解决高考实验探究题的关键策略

李书霞
（清华大学附属中学）

作为研究化学物质及其变化的重要手段，探究实验能够在实践层面实现对学生创新能力和学科素养的发展，实验探究题是高考中的重点和难点，最能体现能力立意的命题指导思想.

1　分析高考真题，梳理实验探究的高频考点

表 1

年份	考点
2012	反应机理探究（银镜反应）＋基础气体实验＋画装置
2013	SO_2 系列（与漂粉精的反应）
2014	电解原理探究（不同电压下电解 $FeCl_2$ 溶液）
2015	平衡移动原理＋氧化还原原理（Fe^{3+} 和 I^- 反应）
2016	Na_2SO_3 与不同金属硫酸盐溶液的反应； 探究盐溶液之间反应的多样性
2017	验证“$Fe+2Ag^+=Fe^{2+}+2Ag$”； 探究复杂体系中 Fe^{3+} 浓度变化的真正原因
2018	高铁酸钾（K_2FeO_4）的制备和性质； 探究陌生物质的氧化性和稳定性
2019	SO_2 与 $AgNO_3$ 溶液的反应；探究在复杂 体系中产生 SO_4^{2-} 的真正原因
2020	Na_2SO_3 固体热分解的产物； 探究复杂体系中 S 的来源
2021	浓盐酸和 MnO_2 反应，从电极反应的角度 探究物质的氧化性和还原性

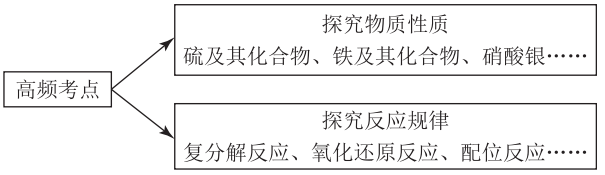


图 1

通过分析近十年的高考真题，我们不难发现高频考点聚焦在“探究物质性质和反应规律两方面”.这些常考元素和物质（如硫和铁的化合物）的价态和性质多变，能构建多种反应和转化关系，以此作为载体创设情境，可以命制综合性强、陌生度高、推理路径长、思维容量大的实验探究题.

2　预测和推测结合，探寻解决实验探究题的关键策略

2.1　分析预测的角度——物质性质

物质性质主要是物理性质和化学性质两个方面，物理性质包括“颜色、气味、状态、硬度、密度、熔点、沸点、溶解性”等；化学性质则涉及“稳定性、酸碱性、氧化性、还原性、配位性”等.在分析实验探究题时，先关注题目中出现的关键物质，对其性质和可能发生的反应进行预测，从“价态和类别”两个角度入手，先对单一物质进行分析预测，再对两种或两种以上物质混合时可能发生的反应再次进行分析预测.

【举例】向某溶液体系中投入下列物质会引起的变化.

SO_2：酸性、还原性、配位性.

Na_2S：碱性、还原性、配位性、可能生成难溶的硫化物沉淀.

Na_2SO_3：弱碱性、还原性、配位性、可能生成难溶的亚硫酸盐沉淀.

$AgNO_3$：弱酸性、氧化性（Ag^+ 或酸性条件下的 NO_3^-）、配位性、可能生成难溶的银盐.

KI：中性、还原性、配位性.

$K_2C_2O_4$：弱碱性、还原性（含＋3 价碳）、配位性、可能生成难溶的草酸盐.

$CuSO_4$ 或 $CuCl_2$：酸性、氧化性（可能生成 0 价或＋1 价铜）、配位性、可能生成难溶铜盐.

$FeCl_3$：酸性、氧化性、配位性、可能生成难溶的铁盐.

2.2　分析预测的角度——反应类型

1）预测反应

复杂的实验探究题会出现多种物质混合，我们需要预测可能发生的变化和转化关系.其实无论多复杂的体系，所能发生的反应无非以下三大类.

a）复分解反应：酸碱反应、生成沉淀的反应、生成弱电解质的反应等.

b）氧化还原反应：强氧化剂＋强还原剂＝弱氧化

剂+弱还原剂.

c)配位反应:一般过渡金属(或 Al^{3+})作中心原子,Cl^-、SCN^-、CN^-、H_2O、NH_3、CO、NO、$C_2O_4^{2-}$ 等作为配体,多数配合物具有特征颜色.

2)预测反应之间的关系

面对具体物质和具体问题时,我们需要思考这些反应之间是什么关系,是竞争还是协同,速率快慢比较如何,反应程度大小怎样,思考过程中可能遇到以下情况.

a)某些溶液混合后,沉淀反应速率快,而且溶解度很小,导致离子浓度迅速减小,无法再发生其他反应,例如亚硫酸钠和硝酸银溶液混合生成亚硫酸银沉淀.

b)有些溶液混合后,发生配位反应的速率快,优先出现鲜明的配合物颜色,且配位反应平衡常数也较大,导致离子浓度很低,无法发生氧化还原反应,如草酸钾和氯化铁溶液混合生成翠绿色的草酸合铁配合物.

c)有些溶液混合后也是配位反应速率快,优先出现鲜明的配合物颜色,但配位反应具有可逆性且平衡常数较小,氧化还原反应速率慢但平衡常数大,所以随着时间的推移,氧化还原反应最终取胜.如将 SO_2 通入 $FeCl_3$ 溶液中,先出现红棕色的配合物,但放置较长时间后溶液颜色变为氧化还原反应后的浅绿色(Fe^{2+}).

例 1 化学小组实验探究 SO_2 与 $AgNO_3$ 溶液的反应.

(1)**实验 1** 用图 2 所示装置(夹持、加热仪器略)制备 SO_2,将足量 SO_2 通入 $AgNO_3$ 溶液中,迅速反应,得到无色溶液 A 和白色沉淀 B.

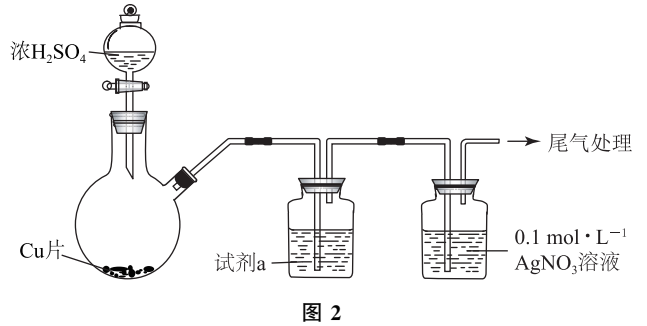


图 2

① 浓 H_2SO_4 与 Cu 反应的化学方程式是____.

② 试剂 a 是_____.

(2)对体系中有关物质性质分析得出:沉淀 B 可能为 Ag_2SO_3、Ag_2SO_4 或二者混合物.(资料:Ag_2SO_4 微溶于水;Ag_2SO_3 难溶于水.)

实验 2 验证 B 的成分,如图 3 所示.

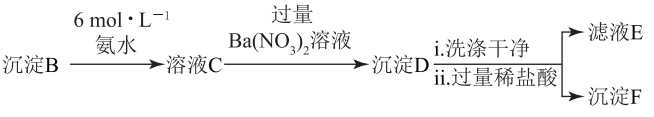


图 3

① 写出 Ag_2SO_3 溶于氨水的离子方程式:_____.

② 加入盐酸后沉淀 D 大部分溶解,剩余少量沉淀 F.推断 D 中主要是 $BaSO_3$,进而推断 B 中含有 Ag_2SO_3.向滤液 E 中加入一种试剂,可进一步证实 B 中含有 Ag_2SO_3.所用试剂及现象是_____.

(3)根据沉淀 F 的存在,推测 SO_4^{2-} 的产生有 2 种途径.

途径 1:实验 1 中,SO_2 在 $AgNO_3$ 溶液中被氧化生成 Ag_2SO_4,随沉淀 B 进入 D.

途径 2:实验 2 中,SO_3^{2-} 被氧化为 SO_4^{2-} 进入 D.

实验 3 探究 SO_4^{2-} 的产生途径.

① 向溶液 A 中滴入过量盐酸,产生白色沉淀,证明溶液中含有_____;取上层清液继续滴加 $BaCl_2$ 溶液,未出现白色沉淀,可判断 B 中不含 Ag_2SO_4.做出该判断的理由:_____.

② 实验 3 的结论_____.

(4)实验 1 中 SO_2 与 $AgNO_3$ 溶液反应的离子方程式是_____.

(5)根据物质性质分析,SO_2 与 $AgNO_3$ 溶液应该可以发生氧化还原反应.将实验 1 所得混合物放置一段时间,有 Ag 和 SO_4^{2-} 生成.

(6)根据上述实验所得结论为_____.

解析 (1)首先依据上述思维模型进行主动预测,如图 4 所示.

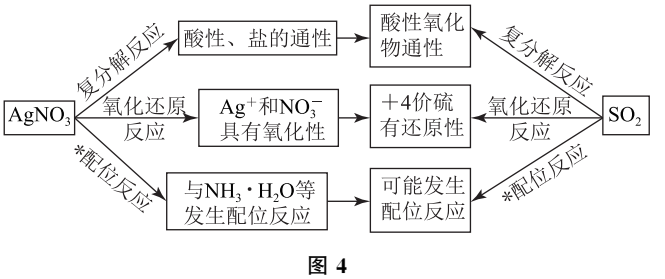


图 4

(2)结合题目所给的实验现象进行合理推测.

对 SO_2 通入 $AgNO_3$ 溶液中得到的白色沉淀 B 进行合理推测.

推测 1:复分解反应——白色沉淀为 Ag_2SO_3.

$$SO_2+H_2O+2Ag^+=Ag_2SO_3\downarrow+2H^+.$$

推测 2:氧化还原反应——白色沉淀为 Ag_2SO_4.

$$SO_2+2H_2O+2Ag^+=2Ag\downarrow+SO_4^{2-}+4H^+,$$

$$3SO_2+2NO_3^-+6Ag^++2H_2O=3Ag_2SO_4\downarrow+2NO+4H^+,$$

$$2SO_2+O_2+2H_2O+4Ag^+=2Ag_2SO_4+4H^+.$$

推测 3:上述反应同时发生——白色沉淀为 Ag_2SO_3 和 Ag_2SO_4.

(3)进一步结合题目所做的其他实验进行深入分析和探究.

"实验 2"通过生成配合物将白色沉淀溶解,把 SO_3^{2-} 或 SO_4^{2-} 释放出来,再用钡离子和盐酸组合进一步验证,最后用 SO_3^{2-} 的还原性(用 H_2O_2 将其氧化为 SO_4^{2-})证明其存在.

沉淀 F 的存在说明有 SO_4^{2-},SO_4^{2-} 是什么时候产生的呢?要么是开始时即实验 1 中就被氧化成了 Ag_2SO_4,氧化剂可能是 Ag^+、NO_3^- 或 O_2;要么是在实验 2 中才产生的,则氧化剂只能是空气中的 O_2 了.采用的实验手段是向实验 1 得到的溶液 A 中滴入过量盐酸,产生白色沉淀,说明溶液中含有 Ag^+,也借此除去了 Ag^+,再取上层清液滴加 $BaCl_2$ 溶液,未出现白色沉淀,因为 Ag_2SO_4 溶解度大于 $BaSO_4$,不能生成 $BaSO_4$ 沉淀,则更不能生成 Ag_2SO_4 沉淀.说明是在实验 2 中产生的 SO_4^{2-}.

在此题目中我们看到,SO_2 与 $AgNO_3$ 溶液生成 Ag_2SO_3 的速率大于生成 Ag 和 SO_4^{2-} 的速率,所以我们预测的配位反应和氧化还原反应没有发生,只发生了沉淀反应;为什么在实验 1 中+4 价硫没有被氧化,却在实验 2 中被氧化了呢?推测可能是实验 2 的碱性环境带来的影响.

答案 (1) ① $Cu+2H_2SO_4(浓)\xlongequal{\triangle}CuSO_4+SO_2\uparrow+2H_2O$; ② 饱和 $NaHSO_3$ 溶液.

(2) ① $Ag_2SO_3+4NH_3\cdot H_2O=2Ag(NH_3)_2^++SO_3^{2-}+4H_2O$; ② H_2O_2 溶液,产生白色沉淀.

(3) ① Ag^+;Ag_2SO_4 溶解度大于 $BaSO_4$,没有 $BaSO_4$ 沉淀时,必定没有 Ag_2SO_4; ② 途径 1 不产生 SO_4^{2-},途径 2 产生 SO_4^{2-}.

(4) $2Ag^++SO_2+H_2O=Ag_2SO_3\downarrow+2H^+$.

(6) 该实验条件下,SO_2 与 $AgNO_3$ 溶液生成 Ag_2SO_3 的速率大于生成 Ag 和 SO_4^{2-} 的速率,碱性溶液中 SO_3^{2-} 更易被氧化为 SO_4^{2-}.

3 关注影响因素,突破反应原理探究的难点

3.1 影响反应原理的因素

在探究反应原理时,会遇到"反应方向、速率和限度"的问题,影响因素就显得尤为重要.总结如表 2 所示.

表 2

反应原理	影响因素
反应方向	焓变、熵变、温度、光照、电解等
反应速率	温度、浓度、压强、催化剂(最重要)、表面积、原电池、副反应
反应限度	温度、浓度、压强、副反应等

知道这些影响因素之后,还要具体分析这些因素之间的关系,比如温度高可以加快反应速率,但可能不利于提升转化率,那么就要兼顾二者的需求,选择合适的温度范围;但是如果某反应使用了催化剂,在选择温度的时候,首要考虑的则是催化剂适宜的催化温度;很多反应都存在副反应,主副反应之间通常是竞争关系,调控反应条件时要考虑对主副反应的影响是相反还是一致的.

3.2 改变条件可能产生的影响

1) 温度:速率、平衡、气体溶解度、物质稳定性、催化剂活性、副反应.

2) pH:微粒存在形式、水解或电离平衡、氧化还原性强弱、竞争放电.

3) 浓度:速率、平衡、放电顺序、氧化还原性强弱.

4) 药品的滴加顺序:酸碱性、微粒浓度相对大小、反应的先后.

3.3 氧化还原反应规律探究的注意事项

1) 影响氧化性、还原性强弱的"三度":温度、浓度、酸碱度等.如酸性高锰酸钾的氧化性比中性时强,浓硝酸比稀硝酸氧化性强等.

2) S^{2-}、SO_3^{2-}、I^-、Fe^{2+},题目中出现这些强还原性离子时,要意识到它们可能要被 O_2 或其他物质氧化,通常要考虑空气中 O_2 对实验造成的干扰.

3) 若某氧化还原反应本该发生,却因为其他反应的干扰未能观察到预期现象,则排除干扰的实验方案是:设计双液原电池,将氧化剂和还原剂隔开,避免发生复分解或配位反应,导致离子浓度降低,无法进行氧化还原反应.

4) 不主动干预时,化学反应速率通常会随反应进行而逐渐减小,但有时也会出现先增大后减小的情

况，可能有两个原因：反应放热导致体系温度升高、生成了可以催化该反应的产物.

例 2 **实验 1** 向 1 mL 0.1 mol·L^{-1} $FeSO_4$ 溶液中加入 1 mL 0.1 mol·L^{-1} $AgNO_3$ 溶液，开始时，溶液无明显变化，几分钟后，出现大量灰黑色浑浊，反应过程中温度几乎无变化，测定溶液中 Ag^+ 浓度随反应时间的变化如图 5 所示.

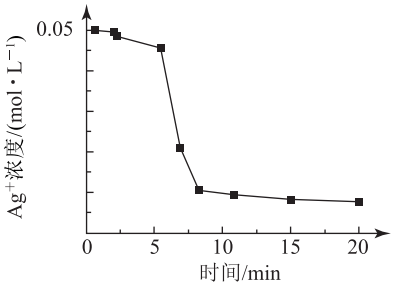


图 5

实验 2 实验开始时先向试管中加入几滴 $Fe_2(SO_4)_3$ 溶液，重复实验 1，实验结果与实验 1 相同.

解析 Ag^+ 浓度随反应时间的变化出现短时间内的断崖式下降，且溶液温度无变化，只能说明是自催化现象，实验 2 排除了产物之一 Fe^{3+} 的影响，可得出的结论是：另一产物即灰黑色的银单质催化了该反应.

例 3 文献表明：相同条件下，草酸根（$C_2O_4^{2-}$）的还原性强于 Fe^{2+}. 为检验这一结论，完成如下实验.

资料：

ⅰ. 草酸（$H_2C_2O_4$）为二元弱酸.

ⅱ. 三水三草酸合铁（Ⅲ）酸钾［$K_3Fe(C_2O_4)_3\cdot 3H_2O$］为翠绿色晶体，光照易分解. 其水溶液中存在：$[Fe(C_2O_4)_3]^{3-} \rightleftharpoons Fe^{3+} + 3C_2O_4^{2-}$　$K = 6.3\times10^{-21}$.

ⅲ. $FeC_2O_4\cdot 2H_2O$ 为黄色固体，微溶于水，可溶于强酸.

实验 1 通过 Fe^{3+} 和 $C_2O_4^{2-}$ 在溶液中的反应比较 Fe^{2+} 和 $C_2O_4^{2-}$ 的还原性强弱，如表 3 所示.

表 3

操作	现象
在避光处，向 10 mL 0.5 mol·L^{-1} $FeCl_3$ 溶液中缓慢加入 0.5 mol·L^{-1} $K_2C_2O_4$ 溶液至过量，搅拌，充分反应后，冰水浴冷却，过滤	得到翠绿色溶液和翠绿色晶体

（1）$C_2O_4^{2-}$ 中碳元素的化合价是_____.

（2）取实验 1 中少量晶体洗净，配成溶液，滴加 KSCN 溶液，不变红. 继续加入硫酸，溶液变红，说明晶体中含有 +3 价的铁元素. 加硫酸后溶液变红的原因是_____.

（3）经检验，翠绿色晶体为 $K_3Fe(C_2O_4)_3\cdot 3H_2O$. 设计实验，确认实验 1 中没有发生氧化还原反应的操作和现象是_____. 实验 1 中未发生氧化还原反应的原因是_____.

（4）取实验 1 中的翠绿色溶液光照一段时间，产生黄色浑浊且有气泡产生. 补全反应的离子方程式：

_____ $[Fe(C_2O_4)_3]^{3-}$ + _____ $H_2O \xrightarrow{光照}$ _____ $FeC_2O_4\cdot 2H_2O\downarrow$ + _____ + _____.

实验 2 通过比较 H_2O_2 与 Fe^{2+}、$C_2O_4^{2-}$ 反应的难易，判断二者还原性的强弱，如表 4 所示.

表 4

步骤	操作	现象
Ⅰ	向 1 mL 0.5 mol·L^{-1} $FeSO_4$ 溶液中加入 1 mL 0.5 mol·L^{-1} $K_2C_2O_4$ 溶液，过滤	立即产生黄色沉淀
Ⅱ	洗涤Ⅰ中的黄色沉淀，向其中加入过量的 6% H_2O_2 溶液，振荡，静置	剧烈放热，产生大量的红褐色沉淀和无色气体
Ⅲ	待充分反应后，向其中加入稀硫酸，调节 pH 约为 4	得到翠绿色溶液

（5）证明 Fe^{2+} 被氧化的实验现象是_____.

（6）以上现象能否说明 $C_2O_4^{2-}$ 没有被氧化. 请判断并说明理由：_____

实验 3 通过其他实验方案比较 Fe^{2+} 和 $C_2O_4^{2-}$ 的还原性强弱.

（7）用 $FeCl_3$ 溶液、$K_2C_2O_4$ 溶液和其他试剂，设计实验方案比较 Fe^{2+} 和 $C_2O_4^{2-}$ 的还原性强弱. 画出装置图并描述预期现象_____.

解析 依据我们构建的思维模型进行预测：$C_2O_4^{2-}$ 和 Fe^{3+} 可能发生氧化还原反应或配位反应，但是实际得到的现象表明二者只发生了配位反应，说明配位反应不仅速率快而且限度大，导致离子浓度大大降低，氧化性或还原性随之降低，无法发生氧化还原反应，这正是“浓度”影响氧化性和还原性的典型案例.

既然将 $FeCl_3$ 溶液、$K_2C_2O_4$ 溶液直接混合后，二者优先发生配位反应，那么能否通过其他实验方案比较 Fe^{2+} 和 $C_2O_4^{2-}$ 的还原性强弱呢？双液原电池便是最好的选择了，可以将氧化剂和还原剂隔离在两个区域，避免直接混合发生其他反应干扰对氧化还原反应

模型化解决平衡常数的计算问题

杨金美[1]　赵雷修[2]
（1.昆明市第一中学西山学校　2.西南林业大学）

1　问题的提出及模型的建立

《普通高中化学课程标准（2017年版2020年修订）》要求能书写平衡常数表达式，能进行平衡常数的简单计算.分析近3年全国卷高考试题（如表1）可知，每年每套试卷都有考查平衡常数的计算知识，而学生在这一问题，特别是填空题中的平衡常数计算类问题得分率比较低.

表1

年份	2019 Ⅰ卷	2019 Ⅱ卷	2019 Ⅲ卷	2020 Ⅰ卷	2020 Ⅱ卷	2020 Ⅲ卷	2021 甲卷	2021 乙卷
题号	11	12、28	28	13、28	28	28	12、28	13、28
考点	K_a	K_{sp}、K_p	K	K_a、K_p	K_p	K_p	K_{sp}、K_p	K_{sp}、K_a、K
题型	选择题	选择题、填空题	填空题	选择题、填空题	填空题	填空题	选择题、填空题	选择题、填空题

分析本知识的特点，结合高考题对本知识的考查方式，建立以下模型（如图1）进行平衡常数的计算，可以更快地找准思路，提高计算的正确率.

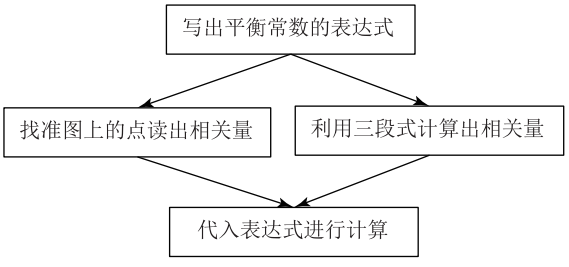


图1

2　模型的运用

2.1　K_a、K_{sp}的计算

例1　（2020年全国Ⅰ卷）以酚酞为指示剂，用0.100 0 mol·L^{-1}的NaOH溶液滴定20.00 mL未知浓度的二元酸H_2A溶液.溶液中，pH、分布系数δ随滴加NaOH溶液体积V(NaOH)的变化关系如图2

的判断.但是设计双液原电池之后对现象的描述不能仅限于“电流计指针偏转”，因为两极产生电势差是很容易的，比如吸氧腐蚀.所以还要检验氧化还原反应的产物，最好是还原反应的产物，因为溶解氧是可能干扰实验的，而还原产物则不受其干扰.所以此题中，在双液原电池工作一段时间后，取烧杯中的溶液，滴加$K_3Fe(CN)_6$溶液检测还原产物即Fe^{2+}.

答案　(1)+3.

(2)溶液中存在平衡$[Fe(C_2O_4)_3]^{3-} \rightleftharpoons Fe^{3+} + 3C_2O_4^{2-}$，加入硫酸后，$H^+$与$C_2O_4^{2-}$结合生成$H_2C_2O_4$，使平衡正向移动，$c(Fe^{3+})$增大，遇KSCN溶液变红.

(3)取少量实验1中的翠绿色溶液，滴加$K_3Fe(CN)_6$溶液，不出现蓝色沉淀；Fe^{3+}与$C_2O_4^{2-}$生成稳定的$[Fe(C_2O_4)_3]^{3-}$，浓度降低，Fe^{3+}的氧化性和$C_2O_4^{2-}$的还原性减弱.

(4)2；4；2；$3C_2O_4^{2-}$；$2CO_2\uparrow$.

(5)Ⅱ中产生大量红褐色沉淀或Ⅲ中得到翠绿色溶液.

(6)不能说明.有+4价碳的化合物生成，才能说明$C_2O_4^{2-}$被氧化，以上现象无法判断是否生成了+4价碳的化合物，因此不能说明$C_2O_4^{2-}$没有被氧化.

(7)

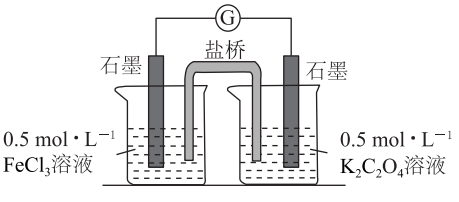


图6

电流计的指针偏转，电池工作一段时间后，取少量左侧烧杯中的溶液，滴加$K_3Fe(CN)_6$溶液，出现蓝色沉淀.　（完）