

例谈确定物质组成类计算题解题策略

湖南省耒阳市第二中学 421800 周伟华

一、问题的提出

确定物质组成类计算题常用滴定分析法和重量分析法来考查学生的计算能力,通常题干较长,步骤较多,线索隐蔽,数字繁杂,解题过程常需要严谨的计算与分析,对学生的思维细致性以及开阔深刻性、运算能力以及考试心理等要求很高。

本文将高考真题例析此类计算题,提供学生可模仿的解题过程,强调解题要点,提升思维品质,切实保证学生会掌握此类计算题。

二、典型试题解题分析

1. 单一物质组成的确定

建立模型 确定物质组成常用的方法包括滴定分析和重量分析法,其中滴定分析法包括中和滴定、氧化还原滴定、络合滴定等;重量分析法包括热分解重量分析法以及气体吸收分析法等。一般要综合利用质量守恒、元素守恒、电荷守恒等方法对给定物质的化学组成等进行定性计算。

设物质组成为 $A_x B_y C_z \cdots$, 根据题意首先求算已给出的部分微粒的物质的量,然后利用电荷守恒(或化合价的代数和等于0)、总质量守恒等规律求出剩余微粒的物质的量,由 $x:y:z:\cdots = n(A):n(B):n(C):\cdots =$ 最简整数比,确定出物质化学式组成。

核心计算目标是求出微粒的物质的量,然后求出微粒的最简整数比。

解题策略 (1) 微粒的物质的量,在题干中可能是通过质量、标准状况下气体的体积、溶液的体积和浓度,或者守恒关系得出。(2) 读题时快速阅读信息,剥离情境,标记相关的化学物质,注意物质量的信息与物质转化关系。(3) 审题时需要标注出“给出样品量”与实验测定中的“实际取用量”之间的放缩倍比关系,保证数据的正确性。(4) 值得注意,在计算单个微粒的物质的量时如果出现不能整除情况(事实是一般都不能得到恰好除尽的整数),一般不要先进行四舍五入取整,而要等到后阶段整体求各种物质的量之比时再行处理。(5) 最后要注意答案表述的规范化,如计

算式带单位、保留有效数字等。

典型例题分析

例1 (2017年江苏卷节选) (2) 碱式氯化铜有多种组成,可表示为 $Cu_a(OH)_bCl_c \cdot xH_2O$ 。为测定某碱式氯化铜的组成,进行下列实验:

①称取样品 1.1160 g,用少量稀 HNO_3 溶解后配成 100.00 mL 溶液 A;

②取 25.00 mL 溶液 A,加入足量 $AgNO_3$ 溶液,得 $AgCl$ 0.1722 g;

③另取 25.00 mL 溶液 A,调节 pH 4~5,用浓度为 $0.08000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 EDTA ($Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$) 标准溶液滴定 Cu^{2+} (离子方程式为 $Cu^{2+} + H_2Y^{2-} = CuY^{2-} + 2H^+$),滴定至终点,消耗标准溶液 30.00 mL。通过计算确定该样品的化学式(写出计算过程)。

思路点拨 明确整体计算目标:确定碱式氯化铜的组成,实际就是要求出 $a:b:c:x = n(Cu^{2+}):n(OH^-):n(Cl^-):n(H_2O)$ 的最简整数比。

显然,需要求出 4 种微粒的各自物质的量,而物质的量的求法来源于题干信息。

$$\begin{aligned} \text{根据 ② } n(Cl^-) &= n(AgCl) \times \frac{100.00 \text{ mL}}{25.00 \text{ mL}} = \\ &= \frac{0.1722 \text{ g}}{143.5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} \times \frac{100.00 \text{ mL}}{25.00 \text{ mL}} = 4.800 \times 10^{-3} \text{ mol} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{根据 ③ 可知: } n(Cu^{2+}) &= n(EDTA) = \\ &= 0.08000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 30.00 \text{ mL} \times 10^{-3} \text{ L} \cdot \text{mL}^{-1} \\ &\times \frac{100.00 \text{ mL}}{25.00 \text{ mL}} = 9.600 \times 10^{-3} \text{ mol} \end{aligned}$$

读题审题时注意“给出样品量”是 100.00 mL 与每次测定中的“实际取用量”是 25.00 mL 的放缩倍比关系,保证数据的正确性。

根据化合价代数和等于零可得:

$$n(OH^-) = 2n(Cu^{2+}) - n(Cl^-) = 1.440 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

根据质量守恒求出样品中水的物质的量:

$$\begin{aligned} m(Cl^-) &= 4.800 \times 10^{-3} \text{ mol} \times 35.5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 0.1704 \text{ g} \end{aligned}$$

$$m(\text{Cu}^{2+}) = 9.600 \times 10^{-3} \text{ mol} \times 64 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0.6144 \text{ g}$$

$$m(\text{OH}^-) = 1.440 \times 10^{-2} \text{ mol} \times 17 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0.2448 \text{ g}$$

$$n(\text{H}_2\text{O}) = (1.1160 \text{ g} - 0.1704 \text{ g} - 0.6144 \text{ g} - 0.2448 \text{ g}) / 18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 4.800 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$a:b:c:x = n(\text{Cu}^{2+}) : n(\text{OH}^-) : n(\text{Cl}^-) : n(\text{H}_2\text{O}) = 2:3:1:1$$

故化学式为 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$

例 2 (2014 年江苏卷节选) 碱式碳酸铝镁 $[\text{Mg}_a\text{Al}_b(\text{OH})_c(\text{CO}_3)_d \cdot x\text{H}_2\text{O}]$ 常用作塑料阻燃剂。

(2) $\text{Mg}_a\text{Al}_b(\text{OH})_c(\text{CO}_3)_d \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 中 a 、 b 、 c 、 d 的代数关系式为_____。

(3) 为确定碱式碳酸铝镁的组成, 进行如下实验:

①准确称取 3.390 g 样品与足量稀盐酸充分反应, 生成 CO_2 0.560 L (已换算成标准状况下)。

②另取一定量样品在空气中加热, 样品的固体残留率($\frac{\text{固体样品的剩余质量}}{\text{固体样品的起始质量}} \times 100\%$) 随温度的变化如图 1 所示(样品在 270°C 时已完全失去结晶水, 600°C 以上残留固体为金属氧化物的混合物)。

根据以上实验数据计算碱式碳酸铝镁样品中的 $n(\text{OH}^-) : n(\text{CO}_3^{2-})$ (写出计算过程)。

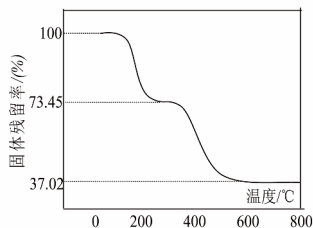


图 1

思路点拨 根据化合价代数和为零可得:

$$(2) 2a + 3b = c + 2d$$

对热重图像中的易分解物质发生的分解反应, 先进行原理分析判断, 是失水过程, 还是分解过程, 甚至是在空气中灼烧生成不同价态氧化物的过程(有 O_2 参与反应)等情况, 初步确定产物的可能化学式。碱式碳酸铝镁实际上是金属氢氧化物与金属碳酸盐的组合, 在空气中加热先失水生成无水物, 再分解得到的残留固体为氧化镁和氧化铝。

由图 1 可知: 固体残留量为 73.45% 时, 残留固体为 $\text{Mg}_a\text{Al}_b(\text{OH})_c(\text{CO}_3)_d$

固体残留量为 37.00% 时, 残留固体为 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$

(3) 依题意可知, 样品分解放出的 CO_2 与样品和足量稀盐酸反应生成 CO_2 是等价的。

$$n(\text{CO}_2) = \frac{0.560 \text{ L}}{22.4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0.025 \text{ mol}$$

$$m(\text{CO}_2) = 0.025 \text{ mol} \times 44 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 1.10 \text{ g}$$

在 $270^\circ\text{C} \sim 600^\circ\text{C}$ 之间, 无水物分解生成的 CO_2 与 H_2O 的质量为 $m(\text{CO}_2) + m(\text{H}_2\text{O}) = 3.390 \text{ g} \times (0.7345 - 0.3702) = 1.235 \text{ g}$

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 1.235 \text{ g} - 1.10 \text{ g} = 0.135 \text{ g}$$

$$n(\text{H}_2\text{O}) = 0.135 \text{ g} / 18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 7.50 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n(\text{OH}^-) = 0.0075 \text{ mol} \times 2 = 0.015 \text{ mol}$$

$$n(\text{OH}^-) : n(\text{CO}_3^{2-}) = 0.015 \text{ mol} : 0.025 \text{ mol} = 3:5$$

例 3 (2013 年卷江苏卷节选) 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)。试通过计算确定硫酸镍铵的化学式(写出计算过程)。

思路点拨 明确整体计算目标: 硫酸镍铵的组成, 实际就是要求出 $x:y:m:n = n(\text{NH}_4^+) : n(\text{OH}^-) : n(\text{SO}_4^{2-}) : n(\text{H}_2\text{O})$ 的最简整数比式。

$$n(\text{Ni}^{2+}) = 0.04000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 31.25 \text{ mL} \times 10^{-3} \text{ L} \cdot \text{mL}^{-1} = 1.250 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n(\text{NH}_4^+) = \frac{56.00 \text{ mL} \times 10^{-3} \text{ L} \cdot \text{mL}^{-1}}{22.4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}} = 2.500 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n(\text{SO}_4^{2-}) = [2n(\text{Ni}^{2+}) + n(\text{NH}_4^+)] / 2 = (2 \times 1.25 \times 10^{-3} \text{ mol} + 2.500 \times 10^{-3} \text{ mol}) / 2 = 2.500 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$m(\text{Ni}^{2+}) = 59 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \times 1.250 \times 10^{-3} \text{ mol} = 0.07375 \text{ g}$$

$$m(\text{NH}_4^+) = 18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \times 2.500 \times 10^{-3} \text{ mol} = 0.04500 \text{ g}$$

$$m(\text{SO}_4^{2-}) = 96 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \times 2.500 \times 10^{-3} \text{ mol} =$$

0.2400 g

读题审题时注意“给出样品量”是 100.00 mL 与每次测定中的“实际取用量”是 25.00 mL 的放缩倍比关系,保证数据的正确性。

$$n(\text{H}_2\text{O}) = (2.3350 \text{ g} \times \frac{25.00 \text{ mL}}{100.00 \text{ mL}} - 0.07375 \text{ g} - 0.04500 \text{ g} - 0.2400 \text{ g}) / 18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 1.250 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

$$x : y : m : n = n(\text{NH}_4^+) : n(\text{Ni}^{2+}) : n(\text{SO}_4^{2-}) : n(\text{H}_2\text{O}) = 2 : 1 : 2 : 10$$

硫酸镍铵的化学式为:



例4 (2014年新课标卷II节选) PbO_2 在加热过程中发生分解的失重曲线如图2所示,已知失重曲线上的 a 点为样品失重 4.0% 的残留固体,若 a 点固体组成表示为 PbO_x 或 $m\text{PbO}_2 \cdot n\text{PbO}$, 列式计算 x 值和 $m:n$ 值_____。

失重质量分数 = (样品起始质量 - a 点固体质量) / 样品起始质量 $\times 100\%$

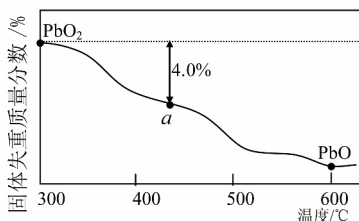


图2

思路点拨 金属氢氧化物的受热分解反应的一般规律为生成金属氧化物与水。若是变价金属,则在空气中加热产物可能为多种价态的金属氧化物。

样品失重的原因是分解生成了氧气,得到的 a 点固体为低价 Pb 的氧化物 PbO_x 或 $m\text{PbO}_2 \cdot n\text{PbO}$ 。

方法1 根据 $\text{PbO}_2 \xrightarrow{\Delta} \text{PbO}_x + \frac{2-x}{2} \text{O}_2 \uparrow$, 不妨设样品 PbO_2 的物质的量为 1 mol, 则 $m(\text{PbO}_2) = 239 \text{ g}$, 失重质量分数为 4.0%, 即氧气的质量为 $239 \times 4.0\%$;

由题意可得 $\frac{2-x}{2} \times 32 = 239 \times 4.0\%$, 解方程得到 $x = 1.4$;

根据 $m\text{PbO}_2 \cdot n\text{PbO}$ 中的 O、Pb 元素守恒知:

$$\frac{2m+n}{m+n} = 1.4, \text{化简后即 } m:n = 2:3$$

方法2 a 点固体组成表示为 PbO_x , 设 PbO_2 为 1 mol, 质量为 239 g, 其中氧元素为 2 mol, 失重为氧元素的质量, 其物质的量为 $239 \text{ g} \times 4.0\% / 16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \approx 0.6 \text{ mol}$, $x = 2 - 0.6 = 1.4$ 。根据 $m\text{PbO}_2 \cdot n\text{PbO}$ 中的 O、Pb 元素守恒知:

$$(2m+n) : (m+n) = 1.4 : 1, \text{解得 } m:n = 2:3。$$

2. 双组分物质组成的确定

解题策略 涉及多步反应时,不同物质的物质的量关系式的建立需要学生具有深刻思维能力和全局把握试题信息能力,可以先运用原理分析反应过程中的物质转化关系,绘制物质转化图示,建立数量关系就是对照物质转化图,建立好已知量与待求量之间比例关系,留待最后代入数字计算。

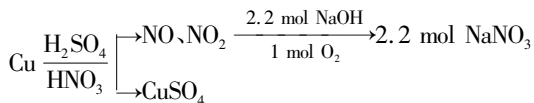
待求微粒量有 2 种时,可以通过设未知数,利用守恒思想和已知数据列方程式组求解未知数的方法解答比较方便。

例5 (2016年天津卷节选) 铜与一定浓度的硝酸和硫酸的混合酸反应,生成的盐只有硫酸铜,同时生成的两种气体,气体的相对分子质量都小于 50。为防止污染,将产生的气体完全转化为最高价含氧酸盐,消耗 1 L $2.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液和 1 mol O_2 , 则两种气体的分子式及物质的量分别为____,生成硫酸铜物质的量为_____。

思路点拨 运用原理进行产物判断:可能产生的气体: NO $30 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, NO_2 $46 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, SO_2 $64 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, N_2O_4 $92 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, 故两种气体为 NO 、 NO_2 ;

由氮元素守恒可知: $x + y = n(\text{NaNO}_3)$

绘制物质转化图示:



不妨设生成的两种气体 NO $x \text{ mol}$, NO_2 $y \text{ mol}$;

根据物质转化关系建立的物质数量关系如下:

$$n(\text{NO}) + n(\text{NO}_2) = n(\text{NaNO}_3) = n(\text{NaOH}) \blacktriangleright$$

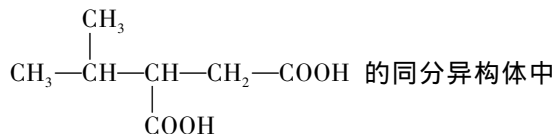
例谈同分异构的有序思维之美

浙江省杭州外国语学校 310023 林 洪 陈贵新

同分异构体是高中有机化学课程基本的核心概念之一,在中学化学学科 100 个关键词中,重要程度排在第 44 位,其理解及应用贯穿于有机化学学习的始终。同分异构体数目判断问题知识覆盖面广、综合程度深、思维灵活度大,主要考查考生的思维与建构能力,一直是竞赛考查的热点和难点。本文选取近三年浙江省化学竞赛中的有关同分异构题进行有序思维赏析,体味在探究与思考过程中的化学有序思维之美,以期抛砖引玉!

一、合理建模,先整后散

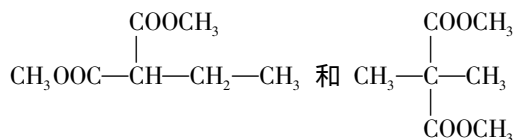
例 1 (2016 年第 24 题(3)节选)



含有两个 $-\text{COOCH}_3$ 基团的化合物共有()种(不考虑手性异构)。

赏析 本题去掉两个 $-\text{COOCH}_3$ 基团中所含 4 个 C 后,剩下了 3 个 C,实际考查了丙烷二取代物有几种。3 个 C 只能形成直链骨架,按照对称性将 3 个 C 编号: $\overset{1}{\text{C}}-\overset{2}{\text{C}}-\overset{1}{\text{C}}$ 。

1. 先由整,二取代发生在同一个碳原子上,可分别位于 1 号位和 2 号位上,具体如下:



2. 再由散,二取代发生在不同的碳原子上,可以 1,2 取代和 1,1 取代两种,具体如下:

► $x + y = n(\text{NaOH})$

由得失电子守恒可知: $3x + y = 4n(\text{O}_2)$

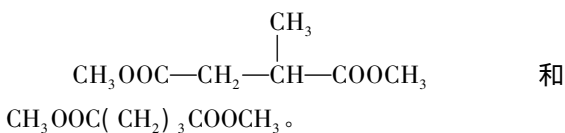
代入数据解得: $x = 0.9 \quad y = 1.3$

即 $\text{NO} \quad 0.9 \text{ mol}; \text{NO}_2 \quad 1.3 \text{ mol}$

由得失电子守恒可知:

$2n(\text{CuSO}_4) = 3x + y = 4n(\text{O}_2)$

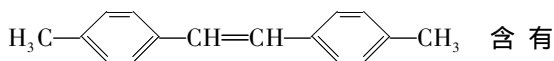
答案: $\text{NO} \quad 0.9 \text{ mol}; \text{NO}_2 \quad 1.3 \text{ mol}; 2 \text{ mol}$



综上,本题同分异构体共有 4 种,只要合理建模,先整后散有序取代,题目并不是很难。

二、含量分组,先多后少

例 2 (2015 年第 22 题节选) 与

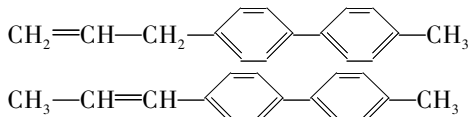


含有相同种类和数目的官能团(包括苯环)、且苯环上取代基位置和数量也相同的同分异构体有 ___ 种(不包括原化合物,不考虑立体异构)。

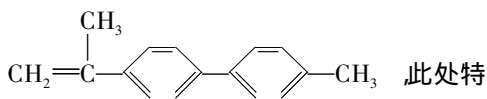
赏析 此题中除了 2 个苯环外,还有 4 个碳原子,按题意要求两个苯环均取代在对位,碳原子数分成三组,即左边、中间、右边,双键只能位于碳原子数 ≥ 2 这一组中,按三组碳原子数逐渐从大到小有序排列分析如下。

1. 碳原子数 $4 = 3 + 0 + 1$, 3 个碳原子主链可以是一条直线,也可以出现有支链情况。

(1) 左边 3 个碳原子是直链,按照官能团位置异构,有如下 2 种



(2) 左边 3 个碳原子有支链,按官能团异构,有如下结构。



启示:物质组成类计算题重视通过化学计算凸显思维过程、理解反应过程,最终达到鼓励、促进学生积极思维、持续思维、深度思维、发散思维,发展思维的目的,需要指导学生从情景中快速提取反应信息,明确整体计算目标,提升计算思维品质,利用守恒规律进行解答。

(收稿日期:2018-02-10)