

用极端假设法判断反应物或生成物的取值范围

江苏省通州区平潮高级中学 226361 吴冰

极端假设法是将研究的对象或变化过程假设成某种理想的极端状态进行分析、推理、判断的一种思维方法。将题设构造为问题的两个极端,从而“减少”了发生反应的物质,简化计算,确定所需反应物或生成物的取值范围,即“抓两端,定中间”。此法解题的优点是适用于数据不足,有可能无法解出准确值的情况。本文介绍应用极端假设法判断反应物或生成物的取值范围,当题目要求取值范围或出现“<”或“>”时,往往要用极端假设法。在用极端假设法解题时往往还要用到元素守恒或电子得失守恒。

常见解题步骤:

- (1) 正确判断所发生的化学反应;
- (2) 开展合理的假设,如把平行反应分别假设成单一反应、把混合物假设成纯净物等;
- (3) 根据化学反应原理、已知条件计算出最大值和最小值;
- (4) 根据取值范围做出选择与判断。

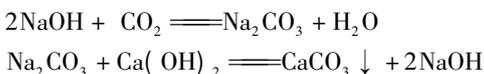
具体案例如下:

例 1 标准状况下,将一定体积的 CO_2 气体通入 $a \text{ L } b \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液中, NaOH 完全反应。若将反应后的溶液蒸干灼烧至恒重可得 $m \text{ g}$ 固体;若在反应后的溶液中加入足量澄清石灰水,可得 $w \text{ g}$ 沉淀。则下列说法一定正确的是 ()。

- A. $w \leq 50ab$ B. $m:w = 1.06:1$
 C. $b = \frac{m}{53a}$ D. 通入的 CO_2 为 $\frac{22.4m}{106} \text{ L}$

解析 A 项将一定体积的 CO_2 气体通入 NaOH 溶液中, NaOH 完全反应,则反应后的溶液的溶质是 Na_2CO_3 或 NaHCO_3 或 Na_2CO_3 和 NaHCO_3 。

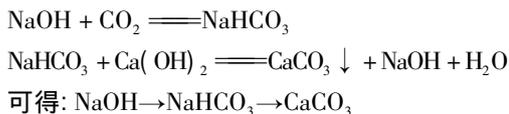
若是 Na_2CO_3 溶液,根据化学方程式:



可得: $2\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{CaCO}_3$



若是 NaHCO_3 溶液,根据化学方程式:



可得: $\text{NaOH} \rightarrow \text{NaHCO}_3 \rightarrow \text{CaCO}_3$



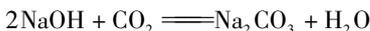
所以 $50ab \leq w \leq 100ab$, A 错误。

B、C 项将反应后的溶液蒸干灼烧至恒重可得 $m \text{ g}$ 固体是 Na_2CO_3 , 根据 Na^+ 守恒可得: $2\text{NaOH} \rightarrow$

Na_2CO_3 , 从而计算出 $m = \frac{ab}{2} \times 106 = 53ab$, 所以 C

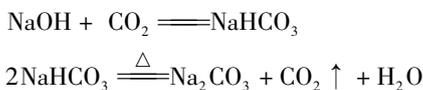
正确; 由于 $50ab \leq w \leq 100ab$, 所以 B 错误。

D 项若是 Na_2CO_3 溶液, 根据化学方程式:



可计算出通入的 CO_2 为 $\frac{22.4m}{106} \text{ L}$;

若是 NaHCO_3 溶液, 根据化学方程式:



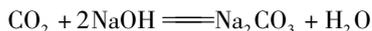
可得: $2\text{CO}_2 \rightarrow 2\text{NaHCO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3$, 计算出通入的 CO_2 为 $\frac{22.4m}{53} \text{ L}$;

所以 $\frac{22.4m}{106} \text{ L} \leq V(\text{CO}_2) \leq \frac{22.4m}{53} \text{ L}$, D 错误。

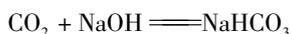
答案: C

例 2 (2016 年上海高考第 51 题) 某 H_2 中含有 $2.40 \text{ mol } \text{CO}_2$, 该混合气体通入 $2.00 \text{ L } \text{NaOH}$ 溶液中, CO_2 被完全吸收。如果 NaOH 完全反应, 该 NaOH 溶液的浓度为_____。

解析 $2.40 \text{ mol } \text{CO}_2$ 被完全吸收, NaOH 完全反应, 若化学方程式为:



则 $n(\text{NaOH}) = 2n(\text{CO}_2) = 4.80 \text{ mol}$, $c(\text{NaOH}) = 4.80 \text{ mol} / 2.00 \text{ L} = 2.40 \text{ mol/L}$; 若化学方程式为:



则 $n(\text{NaOH}) = n(\text{CO}_2) = 2.40 \text{ mol}$, $c(\text{NaOH}) = 2.40 \text{ mol} / 2.00 \text{ L} = 1.20 \text{ mol/L}$; 所以 NaOH 溶液的浓度为 $1.20 \text{ mol/L} \leq c(\text{NaOH}) \leq 2.40 \text{ mol/L}$ 。

例 3 一定量的 CuS 和 Cu_2S 的混合物投入足量的 HNO_3 中, 收集到 $V \text{ L}$ 气体(标准状况), 向反应后的溶液中(存在 Cu^{2+} 和 SO_4^{2-}) 加入足量 NaOH, 产生蓝色沉淀, 过滤, 洗涤, 灼烧, 得到 CuO 12.0 g 。下列说法一定正确的是()。

- A. 原混合物的质量可能为 11.6 g
- B. 若上述气体仅为 NO, 则 V 可能为 4.48 L
- C. 若上述气体为 NO 和 NO_2 的混合物, 且体积比为 1:1, 则 V 可能为 9.0 L
- D. 若上述气体仅为 NO_2 , 则反应中消耗的 HNO_3 的物质的量可能为 1.50 mol

解析 CuS 和 Cu_2S 混合物, 可极端假设为纯净物。

A 项若混合物全是 CuS, 则 $n(\text{CuS}) = n(\text{CuO}) = \frac{12.0 \text{ g}}{80 \text{ g/mol}} = 0.15 \text{ mol}$, $m(\text{CuS}) = 0.15 \text{ mol} \times 96 \text{ g/mol} = 14.4 \text{ g}$; 若混合物全是 Cu_2S , $n(\text{Cu}_2\text{S}) = \frac{1}{2} n(\text{CuO}) = \frac{1}{2} \times \frac{12.0 \text{ g}}{80 \text{ g/mol}} = 0.075 \text{ mol}$, $m(\text{Cu}_2\text{S}) = 0.075 \text{ mol} \times 160 \text{ g/mol} = 12 \text{ g}$ 。所以原混合物的质量: $12 \text{ g} \sim 14.4 \text{ g}$, 不可能为 11.6 g , A 错误。

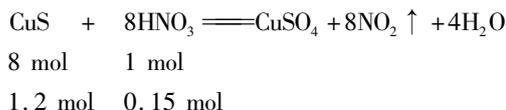
B 项若上述气体仅为 NO。若混合物全是 CuS, 则 $n(\text{CuS}) = 0.15 \text{ mol}$, 转移电子 $n(e^-) = 0.15 \times 8 = 1.2 \text{ mol}$, 根据电子得失守恒可得: $3n(\text{NO}) = 1.2$, $n(\text{NO}) = 0.4 \text{ mol}$, 气体体积 $V = 0.4 \text{ mol} \times 22.4 \text{ L/mol} = 8.96 \text{ L}$; 若混合物全是 Cu_2S , 则 $n(\text{Cu}_2\text{S}) = 0.075 \text{ mol}$, 转移电子 $n(e^-) = 0.075 \times (1 \times 2 + 8) = 0.75 \text{ mol}$, 根据电子得失守恒可得: $3n(\text{NO}) = 0.75$, $n(\text{NO}) = 0.25 \text{ mol}$, 气体体积 $V = 0.25 \text{ mol} \times 22.4 \text{ L/mol} = 5.6 \text{ L}$, 所以 $5.6 \text{ L} < V < 8.96 \text{ L}$, B 错误。

C 项若 NO 和 NO_2 体积比为 1:1, 则 $n(\text{NO}) = n(\text{NO}_2)$ 。若混合物全是 CuS, 由上述 B 的解析

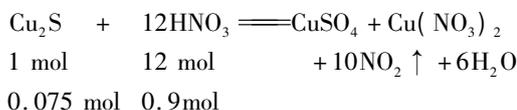
可得, 转移电子 $n(e^-) = 1.2 \text{ mol}$, 根据电子得失守恒可得: $3n(\text{NO}) + n(\text{NO}_2) = 1.2$, 计算得 $n(\text{NO}_2) = 0.3 \text{ mol}$, 气体体积 $V = (0.3 + 0.3) \text{ mol} \times 22.4 \text{ L/mol} = 13.44 \text{ L}$; 若混合物全是 Cu_2S , 由 B 的解析可得, 转移电子 $n(e^-) = 0.075 \text{ mol}$, 根据电子得失守恒可得: $3n(\text{NO}) + n(\text{NO}_2) = 0.75$, 计算得 $n(\text{NO}_2) = 0.1875 \text{ mol}$, 气体体积 $V = (0.1875 + 0.1875) \text{ mol} \times 22.4 \text{ L/mol} = 8.4 \text{ L}$, 所以 $8.4 \text{ L} < V < 13.44 \text{ L}$, C 正确。

D 项 $n(\text{CuSO}_4) = n(\text{CuO}) = 0.15 \text{ mol}$, $n(\text{Cu}_2\text{S}) = 0.075 \text{ mol}$ 。

若混合物全是 CuS:



若混合物全是 Cu_2S :



所以 $0.9 \text{ mol} < n(\text{HNO}_3) < 1.2 \text{ mol}$, D 错误。

答案: C

例 4 将 3.6 g 铁铜混合粉末投入 100 mL $c \text{ mol/L}$ 的稀硝酸中, 金属粉末与硝酸恰好完全反应, 还原产物只有 NO, 向反应后的溶液中加入足量的 NaOH 溶液, 充分反应后将沉淀过滤、洗涤、灼烧至恒重后称量为 4.8 g 。则 c 值可能为()。

- A. 1.2
- B. 1.75
- C. 2.0
- D. 2.4

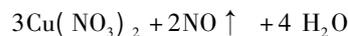
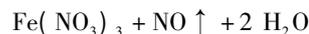
解析 根据题意, 灼烧后的物质是 Fe_2O_3 和 CuO, 根据元素守恒可得: $n(\text{Fe}_2\text{O}_3) = n(\text{Fe}) / 2$, $n(\text{CuO}) = n(\text{Cu})$ 。

$$56 \times n(\text{Fe}) + 64 \times n(\text{Cu}) = 3.6$$

$$160 \times n(\text{Fe}) / 2 + 80 \times n(\text{Cu}) = 4.8$$

解得 $n(\text{Fe}) = 0.03 \text{ mol}$, $n(\text{Cu}) = 0.03 \text{ mol}$

当铁全部生成 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 时 c 值最大:



$$0.03 \times 4 + 0.03 \times 8/3 = c \times 0.1 \quad c = 2 \text{ mol/L}$$

当铁全部生成 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ 时 c 值最小:



2018 年高考“水溶液中的离子平衡”试题赏析

江苏省江阴长泾中学 224419 曹瑞琴

一、考查盐类的水解方程式的书写及外界因素对盐类水解和 K_w 的影响

例 1 (北京理综卷) 测定 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Na_2SO_3 溶液先升温再降温过程中的 pH, 数据如下。

时刻	①	②	③	④
温度/ $^{\circ}\text{C}$	25	30	40	25
pH	9.66	9.52	9.37	9.25

实验过程中, 取①④时刻的溶液, 加入盐酸酸化的 BaCl_2 溶液做对比实验, ④产生白色沉淀多。下列说法不正确的是()。

- A. Na_2SO_3 溶液中存在水解平衡:
- B. ④的 pH 与①不同, 是由于 SO_3^{2-} 浓度减小造成的
- C. ①→③的过程中, 温度和浓度对水解平衡移动方向的影响一致
- D. ①与④的 K_w 值相等

解析 对于 A 项, Na_2SO_3 属于强碱弱酸盐, SO_3^{2-} 存在水解平衡:

$$\text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HSO}_3^- + \text{OH}^-$$

► $3\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO} \uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$
 $0.03 \times 8/3 + 0.03 \times 8/3 = c \times 0.1, c = 1.6 \text{ mol/L};$
 $1.6 \text{ mol/L} \leq c \leq 2 \text{ mol/L}$, 答案: B

例 5 已知单质铁溶于一定浓度的硝酸溶液中, 反应的离子方程式为:

$a\text{Fe} + b\text{NO}_3^- + c\text{H}^+ \rightleftharpoons d\text{Fe}^{2+} + f\text{Fe}^{3+} + g\text{NO} \uparrow + h\text{N}_2\text{O} \uparrow + k\text{H}_2\text{O}$ ($a \sim k$ 均为正整数)。
 若 $a = 12$, 且铁和稀硝酸恰好完全反应, 则 b 的取值范围是____; c 的取值范围是____。

解析 题目要求“取值范围”, 所以用极端假设法。
 当铁失去的电子最多, 即铁全部转化为

A 项正确; 对于 B 项, 取①④时刻的溶液, 加入酸化的 BaCl_2 溶液做对比实验, ④产生沉淀多, 说明部分 Na_2SO_3 被氧化成 Na_2SO_4 , ①与④温度相同, ④与①对比, ④的 SO_3^{2-} 浓度减小, 溶液中 $c(\text{OH}^-)$ 减小, ④的 pH 小于①, 即④的 pH 与①不同是由于 SO_3^{2-} 浓度减小造成的, B 项正确; 对于 C 项, 盐类的水解为吸热过程, ①→③的过程, 升高温度使 SO_3^{2-} 水解平衡正向移动; $c(\text{SO}_3^{2-})$ 减小, 使水解平衡逆向移动, 则①→③的过程中温度和浓度对水解平衡移动方向的影响不一致, C 项错误; 对于 D 项, K_w 只与温度有关, ①与④温度相同, 则①与④的 K_w 值相等, D 项正确。故答案为 C。

点评 此题考查了盐类水解离子方程式的书写、外界因素对盐类水解平衡和水的离子积的影响及 SO_3^{2-} 的还原性。其解题关键有两点: 一是要掌握盐类水解离子方程式的书写方法, 同时要明确多元弱酸根离子的水解以第一步水解为主; 二是要掌握外界因素对盐类水解平衡和水的离子积的影响规律。

二、考查粒子浓度的关系

例 2 (江苏化学卷) $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 为二元弱酸, 其

$\text{Fe}^{3+}; \text{NO}_3^-$ 得到的电子最多, 即 NO_3^- 全部转化为 NO 时, 消耗的硝酸最多。

$$\text{Fe} + \text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + \text{NO} \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$$

 1 mol 1 mol 4 mol
 12 mol $b = 12$ $c = 48$

当铁失去的电子最少, 即铁全部转化为 Fe^{2+} ; NO_3^- 得到的电子最少, 即 NO_3^- 全部转化为 N_2O 时, 消耗的硝酸最少。

$$4\text{Fe} + 2\text{NO}_3^- + 10\text{H}^+ \rightleftharpoons 4\text{Fe}^{2+} + \text{N}_2\text{O} \uparrow + 5\text{H}_2\text{O}$$

 4 mol 2 mol 10 mol
 12 mol $b = 6$ $c = 30$
 所以 $6 < b < 12, 30 < c < 48$ 。

(收稿日期: 2018-09-18)