

极端假设法在化学解题中的应用

山东省滕州市第一中学西校 277500 柴 勇

极端假设法是把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;是将题设构造为问题的两个极端,然后依据有关化学知识确定所需反应物或生成物的量的解题方法。极端假设法的特点是“抓两端,定中间”。

方法一:把混合物假设为纯净物

例1 某碱金属R及其氧化物组成的混合物4.0 g,与水充分反应后蒸发溶液,最后得到干燥固体5.0 g,则该碱金属元素是()。

A. Li B. Na C. K D. Rb

解析 本题的常规解法是用二元一次方程组对选项作逐一尝试,逐一淘汰,求解过程很繁难。选取极端假设法进行求解,把4.0 g混合物假设为纯净物(碱金属单质R或氧化物),即可求出碱金属的相对原子质量的取值范围。

若4.0 g物质全部是单质,则:



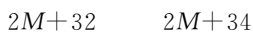
$$4 \text{ g} \quad 5 \text{ g} \quad \text{解得 } M=68$$

若4.0 g物质全部是氧化物 R_2O ,则:



$$4 \text{ g} \quad 5 \text{ g} \quad \text{解得 } M=28$$

若4.0 g物质全部是氧化物 R_2O_2 则:



$$4 \text{ g} \quad 5 \text{ g}$$

解得 $M=-12$ 不符合题意。由此可确定R的相对原子质量在28~68之间,C符合题意。答案:C。

例2 某 K_2CO_3 样品中含有 Na_2CO_3 、 KNO_3 和 $Ba(NO_3)_2$ 三种杂质中的一种或两种,现将6.9 g样品溶于足量水中,得到澄清溶液。若再加入过量的 $CaCl_2$ 溶液,得到4.5 g沉淀,对样品所含杂质的判断正确的是()。

- A. 肯定有 KNO_3 和 Na_2CO_3 ,没有 $Ba(NO_3)_2$
 B. 肯定有 KNO_3 ,没有 $Ba(NO_3)_2$,还可能有 Na_2CO_3
 C. 肯定没有 Na_2CO_3 和 $Ba(NO_3)_2$,可能有 KNO_3
 D. 无法判断

解析 样品溶于水后得到澄清溶液,因此一定没有 $Ba(NO_3)_2$ 。对量的关系用“极端假设法”可快速解答。设样品全为 K_2CO_3 ,则加入过量的 $CaCl_2$ 溶液可得到沉淀质量为5 g;若6.9 g全为 Na_2CO_3 则可得沉淀质量为6.5 g。显然,如果只含有碳酸钠一种杂质,产生沉淀的质量将大于5 g;如果只含有 KNO_3 ,由于 KNO_3 与 $CaCl_2$ 不反应,沉淀的质量将小于5g,可能等于4.5g。综合分析,样品中肯定有 KNO_3 ,肯定没有 $Ba(NO_3)_2$,可能有 Na_2CO_3 。答案:B。

方法二:把可逆反应极端地视为不可逆反应确定某物质的取值范围

例3 在某条件下,容器内有如下化学平衡: $A(g)+4B(g)\rightleftharpoons 2C(g)+D(g)$ 。此时A、B、C的物质的量均为a mol,而D的物质的量为d mol。改变a的取值,再通过改变反应的条件,可使反应达到新的平衡,并限定达到新平衡时,D的物质的量只能在 $d/2\sim 2d$ 之间变化,则a的取值范围是____(用含a、d的式子表示)。

解析 如平衡正向移动,采用极端假设法,转化生成D为d mol,即D在新平衡中的物质的量为2d mol,转化关系如下:

	$A(g)+4B(g)\rightleftharpoons 2C(g)+D(g)$			
旧平衡	a	a	a	d
转化	d	4d	2d	d
新平衡	$(a-d)$	$(a-4d)$	$(a+2d)$	2d

要求 $a-d>0$ 、 $a-4d>0$ 同时成立,即 $a>4d$ 。

如平衡逆向移动,采用极值法,D转化了 $d/2$ mol,即D在新平衡中的物质的量为 $d/2$ mol,转化关系如下:

	$A(g) + 4B(g) \rightleftharpoons 2C(g) + D(g)$			
旧平衡	a	a	a	d
转化	$d/2$	$2d$	d	$d/2$
新平衡	$(a+d/2)$	$(a+2d)$	$(a-d)$	$d/2$

要求 $a-d > 0$, 即 $a > d$ 。综上可确定 a 的取值范围是 $a > 4d$ 。答案: $a > 4d$ 。

方法三: 把平行反应分别假设成单一反应

例4 在标准状况下, 将 NO_2 、 NO 、 O_2 的混合气体充满容器后倒置于水中, 气体完全溶解, 溶液充满容器。若产物不扩散到容器外, 则所得溶液的物质的量浓度为()。

- A. $1/22.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ B. $1/28 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
 C. $1/32 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ D. $1/40 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

解析 本题考查学生对 NO_2 、 NO 与 O_2 混合气溶于水的计算能力。由于 NO_2 和 NO 的量没有一个确定的关系, 若用一般的列方程组法很难求解。利用极端法(把三种气体当作 NO_2 与 O_2 、 NO 与 O_2 两种情况分析)可求出溶液浓度范围。设烧瓶体积为 V 。若混合气体仅为 NO_2 与 O_2 , 因 $4NO_2 + O_2 + 2H_2O = 4HNO_3$, 则:

$$c(\text{HNO}_3) = \frac{4V \div 22.4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}}{V} = \frac{1}{28} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

若混合气体仅为 NO 与 O_2 , 有:



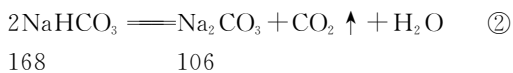
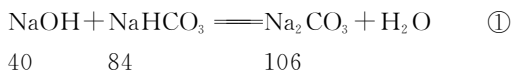
$$c(\text{HNO}_3) = \frac{4V \div 22.4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}}{V} = \frac{1}{39.2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

现为 NO_2 、 NO 、 O_2 三种气体混合物, 生成 $c(\text{HNO}_3)$ 应介于二者之间。答案: C。

方法四: 用极端假设法把多个可能发生的反应假设为某一反应进行过量分析

例5 18.4 g $NaOH$ 和 $NaHCO_3$ 固体混合物, 在密闭容器中加热到 250°C , 经过充分反应后排除气体, 冷却, 称得剩余固体质量为 16.6 g, 试计算原混合物中 $NaOH$ 的质量分数。

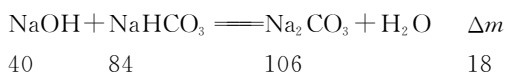
解析 在密闭容器中进行的反应可能有:



究竟按何种情况反应, 必须判断出 $NaOH$ 与

$NaHCO_3$ 在反应①中何者过量, 然后才能进行计算, 借助极端假设法, 能使判断方便直观。

设 18.4 g 固体全为 $NaOH$, 则受热不减少, 剩余固体 18.4 g; 设 18.4 g 固体全为 $NaHCO_3$, 则按②反应, 剩余固体 $(18.4 \text{ g} \div 84 \text{ g/mol}) \times 106 \text{ g/mol} = 11.6 \text{ g}$; 设 18.4 g 固体恰好按①完全反应, 即混合物中 $m(\text{NaOH}) = 18.4 \text{ g} \times 40 \div (40 + 84)$, 则 $m(\text{剩余固体}) = \frac{106}{40} \times \frac{18.4 \times 40}{40 + 84} = 15.7 \text{ g}$ 。因现剩余固体 16.6 g, 介于 15.7 g 和 18.4 g 之间, 所以 $NaOH$ 过量。



$$x = 8.4 \text{ g} \qquad 18.4 \text{ g} - 16.6 \text{ g}$$

$$m(\text{NaOH}) = 18.4 \text{ g} - 8.4 \text{ g} = 10 \text{ g}$$

$$m(\text{NaOH})\% = (10 \text{ g} / 18.4 \text{ g}) \times 100\% = 54.3\%$$

答案: 54.3%

方法五: 利用极限公式确定有机物中碳的质量分数

例6 在同系物 $C_{10}H_8$ (萘)、 $C_{16}H_{10}$ (蒽)、 $C_{22}H_{12}$ (葱并葱)……中, 碳的最大百分含量是()。

- A. 100% B. 93.75% C. 56% D. 97.3%

解析 根据萘、蒽、葱并葱三者的分子式可以发现相邻的两物质相差 C_6H_2 , 因此通式为 $C_{6n+4}H_{2n+6}$ 。从通式分析, n 值越大, 碳的质量分数越高, 当 n 趋于无穷大时, 即得含碳质量分数最大值。

$$\begin{aligned} \omega(C)_{\max} &= \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{12(6n+4)}{12(6n+4) + 2n+6} \\ &= \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{12 \times 6 + \frac{12 \times 4}{n}}{(12 \times 6 + 2) + \frac{12 \times 4 + 6}{n}} = \frac{12 \times 6}{12 \times 6 + 2} \\ &= 97.3\% \end{aligned}$$

答案: D

综上所述, 极端假设法就是先将思路引向极端状况, 使问题简化以顺利得出结论, 然后再回过头来认识现实问题的方法。运用极端假设法解题的关键是紧扣题设的可能趋势, 选好极端假设的落点。

(收稿日期: 2013-12-30)