

相似的情景 类似的考法

——解析近三年重庆高考电化学试题

重庆市暨华中学 401120 廖清泉

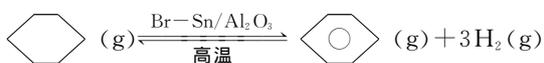
一、高考试题分析

例1 (2014年重庆卷第11题)氢能是最重要的新能源。储氢作为氢能利用的关键技术,是当前关注的热点之一。

(1)氢气是清洁能源,其燃烧产物为_____。

(2)NaBH₄是一种重要的储氢载体,能与水反应生成NaBO₂,且反应前后B的化合价不变,该反应的化学方程式为_____,反应消耗1mol NaBH₄时转移的电子数目为_____。

(3)储氢还可借助有机物,如利用环己烷和苯之间的可逆反应来实现脱氢和加氢。



在某温度下,向恒容容器中加入环己烷,其起始浓度为 $a \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,平衡时苯的浓度为 $b \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,该反应的平衡常数 $K = \underline{\hspace{2cm}}$ 。

(4)一定条件下,如图1所示装置可实现有机物的电化学储氢(忽略其它有机物)。

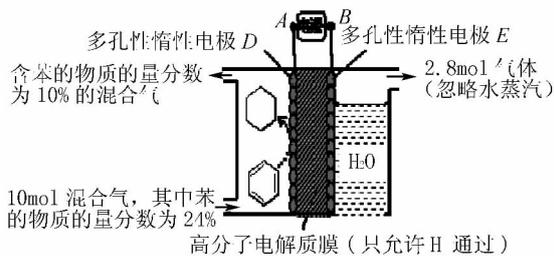


图1

①导线中电子转移方向为_____。(用A、D表示)

②生成目标产物的电极反应式为_____。

③该储氢装置的电流效率 $\eta = \underline{\hspace{2cm}}$ 。($\eta = \text{生成目标产物消耗的电子数} / \text{转移的电子总数} \times 100\%$, 计算结果保留小数点后1位。)

试题分析 本题以储氢技术为切入点考查燃烧产物、氧化还原概念、电子转移、平衡常数计算和电化学知识。第(1)题相当容易,氢气的燃烧产

物是H₂O;(2)据题意,知B的化合价在反应前后不变,所以此反应实质为负一价氢与正一价的氢发生归中反应方程式为:NaBH₄+2H₂O=NaBO₂+2H₂↑,反应消耗1mol NaBH₄时转移的电子数目为4N_A;(3)因为环己烷的起始浓度为 $a \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,平衡时苯的浓度为 $b \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,所以环己烷的平衡浓度为 $(a-b) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,H₂平衡浓度为 $3b \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,故此反应的平衡常数 $K = \frac{27b^4}{a-b} \text{ mol}^3 \cdot \text{L}^{-3}$;(4)①据图可知在电解池左侧,

发生了C₆H₆→C₆H₁₂,其中苯中碳元素化合价从-1价降至-2价,发生还原反应,所以电极D为阴极,导线中电子转移方向为A→D;②产生C₆H₁₂的电极反应式C₆H₆+6e⁻+6H⁺=C₆H₁₂;③根据信息,设消耗苯为xmol,则有(10×24%-x)/(5.6-3x+10)=10%,解之得,x=1.2mol,所以 $\eta = 1.2 \times 3 / 5.6 \times 100\% = 64.3\%$ 。

例2 (2013年重庆卷11题)化学在环境保护中起着十分重要的作用,催化反硝化法和电化学降解法可用于治理水中硝酸盐的污染。

(1)催化反硝化法中H₂能将NO₃⁻还原为N₂。25℃时,反应进行10min,溶液的pH由7变为12。

①N₂的结构式为_____。

②上述反应的离子方程式为_____,其平均反应速率 $v(\text{NO}_3^-)$ 为_____mol/(L·min)。

③还原过程中可生成中间产物NO₂⁻,写出3种促进NO₂⁻水解的方法_____。

(2)电化学降解NO₃⁻的原理如图2

①电源正极为_____ (填写“A”或“B”),阴极反应式为_____。

②若电解过程中转移了2mol电子,则膜两侧电解液的质量变化差($\Delta m_{\text{左}} - \Delta m_{\text{右}}$)为_____g。

解析 本题以化学治理水中硝酸盐的污染为背景,考查物质结构,氧化还原反应,化学反应速

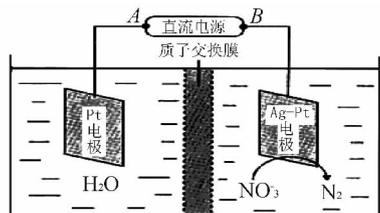


图 2

率的计算,盐类水解,及电化学的相关知识。(1)①N₂的结构式为N≡N,②根据氧化还原反应的原理,可知H₂将NO₃⁻还原为N₂的离子方程式为:5H₂+2NO₃⁻====N₂+2OH⁻+4H₂O;依据化学反应速率及其表示方法可得:v(NO₃⁻)=10⁻²mol/L÷10min=10⁻³mol/(L·min)。③因NO₂⁻水解呈碱性,根据水解的影响因素,可知促进其水解可采用以下方法:加热溶液,加水稀释、加入稀硫酸等。(2)①根据图示可知,在银-铂电极上:NO₃⁻被还原为N₂,故银-铂电极为阴极,所以B为电源负极,A为电源正极。阴极上发生的反应为:2H₂O+2NO₃⁻+10e⁻====N₂↑+12OH⁻;阳极上发生的反应为:2H₂O-4e⁻====4H⁺+O₂↑;②因阳极室与阴极室之间有质子交换膜,所以电解过程中,只有氢离子从阳极室进入阴极室中,当转移了2mol电子,在阳极室有2mol氢离子进入阴极室中,同时有0.5mol氧气产生,而在阴极室中,则有0.2mol氮气产生,所以(Δm_左-Δm_右)为(32g/mol×0.5mol+1g/mol×2mol)-(28g/mol×0.2mol-1g/mol×2mol)=14.4g。

例3 (2012年重庆卷第29题)尿素[CO(NH₂)₂]是首个由无机物人工合成的有机物。

(1)工业上尿素由CO₂和NH₃在一定条件下合成,其反应方程式为_____。

(2)当氨碳比 $\frac{n(\text{NH}_3)}{n(\text{CO}_2)} = 4$ 时,CO₂的转化率随时间的变化关系如图3所示。

①A点的逆反应速率v_逆(CO₂)_____B点的正反应速率v_正(CO₂)(填“大于”“小于”或“等于”)。

②NH₃的平衡转化率为_____。

(3)人工肾脏可采用间接电化学方法除去代谢产物中的尿素,原理如图4所示。

①电源的负极为_____ (填“A”或“B”)。

②阳极室中发生的反应依次为_____、_____。

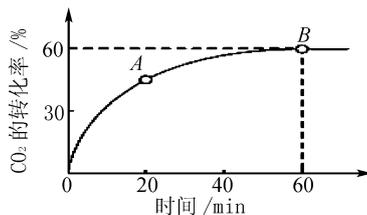


图 3

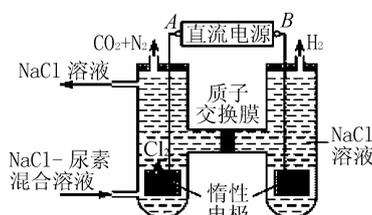


图 4

③电解结束后,阴极室溶液的pH与电解前相比将_____;若两极共收集到气体13.44L(标准状况),则除去的尿素为_____g(忽略气体的溶解)。

试题分析 本题是典型的平衡理论与电化学理论相结合的题型。主要考查化学方程式的书写、化学平衡建立过程中正逆反应速率的比较及转化率的计算,电解池中正负极的确定,电极反应式的书写,电解相关计算。(1)CO₂和NH₃在一定条件下的反应方程式为:2NH₃+CO₂====CO(NH₂)₂+H₂O;(2)据图可知,A点是向正反应进行,v_正(CO₂)>v_逆(CO₂),正反应速率逐渐减小,逆反应速率逐渐增大,到B点达到平衡,正反应速率达到最小值,逆反应速率达到最大值,所以A点的逆反应速率v_逆(CO₂)小于B点的正反应速率v_正(CO₂);当二氧化碳的转化率为60%,则氨的转化率=2×60%÷4=30%。(3)从本质上讲,此题为电解氯化钠溶液,其中质子交换膜传递H⁺,阳极有氮气和二氧化碳产生,所以阳极依次发生:2Cl⁻-2e⁻====Cl₂↑,CO(NH₂)₂+3Cl₂+H₂O====CO₂↑+N₂↑+6HCl,阴极反应式为:2H⁺+2e⁻====H₂↑;因此,A是正极,B是负极;阴极因为消耗氢离子,由阳极生成的氢离子补充,电解前后pH不变,两极产生13.44L气体时,根据电子守恒,应该有CO₂-N₂-3H₂的关系,则m(CO(NH₂)₂)=13.44L÷22.4L/mol÷5×60g/mol=7.2g。本题最后两个空考查电子守恒原理及其计算,前者容易填为“增大”,后者容

有机推断与合成的解题策略

江苏省石庄市高级中学 226531 储信信

几年来江苏高考题中将有机推断和有机物的合成这两类题型结合在一起考查,且占据较高分值,是重要题型。笔者将从命题特点,解题入手点和解题技巧等方面进行总结,以期帮助学生提高解题效率。

一、高考主要命题方向

有机推断和合成题的命题者常针对以下知识点命题:

1. 确定未知物质的结构简式和分子式;
2. 有机基本反应类型的判断;
3. 对已知复杂物质化学性质的考查(实质考查官能团名称和性质);
4. 根据条件书写同分异构体;
5. 模拟熟悉的有机物和无机物合成指定有机物;
6. 利用简单的有机物和无机物合成指定有机物。

二、解题思路

1. 纵观全局,对题目中所给文字、流程图、图中的化学式、结构简式要认真剖析,找出其中的关联点和隐含信息,仔细推敲每一步反应;

2. 寻找突破口,常见的突破口是具有特征的有机物结构,反应条件,连续转化关系,分子式,相

对分子质量,性质特点等;

3. 找到突破口后,可用顺向和逆向推断法融合在一起用,推出题中的物质;

4. 所有物质都推断出来还要看清题目要求是结构简式还是分子式,是官能团还是官能团名称,是化学方程式还是离子方程式等。化学反应类型的判断(取代特点:一上一下;加成特点:减少不饱和度;消去特点:增加不饱和度);最后关于同分异构体的书写。

三、例题剖析

例1 有机物 F 是一种治疗关节炎止痛药,合成 F 的一种传统法路线如图1。

(1) B 中含氧官能团的名称为_____。

(2) $C \rightarrow D$ 的反应可分为两步,其反应类型为_____、_____。

(3) 写出比 F 少5个碳原子的同系物 X 结构简式:_____ (写一种); X 有多种同分异构体,满足下列条件的 X 的同分异构体共有_____种。

①属于芳香族化合物 ②苯环上只有1个取代基 ③属于酯类物质

(4) 写出 E 转化为 F 和无机盐的化学方程式:_____

►易填写成12 g,本题的亮点就在于设置迷惑性填空上。阴极消耗氢离子,但pH不变,原因就在于阴极消耗的 H^+ 个数正好等于从阳极室进入阴极室的 H^+ 个数;阳极与阴极都产生气体,但不是物质的量成1:1:1的情况。而且难点还在于设置氯气氧化尿素的方程式,是理解pH值不变的关键,使整个题目充满悬念。

二、结论

对比以上几道高考试题我们能够发现:

三道高考试题虽然背景材料不同,2014年的化学贮氢、2013年的用化学方法治理水中硝酸盐的污染、2012年的人工肾脏除尿素,但考查的知识点及分析方法却基本一致。主要涉及化学方程

式、离子方程式、电极反应式的书写、化学平衡,电化学及氧化还原的相关计算,并且所用的电解装置均用到质子交换膜。我们发现,高考试题往往以历年高考试题为母题进行情景变化,或采用不同的背景材料,通过不同的角度提问来创造新的高考试题。这就提示我们在高三备考的过程中要深入细致地研究往年高考试题,对各试题我们既要从它们不同的外表下寻求其共性,又要针对某一个试题找出它的个性。对于一道试题我们不能只看到一道试题,还要思考它还能怎么考。这样既发散了思维,又使我们的备考有更好的针对性,提高了备考的效率。

(收稿日期:2014-03-05)