

## “余量思维法”思考化学问题更全面

重庆江津区第二中学校 402284 张 洪

所谓“余量思维法”是指:根据已知的因果关系,某几种原因能引起某种结果  $M$ ,但实际观察中发现这几种原因却引起了更复杂的结果 ( $M + N$ ),在结果  $M + N$  中,逐步排除各个原因引起的各个结果,最后剩下结果  $N$ ,然后再从剩余的结果  $N$  中寻找产生这部分结果的原因  $N'$ ,这种寻求因果关系的逻辑方法叫剩余法。它是“求同、求异”因果推理的补充,在科学的发现中有过重要的作用。

同样在中学化学问题的解决中有其独到的作用,现举例说明如下。

例 1 已知:硫氰 [ $(\text{SCN})_2$ ] 为拟卤素,性质与卤素单质相似,其阴离子 ( $\text{SCN}^-$ ) 的性质与卤素离子相似。现将氯化铁与硫氰化钾混合生成血红色的溶液一分为三,并分别作如下操作:

- (1) 通入二氧化硫气体;
- (2) 加入酸性高锰酸钾溶液;
- (3) 加入氟化钾固体。

►  $+ c(\text{OH}^-) = c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+)$  可知,  $c(\text{CH}_3\text{COO}^-) + c(\text{OH}^-) > c(\text{CH}_3\text{COOH}) + c(\text{H}^+)$ , 所以 A 选项错误。

点③所示溶液中:刚好中和,溶质是  $\text{CH}_3\text{COONa}$ ,由于  $\text{pH} > 7$ ,考虑到  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  再有少量水解,生成等量的  $\text{CH}_3\text{COOH}$  和  $\text{OH}^-$ ,由于  $\text{H}_2\text{O}$  也电离少量的  $\text{OH}^-$ ,可知:  $c(\text{Na}^+) > c(\text{CH}_3\text{COO}^-) > c(\text{OH}^-) > c(\text{CH}_3\text{COOH}) > c(\text{H}^+)$ , 所以 C 选项错误。

由于点②所示溶液中,存在物料守恒:  $c(\text{Na}^+) = c(\text{CH}_3\text{COOH}) + c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$ ; 点②所示溶液加入的  $\text{NaOH}$  略少于③,所以点②所示溶液中:  $c(\text{Na}^+) < c(\text{CH}_3\text{COOH}) + c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$ , 所以 B 选项错误。

对于 D 选项,如果溶质组成是  $n(\text{CH}_3\text{COOH}) > n(\text{CH}_3\text{COONa})$ , 且再电离的  $n(\text{CH}_3\text{COOH}) \geq$

结果溶液颜色都褪去。试解释褪色的原因。

分析 我们知道溶液呈血红色是因为铁离子与硫氰根离子结合生成了红色的硫氰化铁的缘故,且该反应是可逆反应。若反应朝着硫氰化铁解离的方向进行,则溶液颜色会变浅;当铁离子或硫氰根离子不存在或很少时溶液会变成无色或呈铁离子的棕黄色。同时我们也了解到铁离子具有氧化性,硫氰根离子具有还原性(拟卤素其离子与卤素离子性质相似)。

因此,通入二氧化硫气体和加入酸性高锰酸钾溶液使血红色褪色的原因,可作如下解释:二氧化硫具有还原性能还原铁离子转化为亚铁离子,使化学平衡向硫氰化铁解离的方向进行,导致红色褪去;高锰酸钾具有强氧化性氧化硫氰根离子,同样也使化学平衡向硫氰化铁解离的方向进行,导致红色褪去。

那么,氟化钾既没有氧化性也没有还原性,它不可能通过氧化还原的方法使红色褪去,这说明

$n(\text{Na}^+)$ , 则可能出现:  $c(\text{CH}_3\text{COOH}) > c(\text{CH}_3\text{COO}^-) > c(\text{H}^+) > c(\text{Na}^+) > c(\text{OH}^-)$ 。所以 D 选项正确。

综上所述,突破此难点的要诀是:

反应量比定产比,物料守恒做凭据。

电荷守恒找离子,电荷数目作系数;

质子守恒水决定,电、物守恒两加和。

根据溶液酸碱性,水解、电离主导明;

原始量比为基础,再看离、解量迁移;

微弱迁移量改变,浓度大小可确定。

浓度加和比数值,体积变化是关键。

溶液中性点特殊,弱酸(碱)对应盐共有;

弱盐虽多不水解,弱酸(碱)存在未电离;

浓度关系直接看,物料守恒更直观。

图像分析点和线,各点组成先呈现;

依上步骤再分析,举一反三妙解题。

(收稿日期:2015-06-25)

加入氯化钾固体使其褪色有新的原因。我们运用剩余思维方法分析,其原因只能从氯化铁与硫氰化钾反应的实质去推理。硫氰化铁是铁离子与硫氰根离子通过配位键形成的复杂离子,而氟离子与硫氰根离子性质相似,故氟离子也能与铁离子以配位键的形式形成复杂离子,从而使红色褪去。

例 2 将某草酸稀溶液与酸性高锰酸钾溶液混合,反应结果有无色气体从溶液中逸出,同时测得溶液的温度在反应过程中变化不大。根据气体逸出的速率与时间的关系记录(图 1)。

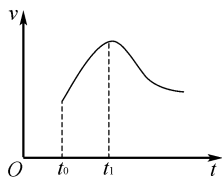


图 1

(1) 请解释速率与时间的关系,引起的主要原因。

(2) 设计实验证明你的解释。

分析 影响反应速率的外界因素有浓度、温度、压强和催化剂等,引起化学反应速率加快的主要原因有:①提高反应物的浓度;②升高反应体系的温度;③增大有气体物质参加的反应体系的压强;④使用催化剂;⑤改变固体颗粒的大小等。对于敞开容器而言可忽略压强对反应速率的影响;反应中溶液的温度变化不大,说明温度不是引起反应速率加快的原因;而反应开始时反应物浓度最大,故反应开始时反应速率相对于整个反应过程而言应该最大。事实上反应在  $t_0 \sim t_1$  时间内反应速率由慢变快,按剩余思维方法分析,说明在反应过程中产生了引起速率变化的新原因。

从影响化学反应速率的因素出发,我们已经排除了压强、温度对反应的影响,剩下的可能原因只有催化剂了,即设想可能是反应中某一生成物催化了反应,是不是这样呢?我们可以设计如下对比实验加以检验。

实验:取两个大小相等的试管,各加入约 10 mL 的原草酸稀溶液与酸性高锰酸钾溶液的混合物,其中一个试管中再加入 1 mL 的蒸馏水,另一个试管中加入 1 mL 的上述反应后的溶液,观察两试管中产生气体的快慢或溶液褪色的快慢。

若后一试管中产生气体快或褪色快,则说明上述设想的结果正确,反之则另有原因。

例 3 次磷酸  $H_3PO_2$  是一种强还原剂,将它

加入  $CuSO_4$  水溶液,加热到  $40^\circ C \sim 50^\circ C$ ,析出一种红棕色的难溶物 A。经鉴定:反应后的溶液是磷酸和硫酸的混合物;X 射线衍射证实 A 是一种六方晶体,结构类同于纤维锌矿 ( $ZnS$ ),组成稳定;A 的主要化学性质如下:

①温度超过  $60^\circ C$ ,分解成金属铜和一种气体;

- ②在氯气中着火;
- ③与盐酸反应放出气体。

回答如下问题:

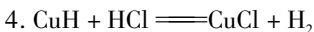
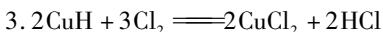
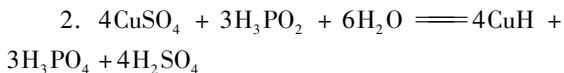
1. 写出 A 的化学式。
2. 写出 A 的生成反应方程式。
3. 写出 A 与氯气反应的化学方程式。
4. 写出 A 与盐酸反应的化学方程式。

分析 整个试题围绕着 A 是什么物质展开设问。将题中 A 物质的有关信息融合如下:

{	$H_3PO_2 + CuSO_4 (+ H_2O) \rightarrow$
	$A + H_2SO_4 + H_3PO_4$
	是红棕色难溶物
	具有 $ZnS$ 型的组成,即 1:1 型化合物
	加热分解得到 Cu 和一种气体,可见
	A 中有 Cu
}	与氯气反应,是一种氧化还原反应
	与盐酸反应放出气体,这种气体一定是 A 中另一组成元素产生的

据此,首先可以把 A 写成  $CuX$ 。X 是什么?这是本题的难点。根据质量守恒推理 X 只可能是 S、P、O、H 元素。依据物质的性质及化合价规律,运用剩余推理的方法显然唯有 CuH 才能与其他信息对应。所以 A 是 CuH。至此其余的问题可迎刃而解。

答案:1.  $CuH$ ;



以上三个例题让我们领略了“余量思维法”在解决化学问题中的作用,它使我们思考化学问题更全面到位。因此,解决化学问题要打开思维面,具体得法,“余量思维法”为我们解决化学问题提供了新的金钥匙。

(收稿日期:2015-07-12)