

GENGGAO GENGMIAO DE
GAOKAO HUAXUE SIXIANG FANGFA



更高更妙 的 高考化学思想方法

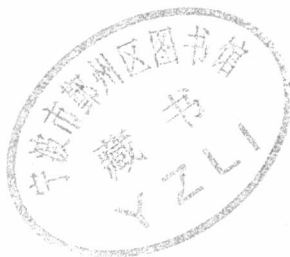
◎ 林肃浩 主编



 ZHEJIANG UNIVERSITY PRESS
浙江大学出版社

更高更妙的高考化学思想方法

主 编 林肃浩
编 委 汪纪苗 陈 钧 俞建锋
张宏卫 史宗翔 沈彩娣
周红军 林瑞蔡 王先锋



YZLI0890133983



ZHEJIANG UNIVERSITY PRESS

浙江大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

更高更妙的高考化学思想方法 / 林肃浩主编. —杭州:
浙江大学出版社, 2012.11(2012.12 重印)

ISBN 978-7-308-10768-6

I. ①更… II. ①林… III. ①中学化学课—高中—升学
参考资料 IV. ①G634.83

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2012) 第 255107 号

更高更妙的高考化学思想方法

林肃浩 主编

责任编辑 王同裕

出版发行 浙江大学出版社

(杭州市天目山路 148 号 邮政编码 310007)

(网址: <http://www.zjupress.com>)

排 版 杭州大漠照排印刷有限公司

印 刷 德清县第二印刷厂

开 本 787mm×1092mm 1/16

印 张 31.75

字 数 750 千

版 印 次 2012 年 12 月第 1 版 2012 年 12 月第 2 次印刷

书 号 ISBN 978-7-308-10768-6

定 价 55.00 元

版权所有 翻印必究 印装差错 负责调换

浙江大学出版社发行部邮购电话 (0571)88925591

前 言

科学思想方法是科学的灵魂,是人类智慧的结晶,是人类开发自身潜能、促进社会进步的有力工具。化学学科思想与方法是学习化学、研究化学、发展化学的精髓。

我国新课程高考从2006年开始,现在已在全国很多省、市展开。新高考化学试题以能力立意命题,突出化学学科的思想与方法,考查学生的化学素养。

表面上看,高考试题的综合性、灵活性增强,试题命制更注重贴近生活,强化理论联系实际、突出学科内的知识整合,注重考查学生多层次、多角度的分析、解决现实问题的思维能力。但究其本质,是由原来每道试题的单一性思维方法的考查变为多种思维方法的考查,需要学生对化学学科思想方法有很好的把握以及转换。为了让学生更直观、清晰地把握高中化学学科思想与方法的脉络,我们编写了《更高更妙的高考化学思想方法》一书,本书有三大显著特色:

(1) 体例编排新颖:以各类化学问题的思想方法为核心来编写体例,在每一讲中凸显主干问题、主要方法掌握的完整性,让学生轻松快速提升解题能力。

(2) 方法阐述全面:书中既有全面系统介绍高中化学的一般思想方法(在专题一中介绍),也有针对各类化学问题具体性思想方法介绍。

(3) 思维模型及规律总结透彻:书中每一类化学问题的思维模型及方法规律的提炼都是名师编委们多年教学经验的总结,同学们在阅读中一定能感受到很多不一样的新方法和新角度,开阔视野。

本书按学科思想和知识板块分成若干专题和小讲,每一讲都设计了下列栏目:

【本专题概述】

介绍专题中涉及的主要化学问题和主要思想方法,阐述该部分内容在高考及高校自主招生的地位、命题方法,提出一般性的学习方法。

【思维模型】

提出每一类化学主干问题的一种或多种可操作性、程序化的科学思维模型。这些思维模型是教师多年教学经验的精华所在,是学生突破化学学习困难的关键法门。

【实例题型展示】

根据高考在该类问题上的命题特点及趋势,自编或分类改编各类高考试题,呈现不同可能的命题题型,突出实例的典型性、多样化,突出思维模型在问题解决中的作用。

【方法规律提炼】

在每一类题型的深入、透彻的解析后,总结出解题的一般规律性、结论性、推论性的内容,使学生思维方法进一步得到提升和深化。

【即时训练】

给出类题,以便学生能举一反三,实战演练,使学生在解完题后有所思考,检测自己在该类问题上思维和方法的掌握的程度。

【好题新题精选】

精选全国和各省市的高考试题,名牌大学的部分自主招生试题,改编和自编习题,务求典型性、新颖性、前瞻性,这些试题不仅可以有针对性地检测各类化学问题的一般性思维方法的掌握情况,还可以有效提高学生化学实战水平,开阔视野,培养综合运用知识解决问题的能力。

“高考压轴题”单独设一个专题,体现当今高考理综化学部分主观题的特点和发展方向。试题新颖、综合性强,适合学生冲刺高考、自主招生使用。

为了让读者更好地检查自己在做【即时训练】和【好题新题精选】习题中的思路和方法,我们将【即时训练】和【好题新题精选】部分的参考答案单独成册。

本书是由具有丰富高考和自主招生辅导经验的重点中学的名师们共同编写而成。由于时间仓促,书中难免存在一些疏漏之处,某些问题的思维模型和解题方法还有待进一步补充和完善,敬请读者批评指正。

编者

2012. 10

目 录

专题一 学科思想	1
第 1 讲 守恒思想	2
第 2 讲 微粒观	15
第 3 讲 比较思想	21
第 4 讲 类比思想	29
第 5 讲 数形结合思想	39
第 6 讲 绿色化学思想	51
专题二 化学反应类问题解法	57
第 1 讲 化学反应中的能量变化	57
第 2 讲 氧化还原反应	63
第 3 讲 离子反应	70
第 4 讲 原电池反应	78
第 5 讲 电解池反应	84
第 6 讲 化学反应速率	90
第 7 讲 化学反应的方向和限度	98
第 8 讲 相互竞争的反应	103
专题三 平衡问题的常见解法	110
第 1 讲 化学平衡	110
第 2 讲 电离平衡	122
第 3 讲 水解平衡	130
第 4 讲 沉淀溶解平衡	139
第 5 讲 配位平衡	148
专题四 物质结构问题的解题方法	151
第 1 讲 原子结构	151
第 2 讲 分子空间结构	165
第 3 讲 粒子间的相互作用	178
第 4 讲 晶体结构	187
专题五 无机推断方法	199
第 1 讲 元素的推断	199

第 2 讲	无机框图题的推断	207
第 3 讲	离子的推断	214
第 4 讲	无机物的综合推断	219
专题六	同分异构体的书写方法	225
第 1 讲	根据分子式书写同分异构体	225
第 2 讲	限制条件同分异构体的书写	232
专题七	有机合成与推断方法	241
第 1 讲	官能团与性质的推断	242
第 2 讲	有机框图题的推断	252
第 3 讲	结合计算的有机推断	264
第 4 讲	简单有机合成	272
专题八	化学实验问题的解题方法	284
第 1 讲	物质的分离与提纯	285
第 2 讲	实验的设计、改进和评价	293
第 3 讲	数据的处理与分析	304
第 4 讲	变量与规律探究实验	314
专题九	流程图题的解法	324
第 1 讲	化学工艺流程图	324
第 2 讲	化学实验流程图	337
专题十	信息给予题的解法	348
专题十一	高考压轴题	360

[参考答案单独装订成册]

【本专题概述】

学科知识、学科能力、学科思想是学科体系的三个要素,而学科思想是一个学科的灵魂。化学思想是指在化学这一门自然科学从无到有、从低级到高级、从实验到实践升华的过程中形成的,是无数的化学工作者的化学信念、研究思路,以及对研究领域和研究对象的根本看法与观点的结晶。化学学科思想是人们在认识化学的活动中运用科学方法的思想意识,是对化学的本质、特征、价值的基本认识。化学学科思想是从具体化学知识中提炼形成的,它体现了化学的本质和价值,化学的许多具体内容都可在学科思想的框架下得到解释,学科思想引导和充实了化学的发展。

化学学科思想包括:联系思想(结构与性质、微观与宏观、量变与质变、定性与定量、相互转化、比较思想、类比思想、发散思想、有序思维思想)、守恒思想、整体性思想、一般与特殊的思想、极限思想、动态平衡思想、数形结合思想、构建模型思想、验证探究思想、绿色化学思想、学以致用思想等。

1. 结构与性质的思想方法。这是化学学科核心的思想方法。我们知道,结构与性质的关系是:结构决定性质、性质反映结构。这一思想贯穿化学学习与研究过程的始终。根据这一思想,与之相关的思想方法还有“性质与用途”、“位置(周期表中的位置)与结构”、“位置与性质”以及“位置、结构与性质”等,在物质结构、性质与用途以及元素位置、结构与性质等相互之间的推断中经常用到。

2. 量变与质变的思想方法。这是一种哲学的思想方法。量变和质变是两个相互依存的过程,通过量的积累产生质的变化,量变是质变的前提,而质变又是量变的最终结构。这一思想在元素周期律(元素周期表)和一些化学反应中得到很好的体现,如过量问题(量对反应产物的影响),物质性质(氧化性或还原性)与物质浓度的关系等。

3. 一般与特殊的思想方法。该方法是化学思想方法中的基本方法,也是一种哲学的思想方法。化学的研究,通常总是通过对某些特殊的事物或事物的某些特殊方面的研究,得出一般性(或普遍性)的规律,并加以推广;同时事物在具有普遍性(一般性)的同时,由于不同事物存在某些独特的一面,因此又具有特殊性一面。换句话说,任何事物与同类事物之间有普遍性(共性)一面,同时又有自己独特的一面。如同主族元素的化学性质存在共性的一面,同时不同的元素又存在差异。

4. 定性与定量的思想方法。这是化学研究中经常用到的两种思想方法。这两种方法从不同的深度和角度对事物进行研究。定性的思想方法,主要从是否存在某种属性、存在程度的深浅或大小等角度进行初步确定;而定量的思想方法,则在定性的基础上精确地对事物的属性进行深度的、量化的表达。如对某溶液酸碱性的描述和酸碱度的表达,又如物质溶解

性的描述和溶解度的描述,都是从定性和定量两个方面来对事物加以研究。

5. 构建模型的思想。建模思想就是把研究对象(原形)的一些次要细节和非本质的联系或提取或舍去,把那些主要因素、本质联系、主要特征抽象出来再综合到一起,从而在观念上形成对客体结构、过程的认识的思想方法,它是以概念、判断、推理的形式并借以符号、线条、图形方式表达出来。建模是一种科学的思维方法,是一种认知工具。它把化学知识或问题高度浓缩,并使之以形象、直观的形式呈现,提高了学生的学习效率,使学生的学习始终处于有意义学习的状态中。建模思想在化学学习中的应用主要表现为:对化学信息的提炼、概括;对化学概念、原理、反应实质的理解、拓宽、深化;对化学知识的科学梳理,使之网络化、系统化;构建适当形式的模型,降低解决化学问题的难度;对化学实验原理的分析、研究,对同一个实验现象探究不同的、科学的发生方法。

第 1 讲 守恒思想



思维模型

所谓守恒思想,就是在化学计算时,以质量守恒定律和能量守恒定律为基础,选择变化前后保持不变的某种量作为解题依据的思维方法。

化学上的守恒问题主要有:质量守恒、电荷数守恒、得失电子数守恒、化合价守恒、微粒数守恒、能量守恒等等。

	守恒关系	解释或定律	应用
化学反应	质量守恒、原子守恒	质量守恒定律	化学方程式配平和计算
	能量守恒	盖斯定律	反应热判断、物质稳定性比较、反应热计算
	电子得失守恒	反应中氧化剂得到的电子数等于还原剂失去的电子数	化学方程式和电极反应式配平、计算
	电荷守恒	离子反应方程式中反应前后离子总的电荷数保持不变	离子方程式的配平和判断
化合物	化合价守恒	化合物中元素正负化合价代数和为零	化学式书写和计算
电解质溶液	物料守恒	溶液中含特定元素的微粒(离子或分子)守恒	离子浓度大小的比较
	电荷守恒	溶液中所有阳离子所带的正电荷总数等于所有阴离子所带的负电荷总数	离子浓度大小的比较
	质子守恒	所有质子酸失去的质子和质子碱得到的质子数目相同	离子浓度大小的比较

守恒法是最基本的方法,其他很多方法和技巧都是由其衍生出来的。巧用这些守恒法,可以撇开琐碎枝节、抓住问题核心、简化计算步骤、提高解题速度;也可化难为易,巧解难题。

题型一 运用质量守恒的计算

化学反应的实质是原子间重新组合,质量守恒就是化学反应前后各物质的质量总和不变。利用质量守恒关系解题的方法叫“质量守恒法”。

例 1 铁有可变化合价,将 14.4g FeC_2O_4 (草酸亚铁) 隔绝空气加热使之分解,最终可得到 7.6g 铁的氧化物,则该铁的氧化物组成可能为 ()

- A. FeO B. Fe_3O_4 C. $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_3\text{O}_4$ D. Fe_2O_3

【解析】 FeC_2O_4 中含铁元素的质量: $m(\text{Fe}) = \frac{56}{56 + 12 \times 2 + 16 \times 4} \times 14.4\text{g} = 5.6\text{g}$

将 FeC_2O_4 隔绝空气加热,使之分解得铁的氧化物,设为 Fe_xO_y 。在加热过程中,铁元素没有损耗,铁元素的质量是不变的。由“质量守恒法”,可得 Fe_xO_y 中 $m(\text{Fe})$ 仍为 5.6g,则 $m(\text{O}) = 7.6\text{g} - 5.6\text{g} = 2.0\text{g}$ 。

$$\text{则 } \frac{n(\text{Fe})}{n(\text{O})} = \frac{\frac{m(\text{Fe})}{M(\text{Fe})}}{\frac{m(\text{O})}{M(\text{O})}} = \frac{\frac{5.6\text{g}}{56\text{g/mol}}}{\frac{2.0\text{g}}{16\text{g/mol}}} = \frac{4}{5}。$$

【答案】 C

【方法规律】 质量守恒有多种守恒方式:化合物的质量=各组成元素的原子质量之和;混和物质量=各组成成分的质量之和;反应前后的原子质量守恒;溶液混合前后的溶液质量和溶质质量都守恒。

即时训练 将 NO_2 、 O_2 、 NH_3 的混合气体 26.88L 通过稀 H_2SO_4 后,溶液质量增加 45.75g,气体体积缩小为 2.24L。将带火星的木条插入剩余气体中,木条不复燃。则原混合气体的平均相对分子质量为(气体均在标准状况下测定) ()

- A. 40.625 B. 42.15 C. 38.225 D. 42.625

题型二 多步反应的守恒计算

在研究有关化学反应的问题时,我们常常见到多步反应或循环反应。这类反应中有的某些生成物又作为另一个反应的反应物进行连续的循环反应,直到某反应物完全消耗为止;有的是反应物一分为几,同时作为几个反应的反应物,得到相同或部分相同的生成物。由于这类题目一般只告诉我们反应物或生成物的总量,分步反应的反应物或生成物的量需要经过复杂的分步反应计算才能知道,所以传统的先分割再综合的解题方法计算量比较大,且容易出现漏掉反应、计算误差大等错误。如果采用系统分析法,将多步反应或循环反应当作一个整体(系统)来把握,运用总反应式、元素守恒等思想方法,就可以使复杂问题得到快速、准确地解决。

例 2 向一定量的 Fe 、 FeO 和 Fe_2O_3 的混合物中加入 120mL 4mol/L 的稀硝酸,恰好使混合物完全溶解,放出 1.344LNO(标准状况下),往所得溶液中加入 KSCN 溶液,无血红色出现,若用足量的氢气在加热下还原相同质量的混合物,能得到铁的物质的量为 _____。

【解析】 由题意推知最后得到的溶液中仅剩 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$, 则

$$n[\text{Fe}(\text{NO}_3)_2] = \frac{1}{2}n(\text{NO}_3^-) = \frac{1}{2} \times \left(0.12 \times 4 - \frac{1.344}{22.4}\right) \text{mol} = 0.21 \text{mol}$$

$$n(\text{Fe}^{2+}) = 0.21 \text{mol}$$

根据 Fe 元素守恒, 混合物用 H_2 还原后得到 Fe 的物质的量也为 0.21mol。

【答案】 0.21mol

【方法规律】 分析反应前后的始态和终态, 抓住变化过程中不变的守恒量, 运用质量守恒、电荷守恒等方法列式求解, 可简化计算过程, 减少计算失误。

【即时训练】 一定量的 Fe 和 Fe_2O_3 的混合物 250mL 2mol/L 的硝酸溶液中, 反应完成后, 生成 1.12L NO(标准状况下)。在向反应后的溶液中加入 1mol/L 的 NaOH 溶液, 要使铁元素完全沉淀下来, 所加入的 NaOH 溶液的体积最少是多少?

例 3 已知 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 与 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 一样具有两性, 在 NO_3^- 物质的量浓度为 4mol/L 的 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 和 AgNO_3 混合溶液 100mL 中, 加入一定量的锌。充分振荡后过滤, 沉淀干燥后, 称量为 24.8g。将此沉淀置于稀盐酸后, 无气体产生; 滤液中先滴加 BaCl_2 溶液无沉淀生成, 后加入过量稀 NaOH 溶液到沉淀完全, 过滤、加热、干燥, 得 CuO 为 4g。求参加反应的锌的质量。

【解析】 方法一: 滤液中先滴加 BaCl_2 溶液无沉淀生成, 说明 Ag 已经完全析出; 沉淀置于稀盐酸后, 无气体产生, 说明不含锌, 必含有 Ag, 可能含有 Cu; 滤液加 NaOH 溶液到沉淀完全, 锌元素已经转化为 Na_2ZnO_2 , Cu^{2+} 转化为 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 。

设 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 有 $x\text{mol}$, AgNO_3 有 $y\text{mol}$ 。

$$\text{由 } \text{NO}_3^- \text{ 守恒, 得: } \quad 2x + y = 0.4 \quad \text{①}$$

$$64(x - 4/80) + 108y = 24.8 \quad \text{②}$$

解之, 得 $x = 0.1\text{mol}$, $y = 0.2\text{mol}$

反应后的溶液中存在 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, 由反应前后 NO_3^- 守恒,

$$n[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2] = \{n(\text{NO}_3^-) - 2n[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2]\} / 2 = (0.4 - 0.05 \times 2) / 2 = 0.15 \text{mol}$$

$$m(\text{Zn}) = 65\text{g} \cdot \text{mol}^{-1} \times 0.15 \text{mol} = 9.75 \text{g}$$

方法二: 由于电解质溶液呈中性, 根据溶液中阳离子所带的正电荷总数必定等于阴离子所带的负电荷总数。对此题来说, 即反应后溶液中 Zn^{2+} 与未被置换的 Cu^{2+} 所带的正电荷必定等于溶液中 NO_3^- 所带的负电荷。根据反应后溶液中电荷守恒列式求解。

由题意知 Zn 完全溶解, Ag 完全析出, 4g 固体为 CuO 的质量, 它是溶液中未参与反应的 Cu^{2+} 转化而成。根据反应后溶液中 Zn^{2+} 与未被置换的 Cu^{2+} 所带的正电荷等于溶液中 NO_3^- 所带的负电荷。设参与反应的锌的质量为 x , 则

$$\left(\frac{x}{65\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}} + \frac{4\text{g}}{80\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}}\right) \times 2 = 4\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 0.1\text{L}$$

解之得, $x = 9.75\text{g}$

比较两种方法, 本题用电荷守恒法解题更为简单。

【答案】 9.75g

【方法规律】 任何化学反应都遵循质量守恒定律,在此基础上,我们可以利用各种守恒关系来快速解决一些多步反应的复杂计算问题。至于具体用什么守恒关系,就要视题目的已知条件、反应的本质特征、计算的简单程度等情况来决定。

即时训练 将镁条在空气中燃烧后的全部产物溶解在 50mL 1.8mol/L 的盐酸中,以 20mL 0.9mol/L NaOH 溶液中和多余部分的酸,然后向此溶液中加入过量 NaOH 把 NH_3 全部蒸发出来,用足量的盐酸吸收,经测定 NH_3 为 0.102g,求此镁条的质量。

例 4 将 3.96g 组成为 X_2YZ_4 的盐(不是复盐)溶于水,滴加适量稀硫酸后再加入 2.24g 还原铁粉,恰好完全反应生成二价铁离子。向反应后的溶液加入足量的氢氧化钾溶液至刚好将二价铁离子完全沉淀;将沉淀过滤,洗涤并充分加热后得到红棕色固体 4.80g;将滤液在一定条件下蒸发可得到一种纯净的不含结晶水的含氧酸盐(不是复盐)13.92g。

- (1) 红棕色固体的化学式为 _____, 含氧酸盐的化学式为 _____。
- (2) 组成为 X_2YZ_4 的盐是否含有铁元素和钾元素? 试通过计算说明。
- (3) 推断 X_2YZ_4 的盐的化学式, 写出推断过程。

【解析】

(1) 二价铁离子完全沉淀后生成 $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 加热后得到 Fe_2O_3 , 即红棕色固体为 Fe_2O_3 。而反应物中有稀硫酸、氢氧化钾, 由元素守恒, 含氧酸盐应为 K_2SO_4 。

(2) 计算最终产物 Fe_2O_3 中有 Fe $4.80/160 \times 2 = 0.06\text{mol}$, K $13.92/174 \times 2 = 0.16\text{mol}$, 加入的铁粉为 $2.24/56 = 0.04\text{mol}$, 因此, 根据元素守恒, X_2YZ_4 中必有 Fe , 且为 $0.06 - 0.04 = 0.02\text{mol}$ 。

$\text{Fe}^{2+} + 2\text{OH}^- = \text{Fe}(\text{OH})_2$, 现共有 Fe^{2+} 0.06mol, 因此, 加入的 KOH 为 $0.06 \times 2 = 0.12\text{mol}$ 。

由元素守恒知, X_2YZ_4 中有 K $0.16 - 0.12 = 0.04\text{mol}$ 。

(3) 由得失化合价守恒, X_2YZ_4 中的 Fe 元素在被铁粉还原后, 降 $0.04 \times 2 / 0.02 = 4$ 价, 说明 X_2YZ_4 中的 Fe 元素为 $4 + 2 = +6$ 价, 而 X_2YZ_4 中, Fe 与 K 的个数比为 $1 : 2$, 只能是 X 为 K , Y 为 Fe 。由电荷守恒, 知 Z 的化合价为 $-(2 \times 1 + 6) / 4 = -2$, Z 为 O 。

X_2YZ_4 为 K_2FeO_4 , 高铁酸钾。

即时训练 有一在空气里暴露过的 NaOH 固体, 经实验分析, 知其含 H_2O 7.65%, 含 Na_2CO_3 4.32%, 其余是 NaOH 。若将 1g 该样品放入含有 3.65g HCl 的盐酸中, 使其完全反应, 残余酸再用 50g 2% 的 NaOH 溶液中和, 恰好完全反应, 蒸发所得溶液, 蒸干, 计算得到固体的质量是多少克?

题型三 氧化还原反应的计算

采用电子守恒、原子守恒的思维方法来解决氧化还原反应的计算问题, 特别适合于反应过程不清楚、生成产物不明确的信息反应或多种反应并存的情况。解题时, 首先要仔细审题、把握题意, 分析化学反应的特点或本质关系(如质量守恒、电荷数守恒、电子数守恒、化合价守恒、体积守恒、物质的量守恒、微粒数守恒等), 明确题目已知条件和解答要求的联系, 利用这些反应的特点或本质关系, 将条件不明的问题转变成简单明了的守恒关系, 从而大大降低题目的讨论难度和运算量。

的残留固体中加入过量的浓 HCl 并加热充分反应,又收集到 b mol 单质气体 B, Mn 元素则全部以 Mn^{2+} 形式存在于反应后的溶液中。求: $b =$ _____。(用 a 表示)

【解析】 MnO_4^- 全部变成了 Mn^{2+} , 氧化产物 A 是 O_2 , B 是 Cl_2 。据电子得失守恒, $0.04 \times 5 = 4a + 2b$, 则 $b = 0.1 - 2a$ 。

【答案】 $b = 0.1 - 2a$

【方法规律】 反应过程中发生多个氧化还原反应, 每一个氧化还原反应的电子得失守恒, 总过程的电子得失也守恒, 解题时抓住反应整个过程中的氧化剂和还原剂, 按电子得失守恒列式计算, 这样可忽略中间产物的得失电子情况。

【即时训练】 9.8 g Fe—Mg 合金溶解在一定量的某浓度的稀 HNO_3 中, 收集到标准状况下 4.48 L NO 气体(设 HNO_3 的还原产物只有 NO), 在反应后的溶液中加入足量的 NaOH 溶液, 生成的沉淀的质量是 _____ g。

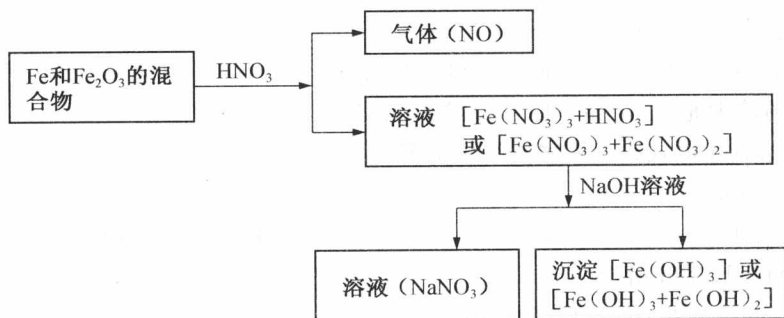
题型四 运用物质电中性的计算

由于物质是电中性的, 因而在化合物和电解质溶液中, 阴阳离子所带电荷数相等, 存在电荷守恒。

例 7 一定量 Fe 和 Fe_2O_3 的混合物投入 250 mL $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HNO_3 中, 固体完全溶解后, 生成 1.12 L (标况) NO (HNO_3 还原产物仅此一种)。再向反应后的溶液中加入 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液, 要使铁元素完全沉淀下来, 所加入的 NaOH 溶液的体积最少是 ()

- A. 0.45 L B. 0.50 L C. 0.25 L D. 0.90 L

【解析】 本题发生的化学反应过程如下



依据铁元素刚好完全沉淀后溶液中的电荷守恒关系: $n(\text{Na}^+) = n(\text{NO}_3^-)$

而 $n(\text{NO}_3^-) = n(\text{HNO}_3 \text{ 总}) - n(\text{HNO}_3 \text{ 被还原}) = n(\text{HNO}_3 \text{ 总}) - n(\text{NO}) = 0.5 - 0.05 = 0.45 \text{ mol}$; 所以需加入 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液的体积最少是 0.45 L。

【答案】 A

【即时训练】 在 a L $Al_2(SO_4)_3$ 和 $(NH_4)_2SO_4$ 的混合溶液分成两等份, 一份加入 b mol 的 $BaCl_2$, 恰好使溶液中的 SO_4^{2-} 完全沉淀; 另一份加入足量强碱并加热可得到 c mol NH_3 , 则原溶液中的 Al^{3+} 的浓度 (mol/L) 为 ()

- A. $(2b-c)/2a$ B. $(2b-c)/a$ C. $(2b-c)/3a$ D. $(2b-c)/6a$

题型五 电解质溶液中的守恒

在电解质溶液中,必须遵守物料守恒、电荷守恒和质子守恒。

物料守恒:溶液中某一组分的原始浓度等于它在溶液中各种存在形式的浓度之和,也就是元素守恒,物料守恒实质上属于原子个数守恒和质量守恒。

电荷守恒:即电解质溶液中的阴离子所带的负电荷总数等于阳离子所带的正电荷总数,或者说正、负电荷的代数和等于0。

质子守恒指电解质溶液中,按酸碱质子理论的定义,质子酸失去的质子(H^+)总数等于质子碱得到的质子总数。质子守恒等式既可以直接列出,也可以由电荷守恒和物料守恒关系联立得到。电解质溶液初始状态是电解质本身和水,由于电解质往往存在电离或水解,其组分会以多种形式存在,在此过程中,电解质微粒和水(形成 H_3O^+)得到的质子数必等于电解质微粒和水(形成 OH^-)失去的质子数。

例 8 由硫酸钾、硫酸铝和硫酸组成的混合溶液,其 $pH=1$, $c(Al^{3+})=0.4\text{mol/L}$, $c(SO_4^{2-})=0.8\text{mol/L}$,则 $c(K^+)$ 为 ()

- A. 0.15mol/L B. 0.2mol/L C. 0.3mol/L D. 0.4mol/L

【解析】 解法一:由硫酸钾、硫酸铝和硫酸的化学式推理: K_2SO_4 、 $Al_2(SO_4)_3$ 、 H_2SO_4 ,三种物质组成的混合液中硫酸根的来源则由这三种物质提供。可由 $pH=1$,推知溶液中的 $c(H^+)=10^{-1}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$,根据 H_2SO_4 的电离方程式: $H_2SO_4=2H^++SO_4^{2-}$,推知 H_2SO_4 所提供的 SO_4^{2-} 的浓度为 H^+ 的一半,即 SO_4^{2-} 的浓度为 $0.05\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$;再由 $Al_2(SO_4)_3$ 的电离方程式: $Al_2(SO_4)_3=2Al^{3+}+3SO_4^{2-}$,推知 SO_4^{2-} 的浓度应为 Al^{3+} 的 1.5 倍,由 $c(Al^{3+})=0.4\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 得知由 $Al_2(SO_4)_3$ 所提供的 SO_4^{2-} 的浓度为 $0.6\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$;则由 K_2SO_4 所提供的 SO_4^{2-} 浓度为: $0.8\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}-0.05\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}-0.6\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}=0.15\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$,而由 K_2SO_4 的电离方程式: $K_2SO_4=2K^++SO_4^{2-}$ 得知, K_2SO_4 中 K^+ 的浓度是 SO_4^{2-} 的 2 倍,则原混合液中 K^+ 的浓度是 $0.3\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$,即答案为 C。

解法二:电荷守恒式:三种物质组成的混合溶液中共存在 5 种离子,它们分别是: H^+ 、 Al^{3+} 、 K^+ 、 SO_4^{2-} 、 OH^- 。

电荷守恒式如下: $c(K^+)+c(H^+)+3c(Al^{3+})=c(OH^-)+2c(SO_4^{2-})$

溶液的 $pH=1$,推知溶液中 $c(H^+)=10^{-1}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $c(OH^-)=10^{-13}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$,

由于 OH^- 的浓度极小,计算时可忽略不计,将

$$c(H^+)=10^{-1}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}, c(Al^{3+})=0.4\text{mol/L}, c(SO_4^{2-})=0.8\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

代入电荷守恒式: $c(K^+)+c(H^+)+3c(Al^{3+})=c(OH^-)+2c(SO_4^{2-})$ 中,

则不难得出 $c(K^+)$ 为 $0.3\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

【答案】 C

【方法规律】 对比上述两种解题方法不难得出:第一种方法是基于物质的化学式利用繁杂的电离方程式和运算来解题的,此方法步骤繁多,容易出错;而第二种方法是利用电荷的守恒关系来解题的,这种方法的优点是基于宏观的统揽全局的方式列式,避开繁杂的运算,不去追究细枝末节,没有用电离方程式,不用理会物质的化学式,只要知道溶液中有几种离子及离子的符号就可以解题了,因而能使复杂的计算化繁为简,化难为易。利用电荷守恒

法解化学计算习题是化学计算中一种很重要的解题方法和技巧。

即时训练 在硫酸铝、硫酸钾和明矾 $[KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O]$ 的混合溶液中, SO_4^{2-} 的浓度为 0.4mol/L ,当加入等体积 0.4mol/L KOH 溶液时,生成的沉淀恰好完全溶解。则反应后溶液中 K^+ 的浓度约为 ()

- A. 0.225mol/L B. 0.25mol/L C. 0.45mol/L D. 0.9mol/L

例9 常温下,将甲酸($HCOOH$)与 $NaOH$ 溶液混合,所得溶液的 $pH=7$,则此溶液中 ()

- A. $c(HCOO^-) > c(Na^+)$ B. $c(HCOO^-) < c(Na^+)$
C. $c(HCOO^-) = c(Na^+)$ D. 无法确定 $c(HCOO^-)$ 和 $c(Na^+)$ 的大小关系

【解析】 用电荷守恒法进行分析,混合后溶液中所存在的离子共有 $HCOO^-$ 、 Na^+ 、 H^+ 、 OH^- 四种,根据电荷守恒法可得出 $c(Na^+) + c(H^+) = c(HCOO^-) + c(OH^-)$,由于溶液的 $pH=7$,溶液呈中性,则有 $c(H^+) = c(OH^-)$,进而可推出 $c(Na^+) = c(HCOO^-)$ 。

【答案】 C

【方法规律】 比较溶液中离子浓度大小是溶液中离子平衡知识中常见的一种题型,其中利用三种守恒法比较离子浓度大小,是在解决这些习题时使用较多的方法之一。

即时训练 在 Na_2S 溶液中存在着下列关系,不正确的是 ()

- A. $c(Na^+) = 2c(S^{2-}) + 2c(HS^-) + 2c(H_2S)$
B. $c(Na^+) + c(H^+) = c(OH^-) + c(HS^-) + c(S^{2-})$
C. $c(OH^-) = c(H^+) + c(HS^-) + 2c(H_2S)$
D. $c(Na^+) > c(S^{2-}) > c(OH^-) > c(HS^-)$

例10 已知 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} CH_3COONa$ 溶液的 $pH=8$,请你精确表达下列算式的数学结果。

(1) $c(Na^+) - c(CH_3COO^-) = \underline{\hspace{2cm}}$ 。

(2) $c(OH^-) - c(CH_3COOH) = \underline{\hspace{2cm}}$ 。

【解析】 本题属于电解质溶液的平衡分析和离子浓度的计算问题。 CH_3COONa 属于强碱弱酸盐,溶于水会发生水解反应。溶液中存在 H_2O 的电离平衡、 CH_3COO^- 的水解平衡以及 CH_3COOH 的电离平衡。溶液中存在的分子有: CH_3COOH 、 H_2O ,离子有: Na^+ 、 CH_3COO^- 、 OH^- 、 H^+ 。

由于溶液中微粒种类繁多,平衡关系复杂,由题意我们只能知道 $c(Na^+) = 0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(H^+) = 1 \times 10^{-8}\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(OH^-) = 1 \times 10^{-6}\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$,无法知道或计算其它粒子的具体浓度,所以直接进行计算肯定不行。但若换一个角度,从这些粒子之间可能存在的守恒关系入手,问题就变得简单了。

(1) 溶液呈电中性,阴、阳离子之间存在着电荷守恒,即有:

$$c(Na^+) + c(H^+) = c(OH^-) + c(CH_3COO^-)$$

$$\begin{aligned} \text{所以, } c(Na^+) - c(CH_3COO^-) &= c(OH^-) - c(H^+) = 1 \times 10^{-6} - 1 \times 10^{-8} \\ &= 9.9 \times 10^{-7}\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \end{aligned}$$

(2) 起始时, $c(Na^+) = c(CH_3COO^-)$ 。由于 CH_3COO^- 部分水解生成 CH_3COOH ,但存在着物料守恒,即: $c(CH_3COO^-) + c(CH_3COOH) = c(Na^+) = 0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$,所以有:

$c(\text{CH}_3\text{COOH}) + c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$, $c(\text{OH}^-) - c(\text{CH}_3\text{COOH}) = c(\text{H}^+) = 1 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

【答案】 (1) $9.9 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; (2) $1 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

【方法规律】 由于化学平衡的可逆特点,导致平衡体系中许多物质或其它粒子的质量、物质的量、浓度等无法确定,有时只能知道某个大小范围,直接定量计算很困难。通过电荷守恒、物料守恒,可以使溶液中错综复杂的多种化学平衡的定性关系变成简单的定量关系,可以避免许多不确定因素,可以将无法确定的某种量用其它的可以计算的量来代替,有利于问题的快速解决。

即时训练 某次用容量法测定磷肥含磷量的主要步骤如下:准确称取磷肥 0.385g,用硫酸和高氯酸在高温下使之分解,将磷转化为磷酸。过滤、洗涤、弃去残渣。

在磷酸中加入过量钼酸铵溶液生成钼磷酸铵 $[(\text{NH}_4)_3\text{H}_4\text{PMo}_{12}\text{O}_{42} \cdot \text{H}_2\text{O}]$ 沉淀。过滤、洗涤,将沉淀溶于 40.00mL 1.026mol/L NaOH 标准溶液中(沉淀完全溶解, NH_3 未有放出),以酚酞为指示剂,用 0.1022mol/L 盐酸标准溶液滴定至终点 (MoO_4^{2-} 、 HPO_4^{2-}),消耗盐酸 15.20mL。计算磷肥中磷的质量分数。

(1) 滴定完毕,溶液的电荷平衡式如何表示? 不计 OH^- 、 H^+ 等浓度极低的离子,请完成下列等式: (n 表示物质的量,各项均用 n 表示)

$$\underline{\hspace{2cm}} = 2n(\text{MoO}_4^{2-}) + 2n(\text{HPO}_4^{2-}) + \underline{\hspace{2cm}}$$

(2) 若取 P(磷)的物质的量为 x ,该式简化为 $\underline{\hspace{2cm}}$ 。

题型六 有机物燃烧问题中守恒法的应用

例 11 1mol 丁烷(气)与不足量的氧气共贮于一固定容器中,压强为 p ,点火燃烧后,回到室温,得到水若干(其体积和蒸气压可不计)和 CO_2 及 CO 两种气体,总压强降为 $0.557p$,试求:

- (1) 生成的水的质量。
- (2) 反应前氧气的物质的量。
- (3) 反应后气体中 CO_2 和 CO 的物质的量。

【解析】

(1) 丁烷分子式为 C_4H_{10} ,点火燃烧后,氢元素全部进入 H_2O 中,因此,由元素守恒, $n(\text{H}_2\text{O}) = 10n(\text{C}_4\text{H}_{10})/2 = 5\text{mol}$, $m(\text{H}_2\text{O}) = 18 \times 5 = 90\text{g}$ 。

(2) 由于 CO_2 及 CO 中都只有 1 个 C 原子,因此,由元素守恒,1mol C_4H_{10} 燃烧后无论生成 CO_2 或 CO ,均为 4mol,即反应后气体的物质的量 4mol(题中忽略水的蒸气压),原气体为 $4 \times p/0.557p = 7.18\text{mol}$,其中含 O_2 $7.18 - 1 = 6.18\text{mol}$ 。

(3) 设 CO_2 和 CO 的物质的量分别为 x mol、 y mol,分别由 C 元素和 O 元素守恒列式

$$\begin{cases} x + y = 4 \\ 2x + y = 6.18 \times 2 - 5(\text{H}_2\text{O 中氧原子的物质的量}), \end{cases} \quad \text{解得} \begin{cases} x = 3.36 \\ y = 0.64 \end{cases}。$$

【答案】

(1) 90g (2) 6.18mol (3) CO_2 : 3.36mol, CO : 0.64mol

【方法规律】 在有机物燃烧问题计算时,往往利用元素守恒来进行计算。

即时训练 标准状况下 1.68L 无色可燃气体在足量氧气中完全燃烧。若将产物通入足量澄清石灰水,得到的白色沉淀质量为 15.0g;若用足量碱石灰吸收燃烧产物,增重 9.3g。