

稳中求变 推陈出新 创新发展

——赏析 2016 新课标卷Ⅲ 高考非选择题

黑龙江省鸡西实验中学 158100 王家昌

2016 年全国新课标Ⅲ 高考非选择化学试题, 侧重考查学生自主学习能力, 重视理论和实践相结合, 关注与化学学科有关的科学技术、生态环境和社会经济的可持续性发展等问题。考查学生接受、吸收、整合化学信息, 分析和解决化学问题以及化学实验和探究等学习能力, 进而全面检测学生的化学科学素养。

一、利用“物质的制备除杂等化学实验”为载体考查元素及其化合物的知识通融

高考以实验命题为载体, 通过物质的制备、除杂, 以及“元素及其化合物”的知识迁移应用等, 考查学生接受、吸收、整合化学信息, 分析和解决化学问题以及化学实验和探究等学习能力。

例 1 (新课标Ⅲ 题 26) 过氧化钙微溶于水, 溶于酸, 可作分析试剂、医用防腐剂、消毒剂。图 1 是一种制备过氧化钙的实验方法。回答下列问题。

1. 碳酸钙的制备

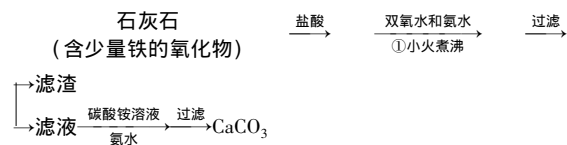


图 1

(1) 步骤①加入氨水的目的是__。小火煮沸的作用是使沉淀颗粒长大, 有利于__。

(2) 图 2 是某学生的过滤操作示意图, 其操作不规范的是__(填标号)。

a. 漏斗末端颈尖未紧靠烧杯壁

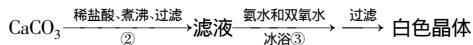
b. 玻璃棒用作引流

c. 将滤纸湿润, 使其紧贴漏斗壁

d. 滤纸边缘高出漏斗

e. 用玻璃棒在漏斗中轻轻搅动以加快过滤速度

2. 过氧化钙的制备



(3) 步骤②的具体操作为逐滴加入稀盐酸, 至溶液中尚存有少量固体, 此时溶液呈__性(填“酸”、“碱”或“中”)。将溶液煮沸, 趁热过滤。将溶液煮沸的作用是__。

(4) 步骤③中反应的化学方程式为__, 该反应需要在冰浴下进行, 原因是__。

(5) 将过滤得到的白色结晶依次使用蒸馏水、乙醇洗涤, 使用乙醇洗涤的目的是__。

(6) 制备过氧化钙的另一种方法是: 将石灰石煅烧后, 直接加入双氧水反应, 过滤后可得到过氧化钙产品。该工艺方法的优点是__。

解析 (1) 反应中盐酸过量, 且溶液中含有铁离子, 因此步骤①加入氨水的目的是中和多余的盐酸, 沉淀铁离子; 小火煮沸的作用是使沉淀颗粒长大, 有利于过滤。(2) a. 过滤时漏斗末端颈尖应该紧靠烧杯壁, a 错误; b. 玻璃棒用作引流, b 正确; c. 将滤纸湿润, 使其紧贴漏斗壁, 防止有气泡, c 正确; d. 滤纸边缘应该低于漏斗, d 错误; e. 用玻璃棒在漏斗中轻轻搅动容易弄碎滤纸, e 错误, 答案选 ade。(3) 步骤②的具体操作为逐滴加入稀盐酸, 至溶液中尚存有少量固体, 溶液中溶有二氧化碳, 所以呈酸性。溶液中溶有二氧化碳呈酸性, 过氧化钙溶于酸, 因此要将溶液煮沸以除去二氧化碳。

(4) 根据原子守恒知溶液中还有氯化铵的水生成, 故方程式为: $\text{CaCl}_2 + \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{CaO}_2 + 2\text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$ 。双氧水不稳定, 这防止它分解, 反应需在冰浴中条件下进行。(5) 过氧化钙在乙醇中的溶解度小, 使用乙醇洗涤可减少过氧化钙的损失。(6) 制备过氧化钙的另一种方法, 优点是: 原料来源丰富、操作简单; 缺点是: 煅烧石灰石需要消耗大量的能量。

答案: (1) 中和多余的盐酸, 沉淀铁离子; 过滤。(2) ade。(3) 酸; 除去溶液中溶解的 CO_2 。(4) $\text{CaCl}_2 + \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{CaO}_2 + 2\text{NH}_4\text{Cl}$

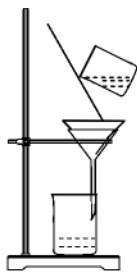


图 2

+ H₂O;防止过氧化氢分解。(5)减少 CaO₂溶解而损失。(6)原料来源丰富、操作简单;煅烧石灰石需要消耗大量的能量。

点评 该题分几个小题考查了铁及其化合物知识;过氧化氢的性质;物质分离与提纯原理、物质制备实验设计等实验综合知识,由浅入深地把实验题型的脉络考查清楚,对考生能力要求较高。

二、利用“煤燃烧排放的烟气形成酸雨污染大气”为载体考查基本概念和理论的融合

对本题命题思路的研究,不难发现命题者的良苦用心——整合的思想。即“以环境保护为载体”结合化学基本概念和理论,把众多的知识点串联起来,考查学生综合运用知识的能力。

例2 (新课标Ⅲ题27)煤燃烧排放的烟气含有 SO₂ 和 NO_x,形成酸雨、污染大气,采用 NaClO₂ 溶液作为吸收剂可同时对烟气进行脱硫、脱硝,回答下列问题:

(1) NaClO₂ 的化学名称为_____。

(2)在鼓泡反应器中通入含有 SO₂ 和 NO_x 的烟气,反应温度为 323 K,NaClO₂ 溶液浓度为 5 × 10⁻³ mol · L⁻¹。反应一段时间后溶液中离子浓度的分析结果如表 1。

表 1

离子	SO ₄ ²⁻	SO ₃ ²⁻	NO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	Cl ⁻
c/(mol · L ⁻¹)	8.35 × 10 ⁻⁴	6.87 × 10 ⁻⁶	1.5 × 10 ⁻⁴	1.2 × 10 ⁻⁵	3.4 × 10 ⁻³

①写出 NaClO₂ 溶液脱硝过程中主要反应的离子方程式_____。增加压强,NO 的转化率_____(填“提高”“不变”或“降低”)。②随着吸收反应的进行,吸收剂溶液的 pH 逐渐_____(填“提高”“不变”或“降低”)。③由实验结果可知,脱硫反应速率____脱硝反应速率(填“大于”或“小于”)。原因是除了 SO₂ 和 NO 在烟气中的初始浓度不同,还可能是_____。

(3)在不同温度下,NaClO₂ 溶液脱硫、脱硝的反应中,SO₂ 和 NO 的平衡分压 p_i 如图 3 所示。

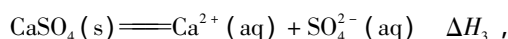
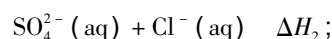
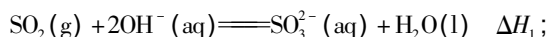
①由图分析可知,反应温度升高,脱硫、脱硝反应的平衡常数均_____(填“增大”“不变”或“减小”)。②反应 ClO₂⁻ + 2SO₃²⁻ = 2SO₄²⁻ + Cl⁻ 的平衡常数 K 表达式为_____。

(4)如果采用 NaClO、Ca(ClO)₂ 替代 NaClO₂,

也能得到较好的烟气脱硫效果。

①从化学平衡原理分析,Ca(ClO)₂ 相比 NaClO 具有的优点是_____。②已知下列

反应:



则反应 SO₂(g) + Ca²⁺(aq) + ClO⁻(aq) + 2OH⁻(aq) = CaSO₄(s) + H₂O(l) + Cl⁻(aq) 的 ΔH = _____。

解析 (1) NaClO₂ 的化学名称为亚氯酸钠;

(2)①亚氯酸钠具有氧化性,则 NaClO₂ 溶液脱硝过程中主要反应的离子方程式为 2H₂O + 3ClO₂⁻ + 4NO = 4NO₃⁻ + 3Cl⁻ + 4H⁺;正反应是体积减小的,则增加压强,NO 的转化率提高。②根据反应的方程式 2H₂O + ClO₂⁻ + 2SO₂ = 2SO₄²⁻ + Cl⁻ + 4H⁺、2H₂O + 3ClO₂⁻ + 4NO = 4NO₃⁻ + 3Cl⁻ + 4H⁺ 可知随着吸收反应的进行氢离子浓度增大,吸收剂溶液的 pH 逐渐降低。③由实验结果可知,在相同时间内硫酸根离子的浓度增加的多,因此脱硫反应速率大于脱硝反应速率。原因是除了 SO₂ 和 NO 在烟气中的初始浓度不同,还可能是二氧化硫的还原性强,易被氧化。(3)①由图 3 分析可知,反应温度升高,SO₂ 和 NO 的平衡分压减小,这说明反应向正反应方向进行,因此脱硫、脱硝反应的平衡常数均增大。②根据反应方程式:ClO₂⁻ + 2SO₃²⁻ = 2SO₄²⁻ + Cl⁻ 可知,平衡常数 K 表达式为 K = c(Cl⁻) · c²(SO₄²⁻) / [c²(SO₃²⁻) · c(ClO₂⁻)]。(4)①如果采用 NaClO、Ca(ClO)₂ 替代 NaClO₂,能得到较好的烟气脱硫效果。从化学平衡原理分析,Ca(ClO)₂ 相比 NaClO 具有的优点是,Ca²⁺ 的引入能降低 SO₄²⁻ 浓度,从而促使平衡向正反应方向进行。②已知下列反应:

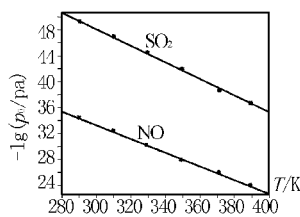
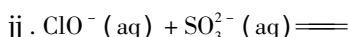
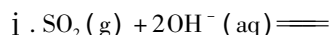
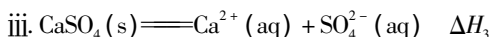


图 3



根据盖斯定律知,反应: i + ii - iii 得到反应 $\text{SO}_2(\text{g}) + \text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + \text{ClO}^{-}(\text{aq}) + 2\text{OH}^{-}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{CaSO}_4(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{Cl}^{-}(\text{aq})$, 故 $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 - \Delta H_3$ 。

答案:(1)亚氯酸钠;(2)① $2\text{H}_2\text{O} + 3\text{ClO}_2^{-} + 4\text{NO} \rightleftharpoons 4\text{NO}_3^{-} + 3\text{Cl}^{-} + 4\text{H}^{+}$;提高 ②减小;③大于;二氧化硫的还原性强于 NO。(3)①增大;② $K = c(\text{Cl}^{-}) \cdot c^2(\text{SO}_4^{2-}) / [c^2(\text{SO}_3^{2-}) \cdot c(\text{ClO}_2^{-})]$ 。(4)①生成的硫酸钙微溶,降低硫酸根离子浓度,促使平衡向正反应方向进行 ② $\Delta H_1 + \Delta H_2 - \Delta H_3$ 。

点评 该题的考点是硫及其化合物;氮及其化合物;氧化还原反应;盖斯定律;外界条件对反应速率和平衡状态的影响等。

虽然年年题不同,但是万变不离其宗,都是考查基础知识的灵活运用,不要因试题的“穿新衣,戴新帽”而惊慌失措。“易点得全分,难点能得分,规范得高分”

三、利用“避免污染环境又有利于资源综合利用”为载体考查工艺流程的新科技成果融入

对近年的考题进行分析,不难发现,无机化合物的制备试题很多都是将化学工艺或化学工业生产及最新科技成果融入其中,来考查考生的综合能力。

例 3 (新课标Ⅲ题 28)以硅藻土为载体的五氧化二钒(V_2O_5)是接触法生成硫酸的催化剂。从废钒催化剂中回收 V_2O_5 既可避免污染环境又有利于资源综合利用。废钒催化剂的主要成分为:

物质	V_2O_5	V_2O_4	K_2SO_4	SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3
质量分数/%	2.2~2.9	2.8~3.1	22~28	60~65	1~2	<1

图 4 是一种废钒催化剂回收工艺路线:

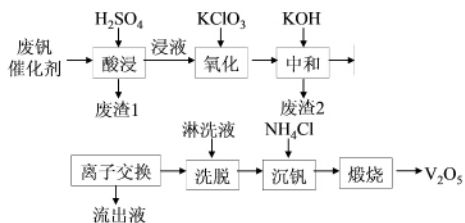


图 4

回答下列问题:

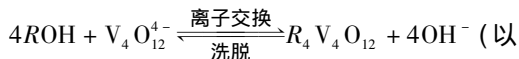
(1)“酸浸”时 V_2O_5 转化为 VO_2^{+} , 反应的离子

方程式为____,同时 V_2O_4 转成 VO_2^{+} 。“废渣 1”的主要成分是____。

(2)“氧化”中欲使 3 mol 的 VO_2^{+} 变为 VO_2^{+} , 则需要氧化剂 KClO_3 至少为____ mol。

(3)“中和”作用之一是使钒以 $\text{V}_4\text{O}_{12}^{4-}$ 形式存在于溶液中。“废渣 2”中含有____。

(4)“离子交换”和“洗脱”可简单表示为:



(ROH 为强碱性阴离子交换树脂)。为了提高洗脱效率,淋洗液应该呈____性(填“酸”“碱”“中”)。

(5)“流出液”中阳离子最多的是____。

(6)“沉钒”得到偏钒酸铵(NH_4VO_3)沉淀,写出“煅烧”中发生反应的化学方程式____。

解析 (1)“酸浸”时 V_2O_5 转化为 VO_2^{+} , V 元素化合价不变,说明不是氧化还原反应,根据原子守恒可知反应的离子方程式为 $\text{V}_2\text{O}_5 + 2\text{H}^{+} \rightleftharpoons 2\text{VO}_2^{+} + \text{H}_2\text{O}$;二氧化硅与酸不反应,则“废渣 1”的主要成分是二氧化硅。(2)“氧化”中欲使 3 mol 的 VO_2^{+} 变为 VO_2^{+} , V 元素化合价从 +4 价升高到 +5 价,而氧化剂 KClO_3 中氯元素化合价从 +5 价降低到 -1 价,则根据电子得失守恒可知需要氯酸钾的物质的量为 $3 \text{ mol} \div 6 = 0.5 \text{ mol}$ 。

(3)“中和”作用之一是使钒以 $\text{V}_4\text{O}_{12}^{4-}$ 形式存在于溶液中,同时生成氢氧化铁、氢氧化铝沉淀,则“废渣 2”中含有 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 。(4)根据方程式可知为了提高洗脱效率,反应应该向逆反应方向进行,因此淋洗液应该呈碱性。(5)由于前面加入了氯酸钾和氢氧化钾,则“流出液”中阳离子最多的是钾离子。

(6)根据原子守恒可知偏钒酸铵(NH_4VO_3)“煅烧”生成七氧化二钒、氨气和水,发生反应的化学方程式为 $2\text{NH}_4\text{VO}_3 \xrightarrow{\text{高温}} \text{V}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{NH}_3 \uparrow$ 。

答案:(1) $\text{V}_2\text{O}_5 + 2\text{H}^{+} \rightleftharpoons 2\text{VO}_2^{+} + \text{H}_2\text{O}$; SiO_2 。(2)0.5。(3) $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 。(4)碱。

(5) K^{+} 。(6) $2\text{NH}_4\text{VO}_3 \xrightarrow{\text{高温}} \text{V}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{NH}_3 \uparrow$ 。

点评 在解答此类线型工艺流程试题时,要对比分析流程图中原料与产品之间的关系,弄清生产过程中原料转化为产品的基本原理和除杂、分离、提纯产品的化学工艺,结合题设的问题,逐一推敲确定答案。(收稿日期:2016-08-12)