

再谈有关定量测定的高考备考

江苏省响水县教育局教研室 224600 陈仕功

笔者在 2016 年写了“有关定量测定的高考考查方式归类解析”一文,专门剖析定量测定且预测命题趋势,在《高中数理化》杂志发表。研究 2017 年高考化学试题后,感觉面貌一新却又似曾相识,现从熟题来源、2017 年预测、新题呈现、2018 年备考指导等方面归纳小结,仅供参考。

一、熟题新说,促进知识正迁移

有元素化合价发生变化的反应称为氧化还原反应,特征是元素化合价升降总数相等,实质是电子得失总数相等。

熟题来源

1. (2016 年江苏)取加过 $\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 的池塘水样 100.00 mL,按 $\text{O}_2 \xrightarrow{\text{Mn}^{2+}} \text{MnO}(\text{OH})_2 \xrightarrow{\text{I}^-} \text{I}_2 \xrightarrow{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ 方法测定,消耗 $0.01000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液 13.50 mL。计算该水样中的溶解氧(用 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 表示)。

2. (2016 年天津)我国规定生活饮用水源的 DO 不能低于 5 mg/L。若某次滴定消耗 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液 4.50 mL,水样的 DO = _____ mg/L。作为饮用水源,此次测得 DO 是否达标?

►当加入 Na_2CO_3 溶液为 15 kg, CaCl_2 与 Na_2CO_3 二者恰好完全反应, pH 保持不变;此后,随着 Na_2CO_3 溶液继续加入,溶液 pH > 7 (Na_2CO_3 溶液过量)。通过分析可知:(1)当碳酸钠溶液质量加到 15 kg 时,废液恰处理好。(2)与 CaCl_2 反应的 Na_2CO_3 溶液质量为 15 kg - 10 kg = 5 kg。根据化学方程式可计算出 CaCl_2 质量。

说明:帮助学生简化题目,快速审题;同时帮助学生弄清题中起点、拐点、终点及图形的变化走向。利用题干和图像中有效数据,迅速找到解题突破口。

二、“表格类”计算题

例 4 学习了中和反应知识后,小明欲测定某稀盐酸的溶质质量分数,小明取配制好的 10%

2017 预测 H_2O_2 含量的测定:用 KMnO_4 标准溶液直接测定;石灰石中 Ca^{2+} 的测定: $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{CaC}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$,再用 KMnO_4 标准溶液进行间接测定;铁矿和合金中铁含量的测定:可用 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标准溶液进行测定。

新题呈现 3. (2017 年全国 II)草酸钙沉淀经稀 H_2SO_4 处理后,用 KMnO_4 标准溶液滴定,反应为: $\text{MnO}_4^- + \text{H}^+ + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 。实验中称取 0.400 g 水泥样品,滴定时消耗了 $0.0500 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 KMnO_4 溶液 36.00 mL,则该水泥样品中钙的质量分数为_____。

解析 $n(\text{KMnO}_4) = 1.80 \times 10^{-3} \text{ mol}$,根据 $5\text{Ca}^{2+} \sim 5\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \sim 2\text{KMnO}_4$,则 $n(\text{Ca}^{2+}) = 4.50 \times 10^{-3} \text{ mol}$,所以水泥中钙的质量分数为 $[4.50 \times 10^{-3} \times 40 / 0.400] \times 100\% = 45.0\%$ 。

4. (2017 年全国 II)测定河水中的溶解氧的原理如下:将水样与 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 碱性悬浊液(含有 KI)混合,反应生成 $\text{MnO}(\text{OH})_2$,酸化, $\text{MnO}(\text{OH})_2$ 被 I^- 还原为 Mn^{2+} ,用标准 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液滴定 ($2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$)。取 100.00 mL 水

氢氧化钠溶液 40 g 与锥形瓶中,然后将 25 g 待测稀盐酸加入锥形瓶中,并用试纸测定溶液的 pH,实验数据记录如表 1。分析并回答下列问题:

表 1

加入稀盐酸的质量/g	10	15	20	25
烧杯中溶液的 pH	12	10	7	3

(1)恰好完全反应时烧杯中溶液的 pH = _____。(2)计算所用稀盐酸的溶质质量分数。

简析 联想课本中“酸碱中和反应”的实验,开始烧杯中为 NaOH 溶液,则 pH > 7;随着盐酸加入, pH 不断减小,当盐酸加至 20g 时,酸碱恰好完全反应,则 pH = 7;当继续加 HCl 至 25g 时,盐酸过量,则 pH < 7。(收稿日期:2017-06-18)

样经固氧、酸化后,以淀粉溶液作指示剂,用 $a \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液滴定,消耗体积为 $b \text{ mL}$,则水样中溶解氧的含量为 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

解析 根据关系式 $\text{O}_2 \sim 2\text{MnO}(\text{OH})_2 \sim 2\text{I}_2 \sim 4\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$,可知水样中溶解氧的含量为: $[ab \times 10^{-3} \div 4 \times 32 \times 10^3] \div 0.1 = 80 ab \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

2018 备考指导 采用主题式复习氧化还原反应的微计算部分,以元素化合价升降总数相等为主题进行归类教学,一是氧化剂含量的测定,如水样中溶解氧、高锰酸钾纯度、混合气中 ClO_2 含量、水中 NO_3^- 的去除率;二是还原剂含量的测定,如超标电镀废水中的 NaCN 、溶液中 H_2O_2 含量、 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 浓度;三是间接测定,如 Ba^{2+} 、 Pb^{2+} 等非氧化还原性物质的测定:先与 K_2CrO_4 生成沉淀,再间接测定;四是比较物质氧化还原反应能力,如比较 O_3 、 H_2O_2 处理 CN^- 的能力;比较 Na 、 Mg 、 Al 三种金属—空气电池的理论比能量高低等。

二、明晰情境,去虚求实抓本真

酸碱中和反应实质是酸提供的 H^+ 与碱提供的 OH^- 反应生成水,即 $\text{H}^+ + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O}$ 。

熟题来源 5. (2016 年全国 III) 盐基度 B 是衡量絮凝剂絮凝效果的重要指标,定义为 $B = \frac{3n(\text{OH})}{n(\text{Fe})}$ (n 为物质的量)。取样品 $m \text{ g}$,准确加入过量盐酸,充分反应,再加入煮沸后冷却的蒸馏水,以酚酞为指示剂,用 $c \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的标准 NaOH 溶液进行中和滴定(已排除铁离子干扰)。到终点时消耗 NaOH 溶液 $V \text{ mL}$ 。做空白对照试验,消耗 NaOH 溶液 $V_0 \text{ mL}$,已知该样品中 Fe 的质量分数 w 则 B 的表达式为_____。

2017 预测 铵盐中 N 元素的测定:用甲醛与铵盐反应,以酚酞为指示剂,用 NaOH 标准溶液滴定;碳酸钙样品中 Ca^{2+} 的测定:先把试样溶于过量标准酸溶液中,再用标准碱溶液回滴剩余的酸。

新题呈现 6. (2017 年北京) 测定溶液中尿素含量的方法如下:取 $a \text{ g}$ 尿素溶液,将所含氮完全转化为 NH_3 ,所得 NH_3 用过量的 $V_1 \text{ mL } c_1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液吸收完全,剩余 H_2SO_4 用 $V_2 \text{ mL } c_2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 溶液恰好中和,则尿素溶液中溶质的质量分数是_____。

解析 $n(\text{NH}_3) = 2(c_1 V_1 \times 10^{-3} - c_2 V_2 \times 10^{-3})$

$\times \frac{1}{2}) = 2(c_1 V_1 - \frac{1}{2}c_2 V_2) \times 10^{-3} \text{ mol}$, $n(\text{尿素}) = (c_1 V_1 - \frac{1}{2}c_2 V_2) \times 10^{-3} \text{ mol}$, 则尿素溶液中溶质的质量分数为 $\frac{(2c_1 V_1 - c_2 V_2) \times 10^{-3} \times 60}{2a} \times 100\% = \frac{6c_1 V_1 - 3c_2 V_2}{a} \%$ 。

7. (2017 年全国 I) 凯氏定氮法是测定蛋白质中氮含量的经典方法,其原理是用浓硫酸在催化剂存在下将样品中有机氮转化成铵盐,再滴定测量。已知: $\text{NH}_3 + \text{H}_3\text{BO}_3 = \text{NH}_3 \cdot \text{H}_3\text{BO}_3$; $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_3\text{BO}_3 + \text{HCl} = \text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_3\text{BO}_3$ 。取某甘氨酸样品 $m \text{ g}$ 进行测定,消耗浓度为 $c \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的盐酸 $V \text{ mL}$,则样品中氮的质量分数为_____%。

解析 根据反应 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_3\text{BO}_3 + \text{HCl} = \text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_3\text{BO}_3$,得 $n(\text{N}) = c \times V \times 10^{-3} = 0.001cV \text{ mol}$, 则样品中氮的质量分数为: $[0.001cV \times 14/m] \times 100\% = 1.4cV/m\%$ 。

[2018 备考指导] 化学走向社会,更加注重环境的监测、绿色理念的实施,有关酸碱中和反应测定贴近生产生活实际,情境比较新颖,学生不要被情境吓倒或花过多时间在情境阅读上,实质是蛋白质转化为氨气或铵盐后与酸或碱反应,体现 $\text{H}^+ + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O}$ 的问题本真。

三、经典重放,依据守恒求比例

化学反应的实质就是原子的重新组合。参加化学反应的各物质的质量总和等于反应后生成的各物质的质量总和。在反应前后原子的种类没有改变,原子的数目没有增减,原子的质量也没有改变,应运而生各种守恒方法的运用。

熟题来源 8. (2016 年浙江改动) 磁性材料 A 是由两种元素组成的化合物,某研究小组将 $2.960 \text{ g } A$ 在足量空气中充分煅烧,得 2.400 g 红棕色固体 $B(\text{Fe}_2\text{O}_3)$,推导已知) 和无色气体 $E(\text{SO}_2)$ 。则 A 的化学式为_____。

2017 预测 (当时未探究)

新题呈现 8. (2017 年江苏) 碱式氯化铜有多种组成,可表示为 $\text{Cu}_a(\text{OH})_b\text{Cl}_c \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 。为测定某碱式氯化铜的组成,进行下列实验:称取样品 1.1160 g ,用少量稀 HNO_3 溶解后配成 100.00 mL 溶液 A ; 取 25.00 mL 溶液 A 加入足量 AgNO_3

溶液,得 AgCl 0.1722 g;另取 25.00 mL 溶液 A,调节 pH 4 ~ 5,用浓度为 0.08000 mol · L⁻¹的 EDTA (Na₂H₂Y · 2H₂O) 标准溶液滴定 Cu²⁺ (离子方程式为 Cu²⁺ + H₂Y²⁻ = CuY²⁻ + 2H⁺) 滴定至终点,消耗标准溶液 30.00 mL。通过计算确定该样品的化学式。

解析 根据元素守恒 $n(\text{Cl}^-) = n(\text{AgCl}) = 4.800 \times 10^{-3} \text{ mol}$;

根据 $\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{Y}^{2-} = \text{CuY}^{2-} + 2\text{H}^+$, $n(\text{Cu}^{2+}) = 9.600 \times 10^{-3} \text{ mol}$;

根据电荷守恒, $n(\text{OH}^-) = 2n(\text{Cu}^{2+}) - n(\text{Cl}^-) = 2 \times 9.600 \times 10^{-3} - 4.800 \times 10^{-3} = 1.440 \times 10^{-2} \text{ mol}$;

根据质量守恒, $n(\text{H}_2\text{O}) = 4.800 \times 10^{-3} \text{ mol}$

所以 $a:b:c:x = 2:3:1:1$, 则化学式为 Cu₂(OH)₃Cl · H₂O。

2018 备考指导 从化学反应中选取一种或多种恒量,以此守恒关系进行计算的思维方式称为守恒思想。质量守恒就是找准多个反应前后的质量关系,利用不变量求解;元素或原子守恒依据是同种元素原子在化学反应前后一定保持守恒;电荷守恒即离子化合物或电解质溶液中阴阳离子所带电荷总数相等或溶液呈电中性;得失电子守恒即电子得失总数一定相等。

四、巧用限度,建构体系新常态

在一定温度下,当溶解速率和沉淀速率相等时,形成难溶电解质的饱和溶液,达到平衡状态,称为沉淀溶解平衡,常用溶度积常数 K_{sp} 描述难溶电解质在水中的沉淀溶解平衡。

熟题来源 9. (2016 年新课标 I) 当溶液中 Cl⁻ 恰好完全沉淀 (浓度等于 1.0 × 10⁻⁵ mol · L⁻¹) 时,溶液中 c(Ag⁺) 为 ___ mol · L⁻¹, 此时溶液中 c(CrO₄²⁻) 等于 ___ mol · L⁻¹。(已知 Ag₂CrO₄、AgCl 的 K_{sp} 分别为 2.0 × 10⁻¹² 和 2.0 × 10⁻¹⁰)。

2017 预测 同离子效应:测定 AgCl 在 0.01 mol/L 的盐酸中的溶解度及 c(Ag⁺);控制效应:控制溶液的 pH 值,使不同的金属离子分步沉淀或溶解度相差较大的金属硫化物分离。

新题呈现 10. (2017 年全国 I) 若滤液中 c(Mg²⁺) = 0.02 mol/L, 加入双氧水和磷酸 (设溶

液体积增加 1 倍),使 Fe³⁺ 恰好沉淀完全即溶液中 c(Fe³⁺) = 1.0 × 10⁻⁵ mol/L, 此时是否有 Mg₃(PO₄)₂ 沉淀生成? FePO₄、Mg₃(PO₄)₂ 的 K_{sp} 分别为 1.3 × 10⁻²²、1.0 × 10⁻²⁴。

解析 $K_{sp}[\text{FePO}_4] = c(\text{Fe}^{3+}) \times c(\text{PO}_4^{3-}) = 1.3 \times 10^{-22}$, 则 $c(\text{PO}_4^{3-}) = K_{sp}/c(\text{Fe}^{3+}) = 1.3 \times 10^{-17} \text{ mol/L}$, $Q_c[\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2] = c^3(\text{Mg}^{2+}) \times c^2(\text{PO}_4^{3-}) = (0.01)^3 \times (1.3 \times 10^{-17})^2 = 1.69 \times 10^{-40} < 1.0 \times 10^{-24}$, 则无 Mg₃(PO₄)₂ 沉淀生成。

2018 备考指导 根据 K_{sp} 比较同类型的难溶电解质在水中的溶解能力大小;比较 CaCO₃ 在水和 Na₂CO₃ 溶液中的溶解度大小;设计实验方案,促使碳酸钙向溶解方向进行,水垢中含有的 CaSO₄ 转化为 CaCO₃、BaCO₃ 与 BaSO₄ 沉淀的相互转化。

五、面貌一新,以点及面归类研

以沉淀反应为基础的滴定分析法称沉淀滴定法。目前使用最多的是利用生成难溶性银盐的反应进行滴定分析,称为银量法。

新题呈现 (2017 年天津) 用沉淀滴定法快速测定 NaI 等碘化物溶液中 c(I⁻), 滴定的主要步骤:取待测 NaI 溶液 25.00 mL, 加入 25.00 mL 0.1000 mol · L⁻¹ AgNO₃ 溶液 (过量), 使 I⁻ 完全转化为 AgI 沉淀, 加入 NH₄Fe(SO₄)₂ 溶液作指示剂, 用 0.1000 mol · L⁻¹ NH₄SCN 溶液滴定过量的 Ag⁺, 使其恰好完全转化为 AgSCN 沉淀后, 体系出现淡红色, 停止滴定。重复上述操作两次。三次测定数据如下表:

实验序号	1	2	3
消耗 NH ₄ SCN 标准溶液体积/mL	10.24	10.02	9.98

测得 c(I⁻) = ___ mol · L⁻¹。

解析 第 1 次数据有误, 删除。根据 2、3 次得反应的 NH₄SCN 体积为 10.00 mL, 过量的 Ag⁺ 为 1.0 × 10⁻³ mol, $n(\text{I}^-) = 2.5 \times 10^{-3} - 1.0 \times 10^{-3} = 1.5 \times 10^{-3} \text{ mol}$, 测得 $c(\text{I}^-) = 1.5 \times 10^{-3} / (2.5 \times 10^{-3}) = 0.06 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

2018 备考指导 用 K₂CrO₄ 作指示剂, 在中性或微碱性环境中, 用 AgNO₃ 溶液滴定 Cl⁻ 和 Br⁻; 以 NH₄Fe(SO₄)₂ 作指示剂, 用 NH₄SCN 标准溶液直接滴定 Ag⁺; 间接测定 Cl⁻、Br⁻、I⁻、SCN⁻。

(收稿日期: 2017-08-15)