

# 金属与硝酸反应的典型计算题例析

江苏省南京市江宁高级中学 211100 颜桂芹

金属与硝酸反应时,金属被氧化成金属阳离子,硝酸被还原为低价氮的化合物。在反应过程中存在两个守恒:①电子守恒,即金属失去的电子数一定等于硝酸还原为低价氮的化合物时获得的电子数。②原子守恒,即参加反应的  $\text{HNO}_3$  的物质的量等于生成的硝酸盐中所含有的  $\text{NO}_3^-$  的物质的量与低价氮的化合物中所含 N 原子的物质的量之和。上述两个守恒是解答金属与硝酸反应计算题的基础,灵活运用上述两个守恒规律,往往能使复杂问题简单化,对于快速、准确地解这类题型有很大帮助。

## 一、确定还原产物的化合价或化学式

例1 当锌与某浓度的硝酸反应时,若参加反应的锌与硝酸的物质的量之比为 2:5,则还原

产物可能是( )。

- A.  $\text{N}_2\text{O}$  B.  $\text{NO}$  C.  $\text{NO}_2$  D.  $\text{NH}_4\text{NO}_3$

解析 设 Zn 和  $\text{HNO}_3$  的物质的量分别为 2mol 和 5mol,反应中 2 mol Zn 失去  $4 \text{ mol e}^-$ ,生成  $2 \text{ mol Zn}(\text{NO}_3)_2$ ,则还原产物中  $n(\text{N}) = n(\text{NNO}_3) - 2n(\text{Zn}(\text{NO}_3)_2) = 5 \text{ mol} - 2 \times 2 \text{ mol} = 1 \text{ mol}$ ,由电子转移守恒可知,还原产物中 N 的化合价应为 +1。 $\text{N}_2\text{O}$  中 N 的化合价为 +1,故 A 符合要求。由于  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  中 N 的平均化合价为:  $\frac{(-3) + (+5)}{2} = +1$ ,故 D 也符合题意。答案应为 A 和 D。

## 二、计算反应中消耗硝酸的量或物质的量浓度

例2 把 14.4 g 铁粉投入 80 mL 某浓度的硝

► (1) 若步骤 3 加入氨水产生沉淀时,溶液的  $\text{pH} = 2.0$ ,则溶液中  $c(\text{Fe}^{3+}) = \underline{\hspace{2cm}}$ 。

(已知室温下  $K_{\text{sp}}[\text{Fe}(\text{OH})_3] = 2.6 \times 10^{-39}$ )

(2) 步骤 3 若未除去  $\text{Fe}^{3+}$ ,则测得的  $\text{Cu}^{2+}$  的物质的量将      (填“偏高”“偏低”或“不变”)。

(3) 计算试样中  $\text{Cu}_2\text{S}$  和  $\text{CuS}$  的质量分数(写出计算过程)。

解析 本题以铜的硫化物制备金属铜并测定试样中  $\text{Cu}_2\text{S}$  和  $\text{CuS}$  的质量分数设置综合实验题,考查了难溶电解质的溶度积的计算、氧化还原反应原理及规律、滴定原理及其应用、滴定误差分析和以物质的量为中心的计算,并以新信息考查学生的综合能力。

问题(1) 由溶液的  $\text{pH} = 2.0$  得  $c(\text{H}^+) = 10^{-2} \text{ mol/L}$ ,由  $K_w$  计算出  $c(\text{OH}^-) = 10^{-12} \text{ mol/L}$ ,直接根据  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  的  $K_{\text{sp}}$  计算:  $K_{\text{sp}}[\text{Fe}(\text{OH})_3] = c(\text{Fe}^{3+}) \cdot c^3(\text{OH}^-)$  得  $c(\text{Fe}^{3+}) = 2.6 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 。

问题(2) 步骤 3 若未除去  $\text{Fe}^{3+}$ ,因  $\text{Fe}^{3+}$  的氧化性大于  $\text{Cu}^{2+}$ ,加入 KI 则  $\text{I}^-$  优先与  $\text{Fe}^{3+}$  发生  $2\text{Fe}^{3+} + 2\text{I}^- \rightleftharpoons 2\text{Fe}^{2+} + \text{I}_2$ ,再与  $\text{Cu}^{2+}$  发生  $2\text{Cu}^{2+} + 4\text{I}^- \rightleftharpoons 2\text{CuI} \downarrow + \text{I}_2$ ,增大了消耗  $\text{I}^-$  物质的量,所以测得  $\text{Cu}^{2+}$  的物质的量将偏大。

问题(3) 可根据 Cu 原子守恒和得失电子守恒进行计算。设样品中  $\text{Cu}_2\text{S}$  物质的量为  $x$ , $\text{CuS}$  物质的量为  $y$ ,则由关系式  $2\text{Cu}^{2+} \sim \text{I}_2 \sim 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  得  $n(\text{Cu}^{2+}) = n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 0.05000 \text{ mol/L} \times 14.00 \times 10^{-3} \text{ L} = 7.000 \times 10^{-4} \text{ mol}$ ,由铜原子守恒得  $(2x + y) (25 \text{ mL} \div 250 \text{ mL}) = 7.000 \times 10^{-4} \text{ mol}$ ;由步骤(1)可知铜和硫失去的电子总数等于锰得到的电子总数得  $2x + 8(x + y) = 0.1200 \text{ mol/L} \times 0.1 \text{ L} \times 5 - 0.1000 \text{ mol/L} \times 0.016 \text{ L} \times (250 \text{ mL} \div 25 \text{ mL})$ ,联立方程组解得:  $x = 2.000 \times 10^{-3} \text{ mol}$ , $y = 3.000 \times 10^{-3} \text{ mol}$ ,则样品中  $\text{Cu}_2\text{S}$  的质量分数为:  $2.000 \times 10^{-3} \text{ mol} \times 160 \text{ g/mol} \div 0.7500 \text{ g} \times 100\% = 42.7\%$  样品中  $\text{CuS}$  的质量分数为:  $3.000 \times 10^{-3} \text{ mol} \times 96 \text{ g/mol} \div 0.7500 \text{ g} \times 100\% = 38.4\%$  ,

参考答案: (1)  $2.6 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$  (2) 偏大 (3) 42.7% 38.4%

以铜及其化合物的性质为题材也主要考查物质的结构与性质、化学基本概念及反应原理的应用、化学实验综合、计算等知识,仍在课本和考试要求范围之内,所以只要掌握基础知识,形成一定的基本技能和应用迁移能力,就可正确解决,获得成功。  
(收稿日期:2016-03-15)

酸中充分反应后剩余固体 3.2 g,产生 NO<sub>2</sub> 和 NO 的混合气体 3584 mL(已折算成标准状况)。则原硝酸溶液的物质的量浓度为( )。

- A. 3.5 mol · L<sup>-1</sup>                      B. 4.5 mol · L<sup>-1</sup>  
C. 7.0 mol · L<sup>-1</sup>                      D. 9.0 mol · L<sup>-1</sup>

解析 铁粉剩余,说明氧化产物为 Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 反应的铁的物质的量为  $n(\text{Fe}) = \frac{14.4 \text{ g} - 3.2 \text{ g}}{56 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0.2 \text{ mol}$   $n(\text{NO}_2 \text{ 和 NO 的混合气体}) = \frac{3.584 \text{ L}}{22.4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0.16 \text{ mol}$ , 则  $n(\text{HNO}_3) = 2n(\text{Fe}(\text{NO}_3)_2) + n(\text{NO}_2 \text{ 和 NO 的混合气体}) = 2 \times 0.2 \text{ mol} + 0.16 \text{ mol} = 0.56 \text{ mol}$ ,  $c(\text{HNO}_3) = \frac{0.56 \text{ mol}}{0.08 \text{ L}} = 7.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。故答案应为 C。

三、确定金属的耗用量

例 3 1 L 稀硝酸和稀硫酸的混合液中,硝酸和硫酸的物质的量浓度均为 0.1 mol · L<sup>-1</sup>。若向混合溶液中加入足量的铜粉,则最多能溶解铜粉的质量为( )。

- A. 2.4 g    B. 3.2 g    C. 7.2 g    D. 9.6 g

解析 当金属与稀硝酸和稀硫酸组成的混合溶液反应时,应当用离子方程式来计算有关的量。铜与稀硝酸和稀硫酸组成的混合溶液反应的离子方程式为:  $3\text{Cu} + 2\text{NO}_3^- + 8\text{H}^+ = 3\text{Cu}^{2+} + 2\text{NO} \uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$ , 由题意可知  $n(\text{NO}_3^-) = 0.1 \text{ mol}$   $n(\text{H}^+) = 0.1 \text{ mol} + 2 \times 0.1 \text{ mol} = 0.3 \text{ mol}$ 。故 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 过量,应根据  $n(\text{H}^+)$  来计算铜粉的质量,  $m(\text{Cu}) = \frac{3 \times 0.3 \text{ mol}}{8} \times 64 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 7.2 \text{ g}$ 。答案应为 C。

四、计算还原产物中各组分的物质的量比或体积比

例 4 一定量的铜与一定量的某浓度的硝酸恰好完全反应,产生 NO 和 NO<sub>2</sub> 两种气体,已知反应中被还原的 HNO<sub>3</sub> 占 HNO<sub>3</sub> 总量的 1/3,则还原产物中 NO 和 NO<sub>2</sub> 的物质的量之比为( )。

- A. 1:1    B. 1:2    C. 2:3    D. 2:1

解析 设 HNO<sub>3</sub> 的总物质的量为 3 mol,则被还原的 HNO<sub>3</sub> 为 1 mol,即  $n(\text{NO}) + n(\text{NO}_2) = 1 \text{ mol}$  ①,与 Cu<sup>2+</sup> 结合的 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 的物质的量为 2 mol,即  $n(\text{Cu}^{2+}) = 1 \text{ mol}$ 。根据得失电子守恒可

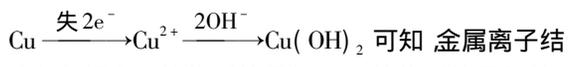
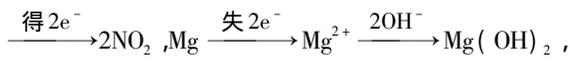
知  $2n(\text{Cu}^{2+}) = 3n(\text{NO}) + n(\text{NO}_2) = 2 \text{ mol}$  ②,将 ①、② 联立得:  $n(\text{NO}) = 0.5 \text{ mol}$ ,  $n(\text{NO}_2) = 0.5 \text{ mol}$ 。则  $n(\text{NO}) : n(\text{NO}_2) = 1:1$  答案应为 A。

五、金属与硝酸反应后,再加入其它物质的综合计算

例 5 铜和镁的合金 4.6 g 完全溶于浓硝酸中,若反应中硝酸被还原只产生 4480 mL NO<sub>2</sub> 气体和 336 mL 的 N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 气体(都已折算到标准状况),在反应后的溶液中加入足量的氢氧化钠溶液,生成沉淀的质量为( )。

- A. 9.02 g    B. 8.51 g    C. 8.26 g    D. 7.04 g

解析 将 N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 折算成 NO<sub>2</sub>,则  $n(\text{NO}_2) = \frac{4.48 \text{ L} + 2 \times 0.336 \text{ L}}{22.4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0.23 \text{ mol}$ 。由关系式  $2\text{HNO}_3$



可知,金属离子结合氢氧根离子的物质的量与 NO<sub>2</sub> 的物质的量相等,即  $n(\text{OH}^-) = 0.23 \text{ mol}$  则  $m(\text{沉淀}) = m(\text{合金}) + m(\text{OH}^-) = 4.6 \text{ g} + 0.23 \text{ mol} \times 17 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 8.51 \text{ g}$ 。故答案应为 B。

六、计算还原产物的平均相对分子质量

例 6 若 25.6 g 铜跟一定量的浓硝酸反应,铜消耗完时,共产生气体 11.2 L(标准状况)。则所消耗的硝酸的物质的量是 \_\_\_\_\_,所得气体的平均相对分子质量是 \_\_\_\_\_。

解析 铜跟浓硝酸反应还原产物为 NO<sub>2</sub>,随着反应的进行,硝酸浓度不断减小,还原产物变为 NO,故所得 11.2 L 气体应是 NO<sub>2</sub> 与 NO 的混合气体,且  $n(\text{NO}_2, \text{NO 的混合气体}) = \frac{11.2 \text{ L}}{22.4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}}$

$$= 0.5 \text{ mol}。n(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2) = n(\text{Cu}) = \frac{25.6 \text{ g}}{64 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0.4 \text{ mol}$$

则所消耗的硝酸的物质的量  $n(\text{HNO}_3) = 2n(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2) + n(\text{NO}_2, \text{NO 的混合气体}) = 2 \times 0.4 \text{ mol} + 0.5 \text{ mol} = 1.3 \text{ mol}$ 。

设  $n(\text{NO}_2) = x \text{ mol}$ ,则  $n(\text{NO}) = (0.5 - x) \text{ mol}$ ,由电子守恒可知  $x + 3 \times (0.5 - x) = 2 \times 0.4$ ,解得:  $x = 0.35$ 。则所得气体的平均相对分子质量为:  $46 \times 0.35 + 30 \times (0.5 - 0.35) / 0.5 = 41.2$ 。

(收稿日期:2016-03-15)