

2017年全国高考理综Ⅱ化学第26题赏析

陕西省西安市长安区第一中学 710100 冯岳君

题目 水泥是重要的建筑材料。水泥熟料的主要成分为 CaO 、 SiO_2 ，并含有一定量的铁、铝和镁等金属的氧化物。实验室测定水泥样品中钙含量的过程如图1所示：

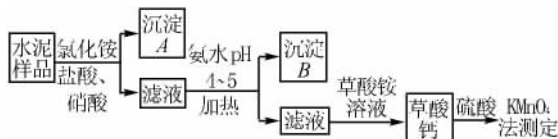


图1

回答下列问题：

(1) 在分解水泥样品过程中，以盐酸为溶剂，氯化铵为助溶剂，还需加入几滴硝酸。加入硝酸的目的是_____，还可使用_____代替硝酸。

(2) 沉淀A的主要成分是_____，其不溶于强酸但可与一种弱酸反应，该反应的化学方程式为_____。

(3) 加氨水过程中加热的目的是_____。沉淀B的主要成分为_____、_____（填化学式）。

(4) 草酸钙经稀 H_2SO_4 处理后，用 KMnO_4 标准溶液滴定，通过测定草酸的量可间接获知钙的含量，滴定反应为： $\text{MnO}_4^- + \text{H}^+ + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 。实验中称取 0.400 g 水泥样品，滴定时消耗了 $0.0500 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 KMnO_4 溶液 36.00 mL，则该水泥样品中钙的质量分数为_____。

一、解题思路

工艺流程往往是由多组分的体系通过一系列物理和化学过程得到单一性的物质，该题型注重将化工原理与化学知识融合，突出信息处理能力和综合应用能力的考查。

预处理：依据题干信息，水泥熟料以盐酸为溶剂，氯化铵为助溶剂进行处理， CaO 、铁、铝和镁等金属的氧化物转化为可溶性盐，而加入几滴硝酸处理，样品中可能存在的 Fe^{2+} 可转化为 Fe^{3+} ，便于后续通过调节 pH 达到离子分离的目的。

分离提纯：预处理后， SiO_2 为难溶性物质，以固体形式存在，通过过滤，实现固液分离。调节溶液 pH 达到 4~5 并加热，促使 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 转化为

$\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 沉淀，以便实现与 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的分离；滤液中加入草酸铵溶液，将 Ca^{2+} 转化为 CaC_2O_4 沉淀，实现与 Mg^{2+} 的分离。

核心反应：草酸钙沉淀经稀 H_2SO_4 处理后，用 KMnO_4 标准溶液滴定，建立 $5\text{Ca}^{2+} \sim 5\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \sim 2\text{KMnO}_4$ 的关系，根据实验数据计算水泥中钙的质量分数。

二、答案解析

(1) 依据工艺流程解题的主导思想——分离提纯，铁的氧化物酸溶后可能存在 Fe^{2+} ，为使沉淀便于分离需转化为 Fe^{3+} ，能够实现该转化的氧化剂除 HNO_3 外，还可以是 H_2O_2 、氯水、溴水等氧化剂。

(2) 依据题干信息，水泥熟料在酸溶过程中， SiO_2 以固体形式存在，即沉淀A的主要成分为 SiO_2 。根据 SiO_2 的性质，能与其反应的弱酸为 HF ，化学方程式为： $\text{SiO}_2 + 4\text{HF} = \text{SiF}_4 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ 。考生若按水泥的成分为硅酸盐，那么酸溶过程中硅酸盐会生成难溶性 H_2SiO_3 ，即沉淀A的主要成分为 H_2SiO_3 ，化学方程式为： $\text{H}_2\text{SiO}_3 + 4\text{HF} = \text{SiF}_4 \uparrow + 3\text{H}_2\text{O}$ 。

(3) 加入氨水调节 pH 达到 4~5，溶液中 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 转化为 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 沉淀，实现与 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 分离，加热的目的为促进沉淀生成，易于分离。

(4) 草酸钙经稀 H_2SO_4 处理后，用 KMnO_4 标准溶液滴定， $5\text{Ca}^{2+} \sim 5\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \sim 2\text{KMnO}_4$ ， $n(\text{KMnO}_4) = 0.0500 \text{ mol/L} \times 36.00 \text{ mL} = 1.80 \times 10^{-3} \text{ mol}$ ， $n(\text{Ca}^{2+}) = 4.50 \times 10^{-3} \text{ mol}$ ，水泥中钙的质量分数为 $4.50 \times 10^{-3} \text{ mol} \times 40.0 \text{ g/mol} \div 0.400 \text{ g} = 45.0\%$ 。

三、解答误区

(1) 对硝酸性质认识不足，认为其只是增强酸性，加速溶解，可以用硝酸代替硫酸；硝酸目的回答正确，认为能够体现氧化性代替硝酸的还可以是浓硫酸，但浓硫酸加入溶液被稀释，会失去强氧化性。

(2) 考生对常见物质 CaO 、 SiO_2 、铁、铝和镁等金属的氧化物的性质掌握不到位，不能有效得出酸溶预处理后的沉淀物质是 SiO_2 （或 H_2SiO_3 ），加之 SiO_2 （或 H_2SiO_3 ）性质的掌握不全面，导致化学

方程式书写错误。

(3) 该题未给 Ca^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 Mg^{2+} 离子沉淀的 pH 范围 加之考生备考时没有熟记常见离子的沉淀的 pH 范围 导致认为调节 pH 达到 4~5 沉淀 B 的主要成分为 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 。

(4) 草酸钙经稀 H_2SO_4 处理后,用 KMnO_4 标准溶液滴定,考生不能理解通过氧化还原滴定间接测定钙的过程,有效提取信息,导致无从下手;审题不仔细,未注意题干中滴定反应为: $\text{MnO}_4^- + \text{H}^+ + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 未配平;不能配平氧化还原方程式,确定正确计量关系;也有考生有效的建立 $5\text{Ca}^{2+} \sim 5\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \sim 2\text{KMnO}_4$ 的关系,但由于计算基本功不过关,导致计算出错。

四、试题评价

本题以工艺流程简图为呈现方式,以常见的建筑材料——水泥样品中钙含量的实验室测定为载体,融合流程图、综合考查元素化合物的相关性质,延续了近年高考借“化工”考“元素”的命题思路,凸显了《课程标准》的要求“高中化学课程应有利于学生形成科学的自然观和严谨求实的科学态度,更深刻地认识科学、技术和社会之间的相互关系,逐步树立可持续发展的思想”。与往年相比,试题考查具体知识点不同,但呈现方式相同,总体而言对考生的信息获取、加工、运用化学知识解决实际问题的综合能力要求较高。

试题将复杂问题简单化,以常见的元素化合物,考查物质性质、分离提纯的方法及操作等主干知识。通过氧化还原滴定测定钙的含量,以氧化还原反应知识为切入点,融合滴定实验原理,考查氧化还原反应在实验中的应用、氧化还原反应的配平及计算等相关知识。试题紧扣教材和考试说明,从考生熟悉的基础知识入手,立足基础,先易后难,强调应用,多角度、多层次地考查了考生应用所学化学知识,面对实际问题,分析问题、解决问题综合能力,实现了试题由知识立意向能力立意转变,体现出了良好的区分度。

试题突出化学以实验为基础的学科特点,凸显考查考生变化观念与平衡思想“能认识物质是在不断运动的,物质的变化是有条件的;能用对立统一、联系发展和动态平衡的观点考查、分析化学反应,预测在一定条件某种物质可能发生的化学

变化”的学科核心素养。

高考是教育选拔的手段,高考试题是选拔的载体,试题不仅仅体现选拔功能,还应体现教育功能。试题题干中要将 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} ,实现后续通过调节 pH 达到离子分离,所用氧化剂为硝酸,能够实现该目的的还有氯水、溴水等氧化剂,但考题设问和答案为“还可以使用双氧水代替硝酸”,巧妙的将学生的思维导向“绿色氧化剂双氧水”,充分体现了命题人的意图,凸显考查考生科学精神与社会责任“关注与化学有关的社会热点问题,认识环境保护和资源合理开发的重要性,具有可持续发展意识和绿色化学观念”的学科核心素养,体现了很好的教育价值。

五、复习启示

纵观近几年全国卷无机综合试题,以流程图为载体呈现的方式有增无减。命题及考查特点,以新材料、新物质的制备或分离工艺流程图为呈现方式,以主族元素 Li、B、N、Na、Mg、Al、P、S、Cl,过渡族元素 Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co 等元素化合物核心主干知识为载体,考查物质的性质及分离提纯方法,渗透化学反应原理及相关计算,突出以能力立意的命题主导思想,尽管考查背景、能力要求高于教材,但知识、思想往往源于教材,所以,回归课本、注重双基、培养能力是始终不变的主题。2018 届的考生在复习时应关注以下几点:

1. 注重双基。掌握常见化合物、离子的性质,根据物质性质,掌握预处理、核心反应、分离提纯过程中试剂及反应。熟练常见体系过滤、蒸发、萃取等分离方法的选择、操作及注意事项。深刻理解化学反应速率、化学反应平衡、水溶液中的“四大平衡”的本质与影响规律,能够确定在预处理、核心反应、分离提纯过程中加快反应速率、提高产率、浓度、温度、压强等措施条件的选择。

2. 强化思维。在掌握双基的基础上,解此类试题过程中,面对新情景,获取新信息,应用所学化学知识,处理新问题,体会、归纳,形成以物质转化与分离提纯为核心,以预处理、核心反应、分离提纯为主线的解题思想。

3. 关注细节。认真审题,仔细分析,依据流程关系及题干信息,弄清原料与产品、步骤与目的之间的关系,明确干什么、怎么做、为什么。作答时,字迹工整、规范用语,紧扣题意、有问必答,条理清楚、言简意赅。

(收稿日期:2017-07-15)