

【核心考点 033】重结晶

综合题中与考点有关的部分已标蓝，可只做这一部分。

一、概念

1. (2013·新课标 I) 下列实验中，所采取的分离方法与对应原理都正确的是

选项	目的	分离方法	原理
A.	分离溶于水中的碘	乙醇萃取	碘在乙醇中的溶解度较大
B.	分离乙酸乙酯和乙醇	分液	乙酸乙酯和乙醇的密度不同
C.	除去 KNO_3 固体中混杂的 NaCl	重结晶	NaCl 在水中的溶解度很大
D.	除去丁醇中的乙醚	蒸馏	丁醇与乙醚的沸点相差较大

【答案】D

【详解】A、乙醇与水互溶，不能萃取水中的碘，A 错误；

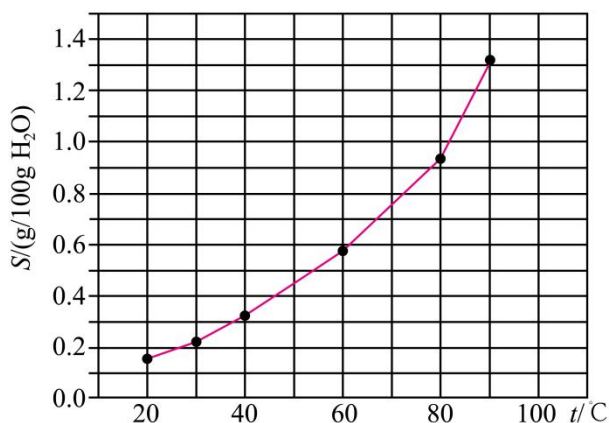
B、乙醇和乙酸乙酯互溶，不能直接分液，B 错误；

C、氯化钠的溶解度受温度影响小，C 错误；

D、丁醇与乙醚的沸点相差较大。蒸馏即可实现分离，D 正确，

答案选 D。

2. (2014·新课标 I) 溴酸银(AgBrO_3)溶解度随温度变化曲线如图所示，下列说法错误的是



A. 溴酸银的溶解是放热过程

B. 温度升高时溴酸银溶解速度加快

C. 60°C 时溴酸银的 K_{sp} 约等于 6×10^{-4}

D. 若硝酸钾中含有少量溴酸银，可用重结晶方法提纯

【答案】A

【详解】A、由溶解度随温度的变化关系可知：温度升高，该物质的溶解度增大。可见溴酸银(AgBrO_3)溶解是吸热

过程，A 错误；

B、温度升高，溴酸银溶解在水中的微粒运动速度加快，扩散的更快，因此升高温度使其溶解速度加快，B 正确；

C、60℃ 溴酸银的溶解度大约是 0.6g，则 $c(\text{AgBrO}_3) = 0.6\text{g} \div 236\text{g/mol} \div 0.1\text{L} = 0.025\text{mol/L}$ ，

$K_{\text{sp}} = c(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{BrO}_3^-) = 0.025 \times 0.025 \approx 6 \times 10^{-4}$ ，C 正确；

D、由于硝酸钾的溶解度比较大，而溴酸银的溶解度较小，所以若硝酸钾中含有少量溴酸银，可用重结晶方法提纯，

D 正确；

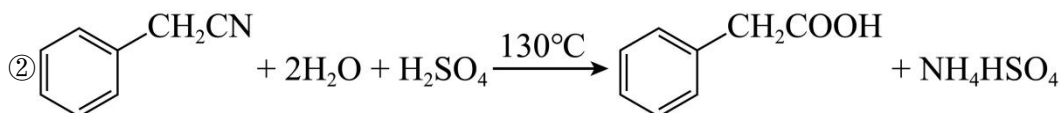
答案选 A。

3. (2025·天津·二模) 苯乙酸铜常作为有机偶联反应的催化剂，下图是实验室合成苯乙酸铜路线。



查阅资料：

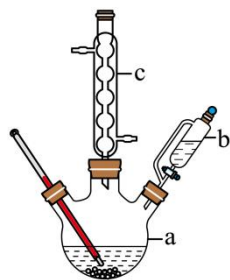
① 苯乙酸 ($M=136\text{g/mol}$) 的熔点为 76.5℃，沸点 161℃，微溶于冷水，易溶于乙醇；苯乙腈 ($M=117\text{g/mol}$) 常温为液体，沸点 233℃，350℃ 以上分解



回答下列问题：

I. 制取苯乙酸：

① 连接好图装置，将 a 中加入足量的 70% 硫酸和碎瓷片；c 中通入冷凝水。② 用 b 缓缓滴加 23.4g 苯乙腈到硫酸溶液中，然后升温到 130℃，继续反应一段时间；③ 反应结束后，将 a 中的产物转移到烧杯中；④ 加入适量冰水，静置，分离出苯乙酸粗品。



(1) 仪器 c 作用是_____。

(2) 配制 70% 的硫酸，用到的玻璃仪器有烧杯、玻璃棒、_____。

(3) 步骤④中加入冰水的目的是_____。

(4) 从粗品的苯乙酸得到纯品的后续实验操作是_____ (填序号)。

a. 蒸馏 b. 重结晶 c. 萃取分液 d. 升华

(5) 经上述实验操作后，得到 24.48g 纯品苯乙酸，则苯乙酸的产率是_____。

(6) 制取苯乙酸的反应温度控制在 130℃ 左右的原因_____。

II. 制取苯乙酸铜:

①用 CuCl_2 和 NaOH 溶液制备 $\text{Cu}(\text{OH})_2$, 过滤后用蒸馏水洗涤沉淀 2~3 次;

②将苯乙酸加入乙醇与水的混合溶剂中, 加入 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 充分搅拌、过滤, 得到滤液;

③静置滤液一段时间, 析出苯乙酸铜晶体。

(7)写出制苯乙酸铜的化学方程式_____。

(8)检验 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 沉淀是否洗净的试剂为_____。

(9)乙醇与水的混合溶剂中, 乙醇的作用是_____。

【答案】(1)冷凝回流苯乙酸等有机物

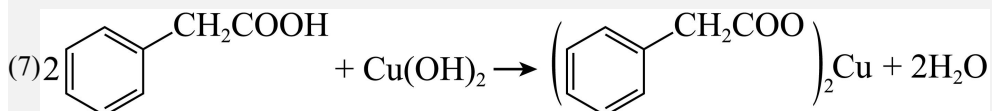
(2)量筒 胶头滴管

(3)降低苯乙酸的溶解度, 利于析出晶体

(4)b

(5)90%

(6)温度过高, 导致苯乙腈等有机物分解; 温度过低, 反应速率慢



(8)稀硝酸, AgNO_3 溶液

(9)增大苯乙酸在水中的溶解度

【分析】苯乙腈溶于 70%硫酸溶液, 然后升温到 130°C , 反应生成苯乙酸, 苯乙酸微溶于冷水, 溶于乙醇, 混合溶剂中乙醇可增大苯乙酸的溶解度, 然后苯乙酸溶液与 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 反应生成苯乙酸铜, 以此解答。

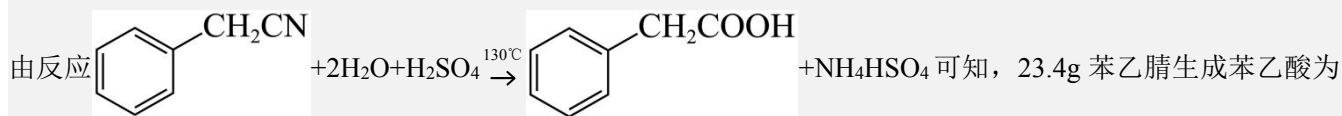
【详解】(1)装置 c 是球形冷凝管, 作用是冷凝回流苯乙酸等有机物。

(2)配制 70%的硫酸, 用到的玻璃仪器有烧杯、玻璃棒、量筒和胶头滴管, 具体步骤如下: 将所需量的水倒入烧杯中, 缓慢地将浓硫酸沿烧杯壁倒入水中, 同时用玻璃棒不断搅拌, 以防止局部过热和飞溅, 用量筒和胶头滴管精确调整硫酸的浓度, 直到达到所需的 70%浓度。

(3)苯乙酸微溶于冷水, 步骤④中加入冰水的目的是降低苯乙酸的溶解度, 利于析出晶体。

(4)由已知信息可知, 苯乙酸微溶于冷水, 在水中的溶解度较小, 则提纯苯乙酸的方法是重结晶, 故选 b。

(5)

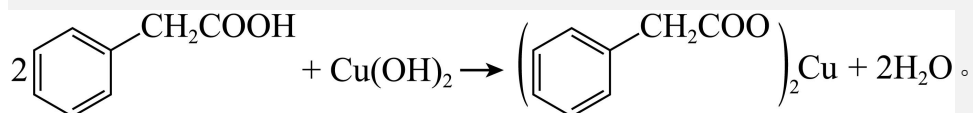


$23.4\text{g} \times \frac{136}{117} = 27.2\text{g}$, 最终得到 24.48g 纯品, 则苯乙酸的产率是 $\frac{24.48\text{g}}{27.2\text{g}} \times 100\% = 90\%$ 。

(6)苯乙腈 350°C 以上会分解, 则制取苯乙酸的反应温度控制在 130°C 左右的原因是: 温度过高, 导致苯乙腈等有机物分解; 温度过低, 反应速率慢。

(7)

苯乙酸含有羧基具有酸性，能与 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 反应生成苯乙酸铜和水，反应的化学方程式：

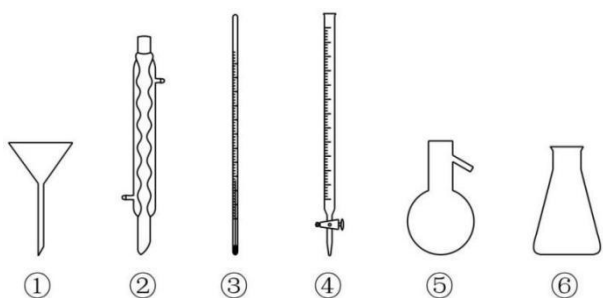


(8) 检验 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 沉淀是否洗净只需要检验最后乙醇洗涤液中的 Cl^- 即可，所用的试剂为稀硝酸， AgNO_3 溶液。

(9) 苯乙酸微溶于冷水，溶于乙醇，混合溶剂中乙醇可增大苯乙酸的溶解度，然后苯乙酸溶液与 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 反应生成苯乙酸铜，即混合溶剂中乙醇的作用是增大苯乙酸溶解度，便于充分反应。

二、仪器

4. (2023 湖南 3) 下列玻璃仪器在相应实验中选用不合理的是



A. 重结晶法提纯苯甲酸：①②③

B. 蒸馏法分离 CH_2Cl_2 和 CCl_4 ：③⑤⑥

C. 浓硫酸催化乙醇制备乙烯：③⑤

D. 酸碱滴定法测定 NaOH 溶液浓度：④⑥

【答案】A

【详解】A. 粗苯甲酸中含有少量氯化钠和泥沙，需要利用重结晶来提纯苯甲酸，具体操作为加热溶解、趁热过滤和冷却结晶，此时利用的玻璃仪器有漏斗、烧杯、玻璃棒，A 选项装置选择不合理；

B. 蒸馏法需要用到温度计以测量蒸汽温度、蒸馏烧瓶用来盛装混合溶液、锥形瓶用于盛装收集到的馏分，B 选项装置选择合理；

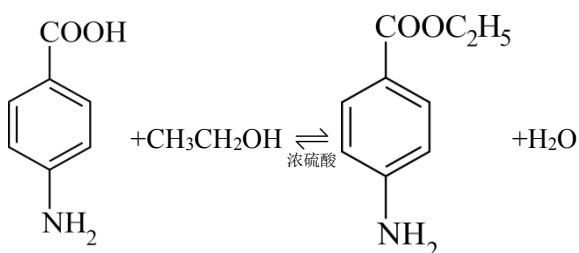
C. 浓硫酸催化制乙烯需要控制反应温度为 170°C ，需要利用温度计测量反应体系的温度，C 选项装置选择合理；

D. 酸碱滴定法测定 NaOH 溶液浓度是用已知浓度的酸液滴定未知浓度的碱液，酸液盛装在酸式滴定管中，D 选项装置选择合理；

故答案选 A。

5. (2025·河南·三模) 某小组设计实验制备对氨基苯甲酸乙酯。

【反应式】



【试剂】

1g(约 0.0073mol)对氨基苯甲酸、12.5mL95%乙醇(过量)、1mL 浓硫酸、10%碳酸钠溶液、乙醚、无水硫酸镁。

【步骤】

①在 50mL 圆底烧瓶中，加入 1g 对氨基苯甲酸和 12.5mL95%乙醇，旋摇烧瓶使大部分固体溶解。加入 1mL 浓硫酸，将烧瓶置于冰浴中冷却，立即产生大量沉淀(在接下来的回流中沉淀溶解)，将反应混合物在水浴上回流 1 小时，并时加摇荡。

②将反应后混合物转入烧杯中，冷却后分批加入 10%碳酸钠溶液中和(约需 6mL)，可观察到有气体逸出并产生泡沫，直至加入碳酸钠溶液后无明显气体释放。反应混合液接近中性时，测定溶液 pH，再加入碳酸钠溶液调节 pH 为 9 左右。在中和过程中会产生少量固体沉淀。

③将溶液倾泻到分液漏斗中，并用少量乙醚洗涤固体后并入分液漏斗。向分液漏斗中加入乙醚，摇荡后分出醚层。加入无水硫酸镁，在水浴上蒸去乙醚和大部分乙醇，至残余油状物约 1mL 为止。残余液用乙醇-水重结晶，产量约为 0.5g。

已知：i.对氨基苯甲酸乙酯呈弱碱性；ii.对氨基苯甲酸能与硫酸反应生成盐(对氨基苯甲酸硫酸盐)。

回答下列问题：

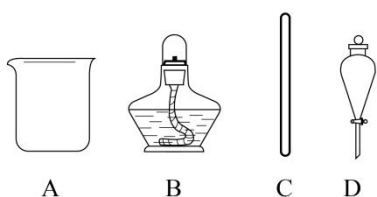
(1)步骤①中，加入浓硫酸之后，将烧瓶置于冰浴中冷却，其目的是_____。加入浓硫酸产生“大量沉淀”，解释其产生原因：_____。

(2)步骤②中，“冷却后分批加入”碳酸钠溶液的用途是_____。

(3)步骤②中，不用 NaOH 溶液替代碳酸钠溶液，其原因是_____。不调节溶液呈中性，而应调节溶液 pH 至 9 左右，其目的是_____。

(4)步骤②中和过程中会生成少量沉淀，该沉淀是_____。

(5)步骤③中，用乙醇-水重结晶时需要选择下列玻璃仪器中的_____ (填字母)。



(6)本实验产率约为_____%(结果保留 1 位小数)。

【答案】(1) 避免温度过高，发生副反应导致产率降低等 氨基呈碱性，会与硫酸反应

(2)避免反应太快，气体将产物和反应物带出

(3) NaOH 碱性太强，会导致产物水解，产率降低 对氨基苯甲酸乙酯呈弱碱性，调节溶液 pH 为 9，可抑制产品水解

(4)Na₂SO₄ 或 NaHCO₃

(5)ABC

(6)41.5

【分析】由题意可知，对氨基苯甲酸在浓硫酸作用下与乙醇在水浴加热条件下制备对氨基苯甲酸乙酯，向反应后的

溶液中分批加入碳酸钠溶液除去硫酸和未反应氨基苯甲酸后，再用乙醚萃取溶液中的对氨基苯甲酸乙酯，分液后向乙醚层加入无水硫酸镁除去水分，最后经蒸馏、冷却结晶得到对氨基苯甲酸乙酯。

【详解】(1) 加入浓硫酸，会放出热量，温度升高，反应加剧，会产生副产物导致产率降低等，所以加入浓硫酸之后，将烧瓶置于冰浴中冷却。

(2) 加入碳酸钠过多，产生气体较快，会将部分物质带出，导致产率降低，所以步骤②中，“冷却后分批加入”碳酸钠溶液；

(3) 氢氧化钠是强碱，会加快酯基水解，所以不用 NaOH 溶液替代碳酸钠溶液；若调节 pH=7，部分产物以铵盐形式存在，产率低，使产品纯度低，对氨基苯甲酸乙酯呈弱碱性，调节溶液 pH 为 9，可抑制产品水解；

(4) 加入碳酸钠过程中会生成硫酸钠等盐，在乙醇中硫酸钠难溶，析出固体，所以该沉淀是 Na_2SO_4 或 NaHCO_3 ；

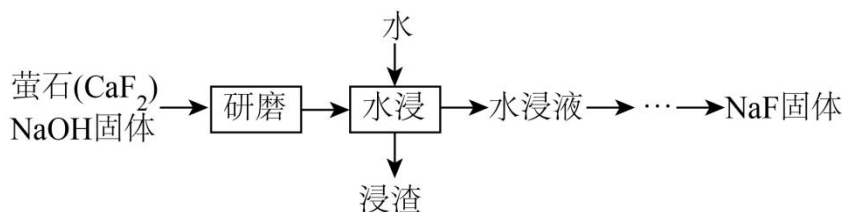
(5) 步骤③中，用乙醇-水重结晶时，需要蒸发浓缩、冷却结晶，过滤，需要玻璃仪器中的烧杯、酒精灯、玻璃棒，选 ABC。

(6) 对氨基苯甲酸乙酯相对分子质量为 165，理论质量 $m = 0.0073\text{mol} \times 165\text{g} \cdot \text{mol}^{-1} = 1.2045\text{g}$ ，产率

$$\eta = \frac{0.5\text{g}}{1.2045\text{g}} \times 100\% \approx 41.5\%$$

三、溶剂/温度/洗涤剂

6. (2026·昆明·模拟) 氟化钠(NaF)是一种用途广泛的氟化试剂，可通过以下工艺制备：



已知：①“研磨”时反应的转化率为 78%， “水浸”分离时， NaF 的产率仅为 8%；

②温度对 NaF 的溶解度影响不大。

下列说法错误的是

- A. NaF 溶液显碱性
- B. “研磨”引发的固相反应为 $\text{CaF}_2 + 2\text{NaOH} = \text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{NaF}$
- C. 从“研磨”时的转化率和“水浸”分离时 NaF 的产率推测，溶解度： $\text{CaF}_2 > \text{Ca}(\text{OH})_2$
- D. 从含少量 NaOH 的 NaF 溶液中获取 NaF 晶体的操作为蒸发至大量晶体析出，趁热过滤

【答案】C

【分析】在“研磨”过程中 CaF_2 可以和 NaOH 发生反应： $\text{CaF}_2 + 2\text{NaOH} = \text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{NaF}$ ，反应后的固体混合物中有 CaF_2 、NaOH、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 以及 NaF 等化合物，向其中加入水进行水浸后，可得水浸液（含有 Na^+ 、 OH^- 、 Ca^{2+} 以及 F^- ）和浸渣（ CaF_2 以及 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ）。

【详解】A. NaF 是强碱弱酸盐, F⁻ 在水中会发生水解使溶液显碱性, A 正确;

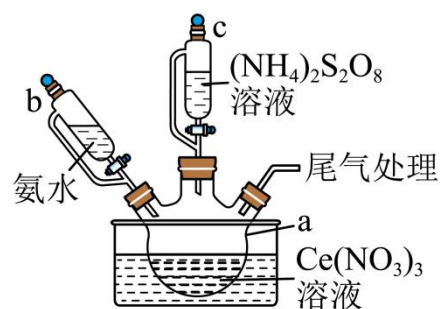
B. 在“研磨”过程中 CaF₂ 可以和 NaOH 发生反应, 生成 Ca(OH)₂ 和 NaF, B 正确;

C. 假设溶解度: CaF₂ > Ca(OH)₂, “水浸”时, 可发生反应: CaF₂ + 2OH⁻ ⇌ Ca(OH)₂ + 2F⁻, 从而可使剩下的 CaF₂ 中的 F⁻ 几乎全进入“水浸液”中, 然后转化为 NaF 固体, 其产率会远大于 8%, 与实际不符, C 错误;

D. NaF 的溶解度受温度影响小, 含少量 NaOH 的 NaF 溶液应蒸发至大量晶体析出时趁热过滤, 若冷却后过滤, 不会增加 NaF 的析出量, 且可能会析出 NaOH 杂质, D 正确;

故答案选 C。

7. (2026·河北·模拟) 硝酸铈铵 [(NH₄)₂Ce(NO₃)₆] 是一种强氧化性橙红色晶体, 其在有机合成氧化、微电子制造蚀刻、分析化学检测及高分子合成中应用广泛。某实验小组以硝酸铈 [Ce(NO₃)₃] 为原料, 采用过二硫酸铵 [(NH₄)₂S₂O₈] 直接氧化法制备硝酸铈铵复盐并测定其纯度。已知硝酸铈铵和过二硫酸铵加热温度过高时均易分解。实验装置如下图所示(部分夹持和加热装置省略):



实验步骤如下:

I. 按如图所示装置组装仪器并加入药品后, 先滴加氨水调节溶液的 pH 为 8~9, 再滴加稍过量的过二硫酸铵饱和溶液, 溶液中生成黄色氢氧化高铈 [Ce(OH)₄] 沉淀。保持温度为 65°C 反应 30 分钟以上, 检验氧化反应完全后停止加热。

II. 趁热过滤, 用热水洗涤沉淀数次后, 将沉淀转移至洁净烧杯中, 加入适量硝酸溶解, 得到 Ce(NO₃)₄ 溶液。

III. 向上述溶液中加入稍过量的硝酸铵固体, 搅拌溶解。经过蒸发浓缩, 自然冷却结晶, 过滤, 用少量乙醇洗涤晶体, 自然干燥获得 (NH₄)₂Ce(NO₃)₆ 晶体。

回答下列问题:

(1) 仪器 b 的名称为_____。

(2) 步骤 I 中采用水浴加热控温在 65°C 反应而不采用直接加热的原因_____。

(3) 步骤 I 中发生的总反应的化学方程式为_____。

(4) 步骤 I 中检验氧化完全的方法为_____。

(5) 检验沉淀已经洗涤干净的操作_____。

(6)步骤Ⅲ中 $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ 溶液经过蒸发浓缩至_____时(填实验现象),自然冷却结晶、过滤,用少量乙醇洗涤晶体,自然干燥获得 $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ 晶体。

IV. 产品纯度测定

准确称取 25.00 g 产品,溶于水,加入 NaOH 沉铈,过滤并洗涤沉淀,将洗净后的沉淀转移至于 250 mL 锥形瓶中,加入足量硫酸酸化的 KI 溶液,至沉淀全部溶解且溶液呈棕色,加入 2~3 滴淀粉指示剂,溶液变蓝。用 0.1 mol/L $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液滴定至蓝色恰好消失,记录消耗体积。平行滴定 3 次,平均消耗标准溶液 V mL。

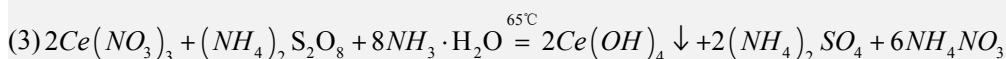
已知: ① $2\text{Ce}(\text{OH})_4 + 8\text{H}^+ + 2\text{I}^- = \text{I}_2 + 2\text{Ce}^{3+} + 8\text{H}_2\text{O}$; ② $\text{I}_2 + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} = 2\text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ 。

(7)产品中铈的质量分数为_____%。

(8)若沉铈后沉淀未经洗涤,直接转移至锥形瓶中进行后续实验,测定结果将_____ (填“偏高”“偏低”或“不影响”)。

【答案】(1)恒压滴液漏斗

(2)直接加热不易控温,水浴加热受热均匀,便于控制温度,防止温度过高导致反应物过二硫酸铵分解



(4)静置后,取上层清液少许于试管中,滴加少量过二硫酸铵和氨水,加热,若无黄色沉淀生成,说明氧化完全

(5)取最后一次洗涤液少许于试管中,加入稀盐酸酸化,再滴加氯化钡溶液,若无白色沉淀生成,说明沉淀已洗涤干净

(6)表面出现晶膜(或有少量晶体析出)

(7)0.056*V*

(8)偏高

【分析】本实验以硝酸铈为原料制备硝酸铈铵,核心原理如下:弱碱性($\text{pH}=8\sim 9$)、 65°C 条件下,过二硫酸铵将 Ce^{3+} 氧化为 $\text{Ce}(\text{OH})_4$ 沉淀,采用水浴加热可均匀控温,避免直接加热温度过高导致硝酸铈铵、过二硫酸铵分解。将沉淀用硝酸溶解后,加入硝酸铵即可反应得到硝酸铈铵,经浓缩结晶提纯得到产品。纯度测定基于氧化还原滴定: Ce^{4+} 氧化 I^- 生成 I_2 ,用硫代硫酸钠滴定 I_2 ,由计量关系即可计算产品中铈的含量。

【详解】(1)仪器 b 为恒压滴液漏斗,可使液体顺利流下。

(2)根据题干已知,过二硫酸铵温度过高易分解,水浴加热的优点是受热均匀、易控温,能避免温度过高导致反应物分解,因此选择水浴加热。

(3)步骤 I 中,Ce 从+3 价升高到+4 价, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 中过氧基团中的氧原子化合价由-1 降低到-2,根据电子守恒、原子守恒配平即可得到总反应: $2\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 + (\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8 + 8\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{65^\circ\text{C}} 2\text{Ce}(\text{OH})_4 \downarrow + 2(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 6\text{NH}_4\text{NO}_3$ 。

(4)若氧化不完全,溶液中仍存在 Ce^{3+} ,加入氧化剂过二硫酸铵会继续生成黄色 $\text{Ce}(\text{OH})_4$ 沉淀,因此可通过该现

象检验，方法是：静置后，取上层清液少许于试管中，滴加少量过二硫酸铵和氨水，加热，若无黄色沉淀生成，说明氧化完全。

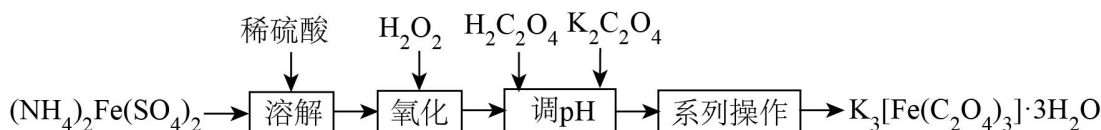
(5) 沉淀表面的杂质含 SO_4^{2-} (来自过二硫酸铵还原产物)，因此可以通过检验最后一次洗涤液中是否含 SO_4^{2-} 判断沉淀是否洗净，操作是：取最后一次洗涤液少许于试管中，加入稀盐酸酸化，再滴加氯化钡溶液，若无白色沉淀生成，说明沉淀已洗涤干净。

(6) 冷却结晶操作中，蒸发浓缩至溶液表面出现晶膜 (或少量晶体析出) 即可停止加热，利用余热蒸干，防止晶体分解。

(7) 根据反应关系式： $\text{Ce} \sim \text{Ce}(\text{OH})_4 \sim \frac{1}{2}\text{I}_2 \sim \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ，可得 $n(\text{Ce}) = n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0.1V \times 10^{-3} \text{ mol}$ ， $m(\text{Ce}) = 0.1V \times 10^{-3} \times 140 = 0.014V \text{ g}$ ，质量分数为 $\frac{0.014V}{25.00} \times 100\% = 0.056V\%$ 。

(8) 沉淀未洗涤时， $\text{Ce}(\text{OH})_4$ 中混有硝酸盐， NO_3^- 在酸性条件下也会氧化 KI，消耗更多 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准液，因此测定结果偏高。

8. (2026·重庆·模拟) 三草酸合铁酸钾 $\{\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}$ 易溶于水，难溶于乙醇，是制备某活性铁催化剂的主要原料，用 $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ 制备 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的流程如下：



(1) $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 中 C 元素的化合价为 _____ 价； $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ 溶液呈 _____ 性 (填“酸”“中”“碱”)。

(2) 为加快“氧化”的速率，可采取的措施是 _____；“氧化”过程发生反应的化学方程式为 _____。

(3) “调 pH”的最佳值为 3.5，原因是 _____。

(4) “系列操作”为蒸发浓缩、趁热过滤、冷却结晶、过滤、洗涤、干燥；洗涤的具体操作是 _____。

(5) 设计简单的实验证明 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ 中的 Fe^{3+} 为该配合物的内界： _____。

(6) 测定三草酸合铁酸钾中铁的含量：称量 $m \text{ g}$ 样品加稀硫酸配制 250 mL 溶液，准确量取 25.00 mL 溶液于锥形瓶中，用 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KMnO}_4$ 溶液滴定至终点，在上述溶液中加入适量锌粉，使溶液恰好从黄色变为浅绿色，反应完全后，过滤、洗涤，将滤液及洗涤液全部收集到锥形瓶中。加稀 H_2SO_4 酸化，用 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KMnO}_4$ 溶液滴定三次，平均消耗 KMnO_4 溶液 20.00 mL。

① 第一次用 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KMnO}_4$ 溶液滴定的目的是 _____。

② 该晶体中铁的质量分数的表达式为 _____。

【答案】(1) +3 酸

(2) 适当搅拌, 适当升高温度 $2\text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 2\text{H}_2\text{O}$

(3) pH 小于 3.5 易生成草酸, 难生成 $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$, pH 高于 3.5 易形成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀

(4) 将乙醇溶液沿玻璃棒加入漏斗至没过晶体, 待液体自然流下, 重复 2~3 次

(5) 取少量样品配成溶液后, 加入 KSCN 溶液, 若未见红色, 则证明 Fe^{3+} 为该配合物的内界

(6) 氧化三草酸合铁酸钾中的 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ $\frac{560}{m}\%$

【分析】本实验以 $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ 为原料制备三草酸合铁酸钾晶体 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: 先向 $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ 中加稀硫酸溶解, 再用 H_2O_2 将 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} , 加入草酸调节 pH 至 3.5, 再加入草酸钾, 经蒸发浓缩、趁热过滤、冷却结晶、洗涤干燥得到目标晶体; 后续通过滴定实验测定晶体中铁的含量, 并设计实验验证 Fe^{3+} 为配合物内界。

【详解】(1) 配合物中 K^+ 为 +1 价, 中心离子 Fe^{3+} 为 +3 价, 设 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 中 C 的化合价为 x , 根据电荷守恒:

$3 \times (+1) + (+3) + 3 \times (2x + 4 \times (-2)) = 0$, 解得 $x = +3$; NH_4^+ 和 Fe^{2+} 均为弱碱阳离子, 在水溶液中发生水解, 使溶液中 H^+ 浓度大于 OH^- 浓度, 溶液呈酸性;

(2) 可通过适当搅拌 (增大接触面积)、适当升高温度 (提高分子运动速率, 活化分子百分数增大) 来加快反应速率; 酸性条件下, H_2O_2 将 FeSO_4 氧化为 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, 自身被还原为 H_2O , 配平得:



(3) pH 过小时 (小于 3.5), 溶液中 H^+ 浓度过高, 草酸根离子易与 H^+ 结合生成难电离的草酸, 难以形成目标配合物离子 $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$; pH 过大时 (高于 3.5), 溶液中 OH^- 浓度升高, Fe^{3+} 易发生水解生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀, 影响配合物的形成, 因此最佳 pH 为 3.5;

(4) 三草酸合铁酸钾易溶于水、难溶于乙醇, 因此用乙醇洗涤晶体: 将乙醇溶液沿玻璃棒注入漏斗至没过晶体, 待乙醇自然流下后, 重复操作 2~3 次, 即可洗净晶体表面的杂质, 同时减少晶体溶解损失;

(5) 配合物的内界离子难以电离, 无法以游离态存在于溶液中, 因此可通过检验溶液中是否存在游离 Fe^{3+} 验证: 取少量晶体样品配成溶液, 加入 KSCN 溶液, 若溶液不变红, 说明溶液中无游离 Fe^{3+} , 证明 Fe^{3+} 位于配合物内界;

(6) ① 样品中的 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 可与 KMnO_4 发生氧化还原反应, 因此第一次滴定的目的是氧化三草酸合铁酸钾中的 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, 消除其对后续 Fe^{2+} 滴定的干扰;

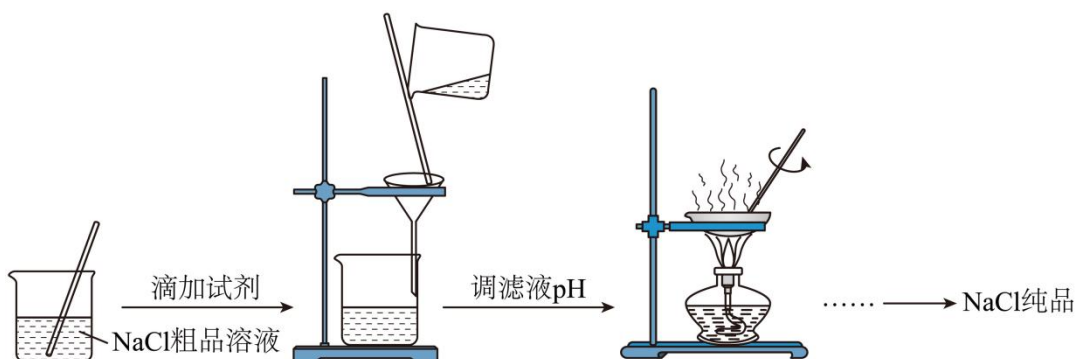
② 加入锌粉后, 溶液中 Fe^{3+} 被还原为 Fe^{2+} , 第二次滴定中 Fe^{2+} 与 KMnO_4 按物质的量比 5:1 反应, 25.00 mL 溶液消耗 KMnO_4 20.00 mL, 则 $n(\text{KMnO}_4) = 0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 0.02000 \text{ L} = 0.002 \text{ mol}$, 对应 $n(\text{Fe}^{2+}) = 5 \times 0.002 \text{ mol} = 0.01 \text{ mol}$;

250 mL 溶液中 $n(\text{Fe}) = 0.01 \text{ mol} \times \frac{250}{25} = 0.1 \text{ mol}$, 铁的质量为 $0.1 \text{ mol} \times 56 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 5.6 \text{ g}$, 因此质量分数为

$$\frac{5.6}{m} \times 100\% = \frac{560}{m}\%$$

四、过程分析

9. (2025.1 浙江, 10) 提纯 NaCl 粗品(含少量的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 K^+ 和 SO_4^{2-}) 得到 NaCl 纯品的方案如下, 所用试剂为 BaCl_2 溶液、 Na_2CO_3 溶液、盐酸和 NaOH 溶液。



下列说法不正确的是

- A. 用过量的 BaCl_2 溶液除去 SO_4^{2-}
- B. Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 SO_4^{2-} 通过生成沉淀后过滤除去
- C. 4 种试剂的使用顺序为 BaCl_2 溶液、 Na_2CO_3 溶液、盐酸、NaOH 溶液
- D. 调 pH 后的滤液蒸发至大量固体析出, 趁热过滤、洗涤、干燥后即得 NaCl 纯品

【答案】C

【解析】

【分析】粗盐溶液中的 Ca^{2+} 用 Na_2CO_3 溶液除去, Mg^{2+} 用 NaOH 溶液除去, SO_4^{2-} 用 BaCl_2 溶液除去, Na_2CO_3 溶液要放到 BaCl_2 溶液之后, 还可以除去多余的 Ba^{2+} , 过滤后再加 HCl 调节 pH 值除去多余的 Na_2CO_3 和 NaOH, 最后再将滤液蒸发至大量固体析出, 趁热过滤, 让 K^+ 留在母液中, 对沉淀进行洗涤、干燥后即得 NaCl 纯品。

【详解】A. 除去 SO_4^{2-} 用 BaCl_2 溶液, 过量的 BaCl_2 可以使 SO_4^{2-} 离子完全沉淀, 多余 Ba^{2+} 离子可以用 Na_2CO_3 除去,

A 正确;

B. Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 SO_4^{2-} 分别用 Na_2CO_3 、NaOH、 BaCl_2 溶液除去, 生成 CaCO_3 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 BaSO_4 沉淀, 过滤除去,

B 正确;

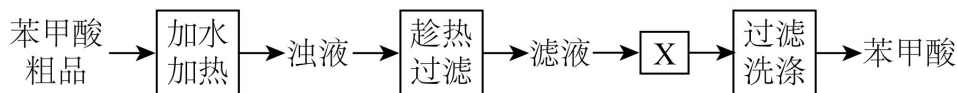
C. 四种试剂使用时 Na_2CO_3 要在 BaCl_2 之后, 盐酸放在过滤沉淀后再加入, 防止生成的沉淀再溶解, C 错误;

D. 过滤后再加入 HCl 调节滤液的 pH 值, 最后蒸发至大量固体析出, 趁热过滤、洗涤、干燥后即得 NaCl 纯品,

K^+ 留在母液中, D 正确;

答案选 C。

10. (2024 广东, 6) 提纯 2.0g 苯甲酸粗品(含少量 NaCl 和泥沙)的过程如下。其中, 操作 X 为



- A. 加热蒸馏 B. 加水稀释 C. 冷却结晶 D. 萃取分液

【答案】C

【解析】

【详解】苯甲酸粗品(含少量 NaCl 和泥沙)加水加热进行溶解，得到浊液，趁热过滤，除去泥沙，滤液中含有少量 NaCl，由于苯甲酸的溶解度受温度影响大，而 NaCl 的溶解度受温度影响小，可通过冷却结晶的方式进行除杂，得到苯甲酸晶体，过滤后对晶体进行洗涤，得到苯甲酸，因此，操作 X 为冷却结晶，故 C 正确，故选 C。

11. (2023.6 浙江 12) 苯甲酸是一种常用的食品防腐剂。某实验小组设计粗苯甲酸(含有少量 NaCl 和泥沙)的提纯方案如下：



下列说法不正确的是

- A. 操作 I 中依据苯甲酸的溶解度估算加水量
B. 操作 II 趁热过滤的目的是除去泥沙和 NaCl
C. 操作 III 缓慢冷却结晶可减少杂质被包裹
D. 操作 IV 可用冷水洗涤晶体

【答案】B

【分析】苯甲酸微溶于冷水，易溶于热水。粗苯甲酸中混有泥沙和氯化钠，加水、加热溶解，苯甲酸、NaCl 溶解在水中，泥沙不溶，从而形成悬浊液；趁热过滤出泥沙，同时防止苯甲酸结晶析出；将滤液冷却结晶，大部分苯甲酸结晶析出，氯化钠仍留在母液中；过滤、用冷水洗涤，便可得到纯净的苯甲酸。

【详解】A. 操作 I 中，为减少能耗、减少苯甲酸的溶解损失，溶解所用水的量需加以控制，可依据苯甲酸的大致含量、溶解度等估算加水量，A 正确；

B. 操作 II 趁热过滤的目的，是除去泥沙，同时防止苯甲酸结晶析出，NaCl 含量少，通常不结晶析出，B 不正确；

C. 操作 III 缓慢冷却结晶，可形成较大的苯甲酸晶体颗粒，同时可减少杂质被包裹在晶体颗粒内部，C 正确；

D. 苯甲酸微溶于冷水，易溶于热水，所以操作 IV 可用冷水洗涤晶体，既可去除晶体表面吸附的杂质离子，又能减少溶解损失，D 正确；

故选 B。

12. (2017·天津) 以下实验设计能达到实验目的的是

选项	实验目的	实验设计
A	除去 NaHCO ₃ 固体中的 Na ₂ CO ₃	将固体加热至恒重

B	制备无水 AlCl_3	蒸发 Al 与稀盐酸反应后的溶液
C	重结晶提纯苯甲酸	将粗品水溶、过滤、蒸发、结晶
D	鉴别 NaBr 和 KI 溶液	分别加新制氯水后，用 CCl_4 萃取

【答案】D

【详解】A、加热碳酸氢钠分解生成了碳酸钠，不能达到实验目的；B、直接蒸发 Al 与稀盐酸反应生成的 AlCl_3 溶液，铝离子发生水解，最终得到的是 $\text{Al}(\text{OH})_3$ ，不能达到实验目的；C、重结晶法提纯苯甲酸的方法是：将粗品水溶，趁热过滤，滤液冷却结晶即可；D、NaBr 和 NaI 都能与氯水反应生成对应的单质，再用四氯化碳萃取，颜色层不同，NaBr 的为橙红色，KI 的为紫红色。故选 D。

13. (2022·全国乙卷) 二草酸合铜(II)酸钾($\text{K}_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$)可用于无机合成、功能材料制备。实验室制备二草酸合铜(II)酸钾可采用如下步骤：

I. 取已知浓度的 CuSO_4 溶液，搅拌下滴加足量 NaOH 溶液，产生浅蓝色沉淀。加热，沉淀转变成黑色，过滤。

II. 向草酸($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$)溶液中加入适量 K_2CO_3 固体，制得 KHC_2O_4 和 $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 混合溶液。

III. 将 II 的混合溶液加热至 $80-85^\circ\text{C}$ ，加入 I 中的黑色沉淀。全部溶解后，趁热过滤。

IV. 将 III 的滤液用蒸汽浴加热浓缩，经一系列操作后，干燥，得到二草酸合铜(II)酸钾晶体，进行表征和分析。

回答下列问题：

(1) 由 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 配制 I 中的 CuSO_4 溶液，下列仪器中不需要的是_____ (填仪器名称)。



(2) 长期存放的 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 中，会出现少量白色固体，原因是_____。

(3) I 中的黑色沉淀是_____ (写化学式)。

(4) II 中原料配比为 $n(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4):n(\text{K}_2\text{CO}_3)=1.5:1$ ，写出反应的化学方程式_____。

(5) II 中，为防止反应过于剧烈而引起喷溅，加入 K_2CO_3 应采取_____的方法。

(6) III 中应采用_____进行加热。

(7) IV 中“一系列操作”包括_____。

【答案】(1) 分液漏斗和球形冷凝管

(2) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 风化失去结晶水生成无水硫酸铜

(3) CuO

(4) $3\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{K}_2\text{CO}_3 = 2\text{KHC}_2\text{O}_4 + \text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{CO}_2\uparrow$

(5)分批加入并搅拌

(6)水浴

(7)冷却结晶、过滤、洗涤

【分析】取已知浓度的 CuSO_4 溶液，搅拌下滴加足量 NaOH 溶液，产生浅蓝色沉淀氢氧化铜，加热，氢氧化铜分解生成黑色的氧化铜沉淀，过滤，向草酸($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$)溶液中加入适量 K_2CO_3 固体，制得 KHC_2O_4 和 $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 混合溶液，将 KHC_2O_4 和 $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 混合溶液加热至 $80\text{--}85^\circ\text{C}$ ，加入氧化铜固体，全部溶解后，趁热过滤，将滤液用蒸汽浴加热浓缩、冷却结晶、过滤、洗涤、干燥，得到二草酸合铜(II)酸钾晶体。

【详解】(1)由 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 固体配制硫酸铜溶液，需用天平称量一定质量的 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 固体，将称量好的固体放入烧杯中，用量筒量取一定体积的水溶解 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ，因此用不到的仪器有分液漏斗和球形冷凝管。

(2) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 含结晶水，长期放置会风化失去结晶水，生成无水硫酸铜，无水硫酸铜为白色固体。

(3)硫酸铜溶液与氢氧化钠溶液反应生成蓝色的氢氧化铜沉淀，加热，氢氧化铜分解生成黑色的氧化铜沉淀。

(4)草酸和碳酸钾以物质的量之比为 1.5:1 发生非氧化还原反应生成 KHC_2O_4 、 $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、 CO_2 和水，依据原子守恒可知，反应的化学方程式为： $3\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{K}_2\text{CO}_3 = 2\text{KHC}_2\text{O}_4 + \text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{CO}_2\uparrow$ 。

(5)为防止草酸和碳酸钾反应时反应剧烈，造成液体喷溅，可减缓反应速率，将碳酸钾进行缓慢分批加入并搅拌。

(6)Ⅲ中将混合溶液加热至 $80\text{--}85^\circ\text{C}$ ，应采取水浴加热，使液体受热均匀。

(7)从溶液获得晶体的一般方法为蒸发浓缩、冷却结晶、过滤、洗涤、干燥，因此将Ⅲ的滤液用蒸汽浴加热浓缩、冷却结晶、过滤、洗涤、干燥，得到二草酸合铜(II)酸钾晶体。

14. (2011·海南)硫酸亚铁铵[$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$]为浅绿色晶体，实验室中常以废铁屑为原料来制备，其步骤如下：

步骤 1 将废铁屑放入碳酸钠溶液中煮沸除油污，分离出液体，用水洗净铁屑。

步骤 2 向处理过的铁屑中加入过量的 $3\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液，在 60°C 左右使其反应到不再产生气体，趁热过滤，得 FeSO_4 溶液。

步骤 3 向所得 FeSO_4 溶液中加入饱和 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液，经过“一系列操作”后得到硫酸亚铁铵晶体。

请回答下列问题：

(1)在步骤 1 的操作中，下列仪器中不必用到的有_____ (填仪器编号)

①铁架台 ②燃烧匙 ③锥形瓶 ④广口瓶 ⑤研钵 ⑥玻璃棒 ⑦酒精灯

(2)在步骤 2 中所加的硫酸必须过量，其原因是_____；

(3)在步骤 3 中，“一系列操作”依次为_____、_____和过滤；

(4)本实验制得的硫酸亚铁铵晶体常含有 Fe^{3+} 杂质。检验 Fe^{3+} 常用的试剂是_____，可以观察到的现象是_____。

【答案】 ②④⑤ 过量的硫酸能保证铁屑充分反应完，同时也能防止生成的硫酸亚铁水解 蒸发浓缩

冷却结晶 KSCN 溶液呈现血红色

【详解】试题分析：(1)步骤 1 用热 Na_2CO_3 溶液除去铁屑表面的油污，铁屑不溶于水，可通过过滤的方法予以分离，不必用到的仪器有②④⑤。

(2) FeSO_4 易水解，加入过量 H_2SO_4 可抑制 FeSO_4 的水解。

(3) FeSO_4 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 均易溶于水，欲得到硫酸亚铁铵，可经过蒸发、结晶、过滤等操作。

(4)实验室常用 KSCN(或 NH_4SCN)溶液来定性检验 Fe^{3+} ，可观察到溶液变成血红色。

考点：考查仪器的选择、基本实验操作以及离子的检验

点评：该题是高考中的常见题型，属于中等难度的试题，试题基础性强，难易适中。在注重对基础知识巩固和训练的同时，侧重对学生能力的培养和解题方法的指导与训练，有利于培养学生规范严谨的实验设计能力以及评价能力。该类试题主要是以常见仪器的选用、实验基本操作为中心，通过是什么、为什么和怎样做重点考查实验基本操作的规范性和准确性及灵活运用知识解决实际问题的能力。