

新情境中考查化学概念和反应原理

——评析 2014 年全国新课程卷 I 理综题 27

陕西省西安市第 89 中学 (710003) 董 啸

2014 年全国高考,陕西、山西、江西、河南、河北、湖南、湖北等省区采用全国新课程卷 I,卷 I 理综题 27 是一道必答题,以次磷酸为中心,考查了一元酸、化合价、氧化产物(化学式)、正盐、盐溶液的酸碱性、电极反应式、电解的概念,以及 P_4 和 $Ba(OH)_2$ 的化学方程式等.本文对该题进行评析.

一、题目

次磷酸(H_3PO_2)是一种精细磷化工产品,具有较强还原性.回答下列问题:

- (1) H_3PO_2 是一元中强酸,写出其电离方程式_____.
- (2) H_3PO_2 及 NaH_2PO_2 均可将溶液中的 Ag^+ 还原为银,从而可用于化学镀银.① H_3PO_2 中, P 元素的化合价为____. ②利用 H_3PO_2 进行化学镀银反应中,氧化剂与还原剂的物质的量之比为 4 : 1,则氧化产物为____(填化学式). ③ NaH_2PO_2 为____(填“正盐”或“酸式盐”),其溶液显____(填“弱酸性”“中性”或者“弱碱性”).
- (3) H_3PO_2 的工业制法是将白磷(P_4)与 $Ba(OH)_2$ 溶液反应生成 PH_3 气体和 $Ba(H_2PO_2)_2$,后者再与 H_2SO_4 反应.写出白磷与 $Ba(OH)_2$ 溶液反应的化学方程式____.
- (4) H_3PO_2 也可以通过电渗析法制备.“四室电渗析法”工作原理如图 1 所示(阳膜和阴膜分别只允许阳离子、阴离子通过):

子通过):

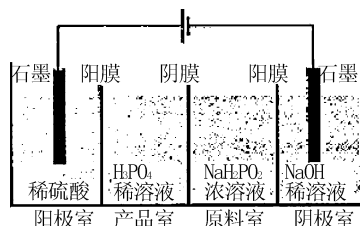


图 1

- ①写出阳极的电极反应式____. ②分析产品室可得到 H_3PO_2 的原因____. ③早期采用“三室电渗析法”制备 H_3PO_2 : 将“四室电渗析法”中阳极室的稀硫酸用 H_3PO_2 稀溶液代替,并撤去阳极室与产品室之间的阳膜,从而合并了阳极室与产品室.其缺点是产品中混有____杂质.该杂质产生的原因是:_____.

二、题目分析

磷及磷的化合物在现行中学教材中几乎不涉及.学生对题中告诉的次磷酸(H_3PO_2)有一定的陌生感,这就要求学生要在新情境中学习,提炼出新信息,再逐步解答.

1. 题中信息的梳理

- (1) 中心物质是 H_3PO_2 , 具有较强还原性,可做

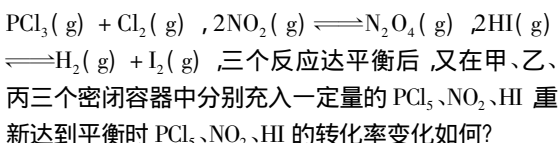
▶ 衡丁中压强、浓度、转化率等分数与平衡甲相等);

- (2) 平衡乙与平衡丁是同一平衡.

平衡丁体积减小一半,若平衡不移动,则压强 $P_乙 = P_丙 = P_丁' = 2P_丁 = 2P_甲$,而实际体积减小,压强增大,平衡向气体体积缩小的方向移动(正反应方向移动),则有 $P_乙 = P_丙 = P_丁' < 2P_丁 = 2P_甲$,选项 A 错.类似分析: SO_3 的质量 $m_乙 = m_丙 > 2m_甲$; $c(SO_2)$ 与 $c(O_2)$ 之比 $k_乙 = k_丙 = k_甲$; 反应放出或吸收热量的数值 $Q_乙 + Q_丙 = 197 kJ$ 但 $Q_乙$ 和 $Q_丙$ 不一定相等,且 $Q_乙 < 2Q_甲$,答案: B.

该模型不仅可用于在恒温、恒容条件下同等倍数改变体系中各物质的量,各自达到平衡状态时的各类数据的分析;也能用于在恒温恒容条件下,增大分解反应的反应物浓度,达平衡状态时反应物转化率的变化分析.

变形 在相同温度相同容积的甲、乙、丙三个密闭容器里,分别进行以下三个反应: $PCl_5(g) \rightleftharpoons$



本题与上题相似,可以看成是“恒温、恒容条件下同倍数改变起始物质的用量”,因此可借助上述模型分析:平衡丁体积压缩,则平衡丁压强增大,平衡向气体体积缩小的方向移动到平衡丁', PCl_5 的转化率减小, NO_2 转化率均增大;平衡丁体积压缩,压强增大,对于气体体积不变的可逆反应平衡不移动, HI 转化率不变.

在化学解题过程中运用等效模型,能使抽象的问题形象化,解题过程模式化、具体化,提高解题过程的规范化、可操作性.

综上所述,解决化学问题时,培养学生建模思想,形成解题的模型,不仅有利于提高学生学习知识的效率,更能提高学生的解题能力,学习能力.

(收稿日期: 2014 - 05 - 17)

还原剂; H_3PO_2 为一元中强酸, 一分子 H_3PO_2 中只能电离出一个 H^+ ; 进而推出 H_3PO_2 对应的盐为正盐, 其水溶液呈弱碱性.

(2) 由化合价的意义及 H、O 的化合价, 可确定出 H_3PO_2 中 P 元素的化合价 (+1).

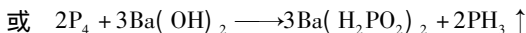
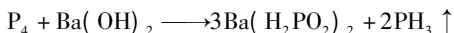
(3) 化学镀银的反应:



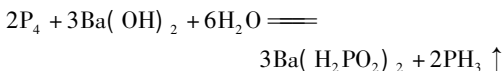
还原剂 氧化剂 氧化产物 还原产物

H_3PO_2 中 P 的化合价升高了 4, 即 H_3PO_2 的氧化产物中 P 的化合价为 +5 (+1 + 4) 价, 氧化产物为 H_3PO_4 .

(4) H_3PO_2 的工业制法: ① 反应物 P_4 和 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 反应生成 PH_3 和 $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$, 该反应为氧化还原反应. ② $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$ 与 H_2SO_4 反应生成 H_3PO_2 , 其反应方程式为 $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{BaSO}_4 \downarrow + 2\text{H}_3\text{PO}_2$; 完成 $\text{P}_4 + \text{Ba}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 + \text{PH}_3 \uparrow$ 反应方程式时, 由 $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$ 中 P 的化合价 +1 及 PH_3 中 P 的化合价 -3 可知产物的系数比 H_2PO_2^- 与 PH_3 的系数之比为 3:1 即有:



由质量守恒定律有:



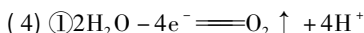
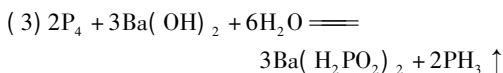
(5) 电渗析法制备 H_3PO_2 .

题中给出了“四室电渗析法”工作原理示意图, 在阳极室实际发生了水的电解而放出氧气的反应, 即阳极室有 H^+ 生成; 阴极室是水的电解生成氢气的反应, 即阴极室有 OH^- 生成.

再结合阳膜和阴膜的功能分析电解液中离子的移动情况. 原料室中的 Na^+ 向阴极室移动, H_2PO_2^- 向产品室移动; 阳极室的 H^+ 向产品室移动; 在产品室 H^+ 与 H_2PO_2^- 结合生成 H_3PO_2 . “四室电渗析法”将产物 H_3PO_2 与阳极室隔离, 使得具有还原性的 H_3PO_2 免于被阳极室产生的 O_2 氧化. ($\text{H}_3\text{PO}_2 + \text{O}_2 = \text{H}_3\text{PO}_4$)

显然, “三室电渗析法”的缺点是 H_3PO_2 可能被氧化为 H_3PO_4 , 使得产品中混有杂质 H_3PO_4 .

2. 确定题中答案



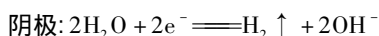
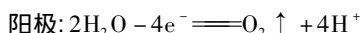
② 阳极室的 H^+ 穿过阳膜扩散至产品室, 原料室的

H_2PO_2^- 穿过阴膜扩散至产品室, 二者反应生成 H_3PO_2 .

③ H_3PO_4 H_3PO_2 被氧化

三、试题点评

本题是一道新情境试题, 考查学生的自学能力和理解能力. 第(1)问中 H_3PO_2 是一元中强酸, 说明 H_3PO_2 是一元酸, 且为中等强度的酸. 一分子 H_3PO_2 只能电离出一个 H^+ , 也说明酸分子中含有几个氢原子, 不一定就是几元酸; 中等强度的酸电离不是完全电离, 写电离方程式时用“ \rightleftharpoons ”. 第(1)问学生若紧扣概念, 容易回答. 第(2)问中有三小问, 第①②两问简单, 第③问实则对 H_3PO_2 为“一元中强酸”在理解层面上的强化考查. 第②问由 H_3PO_2 及 NaH_2PO_2 具有还原性、 Ag^+ 具有氧化性, 以及氧化剂与还原剂在反应中的物质的量之比, 就可写出氧化还原反应方程式, 进而确定出氧化产物的化学式. 第(3)问是给出反应物、产物, 完成反应方程式. 该反应是氧化还原反应, 首先按元素化合价的变化确定反应物、产物间的系数比, 再考虑反应的介质 H_2O , 遵守质量守恒定律予以配平. 第(4)问主要考查电解及电极反应. 学生先要分析题中给出的示意图, 从大的框架来看, 该图是一个电解示意图, 为了使电解液中的离子选择性移动而加了“阳膜”和“阴膜”. 阳极室中的电解液是稀硫酸、阴极室中的电解液是稀 NaOH 溶液, 电解时是 H_2O 在电解, 电极反应为:



再分析阳膜、阴膜的功能, 就可回答出阳极室的 H^+ 与原料室的 H_2PO_2^- 穿过“膜”, 在产品室结合成 H_3PO_2 , 进而回答第②问.

正确分析和回答了第②问后, 结合 H_3PO_2 的较强还原性, 容易被氧化成 H_3PO_4 , 便顺利回答第③问.

本题的第(4)问是较难的一问, 一是文字叙述多; 二是工作原理示意图对学生来说较为陌生; 三是填写的文字多. 学生必须识透原理图, 才能准确回答.

本题在新情境中考查学生对化学概念、反应原理的正确把握, 把化学概念和化学反应原理置于理解和应用的层次上考查, 是一道中等难度的题目, 也是有一定区分度的题目.

四、一点商榷

第(4)问的③, 命题者给出第一空填写“ PO_4^{3-} ”, 第二空填写“ H_2PO_2^- 或 H_3PO_2 被氧化”. 笔者认为第一空中产品中混有的杂质应写化学式“ H_3PO_4 ”, 且 H_3PO_4 仅是中强酸, 不能完全电离, 不宜写成 PO_4^{3-} . 在此基础上, 第二空应写成“ H_3PO_2 被氧化”较为合适, 况且 H_3PO_2 也为中强酸, 不完全电离.