

例谈数理思想方法在解化学试题中的应用

黑龙江省海林林业一中 (157100) 厉广新

在化学的探究式学习和教学中,数理思想方法对培养学生逻辑思维和分析解决问题能力尤为重要.在分析鉴别、比较归纳和整合概括解决化学问题的过程中,数学公式、物理方程、图形表格等数理方法的使用,可以使考生头脑清晰地挖掘问题的潜在规律简化解题思路,条理分明地编程思维解决问题.

1. 数形结合思想分析化学问题

例1 在含有 $a \text{ mol FeBr}_2$ 的溶液中,通入 $x \text{ mol Cl}_2$ 的过程中,当 x 与 a 有如下关系时,溶液内发生的离子反应方程式其中不正确的是().

- A. $x = 0.4a, 2\text{Fe}^{2+} + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons 2\text{Fe}^{3+} + 2\text{Cl}^-$
- B. $x = 0.6a, 2\text{Br}^- + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{Br}_2 + 2\text{Cl}^-$
- C. $x = a, 2\text{Fe}^{2+} + 2\text{Br}^- + 2\text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{Br}_2 + 2\text{Fe}^{3+} + 4\text{Cl}^-$
- D. $x = 1.5a, 2\text{Fe}^{2+} + 4\text{Br}^- + 3\text{Cl}_2 \rightleftharpoons 2\text{Br}_2 + 2\text{Fe}^{3+} + 6\text{Cl}^-$

解析 $a \text{ mol FeBr}_2$ 在水溶液中能电离出 $a \text{ mol Fe}^{2+}$ 和 $2a \text{ mol Br}^-$, 先后发生反应: $2\text{Fe}^{2+} + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons 2\text{Fe}^{3+} + 2\text{Cl}^-$ 、 $2\text{Br}^- + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{Br}_2 + 2\text{Cl}^-$, 但随着通入 Cl_2 量的不同,参与反应的离子多少也不尽相同,这就使得 FeBr_2 与 Cl_2 反应的离子方程式有无穷多.该题通常可按离子参与反应的先后顺序分步讨论求解:如 A 项 $x = 0.4a \leq 0.5a$, 只发生反应: $2\text{Fe}^{2+} + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons 2\text{Fe}^{3+} + 2\text{Cl}^-$, A 项正确; B 项 $x = 0.6a$, $0.5a \text{ mol Cl}_2$ 氧化 $a \text{ mol Fe}^{2+}$, $0.1a \text{ mol Cl}_2$ 氧化 $0.2a \text{ mol Br}^-$, 发生反应: $10\text{Fe}^{2+} + 2\text{Br}^- + 6\text{Cl}_2 \rightleftharpoons 10\text{Fe}^{3+} + \text{Br}_2 + 12\text{Cl}^-$, B 项错误; C 项 $x = a$, $0.5a \text{ mol Cl}_2$ 氧化 $a \text{ mol Fe}^{2+}$, $0.5a \text{ mol Cl}_2$ 氧化 $a \text{ mol Br}^-$, 发生反应: $2\text{Fe}^{2+} + 2\text{Br}^- + 2\text{Cl}_2 \rightleftharpoons 2\text{Fe}^{3+} + \text{Br}_2 + 4\text{Cl}^-$, C 项正确; D 项 $x = 1.5a$, $0.5a \text{ mol Cl}_2$ 氧化 $a \text{ mol Fe}^{2+}$, $a \text{ mol Cl}_2$ 氧化 $2a \text{ mol Br}^-$, 反应为 $2\text{Fe}^{2+} + 4\text{Br}^- + 3\text{Cl}_2 \rightleftharpoons 2\text{Fe}^{3+} + 2\text{Br}_2 + 6\text{Cl}^-$, D 项正确. 本题若能从“少量”“过量”等半定量的角度着手,首先将参加反应的离子种类分为三种情况,再结合守恒规律定量求解,更为快捷直观. 因为当 Cl_2 少量时只发生反应: $2\text{Fe}^{2+} + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons 2\text{Fe}^{3+} + 2\text{Cl}^-$, 过量时只发生反应:

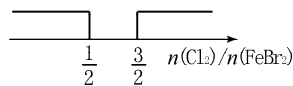


图1

将这两种特殊情况下反应的化学计量数之比 $n(\text{Cl}_2) / n(\text{FeBr}_2)$ 标在数轴上,所有反应将被划分为三个区间,即“根据反应找出点,利用数轴划区间”(如图1).从而使参与反应的离子种类及离子进行反应的程序一目了然.由图1可知:当 $n(\text{Cl}_2) / n(\text{FeBr}_2) \leq 1/2$ 时,只有 2Fe^{2+} 参与反应; $1/2 < n(\text{Cl}_2) / n(\text{FeBr}_2) < 3/2$ 时, Fe^{2+} 完全反应, Br^- 部分参与反应;当 $n(\text{Cl}_2) / n(\text{FeBr}_2) \geq 3/2$ 时, Fe^{2+} 和 Br_2 部参与反应;接下来只需对号入座即可求解.如 A 项 $x/a = 0.4 < 0.5$, 参与反应的离子只有 Fe^{2+} . B 项和 C 项 x/a 值都在区域 $0.5 < x/a < 1.5$ 中, Fe^{2+} 完全反应, Br^- 部分参与反应; B 项只有 Br^- 反应不正确, C 项正确. D 项 $x/a = 1.5$, Fe^{2+} 和 Br_2 按比例恰好完全反应,故正确.

例2 一定温度下,容积均为 2 L 的甲、乙两固定容积的密闭容器中,发生反应 $2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{SO}_3(\text{g})$ 达到平衡时测得的有关数据见下表.

容器	甲	乙
起始时,反应物的投入量	2 mol SO_2 、 1 mol O_2	4 mol SO_3
平衡时 $n(\text{SO}_3) / \text{mol}$	1.6	a
反应物的转化率	α_1	α_2

下列叙述中正确的是().

- A. $\alpha_1 + \alpha_2 > 1$
- B. $\alpha_1 + \alpha_2 < 1$
- C. $1.6 < a < 3.2$
- D. $a > 3.2$

解析 对两个平衡状态下各相关物理量的比

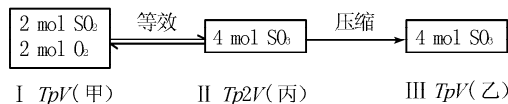


图2

较,利用“数学建模”,借助于“等效平衡”模式来分析:如图2所示,先假设一个容器丙,容积为 4 L,起始投入 4 mol SO_3 ,其余条件同容器甲、乙,则容器甲与丙为等压等效平衡关系,即丙容器在平衡时有

$n(\text{SO}_3) = 3.2 \text{ mol}$, 反应物的转化率为 $1 - \alpha_1$, 然后将处于平衡状态的丙容器的体积压缩为 2 L, 即压缩体积为 $2V \rightarrow V$, 达到平衡状态乙, 因为反应 $2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{SO}_3(\text{g})$ 的正反应方向是气体积减少的反应, 根据勒夏特列原理, 压缩体积将使平衡向正反应方向移动, 则有 $a > 3.2 \text{ mol}$, 转化率 $a_2 < 1 - \alpha_1$, 即 $\alpha_1 + \alpha_2 < 1$, 所以选项 B、D 正确, 选项 A、C 错误, 本题答案为 B、D.

2. 用指数和对数解决 pH 计算和推理

例 3 室温时, 将 $x \text{ mL}$ $\text{pH} = a$ 的稀 NaOH 溶液与 $y \text{ mL}$ $\text{pH} = b$ 的稀盐酸充分反应. 下列关于反应后溶液 pH 的判断, 正确的是().

- A. 若 $x = y$, 且 $a + b = 14$, 则 $\text{pH} > 7$
- B. 若 $10x = y$, 且 $a + b = 13$, 则 $\text{pH} = 7$
- C. 若 $ax = by$, 且 $a + b = 13$, 则 $\text{pH} = 7$
- D. 若 $x = 10y$, 且 $a + b = 14$, 则 $\text{pH} > 7$

解析 题中 $n(\text{NaOH}) = 10^{a-17} \times x \text{ mol}$, $n(\text{HCl}) = 10^{-(b+3)} \times y \text{ mol}$,

$$\frac{n(\text{NaOH})}{n(\text{HCl})} = \frac{10^{a-17} \times x}{10^{-(b+3)} \times y} = 10^{a+b-14} \frac{x}{y}$$

A. 若 $x = y$, $a + b = 14$, 则 $n(\text{NaOH}) = n(\text{HCl})$, 两者恰好完全反应, $\text{pH} = 7$, A 错.

B. 若 $10x = y$, $a + b = 13$, 则 $n(\text{NaOH}) / n(\text{HCl}) = 1/10^2 < 1$, 即 $n(\text{NaOH}) < n(\text{HCl})$, 反应后 $\text{pH} < 7$, B 错.

C. 若 $ax = by$, $a + b = 13$, 则 $n(\text{NaOH}) / n(\text{HCl}) = b/10a \neq 1$, 故 $\text{pH} \neq 7$, C 错.

D. 若 $x = 10y$, $a + b = 14$, 则 $n(\text{NaOH}) / n(\text{HCl}) = 10 > 1$, NaOH 过量, $\text{pH} > 7$, D 对.

例 4 在 25°C 时, pH 为 x 的盐酸和 pH 为 y 的 NaOH 溶液, 取 $V_x \text{ L}$ 该盐酸同该 NaOH 溶液中和, 需 $V_y \text{ L}$ NaOH 溶液. 问:

- ①若 $x + y = 14$, $V_x / V_y = \underline{\hspace{2cm}}$;
- ②若 $x + y = 13$, $V_x / V_y = \underline{\hspace{2cm}}$;
- ③若 $x + y > 14$, $V_x / V_y = \underline{\hspace{2cm}}$, 且 $V_x \underline{\hspace{1cm}} V_y$.

解析 $\because 10^{-x} V_x = 10^{-14+y} V_y, \therefore \lg V_x / V_y = -14 + x + y$;

①因 $x + y = 14$, $\lg V_x / V_y = 0$; 即 $\lg V_x / V_y = \lg 1$, $V_x / V_y = 1$.

②若 $x + y = 13$, 则 $\lg V_x / V_y = -1$; 即 $\lg V_x / V_y = \lg 10^{-1}$, 故 $V_x / V_y = 1/10$.

③若 $x + y > 14$, 则 $\lg V_x / V_y = x + y - 14 > 0$; 即 $V_x / V_y = 10^{x+y-14} > 1$, 即 $V_x > V_y$.

例 5 25°C 时, 体积为 V_a 、 $\text{pH} = a$ 的某一元强酸与体积为 V_b 、 $\text{pH} = b$ 的某一元强碱混合, 恰好完全中

和, 已知 $V_a < V_b$ 和 $a = 0.5b$, 则:

① a 的值可否等于 3 (填“可”或“否”) 其理由是 _____.

② 则 a 的值可否等于 5 (填“可”或“否”) 其理由是 _____.

③ a 的取值范围 _____ b 的取值范围 _____.

④ 强酸和强碱恰好完全中和之前, 强酸和强碱的 pH 之间的关系式为 _____.

解析 ① 否. 因为若 $a = 3$, $b = a/0.5 = 6$, 溶液显酸性, 与题意不符.

② 否. 因为 $a = 5$, $c_a(\text{H}^+) = 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $b = a/0.5 = 10$, $c_b(\text{OH}^-) = 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,

$V_a/V_b = c_b(\text{OH}^-) / c_a(\text{H}^+) = 10 > 1$, 不符合题意, 故 $a \neq 5$.

③ $V_a/V_b = c_b(\text{OH}^-) / c_a(\text{H}^+) = 10^{-14+b} / c_a(\text{H}^+) = 10^{a+b-14} < 1$, 即 $a + b - 14 < 0$, 而 $a = 0.5b$, 故 $3a < 14$, $a < 14/3$; 又 $\text{pH} = b = 2a > 7$, $a > 7/2$, 故 a 的取值范围是 $7/2 < a < 14/3$. $b = 2a$, $a + b - 14 < 0$, $b/2 + b < 14$, 即 $b < 3/28$, 又 $b > 7$, 故 b 的取值范围是 $7 < b < 28/3$. ④ $a + b = 14 + \lg V_a/V_b$.

3. 应用坐标系思想解决化学题

例 6 取金属钠、铝、铁各 $m \text{ g}$ 在室温下分别与 $V \text{ L}$ $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸充分反应, 试判断在下列情况下, V 的取值范围(用含 m 的表达式表示).

- ① 铝与盐酸反应放出的 H_2 最多 _____;
- ② 钠与盐酸反应放出的 H_2 最多 _____;
- ③ 铝、铁分别与 $V \text{ L}$ 盐酸反应放出的 H_2 一样多 _____;
- ④ 钠、铝分别与 $V \text{ L}$ 盐酸反应放出的 H_2 一样多 _____.

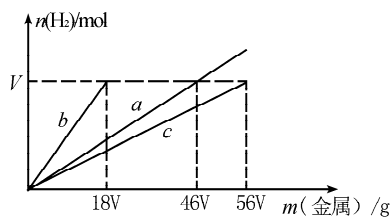


图 3

解析 首先按要求画出如图 3 所示的直角坐标系, 图中横坐标表示加入金属的质量, 纵坐标表示放出的 H_2 的物质的量, a 表示放出的 H_2 的物质的量随着金属 Na 质量增加的变化曲线, b 表示放出的 H_2 的物质的量随着金属 Al 质量增加的变化曲线, c 表示放出 H_2 的物质的量随着金属 Fe 质量增加的变化曲线, 从图中可以很明显看出:

- ①当 $m < 46V$ 时, 铝与盐酸反应放出 H_2 最多;
- ②当 $m > 46V$ 时, 钠与盐酸反应放出的 H_2 最多;
- ③当 $m \geq 56V$ 时, 铝、铁分别与 $V L$ 盐酸反应放出的 H_2 一样多;
- ④当 $m = 46V$ 时, 钠、铝分别与 $V L$ 盐酸反应放出 H_2 一样多.

通过坐标系的建立, 避免了繁杂的化学方程式计算, 使产生的氢气的体积与加入盐酸的体积之间的关系一目了然, 避免思维的杂乱, 简化解题过程.

4. 图像表格数据的思维分析方法

例 7 1 L 混合溶液, 可能含有的离子如下表

可能大量含有的阳离子	$H^+、K^+、Mg^{2+}、Al^{3+}、NH_4^+、Fe^{2+}、Fe^{3+}$
可能大量含有的阴离子	$Cl^-、Br^-、I^-、CO_3^{2-}、AlO_2^-$

(1) 往该溶液中逐滴加入 $NaOH$ 溶液, 产生沉淀的物质的量 (n) 与加入 $NaOH$ 溶液的体积 (V) 的关系如图 4 所示, 则该溶液中一定不含有的离子是 _____.

- (2) BC 段离子方程式为 _____.
- (3) $V_1、V_2、V_3、V_4$ 之间的关系为 _____.

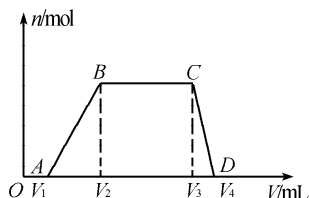


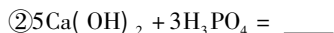
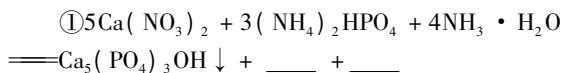
图 4

解析 把图象中各拐点用字母标注好, 按段进行分析, 可以理清离子反应的过程, OA 段氢氧化钠溶液加入后, 并没有产生沉淀, 说明溶液中存在 H^+ , 与之不能大量共存的离子有 CO_3^{2-} 和 AlO_2^- ; AB 段产生大量沉淀, 可能有 $Mg^{2+}、Al^{3+}、Fe^{2+}、Fe^{3+}$; CD 段沉淀在溶解, 到最后沉淀全部溶解, 没有剩余, 说明溶液中不含 $Mg^{2+}、Fe^{2+}、Fe^{3+}$; BC 段氢氧化钠溶液在消耗, 但沉淀的量并没有减少, 是 NH_4^+ 与 OH^- 反应生成弱电解质. (1) 溶液中一定不含有的离子是 $CO_3^{2-}、AlO_2^-、Mg^{2+}、Fe^{2+}、Fe^{3+}$; (2) BC 段离子方程式为 $NH_4^+ + OH^- \rightleftharpoons NH_3 \cdot H_2O$; (3) $V_2 - V_1$ 为沉淀铝离子所用氢氧化钠的体积, $V_4 - V_3$ 为溶解氢氧化铝沉淀所用氢氧化钠的体积, 故 $V_1、V_2、V_3、V_4$ 之间的关系为 $V_2 - V_1 = 3(V_4 - V_3)$.

例 8 羟基磷灰石 [$Ca_5(PO_4)_3OH$] 是一种重要的生物无机材料. 其常用的制备方法有两种: 方法

A: 用浓氨水分别调 $Ca(NO_3)_2$ 和 $(NH_4)_2HPO_4$ 溶液的 pH 约为 12; 在剧烈搅拌下, 将 $(NH_4)_2HPO_4$ 溶液缓慢滴入 $Ca(NO_3)_2$ 溶液中. 方法 B: 剧烈搅拌下, 将 H_3PO_4 溶液缓慢滴加到 $Ca(OH)_2$ 悬浊液中. 3 种钙盐的溶解度随溶液 pH 的变化如图 5 所示 (图中纵坐标是钙离子浓度的对数). 回答下列问题:

(1) 完成方法 A 和方法 B 中制备 $Ca_5(PO_4)_3OH$ 的化学反应方程式:



(2) 与方法 A 相比, 方法 B 的优点是 _____.

(3) 方法 B 中, 如果 H_3PO_4 溶液滴加过快, 制得的产物不纯, 其原因是 _____.

(4) 图中所示 3 种钙盐在人体中最稳定的存在形式是 _____ (填化学式).

(5) 糖沾附在牙齿上, 在酶的作用下产生酸性物质, 易造成 _____ 龋齿. 结合化学平衡移动原理, 分析其原因 _____.

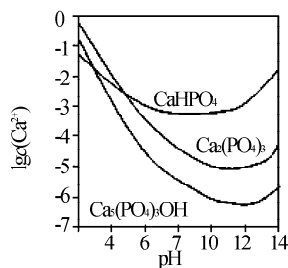


图 5

解析 根据原子守恒可以配平反应方程式. 方法 A 与方法 B 对比, 主要是 A 产物有副产物 NH_4NO_3 , 原子利用率不高. 本题后二问要利用平衡思想解决, 人体 pH 基本上在 7.39 - 7.41, 所以钙主要存在形式为 $Ca_5(PO_4)_3OH$, 结合其电离平衡可以分析酸会促进羟基磷灰石电离而溶解, 造成龋齿.

答案: (1) ① $10NH_4NO_3、3H_2O$;

② $Ca_5(PO_4)_3OH \downarrow + 9H_2O$;

(2) 唯一副产物为水, 工艺简单;

(3) 反应液局部酸性过大, 会有 $CaHPO_4$ 产生;

(4) $Ca_5(PO_4)_3OH$;

(5) 酸性物质使沉淀溶解平衡: $Ca_5(PO_4)_3OH(s) \rightleftharpoons 5Ca^{2+}(aq) + 3PO_4^{3-}(aq) + OH^-(aq)$ 向右移动, 导致 $Ca_5(PO_4)_3OH$ 溶解, 造成龋齿.

5. 立体几何思维在化学中的使用

例 9 计算铜晶胞的空间利用率

解析 金属铜是采用面心立方最密堆积方式

(A₁型密堆积)形成的晶体,配位数12,结合实际模型,画出面心立方最密堆积的几何图形,找到晶体中铜原子之间的位置关系,即面上的三个原子在面对角线方向相切,如图6(b).

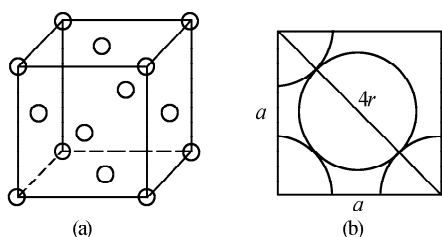


图6

由勾股定理可知 $a = 2\sqrt{2}r$, 由此求出晶胞的体积为 $V = a^3 = (2\sqrt{2}r)^3 = 8 \times \sqrt{2}r^3$. 由均摊法可以求出在晶胞中有4个铜原子,所以原子的空间利用率为 $\frac{4 \times \frac{4}{3}\pi r^3}{16\sqrt{2}r^3} \times 100\% = 74\%$.

6. 物理思想在解决化学问题中的应用

例10 在10℃时,有体积为3L和1L的容器,如图7所示,图中左右两容器内分别充入H₂和O₂,压强各为p₁和p₂,开启阀门点燃,反应后将气体冷却至原温度.试计算:

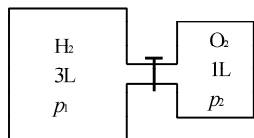


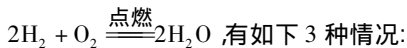
图7

- ①在10℃时反应前在p₁下O₂的体积.
- ②在10℃时反应后容器内的压强p.

解析 ①由玻意耳定律知,在10℃、p₁下O₂的体积为

$$V(\text{O}_2) = \frac{p_2}{p_1} \times 1 \text{ L} = \frac{p_2}{p_1} \text{ L}.$$

②在压强p₁时, $V(\text{H}_2) = 3 \text{ L}$, $V(\text{O}_2) = \frac{p_2}{p_1} \text{ L}$. 点燃发生反应:



- I. 若 $V(\text{H}_2) = 2V(\text{O}_2)$ 恰好完全反应 $p = 0$;
- II. 若 $V(\text{H}_2) > 2V(\text{O}_2)$, H₂过量, 剩余H₂体积为: $V(\text{H}_2) = 3\text{L} - 2 \frac{p_2}{p_1} \text{ L}$, 剩余的H₂最后要充满整个

空间. 由玻意耳定律有: $(3 - 2 \frac{p_2}{p_1}) p_1 = (3 + 1) p$ $p = \frac{3p_1 - 2p_2}{4}$.

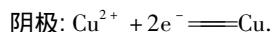
III. 若 $V(\text{H}_2) < 2V(\text{O}_2)$, O₂过量, 同理可得:

$$p = \frac{2p_2 - 3p_1}{8}.$$

例11 以石墨作电极电解CuCl₂溶液,电流强度为a A,时间t min后阴极质量增加W g,在阳极得到V L(标准状况)纯净气体时,计算阿伏加德罗常数N_A的正确列式是() (1个电子电量为q,铜的相对原子质量为M).

- A. $\frac{32at}{qW}$ B. $\frac{672at}{Vq}$ C. $\frac{32Mat}{qW}$ D. 无法确定

解析 通过电解池的电量 $Q = It = 60at \text{ C}$ 相当于通过电子为 $\frac{60at}{qN_A} \text{ mol}$, 有关的电极反应为:

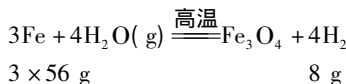


因为通过两电极的电量相等, 有 $\frac{V \times 2}{22.4} = \frac{W \times 2}{M} =$

$\frac{60at}{qN_A}$ 解得 $N_A = \frac{672at}{Vq}$ 或 $N_A = \frac{30Mat}{qW}$. 应选B、C.

例12 在生产上为降低成本,可用红热的铁粉与水蒸气反应制取H₂,欲在标准状况下用H₂充满1个容积为1 m³的气球,至少需多少克铁粉与足量的水蒸气反应? 空气的密度为1.29 g · L⁻¹,气球自身的质量为200 g,充满氢气后气球的升力是多少? 无风时应以多大的加速度升空?

解析 设至少需铁粉的质量为x g, 则



$$x \text{ g} \qquad \frac{1000 \text{ L}}{22.4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}} \times 2 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

解得 $x = \frac{3 \times 56 \times 1000 \text{ L} \times 2 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{8 \times 22.4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}} = 1875 \text{ g}$

H₂的密度为 $\frac{2.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{22.4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0.09 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$.

气球的升力等于所受浮力与重力之差:

$$F = \frac{1.29 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \times 1000 \text{ L}}{1000 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}} \times 9.8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2} - \left(\frac{0.09 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \times 1000 \text{ L}}{1000 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}} + 0.2 \text{ kg} \right) \times 9.8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2} = 9.8 \text{ N},$$

加速度 $a = \frac{F}{m} = \frac{9.8 \text{ N}}{0.29 \text{ kg}} = 33.8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$

总之,化学解题中数理方法的应用远不止是这些,学科交叉处理化学问题是高层次思维方法,在化学教学中有待进一步挖掘完善,值得一试.

(收稿日期: 2013 - 12 - 04)