



例析滴定原理在高考

解题中的拓展运用

——以江苏高考试题为例

◇ 江苏 李宗来

近几年来,由酸碱中和滴定实验的基本原理延伸而来的氧化还原滴定、配位滴定、沉淀滴定等实验在高考中经常出现,考查方式涉及滴定实验基本操作、滴定终点的判断、误差分析、化学计算等.本文特以近年来江苏省高考试题为例分析滴定原理在高考解题中的拓展运用,以期提高解题准确率.

1 运用氧化还原滴定计算某物质的纯度

没有提供反应方程式的氧化还原滴定,通过得失电子守恒建立氧化剂与还原剂之间数量关系,再由消耗的还原剂(氧化剂)的量来确定某氧化剂(还原剂)的量,同时结合元素守恒、电荷守恒进行相关的计算.

例 1 准确称取 0.171 g $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 样品置于锥形瓶中,加入适量 H_2PO_4 和 NH_4NO_3 溶液,加热使 Mn^{2+} 全部氧化成 Mn^{3+} ,用 $c(\text{Fe}^{2+}) = 0.050 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的标准溶液滴定至终点(滴定过程中 Mn^{3+} 被还原为 Mn^{2+}),消耗 Fe^{2+} 溶液 20.00 mL. 计算 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 样品的纯度(请给出计算过程).

解析 根据氧化还原反应中得失电子守恒,
 $n(\text{Mn}^{3+}) \times 1 = n(\text{Fe}^{2+}) \times 1 =$
 $20.00 \times 10^{-3} \text{ L} \times 0.050 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 1.00 \times 10^{-3} \text{ mol}.$
 根据 Mn 元素守恒, $m(\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 1.00 \times 10^{-3} \text{ mol} \times 169 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0.169 \text{ g}.$ 所以纯度是

$$\frac{0.169 \text{ g}}{0.1710 \text{ g}} \times 100\% = 98.8\%.$$

2 运用氧化还原滴定计算某离子的浓度

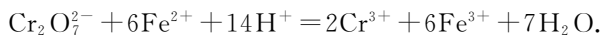
滴定实验操作试题能甄别出学生是否动手做过实验,因此重要的化学实验要亲自动手去做,要由对实验的感性认识上升到理性的思考,提高操作能力、思考能力、文字表达能力;对于已经给定反应方程式的氧化还原滴定,要先列出已知量与未知量的关系式,然后计算求解.

例 2 磷酸铁($\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 难溶于水的米白色固体)可用于生产药物、食品添加剂和锂离子电池的正极材料.实验室可通过下列实验制备磷酸铁.

(1) 称取一定量已除去油污的废铁屑,加入稍过

量的稀硫酸,加热、搅拌,反应一段时间后过滤.反应加热的目的是_____.

(2) 向滤液中加入一定量 H_2O_2 氧化 Fe^{2+} . 为确定加入 H_2O_2 的量,需先用 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标准溶液滴定滤液中的 Fe^{2+} , 离子方程式如下:



① 向滴定管中注入 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标准溶液前,滴定管需要检漏、_____和_____.

② 滴定 $x \text{ mL}$ 滤液中的 Fe^{2+} , 消耗 $a \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标准溶液 $b \text{ mL}$, 则滤液中 $c(\text{Fe}^{2+}) =$ _____ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

解析 (1) 加热、搅拌的目的是加快铁与稀硫酸反应速率. (2) ① 滴定管在注入标准溶液之前,首先要检漏,再用蒸馏水洗净,用 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标准溶液润洗 2 或 3 次. ② 根据题意列关系式: $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \sim 6\text{Fe}^{2+}$, $n(\text{Fe}^{2+}) = 6n(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = 6ab \times 10^{-3} \text{ mol}$, 故

$$c(\text{Fe}^{2+}) = \frac{6ab}{x} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

3 运用氧化还原滴定计算某物质的组成

运用氧化还原滴定来计算物质的组成或化学式,滴定只是计算组成中某微粒量的一步,要结合其他计算,运用元素守恒、电荷守恒、质量守恒关系,要特别注意题干中量之间的关系.

例 3 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ 加合物($x\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot y\text{H}_2\text{O}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$)的组成可通过下列实验测定: ① 准确称取 1.770 g 样品,配制成 100.00 mL 溶液 A. ② 准确量取 25.00 mL 溶液 A, 加入盐酸酸化的 BaCl_2 溶液至沉淀完全,过滤、洗涤、干燥至恒重,得到白色固体 0.5825 g. ③ 准确量取 25.00 mL 溶液 A, 加适量稀硫酸酸化后,用 $0.020 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KMnO_4 溶液滴定至终点,消耗 KMnO_4 溶液 25.00 mL. H_2O_2 与 KMnO_4 反应的离子方程式为

$2\text{MnO}_4^- + 5\text{H}_2\text{O}_2 + 6\text{H}^+ = 2\text{Mn}^{2+} + 8\text{H}_2\text{O} + 5\text{O}_2 \uparrow,$
 通过计算确定样品的组成(写出计算过程).

解析 根据元素守恒关系可得: $n(\text{Na}_2\text{SO}_4) =$
 $n(\text{BaSO}_4) = \frac{0.5825 \text{ g}}{233 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 2.50 \times 10^{-3} \text{ mol}.$

由离子反应列关系可得:

$$\begin{aligned} n(\text{H}_2\text{O}_2) &= 5/2 \times 0.020 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times \\ &25.00 \text{ mL} / 1000 \text{ mL} \cdot \text{L}^{-1} = 1.25 \times 10^{-3} \text{ mol}, \\ m(\text{Na}_2\text{SO}_4) &= 142 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \times \\ &2.50 \times 10^{-3} \text{ mol} = 0.355 \text{ g}, \\ m(\text{H}_2\text{O}_2) &= 34 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \times \\ &1.25 \times 10^{-3} \text{ mol} = 0.0425 \text{ g}. \end{aligned}$$



根据质量守恒关系可得

$$n(\text{H}_2\text{O}) = (1.770 \text{ g} \times 25.00 \text{ mL} / 100.00 \text{ mL} - 0.355 \text{ g} - 0.0425 \text{ g}) / 18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 2.50 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

$$x:y:z = n(\text{Na}_2\text{SO}_4):n(\text{H}_2\text{O}_2):n(\text{H}_2\text{O}) = 2:1:2.$$

$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ 加合物的化学式为 $2\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

4 运用配位滴定计算某物质的化学式

配位滴定是以中心离子(金属离子)与配体形成配合物的反应为基础的一种滴定分析法,以 EDTA ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$) 做标准液,可用于对物质组成中某金属离子含量的测定,计算时根据提供的反应,列出 EDTA 与金属离子的关系式,求出金属离子含量,再结合其他计算求出化学式.

例 4 硫酸镍铵 $((\text{NH}_4)_x\text{Ni}_y(\text{SO}_4)_m \cdot n\text{H}_2\text{O})$ 可用于电镀、印刷等领域.某同学为测定硫酸镍铵的组成,进行如下实验:①准确称取 2.335 g 样品,配制成 100.00 mL 溶液 A;②准确量取 25.00 mL 溶液 A,用 $0.040 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 EDTA ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$) 标准溶液滴定其中的 Ni^{2+} (离子方程式为 $\text{Ni}^{2+} + \text{H}_2\text{Y}^{2-} = \text{NiY}^{2-} + 2\text{H}^+$),消耗 EDTA 标准溶液 31.25 mL;③另取 25.00 mL 溶液 A,加足量的 NaOH 溶液并充分加热,生成 NH_3 56.00 mL (标准状况).

(1) 若滴定管在使用前未用 EDTA 标准溶液润洗,测得的 Ni^{2+} 含量将____(填“偏高”“偏低”或“不变”).

(2) 通过计算确定硫酸镍铵的化学式_____(写出计算过程).

解析 (1) 根据题意列关系式: $\text{Ni}^{2+} \sim \text{H}_2\text{Y}^{2-}$,
 $n(\text{Ni}^{2+}) = n(\text{EDTA}) = 0.040 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 31.25 \text{ mL} \times 10^{-3} \text{ L} \cdot \text{mL}^{-1}$,

若在使用前未用 EDTA 标准溶液润洗,会使 EDTA 的实际浓度偏小,消耗的体积变大,计算的值变大.

(2) 根据元素守恒关系可得:

$$n(\text{NH}_4^+) = n(\text{NH}_3) = \frac{56.00 \text{ mL} \times 10^{-3} \text{ L} \cdot \text{mL}^{-1}}{22.4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}} = 2.500 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

根据电荷守恒关系可得:

$$n(\text{SO}_4^{2-}) = \frac{2n(\text{Ni}^{2+}) + n(\text{NH}_4^+)}{2} = \frac{2 \times 1.25 \times 10^{-3} \text{ mol} + 2.500 \times 10^{-3} \text{ mol}}{2} = 2.500 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

$$m(\text{Ni}^{2+}) = 59 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \times 1.250 \times 10^{-3} \text{ mol} = 0.07375 \text{ g},$$

$$m(\text{NH}_4^+) = 18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \times 2.500 \times 10^{-3} \text{ mol} = 0.045 \text{ g},$$

$$m(\text{SO}_4^{2-}) = 96 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \times 2.500 \times 10^{-3} \text{ mol} = 0.240 \text{ g}.$$

根据质量守恒关系可得

$$n(\text{H}_2\text{O}) = (2.335 \text{ g} \times \frac{25 \text{ mL}}{100 \text{ mL}} - 0.07375 \text{ g} - 0.045 \text{ g} - 0.24 \text{ g}) / 18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 1.250 \times 10^{-2} \text{ mol}.$$

$$x:y:m:n = n(\text{NH}_4^+):n(\text{Ni}^{2+}):n(\text{SO}_4^{2-}):n(\text{H}_2\text{O}) = 2:1:2:10.$$

硫酸镍铵的化学式为 $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

5 运用沉淀滴定计算某物质的质量分数

沉淀滴定是以沉淀反应为基础的一种滴定分析方法.用 AgNO_3 标准溶液滴定 Cl^- ,加入铬酸钾作指示剂,是测定 Cl^- 含量的重要手段, AgCl 先沉淀,当砖红色的铬酸银沉淀生成时,表明 Cl^- 已沉淀完全,指示终点已经到达.此法方便、准确,应用很广.

例 5 医用氯化钙可用于生产补钙、抗过敏和消炎等药物.以工业碳酸钙(含有少量 Na^+ 、 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 等杂质)生产医药级二水合氯化钙($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)的质量分数为 97.0%~103.0%测定样品中 Cl^- 含量的方法是:①称取 0.7500 g 样品,溶解,在 250 mL 容量瓶中定容;②量取 25.00 mL 待测溶液于锥形瓶中;③用 $0.050 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ AgNO_3 溶液滴定至终点,消耗 AgNO_3 溶液体积的平均值为 20.39 mL.

(1) 上述滴定过程中需用溶液润洗的仪器有_____.

(2) 计算上述样品中 $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的质量分数为_____.

(3) 若用上述方法测定的样品中 $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的质量分数偏高(测定过程中产生的误差可忽略),其可能原因有_____.

解析 (1) 滴定实验中,需润洗的仪器有滴定管、移液管,该实验是用 AgNO_3 溶液滴定待测液的,所以需要润洗的仪器一定有酸式滴定管.

(2) 设 $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 质量分数为 w ,根据关系式:

$$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \sim 2\text{Cl}^- \sim 2\text{AgNO}_3$$

$$\frac{147}{w \times 0.7500 \times 25 / 250} \sim \frac{2}{0.05000 \times 0.02039}$$

解得: $w = 99.9\%$.

(3) 根据(2)中的关系式可得:若 Cl^- 偏多,则滴定的结果就会偏高,所以样品中若混有含氯量高于 CaCl_2 的 NaCl 或 $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 晶体中的结晶水失去一部分,都能使 $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的质量分数偏高.

(作者单位:江苏省响水中学)