

答案详解(下册)

第30讲 化学反应的热效应(基础课)

知识点一

[必备知识梳理]

1. 断裂 形成 物质 能量 热量 2. (1)释放 吸收 (2) ΔH kJ/mol 3. (1)吸 放 (2) $<$ 放热 $E_1 - E_2 >$ 吸热 4. (2)2 mol 气态 H_2 和 1 mol 气态 O_2 反应生成 2 mol 液态水时,放出571.6 kJ 的热量 5. 正反应活化能 E_3 $E_1 - E_2$

基础自测

- (1) $\times$ (2) $\times$ (3) $\times$ (4) $\times$ (5) $\times$ (6) $\checkmark$

[关键能力训练]

1. B [由题图可知,反应①是吸热反应,反应②是放热反应,总反应是放热反应,且 $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2$, A、C、D 项正确;催化剂能降低反应的活化能, B 项错误。]

2. (1) $H_2Se(g) = Se(s) + H_2(g)$ $\Delta H = -81$ kJ $\cdot$ mol $^{-1}$
(2)① ClO_4^- ② $3ClO^-(aq) = ClO_3^-(aq) + 2Cl^-(aq)$
 $\Delta H = -117$ kJ $\cdot$ mol $^{-1}$

3. C [根据表格中的数据可知, H_2 的键能为 218 kJ $\cdot$ mol $^{-1} \times 2 = 436$ kJ $\cdot$ mol $^{-1}$, A 正确; O_2 的键能为 249 kJ $\cdot$ mol $^{-1} \times 2 = 498$ kJ $\cdot$ mol $^{-1}$, 而 H_2O_2 中氧氧单键的键能为 214 kJ $\cdot$ mol $^{-1}$, 则 O_2 的键能大于 H_2O_2 中氧氧单键的键能的两倍, B 正确; $HO-OH = HO + O$, 解离其中氧氧单键需要的能量为 249 kJ $\cdot$ mol $^{-1} + 39$ kJ $\cdot$ mol $^{-1} - 10$ kJ $\cdot$ mol $^{-1} = 278$ kJ $\cdot$ mol $^{-1}$, H_2O_2 中氧氧单键的键能为 214 kJ $\cdot$ mol $^{-1}$, C 错误; $H_2O(g) + O(g) = H_2O_2(g)$ 的 $\Delta H = -136$ kJ $\cdot$ mol $^{-1} - 249$ kJ $\cdot$ mol $^{-1} - (-242$ kJ $\cdot$ mol $^{-1}) = -143$ kJ $\cdot$ mol $^{-1}$, D 正确。]

4. 解析: $\Delta H = 4E(Si-Cl) + 2E(H-H) - 2E(Si-Si) - 4E(H-Cl) = (4 \times 360 + 2 \times 436 - 2 \times 176 - 4 \times 431)$ kJ $\cdot$ mol $^{-1} = +236$ kJ $\cdot$ mol $^{-1}$ 。

答案: +236

知识点二

[必备知识梳理]

1. (1)1 mol 指定产物 kJ $\cdot$ mol $^{-1}$ (2) $H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) = H_2O(l)$ $\Delta H = -285.8$ kJ $\cdot$ mol $^{-1}$
(3) $CO_2(g)$ $H_2O(l)$ $SO_2(g)$ $N_2(g)$ 2. $H^+(aq) + OH^-(aq) = H_2O(l)$ $\Delta H = -57.3$ kJ $\cdot$ mol $^{-1}$

3. (1)不可再生 可再生 (2)燃料与空气有足够大的接触面积

基础自测

- (1) $\times$ (2) $\times$ (3) $\checkmark$ (4) $\times$ (5) $\checkmark$ (6) $\times$

[关键能力训练]

1. C [表示乙烷燃烧的热化学方程式中, H_2O 应为液态, 且该反应的 $\Delta H = -3121.6$ kJ $\cdot$ mol $^{-1}$, A 错误; 由表中燃烧热数据可知, 1 mol 正丁烷、异丁烷分别完全燃烧时, 正丁烷放出的热量多, 说明等量的两种物质, 正丁烷具有的能量高于异丁烷, 则异丁烷更稳定, B 错误; 2-甲基丁烷的稳定性强于正戊烷, 由于 2-甲基丁烷的燃烧热为 3531.3 kJ $\cdot$ mol $^{-1}$, 故正戊烷的燃烧热大于 3531.3 kJ $\cdot$ mol $^{-1}$, C 正确; 由表中数据分析可知, 相同质量的烷烃, 碳的质量分数越大, 燃烧放出的热量越少, D 错误。]

2. C [若用盐酸代替 CH_3COOH , 反应放出的热量多, 最高温度将高于 27.7 $^{\circ}C$, C 错误。]

知识点三

[必备知识梳理]

1. (1)始态和终态 反应途径 (2) $\Delta H_1 - \Delta H_2$

[关键能力训练]

1. 解析: 根据盖斯定律可知目标反应为 $\frac{1}{2} \times$ 反应 I -

反应 II, 故 $\Delta H = \frac{1}{2} \times \Delta H_1 - \Delta H_2 = \frac{1}{2} \times (-4.4)$ kJ $\cdot$ mol $^{-1} - (-55.3)$ kJ $\cdot$ mol $^{-1} = +53.1$ kJ $\cdot$ mol $^{-1}$ 。

答案: +53.1

2. 解析: 由题给燃烧热数据可得, ① $H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) = H_2O(l)$ $\Delta H_1 = -285.8$ kJ $\cdot$ mol $^{-1}$, ② $C(石墨, s) + O_2(g) = CO_2(g)$ $\Delta H_2 = -393.5$ kJ $\cdot$ mol $^{-1}$,

③ $C_6H_6(l) + \frac{15}{2}O_2(g) = 6CO_2(g) + 3H_2O(l)$

$\Delta H_3 = -3267.5$ kJ $\cdot$ mol $^{-1}$, 根据盖斯定律, 目标热

化学方程式可由 $3 \times$ ① + $6 \times$ ② - ③ 得到, 其 $\Delta H =$

$(-285.8$ kJ $\cdot$ mol $^{-1}) \times 3 + (-393.5$ kJ $\cdot$ mol $^{-1}) \times 6 - (-3267.5$ kJ $\cdot$ mol $^{-1}) = +49.1$ kJ $\cdot$ mol $^{-1}$, 故

$H_2(g)$ 与 $C(石墨, s)$ 生成 $C_6H_6(l)$ 的热化学方程式为 $3H_2(g) + 6C(石墨, s) = C_6H_6(l)$ $\Delta H = +49.1$ kJ $\cdot$ mol $^{-1}$ 。

答案: $3H_2(g) + 6C(石墨, s) = C_6H_6(l)$ $\Delta H = +49.1$ kJ $\cdot$ mol $^{-1}$

[真题感悟·明确考向]

1. C [根据历程Ⅰ, $\text{O}_3(\text{g}) + \text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{O}_2(\text{g})$ 的 $\Delta H = (E_6 - E_3) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 根据历程Ⅱ, $\text{O}_3(\text{g}) + \text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{O}_2(\text{g})$ 的 $\Delta H = (E_5 - E_2) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 则 $E_6 - E_3 = E_5 - E_2$, A 说法正确; 根据题图, $\text{Cl}(\text{g})$ 的相对能量为 $(E_2 - E_3) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 由于 $\text{Cl}_2(\text{g})$ 的相对能量为 0, 故 $\text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{Cl}(\text{g}) + \text{Cl}(\text{g})$ 的 $\Delta H = 2(E_2 - E_3) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 即 $\text{Cl}-\text{Cl}$ 键能为 $2(E_2 - E_3) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, B 说法正确; 历程Ⅱ使用了催化剂 Cl , 催化剂不能使平衡发生移动, 则 O_3 的平衡转化率: 历程Ⅱ = 历程Ⅰ, C 说法错误; 历程Ⅰ、历程Ⅱ中速率最快的一步反应为活化能最小的反应, 即 $\text{ClO}(\text{g}) + \text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{O}_2(\text{g}) + \text{Cl}(\text{g})$ $\Delta H = (E_5 - E_4) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, D 说法正确。]

2. 解析: 根据盖斯定律可得, $\textcircled{3} = \frac{\textcircled{2} - \textcircled{1}}{2}$, 所以 $\Delta H_3 = \frac{\Delta H_2 - \Delta H_1}{2} = \frac{-329 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 285 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{2} = -307 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 平衡常数的关系为 $K_3 = \left(\frac{K_2}{K_1}\right)^{\frac{1}{2}} = \sqrt{\frac{K_2}{K_1}}$ 。

答案: $-307 \sqrt{\frac{K_2}{K_1}}$ 或 $\left(\frac{K_2}{K_1}\right)^{\frac{1}{2}}$

3. 解析: (1) 设反应过程中第一步的产物为 M, 第二步的产物为 N, 则 $\text{X} \rightarrow \text{M}$ $\Delta H_1 = (E_1 - E_2)$, $\text{M} \rightarrow \text{N}$ $\Delta H_2 = \Delta H$, $\text{N} \rightarrow \text{Y}$ $\Delta H_3 = (E_3 - E_4)$, 根据盖斯定律可知, $\text{X}(\text{g}) \rightarrow \text{Y}(\text{g})$ 的焓变为 $\Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 = (E_1 - E_2) + \Delta H + (E_3 - E_4)$ 。(2) 根据题意可确定: $\textcircled{1} \text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ $\Delta H = -242 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\textcircled{2} \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ $\Delta H = +44 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 故 $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ $\Delta H = (-242 - 44) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -286 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

答案: (1) $(E_1 - E_2) + \Delta H + (E_3 - E_4)$ (2) $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ $\Delta H = -286 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

第 31 讲 能量—反应历程图像、 反应热比较(能力课)

考点一

[关键能力训练]

1. D [使用高效催化剂, 能降低反应的活化能, 加快化学反应速率, 但化学平衡不移动, 平衡转化率不变, 故 D 错误。]
2. C [根据图示可知: 反应的焓变为吸收能量与放出

能量的差值, $\Delta H = E_1 - E_2 + E_3 - E_4$, A 错误; 多步反应的反应速率由慢反应决定, 由图可知加入 V_2O_5 后第二步反应发生需要的能量高, 反应速率慢, 所以反应速率由第二步反应决定, B 错误; 催化剂不能改变反应物、生成物的能量, 所以 ΔH 不变, 但催化剂能改变反应途径降低活化能, 所以使用催化剂后反应速率改变, C 正确; 该反应是可逆反应, 反应物不能完全转化为生成物, 所以向密闭容器中充入 2 mol SO_2 和 1 mol O_2 , 发生题述反应达平衡时, 反应放热小于 198 kJ, D 错误。]

考点二

[核心知能突破]

典例导航 A

[关键能力训练]

1. D [A 项, S 燃烧的反应为放热反应, 所以 $\Delta H_2 < 0$, 错误; B 项, $\Delta H_1 + \Delta H_2 > \Delta H_3$ 因为 $\Delta H_2 < 0$, 所以 $\Delta H_3 < \Delta H_1$, 错误; C 项, 根据盖斯定律可知, 第一个反应减去第二个反应即可得到反应: $\text{Mn}(\text{s}) + \text{SO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{MnO}_2(\text{s}) + \text{S}(\text{s})$, 此反应的 $\Delta H = \Delta H_1 - \Delta H_2$, 且热化学方程式中要写出物质的状态, 错误; D 项, 根据盖斯定律可知, 第三个反应减去第二个反应再减去第一个反应即可得到反应: $\text{MnO}_2(\text{s}) + \text{SO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{MnSO}_4(\text{s})$ $\Delta H = \Delta H_3 - \Delta H_1 - \Delta H_2$, 正确。]
2. A [$\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ ΔH_3 ; $\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ ΔH_5 ; 两个反应均为放热反应, ΔH 均为负值, 放热越多, ΔH 越小, 由于生成液态水放热更多, 所以 $\Delta H_5 < \Delta H_3$, A 错误; 根据盖斯定律, $\textcircled{3} \times 2 - \textcircled{2} \times 2 - \textcircled{1}$ 得, $2\text{N}_2\text{H}_4(\text{l}) + \text{N}_2\text{O}_4(\text{l}) \rightleftharpoons 3\text{N}_2(\text{g}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{g})$, 所以 $\Delta H_4 = 2\Delta H_3 - 2\Delta H_2 - \Delta H_1$, B 正确; $\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ ΔH_3 , 该反应为放热反应, 反应物的总能量大于生成物的总能量, C 正确; 由 $\Delta H_4 = -1\,048.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 知, 反应放出大量的热, 所以可以用联氨和 N_2O_4 作火箭推进剂, D 正确。]

[真题感悟·明确考向]

1. C [A. 由题图可知两种催化剂均出现四个波峰, 所以使用Ⅰ和Ⅱ, 反应历程都分 4 步进行, 正确; B. 由题图可知该反应是放热反应, 所以达平衡时, 升高温度平衡向左移动, R 的浓度增大, 正确; C. 由题图可知使用Ⅰ时的最高活化能小于使用Ⅱ时的最高活化能, 所以使用Ⅰ时反应速率更快, 反应体系更快达到平衡, 错误; D. 由题图可知在前两个历程中使用Ⅰ活化能较低反应速率较快, 后两个历程中使用Ⅰ活化能较高反应速率较慢, 所以使用Ⅰ时, 反

应过程中 M 所能达到的最高浓度更大,正确。]

2. 解析:(i)根据步骤 I 的变化可知,CH₄ 中的一个 C—H 断裂,生成 O—H,涉及氢原子成键变化。
(ii)结合题目信息,直接参与化学键变化的元素被替换为更重的同位素时,反应速率会变慢,速率变慢的原因是活化能增大,则 MO⁺与 CD₄ 反应的活化能比 MO⁺与 CH₄ 反应的活化能大,为曲线 c。
(iii)根据上题信息知,直接参与化学键变化的是更重的同位素时,反应的活化能更大,反应速率会变慢,所以 MO⁺与 CH₂D₂ 反应转化为 CH₂DOD 的速率低于转化为 CHD₂OH 的速率,则氘代甲醇的产量 CH₂DOD<CHD₂OH;MO⁺与 CHD₃ 反应生成的氘代甲醇有两种可能,一种是 H 原子断键和成键,另一种是 D 原子断键和成键,则生成的氘代甲醇有 2 种。

答案:(i)I (ii)c (iii)< 2

第 32 讲 原电池 化学电源(基础课)

知识点一

[必备知识梳理]

1. (1)化学 电 氧化还原反应 (2)自发进行 不同 接触 电解质溶液 2. (1)Zn Cu Zn-2e⁻====Zn²⁺ Cu²⁺+2e⁻====Cu 氧化 还原 正 负 (2)负 正 正 负 负 正 负 正
3. (1)负极 正极 (2)自发 加快 (3)负极 正极 电极材料

基础自测

(1)× (2)× (3)× (4)√ (5)×

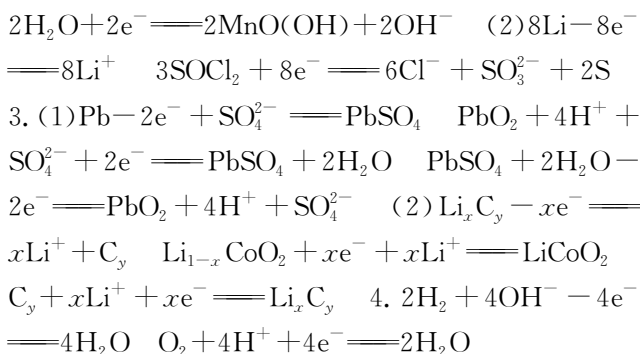
[关键能力训练]

1. D [A 项,甲装置没形成闭合电路,甲不是原电池,错误;B 项,甲中锌棒直接与稀硫酸接触,发生化学腐蚀,乙中构成了原电池,负极失去电子的速率加快,因此乙中放出氢气的速率更快,错误;C 项,甲不是原电池,乙中构成了原电池,只有乙装置的电解质溶液中的阳离子向碳棒移动,错误;D 项,盐桥中离子的定向迁移构成了电流通路,盐桥既起连接作用,又能阻止反应物的直接接触,迅速平衡电荷,使由它连接的两溶液保持电中性,提高电池效率,正确。]
2. B [加入 CuSO₄ 溶液,Zn 置换出 Cu,形成原电池,加快反应速率,由于锌粉过量、H₂SO₄ 定量,则产生 H₂ 的体积一样多,故选 B。]

知识点二

[必备知识梳理]

2. (1)Zn+2OH⁻-2e⁻====Zn(OH)₂ 2MnO₂+



[关键能力训练]

1. Zn-2e⁻+2OH⁻====Zn(OH)₂ Ag₂O+2e⁻+H₂O====2Ag+2OH⁻
2. Cd-2e⁻+2OH⁻====Cd(OH)₂ 2NiOOH+2e⁻+2H₂O====2Ni(OH)₂+2OH⁻ 2Ni(OH)₂+2OH⁻-2e⁻====2NiOOH+2H₂O
3. B [乙醇燃料电池中,通入乙醇的一极为负极,电极反应式为 CH₃CH₂OH+3H₂O-12e⁻====2CO₂↑+12H⁺,通入氧气的一极为正极,由工作原理图可知,正极发生反应 HNO₃+3e⁻+3H⁺====NO↑+2H₂O,4NO+3O₂+2H₂O====4HNO₃,二者加合可得 O₂+4e⁻+4H⁺====2H₂O,则 HNO₃ 在正极起催化作用,据此分析解答。HNO₃ 在正极起催化作用,作催化剂,则加入 HNO₃ 降低了正极反应的活化能,故 A 正确;电池工作时正极区的总反应为 O₂+4e⁻+4H⁺====2H₂O,则溶液中氢离子浓度减小,pH 增大,故 B 错误;根据得失电子守恒可知,1 mol CH₃CH₂OH 被完全氧化时,转移 12 mol 电子,则有 3 mol O₂ 被还原,故 C 正确;由分析知,负极反应为 CH₃CH₂OH+3H₂O-12e⁻====2CO₂↑+12H⁺,故 D 正确。]
4. B [由题图可知,电极 M 为原电池的正极,酸性条件下空气中的氧气在正极得到电子结合 H⁺ 生成水,电极反应式为 O₂+4e⁻+4H⁺====2H₂O,电极 N 为负极,在微生物的作用下,乙胺在水分子作用下失去电子发生氧化反应生成二氧化碳、氮气和氢离子,电极反应式为 2CH₃CH₂NH₂+8H₂O-30e⁻====4CO₂↑+N₂↑+30H⁺。由正、负极电极反应可知,左侧溶液 pH 变大,B 错误。]

[真题感悟·明确考向]

1. B [放电时,负极发生反应:Pb-2e⁻+SO₄²⁻====PbSO₄,正极发生反应:Fe³⁺+e⁻====Fe²⁺;充电时,阴极反应为 PbSO₄+2e⁻====Pb+SO₄²⁻,阳极反应为 Fe²⁺-e⁻====Fe³⁺。由上述分析可知,放电时,负极由 Pb 变为 PbSO₄,电极质量增加,A 错

误;储能过程为充电过程,充电过程中电能转化为化学能,B正确;放电时,阳离子向电池正极移动,故放电时左侧 H^+ 通过质子交换膜移向右侧,C错误;充电过程的总反应为 $\text{PbSO}_4 + 2\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Pb} + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{Fe}^{3+}$,D错误。]

2. B [A. O_2 在 Pt 极得电子发生还原反应,Pt 为正极, Cl^- 在 Ag 极失去电子发生氧化反应,Ag 为负极,错误;B. 电子由负极 Ag 经活性炭流向正极 Pt,正确;C. 溶液为酸性,故 Pt 表面发生的电极反应为 $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$,错误;D. 每消耗标准状况下 11.2 L 的 O_2 ,转移 2 mol 电子,故最多去除 2 mol Cl^- ,错误。]

3. C [放电时,金属锂电极为负极,光催化电极为正极, Li^+ 从负极穿过离子交换膜向正极迁移,C错误。]

第 33 讲 新型化学电源的分类 突破(能力课)

考点一

[关键能力训练]

1. C [由装置图可知,N 极上发生还原反应,则 N 极为正极,M 极为负极,故 N 极电势高于 M 极电势,A 项错误;正极反应式为 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$,当转移 6 mol 电子时,有 6 mol H^+ 通过质子交换膜从负极区进入正极区,但正极区反应消耗 14 mol H^+ ,故正极区 H^+ 浓度降低,即 pH 增大,B 项错误;M 极是负极, $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$ 发生氧化反应,电极反应式为 $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2 + 4\text{H}_2\text{O} - 16\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{CO}_2 \uparrow + \text{N}_2 \uparrow + 16\text{H}^+$,C 项正确;90 g $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$ 的物质的量为 1.5 mol,根据转移电子数相等可得关系式: $3\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2 \sim 48\text{e}^- \sim 16\text{Cr}^{3+}$,故理论上应得到 8 mol Cr^{3+} ,D 项错误。]

2. D [根据放电时总反应, $\text{PTO} \cdot 2\text{H}$ 发生氧化反应,则放电时 a 电极为负极,电极反应为 $\text{PTO} \cdot 2\text{H} - 2\text{e}^- + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{PTO} + 2\text{H}_3\text{O}^+$,A 项正确;放电时, H_3O^+ 移向正极(b 电极),B 项正确;充电时阳极反应与放电时正极反应互逆,故充电时阳极上 Mn^{2+} 发生氧化反应,转化为 MnO_2 ,电极反应为 $\text{Mn}^{2+} - 2\text{e}^- + 6\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{MnO}_2 + 4\text{H}_3\text{O}^+$,C 项正确;根据阳极反应,电路中通过 1 mol e^- ,阳极析出 0.5 mol MnO_2 ,有 1 mol H_3O^+ 从阳极向阴极移动,故阳极附近电解质溶液质量减少 $87 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \times 0.5 \text{ mol} + 19 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \times 1 \text{ mol} = 62.5 \text{ g}$,D 项

错误。]

考点二

[关键能力训练]

1. D [由图中物质转化知,右侧电解质储罐中发生反应 $4\text{Fe}^{2+} + \text{O}_2 + 4\text{H}^+ \rightleftharpoons 4\text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$,结合电解质储罐中流出 K_2SO_4 ,知物质 A 可为 KHSO_4 ,A 项正确;左侧电极上 HCOO^- 转化为 HCO_3^- ,碳元素由 +2 价升高为 +4 价,发生氧化反应,故左侧电极为电池负极,B 项正确;根据图示知,该燃料电池总反应为 HCOOH 和 O_2 在碱性条件下反应,生成 KHCO_3 和 H_2O ,C 项正确;右侧每消耗 11.2 L O_2 (标准状况),电路中通过的电子为 $\frac{11.2 \text{ L}}{22.4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}} \times 4 = 2 \text{ mol}$,则左侧有 2 mol K^+ 通过半透膜移向右侧,D 项错误。]

2. A [充电前,两电极附近的 AgNO_3 浓度相同,不会产生电势差,充电后,左池 Ag^+ 减小,右池 Ag^+ 增多, NO_3^- 移向右池,使右池的 AgNO_3 浓度大,产生电势差,A 错,B、C、D 正确。]

[真题感悟·明确考向]

[真题感悟]

1. A [由题给硫电极上发生的反应,可知放电时硫电极为正极,则充电时硫电极为阳极,阳离子向阴极移动,A 叙述错误;放电时,外电路的电子由负极移向正极,即由钠电极移向硫电极,B 叙述正确;放电时,硫电极为正极,发生还原反应,根据正极得电子及题中所给正极产物,即可写出正极的电极反应式,C 叙述正确;炭化纤维素纸是一种具有高导电性能的材料,使用炭化纤维素纸可以增强硫电极的导电性能,D 叙述正确。]

2. C [根据“放电时, Zn^{2+} 可插入 V_2O_5 层间形成 $\text{Zn}_x\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ”可知,放电时,Zn 失去电子生成 Zn^{2+} ,说明 Zn 为负极,则 V_2O_5 为正极,A 说法正确;放电时,为原电池,原电池中阳离子向正极移动,即 Zn^{2+} 由负极向正极迁移,B 说法正确;由题意可知,充电总反应为 $\text{Zn}_x\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons x\text{Zn} + \text{V}_2\text{O}_5 + n\text{H}_2\text{O}$,C 说法错误;充电时,阳极上 $\text{Zn}_x\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 发生氧化反应,生成 V_2O_5 和 Zn^{2+} ,电极反应式为 $\text{Zn}_x\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O} - 2xe^- \rightleftharpoons x\text{Zn}^{2+} + \text{V}_2\text{O}_5 + n\text{H}_2\text{O}$,D 说法正确。]

[情境探究]

解析:根据工作原理图可知 a 为负极,b 为正极。

答案:(1) b $\text{H}_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O} - 8\text{e}^- \rightleftharpoons \text{SO}_4^{2-} + 10\text{H}^+$
(2) $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$ (3) 3.612×10^{23}

第34讲 电解池 金属的腐蚀与防护(基础课)

知识点一

[必备知识梳理]

1. 电流 氧化还原反应 2. (1) 电能 化学能

(2) $2\text{Cl}^- + \text{Cu}^{2+} \xrightarrow{\text{电解}} \text{Cl}_2 \uparrow + \text{Cu}$ (3) 活性电极

3. (1) $4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2 \uparrow$ $4\text{OH}^- - 4\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \uparrow$ 大 H_2O (2) 小 (3) $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2 \uparrow + 2\text{OH}^-$ $2\text{Cl}^- - 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cl}_2 \uparrow$ $2\text{Cl}^- + 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{电解}} \text{Cl}_2 \uparrow + \text{H}_2 \uparrow + 2\text{OH}^-$ 大 HCl (4) $2\text{Cu}^{2+} + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Cu}$ $2\text{H}_2\text{O} - 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{O}_2 \uparrow + 4\text{H}^+$ $2\text{Cu}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{电解}} 2\text{Cu} + \text{O}_2 \uparrow + 4\text{H}^+$ 小 CuO (金属氧化物)或 CuCO_3

基础自测
(1) $\checkmark$ (2) $\checkmark$ (3) $\times$ (4) $\times$ (5) $\checkmark$

[关键能力训练]

1. D [根据题给电解装置图可知,电解池右侧 O_2 参加反应生成 H_2O_2 , a 极为阳极, b 极为阴极。电解时, 阳极的电极反应式为 $2\text{H}_2\text{O} - 4\text{e}^- \rightleftharpoons 4\text{H}^+ + \text{O}_2 \uparrow$, 阴极的电极反应式为 $4\text{H}^+ + 2\text{O}_2 + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}_2$, A 正确; 根据电极反应式及得失电子守恒可知, 阳极生成的 H^+ 通过质子交换膜进入阴极区最终转化为 H_2O_2 , 阳极区 H^+ 的物质的量浓度不发生变化, pH 不变, B、C 正确; 设电解时转移电子为 4 mol, 则阳极生成 1 mol O_2 , 阴极消耗 2 mol O_2 , D 错误。]

2. C [C_1 电极与电源的负极相连, 作阴极, 溶液中的 H^+ 在阴极放电, 电极反应式为 $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2 \uparrow$, A 错误; C_1 电极上 H^+ 放电生成 H_2 , C_2 电极与电源的正极相连, 作阳极, Fe^{2+} 的还原性强于 Cl^- , 则依次发生的电极反应为 $\text{Fe}^{2+} - \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+}$ 、 $2\text{Cl}^- - 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cl}_2 \uparrow$, 故 C_2 电极处溶液首先变黄色, B 错误, C 正确; 电子只能通过导线传递, 不能通过溶液传递, D 错误。]

知识点二

[必备知识梳理]

1. (1) $2\text{Cl}^- - 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cl}_2 \uparrow$ 氧化 $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2 \uparrow + 2\text{OH}^-$ 还原 阴 NaOH (2) $2\text{Cl}^- + 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{电解}} 2\text{OH}^- + \text{H}_2 \uparrow + \text{Cl}_2 \uparrow$ (3) OH^- $2\text{NaOH} + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{NaCl} + \text{NaClO} + \text{H}_2\text{O}$ 精制饱和食盐水 稀 NaOH 溶液 稀的食盐水 浓 NaOH 溶液 Cl_2 H_2 2. 粗铜 $\text{Cu} - 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+}$ $\text{Zn} - 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+}$ 待镀金属铁 纯铜 $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}$ Cu^{2+} 阳极泥 3. (1) $2\text{Cl}^- - 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cl}_2 \uparrow$

$2\text{Na}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Na}$ $2\text{NaCl}(\text{熔融}) \xrightarrow{\text{电解}} 2\text{Na} + \text{Cl}_2 \uparrow$
(2) $6\text{O}^{2-} - 12\text{e}^- \rightleftharpoons 3\text{O}_2 \uparrow$ $4\text{Al}^{3+} + 12\text{e}^- \rightleftharpoons 4\text{Al}$
4. $2\text{CH}_2=\text{CHCN} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{NC}(\text{CH}_2)_4\text{CN}$

[关键能力训练]

1. D [氯碱工业中阳极是 Cl^- 放电生成 Cl_2 , A 错误; 电解精炼铜时阳极粗铜溶解, 阴极 Cu^{2+} 放电析出 Cu , 溶液中 Cu^{2+} 浓度变小, B 错误; 铁片上镀铜时, 阴极应该是铁片, 阳极是纯铜, C 错误。]

2. D [由题图可知, a 电极 $\text{R}_2\text{C}(\text{F}_3\text{C})=\text{C}(\text{R}_1)\text{COO}^-$ 和 CO_2 得电子, 发生还原反应为阴极, 则 b 为阳极发生氧化反应, 水放电生成 O_2 和 H^+ 。A. 电解池阳极吸引阴离子, ClO_4^- 向 b 电极移动, 故 A 正确; 由题图可知, 1 个 $\text{R}_2\text{C}(\text{F}_3\text{C})=\text{C}(\text{R}_1)\text{COO}^-$ 生成 1 个 $\text{R}_2\text{C}(\text{F}_2\text{C})=\text{C}(\text{R}_1)\text{COO}^-$ 和 1 个 F^- , 根据电荷守恒参与反应的电子数为 2 个, 故电极反应为 $\text{R}_2\text{C}(\text{F}_3\text{C})=\text{C}(\text{R}_1)\text{COO}^- + \text{CO}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{R}_2\text{C}(\text{F}_2\text{C})=\text{C}(\text{R}_1)\text{COO}^- + \text{F}^-$, B 正确; C. b 为阳极发生氧化反应, 水放电生成 O_2 和 H^+ , 故 C 正确; D. b 电极为阳极, Pt 用 Cu 代替后, Cu 放电生成 Cu^{2+} , 故 D 错误。]

3. 解析: b 极上 H_2O 转化为 O_2 , 发生氧化反应, 则 b 极为阳极; a 极上 N_2 转化为 NH_3 , 发生还原反应, 则 a 极为阴极, 其电极反应式为 $\text{N}_2 + 6\text{e}^- + 6\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$; 质子交换膜只允许 H^+ 通过, 电解过程中 a 极上消耗 H^+ , b 极上生成 H^+ , 因此质子交换膜的作用是为质子的迁移和输送提供通道, 并阻隔阴阳极产物接触; b 极的电极反应式为 $2\text{H}_2\text{O} - 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{O}_2 \uparrow + 4\text{H}^+$, 根据各电极上通过电量相等, 可得关系式: $2\text{N}_2 \sim 3\text{O}_2$, 则相同条件下, 生成的 O_2 和消耗的 N_2 的体积比为 3:2, 因此若 b 极产生 O_2 336 L, 则 a 极消耗 N_2 224 L, 而通入的 N_2 为 672 L, 因此 N_2 的转化率为 $\frac{224}{672} \times 100\% \approx 33\%$ 。

答案: 阳 $\text{N}_2 + 6\text{e}^- + 6\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$ 质子交换膜为质子的迁移和输送提供通道, 并阻隔阴阳极产物接触 33

知识点三

[必备知识梳理]

1. (1) 氧化还原 (2) 原电池 比较活泼 2. 酸 强 4. 3 弱 中 $\text{Fe} - 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$ $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2 \uparrow$ $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 4\text{OH}^-$ $\text{Fe} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2 \uparrow$ $2\text{Fe} + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{Fe}(\text{OH})_2$ 吸氧腐蚀 3. (1) 析氢 $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2 \uparrow$ 有气

泡冒出 (2)吸氧 $O_2 + 4e^- + 2H_2O \rightleftharpoons 4OH^-$ 导管内液面上升 4. (3)原电池 负极 正极 电解降至零或接近零 阴极 阳极 (4)正 $2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2 \uparrow$ $Zn - 2e^- \rightleftharpoons Zn^{2+}$ 否 Fe 溶液中生成蓝色沉淀 $Cu - 3Fe^{2+} + 2[Fe(CN)_6]^{3-} \rightleftharpoons Fe_3[Fe(CN)_6]_2 \downarrow$

基础自测

(1)× (2)× (3)× (4)× (5)√

[关键能力训练]

- C** [浓硫酸从环境中吸收水分,使铁钉周围的空气比较干燥,因此铁钉不易腐蚀,A项错误;Fe、Cu与酸化的3% NaCl溶液构成原电池,Fe作负极,发生失去电子的氧化反应,有 Fe^{2+} 生成,因此滴加少量 $K_3[Fe(CN)_6]$ 溶液,有蓝色沉淀出现,B项错误;燃气灶的中心部位容易生锈,主要是由于高温下铁发生化学腐蚀,C项正确;用牺牲镁块的方法来防止地下钢铁输水管的腐蚀,镁块相当于原电池的负极,D项错误。]
- C** [AB段作原电池正极,BC段为原电池负极。BC段电极反应为 $Fe - 2e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$,AB段电极反应为 $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightleftharpoons 4OH^-$,BC段溶解而被腐蚀,AB段形成铁锈。C项不正确。]
- 解析:**②③④是原电池,⑤⑥是电解池,金属被腐蚀由快到慢的顺序:电解池的阳极>原电池的负极>化学腐蚀>原电池的正极>电解池的阴极。
答案:⑤④②①③⑥
- D** [②中Zn作负极,发生氧化反应生成 Zn^{2+} ,Fe作正极被保护,所以取出的少量Fe附近的溶液中滴入铁氰化钾溶液,试管内无明显变化。但③中没有Zn保护Fe,Fe在酸性环境中发生析氢腐蚀,Fe作负极被氧化生成 Fe^{2+} ,所以取出的少量Fe附近的溶液中滴入铁氰化钾溶液,生成蓝色沉淀,对比②③可知Zn保护了Fe,A项正确;①与②的区别在于前者是将铁氰化钾溶液直接滴入烧杯中,而后者是在取出的少量Fe附近的溶液中滴加铁氰化钾溶液,①中出现了蓝色沉淀,说明有 Fe^{2+} 生成。对比分析可知,可能是铁氰化钾氧化Fe生成了 Fe^{2+} ,B项正确;通过上述分析可知,验证Zn保护Fe时不能用①的方法,C项正确;若将Zn换成Cu,铁氰化钾仍会将Fe氧化为 Fe^{2+} ,在铁的表面同样会生成蓝色沉淀,所以无法判断 Fe^{2+} 是不是负极产物,即无法判断Fe与Cu的活动性,D项错误。]
- (1)碳棒或Pt等惰性电极 外加电流法 (2)比铁活泼的金属如Zn等 牺牲阳极法

[真题感悟·明确考向]

- C** [根据题图可知电极A为阴极,电极反应式为 $TiO_2 + SiO_2 + 8e^- \rightleftharpoons TiSi + 4O^{2-}$,石墨电极为阳极,电极反应式为 $C - 2e^- + O^{2-} \rightleftharpoons CO \uparrow$ 。根据以上分析,石墨电极为阳极,A错误;该电解池的电解质为熔融盐,不存在 H^+ ,B错误;根据阳极上生成CO知,石墨优先于 Cl^- 参与反应,C正确;石墨电极为阳极,阴离子 O^{2-} 向石墨电极移动,D错误。]
- C** [阴极发生得电子的还原反应,Mg在阳极失电子生成 Mg^{2+} ,A错误;Al在阳极上被氧化生成 Al^{3+} ,B错误;阳极材料中Cu和Si不参与氧化反应,在电解槽底部可形成阳极泥,C正确;因为阳极除了铝参与电子转移,镁也参与了电子转移,且还会形成阳极泥,而阴极只有铝离子得电子生成铝单质,根据得失电子守恒及元素守恒可知,阳极与阴极的质量变化不相等,D错误。]
- D** [该电解池装置中,钛网电极上发生的电极反应为 $Cl^- + H_2O - 2e^- \rightleftharpoons HClO + H^+$,抑制了氧气生成, Cl^- 失去电子,发生氧化反应,为电解池的阳极,故a为电源正极;钛箔电极上发生的电极反应为 $2H_2O + 2e^- \rightleftharpoons H_2 \uparrow + 2OH^-$, H_2O 得到电子,发生还原反应,为电解池的阴极,故b为电源负极。根据上述分析可知,a端电势高于b端电势,A错误;根据阴极的电极反应可知,理论上每转移2 mol e^- 生成1 mol H_2 (即2 g),B错误;电解总反应为 $2H_2O + Cl^- \xrightarrow{\text{电解}} H_2 \uparrow + HClO + OH^-$,电解后的海水呈碱性,pH增大,C错误;由上述分析可知,阳极反应为 $Cl^- + H_2O - 2e^- \rightleftharpoons HClO + H^+$,D正确。]

第35讲 多池串联与含“隔膜”的电化学装置(能力课)

考点一

[关键能力训练]

- C** [电解滴入酚酞的饱和氯化钠溶液时,阴极上氢离子放电,导致阴极附近显碱性,所以阴极附近溶液显红色,在F极附近显红色,所以F极是阴极,则B极是负极,A正确;电镀时,镀层金属作阳极,镀件作阴极,电解质溶液中金属阳离子和阳极材料是相同元素,所以欲用丙装置给铜镀银,H应该是Cu,电镀液是 $AgNO_3$ 溶液,B正确;电解硫酸铜溶液时,E为阳极且Fe作电极,故发生的反应为 $Fe - 2e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$,无单质生成,C错误;电解池工作时,溶液中阴离子向阳极移动,阳离子向阴极移动,

装置丁中,X极是阳极,Y极是阴极,Y极附近红褐色变深,说明氢氧化铁胶粒向阴极移动,由此证明氢氧化铁胶粒带正电荷,D正确。]

2. D [电池放电过程中,Cu(2)的电极反应为 $\text{Cu} - 2\text{e}^- = \text{Cu}^{2+}$, Cu(1)的电极反应为 $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cu}$,反应前原电池左边硫酸铜物质的量为5 mol,右边硫酸铜物质的量为1 mol,电池停止放电时,左右两侧硫酸铜物质的量均为3 mol,因此右侧有2 mol铜离子生成,转移4 mol电子,根据阴极反应式可知,转移2 mol电子时得到2 mol NaOH即80 g,因此电池从开始工作到停止放电,电解池理论上可制得160 g NaOH,D错误。]

考点二

[核心知能突破]

典例导航 D

[关键能力训练]

1. D [根据电极的物质转化得:左电极为正极,反应式为 $2\text{NO}_2 + 8\text{e}^- + 8\text{H}^+ = \text{N}_2 \uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$,右电极为负极,若使用的烃为 C_2H_6 ,电极反应为 $\text{C}_2\text{H}_6 + 4\text{H}_2\text{O} - 14\text{e}^- = 2\text{CO}_2 + 14\text{H}^+$ 。左侧生成水, $c(\text{HCl})$ 变小,pH变大,D错误。]
2. A [由题图可知,与直流电源正极相连的电极X为电解池的阳极,Y为阴极,电解池工作时阴离子向阳极迁移,阳离子向阴极迁移,则双极膜中水解离出的离子a为氢氧根离子、b为氢离子,M膜为阴离子交换膜、N膜为阳离子交换膜,原料室中磷酸二氢根离子通过M膜进入产品室1,与双极膜产生的氢离子反应生成磷酸,N膜为阳离子交换膜,原料室中钠离子通过N膜进入产品室2得到氢氧化钠。电极X为电解池的阳极,若用铅酸蓄电池为电源,X极与二氧化铅电极相连,A错误,B、D正确;由上述分析可知,Y为阴极,电极反应式为 $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2 \uparrow$,由电极反应式可知电路中通过4 mol电子时,电极Y上产生氢气的物质的量为 $4 \text{ mol} \times \frac{1}{2} = 2 \text{ mol}$,C正确。]

[真题感悟·明确考向]

[真题感悟]

1. C [结合题图可知,该装置是电解池,与外接电源的正极相连的 $\text{IrO}_x\text{-Ti}$ 电极为阳极,硫酸溶液作为电解质溶液时,发生的电极反应是 $2\text{H}_2\text{O} - 4\text{e}^- = 4\text{H}^+ + \text{O}_2 \uparrow$,电解池工作时生成的 H^+ 通过质子交换膜由左室移动到右室,Cu电极为阴极,高浓度的 K^+ 抑制析氢反应的发生,使 CO_2 在Cu电极上转化为乙烯、乙醇等,发生的主要反应是 $2\text{CO}_2 +$

$12\text{H}^+ + 12\text{e}^- = \text{C}_2\text{H}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$, $2\text{CO}_2 + 12\text{H}^+ + 12\text{e}^- = \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 3\text{H}_2\text{O}$,A错误;该电解池装置使用的是质子交换膜,只允许 H^+ 通过,不允许 Cl^- 通过,B错误;由上述分析可知,生成乙烯的电极反应为 $2\text{CO}_2 + 12\text{H}^+ + 12\text{e}^- = \text{C}_2\text{H}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$,C正确;根据阳极发生的电极反应 $2\text{H}_2\text{O} - 4\text{e}^- = 4\text{H}^+ + \text{O}_2 \uparrow$ 可知,每转移1 mol电子,生成0.25 mol氧气,标准状况下体积为5.6 L,D错误。]

2. C [电池工作时,甲室中细菌上乙酸盐的阴离子失去电子被氧化为 CO_2 气体, Co^{2+} 在另一个电极上得到电子,被还原产生Co单质, $\text{CH}_3\text{COO}^- - 8\text{e}^- + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{CO}_2 \uparrow + 7\text{H}^+$, H^+ 移向甲室, $c(\text{H}^+)$ 变大,pH减小,A正确;乙室电极反应式为 $8\text{LiCoO}_2 + 32\text{H}^+ + 8\text{e}^- = 8\text{Li}^+ + 8\text{Co}^{2+} + 16\text{H}_2\text{O}$,右侧装置中细菌电极(负极)的电极反应式为 $\text{CH}_3\text{COO}^- + 2\text{H}_2\text{O} - 8\text{e}^- = 2\text{CO}_2 \uparrow + 7\text{H}^+$,每转移8个 e^- ,乙室消耗32个 H^+ ,而负极反应仅产生7个 H^+ ,因此电池工作一段时间后,乙室应补充盐酸,B正确;电解质溶液为酸性,不可能大量存在 OH^- ,乙室电极反应式为 $\text{LiCoO}_2 + \text{e}^- + 4\text{H}^+ = \text{Li}^+ + \text{Co}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$,C错误;若甲室 Co^{2+} 减少200 mg,电子转移物质的量为 $n(\text{e}^-) = \frac{0.2 \text{ g}}{59 \text{ g/mol}} \times 2 = 0.0068 \text{ mol}$,乙室 Co^{2+} 增加300 mg,转移电子的物质的量为 $n(\text{e}^-) = \frac{0.3 \text{ g}}{59 \text{ g/mol}} \times 1 = 0.0051 \text{ mol}$,说明此时已进行过溶液转移,D正确。]

3. B [根据题图可知电极A为阳极,反应式为 $2\text{Cl}^- - 2\text{e}^- = \text{Cl}_2 \uparrow$,电极B为阴极,反应式为 $\text{O}_2 + 4\text{e}^- + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{OH}^-$,B错误。]

4. D [b电极为阴极,发生的电极反应式为 $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{H}_2 \uparrow + 2\text{OH}^-$,A说法正确;根据题意可知阳极没有氯气产生,溶液环境为碱性,a电极为阳极,发生的电极反应式为 $4\text{OH}^- - 4\text{e}^- = \text{O}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$,总反应方程式为 $2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{电解}} \text{O}_2 \uparrow + 2\text{H}_2 \uparrow$,要想维持体系内 OH^- 浓度不变,结合电解池中阴、阳离子迁移的规律,应该选用阴离子交换膜,B说法正确;根据总反应方程式可知,反应消耗水,而要使KOH溶液浓度不变,海水中动能高的水分子可以穿透PTFE膜进入,C说法正确;根据上述总反应方程式可知生成1 mol H_2 消耗1 mol水,故海水为电解池补水的速率为 $x \text{ mol} \cdot \text{h}^{-1}$,D说法错误。]

[情境探究]

(1) Na^+ (2) $2\text{H}_2\text{O} - 4\text{e}^- = \text{O}_2 \uparrow + 4\text{H}^+$ (3) I^- 会

在阳极放电,沉积在阳极表面,损伤阳极板

第 36 讲 化学反应速率及影响因素

(基础课)

知识点一

[必备知识梳理]

1. (1)减少 增加 (2) $\frac{\Delta c}{\Delta t}$ 2. 不同 化学计量数
 $a:b:c:d$ 3. (3)平均

基础自测

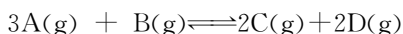
- (1)× (2)× (3)× (4)×

[关键能力训练]

1. 解析: (1) $v(D) = \frac{0.5 \text{ mol/L}}{5 \text{ min}} = 0.1 \text{ mol/(L} \cdot \text{min)}$
 $= v(C)$, 由此推知 $x=2$ 。

$$(2)v(B) = \frac{v(C)}{2} = \frac{0.1 \text{ mol/(L} \cdot \text{min)}}{2} = 0.05 \text{ mol/(L} \cdot \text{min)}。$$

- (3)设起始投入 A、B 的物质的量为 $2a \text{ mol}$,



起始/(mol/L)	a	a	0	0
转化/(mol/L)	0.75	0.25	0.5	0.5
平衡/(mol/L)	$a-0.75$	$a-0.25$	0.5	0.5

$$(a-0.75):(a-0.25)=3:5 \text{ 解得 } a=1.5;$$

$$A \text{ 的转化率 } \alpha(A) = \frac{0.75 \text{ mol/L} \times 2 \text{ L}}{1.5 \text{ mol/L} \times 2 \text{ L}} \times 100\% = 50\%。$$

答案: (1)2 (2)0.05 mol/(L·min) (3)50%

2. 解析: $Zn + 2H^+ \rightleftharpoons Zn^{2+} + H_2 \uparrow$
 $65 \text{ g} \quad 2 \text{ mol} \quad 1 \text{ mol} \quad 22.4 \text{ L}$
 10 s 时
 $\text{已转化: } 0.13 \text{ g} \quad 0.004 \text{ mol} \quad 0.002 \text{ mol} \quad 0.0448 \text{ L}$

$$v(H^+) = \frac{0.004 \text{ mol}}{10 \text{ s}} = 0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}。$$

答案: (1)秒表 (2)0.01 mol·L⁻¹·s⁻¹

- (3)0.005 mol·L⁻¹·s⁻¹ (4)由于滴入的稀硫酸占用锥形瓶内的体积,造成进入注射器内的气体体积偏大, H₂ 的体积偏大;可以把分液漏斗换成恒压滴液漏斗

知识点二

[必备知识梳理]

1. (1)基元 (2)合适的取向 (4)活化分子 反应物分子 越大 2. (1)增多 增加 (2)活化分子的百分数 增加 (3)增大 (4)增加 增多

基础自测

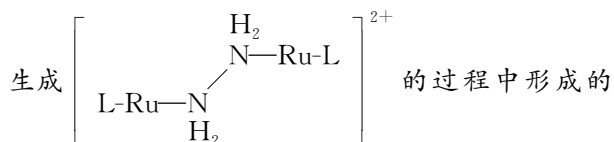
- (1)× (2)√ (3)× (4)× (5)×

[关键能力训练]

1. A [A 项,恒容通“惰性气体”,反应物浓度没有改变,反应速率不变,正确;B 项,W 为固体,加入 W,反应速率不改变,错误;C 项,升高温度, $v_{\text{正}}$ 、 $v_{\text{逆}}$ 均增大,错误;D 项,改变压强,活化分子百分数不变,错误。]
 2. B [A 项, t_1 时正反应速率增大,且大于逆反应速率,则应为增大压强,错误;B 项, t_2 时正逆反应速率同等程度增大,为使用了催化剂,正确;C 项, t_3 时正反应速率减小,且逆反应速率大于正反应速率,则为减小压强,错误;D 项, t_4 时反应速率瞬间不变,然后减小,应为减小生成物浓度,错误。]

[真题感悟·明确考向]

1. B [根据题图可知,Ru(II)被氧化为 Ru(III)的过程中 $[L-Ru-NH_3]^+$ 失去一个电子生成 $[L-Ru-NH_3]^{2+}$, 然后与 NH_3 反应失去 1 个质子生成 $[L-Ru-NH_2]^+$, 故配体 NH_3 失去质子能力增强,A 正确;M 中 Ru 的化合价为 +2,B 错误;M



N—N 为非极性键,C 正确;根据题图可知, NH_3 在催化剂的作用下失去电子,生成了 N_2H_4 和 NH_4^+ , 故该过程的总反应式为 $4NH_3 - 2e^- \rightleftharpoons N_2H_4 + 2NH_4^+$, D 正确。]

2. D [根据图示可知,无催化剂也可反应,使用催化剂 I 时反应快,活化能更低,A、B 错误;由图可知,使用催化剂 II 时,在 0~2 min 内 Y 的浓度变化了 $2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 而 a 曲线表示的 X 的浓度变化了 $2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 二者变化量之比不等于化学计量数之比,所以 a 曲线不表示使用催化剂 II 时 X 的浓度随时间 t 的变化,故 C 错误;D 正确。]

第 37 讲 化学平衡状态和

平衡常数(基础课)

知识点一

[必备知识梳理]

1. 相同 正反应 逆反应 同时 小于 $\rightleftharpoons$
 2. (1) $v_{\text{正}} \quad v_{\text{逆}}$ 逐渐减小 逐渐增大 $> =$ 保持不变 (3)正、逆反应速率 保持不变 限度
 (4)动态 $v_{\text{正}} = v_{\text{逆}}$ 浓度 发生改变

基础自测

- (1)× (2)× (3)×

[关键能力训练]

1. 解析: (1)实验①中, $n(KI) = 0.1 \text{ mol/L} \times 0.005 \text{ L}$

$=0.000\ 5\ \text{mol}$, $n(\text{FeCl}_3)=0.1\ \text{mol/L}\times 0.002\ \text{L}=0.000\ 2\ \text{mol}$, 该反应中 KI 过量, 不能直接检验是否含 I^- 判断反应的可逆性, 实验①不合理。在不改变反应物用量的前提下, 要证明反应有一定的限度, 应检验反应后的溶液中是否含 Fe^{3+} , 改进的方法是: 取少量反应液, 滴加 KSCN 溶液, 若溶液变红, 则证明还有 Fe^{3+} 未完全反应, 证明反应具有可逆性。(2) 检验 I_2 , 可以用淀粉溶液。

答案: (1) 该反应中 KI 过量, 故不能直接检验是否存在 I^- 取少量反应液, 滴加 KSCN 溶液, 若溶液变红, 则证明还有 Fe^{3+} 未完全反应

(2) 取少量反应液, 滴加淀粉溶液, 若溶液变蓝, 则说明生成了 I_2

2. A $[c(\text{SO}_3)=0.4\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, $c(\text{SO}_2)=0\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 不合理, A 错误, 根据极值转化法和守恒法, B、C、D 正确。]

3. A $[$ 已知反应为放热反应, 当容器内的温度不变时, 平衡不再移动, 达到平衡状态, A 项符合题意; 反应在恒压条件下进行, 反应前后压强均不变, 不能判断是否达到平衡状态, B 项不符合题意; 断开 H—H 键和生成 N—H 键均指正反应方向, 不能判断是否达到平衡状态, C 项不符合题意; 当 $v_{\text{正}}(\text{N}_2):v_{\text{逆}}(\text{H}_2)=1:3$, 即 $v_{\text{正}}(\text{N}_2)=\frac{1}{3}v_{\text{逆}}(\text{H}_2)$ 时反应达到平衡, D 项不符合题意。]

知识点二

[必备知识梳理]

$$1. (1) \frac{c^p(\text{C}) \cdot c^q(\text{D})}{c^m(\text{A}) \cdot c^n(\text{B})} = \frac{c^p(\text{C}) \cdot c^q(\text{D})}{c^m(\text{A}) \cdot c^n(\text{B})}$$

$$\frac{c(\text{HClO}) \cdot c(\text{H}^+) \cdot c(\text{Cl}^-)}{c(\text{Cl}_2)} = \frac{c(\text{CO}) \cdot c(\text{H}_2)}{c(\text{H}_2\text{O})}$$

$$\frac{c(\text{HCO}_3^-) \cdot c(\text{OH}^-)}{c(\text{CO}_3^{2-})} \quad (2) \frac{c^2(\text{NH}_3)}{c(\text{N}_2) \cdot c^3(\text{H}_2)}$$

$$\frac{c^{\frac{1}{2}}(\text{N}_2) \cdot c^{\frac{3}{2}}(\text{H}_2)}{c(\text{NH}_3)} \quad K_1 = \frac{1}{K_2} \quad K_2 = K_3^2 \quad \frac{K_1}{K_2}$$

(3) 越大 越大 10^5 10^{-5} (4) 温度 增大 减小

2. (1) 正 > 逆 < (2) 吸 放 放 吸

(3) 大 大

基础自测

(1) × (2) × (3) √ (4) × (5) ×

[关键能力训练]

1. C $[K_1$ 的表达式应为 $K_1 = \frac{c(\text{N}_2) \cdot c(\text{O}_2)}{c^2(\text{NO})}$, A 错误; 常温下, 水分解产生 O_2 , 是 H_2 和 O_2 化合生成 H_2O 的逆反应, 因此其平衡常数的数值应为 K_2 的倒数, 数值为 5×10^{-82} , B 错误; 由于三个反应都处

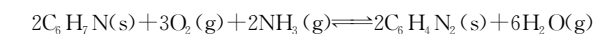
在常温下, 根据 K 的大小可以得出三种化合物分解放出 O_2 的倾向由大到小的顺序为 $\text{NO} > \text{H}_2\text{O} > \text{CO}_2$, C 正确; $\text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g})$ 的 $K =$

$$K_3^{\frac{1}{2}} = 2 \times 10^{-46}, \text{D 错误。}]$$

2. 解析: (1) 由表中数据可得, 温度低于 $370\ ^\circ\text{C}$ 时, 虽催化剂选择性较高但转化率较低, 温度高于 $380\ ^\circ\text{C}$ 时, 催化剂选择性明显降低, 则 $370 \sim 380\ ^\circ\text{C}$ 为最佳催化温度; (2) 有效收率 = 转化率 $\times$ 选择性, 则 $\varphi = 66.2\% \times 96.6\% \approx 63.9\%$; $400\ ^\circ\text{C}$ 时, 参与反应的 $n(\text{NH}_3) = n(\text{C}_6\text{H}_7\text{N}) = 8.78\ \text{mol} \times 97.7\% \times 58.1\% \approx 4.98\ \text{mol}$, $v(\text{NH}_3) = \frac{\Delta n}{V \Delta t} = \frac{4.98\ \text{mol}}{10\ \text{L} \times 1\ \text{h}} \approx 0.50\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$; (3) 若化学反应达到平衡状态, 升温后平衡转化率应减小, 表中数据升温后转化率增大, 即未达平衡; (4) $390\ ^\circ\text{C}$ 时, 达平衡后

$$n(\text{O}_2) = 10.00\ \text{mol}, c(\text{O}_2) = \frac{n(\text{O}_2)}{V} = 1\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1},$$

列三段式:



起始浓度	2	1.667	0
$/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$			
转化浓度	1	0.667	2
$/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$			
平衡浓度	1	1	2
$/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$			

则该温度下本反应的平衡常数 $K =$

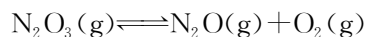
$$\frac{c^6(\text{H}_2\text{O})}{c^3(\text{O}_2) \cdot c^2(\text{NH}_3)} = \frac{2^6}{1^3 \times 1^2} = 64。$$

答案: (1) $370 \sim 380\ ^\circ\text{C}$ (2) 63.9 0.50 (3) 若化学反应达到平衡状态, 升温后平衡转化率减小, 表中数据升温后转化率增大, 即未达平衡 (4) 64

3. B $[$ 设 N_2O_5 的转化浓度为 $x\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, N_2O_3 的转化浓度为 $y\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。



开始/ $(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	4	0	0
转化/ $(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	x	x	x
平衡/ $(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$4-x$	x	x



开始/ $(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	x	0	x
转化/ $(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	y	y	y
平衡/ $(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$x-y$	y	$x+y$

$$\text{根据题意得} \begin{cases} x+y=4.5 \\ x-y=1.7 \end{cases}$$

故: $x=3.1, y=1.4$

所以平衡体系中, $c(\text{N}_2\text{O}_5)=4\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}-x\ \text{mol} \cdot$

$$L^{-1}=0.9 \text{ mol} \cdot L^{-1}, c(N_2O_3)=x \text{ mol} \cdot L^{-1}-y \text{ mol} \cdot L^{-1}=1.7 \text{ mol} \cdot L^{-1}, c(O_2)=4.5 \text{ mol} \cdot L^{-1}, K_{\text{⑩}}=\frac{4.5 \times 1.7}{0.9}=8.5.]$$

4. 解析: 设 CO 和 CO₂ 的平衡转化量分别为 $x \text{ mol}$ 、 $y \text{ mol}$ 。

	$CO(g)+3H_2(g) \rightleftharpoons CH_4(g)+H_2O(g)$			
起始量/mol	10	40	0	0
转化量/mol	x	$3x$	x	x
平衡量/mol	$10-x$	$40-3x$	x	x
	$CO_2(g)+4H_2(g) \rightleftharpoons CH_4(g)+2H_2O(g)$			
起始量/mol	10	$40-3x$	x	x
转化量/mol	y	$4y$	y	$2y$
平衡量/mol	$10-y$	$40-3x-4y$	$x+y$	$x+2y$

$$\text{根据题意: } \begin{cases} 40-3x-4y=9 \\ x+y=10 \end{cases}$$

故 $x=9, y=1$ 。

$$(1) \alpha(CO_2)=\frac{1}{10} \times 100\%=10\%。$$

$$(2) \text{平衡时, } c(CO_2)=\frac{10-1}{1} \text{ mol/L}=9 \text{ mol/L, } c(H_2)=9 \text{ mol/L, } c(CH_4)=10 \text{ mol/L, } c(H_2O)=(9+2) \text{ mol/L}=11 \text{ mol/L。}$$

$$K_{\text{⑪}}=\frac{10 \times 11^2}{9 \times 9^4} \approx 0.02。$$

答案:(1)10% (2)0.02

[真题感悟·明确考向]

1. B [相同温度下, x 越大即 CH₄ 的物质的量分数越大, CH₄ 的平衡转化率越小, 所以 $x_1 < x_2$, A 正确; b 点 $c(H_2O) > c$ 点 $c(H_2O)$, 故 $v_{b\text{正}} > v_{c\text{正}}$, B 错误; 由题图中 CH₄ 的平衡转化率随温度的升高而增大可知, 该反应的正反应为吸热反应, 温度越高, 反应的平衡常数越大, 则 $K_a < K_b = K_c$, C 正确; 该反应的正反应为气体分子数增多的反应, 当容器内压强不再变化时, 气体的总物质的量也不再发生变化, 反应达到平衡状态, D 正确。]
2. C [A 项, 根据甲曲线可知反应放热, $\Delta H < 0$, 错误; B 项, p 相同, a 点对应的温度高, 气体物质的量小, $n_a < n_c$, 错误; C 项, 若温度恒定不变, 设达到 a 点平衡时 Y 转化了 $x \text{ mol}$, 列三段式:

	$2X(g)+Y(g) \rightleftharpoons Z(g)$		
起始量/mol	2	1	0
变化量/mol	$2x$	x	x
平衡量/mol	$2-2x$	$1-x$	x

a 点时压强为起始压强的一半, 则 $3-2x=1.5$, 解

$$\text{得 } x=0.75, K=\frac{0.75}{(2-1.5)^2 \times (1-0.75)}=12, \text{ 而 a}$$

点平衡实际上是绝热条件下达到的平衡, 要使平衡压强为 p , 体系中的气体总物质的量应小于 1.5 mol, 计算得到的 x 偏大, 故 a 点平衡常数 $K > 12$, 正确; D 项, a 点对应温度高且压强大, $v_{a\text{正}} > v_{b\text{正}}$, 错误。]

3. 解析: (1) 由题图可知, 该条件下, 反应至 1 h 时 KCl 的转化率为 70%。(2) 298 K 时, $H_3PO_4(aq) + KCl(aq) \rightleftharpoons KH_2PO_4(aq) + HCl(aq)$ 的离子方程式为 $H_3PO_4(aq) \rightleftharpoons H_2PO_4^-(aq) + H^+(aq)$, 其平衡常数 $K = \frac{c(H^+) \cdot c(H_2PO_4^-)}{c(H_3PO_4)} = K_{a1} = 6.9 \times 10^{-3}$ 。

答案:(1)70% (2) 6.9×10^{-3}

第 38 讲 分压平衡常数(K_p)与速率常数(k)(能力课)

考点一

[核心知能突破]

典例导航 $24.8 \frac{0.1 \times 7.6}{24.8^2}$

[关键能力训练]

1. 解析:



起始量/mol	4	4	0	0
转化量/mol	$2x$	$2x$	x	$2x$
平衡量/mol	$4-2x$	$4-2x$	x	$2x$

$$\text{由题意: } \frac{4-2x}{4-2x+4-2x+x+2x}=40\%, \text{ 解得: } x=0.5。$$

$$\alpha(NO)=\frac{2 \times 0.5}{4} \times 100\%=25\%$$

$$v(CO)=\frac{2 \times 0.5}{2 \times 10} \text{ mol} \cdot L^{-1} \cdot \text{min}^{-1}=0.05 \text{ mol} \cdot L^{-1} \cdot \text{min}^{-1}。$$

(2) 根据(1)可知平衡时 $n(NO)=3 \text{ mol}$, $n(CO)=3 \text{ mol}$, $n(N_2)=0.5 \text{ mol}$, $n(CO_2)=1 \text{ mol}$, 故 K_x

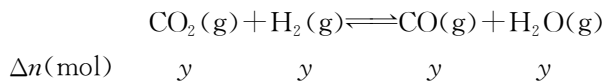
$$=\frac{0.5 \times (\frac{1}{7.5})^2}{(\frac{3}{7.5})^2 \times (\frac{3}{7.5})^2}。$$

(3) 起始压强为 p Pa, 平衡时压强为 $\frac{7.5}{8} \times p$ Pa = $\frac{15}{16}p$ Pa, NO、CO 分压为 $\frac{3}{8}p$ Pa, N_2 的分压为 $\frac{1}{16}p$ Pa, CO_2 分压为 $\frac{1}{8}p$ Pa, $K_p = \frac{p^2(CO_2) \times p(N_2)}{p^2(NO) \times p^2(CO)} = \frac{(\frac{p}{8})^2 \times \frac{p}{16}}{(\frac{3p}{8})^2 \times (\frac{3p}{8})^2} = \frac{4}{81p}$ 。

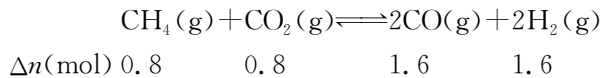
答案: (1) 25% $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$

$$(2) \frac{0.5 \times (\frac{1}{7.5})^2}{(\frac{3}{7.5})^2 \times (\frac{3}{7.5})^2} \quad (3) \frac{4}{81p} \text{ Pa}^{-1}$$

2. 解析: 设副反应中二氧化碳转化的物质的量为 y mol,



甲烷的转化率为 40%,



平衡时各物质的物质的量为 $\text{CH}_4: (2 - 0.8) \text{ mol} = 1.2 \text{ mol}$, $\text{CO}_2: (1 - 0.8 - y) \text{ mol}$, $\text{CO}: (1.6 + y) \text{ mol}$, $\text{H}_2\text{O}: y \text{ mol}$, $\text{H}_2: (1.6 - y) \text{ mol}$, $n_{\text{总}} = 4.6 \text{ mol}$ 。

各物质分压: $p(\text{H}_2\text{O}) = \frac{y}{4.6} p_0 = p$, $y = \frac{4.6p}{p_0}$;

$p(\text{CO}_2) = \frac{1 - 0.8 - y}{4.6} p_0 = \frac{p_0}{23} - p$; $p(\text{CH}_4) = \frac{1.2p_0}{4.6}$

$= \frac{6p_0}{23}$, $p(\text{CO}) = \frac{1.6 + y}{4.6} p_0 = \frac{8p_0}{23} + p$, $p(\text{H}_2) =$

$\frac{1.6 - y}{4.6} p_0 = \frac{8p_0}{23} - p$ 。故 $K_p =$

$$= \frac{(\frac{8p_0}{23} + p)^2 \cdot (\frac{8p_0}{23} - p)^2}{\frac{6p_0}{23} \times (\frac{p_0}{23} - p)}$$

$$\text{答案: } \frac{(\frac{8p_0}{23} + p)^2 \cdot (\frac{8p_0}{23} - p)^2}{\frac{6p_0}{23} \times (\frac{p_0}{23} - p)}$$

考点二

[核心知能突破]

典例导航 (1) $\frac{k_{1\text{正}} \cdot k_{2\text{正}}}{k_{1\text{逆}} \cdot k_{2\text{逆}}} <$ (2) 小于

[关键能力训练]

1. D [由表中①③数据可知 $\frac{4.0 \times 10^{-2}}{8.0 \times 10^{-3}} = (\frac{0.500}{0.100})^n$,

$n=1$, 由①②组数据可知 $\frac{2.0 \times 10^{-1}}{8.0 \times 10^{-3}} = (\frac{0.500}{0.100})^m$, m

$=2$, 由①数据可知 $k = \frac{8.0 \times 10^{-3}}{0.100^2 \times 0.100} = 8.0$; 据数

据分析知 $m=2, n=1$, 反应级数为 3 级, A 正确; 当 $c(\text{NO}) = 0.200 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{Cl}_2) = 0.300 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, $v(\text{Cl}_2) = 8.0 \times 0.200^2 \times 0.300 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} = 0.096 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, $v(\text{NO}) = 2v(\text{Cl}_2) = 0.192 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, B 正确; 催化剂可降低反应的活化能, 增大速率常数, 增大反应速率, C 正确; 升高温度, 活化能不变, D 错误。]

2. 解析: $K_p = \frac{p^2(\text{NO}_2)}{p(\text{N}_2\text{O}_4)}$, 平衡时 NO_2 、 N_2O_4 的消耗速

率比为 $v(\text{NO}_2) : v(\text{N}_2\text{O}_4) = k_2 p^2(\text{NO}_2) :$

$k_1 p(\text{N}_2\text{O}_4) = 2 : 1$, 则 $K_p = \frac{p^2(\text{NO}_2)}{p(\text{N}_2\text{O}_4)} = \frac{2k_1}{k_2}$, k_1

$$= \frac{K_p k_2}{2}$$

答案: $\frac{1}{2} K_p k_2$

[真题感悟·明确考向]

1. C [A. 由图甲中的信息可知, 随 $c(\text{X})$ 的减小, $c(\text{Y})$ 先增大后减小, $c(\text{Z})$ 增大, 因此, 反应①的速率随 $c(\text{X})$ 的减小而减小, 而反应②的速率先增大后减小, 错误; B. 根据体系中发生的反应可知, 在 Y 的浓度达到最大值之前, 单位时间内 X 的减少量等于 Y 和 Z 的增加量, 因此, $v(\text{X}) = v(\text{Y}) + v(\text{Z})$, 但是, 在 Y 的浓度达到最大值之后, 单位时间内 Z 的增加量等于 Y 和 X 的减少量, 故 $v(\text{X}) + v(\text{Y}) = v(\text{Z})$, 错误; C. 升高温度可以加快反应①的速率, 但是反应①的速率常数随温度升高增大的幅度小于反应②的, 且反应②的速率随着 Y 的浓度的增大而增大, 因此, 欲提高 Y 的产率, 需提高反应温度且控制反应时间, 正确; D. 由图乙信息可知, 温度低于 T_1 时, $k_1 > k_2$, 反应②为慢反应, 因此, 总反应速率由反应②决定, 错误。]

2. 解析: (1) A 项, 恒温恒容充入惰气, 平衡不移动, 错误; C 项, I、II 完全反应时 $\varphi(\text{H}_2) = \frac{2}{3}$, 因 I、II 反

应可逆, 故 $\varphi(\text{H}_2) < \frac{2}{3}$, 错误。(2) 反应平衡时,

$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 的转化率为 50%, 则水的变化量为 0.5 mol, 水的平衡量也是 0.5 mol, 由于 CO 的物质的量为 0.1 mol, 则根据 O 原子守恒可知 CO_2 的物质的量为 0.2 mol, 生成 0.2 mol CO_2 时消耗了 0.2 mol CO, 故在反应 I 实际生成了 0.3 mol CO。

根据相关反应的热化学方程式可知,生成 0.3 mol CO 要吸收热量 39.42 kJ,生成 0.2 mol CO₂ 要放出热量 8.22 kJ,因此整个体系吸收热量 39.42 kJ - 8.22 kJ = 31.2 kJ;由 H 原子守恒可知,平衡时 H₂ 的物质的量为 0.5 mol,CO 的物质的量为 0.1 mol,CO₂ 的物质的量为 0.2 mol,水的物质的量为 0.5 mol,则平衡时气体的总物质的量为 0.5 mol + 0.1 mol + 0.2 mol + 0.5 mol = 1.3 mol,在同温同体积条件下,气体的总压之比等于气体的总物质的量之比,则平衡体系的总压为 0.2 MPa × 1.3 = 0.26 MPa,反应 I [C(s) + H₂O(g) ⇌ CO(g) + H₂(g)] 的平衡常数 $K_p = \frac{(\frac{0.1}{1.3} \times 0.26) \times (\frac{0.5}{1.3} \times 0.26)}{\frac{0.5}{1.3} \times 0.26} = 0.02$ 。

答案:(1)BD (2)吸收 31.2 0.02

第 39 讲 化学平衡移动 化学反应方向(基础课)

知识点一

[必备知识梳理]

2. (1)正反应方向 (2)不发生 (3)逆反应方向
3. (1)正反应 逆反应 逆反应 正反应 (2)减小 增大 (3)吸热反应 放热反应 4. 减弱这种改变 < <
5. (1)C 不 (2)A 逆反应 (3)D 逆反应
(4)B 正反应

基础自测

(1)× (2)× (3)×

[关键能力训练]

1. A
2. (1)减小 增大 增大 增大 (2)正向 增大 增大 ①不变 ②增大 ③减小
3. 解析:(1)甲、乙相比,平衡时,乙中温度高,正向程度小,乙中 α(SO₂) 较小。(2)丙、丁相比,平衡时,丁中温度高,正向程度小,丁中 α(SO₂) 较小, c(SO₂) 较大。(3)甲、丙相比,平衡时甲中压强大,甲中 α(SO₂) 较大。

答案:(1)> > (2)> < (3)> <

知识点二

[必备知识梳理]

1. (2)升高温度 增大压强 增大 N₂、H₂ 的浓度 使用催化剂 降低温度 增大压强 增大 N₂、H₂ 的浓度 (3)材料、设备 动力 活性 NH₃ 右

[关键能力训练]

1. (1)低温、高压 (2)高温、低压
2. 解析:(1)由图甲可知,300 °C 时 C₂H₄(g) 的质量分数接近于 0,而温度升高,C₂H₄(g) 的质量分数增大,故选择 300 °C;由图乙可知,压强增大,C₂H₄(g) 的质量分数减小,C₃H₆(g) 的质量分数增大,故选 0.5 MPa,因此控制反应条件为 300 °C、0.5 MPa。(2)温度越低,反应速率越慢,由图甲可知,300 °C 时反应速率慢;温度升高,C₂H₄(g) 的质量分数增大,700 °C 的副反应的转化率大于丁烯转化成丙烯的转化率。而 450 °C 时,C₃H₆(g) 的质量分数达最大值,且 C₂H₄(g) 的质量分数在 10% 左右,产物中 C₃H₆(g) 的含量较高,故 450 °C 更合适。
答案:(1)C (2)300 °C 反应速率慢,700 °C 副反应的转化率大于丁烯转化成丙烯的转化率

知识点三

[必备知识梳理]

1. (2)放热 < 增大 > 2. (1)混乱程度 混乱度 (3)增加 3. (1)< > >0 =0 <0
(2)< > > < 温度 低温 高温

[关键能力训练]

1. B [A. 非自发反应在一定条件下也能发生,如碳酸钙的分解反应在常温下不能自发进行,在高温下就可以自发进行,错误;B. 熵增加且放热的反应, ΔS>0、ΔH<0,则 ΔG=ΔH-TΔS<0,反应一定能自发进行,正确;C. 反应能否自发进行,由熵变、焓变和反应温度共同决定,所以熵增加、熵减小或熵不变的反应都可能自发进行,错误;D. 根据上述分析可知,反应能否自发进行,由熵变、焓变和反应温度共同决定,所以放热反应或吸热反应都可能自发进行,错误。]
2. 解析:(1)由于 CO 在 O₂ 中燃烧生成 CO₂ 为放热反应,则二氧化碳分解生成 CO 和 O₂ 的反应为吸热反应,ΔH>0,根据化学方程式可知,反应后气体的化学计量数之和增加,ΔS>0,故低温下 ΔG=ΔH-TΔS>0,反应不能自发进行。(2)ΔG=ΔH-TΔS<0 时反应自发进行,通过化学方程式可知常温下 ΔS<0,常温下反应能够自发进行,则 ΔH<0。(3)①根据 ΔG=ΔH-TΔS<0 时反应自发进行,已知 ΔH>0,ΔS>0,则常温下不能自发进行;②该反应的 ΔH>0、ΔS>0,高温条件下能使 ΔG=ΔH-TΔS<0,而常温条件下 ΔG=ΔH-TΔS>0,则该反应中温度能成为决定反应进行方向的因素。

环节二

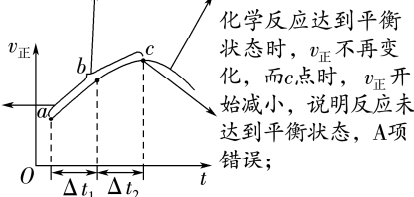
对点练习

1. D

随着反应的进行,反应物的浓度逐渐减小, $v_{\text{正}}$ 应逐渐减小,而在ac段, $v_{\text{正}}$ 逐渐增大,则说明有另一因素影响化学反应速率,结合题意,该反应在绝热恒容密闭容器中进行,说明该反应的正反应放出热量,使反应速率增大

ac段,正反应速率增大,温度和反应物浓度均对反应速率产生影响,其中温度起主导作用

c点后,正反应速率减小,温度和反应物浓度均对反应速率有影响,其中反应物浓度起主导作用



随着反应的进行,反应物浓度逐渐减小,则反应物 SO_3 的浓度: $a > b$,B项错误;由分析知该反应为放热反应,反应物具有的总能量大于生成物具有的总能量,C项错误;正反应速率越大,单位时间内消耗的反应物越多,D项正确。

2. C [根据图 I 可知, $T_1 > T_2$, $\Delta H < 0$; $p_2 > p_1$, $x < 2$ 。 $p_3 > p_4$,增大压强,平衡正向移动,B的质量分数减小,C项错误。]

3. 解析:(1)温度越高,反应速率越快,d点温度高,则c点的逆反应速率和d点的正反应速率的大小关系为 $v_{\text{逆}}(c) < v_{\text{正}}(d)$ 。(2)根据图像,温度为 T_3 时反应达平衡,此后温度升高, $c(\text{CO}_2)$ 增大,平衡逆向移动,说明正反应是放热反应,则 $K_b > K_c > K_d$ 。
答案:(1) $<$ (2) $K_b > K_c > K_d$ (3) $T_3 \sim T_4$ 区间,化学反应已达到平衡,由于正反应是放热反应,温度升高平衡向逆反应方向移动,不利于 CO_2 的捕获

4. 解析:由题图可知当催化剂中 $\frac{n(\text{Mn})}{n(\text{Cu})}$ 约为2.0时, CO 的转化率最大,生成的二甲醚最多。

答案:2.0

5. 解析:(1)目标反应由 $2 \times \text{反应 i} + \text{反应 ii}$ 得到,由盖斯定律可知, $\Delta H = 2\Delta H_1 + \Delta H_2 = 2 \times (-49.01 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) + (-24.52 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = -122.54 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(2)①由题给方程式可知,反应 i、ii 都是放热反应,而反应 iii 是吸热反应,当温度超过 290°C 时,反应 iii 的平衡正向移动,被促进成为主要反应,二氧化碳的转化率增大;二氧化碳与氢气合成二甲醚的反应为气体分子数减小的反应,反应 iii 为气体分子数不变的反应,增大压强,合成二甲醚的反应平衡向正反应方向移动,反应 iii 平衡不移动,所以增大压强能提高二甲醚的选择性。②从图中可读出 300°C 时, CO_2 的平衡转化率为30%, CO 的选择性为70%,二甲醚的选择性为20%,设 CO_2 初始为

(4)该反应的 $\Delta S > 0$ 、 $\Delta H > 0$,则高温时 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$,反应能自发进行。(5)已知某吸热反应能自发进行,即 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$, $\Delta H > 0$,则 $\Delta S > 0$ 。

答案:(1) $>$ $>$ 不能 (2) $<$ (3)①不能

②能 (4)高温 (5) $>$

[真题感悟·明确考向]

1. 解析:(1)由题给信息可知,生成 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2$ 的反应为主反应,则 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2$ 的选择性最高,曲线a代表 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2$,主反应生成的氢气能使副反应②的平衡正向移动,则甲苯的选择性大于苯的选择性,则曲线b代表甲苯。(2)X射线衍射仪利用衍射原理精确测定物质的晶体结构,A描述正确; Fe_2O_3 为催化剂,催化剂不能改变平衡转化率,B描述错误;催化剂可以降低反应的活化能,C描述正确;改变催化剂颗粒的大小,即改变催化剂的表面积,影响反应速率,D描述错误。

答案:(1)甲苯 主反应生成的氢气能使副反应②的平衡正向移动,甲苯的选择性大于苯的选择性 (2)BD

2. 解析:A项,增加 $\text{CH}_4(\text{g})$ 用量, $\alpha(\text{CH}_4)$ 减小,错误;B项,恒温恒压通入惰性气体,相当于减压,反应 I 正向移动, $\alpha(\text{CH}_4)$ 增大,正确;C项,移除 $\text{CO}(\text{g})$,反应 I 正向移动, $\alpha(\text{CH}_4)$ 增大,正确;D项,加入催化剂,不影响平衡, $\alpha(\text{CH}_4)$ 不变,错误。

答案:BC

3. 解析:(1) $\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -92.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 298 \text{ K} \times (-200 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}) \times 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{J}^{-1} = -32.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} < 0$ 。

答案:(1)能 (2)高 低

第40讲 化学反应速率与化学平衡的图像解答策略(能力课)

环节一

典例导航 (1)ac (2) $\frac{p^2(\text{H}_2)}{p(\text{CH}_4) \cdot p_0}$ (3)A点对应

温度下,c反应的 $\ln K_p^r = 0$, $K_p^r = 1 = \frac{p^2(\text{H}_2)}{p(\text{CH}_4) \cdot p_0}$,

故 $p(\text{CH}_4) = \frac{p^2(\text{H}_2)}{p_0} = \frac{40^2}{100} \text{ kPa} = 16 \text{ kPa}$,又

$p_{\text{初始}}(\text{CH}_4) = \frac{1}{1+1} \times 100 \text{ kPa} = 50 \text{ kPa}$,所以,

$\alpha(\text{CH}_4) = \frac{(50-16) \text{ kPa}}{50 \text{ kPa}} \times 100\% = 68\%$

10 mol, H_2 初始为 40 mol, CO_2 转化了 $10 \text{ mol} \times 30\% = 3 \text{ mol}$, 剩余 7 mol。生成二甲醚 $0.5 \times 3 \text{ mol} \times 20\% = 0.3 \text{ mol}$, 生成 CO $3 \text{ mol} \times 70\% = 2.1 \text{ mol}$, 生成甲醇 $3 \text{ mol} \times (1 - 20\% - 70\%) = 0.3 \text{ mol}$ 。0.3 mol 二甲醚含 H 原子物质的量为 $0.3 \text{ mol} \times 6 = 1.8 \text{ mol}$, 0.3 mol 甲醇含 H 原子物质的量为 $0.3 \text{ mol} \times 4 = 1.2 \text{ mol}$, 由 H 原子守恒可知, 体系中 H 原子总量为 $40 \text{ mol} \times 2 = 80 \text{ mol}$, 则 H_2O 与 H_2 加起来的物质的量为 $0.5 \times (80 - 1.8 - 1.2) \text{ mol} = 38.5 \text{ mol}$ 。则体系中气体的总物质的量为 $(7 + 0.3 + 2.1 + 0.3 + 38.5) \text{ mol} = 48.2 \text{ mol}$, 则二甲醚的物质的量分数为 $\frac{0.3 \text{ mol}}{48.2 \text{ mol}} \times 100\% \approx 0.622\%$ 。

答案: (1) -122.54 (2) ①反应 i、ii 都是放热反应, 而反应 iii 是吸热反应, 当温度超过 290°C 时, 反应 iii 的平衡正向移动, 被促进成为主要反应, CO_2 转化率增大 增大压强(或使用合适的催化剂)
② 0.622%

[真题感悟·明确考向]

1. C [A. 根据盖斯定律, 反应 I + 反应 III = 反应 II, 因为反应 I、III 放热, 放出的热量越多, 其焓变越小, 因此反应焓变: 反应 I > 反应 II, 正确; B. 短时间里反应 I 得到的产物比反应 II 得到的产物多, 说明反应 I 的速率比反应 II 的速率快, 速率越快, 其活化能越小, 则反应活化能: 反应 I < 反应 II, 正确; C. 增加 HCl 浓度, 平衡正向移动, 但平衡时产物 II 和产物 I 的比例可能降低, 错误; D. 根据图中信息, 选择相对较短的反应时间, 及时分离可获得高产率的产物 I, 正确。]
2. A [由题图可知, TFAA 先反应后生成, 说明 TFAA 是反应的催化剂, 0 s 时催化剂的物质的量浓度由 $0.08 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 骤降为 0, 说明 TFAA 反应完全, E 剩余的物质的量浓度为 $(0.10 - 0.08) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 当生成 $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ H 的同时有 $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ TFAA 生成, 但此时 TFAA 仍为 0, 说明此时生成的 TFAA 又催化了剩余的 $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 E, 因此 t_1 时刻体系中有 E 存在, A 正确; 反应过程中共消耗掉 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 E, t_2 时刻体系中有 $0.08 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 H 和 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 G, 根据元素守恒可知, 体系中还应含有 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 F, B 错误; 0 s 时 TFAA 的物质的量浓度由 $0.08 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 骤降为 0, 说明 E 和 TFAA 反应速率快, 活化能小, C 错误; G 生成 H 和 TFAA 的反应为可逆反应, 所以反应达平衡

后, TFAA 的浓度小于 $0.08 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, D 错误。]

3. 解析: (1) ①从图中可知, 1400°C , 体系中气体平衡组成比例 CO_2 是 0.05, $TiCl_4$ 是 0.35, CO 是 0.6, 反应 $C(s) + CO_2(g) \rightleftharpoons 2CO(g)$ 的平衡常数 $K_p(1400^\circ\text{C}) = \frac{(0.6p_{\text{总}})^2}{0.05p_{\text{总}}} = \frac{(0.6 \times 1.0 \times 10^5)^2}{0.05 \times 1.0 \times 10^5} \text{ Pa} = 7.2 \times 10^5 \text{ Pa}$; ②实际生产中需要综合考虑反应的速率、产率等, 以达到最佳效益, 实际反应温度远高于 200°C , 就是为了提高反应速率, 在相同时间内得到更多的 $TiCl_4$ 产品。

答案: (1) 7.2×10^5 为了提高反应速率, 在相同时间内得到更多的 $TiCl_4$ 产品, 提高效益 (2) 将两固体粉碎后混合, 同时鼓入 Cl_2 , 使固体粉末“沸腾”

第 41 讲 弱电解质的电离平衡(基础课)

知识点一

[必备知识梳理]

1. 相等 2. = $\neq$ (1) 最大 0 (2) > (3) =
3. (2) 正向 增大 正向 正向 逆向 减小 正向 增大

[关键能力训练]

1. C [若在氨水中加入 NH_4Cl 固体, $c(NH_4^+)$ 增大, 平衡向逆反应方向移动, $c(OH^-)$ 减小, ①不符合题意; 硫酸中的 H^+ 与 OH^- 反应, 使 $c(OH^-)$ 减小, 平衡向正反应方向移动, ②不符合题意; 当在氨水中加入 NaOH 固体后, $c(OH^-)$ 增大, 平衡向逆反应方向移动, ③符合题意; 若在氨水中加入水, 稀释溶液, 平衡向正反应方向移动, $c(OH^-)$ 减小, ④不符合题意; 电离属于吸热过程, 加热, 平衡向正反应方向移动, ⑤不符合题意; 加入 $MgSO_4$ 固体发生反应, 溶液中 $c(OH^-)$ 减小, 平衡向正反应方向移动, ⑥不符合题意。]
2. D [A 项, 由导电能力知 $c(H^+): b > a > c$, 故 pH: $c > a > b$; B 项, 加水体积越大, 越利于 CH_3COOH 电离, 故电离程度: $c > b > a$; C 项, 用湿润的 pH 试纸测量 a 处溶液的 pH, 相当于稀释 a 点溶液, $c(H^+)$ 增大, pH 偏小。]

知识点二

[必备知识梳理]

1. (1) $\frac{c(H^+) \cdot c(A^-)}{c(HA)} = \frac{c(OH^-) \cdot c(B^+)}{c(BOH)}$
 $\frac{c(H^+) \cdot c(HA^-)}{c(H_2A)} = \frac{c(H^+) \cdot c(A^{2-})}{c(HA^-)}$ (2) 越易 越强 (3) 温度 吸热 增大 $\gg \gg$ 一

基础自测

- (1) $\times$ (2) $\times$ (3) $\times$ (4) $\times$ (5) $\checkmark$

[关键能力训练]

1. 解析: (3) ①因 HClO 酸性比 H_2CO_3 ($\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$) 弱, 不能发生; ②因 HClO 比 HCO_3^- 的 K_a 大, HClO 与 CO_3^{2-} 反应, 该反应应为 $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{ClO}^- \rightleftharpoons \text{HClO} + \text{HCO}_3^-$; ④ H_2S 与 ClO^- 发生氧化还原反应; ⑤少量甲酸, 生成 HCO_3^- 。

答案: (1) $\text{HCOOH} > \text{H}_2\text{CO}_3 > \text{H}_2\text{S} > \text{HClO}$

(2) $\text{S}^{2-} > \text{CO}_3^{2-} > \text{ClO}^- > \text{HS}^- > \text{HCO}_3^- > \text{HCOO}^-$

(3) ①②④⑤ (4) ①>②>④>③

2. 解析: (1) 根据电荷守恒: $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{CH}_3\text{COO}^-) + c(\text{OH}^-)$ 及 $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$ 可得, $c(\text{Na}^+) = c(\text{CH}_3\text{COO}^-) = \frac{0.1 \times 20}{20+V} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 混合溶液的 $\text{pH} = 7$, 说明醋酸过量, $c(\text{CH}_3\text{COOH}) \approx \frac{0.1(V-20)}{20+V} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则 $K_a = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{CH}_3\text{COO}^-)}{c(\text{CH}_3\text{COOH})} = \frac{2 \times 10^{-7}}{0.1V-2}$ 。

(2) 根据溶液呈中性可知 $c(\text{OH}^-) = c(\text{H}^+) = 1 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $n(\text{NH}_4^+) = n(\text{NO}_3^-) = a \text{ mol}$ 。设加入氨水的浓度为 $c \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 混合溶液的体积为 $V \text{ L}$, 由 $K_b = \frac{c(\text{NH}_4^+) \cdot c(\text{OH}^-)}{c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})} = \frac{\frac{a}{V} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{\frac{bc}{V} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} = 2 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,

得 $c = \frac{a}{200b}$ 。

(3) 根据电荷守恒: $2c(\text{Ba}^{2+}) + c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) + c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$, $c(\text{CH}_3\text{COO}^-) = 2c(\text{Ba}^{2+}) = 2 \times \frac{b \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{2} = b \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{a}{2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} - b \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = (\frac{a}{2} - b) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{H}^+) = 1 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $K_a = \frac{b \times 10^{-7}}{\frac{a}{2} - b} = \frac{2b \times 10^{-7}}{a - 2b}$ 。

答案: (1) $\frac{2 \times 10^{-7}}{0.1V-2}$ (2) $\frac{a}{200b}$ (3) $\frac{2b \times 10^{-7}}{a-2b}$

3. 解析: (1) 由图像可知 $\text{pH} = 1.2$ 时, $c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) = c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$, 则 $K_{a1} = 10^{-1.2}$ 。(2) $\text{pH} = 4.2$ 时, $c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) = c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$, 则 $K_{a2} = 10^{-4.2}$ 。(3) 由电离常数表达式可知 $\frac{c^2(\text{HC}_2\text{O}_4^-)}{c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) \cdot c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})} = \frac{K_{a1}}{K_{a2}} = \frac{10^{-1.2}}{10^{-4.2}} = 10^3 = 1\ 000$ 。

答案: (1) $10^{-1.2}$ (2) $10^{-4.2}$ (3) 1 000

知识点三

[必备知识梳理]

1. (1) 相同 (2) 少 多 2. (1) 醋酸 盐酸 (2) 盐酸 醋酸

[关键能力训练]

1. (1) 红色变浅 (2) $a+2$

(3) 1×10^{-3} (4) $>$ $\text{F}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HF} + \text{OH}^-$

2. B [B 项, 氨水升温, 电离程度变大, $c(\text{OH}^-)$ 增大, pH 变大, 错误。]

[真题感悟·明确考向]

[真题感悟]

1. B

2. B [A 项, 常温下, 溶液 I 中 $\text{pH} = 7$, $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$, 错误; B 项, 常温下溶液 II 的 $\text{pH} = 1.0$, 溶液中 $c(\text{H}^+) = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $K_a = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{A}^-)}{c(\text{HA})} = 1.0 \times 10^{-3}$, $c_{\text{总}}(\text{HA}) = c(\text{HA}) + c(\text{A}^-)$, 则 $\frac{0.1c(\text{A}^-)}{c_{\text{总}}(\text{HA}) - c(\text{A}^-)} = 1.0 \times 10^{-3}$, 解得 $\frac{c(\text{A}^-)}{c_{\text{总}}(\text{HA})} = \frac{1}{101}$, 正确; C 项, HA 可以自由穿过膜, 故溶液 I、II 中 $c(\text{HA})$ 相等, 错误; D 项, 溶液 I 中 $\frac{10^{-7}[c_{\text{总}}(\text{HA}) - c(\text{HA})]}{c(\text{HA})} = 1.0 \times 10^{-3}$, $c_{\text{总}}(\text{HA}) = (10^4 + 1)c(\text{HA})$, 溶液 II 中 $\frac{0.1[c_{\text{总}}(\text{HA}) - c(\text{HA})]}{c(\text{HA})} = 1.0 \times 10^{-3}$, $c_{\text{总}}(\text{HA}) = 1.01c(\text{HA})$, 故二者之比为 $(10^4 + 1) : 1.01 \approx 10^4$, 错误。]

3. (1) 3.00 33.00

(2) 正 实验 II 相较于实验 I, 醋酸溶液稀释了 10 倍, 而实验 II 的 pH 增大值小于 1

[情境探究]

D [从图中得到, 浓度相等的时候, HB 溶液的 pH 更大, 说明 HB 的酸性更弱, A 项正确; a 点溶液的纵坐标为 4, 即溶液的 pH 为 2 (注意纵坐标为 pH 的 2 倍), 所以 $c(\text{H}^+) = 0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, a 点溶液的横坐标为 -1, 即 $\lg c(\text{HA}) = -1$, 所以 $c(\text{HA}) = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, B 项正确; 从图中得到, $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HB 溶液的 $\text{pH} = 2.5$, 即 $c(\text{H}^+) = 10^{-2.5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 所以 $K_a \approx \frac{c^2(\text{H}^+)}{c(\text{HA})} = \frac{(10^{-2.5})^2}{1} = 10^{-5}$, $\text{p}K_a \approx 5$, C 项正确; K_a 是电离常数, 其数值只与温度相关, 温度不变, K_a 不变, D 项错误。]

第42讲 水的电离与溶液的pH(基础课)

知识点一

[必备知识梳理]

1. (1) $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$ $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$ (2) 1×10^{-7} 2. (1) $c(\text{H}^+) \cdot c(\text{OH}^-)$
(2) 温度 增大 1×10^{-14} 3. 逆 不变 减小 逆
不变 正 不变 增大 正 不变 正 增大
增大 逆 减小 减小 正 不变 增大

基础自测

- (1)× (2)× (3)× (4)× (5)√

[关键能力训练]

1. (1) 1×10^{-12} mol/L 1×10^{-12} mol/L (2) 1×10^{-10} mol/L 1×10^{-4} mol/L (3) 1×10^{-10} mol/L 1×10^{-2} mol/L (4) 4 或 10 4 或 10 (5) 1×10^{-4} mol/L 或 1×10^{-10} mol/L
2. D [c点溶液中 $c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$ 呈碱性, 可以是水解呈碱性的盐溶液, D 错误。]
3. B [向 HA 溶液中加入 NaOH 溶液, $-\lg c_{\text{水}}(\text{H}^+)$ 先减小至 N 点再变大, 说明 $c_{\text{水}}(\text{H}^+)$ 先增大, 再减小。N 点时 $c_{\text{水}}(\text{H}^+)$ 最大, 说明恰好完全反应。M 点为 HA 与 NaA 的混合物, 为中性, $\text{pH}=7$, N 点时恰好完全反应, $\text{pH}>7$, P 点为 NaA 与 NaOH 的混合溶液, 呈碱性, $\text{pH}>7$, B 错误。]

知识点二

[必备知识梳理]

1. (1) $>$ $<$ (2) $=$ $=$ (3) $<$ $>$
2. (1) $-\lg c(\text{H}^+)$ (2) 酸 碱 (3) 表面皿或玻璃片
玻璃棒 标准比色卡

基础自测

- (1)× (2)√ (3)× (4)× (5)×

[关键能力训练]

1. (1) 酸 (2) 酸 (3) 中
2. (1) ①中性 ②酸性 (2) ①酸性 ②碱性
(3) 不确定 (4) ①碱性 ②碱性
3. 解析: (1) $c(\text{H}^+)_{\text{混}} = \frac{0.06 \times 2 - 0.1}{2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH}=2$ 。
(2) $c(\text{OH}^-)_{\text{混}} = \frac{0.01 \times 1 - 0.001 \times 9}{10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{H}^+) = 1 \times 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH}=10$ 。
(3) $c(\text{OH}^-)_{\text{混}} = \frac{0.15 \times 2 - 0.1}{2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{H}^+) = \frac{1 \times 10^{-12}}{0.1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 1 \times 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH}=11$ 。

答案: (1)2 (2)10 (3)11

4. D [由题图可知, b 点对应的 $\text{pOH}=\text{pH}=6.5$, 则有 $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) = 10^{-6.5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $K_w = c(\text{H}^+) \cdot c(\text{OH}^-) = 10^{-6.5} \times 10^{-6.5} = 1 \times 10^{-13} > K_w(25^\circ\text{C})$, 故 b 点温度高于 25°C , A 正确; 在水中通入氨气, $c(\text{OH}^-)$ 增大, 抑制了水的电离, 则由水电离出的 $c(\text{H}^+)$ 减小, B 正确; 升高温度, 水的电离平衡正向移动, $c(\text{H}^+)$ 、 $c(\text{OH}^-)$ 均增大, 则 pH 、 pOH 均减小, 且二者相等, 故升高温度, 可从 b 点变为 a 点, C 正确; b 点对应的 $K_w = 1 \times 10^{-13}$, $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 溶液中 $c(\text{H}^+) = 1 \times 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则溶液的 $\text{pH}=12$, D 错误。]

知识点三

[必备知识梳理]

1. (2) = 2. (1) 酸式 碱式 (2) 0.01 (3) 是否漏水 2~3 cm “0”刻度 3. (2) 甲基橙 (3) 酚酞
4. (2) 锥形瓶内溶液颜色 (4) 2~3 平均值
5. (1) 偏大 偏大 (2) 偏大 偏大 (3) 偏小 偏小
(4) 偏小 偏小 (5) 无影响 无影响

基础自测

- (1)× (2)× (3)× (4)× (5)× (6)×

[关键能力训练]

1. D
2. (1) 容量瓶 (2) 酚酞溶液 (3) 当滴加最后半滴 NaOH 溶液后, 溶液由无色恰好变为浅红色, 并在半分钟内不变色 (4) 第一组数据与后三组数据相差较大, 属于异常值, 应舍去
$$\bar{V} = (15.00 \text{ mL} + 15.05 \text{ mL} + 14.95 \text{ mL}) \times \frac{1}{3} = 15.00 \text{ mL}$$
$$n(\text{CH}_3\text{COOH}) = 15.00 \times 10^{-3} \text{ L} \times 0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 1.500 \times 10^{-3} \text{ mol}$$
 则 100 mL 该白醋中 CH_3COOH 的质量为 $\frac{1.500 \times 10^{-3} \times 60}{10 \times \frac{20}{100}} \times 100 \text{ g} = 4.5 \text{ g}$, 总酸度为 4.5 g/100 mL
(5) ①②⑤⑥

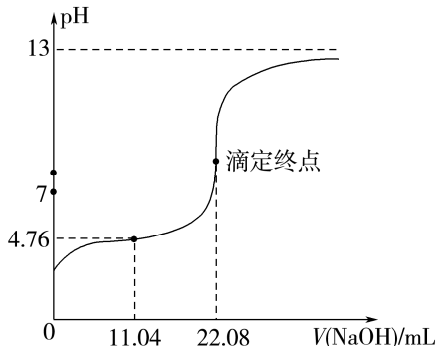
[真题感悟·明确考向]

[真题感悟]

1. D
2. 解析: (1) ①滴定过程中发生反应: $\text{HAc} + \text{NaOH} = \text{NaAc} + \text{H}_2\text{O}$, 由反应方程式可知, 滴定至终点时, $n(\text{HAc}) = n(\text{NaOH})$, 因此 $22.08 \text{ mL} \times 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 20.00 \text{ mL} \times c(\text{HAc})$, 解得 $c(\text{HAc}) = 0.1104 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。②滴定过程中, 当 $V(\text{NaOH}) = 11.04 \text{ mL}$ 时, $n(\text{NaAc}) = n(\text{HAc})$, 溶液的 $\text{pH}=4.76$, 当 $V(\text{NaOH}) = 22.08 \text{ mL}$ 时, 达

到滴定终点,溶液中溶质为 NaAc 溶液, Ac^- 发生水解,溶液呈弱碱性,当 NaOH 溶液过量较多时, $c(\text{NaOH})$ 无限接近 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 溶液 pH 接近 13。(2)向 20.00 mL 的 HAc 溶液中加入 V_1 mL NaOH 溶液达到滴定终点,滴定终点的溶液中溶质为 NaAc,当 $\frac{n(\text{NaAc})}{n(\text{HAc})}=1$ 时,溶液中 $c(\text{H}^+)$ 的值等于 HAc 的 K_a ,因此可再向溶液中加入 20.00 mL HAc 溶液,使溶液中 $n(\text{NaAc})=n(\text{HAc})$ 。

答案:(1)0.110 4



(2)向滴定后的混合液中加入 20 mL HAc 溶液

[情境探究]

(1)左 (2)变大 (3)变小

第 43 讲 滴定曲线和中和滴定的拓展应用(能力课)

考点一

[关键能力训练]

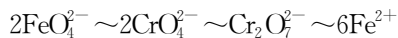
- B** [b 点溶液中有 NaHCO_3 和 NaCl , 根据原子守恒: $c(\text{Na}^+) = c(\text{HCO}_3^-) + c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{H}_2\text{CO}_3) + c(\text{Cl}^-)$, B 项错误。]
- D** [由题图可知,常温下,加入 10 mL 硝酸银溶液时,NaA 溶液完全反应得到 AgA 饱和溶液,溶液中 A^- 和 Ag^+ 浓度都为 $10^{-b} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, AgA 的溶度积为 10^{-2b} ,加入 20 mL 硝酸银溶液时, Na_2B 溶液完全反应得到 Ag_2B 饱和溶液,溶液中 B^{2-} 浓度为 $10^{-a} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 Ag^+ 浓度为 $2 \times 10^{-a} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, Ag_2B 的溶度积为 4×10^{-3a} 。若硝酸银溶液浓度变为 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,则加入 20 mL 硝酸银溶液时,NaA 溶液完全反应得到 AgA 饱和溶液,由温度不变,溶度积不变可知,溶液中 Ag^+ 浓度还是 $10^{-b} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,则 c 点会向 d 点移动,D 错误。]

考点二

[关键能力训练]

- 解析:** (1)标准液硫酸亚铁铵水解呈酸性,标准液应注入酸式滴定管。(2)滴定时酸性环境中 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 把 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} 、自身被还原为 Cr^{3+} ,反应的离

子方程式为 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6\text{Fe}^{2+} + 14\text{H}^+ = 2\text{Cr}^{3+} + 6\text{Fe}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$; (3)由流程知,存在反应 $[\text{Cr}(\text{OH})_4]^- + \text{FeO}_4^{2-} = \text{Fe}(\text{OH})_3 \downarrow + \text{CrO}_4^{2-} + \text{OH}^-$, $2\text{CrO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ = \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O}$,则有关系式:



2

6

n

$V_3 \times 10^{-3} \text{ L} \times c \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

得 $n(\text{FeO}_4^{2-}) = \frac{2}{6} \times cV_3 \times 10^{-3} \text{ mol}$,则该 a g 粗品

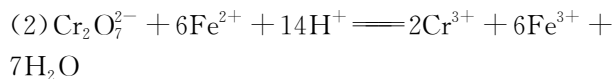
中高铁酸钾的质量分数为 $\frac{V_1 \text{ mL}}{V_2 \text{ mL}} \times$

$$\frac{198 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \times \frac{2}{6} \times cV_3 \times 10^{-3} \text{ mol}}{a \text{ g}} \times 100\% =$$

$$\frac{66 cV_1V_3 \times 10^{-3}}{aV_2} \times 100\%; (4) \text{若硫酸亚铁铵标准液}$$

放在空气中时间过长, Fe^{2+} 被氧化为 Fe^{3+} , 导致滴定时消耗的标准溶液体积偏大,测得粗品中高铁酸钾质量分数偏大。

答案:(1)酸式



$$(3) \frac{66cV_1V_3 \times 10^{-3}}{aV_2} \times 100\%$$

(4)偏大

- 解析:** 沉淀滴定所用的指示剂本身就是一种沉淀剂,滴定剂与被滴定物反应的生成物的溶解度要比滴定剂与指示剂反应的生成物的溶解度小,否则不能用这种指示剂。如用 AgNO_3 溶液测定溶液中 Cl^- 的含量时常以 CrO_4^{2-} 为指示剂,这是因为 AgCl 比 Ag_2CrO_4 更难溶的缘故。(3) $S(\text{AgCl}) = 1.34 \times 10^{-6}$, 故 AgCl 的饱和溶液中 $c(\text{Cl}^-) = c(\text{Ag}^+) = 1.34 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $K_{sp}(\text{AgCl}) = (1.34 \times 10^{-6})^2 \approx 1.8 \times 10^{-12}$ 。

答案:(1)滴入最后半滴标准液时,生成砖红色沉淀且半分钟内不溶解 (2)C (3) 1.8×10^{-12}

[真题感悟·明确考向]

- D** [点 a 溶液中 $\eta = 1.00$, 此时溶液中 $c(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{H}^+) = 10^{-3.38} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{CH}_3\text{COO}^-) \approx c(\text{H}^+) = 10^{-3.38} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则 $K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) \approx \frac{10^{-3.38} \cdot 10^{-3.38}}{0.01} = 10^{-4.76}$, A 正确;点 a 溶液中根据元素守恒可得 $c(\text{Na}^+) = c(\text{Cl}^-) = c(\text{CH}_3\text{COO}^-) + c(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, B 正确;点 b 溶液中的溶质为 NaCl 、 CH_3COONa 、 CH_3COOH , 由题图可知,点 b 溶液

呈酸性,故 CH_3COOH 的电离程度大于 CH_3COO^- 的水解程度,则 $c(\text{CH}_3\text{COOH}) < c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$,C 正确;点 c 溶液中 $\eta=2.00$,此时溶液中的溶质为 NaCl 和 CH_3COONa , CH_3COO^- 水解会促进水的电离,点 d 溶液中的溶质为 NaCl 、 CH_3COONa 和 NaOH , OH^- 抑制水的电离,点 a 、 b 的溶液均呈酸性, H^+ 抑制水的电离,故水的电离程度最大的是点 c ,D 错误。]

2. 解析:由题中信息可知,检测香菇中添加剂亚硫酸盐的含量的原理是:用过量的磷酸与其中的亚硫酸盐反应生成 SO_2 ,用氮气将 SO_2 排入锥形瓶中被水吸收,最后用碘标准溶液滴定,测出样品中亚硫酸盐含量。(2)三颈烧瓶中加入 10.00 g 香菇样品和 400 mL 水,向其中加入 H_3PO_4 的体积不超过 10 mL。在加热时,三颈烧瓶中的液体不能超过其容积的 $\frac{2}{3}$,因此,三颈烧瓶适宜的规格为 1 000 mL。

(5)若先加磷酸再通氮气,则不能将装置中的空气及时排出,有部分亚硫酸盐和 SO_2 被装置中的氧气氧化,碘的标准液的消耗量将减少,因此会使测定结果偏低。(6)实验中 SO_2 消耗的碘标准液的体积为 $0.30 \text{ mL} + 1.00 \text{ mL} = 1.30 \text{ mL}$,减去空白实验消耗的 0.10 mL ,则实际消耗碘标准液的体积为 1.20 mL ,根据反应 $\text{I}_2 + \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{I}^- + 4\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$ 可以计算出 $n(\text{SO}_2) = n(\text{I}_2) = 1.20 \text{ mL} \times 10^{-3} \text{ L} \cdot \text{mL}^{-1} \times 0.010 00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 1.20 \times 10^{-5} \text{ mol}$,由于 SO_2 的平均回收率为 95%,则实际生成的 $n(\text{SO}_2) = \frac{1.20 \times 10^{-5} \text{ mol}}{0.95} \approx 1.263 \times 10^{-5} \text{ mol}$,则根据 S 元素守恒可知,该样品中亚硫酸盐含量为

$$\frac{1.263 \times 10^{-5} \text{ mol} \times 64 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \times 1 000 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}}{10.00 \text{ g} \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{g}^{-1}} \approx 80.8 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}.$$

答案:(1)(球形)冷凝管 酸式滴定管 (2)C

(3)加入 H_3PO_4 后,溶液中 $3\text{SO}_3^{2-} + 2\text{H}_3\text{PO}_4 \rightleftharpoons 3\text{H}_2\text{SO}_3 + 2\text{PO}_4^{3-}$,生成 H_2SO_3 存在化学平衡 $\text{H}_2\text{SO}_3 \rightleftharpoons \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$, SO_2 的溶解度随着温度升高而减小, SO_2 逸出后,促进了化学平衡 $\text{H}_2\text{SO}_3 \rightleftharpoons \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 向右移动 (4)检验其是否漏水 蓝色 $\text{I}_2 + \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{I}^- + 4\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$

(5)偏低 (6)80.8

第 44 讲 盐类的水解(基础课)

知识点一

[必备知识梳理]

1. (1) $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$ $\text{CO}_3^{2-} +$

$\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$ (2)弱电解质 电离平衡 增大 2. 酸 碱 中 3. (1) $\rightleftharpoons$ (2) $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$ $\text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+$

基础自测

- (1)× (2)× (3)× (4)× (5)√

[关键能力训练]

1. B [根据溶液的 pH 可知 CO_3^{2-} 水解生成 HCO_3^- 比 ClO^- 水解生成 HClO 的程度大,可说明 $K_a(\text{HClO}) > K_a(\text{HCO}_3^-)$,B 错误。]

2. (1)水解程度 (2)酸 (3)碱

知识点二

[必备知识梳理]

1. (1)越弱 越强 增大 增大 (2)右移 减小 增大 右移 增大 减小 减小 增大 减小 增大 2. (4) CuSO_4 Al_2O_3 (5)盐酸 橡胶塞

基础自测

- (1)√ (2)× (3)× (4)× (5)√ (6)√

[关键能力训练]

1. A [由题给条件可以推出 AX 是强酸强碱盐,BX 为强酸弱碱盐,BY 为弱酸弱碱盐,AY 为强碱弱酸盐。1 mol · L⁻¹ BY 溶液的 pH=6,说明电离平衡常数 $K(\text{BOH}) < K(\text{HY})$,A 正确;AY 为强碱弱酸盐,水溶液显碱性,所以 AY 溶液的 pH 大于 BY 溶液的 pH,B 错误;稀释相同的倍数,BX、BY 的水解程度不同,所以 pH 变化不相等,C 错误;相同浓度的一元强酸和一元弱酸,稀释 10 倍后,弱酸的 pH 大于强酸,D 错误。]

2. (1)> 减小

(2) H_2SO_4

3. B [FeCl_3 溶液的 pH 小于 7,溶液显酸性,原因是 Fe^{3+} 在溶液中发生了水解,A 正确;图中对照组溶液 X 加碱后溶液的 pH 的变化程度比加酸后的 pH 的变化程度大,若对照组溶液 X 是 $0.003 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KCl 溶液,则加酸和加碱后溶液的 pH 的变化应呈现轴对称的关系,B 错误;在 FeCl_3 溶液中加入碱、加酸后,溶液的 pH 的变化均比对照组溶液 X 的变化小,因为加酸或加碱均引起了 Fe^{3+} 水解平衡的移动,故溶液的 pH 的变化比较缓和,C 正确; FeCl_3 水解生成氢氧化铁,故溶液的浑浊程度变大,则表明水解被促进,否则被抑制,D 正确。]

4. (1)产生白色沉淀,且红色褪去 在 Na_2SO_3 溶液中, SO_3^{2-} 水解: $\text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HSO}_3^- + \text{OH}^-$,加入 BaCl_2 后, $\text{Ba}^{2+} + \text{SO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{BaSO}_3 \downarrow$ (白色),由于 $c(\text{SO}_3^{2-})$ 减小,水解平衡左移, $c(\text{OH}^-)$ 减小,红

色褪去 (2) $\text{CaCO}_3 + \text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+$, 加入 CaCO_3 , CaCO_3 与 H^+ 反应: $\text{CaCO}_3 + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$, Fe^{3+} 水解平衡右移, 生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀而除去

5. D [① NH_4Cl 与 ZnCl_2 水解溶液均显酸性, 可以除去金属表面的锈; ②草木灰的主要成分为碳酸钾, 水解显碱性, 而铵态氮肥水解显酸性, 因而不能混合施用; ③碳酸钠溶液水解显碱性, 而磨口玻璃塞中的二氧化硅会与碱反应生成硅酸钠, 将瓶塞与瓶口黏合在一块儿而打不开, 因此实验室盛放碳酸钠的试剂瓶应用橡胶塞; ④ CuCl_2 溶液中存在水解平衡: $\text{CuCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{OH})_2 + 2\text{HCl}$, 加热时, HCl 挥发使平衡不断右移, 得到 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 固体, 灼烧 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 得到 CuO 。]

[真题感悟·明确考向]

1. B [热的纯碱溶液因碳酸根离子水解显碱性, 油脂在碱性条件下能水解生成易溶于水的高级脂肪酸盐和甘油, 故可用热的纯碱溶液去除油脂, A 不符合题意; 重油在高温、高压和催化剂作用下发生裂化或裂解反应生成小分子烃, 与水解反应无关, B 符合题意; 蛋白质在酶的作用下可以发生水解反应生成氨基酸, C 不符合题意; Fe^{3+} 能发生水解反应生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$, 加热能增大 Fe^{3+} 的水解程度, D 不符合题意。]
2. B [由题图可知, $c(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0.6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, $\text{pH} > 12.0$, 溶液中 $c(\text{OH}^-) > 0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 故 A 错误; 盐溶液越稀越水解, Na_2CO_3 水解程度随其浓度增大而减小, 故 B 正确; 结合题图可知, 当 $c(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH} = 12$, 则 $K_h = \frac{c(\text{HCO}_3^-) \cdot c(\text{OH}^-)}{c(\text{CO}_3^{2-})} = \frac{10^{-2} \times 10^{-2}}{0.5} = 2 \times 10^{-4}$, 则 $K_{a2} = \frac{K_w}{K_h} = 5 \times 10^{-11}$, 故 C 错误; 若 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Na_2CO_3 溶液与等体积的蒸馏水混合, 浓度变为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 由题图可知, $\text{pH} > 11.6$, 得到的溶液 $c(\text{OH}^-) > 2 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Na_2CO_3 溶液和 $0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaHCO_3 溶液等体积混合后 $c(\text{OH}^-)$ 大于与水混合的, 故 D 错误。]
3. D [酸浸工序中分次加入稀硝酸可控制反应物浓度, 降低反应剧烈程度, A 说法正确; 转化工序中加入 NaCl 可生成 BiCl_3 , Bi^{3+} 会水解生成 BiOCl 和 BiONO_3 , 加入稀盐酸可抑制 BiONO_3 的生成, 提高 BiOCl 的产率, B 说法正确; 水解工序中加入少量 $\text{CH}_3\text{COONa}(\text{s})$ 可使水解平衡 $\text{Bi}^{3+} + \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{BiOCl} + 2\text{H}^+$ 正向移动, 有利于 Bi^{3+} 水解生成 BiOCl , C 说法正确; 水解工序中加入少量

$\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{s})$ 可使 C 选项中的水解平衡逆向移动, 不利于 BiOCl 的生成, D 说法错误。]

第 45 讲 溶液中粒子浓度比较的分点突破(能力课)

考点一

[关键能力训练]

1. C
2. D [A 项, 等浓度的 NaHCO_3 和 Na_2CO_3 , CO_3^{2-} 的水解程度比 HCO_3^- 的电离程度大, 所以溶液中 $c(\text{HCO}_3^-) > c(\text{CO}_3^{2-})$, 错误; B 项, 电荷守恒: $c(\text{NH}_4^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{Cl}^-) + c(\text{OH}^-)$, 元素守恒: $c(\text{NH}_4^+) + c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 2c(\text{Cl}^-)$, $\text{pH} = 9.25$, 溶液显碱性, 说明 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的电离程度大于 NH_4^+ 的水解程度, $c(\text{NH}_4^+) > c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$, 结合元素守恒有 $c(\text{NH}_4^+) > c(\text{Cl}^-) > c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$, 则结合电荷守恒有 $c(\text{NH}_4^+) + c(\text{H}^+) > c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) + c(\text{OH}^-)$, 错误; C 项, 电荷守恒: $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{CH}_3\text{COO}^-) + c(\text{OH}^-)$, 溶液显酸性, 则 $c(\text{Na}^+) < c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$, 错误; D 项, 电荷守恒: $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) + 2c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) + c(\text{OH}^-)$, 元素守恒: $2c(\text{Na}^+) = c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) + c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) + c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$, 两式相减可得: $c(\text{H}^+) + c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = c(\text{Na}^+) + c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) + c(\text{OH}^-)$, 正确。]

考点二

[关键能力训练]

1. C [A 项, ④呈碱性, ①呈中性, ③呈弱酸性, ②呈强酸性, $\text{pH}: ② < ③ < ① < ④$, 错误; B 项, 溶液中 $c(\text{H}^+): ④ < ① < ③ < ②$, 错误; D 项, $c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}): ② < ③ < ① < ④$, 错误。]
2. (1) ① > ③ > ② > ④ (2) ② > ① > ③ (3) ④ > ② > ③ > ①

[真题感悟·明确考向]

[真题感悟]

1. D [A. 反应终点溶质为 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, 呈碱性, 用酚酞作指示剂, 错误; B. $V(\text{NaOH}) = 10 \text{ mL}$ 时, 溶质为 NaHC_2O_4 和 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, 且二者物质的量浓度相等, HC_2O_4^- 的电离程度大于 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 的水解程度 [$K_{a2}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) > K_h(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$], 则 $c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) > c(\text{HC}_2\text{O}_4^-)$, 错误; C. 实验 II 中发生反应 $2\text{HC}_2\text{O}_4^- + \text{Ca}^{2+} \rightleftharpoons \text{CaC}_2\text{O}_4 \downarrow + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, 错误; D. $c(\text{Ca}^{2+}) = \frac{0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 0.080 \text{ L} - 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 0.020 \text{ L}}{0.1 \text{ L}} = 0.06 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 溶液中 $c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = \frac{K_{sp}(\text{CaC}_2\text{O}_4)}{c(\text{Ca}^{2+})}$

$$= \frac{2.4 \times 10^{-9}}{0.06} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 4.0 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1},$$

正确。]

2. C [由题图可知,丙曲线表示加入盐酸即放出气体,则乙、丙线表示的是向 NaHCO_3 溶液中加入盐酸;丁曲线加入一定量盐酸后产生气体,则甲、丁线表示向 Na_2CO_3 溶液中加入盐酸,A 错误。由题图知 b 点时还没产生气体,离子方程式应为 $\text{HCO}_3^- + \text{H}^+ = \text{H}_2\text{CO}_3$,B 错误。根据质子守恒, Na_2CO_3 溶液中满足 $2c(\text{H}_2\text{CO}_3) + c(\text{HCO}_3^-) + c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$,D 错误。]

3. A [B. 根据电荷守恒可知 $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) + c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) + 2c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$,错误;C. 根据元素守恒可知 $c(\text{H}_2\text{CO}_3) + c(\text{HCO}_3^-) + c(\text{CO}_3^{2-}) = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,错误;D. 根据电荷守恒可知, $c(\text{NH}_4^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{Cl}^-) + c(\text{OH}^-)$,混合溶液 $\text{pH} = 9$,则 $c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$,故 $c(\text{NH}_4^+) > c(\text{Cl}^-)$,即 $c(\text{NH}_4^+) > c(\text{Cl}^-) > c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$,错误。]

第 46 讲 水溶液中陌生图像 分点突破(能力课)

考点一

[关键能力训练]

1. B [由题图可知,溶液 pH 为 6.4 时,溶液中 $c(\text{HCO}_3^-) = c(\text{H}_2\text{CO}_3)$,则 $K_{a1}(\text{H}_2\text{CO}_3) = \frac{c(\text{HCO}_3^-) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{H}_2\text{CO}_3)} = c(\text{H}^+) = 10^{-6.4}$,溶液 pH 为 9.3 时,溶液中 $c(\text{NH}_4^+) = c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$,则 $K_b(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = \frac{c(\text{NH}_4^+) \cdot c(\text{OH}^-)}{c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})} = c(\text{OH}^-) = 10^{-4.7}$,溶液 pH 为 10.2 时,溶液中 $c(\text{HCO}_3^-) = c(\text{CO}_3^{2-})$,则 $K_{a2}(\text{H}_2\text{CO}_3) = \frac{c(\text{CO}_3^{2-}) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{HCO}_3^-)} = c(\text{H}^+) = 10^{-10.2}$ 。由分析可知,一水合氨的电离常数大于碳酸的一级电离常数,A 正确;由题图可知, n 点对应溶液中含有钠离子、铵根离子、碳酸根离子、碳酸氢根离子和一水合氨,溶液中 $c(\text{HCO}_3^-) = c(\text{CO}_3^{2-})$,由电荷守恒 $2c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{HCO}_3^-) + c(\text{OH}^-) = c(\text{NH}_4^+) + c(\text{H}^+) + c(\text{Na}^+)$ 可得 $3c(\text{HCO}_3^-) + c(\text{OH}^-) = c(\text{NH}_4^+) + c(\text{H}^+) + c(\text{Na}^+)$,B 错误;m 点时,由题图可知溶液中 $c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) > c(\text{HCO}_3^-)$,C 正确;由反应的离子方程式可知, $K = \frac{c(\text{NH}_4^+) \cdot c(\text{CO}_3^{2-})}{c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) \cdot c(\text{HCO}_3^-)} = \frac{c(\text{NH}_4^+) \cdot c(\text{OH}^-)}{c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})} \times \frac{c(\text{CO}_3^{2-}) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{HCO}_3^-)} \times$

$$\frac{1}{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{OH}^-)} = \frac{K_{a2}(\text{H}_2\text{CO}_3) \cdot K_b(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})}{K_w}$$

$$= \frac{10^{-10.2} \times 10^{-4.7}}{10^{-14}} = 10^{-0.9}, \text{则 } \lg K = -0.9, \text{D 正确。}]$$

2. B [甘氨酸分子中有氨基和羧基,氨基有碱性,在酸性较强的溶液中会结合 H^+ 形成 $\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{COOH}$;羧基有酸性,在碱性较强的溶液中会与 OH^- 反应生成 $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COO}^-$ 和 H_2O ,故随着 pH 增大,曲线 I ~ III 分别表示 $\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{COOH}$ 、 $\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{COO}^-$ 、 $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COO}^-$ 。A 项,a 点对应溶液是 b 点对应溶液中加入酸的结果,酸的加入抑制水的电离,故 a 点对应溶液中水的电离程度小于 b 点,正确;B 项,题给守恒关系式为 $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COONa}$ 的物料守恒关系式,题中未给出甘氨酸和加入 NaOH 的量的关系,故无法判断,错误;C 项,甘氨酸的酸式电离为 $\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{COO}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{NCH}_2\text{COO}^- + \text{H}^+$, $K_a = \frac{c(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COO}^-) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{COO}^-)}$,当 $c(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COO}^-) = c(\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{COO}^-)$ 时, $\text{pH} = x$,则 $K_a = c(\text{H}^+) = 10^{-x}$,正确;D 项,a 点对应溶液是向甘氨酸水溶液加入了盐酸,根据电荷守恒,阴离子还有 $c(\text{Cl}^-)$,即 $c(\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{COOH}) + c(\text{H}^+) = c(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COO}^-) + c(\text{OH}^-) + c(\text{Cl}^-)$,正确。]

考点二

[核心知能突破]

典例导航 D [B 项,在相同条件下, $K_{a1} > K_{a2}$,然后结合图像知,曲线 m 表示 $\lg \frac{c(\text{X}^{2-})}{c(\text{HX}^-)}$ 与 pH 的关系,曲线 n 表示 $\lg \frac{c(\text{HX}^-)}{c(\text{H}_2\text{X})}$ 与 pH 的关系,错误;A 项,根据 m 曲线上的点(9.3, -1)可以计算出 H_2X 的 $K_{a2} = 10^{-1-9.3} = 10^{-10.3}$,根据 n 曲线上的点(7.4, 1)可以计算出 $K_{a1} = 10^{1-7.4} = 10^{-6.4}$, H_2X 的 $K_{a2} = 10^{-10.3} = 10^{0.7-11} = 10^{0.7} \times 10^{-11}$,故 $K_{a2}(\text{H}_2\text{X})$ 的数量级为 10^{-11} ,错误;C 项,由 H_2X 的 $K_{a1} = 10^{-6.4}$ 、 $K_{a2} = 10^{-10.3}$ 可知,25 °C 时, HX^- 的电离常数为 $10^{-10.3}$, HX^- 的水解平衡常数 $K_h = \frac{K_w}{K_{a1}} = 10^{-7.6}$, $K_{a2} < K_h$,故 HX^- 的水解程度大于电离程度, NaHX 溶液中 $c(\text{H}_2\text{X}) > c(\text{X}^{2-})$,错误。]

[关键能力训练]

1. C [随溶液的 pH 增大, H_2R 的电离程度增大,溶液中 $c(\text{HR}^-)$ 先增大后减小, $c(\text{R}^{2-})$ 逐渐增大,则溶液中 $-\lg c(\text{HR}^-)$ 先减小后增大, $-\lg c(\text{R}^{2-})$ 一

直减小。 a 点时 $\text{pH}=0$, $c(\text{H}^+)=1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $-\lg c(\text{HR}^-)=4$, $c(\text{HR}^-)=10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{H}_2\text{R})=0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $K_{\text{al}}=\frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{HR}^-)}{c(\text{H}_2\text{R})}$
 $=\frac{1 \times 10^{-4}}{0.1}=1 \times 10^{-3}$, A 正确; b 点时, $-\lg c(\text{HR}^-)$ 最小, 则 $c(\text{HR}^-)$ 最大, 说明溶液中既存在 $\text{HR}^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{R}^{2-}$, 又存在 $\text{HR}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{OH}^- + \text{H}_2\text{R}$, $\text{pH} < 4.4$, 溶液显酸性, 则 HR^- 电离程度大于水解程度, $c(\text{HR}^-) > c(\text{R}^{2-}) > c(\text{OH}^-)$, B 正确; a 点为 H_2R , 由 a 点经 b 点到 c 点的过程中, 溶液中含 R 微粒变化为 H_2R 至 HR^- 至 HR^- 和 R^{2-} , 对水的电离抑制程度逐渐减小, 水的电离程度一直在增大, C 错误; 酒石酸可与 Na_2CO_3 溶液反应产生 CO_2 , $\text{H}_2\text{R} + \text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{Na}_2\text{R} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \uparrow$, D 正确。]

2. B [由题图可知 M、N 分别代表 $\lg \frac{c(\text{HA}^-)}{c(\text{H}_2\text{A})}$, $\lg \frac{c(\text{A}^{2-})}{c(\text{HA}^-)}$ 与 pH 的关系曲线, $K_{\text{al}}=10^{-2.6}$, $K_{\text{a2}}=10^{-6.6}$ 。恰好完全中和时, 溶液中溶质为 Na_2A , 根据质子守恒: $c(\text{OH}^-)=c(\text{HA}^-)+2c(\text{H}_2\text{A})+c(\text{H}^+)$, B 项错误。]

[真题感悟 · 明确考向]

[真题感悟]

1. D [根据已知信息和图像分析可知, 随着 pH 增大, $c(\text{HS}^-)$ 和 $c(\text{S}^{2-})$ 均增大, $c(\text{Ni}^{2+})$ 和 $c(\text{Cd}^{2+})$ 均减小, 根据电离平衡常数 $K_{\text{al}} \gg K_{\text{a2}}$, $K_{\text{sp}}(\text{NiS}) > K_{\text{sp}}(\text{CdS})$, 可知①为 pH 与 $-\lg c(\text{Cd}^{2+})$ 的关系曲线, ②为 pH 与 $-\lg c(\text{Ni}^{2+})$ 的关系曲线, ③为 pH 与 $-\lg c(\text{S}^{2-})$ 的关系曲线, ④为 pH 与 $-\lg c(\text{HS}^-)$ 的关系曲线。利用坐标点 (4.9, 13.0) 可以求出 $K_{\text{sp}}(\text{CdS})=10^{-13} \times 10^{-13}=10^{-26}$, A 错误; ③为 pH 与 $-\lg c(\text{S}^{2-})$ 的关系曲线, B 错误; 利用坐标点 (4.2, 3.9) 可以求出 $K_{\text{al}}(\text{H}_2\text{S})=\frac{10^{-4.2} \times 10^{-3.9}}{0.1}=10^{-7.1}$, C 错误; 根据 $K_{\text{al}}(\text{H}_2\text{S})$, 求出 $\text{pH}=4.9$ 时 $c(\text{HS}^-)=\frac{K_{\text{al}} \cdot c(\text{H}_2\text{S})}{c(\text{H}^+)}=\frac{10^{-7.1} \times 0.1}{10^{-4.9}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}=10^{-3.2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 结合坐标点 (4.9, 13.0), 代入 $K_{\text{a2}}(\text{H}_2\text{S})=\frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{S}^{2-})}{c(\text{HS}^-)}=\frac{10^{-4.9} \times 10^{-13}}{10^{-3.2}}=10^{-14.7}$, D 正确。]

2. C [结合题图可知, a 点时 $\text{pH}=2$, $\text{pM}=2.5$, 则 $K_{\text{sp}}[\text{Fe}(\text{OH})_3]=c(\text{Fe}^{3+}) \cdot c^3(\text{OH}^-)=10^{-2.5} \times$

$(10^{2-14})^3=10^{-38.5}$, A 错误; 由题图可知, $\text{pH}=5$ 时, 溶液中 $c(\text{Al}^{3+})=10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $K_{\text{sp}}[\text{Al}(\text{OH})_3]=10^{-6} \times (10^{5-14})^3=10^{-33}$, 则 $\text{pH}=4$ 的饱和 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 溶液中 $c(\text{Al}^{3+})=10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 故 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 在 $\text{pH}=4$ 下的溶解度约为 $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, B 错误; 根据题图可知, $c(\text{Fe}^{3+})$ 从 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 到 $10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, pH 尚未达到 3, 而此时 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Al^{3+} 尚未开始沉淀, 则 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Al^{3+} 和 Fe^{3+} 可通过分步沉淀分离, C 正确; 当溶液中 Al^{3+} 完全沉淀时, 即 $\text{p}(\text{Al}^{3+})=5$ 时, $c(\text{Cu}^{2+}) \approx 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} < 0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 说明此时 Cu^{2+} 已经开始沉淀, 故 Al^{3+} 和 Cu^{2+} 会同时沉淀, D 错误。]

[情境探究]

C [由题图可知, 曲线 a 在滴加氨水过程中逐渐减小, 说明曲线 a 表示 Cu^{2+} 的分布系数曲线, 随着 $c(\text{NH}_3)$ 升高, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)]^{2+}$ 的浓度逐渐增大, 故曲线 b 是 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)]^{2+}$ 的分布系数曲线, 继续滴加氨水, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)]^{2+}$ 浓度逐渐减小, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$ 的浓度逐渐增大, 则曲线 c 表示 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$ 的分布系数曲线, 继续滴加氨水, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$ 浓度逐渐减小, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]^{2+}$ 的浓度逐渐增大, 曲线 d 表示 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]^{2+}$ 的分布系数曲线, 继续滴加氨水, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]^{2+}$ 浓度逐渐减小, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 的浓度逐渐增大, 曲线 e 表示 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 的分布系数曲线。对曲线交点分析, 当 $c\{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}\}=c\{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]^{2+}\}$ 时, $K_1=\frac{c(\text{NH}_3) \cdot c\{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]^{2+}\}}{c\{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}\}}=10^{-2}$; 当 $c\{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^{2+}\}=c\{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]^{2+}\}$ 时, $K_2=\frac{c(\text{NH}_3) \cdot c\{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^{2+}\}}{c\{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]^{2+}\}} \approx 10^{-2.6}$; 当 $c\{[\text{Cu}(\text{NH}_3)]^{2+}\}=c\{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^{2+}\}$ 时, $K_3=\frac{c(\text{NH}_3) \cdot c\{[\text{Cu}(\text{NH}_3)]^{2+}\}}{c\{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^{2+}\}} \approx 10^{-3.5}$; 当 $c(\text{Cu}^{2+})=c\{[\text{Cu}(\text{NH}_3)]^{2+}\}$ 时, $K_4=\frac{c(\text{NH}_3) \cdot c(\text{Cu}^{2+})}{c\{[\text{Cu}(\text{NH}_3)]^{2+}\}}=10^{-4}$ 。 $\frac{K_2}{K_1}=10^{-0.6}$, $\frac{K_4}{K_2}=10^{-1.4}$, 所以 $\frac{K_2}{K_1} > \frac{K_4}{K_2}$, A 正确; 曲线 c 表示 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$ 的分布系数曲线, B 正确; 当 $\lg c(\text{NH}_3)=-4$ 时, $c(\text{Cu}^{2+})=c\{[\text{Cu}(\text{NH}_3)]^{2+}\} > c\{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^{2+}\}$, C 错误; $\lg K_1 + \lg K_2 + \lg K_3 = \lg(K_1 \times K_2 \times K_3) = \lg \frac{c\{[\text{Cu}(\text{NH}_3)]^{2+}\} \cdot c^3(\text{NH}_3)}{c\{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}\}}$, M 点时, $c\{[\text{Cu}(\text{NH}_3)]^{2+}\}=c\{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}\}$, 可得 $\lg K_1 +$

$\lg K_2 + \lg K_3 = \lg c^3(\text{NH}_3) = 3\lg c(\text{NH}_3)$, 即 M 点时, $\lg c(\text{NH}_3) = \frac{\lg K_1 + \lg K_2 + \lg K_3}{3}$, D 正确。]

第 47 讲 沉淀溶解平衡(基础课)

知识点一

[必备知识梳理]

1. (1)溶解 沉淀 (2)相等 (3)溶解方向 增大
吸热 溶解方向 不变 不变 沉淀方向 溶解方向
2. (1) $c^m(\text{A}^{n+}) \cdot c^n(\text{B}^{m-})$ $c^m(\text{A}^{n+}) \cdot c^n(\text{B}^{m-})$
沉淀 平衡 未饱和 (2)温度 吸热 溶解
增大

基础自测

(1)× (2)√ (3)× (4)× (5)√

[关键能力训练]

1. A

2. B [A 项, $c(\text{Cu}^{2+}) = \sqrt{1.3} \times 10^{-18} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 错误; C 项, ZnS 比 FeS 难溶, ZnS 先沉淀, 错误; D 项, K_{sp} 只与温度有关, 错误。]

知识点二

[必备知识梳理]

1. (1) $\text{Fe}^{3+} + 3\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_3 \downarrow + 3\text{NH}_4^+$
(2) $\text{Cu}^{2+} + \text{S}^{2-} \rightleftharpoons \text{CuS} \downarrow$ $\text{Hg}^{2+} + \text{S}^{2-} \rightleftharpoons \text{HgS} \downarrow$
 SO_4^{2-} 与钡盐生成的 BaSO_4 比与钙盐生成的 CaSO_4 更难溶, SO_4^{2-} 剩余的浓度更小 2. (1)减小
< 溶解 (2) $\text{Mg}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$
 $\text{Mg}(\text{OH})_2 + 2\text{NH}_4^+ \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+} + 2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
3. (1)黄 黑 (2)溶解度更小 (3) $\text{CaSO}_4(\text{s}) + \text{CO}_3^{2-}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{CaCO}_3(\text{s}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$ $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{PbS}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CuS}(\text{s}) + \text{Pb}^{2+}(\text{aq})$

[关键能力训练]

1. D [根据信息, ①中 KSCN 量不足, ②中说明存在 SCN^- , 因此存在溶解平衡: $\text{AgSCN}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{SCN}^-(\text{aq})$, 故 A 说法正确, B 说法正确; AgI 是黄色沉淀, ③中现象是有黄色沉淀生成, 说明有 AgI 产生, 故 C 说法正确; 可能是浊液中剩余 AgNO_3 , $c(\text{I}^-) \times c(\text{Ag}^+) > K_{\text{sp}}(\text{AgI})$, 出现黄色沉淀, 故 D 说法错误。]

2. B [根据沉淀转化向溶度积小的方向进行, $K_{\text{sp}}(\text{MnS}) > K_{\text{sp}}(\text{CuS})$, A 对; 该反应达平衡时 $c(\text{Mn}^{2+})$ 、 $c(\text{Cu}^{2+})$ 保持不变, 但不一定相等, B 错; 往平衡体系中加入少量 CuSO_4 固体后, 平衡向正方向移动, $c(\text{Mn}^{2+})$ 变大, C 对; 该反应的平衡常数 $K = \frac{c(\text{Mn}^{2+})}{c(\text{Cu}^{2+})} = \frac{c(\text{Mn}^{2+}) \cdot c(\text{S}^{2-})}{c(\text{Cu}^{2+}) \cdot c(\text{S}^{2-})} = \frac{K_{\text{sp}}(\text{MnS})}{K_{\text{sp}}(\text{CuS})}$, D 对。]

[真题感悟 · 明确考向]

[真题感悟]

1. C [根据图像, 由 (1.7, 5) 可得到 $K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = c^2(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{CrO}_4^{2-}) = (1 \times 10^{-5})^2 \times 1 \times 10^{-1.7} = 10^{-11.7}$, 由 (4.8, 5) 可得到 $K_{\text{sp}}(\text{AgCl}) = c(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{Cl}^-) = 1 \times 10^{-5} \times 1 \times 10^{-4.8} = 10^{-9.8}$, 据此数据计算各选项结果。a 点在沉淀溶解平衡曲线的上方, a 点对应的 $c(\text{Ag}^+)$ 小于 Cl^- (或 CrO_4^{2-}) 浓度相同时饱和溶液中 Ag^+ 浓度, a 点条件下两种沉淀均不能生成, A 错误; K_{sp} 为难溶物的溶度积, 是一种平衡常数, 平衡常数只与温度有关, 与浓度无关, 根据分析可知, 二者的溶度积不相同, B 错误; 该反应的平衡常数表达式为 $K = \frac{c(\text{CrO}_4^{2-})}{c^2(\text{Cl}^-)}$, 将表达式转化为与两种难溶物的溶度积有关的式子得 $K = \frac{c(\text{CrO}_4^{2-})}{c^2(\text{Cl}^-)} = \frac{c(\text{CrO}_4^{2-}) \cdot c^2(\text{Ag}^+)}{c^2(\text{Cl}^-) \cdot c^2(\text{Ag}^+)} = \frac{K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)}{K_{\text{sp}}^2(\text{AgCl})} = \frac{1 \times 10^{-11.7}}{(1 \times 10^{-9.8})^2} = 1 \times 10^{7.9}$, C 正确; 向 NaCl 、 Na_2CrO_4 均为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的混合溶液中滴加 AgNO_3 , 开始沉淀时所需要的 $c(\text{Ag}^+)$ 分别为 $10^{-8.8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $10^{-5.35} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 说明此时沉淀 Cl^- 需要的银离子浓度更低, 在这种情况下, 先沉淀的是 AgCl , D 错误。]

2. B [上层清液为 CaCO_3 的饱和溶液, CO_3^{2-} 存在水解平衡, 根据元素守恒, $c(\text{Ca}^{2+}) = c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{HCO}_3^-) + c(\text{H}_2\text{CO}_3)$, A 错误; $K_{\text{a2}} = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{CO}_3^{2-})}{c(\text{HCO}_3^-)} = 4.7 \times 10^{-11}$, 则 CO_3^{2-} 的水解

平衡常数 $K_{\text{h}} = \frac{c(\text{HCO}_3^-) \cdot c(\text{OH}^-)}{c(\text{CO}_3^{2-})} = \frac{K_{\text{w}}}{K_{\text{a2}}} \approx 2 \times$

$10^{-4} > K_{\text{sp}}(\text{CaCO}_3)$, 因此含碳微粒最主要以 HCO_3^- 形式存在, B 正确; 向体系中通入 CO_2 气体, 发生反应: $\text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, $\text{CaCO}_3(\text{s})$ 转化为可溶的 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, 溶液中 $c(\text{Ca}^{2+})$ 增大, C 错误; $K_{\text{sp}}(\text{CaCO}_3) < K_{\text{sp}}(\text{CaSO}_4)$, CaCO_3 比 CaSO_4 更难溶, 加 Na_2SO_4 溶液不能实现 CaCO_3 向 CaSO_4 的有效转化, D 错误。]

[情境探究]

B [溶度积常数为离子浓度幂之积, BaCO_3 的溶度积常数表达式为 $K_{\text{sp}}(\text{BaCO}_3) = c(\text{Ba}^{2+}) \cdot c(\text{CO}_3^{2-})$, 故 A 错误; 用 Na_2SO_4 溶液给钡离子中毒患者洗胃, 使可溶性钡盐尽可能转化为不溶性的 BaSO_4 , 减小毒性, 故 B 正确; $c(\text{Ba}^{2+}) = 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液中钡离子浓度很小, 不会引起钡离子中毒, 故 C 错误;

因胃酸可与 CO_3^{2-} 反应生成水和二氧化碳,使 CO_3^{2-} 浓度降低,从而使平衡 $\text{BaCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+}(\text{aq}) + \text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$ 向溶解方向移动,使 Ba^{2+} 浓度增大,会引起 Ba^{2+} 中毒,故不用碳酸钡作为内服造影剂,与 K_{sp} 大小无关,故 D 错误。]

第 48 讲 化工流程中的 K_{sp} 计算与

沉淀溶解平衡图像(能力课)

考点一

[关键能力训练]

1. 解析: (1) 加入试剂 a 的作用是除去 Cl^- , 减少对电解过程的影响, 因为 CuCl 难溶于稀酸, 可以利用 $\text{Cu} + \text{Cu}^{2+} + 2\text{Cl}^- \rightleftharpoons 2\text{CuCl} \downarrow$ 除去 Cl^- , 则滤渣 4 中的 Cu 可循环用于“除杂”。(2) 用 ZnO 调节溶液的 pH, 使 Fe^{3+} 全部沉淀, 当 Fe^{3+} 沉淀完全时,

$$c(\text{OH}^-) = \sqrt[3]{\frac{K_{\text{sp}}}{c(\text{Fe}^{3+})}} = \sqrt[3]{\frac{1.25 \times 10^{-39}}{1 \times 10^{-5}}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 5 \times 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, \text{pOH} = 11.3, \text{pH} = 14 - 11.3 = 2.7, \text{调节 pH 时, Ga 元素不能沉淀, 根据图像可知, 应调节 pH 的范围是 } 2.7 \leq \text{pH} < 3。$$

答案: (1) 除去溶液中的 Cl^- Cu (2) $2.7 \leq \text{pH} < 3$

$$2. \text{解析: (1)} \frac{c(\text{Mg}^{2+})}{c(\text{Cu}^{2+})} = \frac{\frac{K_{\text{sp}}[\text{Mg}(\text{OH})_2]}{c^2(\text{OH}^-)}}{\frac{K_{\text{sp}}[\text{Cu}(\text{OH})_2]}{c^2(\text{OH}^-)}} =$$

$$\frac{K_{\text{sp}}[\text{Mg}(\text{OH})_2]}{K_{\text{sp}}[\text{Cu}(\text{OH})_2]} = \frac{3.2 \times 10^{-11}}{2.2 \times 10^{-20}} \approx 1.45 \times 10^9。$$

$$(2) K = \frac{c(\text{Mg}^{2+})}{c(\text{Cu}^{2+})} = \frac{K_{\text{sp}}[\text{Mg}(\text{OH})_2]}{K_{\text{sp}}[\text{Cu}(\text{OH})_2]} = \frac{3.2 \times 10^{-11}}{2.2 \times 10^{-20}} \approx 1.45 \times 10^9。$$

答案: (1) $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 1.45×10^9 (2) 1.45×10^9

考点二

[关键能力训练]

1. A [因为 a 点和 b 点都在 CuS 的沉淀溶解平衡线上, K_{sp} 是定值, A 错误; 从图像可知 $K_{\text{sp}}(\text{CuS}) = 0.01 \times 6 \times 10^{-34} = 6 \times 10^{-36}$ 、 $K_{\text{sp}}(\text{MnS}) = 0.01 \times 3 \times 10^{-11} = 3 \times 10^{-13}$, 在含有 CuS 和 MnS 固体的溶液中 $c(\text{S}^{2-})$ 相同, $c(\text{Cu}^{2+}) : c(\text{Mn}^{2+}) = K_{\text{sp}}(\text{CuS}) : K_{\text{sp}}(\text{MnS}) = (2 \times 10^{-23}) : 1$, C、D 正确; 因为 $K_{\text{sp}}(\text{CuS}) < K_{\text{sp}}(\text{MnS})$, 向 CuSO_4 溶液中加入 MnS , 可以发生沉淀转化反应: $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{MnS}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CuS}(\text{s}) + \text{Mn}^{2+}(\text{aq})$, B 正确。]

2. C [BaCO_3 、 BaSO_4 均为难溶物, 饱和溶液中 $-\lg c(\text{Ba}^{2+}) + [-\lg c(\text{SO}_4^{2-})] = -\lg[c(\text{Ba}^{2+}) \times c(\text{SO}_4^{2-})] = -\lg K_{\text{sp}}(\text{BaSO}_4)$, 同理可知溶液中 $-\lg c(\text{Ba}^{2+}) + [-\lg c(\text{CO}_3^{2-})] = -\lg K_{\text{sp}}(\text{BaCO}_3)$, 因

$K_{\text{sp}}(\text{BaSO}_4) < K_{\text{sp}}(\text{BaCO}_3)$, 则 $-\lg K_{\text{sp}}(\text{BaCO}_3) < -\lg K_{\text{sp}}(\text{BaSO}_4)$, 由此可知直线①为 $-\lg c(\text{Ba}^{2+})$ 与 $-\lg c(\text{SO}_4^{2-})$ 的关系, 直线②为 $-\lg c(\text{Ba}^{2+})$ 与 $-\lg c(\text{CO}_3^{2-})$ 的关系。由上述分析可知, 直线②为 BaCO_3 的沉淀溶解曲线, A 正确; 直线①为饱和 BaSO_4 溶液中 $-\lg c(\text{Ba}^{2+})$ 与 $-\lg c(\text{SO}_4^{2-})$ 的关系, 由图可知, 当溶液中 $-\lg c(\text{Ba}^{2+}) = 3$ 时, $-\lg c(\text{SO}_4^{2-}) = 7$, 则 $-\lg K_{\text{sp}}(\text{BaSO}_4) = 7 + 3 = 10$, 因此 $K_{\text{sp}}(\text{BaSO}_4) = 1.0 \times 10^{-10}$, B 正确; 向饱和 BaCO_3 溶液中加入适量 BaCl_2 固体后, 溶液中 $c(\text{Ba}^{2+})$ 增大, 根据温度不变 $K_{\text{sp}}(\text{BaCO}_3)$ 不变可知, 溶液中 $c(\text{CO}_3^{2-})$ 将减小, 因此 a 点将沿直线②向左上方移动, C 错误; 由图可知, 当溶液中 $c(\text{Ba}^{2+}) = 10^{-5.1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 两饱和溶液中 $\frac{c(\text{SO}_4^{2-})}{c(\text{CO}_3^{2-})} = \frac{10^{-y_2}}{10^{-y_1}} = 10^{y_1 - y_2}$, D 正确。]

[真题感悟·明确考向]

1. A [AgCl 饱和溶液中存在沉淀溶解平衡 $\text{AgCl}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$, 初始时 Ag^+ 和 Cl^- 浓度相等, 随着氨水的滴入, Ag^+ 被消耗, 平衡正向移动, 溶解的 AgCl 越来越多, Cl^- 浓度越来越大, 故曲线Ⅳ为 Cl^- 浓度变化曲线, 曲线Ⅲ为 Ag^+ 浓度变化曲线; 横坐标从左到右表示 NH_3 的浓度越来越大, 反应过程中 Ag^+ 首先转化为 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+$, 故反应起始时纵坐标中数值较大的曲线Ⅱ为 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+$ 浓度变化曲线, 数值较小的曲线Ⅰ为 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 浓度变化曲线。由上述分析可知, 曲线Ⅰ为 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 浓度变化曲线, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 表示络合了的 Ag^+ 而不是溶解了的 Ag^+ , 故不能表示 AgCl 溶解度随 NH_3 浓度的变化, A 说法错误; 当 $\lg[c(\text{NH}_3)/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})] = -1$ 时, 对应曲线Ⅳ上 $c(\text{Cl}^-) = 10^{-2.35} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 曲线Ⅲ上 $c(\text{Ag}^+) = 10^{-7.40} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 故 $K_{\text{sp}}(\text{AgCl}) = c(\text{Cl}^-) \cdot c(\text{Ag}^+) = 10^{-2.35} \times 10^{-7.40} = 10^{-9.75}$, B 说法正确; 由题图可知, 当 $\lg[c(\text{NH}_3)/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})] = -1$ 时, 即 $c(\text{NH}_3) = 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 对应曲线Ⅰ上 $c\{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+\} = 10^{-2.35} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、曲线Ⅱ上 $c\{[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+\} = 10^{-5.16} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 反应 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+ + \text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 的平衡常数 $K = \frac{c\{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+\}}{c\{[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+\} \cdot c(\text{NH}_3)} = \frac{10^{-2.35}}{10^{-5.16} \times 10^{-1}} = 10^{3.81}$, C 说法正确; 当 $\lg[c(\text{NH}_3)/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})] = -2$ 时, 即 $c(\text{NH}_3) = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 对横坐标轴作垂线, 分别交于曲线Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ,

其纵坐标从大到小分别表示 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 、 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+$ 、 Ag^+ 浓度的对数值, D 说法正确。]

2. D [调 pH=4 后, 根据题给已知信息①可知, Fe^{3+} 会完全沉淀, Al^{3+} 会部分沉淀, 则“沉渣 I”中含有 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 和 $\text{Al}(\text{OH})_3$, A 说法正确; Na_2S 溶液中 S^{2-} 水解使得溶液呈碱性, 水解的主要离子方程式为 $\text{S}^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HS}^- + \text{OH}^-$, B 说法正确; 当 Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 完全沉淀时, 溶液中 $\frac{c(\text{Cu}^{2+})}{c(\text{Zn}^{2+})} = \frac{c(\text{Cu}^{2+}) \cdot c(\text{S}^{2-})}{c(\text{Zn}^{2+}) \cdot c(\text{S}^{2-})} = \frac{K_{\text{sp}}(\text{CuS})}{K_{\text{sp}}(\text{ZnS})} = \frac{6.4 \times 10^{-36}}{1.6 \times 10^{-24}} = 4.0 \times 10^{-12}$, C 说法正确; “出水”中含有较多的 Ca^{2+} , 需经阳离子交换树脂软化处理, 否则容易产生水垢, 堵塞管道, D 说法错误。]

3. 解析: 精制 I 中, 按物质的量之比 $n(\text{Na}_2\text{CO}_3) : n(\text{SiF}_6^{2-}) = 1 : 1$ 加入 Na_2CO_3 脱氟, 该反应的化学方程式为 $\text{H}_2\text{SiF}_6 + \text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{Na}_2\text{SiF}_6 \downarrow + \text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$, 充分反应后得到沉淀 Na_2SiF_6 , 溶液中有饱和的 Na_2SiF_6 , 且 $c(\text{Na}^+) = 2c(\text{SiF}_6^{2-})$, 根据 Na_2SiF_6 的溶度积可知 $K_{\text{sp}} = c^2(\text{Na}^+) \cdot c(\text{SiF}_6^{2-}) = 4c^3(\text{SiF}_6^{2-})$, $c(\text{SiF}_6^{2-}) = \sqrt[3]{\frac{4.0 \times 10^{-6}}{4}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 1.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 因此 $c(\text{Na}^+) = 2c(\text{SiF}_6^{2-}) = 2.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; 同时, 粗磷酸中还有硫酸钙的饱和溶液, $c(\text{Ca}^{2+}) = c(\text{SO}_4^{2-}) = \sqrt{9.0 \times 10^{-4}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 3.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; 分批加入一定量的 BaCO_3 , 当 BaSiF_6 沉淀开始生成时, $c(\text{Ba}^{2+}) = \frac{1.0 \times 10^{-6}}{1.0 \times 10^{-2}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 当 BaSO_4 沉淀开始生成时, $c(\text{Ba}^{2+}) = \frac{1.0 \times 10^{-10}}{3.0 \times 10^{-2}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \approx 3.3 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 因此, 首先转化为沉淀的离子是 SO_4^{2-} , 然后才是 SiF_6^{2-} 。

答案: $2.0 \times 10^{-2} \quad \text{SO}_4^{2-}$

综合训练(四) 化学反应原理

1. D [A. 若 CO 的燃烧热为 ΔH_3 , 则 $\text{CO}(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g}) \quad \Delta H_3$, ③-①, 整理可得 $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) = \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \quad \Delta H = \Delta H_3 - \Delta H_1$, 由于 H_2O 的稳定状态是液态, 因此该反应热不能表示氢气的燃烧热, A 错误; B. ②-①, 整理可得 $\text{CH}_4(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g}) = 2\text{CO}(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g})$ 的 $\Delta H = \Delta H_2 - \Delta H_1$, B 错误; C. 若反应②的反应物总能量低于生成物总能量, 则该反应是吸热反应, ΔH_2

> 0 , C 错误; D. ③ $\text{CO}(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g}) \quad \Delta H_3$, ④ $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) = \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \quad \Delta H_4$, 若

等物质的量的 CO 和 H_2 完全燃烧生成气态产物时后者放热更多, 则 $\Delta H_3 > \Delta H_4$, ③-④, 整理可得 $\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \quad \Delta H_1 = \Delta H_3 - \Delta H_4 > 0$, D 正确。]

2. C [A 项, 达到化学平衡状态时, $3v_{\text{正}}(\text{N}_2) = v_{\text{逆}}(\text{H}_2)$, A 错误; B 项, 反应在恒压绝热容器中进行, 压强始终不变, 因此不能说明反应达到化学平衡状态, B 错误; C 项, 升高温度, 正、逆反应速率均增大, C 正确; D 项, 反应为可逆反应, 反应物不能完全转化为生成物, 所以加入 1 mol N_2 和 3 mol H_2 , 反应达到平衡状态时, 充分反应后放出热量小于 92.4 kJ, D 错误。]

3. C [曲线 a、b 中的 A、B 点呈中性, 代表纯水电离, C 错误。]

4. 解析: (1) 根据图甲, pH 为 7.2 左右时, 三种离子的损失浓度最低, 又根据图乙, $\frac{n(\text{NH}_4\text{HCO}_3)}{n(\text{Fe}^{2+} + \text{Ni}^{2+} + \text{Zn}^{2+})} = 2.0$ 时, pH 为 7.2, 则为了提高原料利用率, $\frac{n(\text{NH}_4\text{HCO}_3)}{n(\text{Fe}^{2+} + \text{Ni}^{2+} + \text{Zn}^{2+})}$ 最好控制在 2.0 左右。

(3) 反应的平衡常数 $K = \frac{c(\text{H}_2\text{CO}_3)}{c^2(\text{HCO}_3^-) \cdot c(\text{Fe}^{2+})} =$

$$\frac{K_{\text{a2}}}{K_{\text{a1}} \times K_{\text{sp}}} \approx 4.17 \times 10^6.$$

答案: (1) 2.0 $3\text{MeSO}_4 + 6\text{NH}_4\text{HCO}_3 = \text{MeCO}_3 \cdot 2\text{Me}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \downarrow + 3(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 5\text{CO}_2 \uparrow$

(2) 防止 NH_4HCO_3 受热分解 (3) 4.17×10^6

第 49 讲 认识有机化合物(基础课)

知识点一

[必备知识梳理]

1. (2) 链状化合物 烯烃 炔烃 苯环 苯的同系物

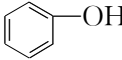
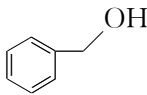
稠环芳香烃 (3) $\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \end{array} \quad \text{—OH}$

$\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{—C—O—C—} \\ \diagdown \quad \diagup \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—C—H} \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—C—} \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—C—OH} \end{array}$

$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—C—O—R} \end{array}$ 2. (3) 甲苯 乙苯 邻 间 对 邻二甲苯 间二甲苯 对二甲苯 苯环

[关键能力训练]

1. D [ 不含有苯环, 不是芳香烃,  不

属于烃,故 A 错误;  和  分别属于酚和醇,结构不相似,不是同系物,故 B 错误; $\text{H}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$ 含有酯基,属于酯类物质,

故 C 错误; $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ 的结构中可能含有 $-\text{OH}$ 或 $-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$,故 D 正确。]

2. D [A 项,名称为 4-甲基-2-戊烯,错误;B 项,名称为异戊烷,错误;C 项,名称为 3-甲基己烷,错误。]

知识点二

[必备知识梳理]

(一)1. 4 单键 双键 三键 碳链 碳环

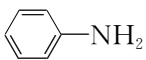
3. 官能团

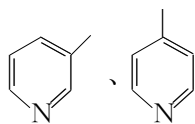
(二)1. (2) CH_3CHCH_3 CH_3OCH_3 (3) 连接顺

序和方式 空间结构 2. (1) 相似 CH_2

[关键能力训练]

1. B [分子中的碳原子有 sp^2 、 sp^3 杂化两种类型,B 错误。]

2. D [由题中信息,结合 MPy 分子的结构推测,其同分异构体中属于芳香化合物的有 、



等,A 项错误;EPy 分子中含有饱和碳原子,饱和碳原子和与其相连的四个原子形成四面体结构,所有原子不可能共面,B 项错误;VPy 分子中含有 N 原子,与乙烯在分子组成上不是相差 1 个或若干个 CH_2 原子团,二者不互为同系物,C 项错误。]

知识点三

[必备知识梳理]

1. 实验式 分子式 分子结构 2. (1) 沸点 溶解度 溶解度 较大 (2) 苯 CCl_4 乙醚 不互溶 溶解度 3. (1) CO_2 H_2O (2) 相对质量 电荷数 最大 4. (1) 吸收频率 化学键 官能团 (2) 氢原子种类 各类氢原子数目比 (3) 键长 键角

[关键能力训练]

1. C [A. 本实验可用硫酸代替磷酸作催化剂,由于浓硫酸具有脱水性,能使有机化合物炭化,所以使用硫酸时常常产生黑色物质,A 正确;B. 加入 NaCl 可以降低环己烯的溶解度,增加水层密度使有机层易于分离,类似于盐析,B 正确;C. 环己烯的密度小于水,分液时,打开活塞将水层从分液漏斗下口放

出,然后关闭活塞,将上层液体即有机层从上口倒出,C 错误;D. 第一次蒸馏中边反应边蒸出产物,降低生成物浓度,促使平衡正向进行,可以使反应更完全、提高转化率,D 正确。]

2. 红外光谱法 (1) 5 2 (2) 3 2

[真题感悟·明确考向]

[真题感悟]

1. D [有机化合物存在顺反异构的条件是含有碳碳双键,且组成碳碳双键的任一个碳原子上不能连有相同的基团,由克拉维酸的结构简式可以看出其存在顺反异构,A 正确;该有机化合物分子中含有酰胺基、醚键、羧基、羟基和碳碳双键共 5 种官能团,B 正确;该有机化合物分子中存在的羧基、羟基可以形成分子内氢键,也可以形成分子间氢键,C 正确;该有机化合物分子中含有的羧基和酰胺基都可以和 NaOH 反应,故 1 mol 该物质最多可与 2 mol NaOH 反应,D 错误。]

2. (1) $\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_3$ (2) 醚键 醛基 1 (3) 苯甲醇

[情境探究]

- (1) $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_5$ 酯基、醚键(过氧基) (2) sp^2 、 sp^3 $45N_A$ (3) 12

第 50 讲 烃 化石燃料的综合利用(基础课)

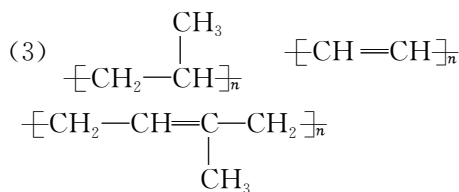
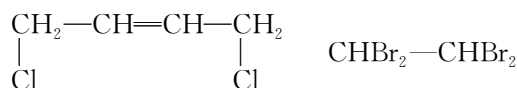
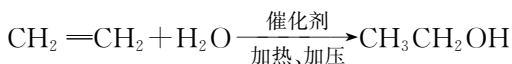
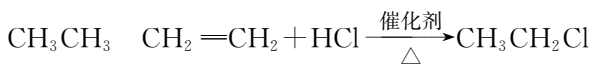
知识点一

[必备知识梳理]

2. (1) 1~4 (2) 升高 低 (3) 增大 小 (4) 难

4. (1) 原子或原子团 (2) 光照 4 9 1 mol

5. (1) 不饱和碳原子 (2) $\text{CH}_2=\text{CH}_2+\text{H}_2 \xrightarrow[\Delta]{\text{催化剂}}$



基础自测

- (1) × (2) × (3) √ (4) × (5) × (6) ×

[关键能力训练]

1. D [丙烷比 2-甲基丙烷的沸点低,丙烷相对于 2-

甲基丙烷,难液化,D项错误。]

2. **B** [A项,逐滴加入饱和食盐水可控制生成乙炔的速率,减慢反应速率,错误;B项,制得的乙炔中含有 H_2S 、 PH_3 等气体, H_2S 、 PH_3 与硫酸铜反应,乙炔不反应,则可以用硫酸铜除去乙炔中的杂质,正确;C项,乙炔能被酸性高锰酸钾氧化,则酸性 KMnO_4 溶液褪色,说明乙炔具有还原性,错误;D项,乙炔的密度小于空气的密度,应用向下排空气法收集气体,错误。]

知识点二

[必备知识梳理]

1. (1) C_6H_6  (2) 平面正六边形 (3) Π_6^6
(4) sp^2 2. (1) 烷基 一 烷基
3. (1)  + $\text{HBr} \uparrow$  + H_2O
 + H_2O (2) 取代 4. 苯环

基础自测

1. (1) $\times$ (2) $\times$ (3) $\times$ (4) $\times$ (5) $\times$ (6) $\checkmark$

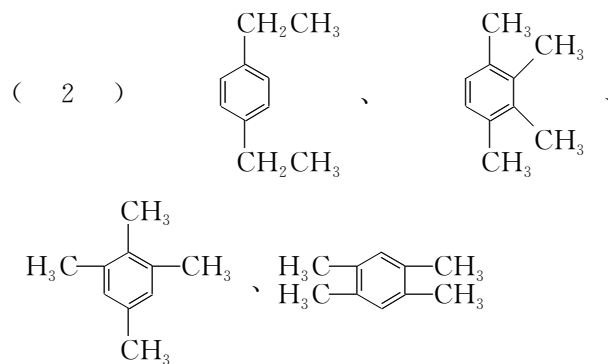
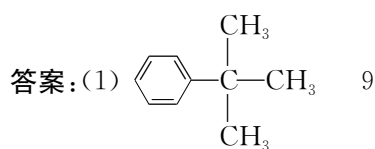
[关键能力训练]

1. **A**

2. **C** [浓硝酸与浓硫酸混合会放出大量的热,如将浓硝酸加入浓硫酸中,硝酸的密度小于浓硫酸,可能会导致液体迸溅,故 A 错误;反应在 $50\sim 60\text{ }^\circ\text{C}$ 下进行,低于水的沸点,因此可以利用水浴加热控制,这样可使反应容器受热均匀,便于控制温度,但图中水浴的水的用量太少,反应液受热不均匀,故 B 错误;硝基苯为油状液体,不溶于水且密度比水大,在下层,分液操作时应将分液漏斗上口的瓶塞打开,下端紧贴烧杯内壁,下层的液体从下口放出,故 C 正确;蒸馏分离提纯操作中温度计用来测量蒸气的温度,控制蒸馏出的物质的温度,温度计水银球应在烧瓶的支管口处,故 D 错误。]

3. **解析:** (1) 若苯的同系物乙能被氧化为分子式为 $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4$ 的芳香酸(二元酸),说明苯环上有两个侧链,可能是两个乙基,也可能是一个甲基和一个丙基,而丙基又有两种结构 ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 和 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$),两个侧链在苯环上的位置又有

邻、间和对位 3 种,故分子式为 $\text{C}_{10}\text{H}_{14}$,有两个侧链的苯的同系物有 $3\times 3=9$ 种可能的结构。(2) 分子式为 $\text{C}_{10}\text{H}_{14}$ 的苯的同系物苯环上的一溴代物只有一种,其苯环上可能只有 2 个相同的侧链且位于对位,或 4 个相同的侧链,且两两处于对称位置。



知识点三

[必备知识梳理]

1. (1) **C** (2) 隔绝空气 (3) $\text{C} + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \xrightarrow{\text{高温}} \text{CO} + \text{H}_2$ 2. (1) **C**、**H** 3. (1) 甲烷 (2) $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \xrightarrow[\text{催化剂}]{\text{高温}} \text{CO} + 3\text{H}_2$

[关键能力训练]

1. **B** [煤制煤气是化学变化,B不正确。]

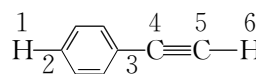
2. **D** [依据石油分馏工业的分馏塔原理,设置了长导管,其作用除导气外,兼起冷凝气体的作用,故 A 正确;装置 II 中冷水的作用是冷凝收集裂化油,故 B 正确;因为装置 II 中有不饱和烃生成,所以酸性 KMnO_4 溶液若倒吸可加快褪色速率,故 C 正确;根据裂化的反应原理,试管 III 中溶液颜色变浅甚至褪色可说明发生了氧化还原反应,有常温下呈气态、含碳原子数小于 5 的不饱和烃生成,不一定是乙烯,故 D 错误。]

[真题感悟·明确考向]

[真题感悟]

1. **B** [$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2$ 与 Br_2 光照时发生烷基氢原子被 Br 原子取代的反应,生成 $\text{CH}_2(\text{Br})-\text{CH}=\text{CH}_2$, B 错误。]

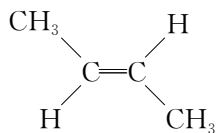
2. **C** [苯乙炔分子中含有碳碳三键,能使酸性 KMnO_4 溶液褪色, A 错误;如图所示,



苯乙炔分子中最多有 6 个原子共直线, B 错误;苯乙炔分子中含有苯环和碳碳三键,能发生加成反应,苯环上的氢原子能被取代,可发生取代反应, C 正确;苯乙炔难溶于水, D 错误。]

[情境探究]

C [加入的 2-丁烯的结构为



,属

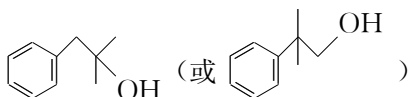
于反式结构,C 错误。]

第 51 讲 同分异构体的书写与
数目确定(能力课)

[核心知能突破]

典例导航

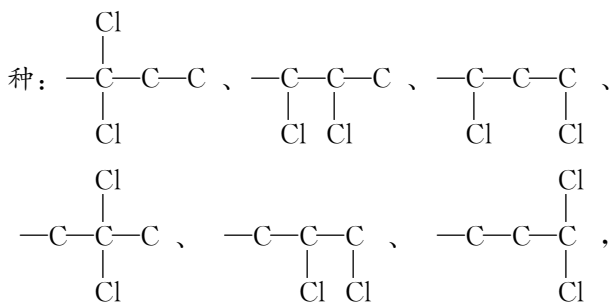
12



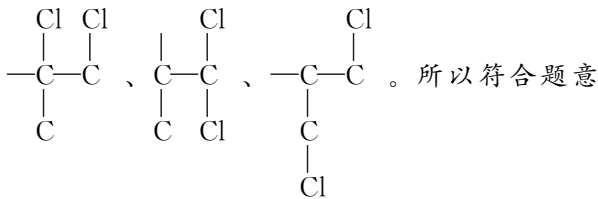
[关键能力训练]

1. B [含 3 个碳原子的烷基有两种,甲苯苯环上的氢原子有 3 种,故产物有 6 种,A 正确;B 项中物质的分子式为 $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$,与其互为同分异构体的芳香族化合物中有 1 种醇(苯甲醇)、1 种醚(苯甲醚)、3 种酚(邻甲基苯酚、间甲基苯酚和对甲基苯酚),总共有 5 种,B 错误;含有 5 个碳原子的烷烃有 3 种同分异构体,正戊烷、异戊烷和新戊烷,其一氯代物分别为 3、4、1 种,C 正确;由菲的结构简式可以看出其结构中含有 5 种氢原子,可生成 5 种一硝基取代物,D 正确。]

2. D [$-\text{C}_4\text{H}_9$ (丁基)有 4 种。 $-\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}_2$ 相当于 $-\text{C}_3\text{H}_7$ 中两个 H 被 Cl 取代, $-\text{C}_3\text{H}_7$ 的结构有两种: $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 和 $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ 。 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 中两个 H 被 Cl 取代后结构有 6



$-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ 中两个 H 被 Cl 取代后结构有 3 种:



所以符合题意的有机化合物共有 $4 \times (6+3)$ 种 = 36 种。]

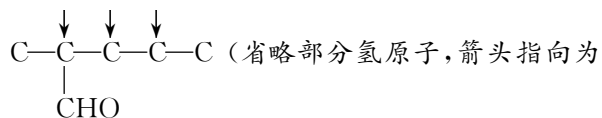
3. C [分子式为 $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ 的醇的结构有 $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{OH}$,共 4 种; $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$

的链状结构羧酸的结构有 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{COOH}$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCOOH}$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOH}$,共 3 种,形成的酯(不考虑立体异构)共有 3×4 种 = 12 种,故 C 正确。]

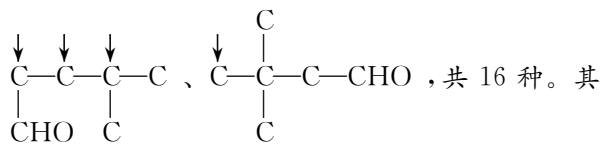
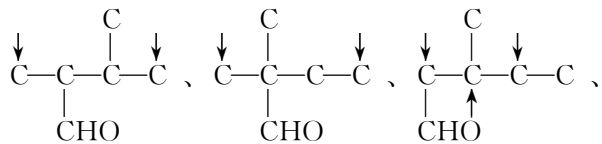
4. 解析: B 的分子式为 $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2$,其同分异构体满足条件:①含有酚羟基;②能发生银镜反应,含醛基或甲酸酯基,结合 B 中氧原子数目可知,只能含有醛基;③含有五种化学环境的氢,说明分子结构存在对称性,若含有两个取代基即 $-\text{OH}$ 和 $-\text{CH}_2\text{CHO}$,则处于对位时符合有五种环境的氢,若含有三个取代基即 $-\text{OH}$ 、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CHO}$,则不存在五种环境的氢的同分异构体,故同时符合上述条件的 B 的同分异构体只有 1 种,其结构简式为 $\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{CHO}$ 。

答案: 1

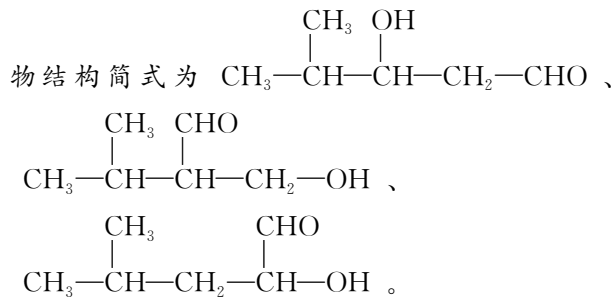
5. 解析: E 的分子式为 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$,不饱和度为 1,能与钠反应放出氢气且能发生银镜反应,则该有机物含有羟基和醛基(含 1 个不饱和度),另外 5 个碳形成碳链且分子中含有两个甲基,则其同分异构体有



羟基位置,后同)、

$$\begin{array}{c} \downarrow \quad \downarrow \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ | \\ \text{CHO} \end{array}$$


共 16 种。其中核磁共振氢谱中显示的六组峰的峰面积之比为 6:2:1:1:1:1,且含有 1 个手性碳原子的有机

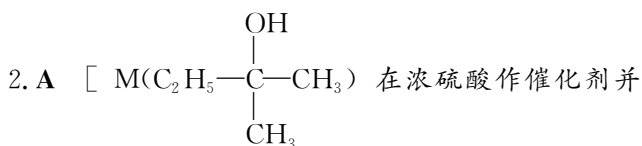


答案: 16 $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{OH} \\ | \quad | \\ \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_2\text{CHO} \end{array}$ (合理即

可)

[真题感悟·明确考向]

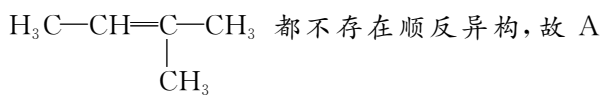
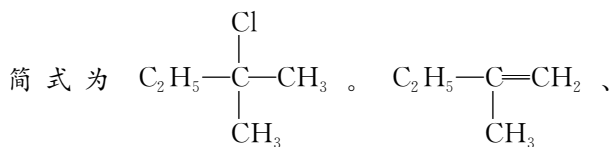
1. B [由题中信息可知,M和N均属于二异丙基萘,两者分子式相同,但是其结构不同,故两者互为同分异构体,A说法正确;因为萘分子中的10个碳原子是共面的,由于单键可以旋转,异丙基中最多可以有2个碳原子与苯环共面,因此,M分子中最多有14个碳原子共平面,B说法不正确;N分子中有5种不同化学环境的H,因此其一溴代物有5种,C说法正确;萘分子中有8个H,但是只有两种不同化学环境的H(分别用 α 、 β 表示,其分别有4个),根据定一移一法可知,若先取代 α ,则取代另一个H的位置有7个;然后先取代1个 β ,然后再取代其他 β ,有3种,因此,萘的二溴代物有10种,D说法正确。]



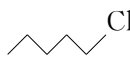
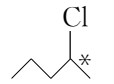
加热条件下发生消去反应生成 $C_2H_5-\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}=CH_2$

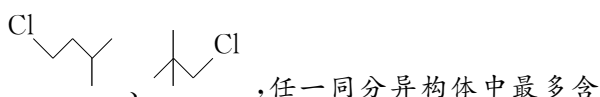
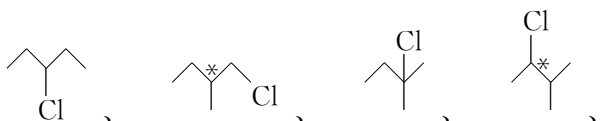
或 $H_3C-CH=\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}-CH_3$, N 与 HCl 发生加成反

应生成 L, L 能发生水解反应生成 M, 则 L 的结构



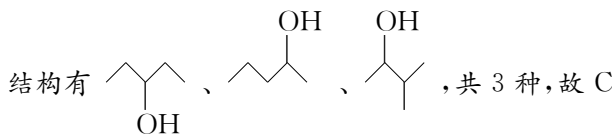
错误; 手性碳原子是指与四个各不相同原子或原子团相连的碳原子, L 的同分异构体结构及手性碳原

子(用 * 标记)为 、、

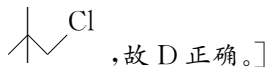


有1个手性碳原子, 故 B 正确; 当与羟基相连的碳原子上只有1个氢原子时, 醇发生催化氧化反应生成酮, 羟基取代戊烷同分异构体中含有2个氢原子

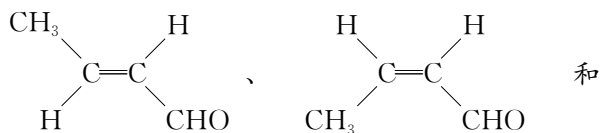
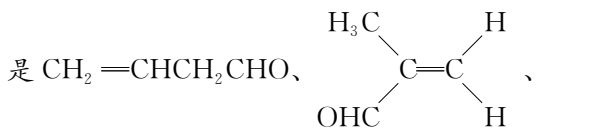
的碳原子上的1个氢原子即满足条件, 满足条件的



正确; 连接在同一碳原子上的氢原子等效, 连接在同一碳原子上的甲基等效, 由 B 项可知, L 的同分异构体中, 含有两种化学环境的氢原子的结构为



3. 解析: CH_3 的同分异构体能发生银镜反应, 说明该物质含有醛基, 根据分子式 C_4H_6O 可得知, 该物质还含有碳碳双键或者三元环, 还要分析顺反异构, 则符合条件的同分异构体有5种, 它们分别



-CHO, 其中核磁共振氢谱有3组峰, 且峰面积之比为4:1:1的结构简式是 -CHO。

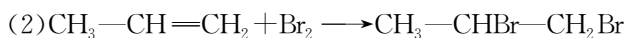
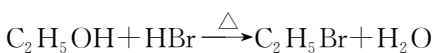
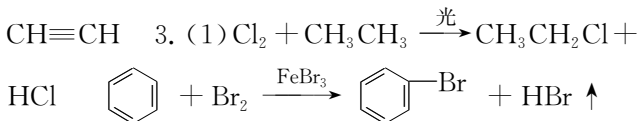
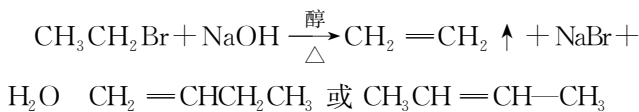
答案: 5 -CHO

第52讲 卤代烃 醇与酚
醛与酮(基础课)

知识点一

[必备知识梳理]

1. (1)高 升高 不可 小 大 2. (1)氢氧化钠的水溶液、加热 $C_2H_5Br + NaOH \xrightarrow[\Delta]{H_2O} C_2H_5OH + NaBr$ (2)强碱(如 NaOH 或 KOH)的醇溶液、加热



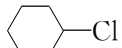
基础自测

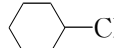
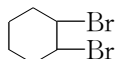
- (1)× (2)× (3)√ (4)√ (5)× (6)×

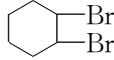
(7)×

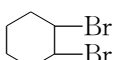
[关键能力训练]

1. **B** [这四种有机物均不能与氯水反应, A 项不正确; B 项描述的是卤代烃中卤素原子的检验方法, 操作正确, B 项正确; 甲、丙和丁均不能发生消去反应, C 项不正确; 乙发生消去反应只有一种产物, D 项不正确。]

2. **解析:** 由反应①可知, A 能和 Cl_2 在光照的条件下发生取代反应得 , 可推知 A 为 。

 在 NaOH 的乙醇溶液中、加热的条件下发生消去反应得 。  在 Br_2 的 CCl_4 溶液中发生加成反应得 B: 。

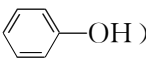
 $\xrightarrow{\text{NaOH, ethanol, heat}}$  的转化应是在 NaOH 的乙醇溶液中、加热的条件下发生消去反应。

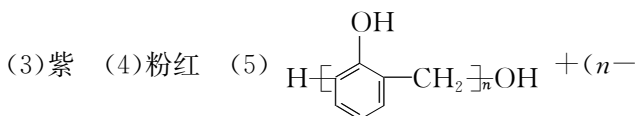
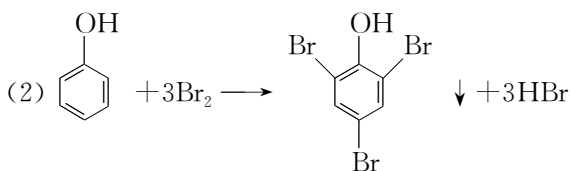
答案: (1)  环己烷 (2) 取代反应 加成反应 (3)  $+ 2\text{NaOH} \xrightarrow[\Delta]{\text{乙醇}}$  $+ 2\text{NaBr} + 2\text{H}_2\text{O}$

知识点二

[必备知识梳理]

- 一、1. (1) 饱和碳原子 $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH} (n \geq 1)$
 (2) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 羟基 2. 升高 氢键
 高于 易溶于 减小 3. (2) ① $2\text{RCH}_2\text{CH}_2\text{OH} + 2\text{Na} \longrightarrow 2\text{RCH}_2\text{CH}_2\text{ONa} + \text{H}_2 \uparrow$ ①③
 $2\text{RCH}_2\text{CH}_2\text{OH} + \text{O}_2 \xrightarrow[\Delta]{\text{Cu}} 2\text{RCH}_2\text{CHO} + 2\text{H}_2\text{O}$
 ② $\text{RCH}_2\text{CH}_2\text{OH} + \text{HBr} \xrightarrow{\Delta} \text{RCH}_2\text{CH}_2\text{Br} + \text{H}_2\text{O}$
 ②⑤ $\text{RCH}_2\text{CH}_2\text{OH} \xrightarrow[\Delta]{\text{浓硫酸}} \text{RCH}=\text{CH}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$
 ① $\text{R}'\text{COOH} + \text{RCH}_2\text{CH}_2\text{OH} \xrightleftharpoons[\Delta]{\text{浓硫酸}} \text{R}'\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{R} + \text{H}_2\text{O}$ ① ② $2\text{RCH}_2\text{CH}_2\text{OH} \xrightarrow[\text{一定温度}]{\text{浓硫酸}} \text{RCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{R} + \text{H}_2\text{O}$

- 二、1. (1) 直接 苯酚() 羟基
 (2) $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$ $-\text{OH}$ 13 2. 有特殊气味 粉红色
 3. (1) $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{O}^- + \text{H}^+$ $2\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa} + \text{H}_2 \uparrow$
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + \text{NaOH} \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{ONa} + \text{H}_2\text{O}$
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + \text{NaHCO}_3$
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa} + \text{NaHCO}_3$



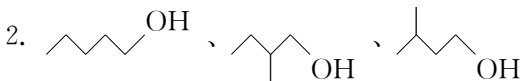
1) H_2O

基础自测

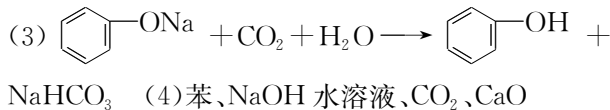
- (1)× (2)✓ (3)× (4)× (5)× (6)×

[关键能力训练]

1. **A** [该分子中含酚羟基, 具有酸性, 不含羧基, 不是羧酸, A 错误; 该分子中有酚羟基, 能与 NaOH 溶液反应, 故能溶解于 NaOH 水溶液, B 正确; 酚羟基能与铁离子发生显色反应, 该分子可以与 Fe^{3+} 反应制备特种墨水, C 正确; 苯酚能与甲醛反应生成酚醛树脂, 该分子中含酚羟基, 故能与甲醛反应生成树脂, D 正确。]



3. (1) 萃取、分液 (2) $\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa}$ NaHCO_3

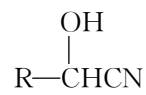
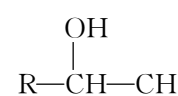


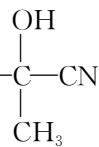
知识点三

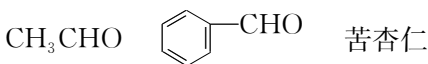
[必备知识梳理]

1. (1) 烃基(或氢原子) 醛基  (醛基)

- (2) 羰基 两个烃基  (酮羰基)

2. (1) RCH_2OH  (2) 2RCOOH
 $\text{RCOONH}_4 + 2\text{Ag} \downarrow + 3\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{RCOONa} + \text{Cu}_2\text{O} \downarrow + 3\text{H}_2\text{O}$ 3. (1) 

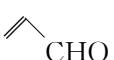
- (2)  4. HCHO 气体 强烈刺激性



基础自测

- (1)× (2)✓ (3)× (4)✓ (5)✓ (6)✓

[关键能力训练]

1. D [乙醛和丙烯醛()与足量氢气发生

加成反应可分别生成乙醇、丙醇,二者互为同系物,故 A 错误;1 mol HCHO 含有 2 mol 醛基,可生成 4 mol Ag,故 B 错误;甲基连接在苯环上,也可被酸性高锰酸钾氧化,故 C 错误;含有醛基的有机物都可发生银镜反应,但不一定为醛,如甲酸乙酯、甲酸、葡萄糖等,故 D 正确。]

2. 解析:(2)甲醛分子中相当于含有两个醛基,1 mol 甲醛可生成 4 mol 银, $n(\text{HCHO}) = \frac{0.30 \text{ g}}{30 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0.01 \text{ mol}$, $n(\text{Ag}) = 0.04 \text{ mol} \times 108 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 4.32 \text{ g}$ 。

答案:(1) $\text{HCHO} + 4[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + 4\text{OH}^- \xrightarrow{\Delta} \text{CO}_3^{2-} + 2\text{NH}_4^+ + 4\text{Ag} \downarrow + 6\text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$

(2) 4.32 g

3. A [丙酮与 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{MgX}$ 二者反应后水解生成 $\text{HOC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_3$,故 A 选; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$ 与 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{MgX}$ 二者反应后水解生成

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_3$,故 B 不选; CH_3CHO

与 $\text{CH}_3\text{—CH}(\text{CH}_3)\text{MgX}$ 二者反应后水解生成 $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{CH}_3)_2$,故 C 不选; HCHO 与

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{MgX}$ 二者反应后水解生成 $\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$,故 D 不选。]

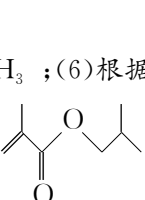
[真题感悟·明确考向]

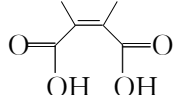
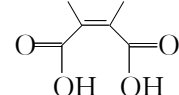
1. D [X 中含有酚羟基,故能与 FeCl_3 溶液发生显色反应,A 错误;Y 中的含氧官能团是醚键、酯基,不含羧基,B 错误;Z 中苯环、醛基均可以和 H_2 发生加成反应,1 mol 苯环可消耗 3 mol H_2 ,1 mol 醛基可消耗 1 mol H_2 ,故 1 mol Z 最多能与 4 mol H_2 发生加成反应,C 错误;能和饱和 NaHCO_3 溶液反应的只有 X,Y,Z 中能和 2% 银氨溶液反应产生银镜的是 Z,故能鉴别出 X,Y,Z,D 正确。]

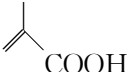
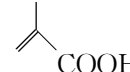
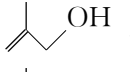
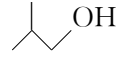
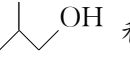
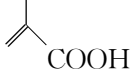
2. 解析:(1)根据化合物 I 的结构简式可知,其分子式为 $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2$,其环上的取代基为醛基;(2)②化合物 II'中含有的 —CHO 可以被氧化为 —COOH ;(3)化合物 II'中含有 —COOH ,可与含有羟基的物质(如甲醇)发生酯化反应生成酯;(3)化合物 IV 中含有羧基,可以与水分子形成分子间氢键,使其能溶于水;

(4)化合物 IV 到化合物 V 的反应是原子利用率 100% 的反应,且 1 mol IV 与 1 mol a 反应得到 2 mol V,则 a 的分子式为 C_2H_4 ,为乙烯;(5)化合物 VI 的分子式为 $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$,其同分异构体中含有 —C=O ,则符合条件的同分异构体有

$\text{H—C}(=\text{O})\text{—CH}_2\text{CH}_3$ 和 $\text{H}_3\text{C—C}(=\text{O})\text{—CH}_3$,共 2 种,其中核磁共振氢谱中只有一组峰的结构简式为

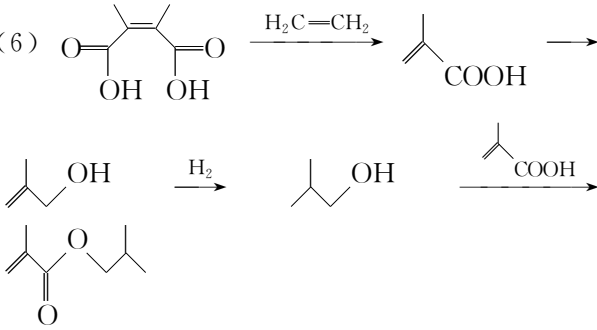
$\text{H}_3\text{C—C}(=\text{O})\text{—CH}_3$;(6)根据化合物 VIII 的结构简式可知,其单体为 ,其原料中的含氧有机物只有一种含二个羧基的化合物,原料可以是

,  发生题于 IV→V

的反应得到 ,  还原为 ,再加成得到 ,  和  发生酯化反应得到目标产物。

答案:(1) $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2$ 醛基 (2) —CHO O_2 —COOH —COOH CH_3OH 、浓硫酸 —COOCH_3 酯化反应(取代反应) (3)化合物 IV 中含有两个羧基,可以与水形成分子间氢键

(4) 乙烯(或 C_2H_4) (5) 2 $\text{H}_3\text{C—C}(=\text{O})\text{—CH}_3$

(6) 

第 53 讲 羧酸 羧酸衍生物(基础课)

知识点一

[必备知识梳理]

1. 烃基(或氢原子) $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2 (n \geq 1)$

2. $C_{17}H_{35}COOH$ $C_{17}H_{33}COOH$ $HCOOH$

$HOOC-COOH$ 3. (1)醛基、羧基 (2) $\begin{array}{c} COOH \\ | \\ COOH \end{array}$

草酸 4. (1)4 减小 (2)升高 $<$ 高 氢键

5. (2) $CH_3COOH + C_2H_5^{18}OH \xrightarrow[\Delta]{浓硫酸}$

$CH_3CO^{18}OC_2H_5 + H_2O$ (3) $(NH_4)_2CO_3 + 2Ag \downarrow + 2NH_3 + H_2O$ $Na_2CO_3 + Cu_2O \downarrow + 4H_2O$

基础自测

(1)× (2)✓ (3)× (4)× (5)× (6)×

[关键能力训练]

1. C [X中含碳官能团是羧基,Y中含碳官能团是酯基,Z中含碳官能团是碳碳双键和酯基,则这三种物质的含碳官能团种类不同,故A正确;X和乙醇发生酯化反应生成Y,需要的试剂和条件是“乙醇、浓硫酸,加热”,故B正确;X中醇羟基和羧基都能与钠反应生成氢气,只有羧基能和碳酸氢钠反应生成二氧化碳,假设1 mol X完全与足量的钠、碳酸氢钠反应,则生成氢气、二氧化碳的物质的量分别是1 mol、1 mol,二者在相同条件下的体积之比为1:1,故C错误。]

2. C [酯化反应是可逆反应,适当增加 $\begin{array}{c} OH \\ | \\ \text{苯环} \end{array}$ 的用量可增大苯甲酸的转化率,A正确;球形冷凝管和蛇形冷凝管均可以冷凝回流,所以仪器b可用仪器c代替,B正确;实验后混合液经饱和碳酸钠溶液吸

收多余的 $\begin{array}{c} OH \\ | \\ \text{苯环} \end{array}$ 和剩余的苯甲酸,再用水洗涤后可获得粗品,用NaOH溶液会使产物水解造成产率下降,C错误;分水器中水层高度不变时表示不再产生水,即反应达到平衡,可停止加热,D正确。]

知识点二

[必备知识梳理]

1. (1)—OH —OR' $RCOOR'$ (2)难 易

(3)催化 催化 2. (1)高级脂肪酸 $\begin{array}{c} O \\ || \\ -C-O-R \end{array}$

$C_{17}H_{35}COOCH_2$
(3)小 混合 (4) $\begin{array}{c} C_{17}H_{35}COOCH \\ | \\ C_{17}H_{35}COOCH_2 \end{array}$ $3C_{17}H_{35}$

$COOH$ $3C_{17}H_{35}COONa$ 大

3. (1) $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3\text{Cl}$ (2)羟基 酰 酰胺

$RCOOH + NH_4Cl \rightarrow RCOONa + NH_3 \uparrow$

基础自测

(1)× (2)✓ (3)× (4)× (5)×

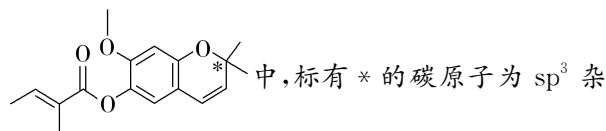
[关键能力训练]

1. C [根据X的结构简式,该有机物上有8种不同化学环境的氢原子,氯原子取代碳碳双键中“ CH_2 ”上的一个H原子时存在顺反异构,故一氯代物共有9种,A正确;根据Y的结构简式,能与溴水反应的官能团是碳碳双键,1 mol Y中含有1 mol 碳碳双键,最多消耗1 mol Br_2 ,B正确;X中能发生反应的是苯环和碳碳双键,1 mol X最多消耗4 mol 氢气,C错误;X中含能与NaOH反应的酯基,Y中含能与NaOH反应的酯基和酚羟基,Z中含能与NaOH反应的酚羟基和酰胺基,因此等物质的量三种物质与NaOH溶液反应,消耗NaOH的物质的量之比为1:2:2,D正确。]

2. B [胺与羧酸反应生成肽键的过程是羧基失去羟基,胺失去氢原子,脱去一个水分子,反应类型属于取代反应,酯化反应也属于取代反应,反应类型相同,故A错误;胺类物质中含有氮原子,可以接受氢离子,可以和酸性物质反应,故具有碱性,故B正确; C_4NH_{11} 的胺类同分异构体中含有 $-NH_2$ 、 $-NHR$ 或者 $-NR_2$ 等官能团;有 $CH_3(CH_2)_3NH_2$ 、 $CH_3CH_2CH(NH_2)CH_3$ 、 $(CH_3)_2CHCH_2NH_2$ 、 $(CH_3)_3CNH_2$ 、 $CH_3CH_2CH_2NHCH_3$ 、 $CH_3CH_2NHCH_2CH_3$ 、 $(CH_3)_2CHNHCH_3$ 、 $(CH_3)_2NCH_2CH_3$ 共8种同分异构体,故C错误;胺类物质中三种含氮结构 $-NH_2$ 、 $-NHR$ 或 $-NR_2$ 中的N原子的成键电子对数为3,孤电子对数为1,杂化方式都是 sp^3 杂化,杂化方式相同,故D错误。]

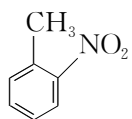
[真题感悟·明确考向]

1. B [该有机物分子中含有酯基,在酸性或碱性条件下可以发生水解,A正确;该有机物分子

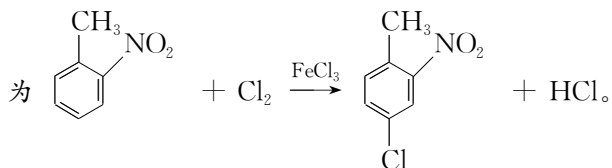


中,标有*的碳原子为 sp^3 杂化,该中心碳原子与其周围3个碳原子不可能同时共面,则所有碳原子不可能处于同一平面,B错误;该分子中含有酯基和醚键2种含氧官能团,C正确;该分子中含有碳碳双键,能与 Br_2 发生加成反应,D正确。]

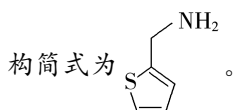
2. 解析: (1) 由合成路线推断可知, A 的结构简式为



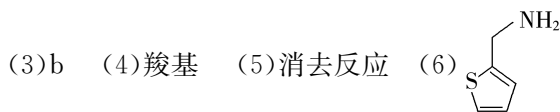
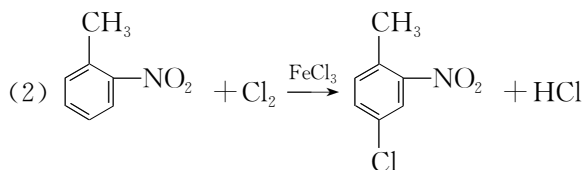
, 则其化学名称为邻硝基甲苯(或 2-硝基甲苯)。(2) A→B 的反应是 A 在 FeCl₃ 条件下与氯气的取代反应, 则由 A 生成 B 的化学方程式



(3) 结合 C 和 E 的结构简式可知, 由 C→E 的过程中 C 中的硝基被还原为氨基, 则能满足将之转化的条件是具有还原作用的物质, a 中的 HNO₃/H₂SO₄ 为硝化反应的条件, d 中的 AgNO₃/NH₃ 相当于银氨溶液, 具有氧化性, c 中的 NaOH/C₂H₅OH 为卤代烃消去反应的条件, 只有 b 中的 Fe/HCl 具有还原性, 故选 b。(4) 由 F 的结构简式可知, F 中的含氧官能团是羧基。(5) 在 H→I 的转化过程中, H 中的酰胺基(—CONH₂)转化为氰基(—CN), 脱去了一分子水并形成了不饱和键, 符合消去反应的特征, 故属于消去反应。(6) 由综合推断可知, J 的结



构简式为

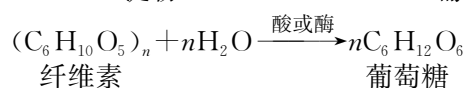
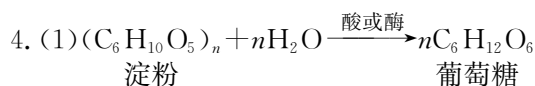
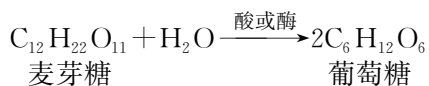
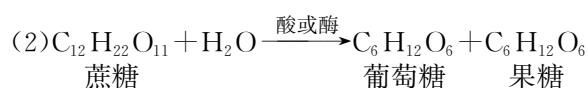


第 54 讲 生物大分子 合成高分子(基础课)

知识点一

[必备知识梳理]

1. (2) C、H、O (3) 2~10 2. (1) C₆H₁₂O₆ CH₂OH (CHOH)₄CHO 3. (1) 同分异构体



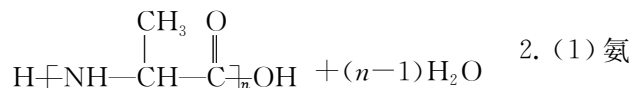
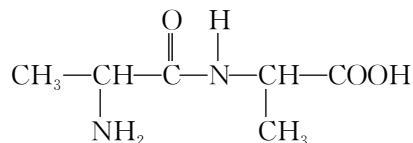
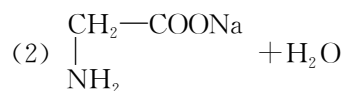
[关键能力训练]

1. A [油脂不是有机高分子, B 项错误; 葡萄糖不能发生水解反应, C 项错误; 肌醇属于醇, 不属于糖类化合物, D 项错误。]
2. C [淀粉水解的实验步骤为取少量纯淀粉加适量水配成溶液; 在淀粉溶液中加入 3~5 滴稀硫酸; 将混合液煮沸几分钟、冷却; 由于水解生成还原性葡萄糖, 与新制的 Cu(OH)₂ 发生氧化还原反应须在碱性条件下进行, 所以加入碱液, 调 pH 至碱性, 然后在冷却后的溶液中加入新制的 Cu(OH)₂ 并加热, 其实验结果有砖红色沉淀产生。所以该实验中操作步骤的正确排列顺序为①⑤②③④⑥。]

知识点二

[必备知识梳理]

1. (1) 氨基 —NH₂ —COOH



2. (1) 氨基酸 缩聚 (2) 氨基酸 —NH₂ —COOH 可逆不可逆 黄 烧焦羽毛 3. (1) 磷酸 戊糖 碱基 环状 腺嘌呤 鸟嘌呤 胞嘧啶 胸腺嘧啶 (2) 碱基 氢键 鸟嘌呤 核苷酸 单链 (3) 遗传信息

[关键能力训练]

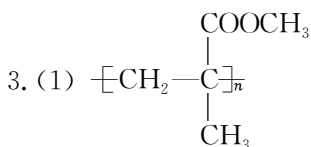
1. D [半胱氨酸官能团不变的同分异构体有: 巯基与氨基换位, 巯基和氨基同在 α-碳原子或同在 β-碳原子上。共有 3 种, 故 D 错误。]
2. A [一般含苯环的蛋白质遇浓硝酸变黄色, A 错误。]
3. D [核酸是由磷酸、戊糖和碱基通过一定的方式结合而成的, 故 A 错误; 核酸水解的最终产物是磷酸、戊糖和碱基, 故 B 错误; 核酸是有机高分子, 但核苷酸不是有机高分子, 故 C 错误; 核酸有核糖核酸和脱氧核糖核酸两类, 分别是 RNA 和 DNA, 它

们共同对蛋白质的合成和生物遗传起到重要作用，故D正确。]

知识点三

[必备知识梳理]

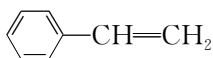
1. 高分子 聚合 (1)聚合反应 高分子 (2)最小 (3)数目 2. (1)热塑 热塑 热固



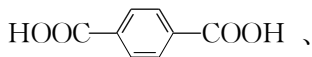
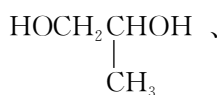
[关键能力训练]

1. B [氧化铝是一种高温结构陶瓷,属于新型无机非金属材料,A正确;天然橡胶的单体为异戊二烯,合成橡胶的单体中含有碳碳双键,通过加聚反应合成制得橡胶,B错误;“涤纶”“锦纶”“腈纶”“丙纶”“维纶”“氯纶”“芳纶”等均为合成纤维,属于有机高分子材料,C正确;可降解聚乳酸塑料的推广应用,可以减少难以降解塑料的使用,从而减少“白色污染”,D正确。]

2. (1) $\text{CH}_2=\text{CHCN}$ $\text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CH}_2$



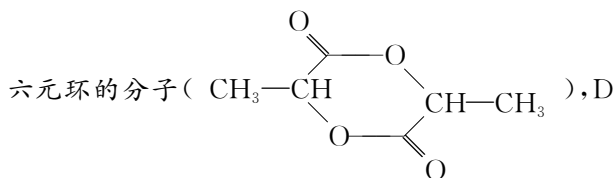
- (2) 5 $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $\text{HOOC}-\text{COOH}$ 、



[真题感悟·明确考向]

[真题感悟]

1. C [苯酚与甲醛通过缩聚反应得到酚醛树脂,C错误。]
2. B [根据氧原子数目守恒可得: $3n=2n+1+m$,则 $m=n-1$,A正确;聚乳酸分子中含有三种官能团,分别是羟基、羧基、酯基,B错误;1个乳酸分子中含有1个羟基和1个羧基,则1mol乳酸和足量的Na反应生成1mol H_2 ,C正确;1个乳酸分子中含有1个羟基和1个羧基,则两分子乳酸可以缩合产生含



正确。]

[情境探究]

- D [色氨酸分子中存在氨基和羧基,可以分子内脱

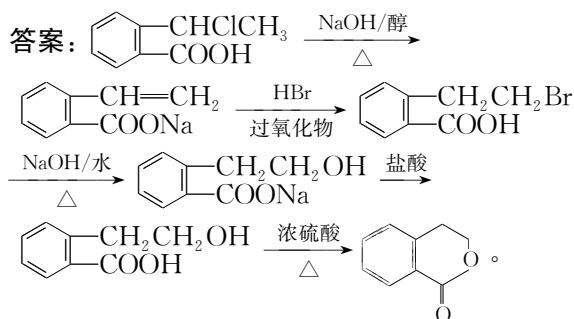
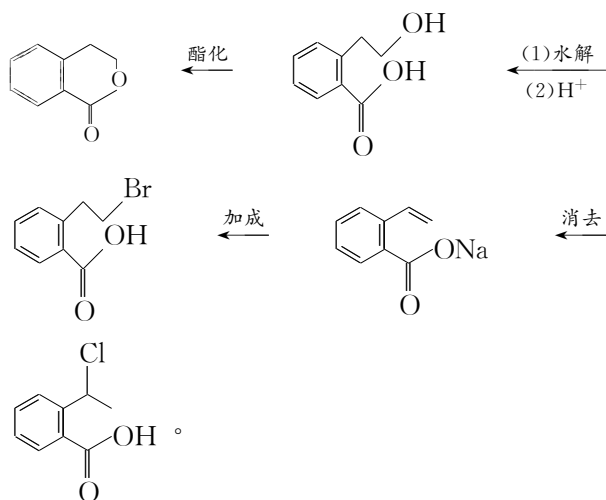
水形成内盐,色氨酸分子间可以形成氢键,具有较高的熔点,A项正确;色氨酸含有氨基和羧基,能与酸、碱反应,因此调节pH能使其形成晶体析出,B项正确;色氨酸含有氨基和羧基,分子间可发生缩聚反应,C项正确;色氨酸含有氨基和羧基,褪黑素含有酰胺基,二者的结构不相似,但都既能与酸反应又能与碱反应,D项错误。]

第55讲 有机合成路线的设计(能力课)

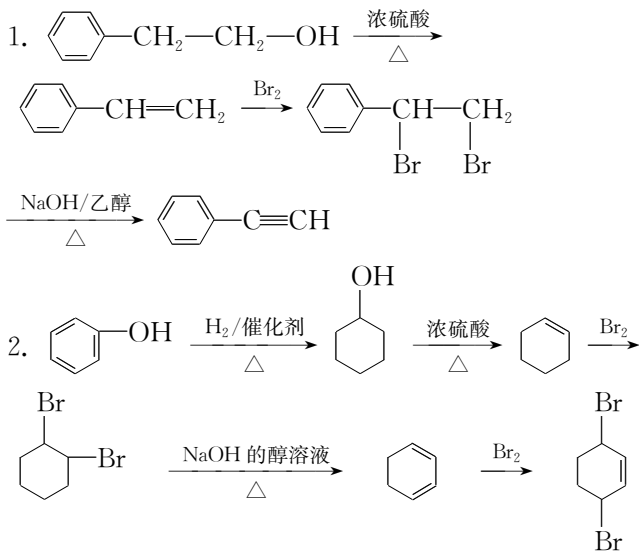
考点一

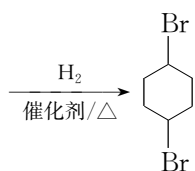
[核心知能突破]

典例导航 解析:可采用逆向推导法:



[关键能力训练]

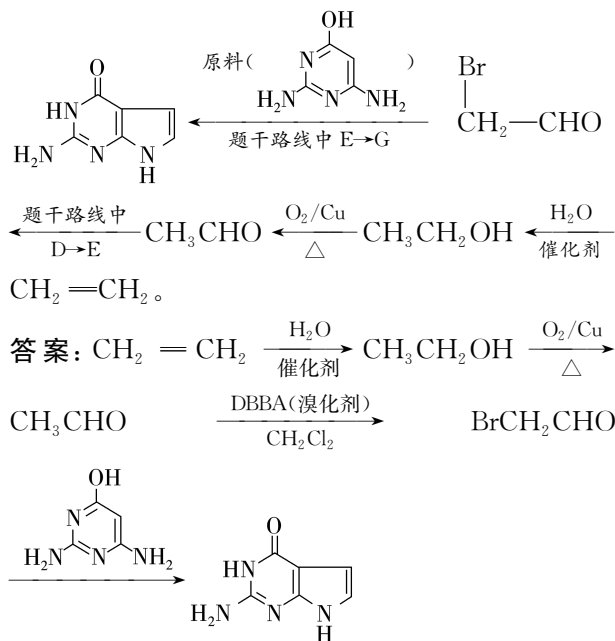




考点二

[核心知能突破]

典例导航 解析:逆向推导法分析



[关键能力训练]

1. 解析:对比 与 和 的结

构简式并根据题给信息可知,需要由 转化为 ,官能团的变化由 1 个碳碳双键变为 2 个碳碳双键,联想官能团之间的相互转化, 与 Br_2 发生

加成反应生成 , 在 NaOH 醇溶液中

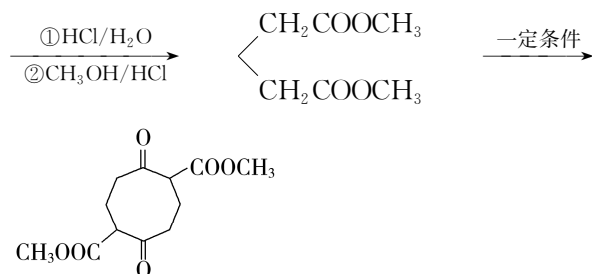
发生消去反应生成 , 与 发生

加成反应生成 , 与 H_2 发生

加成反应生成 。

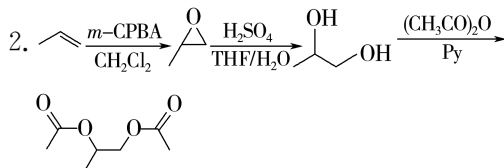
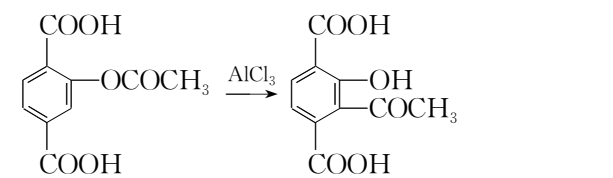
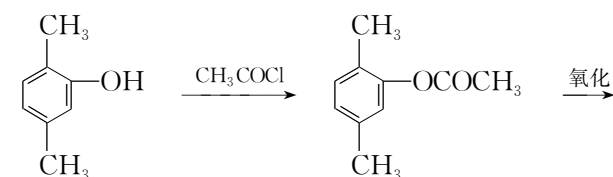
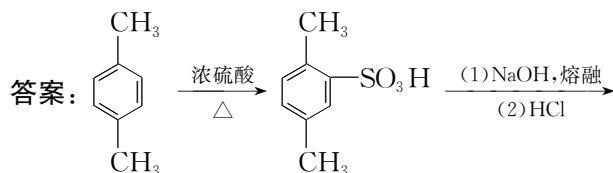
答案: $\xrightarrow{\text{Br}_2}$ $\xrightarrow[\Delta]{\text{NaOH/乙醇}}$ $\xrightarrow[\Delta]{\text{COOCH}_3}$ $\xrightarrow[\Delta]{\text{H}_2}$ $\xrightarrow[\Delta]{\text{Ni}}$ 。

2. $\xrightarrow[\text{催化剂}]{\text{Cl}_2}$ $\xrightarrow{\text{NaCN}}$ 。



[真题感悟·明确考向]

1. 解析:应该注意(1)引入酚—OH 前不能先氧化— CH_3 为— COOH 。(2)引入酚—OH 后,氧化— CH_3 时要保护酚—OH。



第 56 讲 有机合成中的推断(能力课)

考点一

[关键能力训练]

解析:A→B:A 的分子式为 C_4H_6 ,不饱和度为 2,结合 B 的结构可推出 A 的结构简式为 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ 。A 与 Br_2 发生 1,4 加成反应生成 B,按系统命名法命名,B 名称为 1,4-二溴-2-丁烯。B→C:B 与氢气发生加成反应,C 的结构简式为 $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ 。D→E:根据反应条件可判断是醇的催化氧化,所以 D 所含官能团中有羟基,结合 E 的分子式和 D 的相对分子质量可判断 D 的结构简式为 $\text{OHCCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$,E 的结构简式为 OHCCH_2CHO 。E→F:银镜反应后再酸化生成 F,则 F 为羧酸,其结构简式为 $\text{HOOCCH}_2\text{COOH}$ 。F→G:结合 G 的分子式、H 的结构简式及已知信息,可知 G 为 $\text{CH}_3\text{OOCCH}_2\text{COOCH}_3$,Y 为 CH_3OH 。C+G→

H: 结合 G、H 的结构简式以及已知信息, 可知该反应为取代反应, 化学方程式为 $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br} + \text{CH}_3\text{OOCCH}_2\text{COOCH}_3 \xrightarrow{\text{乙醇钠}} \text{Cyclopentane-1,1-dicarboxylate} + 2\text{HBr}$ 。H $\rightarrow$ I: 结合信息可得 I 的结构简式为 $\text{Cyclopentane-1-carboxylic acid}$ 。

(5) 1 mol J 能与 2 mol NaHCO_3 反应, 所以 J 含有 2 个 $-\text{COOH}$, 且含有一个六元环, 除六元环和两个羧基外, 还有一个饱和碳原子。若六元环只有一个取代基, 则只有 1 种结构 $\text{Cyclohexane-1-carboxylic acid}$, 若六元

环有两个取代基, 分别是 $-\text{CH}_2\text{COOH}$ 和 $-\text{COOH}$, 则结构有 4 种 $\text{Cyclohexane-1,2-dicarboxylic acid}$; 若六元环有

3 个取代基, 且有两个取代基在同一个碳上, 有两种情况: $\text{Cyclohexane-1,1,2-tricarboxylic acid}$ 3 种结构, $\text{Cyclohexane-1,1,3-tricarboxylic acid}$ 3 种结构;

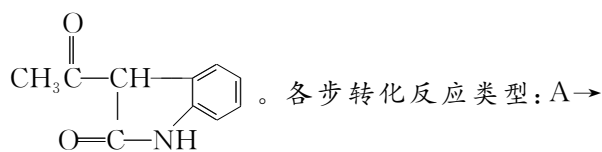
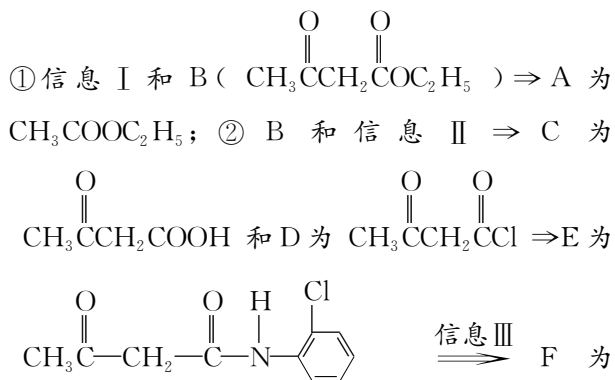
若六元环有 3 个取代基, 分别在不同的碳原子上, 根据“定二移一”法有 6 种结构, 例如 $\text{Cyclohexane-1,2,3-tricarboxylic acid}$, 所以一共有 17 种。

答案: (1) 1,4-二溴-2-丁烯 醛基、羟基 b (2) 取代反应 (3) 甲醇 $\text{HOOCCH}_2\text{COOH} + 2\text{CH}_3\text{OH} \xrightarrow[\Delta]{\text{浓 H}_2\text{SO}_4} \text{H}_3\text{COOCCH}_2\text{COOCH}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ (4) $\text{Cyclopentane-1-carboxylic acid}$ (5) 17

考点二

核心知能突破

典例导航 解析: 物质结构确定:



答案: (1) $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \xrightarrow[\Delta]{\text{浓硫酸}} \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$ 及时蒸出产物 (或增大乙酸或乙醇的用量) $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$

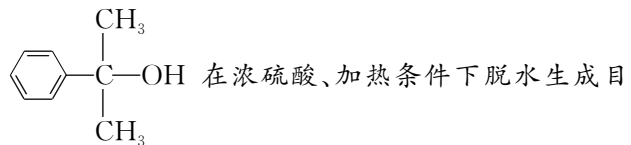
(2) 取代反应 酮羰基、酰胺基



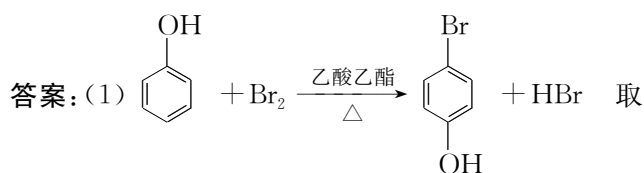
关键能力训练

解析: 根据 A、B 的分子式及 B $\rightarrow$ D 的转化可知, A 为苯酚, B 为对溴苯酚, D 与 Mg 发生已知 I 中的反应生成 F ($-\text{Si}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{MgBr}$); C $\rightarrow$ E, 结合反应条件及 E 的分子式可知, 发生还原 (或加成) 反应, E 为 $\text{HO-C}_6\text{H}_4-\text{OH}$; E $\rightarrow$ G 为氧化反应, G 与乙二醇发生已知 III 中的第一步转化生成 H, 根据 I 的结构可知, G $\rightarrow$ H 的过程中, 只有 1 个酮羰基发生转化, 即 H 的结构为 $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$; I 发生消去反应脱去 1 分子水得到 K, K 在氢气、加热、催化剂的条件下生成 L, L 发生已知 III 中的第二步转化, 将酮羰基复原, 得到 M, 则 M 的结构为 $\text{HO-C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$ 。

(4) 由题给信息, 结合目标产物结构可知, 两分子

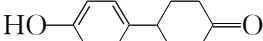


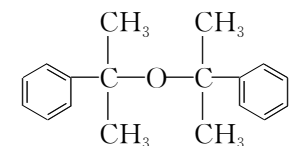
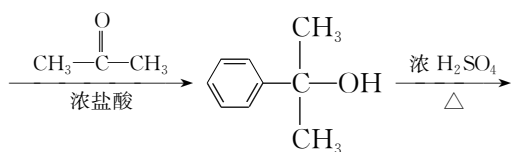
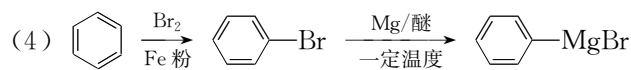
生已知 II 的反应制备; $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ 可通过苯先发生溴代反应生成溴苯, 再由溴苯与 Mg 发生已知 I 反应得到, 据此可得到合成路线。



代反应

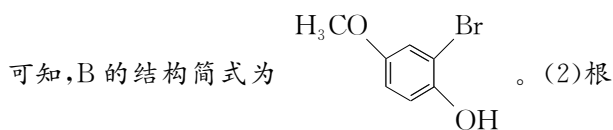
(2) 保护酚羟基 乙二醇(或 1,2-乙二醇)

(3) 羟基、醚键 

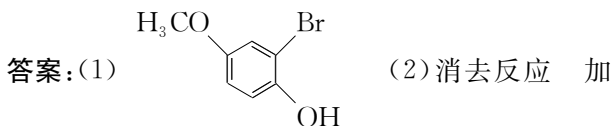
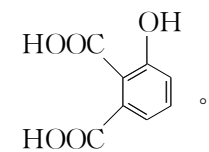
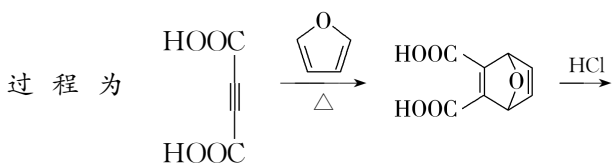


[真题感悟·明确考向]

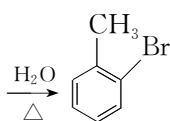
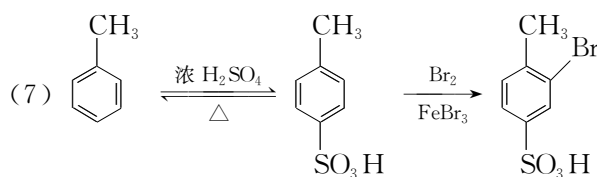
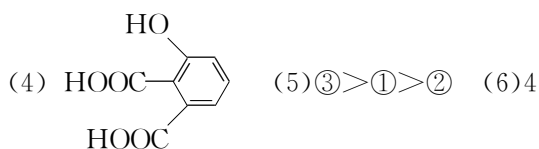
1. 解析: (1) 根据 A、F 的结构简式, 结合 B 的分子式



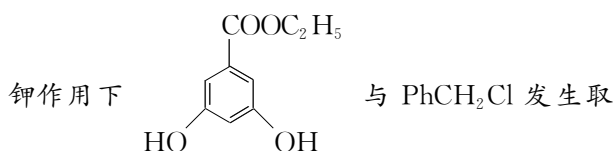
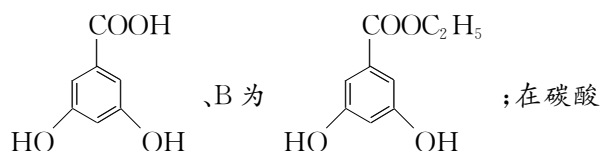
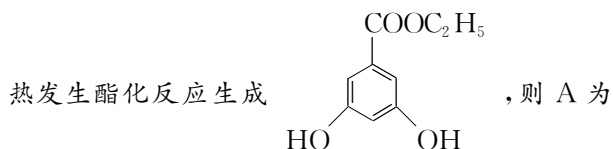
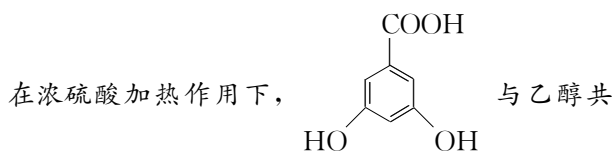
据题给合成路线中 F、中间体和 G 的结构简式可知, F→中间体的过程中发生消去反应, 中间体→G 的过程中发生加成反应。(3) 根据物质 G 的结构简式可知, 物质 G 含有的官能团为醚键和碳碳双键。(4) 中间体→G 的过程中, 中间体中的碳碳三键转化成碳碳双键, G→H 的过程中, G 中的醚键转化成羟基, 由题述反应特点可知, 反应产物 J 的合成



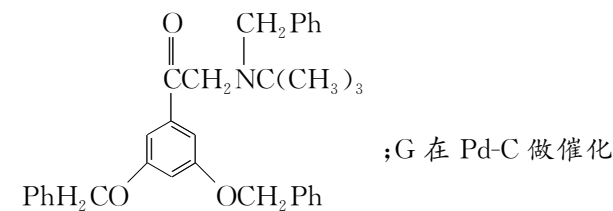
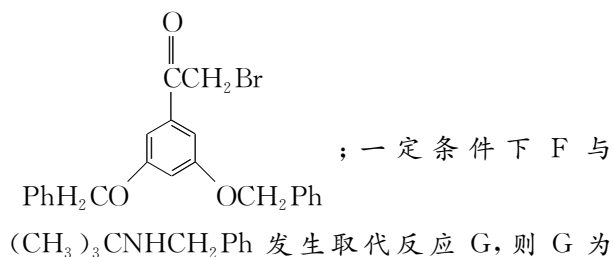
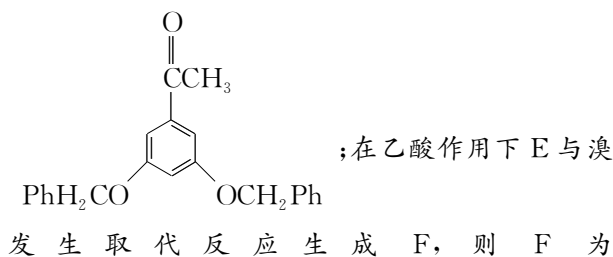
成反应 (3) 醚键 碳碳双键



2. 解析: 由 C 的结构简式和有机物的转化关系可知,

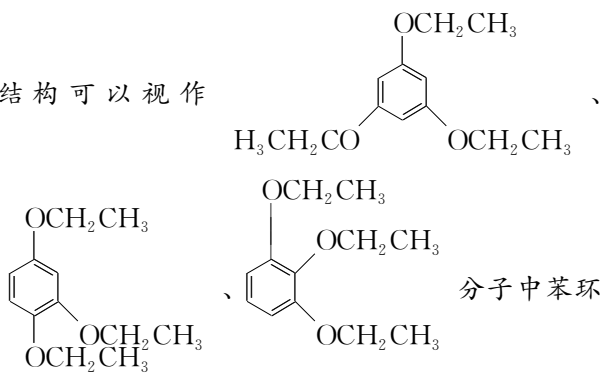


代反应生成 C, C 与 $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ 发生信息 II 反应生成 E, 则 D 为 $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ 、E 为



剂作用下与氢气反应生成 H。(4) H 的同分异构体仅含有 $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$ 和 $-\text{NH}_2$ 可知, 同分异构体的

结构可以视为



上的氢原子被 —NH_2 取代所得结构,所得结构分别有1、3、2,共有6种;(5)由题给信息可知,以4-羟基

邻苯二甲酸二乙酯制备

为在碳酸钾作用下

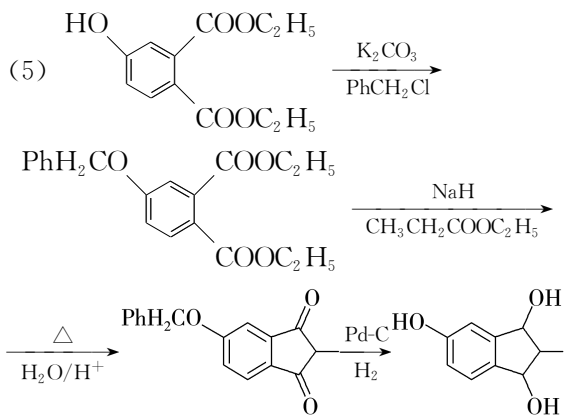
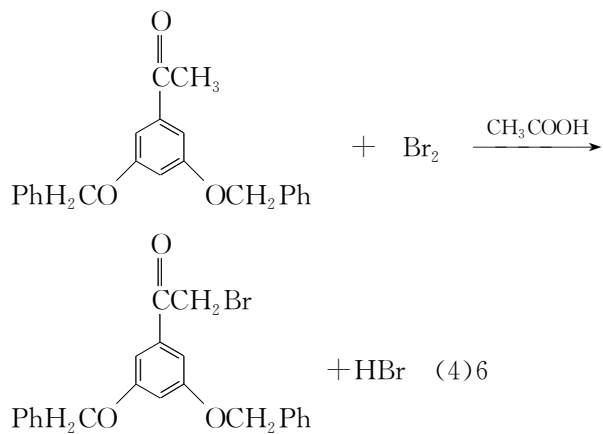
与 PhCH_2Cl 发生取代反应生成

发生信息Ⅱ反应生成

在 Pd-C 做

催化剂作用下与氢气反应生成

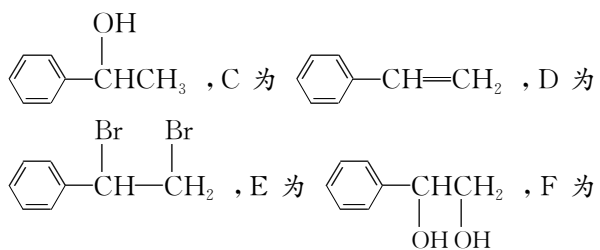
答案:(1)浓硫酸,加热 2 (2)取代反应 保护酚羟基 (3) $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$



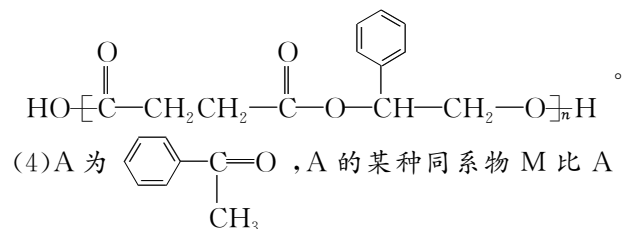
综合训练(五) 有机化学基础

1. C [该化合物的不饱和度为3,同分异构体不可能为芳香化合物,C错误。]
2. B [W的同分异构体也可以是 $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$ 等,A错误;Z不能与酸性 KMnO_4 溶液反应,C错误;W与 Br_2/CCl_4 溶液不反应,D错误。]
3. A [B项,碳原子杂化有 sp^2 、 sp^3 两种方式,错误;C项,1 mol 该物质最多消耗5 mol NaOH ,错误;D项,该物质中含酚羟基和 $\text{C}=\text{C}$,与溴水可以发生取代反应和加成反应,错误。]
4. A [聚丙烯与聚乙烯为高聚物,属于混合物,二者不互为同系物,A错误。]

5. 解析:根据题意知:A为 $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3$,B为

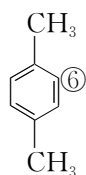
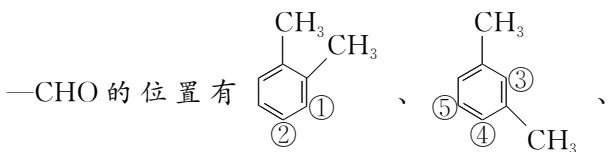


$\text{HOCH}_2\text{—C}\equiv\text{C—CH}_2\text{OH}$,G为 $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$,H为 $\text{OHCCH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$,I为 $\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$,K为



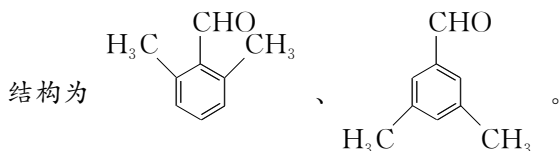
多一个碳原子,M的同分异构体满足①属于芳香族化合物,说明分子中有苯环,②能与新制的 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 反应,说明分子中有醛基(—CHO);能同时满足以上条件的有①苯环上有1个取代基: $\text{—CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$ 或 $\text{—CH}(\text{CH}_3)\text{CHO}$,共两种;②苯环上有2个取代基: $\text{—CH}_2\text{CHO}$ 和 —CH_3 ,共

邻、间、对三种；③苯环上有 2 个取代基：—CHO 和 —CH₂CH₃，共邻、间、对三种；④苯环上有 3 个取代基：—CHO 和两个 —CH₃，借助“定二移一”法，

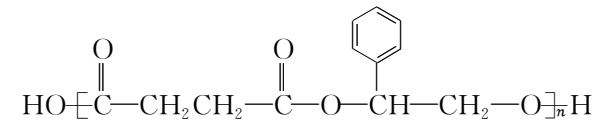


共 6 种；因此，符合条件的共有 14 种；核

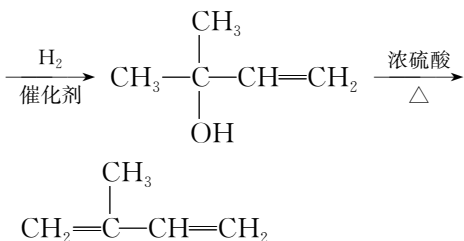
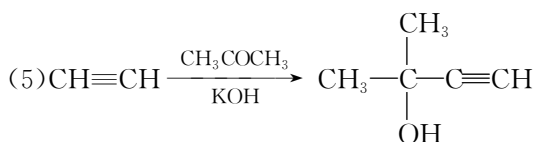
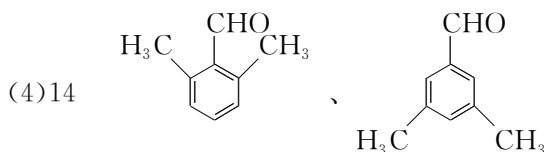
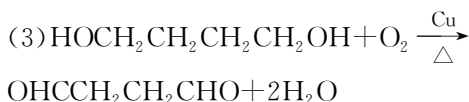
磁共振氢谱中峰面积之比为 6 : 2 : 1 : 1，则该有机物中有 4 种不同化学环境的氢原子，符合要求的



答案：(1) 苯乙烯 浓硫酸、加热



(2) 取代反应 $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{CH}_3\text{CO}^+ \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3 + \text{H}^+$



第 57 讲 化学实验仪器和基本操作(基础课)

知识点一

[必备知识梳理]

1. (2) 外 灯帽 2. (1) $\frac{1}{2}$ 下 $\frac{2}{3}$ 坩埚钳 陶土网 (2) 锥形瓶 $\frac{1}{2}$ 烧杯 $\frac{2}{3}$ 玻璃棒 圆底烧瓶

蒸馏烧瓶 暴沸 $\frac{2}{3}$ 支管口 3. (1) 平视液体凹液面最低处 下 上 偏小 0.1 10 (2) 浸在液体 支管口 (3) 检查是否漏水 玻璃棒 胶头滴管 凹液面最低处与刻度线相切 (4) 检查是否漏水 偏大 0.01 酸性 氧化性 碱性 待装液润洗 (5) 物体 砝码 物 码 0.1 小烧杯 4. (1) 分液漏斗 冷凝管(球形冷凝管和直形冷凝管) (球形) 干燥管 (2) 低于 (3) 下 上 (4) 下口 上口 冷凝回流 (5) 固体 粗口 细口 (6) A B B A (7) 蒸发皿 圆底烧瓶 (8) 引流 搅拌，防止液体溅出 搅拌，加速溶解

[关键能力训练]

1. D [①为蒸发皿，可以直接加热，③为蒸馏烧瓶，需要垫石棉网加热，A 错误；①为蒸发皿，不可作反应容器，④为锥形瓶，可作反应容器，B 错误；②为酸式滴定管，滴定时需要用待装液润洗，④为锥形瓶，滴定时不能用待装液润洗，C 错误；③为蒸馏烧瓶，⑤为直形冷凝管，都可用于蒸馏，D 正确。]
2. A [二氧化锰催化过氧化氢制氧气为固液不加热反应，装置①可用于实验室制取少量 O₂，A 正确；右侧为敞口体系，不能检验装置②的气密性，B 错误；铁在酸性较强的环境发生析氢腐蚀，C 错误；碱石灰中氢氧化钠溶于水，氧化钙和水生成粉末状氢氧化钙，隔板不起作用，D 错误。]

知识点二

[必备知识梳理]

1. (1) 药匙 镊子 2. (1) 振荡 搅拌 加热 相应酸 (2) HCl NH₃ 倒吸 (3) 大 小 3. (1) 向下 炸裂 均匀 固定 (2) 擦干 向上 4. (2) 均匀的水膜 不聚成水滴 不成股流下 5. (1) 倒吸形成一段稳定的水柱 (2) 夹紧 高 液面位置保持不变 高 液面位置保持不变 (3) 水不能持续流下

基础自测

- (1) $\checkmark$ (2) $\times$ (3) $\times$ (4) $\times$ (5) $\times$

[关键能力训练]

1. D [测溶液 pH 时，试纸的使用方法是：将 pH 试纸放在玻璃片或表面皿上，用玻璃棒蘸取待测液滴在 pH 试纸中部，观察颜色变化，然后与标准比色卡对照，A 中操作会污染溶液，A 错误；向漏斗中倾倒液体时需要玻璃棒引流，漏斗下端管口应紧靠烧杯内壁，B 错误；稀释浓硫酸时，必须将浓硫酸缓缓地沿器壁注入水中，同时要用玻璃棒搅动液体，以使热量及时扩散，C 错误；连接仪器后，将导管末端插入水中，然后用手焙热试管外壁，若导管末端有气泡产生，松开手后导管末端形成一段水柱且短时间不下落，则说明装置气密性良好，D 正确。]
2. C [溴乙烷与氢氧化钠的乙醇溶液共热生成的乙

烯气体中混有乙醇,乙醇也可以使酸性高锰酸钾溶液褪色,A 错误;亚硫酸氢钠被过氧化氢氧化过程中,无明显现象,无法对比反应速率的快慢,B 错误;接近滴定终点时,微微转动旋塞,使半滴溶液悬于管口,用锥形瓶内壁将其沾落,再用少量蒸馏水吹洗锥形瓶内壁,C 正确;可以通过比较最高价含氧酸的酸性强弱来比较元素的非金属性, H_2S 与 HCl 不是最高价含氧酸,D 错误。]

知识点三

[必备知识梳理]

1. (1)剧毒品 腐蚀品 (2)湿布或沙土 NaHCO_3 溶液 3%~5%的 NaHCO_3 溶液 生蛋清或牛奶 硫粉 (3)倒吸 空气 浓硫酸 水 沸石或碎瓷片 自己或别人 2. (1)广口 细口 棕色 碱性 酸性 氧化性 (2)密封 煤油 棕色 磨口的细口瓶

[关键能力训练]

1. A
2. A [B 项,为防止液溴挥发,放在棕色细口瓶中,错误;C 项,浓硝酸放在棕色细口瓶中,错误;D 项,烧碱放在带有橡皮塞的试剂瓶中,错误。]

[真题感悟·明确考向]

1. D [实验室的粗盐提纯包括溶解、过滤、蒸发等主要操作,所需要用到的仪器有烧杯、玻璃棒、漏斗、酒精灯、蒸发皿等,配制 $0.1000\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaCl 溶液所需要用到的仪器有天平、烧杯、量筒、玻璃棒、容量瓶、胶头滴管等,结合题中所给仪器可知,本实验必须用到的仪器有天平、容量瓶、烧杯、酒精灯,故选 D。]
2. D [A. MnO_2 固体加热条件下将 HCl 氧化为 Cl_2 , 固液加热的反应该装置可用于制备 Cl_2 , 正确; B. C_2H_4 不溶于水,可选择排水法收集,正确; C. 挤压胶头滴管,水进入烧瓶将 NH_3 溶解,烧瓶中气体大量减少,压强急剧降低,打开活塞,水迅速被压入烧瓶中形成红色喷泉,红色喷泉证明 NH_3 与水形成碱性物质,正确; D. Na_2CO_3 与 HCl 、 CO_2 发生反应,不能达到除杂的目的,应该选用饱和 NaHCO_3 溶液,错误。]
3. C [氯化铵受热分解生成氨气和氯化氢,遇冷又化合生成氯化铵,则直接加热氯化铵无法制得氨气,实验室用加热氯化铵和氢氧化钙固体的方法制备氨气,A 错误;高锰酸钾溶液具有强氧化性,会腐蚀橡胶管,所以高锰酸钾溶液应盛放在酸式滴定管中,不能盛放在碱式滴定管中,B 错误;配制一定物质的量浓度的溶液时,俯视刻度线定容会使溶液的体积偏小,导致所配溶液浓度偏大,C 正确;由题图可知,锌铜原电池中,锌电极为原电池的负极,铜为正极,盐桥中阳离子向硫酸铜溶液中迁移,D 错误。]

第 58 讲 物质的分离与提纯(基础课)

知识点一

[必备知识梳理]

1. (1)过滤 烧杯 玻璃棒 漏斗 固体 液体 滤纸 漏斗边缘 玻璃棒 三层滤纸 烧杯内壁 再过滤 滤纸破损 (2)蒸发 蒸发皿 玻璃棒 酒精灯
2. (1)分液漏斗 溶解度 互不相溶 大 下 上
(2)蒸馏 沸点 支管口 沸石 下 上
4. (1)碱石灰 (2)浓硫酸

基础自测

- (1)× (2)× (3)×

[关键能力训练]

1. (1)趁热过滤 防止形成 $\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (2)在不超过 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 的条件下加热浓缩,冷却结晶,过滤,用冷水洗涤
2. C [A 项,除去苯甲酸中的乙醇可以用蒸馏法,不能用蒸发法,错误;B 项,苯酚微溶于水,不能用过滤法,错误;D 项, CH_3COOH 易溶于水,无法用分液法,错误。]

知识点二

[必备知识梳理]

1. 热稳定性 热稳定性 沉淀 沉淀

[关键能力训练]

1. B [蒸馏实验时,若温度计水银球高于蒸馏烧瓶支管口,收集到的馏分沸点偏高,B 错误。]
2. B [A 项,向 FeCl_3 、 CuCl_2 的混合溶液中加入足量铁粉, FeCl_3 会和 Fe 反应生成 FeCl_2 , 错误;B 项, Br_2 和 NaOH 溶液反应生成易溶于水的 NaBr 和 NaBrO ,充分振荡、静置、分液可以除去杂质 Br_2 , 正确;C 项, KNO_3 的溶解度随温度升高变化较大,而 NaCl 的溶解度受温度影响不大,要提纯 KNO_3 ,将含有少量 NaCl 杂质的 KNO_3 固体溶于水,蒸发浓缩、冷却结晶,然后过滤即可得较纯净的 KNO_3 , 错误;D 项,滤液中含有 NaCl ,得不到纯净的 AlCl_3 溶液,错误。]

[真题感悟·明确考向]

1. B [根据题意可知,利用环己烷-水的共沸体系带出水分,可以减少生成物水的含量,促进酯化反应正向进行,A 说法正确;由于体系中沸点最低的有机物是环己烷,因此反应时水浴温度应高于 $69\text{ }^\circ\text{C}$ 且低于 $81\text{ }^\circ\text{C}$,此温度下,可以带出水分,B 说法错误;经冷凝后,由于接收瓶中有环己烷和水,又因为环己烷不溶于水,因此会出现分层现象,C 说法正确;乙酸与异戊醇按一定量发生可逆反应,根据带出水的体积,可算出水的质量,从而估算出有机物的转化量,进而可以估算出反应物的转化率,即反应进度,D 说法正确。]

2. B [操作Ⅱ趁热过滤的目的是除去泥沙,同时防止苯甲酸结晶析出,NaCl含量少,通常不结晶析出,B不正确。]

第59讲 物质的检验与鉴别(基础课)

知识点一

[必备知识梳理]

1. AgNO₃ 稀盐酸 BaCl₂ 蓝色钴玻璃 蓝 紫
KSCN K₃[Fe(CN)₆] 2. (1)先变浑浊后变澄清褪去 出现红色 (2)白烟 蓝 (3)复燃 黄绿变蓝 红棕 变红 变蓝 (4)Cu和H₂O Cu和CO₂ 红棕色

[关键能力训练]

1. C [Na⁺的焰色试验呈黄色,但由于在检验过程中向试液中加入了Na⁺,故不能根据现象1判断原试液中含Na⁺,A项错误;葡萄糖酸根[CH₂OH(CHOH)₄COO⁻]中不含有醛基,不能发生银镜反应,因此不能通过银镜反应来判断葡萄糖酸根是否存在,B项错误;调节pH=4时Fe³⁺全部沉淀,此时滤液中可能存在的金属离子只有Ca²⁺和Mg²⁺,根据加入氨水后无沉淀生成可知滤液中无Mg²⁺,根据加入Na₂CO₃溶液后产生沉淀,可知存在Ca²⁺,C项正确;若原试液中只含有Fe³⁺,通过图示操作,也可出现现象5,即原试液中不一定含有Fe²⁺,D项错误。]
2. C [由题给装置图可知,探究甲烷的还原性并检验产物时应先通足量的甲烷气体排尽装置中的空气,然后点燃C处的酒精灯,装置D中盛有的无水硫酸铜用于检验水的生成,装置E中澄清石灰水用于检验二氧化碳的生成,装置F将未反应的甲烷尾气进行燃烧处理。若D中盛装碱石灰,碱石灰会吸收反应生成的二氧化碳和水,无法分别测定反应生成二氧化碳和水的质量,不能根据其质量变化推断甲烷组成,C错误。]

知识点二

[关键能力训练]

1. D

2. ①③④⑤⑦

[真题感悟·明确考向]

1. C [将铁片插入浓硝酸中会发生钝化,表面生成致密的氧化物保护膜,阻止反应进一步发生,不能说明稀硝酸的氧化性比浓硝酸的强,A错误;浓硝酸具有强氧化性,可以将SO₃²⁻氧化为SO₄²⁻,不能确定样品中是否含有SO₄²⁻,B错误;铜电极附近溶液逐渐变蓝说明铜失去电子被氧化,作负极,电极反应为Cu-2e⁻====Cu²⁺,Ag⁺得到电子生成银单质沉积在银电极上,发生还原反应,银作正极,电极反应为Ag⁺+e⁻====Ag,故总反应为Cu+2Ag⁺====

Cu²⁺+2Ag,可以说明Cu的金属性比Ag强,C正确;苯和溴单质均为非极性分子,根据“相似相溶”原理可知,水层颜色变浅是因为苯从水中萃取了溴,并非发生了加成反应,D错误。]

2. D [往FeCl₂溶液中加入Zn片,发生反应:Fe²⁺+Zn====Fe+Zn²⁺,Fe²⁺的氧化能力比Zn²⁺的强,A错误;往Fe₂(SO₄)₃溶液中滴加KSCN溶液,发生反应:Fe³⁺+3SCN⁻====Fe(SCN)₃,溶液变红色,再加入少量K₂SO₄固体,对平衡无影响,故不能说明Fe³⁺与SCN⁻的反应不可逆,B错误;若食品脱氧剂样品中有+3价铁,铁粉与+3价铁发生反应:Fe+2Fe³⁺====3Fe²⁺,滴加KSCN溶液,溶液呈浅绿色,C错误;向沸水中逐滴加5~6滴饱和FeCl₃溶液,继续煮沸至溶液呈红褐色,得到Fe(OH)₃胶体,持续煮沸,Fe(OH)₃胶体发生聚沉,析出红褐色沉淀,D正确。]

第60讲 综合实验探究(能力课)

考点一

[核心知能突破]

- 典例导航 (1)将蒸馏水煮沸后迅速冷却 (2)排出装置内的氧气,防止二价铁被氧化 关闭K₃,打开K₂ (3)除去FeSO₄溶液中残留的硫酸、使Fe²⁺充分转化为FeCO₃、NH₄HCO₃受热分解损失(合理即可) (4)Fe(OH)₂ (5)NH₄⁺能水解产生H⁺,降低溶液pH,可减少副产物Fe(OH)₂产生(合理即可) (6)稀硫酸、硫氰化钾溶液

[关键能力训练]

解析:(2)戊装置用于制取氯气,因为没有加热设备,需要常温下制取,因此只能选氧化性强的氯酸钾或漂白粉。

(3)根据信息可知硫酰氯易水解,乙和丁装置作用为除去二氧化硫和氯气中的水蒸气,若没有乙和丁装置,生成的硫酰氯会与水反应,产生大量白雾,生成两种强酸,其化学方程式为SO₂Cl₂+2H₂O====H₂SO₄+2HCl。

(4)根据信息可知硫酰氯受热易分解,且制备硫酰氯的反应为放热反应,所以可以采取调节装置甲、戊中液体滴入的速度,减慢气体通入丙(三颈烧瓶)的速率或给丙(三颈烧瓶)冷水浴降温等措施防止SO₂Cl₂分解。

答案:(1)蒸馏烧瓶 冷凝回流硫酰氯 碱石灰

(2)AD (3)SO₂Cl₂+2H₂O====H₂SO₄+2HCl

(4)调节装置甲、戊中液体滴入的速度,减慢气体通入丙(三颈烧瓶)的速率、给丙(三颈烧瓶)冷水浴降温等(合理即可)

考点二

[核心知能突破]

典例导航

1. (1)Ca(ClO)₂ CaCO₃ Ca(ClO)₂ CaCO₃

(2)

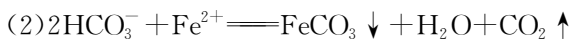
①	加入适量 1 mol · L ⁻¹ 盐酸溶解后, 再将产生的气体通入澄清石灰水中	若澄清石灰水未变浑浊, 则假设 1 成立; 若澄清石灰水变浑浊, 则假设 2 或假设 3 成立
②	向步骤①反应后的试管中滴入 1~2 滴品红溶液, 振荡 (或另外取样操作)	若品红溶液褪色, 则假设 3 成立; 若品红溶液不褪色, 则假设 2 成立

2. (1) 氧化 还原 (2) ①先加盐酸酸化, 再加入 BaCl₂ 溶液, 出现白色沉淀 ②出现黄色沉淀 排除 SO₄²⁻ 对 Ag⁺ 检验 N₂O₂²⁻ 的干扰 ③ 2OH⁻ + 2NO + SO₃²⁻ = N₂O₂²⁻ + SO₄²⁻ + H₂O ④ SO₃²⁻ + 2OH⁻ - 2e⁻ = SO₄²⁻ + H₂O NO 和 SO₃²⁻ 反应体现了 NO 的氧化性, 碱性增强反应更快 (3) 2NO + O₂ = 2NO₂

[关键能力训练]

解析: (1) 向 2 mL 0.1 mol · L⁻¹ FeSO₄ 溶液中滴加几滴 0.1 mol · L⁻¹ KSCN 溶液, 无明显现象, 说明溶液中没有 Fe³⁺, 再滴加几滴 3% H₂O₂ 溶液 (用 H₂SO₄ 酸化至 pH=1), 溶液颜色变红, 说明溶液中产生 Fe³⁺, H₂O₂ 把二价铁离子氧化为三价铁离子, 通过实验分析知 Fe²⁺ 具有还原性。 (2) 用过量的 NH₄HCO₃ 溶液与 FeSO₄ 溶液反应得到 FeCO₃, 离子方程式为 Fe²⁺ + 2HCO₃⁻ = FeCO₃ ↓ + CO₂ ↑ + H₂O。 (3) 实验 b 是在碳酸亚铁中加入水, 充分振荡, 静置, 取上层清液加入双氧水, 溶液基本无色, 但加入 KSCN 溶液, 溶液变为浅红色, 通过实验 b, 排除了 FeCO₃ 在水中溶解产生的 Fe²⁺ 的干扰。 (4) FeCO₃ 在水溶液中存在溶解平衡: FeCO₃(s) ⇌ Fe²⁺(aq) + CO₃²⁻(aq), 实验 a 中 SCN⁻ 与 Fe²⁺ 发生反应, 促进 FeCO₃ 沉淀溶解, 使 a 的最终溶液中 c[Fe(SCN)₃] 更大, 溶液为红色, 而实验 b 最终溶液为浅红色。 (5) ①实验 c 中加入 1 mL 硫酸亚铁溶液, 对于原红色溶液来说, 相当于稀释溶液, 所以实验 d 为了验证是否单纯是稀释溶液造成的结果, 需要进行对照实验, 所以加入的 X 为 1 mL H₂O; ②实验能够证实 Fe²⁺ 可与 SCN⁻ 反应, 则应观察到的现象是 d 中溶液红色比 c 中深。 (6) 实验 III 中若未加适量水稀释, 则无法通过现象得出结论。 推测加水稀释的目的可能有使后续实验颜色变化易于观察; 降低 c(Fe³⁺), 使 $\frac{c(\text{Fe}^{3+})}{c(\text{Fe}^{2+})}$ 的值减小, 有利于 SCN⁻ 与 Fe²⁺ 生成配合物。

答案: (1) 还原



(3) FeCO₃ 在水中溶解产生的 Fe²⁺

(4) FeCO₃ 在水溶液中存在平衡: FeCO₃(s) ⇌ Fe²⁺(aq) + CO₃²⁻(aq)。实验 a 中 SCN⁻ 与 Fe²⁺ 发生反应, 促进 FeCO₃ 沉淀溶解, 使 a 的最终溶液中 c[Fe(SCN)₃] 更大

(5) ① 1 mL H₂O ② d 中溶液红色比 c 中深

(6) 使 $\frac{c(\text{Fe}^{3+})}{c(\text{Fe}^{2+})}$ 的值减小, 有利于 Fe²⁺ 与 SCN⁻ 生成配合物

考点三

[核心知能突破]

典例导航 (1) 排除装置中的空气 直形冷凝管 锥形瓶中不再有水凝结 (2) 吸收 Cl₂, 防止水蒸气进入 通入 N₂ 排除装置中的 H₂ (3) ① m₃ + m₁ - 2m₂ ② $\frac{cVM}{120(m_3 + m_1 - 2m_2)}\%$ 不变 偏大

[关键能力训练]

解析: (1) 方案一利用酸性高锰酸钾氧化 Fe²⁺ 进行计算, 方案二利用硫酸根离子转化成 BaSO₄ 沉淀进行计算, 方案一中 Fe²⁺ 被空气部分氧化, 从而造成测定结果偏小; 检验 Fe²⁺ 是否被氧化成 Fe³⁺ 的方法是取少量硫酸亚铁铵溶液, 加入 KSCN 溶液, 若溶液变为红色, 则说明 Fe²⁺ 已被空气部分氧化。 (2) ①方案三利用排液法测量气体体积, 由于氨气极易溶于水, 装置甲易发生倒吸, 无法测量 NH₃ 的体积, 故装置乙较为合理; 量气管中试剂不能吸收氨气, 故所选试剂最佳是 CCl₄。 ②根据元素守恒可确定关系式: (NH₄)₂SO₄ · FeSO₄ · 6H₂O ~ 2NH₃, 则 $n[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] = \frac{1}{2}n(\text{NH}_3) = \frac{1}{2} \times \frac{V}{22.4} \text{ mol} = \frac{V}{44.8} \text{ mol}$, 因为是从 500 mL 溶液中取出 20 mL 进行的实验, 所以样品中 $n[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] = 25 \times \frac{V}{44.8} \text{ mol}$, 该硫酸亚铁铵样品的纯度 = $\frac{392V \times 25}{44.8m} \times 100\%$ 。

答案: (1) Fe²⁺ 已被空气部分氧化 取少量硫酸亚铁铵溶液, 加入 KSCN 溶液, 若溶液变为红色, 则说明 Fe²⁺ 已被空气部分氧化 (2) ①乙 甲装置会出现倒吸 c ② $\frac{392V \times 25}{44.8m} \times 100\%$

[真题感悟 · 明确考向]

1. 解析: (1) 该步骤的实质是用 NaOH 溶液除去 Ni/Al 合金中的 Al, 得到雷尼 Ni 混合物, 因此该反应的离子方程式为 2Al + 2OH⁻ + 6H₂O = 2[Al(OH)₄]⁻ + 3H₂ ↑。 (2) 操作(a)(b)(c) 的目的是用碱溶液充分除去 Al, 则操作(d) 的目的是洗

去多余的碱溶液,若最后一次的洗涤液不呈碱性,证明已洗净。(3)由“已知②”可知,操作(e)中应使用极性有机溶剂,四氯化碳和正己烷均为非极性溶剂,故排除B、D;由题干信息可知,金属Ni可催化

羰基的氢化反应,丙酮($\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$)分子中含有羰基,在雷尼Ni存在的情况下会被 H_2 还原,该副反应会使溶剂被消耗且浪费 H_2 ,因此最有利于步骤2中氢化反应的有机溶剂为乙醇。(4)向集气管中充入 H_2 时,气体入口与集气管相通,不与右侧橡胶软管相通,氢气流向如图。当集气管向装置II供气时,集气管应与右侧橡胶软管相通,且不能与外界环境相通,因此孔路位置应调节

为B,氢气流向如图。(5)根据M的结构特点可知其名称为恒压滴液漏斗。(6)由“已知①”可知雷尼Ni在空气中可以自燃,因此反应前应通入 N_2 排出装置内的空气。(8)当氢化反应完全时,装置II中无邻硝基苯胺剩余,此时 H_2 不再发生反应,因此整个反应体系中的压强已恒定,此时上下调节水准瓶的位置将不能使集气管中的 H_2 再进入装置II,即集气管中的液面高度不再变化。

答案:(1) $2\text{Al}+2\text{OH}^-+6\text{H}_2\text{O}\rightleftharpoons 2[\text{Al}(\text{OH})_4]^-+3\text{H}_2\uparrow$ (2)取少量最后一次洗涤液于试管中,加入几滴酚酞溶液,若无明显现象,证明已洗净 (3)C

(4)B (5)恒压滴液漏斗 (6)排出装置内空气,避免雷尼Ni自燃 (7)雷尼Ni堵塞导管 (8)调节水准瓶时,集气管内的液面高度不变

2. 解析:利用如图所示的装置测定有机物中C、H两种元素的含量,这是一种经典的李比希元素测定法,将样品装入Pt坩埚中,后面放置CuO作催化剂,用于催化前置坩埚中反应不完全的物质,后续将产物吹入两U形管中,称量两U形管的增重计算有机物中C、H两种元素的含量,结合其他技术手段,从而得到有机物的分子式。(5)c管装有无水 CaCl_2 ,用来吸收生成的水蒸气,则增加的质量为水蒸气的质量,由此可以得到有机物中H元素的物质的量为 $\frac{2\times m(\text{H}_2\text{O})}{M(\text{H}_2\text{O})}=\frac{2\times 0.0108\text{ g}}{18\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}}=0.0012\text{ mol}$;d管装有碱石灰,用来吸收生成的 CO_2 ,则增加的质量为 CO_2 的质量,由此可以得到有机物中C元素的物质的量为 $\frac{m(\text{CO}_2)}{M(\text{CO}_2)}=\frac{0.0352\text{ g}}{44\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}}=0.0008\text{ mol}$;有机物中O元素的物质的量为

$$\frac{(0.0236-0.0012-0.0008\times 12)\text{ g}}{16\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}}=0.0008\text{ mol};\text{该}$$

有机物中C、H、O三种元素的原子个数比为 $0.0008:0.0012:0.0008=2:3:2$;质谱测得该有机物的相对分子质量为118,则其分子式为 $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$ 。

答案:(1)通入 O_2 排尽石英管中的空气 装置气密性 b、a (2)使有机物充分燃烧生成水和二氧化碳;作为载气,将产生的待测气体充分吹入后续测量装置中 $\text{CO}+\text{CuO}\xrightarrow{\Delta}\text{Cu}+\text{CO}_2$ (3)A C 碱石灰可以同时吸收水蒸气和二氧化碳 (4)熄灭煤气灯,继续通入一段时间 O_2 直至装置冷却至室温 (5) $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$

综合训练(六) 化学实验基础

1. B [甲图所示仪器是球形冷凝管,蒸馏实验应用直形冷凝管,A错误;乙图所示仪器是滴定管,具有“0”刻度,使用前需检查是否漏水,B正确;丙图所示仪器是启普发生器,应先检查气密性,再装入药品制备气体,C错误;丁图所示仪器是吸滤瓶,可用于减压过滤,不能用于酸碱中和滴定实验,D错误。]
2. C [要蒸馏得到1-溴丙烷馏分,温度计应该放在蒸馏烧瓶的支管口处,A错误;应该使用直形冷凝管,B错误;冰水浴利于产物冷凝,废气接室外可防止中毒,C正确;1-溴丙烷密度大于水,有机层应位于下层,D错误。]
3. 解析:(3)四氯化碳的沸点为 76.8°C ,为保证产生稳定的四氯化碳气流,应对a采取水浴加热;装置C为收集装置,无水三氯化铬(CrCl_3)为紫色单斜晶体,因此当实验结束时,装置C中广口瓶内壁上有紫色固体附着。(4)由题意可知, 50.00 mL CrCl_3 溶液中 CrCl_3 的物质的量为 $20.00\times 10^{-3}\text{ L}\times 0.0200\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}-0.0100\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\times 5.00\times 10^{-3}\text{ L}=3.5\times 10^{-4}\text{ mol}$,则该样品中 CrCl_3 的质量为 $3.5\times 10^{-4}\text{ mol}\times \frac{500\text{ mL}}{50\text{ mL}}\times 158.5\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}=0.55475\text{ g}$, CrCl_3 的质量分数为 $\frac{0.55475\text{ g}}{0.7000\text{ g}}\times 100\%\approx 79\%$;如果滴定管用蒸馏水洗涤后未用待装溶液润洗,会造成消耗 ZnCl_2 标准溶液体积偏大,导致氯化锌消耗EDTA的量偏高,所测 CrCl_3 含量偏低,测定结果偏低。

答案:(1)三颈烧瓶 $\text{Cr}_2\text{O}_3+3\text{CCl}_4\xrightarrow{\text{高温}}2\text{CrCl}_3+3\text{COCl}_2$ (2)排出空气、吹出 CrCl_3 及尾气、吹出 CCl_4 蒸气(写出其中两点即可) (3)水浴加热 广口瓶内壁上有紫色固体附着 (4)79% 偏低