

分析与解答

2-1 固体混合物的分离方法常常用于化合物的定性与定量分析上, 本题要求同学们通过分析沉淀的组成离子性质, 结合基本的元素化学知识解答。

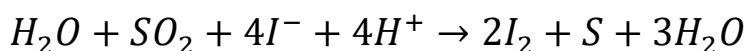
(1) CaCO_3 和 CaC_2O_4 的 K_{sp} 接近, 但 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 是比 CH_3COOH 更强的酸, H_2CO_3 是比 CH_3COOH 更弱的酸, 因此 CaCO_3 可以溶于 CH_3COOH 而 CaC_2O_4 不能。

(2) 两种沉淀也具有相近的 k_{sp} , 但 CrO_4^{2-} 是比 SO_4^{2-} 更强的碱, 因此可以用硝酸或盐酸使 BaCrO_4 溶解。

(3) Zn^{2+} 具有两性, 可以和 OH^- 形成配离子而 Ni^{2+} 不可, 故可使用 NaOH 分离这两者的混合物。

(4)(5) 同学们可以通过基本的元素化学知识解题: AgCl 溶于氨水而 AgI 不溶。 ZnS 溶于强酸, HgS 是极难溶的沉淀。据此, (4) 选用氨水使 AgCl 溶解, (5) 选用盐酸或硝酸使 ZnS 溶解。

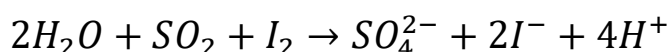
2-2 题目中涉及的化学物质只有四种: H^+ 、 H_2O 、 KI 和 SO_2 。首先通入 SO_2 , 溶液变黄, 不难推测产生了碘单质, 发生了氧化还原反应, SO_2 氧化了 KI , 那么 SO_2 本身应该被还原(为什么?)。注意题文“溶液变黄并出现混浊”, 只有 SO_2 的还原产物—— S 单质能使溶液变浑。因此第一个反应是



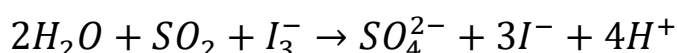
或



继续通 SO_2 ，黄色消失，碘单质被消耗，是被继续氧化了吗？基本的电化学知识告诉我们这不可能。应当是随着上述反应中酸的消耗，电极电势发生了改变，碘单质成为氧化剂，氧化 SO_2 (SO_2 相对于硫单质是更好的还原剂)，反应为

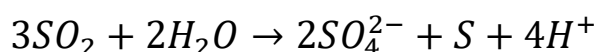


或



注意：溶液混浊与否和有色与否是两个概念。题目所述“溶液变为无色”指的是黄色消失，并不是溶液变澄清，沉淀并没有消失。有部分同学错误地将无色理解为了澄清，导致后面解题失误，这是命题者设计的很好的一个考查点。

总反应就是 SO_2 的歧化反应， KI (或 I_2/I^- 电对) 作为催化剂使反应速率加快：

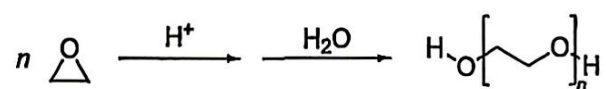


2-3-1 考查聚合物单体的判断。显然，只有单体是乙二醇的高分子才是聚乙二醇。对于聚合物单体的判断应当是高考水平的问题，同学们应当很容易判断出答案是 A。

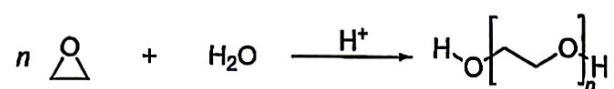
2-3-2 简单的“现象解释”题，要求同学们秉持“结构决定性质”的思想，从化合物的结构出发解释化合物的有关性质。此题的思路是比较明显的，保持水分显然与聚乙二醇和水分子之间的氢键有关，这也是相对分子质量极大的高分子可溶的原因。

2-3-3 要求同学写出聚合反应的方程式，只要第一问的结构判断

正确，此问是不难的。需要注意的细节是，环氧乙烷聚合不能提供端基，需要加上一分子水使聚合产物和前面的结构式一致。



有同学给出了如下答案：



这种答案是错误的。环氧乙烷经酸催化聚合的过程是一个阳离子聚合的过程，是不允许能够破坏这个过程的水分子存在的。水分子的存在会使环氧乙烷水解为乙二醇，从而得不到聚乙二醇。当阳离子聚合的过程进行到一定程度后，方能加入水猝灭反应得到最后的产物。

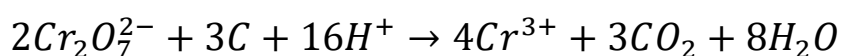
分析与解答

本题所述的滴定方法属于典型的返滴定法，首先加入过量的氧化剂 $K_2Cr_2O_7$ ，将样品中的腐殖质氧化后，再用还原剂 $(NH_4)_2SO_4 \cdot FeSO_4$ 滴定剩余的 $K_2Cr_2O_7$ 以确定消耗的 $K_2Cr_2O_7$ 的量，进而求出腐殖质的含量。由于土壤中的还原性物质不只有腐殖质，还需要做空白对照实验消除误差，于是采用了高温灼烧除去腐殖质的方法，再进行同样的滴定，即可确定其他还原性物质所消耗的 $K_2Cr_2O_7$ 的量。

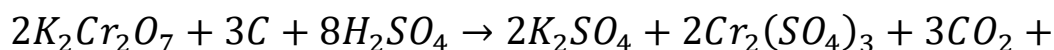
需要指出，有的同学在滴定方程中将铬写成了 $Cr(phen)_3^{3+}$ 的形式，这是错误的。题目中的邻菲罗啉并不是直接作为指示剂，而是与亚铁离子结合后以邻菲罗啉-亚铁的形式作为滴定指示剂，其量是极少的，故在方程式中写出邻菲罗啉-铬的形式是不可取的。

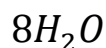
4-1 和 4-2 要求写出滴定有关的方程式。这两个方程式都是比较简单的反应，题目中甚至给出了碳的存在形式和氧化产物，命题者应该是有意降低难度的，对氧化还原反应有关知识能够掌握并能正确读题的同学应当不会在这里犯错误。方程式中氧化剂和还原剂等的存在形式和反应的酸碱环境是没有不明确之处的：

4-1

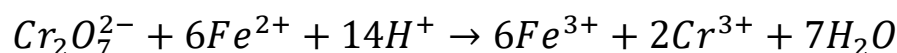


或

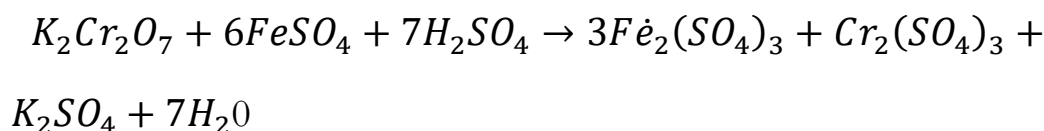




4-2



或



4-3 要求计算腐殖质的含量。同学们答此题时需注意答题规范和步骤，按照正确的逻辑和顺序计算，同时也要注意运算过程中有效数字的保留。

首先计算样品测定中剩余的 $K_2Cr_2O_7$ (注意 $K_2Cr_2O_7$ 和 Fe^{2+} 的比例):

$$\frac{0.1221molL^{-1} \times 10.02mL}{6} = 0.2039mmol$$

然后计算空白实验中剩余的 $K_2Cr_2O_7$:

$$\frac{0.1221molL^{-1} \times 22.35mL}{6} = 0.4548mmol$$

那么腐殖质所消耗的 $K_2Cr_2O_7$ 的量为

$$0.4548\text{ mmol} - 0.2039\text{ mmol} = 0.2509\text{ mmol}$$

结合 $K_2Cr_2O_7$ 与碳的比例，以及题目中所述的两个比例，可以算出腐殖质的质量分数:

$$\frac{0.2509mmol \times (3/2) \times 12.02gmol^{-1}}{90\% \times 58\% \times 0.1500g \times 1000} = 5.8\%$$