

2020 高三化学学习资源----第 6 课时

真实问题解决 6——以 Cu(兼顾 Cr、Mn 等)元素为主题的概念原理元素化合物融合(教学案)

工大附中 杜卓彦

一、设计意图及学习目标

课标要求对于金属元素及其化合物部分能应用金属活动顺序表判断反应能否进行并解释相关现象,能根据研究物质的思路方法,掌握常见金属单质及其化合物的主要性质和应用。在系统学习和理解应用了 Na、Fe 等元素及其化合物的相关性质和变化后,Cu 等金属元素的价值主要体现在对含金属元素物质研究的方法和思路的落实灵活应用上,故学习目标如下:

(1) 体会 Cu 在金属活动顺序表中的位置对 Cu 性质的影响以及在氧化还原、冶金、与酸反应、电化学等角度的特点并能书写相关化学方程式和离子方程式。

(2) 掌握作为可变价金属在物质分类及氧化还原角度的变化特点,并能根据研究物质的思路方法进行分析和应用。

(3) 了解在实验探究题、化学原理题或工业流程题的命题规律及解题思路。

二、近年 Cu(兼顾 Cr、Mn 等)金属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	11/12/27/28	KMnO ₄ 的氧化性/CuSO ₄ 的水解/含 Ni 电极在原电池中的电极反应/Cu 与浓硫酸的反应
2018	8/9/28	电解精炼铜的电极反应/热铜丝与稀硝酸的反应/ 实验验证 FeO ₄ ²⁻ (高铁酸钾紫色)和 MnO ₄ ⁻ 氧化性强弱的实验及分析
2017	10/26/28	KMnO ₄ 的氧化性/以钛精矿制备纯 TiCl ₄ 为载体的工艺流程题/ Ag 溶于硝酸, Ag ⁺ 的氧化性
2016	4/5/27/28	K ₂ Cr ₂ O ₇ 性质/以废旧铅蓄电池中铅的再生利用为载体的工艺流程题/ CuI 溶解度小,使得 I ⁻ 和 Cu ²⁺ 氧化还原反应容易发生
2015	无	无
2014	27	利用 MnO ₂ 、K ₂ Cr ₂ O ₇ (浓硫酸)的氧化性除 SO ₂
2013	9/27	电解氯化铜溶液/ KMnO ₄ 氧化 Fe ²⁺ 的离子方程式, MnO ₄ ⁻ 过量时加入 MnSO ₄ ,除去过量的 MnO ₄ ⁻
2012	27	以银氨溶液为载体的实验探究
2011	27	铜与浓硫酸反应的酸雾对 SO ₂ 性质探究的干扰及分析
2010	9	探究铜丝与过量浓硫酸的反应

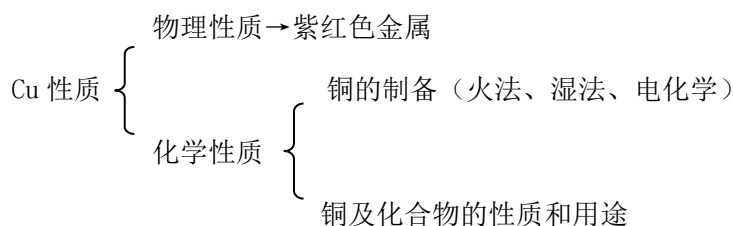
2. 高考试题命题规律及设问特点

(1) 发掘教材内容,把握典型物质的基础反应,基于金属活动顺序表和研究物质的几个角度学会灵活运用:比如 Cu 和酸(浓硫酸、稀硫酸、硝酸)是否反应及反应特点、Cu 的精炼、电解 CuCl₂溶液、铜盐的水解、KMnO₄(K₂Cr₂O₇、MnO₂)等含高价元素的物质的氧化性、TiCl₄(银氨溶液)等来自课本;浓硫酸与铜加热反应下产生白雾来自典型实验的特异现象探究。

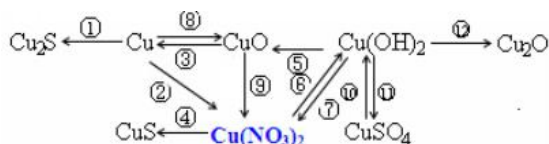
(2) 含变价元素物质的氧化性和还原性是常见的高考考点，会融合到电化学、工艺流程或实验探究等知识或题型对反应原理进行深度考查，有助于深刻领会氧化还原反应的反应规律和离子反应本质。。

(3) 向其他金属元素拓展的目的在于考察化学学科的学科素养，对化学学科的研究方法的理解、掌握和迁移能力。

三、相关知识梳理



铜及其化合物之间的转化，能完成下列化学方程式（是离子反应的写出离子方程式）：

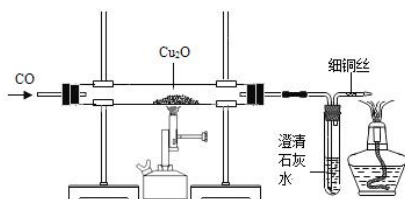


1、Cu 在金属活动顺序表中的位置和相应性质：

(1) 工业上可采用多种方法冶炼铜。

①在地下利用爆破粉碎孔雀石 $[\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3]$ ，再注入稀硫酸原地浸取，将浸取液抽到地表，加入铁屑制得铜。冶炼铜的有关化学方程式为_____、_____。

② 利用一氧化碳还原赤铜矿（ Cu_2O ）冶炼铜。实验室可用下图所示装置进行实验。



当硬质玻璃管中的反应结束时，应进行的实验操作是_____；尾气导管口处的细铜丝，能防止点燃尾气时产生回火引起爆炸，其原理是_____。

③利用辉铜矿（ Cu_2S ）冶炼铜的原理如下：

I. 取一定质量的 Cu_2S 在空气中高温焙烧，安全反应后生成一种铜的氧化物和二氧化硫；

II. 再取上述一半质量的 Cu_2S ，与 I 中生成的铜的氧化物混合均匀，隔绝空气高温煅烧，恰好完全反应，生成铜和二氧化硫。结合质量守恒定律，判断这种铜的氧化物是什么，写出推理过程_____。

④电解原理在化学工业中有广泛,应用硫酸铜是精制铜的主要原料,某工厂用硫化铜(CuS)制硫酸铜拟选择两个方案:

方案 i: CuS 在硫杆菌(催化剂)的作用下跟空气中 O_2 发生反应生成 $CuSO_4$;

方案 ii: $2CuS + 3O_2 \xrightarrow{\text{煅烧}} 2CuO + 2SO_2$, $CuO + H_2SO_4 = CuSO_4 + H_2O$

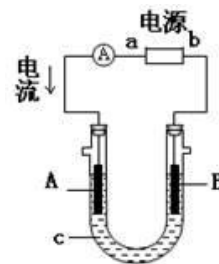
写出方案 i 反应的化学方程式_____

从绿色化学的角度考虑,上述方案应选 _____(填 i 或 ii) 更合理,理由是_____。

如要进行粗铜(含 Al、Zn、Ag、Pt、Au 等杂质)的电解精炼,

电解质溶液 c 是_____下列说法正确的是_____。

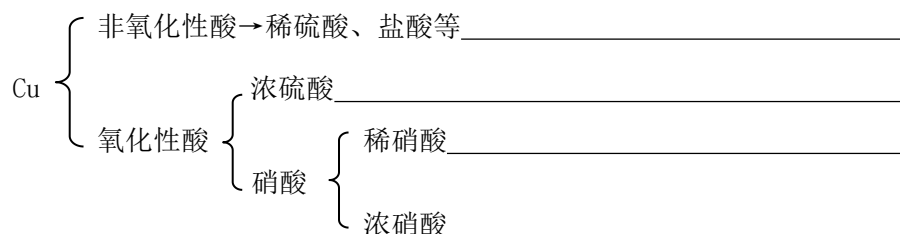
- a. 电能全部转化为化学能
- b. 在电解精炼过程中,电解液中伴随有 Al^{3+} 、 Zn^{2+} 产生
- c. 溶液中 Cu^{2+} 向阳极移动
- d. 利用阳极泥可回收 Ag、Pt、Au 等金属



用惰性电极电解 $CuSO_4$ 溶液。若阴极析出 Cu 的质量为 12.8 g, 则阳极上产生的气体在标准状况下的体积为_____L。

利用反应 $2Cu + O_2 + 2H_2SO_4 = 2CuSO_4 + 2H_2O$ 可制备 $CuSO_4$, 若将该反应设计为电解池, 其电解质溶液需用_____, 阳极材料是用_____, 阴极电极反应式为_____。

(2) 对于与酸反应的影响: 整理 Cu 与酸反应的规律

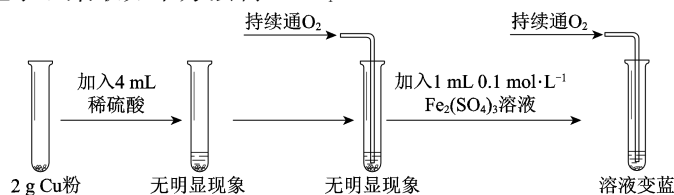


例: $CuSO_4$ 用途广泛, 以 Cu 为原料制 $CuSO_4$ 有多种方法。

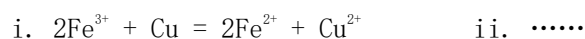
(1) 实验室可用 Cu 与浓硫酸反应制 $CuSO_4$ 的化学方程式是_____。

该方法制 $CuSO_4$ 存在的不足是_____ (写出任意一条)。

(2) 实验小组采取如下方法制 $CuSO_4$ 。



实验表明, Fe^{3+} 能加快生成 $CuSO_4$ 的反应速率, 加快原理可表述为:

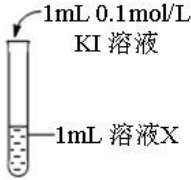


ii 的离子方程式是_____。

(3) 基于金属活动顺序表相应金属离子氧化还原与反应条件关系的研究

例：化学变化是有条件的。某小组探究 I^- 与金属阳离子的氧化还原反应，实验过程如下。

已知：同浓度的稀溶液中氧化性： $Ag^+ > Fe^{3+} > Cu^{2+}$ 。

实 验			现 象
	编号	溶液 X	
	I	0.1mol/L $Fe(NO_3)_3$, pH $\approx$ 1	溶液黄色立即加深, 30s 后溶液变为褐色, 无浑浊
	II	KNO_3 和 HNO_3 , 其中 $c(NO_3^-)=0.3mol/L$, pH $\approx$ 1	1 小时内溶液颜色始终保持无色
	III	0.1 mol/L $AgNO_3$	迅速变浑浊, 离心分离后上层溶液为无色 (经检测无 I_2), 固体为黄色 (AgI)
	IV	0.1 mol/L $Cu(NO_3)_2$,	5 秒后溶液由浅蓝色变为黄色并产生浑浊, 离心分离后上层溶液为黄色 (经检测有 I_2), 固体为白色 (CuI)

(1) 根据实验 I 和 II 回答下列问题。

①由“黄色立即加深”初步判断有 I_2 生成, 选择_____ (填试剂) 进一步证实生成了 I_2 。

②写出 Fe^{3+} 与 I^- 反应的离子方程式_____, 该条件下氧化性: Fe^{3+} _____ I_2 (填“>”、“<”)。

③实验 II 的目的是_____。

(2) 实验 IV 中 Cu^{2+} 与 I^- 反应的离子方程式是_____, 甲同学得出氧化性: $Cu^{2+} > I_2$ 。

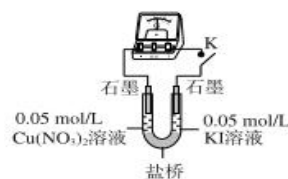
(3) 乙同学认为甲同学的结论不合理, 分析原因: 实验III应该有 I_2 生成, 但却生成了 AgI 沉淀, 因此推测实验 IV 中 I_2 的生成, 与 CuI 沉淀有关,

故不能确定氧化性: $Cu^{2+} > I_2$, 并用右图装置进行验证。K 闭合后,

较长时间发现两侧溶液均无明显变化。乙同学为了进一步

判断 Cu^{2+} 和 I_2 的氧化性强弱, 将左侧电极改为 Cu 电极, 并向

右侧溶液中加入_____ (填试剂), 发现指针偏转, 且左侧溶液颜色加深, 证明该条件下氧化性: Cu^{2+} _____ I_2 (填“>”、“<”)。



(4) 该小组同学进一步分析认为, 实验III没有发生 $2Ag^+ + 2I^- \rightleftharpoons 2Ag + I_2$ 的原因是:

Ag^+ 和 I^- 生成 AgI 沉淀, 反应物浓度迅速降低, 不利于该反应进行; 请分析实验 IV 发生氧化还原反应的原因是_____。

(5) 小组同学得出反思实验, 在反应体系中, 各物质浓度对氧化还原反应是否发生都有一定影响。

2、CuO 和 Cu₂O 的区别：

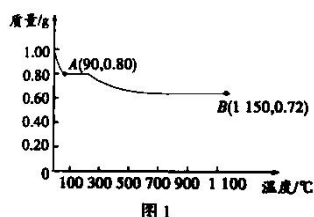
(1) 分别向 CuO、Cu₂O、Cu 三种固体中加入足量稀硫酸，请分别说出反应的现象

①CuO_____写出方程式_____

②Cu₂O_____写出方程式_____

③Cu_____

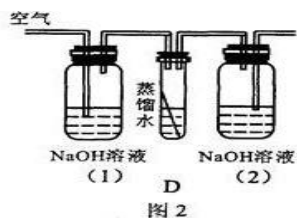
(2) 铜有两种常见的氧化物 CuO 和 Cu₂O。某同学取 0.98g (用精密天平测量) Cu(OH)₂ 固体加热,有铜的氧化物生成,其质量随温度变化如图 1 所示:



图中 A 相应产物是_____ B 相应产物是_____；生成的水质量为_____g。

3、碱式碳酸铜

(1) 铜锈的主要成分是铜绿[Cu₂(OH)₂CO₃]，用图 2 所示装置进行实验，经过近一个月的观察，D 中的铜丝基本无变化，由此可认为：铜在有氧气和水的条件下难以生锈，参与铜生锈反应的物质有_____装置 (2) 中氢氧化钠溶液的作用_____

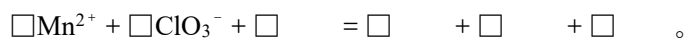


(2) Cu₂(OH)₂CO₃ 在热水或加热到 220℃ 时分解，化学方程式_____，
溶于酸生成相应的铜盐，也可溶于氰化物、铵盐而形成铜的配合物。

4、其他金属元素的迁移

例：制备二氧化锰有多种方法。

(1) 将 MnCl₂ 转化为 MnO₂ 的一种方法是氧化法。其具体做法是用酸化的 NaClO₃ 溶液将 MnCl₂ 氧化，该反应的离子方程式为：



(2) 将 MnCl₂ 转化为 MnO₂ 的另一种方法是电解法。

①生成 MnO₂ 的电极反应式是_____。

②若直接电解 MnCl₂ 溶液，生成 MnO₂ 的同时会产生少量 Cl₂。若在上述 MnCl₂ 溶液中加入一定量的 Mn(NO₃)₂ 粉末，则无 Cl₂ 产生。其原因是_____。

【解析】 (1) $5\text{Mn}^{2+} + 2\text{ClO}_3^- + 4\text{H}_2\text{O} = \text{Cl}_2 \uparrow + 5\text{MnO}_2 + 8\text{H}^+$

(2) ① $\text{Mn}^{2+} - 2\text{e}^- + 2\text{H}_2\text{O} = \text{MnO}_2 + 4\text{H}^+$

② 其它条件不变下, 增大 Mn^{2+} 浓度[或增大 $c(\text{Mn}^{2+}) / c(\text{Cl}^-)$], 有利于 Mn^{2+} 放电 (不利于 Cl^- 放电。)

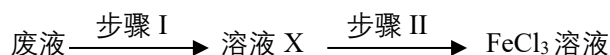
四、典型例题解析

(2018 朝阳期末) 印刷铜制电路板的腐蚀液选取和回收再利用一直是研究的热点。

(1) FeCl_3 溶液一直作为传统的腐蚀液。

① 腐蚀过程中的离子方程式为_____。

② 腐蚀结束后, 通过以下两步可分离出铜, 并实现 FeCl_3 溶液再生。



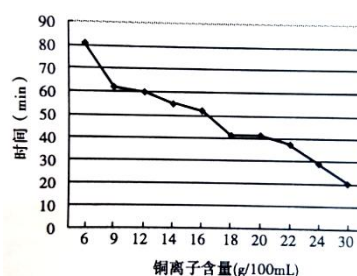
i. 步骤 I 所加试剂和操作分别为_____。

ii. 可实现步骤 II 转化的物质或方法是_____ (填一种即可)。

(2) 研究发现, CuCl_2 溶液添加盐酸或氨水配制成酸性腐蚀液或碱性腐蚀液, 其效果优于 FeCl_3 溶液。腐蚀液的主要成分及腐蚀原理如下:

腐蚀液类型	主要成分	腐蚀原理
酸性腐蚀液	Cu^{2+} 、 H^+ 、 Cl^-	$\text{Cu} + \text{Cu}^{2+} + 2\text{Cl}^- \rightleftharpoons 2\text{CuCl}$, $\text{CuCl} + 2\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{CuCl}_3^{2-}$
碱性腐蚀液	$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 、 NH_4^+ 、 NH_3 、 Cl^-	$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+} + \text{Cu} = 2\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$

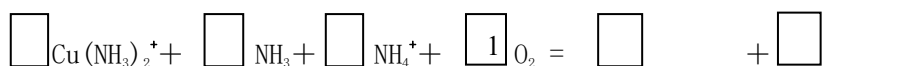
① 酸性腐蚀液中铜离子含量对腐蚀速率的影响如右图所示, 为保持较快和较平稳的腐蚀速率, 腐蚀液中铜离子含量应选择_____ g/100mL 的使用范围。



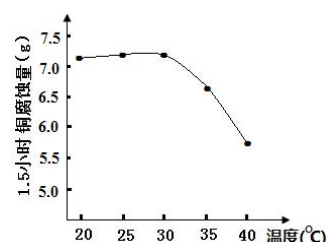
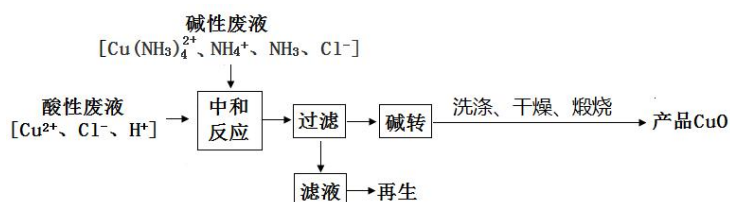
② 酸性腐蚀废液经过处理后, 倒入一定量的水中, 可得 CuCl 沉淀, 过滤、洗涤、干燥后即得产品 CuCl 。

倒入一定量的水中, 可得 CuCl 沉淀的原因是_____。

③ 通入适量的氧气可使碱性腐蚀液再生。将该过程的离子方程式补充完整:



(3) H_2O_2 也常用来腐蚀金属铜, 使用时加入盐酸或氨水将其配制成酸性或碱性腐蚀液。回收其废液的工艺如下:



- ① 酸性条件下 H_2O_2 腐蚀金属铜的离子方程式为_____。
- ② 右图是研究碱性腐蚀液的温度对铜腐蚀量的实验结果，升高温度，腐蚀量变化的原因_____。
- ③ 碱转时的反应为： $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl} + \text{NaOH} = \text{CuO} + \text{Cu}(\text{OH})_2 + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ 。检验转化完全的方法是：取少量洗涤后的碱转固体，_____。

【解析】(1) ① $2\text{Fe}^{3+} + \text{Cu} = 2\text{Fe}^{2+} + \text{Cu}^{2+}$

- ② i. 加入过量铁粉，过滤
ii. Cl_2 (其他答案合理给分)

(2) ① 18-20

② 加水后， $Q = \frac{c(\text{CuCl}_3^{2-})}{c^2(\text{Cl}^-)} > K$ ， $\text{CuCl} + 2\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{CuCl}_3^{2-}$ 平衡逆向移动，析出 CuCl 沉淀

③ 4, 4, 4, $4\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, $2\text{H}_2\text{O}$

(3) ① $\text{Cu} + \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ = \text{Cu}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$

- ② 20-30℃时，升高温度，腐蚀量有所增加，主要是因为温度升高使反应速率加快；
30℃以上，升高温度，腐蚀量降低，主要时因为 H_2O_2 分解、 NH_3 挥发
③ 加入足量 HNO_3 使沉淀溶解，再加入 AgNO_3 溶液，观察是否出现白色沉淀

五、学法指导及相关建议

1. 扎实的基础知识、典型实验、以旧带新；
2. 熟练掌握和应用认识物质的一般角度和基本方法；
3. 充分解读、理解信息，加强证据意识；
4. 了解常见高考题的命题规律；
5. 通过对题目的整体把握和深度研究培养学科素养。