

例题3 (2017北京卷26题节选)SSCR和NSR技术可有效降低柴油发动机在空气过量条件下的NO_x排放.

(1)SCR(选择性催化还原)工作原理:

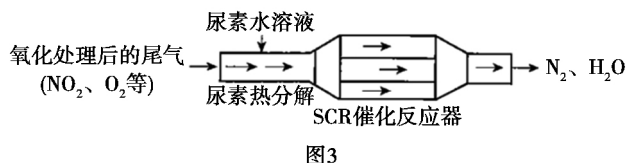


图3

①尿素[CO(NH₂)₂]水溶液热分解为NH₃和CO₂,该反应的化学方程式:_____.

②反应器中NH₃还原NO₂的化学方程式:_____.

(2)NSR(NO_x储存还原)工作原理:

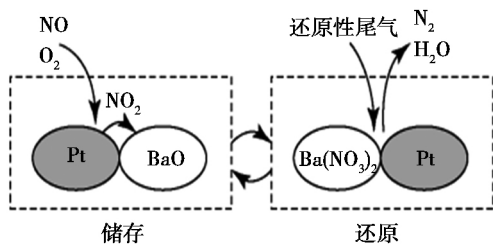
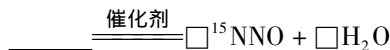


图4

NO_x的储存和还原在不同时段交替进行,如图4所示.

③还原过程中,有时会产生笑气(N₂O).用同位素示踪法研究发现笑气的产生与NO有关.在有氧条件下¹⁵NO与NH₃以一定比例反应时,得到的笑气几乎都是¹⁵NNO.将该反应的化学方程式补充完整:



SCR技术是NH₃催化还原NO₂生成氮气和水,此归中反应2016全国I卷26题已有考查,2017北京卷26题再次考查可见相当热门.③题反应物有¹⁵NO、NH₃和O₂,结合电子守恒与原子守恒可得此反应的化学方程式为3O₂+4¹⁵NO+4NH₃ $\xrightarrow{\text{催化剂}}$ 4¹⁵NNO+6H₂O.③题是对②题的拓展,但原理相似.

综上所述,我们可以利用转化关系图从转化和环保角度用类似的方法分析元素化合物部分的其他元素,大大提高了复习的系统性、深入性、高效性.

参考文献:

[1]曾国琼.促进“观念建构”的化学教与学策略的实践研究——以“氮及其化合物”高三复习课为例[J].中学化学教学参考2016(23):32-36.

酸碱中和滴定原理的迁移、拓展与创新

河北省承德市平泉县第一中学 067500 王永泉

摘要:酸碱中和滴定是中学阶段重要的定量实验之一,在科学实验中占重要地位,它的原理和操作方法可以扩展到氧化还原滴定、沉淀滴定、部分滴定和分步滴定,有利于提高学生的分析能力和动手实践能力.

关键词:沉淀滴定;氧化还原滴定;部分滴定;分步滴定

酸碱中和滴定是历届高考的热点之一.试题不但涉及的知识面广,题型灵活多样,而且能很好地考查学生分析问题、解决问题的能力,有很好的区分度,颇受命题者青睐.在滴定实验中,除酸碱中和滴定外,还有沉淀滴定、氧化还原滴定、双指示剂滴定、部分滴定等,是对酸碱中和滴定原理的迁移、拓展、创新.本文对以上其他滴定实验试题进行归纳总结和例题分析.

一、沉淀滴定

沉淀滴定所使用的指示剂本身也能于滴定剂反应生成沉淀,则滴定剂和被滴定物反应生成的沉淀的溶解度与滴定剂和指示剂反应生成的沉淀的溶解度

相比要_____(填“大”、“小”或“相等”).如用AgNO₃溶液作滴定剂滴定溶液中Cl⁻的含量,常用CrO₄²⁻作指示剂,可见AgCl与Ag₂CrO₄相比,AgCl的溶解度要_____(填“大”、“小”或“相等”).

下表提供了某些难溶性银盐的溶解度数据和颜色.

	AgCl	AgBr	AgCN	Ag ₂ CrO ₄	AgSCN
颜色	白	浅黄	白	砖红	白
溶解度/mol·L ⁻¹	1.3×10 ⁻⁶	7.1×10 ⁻⁷	1.1×10 ⁻⁴	1.3×10 ⁻⁴	1.0×10 ⁻⁶

若用AgNO₃溶液滴定NaSCN溶液,可选用的指

示剂的是()

- A. NaCl B. NaBr C. Na₂CrO₄ D. NaCN

解析 酸碱中和滴定时,开始滴入的标准液酸(或碱)与待测液碱(或酸)反应,当标准液与待测液完全反应后,再滴入的标准液与酸碱指示剂反应而显色.同理,沉淀滴定时,滴定剂应先与被滴定物反应生成沉淀,当滴定剂与被滴定物完全反应后,滴定剂再与指示剂反应生成另一种颜色的沉淀.所以,前者的沉淀先生成,则更难溶,即溶解度要小;而后的沉淀颜色应与前者的沉淀颜色要有明显区别,便于观察是否达到滴定终点.则用 AgNO₃ 溶液作滴定剂滴定溶液中 Cl⁻,用 CrO₄²⁻ 作指示剂时,AgCl 的溶解度要小;而 AgNO₃ 溶液滴定 NaSCN 溶液,指示剂应满足两点:① AgSCN 的溶解度应小于指示剂与 AgNO₃ 生成的沉淀的溶解度;②指示剂与 AgNO₃ 生成的沉淀的颜色与 AgSCN 的颜色要有明显区别.从表中数据和物质颜色可知,只有 Na₂CrO₄ 符合要求.

答案:小,小,C

二、氧化还原滴定

某化工厂排出的废水中含有游离态的氯,通过下面的实验测定其浓度.

①取水样 10.00 mL 于锥形瓶中,加入 10.00mL KI 溶液(足量),充分振荡后,滴入 2~3 滴指示剂.

②取一支滴定管,用蒸馏水洗涤后,注入 0.01mol/L Na₂S₂O₃ 标准溶液,调整液面并记录读数.

③用滴定管中的标准液滴定锥形瓶中的待测液,发生的反应为: I₂ + 2Na₂S₂O₃ = 2NaI + Na₂S₄O₆.

试回答下列问题:

(1) 步骤①中的指示剂为_____

(2) 步骤②中应使用_____ (填酸或碱) 式滴定管

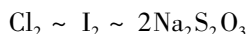
(3) 步骤③中到达滴定终点时的现象是_____,若消耗 Na₂S₂O₃ 标准溶液 20.00mL,则废水中 Cl₂ 的物质的量浓度为_____ mol/L.

(4) 此实验的测定浓度与实际浓度相比_____ (填偏大、偏小或相等).

解析 (1) 依据反应 I₂ → I⁻ 可知应用淀粉作指示剂.

(2) 因为 Na₂S₂O₃ 是强碱弱酸盐,其水溶液显碱性,所以应使用碱式滴定管.

(3) 滴定前,Cl₂ 将 I⁻ 氧化为 I₂,加入淀粉溶液应为蓝色;滴定至终点时,I₂ 全部变为 I⁻,溶液应无色.依据下列关系式进行计算:



$$1\text{mol} \quad 2\text{mol}$$

$$x \quad 0.01\text{mol/L} \times 0.02\text{L} \quad x = 1 \times 10^{-4}\text{mol}$$

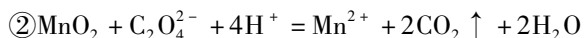
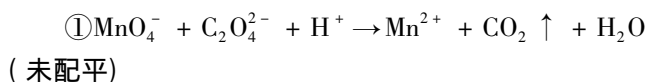
$$c(\text{Cl}_2) = \frac{1 \times 10^{-4}\text{mol}}{0.01\text{L}} = 0.01\text{mol/L}$$

(4) 因为步骤②中滴定管用蒸馏水洗涤后未用待测液润洗,滴定时消耗的 V(NaOH) 增大,所以测定值偏大.

答案:(1) 淀粉溶液;(2) 碱;(3) 溶液由蓝色刚好变为无色,且半分钟内溶液颜色不再变化;0.01;(4) 偏大.

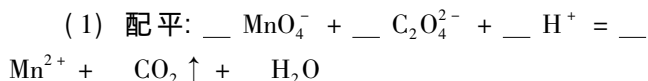
三、分步滴定

已知在酸性条件下,KMnO₄、MnO₂ 均能将草酸钠(Na₂C₂O₄) 氧化:

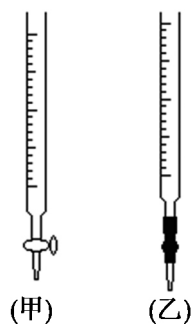


某研究小组为测定某软锰矿中 MnO₂ 的质量分数,准确称取 1.45g 软锰矿样品,加入 2.68g 纯净草酸钠固体,溶于足量的稀硫酸中,充分反应后(杂质不参加反应),过滤、洗涤.将滤液置于锥形瓶中,再用 0.20mol/LKMnO₄ 标准溶液进行滴定,当滴入 20.00mL KMnO₄ 溶液时恰好完全反应.

试回答下列问题:



(2) 0.20mol/LKMnO₄ 标准溶液应置于下图_____



(填“甲”或“乙”)中进行实验.

(3) 达到滴定终点时的现象是_____.

(4) 该软锰矿的纯度为_____%

(5) 下列操作使测定结果偏高的是_____(填序号).

- ①实验前用蒸馏水润洗锥形瓶
- ②过滤后没有洗涤
- ③取用标准液的滴定管未用标准液润洗
- ④滴定前仰视刻度,滴定后俯视刻度

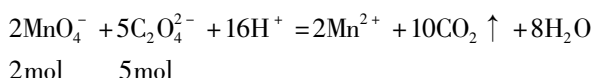
解析 (1) $C_2O_4^{2-}$ 中 C 的化合价为 +3 价, 然后依据化合价升降守恒、电荷守恒进行配平, 化学计量数依次为 2 5 16 2 10 8.

(2) 因为 $KMnO_4$ 溶液具有强氧化性且显酸性, 所以 $KMnO_4$ 标准溶液应置于酸式滴定管中.

(3) 因为 Na^+ 、 K^+ 、 H^+ 、 $C_2O_4^{2-}$ 、 Mn^{2+} 均为无色, MnO_4^- 为紫色, 实验中没有使用指示剂, 所以达到滴定终点时, 溶液应由无色变为紫色.

(4) 实验中 $n(C_2O_4^{2-})_{总} = n(Na_2C_2O_4) = \frac{2.68g}{134g/mol} = 0.02mol$.

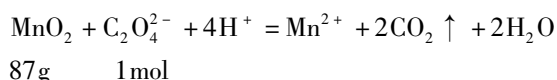
由方程式①计算与 $KMnO_4$ 反应的 $C_2O_4^{2-}$ 的物质的量



$$0.20mol/L \times 0.02L \quad x \quad x = 0.1mol$$

则与 MnO_2 反应的 $n(C_2O_4^{2-}) = 0.02mol - 0.01mol = 0.01mol$

由方程式②计算与 $C_2O_4^{2-}$ 反应的 MnO_2 的物质的量



$$y \quad 0.01mol \quad y = 0.87g$$

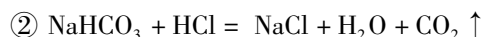
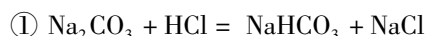
则该软锰矿的纯度为 $\frac{0.87}{1.45} \times 100\% = 60\%$

(5) ①无影响; ③导致滴定管内标准液的浓度降低, 消耗标准液的体积偏大, 与 MnO_2 反应的 $C_2O_4^{2-}$ 的物质的量偏小, 即 MnO_2 的物质的量偏小, 使测定结果偏低; ②④消耗标准液的体积偏小, 与 MnO_2 反应的 $C_2O_4^{2-}$ 的物质的量偏大, 即 MnO_2 的物质的量偏大, 使测定结果偏高.

答案: (1) 2 5 16 2 10 8; (2) 甲; (3) 溶液由无色刚好变为紫色, 且半分钟内颜色不再变化; (4) 60%; (5) ②④

四、双指示剂滴定

用 0.20 mol/L 稀盐酸滴定 20mL Na_2CO_3 和 $NaHCO_3$ 混合溶液中 Na_2CO_3 和 $NaHCO_3$ 的物质的量浓度, 已知 Na_2CO_3 和盐酸的反应过程认为按如下两步依次进行的:



(1) 比较分析甲基橙、石蕊、酚酞三种指示剂的变色范围和颜色变化, 则该滴定实验应先加入_____作指示剂, 滴定至溶液由_____色刚好变为_____色

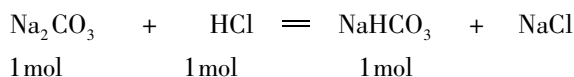
为止, 发生反应的离子方程式为_____.

(2) 然后应加入_____作指示剂, 继续滴定至溶液由_____色刚好变_____色为止, 发生反应的离子方程式为_____.

(3) 在滴定过程中溶液的 pH 变化与所加盐酸的体积如图所示. 则原混合溶液中的 Na_2CO_3 物质的量浓度为_____, $NaHCO_3$ 物质的量浓度为_____.

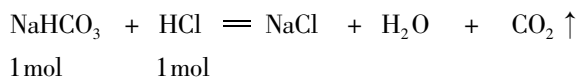
解析 选择指示剂主要从以下三方面考虑: ①变色要明显、灵敏②变色范围越窄, 误差越小越好③变色范围尽可能与所生成的溶液的酸碱性范围一致. 由题意可知, 向原混合溶液中逐滴加入 HCl 至 Na_2CO_3 恰好完全反应生成 $NaHCO_3$ 时, 第一次滴定完成. 原溶液中的 $NaHCO_3$ 没有参加反应, 此时溶液中的溶质只有 $NaHCO_3$ 和 $NaCl$, 溶液显碱性, 该过程应使用酚酞作指示剂; 当继续滴加 HCl 至 $NaHCO_3$ 完全反应时, 第二次滴定完成, 溶液中的溶质只有 $NaCl$, 但生成的 CO_2 有一部分在溶液中, 使溶液显酸性, 该过程应使用甲基橙作指示剂.

依据方程式①②进行计算:



$$x \quad 0.20 \text{ mol/L} \times 0.015L \quad y$$

$$x = 0.003mol \quad y = 0.003mol$$



$$z \quad 0.20 \text{ mol/L} \times 0.02L$$

$$z = 0.004mol$$

则原溶液中 $n(NaHCO_3) = 0.001mol$

则原溶液中 $c(Na_2CO_3) = \frac{0.003mol}{0.02L} = 0.15mol/L$

$c(NaHCO_3) = \frac{0.001mol}{0.02L} = 0.05mol/L$

答案 (1) 酚酞 红色 $H^+ + CO_3^{2-} = HCO_3^-$;

(2) 甲基橙, 黄色, 橙色 $H^+ + HCO_3^- = H_2O + CO_2 \uparrow$

(3) 0.15mol/L 0.05mol/L

从以上例题可以看出: 其它滴定实验均是酸碱中和和滴定实验的迁移, 解题时应将题中信息与已知知识进行联想、类比、灵活运用. 要根据不同的滴定实验选择不同的仪器、指示剂、操作过程进行实验分析和计算.

参考文献:

[1] 卢国锋, 王丽秋. 酸碱中和滴定知识体系的拓展应用 [J]. 中学化学 2010(3): 13-15.

[2] 李晓峰. 酸碱中和滴定考点大透视 [J]. 高中数理化, 2015(5): 45-4.