

# 浅析定量测定 化学实验设计与 评价的考查趋向

◇ 陕西 毛小冬

$\Delta H = -353 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

2个反应在热力学上趋势均很大,其原因是\_\_\_\_;有利于提高丙烯腈平衡产率的反应条件是\_\_\_\_;提高丙烯腈反应选择性的关键因素是\_\_\_\_.

(2)图2为丙烯腈产率与反应温度的关系曲线,最高产率对应的温度为460℃.低于460℃时,丙烯腈的产率\_\_\_\_(填“是”或者“不是”)对应温度下的平衡产率,理由是\_\_\_\_;高于460℃时,丙烯腈产率降低的原因可能是\_\_\_\_(双选,填标号)

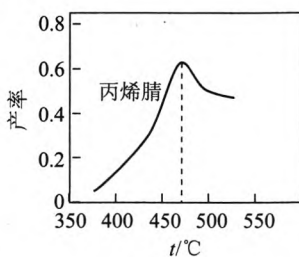


图2

- A 催化剂活性降低; B 平衡常数变大;  
C 副反应增多; D 反应活化能增大

(3)丙烯腈和丙烯醛的产率与 $n(\text{氨})/n(\text{丙烯})$ 的关系如图3.由图可知最佳 $n(\text{氨})/n(\text{丙烯})$ 约为\_\_\_\_,理由是\_\_\_\_.进料氨、空气、丙烯的理论体积约\_\_\_\_.

**解析** 本题属于陌生物质的制备过程,涉及化学反应原理相关内容的考查,需要具备足够的分析陌生化学方程式、预测过程的经验,并且能根据图象问题分析原因.

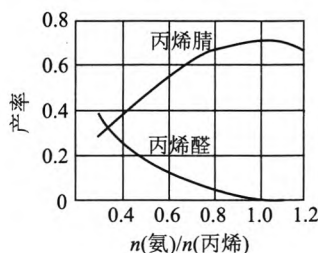


图3

(1)通过观察2个方程式,发现都是放热反应,所以热力学趋势大,反应为气体分子数增大的反应,降低温度或者减小压强,有利于提高丙烯腈的平衡产率.提高丙烯腈反应选择性的关键因素是催化剂.

(2)该反应为放热反应,平衡产率应随温度升高而降低,反应刚开始进行,尚未达到平衡状态,低于460℃时,丙烯腈的产率不是对应温度下的平衡产率,高于460℃时,丙烯腈的产率降低,催化剂在一定温度范围内活性较高,若温度过高则活性降低,选项A正确.平衡常数变大,对产率的影响是提高产率才对,选项B错误.根据题意,副产物有丙烯醛,副产物增多导致产率下降,选项C正确.反应活化能的大小不影响平衡,选项D错误.答案为A、C.

(3)根据图象,当 $n(\text{氨})/n(\text{丙烯})$ 约为1时,该比例下丙烯腈产率最高,而副产物丙烯醛产率最低,进料氨、空气、丙烯的理论体积比约为物质的量比,答案为1:7.5:1.

(作者单位:安徽省太和县第一中学)

定量测定是为了了解物质和自然现象的量的特征,测定某些因素的数值,探究各因素之间的数量关系,能从量上来测定对象所具有的某种性质或者他们的数量关系.常见的有热重法、滴定法等.定量实验测定以实验设计数据测定为主线,考查学生通过实验数据进行分析、计算并判断物质的组成、性质等的应用能力和知识迁移能力、基本计算能力和基本实验技能等.此类题分值较大,整体难度中等偏上,有较好的区分度,在化学实验设计与评价中占重要地位,故在高考中常被采用,下面举例说明.

**例1** 某研究小组同学制取不溶于水和稀硫酸的黄钾铵铁矾 $[\text{KNH}_4\text{Fe}_x(\text{SO}_4)_y(\text{OH})_z]$ ,流程如图1所示,并通过实验测定样品中黄钾铵铁矾的有关组成.

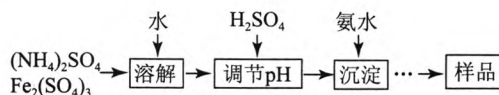


图1

实验测定:

①称取一定质量的样品加入稀盐酸中充分溶解,将所得溶液转移至容量瓶并配制成100 mL溶液A;

②量取25.00 mL溶液A,加入盐酸酸化的 $\text{BaCl}_2$ 溶液至沉淀完全,过滤、洗涤、干燥至恒重,得到白色固体9.32 g;

③量取25.00 mL溶液A,加入足量KI,用 $2.000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液进行滴定(已知反应为 $\text{I}_2 + 2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 2\text{NaI} + \text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$ ,消耗30.00 mL  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液至终点).

(1)在 $[\text{KNH}_4\text{Fe}_x(\text{SO}_4)_y(\text{OH})_z]$ 中 $x$ 、 $y$ 、 $z$ 的代数关系式为\_\_\_\_\_.

(2)若加入 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 将pH调节为2,则溶液 $c(\text{Fe}^{3+})$ 应为\_\_\_\_\_  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . (已知 $K_{\text{sp}}(\text{Fe}(\text{OH})_3) = 4.0 \times 10^{-38}$ )

(3)实验测定②中检验沉淀是否完全的方法



是\_\_\_\_\_。

(4) 根据以上实验数据计算样品中的  $n(\text{Fe}^{3+})$  :  $n(\text{SO}_4^{2-})$ 。(写出计算过程)



**解析** 本题以物质制备和物质组成测定为主线,主要考查了守恒思维、滴定原理、化学实验操作和分析计算能力,能够很好的考查考生灵活运用基础知识的能力和解决实际问题的能力。

(1) 解决本小问的关键是判断铁元素的价态,由题给物质名称黄钾铵铁矾及可将 KI 氧化成  $\text{I}_2$ , 判断铁元素的价态为 +3 价, 直接根据电荷守恒得  $3x + 2 = 2y + z$ 。

(2) 加硫酸调节溶液 pH 为 2, 即  $c(\text{H}^+) = 10^{-2}$ , 得  $c(\text{OH}^-) = 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。根据  $K_{\text{sp}}(\text{Fe}(\text{OH})_3) = c(\text{Fe}^{3+}) \cdot c^3(\text{OH}^-)$ , 计算可得

$$c(\text{Fe}^{3+}) = 0.04 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

(3) 考查检验沉淀是否完全的实验操作, 实质上就是检测溶液中是否有  $\text{SO}_4^{2-}$ , 操作过程为静置取少量上层清液于试管中, 滴加少量盐酸酸化的氯化钡溶液, 若无白色沉淀生成, 则说明已沉淀完全。

(4) 由题意可知:

$$n(\text{SO}_4^{2-}) = n(\text{BaSO}_4) = \frac{9.32 \text{ g}}{233 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0.04 \text{ mol}.$$

由关系式或电子守恒得  $2\text{Fe}^{3+} \sim \text{I}_2 \sim 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,

$$n(\text{Fe}^{3+}) = n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) =$$

$$2.000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 0.03 \text{ L} = 0.06 \text{ mol},$$

则样品中

$$n(\text{Fe}^{3+}) : n(\text{SO}_4^{2-}) = 0.06 \text{ mol} : 0.04 \text{ mol} = 3 : 2.$$



**例 2** 化学耗氧量 (Chemical Oxygen Demand, 简称 COD) 是 1 个量度水体受污染程度的重要指标。废水中的还原性物质大部分是有机物, COD 表示为氧化这些还原性物质所需消耗的  $\text{O}_2$  的量 ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )。图 2 是用  $\text{KMnO}_4$  法测定水样中 COD 的实验:

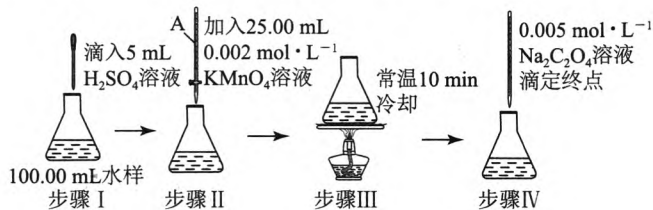


图 2

已知: 步骤 IV 的离子反应方程式为  $2\text{MnO}_4^- + 5\text{C}_2\text{O}_4^{2-} + 16\text{H}^+ = 2\text{Mn}^{2+} + 10\text{CO}_2 \uparrow + 8\text{H}_2\text{O}$ 。

(1) 步骤 II 滴定管中注入酸性高锰酸钾前, 先用蒸馏水洗净, 再\_\_\_\_\_。

(2) 步骤 IV 实验过程中滴入第 1 滴  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  溶

液时褪色较慢, 以后的滴定中褪色较快, 原因是\_\_\_\_\_。

(3) 若步骤 IV 所用  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  溶液为 20.00 mL, 根据相关数据计算该水样的化学耗氧量 COD (以  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$  记), 写出计算过程\_\_\_\_\_。

(4) 若实验测量结果 (COD 值) 比实际值偏高, 可从以下 2 个方面猜想:

猜想 1: 水样中  $\text{Cl}^-$  影响;

猜想 2: 步骤 IV 其他操作都正确, 滴定终点\_\_\_\_\_ (填“仰”“俯”) 视读数。

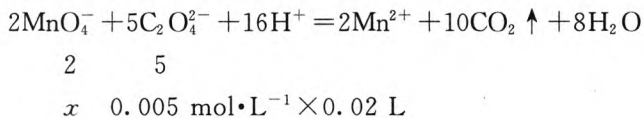


**解析** 本题以探究物质的组成或测量物质的浓度 ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 为载体考查了氧化还原反应原理、滴定原理的应用、信息的获取和加工处理能力。

(1) 滴定管中注入酸性高锰酸钾前应先用水洗涤, 后再用  $\text{KMnO}_4$  标准溶液润洗 2 或 3 次。

(2) 步骤 IV 实验过程中滴入第 1 滴  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  溶液时褪色较慢, 以后的滴定中褪色较快, 说明反应中生成的锰离子对反应起催化作用。

(3) 设过量的  $\text{KMnO}_4$  物质的量为  $x$ ,



列式计算得

$$x = \frac{0.005 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 0.02 \text{ L} \times 2}{5} = 4 \times 10^{-5} \text{ mol}.$$

所以与水样反应的  $\text{KMnO}_4$  为  $0.002 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 25 \times 10^{-3} \text{ L} - 4 \times 10^{-5} \text{ mol} = 10^{-5} \text{ mol}$ ,  $\text{MnO}_4^-$  生成  $\text{Mn}^{2+}$  得到  $5e^-$ ,  $\text{O}_2$  生成  $\text{H}_2\text{O}$  得  $4e^-$ , 根据得失电子守恒, 与水样反应的  $\text{KMnO}_4$  转化成消耗氧气的量为  $10^{-5} \text{ mol} \times \frac{5}{4} = 1.25 \times 10^{-5} \text{ mol}$ , 化学耗氧量 COD 值为  $4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

(4) 实验测量结果比实际有机物含量偏高, 配制  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  标准液定容时, 可能是读取数据时俯视把滴定管中消耗溶液体积读大了。

高考化学试题常对学生计算、分析应用能力进行考查, 定量测量是常用的一种题型, 将化学实验基础知识和基本操作技能运用到定量实验中去, 解决一些化学反应原理和实验操作, 也是《考试大纲》中对学生实验能力的基本要求, 所以在平时复习中对常见的定量实验, 如一定物质的量浓度溶液的配制、反应热的测定、滴定实验、定量测定物质的组成等知识要掌握并能熟练应用, 才能提高化学学科素养。

(作者单位: 陕西省柞水中学)