

浅析新课程下高考化学试题中的数形思想

湖南省长沙市第二十一中学 410007 邵国光

数形结合题是一种利用数学中的二维图像来描述化学问题的题型,它体现了数学方法在解决化学问题中的应用。它考查范围广,中学化学中的所有内容,如元素化合物、化学基本概念和理论、化学实验、化学计算等均可以此方式进行考查。图像是题目的主要组成部分,把所要考查的知识简明、直观、形象的寓于坐标曲线上。解答时必须抓住有关概念和有关物质的性质、反应规律及图像特点等,析图的关键在于从定性和定量两个角度对“数”“形”“义”“性”进行综合思考,其重点是弄清“起点”“交点”“转折点(拐点)”“终点”及各条线段的化学含义。预计,以后这将是高考考查学生综合能力的一种重要方式。

一、考查化学基本概念

例1 (2011年江苏高考)图1所示与对应的叙述相符的是()。

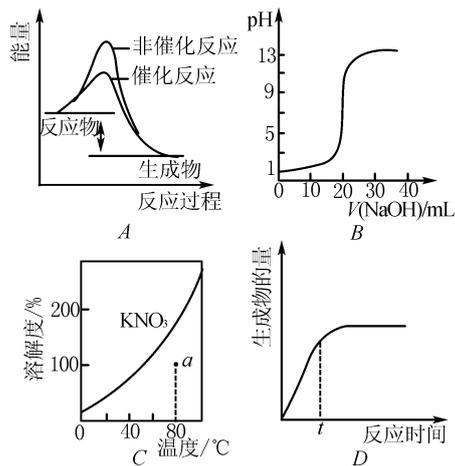


图1

A. 图A表示某吸热反应分别在有、无催化剂的情况下反应过程中的能量变化

B. 图B表示 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液滴定 $20.00 \text{ mL } 0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ CH_3COOH 溶液所得到的滴定曲线

C. 图C表示 KNO_3 的溶解度曲线,图中 a 点所示的溶液是 80°C 时 KNO_3 的不饱和溶液

D. 图D表示某可逆反应生成物的量随反应时间变化的曲线,由图知 t 时反应物转化率最大

解析 本题考查学生对化学反应热效应、酸碱中和滴定、溶解度曲线、平衡转化率等角度的理解能力,是基本理论内容的综合。图A表示反应物总能量大于生成物总能量,是放热反应,选项A错误;图B中当NaOH未滴入之前时, CH_3COOH 的pH应大于1,选项B错误;图C通过 a 作一条辅助线,与 KNO_3 的溶解度曲线有一交点在 a 点之上,说明 a 点溶液是不饱和溶液,选项C正确;图D表示某可逆反应生成物的量随反应时间变化的曲线,由图知 t 时曲线并没有达到平衡,所以反应物的转化率并不是最大,选项D错误。答案:C。

二、考查物质化学性质或特性

例2 铁与热的稀 HNO_3 溶液反应,其主要还原产物为 N_2O ; 而与冷的稀 HNO_3 反应,其主要还原产物为 NO ; 当溶液更稀时,其主要还原产物是 NH_4^+ 。请分析图2,回答有关问题:

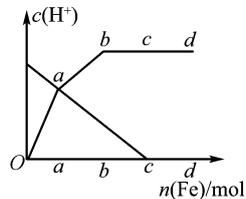
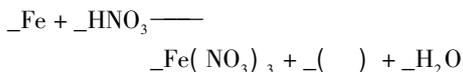


图2

(1) 假设由任意一气体绘出的曲线内只有一种还原产物,试配平由 b 点到 c 点时反应的化学方程式:



(2) 从 0 点到 a 点的还原产物应为_____。

(3) a 点到 b 点时产生的还原产物为_____。

其原因是_____。

(4) 已知到达 d 点时反应结束,此时溶液中

的主要阳离子为____。投入的金属铁的总的物质的量之比 $n_c(\text{Fe}) : n_d(\text{Fe}) = \underline{\hspace{2cm}}$ 。

解析 题中的条件可分为三类:

第一类是题中的文字条件:

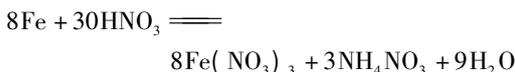
- ①热的稀 $\text{HNO}_3 \rightarrow \text{N}_2\text{O}$
- ②冷的稀 $\text{HNO}_3 \rightarrow \text{NO}$
- ③更稀的 $\text{HNO}_3 \rightarrow \text{NH}_4^+$

第二类是题中图像里的曲线:

①反应过程中 H^+ 浓度的变化曲线; ②反应过程中生成的气体体积的变化曲线; ③反应过程中消耗铁的物质的量。

第三类是题中没有明确给出的一些化学反应的经验和元素、化合物的性质: ①硝酸跟金属反应是放热反应, 反应过程中溶液的温度要升高; ②反应过程中硝酸溶液的浓度要降低; ③ Fe^{3+} 可跟 Fe 反应生成 Fe^{2+} 。

(1) 由 b 点到 c 点的时间段内, H^+ 不断反应掉 [从 $c(\text{H}^+)$ 曲线下降可看出], Fe 不断反应掉 (从消耗铁的量曲线上可看出), 气体的体积不变 (从气体体积的曲线由 b 点到 c 点段内平行于横坐标可看出)。可见, 这一段时间内无气体产物生成, 结合文字信息可判断出还原产物只能是硝酸铵, 进而可写出配平的化学方程式:



(2) 从 0 点到 a 点的时间段内, 反应刚开始, 溶液的温度较低, 反应可看作是在冷的条件下进行, 结合文字信息可知还原产物主要是 NO。

(3) 反应进行到 a 点时, 因铁跟硝酸的反应是放热反应, 溶液温度逐渐升高, 故反应在较高温度下进行, 结合文字信息可知从 a 到 b 点这一段时间内产生的还原产物主要为 N_2O 。

(4) 反应后, 考虑到 Fe^{3+} 可跟 Fe 反应生成 Fe^{2+} , 溶液中主要阳离子应为 Fe^{2+} 。根据反应式 $2\text{Fe}^{3+} + \text{Fe} = 3\text{Fe}^{2+}$ 知, 投入的金属铁的物质的量之比为 $n_c(\text{Fe}) : n_d(\text{Fe}) = 2 : 3$ 。

三、考查化学基本理论

1. 考查化学反应速率与化学平衡

例 3 (2015 年高考 (新课标 1) 节选) (4) Bodensteins 研究了下列反应: $2\text{HI}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g})$ 在 716K 时, 气体混合物中碘化氢的物质

的量分数 $x(\text{HI})$ 与反应时间 t 的关系如表 1。

表 1

t/min	0	20	40	60	80	120
$x(\text{HI})$	1	0.91	0.85	0.815	0.795	0.784
$x(\text{I}_2)$	0	0.60	0.73	0.773	0.780	0.784

①根据上述实验结果, 该反应的平衡常数 K 的计算式为: _____。

②上述反应中, 正反应速率为 $v_{\text{正}} = k_{\text{正}} x^2(\text{HI})$, 逆反应速率为 $v_{\text{逆}} = k_{\text{逆}} x(\text{H}_2) x(\text{I}_2)$, 其中 $k_{\text{正}}、k_{\text{逆}}$ 为速率常数, 则 $k_{\text{逆}}$ 为 _____ (以 K 和 $k_{\text{正}}$ 表示)。若 $k_{\text{正}} = 0.0027 \text{ min}^{-1}$, 在 $t = 40 \text{ min}$ 时 $v_{\text{正}} = \underline{\hspace{2cm}} \text{ min}^{-1}$ 。

③由上述实验数据计算得到 $v_{\text{正}} \sim x(\text{HI})$ 和 $v_{\text{逆}} \sim x(\text{H}_2)$ 的关系可用图 3 表示。当升高到某一温度时, 反应重新达到平衡, 相应的点分别为 _____ (填字母)。

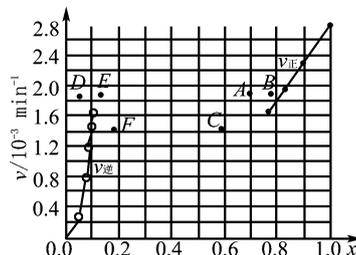


图 3

解析 (4) ①问中的反应是比较特殊的, 反应前后气体体积相等, 不同的起始态很容易达到等效的平衡状态。大家注意表格中的两列数据是正向和逆向的两组数据。

716K 时, 取第一行数据计算:

	$2\text{HI}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g})$		
$n(\text{始})$ (取 1 mol)	1	0	0
Δn	0.216	0.108	0.108
$n(\text{平})$	0.784	0.108	0.108

$$K = \frac{c(\text{H}_2) \cdot c(\text{I}_2)}{c^2(\text{HI})} = \frac{0.108 \times 0.108}{0.784^2}$$

本小题易错点: 计算式会被误以为是表达式。

②问的要点是: 平衡状态下 $v_{\text{正}} = v_{\text{逆}}$, 故有:

$$k_{\text{正}} \cdot x^2(\text{HI}) = k_{\text{逆}} \cdot x(\text{H}_2) \cdot x(\text{I}_2)$$

故有: $k_{\text{逆}} = k_{\text{正}}/K$

③问看似很难, 其实注意到升温的两个效应

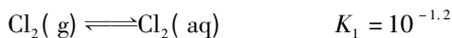
(加快化学反应速率、使平衡移动)即可突破:先看图像右半区的正反应,速率加快,坐标点会上升;平衡(题中已知正反应吸热)向右移动,坐标点会左移。综前所述,找出A点。同理可找出E点。

答案:(4) ① $K = \frac{0.108 \times 0.108}{0.784^2}$; ② $k_{\text{逆}} = k_{\text{正}}/K$;

1.95×10^{-3} ; ③A、E

2. 考查水溶液中的离子平衡

例4 (2014年浙江卷)氯在饮用水处理中常用作杀菌剂,且HClO的杀菌能力比ClO⁻强。25℃时氯气体系中存在以下平衡关系:



$$K_2 = 10^{-3.4}$$

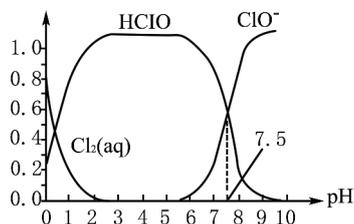


图4

其中Cl₂(aq)、HClO和ClO⁻分别在三者中所占分数(α)随pH变化的关系如图4所示。下列表述正确的是()。



$$K = 10^{-10.9}$$

B. 在氯处理水体系中 $c(\text{HClO}) + c(\text{ClO}^-) = c(\text{H}^+) - c(\text{OH}^-)$

C. 用氯气处理饮用水时, pH = 7.5 时杀菌效果比 pH = 6.5 时差

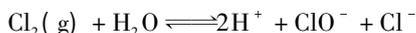
D. 氯处理饮用水时, 在夏季的杀菌效果比在冬季好



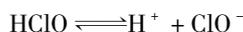
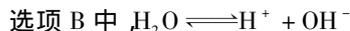
$$K_a = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{ClO}^-)}{c(\text{HClO})}$$

由图像上两曲线的一个交点(pH = 7.5)可知: $c(\text{ClO}^-) = c(\text{HClO})$, 所以 $K_a = c(\text{H}^+) = 10^{-7.5}$

将题给的三个方程式相加可得:



$K = K_1 \cdot K_2 \cdot K_a = 10^{-1.2} \times 10^{-3.4} \times 10^{-7.5} = 10^{-12.1}$, 所以选项A错误。



由质子守恒关系得:

$$c(\text{H}^+) = c(\text{ClO}^-) + c(\text{Cl}^-) + c(\text{OH}^-)$$

$$\text{则 } c(\text{H}^+) - c(\text{OH}^-) = c(\text{ClO}^-) + c(\text{Cl}^-)$$

又因为 $c(\text{Cl}^-) > c(\text{HClO})$, 所以 $c(\text{HClO}) + c(\text{ClO}^-) < c(\text{H}^+) - c(\text{OH}^-)$, 选项B错误。

由图4可知 pH = 6.5 时, $c(\text{HClO}) > c(\text{ClO}^-)$, 杀菌效果比 pH = 7.5 时要好, 选项C正确。

D项中, 夏季温度高, 氯气在水中的溶解度比冬季要小, $c(\text{HClO})$ 和 $c(\text{ClO}^-)$ 的浓度比冬季要小, 杀菌效果比冬季差, 选项D错误。

四、以“实验探究”为背景, 考查学生获取信息、处理数据能力和绘图能力

例5 (2009年安徽卷) Fenton法常用于处理含难降解有机物的工业废水, 通常是在调节好pH和Fe²⁺浓度的废水中加入H₂O₂, 所产生的羟基自由基能氧化降解污染物。现运用该方法降解有机污染物p-CP, 探究有关因素对该降解反应速率的影响。

实验设计 控制p-CP的初始浓度相同, 恒定实验温度在298K或313K(其余实验条件见表2), 设计如下对比实验。

(1) 请完成表2(表中不要留空格)。

表2

实验编号	实验目的	T/K	pH	$c/10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$	
				H ₂ O ₂	Fe ²⁺
①	为以下实验作参照	298	3	6.0	0.30
②	探究温度对降解反应速率的影响	-	-	-	-
③	-	298	10	6.0	0.3

数据处理 实验测得p-CP的浓度随时间变化的关系如图5。

(2) 请根据图5实验①曲线, 计算降解反应在50s~150s内反应速率:

$$v(\text{p-CP}) = \underline{\hspace{2cm}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}.$$

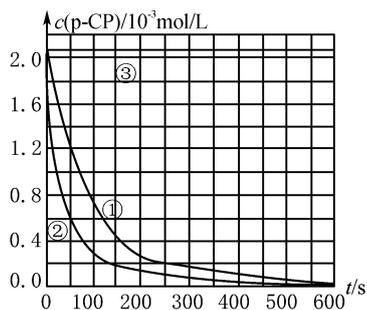


图5

解释与结论 (3) 实验①②表明温度升高,降解反应速率增大。但温度过高时反而导致降解反应速率减小,请从 Fenton 法所用试剂 H_2O_2 的角度分析原因: _____。

(4) 实验③得出的结论是:

pH = 10 时, _____。

思考与交流 (5) 实验时需在不同时间从反应器中取样,并使所取样品中的反应立即停止下来。根据上图中信息,给出一种迅速停止反应的方法: _____。

解析 本题源自教材“影响化学反应速率的因素”的实验探究,是一种新型探究题,本题明确给出了“探究有关因素对降解反应速率的影响”,且“实验设计”“数据处理”“结论与解释”和“思考与交流”等一系列探究过程充满了无穷魅力。主要考查的知识点有:单因素实验设计、速率的计算、pH 的应用、温度对反应速率的影响等。该类试题特点:综合性较强,多与化学平衡相结合。通过对实验方案的甄别、单因子变量设计、定性和定量实验相结合等方式,强化实验能力考查,要求学生具有从图、表中获取信息,并能够迅速提取到有用信息,利用信息解决有关问题的能力。

答案如下:(1)

表2(已完成)

实验编号	实验目的	T/K	pH	$c/10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$	
				H_2O_2	Fe^{2+}
①	为以下实验作参照	298	3	6.0	0.30
②	探究温度对降解反应速率的影响	313	3	6.0	0.30
③	探究酸度对降解反应速率的影响	298	10	6.0	0.3

(2) $v(p-CP) = 8 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

(3) H_2O_2 温度高时不稳定,故虽然高温能加快化学反应速率,但温度过高就会导致 H_2O_2 分解,没了反应物,速率自然会减小。

(4) pH = 10 时,浓度不变,说明化学反应速率为 0,化学反应停止。

(5) 调节 pH = 10 即可。

五、数形结合确定化学式

例6 (2011年新课标全国I卷) 0.80 g $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 样品受热脱水过程的热重曲线(样品质量随温度变化的曲线)如图6所示。

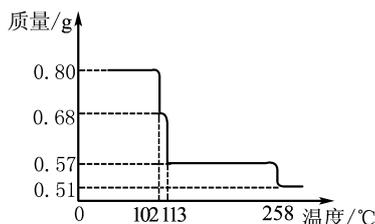


图6

请回答下列问题:

(1) 试确定 200°C 时固体物质的化学式 _____ (要求写出推断过程);

(2) 取 270°C 所得样品,于 570°C 灼烧得到的主要产物是黑色粉末和一种氧化性气体,该反应的化学方程式为 _____。把该黑色粉末溶解于稀硫酸中,经浓缩、冷却,有晶体析出,该晶体的化学式为 _____,其存在的最高温度是 _____;

(3) 上述氧化性气体与水反应生成一种化合物,该化合物的浓溶液与 Cu 在加热时发生反应的化学方程式为 _____;

(4) 在 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸铜溶液中加入氢氧化钠稀溶液充分搅拌,有浅蓝色氢氧化铜沉淀生成,当溶液的 pH = 8 时, $c(Cu^{2+}) =$ _____ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $K_{sp}[Cu(OH)_2] = 2.2 \times 10^{-20}$ 。若在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸铜溶液中通入过量 H_2S 气体,使 Cu^{2+} 完全沉淀为 CuS ,此时溶液中的 H^+ 浓度是 _____ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

解析 (1) 0.80 g $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 中含有 $CuSO_4$ 的质量为 $0.8 \times \frac{160}{250} = 0.51 \text{ g}$ 。由图像可知当温度升高到 102°C 时是 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 开始部分脱水,在 113°C ~ 258°C 时剩余固体质量为 0.57 g,根据原子守恒可计算出此时对应的化学式,设

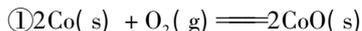
例析化学反应原理综合题的考查方式

江苏省海门市证大中学 226100 沈卫星

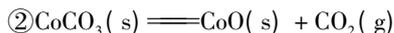
化学反应原理是中学化学核心内容之一,主要包括化学反应与能量变化、电化学原理、化学平衡、溶液中离子平衡等主干知识,要求学生能将所学相关化学知识和科学方法,解决与化学相关的生产、生活实际和科学研究中的简单化学问题,注重化学问题解决过程和结果并作出合理的解释和运用,因此化学反应原理综合题在高考中占重要比例,必定考查核心知识,也体现出考查学生运用化学反应原理解决实际问题的能力、思维和方法,下面举例说明。

例 1 钴及其化合物可应用于催化剂、电池、颜料与染料等。

(1) CoO 是一种油漆添加剂,可通过反应①②制备。



$$\Delta H_1 = a \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



$$\Delta H_2 = b \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

则反应 $2\text{Co}(s) + \text{O}_2(g) + 2\text{CO}_2(g) \rightleftharpoons 2\text{CoCO}_3(s)$ 的 $\Delta H =$ _____。

► 化学式为 $\text{CuSO}_4 \cdot n(\text{H}_2\text{O})$, 则有: $0.57 \times \frac{160}{160 + 18n} = 0.51$, 解得 $n = 1$, 所以 200°C 时固体物质的化学式为 $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$;

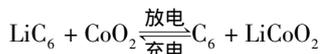
(2) 由图像可知当温度超过 258°C 时, 剩余物质恰好是 CuSO_4 , 高温下分解的化学方程式是 $\text{CuSO}_4 \xrightarrow{570^\circ\text{C}} \text{CuO} + \text{SO}_3 \uparrow$; CuO 溶于硫酸生成 CuSO_4 , 结晶析出生成胆矾即 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; 由图像可知 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 存在的最高温度是 102°C ;

(3) SO_3 溶于水生成硫酸, 浓硫酸在加热时与铜反应的化学方程式为:



(4) 因为 $K_{\text{sp}}[\text{Cu}(\text{OH})_2] = c(\text{Cu}^{2+}) \cdot$

(2) 某锂电池的电解质可传导 Li^+ , 电池反应式为:



① 电池放电时负极的电极反应式为 _____, Li^+ 向 _____ 极移动(填“正”或“负”)。

② 一种回收电极中 Co 元素的方法是: 将 LiCoO_2 与 H_2O_2 、 H_2SO_4 反应生成 CoSO_4 。该反应的化学方程式为 _____。

(3) BASF 高压法制备醋酸采用钴碘催化循环过程如图 1 所示, 该循环的总反应方程式为 _____(反应条件无需列出)。

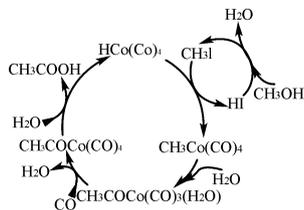
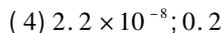
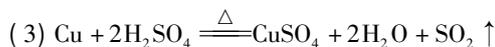
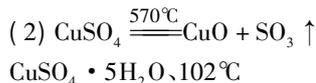


图 1

(4) 某含钴催化剂可催化去除柴油车尾气中

$c^2(\text{OH}^-) = 2.2 \times 10^{-20}$, 当溶液的 $\text{pH} = 8$ 时, $c(\text{OH}^-) = 10^{-6}$, 所以 $c(\text{Cu}^{2+}) = 2.2 \times 10^{-8}$; 硫酸铜溶液中通入过量 H_2S 气体时反应的化学方程式为: $\text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{CuS}$, 忽略溶于体积变化根据原子守恒可知生成的硫酸的浓度是 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 所以 H^+ 浓度是 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

答案:



(收稿日期: 2017-05-10)