

全国高考理综卷Ⅱ第28题点评

贵州省毕节市民族中学 551700 杨 勋

题目 水中的溶解氧是水生生物生存不可缺少的条件。某课外小组采用碘量法测定学校周边河水中的溶解氧。实验步骤及测定原理如下：

I. 取样、氧的固定

用溶解氧瓶采集水样。记录大气压及水体温度。将水样与 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 碱性悬浊液(含有 KI) 混合,反应生成 $\text{MnO}(\text{OH})_2$,实现氧的固定。

II. 酸化、滴定

将固氧后的水样酸化, $\text{MnO}(\text{OH})_2$ 被 I^- 还原为 Mn^{2+} ,在暗处静置 5 min,然后用标准 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液滴定生成的 I_2 ($2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$)。

回答下列问题：

(1) 取水样时应尽量避免扰动水体表面,这样操作的主要目的是_____。

(2) “氧的固定”中发生反应的化学方程式为_____。

(3) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液不稳定,使用前需标定。配制该溶液时需要的玻璃仪器有烧杯、玻璃棒、试剂瓶和_____;蒸馏水必须经过煮沸、冷却后才能使用,其目的是杀菌、除_____及二氧化碳。

(4) 取 100.00 mL 水样经固氧、酸化后,用 $a \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液滴定,以淀粉溶液作指示剂,终点现象为_____;若消耗 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液的体积为 $b \text{ mL}$,则水样中溶解氧的含量为_____ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

(5) 上述滴定完成时,若滴定管尖嘴处留有气泡会导致测定结果偏_____。(填“高”或“低”)

一、命题意图

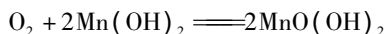
实验要解决的问题是一个实际问题,要求学生能厘清反应原理,熟悉物质性质及操作步骤。

二、题意分析

(1) 理清实验步骤及测定原理

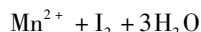
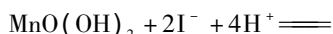
① 取样:记录气压及水温,说明气体的溶解度与压强和温度有关。

② 水中氧的固定:发生的反应为



(2) 滴定测量

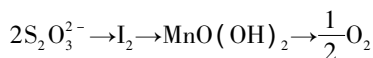
① 固氧后的水样经酸化, $\text{MnO}(\text{OH})_2$ 被 I^- 还原为 Mn^{2+} , I^- 被氧化为 I_2 ,发生的反应:



② $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 与 I_2 的反应是碘量法中的主要反应,以淀粉溶液为指示剂,其反应是:



以上反应中的计量关系:



就是说由 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 的量可以求出水中氧的量。

(3) 题干中须明确的两个问题

① 水中氧的固定中生成的 $\text{MnO}(\text{OH})_2$ 是溶解在水中,还是以沉淀或悬浊液的形式出现?无论是哪一种形式,都不影响氧的固定和测量。

② 固氧后的水样经酸化, $\text{MnO}(\text{OH})_2$ 被 I^- 还原为 Mn^{2+} ,为什么要在暗处静置?这是因为反应中 I^- 被氧化,其氧化产物 I_2 在光照下不稳定,会发生其他副反应,而静置的目的使 $\text{MnO}(\text{OH})_2$ 与 I^- 反应更为充分,所以操作上要求在“暗处静置”,而“静置 5 min”仅从实验原理上理解,它不是本实验要用的计量数据。

三、回答问题

(1) 取样要尽量保持“原汁原味”,取水体表面以下的水样,就能使测定值与实际值一致,或者说避免产生误差。因而,取样时尽量不要扰动水体表面。

(2) 反应的化学方程式见上。

(3) 粗略配制 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液:称取一定量的固体 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 置于烧杯,用量筒取水,将水加入烧杯中,用玻璃棒搅拌以加速溶解,溶解后的溶液转入试剂瓶。在这个粗略配制过程中,加入的水量由 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液浓度及 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 的质量计算而确

定个粗略值,配制出大致浓度的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液,使用前通过标定再知其精确浓度。由于 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 不稳定,易被氧气氧化,在配制 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液时,所需蒸馏水必须经过煮沸以除去水中的 O_2 ,并且煮沸的蒸馏水冷却后才能使用。

(4)教材上讲到淀粉的特征反应:在常温下,淀粉遇碘变蓝。用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液滴定 I_2 时,以淀粉溶液作指示剂,当蓝色刚好褪去时,示为 I_2 全部生成 I^- ,即为反应达到终点。由题中数据进行如下计算:

$$\begin{aligned} 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} &\longrightarrow \frac{1}{2}\text{O}_2 \\ 2 \text{ mol} &\qquad\qquad \frac{1}{2} \text{ mol} \\ a \times b \times 10^{-3} \text{ mol} &\qquad x \\ x &= \frac{1}{4}ab \times 10^{-3} \text{ mol} = \frac{1}{4}ab \times 10^{-3} \times 32 \text{ g} \\ &= 8 \times 10^{-3} ab \text{ g} = 8ab \text{ mg} \end{aligned}$$

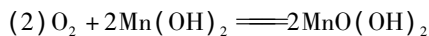
水中溶解氧的含量为:

$$8ab \text{ mg} \div 0.1 \text{ L} = 80 ab \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$$

(5)滴定完成时,若滴定管尖嘴处留有气泡,即气泡代替了 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液,使 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液用量示值偏小,导致测量 I_2 的量偏小,进而使得测定水体中氧的量偏低。

四、答案

(1)使测定值与水体中氧的实际值保持一致,避免产生误差。



(3)量筒 氧气

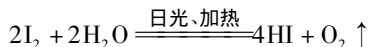
(4)蓝色刚好褪去 $80ab$

(5)低

五、试题探究

(1)氧的固定产物 $\text{MnO}(\text{OH})_2$ 溶解度很小,主要以沉淀形式出现, $\text{MnO}(\text{OH})_2$ 可表示为 $\text{MnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。

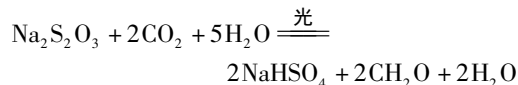
(2)经查由马世昌主编、陕西科学技术出版社2003年出版的《基础化学反应》一书,第323页有 I_2 在光照条件下与 H_2O 的反应:



这个反应的发生,会使水体中氧的测量值增大。因而固氧后的水样酸化,要在暗处进行。

(3)粗配制 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液时,量取蒸馏水用量筒,而不用容量瓶。由于容量瓶只能量取特指的一个体积,而量筒则可量取所需的不同体积。因而粗配溶液时,量取蒸馏水选用量筒而不用容量瓶。

(4)蒸馏水中的 CO_2 对配制 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液的影响,经查上述《基础化学反应》一书第258页, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 与 CO_2 的反应为:



可见蒸馏水经过煮沸,不仅杀菌而防止发生有氧参与的生化反应,还防止了 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 与 O_2 、 CO_2 的反应。

六、试题点评

本题体现了化学学科核心素养的实验探究与创新意识层面,实验问题源自于生活实际问题,设计的问题不深不难,就是用化学测量的方法测量出水中的溶解氧,而测量过程中涉及的主要物质 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 、 KI 、 I_2 学生是熟悉的。题目考查的层次较为基础,考查了学生对实验原理是否清楚、实验设计是否理解、实验过程是否明了、计算能力是否到位等几个层面,第(1)问只要学生能回答出使测定值与实际值接近或避免产生误差均可,第(5)问的设计,不仅考查了学生对误差结果的分析,更是考查了学生是否亲自做过滴定实验。

可以说,本题的选材好,实验过程及问题设计不难,能够有效地训练学生的化学思维及实验能力。至于题中提到的碘量法,学生可不必细抠什么是碘量法,只要能领会利用 I_2 的量来计算其他物质的量,并结合题中告知的 I_2 与 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 的反应,对碘量法有进一步的了解就可以了。实际上,从题目的设计来看,学生对碘量法是否熟悉,不影响学生对问题的回答。

这道题从考查层次上来说不难,但可反思和探究的内容较为丰富,有一定的思维深度和广度,学生答完题后会有“余味无穷”之感。还要说明的是,碘量法是一种常规的分析水中氧的方法,从操作过程来看,这种方法误差较大,因此,目前常用电分析法测定水中氧的含量。而本题采用常规的实验、分析方法,对学生实验能力的考查有着不寻常的效果,就是常说的起点不高,而落点较高,突出了化学学科能力的考查。(收稿日期:2017-07-10)