

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

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

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

答案: +236

知识点二

[必备知识梳理]

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

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 $\Delta H = -3121.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 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 $3531.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 故正戊烷的燃烧热大于 $3531.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 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°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 $\Delta H = \frac{1}{2} \times \Delta H_1 - \Delta H_2 = \frac{1}{2} \times (-4.4) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - (-55.3) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = +53.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

答案: +53.1

2. 解析: 由题给燃烧热数据可得, ① $H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) = H_2O(l)$ $\Delta H_1 = -285.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, ② $C(\text{石墨}, s) + O_2(g) = CO_2(g)$ $\Delta H_2 = -393.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, ③ $C_6H_6(l) + \frac{15}{2}O_2(g) = 6CO_2(g) + 3H_2O(l)$ $\Delta H_3 = -3267.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 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 $\Delta H = (-285.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \times 3 + (-393.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \times 6 - (-3267.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = +49.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 故 $H_2(g)$ 与 $C(\text{石墨}, s)$ 生成 $C_6H_6(l)$ 的热化学方程式为 $3H_2(g) + 6C(\text{石墨}, s) = C_6H_6(l)$ $\Delta H = +49.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

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

[真题感悟·明确考向]

1. A [提高反应温度, $\frac{c_{\text{平}}(\text{S})}{c_{\text{平}}(\text{T})}$ 增大, 说明反应 $\text{S}(\text{g})$

$\rightleftharpoons \text{T}(\text{g})$ 的平衡逆向移动, 即该反应为放热反应, $\frac{c_{\text{平}}(\text{S})}{c_{\text{平}}(\text{T})}$ 减小, 说明 S 生成中间产物 I 的反应平衡正向移动, 属于吸热反应, 由此可排除 C、D 选项, 加入催化剂, 反应达到平衡所需时间大幅缩短, 即反应的决速步骤的活化能下降, 使得反应速率大幅加快, 活化能大的步骤为决速步骤, A 项符合题意。]

2. 解析: (1) 将两个反应依次标号为反应①和反应②, 反应①-反应② $\times 2$ 可得目标反应, 则 $\Delta H_3 = \Delta H_1 - 2\Delta H_2 = (-209.8 - 178.1 \times 2) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -566 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(2) 由已知可得: I. $\text{NaNO}_2(\text{s}) + \text{NH}_4\text{Cl}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{N}_2(\text{g}) + \text{NaCl}(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \quad \Delta H_1$;

II. $\text{NaNO}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Na}^+(\text{aq}) + \text{NO}_2^-(\text{aq}) \quad \Delta H_2$;

III. $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Cl}^-(\text{aq}) + \text{NH}_4^+(\text{aq}) \quad \Delta H_3$;

IV. $\text{NaCl}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Na}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq}) \quad \Delta H_4$;

由盖斯定律可知, 目标方程式 $\text{NO}_2^-(\text{aq}) + \text{NH}_4^+(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{N}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 可由 I - II - III + IV 得到, 故反应 a 的 $\Delta H = \Delta H_1 - \Delta H_2 - \Delta H_3 + \Delta H_4$ 。

(3) 根据题意知: ① $\text{CH}_4(\text{g}) + 2\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \quad \Delta H = a \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;

② $\text{C}_6\text{H}_6(\text{l}) + \frac{15}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 6\text{CO}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \quad \Delta H = b \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;

③ $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \quad \Delta H = c \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;

依据盖斯定律, 将反应① $\times 6$ - ② - ③ $\times 9$ 可得目标方程式, 反应 ii 的 $\Delta H_2 = (6a - b - 9c) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(4) 将反应依次编号为①②③, 根据盖斯定律, 将③ - ① + ② 可得: $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \quad \Delta H = -57.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 44.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 184.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -285.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 故 H_2 的燃烧热 $\Delta H = -285.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

答案: (1) -566 (2) $\Delta H_1 - \Delta H_2 - \Delta H_3 + \Delta H_4$

(3) $6a - b - 9c$ (4) -285.8

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. B [由题图可知, 一氧化碳插入步骤为放热反应, 反应 $\Delta H = -15.4 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$, 故 A 错误; 反应的

活化能越大, 反应速率越小, 慢反应是反应的决速步骤, 由题图可知, Rh 催化作用下, 加氢步骤的活化能为 $24.4 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$, 反应的活化能最大, 所以加氢步骤为决速步骤, 故 B 正确; 反应的活化能越大, 反应速率越小, 由题图可知, Rh 催化作用下, 反应的活化能更大, 所以羟基乙醛的生成速率更小, 故 C 错误; 由题图可知, 生成羟基乙醛的反应为放热反应, 升高温度, 平衡向逆反应方向移动, 羟基乙醛的浓度减小, 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: $\text{MnO}_2(\text{s}) + \text{SO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{MnSO}_4(\text{s}) \quad \Delta H = \Delta H_3 - \Delta H_1 - \Delta H_2$, 正确。]

2. A [$\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \quad \Delta H_3$; $\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \quad \Delta H_5$; 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, ③ $\times 2$ - ② $\times 2$ - 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; $\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \quad \Delta H_3$, 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 $\Delta H_4 = -1048.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 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 [生成产物Ⅱ的反应的活化能更低,反应速率更快,且产物Ⅱ的能量更低即产物Ⅱ更稳定,以上2个角度均有利于产物Ⅱ的生成,故A正确;根据前后结构对照,X为苯的加成产物,Y为苯的取代产物,故B正确;M的六元环中与 $-\text{NO}_2$ 相连的碳原子为 sp^3 杂化,苯中大 π 键发生改变,故C错误;苯的硝化反应中浓硫酸作催化剂,故D正确。]
2. C [由能量变化图可知, $E_2 = 0.70 \text{ eV} - (-0.71 \text{ eV}) = 1.41 \text{ eV}$,A项正确;由能量变化图可知,步骤2中逆向反应的 $\Delta H = -0.71 \text{ eV} - (-1.00 \text{ eV}) = +0.29 \text{ eV}$,B项正确;由能量变化图可知,步骤1的活化能 $E_1 = 0.70 \text{ eV}$,步骤2的活化能 $E_3 = -0.49 \text{ eV} - (-0.71 \text{ eV}) = 0.22 \text{ eV}$,步骤1的活化能大于步骤2的活化能,步骤1的反应比步骤2慢,C项错误;甲烷转化为甲醇,属于氧化反应,该过程实现了甲烷的氧化,D项正确。]
3. 解析:(i)根据步骤Ⅰ的变化可知, CH_4 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 CD_4 反应的活化能比 MO^+ 与 CH_4 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 CH_2D_2 反应转化为 CH_2DOD 的速率低于转化为 CHD_2OH 的速率,则氘代甲醇的产量 $\text{CH}_2\text{DOD} < \text{CHD}_2\text{OH}$; MO^+ 与 CHD_3 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) $\text{Zn} \quad \text{Cu} \quad \text{Zn} - 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} \quad \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}$ 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 CuSO_4 溶液,Zn置换出Cu,形成原电池,加快反应速率,由于锌粉过量、 H_2SO_4 定量,则产生 H_2 的体积一样多,故选B。]

知识点二

[必备知识梳理]

2. (1) $\text{Zn} + 2\text{OH}^- - 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{OH})_2$ $2\text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{MnO}(\text{OH}) + 2\text{OH}^-$ (2) $8\text{Li} - 8\text{e}^- \rightleftharpoons 8\text{Li}^+$ $3\text{SOCl}_2 + 8\text{e}^- \rightleftharpoons 6\text{Cl}^- + \text{SO}_3^{2-} + 2\text{S}$
3. (1) $\text{Pb} - 2\text{e}^- + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{PbSO}_4$ $\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} - 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$ (2) $\text{Li}_x\text{C}_y - x\text{e}^- \rightleftharpoons x\text{Li}^+ + \text{C}_y$ $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2 + x\text{e}^- + x\text{Li}^+ \rightleftharpoons \text{LiCoO}_2$ $\text{C}_y + x\text{Li}^+ + x\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Li}_x\text{C}_y$ 4. $2\text{H}_2 + 4\text{OH}^- - 4\text{e}^- \rightleftharpoons 4\text{H}_2\text{O}$ $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$

[关键能力训练]

1. $\text{Zn} - 2\text{e}^- + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{OH})_2$ $\text{Ag}_2\text{O} + 2\text{e}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{Ag} + 2\text{OH}^-$
2. $\text{Cd} - 2\text{e}^- + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Cd}(\text{OH})_2$ $2\text{NiOOH} + 2\text{e}^- + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{Ni}(\text{OH})_2 + 2\text{OH}^-$ $2\text{Ni}(\text{OH})_2 + 2\text{OH}^- - 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{NiOOH} + 2\text{H}_2\text{O}$
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 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + 3\text{H}_2\text{O} - 12\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{CO}_2 \uparrow + 12\text{H}^+$,通入氧气的一极为正极,由工作原理图可知,正极发生反应 $\text{HNO}_3 + 3\text{e}^- + 3\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{NO} \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$, $4\text{NO} + 3\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 4\text{HNO}_3$,二者加合可得 $\text{O}_2 + 4\text{e}^- + 4\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$,则 HNO_3 在正极起催化作用,据此分析解答。 HNO_3 在正极起催化作用,作催化剂,则加入 HNO_3 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 $\text{O}_2 + 4\text{e}^- + 4\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$,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 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 被完全氧化时,转移12 mol电子,则有3 mol O_2 被还原,故C正确;由分析知,负极反应为 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + 3\text{H}_2\text{O} - 12\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{CO}_2 \uparrow + 12\text{H}^+$,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 $\text{O}_2 + 4\text{e}^- + 4\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$, 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 $2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2 + 8\text{H}_2\text{O} - 30\text{e}^- \rightleftharpoons 4\text{CO}_2 \uparrow + \text{N}_2 \uparrow + 30\text{H}^+$ 。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]

- B** [放电时,负极发生反应: $\text{Pb} - 2\text{e}^- + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{PbSO}_4$, 正极发生反应: $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$; 充电时,阴极反应为 $\text{PbSO}_4 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pb} + \text{SO}_4^{2-}$, 阳极反应为 $\text{Fe}^{2+} - \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+}$ 。由上述分析可知,放电时,负极由 Pb 变为 PbSO_4 , 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。]
- 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。]
- 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]

- 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。]
- D** [由电池装置图可知,放电时 Zn 为负极,电极反应为 $\text{Zn} - 2\text{e}^- + 4\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$, 多孔碳

为正极,电极反应为 $\text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$; 充电时 Zn 为阴极,电极反应为 $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn} + 4\text{OH}^-$, 多孔碳为阳极,电极反应为 $2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} - 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ 。放电为原电池,原电池中 K^+ 向正极移动,A 正确;碱性环境中 $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ 生成说明 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 能与碱反应,既能与酸反应又能与碱反应说明 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 有两性,B 正确;充电为电解池,根据分析,总反应为阴阳两极的加和, $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-} + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{Zn} + 4\text{OH}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$, C 正确;由电极反应 $2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} - 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$, 生成 1 mol $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ 转移电子的物质的量为 2 mol, 应有 2 mol K^+ 穿过离子交换膜,D 错误。]

考点二

[关键能力训练]

- 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。]
- 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]

- C** [由题图知, O_2 在 a 电极上得电子生成 OH^- , a 电极为电池正极, Cu_2O 在 b 电极上失电子转化成 CuO , b 电极为电池负极,在负极区,葡萄糖被 CuO 氧化为葡萄糖酸, CuO 被还原为 Cu_2O , 则电池总反应为葡萄糖被 O_2 氧化为葡萄糖酸,A 正确; Cu_2O 在 b 电极上失电子转化成 CuO , CuO 氧化葡萄糖时被还原生成 Cu_2O , 它们的相互转变起催化作用,B 正确;根据反应 $2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_7$ 可知,1 mol $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ 参加反应时转移 2 mol 电子, 18 mg $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ 的物质的量为 0.1 mmol, 则消耗 18 mg 葡萄糖时,理论上 a 电极有 0.2 mmol 电子流入,C 错误;原电池中阳离子从负极移向正极,故 Na^+ 迁移方向为 b → a, D 正确。]

2. C [根据信息梳理,将放电时两个电极反应相加,可得放电时的电池总反应: $\text{Mg} + 2\text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{MgC}_2\text{O}_4$, A 正确;充电时,多孔碳纳米管电极上发生失电子的氧化反应,则多孔碳纳米管在充电时是阳极,与电源正极连接, B 正确;充电时, Mg 电极为阴极,电子从电源负极经外电路流向 Mg 电极,同时 Mg^{2+} 向阴极迁移, C 错误;根据放电时的电极反应可知,每转移 2 mol 电子,有 2 mol CO_2 参与反应,因此每转移 1 mol 电子,理论上可转化 1 mol CO_2 , D 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 $\text{R}_2\text{C}=\text{C}(\text{R}_1)\text{F}_3$ 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 $\text{R}_2\text{C}=\text{C}(\text{R}_1)\text{F}_3$ 生成 1 个 $\text{R}_2\text{C}(\text{COO}^-)\text{C}(\text{R}_1)\text{F}_2$ 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 $\text{R}_2\text{C}=\text{C}(\text{R}_1)\text{F}_3 + \text{CO}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{R}_2\text{C}(\text{COO}^-)\text{C}(\text{R}_1)\text{F}_2 + \text{F}^-$, 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 $\text{O}_2+4\text{e}^-+2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 4\text{OH}^-$ 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 $2\text{H}^++2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2 \uparrow$ $\text{Zn}-2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+}$ 否 Fe 溶液中生成蓝色沉淀 Cu $3\text{Fe}^{2+}+2[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} \rightleftharpoons \text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \downarrow$

基础自测

(1)× (2)× (3)× (4)× (5)✓

[关键能力训练]

1. 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 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 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。]
2. C [AB段作原电池正极,BC段为原电池负极。BC段电极反应为 $\text{Fe}-2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$,AB段电极反应为 $\text{O}_2+2\text{H}_2\text{O}+4\text{e}^- \rightleftharpoons 4\text{OH}^-$,BC段溶解而被腐蚀,AB段形成铁锈。C项不正确。]
3. 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
4. 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,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。]

5. (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]

1. B [多孔电极1上 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 发生得电子的还原反应转化成 $\text{H}_2(\text{g})$,多孔电极1为阴极,电极反应为 $2\text{H}_2\text{O}(\text{g})+4\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2+2\text{O}^{2-}$;多孔电极2上 O^{2-} 发生失电子的氧化反应转化成 $\text{O}_2(\text{g})$,多孔电极2为阳极,电极反应为 $2\text{O}^{2-}-4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{O}_2 \uparrow$ 。电极1的多孔结构能增大电极的表面积,增大与水蒸气的接触面积,A项正确;根据分析,电极2为阳极,发生氧化反应: $2\text{O}^{2-}-4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{O}_2 \uparrow$,B项错误;工作时,阴离子 O^{2-} 向阳极迁移,即 O^{2-} 从多孔电极1迁移到多孔电极2,C项正确;根据分析,电解总反应为 $2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \xrightarrow{\text{电解}} 2\text{H}_2+\text{O}_2$,分解2 mol H_2O 转移4 mol电子,则理论上电源提供2 mol电子能分解1 mol H_2O ,D项正确。]
2. B [由题中电解原理图可知,Ni电极产生氢气,作阴极,发生还原反应,电解质溶液为KOH溶液,则电极反应为 $2\text{H}_2\text{O}+2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2 \uparrow+2\text{OH}^-$;Pt电极 $\text{C}_3\text{N}_8\text{H}_4$ 失去电子生成 $\text{C}_6\text{N}_{16}^{4-}$,作阳极,电极反应为 $2\text{C}_3\text{N}_8\text{H}_4+8\text{OH}^- -4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{C}_6\text{N}_{16}^{4-}+8\text{H}_2\text{O}$,同时,Pt电极还伴随少量 O_2 生成,电极反应为 $4\text{OH}^- -4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{O}_2 \uparrow+2\text{H}_2\text{O}$ 。由分析可知,阴离子向阳极移动,即 OH^- 向Pt电极移动,A错误;由分析可知,电解过程中发生的总反应主要为 $2\text{C}_3\text{N}_8\text{H}_4+4\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{C}_6\text{N}_{16}^{4-}+4\text{H}_2\text{O}+2\text{H}_2 \uparrow$,反应消耗 OH^- ,生成 H_2O ,电解一段时间后,溶液pH降低,C错误;根据电解总反应 $2\text{C}_3\text{N}_8\text{H}_4+4\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{C}_6\text{N}_{16}^{4-}+4\text{H}_2\text{O}+2\text{H}_2 \uparrow$ 可知,每生成1 mol H_2 ,生成0.5 mol $\text{K}_4\text{C}_6\text{N}_{16}$,但Pt电极伴随少量 O_2 生成,发生电极反应: $4\text{OH}^- -4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{O}_2 \uparrow+2\text{H}_2\text{O}$,则生成 $\text{K}_4\text{C}_6\text{N}_{16}$ 的物质的量小于0.5 mol,D错误。]
3. A [据题图可知,b极上HCHO转化为 HCOO^- ,而HCHO转化为 HCOO^- 为氧化反应,所以b极为阳极,a极为阴极,HCHO为阳极反应物,由反应机理
- $$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} \end{array} \xrightleftharpoons[\text{-OH}^-]{\text{+OH}^-} \begin{array}{c} \text{HO} \quad \text{O}^- \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array} \xrightarrow{-\text{e}^-} \begin{array}{c} \text{HO} \quad \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \end{array}$$
- + $\frac{1}{2}\text{H}_2$ 可知,阳极区发生反应:① $\text{HCHO}+\text{OH}^- -\text{e}^- \rightleftharpoons \text{HCOOH}+\frac{1}{2}\text{H}_2 \uparrow$,② $\text{HCOOH}+\text{OH}^-$

$\text{HCOO}^- + \text{H}_2\text{O}$, 则阳极反应: $2\text{HCHO} - 2\text{e}^- + 4\text{OH}^- \rightleftharpoons 2\text{HCOO}^- + 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2 \uparrow$, 阴极反应: $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2 \uparrow + 2\text{OH}^-$, 即转移 2 mol 电子时, 阴、阳两极各生成 1 mol H_2 , 共 2 mol H_2 , 而传统电解水: $2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{电解}} 2\text{H}_2 \uparrow + \text{O}_2 \uparrow$, 转移 2 mol 电子, 只有阴极生成 1 mol H_2 , 所以相同电量下 H_2 理论产量是传统电解水的 2 倍, 故 A 错误; 阴极水得电子生成氢气, 阴极反应: $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2 \uparrow + 2\text{OH}^-$, 故 B 正确; 由电极反应式可知, 电解过程中阴极生成 OH^- , 负电荷增多, 阳极负电荷减少, 要使电解质溶液呈电中性, OH^- 通过阴离子交换膜向阳极移动, 即向 b 极方向移动, 故 C 正确; 由以上分析可知, 阳极反应: $2\text{HCHO} - 2\text{e}^- + 4\text{OH}^- \rightleftharpoons 2\text{HCOO}^- + 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2 \uparrow$, 故 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]

1. 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 $\text{Fe} - 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$, 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 $\text{Cu} - 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+}$, Cu(1) 的电极反应为 $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}$, 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 $2\text{NO}_2 + 8\text{e}^- + 8\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{N}_2 \uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$, 右电极

为负极, 若使用的烃为 C_2H_6 , 电极反应为 $\text{C}_2\text{H}_6 + 4\text{H}_2\text{O} - 14\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{CO}_2 + 14\text{H}^+$ 。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 $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2 \uparrow$, 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 $2\text{H}_2\text{O} - 4\text{e}^- \rightleftharpoons 4\text{H}^+ + \text{O}_2 \uparrow$, 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 $2\text{CO}_2 + 12\text{H}^+ + 12\text{e}^- \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$, $2\text{CO}_2 + 12\text{H}^+ + 12\text{e}^- \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 3\text{H}_2\text{O}$, 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 $2\text{CO}_2 + 12\text{H}^+ + 12\text{e}^- \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$, C 正确; 根据阳极发生的电极反应 $2\text{H}_2\text{O} - 4\text{e}^- \rightleftharpoons 4\text{H}^+ + \text{O}_2 \uparrow$ 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 [右侧溶液为饱和食盐水, 右侧电极产生气体, 则右侧电极为阳极, Cl^- 放电产生氯气, 电极反应为 $2\text{Cl}^- - 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cl}_2 \uparrow$; 左侧电极为阴极, 发生还原反应, Fe_2O_3 在碱性条件下转化为 Fe, 电极反应为 $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} + 6\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Fe} + 6\text{OH}^-$; 中间为阳离子交换膜, Na^+ 由阳极向阴极移动。由分析可知, 阳极反应为 $2\text{Cl}^- - 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cl}_2 \uparrow$, A 正确; 由分析可知, 阴极反应为 $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} + 6\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Fe} + 6\text{OH}^-$, 消耗水产生 OH^- , 阴极区溶液中 OH^- 浓度逐渐升高, B 正确; 由分析可知, 理论上每消耗 1 mol Fe_2O_3 , 转移 6 mol 电子, 产生 3 mol Cl_2 , 同

时有6 mol Na^+ 由阳极转移至阴极,则阳极室溶液减少 $3 \times 71 \text{ g} + 6 \times 23 \text{ g} = 351 \text{ g}$,C 错误;由分析可知,理论上每消耗 1 mol Fe_2O_3 ,转移 6 mol 电子,有 6 mol Na^+ 由阳极转移至阴极,阴极室物质最多增加 $6 \times 23 \text{ g} = 138 \text{ g}$,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) $\times$ (2) $\times$ (3) $\times$ (4) $\times$

[关键能力训练]

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

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

(3)设起始投入 A、B 的物质的量为 $2a \text{ mol}$,

	$3\text{A}(\text{g}) + \text{B}(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{C}(\text{g}) + 2\text{D}(\text{g})$			
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

$(a-0.75) : (a-0.25) = 3 : 5$ 解得 $a=1.5$;

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

答案: (1)2 (2)0.05 mol/(L·min) (3)50%

2. 解析: $\text{Zn} + 2\text{H}^+ = \text{Zn}^{2+} + \text{H}_2 \uparrow$
65 g 2 mol 1 mol 22.4 L

10 s 时
已转化: 0.13 g 0.004 mol 0.002 mol 0.044 8 L

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

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, H_2 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) $\times$ (2) $\sqrt$ (3) $\times$ (4) $\times$ (5) $\times$

[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. **A** [由题图可知,3 h 后异山梨醇浓度继续增大,15 h 后异山梨醇浓度才不再变化,所以 3 h 时,反应②未达到平衡状态,即正、逆反应速率不相等,故 A 错误;该温度下,15 h 后所有物质浓度都不再变化,且此时山梨醇转化完全,即反应充分,而 1,4-失水山梨醇仍有剩余,即反应②正向进行程度小于反应①,反应限度小于反应①,所以该温度下的平衡常数:①>②,故 B 正确;由图可知,在 0~3 h 内异山梨醇的浓度变化量为 $0.042 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$,所以平均速率(异山梨醇) $= \frac{0.042 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}}{3 \text{ h}} = 0.014 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$,故 C 正确;催化剂只能改变化学

反应速率,不能改变物质平衡转化率,所以反应②加入催化剂不改变反应物的平衡转化率,故 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]

- 相同 正反应 逆反应 同时 小于 $\rightleftharpoons$
- (1) $v_{\text{正}}$ $v_{\text{逆}}$ 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) $\times$ (2) $\times$ (3) $\times$

[关键能力训练]

1. 解析: (1) 实验①中, $n(\text{KI})=0.1 \text{ mol/L} \times 0.005 \text{ L}=0.0005 \text{ mol}$, $n(\text{FeCl}_3)=0.1 \text{ mol/L} \times 0.002 \text{ L}=0.0002 \text{ mol}$, 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]

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

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

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

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

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

[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 $K =$

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

2. 解析: (1) 由表中数据可得, 温度低于 370°C 时, 虽催化剂选择性较高但转化率较低, 温度高于 380°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°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°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:

$2\text{C}_6\text{H}_7\text{N}(\text{s}) + 3\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{NH}_3(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2(\text{s}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{g})$			
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)370~380 °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

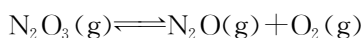
3. B [设 N_2O_5 的转化浓度为 $x \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, N_2O_3 的转化浓度为 $y \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。



开始/(mol · L⁻¹) 4 0 0

转化/(mol · L⁻¹) x x x

平衡/(mol · L⁻¹) $4-x$ x x



开始/(mol · L⁻¹) x 0 x

转化/(mol · L⁻¹) y y y

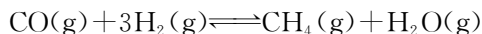
平衡/(mol · L⁻¹) $x-y$ y $x+y$

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

故: $x=3.1, y=1.4$

所以平衡体系中, $c(\text{N}_2\text{O}_5)=4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}-x \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}=0.9 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{N}_2\text{O}_3)=x \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}-y \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}=1.7 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{O}_2)=4.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $K_{\text{①}}=\frac{4.5 \times 1.7}{0.9}=8.5。$

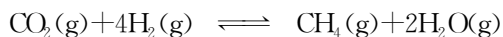
4. 解析:设 CO 和 CO₂ 的平衡转化量分别为 $x \text{ mol}$ 、 $y \text{ mol}$ 。



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



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 $x=9, y=1。$

$$(1)\alpha(\text{CO}_2)=\frac{1}{10} \times 100\%=10\%。$$

$$(2) \text{平衡时}, c(\text{CO}_2)=\frac{10-1}{1} \text{ mol/L}=9 \text{ mol/L},$$

$$c(\text{H}_2)=9 \text{ mol/L}, c(\text{CH}_4)=10 \text{ mol/L}, c(\text{H}_2\text{O})=(9+2) \text{ mol/L}=11 \text{ mol/L}。$$

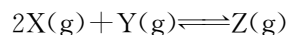
$$K_{\text{②}}=\frac{10 \times 11^2}{9 \times 9^4} \approx 0.02。$$

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 CH_4 的物质的量分数越大, CH_4 的平衡转化率越小, 所以 $x_1 < x_2$, A 正确; b 点 $c(\text{H}_2\text{O}) > c$ 点 $c(\text{H}_2\text{O})$, 故 $v_{b\text{正}} > v_{c\text{正}}$, B 错误; 由题图中 CH_4 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:



起始量/mol 2 1 0

变化量/mol $2x$ x x

平衡量/mol $2-2x$ $1-x$ x

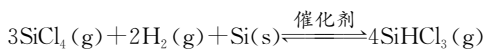
a 点时压强为起始压强的一半, 则 $3-2x=1.5$, 解

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

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)由转化率图像可知, $0 \sim 50 \text{ min}$, 经方式甲处理后的反应速率最快; 经方式丙处理后, 50 min 时 SiCl_4 的转化率为 4.2% , 参加反应的 SiCl_4 的物质的量为 $0.1 \text{ mol} \times 4.2\% = 0.0042 \text{ mol}$, 根据化学计量数可得反应生成的 SiHCl_3 的物质的量为 $0.0042 \text{ mol} \times \frac{4}{3} = 0.0056 \text{ mol}$, 平均反应速率 $v(\text{SiHCl}_3) = \frac{0.0056 \text{ mol}}{2 \text{ L} \times 50 \text{ min}} = 5.6 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}。$

(2) 反应达到平衡时, SiCl_4 的转化率为 14.6%, 列出三段式为



起始浓度/ (mol · L ⁻¹)	0.05	0.2	0
转化浓度/ (mol · L ⁻¹)	0.007 3	0.004 9	0.009 7
平衡浓度/ (mol · L ⁻¹)	0.042 7	0.195 1	0.009 7

当反应达平衡时, H_2 的浓度为 0.195 1 mol · L⁻¹,

平衡常数 K 的计算式为 $\frac{0.009 7^4}{0.042 7^3 \times 0.195 1^2}$ 。

(3) 增大容器容积, 压强减小, 平衡向气体体积增大的方向移动, 即反应平衡向逆反应方向移动。

答案: (1) 甲 5.6×10^{-5} (2) 0.195 1

$\frac{0.009 7^4}{0.042 7^3 \times 0.195 1^2}$ (3) 逆反应方向

第 38 讲 分压平衡常数(K_p)与速率常数(k) (能力课)

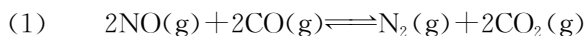
考点一

[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	4	4	0	0
/mol				
转化量	2x	2x	x	2x
/mol				
平衡量	4-2x	4-2x	x	2x
/mol				

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

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

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

(2) 根据(1)可知平衡时 $n(\text{NO}) = 3 \text{ mol}$, $n(\text{CO}) = 3 \text{ mol}$, $n(\text{N}_2) = 0.5 \text{ mol}$, $n(\text{CO}_2) = 1 \text{ mol}$, 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 $p \text{ Pa}$, 平衡时压强为 $\frac{7.5}{8} \times p \text{ Pa} =$

$\frac{15}{16} p \text{ Pa}$, NO 、 CO 分压为 $\frac{3}{8} p \text{ Pa}$, N_2 的分压为

$\frac{1}{16} p \text{ Pa}$, CO_2 分压为 $\frac{1}{8} p \text{ Pa}$, $K_p =$

$$\frac{p^2(\text{CO}_2) \times p(\text{N}_2)}{p^2(\text{NO}) \times p^2(\text{CO})} = \frac{(\frac{p}{8})^2 \times \frac{p}{16}}{(\frac{3p}{8})^2 \times (\frac{3p}{8})^2} = \frac{4}{81p}。$$

答案: (1) 25% 0.05 mol · L⁻¹ · min⁻¹

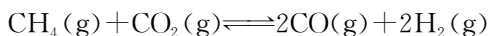
$$(2) \frac{0.5 \times (\frac{1}{7.5})^2}{(\frac{3}{7.5})^2 \times (\frac{3}{7.5})^2} \quad (3) \frac{4}{81p} \text{ Pa}^{-1}$$

2. 解析: 设副反应中二氧化碳转化的物质的量为 $y \text{ mol}$,



$\Delta n(\text{mol}) \quad y \quad y \quad y \quad y$

甲烷的转化率为 40%,



$\Delta n(\text{mol}) \quad 0.8 \quad 0.8 \quad 1.6 \quad 1.6$

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

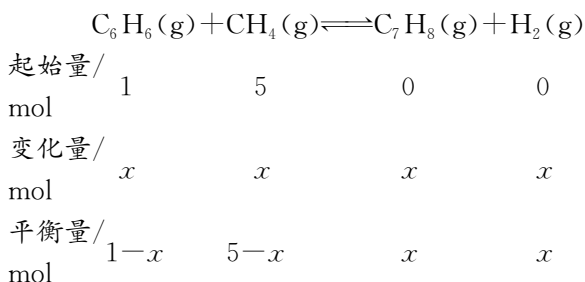
答案: $\frac{1}{2} K_p k_2$

[真题感悟·明确考向]

1. 解析: (1) 反应 I + 反应 II 得 $\text{BaCO}_3(\text{s}) + 4\text{C}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{BaC}_2(\text{s}) + 3\text{CO}(\text{g})$, 所以其平衡常数 $K = K_I \times K_{II} = \left(\frac{p_{\text{CO}}}{10^5}\right)^3$, 由题图可知, 1 585 K 时 $K_I = 10^{2.5}$, $K_{II} = 10^{-1.5}$, 即 $\left(\frac{p_{\text{CO}}}{10^5}\right)^3 = 10^{2.5} \times 10^{-1.5} = 10$, 所以 $p_{\text{CO}}^3 = 10 \times (10^5)^3 = 10^{16}$, 则 $K_p = p_{\text{CO}}^3 = 10^{16}$ 。(2) 由题图可知, 1 320 K 时反应 I 的 $K_I = 10^0 = 1$, 即 $K_I = \left(\frac{p_{\text{CO}}}{10^5}\right)^2 = 1$, 所以 $p_{\text{CO}}^2 = (10^5)^2$, 即 $p_{\text{CO}} = 10^5 \text{ Pa}$ 。若将容器容积压缩到原来的 $\frac{1}{2}$, 由于温度不变、平衡常数不变, 重新建立平衡后 p_{CO} 应不变, 即 $p_{\text{CO}} = 10^5 \text{ Pa}$ 。

答案: (1) 10^{16} (2) 10^5 10^5

2. 解析: 设起始时 C_6H_6 的物质的量为 1 mol, CH_4 的物质的量为 5 mol, 参加反应 C_6H_6 的物质的量为 $x \text{ mol}$, 则可建立如下三段式:



依题意, $\frac{\frac{1-x}{6} \times p_{\text{总}}}{\frac{x}{6} \times p_{\text{总}}} = \frac{4}{1}$, 解得 $x = 0.2$, 平衡时,

$n(\text{C}_6\text{H}_6) = 0.8 \text{ mol}$, $n(\text{CH}_4) = 4.8 \text{ mol}$, $n(\text{C}_7\text{H}_8) = 0.2 \text{ mol}$, $n(\text{H}_2) = 0.2 \text{ mol}$, 则 C_6H_6 的平衡转化率为 $\frac{0.2 \text{ mol}}{1 \text{ mol}} \times 100\% = 20\%$, 平衡常数 K_p

$$= \frac{\left(\frac{0.2}{6} \times 100\right)^2}{\left(\frac{0.8}{6} \times 100\right) \times \left(\frac{4.8}{6} \times 100\right)}。$$

答案: 20%

$$\frac{\left(\frac{0.2}{6} \times 100\right)^2}{\left(\frac{0.8}{6} \times 100\right) \times \left(\frac{4.8}{6} \times 100\right)}$$

3. 解析: (1) 仅发生反应 i, 设初始时 C_2H_6 物质的量为 1 mol, 平衡时 C_2H_6 转化率为 25%, 则消耗 0.25 mol C_2H_6 , 生成 0.25 mol C_2H_4 , 生成 0.25 mol H_2 , $K_{a1} = \frac{0.2 \times 0.2}{0.6} = \frac{1}{15}$ 。(2) 只发生反应 i 时, 随着反应进行, 气体总物质的量增大, 压强增大, 促使化学平衡逆向移动, 同时发生反应 i 和反应 ii, 且从题干可知 K_{a2} 远大于 K_{a1} , 反应 ii 为等体积反应, 因为反应 ii 的发生相当于在单独发生反应 i 的基础上减小了压强, 则反应 i 化学平衡正向移动, C_2H_4 平衡产率增大。

答案: (1) $\frac{1}{15}$ (2) 增大

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]

- (1) 正反应方向 (2) 不发生 (3) 逆反应方向
- (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 < <
- (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 $\alpha(\text{SO}_2)$ 较小。(2) 丙、丁相比, 平衡时, 丁中温度高, 正向程度小, 丁中 $\alpha(\text{SO}_2)$ 较小, $c(\text{SO}_2)$ 较大。(3) 甲、丙相比, 平衡时甲中压强大, 甲中 $\alpha(\text{SO}_2)$ 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 N_2 、 H_2 的浓度
使用催化剂 降低温度 增大压强 增大 N_2 、 H_2 的浓度
(3) 材料、设备 动力 活性 NH_3 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, $300\text{ }^\circ\text{C}$ 时 $C_2H_4(g)$ 的质量分数接近于 0, 而温度升高, $C_2H_4(g)$ 的质量分数增大, 故选择 $300\text{ }^\circ\text{C}$; 由图乙可知, 压强增大, $C_2H_4(g)$ 的质量分数减小, $C_3H_6(g)$ 的质量分数增大, 故选 0.5 MPa , 因此控制反应条件为 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 、 0.5 MPa 。(2) 温度越低, 反应速率越慢, 由图甲可知, $300\text{ }^\circ\text{C}$ 时反应速率慢; 温度升高, $C_2H_4(g)$ 的质量分数增大, $700\text{ }^\circ\text{C}$ 的副反应的转化率大于丁烯转化成丙烯的转化率。而 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 时, $C_3H_6(g)$ 的质量分数达最大值, 且 $C_2H_4(g)$ 的质量分数在 10% 左右, 产物中 $C_3H_6(g)$ 的含量较高, 故 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 更合适。
答案: (1) C (2) $300\text{ }^\circ\text{C}$ 反应速率慢, $700\text{ }^\circ\text{C}$ 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, $\Delta S > 0$ 、 $\Delta H < 0$, 则 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$, 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 O_2 中燃烧生成 CO_2 为放热反应, 则二氧化碳分解生成 CO 和 O_2 的反应为吸热反应, $\Delta H > 0$, 根据化学方程式可知, 反应后气体的化学计量数之和增加, $\Delta S > 0$, 故低温下 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S > 0$, 反应不能自发进行。(2) $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$ 时反应自发进行, 通过化学方程式可知常温下 $\Delta S < 0$, 常温下反应能够自发进行, 则 $\Delta H < 0$ 。(3) ①根据 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$ 时反应自发进行, 已知 $\Delta H > 0$, $\Delta S > 0$, 则常温下不能自发进行; ②该反应的 $\Delta H > 0$, $\Delta S > 0$, 高温条件下能使 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$, 而常温条件下 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S > 0$, 则

该反应中温度能成为决定反应进行方向的因素。
(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 $\Delta S > 0$ 。

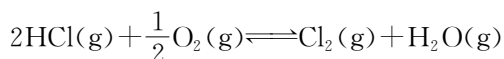
答案: (1) $>$ $>$ 不能 (2) $<$ (3) ①不能

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 $C_6H_5CH=CH_2$ 的反应为主反应, 则 $C_6H_5CH=CH_2$ 的选择性最高, 曲线 a 代表 $C_6H_5CH=CH_2$, 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: (1) 反应 $2HCl(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightleftharpoons Cl_2(g) + H_2O(g)$ 前后的气体分子数目在减少, 所以该反应的 $\Delta S < 0$, 为放热反应, 由于在流速较低时的转化率视为平衡转化率, 所以在流速低的时候, 温度越高, HCl 的转化率越小, 故 T_1 代表的温度为 $440\text{ }^\circ\text{C}$, T_3 为 $360\text{ }^\circ\text{C}$ 。(2) A. 增大 HCl 的流速, 由图像可知, HCl 的转化率在减小, 不符合题意; B. M 点对应温度为 $360\text{ }^\circ\text{C}$, 由图像可知, 升高温度, HCl 的转化率增大, 符合题意; C. 增大 $n(HCl):n(O_2)$, HCl 的转化率减小, 不符合题意; D. 使用高效催化剂, 可以增加该温度下的反应速率, 使单位时间内 HCl 的转化率增加, 符合题意; 故选 BD。
(3) 图中在较高流速下, T_3 温度下 HCl 的转化率低于温度较高的 T_1 和 T_2 , 主要是流速过快, 反应物分子来不及在催化剂表面接触而发生反应, 导致转化率下降, 同时, T_3 温度低, 反应速率低, 故单位时间内氯化氢的转化率低。(4) 由图像可知, N 点 HCl 的平衡转化率为 80% , 设起始 $n(HCl) = n(O_2) = 4\text{ mol}$, 可列出三段式。



起始量/mol	4	4	0	0
变化量/mol	3.2	0.8	1.6	1.6
平衡量/mol	0.8	3.2	1.6	1.6

$$\text{则 } K = \frac{\frac{1.6}{7.2} \times \frac{1.6}{7.2}}{\left(\frac{0.8}{7.2}\right)^2 \times \left(\frac{3.2}{7.2}\right)^{\frac{1}{2}}} = 6.$$

答案: (1) < 360 (2) BD (3) 流速过快, 反应物分子来不及在催化剂表面接触发生反应, 导致转化率下降, 同时, T_3 温度低, 反应速率较小, 故单位时间内氯化氢的转化率低 (4) 6

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) $\frac{p^2(\text{H}_2)}{p(\text{CH}_4) \cdot p_{\text{O}_2}}$ (3) A 点对应

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

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

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

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

环节二

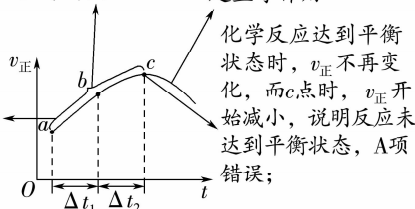
对点练习

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



化学反应达到平衡状态时, $v_{\text{正}}$ 不再变化, 而 c 点时, $v_{\text{正}}$ 开始减小, 说明反应未达到平衡状态, A 项错误;

随着反应的进行, 反应物浓度逐渐减小, 则反应物 SO_2 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) 由题意可知, 乙烷氧化为乙烯的反应为 $2\text{C}_2\text{H}_6(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$, 由盖斯定律可知, 反应② $\times 2$ - 反应① = 反应④, 则反应④的 $\Delta H = (-282 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \times 2 - (-354 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = -210 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 反应的热化学方程式为 $2\text{C}_2\text{H}_6(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$

$\Delta H = -210 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; 该反应是熵增的放热反应, 任何条件下, 反应 $\Delta H - T\Delta S$ 均小于 0, 能自发进行。(2) 由题图可知, 甲烷偶联生成乙烯起始反应时, 乙烷的选择性大于乙烯的选择性, 说明第一步反应的产物为乙烷。(3) 由题图可知, $n(\text{CH}_4) : n(\text{O}_2)$ 为 2~3 时, 乙烯的选择性远大于乙烷的选择性, 而 $n(\text{CH}_4) : n(\text{O}_2)$ 为 3~4 时, 乙烯的选择性与乙烷的选择性相差不大, 且 $n(\text{CH}_4) : n(\text{O}_2)$ 为 2~3 时 CH_4 的转化率大, 所以甲烷氧化偶联制乙烯时 $n(\text{CH}_4) : n(\text{O}_2)$ 为 2~3 时更优。(4) 由题意

可知, 反应起始时 $\lg v_0 = \frac{1}{2} \lg p_0 + 1.1$ ①, 随着反应进行, 当 C_2H_4 的生成速率 v 降低到其初始生成速率 v_0 的 $\frac{3}{4}$ 时 $\lg \frac{3v_0}{4} = \frac{1}{2} \lg p + 1.1$ ②, 联立方程

解得氧气的分压 $p = \frac{9p_0}{16}$ 。(5) 设起始甲烷、氧气的物质的量依次为 3.5 mol、1 mol, 平衡时 CH_4 的转化率为 30%, 乙烷和乙烯的选择性均为 40%, 则平衡时甲烷、乙烷和乙烯的物质的量为 3.5 mol - 3.5 mol $\times$ 30% = 2.45 mol、3.5 mol $\times$ 30% $\times$ 40% $\times$ $\frac{1}{2}$

= 0.21 mol、3.5 mol $\times$ 30% $\times$ 40% $\times$ $\frac{1}{2}$ = 0.21 mol, 由碳原子个数守恒可知, 二氧化碳的物质的量为 3.5 mol - 2.45 mol - 0.21 mol $\times$ 2 - 0.21 mol $\times$ 2 = 0.21 mol, 由氢原子个数守恒可知, $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 的物质的量为 $\frac{3.5 \text{ mol} \times 4 - 2.45 \text{ mol} \times 4 - 0.21 \text{ mol} \times 6 - 0.21 \text{ mol} \times 4}{2}$

= 1.05 mol, 由氧原子个数守恒可知, 氧气的物质的量为 $\frac{1 \text{ mol} \times 2 - 0.21 \text{ mol} \times 2 - 1.05 \text{ mol}}{2}$ =

0.265 mol, 则平衡时混合气体的总物质的量为 4.395 mol, 由物质的量之比等于压强之比可知, 平衡时气体压强为 $\frac{4.395 \text{ mol} \times 450 \text{ kPa}}{4.5 \text{ mol}}$ =

439.5 kPa, 则反应④的平衡常数 $K_p =$

$$\frac{\left(\frac{0.21 \times 439.5 \text{ kPa}}{4.395}\right)^2 \times \left(\frac{1.05 \times 439.5 \text{ kPa}}{4.395}\right)^2}{\left(\frac{0.21 \times 439.5 \text{ kPa}}{4.395}\right)^2 \times \left(\frac{0.265 \times 439.5 \text{ kPa}}{4.395}\right)^2}$$

≈416。

答案: (1) $2\text{C}_2\text{H}_6(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ $\Delta H = -210 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} > \text{能}$

(2) C_2H_6

(3) 2~3 $n(\text{CH}_4) : n(\text{O}_2)$ 为 2~3 时, 乙烯的选择性远大于乙烷的选择性, 而 $n(\text{CH}_4) : n(\text{O}_2)$ 为 3~4 时, 乙烯的选择性与乙烷的选择性相差不大, 且 $n(\text{CH}_4) : n(\text{O}_2)$ 为 2~3 时 CH_4 的转化率大

(4) $\frac{9p_0}{16}$ (5) 416

[真题感悟·明确考向]

1. B [由题图可知, T_1 比 T_2 反应速率快, 则 $T_1 > T_2$; T_1 温度下达到平衡时反应物的物质的量分数低于 T_2 温度下平衡时反应物的物质的量分数; 由于起始 CO_2 与 H_2 的物质的量之比为 1:1, 则达到平衡时 CO_2 和 H_2 的物质的量分数相等。A. 根据分析, T_1 比 T_2 反应速率快, 反应速率常数与温度有关, 结合反应速率方程知 $k_1 > k_2$, A 项错误; B. 反

应的速率方程为 $v = kc^{0.5}(\text{H}_2)c(\text{CO}_2)$, 则 $\frac{v(T_1)}{v(T_2)} =$

$\frac{k_1 c^{0.5}(\text{H}_2)_1 c(\text{CO}_2)_1}{k_2 c^{0.5}(\text{H}_2)_2 c(\text{CO}_2)_2}$, T_1 温度下达到平衡时反应物

的物质的量分数低于 T_2 温度下平衡时反应物的物

质的量分数, 则 $\frac{v(T_1)}{v(T_2)} < \frac{k_1}{k_2}$, B 项正确; C. 温度不

变, 仅改变体系初始压强, 虽然平衡不移动, 但反应物的浓度改变, 反应速率改变, 反应达到平衡的时间改变, 反应物物质的量分数随时间变化的曲线变化, C 项错误; D. T_2 温度下, 改变初始投料比, 相当于改变某一反应物的浓度, 达到平衡时 H_2 和 CO_2 的物质的量分数不可能相等, 故不能使平衡时各组分物质的量分数与 T_1 温度时相同, D 项错误。]

2. D [根据主副反应产物可知曲线 a 或曲线 b 表示 $\delta(\text{CH}_3\text{COOH})$, 曲线 c 或曲线 d 表示 $\delta(\text{CH}_3\text{COOCH}_3)$, 投料比 x 代表 $\frac{n(\text{CO})}{n(\text{CH}_3\text{OH})}$, 故 A 错误, B 错误; 根据分析可知, 曲线 a 或曲线 b 表示 $\delta(\text{CH}_3\text{COOH})$, 当同一投料比时, 观察图像可知 T_2 时 $\delta(\text{CH}_3\text{COOH})$ 大于 T_1 时 $\delta(\text{CH}_3\text{COOH})$, 而 $T_2 > T_1$ 可知, 温度越高则 $\delta(\text{CH}_3\text{COOH})$ 越大, 说明温度升高主反应正向移动, $\Delta H_1 > 0$; 曲线 c 或曲线 d 表示 $\delta(\text{CH}_3\text{COOCH}_3)$, 当同一投料比时, 观察可知 T_1 时 $\delta(\text{CH}_3\text{COOCH}_3)$ 大于 T_2 时 $\delta(\text{CH}_3\text{COOCH}_3)$, 而 $T_2 > T_1$ 可知, 温度越高则

$\delta(\text{CH}_3\text{COOCH}_3)$ 越小, 说明温度升高副反应逆向移动, $\Delta H_2 < 0$, 故 C 错误; 副反应 $\Delta H_2 < 0$, 且 $T_N > T_M = T_L$, 升高温度平衡逆向移动, $K(L) = K(M) > K(N)$, 故 D 正确。]

3. 解析: (1) 根据反应热 ΔH 与活化能 $E_{\text{正}}$ 、 $E_{\text{逆}}$ 的关系为 $\Delta H = \text{正反应活化能} - \text{逆反应活化能}$ 可知, 该反应的 $E_{\text{逆}} = E_{\text{正}} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - \Delta H = (E_{\text{正}} + 67.59) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。(2) 该反应的正反应为气体体积减小的放热反应, 因此反应正向进行程度越大, 平衡时容器内压强越小, Δp 越大。从 T_3 到 T_1 , Δp 增大, 说明反应正向进行程度逐渐增大, 已知正反应为放热反应, 则温度由 T_3 到 T_1 逐渐降低, 即 $T_3 > T_2 > T_1$ 。由题图甲中 M 点可知, 进料比为 $n(\text{SO}_2) : n(\text{Cl}_2) = 2$, 平衡时 $\Delta p = 60 \text{ kPa}$, 已知恒温恒容情况下, 容器内气体物质的量之比等于压强之比, 可据此列出三段式。

	$\text{SO}_2(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{SO}_2\text{Cl}_2(\text{g}) \quad \Delta p$		
起始压	160	80	0
强/kPa			
变化压	60	60	60
强/kPa			
平衡压	100	20	60
强/kPa			

可计算得 $\alpha(\text{Cl}_2) = \frac{60 \text{ kPa}}{80 \text{ kPa}} \times 100\% = 75\%$, $K_p =$

$\frac{p(\text{SO}_2\text{Cl}_2)}{p(\text{SO}_2) \cdot p(\text{Cl}_2)} = \frac{60}{100 \times 20} = 0.03$ 。(3) 由题图甲

中 M 点可知, 进料比为 2 时, $\Delta p = 60 \text{ kPa}$, 结合三段式, 以及 T_1 时化学平衡常数可知, 进料比为 0.5 时, Δp 也为 60 kPa, 曲线 D 上存在 (0.5, 60)。

答案: (1) $E_{\text{正}} + 67.59$ (2) $T_3 > T_2 > T_1$ 该可逆反应的正反应放热, 且气体分子数减少, 反应正向进行时, 容器内压强减小, 从 T_3 到 T_1 , 平衡时 Δp 增大, 说明反应正向进行程度逐渐增大, 对应温度逐渐降低 75% 0.03 (3) D

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]

- 相等 2. = ≠ (1) 最大 0 (2) > (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, $c(\text{NH}_4^+)$ 增大, 平衡向逆反应方向移动, $c(\text{OH}^-)$ 减小, ① 不符合题意; 硫酸中的 H^+ 与 OH^- 反应, 使 $c(\text{OH}^-)$ 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, $c(\text{OH}^-)$ 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, $c(\text{OH}^-)$ 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 $c(\text{OH}^-)$ 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 $c(\text{H}^+):b>a>c$,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, $c(\text{H}^+)$ 增大,pH 偏小。]

知识点二

[必备知识梳理]

$$1. (1) \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{A}^-)}{c(\text{HA})} \quad \frac{c(\text{OH}^-) \cdot c(\text{B}^+)}{c(\text{BOH})}$$

$$\frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{HA}^-)}{c(\text{H}_2\text{A})} \quad \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{A}^{2-})}{c(\text{HA}^-)} \quad (2) \text{越易} \quad \text{越}$$

强 (3) 温度 吸热 增大 $\gg \gg$ 一

基础自测

(1)× (2)× (3)× (4)× (5)✓

[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 $K_a =$

$$\frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{CH}_3\text{COO}^-)}{c(\text{CH}_3\text{COOH})} = \frac{2 \times 10^{-7}}{0.1V-20} \circ$$

(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 $c = \frac{a}{200b} \circ$

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

$$\frac{a}{2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} - b \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = (\frac{a}{2} - b) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1},$$

$$c(\text{H}^+) = 1 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, K_a = \frac{b \times 10^{-7}}{\frac{a}{2} - b}$$

$$= \frac{2b \times 10^{-7}}{a - 2b} \circ$$

答案:(1) $\frac{2 \times 10^{-7}}{0.1V-20}$ (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 $\frac{c^2(\text{HC}_2\text{O}_4^-)}{c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) \cdot c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})} = \frac{K_{a1}}{K_{a2}} =$

$$\frac{10^{-1.2}}{10^{-4.2}} = 10^3 = 1\,000 \circ$$

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 [$\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4^{2-}$ 水解生成等物质的量浓度的 $\text{B}(\text{OH})_3$ 和 $\text{Na}[\text{B}(\text{OH})_4]$,由于 $\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4^{2-}$ 水解不完全,故 $c(\text{Na}^+) \neq c[\text{B}(\text{OH})_3]$,A 错误;根据已知反应,硼酸水溶液中的 H^+ 是由水提供的,B 正确;25 °C 时, $K_a = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c[\text{B}(\text{OH})_4^-]}{c[\text{B}(\text{OH})_3]} = 5.8 \times$

$$10^{-10}, c(\text{H}^+) = \sqrt{K_a \times c[\text{B}(\text{OH})_3]} =$$

$$\sqrt{5.8 \times 10^{-12}} = \sqrt{5.8} \times 10^{-6}, \text{因 } \lg \sqrt{5.8} \approx 0.38,$$

$\text{pH} \approx 6 - 0.38 \approx 5.62$,C 错误; $\text{B}(\text{OH})_3$ 的电离平衡常数 $K_a = 5.8 \times 10^{-10}$, $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 的水解平衡常数

$$K_h = \frac{K_w}{K_a} = \frac{10^{-14}}{5.8 \times 10^{-10}} = \frac{1}{5.8} \times 10^{-4}, \text{水解程度大于}$$

电离程度,溶液显碱性,D 错误。]

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 $10^{-7} \frac{[c_{\text{总}}(\text{HA}) - c(\text{HA})]}{c(\text{HA})} = 1.0 \times 10^{-3}$, $c_{\text{总}}(\text{HA}) = (10^4 + 1)c(\text{HA})$, 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. 解析: (2) 根据曲线图可知, 当 $\frac{n(\text{HB})}{n_0(\text{KIn})} = 1.0$ 时, 设此时转化的物质的量浓度为 $y \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 初始 $c_0(\text{KIn}) = c_0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 初始 $c(\text{HB}) = c_0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 可列出三段式如下:

	In^-	$+$	HB	$\rightleftharpoons$	B^-	$+$	HIn
起始浓度/ ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	c_0		c_0		0		0
转化浓度/ ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	y		y		y		y
平衡浓度/ ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	$c_0 - y$		$c_0 - y$		y		y

此时 $\frac{c_{\text{平}}(\text{In}^-)}{c_{\text{平}}(\text{HIn})} < 1.0$, 即 $\frac{c_0 - y}{y} < 1.0$, 则 $y > 0.5c_0$,

则平衡常数 $K_2 = \frac{K_a(\text{HB})}{K(\text{HIn})} > K_1$, 则 $K_a(\text{HB}) > K_a(\text{HA})$; 由于 $y > 0.5c_0$, 则 $K_2 = \frac{K_a(\text{HB})}{K(\text{HIn})} > 1$, $K_a(\text{HB}) > K_a(\text{HIn})$ 。

答案: (1) 解: 由曲线图可知, 当 $\frac{n(\text{HA})}{n_0(\text{KIn})} = 1.0$ 时, $\frac{c_{\text{平}}(\text{In}^-)}{c_{\text{平}}(\text{HIn})} = 3.0$, 设初始 $c_0(\text{KIn}) = c_0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则初始 $c(\text{HA}) = c_0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 转化的物质的量浓度为 $x \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 可列出三段式如下:

	In^-	$+$	HA	$\rightleftharpoons$	A^-	$+$	HIn
起始浓度/ ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	c_0		c_0		0		0
转化浓度/ ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	x		x		x		x
平衡浓度/ ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	$c_0 - x$		$c_0 - x$		x		x

由 $\frac{c_{\text{平}}(\text{In}^-)}{c_{\text{平}}(\text{HIn})} = 3.0$, 即 $\frac{c_0 - x}{x} = 3.0$, 解得 $x = 0.25c_0$,

则该反应的平衡常数 $K_1 = \frac{c(\text{A}^-) \cdot c(\text{HIn})}{c(\text{In}^-) \cdot c(\text{HA})} =$

$$\frac{c(\text{A}^-) \cdot c(\text{HIn}) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{In}^-) \cdot c(\text{HA}) \cdot c(\text{H}^+)} = \frac{K_a(\text{HA})}{K_a(\text{HIn})} = \frac{0.25c_0 \times 0.25c_0}{0.75c_0 \times 0.75c_0} = \frac{K_a(\text{HA})}{3.6 \times 10^{-20}},$$

解得 $K_a(\text{HA}) = 4.0 \times 10^{-21}$ 。

(2) $>$

[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) $\times$ (2) $\times$ (3) $\times$ (4) $\times$ (5) $\checkmark$

[关键能力训练]

1. (1) $1 \times 10^{-12} \text{ mol/L}$ $1 \times 10^{-12} \text{ mol/L}$ (2) $1 \times 10^{-10} \text{ mol/L}$ $1 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ (3) $1 \times 10^{-10} \text{ mol/L}$ $1 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ (4) 4 或 10 4 或 10 (5) $1 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 或 $1 \times 10^{-10} \text{ mol/L}$

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

$$\bar{V} = (15.00 \text{ mL} + 15.05 \text{ mL} + 14.95 \text{ mL}) \times \frac{1}{3} = 15.00 \text{ mL}, n(\text{CH}_3\text{COOH}) = 15.00 \times 10^{-3} \text{ L} \times 0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 1.500 \times 10^{-3} \text{ mol}, \text{则 } 100 \text{ mL} \text{ 该白醋中 } \text{CH}_3\text{COOH} \text{ 的质量为 } \frac{1.500 \times 10^{-3} \times 60}{10 \times \frac{20}{100}}$$

$\times 100 \text{ g} = 4.5 \text{ g}$, 总酸度为 $4.5 \text{ g}/100 \text{ mL}$

(5) ①②⑤⑥

[真题感悟·明确考向]

[真题感悟]

1. D [根据题意可知图像中随 HCOOH 溶液的加入 $c(\text{OH}^-)$ 减小, $c(\text{HCOO}^-)$ 增大。M 点为 $c(\text{OH}^-) = c(\text{HCOO}^-)$, N 点为恰好反应点, 溶质为 HCOONa。A. M 点有 OH^- 剩余, 抑制水的电离, 故水的电离程度: $M < N$, 正确; B. 根据电荷守恒知, $c(\text{HCOO}^-) + c(\text{OH}^-) = c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+)$, 又因 M 点 $c(\text{OH}^-) = c(\text{HCOO}^-)$, 故 $2c(\text{OH}^-) = c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+)$, 正确; C. $V(\text{HCOOH}) = 10 \text{ mL}$ 时, 根据电荷守恒知, $c(\text{HCOO}^-) + c(\text{OH}^-) = c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+)$, 根据元素守恒知, $c(\text{Na}^+) = 2[c(\text{HCOO}^-) + c(\text{HCOOH})]$, 故 $c(\text{OH}^-) = c(\text{H}^+) + 2c(\text{HCOOH}) + c(\text{HCOO}^-)$, 正确; D. N 点时溶质为 HCOONa, HCOO^- 水解, 故 $c(\text{Na}^+) > c(\text{HCOO}^-) > c(\text{OH}^-) > c(\text{HCOOH}) > c(\text{H}^+)$, 错误。]

2. D

3. 解析: (2) 根据关系式 $\text{HCl} \sim \text{NaOH}$ 可知 $c(\text{HCl}) = \frac{0.5000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 22.00 \times 10^{-3} \text{ L}}{20.00 \times 10^{-3} \text{ L}} = 0.5500 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

答案: (1) AD (2) 0.550 0

[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]

1. 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。]
 2. 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]

1. 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:

$$2\text{FeO}_4^{2-} \sim 2\text{CrO}_4^{2-} \sim \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \sim 6\text{Fe}^{2+}$$

$$\frac{2}{n} \quad \frac{6}{V_3 \times 10^{-3} \text{ L} \times c \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}$$

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

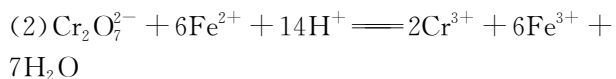
中高铁酸钾的质量分数为 $\frac{V_1 \text{ mL}}{V_2 \text{ mL}} \times$

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

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

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) 酸性



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

(4) 偏大

2. 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 $c(\text{Cl}^-) = c(\text{Ag}^+) = 1.34 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $K_{\text{sp}}(\text{AgCl}) = (1.34 \times 10^{-6})^2 \approx 1.8 \times 10^{-12}$ 。

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]

1. 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, 利用“燃烧—碘酸钾滴定法”测定钢铁中硫含量的实验中, 将氧气经干燥、净化后通入管式炉中, 将钢铁中硫氧化为 SO_2 , 然后将生成的 SO_2 导入碘液中吸收, 通过消耗 KIO_3 碱性标准溶液的体积来测定钢铁中硫的含量。

(1) 取 20.00 mL $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KIO}_3$ 的碱性溶液和一定量的 KI 固体, 配制 1 000 mL KIO_3 碱性标准溶液 (稀释了 50 倍后 KIO_3 的浓度为 $0.002000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), 需要用碱式滴定管或移液管量取 20.00 mL $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KIO}_3$ 的碱性溶液, 需要用一定精确度的天平称量一定质量的 KI 固体, 需要在烧杯中溶解 KI 固体, 溶解时要用玻璃棒搅拌, 需要用 1 000 mL 容量瓶配制标准溶液, 需要用胶头滴管定容, 因此, 必须用到的是 A、D。

(2) 装置 B 和 C 的作用是充分干燥 O_2 , 浓硫酸具有吸水性, 常用于干燥某些气体, 因此 B 中的试剂为浓硫酸。装置 F 中通气管末端多孔玻璃泡内置一密度小于水的磨砂浮子, 其目的是防止倒吸, 因为磨砂浮子的密度小于水, 若球泡内水面上升, 磨砂浮子也随之上升, 磨砂浮子可以作为一个磨砂玻璃塞将导气管的出气口堵塞上, 从而防止倒吸。

(3) 该滴定实验是利用半滴标准溶液来指示滴定终点的, 因此, 该滴定实验达到终点的现象是当加入最后半滴 KIO_3 碱性标准溶液后, 溶液由无色突变为蓝色且 30 s 内不变色; 由 S 元素守恒及 $\text{SO}_2 + \text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{HI}$ 、 $\text{KIO}_3 + 5\text{KI} + 6\text{HCl} = 3\text{I}_2 + 6\text{KCl} + 3\text{H}_2\text{O}$ 可得关系式 $3\text{S} \sim 3\text{SO}_2 \sim$

$3\text{I}_2 \sim \text{KIO}_3$, 若滴定消耗 KIO_3 碱性标准溶液 $V \text{ mL}$, 则 $n(\text{KIO}_3) = V \times 10^{-3} \text{ L} \times 0.002\,000\,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 2.000\,0 \times 10^{-6} V \text{ mol}$, $n(\text{S}) = 3n(\text{KIO}_3) = 3 \times 2.000\,0 \times 10^{-6} V \text{ mol} = 6.000\,0 \times 10^{-6} V \text{ mol}$, 样品中硫元素的质量分数是 $\frac{6.000\,0 \times 10^{-6} V \text{ mol} \times 32 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{a \times 10^{-3} \text{ g}} \times 100\% = \frac{19.200V}{a}\%$ 。

(4) 若装置 D 中瓷舟未加盖, 燃烧时产生粉尘中含有铁的氧化物, 铁的氧化物能催化 SO_2 的氧化反应从而促进 SO_3 的生成, 因此, 粉尘在该过程中的作用是作催化剂; 若装置 E 冷却气体不充分, 则通入 F 的气体温度过高, 可能导致部分 I_2 升华, 这样就要消耗更多 KIO_3 碱性标准溶液, 从而可能导致测定结果偏大; 若滴定过程中, 有少量 IO_3^- 不经 I_2 直接将 SO_2 氧化成 H_2SO_4 , 从得失电子守恒的角度分析, IO_3^- 得到 e^- 被还原为 I^- , 仍能得到关系式: $3\text{S} \sim 3\text{SO}_2 \sim \text{KIO}_3$, 测定结果会不变。

答案: (1) AD

(2) 浓硫酸 防止倒吸

(3) 当加入最后半滴 KIO_3 碱性标准溶液后, 溶液由无色突变为蓝色且 30 s 内不变色 $\frac{19.200V}{a}\%$

(4) 作催化剂 通入 F 的气体温度过高, 导致部分 I_2 升华, 从而消耗更多的 KIO_3 碱性标准溶液 不变

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

[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) $\checkmark$ (2) $\times$ (3) $\times$ (4) $\times$ (5) $\checkmark$ (6) $\checkmark$

[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 $\cdot \text{L}^{-1}$ 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 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) 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, $\text{pH}: \text{②}<\text{③}<\text{①}<\text{④}$,错误;B 项,溶液中 $c(\text{H}^+): \text{④}<\text{①}<\text{③}<\text{②}$,错误;D 项, $c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}): \text{②}<\text{③}<\text{①}<\text{④}$,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. B [A. Na_2S 溶液中只有 5 种离子,分别是 H^+ 、 Na^+ 、 OH^- 、 HS^- 、 S^{2-} ,溶液是电中性的,存在电荷守恒,可表示为 $c(\text{H}^+)+c(\text{Na}^+)=c(\text{OH}^-)+c(\text{HS}^-)+2c(\text{S}^{2-})$,正确;B. $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{S}$ 溶液中, S^{2-} 水解使溶液呈碱性,其水解常数 $K_h=\frac{c(\text{OH}^-) \cdot c(\text{HS}^-)}{c(\text{S}^{2-})}=\frac{K_w}{K_{a2}}=\frac{10^{-14}}{10^{-12.9}}=10^{-1.1}$,根据硫元素守恒可知 $c(\text{HS}^-)<10^{-1.1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,所以 $\frac{c(\text{OH}^-)}{c(\text{S}^{2-})}>1$,则 $c(\text{OH}^-)>c(\text{S}^{2-})$,不正确;C. $K_{\text{sp}}(\text{FeS})$ 远远大于 $K_{\text{sp}}(\text{CdS})$,向 $c(\text{Cd}^{2+})=0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液中加入 FeS 时,可以发生沉淀的转化,该反应的平衡常数 $K=\frac{K_{\text{sp}}(\text{FeS})}{K_{\text{sp}}(\text{CdS})}=\frac{10^{-17.20}}{10^{-26.10}}=10^{8.9}>10^5$,因此该反应可以完全进行,CdS 的饱和溶液中 $c(\text{Cd}^{2+})=\sqrt{10^{-26.10}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}=10^{-13.05} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,若加入足量 FeS 时可使 $c(\text{Cd}^{2+})<10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,正确;D. $\text{Cd}^{2+}+\text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{CdS}+2\text{H}^+$ 的平衡常数 $K=\frac{c^2(\text{H}^+)}{c(\text{Cd}^{2+}) \cdot c(\text{H}_2\text{S})}=\frac{K_{a1} \cdot K_{a2}}{K_{\text{sp}}(\text{CdS})}=\frac{10^{-6.97} \times 10^{-12.90}}{10^{-26.10}}=10^{6.23}>10^5$,该反应可以完全进行,因此,当向 $c(\text{Cd}^{2+})=0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液中通入 H_2S 气体至饱和, Cd^{2+} 可以完全沉淀,所得溶液中 $c(\text{H}^+)>c(\text{Cd}^{2+})$,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 $\text{HCO}_3^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3$, 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, $K = \frac{c(\text{NH}_4^+) \cdot c(\text{CO}_3^{2-})}{c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) \cdot c(\text{HCO}_3^-)} = \frac{c(\text{NH}_4^+) \cdot c(\text{OH}^-)}{c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})} \times \frac{c(\text{CO}_3^{2-}) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{HCO}_3^-)} \times \frac{1}{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{OH}^-)} = \frac{K_{a2}(\text{H}_2\text{CO}_3) \cdot K_b(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})}{K_w} = \frac{10^{-10.2} \times 10^{-4.7}}{10^{-14}} = 10^{-0.9}$, 则 $\lg K = -0.9$, 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 H_3N^+

CH_2COOH ; 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中加入盐酸, 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 $\text{pH} = 0$, $c(\text{H}^+) = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $-\lg c(\text{HR}^-) = 4$, $c(\text{HR}^-) = 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{H}_2\text{R}) = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $K_{a1} = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{HR}^-)}{c(\text{H}_2\text{R})} = \frac{1 \times 10^{-4}}{0.1} = 1 \times 10^{-3}$, 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 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, $K_{a1} = 10^{-2.6}$, $K_{a2} = 10^{-6.6}$ 。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. C [在溶液中存在平衡: $\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$ ①, $\text{Ag}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^- \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOAg}(\text{aq})$ ②, Ag^+ 的水解平衡: $\text{Ag}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{AgOH} + \text{H}^+$ ③, 随着 pH 的增大, $c(\text{H}^+)$ 减小, $\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$ 的平衡正向移动, CH_3COOH 的物质的量分数减小, CH_3COO^- 的物质的量分数增大, $c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$ 增大, $\text{Ag}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^- \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOAg}(\text{aq})$ 的平衡正向移动, $c(\text{CH}_3\text{COOAg})$ 增大, 但当 pH 增大至一定程度时, 由于 $c(\text{OH}^-)$ 较大, Ag^+ 部分转化为沉淀, $c(\text{Ag}^+)$ 减小, $\text{Ag}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^- \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOAg}(\text{aq})$ 的平衡逆向移动, $c(\text{CH}_3\text{COOAg})$ 减小, $c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$ 增大, 故曲线 I 表示 CH_3COOH 的物质的量分数随 pH 变化的关系, 曲线 II 表示 CH_3COO^- 的物质的量分数随 pH 变化的关系, 曲线 III 表示 CH_3COOAg 随 pH 变化的关系。根据分析, 曲线 II 表示 CH_3COO^- 的变化情况, A 项错误; 由题图可知, 当 $c(\text{CH}_3\text{COOH}) = c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$ 时 (即曲线 I 和曲线 II 的交点), 溶液的 $\text{pH} = m$, 则 CH_3COOH 的电离平衡常数 $K_a = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{CH}_3\text{COO}^-)}{c(\text{CH}_3\text{COOH})} = 10^{-m}$, B 项错误; $\text{pH} = n$ 时, $\frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{CH}_3\text{COO}^-)}{c(\text{CH}_3\text{COOH})} = 10^{-m}$, $c(\text{CH}_3\text{COO}^-) = \frac{10^{-m} c(\text{CH}_3\text{COOH})}{c(\text{H}^+)} = 10^{n-m} c(\text{CH}_3\text{COOH})$, $\text{Ag}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^- \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOAg}(\text{aq})$ 的 $K = \frac{c(\text{CH}_3\text{COOAg})}{c(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{CH}_3\text{COO}^-)}$, $c(\text{Ag}^+) = \frac{c(\text{CH}_3\text{COOAg})}{K c(\text{CH}_3\text{COO}^-)}$, 由题图可知 $\text{pH} = n$ 时,

$c(\text{CH}_3\text{COOH}) = c(\text{CH}_3\text{COOAg})$, 代入整理得 $c(\text{Ag}^+) = \frac{10^{m-n}}{K} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, C 项正确; 根据元素守恒, $\text{pH} = 10$ 时溶液中 $c(\text{Ag}^+) + c(\text{CH}_3\text{COOAg}) + c(\text{AgOH}) = 0.08 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, D 项错误。]

2. 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 $K_{a1} \gg K_{a2}$, $K_{sp}(\text{NiS}) > K_{sp}(\text{CdS})$, 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 $K_{sp}(\text{CdS}) = 10^{-13} \times 10^{-13} = 10^{-26}$, 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 $K_{a1}(\text{H}_2\text{S}) = \frac{10^{-4.2} \times 10^{-3.9}}{0.1} = 10^{-7.1}$, C 错误; 根据 $K_{a1}(\text{H}_2\text{S})$, 求出 $\text{pH} = 4.9$ 时 $c(\text{HS}^-) = \frac{K_{a1} \cdot c(\text{H}_2\text{S})}{c(\text{H}^+)} = \frac{10^{-7.1} \times 0.1}{10^{-4.9}} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} = 10^{-3.2} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 结合坐标点 (4.9, 13.0), 代入 $K_{a2}(\text{H}_2\text{S}) = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{S}^{2-})}{c(\text{HS}^-)} = \frac{10^{-4.9} \times 10^{-13}}{10^{-3.2}} = 10^{-14.7}$, D 正确。]

[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. 解析: 高炉渣(主要成分为 CaO 、 MgO 、 Al_2O_3 和 SiO_2 等)加入 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 在 400°C 下焙烧, 生成硫酸钙、硫酸镁、硫酸铝, 同时产生气体, 该气体与烟气(CO_2 和水蒸气)反应, 生成 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, 所以该气体为 NH_3 ; “焙烧”产物经过“水浸 1”, 然后过滤, 滤渣为 CaSO_4 以及未反应的 SiO_2 , 滤液溶质主要为硫酸镁、硫酸铝及硫酸铵; 滤液浓缩结晶, 析出 $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, 剩余富镁溶液; “滤渣”加入 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, 经“水浸 2”, “滤渣”中的 CaSO_4 会转化为更难溶的碳酸钙。(3)“水浸 2”中主要反应为硫酸钙与碳酸铵生成更难溶的碳酸钙, 化学方程

考点二

[关键能力训练]

1. A [因为 a 点和 b 点都在 CuS 的沉淀溶解平衡曲线上, 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 [硫化氢的两步电离方程式为 $\text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{HS}^- + \text{H}^+$, $\text{HS}^- \rightleftharpoons \text{S}^{2-} + \text{H}^+$; 随着 pH 增大, H_2S 逐渐转化为 HS^- , 再转化为 S^{2-} , 所以图 1 中 ① 表示 H_2S , ② 表示 HS^- , ③ 表示 S^{2-} ; 由图像交点可得 $\text{pH} = 6.97$ 时, $c(\text{H}_2\text{S}) = c(\text{HS}^-)$, $\text{pH} = 12.90$ 时, $c(\text{S}^{2-}) = c(\text{HS}^-)$, 则电离平衡常数 $K_{\text{a1}} = \frac{c(\text{HS}^-) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{H}_2\text{S})} = 10^{-6.97}$, $K_{\text{a2}} = \frac{c(\text{S}^{2-}) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{HS}^-)} = 10^{-12.9}$; 由图 2 中 P 点可知 $\text{pH} = 8.94$ 时, $K_{\text{a1}} = \frac{c(\text{HS}^-) \cdot 10^{-8.94}}{c(\text{H}_2\text{S})} = 10^{-6.97}$, $K_{\text{a2}} = \frac{c(\text{S}^{2-}) \cdot 10^{-8.94}}{c(\text{HS}^-)} = 10^{-12.9}$, 两式相乘得 $\frac{c(\text{S}^{2-})}{c(\text{H}_2\text{S})} = 10^{-1.99}$, H_2S 饱和

溶液浓度为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 由于电离程度非常小, 所以 $c(\text{H}_2\text{S}) \approx 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则 $c(\text{S}^{2-}) = 10^{-2.99} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 且 $-\lg c(\text{金属离子}) = 23.11$, $c(\text{金属离子}) = 10^{-23.11} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 可求得 $K_{\text{sp}}(\text{M}_2\text{S}) = c^2(\text{M}^+) \cdot c(\text{S}^{2-}) = (10^{-23.11})^2 \times 10^{-2.99} = 10^{-49.21}$, $K_{\text{sp}}(\text{NS}) = c(\text{N}^{2+}) \cdot c(\text{S}^{2-}) = 10^{-23.11} \times 10^{-2.99} = 10^{-26.1}$; 随着 pH 增大, $c(\text{S}^{2-})$ 浓度会增大, 则金属阳离子浓度会减小, 且 $c(\text{N}^{2+})$ 减小更快, 所以直线 ④ 为 M^+ 的 $-\lg c$ 与 pH 的关系, 直线 ⑤ 为 N^{2+} 的 $-\lg c$ 与 pH 的关系。由分析可知, $K_{\text{a1}} = \frac{c(\text{HS}^-) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{H}_2\text{S})} = 10^{-6.97}$, $K_{\text{a2}} = \frac{c(\text{S}^{2-}) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{HS}^-)} = 10^{-12.9}$, 则溶液中 H_2S 的 $\frac{K_{\text{a1}}}{K_{\text{a2}}} = 10^{5.93}$, A 错误; 由分析可知, 直线 ⑤ 表示 H_2S 饱和溶液中 N^{2+} 的 $-\lg c$ 与 pH 的关系, B 错误; 由分析可知, $K_{\text{sp}}(\text{M}_2\text{S}) = c^2(\text{M}^+) \cdot c(\text{S}^{2-}) = (10^{-23.11})^2 \times 10^{-2.99} = 10^{-49.21}$, 所以 $\text{p}K_{\text{sp}} = 49.21$, C 正确; 由图 2 可知, 向浓度均为 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 M^+ 和 N^{2+} 的混合溶液中, 逐滴加入硫化氢饱和溶液, 当 $c(\text{S}^{2-}) = \frac{10^{-49.21}}{(10^{-2})^2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 10^{-45.21} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, M^+ 开

式为 $\text{CaSO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{CaCO}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 该反应之所以能发生, 是由于 $K_{\text{sp}}(\text{CaSO}_4) = 4.9 \times 10^{-5}$, $K_{\text{sp}}(\text{CaCO}_3) = 3.4 \times 10^{-9}$, $K_{\text{sp}}(\text{CaSO}_4) > K_{\text{sp}}(\text{CaCO}_3)$, 微溶的硫酸钙转化为更难溶的碳酸钙。
答案: (1) NH_3 (2) SiO_2 (3) $\text{CaSO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{CaCO}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
 $K_{\text{sp}}(\text{CaSO}_4) > K_{\text{sp}}(\text{CaCO}_3)$, CaSO_4 转化为更难溶的 CaCO_3

[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, $c(\text{OH}^-) = \sqrt[3]{\frac{K_{\text{sp}}}{c(\text{Fe}^{3+})}} = \sqrt[3]{\frac{1.25 \times 10^{-39}}{1 \times 10^{-5}}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 5 \times 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pOH} = 11.3$, $\text{pH} = 14 - 11.3 = 2.7$, 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. 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

始沉淀,当 $c(S^{2-}) = \frac{10^{-26.1}}{10^{-2}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 10^{-24.1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, N^{2+} 开始沉淀,所以 M^{+} 会先沉淀,当 M^{+} 沉淀完全时,溶液中 $c(S^{2-}) = \frac{10^{-49.21}}{(10^{-5})^2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 10^{-39.21} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,此时 N^{2+} 还未开始沉淀,所以能通过滴加 H_2S 饱和溶液实现分离,D 错误。]

[真题感悟·明确考向]

1. D [由于 $AgCl$ 和 $AgBr$ 中阴、阳离子个数比均为 1:1,即两者曲线平行,所以①代表 Ag_2CrO_4 沉淀溶解平衡曲线,由于相同条件下, $AgCl$ 溶解度大于 $AgBr$,即 $K_{sp}(AgCl) > K_{sp}(AgBr)$,所以②代表 $AgCl$ 沉淀溶解平衡曲线,则③代表 $AgBr$ 沉淀溶解平衡曲线,根据①上的点(2.0, 7.7),可求得 $K_{sp}(Ag_2CrO_4) = c^2(Ag^+) \times c(CrO_4^{2-}) = (10^{-2})^2 \times 10^{-7.7} = 10^{-11.7}$,根据②上的点(2.0, 7.7),可求得 $K_{sp}(AgCl) = c(Ag^+) \times c(Cl^-) = 10^{-2} \times 10^{-7.7} = 10^{-9.7}$,根据③上的点(6.1, 6.1),可求得 $K_{sp}(AgBr) = c(Ag^+) \times c(Br^-) = 10^{-6.1} \times 10^{-6.1} = 10^{-12.2}$ 。由分析得,曲线②为 $AgCl$ 沉淀溶解平衡曲线,故 A 正确;反应 $Ag_2CrO_4 + H^+ \rightleftharpoons 2Ag^+ + HCrO_4^-$ 的平衡常数 $K = \frac{c^2(Ag^+) \cdot c(HCrO_4^-)}{c(H^+)} = \frac{c^2(Ag^+) \cdot c(CrO_4^{2-}) \cdot c(HCrO_4^-)}{c(H^+) \cdot c(CrO_4^{2-})} = \frac{K_{sp}(Ag_2CrO_4)}{K_{a2}(H_2CrO_4)} = \frac{10^{-11.7}}{10^{-6.5}} = 10^{-5.2}$,故 B 正确;当 Cl^- 恰好滴定完全时, $c(Ag^+) = \sqrt{K_{sp}(AgCl)} = 10^{-4.85} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,即 $c(CrO_4^{2-}) = \frac{K_{sp}(Ag_2CrO_4)}{c^2(Ag^+)} = \frac{10^{-11.7}}{(10^{-4.85})^2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,因此,指示剂的浓度不宜超过 $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,故 C 正确;当滴定 Br^- 达到终点时, $c(Ag^+) = c(Br^-) = \sqrt{K_{sp}(AgBr)} = 10^{-6.1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,即 $c(CrO_4^{2-}) = \frac{K_{sp}(Ag_2CrO_4)}{c^2(Ag^+)} = \frac{10^{-11.7}}{(10^{-6.1})^2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 10^{0.5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\frac{c(Br^-)}{c(CrO_4^{2-})} = \frac{10^{-6.1}}{10^{0.5}} = 10^{-6.6}$,故 D 错误。]

2. A [$AgCl$ 饱和溶液中存在沉淀溶解平衡 $AgCl(s) \rightleftharpoons Ag^+(aq) + Cl^-(aq)$,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 $[Ag(NH_3)]^+$,故

反应起始时纵坐标中数值较大的曲线Ⅱ为 $[Ag(NH_3)]^+$ 浓度变化曲线,数值较小的曲线Ⅰ为 $[Ag(NH_3)_2]^+$ 浓度变化曲线。由上述分析可知,曲线Ⅰ为 $[Ag(NH_3)_2]^+$ 浓度变化曲线, $[Ag(NH_3)_2]^+$ 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 $\lg[c(NH_3)/(mol \cdot L^{-1})] = -1$ 时,对应曲线Ⅳ上 $c(Cl^-) = 10^{-2.35} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,曲线Ⅲ上 $c(Ag^+) = 10^{-7.40} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,故 $K_{sp}(AgCl) = c(Cl^-) \cdot c(Ag^+) = 10^{-2.35} \times 10^{-7.40} = 10^{-9.75}$,B 说法正确;由题图可知,当 $\lg[c(NH_3)/(mol \cdot L^{-1})] = -1$ 时,即 $c(NH_3) = 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,对应曲线Ⅰ上 $c\{[Ag(NH_3)_2]^+\} = 10^{-2.35} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、曲线Ⅱ上 $c\{[Ag(NH_3)]^+\} = 10^{-5.16} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,反应 $[Ag(NH_3)]^+ + NH_3 \rightleftharpoons [Ag(NH_3)_2]^+$ 的平衡常数 $K = \frac{c\{[Ag(NH_3)_2]^+\}}{c\{[Ag(NH_3)]^+\} \cdot c(NH_3)} = \frac{10^{-2.35}}{10^{-5.16} \times 10^{-1}} = 10^{3.81}$,C 说法正确;当 $\lg[c(NH_3)/(mol \cdot L^{-1})] = -2$ 时,即 $c(NH_3) = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,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 $[Ag(NH_3)_2]^+$ 、 $[Ag(NH_3)]^+$ 、 Ag^+ 浓度的对数值,D 说法正确。]

综合训练(四) 化学反应原理

1. D [A. 若 CO 的燃烧热为 ΔH_3 ,则③ $CO(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightleftharpoons CO_2(g) \quad \Delta H_3$,③-①,整理可得 $H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightleftharpoons H_2O(g) \quad \Delta H = \Delta H_3 - \Delta H_1$,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 $CH_4(g) + CO_2(g) \rightleftharpoons 2CO(g) + 2H_2(g)$ 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, $\Delta H_2 > 0$,C 错误;D. ③ $CO(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightleftharpoons CO_2(g) \quad \Delta H_3$,④ $H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightleftharpoons H_2O(g) \quad \Delta H_4$,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 $CO(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + H_2(g) \quad \Delta H_1 = \Delta H_3 - \Delta H_4 > 0$,D 正确。]
2. C [A 项,达到化学平衡状态时, $3v_{\text{正}}(N_2) = v_{\text{逆}}(H_2)$,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, $\frac{n(NH_4HCO_3)}{n(Fe^{2+} + Ni^{2+} + Zn^{2+})} = 2.0$ 时, pH 为 7.2, 则为了提高原料利用率, $\frac{n(NH_4HCO_3)}{n(Fe^{2+} + Ni^{2+} + Zn^{2+})}$ 最好控制在 2.0 左右。

$$(3) \text{反应的平衡常数 } K = \frac{c(H_2CO_3)}{c^2(HCO_3^-) \cdot c(Fe^{2+})} = \frac{K_{a2}}{K_{a1} \times K_{sp}} \approx 4.17 \times 10^6.$$

答案: (1) 2.0 $3MeSO_4 + 6NH_4HCO_3 \rightleftharpoons MeCO_3 \cdot 2Me(OH)_2 \cdot H_2O \downarrow + 3(NH_4)_2SO_4 + 5CO_2 \uparrow$
(2) 防止 NH_4HCO_3 受热分解 (3) 4.17×10^6

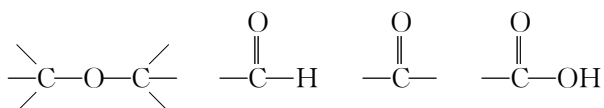
第 49 讲 认识有机化合物(基础课)

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

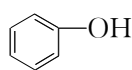
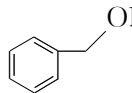
稠环芳香烃 (3) $\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \end{array}$ —OH



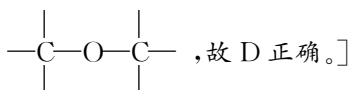
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{O}-\text{R} \end{array}$ 2. (3) 甲苯 乙苯 邻 间 对 邻二甲苯 间二甲苯 对二甲苯 苯环

[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;

$H-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-O-C_2H_5$ 含有酯基, 属于酯类物质, 故 C 错误; $C_4H_{10}O$ 的结构中可能含有 —OH 或



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

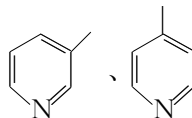
3. 官能团

(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分液漏斗上口倒出, 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

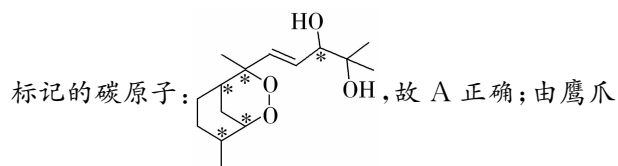
[真题感悟 · 明确考向]

[真题感悟]

1. B [CH_2Cl_2 为四面体结构, 其中任何两个顶点都是相邻关系, 因此 CH_2Cl_2 没有同分异构体, A 正确; 环己烷中碳原子采用 sp^3 杂化, 苯分子中碳原子采用 sp^2 杂化, 由于同能层中 s 轨道更接近原子核, 因此杂化轨道的 s 成分越多, 其杂化轨道更接近原子核, 由此可知 sp^2 杂化轨道参与组成的

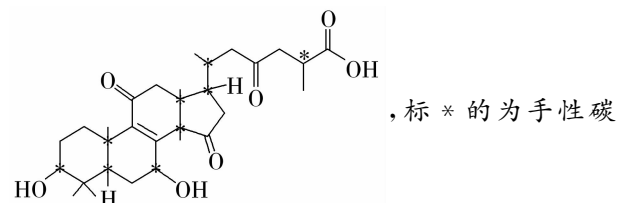
C—H 共价键的电子云更偏向碳原子核,即苯分子中的C—H 键的键长小于环己烷,键能更高,B 错误; $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3^+$ 带 1 个单位电荷,其相对分子质量为 92,因此其质荷比为 92,C 正确;当阴、阳离子体积较大时,其电荷较为分散,导致它们之间的作用力较弱,以至于熔点接近室温,D 正确。]

2. B [连接 4 个不同原子或原子团的碳原子称为手性碳原子,分子中有 5 个手性碳原子,如图中用 *



甲素的结构简式可知,其分子中有过氧键,过氧键热稳定性差,所以不能在 120 °C 条件下干燥样品,故 B 错误;鹰爪甲素的分子式为 $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}_4$,如果有苯环,则分子中最多含 $2n-6=15\times 2-6=24$ 个氢原子,则其同分异构体的结构中不可能含有苯环,故 C 正确;由鹰爪甲素的结构简式可知,其分子中含羟基,即有氢键,所以其红外光谱图中会出现 $3\ 000\text{ cm}^{-1}$ 以上的吸收峰,故 D 正确。]

3. B [分子中的官能团有羟基、碳碳双键、(酮)羰基、羧基 4 种官能团, A 正确;如图 所示:



原子,共 9 个,B 错误;分子中的碳原子有饱和碳原子和含碳碳双键的碳原子,其杂化轨道类型有 sp^2 和 sp^3 ,C 正确;该物质中有羟基和羧基,可以发生酯化反应,含有碳碳双键和(酮)羰基,可以发生加成反应,同时,也一定能发生氧化反应,D 正确。]

4. 解析:(3)由题给化合物的结构简式可知,该化合物分子中有 6 种处于不同化学环境的氢原子,因此其核磁共振氢谱上有 6 组吸收峰。

答案:(1)甲基丙烯腈(或 2-甲基丙烯腈) (2)醚键 酰胺基 (3)6

[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

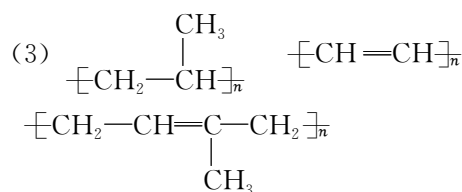
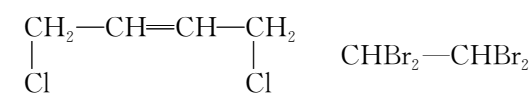
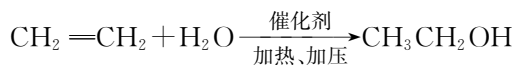
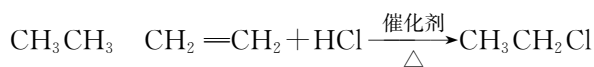
第 50 讲 烃 化石燃料的综合利用(基础课)

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)× (2)× (3)× (4)× (5)× (6)√

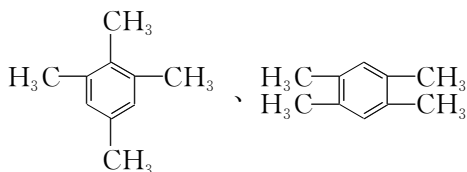
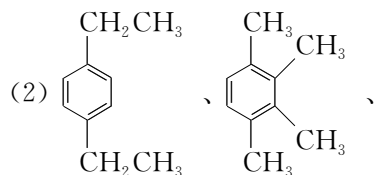
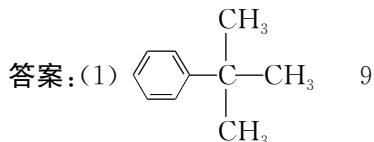
[关键能力训练]

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 $C_8H_6O_4$ 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($-CH_2CH_2CH_3$ 和 $-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-CH_3$),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 $C_{10}H_{14}$,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 $C_{10}H_{14}$ 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]

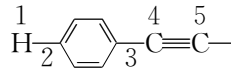
1. (1) C (2) 隔绝空气 (3) $C + H_2O(g) \xrightarrow{\text{高温}} CO + H_2$ 2. (1) C、H 3. (1) 甲烷 (2) $CH_4 + H_2O(g) \xrightarrow[\text{催化剂}]{\text{高温}} CO + 3H_2$

[关键能力训练]

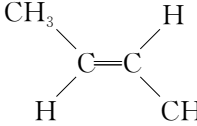
1. B [煤制煤气是化学变化, B 不正确。]
2. D [依据石油分馏工业的分馏塔原理, 设置了长导管, 其作用除导气外, 兼起冷凝气体的作用, 故 A 正确; 装置 II 中冷水的作用是冷凝收集裂化油, 故 B 正确; 因为装置 II 中有不饱和烃生成, 所以酸性 $KMnO_4$ 溶液若倒吸可加快褪色速率, 故 C 正确; 根据裂化的反应原理, 试管 III 中溶液颜色变浅甚至褪色可说明发生了氧化还原反应, 有常温下呈气态、含碳原子数小于 5 的不饱和烃生成, 不一定是乙烯, 故 D 错误。]

[真题感悟·明确考向]

[真题感悟]

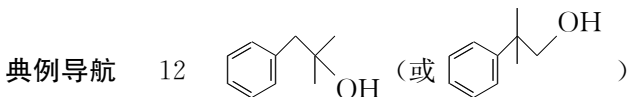
1. B [$CH_3-CH=CH_2$ 与 Br_2 光照时发生烷基氢原子被 Br 原子取代的反应, 生成 $\underset{\text{Br}}{\text{CH}_2}-CH=CH_2$, B 错误。]
2. C [苯乙炔分子中含有碳碳三键, 能使酸性 $KMnO_4$ 溶液褪色, A 错误; 如图所示,  苯乙炔分子中最多有 6 个原子共直线, B 错误; 苯乙炔分子中含有苯环和碳碳三键, 能发生加成反应, 苯环上的氢原子能被取代, 可发生取代反应, C 正确; 苯乙炔难溶于水, D 错误。]

[情境探究]

- C [加入的 2-丁烯的结构为 , 属于反式结构, C 错误。]

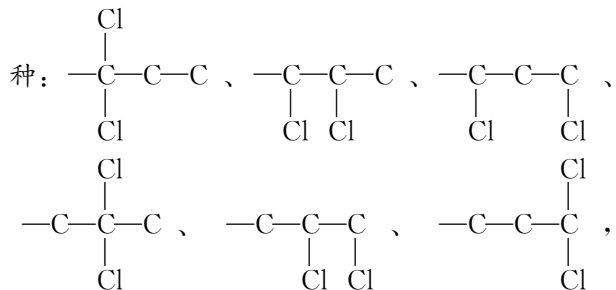
第 51 讲 同分异构体的书写与数目确定(能力课)

[核心知能突破]

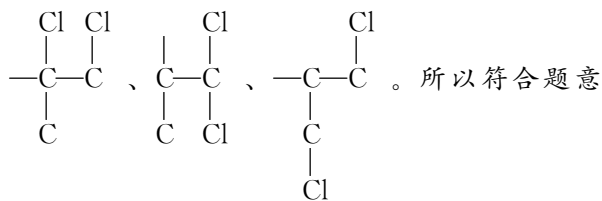


[关键能力训练]

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 C_7H_8O , 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 [$-C_4H_9$ (丁基) 有 4 种。 $-C_3H_5Cl_2$ 相当于 $-C_3H_7$ 中两个 H 被 Cl 取代, $-C_3H_7$ 的结构有两种: $-CH_2CH_2CH_3$ 和 $-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}(CH_3)_2$ 。 $-CH_2CH_2CH_3$ 中两个 H 被 Cl 取代后结构有 6



—CH(CH₃)₂ 中两个 H 被 Cl 取代后结构有 3 种:



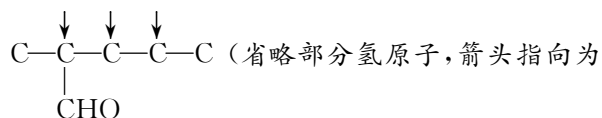
所以符合题意的有机化合物共有 $4 \times (6+3) = 36$ 种。]

3. C [分子式为 C₄H₁₀O 的醇的结构有 (CH₃)₃COH、CH₃CH₂CH₂CH₂OH、CH₃CH₂CH(OH)CH₃、(CH₃)₂CHCH₂OH, 共 4 种; C₄H₆O₂ 的链状结构羧酸的结构有 CH₂=CHCH₂COOH、CH₃CH=CHCOOH、CH₂=C(CH₃)COOH, 共 3 种, 形成的酯(不考虑立体异构)共有 $3 \times 4 = 12$ 种, 故 C 正确。]

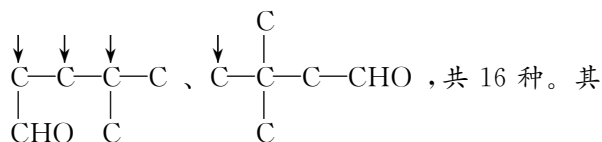
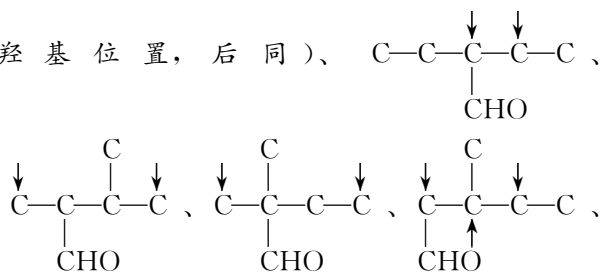
4. 解析: B 的分子式为 C₈H₈O₂, 其同分异构体满足条件: ①含有酚羟基; ②能发生银镜反应, 含醛基或甲酸酯基, 结合 B 中氧原子数目可知, 只能含有醛基; ③含有五种化学环境的氢, 说明分子结构存在对称性, 若含有两个取代基即—OH 和—CH₂CHO, 则处于对位时符合有五种环境的氢, 若含有三个取代基即—OH、—CH₃、—CHO, 则不存在五种环境的氢的同分异构体, 故同时符合上述条件的 B 的同分异构体只有 1 种, 其结构简式为 HO—

答案: 1

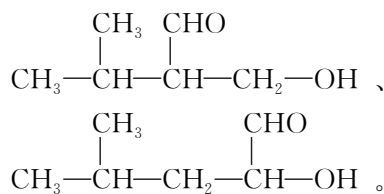
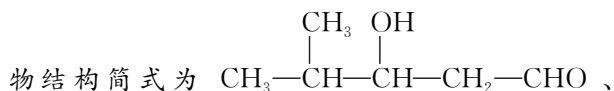
5. 解析: E 的分子式为 C₆H₁₂O₂, 不饱和度为 1, 能与钠反应放出氢气且能发生银镜反应, 则该有机物含有羟基和醛基(含 1 个不饱和度), 另外 5 个碳形成碳链且分子中含有两个甲基, 则其同分异构体有



(省略部分氢原子, 箭头指向为羟基位置, 后同)、



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

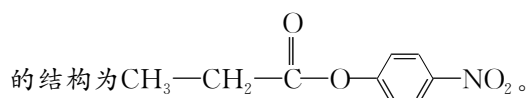
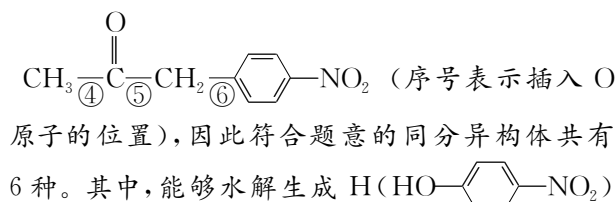
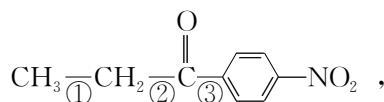


答案: 16 $\text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_2\text{CHO}$ (合理即可)

[真题感悟·明确考向]

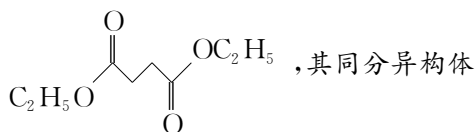
1. B [由题中信息可知, M 和 N 均属于二异丙基萘, 两者分子式相同, 但是其结构不同, 故两者互为同分异构体, A 说法正确; 因为萘分子中的 10 个碳原子是共面的, 由于单键可以旋转, 异丙基中最多可以有 2 个碳原子与苯环共面, 因此, M 分子中最多有 14 个碳原子共平面, B 说法不正确; N 分子中有 5 种不同化学环境的 H, 因此其一溴代物有 5 种, C 说法正确; 萘分子中有 8 个 H, 但是只有两种不同化学环境的 H(分别用 α、β 表示, 其分别有 4 个), 根据定一移一法可知, 若先取代 α, 则取代另一个 H 的位置有 7 个; 然后先取代 1 个 β,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

2. 解析: I 的分子式为 C₉H₉NO₄, 其不饱和度为 6, 其同分异构体中苯环占 4 个不饱和度, C=O 和硝基各占 1 个不饱和度, 因此满足条件的同分异构体中除了苯环、C=O 和硝基之外没有其他不饱和结构。由题给信息, 结构中存在“——NO₂”, 根据核磁共振氢谱中峰面积之比为 3:2:2:2 可知, 结构中不存在羟基、存在甲基, 结构高度对称, 硝基苯基和 C=O 共占用 3 个 O 原子, 还剩余 1 个 O 原子, 因此剩余的 O 原子只能插入两个相邻的 C 原子之间。不考虑该 O 原子, 碳骨架的异构有 2 种, 且每种都有 3 个位置可以插入该 O 原子, 如图:

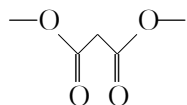


答案: 6 $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}_2$

3. 解析: D 为



与 D 的官能团完全相同,说明有两个酯基,且水解后生成丙二酸,说明主体结构中含有



,根据 D 的结构简式,剩余的 C 的

个数为 5,剩余 H 的个数为 12,因同分异构体中只含有酯基,则不能将 H 单独连接在某一端的 O 上,因此将 5 个碳原子拆分。当一侧连接—CH₃ 时,另一侧连接—C₄H₉,此时—C₄H₉ 共有 4 种不同的结构;当一侧连接—C₂H₅ 时,另一侧连接—C₃H₇,此时—C₃H₇ 共有 2 种不同的结构,故满足条件的同分异构体有 4+2=6(种)。

答案:6

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 $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br} + \text{NaOH} \xrightarrow[\Delta]{\text{H}_2\text{O}} \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{NaBr}$ (2)强碱(如 NaOH 或 KOH)的醇溶液、加热

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br} + \text{NaOH} \xrightarrow[\Delta]{\text{醇}} \text{CH}_2=\text{CH}_2 \uparrow + \text{NaBr} + \text{H}_2\text{O}$ $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$ 或 $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$

$\text{CH}\equiv\text{CH}$ 3. (1) $\text{Cl}_2 + \text{CH}_3\text{CH}_3 \xrightarrow{\text{光}} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl} + \text{HCl}$ $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{Br}_2 \xrightarrow{\text{FeBr}_3} \text{C}_6\text{H}_5\text{Br} + \text{HBr} \uparrow$

$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{HBr} \xrightarrow{\Delta} \text{C}_2\text{H}_5\text{Br} + \text{H}_2\text{O}$

(2) $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{Br}_2 \longrightarrow \text{CH}_3-\text{CHBr}-\text{CH}_2\text{Br}$

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 Cl₂ 在光照的条件下发生取代反应得 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$,可推知 A 为 C_6H_6 。

$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ 在 NaOH 的乙醇溶液中、加热的条件下发生消去反应得 C_6H_5 。

C_6H_5 在 Br₂ 的 CCl₄

溶液中发生加成反应得 B: $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ 。

$\text{C}_6\text{H}_5\text{Br} \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_6$ 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) C_6H_{12} 环己烷 (2)取代反应 加成反

应 (3) $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br} + 2\text{NaOH} \xrightarrow[\Delta]{\text{乙醇}} \text{C}_6\text{H}_6 + 2\text{NaBr} + 2\text{H}_2\text{O}$

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 $\text{R}'\text{COOH} + \text{RCH}_2\text{CH}_2\text{OH} \xrightleftharpoons[\Delta]{\text{浓硫酸}} \text{R}'\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{R} + \text{H}_2\text{O}$ ①② $2\text{RCH}_2\text{CH}_2\text{OH} \xrightarrow[\text{一定温度}]{\text{浓硫酸}} \text{RCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{R} + \text{H}_2\text{O}$

二、1. (1)直接 苯酚($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$) 羟基

(2) $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$ —OH 13 2. 有特殊气味 粉红色

3. (1) $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{O}^- + \text{H}^+$ $2\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa} + \text{H}_2 \uparrow$ $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + \text{NaOH} \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{ONa} + \text{H}_2\text{O}$ $\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + \text{NaHCO}_3$ $\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa} + \text{NaHCO}_3$

(2) $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + 3\text{Br}_2 \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_3\text{OH} \downarrow + 3\text{HBr}$

(3)紫 (4)粉红 (5) $\text{H}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{OH} + (n-1)\text{H}_2\text{O}$

1) H_2O

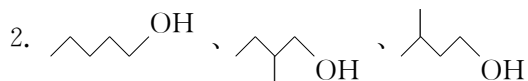
基础自测

(1)× (2)√ (3)× (4)× (5)× (6)×

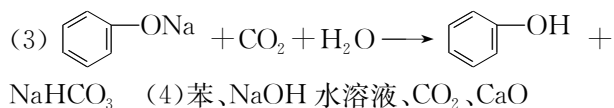
[关键能力训练]

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 Fe³⁺ 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。]

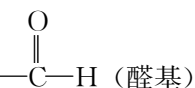


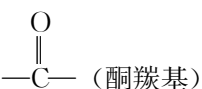
3. (1)萃取、分液 (2) $\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa}$ NaHCO_3

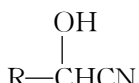
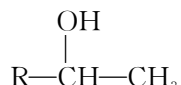


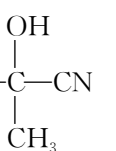
知识点三

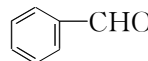
[必备知识梳理]

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

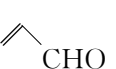
(2)  4. HCHO 气体 强烈刺激性

CH_3CHO  苦杏仁

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  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

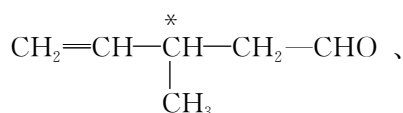
 二者反应后水解生成 $\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$,故 D 不选。]

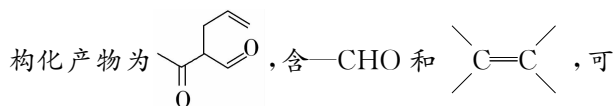
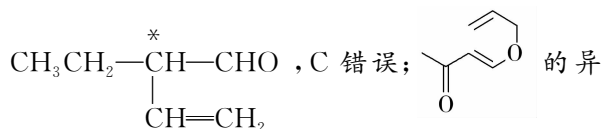
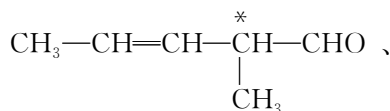
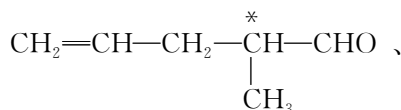
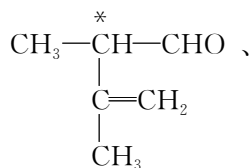
[真题感悟·明确考向]

1. D [化合物 X 中存在碳碳双键,能和 Br_2 发生加成反应,下方苯环上酚羟基邻位碳原子上连有氢原子,可以与 Br_2 发生取代反应,A 正确;化合物 X 中有酚羟基,遇 FeCl_3 溶液会发生显色反应,B 正确;化合物 X 中含有酚羟基、醛基、酮羰基、醚键 4 种含氧官能团,C 正确;该化合物中只有一个碳碳双键,其中一个双键碳原子连接的 2 个原子团都是甲基,所以不存在顺反异构,D 错误。]

2. B [由阿魏酸的分子结构可知,其分子中存在醇羟基、酚羟基、酯基和碳碳双键共 4 种官能团。该有机物含有酚羟基,故可看作是酚类物质,酚羟基显酸性,且酸性强于 HCO_3^- ,故该有机物可与 Na_2CO_3 溶液反应,A 正确;由分子结构可知,与醇羟基相连的 C 原子与 3 个不同化学环境的 C 原子相连,且这 3 个 C 原子上均有 H 原子,因此,该有机物发生消去反应时,其消去反应产物最多有 3 种,B 不正确;该有机物在酸性条件下的水解产物有 2 种,其中一种含有碳碳双键和 2 个醇羟基,能通过加聚反应生成高聚物;另一种水解产物含有羧基和酚羟基,能通过缩聚反应生成高聚物,C 正确;该有机物分子中含有酚羟基且其邻位 C 原子上有 H 原子,故其可与浓溴水发生取代反应;还含有碳碳双键,故其可与 Br_2 发生加成反应,因此,该有机物与 Br_2 反应时可发生取代和加成两种反应,D 正确。]

3. C [红外光谱可以测定化合物中含有的官能团,X 中的官能团有碳碳双键、醚键,Y 中的官能团有酮羰基、碳碳双键,A 正确;X 中碳碳双键是平面结构,通过 1 号 O 原子与 1'号 C 原子间单键的旋转,可使两个含碳碳双键的平面与碳、氧原子共平面,则除氢原子外,X 中其他原子可能共平面,B 正确;符合条件的 Y 的同分异构体有 5 种(标“*”的碳原子为手性碳原子),分别为





发生银镜反应和加聚反应, D 正确。]

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. $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$ $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$ HCOOH
 $\text{HOOC}-\text{COOH}$ 3. (1) 醛基、羧基 (2) $\begin{array}{c} \text{COOH} \\ | \\ \text{COOH} \end{array}$
 草酸 4. (1) 4 减小 (2) 升高 < 高 氢键
5. (2) $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{C}_2\text{H}_5^{18}\text{OH} \xrightleftharpoons[\Delta]{\text{浓硫酸}} \text{CH}_3\text{CO}^{18}\text{OC}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$ (3) $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + 2\text{Ag} \downarrow + 2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \quad \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Cu}_2\text{O} \downarrow + 4\text{H}_2\text{O}$

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 $\begin{array}{c} \text{OH} \\ | \\ \text{C} \end{array}$ 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 $\begin{array}{c} \text{OH} \\ | \\ \text{C} \end{array}$ 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) $-\text{OH}$ $-\text{OR}'$ RCOOR' (2) 难 易

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

- $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOCH}_2$

- (3) 小 混合 (4) $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOCH}$

- $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOCH}_2$

- $3\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$ $3\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COONa}$ 大

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

- $\text{RCOOH} + \text{NH}_4\text{Cl} \rightarrow \text{RCOONa} + \text{NH}_3 \uparrow$

基础自测

- (1) × (2) √ (3) × (4) × (5) ×

[关键能力训练]

1. C [由结构简式可知, 维生素 A 乙酸酯分子中含有的酯基一定条件下能发生水解反应, 故 A 错误; 由结构简式可知, 维生素 A 乙酸酯分子中含有的碳碳双键能与溴的四氯化碳溶液发生加成反应使溶液褪色, 故 B 错误; 由结构简式可知, 维生素 A 乙酸酯分子中 6 个甲基对应的氢原子类型有 5 种, 核磁共振氢谱有 5 组峰, 故 C 正确; 由结构简式可知, 维生素 A 乙酸酯分子中碳碳双键和酯基中碳原子的杂化方式为 sp^2 杂化, 共有 11 个, 故 D 错误。]
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 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NHR}$ 或者 $-\text{NR}_2$ 等官能团; 有 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CH}_3$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{NH}_2$ 、 $(\text{CH}_3)_3\text{CNH}_2$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_3$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{CHNHCH}_3$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_3$ 共 8 种同分异构体, 故 C 错误; 胺类物质中三种含氮结构 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NHR}$ 或 $-\text{NR}_2$ 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]

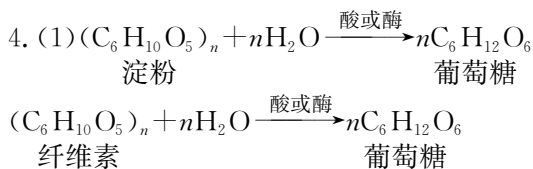
- C** [根据 X 的结构简式可知,其结构中含有酯基和酰胺基,因此可以发生水解反应,A 错误;有机化合物 Y 中含有亚氨基,可以与盐酸发生反应生成盐,生成的盐可溶于水,B 错误;有机化合物 Z 中含有苯环和碳碳双键,无饱和碳原子,其所有的碳原子均为 sp^2 杂化,C 正确;随着体系中 $c(Y)$ 增大,Y 在反应中起催化作用,反应初始阶段化学反应速率会加快,但随着反应不断进行,反应物 X 的浓度不断减小,且浓度的减小占主要因素,反应速率又逐渐减小,即不会一直增大,D 错误。]
- A** [化合物 I 含有的官能团有羧基、酚羟基,化合物 II 含有的官能团有羧基、醚键,官能团种类不同,化合物 I 和化合物 II 不互为同系物,A 项错误;根据题中流程可知,化合物 I 中的酚羟基与 $(CH_3O)_2SO_2$ 反应生成醚,故苯酚和 $(CH_3O)_2SO_2$ 在条件①下反应得到苯甲醚,B 项正确;化合物 II 中含有羧基,可以与 $NaHCO_3$ 溶液反应,C 项正确;由曲美托嗪的结构简式可知,曲美托嗪中含有的官能团为酰胺基、醚键,D 项正确。]
- B** [该化合物含有的苯环、碳碳三键都能和氢气发生加成反应,故 A 正确;该物质含有羧基和酰胺基,因此 1 mol 该物质最多能与 2 mol NaOH 反应,故 B 错误;该物质含有碳碳三键,因此能使溴水和酸性 $KMnO_4$ 溶液褪色,故 C 正确;该物质含有羧基,因此能与氨基酸和蛋白质中的氨基反应,故 D 正确。]
- 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。]

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]

- (2)C、H、O (3)2~10 2. (1) $C_6H_{12}O_6$
 $CH_2OH(CHOH)_4CHO$ 3. (1)同分异构体
- (2) $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \xrightarrow{\text{酸或酶}} C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6$
蔗糖 葡萄糖 果糖
- $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \xrightarrow{\text{酸或酶}} 2C_6H_{12}O_6$
麦芽糖 葡萄糖



[关键能力训练]

- 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。]
- 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)氨基 $-NH_2$ $-COOH$
- $$\begin{array}{c} CH_2-COONa \\ | \\ NH_2 \end{array} + H_2O$$

$$\begin{array}{c} O & H \\ || & | \\ CH_3-CH-C-N-CH-COOH \\ | & | \\ NH_2 & CH_3 \end{array}$$

$$\begin{array}{c} CH_3 & O \\ | & || \\ H-[NH-CH-C]_n-OH + (n-1)H_2O \end{array}$$
- (1)氨基酸 缩聚 (2)氨基酸 $-NH_2$ $-COOH$
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]

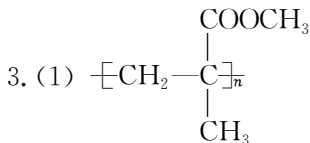
- D** [半胱氨酸官能团不变的同分异构体有:巯基与氨基换位,巯基和氨基同在 α -碳原子或同在 β -碳原子上。共有 3 种,故 D 错误。]
- A** [纤维素属于非还原糖,不能被弱氧化剂氢氧化铜氧化,故 A 错误;蔗糖的水解产物是葡萄糖和果糖,麦芽糖的水解产物是葡萄糖,故 B 正确;蛋白质的空间结构发生变化会导致其生物活性改变,这种改变是不可逆的,故 C 正确;核酸可以看作磷酸、戊糖和碱基通过一定方式结合而成的生物大分子,故 D 正确。]
- D** [核酸是由磷酸、戊糖和碱基通过一定的方式结合而成的,故 A 错误;核酸水解的最终产物是磷酸、戊糖和碱基,故 B 错误;核酸是有机高分子,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. B [由结构简式可知,X 在一定条件下发生水解反应生成 2-甲基丙烯酸和甲醇,2-甲基丙烯酸和乙酸的官能团不完全相同,不是同类物质,不互为同系物,故 A 错误;由结构简式可知,Y 含有碳碳双键可以发生加成反应,含有苯环能发生取代反应,故 B 正确;由结构简式可知,聚合物 Z 中虽然酯基可以水解,但是水解后得到的物质依然是高分子,不能变成小分子,Z 属于不可降解高分子材料,故 C 错误;由化学方程式可知,催化剂作用下 X 和 Y 发生加聚反应生成 Z,故 D 错误。]

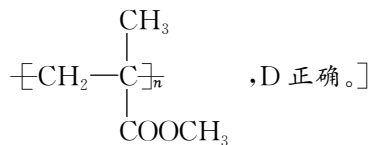
[真题感悟·明确考向]

[真题感悟]

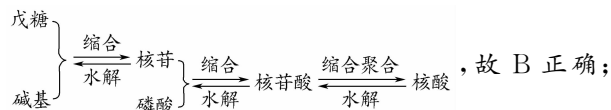
1. C [葡萄糖氧化生成 CO_2 和 H_2O 是放热反应,在人体内,葡萄糖缓慢氧化成 CO_2 和 H_2O 同时为人体提供能量,A 项正确;核酸是一种生物大分子,分析核酸水解的产物可知,核酸是由许多核苷酸单体形成的聚合物,核苷酸进一步水解得到磷酸和核苷,核苷进一步水解得到戊糖和碱基,故核酸可看作磷酸、戊糖和碱基通过一定方式结合而成的生物大分子,B 项正确;氨基乙酸的结构简式为 $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH}$,形成的二肽的结构简式为 $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CONHCH}_2\text{COOH}$,该二肽中含 1 个氨基、1 个羧基和 1 个肽键,C 项错误;鸡蛋清溶液为蛋白质溶液,NaCl 溶液属于轻金属盐溶液,向饱和 NaCl 溶液中加入少量鸡蛋清溶液,蛋白质发生盐析,D 项正确。]

2. B [由该物质的结构简式可知,其分子式为 $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_6\text{N}$,故 A 错误;该物质结构中含有多个醇羟基,能发生缩聚反应,故 B 正确;结构相似、分子组成相差若干个 CH_2 原子团的化合物互为同系物,葡萄糖分子式为 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$,该物质的分子式为 $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_6\text{N}$,二者不互为同系物,故 C 错误;单键均为 σ 键,双键含有 1 个 σ 键和 1 个 π 键,该物质结构中含有 $\text{C}=\text{O}$,即分子中存在 σ 键和 π 键,故 D 错误。]

3. C [根据 PLA 的结构简式,聚乳酸分子中含有酯基结构,可以在碱性条件下发生降解反应,A 正确;根据 MP 的结构简式,MP 可视为丙酸和甲醇发生酯化反应得到的,因此其化学名称为丙酸甲酯,B 正确;MP 的同分异构体中,含有羧基的有 2 种,分别为正丁酸和异丁酸,C 错误;MMA 分子中含有双键结构,可以发生加聚反应生成高分子



4. A [脱氧核糖核酸(DNA)的戊糖为脱氧核糖,碱基为腺嘌呤、鸟嘌呤、胞嘧啶、胸腺嘧啶,核糖核酸(RNA)的戊糖为核糖,碱基为腺嘌呤、鸟嘌呤、胞嘧啶、尿嘧啶,两者的碱基不完全相同,戊糖不同,故 A 错误;碱基与戊糖缩合形成核苷,核苷与磷酸缩合形成了组成核酸的基本单元——核苷酸,核苷酸缩合聚合可以得到核酸,如图:



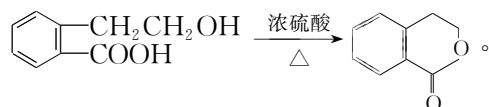
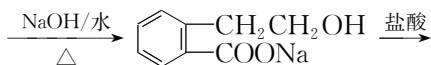
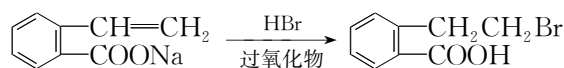
核苷酸中的磷酸基团能与碱反应,碱基能与酸反应,因此核苷酸在一定条件下,既可以与酸反应,又可以与碱反应,故 C 正确;核酸分子中碱基通过氢键实现互补配对,DNA 中腺嘌呤(A)与胸腺嘧啶(T)配对,鸟嘌呤(G)与胞嘧啶(C)配对,RNA 中尿嘧啶(U)替代了胸腺嘧啶(T),结合成碱基对,遵循碱基互补配对原则,故 D 正确。]

[情境探究]

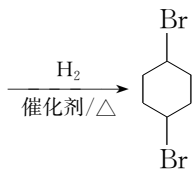
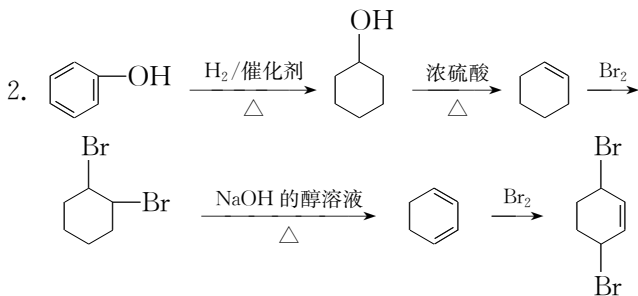
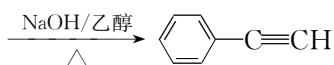
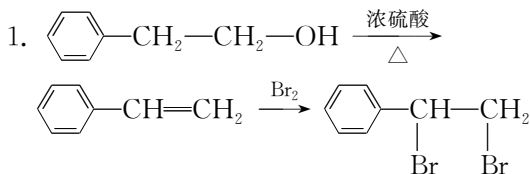
- D [色氨酸分子中存在氨基和羧基,可以分子内脱水形成内盐,色氨酸分子间可以形成氢键,具有较高的熔点,A 项正确;色氨酸含有氨基和羧基,能与酸、碱反应,因此调节 pH 能使其形成晶体析出,B 项正确;色氨酸含有氨基和羧基,分子间可发生缩聚反应,C 项正确;色氨酸含有氨基和羧基,褪黑素含有酰胺基,二者的结构不相似,但都既能与酸反应又能与碱反应,D 项错误。]

「核心智能突破」

答案: 

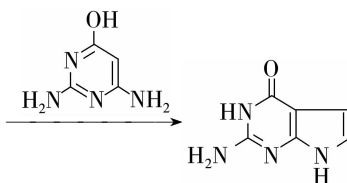
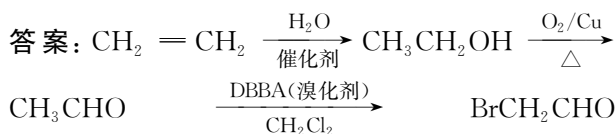
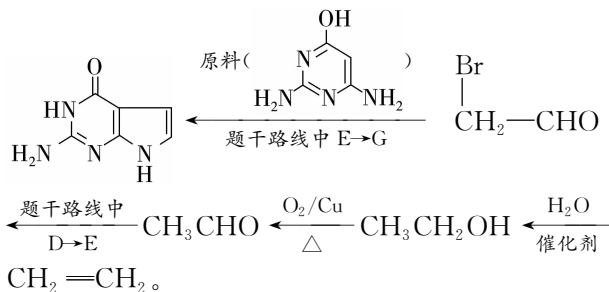


〔关键能力训练〕



「核心知能突破」

典例导航 解析:逆向推导法分析



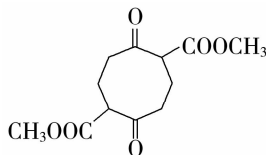
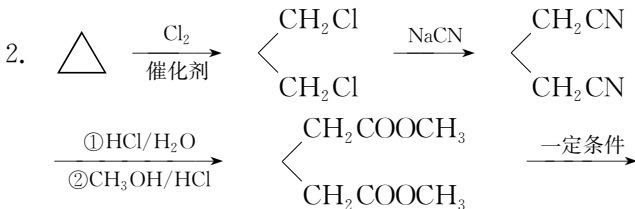
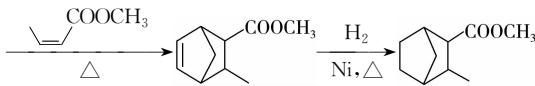
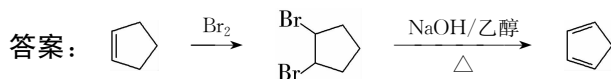
「关键能力训练」

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

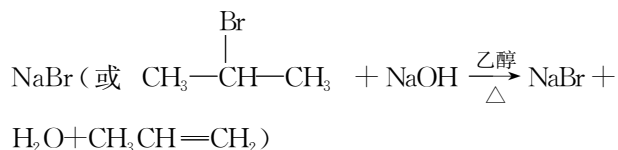
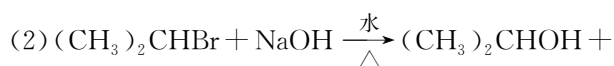
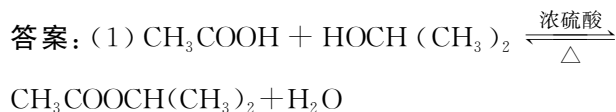
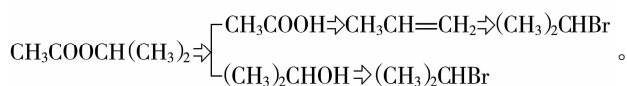
加成反应生成 ,  在 NaOH 醇溶液中

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  。



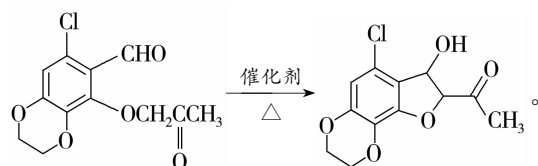
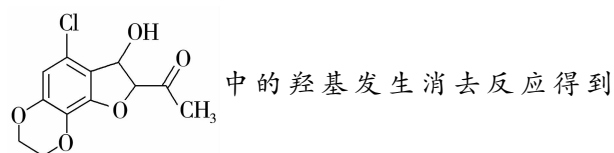
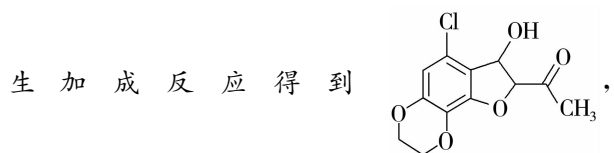
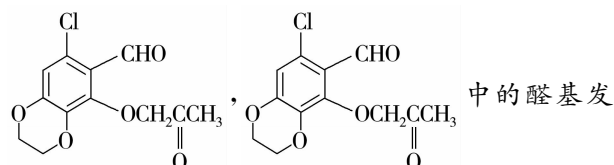
[真题感悟·明确考向]

1. 解析: 根据逆推法可知,

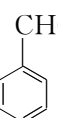
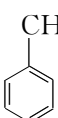


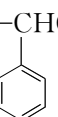
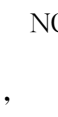
2. 解析: A 与氯化剂在加热条件下反应得到 B, B 在 BBr_3 、 0°C 的条件下, 甲基被氢原子取代得到 C, C 与 $\text{CH}_2\text{BrCH}_2\text{Br}$ 在 K_2CO_3 的作用下发生取代反应得到 D, D 被氧化剂氧化为 E, E 中存在酯基, 先水解, 再酸化得到 F, F 与 $\text{Cl}_2\text{CHOCH}_3$ 在 TiCl_4 的作用下使苯环上的一个氢原子被醛基取代得到 G, G 与 $\text{ClCH}_2\text{COCH}_3$ 经历了取代、加成和消去三步反应得到 H。

(2) 化合物 $\text{G} \rightarrow \text{H}$ 的合成过程中, G 发生取代反应, 羟基上的氢原子被 $-\text{CH}_2\text{COCH}_3$ 取代, 得到

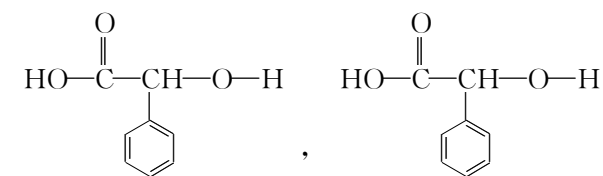


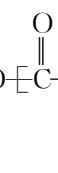
(3)  和 $\text{Cl}_2\text{CHOCH}_3$ 在 TiCl_4 的作用下发生

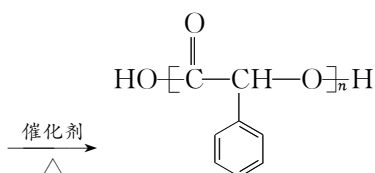
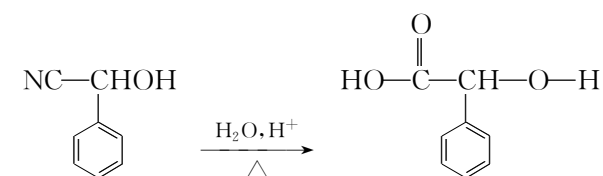
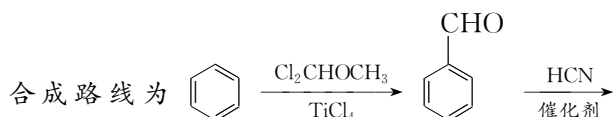
类似反应⑥的反应得到  ,  与 HCN

发生加成反应得到  , 

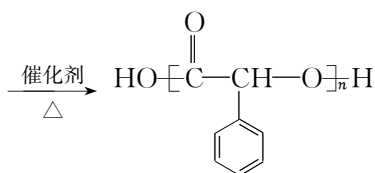
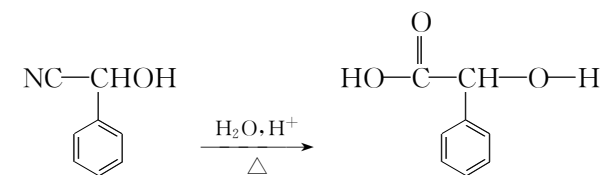
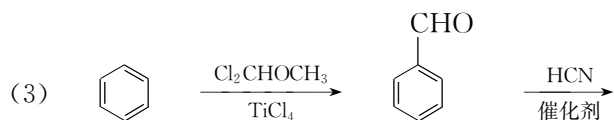
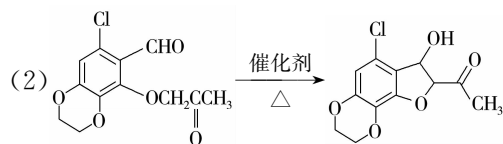
在酸性条件下发生水解反应得到



发生缩聚反应得到  , 具体



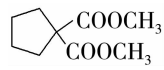
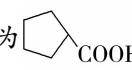
答案: (1) 先进行反应③再进行反应④, 可以防止酚羟基被氧化

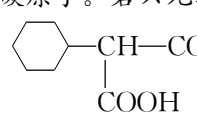


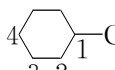
第 56 讲 有机合成中的推断(能力课)

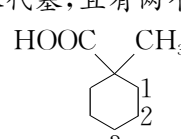
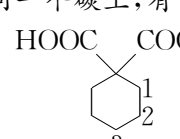
考点一

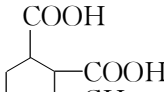
[关键能力训练]

解析: A→B: A 的分子式为 C₄H₆, 不饱和度为 2, 结合 B 的结构可推出 A 的结构简式为 CH₂=CH—CH=CH₂。A 与 Br₂ 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 BrCH₂CH₂CH₂CH₂Br。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 OHCCH₂CH₂OH, E 的结构简式为 OHCCH₂CHO。E→F: 银镜反应后再酸化生成 F, 则 F 为羧酸, 其结构简式为 HOOCCH₂COOH。F→G: 结合 G 的分子式、H 的结构简式及已知信息, 可知 G 为 CH₃OOCCH₂COOCH₃, Y 为 CH₃OH。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 BrCH₂CH₂CH₂CH₂Br + CH₃OOCCH₂COOCH₃ $\xrightarrow{\text{乙醇钠}}$  + 2HBr。H→I: 结合信息可得 I 的结构简式为 。

(5) 1 mol J 能与 2 mol NaHCO₃ 反应, 所以 J 含有 2 个—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 。

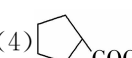
环有两个取代基, 分别是—CH₂COOH 和—COOH, 则结构有 4 种 。

3 个取代基, 且有两个取代基在同一个碳上, 有两种情况:  3 种结构, 。

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  , 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 HOOCCH₂COOH+2CH₃OH

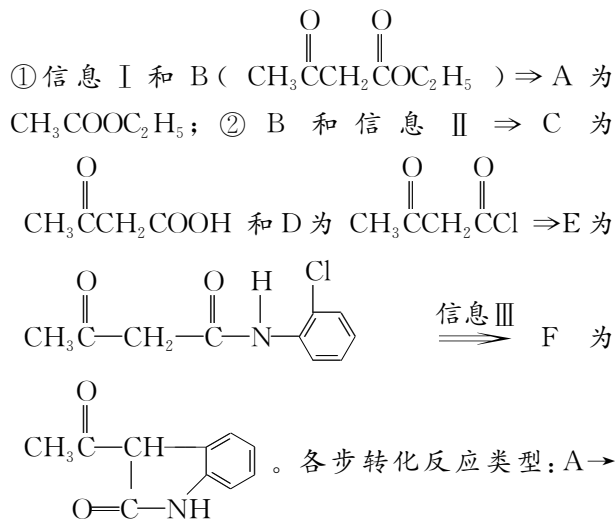


(4)  (5) 17

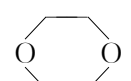
考点二

[核心知能突破]

典例导航 解析: 物质结构确定:



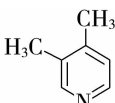
各步转化反应类型: A→B: 取代反应, B→C: 水解反应, C→D: 取代反应, D→E: 取代反应, E→F: 取代反应。

答案: (1) CH₃COOH + CH₃CH₂OH $\xrightleftharpoons[\Delta]{\text{浓硫酸}}$ CH₃COOC₂H₅ + H₂O 及时蒸出产物(或增大乙酸或乙醇的用量) 。

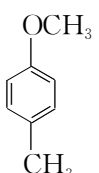
(2) 取代反应 酮羰基、酰胺基



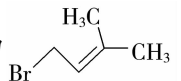
[关键能力训练]

解析:  与试剂 X 反应生成 A, 对比结构简式

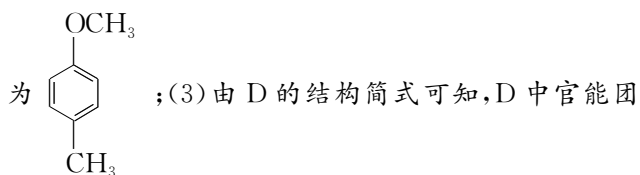
的不同可推断出 A 为 CH₃I, 同理 B 和 CH₃I 发生取代反应生成 C, 同时生成 HI, 结合 D 的结构简式可

知, C 为  , 碳酸钠的作用是与 HI 反应, 促进

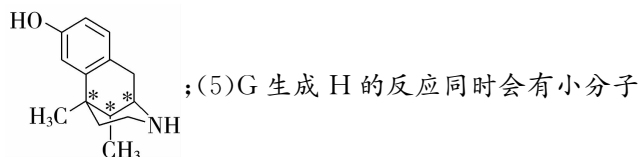
反应正向进行, 在光照条件下 C 中与苯环相连的甲基上的氢原子被溴原子取代生成 D, D 与 Mg 反应生成 E, A 和 E 发生取代反应生成 F, F 经多步转化生成 G, G 与试剂 Y 发生取代反应生成 H, 已知试剂 Y 为

溴代烯烃, 则试剂 Y 的结构简式为  , 据

此解答。(1) 由分析可知, 试剂 X 是 CH₃I, 化学名称是一碘甲烷; (2) 由分析可知, C 的结构简式



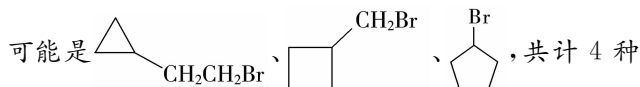
名称是醚键、碳溴键; (4) 手性碳原子是连接 4 个不同原子或原子团的碳原子, 由 G 的结构简式可知, 含有手性碳原子的数目是 3, 如图“*”所示:



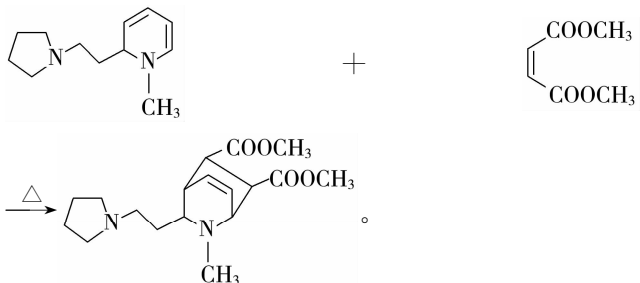
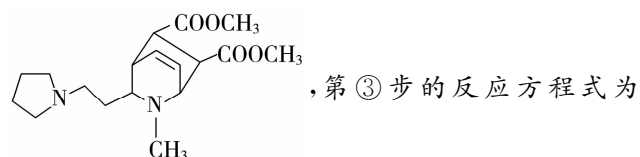
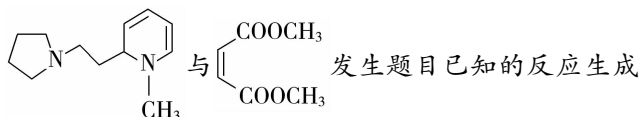
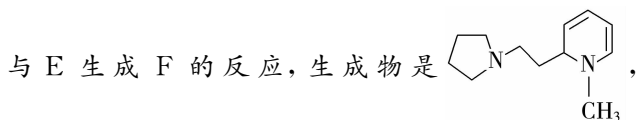
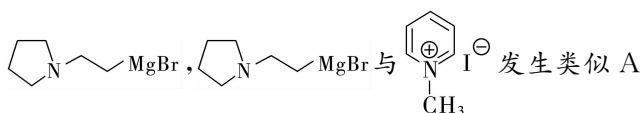
HBr 生成, 因此属于取代反应; 由分析可知, Y 为



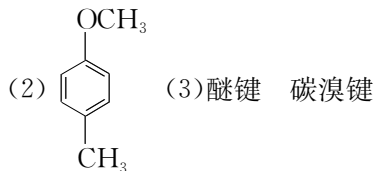
同分异构体中, 不含甲基, 则若是直链结构, 不能含有支链, 为 $CH_2=CHCH_2CH_2CH_2Br$, 若是环状结构,



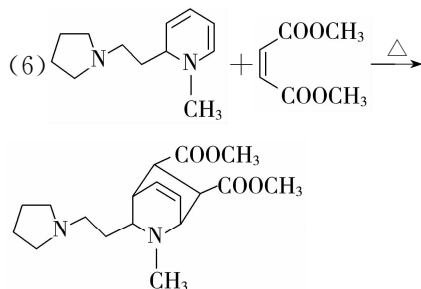
同分异构体; (6)  与 Mg 反应生成



答案: (1) 一碘甲烷

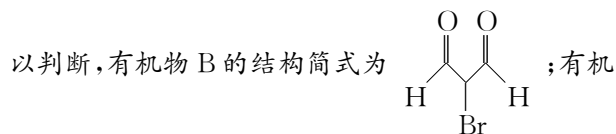


(4) 3 (5) 取代反应 4

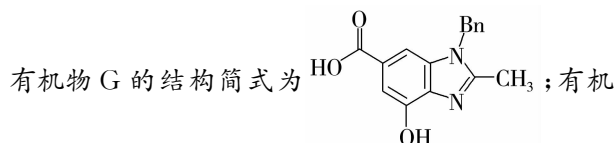


[真题感悟·明确考向]

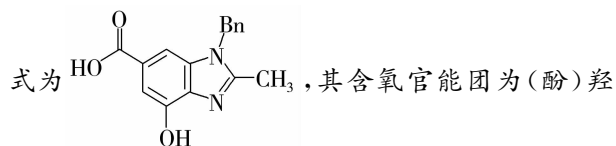
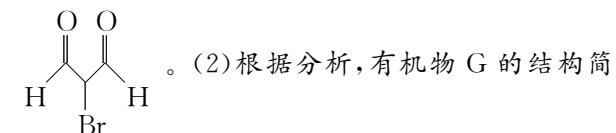
1. 解析: 有机物 A 与有机物 B 发生反应生成有机物 C, 根据有机物 B 的分子式和 (1) 中的已知条件, 可



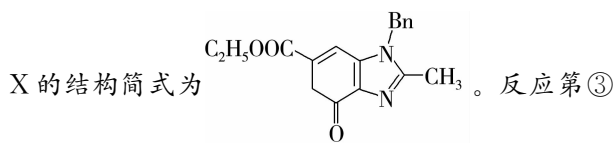
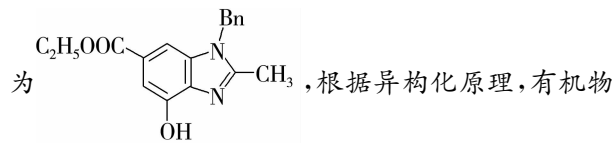
物 C 与有机物 D 发生反应生成有机物 E; 有机物 E 在乙酸酐的作用下发生成环反应生成有机物 F; 有机物 F 发生两步连续反应生成有机物 G, 根据有机物 G 的分子式和有机物 H 的结构简式可以推出,

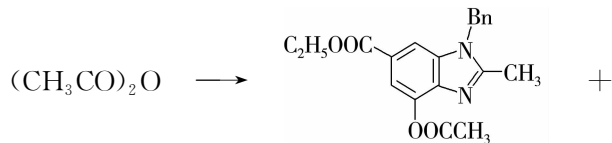
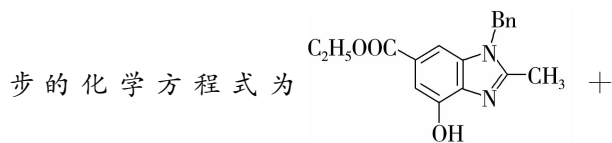


物 G 发生两步反应生成有机物 H; 有机物 H 与有机物 I 发生取代反应, 生成有机物 J; 最后有机物 J 发生取代反应将结构中的 Bn 取代为 H。据此分析解题。(1) 根据分析, 有机物 B 的结构为

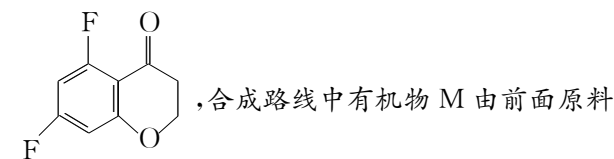


基和羧基。(3) 根据分析, $J \rightarrow K$ 的反应是 H 取代 J 中的 Bn 的反应, 反应类型为取代反应。(4) 根据已知条件和题目中的三步反应, 第③步反应为酚羟基与乙酸酐的反应, 生成有机物 F, 则有机物 Y





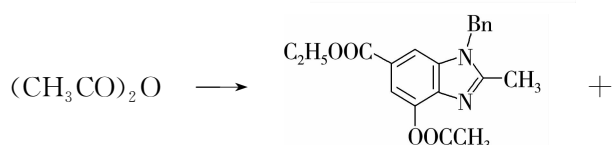
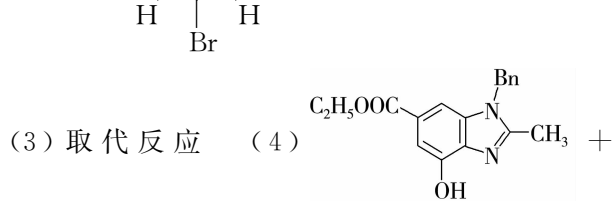
合成路线中有机物 M 由前面原料



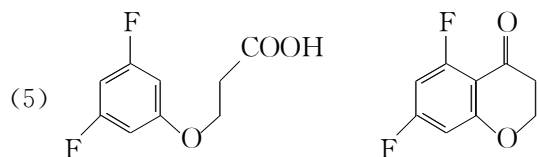
为

$$\text{F}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{F})-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{COOH}$$

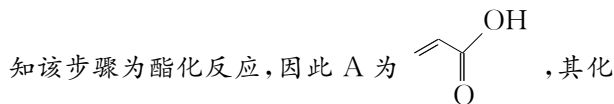

(2) (酚)羟基 羧基



CH₃COOH



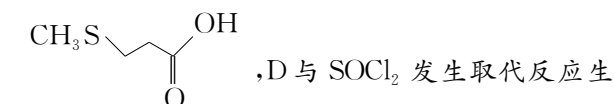
2. 解析: (1) 由 $\text{A} \rightarrow \text{B}$ 的反应条件和 B 的结构简式可知



其化学名称为丙烯酸。

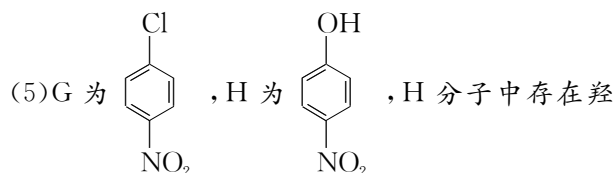
(2) B 与 CH_3SH 发生加成反应, $-\text{H}$ 和 $-\text{SCH}_3$ 分别加到双键碳原子上生成 C。

(3) 结合 C 和 E 的结构简式以及 $\text{C} \rightarrow \text{D}$ 和 $\text{D} \rightarrow \text{E}$ 的反应条件可知, $\text{C} \rightarrow \text{D}$ 为水解反应, D 为

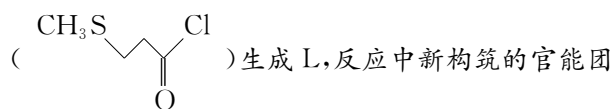
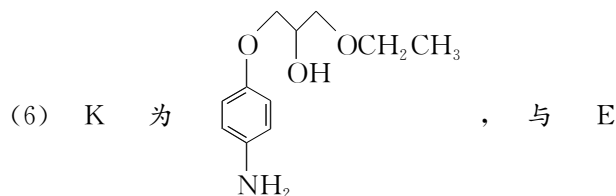


成 E。

(4) $\text{F} \rightarrow \text{G}$ 的反应中, 结合 I 的结构简式可知, 苯环上碳氯键的对位引入硝基, 浓硫酸作催化剂和吸水剂, 吸收反应产物中的水, 硝化反应的条件为加热。

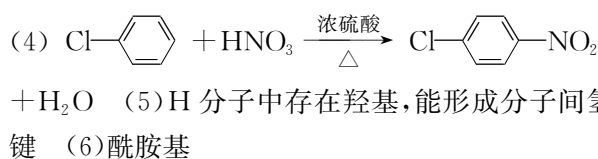
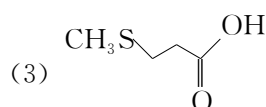


H 为

$$\text{OH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}_2$$


为酰胺基。

答案: (1) 丙烯酸 (2) 加成反应



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。]

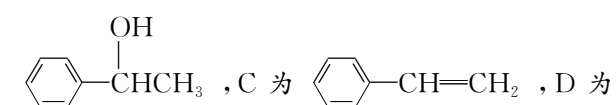
2. B [W 的同分异构体也可以是 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ 等, A 错误; Z 不能与酸性 KMnO_4 溶液反应, C 错误; W 与 Br_2/CCl_4 溶液不反应, D 错误。]

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

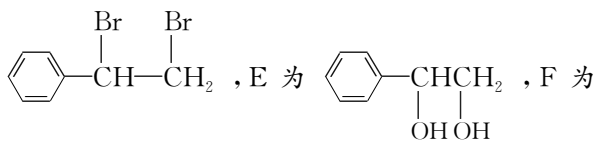
项, 该物质中含酚羟基和 $\text{C}=\text{C}$, 与溴水可以发生取代反应和加成反应, 错误。]

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。]

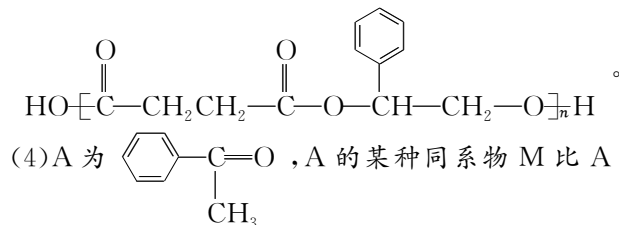
5. 解析: 根据题意知: A 为

$$\text{C}_6\text{H}_5-\text{COCH}_3$$


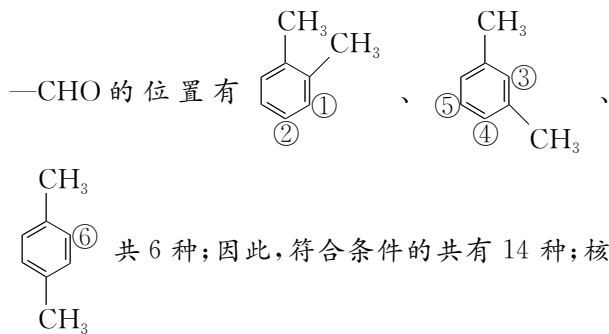
C 为 $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}_2$, D 为



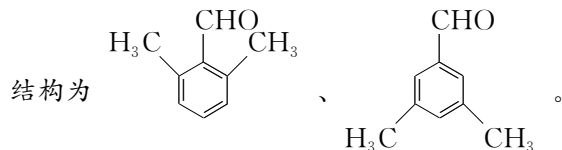
$\text{HOCH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{OH}$, G 为
 $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, H 为 $\text{OHCCH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$,
 I 为 $\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$, K 为



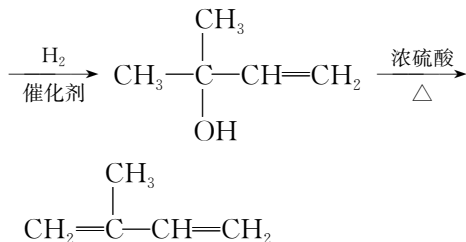
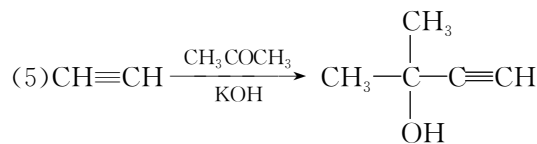
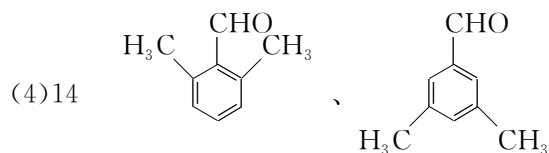
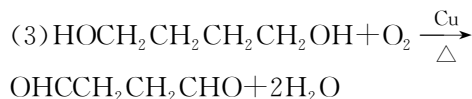
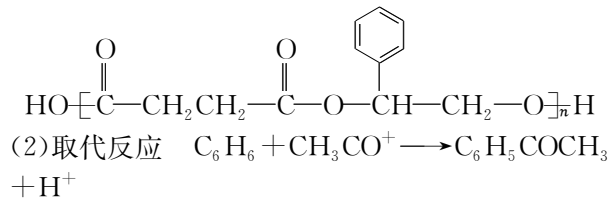
多一个碳原子, M 的同分异构体满足①属于芳香族化合物,说明分子中有苯环,②能与新制的 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 反应,说明分子中有醛基($-\text{CHO}$);能同时满足以上条件的有①苯环上有 1 个取代基: $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$ 或 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CHO}$, 共两种;②苯环上有 2 个取代基: $-\text{CH}_2\text{CHO}$ 和 $-\text{CH}_3$, 共邻、间、对三种;③苯环上有 2 个取代基: $-\text{CHO}$ 和 $-\text{CH}_2\text{CH}_3$, 共邻、间、对三种;④苯环上有 3 个取代基: $-\text{CHO}$ 和两个 $-\text{CH}_3$, 借助“定二移一”法,



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



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]

- (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]

- B [浓氨水能与生石灰制备氨气,碱石灰能用于干燥碱性气体氨气,则题给装置能达到制备干燥氨气的实验目的,故 A 不符合题意;氯化铁在溶液中会水解生成氢氧化铁和盐酸,所以六水氯化铁在氨气氛围中直接加热会因氯化氢挥发使水解平衡不断右移直至趋于完全得到氢氧化铁,不能制得无水氯化铁,则题给装置不能达到制备无水氯化铁的实验目的,故 B 符合题意;氯化氢能与碳酸氢钠溶液反应生成氯化钠、二氧化碳和水,二氧化碳不溶于碳酸氢钠饱和溶液,则题给装置能达到除去二氧化碳中混有的氯化氢杂质的实验目的,故 C 不符合题意;四氯化碳不溶于水,密度比水大,能萃取溴水中的溴,则题给装置能达到萃取并分离溴水中的溴的实验目的,故 D 不符合题意。]
- 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 O_2 , 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;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)药匙 镊子 (2)(1)振荡 搅拌 加热 相应酸 (2)HCl NH₃ 倒吸 (3)大 小 (1)向下 炸裂 均匀 固定 (2)擦干 向上 (2)均匀的水膜 不聚成水滴 不成股流下 (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)√ (2)× (3)× (4)× (5)×

[关键能力训练]

- D** [测溶液 pH 时,试纸的使用方法为将 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,然后用手捂热试管外壁,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。]
- 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,H₂S 与 HCl 不是最高价含氧酸,D 错误。]

知识点三

[必备知识梳理]

- (1)剧毒品 腐蚀品 (2)湿布或沙土 NaHCO₃ 溶液 3%~5%的NaHCO₃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 (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]

- A**
- 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]

- B** [H₂ 为易燃气体,在点燃前需验纯,A 正确;金属 K 为活泼金属,可以与水发生反应,不能用湿抹布盖灭,B 错误;Hg 有毒,温度计打碎后应用硫粉覆盖,使 Hg 转化为 HgS,C 正确;苯酚易溶于乙醇等有机物,苯酚沾到皮肤上应立即用乙醇冲洗,然后再用水冲洗,D 正确。]
- B** [被水蒸气轻微烫伤,先用冷水冲洗一段时间,再涂上烫伤药膏,故 A 正确;稀释浓硫酸时,酸溅到皮肤上,先用大量的水冲洗,再涂上 3%~5%的 NaHCO₃ 溶液,故 B 错误;苯酚有毒,对皮肤有腐蚀性,常温下苯酚在水中溶解性不大,但易溶于乙醇,不慎将苯酚沾到手上,先用乙醇冲洗,再用水冲洗,故 C 正确;打翻酒精灯着火时,用湿抹布盖灭,湿抹布可以隔绝氧气,也可以降温,故 D 正确。]
- A** [灼烧海带制海带灰应在坩埚中进行,并用玻璃棒搅拌,给坩埚加热时不需要使用陶土网,A 错误;稀盐酸呈酸性,可用酸式滴定管量取 15.00 mL 稀盐酸,B 正确;配制一定浓度的 NaCl 溶液时,需要将在烧杯中溶解得到的 NaCl 溶液通过玻璃棒引流转移到选定规格的容量瓶中,C 正确;电石的主要成分 CaC₂ 与水发生反应 $\text{CaC}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CH}\equiv\text{CH}\uparrow$ 制取 C₂H₂,该制气反应属于固体与液体常温制气反应,D 正确。]

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)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
- (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
- (1)碱石灰 (2)浓硫酸

基础自测

- (1)× (2)× (3)×

[关键能力训练]

- (1)趁热过滤 防止形成 Na₂SO₄·10H₂O (2)在不超过 80℃ 的条件下加热浓缩,冷却结晶,过滤,用冷水洗涤
- 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,CH₃COOH 易溶于水,无法用分液法,错误。]

知识点二

[必备知识梳理]

- 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 [二氯甲烷和四氯化碳互溶,二者沸点不同,可以用蒸馏的方法将二者分离,A正确;苯酚和碳酸氢钠都可以溶解在水中,不能用过滤的方法将二者分离,B错误;将青蒿浸泡在有机溶剂中得到提取液,寻找合适的萃取剂可以利用萃取的方法将提取液中的青蒿素提取出来,也可以利用不同溶质在色谱柱上的保留时间不同将青蒿素固定在色谱柱上,再利用极性溶剂将青蒿素洗脱下来,得到纯净的青蒿素,C正确;氯化钠和苯甲酸的溶解度随温度变化的差异较大,可以利用重结晶的方法将低温下溶解度较小的苯甲酸提纯出来,D正确。]
2. C [苯甲酸粗品(含少量 NaCl 和泥沙)加水加热进行溶解,得到浊液,趁热过滤,除去泥沙,滤液中含有少量 NaCl ,由于苯甲酸的溶解度受温度影响较大,而 NaCl 的溶解度受温度影响较小,可通过冷却结晶的方式除去,得到苯甲酸晶体,过滤后对晶体进行洗涤,得到苯甲酸,因此,操作X为冷却结晶,故C正确。]
3. 解析:(1)2,5-己二酮的摩尔质量为 $114\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$,根据题中所给数据可知,所需2,5-己二酮的体积为 $\frac{100\times 10^{-3}\text{ mol}\times 114\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}}{0.737\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}}\approx 15.47\text{ cm}^3=15.47\text{ mL}$,又因为酮类物质对橡胶有腐蚀性,所以选用酸式滴定管。(2)③为铁架台;仪器②用于冷凝回流,为球形冷凝管。(3)2,5-己二酮的熔点为 $-5.5\text{ }^\circ\text{C}$,常温下为液体,4-甲氧基苯胺的熔点为 $57\text{ }^\circ\text{C}$,常温下为固体,搅拌可使固液反应物充分接触,增大反应速率。(4)由题给信息“加热至 $65\text{ }^\circ\text{C}$ ”可知,应用水浴加热。(5)“脱色剂”的作用是吸附反应过程中产生的有色物质,结合题中信息,加入脱色剂后回流,趁热过滤,保留滤液,即脱色剂为不溶于水和乙醇等溶剂的固体,所以可以选用活性炭作脱色剂。(6)由题给信息可知产品吡咯X为白色

固体,加热至 $65\text{ }^\circ\text{C}$ 可溶解在50%的乙醇溶液中,所以需趁热过滤,使产品尽可能多地进入滤液,防止产品结晶损失,提高产率;由题中信息加入50%的乙醇溶液后析出浅棕色固体(即含杂质的产品)可知,常温下产品不溶于50%的乙醇溶液,所以为减少溶解损失,洗涤时可用50%的乙醇溶液。(7)由产品的分离提纯过程可知,若需进一步提纯,可采用的方法为重结晶。

答案:(1)酸式滴定管 (2)铁架台 球形冷凝管
(3)使固液充分接触,增大反应速率 (4)水浴加热
(5)活性炭 (6)防止产品结晶造成损失,提高产率 50%的乙醇溶液 (7)重结晶

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. AgNO_3 稀盐酸 BaCl_2 蓝色钴玻璃 蓝 紫
 KSCN $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 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 H_2O Cu 和 CO_2 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 $[\text{CH}_2\text{OH}(\text{CHOH})_4\text{COO}^-]$ 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 $\text{pH}=4$ 时 Fe^{3+} 全部沉淀,此时滤液中可能存在的金属离子只有 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} ,根据加入氨水后无沉淀生成可知滤液中无 Mg^{2+} ,根据加入 Na_2CO_3 溶液后产生沉淀,可知存在 Ca^{2+} ,C项正确;若原试液中只含有 Fe^{3+} ,通过图示操作,也可出现现象5,即原试液中不一定含有 Fe^{2+} ,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. **A** [溶液中含有 Fe^{2+} , 可以与 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 发生反应生成蓝色沉淀, A 项合理; 随着滴定的不断进行, 溶液中 S^{2-} 不断被消耗, 但是溶液中的 HS^- 还可以继续发生电离生成 S^{2-} , B 项不合理; 金属 Na 既可以和水发生反应又可以和乙醇发生反应, 故不能用金属 Na 除去乙醇中少量的水, C 项不合理; ClO^- 会发生水解产生 HClO , HClO 具有漂白性, 不能用 pH 试纸测定 KClO 溶液 pH 的大小, 可以用 pH 计进行测量, D 项不合理。]
2. **D** [A. 过氧化钠可以与水发生反应生成可溶性的氢氧化钠, 硫黄不溶于水, A 可以鉴别; B. 水晶为晶体, 有独立的晶格结构, 玻璃为非晶体, 没有独立的晶格结构, 可以用 X 射线衍射实验进行鉴别, B 可以鉴别; C. 钠的焰色为黄色, 钾的焰色为紫色(需透过蓝色钴玻璃), 二者可以用焰色试验鉴别, C 可以鉴别; D. 苯和甲苯都可以溶解溴水中的溴单质且密度都比水小, 二者都在上层, 不能用溴水鉴别苯和甲苯, D 不可以鉴别。]
3. **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 SO_3^{2-} 氧化为 SO_4^{2-} , 不能确定样品中是否含有 SO_4^{2-} , 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 $\text{Cu}-2\text{e}^-=\text{Cu}^{2+}$, 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 $\text{Ag}^++\text{e}^-=\text{Ag}$, 故总反应为 $\text{Cu}+2\text{Ag}^+=\text{Cu}^{2+}+2\text{Ag}$, 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。]

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 K_3 , 打开 K_2 (3)除去 FeSO_4 溶液中残留的硫酸、使 Fe^{2+} 充分转化为 FeCO_3 、 NH_4HCO_3 受热分解损失(合理即可) (4) $\text{Fe}(\text{OH})_2$ (5) NH_4^+ 能水解产生 H^+ , 降低溶液 pH, 可减少副产物 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 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 $\text{SO}_2\text{Cl}_2+2\text{H}_2\text{O}=\text{H}_2\text{SO}_4+2\text{HCl}$ 。

(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 SO_2Cl_2 分解。

答案: (1)蒸馏烧瓶 冷凝回流硫酰氯 碱石灰

(2)AD (3) $\text{SO}_2\text{Cl}_2+2\text{H}_2\text{O}=\text{H}_2\text{SO}_4+2\text{HCl}$

(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) $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ CaCO_3 $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ CaCO_3
(2)

①	加入适量 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 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 BaCl_2 溶液, 出现白色沉淀 ②出现黄色沉淀 排除 SO_4^{2-} 对 Ag^+ 检验 $\text{N}_2\text{O}_2^{2-}$ 的干扰 ③ $2\text{OH}^-+2\text{NO}+\text{SO}_3^{2-}=\text{N}_2\text{O}_2^{2-}+\text{SO}_4^{2-}+\text{H}_2\text{O}$ ④ $\text{SO}_3^{2-}+2\text{OH}^-+2\text{e}^-=\text{SO}_4^{2-}+\text{H}_2\text{O}$ NO 和 SO_3^{2-} 反应体现了 NO 的氧化性, 碱性增强反应更快
(3) $2\text{NO}+\text{O}_2=2\text{NO}_2$

[关键能力训练]

解析: 本题探究 Co^{2+} 、 Co^{3+} 能否催化 H_2O_2 的分解及相关性质。实验 I 中无明显变化, 证明 $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 不能催化 H_2O_2 的分解; 实验 II 中溶液变为红色, 证明 $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 易转化为 $[\text{Co}(\text{CO}_3)_2]^{2-}$; 实验 III 中溶液变为墨绿色, 说明 $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 更易与 CO_3^{2-} 反应生成 $[\text{Co}(\text{CO}_3)_3]^{3-}$, 并且初步证明 $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 在 HCO_3^- 的作用下易被 H_2O_2 氧化为 $[\text{Co}(\text{CO}_3)_3]^{3-}$; 实验 IV 中溶液先变蓝后变粉红, 并且前后均有气体生

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 Cl_2 、防止水蒸气
进入 通入 N_2 排除装置中的 H_2 (3)① $m_3 + m_1$
— $2m_2$ ② $\frac{cVM}{120(m_3 + m_1 - 2m_2)}\%$ 不变 偏大

[关键能力训练]

解析: 由题给流程可知, 将 $\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 CH_3CSNH_2 混合物溶于乙二醇得到混合溶液, 加热混合溶液使反应物充分反应得到 CuIn_5S_8 沉淀, 过滤、洗涤、干燥得到 CuIn_5S_8 。(1)称量 $\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 固体时, 需要用到托盘天平和烧杯, 不需要用到蒸发皿、玻璃棒和量筒。(2)步骤③中, 为使固液快速分离, 应采用减压过滤的方法。(3)检验产物中氯离子已洗净实际上就是检验洗涤液中不存在氯离子, 具体操作为取少许洗涤液于试管中, 加入稀硝酸酸化的硝酸银溶液, 无白色沉淀生成; 最后用乙醇洗涤的目的是除去沉淀表面的水分, 防止 CuIn_5S_8 溶解造成产率降低。(4)X 射线衍射可以精确测定物质的晶体结构, 所以产物 CuIn_5S_8 的晶体结构可用 X 射线衍射仪测定。(5)溶液中的碘遇淀粉溶液变蓝色, 所以滴定时选用淀粉溶液作指示剂, 溶液中的碘与硫代硫酸钠溶液完全反应后, 滴入最后半滴硫代硫酸钠溶液, 溶液会由蓝色变为无色, 则滴定终点的现象是滴入最后半滴硫代硫酸钠标准溶液, 溶液由蓝色变为无色, 且半分钟内不恢复原色。(6)由方程式可得如下转化关系: $2\text{CuIn}_5\text{S}_8 \sim 2\text{Cu}^{2+} \sim \text{I}_2 \sim 2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 滴定消耗 $V \text{ mL } b \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫代硫酸钠溶液, 则产品的纯度为

$$\frac{b \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 10^{-3} V \text{ L} \times \frac{250 \text{ mL}}{25 \text{ mL}} \times 895 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{a \text{ g}}$$

$$\times 100\% = \frac{895bV}{a}\% \quad (7) \text{ a. 未用待测溶液润洗水}$$

洗后的移液管会使滴定消耗标准溶液的体积偏小, 导致所测结果偏低, 故错误; b. 滴定前滴定管尖嘴有气泡, 滴定后气泡消失会使滴定消耗标准溶液的体积偏大, 导致所测结果偏高, 故正确; c. 滴定终点时, 俯视滴定管液面读数会使滴定消耗标准溶液的体积偏小, 导致所测结果偏低, 故错误; 故选 b。

答案: (1)托盘天平 烧杯 (2)b (3)取少许洗涤液于试管中, 加入稀硝酸酸化的硝酸银溶液, 无白色沉淀生成 除去沉淀表面的水分, 防止 CuIn_5S_8 溶解造成产率降低 (4)X 射线衍射仪 (5)淀粉溶液 滴入最后半滴硫代硫酸钠标准溶液, 溶液由蓝色变为无色, 且半分钟内不恢复原色 (6) $\frac{895bV}{a}\%$ (7)b

成, 证明在酸性条件下, $[\text{Co}(\text{CO}_3)_3]^{3-}$ 易转化为 $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 氧化性强, 可以把 H_2O 氧化为 O_2 。

(1)配制 $1.00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 CoSO_4 溶液, 需要用到容量瓶、胶头滴管等, 因此选 bc。(2) CoSO_4 溶液中存在大量的 $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, 向其中加入 30% 的 H_2O_2 溶液后无明显变化, 因此, 实验 I 表明 $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 不能催化 H_2O_2 的分解。实验 II 中 HCO_3^- 与 $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 反应生成 $[\text{Co}(\text{CO}_3)_2]^{2-}$ 和 H^+ , 过量的 HCO_3^- 能消耗 H^+ , 促使反应正向进行。实验 III 的实验现象表明在 H_2O_2 的作用下 $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 能与 HCO_3^- 反应生成 $[\text{Co}(\text{CO}_3)_3]^{3-}$, 且 $[\text{Co}(\text{CO}_3)_3]^{3-}$ 能催化 H_2O_2 的分解, 因此, H_2O_2 在实验 III 中所发生反应的离子方程式为 $2[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + 10\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O}_2 = 2[\text{Co}(\text{CO}_3)_3]^{3-} + 18\text{H}_2\text{O} + 4\text{CO}_2 \uparrow$ 、 $2\text{H}_2\text{O}_2 \xrightarrow{[\text{Co}(\text{CO}_3)_3]^{3-}} 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \uparrow$ 。(3)实验 I 表明, 反应 $2[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons 2[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$ 难以正向进行, 实验 III 的现象表明, Co^{3+} 、 Co^{2+} 分别与 CO_3^{2-} 配位时, $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 更易与 CO_3^{2-} 反应生成 $[\text{Co}(\text{CO}_3)_3]^{3-}$ (该反应为快反应), 导致 $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 几乎不能转化为 $[\text{Co}(\text{CO}_3)_2]^{2-}$, 这样使得 $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 的浓度减小的幅度远远大于 $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 减小的幅度, 根据化学平衡移动原理, 减小生成物浓度能使化学平衡向正反应方向移动, 因此, 上述反应能够正向进行。(4)实验 IV 中, A 到 B 溶液变为蓝色, 并产生气体, 说明发生反应 $[\text{Co}(\text{CO}_3)_3]^{3-} + 6\text{H}^+ + 3\text{H}_2\text{O} = [\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + 3\text{CO}_2 \uparrow$; B 到 C 溶液变为粉红色, 并产生气体, 说明发生反应 $4[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} = 4[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + \text{O}_2 \uparrow + 4\text{H}^+$, 因此从 A 到 C 所产生的的气体的分子式分别为 CO_2 和 O_2 。

答案: (1)bc (2)不能 消耗转化过程中产生的 H^+ , 促进反应正向进行 $2[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + 10\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O}_2 = 2[\text{Co}(\text{CO}_3)_3]^{3-} + 18\text{H}_2\text{O} + 4\text{CO}_2 \uparrow$ $2\text{H}_2\text{O}_2 \xrightarrow{[\text{Co}(\text{CO}_3)_3]^{3-}} 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \uparrow$

(3)实验 III 的现象表明, Co^{3+} 、 Co^{2+} 分别与 CO_3^{2-} 配位时, $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 更易与 CO_3^{2-} 反应生成 $[\text{Co}(\text{CO}_3)_3]^{3-}$ (该反应为快反应), 导致 $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 几乎不能转化为 $[\text{Co}(\text{CO}_3)_2]^{2-}$, 这使得 $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 的浓度减小的幅度远远大于 $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 减小的幅度, 根据化学平衡移动原理, 减小生成物浓度能使化学平衡向正反应方向移动, 因此, 上述反应能够正向进行 (4) CO_2 O_2

[真题感悟·明确考向]

1. 解析: 将 $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 Cu 粉以及乙腈 (CH_3CN) 加入两颈烧瓶中, 经水浴加热并回流进行充分反应, 反应结束后过滤除去未反应完全的 Cu , 然后利用乙腈的挥发性进行蒸馏除去乙腈, 将剩余溶液进行冷却结晶分离出 $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{ClO}_4$ 。

(1)  表示需佩戴护目镜,  表示当心火灾,  表示注意烫伤,  表示排风,  表示必须洗手。

(3) $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 在乙腈中为蓝色, $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{ClO}_4$ 在乙腈中为无色, 因此装置 I 中反应完全的现象是溶液蓝色褪去变为无色, 可证明 $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 已反应完全。

(4) 由于制备的 $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{ClO}_4$ 中 Cu 为 +1 价, 具有较强的还原性, 容易被空气中的氧气氧化, 因此装置 I 和 II 中 N_2 气球的作用是排出装置内空气, 防止制备的产品被氧化。

(5) $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{ClO}_4$ 为离子化合物, 具有强极性, 在水中溶解度较大, 在温度较高的环境下蒸馏难以分离, 若直接将水蒸干难以获得晶体状固体, 因此需先蒸馏至接近饱和, 再经步骤 d 冷却结晶, 从而获得晶体。

(6) 为了使母液中的 $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{ClO}_4$ 结晶, 可向母液中加入极性较小的溶剂, 与水混溶的同时, 扩大与 $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{ClO}_4$ 的极性差, 进而使 $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{ClO}_4$ 析出, 因此可选用的溶剂为乙醇。

(7) $3.71 \text{ g } \text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的物质的量为 $\frac{3.71 \text{ g}}{371 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0.01 \text{ mol}$, 理论上制得 $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{ClO}_4$ 的质量为 $0.01 \text{ mol} \times 2 \times 327.5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 6.55 \text{ g}$, 总收率为 $\frac{5.32 \text{ g}}{6.55 \text{ g}} \times 100\% \approx 81.2\%$ 。

答案: (1) D (2) 球形冷凝管 (3) 溶液蓝色褪去变为无色 (4) 排出装置内空气, 防止制备的产品被氧化 (5) 冷却过程中降低 $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{ClO}_4$ 在水中的溶解度 (6) B (7) 81.2%

2. 解析: (1) Sn^{2+} 易被空气氧化为 Sn^{4+} , 离子方程式为 $2\text{Sn}^{2+} + \text{O}_2 + 4\text{H}^+ = 2\text{Sn}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O}$, 加入 Sn , 发生反应 $\text{Sn}^{4+} + \text{Sn} = 2\text{Sn}^{2+}$, 可防止 Sn^{2+} 被氧化。(2) 步骤 I 中“微热”是为了增大试样的溶解度, 促进其溶解。(3) 步骤 III 中, 若未立即滴定, Fe^{2+} 易被空气中的 O_2 氧化为 Fe^{3+} , 导致测定的铁

含量偏小。(4) 根据离子方程式 $6\text{Fe}^{2+} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ = 2\text{Cr}^{3+} + 6\text{Fe}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$ 可得: $n(\text{Fe}^{2+}) = 6 \times n(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = 6 \times 10^{-3} cV \text{ mol}$, $a \text{ g}$ 试样中铁元素的质量为 $6 \times 10^{-3} cV \text{ mol} \times 56 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0.336cV \text{ g}$, 质量分数为 $\frac{0.336cV \text{ g}}{a \text{ g}} \times 100\% = \frac{33.6cV}{a}\%$ 。

答案: (1) Sn^{2+} 易被空气氧化为 Sn^{4+} , 反应的离子方程式为 $2\text{Sn}^{2+} + \text{O}_2 + 4\text{H}^+ = 2\text{Sn}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O}$, 加入 Sn , 发生反应 $\text{Sn}^{4+} + \text{Sn} = 2\text{Sn}^{2+}$, 可防止 Sn^{2+} 被氧化 (2) 增大试样的溶解度, 促进其溶解 (3) 偏小 (4) $\frac{33.6cV}{a}\%$

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, $50.00 \text{ mL } \text{CrCl}_3$ 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 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