

例谈条件的微变化对计算结果产生的影响

黑龙江省望奎县第一中学 152100 李春文

笔者认为,想做好化学计算题,审题尤为关键,条件的微变化,会使结果大相径庭,正所谓“失之毫厘,谬以千里”。

类型一 同溶质的溶液混合时条件的微改变

题型一: 1. 溶质质量分数为 $a_1\%$ 的 H_2SO_4 溶液与溶质质量分数为 $a_2\%$ 的 H_2SO_4 溶液等质量混合,混合后 H_2SO_4 溶液的溶质质量分数。

2. 溶质质量分数为 $a_1\%$ 的 H_2SO_4 溶液与溶质质量分数为 $a_2\%$ 的 H_2SO_4 溶液等体积混合,混合后 H_2SO_4 溶液的溶质质量分数。

解析 这两道题的微变化仅仅在于等质量还是等体积混合的问题,仅这一点点变化,引起了结果的大相径庭。若等质量混合,混合后硫酸的溶质质量分数为

$$w = \frac{m_{\text{溶质}}}{m_{\text{溶液}}} = \frac{m \cdot a_1\% + m \cdot a_2\%}{2m} = \frac{a_1\% + a_2\%}{2}$$

若等体积混合,混合后硫酸的溶质质量分数

$$w = \frac{m_{\text{溶质}}}{m_{\text{溶液}}} = \frac{\rho_1 V \cdot a_1\% + \rho_2 V \cdot a_2\%}{\rho_1 V + \rho_2 V} \Rightarrow \rho_1 V \cdot w + \rho_2 V \cdot a_2\% = \rho_1 V \cdot a_1\% + \rho_2 V \cdot a_2\% \Rightarrow \rho_1 (w - a_1\%) = \rho_2 (a_2\% - w)$$

若 $a_1\% < a_2\%$, 则 $\rho_1 < \rho_2$, 那么 $w - a_1\% > a_2\% - w \Rightarrow w > \frac{a_1\% + a_2\%}{2}$ 。

若把 H_2SO_4 改成氨水、酒精溶液呢? 这一微变化又会引起结果如何改变呢? 对于氨水或酒精溶液而言,其密度小于 1,即小于水的密度,所以氨水或酒精溶液越浓,密度越小,因此,等体积混合时,所得溶液的溶质质量分数会小于二者质量分数之和的一半,即 $w < \frac{a_1\% + a_2\%}{2}$ 。

类型二 溶液中难溶电解质的微处理

题型二: 3. 已知 20°C 时,每 100 g 水溶解 0.148 g $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 即达饱和。在 20°C 时,500 g 水中加入 7.4 g $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 粉末,经充分反应后过滤,若溶液体积为 500 mL,若使 $c(\text{Ca}^{2+})$ 降至 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,求需要通入标准状况下 CO_2 气体多少升?

4. 已知 20°C 时,每 100 g 水溶解 0.148 g $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 即达饱和。在 20°C 时,500 g 水中加入 7.4 g $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 粉末,经充分反应后,若溶液体积为 500 mL,若使 $c(\text{Ca}^{2+})$ 降至 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,求需要通入标准状况下 CO_2 气体多少升?

解析 两题的差别仅仅在于是否将多余的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 过滤出去的问题。若过滤出去,形成的只是 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的饱和溶液。500 mL 溶液中溶解的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 为 $0.148 \text{ g} \times 5 = 0.74 \text{ g}$, 则 $n(\text{Ca}^{2+})$ 为 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 0.5 \text{ L} = 0.005 \text{ mol}$ 。讨论 (1): 若 Ca^{2+} 来自于 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 需通入 0.005 mol CO_2 。

► 子得失守恒进行的计算。

例 6 某含铬 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 废水用硫酸亚铁铵 $[\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 处理,反应中铁元素和铬元素完全转化为沉淀。该沉淀干燥后得到 $n \text{ mol FeO} \cdot \text{Fe}_y\text{Cr}_x\text{O}_3$ 。不考虑处理过程中的实际损耗,下列叙述错误的是()。

- A. 消耗硫酸亚铁铵的物质的量为 $n(2 - x) \text{ mol}$
- B. 处理废水中 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 的物质的量为 $\frac{nx}{2} \text{ mol}$
- C. 反应中发生转移的电子数为 $3nx \text{ mol}$
- D. 在 $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_y\text{Cr}_x\text{O}_3$ 中 $3x = y$

解析 由铬元素守恒知废水中 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 的物质量为 $\frac{nx}{2} \text{ mol}$, B 正确; 反应中发生转移的电子数为 $6 \times \frac{nx}{2} \text{ mol} = 3nx \text{ mol}$, C 正确; 由得失电子守恒知 $y = 3x$, D 正确; 而由铁元素守恒知消耗硫酸亚铁铵的物质的量为 $n \times (1 + y) \text{ mol} = n(3x + 1) \text{ mol}$, A 错误。答案为 A。

解读 氧化还原反应的有关计算可以用方程式计算,也可以根据电子得失守恒进行计算,后者比较简单,因此这种方法是氧化还原反应计算中最常用的方法。

讨论(2):若 Ca^{2+} 来自于 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, 需通入 CO_2 为 $0.01 \text{ mol} + 0.005 \text{ mol} = 0.015 \text{ mol}$ 。即使 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 全部转化为 CaCO_3 , 再使部分 CaCO_3 转化为 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, 保证 $c(\text{Ca}^{2+})$ 为 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 由此可得通入的 CO_2 为 0.112 L 和 0.336 L 。如果不过滤出多余的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 通 CO_2 时, 就会使 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液转化成沉淀, 促进 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 固体的进一步溶解, 仍然形成 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的饱和溶液, 直至通入的 CO_2 使 0.095 mol 的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 转化为 CaCO_3 , 此时溶液中的 Ca^{2+} 为 0.005 mol 。还可以让通入的 CO_2 使 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 全部转化为沉淀, 再使 0.005 mol CaCO_3 转化为 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, 此时通入的 CO_2 为 0.105 mol 即需要的 CO_2 为 2.128 L 和 2.352 L 。

类型三 氧化还原反应中氧化剂或还原剂的微变化

题组三: 5. 向含有 $a \text{ mol}$ FeI_2 的溶液中通入 $b \text{ mol}$ Cl_2 , 当溶液中 Fe^{2+} 的物质的量浓度等于 Fe^{3+} 的物质的量浓度时, $\frac{a}{b}$ 的值为多少?

6. 向含有 $a \text{ mol}$ FeBr_2 的溶液中通入 $b \text{ mol}$ Cl_2 , 当溶液中 Fe^{2+} 的物质的量浓度等于 Fe^{3+} 的物质的量浓度时, $\frac{a}{b}$ 的值为多少?

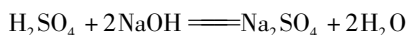
解析 还原剂的还原性强弱不同, 会引起氧化还原反应的先后顺序不同。由于还原性: $\text{I}^- > \text{Fe}^{2+} > \text{Br}^-$, 当例5中 Fe^{2+} 与 Fe^{3+} 的物质的量浓度相同时, 说明 I^- 已被氧化。根据转移电子守恒 $\frac{a}{b} + 2a = 2b \Rightarrow \frac{a}{b} = \frac{4}{5}$ 。而例6中, 当 Fe^{2+} 与 Fe^{3+} 的物质的量浓度相同时, 说明通入的 Cl_2 量少, 只把部分 Fe^{2+} 氧化。根据转移电子守恒 $\frac{a}{2} = 2b \Rightarrow \frac{a}{b} = 4$ 。

类型四 酸碱中和滴定中指示剂选择的微变化

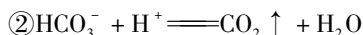
题组四: 7. 取 500 mL $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液, 在空气中放置一段时间后, 有一半的 NaOH 转化为 Na_2CO_3 , 若以甲基橙作指示剂, 用 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 H_2SO_4 中和上述溶液, 消耗 H_2SO_4 的体积是多少?

8. 取 500 mL $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液, 在空气中放置一段时间后, 有一半的 NaOH 转化为 Na_2CO_3 , 若以酚酞作指示剂, 用 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 H_2SO_4 中和上述溶液, 消耗 H_2SO_4 的体积是多少?

解析 NaOH 久置后, 一部分转化为 Na_2CO_3 , 用 H_2SO_4 滴定时, 无论用甲基橙还是酚酞, 都会发生



的反应。用 H_2SO_4 滴定 Na_2CO_3 溶液, 反应分两个阶段进行: ① $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+ = \text{HCO}_3^-$



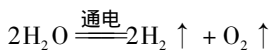
若用甲基橙作指示剂, 因其变色范围是 $3.1 \sim 4.4$, 由关系式 $2\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{CO}_2$ 可知, NaOH 转化为 Na_2CO_3 消耗的 H_2SO_4 与 NaOH 直接消耗的 H_2SO_4 相等, 故消耗 H_2SO_4 500 mL 。若用酚酞作指示剂, 酚酞的变色范围是 $8.2 \sim 10.0$, 由关系式 $2\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{NaHCO}_3$ 可得, Na_2CO_3 转化为 NaHCO_3 时, 溶液便呈现弱碱性, 酚酞就会变色。所以消耗的硫酸会减少, $V(\text{H}_2\text{SO}_4) = 250 \text{ mL} + 125 \text{ mL} = 375 \text{ mL}$ 。

类型五 电化学问题中电极材料的微变化

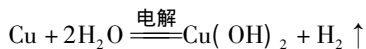
题组五: 9. 在 25°C 时, 用铂电极电解一定量的饱和 Na_2SO_4 溶液。一段时间后, 阴极析出 $a \text{ mol}$ 气体, 同时溶液中析出 $b \text{ g}$ $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, 如果在这一过程中温度不变, 则此时 Na_2SO_4 溶液中溶质的质量分数是多少?

10. 在 25°C 时, 用铜电极电解一定量的饱和 Na_2SO_4 溶液。一段时间后, 阴极析出 $a \text{ mol}$ 气体, 同时溶液中析出 $b \text{ g}$ $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, 如果在这一过程中温度不变, 则此时 Na_2SO_4 溶液中溶质的质量分数是多少?

解析 用铂作电极时, 电极反应方程式为:



当阴极析出 $a \text{ mol}$ 气体时, 消耗的 H_2O 是 $a \text{ mol}$, 即 $18a \text{ g}$ 。所以 $18a \text{ g}$ 水中溶解 $b \text{ g}$ $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, 将形成 Na_2SO_4 的饱和溶液, 则 Na_2SO_4 溶液中溶质质量分数为 $\frac{71b}{161(b+18a)} \times 100\%$ 。用铜作电极时, 电极总反应方程式为



当阴极析出 $a \text{ mol}$ 气体时, 消耗的 H_2O 是 $2a \text{ mol}$, 即消耗 $36a \text{ g}$ 。所以 $36a \text{ g}$ 水溶解 $b \text{ g}$ $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, 将形成 Na_2SO_4 的饱和溶液, 则 Na_2SO_4 溶液中溶质质量分数为 $\frac{71b}{161(b+36a)} \times 100\%$ 。
(收稿日期: 2015-10-15)