

再谈高考命题热点——滴定分析

山东省沂水县第二中学 276400 邢瑞斌
山东省临沂市第四中学 276000 李波

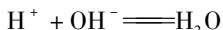
笔者结合 2016 年各地高考试题为例进行分类解析 构建思维模型 使学习能够触类旁通 让思维在陌生中熟悉思路 在迁移中提升能力。

一、酸碱中和滴定

酸碱中和滴定是利用中和反应 用已知浓度的酸(或碱)来测定未知浓度的碱(或酸)的实验方法。

1. 实验原理

以中和反应为基础 强酸强碱滴定实质是:



酸提供的 H^+ 和碱提供的 OH^- 的物质的量相等。

2. 实验装置(如图 1 所示)

3. 模型实例

例 1 取体积相同(均为 0.025 L)的两份

$0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液, 其中一份放在空气中一段时间后 溶液的 pH ____ (填“增大”“减小”或“不变”), 其原因是_____。

用已知浓度的硫酸溶液中和上述两份溶液 若第一份(放在空气中放置一段时间)所消耗硫酸溶液的体积为 V_A , 另一份消耗硫酸溶液的体积为 V_B , 则:

①以甲基橙为指示剂, V_A 与 V_B 的关系是_____;

②以酚酞为指示剂, V_A 与 V_B 的关系是_____。

(已知甲基橙 pH 变色范围为 3.1 ~ 4.4 酚酞

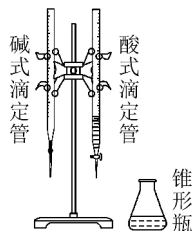


图 1

► 的少量氧气 因为氢气的密度小于水 要自下而上逸出 故可将装置溶液中溶解的氧气带出 A 项错误; A 电极则是铁做阳极 铁是活泼电极 活泼电极作阳极时 阳极材料铁失电子生成亚铁离子, 阴极上氢离子放电 电极反应式为: $2H_2O + 2e^- = H_2 \uparrow + 2OH^-$, 生成氢气和氢氧根离子, 所以能生成氢氧化亚铁白色沉淀 且氢气能防止氢氧化亚铁被氧化而导致实验失败, 则电解液选用 NaCl 溶液不影响实验 故 B 项错误; 阳极应该用铁电极 阴极可以是铁也可以是其它惰性电极 故 C 项错误。答案: D。

点评 用电解原理制备氢氧化亚铁沉淀 关键是电极的选择和生成过程中氢氧化亚铁不被氧化变色。电极不能弄反 电解质溶液中溶解的少量氧气需借助氢气带出。

变式二、图示神似 研究内容发生变化

例 3 有人利用电解原理开发出了一种家用“84”消毒液(有效成分为 NaClO)发生器(构造如图 3) 在制备该消毒液时, a 电极应该连接在电源的____极上; 若两个电极一种是铁、一种是石

墨 则 b 电极材料是____ 该电极上发生的电极反应式为____。电解质溶液选用____ 电解该溶液的总反应式为_____。

解析 根据“84”消毒液的有效成分联想到饱和食盐水的电解, 它制得的 Cl_2 与 NaOH 反应可以生成 NaClO, H_2 通过导气管排出; 因此 a 电极应为阴极, 产生 H_2 ; b 电极应为阳极, 产生 Cl_2 ; 又联想到电解饱和食盐水用到的是惰性电极, 因此 b 电极材料应选用石墨, 不能用铁。电解总反应式可由电解饱和食盐水的反应式和 Cl_2 与 NaOH 反应的反应式相加得到。

答案: 负 石墨 $2Cl^- - 2e^- = Cl_2 \uparrow$ 饱和食盐水 $NaCl + H_2O \xrightarrow{\text{电解}} NaClO + H_2 \uparrow$

通过上述问题的分析, 可以明确两点: 一是处理电化学类问题时, 要遵循电化学基本原理和基本解题思路; 二是注意形异质同或形似质异类的问题, 应从本质上进行思考判别, 以免误入陷阱。

(收稿日期: 2017-01-20)

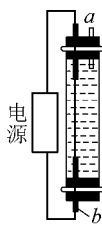
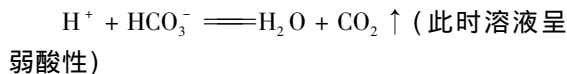
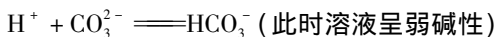


图 3

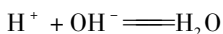
pH 变色范围为 8.2 ~ 10)

解析 NaOH 溶液放置在空气中,因空气中 CO₂ 与 NaOH 反应生成 Na₂CO₃,用 H₂SO₄ 滴定 Na₂CO₃ 溶液,反应可分两个阶段进行:



滴定时选用不同的指示剂,可按不同的反应进行,NaOH 溶液放置在空气中,与空气中 CO₂ 反应生成 Na₂CO₃,使 NaOH 减少,故溶液 pH 减小。

①若选用甲基橙作指示剂,因其 pH 变色范围为 3.1 ~ 4.4,滴定时除发生反应:



在第一份还会发生反应使 CO₃²⁻ 转化成 CO₂ 和 H₂O。

其反应关系为 $2NaOH \xrightarrow{CO_2} Na_2CO_3 \xrightarrow{2H^+} CO_2 \uparrow$ 。

因此,含 Na₂CO₃ 的 NaOH 溶液与不含 Na₂CO₃ 的 NaOH 溶液消耗 H₂SO₄ 的物质的量相同,即 $V_A = V_B$ 。

②若选用酚酞作指示剂,因酚酞 pH 的变色范围为 8.2 ~ 10,滴定时 Na₂CO₃ 与硫酸反应只生成 HCO₃⁻,故含有 Na₂CO₃ 的 NaOH 溶液消耗的 H₂SO₄ 的量较少,即 $V_A < V_B$ 。

所以,中和滴定过程中,选用不同的指示剂,滴定终点的 pH 也可能不同,从而导致发生不同的反应。

答案:减小 NaOH 溶液放置空气中会与空气中的 CO₂ 发生反应,生成弱碱性的 Na₂CO₃,使 NaOH 溶液的浓度降低 $V_A = V_B$ $V_A < V_B$

例 2 (2016·全国卷Ⅲ,题 36 节选) 聚合硫酸铁(PFS)是水处理中重要的絮凝剂,图 2 是以回收废铁屑为原料制备 PFS 的一种工艺流程。

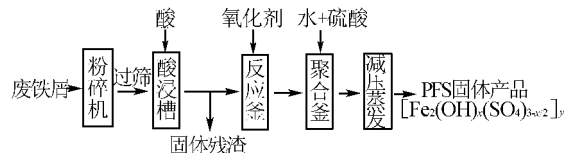


图 2

回答下列问题:(1) ~ (5) 略

(6) 盐基度 B 是衡量絮凝剂絮凝效果的重要指标,定义式为 $B = \frac{3n(OH)}{n(Fe)}$ (n 为物质的量)。为

测量样品的 B 值,取样品 m 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 mol · L⁻¹ 的标准 NaOH 溶液进行中和滴定(部分操作略去,已排除铁离子干扰)。到终点时消耗 NaOH 溶液 V mL。按照上述步骤做空白对照试验,消耗 NaOH 溶液 V_0 mL,已知该样品中 Fe 的质量分数 w ,则 B 的表达式为_____。

试题分析 本题是以回收废铁屑为原料制备 PFS 的一种工艺流程为载体,考查工艺流程方面的问题,主要涉及元素及其化合物的性质、环境保护、压强和沸点的关系、中和滴定的计算等知识,主要考查了考生阅读能力、分析问题、处理问题、解决问题的能力。第(6)小问,根据题意可知,做空白对照试验,消耗 NaOH 溶液 V_0 mL,说明与样品反应的盐酸的物质的量是 $(V_0 - V)c \times 10^{-3}$ mol,所以样品中 $n(OH^-) = (V_0 - V)c \times 10^{-3}$ mol。已知该样品中 Fe 的质量分数为 w ,则 $n(Fe) = \frac{mw}{56}$ mol,因此 B 的表达式为 $B = \frac{3n(OH)}{n(Fe)} = \frac{0.168c(V_0 - V)}{mw}$ 。

参考答案: $\frac{0.168c(V_0 - V)}{mw}$ 。

试题链接:(2014·上海高考)称取 1.840 g 小苏打样品(含少量 NaCl)配成 250 mL 溶液,取出 25.00 mL 用 0.100 0 mol/L 盐酸滴定,消耗盐酸 21.50 mL。

(1) 实验中所需的定量仪器除滴定管、电子天平外,还有_____。

(2) 选甲基橙而不选酚酞作为指示剂的原因是_____。

(3) 样品中 NaHCO₃ 的质量分数为_____(保留 3 位小数)。

解析 要称取 1.840 g 小苏打样品需要电子天平,配制 250 mL 溶液需要 250 mL 容量瓶;盐酸与碳酸氢钠恰好反应时溶液显酸性(二氧化碳溶解),酚酞的变色范围为 8.2 ~ 10.0,选用酚酞作为指示剂,不能确定滴定终点。样品中碳酸氢钠的质量 $m(NaHCO_3) = 0.100 0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 0.02150 \text{ L} \times \frac{250}{25} \times 84 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 1.806 \text{ g}$,因此碳酸氢

钠的质量分数为 $w = 1.806 \text{ g} \div 1.840 \text{ g} = 0.982$ 。

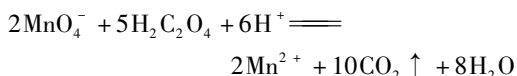
答案:(1) 250 mL 容量瓶 (2) 选用酚酞作为指示剂 不能确定滴定终点 (3) 0.982 或 98.2%

二、氧化还原滴定

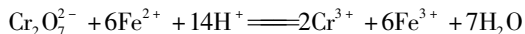
氧化还原滴定是以溶液中氧化剂与还原剂之间的电子转移为基础的一种滴定分析方法。对于不具有氧化性或还原性的物质,也可以进行间接滴定;对没有合适指示剂的还可以返滴定法,与酸碱滴定法相比较,氧化还原滴定法应用更加实用、更加广泛。常见的滴定方法有以下几种:

1. 高锰酸钾法

该法是以具有强氧化能力的高锰酸钾作标准溶液,利用氧化还原滴定原理来测定其他物质的滴定分析方法。由于 KMnO_4 本身具有颜色,因此,滴定时无需另加指示剂,利用酸性 KMnO_4 溶液本身的紫红色是否褪去来指示滴定终点。如,用 KMnO_4 溶液滴定草酸的离子方程式为:



当然,也还有其他一些氧化剂,又如重铬酸钾法测定铁,其反应如下:

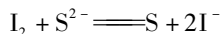


2. 碘量法

碘量法是利用碘的氧化性,碘离子的还原性进行物质含量测定的方法。碘量法分为直接碘量法和间接碘量法两种:

(1) 直接碘量法

直接用 I_2 标准溶液滴定还原性物质。滴定时可用淀粉溶液作指示剂指示终点。如,用直接碘量法测定溶液中 S^{2-} 的含量,离子方程式为

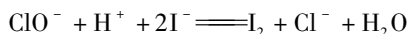


因此,可以用 I_2 标准溶液直接滴定,用淀粉作指示剂。但滴定不能在酸性溶液中进行,否则部分 S^{2-} 将被氧化成 SO_4^{2-} 。

(2) 间接碘量法

对于氧化性的物质,可在一定条件下,用 I^- 还原产生 I_2 ,然后用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液滴定。该法可以用淀粉溶液作指示剂,当溶液由蓝色变成无色,且半分钟内颜色不发生改变时视为到达滴定终点。如用间接碘量法测定漂白粉中的有效氯,在样品的酸性溶液中加入过量 KI ,析出与有效氯

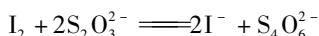
化学计量关系相当的 I_2 ,然后用标准 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液滴定,离子方程式为:



3. 返滴定法

返滴定法就是先加入一定量且过量的标准溶液,待其与被测物质完全反应后再用另一种滴定剂滴定剩余的标准溶液,从而计算被测物质的量,因而返滴定法又称为剩余量滴定法。若滴定反应速率缓慢,滴定固体物质反应不能立即完成或者没有合适的指示剂时,可采用返滴定法进行滴定。

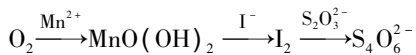
如,在维生素 C (化学式 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$) 的水溶液中加入过量 I_2 溶液,使维生素 C 完全氧化,剩余的 I_2 用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液滴定,可测定溶液中维生素 C 的含量。发生的反应为:



例3 (2016·江苏卷 题18 节选) 过氧化钙 ($\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) 是一种在水产养殖中广泛使用的供氧剂。

(1) ~ (2) 略

(3) 水中溶解氧的测定方法如下:向一定量水样中加入适量 MnSO_4 和碱性 KI 溶液,生成 $\text{MnO}(\text{OH})_2$ 沉淀,密封静置,加入适量稀 H_2SO_4 ,待 $\text{MnO}(\text{OH})_2$ 与 I^- 完全反应生成 Mn^{2+} 和 I_2 后,以淀粉作指示剂,用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液滴定至终点,测定过程中物质的转化关系如下:

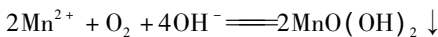


①写出 O_2 将 Mn^{2+} 氧化成 $\text{MnO}(\text{OH})_2$ 的离子方程式:_____。

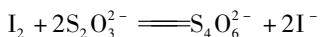
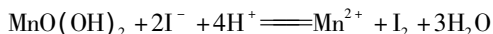
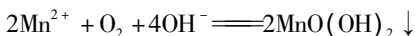
②取加过一定量 $\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 的池塘水样 100.00 mL,按上述方法测定水中溶解氧量,消耗 $0.01000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液 13.50 mL。计算该水样中的溶解氧(用 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 表示),写出计算过程。

试题分析 本题主要考查的制备实验、水中溶解氧含量的测定实验,意在考查考生对物质制备实验和定量分析实验的理解和应用能力。

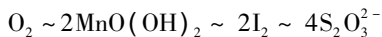
① O_2 将 Mn^{2+} 氧化成 $\text{MnO}(\text{OH})_2$ 的离子方程式为:



②根据

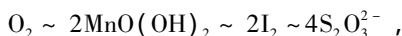


可得关系式:



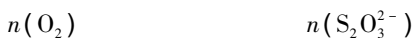
设可得 O_2 的物质的量为 $n(\text{S}_2\text{O}_4^{2-}) = n(\text{O}_2)$,

$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 的物质的量为 $0.01000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 13.50 \times 10^{-3} \text{ L}$ 。



1

4

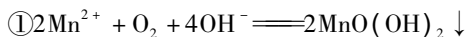


则 $n(\text{O}_2) = 1/4 n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 1/4 \times 0.01000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 13.50 \times 10^{-3} \text{ L} = 3.375 \times 10^{-5} \text{ mol}$,

故水样中的溶解氧 $m(\text{O}_2) = \frac{3.375 \times 10^{-5} \text{ mol} \times 32 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \times 1000 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}}{100.00 \text{ mL} \times 10^{-3} \text{ L} \cdot \text{mL}^{-1}} =$

$10.80 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$

参考答案:



②见分析。

方法归纳 多步连续反应计算的特征是多个化学反应连续发生,起始物与目标物之间存在定量关系。解题时应先写出有关反应的化学方程式,依据方程式找出连续反应的过程中不同反应步骤之间反应物、生成物物质的量的关系,最后确定已知物和目标产物之间的物质的量的关系,列出计算式求解,从而简化运算过程。

具体思维模型:应用有关化学方程式或原子守恒规律找出物质变化过程中已知量与待求量之间的数量关系(即找准关系式),然后列式计算。即:(1)分析题中反应→写出各步反应方程式→根据反应中各物质的计量数关系→确定已知物质与待求物质的物质的量关系式→列比例求解;(2)分析题中反应→根据某元素原子守恒→确定关系式→列比例求解。

例4 (2016·天津卷,题9)水中溶氧量(DO)是衡量水体自净能力的一个指标,通常用每升水中溶解氧气的质量表示,单位mg/L,我国《地表水环境质量标准》规定,生活饮用水源的DO不

能低于5 mg/L。某化学小组同学设计了下列装置(如图3,夹持装置略),测定某河水的DO。

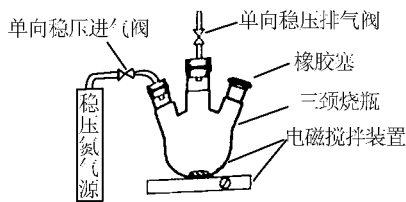
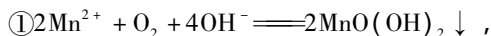


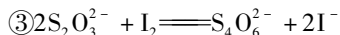
图3

I. 测定原理:碱性条件下, O_2 将 Mn^{2+} 氧化为 $\text{MnO}(\text{OH})_2$:



酸性条件下, $\text{MnO}(\text{OH})_2$ 将 I^- 氧化为 I_2 :

② $\text{MnO}(\text{OH})_2 + \text{I}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (未配平),用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液滴定生成的 I_2 :



II. 测定步骤:

a. 安装装置,检验气密性,充 N_2 排尽空气后,停止充 N_2 。

b. 向烧瓶中加入 200 mL 水样。

c. 向烧瓶中依次迅速加入 1 mL MnSO_4 无氧溶液(过量)、2 mL 碱性 KI 无氧溶液(过量),开启搅拌器,至反应①完全。

d. 搅拌并向烧瓶中加入 2 mL 硫酸无氧溶液,至反应②完全,溶液为中性或弱酸性。

e. 从烧瓶中取出 40.00 mL 溶液,以淀粉作指示剂,用 $0.01000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液进行滴定,记录数据。

f.

g. 处理数据(忽略氧气从水样中的逸出量和加入试剂后水样体积的变化)。

回答下列问题:

(1) 制以上无氧溶液时,除去所用溶剂水中氧的简单操作为_____。

(2) 在橡胶塞处加入水样及有关试剂应选择的仪器是_____。

①滴定管 ②注射器 ③量筒

(3) 搅拌的作用是_____。

(4) 配平反应②的化学方程式,其化学计量数依次为_____。

(5) 步骤 f 为_____。

(6) 步骤 e 中达到滴定终点的标志为 ____。若某次滴定消耗 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液 4.50 mL, 水样的 $\text{DO} = \text{ ____ } \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (保留一位小数)。作为饮用水源, 此次测得 DO 是否达标: ____ (填“是”或“否”)

(7) 步骤 d 中加入硫酸溶液反应后, 若溶液 pH 过低, 滴定时会产生明显的误差。写出产生此误差的原因(用离子方程式表示, 至少写出 2 个) ____。

试题分析 (1) 气体的溶解度随温度的升高而减小, 所以除去水中氧的简单操作是将溶剂水煮沸。

(2) 向封闭式体系中添加液体试剂最宜选择的仪器是注射器。

(3) 搅拌可使溶液混合均匀, 使反应快速完成。

(4) 该反应是氧化还原反应, 依据得失电子守恒、电荷守恒及原子守恒即可完成配平。

(5) 定量实验要求重复进行 2 次 ~ 3 次, 取平均值。

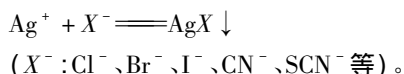
(6) 步骤 e 是向碘 - 淀粉的蓝色溶液中滴加 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液, 达到滴定终点时, 溶液蓝色褪去且半分钟内不变色。根据题中所给的离子方程式可得: $\text{O}_2 \sim 2\text{MnO}(\text{OH})_2 \sim 2\text{I}_2 \sim 4\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, 即 $\text{O}_2 \sim 4\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 。40.00 mL 水样最终消耗 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 的物质的量为 $4.5 \times 10^{-5} \text{ mol}$, 故其中氧气的物质的量为 $1/4 \times 4.5 \times 10^{-5} \text{ mol}$, 质量为 $1/4 \times 4.5 \times 10^{-5} \text{ mol} \times 32 \text{ g/mol} \times 10^3 \text{ mg/g} = 0.36 \text{ mg}$, 则 1L 水样中氧气的质量为 $0.36 \text{ mg} \times 1000/40 = 9.0 \text{ mg}$, 即 $\text{DO} = 9.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} > 5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 作为饮用水源达标。

(7) 若溶液的 pH 过低, 则溶液酸性过强。在酸性条件下, H^+ 能与 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 发生反应生成 SO_2 等; 氧气能将 I^- 氧化, 生成的单质碘能与生成的 SO_2 发生反应, 使实验产生误差。

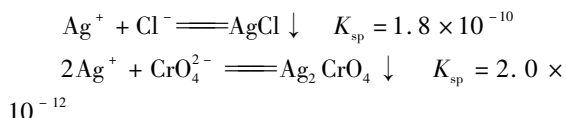
参考答案: (1) 将溶剂水煮沸后冷却 (2) ② (3) 使溶液混合均匀, 快速完成反应 (4) 1 2 A, 1, 1 3 (5) 重复步骤 e 的操作 2 次 ~ 3 次 (6) 溶液蓝色褪去(半分钟内不变色) 9.0 是 (7) $2\text{H}^+ + \text{S}_2\text{O}_3^{2-} = \text{S} \downarrow + \text{SO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$
 $\text{SO}_2 + \text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{I}^-$
 $4\text{H}^+ + 4\text{I}^- + \text{O}_2 = 2\text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ (任写其中 2 个)

三、沉淀滴定

沉淀滴定法是以沉淀反应为基础的一种滴定分析方法, 沉淀反应很多, 但能够用于沉淀滴定的沉淀反应并不多, 因为很多的沉淀的组成不恒定, 或溶解度较大, 或容易形成过饱和溶液, 或达到平衡的速率很慢, 或缺少合适的指示剂等。目前, 比较有实际意义的是生成微溶性银盐的沉淀反应, 以这类反应为基础的沉淀滴定法称为银量法。银量法主要用于 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 CN^- 、 SCN^- 及类卤素等离子的测定。反应原理为:



如: 以 K_2CrO_4 为指示剂, 用 AgNO_3 标准溶液滴定 Cl^- , 反应为:



由于 AgCl 溶解度 ($s(\text{AgCl}) = 1.3 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 小于 Ag_2CrO_4 的 ($s(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 7.9 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), 所以在滴定过程中 AgCl 首先生成沉淀。随着 AgNO_3 溶液的不断加入, AgCl 沉淀的不断析出, 溶液中的 Cl^- 浓度愈来愈小, Ag^+ 浓度相应的愈来愈大, 直至与 CrO_4^{2-} 浓度的乘积超过 Ag_2CrO_4 的溶度积时, 便出现砖红色的 Ag_2CrO_4 沉淀, 借此可以指示滴定的终点。

例 5 (2016 · 全国卷 I, 题 27 节选) 元素铬 (Cr) 在溶液中主要以 Cr^{3+} (蓝紫色)、 $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$ (绿色)、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (橙红色)、 CrO_4^{2-} (黄色) 等形式存在, $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 为难溶于水的灰蓝色固体。

回答下列问题: (1) ~ (2) 略

(3) 在化学分析中采用 K_2CrO_4 为指示剂, 以 AgNO_3 标准溶液滴定溶液中的 Cl^- , 利用 Ag^+ 与 CrO_4^{2-} 生成砖红色沉淀, 指示到达滴定终点。当溶液中 Cl^- 恰好完全沉淀 ($c(\text{Cl}^-) = 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 时, 溶液中 $c(\text{Ag}^+)$ 为 ____ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 此时溶液中 $c(\text{CrO}_4^{2-})$ 等于 ____ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。(已知 Ag_2CrO_4 、 AgCl 的 K_{sp} 分别为 2.0×10^{-12} 和 2.0×10^{-10})。

试题分析 本题是以铬及其化合物为载体的综合性试题, 主要考查化学反应原理方面内容, 涉

及化学反应与现象、化学平衡移动原理、反应热、沉淀滴定与溶度积计算及陌生离子方程式的书写,意在考查学生的综合运用能力、知识迁移和新闻信息加工处理能力及识图能力。第(3)小问,是以 AgNO_3 标准溶液滴定 Cl^- ,通过 K_2CrO_4 为指示剂,出现 Ag_2CrO_4 砖红色不再消失为终点现象的沉淀滴定操作为载体。考查沉淀滴定操作的同时,还重点考查了用沉淀溶解平衡常数计算溶液中离子浓度的大小。当溶液中 Cl^- 完全沉淀时,即 $c(\text{Cl}^-) = 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,根据溶度积常数 $K_{\text{sp}}(\text{AgCl}) = 2.0 \times 10^{-10}$,可得溶液中 $c(\text{Ag}^+) = K_{\text{sp}}(\text{AgCl}) / c(\text{Cl}^-) = 2.0 \times 10^{-10} \div (1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}) = 2.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;则此时溶液中 $c(\text{CrO}_4^{2-}) = K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) / c^2(\text{Ag}^+) = 2.0 \times 10^{-12} \div (2.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})^2 = 5.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

参考答案: 2.0×10^{-5} ; 5×10^{-3} 。

四、配位滴定

配位滴定是利用配位反应进行滴定分析的方法,可用于对金属离子(如 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 等)的含量进行测定,常用到的配位剂为 EDTA (H_2Y^{2-} 或 Y^{4-} 可表示 EDTA 的阴离子)标准溶液。如,与 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 的滴定反应如下: $\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{Y}^{2-} = \text{CuY}^{2-} + 2\text{H}^+$, $\text{Ni}^{2+} + \text{H}_2\text{Y}^{2-} = \text{NiY}^{2-} + 2\text{H}^+$ 。

例6 (2016·浙江卷,题29节选)无水 MgBr_2 可用作催化剂。实验室采用镁屑与液溴为原料制备无水 MgBr_2 ,装置如图4,主要步骤如下:

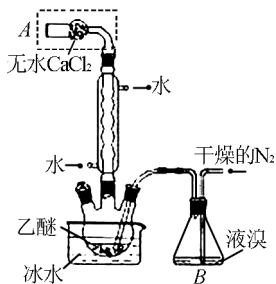


图4

步骤1 三颈瓶中装入 10 g 镁屑和 150 mL 无水乙醚;装置 B 中加入 15 mL 液溴。

步骤2 缓慢通入干燥的氮气,直至溴完全导入三颈瓶中。

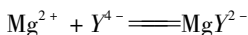
步骤3 反应完毕后恢复至室温,过滤,滤液转移至另一干燥的烧瓶中,冷却至 0°C ,析出晶体,再过滤得三乙醚合溴化镁粗品。

步骤4 常温下用苯溶解粗品,冷却至 0°C ,析出晶体,过滤,洗涤得三乙醚合溴化镁,加热至 160°C 分解得无水 MgBr_2 产品。

已知:① Mg 和 Br_2 反应剧烈放热; MgBr_2 具有强吸水性。

② $\text{MgBr}_2 + 3\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5 \rightleftharpoons \text{MgBr}_2 \cdot 3\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$
请回答:(1)~(4)略

(5)为测定产品的纯度,可用 EDTA (简称为 Y^{4-}) 标准溶液滴定,反应的离子方程式:



①滴定前润洗滴定管的操作方法是_____。

②测定前,先称取 0.2500 g 无水 MgBr_2 产品,溶解后,用 $0.0500 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 EDTA 标准溶液滴定至终点,消耗 EDTA 标准溶液 26.50 mL,则测得无水 MgBr_2 产品的纯度是_____ (以质量分数表示)。

试题分析 本题是以无水 MgBr_2 的制备为载体,考查有关物质制备、分离提纯、定量计算等相关化学实验知识,意在考查学生对实验基本操作、化学实验常用仪器及使用方法,尤其是定量仪器操作的掌握情况。

第(5)小问:①洗涤滴定管的操作方法为:从滴定管上口加入少量标准溶液,倾斜着转动滴定管,使液体润湿内壁,然后从下部放出洗涤液,重复2次~3次。

② $n(\text{EDTA}) = n(\text{MgBr}_2) = 26.50 \text{ mL} \times 0.0500 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 10^{-3} \text{ L} \cdot \text{mL}^{-1} = 0.001325 \text{ mol}$,
 $m(\text{MgBr}_2) = 0.001325 \text{ mol} \times 184 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0.2438 \text{ g}$ 纯度为 $0.2438 / 0.2500 \times 100\% = 97.5\%$

参考答案:①从滴定管上口加入少量标准溶液,倾斜着转动滴定管,使液体润湿内壁,然后从下部放出,重复2~3次 ②97.5%

纵观以上这些试题可以发现,每一个题目的设置都渗透了“以实验为基础”,“定性定量相结合”等化学学科的基本思想,它们除了在创设新情境下,考查基本知识、基本操作和基本原理外,更注重了对实验中提供新信息准确提取吸收,并结合已学酸碱中和滴定知识进行转化整合、加工迁移应用能力的考查。所以,在复习时一定要掌握好中和滴定实验的基础,反思探究滴定分析的操作与注意事项,构建起基本的解题思维模型,这样才能顺利应对看似变幻莫测,实则换汤不换药的高考滴定分析试题。

(收稿日期:2017-01-10)