

“物质的检验与鉴别”高考试题分类突破探析

广东省雷州市第三中学 (524200) 洪云龙

“物质的检验与鉴别”是高考化学实验题中的高频考点,几乎年年必考.为了让高三学生对此知识内容在高考中的考查特点有个完整、系统的认识,笔者在充分研究的基础上,将近几年来全国各地高考化学试题进行加工整理、分类突破,希望能对高考复习备战起一些参考与帮助作用.

1. 常见离子的检验

例1 (2011年天津卷) 向四支试管中分别加入少量不同的无色溶液进行如下操作,结论正确的是().

选项	操作	现象	结论
A	滴加 BaCl_2 溶液	生成白色沉淀	原溶液中有 SO_4^{2-}
B	滴加氯水和 CCl_4 , 振荡、静置	下层溶液呈紫色	原溶液中有 I^-
C	用洁净铂丝蘸取溶液进行焰色反应	火焰呈黄色	原溶液有 Na^+ 、无 K^+
D	滴加稀 NaOH 溶液,将湿润红色石蕊试纸置于试管口	试纸不变蓝	原溶液中无 NH_4^+

解析 原溶液滴入 BaCl_2 有白色沉淀,此溶液可能含有 SO_4^{2-} 、 CO_3^{2-} 、 SO_3^{2-} 、 Ag^+ 等(相应生成物均是白色沉淀),故 A 项错误;振荡、静置, CCl_4 萃取了 I_2 (氯水氧化 I^- 生成 I_2) 分成两层, CCl_4 在下层且因溶解 I_2 而呈紫色,故 B 项正确;蘸取溶液进行焰色反应,火焰呈黄色,原溶液一定有 Na^+ ,但 K^+ 可能有也可能无,故 C 项错误;滴加稀 NaOH 溶液后还须加热,若不加热即使原溶液含有 NH_4^+ 也可能没有 NH_3 生成,不会使试纸变蓝,故 D 项错误. 答案: B

点评 中学阶段常见阳离子的检验有: H^+ 、 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 、 Al^{3+} 、 NH_4^+ 、 Cu^{2+} 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 K^+ 、 Ag^+ 等,常见阴离子的检验有: OH^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 SO_4^{2-} 、 SO_3^{2-} 、 NO_3^- 、 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 、 AlO_2^- 等,复习时要掌握离子检验的原理、操作、试剂、现象等,还要了解可能有哪些离子对离子检验造成干扰.

2. 常见气体的检验和鉴别

例2 (2014年重庆卷) 下列实验可实现鉴别

目的是().

- A. 用 KOH 溶液鉴别 $\text{SO}_3(\text{g})$ 和 SO_2
- B. 用湿润碘化钾淀粉试纸鉴别 $\text{Br}_2(\text{g})$ 和 NO_2
- C. 用 CO_2 鉴别 NaAlO_2 溶液和 CH_3COONa 溶液
- D. 用 BaCl_2 溶液鉴别 AgNO_3 溶液和 K_2SO_4 溶液

液

解析 SO_2 、 SO_3 均能与 KOH 反应,都没有明显现象,A 项错误; $\text{Br}_2(\text{g})$ 、 NO_2 都是红棕色气体且有强氧化性,都能氧化 KI 而生成 I_2 ,使淀粉显蓝色,B 项错误;偏铝酸的酸性弱于碳酸, CO_2 通入偏铝酸钠溶液中生成氢氧化铝沉淀,醋酸酸性强于碳酸, CO_2 通入醋酸钠溶液无现象,C 项正确;氯化钡和硝酸银反应生成氯化银沉淀,与硫酸钾反应生成硫酸钡沉淀,现象相同不能鉴别,D 项错误. 答案: C

点评 中学阶段必须掌握如下气体的检验: 可燃气体(如 H_2 、 CO 、 CH_4 、 $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ 、等)、酸性气体(如 CO_2 、 SO_2 、 H_2S 、 HCl 等)、碱性气体(如 NH_3)、强氧化性气体(如 O_2 、 Cl_2 、 NO_2 等)、其他气体(如 NO 等).

3. 有机物的检验和鉴别

例3 (高考组合题) 下列检验和鉴别方法正确的是().

- A. (2010年天津卷) 用 KMnO_4 酸性溶液鉴别 $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{OH}$ 和 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$
- B. (2009年四川卷) 将少量某物质的溶液滴加到新制的银氨溶液中,水浴加热后有银镜生成,该物质一定属于醛类
- C. (2013年江苏卷) 将某气体通入溴水中,溴水颜色褪去,该气体一定是乙烯
- D. (2013年海南卷) 用燃烧法鉴别乙醇、苯和四氯化碳

解析 碳碳双键、醛基都能被酸性 KMnO_4 氧化, KMnO_4 溶液都褪色,故 A 项错误;能发生银镜反应的官能团为醛基,但醛基还可存在于甲酸、甲酸某酯或甲酸盐中,B 项错误;能使溴水褪色的气体除了乙烯还有 SO_2 等,C 项错误;乙醇燃烧火焰为蓝色,苯燃烧伴有浓烟,四氯化碳不能燃烧,D 项正确. 答案: D

点评 有机物的检验和鉴别大多数是考查官能

团的检验和鉴别,所以复习时要注意总结以下常见官能团的特征反应、所需试剂、条件要求、实验现象:饱和烃、碳碳双键、碳碳叁键、卤原子、醇羟基、酚羟基、醛基、羧基、酯基等。

4. 物理方法鉴别物质

例4 (高考组合题) 下列实验不能达到目的的是()。

A. (2014 年海南卷) CCl_4 可用于鉴别溴水和碘水

B. (2013 年江苏卷) 用铂丝蘸取少量某溶液进行焰色反应,火焰呈黄色,该溶液一定是钠盐溶液

C. (2010 年天津卷) 用核磁共振氢谱鉴别 1-溴丙烷和 2-溴丙烷

D. (2014 年福建卷) 用可见光束照射以区别溶液和胶体

解析 CCl_4 萃取溴水和碘水中的 Br_2 和 I_2 , 分成两层,下层颜色各不同(橙红色、紫红色),故 A 项正确;焰色反应呈黄色的溶液只说明其中含有钠元素,不能说明是钠盐溶液,如 NaOH 溶液也行, B 项错误;1-溴丙烷有 3 种等效氢原子,其核磁共振氢谱有 3 个峰,而 2-溴丙烷有 2 种等效氢原子,其核磁共振氢谱有 2 个峰,故 C 项正确;用可见光束照射,胶体有丁达尔现象而溶液没有, D 项正确。

答案: B

点评 物理方法鉴别物质,常有: (1) 观察法,观察鉴别物质的状态、颜色等; (2) 嗅试法,判断气体或有挥发性物质的不同气味; (3) 焰色法,常用于金属或金属离子的检验; (4) 水溶法,观察被鉴别物质在水中的溶解情况、密度及溶液颜色变化等; (5) 其他方法,如丁达尔效应、核磁共振氢谱法等。

5. 选择试剂鉴别物质

(1) 仅用一种试剂鉴别多种物质

例5 (2009 年重庆卷) 下列各组溶液中,用括号内的试剂及物质间相互反应不能鉴别的一组是()。

A. $\text{Ba}(\text{OH})_2$ KSCN NaCl $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ (FeCl_3 溶液)

B. NaNO_3 NaHCO_3 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ Na_2SiO_3 (H_2SO_4 溶液)

C. NH_4Br K_2CO_3 NaI CaCl_2 (AgNO_3 溶液)

D. $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ NaBr CuSO_4 AlCl_3 (KOH 溶液)

解析 A 项分别滴入 FeCl_3 , 有红褐色沉淀的是 $\text{Ba}(\text{OH})_2$, 呈血红色的是 KSCN , 将 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 滴入另

2 种溶液,有白色沉淀的是 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, 无现象的是 NaCl ; B 项分别滴入 H_2SO_4 , 有气泡但无气味的是 NaHCO_3 , 有刺激性气味的是 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$, 有白色沉淀的是 Na_2SiO_3 , 无现象的是 NaNO_3 ; C 项分别滴入 AgNO_3 , K_2CO_3 和 CaCl_2 均有白色沉淀,故无法鉴别; D 项分别滴入 KOH 并加热,产生现象分别是:刺激性气味、无现象、蓝色沉淀、白色沉淀,故可鉴别。答案: C

点评 仅用一种试剂鉴别时要考虑: (1) 被鉴别物质的水溶性、密度、颜色等; (2) 被鉴别物质的特性、阴阳离子的性质特点等; (3) 已检出的物质或产物可用作后续鉴定试剂。

(2) 不用任何试剂鉴别多种物质

例6 (2009 年北京卷) 下列各组物质的无色溶液,不用其他试剂即可鉴别的是()。

① KOH Na_2SO_4 AlCl_3

② NaHCO_3 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ H_2SO_4

③ HCl NaAlO_2 NaHSO_4

④ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ Na_2CO_3 BaCl_2

A. ①② B. ②③ C. ①③④ D. ①②④

解析 ①中 Na_2SO_4 与另两种溶液相互滴加无明显现象, KOH 和 AlCl_3 相互滴加现象不同: KOH 逐滴加入 AlCl_3 中立刻产生沉淀,而 AlCl_3 滴入 KOH 中一段时间后才出现大量沉淀,可以鉴别; ②相互滴加能产生两种白色沉淀的是 $\text{Ba}(\text{OH})_2$, 向产生的两种沉淀中分别滴加 NaHCO_3 或 H_2SO_4 , 能将一种沉淀溶解的是 H_2SO_4 , 可以鉴别; ③和④相互滴加时无法鉴别。答案: A

点评 不用试剂鉴别时可考虑如下 6 法: (1) 特征连锁法,先鉴别出某一特征的物质(根据色、味、态、硬度、挥发性、水溶性等),再用这种物质去鉴别其他物质,进行连锁式鉴别; (2) 加热法,若待检物均无明显外观特征,可考虑用加热出现不同现象加以鉴别; (3) 焰色反应法,利用焰色反应将待检物质的不同阳离子鉴别开来; (4) 互滴法,利用两溶液互滴现象不同加以鉴别; (5) 逐一检法,首先利用两种物质(或溶液)之间的特征反应鉴别出两种物质(或溶液),再利用此两种物质逐一鉴别出其他物质; (6) 简明列表法,即两两混合,列出表格,记录反应现象,比较、分析表格的不同混合现象确定出每一种物质。

(3) 限选或任选试剂鉴别多种物质

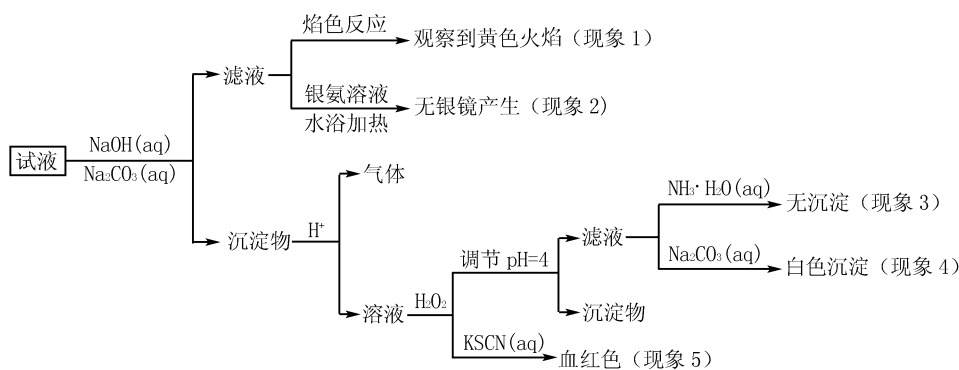
例7 (2011 年重庆卷) 不能鉴别 AgNO_3 、 BaCl_2 、 K_2SO_3 和 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 四种溶液(不考虑它们间的相互反应)的试剂组是()。

A. 盐酸、硫酸 B. 盐酸、氢氧化钠溶液

C. 氨水、硫酸 D. 氨水、氢氧化钠溶液

解析 此题实际是限选 2 种试剂来鉴别 4 种物质。滴加盐酸可鉴别出 AgNO_3 溶液和 K_2SO_3 溶液,另两种溶液可用硫酸鉴别出 BaCl_2 ,或可用 NaOH 鉴别出 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 溶液,故 A、B 项可鉴别;C 项滴加氨水可鉴别出 AgNO_3 溶液(先出现白色沉淀,后又溶解)和 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 溶液(白色沉淀),另两种溶液再用硫酸能够鉴别,C 项可以;D 项两种试剂均不能鉴别出 BaCl_2 和 K_2SO_3 溶液。答案: D

点评 若以主观题(简答题等)的形式进行考查,要求我们限选或任选试剂来鉴别多种物质,那么



已知: 控制溶液 $\text{pH} = 4$ 时, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀完全, Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 不沉淀。

该同学得出的结论正确的是()。

- A. 根据现象 1 可推出该试液中含有 Na^+
 B. 根据现象 2 可推出该试液中并不含有葡萄糖酸根
 C. 根据现象 3 和 4 可推出该试液中含有 Ca^{2+} , 但没有 Mg^{2+}
 D. 根据现象 5 可推出该试液中一定含有 Fe^{3+}

解析 加入 $\text{NaOH}(\text{aq})$ 和 $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{aq})$ 后,在滤液中引入了 Na^+ ,故焰色反应的黄色火焰不能判断试液是否含 Na^+ ,A 项错误;葡萄糖能发生银镜反应而葡萄糖酸根不能,故现象 2 与试液是否含葡萄糖酸根毫无关系,B 项错误;调节 $\text{pH} = 4$,只能沉淀出 $\text{Fe}(\text{OH})_3$,在过滤后的滤液中分别加入 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{aq})$ 和 $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{aq})$,加入 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{aq})$ 不产生沉淀,说明滤液中不含 Mg^{2+} ,加入 $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{aq})$ 产生白色沉淀,说明滤液中含 Ca^{2+} ,C 项正确;出现现象 5,可能是因为原溶液中含 Fe^{3+} ,也可能是 H_2O_2 把 Fe^{2+} 氧化成了 Fe^{3+} ,故不能推出试液中一定含 Fe^{3+} ,D 项错误。答案: C

(2) 定性和定量相结合检验与推断物质的成分

例 9 (2013 年上海卷) 某溶液可能含有 Cl^- 、

在选择试剂时应遵循如下原则: 操作步骤简单,试剂使用最少,现象最明显。

6. 检验与推断物质的成分

高考试题往往就某一物质(样品、混合溶液等,可以是纯净物或混合物)的成分进行检验、分析、推断,其中尤以检验与推断混合溶液的离子成分最为常见。

(1) 定性检验与推断物质的成分

例 8 (2013 年浙江卷) 现有一瓶标签上注明为葡萄糖酸盐(钠、镁、钙、铁)的复合制剂,某同学为了确认其成分,取部分制剂作为试液,设计并完成了如下实验:

SO_4^{2-} 、 CO_3^{2-} 、 NH_4^+ 、 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 和 K^+ 。取该溶液 100 mL,加入过量 NaOH 溶液,加热,得到 0.02 mol 气体,同时产生红褐色沉淀;过滤,洗涤,灼烧,得到 1.6 g 固体;向上述滤液中加足量 BaCl_2 溶液,得到 4.66 g 不溶于盐酸的沉淀。由此可知原溶液中()。

- A. 至少存在 5 种离子
 B. Cl^- 一定存在,且 $c(\text{Cl}^-) \geq 0.4 \text{ mol/L}$
 C. SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 一定存在, Cl^- 可能不存在
 D. CO_3^{2-} 、 Al^{3+} 一定不存在, K^+ 可能存在

解析 根据加入过量 NaOH 溶液并加热,得到 0.02 mol 气体,说明有 NH_4^+ ,而且为 0.02 mol,同时产生红褐色沉淀,说明有 Fe^{3+} ,而且为 0.02 mol,根据互斥性原则可知没有 CO_3^{2-} ,根据不溶于盐酸的 4.66 g 沉淀,说明有 SO_4^{2-} ,且为 0.02 mol,则根据电中性原则可知一定有 Cl^- ,至少有 0.04 mol,B 项正确。答案: B

点评 检验与推断混合溶液的离子成分要遵循“四项基本原则”: (1) 肯定性原则,根据实验现象推出溶液中肯定存在或肯定不存在的离子; (2) 互斥性原则,在肯定某离子存在的同时,结合离子共存规律,否定一些离子的存在; (3) 电中性原则,溶液呈电中性,一定既有阳离子,又有阴离子,且溶液中正、负电荷总数相等(利用这一原则可确定一些隐含的离子); (4) 进出性原则,在实验过程中加入试剂,会引入、生成新的离子或会使原离子发生变化而消失,故要考虑其对

离子的检验、判断造成的干扰。

7 设计物质检验方案

例 10 (2014 年福建卷实验题节选) 焦亚硫酸钠 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) 是常用的食品抗氧化剂之一,易被空气氧化。检测 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 晶体在空气中已被氧化的实验方案是: _____。

解析 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 中 S 元素的化合价为 +4,若被氧气氧化则生成 SO_4^{2-} ,检验 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 晶体在空气中已被氧化的方案相当于检验 SO_4^{2-} 。

答案: 取少量 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 晶体于试管中,加适量水溶解,滴加足量盐酸,振荡,再滴入氯化钡溶液,若有白色沉淀生成,则证明 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 晶体已被氧化。

点评 分析近年高考试题,设计物质检验方案往往是融合在综合实验题中进行考查,一般以填空题或简答题的形式出现。在叙述检验方案时要注意语言的规范性,答题模板一般为: 取少许某样品(固体或溶液)于某仪器(多为试管)中→溶解(限固体)→加入某试剂(气体要用“通入”)→操作→描述现象→得出结论。

8. 物质检验综合实验

例 11 (2013 年四川卷) 为了探究 AgNO_3 的氧化性和热稳定性,某化学兴趣小组设计了如下实验。

I. AgNO_3 的氧化性

将光亮的铁丝伸入 AgNO_3 溶液中,一段时间后,将铁丝取出。为检验溶液中 Fe 的氧化产物,将溶液中的 Ag^+ 除尽后,进行了如下实验。可选用的试剂: KSCN 溶液、 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 溶液、氯水。

(1) 请完成下表:

操作	现象	结论
取少量除尽 Ag^+ 后的溶液于试管中,加入 KSCN 溶液,振荡	_____	存在 Fe^{3+}
取少量除尽 Ag^+ 后的溶液于试管中,加入 _____,振荡	_____	存在 Fe^{2+}

【实验结论】Fe 的氧化产物为 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 。

II. AgNO_3 的热稳定性

用如图 1 所示的实验装置 A 加热 AgNO_3 固体,产生红棕色气体,在装置 D 中收集到无色气体。当反应结束后,试管中残留固体为黑色。

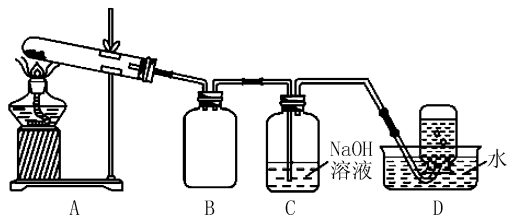


图 1

(2) 装置 B 的作用是 _____。

(3) 经小组讨论并验证该无色气体为 O_2 ,其验证方法是 _____。

(4) 【查阅资料】 Ag_2O 和粉末状的 Ag 均为黑色; Ag_2O 可溶于氨水。

【提出设想】试管中残留的黑色固体可能是:

i. Ag; ii. Ag_2O ; iii. Ag 和 Ag_2O 。

【实验验证】该小组为验证上述设想,分别取少量黑色固体放入试管中,进行了如下实验。

实验编号	操作	现象
a	加入足量氨水,振荡	黑色固体不溶解
b	加入足量稀硝酸,振荡	黑色固体溶解,并有气体产生

【实验评价】根据上述实验,不能确定固体产物成分的实验是 _____ (填实验编号)。

【实验结论】根据上述实验结果,该小组得出 AgNO_3 固体热分解的产物有 _____。

解析 (1) 检验 Fe^{3+} 用 KSCN 溶液,反应后溶液变成红色;在 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 混合溶液中检验 Fe^{2+} 可用 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 溶液,加入 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 溶液后,有蓝色沉淀生成; (2) 固体加热产生气体通入溶液或水槽的实验装置需防止倒吸; (3) O_2 用带火星的木条检验,木条复燃证明是 O_2 ; (4) 已知 Ag_2O 可溶于氨水,单质 Ag 不溶于氨水,Ag 和 Ag_2O 都溶于稀硝酸,且 Ag 与稀硝酸反应生成 NO 气体。实验 a 可确定固体中含有 Ag 但不含 Ag_2O ,故此实验可证明是设想 i; 实验 b 虽确定含有 Ag 但不能确定是否含有 Ag_2O ,故此实验只能排除设想 ii,但不能证明究竟是设想 i 还是设想 iii。根据上述分析可知只能采用实验 a 的结论,故 AgNO_3 固体分解的产物为 Ag、 NO_2 、 O_2 。

答案: (1) 溶液呈红色 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 溶液产生蓝色沉淀 (2) 防倒吸 (3) 用带火星的木条伸入集气瓶内,木条复燃,证明无色气体为 O_2 (4) b Ag、 NO_2 、 O_2

点评 这是一道物质检验型的综合探究实验题,考查了常见离子、气体、物质组成成分的检验知识。从中可看出,高考综合实验题的命制不管如何创新变化,构思复杂,但实际考查的知识落点都不很高,大多是我们已学过的知识技能,所以只要我们在平时复习时注意夯实双基,强化训练,总结提高,就能以不变应万变,从容自如地应对高考。总之,化学实验的复习只有注重研究近几年高考化学试题的考查特点,领会试题的考查意图和高考命题方向,才能在复习中有的放矢,提高效率。

(收稿日期: 2015 - 01 - 13)