

# [锰]五彩斑斓的黑

Abstract 锰(Mn)位于 锰副族元素 ,后者位于 *VII B* 族,包括锰(Mn),锝(Tc),铼(Re)和铍(Bh)四种过渡金属元素. 锰的成矿主要以 氧化物 形式出现: - 软锰矿 $\text{MnO}_2$  - 黑锰矿 $\text{Mn}_3\text{O}_4$  - 方锰矿 $\text{MnO}$  - 菱锰矿 $\text{MnCO}_3$

2026年7月25日 · 无机化学 · 锰 · 氧化还原反应

---

## Abstract

锰(Mn)位于**锰副族元素**,后者位于 *VII B* 族,包括锰(Mn),锝(Tc),铼(Re)和铍(Bh)四种过渡金属元素.

锰的成矿主要以**氧化物**形式出现:

- 软锰矿 $\text{MnO}_2$
- 黑锰矿 $\text{Mn}_3\text{O}_4$
- 方锰矿 $\text{MnO}$
- 菱锰矿 $\text{MnCO}_3$



软锰矿标本，主要成分为  $\text{MnO}_2$ ；铅笔尖用于表示比例。Andrew Silver / USGS Mineral Specimens，经 Wikimedia Commons，公有领域。



菱锰矿是碳酸锰矿物  $\text{MnCO}_3$ ；图中粉红色晶体的视野宽约 5.9 cm。James St. John / Wikimedia Commons, CC BY 2.0。

锰副族元素基态原子的价层电子构型： $(n-1)d^5ns^2$ ，最高氧化态为+7。该族元素中锰的氧化态最丰富多彩，且+2氧化态是最常见，最稳定的，其中 $\text{Mn}^{2+}$ 存在于固体，溶液和配位化合物中， $\text{Mn(VII)}$ 有强氧化性。

不同于 $\text{Mn}$ 的特点， $\text{Tc}$ 、 $\text{Re}$ 的+7氧化态是最常见，最稳定的，仅显微弱的氧化性，而+2和更低氧化态不稳定且是强还原剂。

总之，在锰副族元素中，自上而下：

- 高氧化态稳定性递增
- 低氧化态稳定性递减

## Group 7 Latimer diagram · acidic / 锰副族 · 酸性

$E^\circ$  versus SHE, in volts · reduction proceeds from left to right



Data: 55th International Chemistry Olympiad (2023), official Problem 1 and official solution.  
The +0.74 V and +0.31 V entries complete the two values omitted in the question.

锰、锝、铼在酸性条件下的元素电势图，电势相对于标准氢电极。数据取自 2023 年第 55 届 IChO 官方题目；原题空缺的  $E^\circ(\text{TcO}_4^-/\text{TcO}_2)=+0.74\text{ V}$  和  $E^\circ(\text{ReO}_2/\text{Re})=+0.31\text{ V}$  按官方答案补全。

## Manganese Latimer diagrams / 锰元素电势图

$E^\circ$  versus SHE at 25 °C, in volts · reduction proceeds from left to right · values rounded to 0.01 V



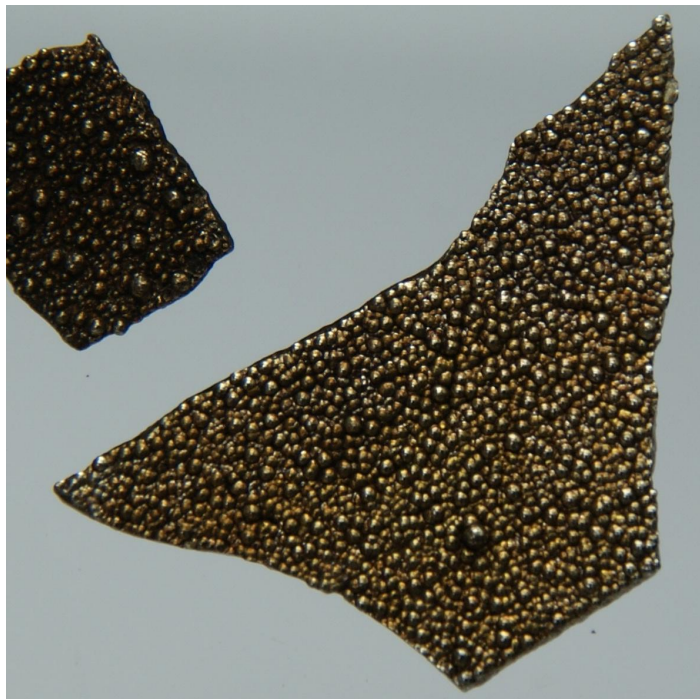
Sources: standard-potential compilations cited by Chemistry LibreTexts; D. A. Stynes, York University, "Latimer Diagrams" (1 M  $\text{H}^+$  / 1 M  $\text{OH}^-$ ).

25 °C时锰在酸性标准态（1 M  $\text{H}^+$ ）和碱性标准态（1 M  $\text{OH}^-$ ）中的元素电势图，电势相对于标准氢电极，数值取至 0.01 V。注意  $\text{MnO}_2/\text{Mn}(\text{OH})_3$  为 +0.10 V， $\text{Mn}(\text{OH})_3/\text{Mn}(\text{OH})_2$  为 -0.20 V。

言归正传,本文是锰副族元素的开端,只研究锰元素.

## 单质

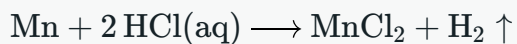
金属锰呈银白色,暴露在空气中的锰,以及粉末状的锰都是灰色的.



锰金属碎片；新鲜金属具有金属光泽，表面暴露于空气后会变暗。Jurii / Wikimedia Commons, CC BY 3.0。

铝热反应还原 $\text{MnO}_2/\text{Mn}_3\text{O}_4$ 可以制备纯锰。

由电极电势 $E^\ominus(\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}) = -1.18\text{V}$ 知锰是活泼金属,能溶解在冷的非氧化性稀酸里,例如:



在室温下,锰对非金属的反应活性不高,但加热时容易发生反应:

- 在空气中加热生成 $\text{Mn}_3\text{O}_4$
- 在高温下可与卤素,硫,碳,磷作用
- 与冷水几乎不反应,但与热水生成 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 并放出 $\text{H}_2$ (类似于金属镁)

## $\text{Mn}(\text{II})$ 化合物

常见的锰化合物:

- $\text{Mn}(\text{II})$ 盐类
- $\text{Mn}(\text{IV})$ 氧化物
- 高锰酸盐.

## Mn(II)

### 易溶盐

$Mn(II)$ 的强酸盐易溶:

- $MnSO_4$
- $MnCl_2$
- $Mn(NO_3)_2$

$Mn^{2+}$ 的5个d电子平行自旋,电子 $d-d$ 跃迁概率小,化合物颜色一般较浅.

- 浓 $Mn^{2+}$ 溶液为粉红色
- 稀溶液接近无色

$Mn^{2+}$ 水合盐多数是粉红色或玫瑰色的,如:

- $MnSO_4 \cdot 7 H_2O$
- $MnCl_2 \cdot 6 H_2O$

以下的无水盐为白色:

- $MnSO_4$
- $Mn(NO_3)_2$

## 难溶性化合物

$Mn(II)$ 的氢氧化物和多数弱酸盐难溶.

- $MnCO_3$ :粉色
- $Mn(OH)_2$ :白色
- $\alpha - MnS$ :绿色
- $MnC_2O_4 \cdot 2 H_2O$ :白色

这些物质易溶于强酸中,这是过渡元素的一般规律.

需要注意的是, $MnS$ 难溶于水,但溶于弱酸(e.g.  $HAc$ ),故不能在酸性溶液中沉淀

## 还原性

在碱性溶液中, $Mn(II)$ 还原性较强,极易被氧化为 $Mn(IV)$ .

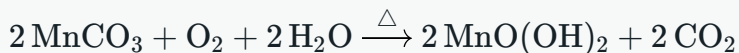
$$E^{\ominus}[\text{MnO}_2/\text{Mn}(\text{OH})_2] = -0.05\text{V}, E^{\ominus}(\text{O}_2/\text{OH}^-) = 0.40\text{V}$$



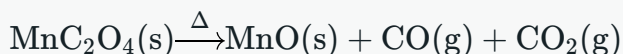
氨水,强碱都可以让 $\text{Mn}^{2+}$ 转化为碱性,近白色 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ .

$\text{Mn}(\text{OH})_2$ 极易被氧化,甚至水中少量溶解氧也可以将其氧化为棕黑色的 $\text{MnO}(\text{OH})_2$ (或者写作 $\text{MnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{MnO}_3$ ),此反应可以用来测定溶解氧.

$\text{MnS}$ ,  $\text{MnCO}_3$ ,  $\text{MnC}_2\text{O}_4$ 沉淀在空气中放置或加热,都会被空气中的氧气氧化为 $\text{MnO}(\text{OH})_2$ .



无氧环境中,  $\text{MnO}$  可由  $\text{MnC}_2\text{O}_4$  和  $\text{MnCO}_3$  热分解制得.



在**酸性**溶液中, $\text{Mn}(\text{II})$ 的还原性较弱:

$$E^{\ominus}(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+})=1.51\text{V}$$

强氧化剂可以把 $\text{Mn}^{2+}$ 氧化为 $\text{MnO}_4^-$ :

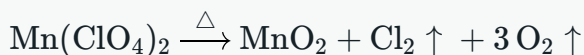
- $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} \xrightarrow{\text{Ag}^+} \text{SO}_4^{2-}$
- $\text{BiO}_3^- \longrightarrow \text{Bi}^{3+}$
- $\text{PbO}_2 \longrightarrow \text{Pb}^{2+}$

其中,前两个反应常用于鉴定 $\text{Mn}^{2+}$ .

注意, $c(\text{Mn}^{2+})$ 不宜过大(特别是反应1),否则 $\text{Mn}^{2+}$ 容易与 $\text{MnO}_4^-$ 发生归中反应,生成棕黑色的 $\text{MnO}_2$ .

$\text{Mn}(\text{II})$ 盐受热分解,若酸根有氧化性,则 $\text{Mn}(\text{II})$ 被氧化:





类比一下,高氯酸亚硝酰 $\text{NOClO}_4$ 的一种分解方式为:



## 配位化合物

### 弱场配体:高自旋八面体配位化合物

$\text{Mn}^{2+}$  电子组态  $3d^5$ , 与**弱场配体**形成的高自旋八面体配位化合物, 电子排布为  $(t_{2g})^3(e_g)^2$ , 晶体场稳定化能为 0.

水合离子  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  呈极浅的粉红色(浓度小于 1M 时几乎不可见), 这是因为在这类高自旋化合物中, d-d 跃迁不仅需要电子从低能级跃迁至高能级, 还改变了电子自旋方向, 这种跃迁称为**自旋禁阻**(spin forbidden). 发生这种跃迁的几率很小, 所以吸收可见光的机会很小.

### 弱场配体:高自旋四面体配位化合物

$\text{Mn}^{2+}$  在乙醇溶液中生成黄色的  $[\text{MnX}_4]^{2-}$  ( $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ), 电子排布为  $(e)^2(t_2)^3$ ,  $CFSE = 0$

### 弱场配体:低自旋八面体配位化合物

只有  $\text{Mn}^{(II)}$  与一些强的配体才能形成低自旋的有颜色的配合物, 如蓝紫色的  $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{4-}$ , 电子排布为  $(e)^5(t_2)^0$ ,  $CFSE = (2\Delta - 2P)$ , 此化合物在空气中容易被氧化为棕红色的  $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{3-}$ .

## $\text{Mn}(III)$ 化合物



由元素电势图,  $\text{Mn}(III)$  氧化性强, 在溶液中不稳定, 易歧化.

重要的  $\text{Mn}(III)$  化合物:

- $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ : 紫红色
- $\text{MnF}_3$ : 紫红色, 由  $\text{MnF}_2$  和  $\text{F}_2$  反应得到
- $\text{Mn}_2\text{O}_3$ : 黑色, 由  $\text{MnO}_2$  在低于  $800^\circ\text{C}$  下加热得到

重要的  $\text{Mn}(III)$  配位化合物:

- $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{3-}$ : 棕红色

•  $[\text{Mn}(\text{PO}_4)_2]^{3-}$ :紫色

## $Mn(IV)$ 的化合物

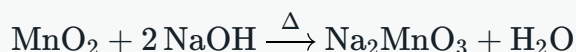
$\text{MnO}_2$ 粉末呈黑色,在溶液中生成的沉淀为棕黑色的水合物 $\text{MnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .



二氧化锰 ( $\text{MnO}_2$ ) 粉末的典型黑色外观。Benjah-bmm27 / Wikimedia Commons, 公有领域。

$\text{MnO}_2$ 在通常情况下很稳定,不溶于 $\text{H}_2\text{O}$ ,稀酸和稀碱,且在酸和碱中不歧化. 但 $\text{MnO}_2$ 是两性氧化物,可以与浓酸,浓碱缓慢反应.

$\text{MnO}_2$ 与 $\text{NaOH}$ 隔绝空气共熔,生成亚锰酸盐 $\text{Na}_2\text{MnO}_3$ .

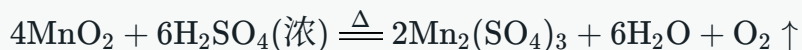


$\text{MnO}_2$ 与 $\text{NaOH}$ 也能部分发生相同反应,说明 $\text{MnO}_2$ 具有酸性.

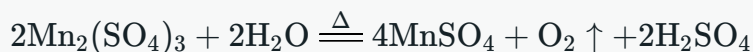
$Mn(IV)$ 处于中间氧化态,既可以作氧化剂也可以做还原剂.

在强酸中, $\text{MnO}_2$ 有较强的氧化性,可以把 $I^-$ 氧化为 $I_2$ ,把 $\text{Fe}^{2+}$ 氧化为 $\text{Fe}^{3+}$ ,而且与浓盐酸混合后加热将生成氯气.

将盛  $\text{MnO}_2$  粉末和浓  $\text{H}_2\text{SO}_4$  混合物的试管水浴加热一段时间,冷却并静止后,试管上部呈紫红色,说明有  $\text{Mn}^{3+}$  生成:



$\text{Mn}^{3+}$  不稳定,温度升高则转化为更稳定的  $\text{Mn}^{2+}$ :



在碱性条件下， $\text{MnO}_2$  可被氧化至  $\text{Mn(VI)}$ 。 $\text{MnO}_2$  与碱混合后加入氯酸钾(2026北京化学高考)、硝酸钾等氧化剂（或利用空气中的  $\text{O}_2$ ），加热共熔则被氧化为  $\text{Mn(VI)}$ ，例如：



## $\text{Mn(VI)}$ 的化合物

$\text{Mn(VI)}$ 的化合物中，比较稳定的是锰酸钾（ $\text{K}_2\text{MnO}_4$ ），深绿色晶体，在190 °C分解为亚锰酸钾( $\text{K}_2\text{MnO}_3$ )和氧气， $\text{Mn(VI)}$ 在强碱溶液中较稳定。



热高锰酸钾溶液经氢氧化钠处理后形成的深绿色锰酸根（ $\text{MnO}_4^{2-}$ ）溶液。Chojj / Wikimedia Commons，公有领域。

$\text{MnO}_4^{2-}$  只在浓强碱中较稳定；酸化或降低碱度时会发生歧化。该反应按酸性介质和水溶液形式可分别写为：



后一式生成  $\text{OH}^-$ ，因此提高碱度会使平衡向左移动；只有在浓度较大的强碱中（ $\text{pH} > 14$ ）锰酸钾才稳定。

将  $\text{MnO}_2$  与  $\text{KClO}_3$ 、 $\text{KOH}$  混合后放入干燥试管中加热共熔，得到绿色产物，冷却至室温后加入少量水得绿色溶液，说明生成了锰酸钾；再加入大量水则溶液立即变紫红色并有棕色沉淀生成，说明加入大量水时碱的浓度降低，锰酸钾发生了歧化反应生成  $\text{MnO}_4^-$  和  $\text{MnO}_2$ 。

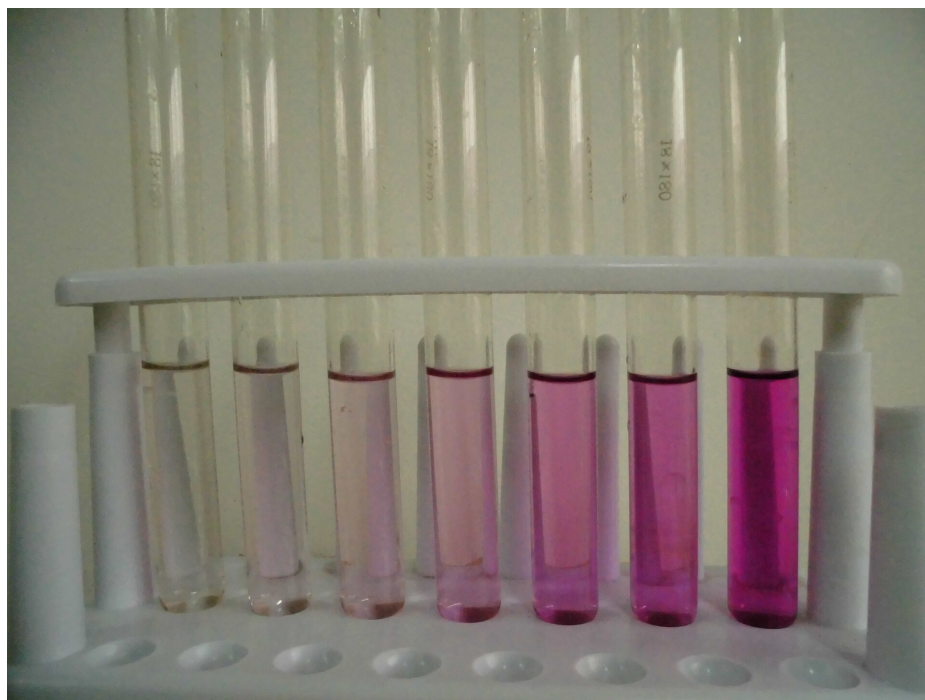
需要注意,这样生产高锰酸钾,会有三分之一的锰元素被浪费(2026北京化学高考).

## $\text{Mn}(\text{VII})$ 的化合物

最重要的  $\text{Mn}(\text{VII})$  化合物是高锰酸钾 ( $\text{KMnO}_4$ )，紫黑色晶体。其水溶液的颜色与浓度有关，按浓度由低到高依次呈粉红色、红色、紫红色、紫色、紫黑色。高锰酸钠 ( $\text{NaMnO}_4$ ) 易潮解，也不易提纯。



高锰酸钾 ( $\text{KMnO}_4$ ) 的深紫色至紫黑色晶体。Walkerma / Wikimedia Commons，公有领域。

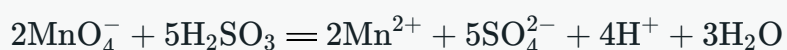


不同浓度的高锰酸钾溶液；从左到右为  $5 \times 10^{-6}$ 、 $1 \times 10^{-5}$ 、 $2 \times 10^{-5}$ 、 $5 \times 10^{-5}$ 、 $1 \times 10^{-4}$ 、 $2 \times 10^{-4}$ 、 $2.5 \times 10^{-4}$ 、 $5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，浓度升高时紫红色逐渐加深。Leiem / Wikimedia Commons, CC BY-SA 4.0。

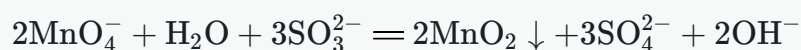
## 强氧化性

$\text{KMnO}_4$  是最重要和最常用的氧化剂之一，它的氧化能力和还原产物因介质的酸碱性不同而不同：在强酸性溶液中被还原成  $\text{Mn}^{2+}$ ，在强碱性溶液中被还原成  $\text{MnO}_4^{2-}$ ，在近中性溶液中则被还原成  $\text{MnO}_2$ ，因为这些产物在相应的介质中稳定。如  $\text{KMnO}_4$  与  $\text{S(IV)}$  的反应：

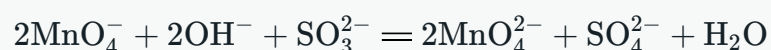
酸性：



中性：



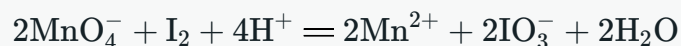
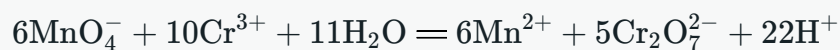
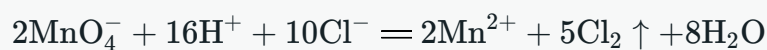
碱性：



在酸性溶液中， $\text{KMnO}_4$  是很强的氧化剂：

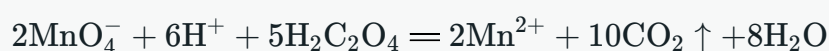


它可以氧化  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{I}_2$  等：



$\text{KMnO}_4$  与盐酸反应可用于实验室制备氯气，但不能实现随制随停，加之  $\text{KMnO}_4$  比  $\text{MnO}_2$  价格高，故实验室更多采用  $\text{MnO}_2$  与浓盐酸反应制备氯气。

酸性条件下， $\text{KMnO}_4$  与  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  定量反应，可用于标定  $\text{KMnO}_4$  溶液的浓度：



$\text{KMnO}_4$  与  $\text{Fe}^{2+}$  定量反应，可用于测定  $\text{Fe}^{2+}$  的含量：

在容量分析中， $\text{KMnO}_4$  常用作氧化还原滴定剂。在酸性溶液中， $\text{MnO}_4^-$  被还原成  $\text{Mn}^{2+}$ 。在滴定过程中  $\text{MnO}_4^-$  过量则溶液立即变红，而稀的  $\text{Mn}^{2+}$  溶液基本是无色的，不影响终点的判断。滴定剂自身起着指示剂的作用。

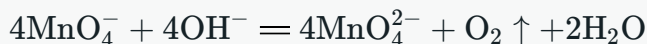


高锰酸钾滴定的实验照片，溶液的紫色来自  $\text{MnO}_4^-$ 。原图未注明被滴定物、浓度或滴定阶段，因此不能仅凭照片判断终点。Bhaiyaji Smile 123 / Wikimedia Commons, CC BY 4.0。

$\text{KMnO}_4$  作为一种氧化剂被应用于许多有机制备反应中，如糖精、抗坏血酸（维生素 C）和烟酸等的制备。它也可以用于消毒及处理饮用水和工业用水。

## 不稳定性

高锰酸盐氧化性强，不稳定，在酸性溶液中明显分解，在中性或微碱性溶液中缓慢分解：



光对高锰酸钾分解起催化作用，因此高锰酸钾溶液应当储存在棕色瓶中。由于分解反应的存在，其浓度会随时间而变化，所以高锰酸钾标准溶液需在使用前重新标定。

在固相中高锰酸盐稳定性比在溶液中高，但受热时也将分解。大约 200 °C 时分解为  $\text{K}_2\text{MnO}_4$  和  $\text{MnO}_2$ ，并放出  $\text{O}_2$ ：



将  $\text{KMnO}_4$  放入干燥试管中小火加热，有爆鸣声，爆鸣声停止后，观察到固体不再有原来的晶体光泽；向试管中加入少量水后摇动试管，试管壁呈绿色，说明  $\text{KMnO}_4$  分解产物中有  $\text{K}_2\text{MnO}_4$ 。加入大量水后溶液立即变为紫色的，因为  $\text{K}_2\text{MnO}_4$  歧化，有  $\text{KMnO}_4$  生成。

$\text{KMnO}_4$  和冷的浓硫酸作用生成暗绿色油状七氧化二锰（ $\text{Mn}_2\text{O}_7$ ）：



$\text{Mn}_2\text{O}_7$  遇有机物即燃烧，受热爆炸分解，常温下缓慢放出  $\text{O}_2$ ，转化为  $\text{MnO}_2$ 。

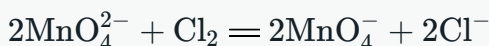
## 高锰酸钾的制备

高锰酸钾的制备经常以软锰矿  $\text{MnO}_2$  为原料。

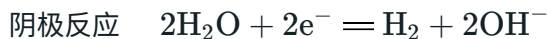
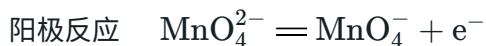
首先制取锰酸钾，将  $\text{MnO}_2$  与  $\text{KClO}_3$ 、 $\text{KOH}$  的混合物加热共熔(2026北京化学高考)，得到绿色产物锰酸钾：



用强氧化剂氧化  $\text{K}_2\text{MnO}_4$ ，可以得到  $\text{KMnO}_4$ 。例如，使用氯气为氧化剂：



生产中经常采用电解法，电解  $\text{K}_2\text{MnO}_4$  溶液得到  $\text{KMnO}_4$ ：



## 真题操练

### 溶液酸碱性对 $\text{Mn(II)}$ 还原性的影响

(2022 北京化学高考第 19 题，根据真题整理)

某实验小组探究不同条件下氯气与二价锰化合物的反应。

资料：

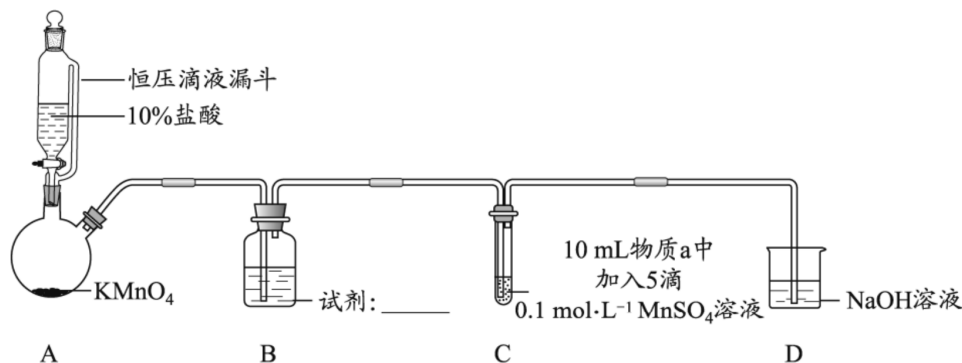
i.  $\text{Mn}^{2+}$  在一定条件下可被  $\text{Cl}_2$  或  $\text{ClO}^-$  氧化为  $\text{MnO}_2$  (棕黑色)、 $\text{MnO}_4^{2-}$  (绿色) 或  $\text{MnO}_4^-$  (紫色)。

ii. 浓碱性条件下， $\text{MnO}_4^-$  可被  $\text{OH}^-$  还原为  $\text{MnO}_4^{2-}$ 。

iii.  $\text{Cl}_2$  的氧化性与溶液的酸碱性无关； $\text{NaClO}$  的氧化性随碱性增强而减弱。

实验装置如下 (夹持装置略)：

实验装置如图 (夹持装置略)。



2022 北京化学高考：氯气与二价锰化合物反应的实验装置

装置 C 中先加入 10 mL 物质 a 和 5 滴  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{MnSO}_4$  溶液，再通入装置 A 制得并经 B 洗涤的  $\text{Cl}_2$ 。实验现象如下。

| 序号  | 物质 a        | 通入 $\text{Cl}_2$ 前 | 通入 $\text{Cl}_2$ 后     |
|-----|-------------|--------------------|------------------------|
| I   | 水           | 得到无色溶液             | 产生棕黑色沉淀，放置后不发生变化       |
| II  | 5% NaOH 溶液  | 产生白色沉淀，在空气中缓慢变为棕黑色 | 棕黑色沉淀增多；放置后溶液变为紫色，仍有沉淀 |
| III | 40% NaOH 溶液 | 产生白色沉淀，在空气中缓慢变为棕黑色 | 棕黑色沉淀增多；放置后溶液变为紫色，仍有沉淀 |

(1) 装置 B 中的试剂是饱和 NaCl 溶液。

(2) 通入  $\text{Cl}_2$  前, 实验 II、III 中白色沉淀在空气中变为棕黑色的化学方程式为  $2\text{Mn}(\text{OH})_2 + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ 。

(3) 对比实验 I、II 通入  $\text{Cl}_2$  后的现象, 对于二价锰化合物还原性的认识是二价锰化合物在中性或弱酸性条件下只能被氧化到  $\text{MnO}_2$ , 在碱性条件下可以被氧化到更高价态。

(4) 根据资料 ii, 实验 III 本应得到绿色溶液, 实际却得到紫色溶液。研究小组提出两种解释:

- 原因一: 通入  $\text{Cl}_2$  使溶液碱性减弱;
- 原因二: 氧化剂过量, 将  $\text{MnO}_4^{2-}$  继续氧化为  $\text{MnO}_4^-$ 。

① 可能导致溶液碱性减弱的化学方程式为  $2\text{NaOH} + \text{Cl}_2 \longrightarrow \text{NaCl} + \text{NaClO} + \text{H}_2\text{O}$ 。实验测得溶液的碱性变化很小。

② 取实验 III 放置后的 1 mL 悬浊液, 加入 4 mL 40% NaOH 溶液, 溶液紫色迅速变为绿色, 且绿色缓慢加深。溶液紫色迅速变为绿色的离子方程式为  $4\text{MnO}_4^{2-} + 4\text{OH}^- \longrightarrow 4\text{MnO}_4^{2-} + \text{O}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ ; 溶液绿色缓慢加深, 是因为  $\text{MnO}_2$  被  $\text{NaClO}$  氧化, 可证明实验 III 的悬浊液中氧化剂过量。

③ 另取实验 III 放置后的 1 mL 悬浊液, 加入 4 mL 水, 溶液紫色缓慢加深, 发生的反应为  $2\text{MnO}_2 + 3\text{ClO}^- + 2\text{OH}^- \longrightarrow 2\text{MnO}_4^{2-} + 3\text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$ 。

④ 从反应速率角度分析实验 III 未得到绿色溶液的可能原因: 浓碱性条件下,  $2\text{MnO}_4^{2-} + \text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{MnO}_4^{2-} + \text{Cl}^- + 2\text{OH}^-$  的反应速率快于  $4\text{MnO}_4^{2-} + 4\text{OH}^- \longrightarrow 4\text{MnO}_4^{2-} + \text{O}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ 。

重点考虑"绿紫"之争背后的原因二: 考虑  $\text{MnO}_4^{2-}$  产生的速率大, 消耗的速率小,  $\text{MnO}_4^{2-}$  产生的速率小, 消耗的速率大; 由(4)②  $\text{MnO}_2$  被  $\text{ClO}^-$  氧化的速率较慢, 故不是主要因素

## 高锰酸钾的制备、提纯与产率测定

(2026 北京化学高考第 19 题, 根据真题整理)

实验小组制备高锰酸钾。

资料:

i.  $\text{K}_2\text{MnO}_4$  为墨绿色固体, 可溶于水, 在强碱性条件下稳定; 一定条件下发生歧化:



ii. 浓碱性条件下,  $\text{MnO}_4^-$  可被  $\text{OH}^-$  还原为  $\text{MnO}_4^{2-}$ 。

iii.  $\text{KMnO}_4$  的溶解度随温度升高而增大。

(1) 制备  $\text{KMnO}_4$

| 步骤                            | 实验                                                                                                                                       |
|-------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| I 制备 $\text{K}_2\text{MnO}_4$ | 将 $0.015 \text{ mol KClO}_3$ 、 $0.030 \text{ mol MnO}_2$ 和 $0.080 \text{ mol KOH}$ 三种固体在熔融状态下充分反应，得到墨绿色固体 X                              |
| II 制备 $\text{KMnO}_4$         | 将 X 用水溶解，滴加 $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{COOH}$ 至 $\text{pH} = 10$ (约 20 mL)，溶液由绿色变为紫红色后过滤，得到约 100 mL 溶液 Y 和棕黑色固体 |
| III 提纯 $\text{KMnO}_4$        | 将 Y 转移至蒸发皿中， $90^\circ\text{C}$ 水浴浓缩，冷却结晶、过滤、洗涤、干燥，得到紫红色固体 Z                                                                             |

① 补全步骤 I 的化学方程式：



② 步骤 II 中， $\text{K}_2\text{MnO}_4$  随 pH 降低而发生歧化。若  $\text{MnO}_4^{2-}$  的还原性不变，则其氧化性增强。

③ 取少量 Z 溶解，得到紫红色  $\text{KMnO}_4$  溶液和少量棕黑色  $\text{MnO}_2$ 。

### (2) 探究步骤 III 中 $\text{MnO}_2$ 的来源

① 甲同学认为  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  将  $\text{MnO}_4^-$  还原。实验 i 用含  $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KMnO}_4$  和  $0.6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{COOK}$ 、 $\text{pH} = 10$  的溶液代替 Y，重复步骤 III，所得固体中含  $\text{MnO}_2$ 。乙同学认为该现象不能证明  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  还原了  $\text{MnO}_4^-$ ，理由是实验没有排除  $\text{OH}^-$  还原  $\text{MnO}_4^-$  的干扰。

② 乙设计并实施实验 ii：用含  $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KMnO}_4$  且用  $\text{KOH}$  调节至  $\text{pH} = 10$  的溶液代替 Y 重复步骤 III，所得固体不含  $\text{MnO}_2$ ；实验 i 和 ii 证实了甲的观点。

③ 丙同学用  $0.15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KCl}$  代替  $\text{CH}_3\text{COOK}$  重复实验 i，证实步骤 III 中  $\text{Cl}^-$  不能还原  $\text{MnO}_4^-$ 。

### (3) 测定 $\text{KMnO}_4$ 纯度并计算产率

按步骤 I 的投料量，经优化步骤制得产品。取产品的  $\frac{1}{4}$  配制成 250 mL 待测液。在酸性条件下，用待测液滴定  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  标准溶液， $\text{MnO}_4^-$  被还原为  $\text{Mn}^{2+}$ 。测得待测液中  $c(\text{KMnO}_4) = a \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

① 滴定反应的离子方程式为  $2 \text{MnO}_4^- + 5 \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 6 \text{H}^+ \rightarrow 2 \text{Mn}^{2+} + 10 \text{CO}_2 \uparrow + 8 \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  是二元弱酸)。

②  $\text{KMnO}_4$  的产率为  $5000a\%$ 。[产率 =  $\frac{\text{实际产量}}{\text{理论产量}} \times 100\%$ ]

## Na 与 $\text{KMnO}_4$ 溶液的反应

(2023海淀二模:9)某小组同学探究溶液中的  $\text{MnO}_4^-$  能否被金属钠还原，进行实验：

① 在干燥试管中加入绿豆大小的金属钠，逐滴滴加  $1 \text{ mL } 0.001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KMnO}_4$  溶液，产生无色气体，溶液由紫红色变为浅绿色 ( $\text{MnO}_4^{2-}$ )。

② 向  $1 \text{ mL } 0.001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KMnO}_4$  溶液中持续通入  $\text{H}_2$ ，水浴加热，溶液颜色无明显变化。

③向  $1\text{ mL } 0.001\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KMnO}_4$  溶液中加入  $\text{NaOH}$  固体, 溶液由紫红色变为浅绿色。下列说法**不正确**的是

- A. 实验①中还可能观察到钠块浮在溶液表面, 剧烈燃烧, 发出黄色火焰
- B. 实验②中的现象说明实验①中溶液变色的原因与产生的气体无关
- C. 实验③中的现象说明实验①中可能发生的反应:



D. 上述实验能证明溶液中的  $\text{MnO}_4^-$  可以被金属钠还原

A: 现象类似于钠单质与水的反应, 合理.

B: ②可以说明氢气不能还原  $\text{KMnO}_4$ , 且考虑了  $\text{Na}$  与水的反应放热, 合理

C: 推测符合逻辑, 且与元素化学知识相符, 合理

D: 不能排除 C 中反应导致  $\text{MnO}_4^-$  被还原, 不合理.

## $\text{Na}_2\text{S}$ 与 $\text{KMnO}_4$ 溶液的反应

某小组同学探究  $\text{Na}_2\text{S}$  与  $\text{KMnO}_4$  溶液的反应, 实验如下。

资料:

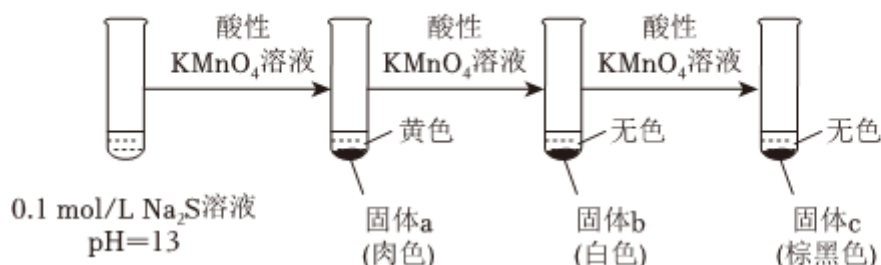
i.  $(x-1)\text{S} + \text{S}^{2-} \rightleftharpoons \text{S}_x^{2-}$  (黄色)

ii.  $\text{MnO}_4^{2-}$  呈绿色 (酸性条件下不稳定)、低浓度  $\text{Mn}^{2+}$  呈无色、 $\text{MnS}$  为肉色沉淀。

iii.  $2\text{Mn}(\text{OH})_2$  (白色) +  $\text{O}_2 = 2\text{MnO}_2$  (棕黑色) +  $2\text{H}_2\text{O}$

实验 I:

实验 I:



(1) 用离子方程式表示  $\text{Na}_2\text{S}$  溶液显碱性的原因:  $\text{S}^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HS}^- + \text{OH}^-$ 。

(2) 将固体 a 过滤、洗涤, 放置在空气中, 固体变为棕黑色。

① 甲同学认为固体 a 中除了  $\text{MnS}$  外, 还有  $\text{Mn}(\text{OH})_2$ , 依据的现象是固体 a 放置在空气中变为棕黑色。

② 乙同学认为根据上述现象不能得出固体 a 中含有  $\text{Mn}(\text{OH})_2$ ，应补充对比实验：将  $\text{MnS}$  放置在空气中，观察相同时间内是否变为棕黑色（填实验方案）。实验证实固体 a 中含有  $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 。

(3) 固体 b 的主要成分是 S。分析产生 S 的可能原因： $\text{S}^{2-}$ 、 $\text{S}_x^{2-}$ 、 $\text{MnS}$  被酸性  $\text{KMnO}_4$  溶液氧化生成 S； $\text{S}_x^{2-}$  在酸性条件下转化为 S。

(4) 经检验，固体 c 的主要成分是  $\text{MnO}_2$ 。

① 分析产生  $\text{MnO}_2$  的可能原因：酸性条件下， $\text{MnO}_4^-$  将  $\text{Mn}^{2+}$  氧化。该反应的离子方程式是  $2\text{MnO}_4^- + 3\text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 5\text{MnO}_2 \downarrow + 4\text{H}^+$ 。

② 继续滴加酸性  $\text{KMnO}_4$  溶液，溶液变为紫红色，仍有棕黑色固体。

**实验 II：**改用未经酸化的  $\text{KMnO}_4$  溶液重复实验 I，产生棕黑色固体时溶液呈绿色。

(5) 分析实验 I 未见绿色的原因：取少量实验 II 的绿色溶液，滴加硫酸，溶液变为紫红色，产生棕黑色固体。该反应的离子方程式是  $3\text{MnO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ \longrightarrow 2\text{MnO}_4^- + \text{MnO}_2 \downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$ 。

**实验 III：**向未经酸化的  $\text{KMnO}_4$  溶液中滴加少量  $\text{Na}_2\text{S}$ ，产生棕黑色沉淀，并检测到  $\text{SO}_4^{2-}$ 。

(6) 检验  $\text{SO}_4^{2-}$  的实验方案：取少量反应后的上层溶液，加入  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  (或  $\text{BaCl}_2$ ) 溶液，产生白色沉淀，过滤，向沉淀中加入过量盐酸，沉淀不溶解（填操作和现象）。

TIPS:高锰酸钾+浓盐酸=氯气

注：该实验条件下， $\text{MnO}_4^-$  与  $\text{Ba}^{2+}$  不反应。

(7) 综合上述实验， $\text{Na}_2\text{S}$  与  $\text{KMnO}_4$  溶液反应的产物与反应物用量,添加顺序,溶液pH等因素有关（答出两点即可）。

## 锰及其化合物的工业应用

(2022东城一模)Mn 及其化合物在工业生产中具有重要的用途。

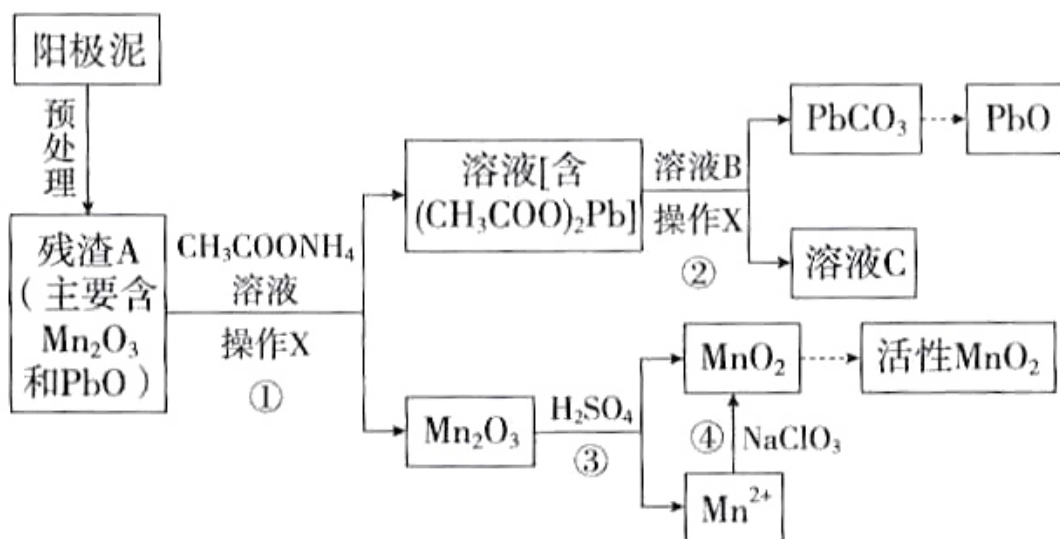
I. 以含  $\text{MnCO}_3$  的矿石为原料，经硫酸溶解得到含  $\text{Mn}^{2+}$  的溶液，再经一系列处理后进行电解，获得金属 Mn。

(1) Mn 在阴极（填“阳极”或“阴极”）生成。

(2) 阳极泥中含有  $\text{MnO}_2$ ，写出产生  $\text{MnO}_2$  的电极反应式：

$\text{Mn}^{2+} = 2\text{e}^- + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{MnO}_2 + 4\text{H}^+$ 。

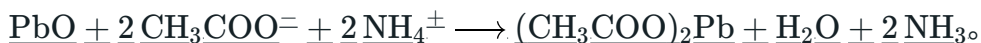
II. 阳极泥中除含锰元素外，还含有铅元素，采用如下方法可将它们分别转化为活性  $\text{MnO}_2$  和  $\text{PbO}$ 。



已知:  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$  在水中难解离。

(3) 操作 X 为过滤。

(4) ①中反应的离子方程式为



TIPS:注意配位反应和酸碱反应的耦合

(5) 溶液 C 能循环使用, ②中溶液 B 的溶质为  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 。

(6)

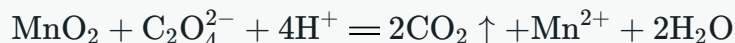
a. 为了将③中  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  完全转化为  $\text{MnO}_2$ , 理论上④中加入的  $\text{NaClO}_3$  与  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  的物质的量之比为1:3 (已知  $\text{NaClO}_3$  的还原产物为  $\text{NaCl}$ )。

b. 加入  $\text{NaClO}_3$  前, 需将溶液 pH 调大至 6 左右。调节 pH 的目的是防止 pH 较低时氯酸钠和二氧化锰将氯离子氧化为氯气。

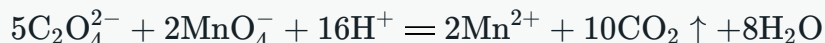
TIPS:注意酸碱度对含氧氧化剂氧化性的影响。

(7) 活性  $\text{MnO}_2$  纯度的测定:

i. 用  $V_1 \text{ mL}$ 、 $c_1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  溶液 (用  $\text{H}_2\text{SO}_4$  酸化) 溶解  $w \text{ g}$  活性  $\text{MnO}_2$  样品:



ii. 用  $c_2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  酸性  $\text{KMnO}_4$  标准溶液滴定 i 中剩余的  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ , 消耗  $\text{KMnO}_4$  标准溶液  $V_2 \text{ mL}$ :



样品中  $\text{MnO}_2$  的质量分数为  $\frac{87(0.2c_1V_1 - 0.5c_2V_2)}{2w}\%$ 。

$[M(\text{MnO}_2) = 87 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}]$

考虑得失电子守恒:

$$\begin{aligned} 2n(\text{MnO}_2) + 5n(\text{MnO}_4^-) &= 2n(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) \\ n(\text{MnO}_2) &= \frac{2n(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) - 5n(\text{MnO}_4^-)}{2} \\ &= \frac{2c_1V_1 \times 10^{-3} - 5c_2V_2 \times 10^{-3}}{2} \\ \eta(\text{MnO}_2) &= \frac{n(\text{MnO}_2)M(\text{MnO}_2)}{w} \times 100\% \\ &= \frac{87(0.2c_1V_1 - 0.5c_2V_2)}{2w}\% \end{aligned}$$

## Mn<sup>2+</sup> 检测方法探究

(2022门头沟一模:19)某实验小组探究  $\text{Mn}^{2+}$  的检测方法。

查阅资料:  $\text{Mn}^{2+}$  的稀溶液几乎无色, 在酸性介质中,  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  能将  $\text{Mn}^{2+}$  氧化成  $\text{MnO}_4^-$ 。

(1) 资料中检测  $\text{Mn}^{2+}$  方法的反应为

$2\text{Mn}^{2+} + 5\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 8\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{MnO}_4^- + 10\text{SO}_4^{2-} + 16\text{H}^+$  (用离子方程式表示)。

甲同学设计实验如下。

| 序号 | 实验操作                                                                                                                                                          | 实验现象        |
|----|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------|
| I  | 向 1 mL 0.002 mol · L <sup>-1</sup> $\text{MnSO}_4$ 溶液中滴入 3 滴 3 mol · L <sup>-1</sup> $\text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液, 并加入一粒米大的 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 固体 | 5 min 无明显现象 |

(2) 实验 I 并未观察到预期现象, 查阅资料, 并进行以下实验。

| 序号  | 实验操作                                                                                                                                                                                                                | 实验现象                  |
|-----|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| II  | 向 1 mL 0.002 mol · L <sup>-1</sup> $\text{MnSO}_4$ 溶液中滴入 3 滴 3 mol · L <sup>-1</sup> $\text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液, 并加入一粒米大的 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 固体, 加热至沸腾                                                | 溶液变成棕黄色, 1 min 后出现紫红色 |
| III | 向 1 mL 0.002 mol · L <sup>-1</sup> $\text{MnSO}_4$ 溶液中滴入 3 滴 3 mol · L <sup>-1</sup> $\text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液, 并加入一粒米大的 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 固体, 再滴入 2 滴 0.1 mol · L <sup>-1</sup> $\text{AgNO}_3$ 溶液 | 溶液变成棕黄色, 5 min 后出现紫红色 |
| IV  | 向 1 mL 0.05 mol · L <sup>-1</sup> $\text{MnSO}_4$ 溶液中滴入 3 滴 3 mol · L <sup>-1</sup> $\text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液, 并加入一粒米大的 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 固体, 加热至沸腾                                                 | 迅速生成棕黑色沉淀             |

① 对比实验Ⅱ、Ⅲ，推测实验Ⅰ无明显现象的原因反应速率较慢。

② 解释实验Ⅱ、Ⅲ中溶液变成棕黄色的原因 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  能将  $\text{Mn}^{2+}$  氧化为  $\text{MnO}_4^-$ ，但反应速度慢，生成的  $\text{MnO}_4^-$  浓度相对较小；加热煮沸或者加入  $\text{AgNO}_3$  溶液，反应速率加快。

③ 结合离子方程式解释实验Ⅳ中产生棕黑色沉淀的原因



(3) 乙同学继续设计实验，完成表格中空白处。

| 序号 | 实验操作                                                                                                                                                                                                                                             | 实验现象         |
|----|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------|
| V  | 向 1 mL $0.002 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{MnSO}_4$ 溶液中滴入 3 滴 $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液，并加入一粒米大的 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 固体和 2 滴 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{AgNO}_3$ 溶液，微热 | 1 min 后出现紫红色 |

(4) 总结：探究  $\text{Mn}^{2+}$  的检测方法需要考虑的因素有温度,催化剂,Mn(II)离子浓度。

## 草酸浓度对 $\text{KMnO}_4$ 反应速率的影响

(2022 海淀一模)某兴趣小组同学探究  $\text{KMnO}_4$  溶液与草酸 ( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ) 溶液反应速率的影响因素。配制  $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KMnO}_4$  溶液、 $0.40 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  草酸溶液。将  $\text{KMnO}_4$  溶液与草酸溶液按如下比例混合。

### 设计实验

| 序号 | $V(\text{KMnO}_4)/\text{mL}$ | $V(\text{草酸})/\text{mL}$ | $V(\text{H}_2\text{O})/\text{mL}$ | 反应温度               |
|----|------------------------------|--------------------------|-----------------------------------|--------------------|
| ①  | 2.0                          | 2.0                      | 0                                 | $20^\circ\text{C}$ |
| ②  | 2.0                          | 1.0                      | 1.0                               | $20^\circ\text{C}$ |

(1) 实验①和②的目的是探究草酸浓度对反应速率的影响。

(2) 甲认为上述实验应控制 pH 相同，可加入的试剂是b (填序号)。

a. 盐酸 b. 硫酸 c. 草酸

应该选取阴离子无还原性的酸

### 实施实验

小组同学将溶液 pH 调至 1 并进行实验①和②，发现紫色并未直接褪去，而是分成两个阶段：

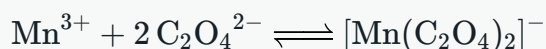
i. 紫色溶液变为青色溶液；

ii. 青色溶液逐渐褪至无色溶液。

资料:

a.  $\text{Mn}^{2+}$  在溶液中无色, 在草酸中不能形成配合物;

b.  $\text{Mn}^{3+}$  无色, 有强氧化性, 发生反应



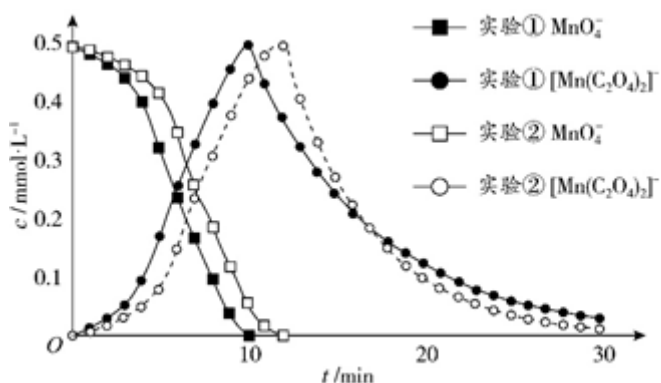
后形成青绿色配合物, 氧化性减弱;

c.  $\text{MnO}_4^{2-}$  呈绿色, 在酸性条件下不稳定, 迅速分解产生  $\text{MnO}_4^-$  和  $\text{MnO}_2$ 。

(3) 乙同学从氧化还原角度推测阶段 i 中可能产生了  $\text{MnO}_4^{2-}$ 。你认为该观点是否合理, 并说明理由: 不合理, 酸性条件下  $\text{MnO}_4^{2-}$  不稳定, 迅速分解产生  $\text{MnO}_4^-$  和  $\text{MnO}_2$ , 但第 i 阶段未观察到溶液中产生黑色沉淀 ( $\text{MnO}_2$ )。

## 深入探究

进一步实验证明溶液中含有  $[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^-$ , 反应过程中  $\text{MnO}_4^-$  和  $[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^-$  浓度随时间的变化如图。



2022 海淀一模原题曲线图: 实心标记表示实验①, 空心标记表示实验②; 方形和圆形标记分别表示高锰酸根与二草酸合锰配离子的浓度。

(4) 第 i 阶段中检测到有  $\text{CO}_2$  气体产生, 反应的离子方程式为



(5) 实验②在第 ii 阶段的反应速率较大, 可能的原因是实验②中  $c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$  小, 电离产生的  $c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$  小,  $\text{Mn}^{3+} + 2 \text{C}_2\text{O}_4^{2-} \rightleftharpoons [\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^-$  平衡逆移,  $c(\text{Mn}^{3+})$  增大,  $c(\text{Mn}^{3+})$  有强氧化性, 故实验②反应速率更大。

(6) 据此推测, 若在第 ii 阶段将  $c(\text{H}^+)$  调节至  $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 溶液褪至无色的时间会减少 (填 “增加” “减少” 或 “不变”)。

溶液酸度增加, 草酸电离度减小, 产生与 (5) 相反的效果

## 结论与反思

(7) 上述实验涉及的反应中,草酸的作用是作还原剂,电离出的 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 与 $\text{c}(\text{Mn}^{3+})$ 形成配离子。

结论: 反应可能是分阶段进行的。草酸浓度的改变对不同阶段反应速率的影响可能不同。

## 总结

锰化学的核心在于丰富的氧化态及其显著的介质效应： $\text{Mn}^{2+}$  通常最稳定， $\text{MnO}_2$  是常见的中间价态产物，而  $\text{MnO}_4^-$  具有强氧化性；它们之间的转化不仅取决于元素电势，还受到溶液 pH、反应物用量与加入顺序、浓度、温度和催化剂等因素共同影响。因此，分析锰及其化合物的反应时，应同时结合氧化还原规律、酸碱平衡、沉淀或配位反应以及实验现象，才能准确判断反应方向与最终产物。

TIPS:先确定溶液中Mn元素的价态,然后含Mn物种便可基本确定.

## 图片与数据来源

- 锰副族酸性元素电势数据：第 55 届 IChO 2023 官方理论题及官方解答镜像
- 锰在酸性、碱性条件下的元素电势数据：D. A. Stynes, York University
- 锰金属, Jurii, CC BY 3.0
- 软锰矿标本, Andrew Silver / USGS Mineral Specimens, 公有领域
- 菱锰矿, James St. John, CC BY 2.0
- 二氧化锰, Benjah-bmm27, 公有领域
- 锰酸根溶液, Choij, 公有领域
- 高锰酸钾晶体, Walkerma, 公有领域
- 不同浓度的高锰酸钾溶液, Leiem, CC BY-SA 4.0
- 高锰酸钾滴定, Bhaiyaji Smile 123, CC BY 4.0
- 2022 海淀一模化学实验探究题原题截图