

真实问题解决 2——以 S 元素为主题的概念原理元素化合物融合（教学案）

人大附中朝阳学校 梁德娟

一、设计意图及学习目标

硫元素是典型的非金属元素之一，其单质和化合物都是中学经常研究的物质。中学阶段学习的理论知识，如各种平衡、能量变化以及研究物质性质的方法，都可以以硫及其化合物作为典型例子。因硫元素的价态丰富，不同价态含硫物质之间的转化是实验与探究活动的重点，特别是+4 价硫的化合物作为知识载体，经常在高考题中出现。本节学习目标如下：

(1) 会描述硫单质、 SO_2 、亚硫酸盐、硫酸盐、浓硫酸的物理性质（颜色、气味、气体密度、溶解性等）。

(2) 对以上物质能从物质类别、元素价态、特性三个角度分析化学性质（如酸性氧化物通性、盐类的水解、氧化还原性、漂白性等），准确书写相关化学方程式与离子方程式，能从宏观与微观相结合的视角分析与解决实际问题。

(3) 了解不同价态含硫化合物相关反应原理的试题结构及解题思路。能多角度、动态分析化学变化，运用化学反应原理解决简单的实际问题；能基于证据，对物质结构与性质提出假设，并加以逻辑分析进行证实或证伪，发展逻辑推理能力。

二、近年硫元素相关的北京高考真题回顾及特点

1. 考点回顾

年份	题号	考点（知识点）
2019	26	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 作为标准液的滴定与相关计算
	28	SO_2 与 AgNO_3 溶液的反应实验探究（氧化还原、复分解）
2018	9	S^{2-} 参与的沉淀转化反应（复分解）
	11	Na_2SO_3 的性质（水解与还原性）/ SO_4^{2-} 的检验
	26	H_2SO_4 酸性/结合周期律解释 S 的非金属性/硫酸盐的溶解性
	28	SO_2 的歧化反应（氧化性与还原性）
2017	10	SO_2 的性质（氧化性、还原性、漂白性、酸性氧化物通性）
2016	6	H_2SO_4 、 NaHSO_4 与 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 离子反应，溶液导电能力变化
	28	Na_2SO_3 溶液和不同金属的硫酸盐溶液反应的多样性探究（复分解、氧化还原）
2015	7	用元素周期律解释 H_2SO_4 酸性
	26	SO_2 与 I_2 的反应（ SO_2 还原性）/ I_2 在 H_2SO_4 中的溶解度（依信息）
2014	27	陌生方程式书写： FeS 还原性（与 O_2 反应）/ SO_2 还原性（与 H_2O_2 反应）
2013	12	浓硫酸的强氧化性（乙醇消去反应中生成 SO_2 ）/ SO_2 除杂

	27	H ₂ SO ₄ 酸性（溶解金属氧化物）
	28	SO ₂ 与漂粉精反应的实验探究 (SO ₂ 的还原性, 如与 Cl ₂ 的反应 / CaSO ₄ 溶解性)

2. 高考试题命题规律及设问特点

(1) 重视基础知识, 如亚硫酸盐水解、利用元素周期律分析最高价氧化物的水化物酸性强弱、浓硫酸的性质、硫酸盐的物理性质等。如 2013 年、2018 年都考察了 CaSO₄、Ag₂SO₄ 溶解性。

(2) 特别重视对认知角度的考察, 包括对单一物质性质的认识与对物质间反应类型的认识。如 2017 年 10 题/2019 年 28 题等, 考察对 SO₂ 性质的认知角度(即物质类别、元素价态与特性); 如 2016 年 28 题, 考察对 Na₂SO₃ 可能发生的反应类型的认知与分析角度(即能发生复分解反应、氧化还原反应)

(3) +4 价硫的化学性质是最常见的高考考点, 多次以实验探究的题型呈现, 对反应原理知识与实验探究与逻辑推理能力进行深度考查。

三、相关知识梳理

1. 自然界中硫的存在及转化

硫元素广泛存在于自然界中。海洋、大气和地壳中乃至动植物体内, 都含有硫元素。

地层深处蕴藏着大量含有硫元素的物质。火山喷发时, 部分硫转化成硫化氢气体, 部分硫转化为 SO₂ 和 SO₃ 气体。SO₂ 在大气中存在的时间比较短。当有氧气、水蒸气、阳光等存在时, SO₂ 会被氧化成 SO₃。SO₂ 和 SO₃ 溶解于水, 分别生成 H₂SO₃ 和 H₂SO₄。一些微生物会把部分 H₂SO₃ 和 H₂SO₄ 转化成 S 或 H₂S。

自然界各种原生铜的硫化物(CuS、Cu₂S 等)经氧化、淋滤后变成 CuSO₄ 溶液, 并向深部渗透时, 遇到闪锌矿(ZnS)和方铅矿(PbS), 便慢慢地转变为铜蓝(CuS), 请你写出相关原理: _____。

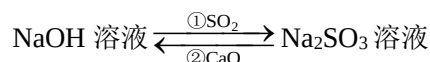
2. SO₂ 的综合利用

为消除燃煤烟气中含有的 SO₂, 研究者提出了若干烟气“脱硫”的方法。

(1) 举例说明向大气中排放 SO₂ 导致的环境问题: _____。

(2) 煤燃烧前需对煤进行脱硫处理。一种烟气脱硫技术是向煤中加入适量生石灰, 可大大减少燃烧产物中 SO₂ 的含量, 该反应的化学方程式为_____。

(3) 利用双碱法可以吸收 SO₂: 用 NaOH 吸收 SO₂, 并用 CaO 使 NaOH 再生



写出过程①的离子方程式: _____;

已知: CaO 在水中存在如下转化 $\text{CaO(s)} + \text{H}_2\text{O(l)} \rightleftharpoons \text{Ca(OH)}_2\text{(s)} \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+}\text{(aq)} + 2\text{OH}^-\text{(aq)}$

从平衡移动的角度, 简述过程②NaOH 再生的原理_____。

(4) 钠碱循环法可用 Na_2SO_3 溶液作为吸收液脱除烟气中的 SO_2 ，吸收液吸收 SO_2 的过程中，pH 随 $n(\text{SO}_3^{2-}): n(\text{HSO}_3^-)$ 变化关系如下表：

$n(\text{SO}_3^{2-}): n(\text{HSO}_3^-)$	91: 9	1: 1	9: 91
pH	8.2	7.2	6.2

① 上表判断 NaHSO_3 溶液显_____性，用化学平衡原理解释:_____

② 当吸收液呈中性时，溶液中离子浓度关系正确的是(选填字母): _____

a. $c(\text{Na}^+) = 2c(\text{SO}_3^{2-}) + c(\text{HSO}_3^-)$

b. $c(\text{Na}^+) > c(\text{HSO}_3^-) > c(\text{SO}_3^{2-}) > c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$

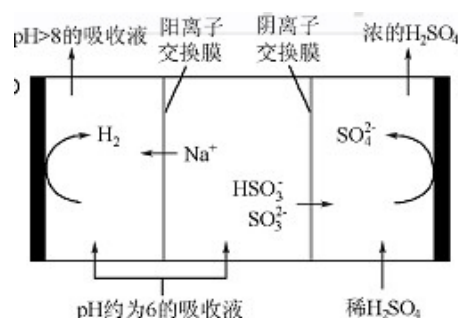
c. $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{SO}_3^{2-}) + c(\text{HSO}_3^-) + c(\text{OH}^-)$

③ 当吸收液的 pH 降至约为 6 时，需送至电解槽再生。再生示意图如右：

a HSO_3^- 在阳极放电的电极反应式是_____。

b 当阴极室中溶液 pH 升至 8 以上时，吸收液再生并循环利用。

简述再生原理: _____



(5) 采用 NaClO 、 $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ 也能较好的脱除烟气脱中的硫 SO_2 。

①从化学平衡原理分析， $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ 相比 NaClO 具有的优点是_____。

②已知下列反应: $\text{SO}_2(\text{g}) + 2\text{OH}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{SO}_3^{2-}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \quad \Delta H_1$

$\text{ClO}^-(\text{aq}) + \text{SO}_3^{2-}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq}) \quad \Delta H_2$

$\text{CaSO}_4(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) \quad \Delta H_3$

则反应 $\text{SO}_2(\text{g}) + \text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + \text{ClO}^-(\text{aq}) + 2\text{OH}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{CaSO}_4(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{Cl}^-(\text{aq}) \quad \Delta H = \underline{\hspace{2cm}}$ 。

3.硫酸与硫酸盐、亚硫酸盐

(1) 将浓硫酸滴到蔗糖表面，固体变黑膨胀，有刺激性气味的气体产生。该实验中浓硫酸体现的性质有 _____。

(2) 向滴有酚酞的 Na_2SO_3 溶液中加入 BaCl_2 溶液，生成白色沉淀，红色褪去。用平衡移动原理解释原因: _____。

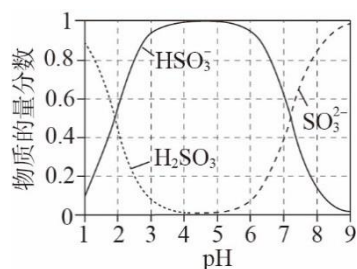
(3) 相同条件下，用稀硫酸洗涤 BaSO_4 所造成的损失比用蒸馏水洗涤少。用平衡移动原理解释原因: _____。

四、典型例题解析

1. (2020 东城期末) 阳极泥处理后的沉渣中含 AgCl ，工业上可用 Na_2SO_3 溶液作浸取剂浸出回收。某小组在实验室模拟该过程。已知：

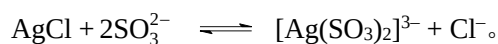
i. 25°C 时，部分物质的溶解度: AgCl $1.9 \times 10^{-4} \text{ g}$; Ag_2SO_3 $4.6 \times 10^{-4} \text{ g}$; Ag_2SO_4 0.84 g 。

ii. 25°C 时, 亚硫酸钠溶液酸化过程中含 S 微粒的物质的量分数随 pH 变化如右图所示。



I. 浸出氯化银

取 AgCl 固体, 加入 $1 \text{ mol/L Na}_2\text{SO}_3$ 溶液作浸取剂, 充分反应后过滤得到浸出液 ($\text{pH}=8$), 该过程中发生的反应为



(1) 用平衡移动原理解释 AgCl 溶解的原因是_____。

II. 酸化沉银

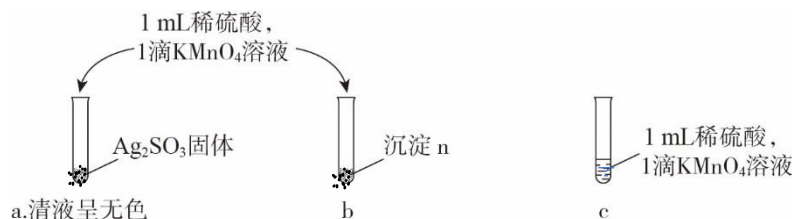


(2) 经检测, 沉淀 m 为 AgCl , 则溶液 m 中含 S 微粒的主要存在形式是_____。

(3) 探究沉淀 n 的成分。

①甲同学认为沉淀 n 一定不含 Ag_2SO_4 , 其依据是_____。

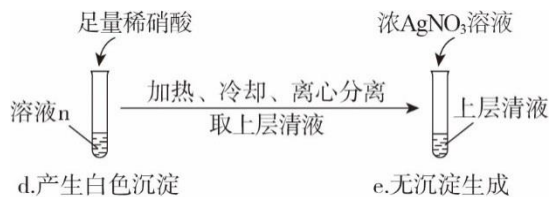
②乙同学认为沉淀 n 可能含 Ag_2SO_3 , 进行实验验证。



i. 本实验设计的依据是: Ag_2SO_3 具有_____性。

ii. 乙同学观察到_____, 得出结论“沉淀 n 不含 Ag_2SO_3 ”。

③丙同学从溶液 n 的成分角度再次设计实验证明沉淀 n 不含 Ag_2SO_3 。



i. 本实验设计的依据是: 若沉淀 n 含 Ag_2SO_3 , 则溶液 n 中含 Ag⁺ 微粒的总物质的量_____ (填“>”、“=”或“<”) Cl^- 物质的量。

ii. 结合实验现象简述丙同学的推理过程: _____。

III. 浸取剂再生

(4) 溶液 m 经处理后可再用于浸出 AgCl , 请简述该处理方法_____。

【解析】(1) 根据题目要求“用平衡移动原理解释 AgCl 溶解”, 想到利用 AgCl 的沉淀溶解平衡, 按照摆平衡、列条件、说变化、定移动的步骤, 用规范的语言表达, 即: $\text{AgCl(s)} \rightleftharpoons \text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$, Ag^+ 与 SO_3^{2-} 结合生成 $[\text{Ag}(\text{SO}_3)_2]^{3-}$, 促进 AgCl 的溶解平衡正向移动。

(2) 先读懂实验, 中间图的浸出液, 是上一问中发生 $\text{AgCl} + 2\text{SO}_3^{2-} \rightleftharpoons [\text{Ag}(\text{SO}_3)_2]^{3-} + \text{Cl}^-$ 反应后混合溶液。加入一滴即少量稀硫酸, 得到左侧溶液 n 与沉淀 n, 加过量稀硫酸至沉淀完全, 得到右侧溶液 m 与沉淀 m, 硫酸的量不同, 影响 pH, 而 pH 的不同会影响含 S⁺⁴ 微粒的存在形式。根据图像, pH 约为 5 时, 主要存在形式是 HSO_3^- 。

(3) ①由题中信息可知, Ag_2SO_4 的溶解度远大于 AgCl 或 Ag_2SO_3 , 而浸出液中 Ag^+ 的浓度很小, 加入一滴硫酸后溶液中 SO_4^{2-} 浓度也很小, 可以推测沉淀 n 中一定不含 Ag_2SO_4 。

②i. 看到题目中验证的方式是加入 KMnO_4 试剂, 明显是利用其氧化性, 相对应的 Ag_2SO_3 具有还原性。

ii. 因为结论是“沉淀 n 不含 Ag_2SO_3 ”, 也就是沉淀 n 未与 KMnO_4 发生反应, 所以 b 中应该仍为紫色, 注意到实验 c, 作为对照实验, 目的应该是对照溶液紫色的深浅程度, 所以答案为“b 中清液的颜色与 c 相同, 均为浅紫色溶液。”

③这一问是此题的难点, 涉及到的微粒种类多, 微粒间相互作用也多样, 需要有一些定量意识, 做出分析思考。

i. 在发生 $\text{AgCl} + 2\text{SO}_3^{2-} \rightleftharpoons [\text{Ag}(\text{SO}_3)_2]^{3-} + \text{Cl}^-$ 反应得到的浸出液中 $[\text{Ag}(\text{SO}_3)_2]^{3-}$ 与 Cl^- 应该是 1:1 的, 加入一滴硫酸得到溶液 n 与沉淀 n, 如果沉淀中含有 Ag_2SO_3 , 必然意味着溶液 n 中的含 Ag⁺¹ 微粒将少于 Cl^- 物质的量。所以答案为“<”。

ii. 上一问分析了若沉淀 n 含 Ag_2SO_3 , 则溶液 n 中的含 Ag⁺¹ 微粒将少于 Cl^- 物质的量, 而这一问需要证明沉淀 n 不含 Ag_2SO_3 , 按照题目提示, 就是验证溶液 n 中的含 Ag⁺¹ 微粒不少于 Cl^- 物质的量, 这两种微粒的量的多少如何比较呢? 通过加入 HNO_3 使 $[\text{Ag}(\text{SO}_3)_2]^{3-}$ 全部转化为 Ag^+ , Ag^+ 将 Cl^- 按照 1:1 的物质的量之比沉淀下来的方案进行。结合实验现象, 即可作答“e 中无沉淀生成, 说明清液中没有 Cl^- , 则溶液 n 中加入稀硝酸使 $[\text{Ag}(\text{SO}_3)_2]^{3-}$ 全部转化为 Ag^+ , Ag^+ 将 Cl^- 全部沉淀, 由此可知溶液 n 中含 Ag⁺¹ 元素的微粒总物质的量不小于 $n(\text{Cl}^-)$ 。”

(4) 仍分析含 S⁺⁴ 微粒的物质的量分数随 pH 变化图, 浸取剂再生即 Na_2SO_3 溶液再生, 所以应“加 NaOH 溶液调节 pH 至 9~10”。

五、学法指导及相关建议

1、阅读教材《必修 1》第四章第 3 节、第 4 节, 梳理并牢记重要物质性质及相关实验、方程式等。

2、浏览相关本文二(1)表格所列高考题, 了解常见的高考命题方法规律。其中 2018 年 28 题与 2015 年 26 题, 建议重新做一遍, 并将自己的逻辑推理过程画成思维导图。