

模糊表达 准确理解

——三道高考试题背景知识例析

浙江省宁波市鄞州中学 315104 廖旭杲

在解读教材过程中,作为教师需要理解教材一些简洁文字背后往往有诸多内涵;在解析一些考题时也应明白题面背后的深意,如此,方能居高临下,深入浅出地准确理解,兹举数据说明之。

例1 (2018年11月浙江省学(选)考试题13)最近,科学家研发了“全氢电池”,其工作原理如图1所示。下列说法不正确的是()。

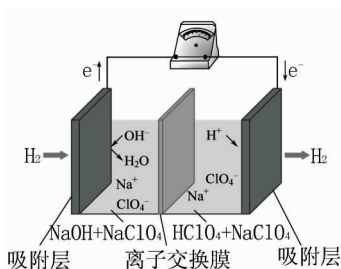


图1

- A. 右边吸附层中发生了还原反应
- B. 负极的电极反应是 $\text{H}_2 - 2\text{e}^- + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$
- C. 电池的总反应是 $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$
- D. 电解质溶液中 Na^+ 向右移动, ClO_4^- 向左移动

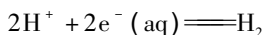
解析 近年来全国各地的高考试题中,考查电化学的试题无一例外地全是信息题,其情境素材往往是较新的科研成果,让学生来体会化学的价值。

此题中的原电池,因负极 H_2 参与反应,正极有 H_2 生成,故名“全氢电池”。原电池是把化学能转变成电能的装置,“全氢电池”是把什么样的化学能转变成电能的呢?这需要从电极反应式和电池反应式中寻找答案。

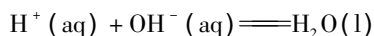
负极: H_2 吸附层(并不断通 H_2) 并处于“ $\text{NaOH}(\text{aq}) + \text{NaClO}_4(\text{aq})$ ”的碱性环境,负极发生的电极反应为:



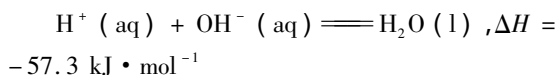
正极:吸附层(产生的 H_2 可以不断放出)处于“ $\text{HClO}_4(\text{aq}) + \text{NaClO}_4(\text{aq})$ ”的酸性环境,正极发生的电极反应为:



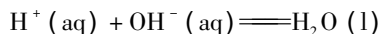
电池总反应为:



所以该电池的能量来源是中和反应的中和热:



OH^- 来源于负极区的 NaOH , H^+ 来源于正极区的 HClO_4 , 负极区和正极区之所以用离子交换膜分隔,是因为可以减少



反应的直接发生,因负极区 OH^- 参与电极反应,导致 $c(\text{Na}^+)$ 增多,自动扩散到正极区,同时因正极区 H^+ 参与电极反应,导致 $c(\text{ClO}_4^-)$ 增大,自动扩散到负极区。而 NaClO_4 的作用是增强溶液导电性,因其 NaClO_4 在水中溶解度特别大。综上,原电池总反应不一定是氧化还原反应,原电池电极反应则一定是氧化与还原反应。

答案:C

例2 (2018年11月浙江省学(选)考试题30)高铁酸钾(K_2FeO_4)可用作水处理剂。某同学通过“化学-电解法”探究 K_2FeO_4 的合成,其原理如图2所示。接通电源,调节电压,将一定量 Cl_2 通入 KOH 溶液,然后滴入含 Fe^{3+} 的溶液,控制温度,可制得 K_2FeO_4 。

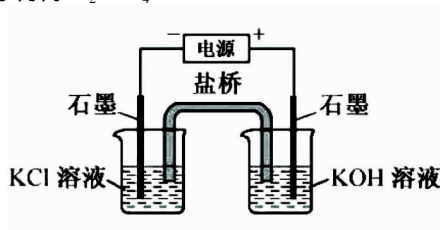


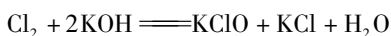
图2

(1) 请写出“化学法”得到 FeO_4^{2-} 的离子方程式_____。

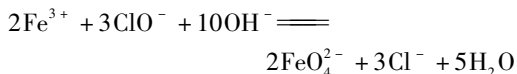
(2) 请写出阳极的电极反应式(含 FeO_4^{2-})_____。

解析 所谓“化学—电解法”是指可用“直接化学反应法”和“电化学法”两种方法得到 K_2FeO_4 。在阴极区,电极反应为: $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2 \uparrow + 2\text{OH}^-$;在阳极区, Cl_2 通入前的电极反应为: $4\text{OH}^- - 4\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ 。

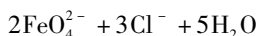
随着 Cl_2 通入,待溶液出现微黄色,其中发生化学反应:



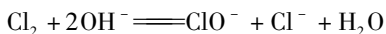
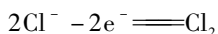
此时溶液显碱性、具有强氧化性,当在溶液中加入含 Fe^{3+} 的溶液时,溶液中 ClO^- 直接氧化 $\text{Fe}(\text{III})$ 得到 K_2FeO_4 ,此乃“化学法”:



或 $2\text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{ClO}^- + 4\text{OH}^- \rightleftharpoons$



同时, Cl^- 又可在阳极失电子实现循环:



生成 ClO^- 可再氧化 $\text{Fe}(\text{III})$ 、实现再循环(如图 3 所示)。其中 OH^- 部分来自阴极电极反应 $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$ 的补充, OH^- 可通过盐桥移向阳极。

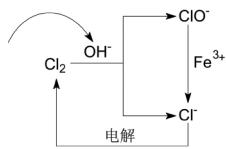
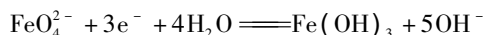
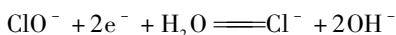


图 3

“化学法”得到 K_2FeO_4 的理论依据是:在碱性环境下, ClO^- 氧化性大于 FeO_4^{2-} ,使“化学法”(ClO^- 直接氧化 $\text{Fe}(\text{III})$) 得到 K_2FeO_4 的条件得以成立。



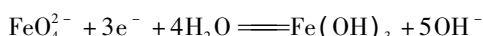
$$\varphi^\ominus(\text{FeO}_4^{2-}/\text{Fe}(\text{OH})_3) = 0.72\text{V}$$



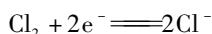
$$\varphi^\ominus(\text{ClO}^-/\text{Cl}^-) = 0.8895\text{V}$$

在碱性环境下,同时有 Cl^- 存在时,阳极

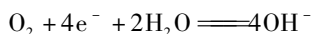
$\text{Fe}(\text{III})$ 能否(或先于 Cl^- 或与 Cl^- 同时)失去电子被氧化得 FeO_4^{2-} ?



$$\varphi^\ominus(\text{FeO}_4^{2-}/\text{Fe}(\text{OH})_3) = 0.72\text{V}$$



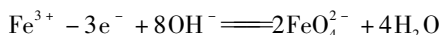
$$\varphi^\ominus(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1.358\text{V}$$



$$\varphi^\ominus(\text{O}_2/\text{OH}^-) = 0.399\text{V}$$

OH^- 在石墨电极上放电生成 O_2 ,超电势(除与气体种类有关外,还与电流密度等相关)约 1.1V,而 Cl^- 在石墨电极上放电生成 Cl_2 ,超电势约 0.1V。所以反应实际电动势: $\varphi^\ominus(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) \approx 1.458\text{V}$, $\varphi^\ominus(\text{O}_2/\text{OH}^-) \approx 1.5\text{V}$,所以 Cl^- 优于 OH^- 在阳极上放电。但 $\text{Fe}(\text{III})$ 的还原性大于 Cl^- ,所以才有“电解法”制 K_2FeO_4 成立。只有当 $\text{Fe}(\text{III})$ 失去电子发生氧化反应得到 FeO_4^{2-} 的浓度达到一定值时, Cl^- 才能在阳极同时失去电子。

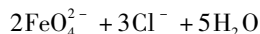
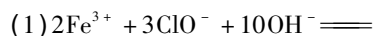
综上,在碱性环境下, $\text{Fe}(\text{III})$ 在阳极失去电子能力远大于 Cl^- ,电解法(电化学法)得到 K_2FeO_4 条件完全满足,阳极发生的电极反应为:



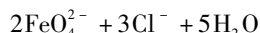
或 $\text{Fe}(\text{OH})_3 - 3\text{e}^- + 5\text{OH}^- \rightleftharpoons 2\text{FeO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$

可能还有部分学生有疑问:阳极附近的 $\text{Fe}(\text{III})$ 被消耗后,是什么力促使 $\text{Fe}(\text{III})$ 进一步移向阳极发生氧化反应?原因有二:一是随着阳极电极反应消耗 Fe^{3+} ,阳极附近 $c(\text{Fe}^{3+})$ 降低,外围的 Fe^{3+} 可进一步扩散至阳极,即 Fe^{3+} 离子可因为浓度高低产生的扩散力作用而移向阳极。二是在强碱性环境中, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶粒因吸附带负电,在电场力的作用下移向阳极。

答案:



或 $2\text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{ClO}^- + 4\text{OH}^- \rightleftharpoons$



或 $\text{Fe}(\text{OH})_3 - 3\text{e}^- + 5\text{OH}^- \rightleftharpoons 2\text{FeO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$

例 3 (2017 年北京理综题 28,有改编)某小组在验证反应



的实验中检测到 Fe^{3+} ,发现和探究过程如下。

向硝酸酸化的 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硝酸银溶液 ($\text{pH} \approx 2$) 中加入过量铁粉 搅拌后静置 烧杯底部有黑色固体,烧杯中的无色上清液能检验出 Fe^{3+} 。

(1) 检验产物

①取出少量黑色固体,洗涤后,____(填操作和现象),证明黑色固体中含有 Ag。

②取上层清液,滴加 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 溶液,产生蓝色沉淀,说明溶液中含有____。

(2) 针对“溶液呈黄色”,甲认为溶液中有 Fe^{3+} ,乙认为铁粉过量时不可能有 Fe^{3+} ,乙依据的原理是____(用离子方程式表示)。针对两种观点继续实验:

①取上层清液,滴加 KSCN 溶液,溶液变红,证实了甲的猜测。同时发现有白色沉淀产生,且溶液颜色深浅、沉淀量多少与取样时间有关,对比实验记录如下:

序号	取样时间/min	现象
i	3	产生大量白色沉淀;溶液呈红色
ii	30	产生白色沉淀,较 3min 时量少;溶液红色较 3min 时加深
iii	120	产生白色沉淀,较 30min 时量少;溶液红色较 30min 时变浅

(资料: Ag^+ 与 SCN^- 生成白色沉淀 AgSCN)

②对 Fe^{3+} 产生的原因作出如下假设:

假设 a: 可能是铁粉表面有氧化层,能产生 Fe^{3+} ;

假设 b: 空气中存在 O_2 , 由于____(用离子方程式表示),可产生 Fe^{3+} ;

假设 c: 酸性溶液中 NO_3^- 具有氧化性,可产生 Fe^{3+} ;

假设 d: 根据____现象,判断溶液中存在 Ag^+ ,可产生 Fe^{3+} 。

③下列实验 I 可证实假设 a、b、c 不是产生 Fe^{3+} 的主要原因。实验 II 可证实假设 d 成立。

实验 I : 向硝酸酸化的____溶液 ($\text{pH} \approx 2$) 中加入过量铁粉 搅拌后静置 不同时间取上层清液滴加 KSCN 溶液 3min 时溶液呈浅红色 30min 后

溶液几乎无色。

实验 II : 装置如图 4。其中甲溶液是____,操作及现象是____。

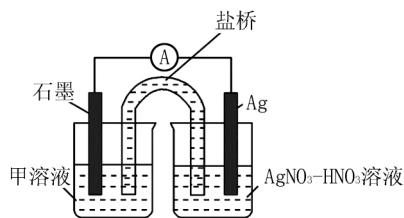
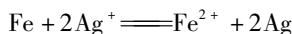


图 4

(3) 根据实验现象,结合离子方程式推测实验 i ~ iii 中 Fe^{3+} 浓度变化的原因:____

解析 (1) 反应



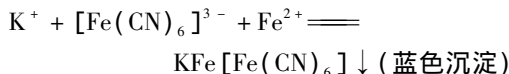
有两种产物: Ag 和 Fe^{2+} , 需分别检验:

①黑色固体中肯定有过量的铁粉,此外还有置换出来的 Ag,要证明其中有 Ag,方法有二:

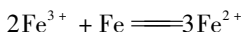
(i) 将 Ag 转化为 Ag^+ ,利用 Cl^- 来检验其中的 Ag^+ : 加硝酸加热溶解固体,再滴加稀盐酸,产生白色沉淀,证明黑色固体中含有 Ag。

(ii) 将铁溶解,若还有固体剩余必为 Ag: 加足量稀盐酸,使固体充分溶解,仍有不溶物,证明黑色固体中含有 Ag。

②可采用赤血盐 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (铁氰化钾) 来检验 Fe^{2+} :



(2) 乙认为铁粉过量时不可能有 Fe^{3+} ,是因为这两者不能共存:



此反应属于热力学进行得很彻底的反应,查表知: $\varphi^\ominus(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.771 \text{ V}$, $\varphi^\ominus(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0.440 \text{ V}$, $\lg K^\ominus = nE^\ominus/0.0591 = 2 \times 1.211/0.0591 = 41$ 标准平衡常数很大 $K^\ominus = 10^{41}$ 。

其实 Fe^{3+} 在水溶液中以水合铁离子的形式存在,如 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 呈淡紫色,几乎无色;但一般地含 Fe^{3+} 溶液呈黄色,是因为 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 发生水解反应而显黄色: $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ (几乎无色) + $n\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{OH})_n(\text{H}_2\text{O})_{6-n}]^{3-n}$ (黄色) + $n\text{H}_3\text{O}^+$ ($n=0 \sim 6$), 如 $\text{pH} = 2 \sim 3$ 时, Fe^{3+} 水解

成 $\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$ 呈黄色 随着 pH 的升高, Fe^{3+} 水解生成更复杂的单核羟基配合物或进一步聚合成多核羟基配合物, 所以 Fe^{3+} 水解后, 不能再用 $\varphi(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$ 来解释了, 其正极电极电势大幅降低, 所以不能氧化过量的铁粉了。

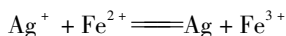
题示对比实验却证实反应后确有 Fe^{3+} 产生, 基于中学生的认识水平, 命题人给出了 4 种假设, 继续设计实验探究成因: 原溶液是 AgNO_3 溶液, 基于控制单一变量的原则, 仍然选用硝酸盐溶液作对照, 如 NaNO_3 、 KNO_3 等, 溶液浓度仍然保持在 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 现象对比鲜明:

原实验现象: 3 min 时溶液呈红色, 30 min 时溶液红色较 3 min 时加深。

对照实验现象: 3 min 时溶液呈浅红色, 30 min 后溶液几乎无色。

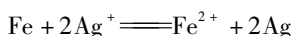
两者对照: 原实验 30 min 时为什么会有较多的 Fe^{3+} 存在? 不难发现其原因不是因为铁粉表面有氧化层被 HNO_3 溶解的原因(假设 a), 也不是溶解氧化 Fe^{2+} 的原因(假设 b), 也不是 NO_3^- 在 H^+ 存在下氧化 Fe^{2+} 的原因(假设 c), 因为这三种因素原实验和对照实验里均存在, 而原实验 30 min 时有较多的 Fe^{3+} , 只能是 Ag^+ 的缘故。为此, 命题人引导学生继续设计实验来证实。

注意明确实验 II 的目的是通过原电池反应来证实是 Ag^+ 氧化 Fe^{2+} 为 Fe^{3+} , 发生的原电池反应应为:



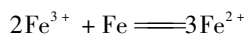
正极反应式为: $\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}$, 负极反应式应为: $\text{Fe}^{2+} - \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+}$, 所以甲溶液应选用亚铁盐, 可用 FeSO_4 溶液, 为避免影响 Fe^{2+} 发生氧化反应, 亚铁盐的阴离子不宜用 NO_3^- 或 Cl^- 。为检验原电池反应后有 Fe^{3+} , 相应的操作及现象是: 分别取电池工作前与工作一段时间后左侧烧杯中溶液, 同时滴加 KSCN 溶液, 后者红色更深。

(3) 综合以上分析, 结合实验现象不难发现实验 i~iii 中 Fe^{3+} 浓度变化的原因: 3 min 时, 反应



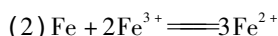
进行中, 还有较多 Ag^+ 剩余, 所以滴加 KSCN 溶液, 产生较多的 AgSCN 白色沉淀, 同时由于 $c(\text{Ag}^+)$ 仍然较大, 继续氧化 Fe^{2+} 为 Fe^{3+} : $\text{Fe} \xrightarrow{\text{Ag}^+}$

$\text{Fe}^{2+} \xrightarrow{\text{Ag}^+} \text{Fe}^{3+}$, 所以可见溶液呈红色。随着时间的推移, $c(\text{Ag}^+)$ 下降, 所以 30 min 时, 白色沉淀 AgSCN 减少, 但累积的 Fe^{3+} 较多, 所以红色加深。继续反应到 120 min 时, $c(\text{Ag}^+)$ 继续下降, 白色沉淀 AgSCN 进一步减少, 在此过程中由于 $c(\text{Fe}^{3+})$ 增大, $c(\text{Ag}^+)$ 减小, 量的积累导致质的飞跃, Fe^{3+} 的氧化性超过 Ag^+ , 此时 Fe^{3+} 开始氧化 Fe :



所以导致 120 min 时 $c(\text{Fe}^{3+})$ 比 30 min 时少, 红色变浅。

答案: (1) ①加硝酸加热溶解固体, 再滴加稀盐酸, 产生白色沉淀 ② Fe^{2+}

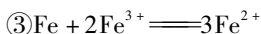
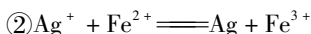
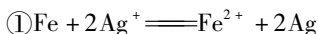


② $4\text{Fe}^{2+} + \text{O}_2 + 4\text{H}^+ \rightleftharpoons 4\text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$ 加入 KSCN 溶液后产生白色沉淀



分别取电池工作前与工作一段时间后左侧烧杯中溶液, 同时滴加 KSCN 溶液, 后者红色更深

(3) 溶液中存在反应:



反应开始时, $c(\text{Ag}^+)$ 大, 以反应①、②为主, $c(\text{Fe}^{3+})$ 增大。约 30 min 后 $c(\text{Ag}^+)$ 小, 以反应③为主, $c(\text{Fe}^{3+})$ 减小。

解读文本时, 有时会碰到教材在编写某些比较复杂的化学知识时往往采取模糊性表达, 身为教师, 此时不应将认识停留在教材显浅的表观水平, 不能仅满足于理解上的模糊性, 应对知识的来龙去脉做到心中有数, 在准确、深刻地理解知识基础上恰当的把握教学过程。

讲解试题时, 经常发现命题专家对某些特殊的化学知识, 也常采取模糊表达进行描述, 言简意赅。在研究这些试题时教师不能对这些知识的背景“视而不究”, 忽视对其“异常性”、“合理性”、“科学性”的拷问, 而应以此为线索, 探究知识的“来龙去脉”。当然具体教学过程中应视学情而定, 也不能以“澄清知识”为由而超越课程标准和教材, 一味“拔高”要求, 加深难度, 加大容量, 从而影响学生的学习积极性和实际接受能力, 适合的才是最好的。

(收稿日期: 2018-11-26)