{[\text{SO}_3^{2-}]^2}$$

$$\text{计算得 } K = K_{sp}(\text{AgCl}) \times K = 1.7 \times 10^{-10} \times 1 \times 10^9 = 1.7 \times 10^{-1}$$

(2) 将 PbSO_4 转化为更难溶的 PbCO_3 ，便于在后续步骤中分离除去。



(或分步书写为 $4[\text{Ag}(\text{SO}_3)_2]^{3-} + 6\text{OH}^- \rightarrow 4\text{Ag} \downarrow + 8\text{SO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \uparrow$ 等合理写法)

(4) I. b (酸性 KMnO_4 溶液除去 SO_2 ，澄清石灰水检验 CO_2)

II. ① 溶液中出现砖红色沉淀，且半分钟内不消失

② 计算过程：

$$n(\text{AgNO}_3) = 0.0500 \times 0.02000 = 1.000 \times 10^{-3} \text{ mol}$$



$$\text{剩余溶液中 } n(\text{Cl}^-) = n(\text{Ag}^+) = 1.000 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

由离子守恒：剩余溶液中 $n(\text{Na}^+) = n(\text{Cl}^-)$ (因 Cl^- 全部来自 NaCl)

(5) 每生成 1 mol Ag 消耗 0.5 mol 甲醛。

优点示例：甲醛还原性强、反应速率快；或甲醛为液体易计量、还原产物 HCOO^- 易于处理；或减少 SO_3^{2-} 的循环量，降低成本。(合理即可)