

## 对中学化学一些经典试题答案的再探究

江苏省高邮中学 225600 陈小梅

例 1 1.00 mol · L<sup>-1</sup> 的 Na<sub>2</sub>S 溶液中各种微粒的物质的量浓度关系错误的是( )。

- A.  $c(\text{Na}^+) > c(\text{HS}^-) > c(\text{S}^{2-}) > c(\text{H}^+)$
- B.  $c(\text{Na}^+) > c(\text{S}^{2-}) > c(\text{HS}^-) > c(\text{H}^+)$
- C.  $c(\text{OH}^-) = c(\text{H}^+) + c(\text{HS}^-) + 2c(\text{H}_2\text{S})$
- D.  $c(\text{Na}^+) = c(\text{S}^{2-}) + c(\text{HS}^-) + c(\text{H}_2\text{S})$

传统答案: A、D。

传统分析思路 因为盐的水解是部分水解, 所以溶液中存在大量的 S<sup>2-</sup>, 应该具备  $c(\text{S}^{2-}) > c(\text{HS}^-)$   $c(\text{S}^{2-}) > c(\text{OH}^-)$  的结论, 所以 A 选项错误, 另外, 根据质子守恒, 可得  $c(\text{OH}^-) = c(\text{H}^+) + c(\text{HS}^-) + 2c(\text{H}_2\text{S})$  根据物料守恒可得  $c(\text{Na}^+) = 2c(\text{S}^{2-}) + 2c(\text{HS}^-) + 2c(\text{H}_2\text{S})$ , 所以 D 选项错误。

错误探究 比较电解质溶液中各种微粒浓度的大小问题一直是中学生学习化学的难点之一, 它涉及知识点较多且零碎, 如不仅要考虑电离知识, 还要考虑水解等反应的影响, 在比较各种微粒浓度的等式关系时, 一般要从电荷守恒、物料守恒、质子守恒等角度分析, 而该试题所得出的传统错误答案, 其原因在于忽视了有些盐的水解程度较大, 在解答该类试题时又易犯想当然性的错误。

定量探究 Na<sub>2</sub>S 的一级水解常数比二级水解常数大得多, 达到水解平衡时, 主要以第一步水解反应为主, 则此时我们可以得出 1.00 mol · L<sup>-1</sup> 的 Na<sub>2</sub>S 溶液中存在如下关系:



► 9. 可发生铝热反应。如:



10. 基于 Si<sup>4+</sup> 与 Al<sup>3+</sup> 半径相近 [ $r(\text{Si}^{4+}) = 42 \text{ pm}$   $r(\text{Al}^{3+}) = 51 \text{ pm}$ ], 硅酸盐中的 Si<sup>4+</sup> 易被 Al<sup>3+</sup> 部分取代, 形成铝硅盐, 如钠长石 (Na<sub>2</sub>O · Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 2SiO<sub>2</sub> · nH<sub>2</sub>O)。

11. Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> 与水反应生成甲烷:

$$K_h = \frac{K_w}{K_{a_2}} = \frac{1.00 \times 10^{-14}}{1.20 \times 10^{-15}} = 8.33 \quad K_{a_2} \text{ 为 } \text{HS}^- \text{ 的电}$$

离常数, 设达到水解平衡时,  $x = c(\text{OH}^-) = c(\text{HS}^-)$ , 所以有:  $\frac{x^2}{1.00 - x} = 8.33$ , 解答, 得出  $x = 0.902 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  根据计算结果, 显然可以得出如下结论:  $c(\text{OH}^-) > c(\text{S}^{2-})$   $c(\text{HS}^-) > c(\text{S}^{2-})$ , 这显然与想当然的结论截然不同!

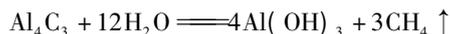
正确答案: B、D。

例 2 不能用来鉴别 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 和 NaHCO<sub>3</sub> 两种白色固体的试验操作是( )。

- A. 分别加热这两种固体物质, 并将生成的气体通入澄清石灰水中
- B. 分别在两种物质的溶液中加入 CaCl<sub>2</sub> 溶液
- C. 分别在这两种固体中加入同浓度的稀盐酸
- D. 分别在这两种物质的溶液中加入少量澄清石灰水

传统答案: D

传统分析思路 A 选项中, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 加热不分解, 而 NaHCO<sub>3</sub> 加热易分解出 CO<sub>2</sub>, 所以选项 A 可以鉴别; B 选项中, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 和 CaCl<sub>2</sub> 反应有 CaCO<sub>3</sub> 白色沉淀, 但 NaHCO<sub>3</sub> 溶液中 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 浓度极小, 不和 CaCl<sub>2</sub> 反应, 没有沉淀, 所以也可以鉴别; C 选项中, 分别在这两种固体中, 加入同浓度的稀盐酸, NaHCO<sub>3</sub> 反应的速度比 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 更快, 所以可以鉴别; D 选项中, 两者与澄清石灰水反应都会有白色沉淀, 所以不能鉴别。



12. 氢化铝锂 (LiAlH<sub>4</sub>) 和氢化硼锂 (LiBH<sub>4</sub>) 也是重要的还原剂, 因为内含 AlH<sub>4</sub><sup>-</sup> 具有强还原性。

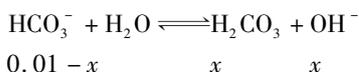
13. 高温下单质铝能和许多非金属反应。如能分别和 O<sub>2</sub>、S、N<sub>2</sub>、F<sub>2</sub> 等反应, 生成相应的氧化物、硫化物、氮化物、氟化物。

(收稿日期: 2015 - 02 - 08)

**错误探究** 在溶液中准确判断能否生成沉淀关键是根据浓度商规则推断,不是“想当然”。一般情况下,容易这样认为,两种盐溶液混合后,会发生复分解反应,若是碳酸盐溶液,生成  $\text{CaCO}_3$  白色沉淀,若是  $\text{NaHCO}_3$  溶液,则一定不会生成  $\text{CaCO}_3$  白色沉淀!该试题的错误根源在于忽视了  $\text{NaHCO}_3$  溶液中  $\text{CO}_3^{2-}$  浓度的相对大小,若根据溶度积规则进行计算,结果会出现出乎意料的结果。

下面从定量角度分析加入  $\text{CaCl}_2$  或  $\text{BaCl}_2$  溶液真的能够用于  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{NaHCO}_3$  溶液的鉴别吗?

**定量探究** 假设取  $0.01 \text{ mol/L}$  (较稀溶液) 的  $\text{NaHCO}_3$  溶液  $10 \text{ mL}$ , 该溶液中  $\text{CO}_3^{2-}$  的浓度可以做如下计算。



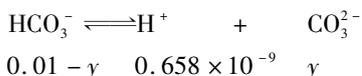
$$0.01 - x \qquad \qquad x \qquad \qquad x$$

根据  $\text{HCO}_3^-$  的水解常数及其数学表达式,可得:  $K_h = \frac{x^2}{0.01 - x}$

又由于  $\text{HCO}_3^-$  水解程度很小,所以  $0.01 - x \approx 0.01$ , 即:

$$K_h = \frac{x^2}{0.01 - x} \approx \frac{x^2}{0.01} = 2.3 \times 10^{-8}$$

所以得出  $x = c(\text{OH}^-) = 1.52 \times 10^{-5}$ , 此时溶液中氢离子浓度为:  $c(\text{H}^+) = K_w / c(\text{OH}^-) = 1 \times 10^{-14} / 1.52 \times 10^{-5} = 0.658 \times 10^{-9}$ 。



$$0.01 - y \qquad 0.658 \times 10^{-9} \qquad y$$

$$K_a = \frac{0.658 \times 10^{-9} y}{0.01 - y}$$

由于  $\text{HCO}_3^-$  电离程度较小,所以  $0.01 - y \approx 0.01$  根据其电离常数,可得:

$$K_a \approx \frac{0.658 \times 10^{-9} y}{0.01} = 5.61 \times 10^{-11}$$

$$\text{所以 } y = c(\text{CO}_3^{2-}) = 8.53 \times 10^{-4}$$

根据溶度积规则,向溶液中加入  $\text{BaCl}_2$ 、 $\text{CaCl}_2$  若要产生沉淀,则必须满足:

$$c(\text{Ba}^{2+}) c(\text{CO}_3^{2-}) \geq K_{sp}(\text{BaCO}_3); c(\text{Ca}^{2+}) c(\text{CO}_3^{2-}) \geq K_{sp}(\text{CaCO}_3)$$

再根据其  $K_{sp}$  的具体数据,可得:

$$c(\text{Ca}^{2+}) \geq (4.96 \times 10^{-9}) / (8.53 \times 10^{-4}) = 5.8 \times 10^{-6}$$

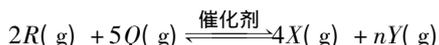
$$c(\text{Ba}^{2+}) \geq (2.58 \times 10^{-9}) / (8.53 \times 10^{-4}) = 3.02 \times 10^{-6}$$

显然一般溶液中  $\text{BaCl}_2$ 、 $\text{CaCl}_2$  即使很稀时,也能够使  $\text{NaHCO}_3$  溶液中产生沉淀。

所以,从理论上可以计算出,传统答案中,认为“加入  $\text{CaCl}_2$  或  $\text{BaCl}_2$  试剂能够用于  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{NaHCO}_3$  溶液的鉴别”是个错误结论。

正确答案: B、D。

**例 3** 在一定体积的密闭容器中放入  $3 \text{ L}$  气体  $R$  和  $5 \text{ L}$  气体  $Q$ , 在一定条件下发生反应:



反应完全后,容器温度不变,混合气体的压强是原来的  $87.5\%$ , 则化学方程式中的  $n$  值是( )。

- A. 2    B. 3    C. 4    D. 5

传统答案: A

**传统分析思路** 根据题意,该化学反应达到平衡后,气体压强变小,说明反应后,气体的总物质的量一定变小,再依据该化学反应方程式的特点,只有  $n$  的值为  $2$ , 才符合题意,所以答案为 A。

**错误探究** 该高考试题设计巧妙,在所提供的四个选项中,唯有 A 选项符合题意,所以,学生容易借助解题的技巧,很轻松的得出唯一的一个答案,不过,细心的同学或许会进一步猜想,那如果  $n$  值为  $1$ , 是否也符合题意呢? 如果  $n=1$  也符合题意的话,那  $n=2$  则不是正确答案! 该试题设计则不够严谨,欠科学性。

**定量探究** 假设该反应达到平衡时,反应物  $R$  的消耗量为  $2x \text{ L}$ , 则:

	$2R(\text{g}) + 5Q(\text{g}) \xrightarrow{\text{催化剂}} 4X(\text{g}) + nY(\text{g})$			
初始量(L)	3	5	0	0
转化量(L)	$2x$	$5x$	$4x$	$nx$
平衡量(L)	$3 - 2x$	$5 - 5x$	$4x$	$nx$

根据题意,可得:  $(8 - 3x + nx) \div 8 = 87.5\%$

化简可得:  $(3 - n)x = 1$

若  $n=1$  则  $x=0.5$ ; 若  $n=2$  则  $x=1$ 。

显然,当  $n=1$  时符合事实,而当  $n=2$  时,此时  $5 - 5x = 0$ , 反应物  $Q$  已完全消耗完毕,这显然不符合化学反应限度的基本特点,所以可以得出,  $n$  值不应该为  $2$ 。

正确答案: 无

(收稿日期: 2015 - 21 - 10)