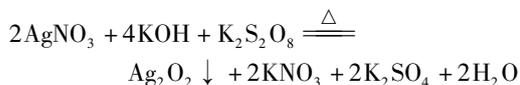


例析江苏高考化学综合计算题的命题特点

江苏省兴化市文正实验学校 225700 谭仁满 杨学军

江苏高考化学计算题考查热点: I 以 N_A 为载体的计算; II 守恒计算,如质量守恒、电量守恒等; III 多步反应的计算寻找计量关系,多见于氧化还原反应; IV 反应热和盖斯定律; V 化学平衡常数和用化学平衡常数计算反应物的转化率等。

例 1 (2011 年) Ag_2O_2 是银锌碱性电池的正极活性物质,可通过下列方法制备:在 KOH 加入适量 $AgNO_3$ 溶液,生成 Ag_2O 沉淀,保持反应温度为 $80^\circ C$,边搅拌边将一定量 $K_2S_2O_8$ 溶液缓慢加到上述混合物中,反应完全后,过滤、洗涤、真空干燥得到固体样品。化学方程式为:



回答下列问题:

(1) 上述制备过程中,检验洗涤是否完全的方法是_____。

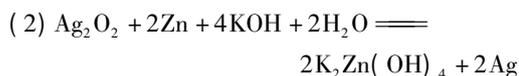
(2) 银锌碱性电池的电解质溶液为 KOH 溶液,电池放电时正极的 Ag_2O_2 转化为 Ag,负极的 Zn 转化为 $K_2Zn(OH)_4$,写出该电池反应方程式:_____。

(3) 准确称取上述制备的样品(设仅含 Ag_2O_2 和 Ag_2O) 2.558 g,在一定的条件下完全分解为 Ag 和 O_2 ,得到 224.0 mL O_2 (标准状况)。计算样品中 Ag_2O_2 的质量分数(计算结果精确到小数点后两位)。

解析 该题是以“银锌碱性电池正极活性物质 Ag_2O_2 的制备和含量分析”为载体而设计的综合性计算题。试题涉及检验洗涤是否完全的方法、银锌碱性电池反应方程式的书写、样品中 Ag_2O_2 的质量分数的测定计算等内容,考查学生化学原理的掌握程度、化学实验操作技能和化学计算技能的应用能力。该题将对学化学计算技能的考查置于具有真实应用的背景中,充分体现了化学计算服务于化学问题解决的基本观点,引导中学化学教学重视化学计算在解决化学实际问题中应用的教学。

参考答案:(1) 取少许最后一次洗涤滤液,滴

入 1~2 滴 $Ba(NO_3)_2$ 溶液,若不出现白色浑浊,表示已洗涤完全(或取少许最后一次洗涤滤液,滴入 1~2 滴酚酞溶液,若溶液不显红色,表示已洗涤完全)



$$(3) n(O_2) = \frac{224.0 \text{ mL}}{22.4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \times 1000 \text{ mL} \cdot \text{L}^{-1}} = 1.000 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

设样品中 Ag_2O_2 的物质的量为 x , Ag_2O 的物质的量为 y

$$248 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \times x + 232 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \times y = 2.588 \text{ g}$$

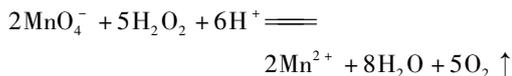
$$x + \frac{1}{2}y = 1.000 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

$$x = 9.500 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$y = 1.000 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$w(Ag_2O_2) = \frac{m(Ag_2O_2)}{m(\text{样品})} = \frac{9.500 \times 10^{-3} \text{ mol} \times 248 \text{ g/mol}}{2.588 \text{ g}} = 0.91$$

例 2 (2012 年) 硫酸钠-过氧化氢加合物 ($xNa_2SO_4 \cdot yH_2O_2 \cdot zH_2O$) 的组成可通过下列实验测定:①准确称取 1.7700 g 样品,配制成 100 mL 溶液 A。②准确量取 25.00 mL 溶液 A,加入盐酸酸化的 $BaCl_2$ 溶液至沉淀完全,过滤、洗涤、干燥至恒重,得到白色固体 0.5825 g。③准确量取 25.00 mL 溶液 A,加入适量稀硫酸酸化后,用 $0.02000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $KMnO_4$ 溶液滴定至终点,消耗 $KMnO_4$ 溶液 25.00 mL。 H_2O_2 与 $KMnO_4$ 反应的离子方程式如下:



(1) 已知室温下 $BaSO_4$ 的 $K_{sp} = 1.1 \times 10^{-10}$,欲使溶液中 $c(SO_4^{2-}) \leq 1.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,应保持溶液中 $c(Ba^{2+}) \geq$ _____ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

(2) 上述滴定不加稀硫酸酸化, MnO_4^- 被还原成 MnO_2 ,其离子方程式为:_____。

(3) 通过计算确定样品的组成(写出计算过程)。

解析 本题属于物质组成分析与综合计算题,既运用元素原子守恒进行推理计算,又利用氧化还原滴定进行分析;兼有溶度积常数的计算,但非常简单,同时还考查了陌生氧化还原反应中离子方程式的正确书写。

这样的考题既重视考查考生对中学化学课程的学习水平,又关注对考生进入高等学校继续学习潜力的评价。

参考答案: (1) 1.1×10^{-4}
 (2) $2\text{MnO}_4^- + 3\text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{O}_2 \uparrow + 2\text{OH}^-$
 (3) $n(\text{BaSO}_4) = 0.5825 \text{ g} / 233 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 2.50 \times 10^{-3} \text{ mol}$
 $n(\text{H}_2\text{O}_2) = \frac{5}{2} \times 0.0200 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 25.00 \text{ mL} \times 10^{-3} \text{ L} \cdot \text{mL}^{-1} = 1.25 \times 10^{-3} \text{ mol}$
 $m(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 142 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \times 2.50 \times 10^{-3} \text{ mol} = 0.355 \text{ g}$
 $m(\text{H}_2\text{O}_2) = 34 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \times 1.25 \times 10^{-3} \text{ mol} = 0.0425 \text{ g}$
 $n(\text{H}_2\text{O}) = (1.7700 \text{ g} \times 25.00 \text{ mL} / 100 \text{ mL} - 0.355 \text{ g} - 0.0425 \text{ g}) / 18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 2.5 \times 10^{-3} \text{ mol}$
 $x:y:z = n(\text{Na}_2\text{SO}_4) : n(\text{H}_2\text{O}_2) : n(\text{H}_2\text{O}) = 2:1:2$

硫酸钠 - 过氧化氢加合物的化学式为: $2\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

例 3 (2013 江苏第 18 题) 硫酸镍铵 $[(\text{NH}_4)_x\text{Ni}_y(\text{SO}_4)_m \cdot n\text{H}_2\text{O}]$ 可用于电镀、印刷等领域。某同学为测定硫酸镍铵的组成,进行如下实验: ①准确称取 2.3350 g 样品,配制成 100.00 mL 溶液 A; ②准确量取 25.00 mL 溶液 A,用 $0.04000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 EDTA ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$) 标准溶液滴定其中的 Ni^{2+} (离子方程式为 $\text{Ni}^{2+} + \text{H}_2\text{Y}^{2-} = \text{NiY}^{2-} + 2\text{H}^+$),消耗 EDTA 标准溶液 31.25 mL; ③另取 25.00 mL 溶液 A,加足量的 NaOH 溶液并充分加热,生成 NH_3 56.00 mL(标准状况)。

(1) 若滴定管在使用前未用 EDTA 标准溶液润洗,测得的 Ni^{2+} 含量将____(填“偏高”、或“偏低”或“不变”)。

(2) 氨常用____检验,现象是____。

(3) 通过计算确定硫酸镍铵的化学式(写出计算过程)。

解析 该题涉及络合滴定误差的分析,未用标准溶液润洗的后果是:由于管壁上沾有水珠,则标准溶液浓度变小,所以消耗的标准溶液体积偏大,则 Ni^{2+} 含量偏高;

氨是中学阶段唯一的碱性气体,用湿润的红色石蕊试纸来检验;

这些考点都是中学化学常识,这样的考题既关注普通高中课程改革实践的实际情况,又能发挥高考命题的导向作用,有力地指导新课程的课堂教学改革。

确定硫酸镍铵的化学式时,各个击破,由电荷守恒计算硫酸根离子,最后由质量守恒计算结晶水的物质的量。

参考答案: (1) 偏高 (2) 湿润的红色石蕊试纸 试纸颜色由红变蓝

(3) $n(\text{Ni}^{2+}) = 0.04000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 31.25 \text{ mL} \times 10^{-3} \text{ L} \cdot \text{mL}^{-1} = 1.250 \times 10^{-3} \text{ mol}$
 $n(\text{NH}_4^+) = 56.00 \text{ mL} \times 10^{-3} \text{ L} \cdot \text{mL}^{-1} / 22.4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} = 2.500 \times 10^{-3} \text{ mol}$
 $n(\text{SO}_4^{2-}) = \frac{2n(\text{Ni}^{2+}) + n(\text{NH}_4^+)}{2} = \frac{2 \times 1.25 \times 10^{-3} \text{ mol} + 2.500 \times 10^{-3} \text{ mol}}{2} = 2.500 \times 10^{-3} \text{ mol}$
 $m(\text{Ni}^{2+}) = 59 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \times 1.250 \times 10^{-3} \text{ mol} = 0.07375 \text{ g}$
 $m(\text{NH}_4^+) = 18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \times 2.500 \times 10^{-3} \text{ mol} = 0.04500 \text{ g}$
 $m(\text{SO}_4^{2-}) = 96 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \times 2.500 \times 10^{-3} \text{ mol} = 0.2400 \text{ g}$
 $n(\text{H}_2\text{O}) = \frac{2.3350 \text{ g} \times \frac{25.00 \text{ mL}}{100.00 \text{ mL}} - 0.07375 \text{ g} - 0.04500 \text{ g} - 0.2400 \text{ g}}{18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 1.250 \times 10^{-2} \text{ mol}$
 $x:y:m:n = n(\text{NH}_4^+) : n(\text{Ni}^{2+}) : n(\text{SO}_4^{2-}) : n(\text{H}_2\text{O}) = 2:1:2:10$
 硫酸镍铵的化学式为 $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
 (收稿日期: 2013 - 09 - 13)