

透视硫代硫酸钠命题视角 探寻元素化合物复习之道

黑龙江省大庆市第五十六中学 163813 卢国锋

元素化合物既是化学概念和化学理论形成的基础,又是化学概念和化学理论所要解决问题的归宿。元素化合物知识的复习,能有效带动化学概念、化学理论、化学实验板块的复习。本文选择高考新宠硫代硫酸钠,从研究物质的角度切入,克服复习旧知识的厌倦心理,提高元素化合物复习效率。

命题视角 1: 组成结构

问题 1 下列物质名称见表 1,试综合命名规律,分析思考后回答 K_2CS_3 的名称是()。

表 1

名称	硫代硫酸钠	多硫化钙	过氧化钡	超氧化钾
化学式	$Na_2S_2O_3$	CaS_x	BaO_2	KO_2

- A. 三硫代碳酸钾 B. 多硫碳酸钾
C. 过硫碳酸钾 D. 超硫碳酸钾

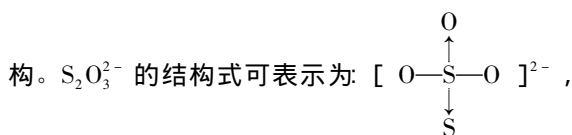
解析 从结构来看, CaS_x 可看作硫化钙 (CaS) 中硫原子数目增加,故称多硫化钙; BaO_2 可看作氧化钡 (BaO) 中增加一个氧原子,故称过氧化钡; $Na_2S_2O_3$ 可看作硫酸钠 (Na_2SO_4) 中一个氧原子被一个硫原子代替,故称硫代硫酸钠, K_2CS_3 的可看作是 K_2CO_3 中三个氧原子被三个硫原子代替,和 $Na_2S_2O_3$ 命名原理一样。答案选 A。

复习之道 化学符号是化学科学研究和学习特有的语言,化学符号掌握程度,影响解决问题的策略选择。复习时要“顾名思义”,例如“过”表示含过氧键“高”“亚”“次”,表示化合物中某元素价态的高低, $HClO_4$ (高氯酸) $HClO_3$ (氯酸) $HClO_2$ (亚氯酸) $HClO$ (次氯酸)。精记为氢数不变价态变“偏”表示缩水含氧酸 $HAlO_2$ (偏铝酸) H_3AlO_3 (铝酸) 精记为价态不变氢数变。

问题 2 将放射性的同位素 ^{35}S 与非放射性的 Na_2SO_3 溶液一起加热煮沸可得 $Na_2S_2O_3$,若将所得 $Na_2S_2O_3$ 酸化,又可得到放射性的 ^{35}S 沉淀和逸出无放射性的气体 SO_2 ,这表明()。

- A. 两种硫原子之间发生交换作用
B. $Na_2S_2O_3$ 中的两个硫原子不等价
C. $Na_2S_2O_3$ 中的两个硫原子等价
D. 在合成 $Na_2S_2O_3$ 时,放射性硫作还原剂

解析 $S_2O_3^{2-}$ 与 SO_4^{2-} 相似,具有四面体结



两个 S 原子的化合价并不相同,中心原子 S 为 +6 价,另一个 S 原子为 -2 价。酸化后的产物推断 $^{35}S \rightarrow ^{35}S \rightarrow SO_2$,根据同种元素化合价归中不交叉原则,可确定 $Na_2S_2O_3$ 中 ^{35}S 为 -2 价,非放射性 S 为 +6 价,合成 $Na_2S_2O_3$ 时,放射性硫作氧化剂。答案选 B。

复习之道 化学键的功能价值是认识化学中物质、能量变化的实质,掌握物质反应规律。物质内部原子结合方式是内隐性知识,解决物质结构的“黑匣子”问题,“新瓶装旧瓶”联想同位素原子示踪法。类似的有 ① $CH_3COOH + CH_3CH_2^{18}OH$; ② $NH_4Cl + ^2H_2O$; ③ $K^{37}ClO_3 + HCl$; ④ $KMnO_4 + H_2^{18}O_2 + H_2SO_4$; ⑤ $Na_2^{18}O_2 + H_2O$; ⑥ $2CH_3CH_2OD + O_2$ 。

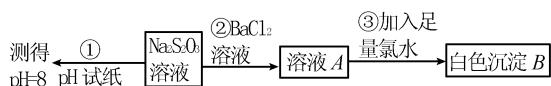
命题视角 2: 化学性质

复习之道 物质结构是中学化学的“纲”,按结构决定性质的主线复习,既减轻记忆负担又加深了知识的理解。类别角度可识通性,价态角度可预知氧化还原性,从 $Na_2S_2O_3$ 结构可知硫有孤对电子,有配位的性质。

因化学是元素的化学、是物质的化学,类推性质时要结合实验考虑特性, $Na_2S_2O_3$ 表面与 Na_2SO_3 、 Na_2SO_4 相似实质不同,元素及原子个数对性质都有影响。化合价推断氧化性还原性的可能性,化学实验能为检验理论、验证假说提供事实。 $Na_2S_2O_3$ 在分析化学中常用于定量滴定 I_2 。

问题 3 某同学设计如下实验流程探究

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 的化学性质。



(1) 实验①说明(填字母) _____。

A. 该 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液中水电离的 $c(\text{OH}^-) = 10^{-8} \text{ mol/L}$

B. $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 是一种弱酸

C. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 是一种弱电解质现象解释 _____ (用离子方程式表示)。

(2) 实验②③说明 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 具有 _____ 性,现象解释(用离子方程式表示) _____ 反应后的溶液中滴加硝酸银溶液,观察到有白色沉淀产生,并据此认为氯水可将 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 氧化。该方案是否正确并说明理由。

解析 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液呈碱性属强碱弱酸盐,为强电解质, $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 是一种弱酸,水解反应实质促进水的电离平衡 $c(\text{OH}^-) = 10^{-6} \text{ mol/L}$ 。离子水解方程式为 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HS}_2\text{O}_3^- + \text{OH}^-$, $\text{HS}_2\text{O}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{OH}^-$ 不能写 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 2\text{OH}^-$, 错误有两点,水解是微弱的应用可逆符号,多元弱酸根水解是分步进行。衍生问题 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 在中性、碱性溶液中较稳定,在酸性溶液中会迅速分解。 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 2\text{HCl} \rightleftharpoons 2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{S} \downarrow + \text{SO}_2 \uparrow$, 离子共存时要考虑溶液酸碱性环境。

前边结构可知中心原子 S 为 +6 价,另一个 S 原子为 -2 价,与酸反应不是歧化反应,而是归中反应。通常认为 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 中的 S 原子的平均化合价为 +2 价,从 S 元素化合价推测 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 与 SO_2 性质相似,均具有较强的还原性。

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 稀溶液中滴加 BaCl_2 溶液无沉淀生成,滴加氯水有沉淀生成,沉淀为 BaSO_4 。根据氧化还原反应得失电子守恒 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow 2\text{SO}_4^{2-} \sim 8\text{e}^-$, $\text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{Cl}^- \sim 2\text{e}^-$, 所以 4 mol Cl_2 氧化 1 mol $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, 得到 8 mol Cl^- 和 2 mol SO_4^{2-} , 根据电荷守恒,生成物中应有 10 mol H^+ , 根据原子守恒反应物中应有 5 mol H_2O , 离子方程式为 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 4\text{Cl}_2 + 5\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{SO}_4^{2-} + 8\text{Cl}^- + 10\text{H}^+$ $\text{SO}_4^{2-} + \text{Ba}^{2+} \rightleftharpoons \text{BaSO}_4 \downarrow$ 。因氯水的成分,②中加入的 BaCl_2 都含有氯离子,可以和 AgNO_3 溶液反应产生白色

沉淀,实验方案错误。

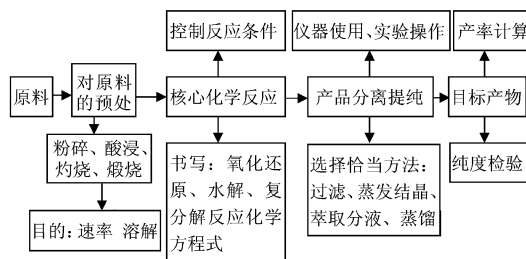
问题 4 在照相底片定影时,硫代硫酸钠 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) 溶液能溶解掉未起反应的溴化银,这是因为 _____,若硫代硫酸钠与溴化银刚好完全反应,则所得溶液中的溶质为 _____。采用简单的化学沉淀方法从废定影液中回收银,其原理是在废定影液中加入硫化钠,硫化钠与定影液中的配离子中的银转化为 Ag_2S 沉淀,并使定影液再生;再将硫化银送至高温炉灼烧,硫化银就分解为单质银和二氧化硫气体,就达到回收银的目的。写出 Na_2S 与 $\text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$ 反应的化学方程式 _____。

解析 银离子与硫代硫酸根离子生成配离子。银离子的配位数为 2, $\text{Ag}^+ + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightleftharpoons [\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ 溶质为 $\text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$ 和 NaBr 。根据生成物有硫化银可知, $\text{Na}_2\text{S} + 2\text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2] \rightleftharpoons \text{Ag}_2\text{S} \downarrow + 4\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 。

命题视角 3: 化学实验

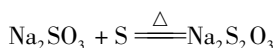
复习之道 第一阶段元素化合物知识的复习中,实验一般采取分散方式,深挖每个实验背后的思想与方法,例如将氯水滴入品红溶液,品红溶液褪色,说明氯气与水反应的产物有漂白性的结论是否合理呢?教科书中做了干燥氯气不能使有色布条褪色,以排除了氯气的干扰,没有事先证明干燥的氯气无漂白性,结论不合理;将浓硫酸滴到蔗糖表面,固体变黑膨胀,得到体现浓硫酸的脱水性,结论是否合理呢?固体变黑,体现浓硫酸脱水性,膨胀是有 SO_2 、 CO_2 气体生成,体现浓硫酸强氧化性,变黑与膨胀对应两种特性。全面性与干扰性是实验的灵魂。第二阶段采取集中方式,如以十种气体的制备为复习载体,通过归纳、比较,获得比较完整、系统的认识。第三阶段按常见题型进行专题复习,形成解题思路。

以新物质制备为背景,工艺流程分析实验题是热点题型。其思维流程主线如下:

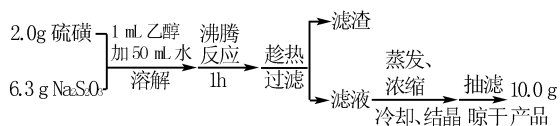


问题 5 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 俗称“海波”,它是无色易溶于水的晶体,不溶于乙醇,在 $20\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 时的溶解度分别为 60.0 g 和 212 g , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 于 $40\text{ }^\circ\text{C} \sim 45\text{ }^\circ\text{C}$ 熔化, $48\text{ }^\circ\text{C}$ 分解。下面是实验室制备及相关性质实验。

(1) 制备海波的反应原理之一:



制备海波的流程:



①实验开始时用 1 mL 乙醇润湿硫粉的作用是 _____。

②趁热过滤的原因是 _____。

③滤液不采用直接蒸发结晶的可能原因是 _____。

④抽滤过程中需要洗涤产品晶体,下列液体最适合的是 _____。

- A. 无水乙醇
- B. 饱和 NaCl 溶液
- C. 水
- D. 滤液

⑤产品的纯度测定:取所得产品 10.0 g 配成 500 mL 溶液,再从中取出 25 mL 溶液于锥形瓶中,滴加几滴淀粉作指示剂,然后用 0.050 mol/L 的标准碘水溶液滴定,重复三次,平均消耗 20 mL 标准碘水,涉及的滴定反应方程式为: $\text{I}_2 + 2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 2\text{NaI} + \text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$ 。产品中的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的纯度为 _____ %。

(2) 利用反应 $2\text{Na}_2\text{S} + \text{Na}_2\text{CO}_3 + 4\text{SO}_2 = 3\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{CO}_2$ 也能制备 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 。所需仪器如图 1,按气流方向连接各仪器,接口顺序为: _____ $\rightarrow g$ $h \rightarrow$ _____, _____ \rightarrow _____, _____ $\rightarrow d$ 。

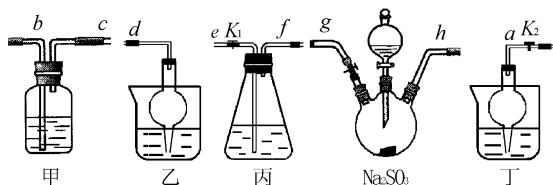


图 1

①装置丙盛装的试剂是: _____,甲装置的作用是: _____。

②实验中,为使 SO_2 缓慢进入装置丙,采用的

操作是 _____。

为验证产品中含有 Na_2SO_3 和 Na_2SO_4 ,该小组设计了以下实验方案,请将方案补充完整。(所需试剂从稀 HNO_3 、稀 H_2SO_4 、稀 HCl 、蒸馏水中选择)取适量产品配成稀溶液,滴加足量 BaCl_2 溶液,有白色沉淀生成, _____,若沉淀未完全溶解,并有刺激性气味的气体产生,则可确定产品中含有 Na_2SO_3 和 Na_2SO_4 。

③为减少装置丙中生成 Na_2SO_4 的量,在不改变原有装置的基础上对实验步骤进行了改进,改进后的操作是 _____。

解析 (1) 反应与接触面积有关,因为硫单质不溶于水,微溶于酒精,这里用少量乙醇的目的是让亚硫酸钠与硫磺充分接触,利于反应;从题中所给信息看:在高温下 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶解度比较大,趁热过滤防止温度降低而使 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 晶体析出; $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 熔化、分解温度很低,采取蒸发结晶的方法,很容易超过该温度而使制得的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 熔化、分解,所以采用加热蒸发到一定浓度,降温结晶的方法;利用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 易溶于水,难溶于醇,选择无水乙醇可以降低硫代硫酸钠的损失;纯度 = 纯物质的质量 \div 物质的总质量,考虑溶液取出情况,若用总质量 10.0 g ,滴定数据需扩大 20 倍 $n(\text{I}_2) = 0.02\text{ L} \times 0.050\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 20 = 0.02\text{ mol}$, $n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 2n(\text{I}_2) = 0.04\text{ mol}$, $m(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 0.04\text{ mol} \times 248\text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 9.92\text{ g}$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的纯度为: $9.92\text{ g} / 10.0\text{ g} \times 100\% = 99.2\%$ 。

(2) Na_2SO_3 装置产生 SO_2 ,在丙中 SO_2 与装置中试剂发生反应制取硫代硫酸钠,装置丙中是 Na_2S 和 Na_2CO_3 混合溶液;反应结束时通过 a 尾气吸收,装置甲是防倒吸;接口顺序如图 2 所示。

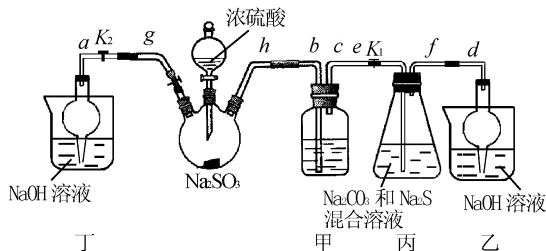


图 2

难溶电解质的溶解平衡考点探究

江苏省盐城中学 224000 王韵超

难溶电解质的溶解平衡是中学化学基本理论中的重要组成部分,也是学生在学习中感觉比较难理解的内容,更是近几年高考命题的常考内容,为了更好的学习这一部分内容,下面将其常见考点总结如下。

1. 沉淀溶解平衡

(1) 沉淀溶解平衡的概念:在一定温度下,当难溶强电解质溶于水形成饱和溶液时,溶解速率和生成沉淀速率相等的状态。

(2) 溶解平衡的建立:

① $v_{\text{溶解}} > v_{\text{沉淀}}$ 固体溶解;

② $v_{\text{溶解}} = v_{\text{沉淀}}$ 溶解平衡;

③ $v_{\text{溶解}} < v_{\text{沉淀}}$ 析出晶体。

例 1 下列对沉淀溶解平衡的描述正确的是 ()。

A. 反应开始时,溶液中各离子浓度相等

B. 沉淀溶解达到平衡时,沉淀的速率和溶解的速率相等

C. 沉淀溶解达到平衡时,溶液中溶质的离子浓度相等,且保持不变

D. 沉淀溶解达到平衡时,如果再加入难溶性的该沉淀物,将促进溶解

解析 反应开始时,各离子的浓度没有必然的关系,A项不正确;沉淀溶解达到平衡时,溶液中溶质的离子浓度保持不变,但不一定相等,C项不正确;沉淀溶解达到平衡时,如果再加入难溶性的该沉淀物,由于固体的浓度为常数,故平衡不发生移动,D项不正确。

答案: B。

2. 影响沉淀溶解平衡的因素

(1) 内因: 难溶电解质本身的性质,这是决定因素。

B. 将 Y 均匀分散到水中形成的体系具有丁达尔效应

C. 每有 3 mol Fe^{2+} 参加反应,反应中转移的电子总数为 5 mol

D. $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 是还原剂

解析 从电荷守恒的角度分析, $6 - 4 - a = -2$, 所以 $a = 4$; 配平反应的离子方程式: $3\text{Fe}^{2+} + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{O}_2 + 4\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Y} + \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$, 根据铁元素和氧元素守恒,可知 Y 为 Fe_3O_4 ; 当 3 mol Fe^{2+} 参加反应时,反应中 Fe 和 S 元素的化合价升高,被氧化, Fe^{2+} 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 是还原剂,有 1 mol O_2 反应,反应中只有 O_2 中氧元素化合价降低由 0 价降低为 -2 价,所以转移电子数为 4 mol。

答案选 C。

选择高考试题中二氧化氯、次磷酸、氧化亚铜、氯化亚铜、莫尔盐、高铁酸盐等“高大上”物质,带动复习元素化合物性质,达到兼顾知识、侧重能力、交给方法、强化训练的目的。

(收稿日期: 2014 - 12 - 10)

► 控制 SO_2 生成速率,在浓度温度不变时,从操作上控制滴加硫酸的速度; $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 产品中 Na_2SO_3 和 Na_2SO_4 检验,先用 BaCl_2 沉淀 Na_2SO_3 和 Na_2SO_4 , 避免 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 与酸反应的干扰,过滤,用蒸馏水洗涤沉淀,向沉淀中加入足量稀 HCl; Na_2SO_4 来源 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 、 Na_2SO_3 的氧化,先向烧瓶滴加浓 H_2SO_4 , 产生的气体将装置中空气排尽后,再向丙中加入 Na_2S 和 Na_2CO_3 混合溶液。

命题视角 4: 化学计算

复习之道 化学计算是基本概念和基本理论的深化,是元素化合物和化学实验的量化。复习化学计算要把精力放在解题思路的分析和计算的技能、技巧的研讨,利用化学中多种守恒关系建立等式,注重通法通解,避免陷入题海之中。

问题 6 水热法制备直径为 1 nm ~ 100 nm 的颗粒 Y (化合物),反应原理为: $3\text{Fe}^{2+} + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{O}_2 + a\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Y} + \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$, 下列说法中不正确的是 ()。

A. $a = 4$