

2014 年高考理综(II)卷第 28 题赏析

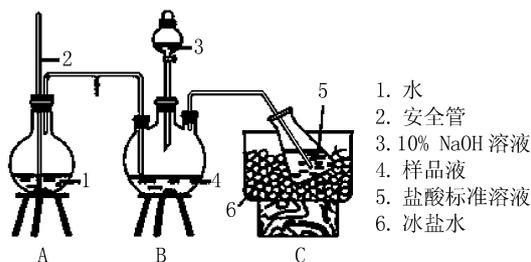
哈尔滨师范大学附属中学 150080 张宝清

新课标高考理综(II)卷第 28 题是以探究无机物质组成为线索,以化学实验为研究方法,以考查学生对实验原理的理解,实验方法的运用,实验基础知识、化学计算、化学技能的掌握为目的的典型试题。该试题很好地体现了考试说明中的命题指导思想,体现了高中化学课程的“宽基础、重实践、重能力”的特征。

题目 某小组以 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 NH_4Cl 、 H_2O_2 、浓氨水为原料,在活性炭催化下,合成了橙黄色晶体 X。为测定其组成,进行如下实验。

①氨的测定:精确称取 $w \text{ g}$ X,加适量水溶解,注入如图 1 所示的三颈瓶中,然后逐滴加入足量 10% NaOH 溶液,通入水蒸气,将样品液中的

氨全部蒸出,用 $V_1 \text{ mL } c_1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的盐酸标准溶液吸收。蒸氨结束后取下接收瓶,用 $c_2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 标准溶液滴定过剩的 HCl,到终点时消耗 $V_2 \text{ mL}$ NaOH 溶液。



②氯的测定:准确称取样品 X,配成溶液后用 AgNO_3 标准溶液滴定, K_2CrO_4 溶液为指示剂,

▶ **答案 A。**

例 2 下列溶液中有关物质的量浓度关系正确的是()。

A. $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaHCO_3 溶液:
 $c(\text{HCO}_3^-) > c(\text{CO}_3^{2-}) > 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} > c(\text{H}_2\text{CO}_3)$

B. $\text{pH} = 2$ 的 CH_3COOH 溶液与 $\text{pH} = 12$ 的 NaOH 溶液等体积混合:

$$c(\text{Na}^+) > c(\text{CH}_3\text{COO}^-) > c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$$

C. $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ CH_3COOH 溶液和 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ CH_3COONa 溶液等体积混合:

$$c(\text{CH}_3\text{COO}^-) + c(\text{OH}^-) - c(\text{H}^+) = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

D. $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Na_2CO_3 溶液与 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaHCO_3 溶液等体积混合

$$c(\text{CO}_3^{2-}) + 2c(\text{OH}^-) = c(\text{HCO}_3^-) + 3c(\text{H}_2\text{CO}_3) + 2c(\text{H}^+)$$

解析 A 项组成为酸式盐溶液,判断不等式关系正误,而 NaHCO_3 溶液呈碱性, HCO_3^- 的水解程度大于电离程度, $c(\text{H}_2\text{CO}_3)$ 应大于 $c(\text{CO}_3^{2-})$,且均是微弱的,浓度均应较小, $c(\text{CO}_3^{2-})$

不会大于 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,故 A 项错误。

B 项组成为混合后 CH_3COOH 大量剩余,生成少量的 CH_3COONa ,应考虑电离和水解,以 CH_3COOH 为主,电离程度大于水解程度,第一集团中 $c(\text{CH}_3\text{COO}^-) > c(\text{Na}^+)$,第二集团中 $c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$,故 B 项错误。

C 项组成为等量 CH_3COOH 和 CH_3COONa ,判断等式关系正误,应从三大守恒着手。若将 $c(\text{H}^+)$ 移到右边,应是电荷守恒,其中 $c(\text{Na}^+)$ 用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 替换,故 C 项正确。

D 项为等量 Na_2CO_3 和 NaHCO_3 ,判断等式关系正误,但由题给关系可知不是三守恒的任何一个,往往由电荷守恒和物质守恒进行处理而获得。

$$\text{电荷守恒: } c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{HCO}_3^-) + 2c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{OH}^-) \quad ①$$

$$\text{物料守恒: } n(\text{Na}) : n(\text{C}) = 3 : 2, \text{ 可知 } 2c(\text{Na}^+) = 3c(\text{HCO}_3^-) + 3c(\text{CO}_3^{2-}) + 3c(\text{H}_2\text{CO}_3) \quad ②$$

$$① \times 2 - ② \text{ 得: } 2c(\text{OH}^-) + c(\text{CO}_3^{2-}) = c(\text{HCO}_3^-) + 3c(\text{H}_2\text{CO}_3) + 2c(\text{H}^+)。$$

故 D 项正确。

答案:CD。

(收稿日期:2014-04-11)

至出现淡红色沉淀不再消失为终点 (Ag_2CrO_4 为砖红色)。

回答下列问题:

- (1) 装置中安全管的作用原理是 _____。
- (2) 用 NaOH 标准溶液滴定过剩的 HCl 时, 应使用 _____ 式滴定管, 可使用的指示剂为 _____。
- (3) 样品中氨的质量分数表达式为 _____。
- (4) 测定氨前应该对装置进行气密性检验, 若气密性不好测定结果将 _____ (填“偏高”或“偏低”)。
- (5) 测定氯的过程中, 使用棕色滴定管的原因是 _____; 滴定终点时, 若溶液中 $c(\text{Ag}^+) = 2.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{CrO}_4^{2-})$ 为 _____ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。(已知: $K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 1.12 \times 10^{-12}$)
- (6) 经测定, 样品 X 中钴、氨、氯的物质的量之比为 1:6:3, 钴的化合价为 _____, 制备 X 的化学方程式为 _____; X 的制备过程中温度不能过高的原因是 _____。

命题策略 试题以无机生成物橙黄色晶体 X 合成为背景, 创设问题情境。考查学生对化学反应原理、化学实验基本操作、化学计算、物质的组成推断的掌握和应用程度的能力。考查学生对实验中提供的新信息准确提取, 吸收并结合已有知识整合、加工的能力。题目渗透了“以实验为基础”, “定性与定量相结合”等化学学科的基本思想。有利于引导中学加强实验教学和有效落实新课程理念。让学生从化学的视角去进行观察和分析。学会利用实验方法对新情景下反应原理分析, 寻求探究物质组成的方法, 将所学知识学以致用, 融会贯通。

解题思路 本题以合成未知物质并探究其组成为载体。题目设置情景新, 所占篇幅多。初看繁杂无序, 细看, 只需弄清每个环节的目的, 理解命题者的意图, 适时迁移就能顺利解题了。

(1) A 装置圆底烧瓶中盛有水, 水中插入安全玻璃管, B 装置三颈瓶中盛有橙黄色晶体, 溶于水, 再滴入足量 10% NaOH 溶液生成氨, 用盛有盐酸标准溶液吸收到 C 接收瓶中。AB 之间通过玻璃管相连, 若反应容器中压力过大, A 中水就会压入安全管中, 安全管中的液面就会上升。通过观察安全管的液面是否上升, 可确定 B 中压强是

否稳定, 右侧导管是否畅通。

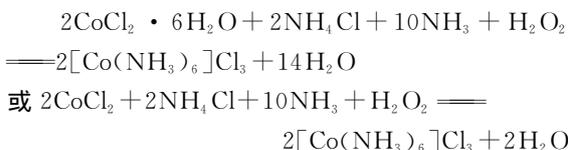
(2) 用 NaOH 标准溶液滴定盐酸, NaOH 溶液是强碱, 放入碱式滴定管中。强碱滴定强酸选用变色现象明显的酚酞作指示剂。

(3) 氨的测定原理是用 $V_1 \text{ mL } c_1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的盐酸标准溶液吸收样品中挥发出的全部氨, 再用 $V_2 \text{ mL } c_2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 标准溶液滴定过剩的 HCl。消耗盐酸的物质的量等于样品中氨的物质的量, 再由物质的量求算质量, 进而求得质量分数。需要注意的是表达式中要正确使用单位及用题中字母表示质量。

(4) 气密性的检查是考试的重点, 气密性不好, 气体会逸出, 氨减少。氨的质量分数会偏低。

(5) 氯的测定原理是用 AgNO_3 标准溶液滴定样品溶液, 通过淡红色 K_2CrO_4 溶液为指示剂, 出现 Ag_2CrO_4 砖红色不再消失为终点的现象。考查学生熟悉的使用棕色滴定管的原因, 联系 AgNO_3 的性质不难想到是为了防止 AgNO_3 见光易分解。另题中给出 $K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)$ 和 $c(\text{Ag}^+)$, 利用 K_{sp} 可求得 $c(\text{CrO}_4^{2-})$ 。

(6) 题中样品 X 中钴、氨、氯的物质的量之比为 1:6:3, 仔细审题氨不是铵, 也不是氮, 氨呈电中性, 由氯呈 -1 价, 所以钴的化合价为 +3, 生成物为 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ 。利用氧化还原反应原理, 题中给定的反应物及推断出的生成物写出制备 X 的化学方程式为:



由于反应物中有 H_2O_2 和浓氨水所以制备 X 过程中温度不能过高, 防止 H_2O_2 分解、氨气逸出。

参考答案: (1) 当 A 中压力过大时, 安全管中液面上升, 使 A 瓶中压力稳定 (2) 碱 酚酞

$$(3) \frac{(c_1 V_1) - c_2 V_2}{w} \times 10^{-3} \times 17 \times 100\% \quad (4) \text{偏低}$$

(5) 防止硝酸银见光分解 2.8×10^{-3} (6) +3
 $2\text{CoCl}_2 + 2\text{NH}_4\text{Cl} + 10\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons 2[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$
 温度过高过氧化氢分解、氨气逸出