

点金训练

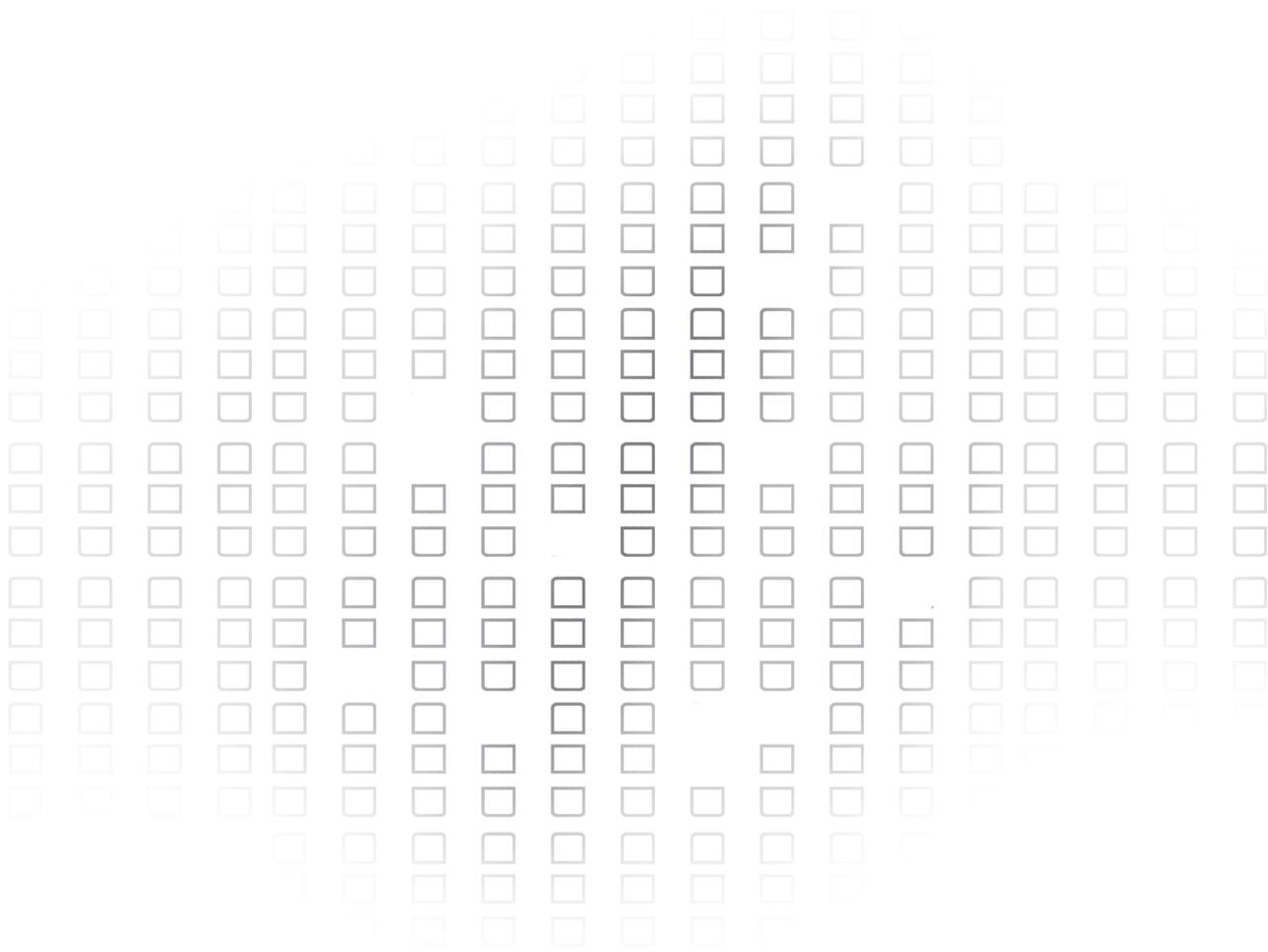
教师用书

《点金训练》编写组 编

► 化学

选择性必修1
化学反应原理

配人教版



四川教育出版社

CONTENTS

目录

第一章 化学反应的热效应

○单元概览	1
○探究构建 第一节 反应热	3
第1课时 反应热 焓变	3
第2课时 热化学方程式 燃烧热	9
第二节 反应热的计算	15
○迁移应用	23
○重构拓展	24
单元测试卷(一)	25

第二章 化学反应速率与化学平衡

○单元概览	32
○探究构建 第一节 化学反应速率	34
第1课时 化学反应速率	34
第2课时 影响化学反应速率的因素 活化能	40
第二节 化学平衡	47
第1课时 化学平衡状态 化学平衡常数	47
第2课时 影响化学平衡的因素	54
第三节 化学反应的方向	61
第四节 化学反应的调控	64
○迁移应用	68
○重构拓展	70
单元测试卷(二)	71
阶段测试卷(一)	79

第三章 水溶液中的离子反应与平衡

○单元概览	87
○探究构建 第一节 电离平衡	89
第二节 水的电离和溶液的 pH	96
第1课时 水的电离 溶液的酸碱性与 pH	96
第2课时 酸碱中和滴定	102



第三节 盐类的水解·····	108
第 1 课时 盐类的水解 影响盐类水解的主要因素 ···	108
第 2 课时 盐类水解的应用·····	115
第四节 沉淀溶解平衡 ·····	123
○迁移应用·····	131
○重构拓展·····	134
单元测试卷(三)·····	136

第四章 化学反应与电能

○单元概览·····	144
○探究构建 第一节 原电池·····	146
第 1 课时 原电池的工作原理·····	146
第 2 课时 化学电源·····	152
第二节 电解池·····	158
第 1 课时 电解原理·····	158
第 2 课时 电解原理的应用·····	165
第三节 金属的腐蚀与防护·····	172
○迁移应用·····	178
○重构拓展·····	180
单元测试卷(四)·····	182
阶段测试卷(二)·····	189
期末测试卷·····	196

单元概览

学习导航

化学反应过程中,既有物质的变化,又伴随能量的变化,这些能量变化通常以热能、光能、电能等形式表现出来。研究化学反应中的能量变化对生产、生活有重要的意义。

“化学反应的热效应”是在初中和必修阶段的基础上进行拓展和提高,初中和必修阶段主要是从定性角度讨论化学能与热能的相互转化,本章则是从定量角度讨论化学反应中的热量变化,引导我们认识化学反应中的热量变化是以物质变化为基础的,热量变化的多少与参加反应的物质种类和多少密切相关。从定量角度研究化学反应的热效应是学习本章内容的一条基本线索。

在本章的学习中,我们将会收获以下知识:

- 1.通过量热计可以测定化学反应的反应热,化学反应会产生反应热是因为化学反应前后体系的内能(符号为 U)发生了变化。
- 2.可以用热化学方程式表示化学反应的反应热,由于反应的情况不同,反应热可以分为多种,其中与燃料品质相关的燃烧热在实际中应用较广。
- 3.根据盖斯定律,可以利用已知反应的反应热来计算未知反应的反应热。

本章强调从反应前后体系内能的变化、体系与环境的能量转化与守恒来认识化学反应中的能量变化;强调从物质变化和能量变化、定性和定量相结合的角度认识热化学方程式;强调从宏观表征(体系与环境间的热交换)、微观表征(化学键的断裂和形成)和符号表征(ΔH)三个维度来认识吸热反应和放热反应,从而帮助我们形成化学科学的认识思路 and 认识视角。

学习目标

- 1.认识体系和环境,知道反应热的概念,掌握中和反应反应热的测定,了解内能、焓、焓变,能从微观角度认识反应热的实质。
- 2.理解热化学方程式的意义,能正确书写热化学方程式。
- 3.知道燃烧热的概念,能通过燃烧热的学习,认识能源在生产、生活中的重要意义。
- 4.掌握盖斯定律的内容,能用盖斯定律进行有关焓变的简单计算,了解盖斯定律对反应热计算的重要意义。

核心概念

在定性认识化学能与热能相互转化的基础上,从反应热的测定、表示、计算等定量角度深入认识化学反应的热效应,从微观角度认识反应热的实质。

◦ 学法指导

1. 回顾已学的化学能与热能知识,对化学键与化学反应中能量变化的关系、化学能与热能的相互转化形成初步的认识,为进一步学习化学反应与能量变化奠定基础。

2. 通过生活中常见的吸、放热反应及在生活中的应用实例,从化学键断裂和形成的角度、物质本身具有的能量角度理解吸、放热反应的实质。

3. 以 1 mol H_2 和 1 mol Cl_2 反应生成 2 mol HCl 为例,结合实验数据,从微观的角度定量地探讨该反应中的能量变化,进一步探讨“质”与“能”的关系,运用简明的图示说明抽象的内容,便于理解,加深印象。

4. 充分利用网络了解煤、石油、天然气三大化石燃料的减少造成的能源危机,通过图片与视频加深对能源危机的认识与理解,激发探究利用新能源的兴趣。

5. 正确辨析“三热”——反应热、燃烧热、中和反应的反应热。利用概念从反应条件、反应物的用量、生成物的量、反应物和生成物的状态等方面正确辨析反应热、燃烧热、中和反应的反应热,留意其区别与联系。

6. 理解盖斯定律,可从语文角度“殊途同归”来理解,也可以从物理角度“位移和路程”来认识,也可以从化学角度与“铝三角、铁三角”等知识形成联系,既加深对盖斯定律的认识,又增加对旧知识的理解和应用。

7. 盖斯定律的应用还考查计算能力,提高计算能力也是解决本部分内容的关键点。

◦ 单元任务

甲醇燃料

甲醇作为燃料已有上百年历史,是全球公认的新型清洁可再生能源,具有安全高效、排放清洁、可再生的特点,正逐渐成为全球能源市场的重要角色。

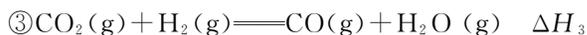
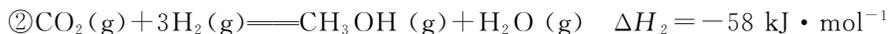
甲醇可以通过二氧化碳加氢生成,每生产一吨绿色甲醇可以消耗一吨多二氧化碳,实现了二氧化碳的减排和再生利用,所以杭州亚运会的主火炬被简称为“零碳”火炬,准确地说,甲醇火炬是“零增碳”火炬。

请思考以下问题并与同学交流讨论。

1. 化学反应过程中释放和吸收的热量在生活、生产中具有广泛的应用,在实际应用中人们如何定量地描述甲醇燃烧过程中释放的热量?

2. 化学反应一般都有反应热,如何表示甲醇燃烧的反应热?

3. 用合成气(主要成分为 CO 、 CO_2 和 H_2)在催化剂的作用下合成甲醇,主要反应如下:



许多化学反应的反应热可以通过实验直接测定,但是有些反应的反应热是无法直接测定的,能否利用①、②的反应热来计算③的反应热?

探·究·构·建

第一节 反应热

第1课时 反应热 焓变

学习任务目标

- 1.认识化学能与热能相互转化,能量的转化遵循能量守恒定律。认识等压条件下化学反应的反应热等于反应的焓变。
- 2.知道内能是体系内物质的各种能量的总和,受温度、压强、物质的聚集状态的影响。
- 3.能辨识化学反应中的能量转化形式,能解释化学反应中能量变化的本质。
- 4.了解反应热测定的原理和方法,会分析产生误差的原因,不断完善和改进测定方法。

问题式预习

一、反应热及其测定

1.反应热

在等温条件下,化学反应体系向环境释放或从环境吸收的热量。

2.测定中和反应的反应热

(1)实验仪器:量热计。

(2)实验步骤

①用量筒量取 50 mL $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 盐酸倒入量热计的内筒中,盖上杯盖,用温度计测出盐酸温度,温度计洗净待用。

②用另一量筒量取 50 mL $0.55\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 溶液,并用同一温度计测出其温度。

③打开杯盖,将 NaOH 溶液迅速倒入量热计的内筒中,立即盖上杯盖,插入温度计,用搅拌器匀速搅拌,记录混合液的最高温度。

④重复上述步骤①至步骤③两次,记录每次的实验数据,取其平均值作为计算依据。

(3)实验数据处理

反应后生成的溶液的比热容 $c=4.18\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{C}^{-1}$ 。盐酸、NaOH 溶液的稀溶液的密度近似认为是 $1\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。

中和反应放出的热量: $(m_{\text{酸}}+m_{\text{碱}})\cdot c\cdot(t_{\text{终}}-t_{\text{始}})$ 。

生成 1 mol H_2O 时放出的热量为 $\frac{0.418(t_{\text{终}}-t_{\text{始}})}{0.025}$ kJ。

(4)在 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 101 kPa 下,强酸的稀溶液与强碱的稀溶液发生中和反应生成 1 mol H_2O 时,放出

57.3 kJ 的热量。

二、反应热与焓变

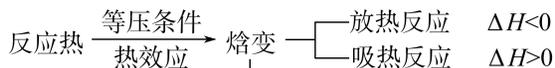
1.内能、焓、焓变

(1)内能:体系内物质的各种能量的总和,受温度、压强和物质的聚集状态等影响,符号: U 。

(2)焓:与物质内能有关的物理量,符号: H 。

(3)焓变:在等压条件下进行的化学反应,其反应热等于反应的焓变,符号: ΔH ,单位: kJ/mol (或 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)。

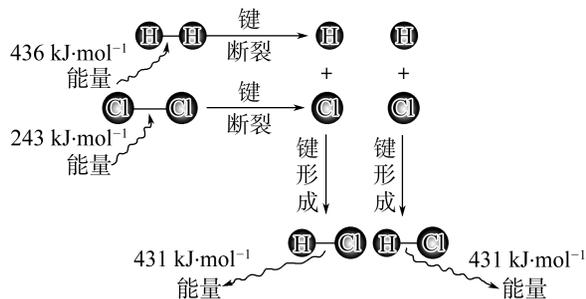
(4)反应热与焓变的关系



生成物的总能量 - 反应物的总能量

2.从微观角度认识反应热的实质

(1)以 $\text{H}_2(\text{g})+\text{Cl}_2(\text{g})\rightleftharpoons 2\text{HCl}(\text{g})$ ($25\text{ }^{\circ}\text{C}$, 101 kPa 下)的能量变化为例,填写下表中的空白。



化学键	反应中能量变化	
	1 mol 化学键	总能量变化
H—H	吸收 436kJ	共吸收 679kJ
Cl—Cl	吸收 243kJ	
H—Cl	放出 431kJ	共放出 862kJ
结论	$\text{H}_2(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) = 2\text{HCl}(\text{g})$ 的反应热 $\Delta H = -183 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	

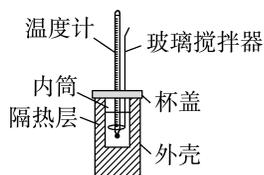
(2) 化学键断裂和形成时的能量变化是化学反应中能量变化的主要原因。

任务型课堂

任务一 中和反应反应热的测定

[探究活动]

某学校化学兴趣小组的同学利用如图装置测定中和反应的反应热。



实验步骤如下:

①用量筒量取 50 mL $0.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸溶液倒入量热计的内筒中,测出硫酸溶液的温度;

②用另一个量筒量取 50 mL $0.55 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液,并用另一温度计测出其温度;

③将 NaOH 溶液倒入量热计的内筒中,用玻璃搅拌器匀速搅拌,测出反应后混合液的最高温度。

活动 1 实验中选用的 NaOH 溶液的浓度为什么是 $0.55 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,而不是 $0.50 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$? 实验步骤③中能否分次将 NaOH 溶液倒入量热计的内筒中?

提示:本实验中硫酸和 NaOH 溶液的体积相同,为了保证硫酸充分反应,氢氧根离子的浓度应略大于氢离子浓度。实验中为了减少热量的散失,应将 NaOH 溶液一次性迅速倒入量热计的内筒中。

活动 2 装置中的玻璃搅拌器能否用铜质材料代替? 为什么?

提示:不能。原因是铜易导热,会造成实验过程中热量损失。

活动 3 若将 NaOH 溶液改为等体积、等浓度的氨水,对所测中和反应反应热的大小有何影响? 原因是什么?

提示:偏大。 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 电离吸热,使放出热量减少,中和反应反应热数值偏大。

[评价活动]

1.在测定中和反应反应热的实验中,下列说法正确

的是 ()

- A.使用玻璃搅拌器是为了加快反应速率,减小实验误差
- B.为了准确测定反应混合溶液的温度,实验中温度计水银球应与小烧杯底部接触
- C.用 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液分别与 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的盐酸、醋酸溶液反应,如所取的溶液体积相等,则测得的中和反应反应热数值相同
- D.在测定中和反应反应热实验中需要使用的仪器有量筒、烧杯、滴定管、温度计等

A 解析:实验中温度计水银球不能接触烧杯底部,B 不正确;醋酸是弱酸,电离时吸收热量,C 不正确;在测定中和反应反应热实验中不需要滴定管,D 不正确。

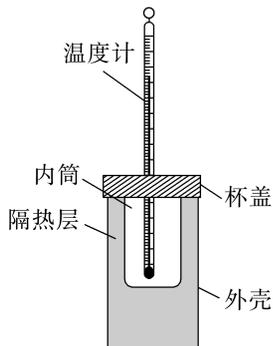
2.用一定浓度的 NaOH 溶液与稀盐酸进行中和反应反应热的测定实验时,测得生成 1 mol 液态水时的 $\Delta H > -57.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,产生这种偏差的原因不可能是 ()

- A.实验用的 NaOH 溶液浓度过大
- B.将 NaOH 溶液与稀盐酸混合后,立即读取溶液的起始温度
- C.分 3 次把 NaOH 溶液倒入盛有稀盐酸的内筒中
- D.用量取过稀盐酸的量筒直接量取 NaOH 溶液

A 解析:NaOH 溶液浓度过大,稀释过程释放热量,导致 $\Delta H < -57.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;将 NaOH 溶液和稀盐酸混合后立即读取溶液的起始温度,使得温度偏低,导致 $\Delta H > -57.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;分 3 次把 NaOH 溶液倒入盛有稀盐酸的内筒中,导致热量散失,测得 $\Delta H > -57.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;用量取过稀盐酸的量筒直接量取 NaOH 溶液,部分 NaOH 被消耗,导致测得的 $\Delta H > -57.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

3.用如图所示的装置测定中和反应的反应热。实验药品: $0.50 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸、 $0.55 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液、 $0.50 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ CH_3COOH 溶液。已知:

CH_3COOH 电离时吸热。



实验步骤：

- ①量取 50 mL $0.50 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸，倒入内筒中，测量温度；
- ②量取 50 mL $0.55 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液，测量温度；
- ③将 NaOH 溶液迅速倒入内筒中，测量混合液的最高温度。

实验数据如下表所示：

实验序号	起始温度 $t_1 / ^\circ\text{C}$			终止温度 $t_2 / ^\circ\text{C}$
	盐酸	NaOH 溶液	平均值	
1	25.0	25.2		28.5
2	24.9	25.1		28.4
3	25.5	26.5		31.8

回答下列问题：

- (1)从实验装置上看，还缺少 _____ (填仪器名称)。
- (2)实验所用酸、碱溶液的密度均可近似看作 $1 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ ，且酸碱中和后的溶液的比热容 $c = 4.18 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ ，该实验中生成 1 mol 水时的反应热 $\Delta H =$ _____ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (保留一位小数)。
- (3)某同学利用上述装置测得中和反应的反应热 ΔH 偏大，可能的原因是 _____ (填字母序号)。
 - A.用测完盐酸温度的温度计直接测 NaOH 溶液温度
 - B.做该实验时室温较高
 - C.NaOH 溶液一次性迅速倒入
 - D.杯盖未盖严
- (4)若用 50 mL $0.50 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ CH_3COOH 溶液代替盐酸进行上述实验，该实验中生成 1 mol 水时的反应热 ΔH 与(2)中相比 _____ (填“偏大”“偏小”或“不变”)。

解析：(1)要使液体混合均匀且充分反应，需要搅拌，该装置中还缺少玻璃搅拌器。(2)三次实验中 $t_2 - t_1$ 分别为 $3.4 \text{ } ^\circ\text{C}$ 、 $3.4 \text{ } ^\circ\text{C}$ 、 $5.8 \text{ } ^\circ\text{C}$ ，实验 3 的数值误差太大，应舍去，则 $t_2 - t_1 = 3.4 \text{ } ^\circ\text{C}$ ，生成 0.025

mol 水时，放出的热量为 $cm(t_2 - t_1) = 4.18 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1} \times 100 \text{ mL} \times 1 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1} \times 3.4 \text{ } ^\circ\text{C} = 1421.2 \text{ J} \approx 1.42 \text{ kJ}$ ，则生成 1 mol 水时， $\Delta H = -\frac{1.42 \text{ kJ}}{0.025 \text{ mol}} = -56.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(3)温度计上残留的酸液未用水冲洗干净，则在测定碱液的温度时，残留的酸会与碱反应放热，一方面所测碱液的温度不准确，另一方面酸碱混合后放出的热量减少，使得测定的中和反应的反应热 ΔH 偏大，A 符合题意；做该实验时室温较高，若隔热层效果较好，对所测中和反应的反应热 ΔH 没有影响，B 不符合题意；NaOH 溶液一次性迅速倒入为正确操作，不会使测定的中和反应的反应热 ΔH 偏大，C 不符合题意；杯盖未盖严，导致热量损失过多，测定的中和反应的反应热 ΔH 偏大，D 符合题意。(4) CH_3COOH 电离吸热，则酸碱反应放出的热量减少，计算出的生成 1 mol 水时的反应热 ΔH 偏大。

答案：(1)玻璃搅拌器 (2)-56.8 (3)AD

(4)偏大

任务总结

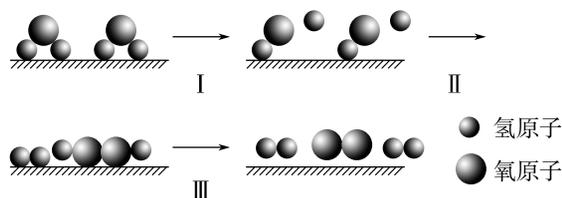
中和反应反应热测定实验产生误差的原因

- (1)量取溶液的体积不准确。
- (2)温度计读数有误(如未读取到混合溶液的最高温度，就记为终止温度)。
- (3)实验过程中有液体溅出。
- (4)混合酸、碱溶液时，操作缓慢。
- (5)隔热层隔热效果不好，实验过程中有热量损失。
- (6)测过酸溶液的温度计未用水清洗干净便立即用其去测定碱溶液的温度。
- (7)没有进行重复实验。

任务二 从微观角度认识反应热产生的原因

[探究活动]

我国科研团队研制出一种新型复合光催化剂，可利用太阳光在催化剂表面实现高效分解水，其主要过程如下图所示。



已知几种物质中化学键的键能： H_2O 中 $\text{H}-\text{O}$ $463 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ， O_2 中 $\text{O}=\text{O}$ $498 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ， H_2 中

H—H 436 kJ · mol⁻¹, H₂O₂ 中 O—O 138 kJ · mol⁻¹, H₂O₂ 中 O—H 463 kJ · mol⁻¹。

活动 1 根据图示写出此过程总反应的化学方程式。

提示:总反应为水分解生成氢气和氧气,实现了光能向化学能的转化,反应的方程式为 $2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{光照}} 2\text{H}_2 \uparrow + \text{O}_2 \uparrow$ 。

活动 2 过程 I 是吸热过程还是放热过程?

提示:过程 I 为 2 mol H₂O 分子变成 2 mol 氢原子和 2 mol 羟基(—OH)的过程,旧键断裂吸收能量,过程 I 是吸热过程。

活动 3 通过计算判断过程 III 属于放热过程还是吸热过程。

提示:过程 III 为 1 mol 过氧化氢变成 1 mol 氧气和 1 mol 氢气,断开 1 mol H₂O₂ 中 2 mol H—O 和 1 mol O—O,形成 1 mol O₂ 中 O=O 和 1 mol H₂ 中 H—H,吸收的能量=463 kJ×2+138 kJ=1 064 kJ,放出的能量=498 kJ+436 kJ=934 kJ,吸收的能量大于放出的能量,该过程为吸热过程。

[评价活动]

1.标准状态下,下列物质为气态时的相对能量如下表所示:

物质(g)	O	H	HO	HOO	H ₂	O ₂	H ₂ O ₂	H ₂ O
能量/(kJ · mol ⁻¹)	249	218	39	10	0	0	-136	-242

可根据 $\text{HO}(g) + \text{HO}(g) = \text{H}_2\text{O}_2(g)$ 计算出 H₂O₂ 中氧氧单键的键能为 214 kJ · mol⁻¹。下列说法不正确的是 ()

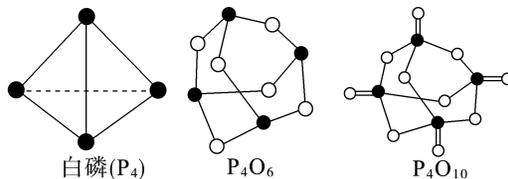
- A. H₂ 中 H—H 的键能为 436 kJ · mol⁻¹
- B. O₂ 中 O=O 的键能大于 H₂O₂ 中氧氧单键的键能的两倍
- C. 断裂氧氧单键所需能量: HOO < H₂O₂
- D. $\text{H}_2\text{O}(g) + \text{O}(g) = \text{H}_2\text{O}_2(g) \quad \Delta H = -143 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

C 解析:根据表格中的数据可知, H₂ 中 H—H 的键能为 218 kJ · mol⁻¹ × 2 = 436 kJ · mol⁻¹, A 正确;由表格中的数据可知 O₂ 中 O=O 的键能为 249 kJ · mol⁻¹ × 2 = 498 kJ · mol⁻¹,由题中信息可知 H₂O₂ 中氧氧单键的键能为 214 kJ · mol⁻¹,则 O₂ 中 O=O 的键能大于 H₂O₂ 中氧氧单键的键能的两倍, B 正确;由表格中的数据可知 HOO = HO + O, 断裂其中氧氧单键需要的能量为 (249 + 39 - 10) kJ · mol⁻¹ = 278 kJ · mol⁻¹, H₂O₂ 中氧氧单键的键能为 214 kJ · mol⁻¹, C 错误;由表中的数据可知 $\text{H}_2\text{O}(g) + \text{O}(g) = \text{H}_2\text{O}_2(g)$ 的 $\Delta H = [-136 - 249 - (-242)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

= -143 kJ · mol⁻¹, D 正确。

2.下表是一些化学键的键能,白磷(P₄)、P₄O₆、P₄O₁₀ 的结构如图所示。

化学键	P—P	P—O	O=O	P=O
键能/(kJ · mol ⁻¹)	198	360	498	x



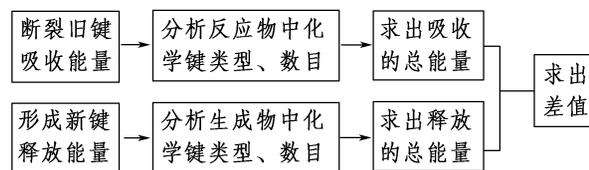
(1) 1 mol 白磷固体(P₄)与 3 mol O₂ 完全反应生成 1 mol 固态 P₄O₆, 反应热 $\Delta H = \underline{\hspace{2cm}} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(2) 已知 1 mol 白磷固体与 5 mol O₂ 完全反应生成 1 mol 固态 P₄O₁₀ 的反应热 $\Delta H = -2 982 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 则上表中 x = 。

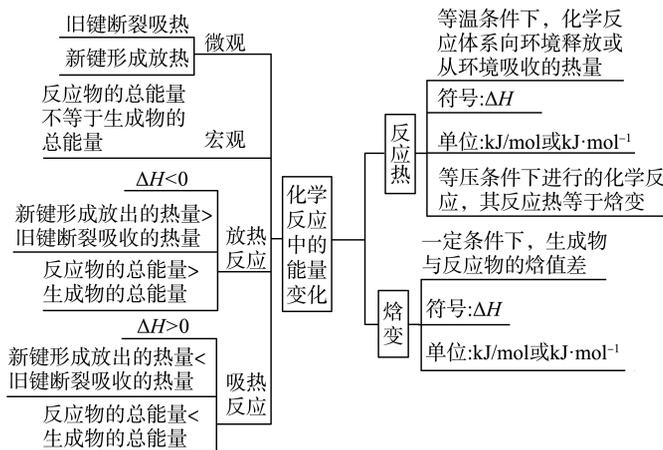
解析:(1) 1 mol 白磷(P₄)与 O₂ 完全反应生成固态 P₄O₆ [$\text{P}_4(\text{s}) + 3\text{O}_2(\text{g}) = \text{P}_4\text{O}_6(\text{s})$] 的 $\Delta H = (198 \times 6 + 498 \times 3) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - (360 \times 12) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -1 638 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。(2) 根据 $\text{P}_4(\text{s}) + 5\text{O}_2(\text{g}) = \text{P}_4\text{O}_{10}(\text{s})$ 和 $\Delta H =$ 断裂反应物的化学键吸收的总能量 - 形成生成物的化学键放出的总能量可得: $(198 \times 6 + 498 \times 5) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - (360 \times 12 + 4x) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -2 982 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 解得 x = 585。

答案:(1) -1 638 (2) 585

任务总结 ■■■■
利用键能计算焓变(ΔH)的方法



提质归纳



课后素养评价(一)

A组 学习·理解

知识点1 反应热 焓变

1. 下列包含吸热反应的是 ()

- A. 千锤万凿出深山,烈火焚烧若等闲
B. 民间焰火之最——确山打铁花
C. 只要功夫深,铁杵磨成针
D. 春蚕到死丝方尽,蜡炬成灰泪始干

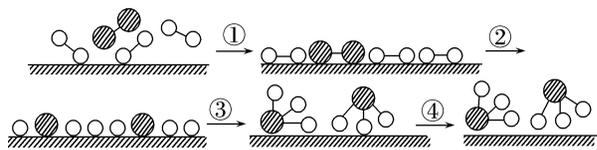
A 解析: CaCO_3 的分解反应是吸热反应, A 正确; 打铁花是放热反应, B 错误; 铁杵磨成针是物理变化, C 错误; 蜡炬燃烧是放热反应, D 错误。

2. 《天工开物》中提到“明年田有粪肥,土脉发烧,东南风助暖,则尽发炎火,大坏苗穗,此一灾也。”下列化学反应的能量变化与上述不一致的是 ()

- A. 铝热反应
B. 干冰升华
C. 食物氧化腐败
D. $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 与 NH_4Cl 反应

D 解析: “明年田有粪肥,土脉发烧,东南风助暖,则尽发炎火”,涉及有机物的缓慢氧化,放出热量,为放热反应。铝热反应是放热反应, A 不符合题意; 干冰升华为物理变化, B 不符合题意; 食物氧化腐败为放热反应, C 不符合题意; $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 与 NH_4Cl 反应是吸热反应, D 符合题意。

3. 氢气与氮气在固体催化剂表面合成氨的反应过程如下:



下列关于合成氨反应的叙述不正确的是 ()

- A. 该过程表明在化学反应中存在化学键的断裂与形成
B. 在催化剂的作用下,反应物的化学键变得容易断裂
C. 过程②需吸收能量,过程③则放出能量
D. 常温下该反应难以进行是因为常温下生成物的化学键难以形成

D 解析: 由图可知,过程②存在化学键的断裂,要吸收能量,过程③存在化学键的形成,则释放能量,

故该过程表明在化学反应中存在化学键的断裂与形成, A、C 均正确; 合成氨时 N_2 和 H_2 中共价键较难断裂,使用催化剂有利于合成氨,说明在催化剂作用下,反应物的化学键变得容易断裂, B 正确; 化学键的断裂需要吸收能量,化学键形成过程放出能量,故温度较低时有利于化学键的形成,不利于化学键的断裂, D 错误。

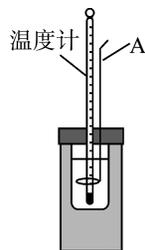
知识点2 中和反应反应热的测定

4. 下列关于“中和反应反应热的测定”实验的说法正确的是 ()

- A. 用温度计测量盐酸的温度后,要把温度计上的酸用水冲洗干净,并把冲洗液倒入装有盐酸的小烧杯中
B. 将盐酸与 NaOH 溶液混合后,轻轻搅动溶液,准确读取混合溶液的最高温度
C. 需要的玻璃仪器:大烧杯(500 mL)、小烧杯(100 mL)、温度计、量筒(50 mL)两个、玻璃棒
D. 所用的氢氧化钠溶液和盐酸的浓度不宜太大,且体积和浓度均相等

B 解析: 用温度计测量盐酸的温度后要把温度计上的酸用水冲洗干净,但冲洗液不能倒入装有盐酸的小烧杯中, A 错误; 两溶液混合后,轻轻搅动溶液,准确读取混合溶液的最高温度, B 正确; 需要的玻璃仪器有:大烧杯(500 mL)、小烧杯(100 mL)、温度计、量筒(50 mL)两个、玻璃搅拌器, C 错误; 所用 NaOH 溶液和盐酸的浓度不宜太大,体积应相等,但 NaOH 溶液的浓度应略大于盐酸的浓度,使碱稍稍过量以确保盐酸被完全中和, D 错误。

5. 分别取 40 mL $0.50 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的盐酸与 40 mL $0.55 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氢氧化钠溶液进行中和反应反应热的测定实验。下列说法错误的是 ()



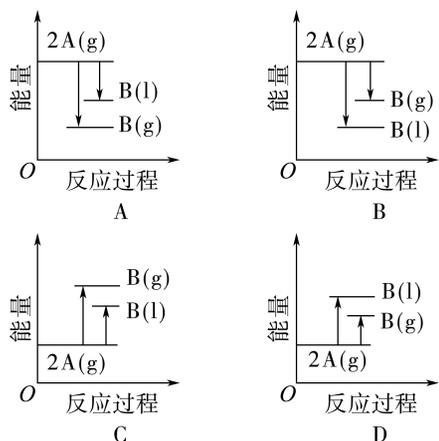
A. 稍过量的氢氧化钠是为了确保盐酸完全反应

- B. 仪器 A 的名称是玻璃搅拌器
 C. 在实验过程中,把温度计上的酸用水冲洗干净后再测量 NaOH 溶液的温度
 D. 用硫酸溶液和 Ba(OH)₂ 溶液代替盐酸和氢氧化钠溶液,结果也是正确的

D 解析:用硫酸溶液和 Ba(OH)₂ 溶液代替盐酸和氢氧化钠溶液,除了发生中和反应,还生成了 BaSO₄ 沉淀(生成沉淀的过程放热),因此会影响中和反应反应热的测定,D 项错误。

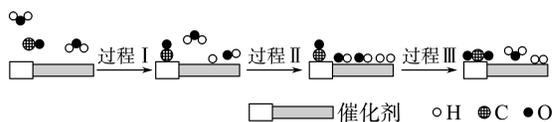
B组 应用·实践

6. 已知 $2A(g) \rightleftharpoons B(g)$ 是放热反应。下列关于 $2A(g) \rightleftharpoons B(g)$ 和 $2A(g) \rightleftharpoons B(l)$ 的能量变化示意图正确的是 ()



B 解析: $2A(g) \rightleftharpoons B(g)$ 为放热反应,则反应物的能量大于生成物的能量,排除 C 和 D 选项;同种物质,气体的能量比液体的能量高,B 正确。

7. 我国科学家使用双功能催化剂(能吸附不同粒子)催化水煤气变换反应: $CO(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + H_2(g)$ $\Delta H < 0$,在低温下获得高转化率与高反应速率,在工业化生产中能够发挥巨大作用。反应过程示意图如下:



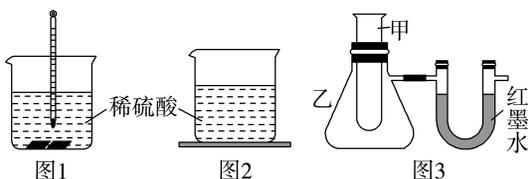
下列说法不正确的是 ()

- A. 如图所示,起始时的 2 个 H₂O 最终都参与了反应
 B. 过程 I、过程 II 均为吸热过程
 C. 过程 III 生成了极性共价键和非极性共价键
 D. 使用催化剂降低了水煤气变换反应的 ΔH

D 解析:根据反应过程示意图,过程 I 中 1 个水分子中的化学键断裂,过程 II 中另一个水分子中的化学键断裂,过程 III 中形成了新的水分子,因此起始时的 2 个 H₂O 最终都参与了反应,A 正确;根据反

应过程示意图,过程 I、II 是水分子中的化学键断裂的过程,为吸热过程,B 正确;过程 III 中 CO、氢氧原子团和氢原子形成了二氧化碳、水和氢气,H₂ 中的化学键为非极性键,C 正确;催化剂不能改变反应的 ΔH ,D 错误。

8. 某同学设计如下三个实验方案以探究某反应是放热反应还是吸热反应。



方案一:如图 1 所示,在小烧杯里放一些除去氧化铝保护膜铝片的铝片,然后向烧杯里加入 10 mL 2 mol · L⁻¹ 稀硫酸,再插入一支温度计,温度计的读数由 20 °C 逐渐升至 75 °C,随后,读数逐渐下降至 30 °C,最终停留在 20 °C。

方案二:如图 2 所示,在烧杯底部用熔融的蜡烛粘一块小木片,在烧杯里加入 10 mL 2 mol · L⁻¹ 硫酸,再向其中加入氢氧化钠溶液,片刻后提起烧杯,发现小木片脱落下来。

方案三:如图 3 所示,甲试管中发生某化学反应,实验前 U 形管中两侧红墨水液面相平,在化学反应过程中,通过 U 形管两侧红墨水液面高低判断某反应是吸热反应还是放热反应。

序号	甲试管里发生反应的物质	U 形管中两侧红墨水液面情况
①	氧化钙与水	左低右高
②	氢氧化钡晶体与氯化铵晶体(充分搅拌)	?
③	铝片与烧碱溶液	左低右高
④	铜与浓硝酸	左低右高

根据上述实验回答相关问题:

(1)方案一中,溶液温度先升高的原因是_____,升至最大值后又逐渐下降的原因是_____。

(2)方案二中,小木片脱落的原因是_____。

(3)由方案三中实验的现象得出结论:实验①③④中的物质发生的反应都是_____ (填“吸热”或“放热”)反应。

(4)方案三中实验②的 U 形管中的现象为_____,说明反应物的总能量_____ (填“大于”“小于”或“等于”)生成物的总能量。

解析:(1)方案一中,温度计的读数由 20 °C 逐渐升至 75 °C,说明铝片与硫酸反应为放热反应,放出的

热量使烧杯里溶液的温度升高;温度升至最大值后又下降的原因是反应完全后,热量向空气中传递,烧杯里物质的温度降低。(2)方案二中,小木片脱落的原因是氢氧化钠与硫酸的反应放热,温度升高,蜡烛熔化了。(3)由方案三的现象得出结论:①③④组中出现了液面左低右高的现象,故物质发生的反应都是放热反应。(4)氢氧化钡晶体与氯化铵晶体(充分搅拌)反应为典型的吸热反应,故红墨水液面左高右低,反应物总能量小于生成物总能量。

答案:(1)铝和硫酸反应放出的热量使烧杯里溶液的温度升高 当化学反应完成后,随着热量的散失,烧杯里溶液的温度降低 (2)硫酸和氢氧化钠溶液反应放出的热量使蜡烛熔化 (3)放热 (4)U 形管中红墨水液面左高右低 小于

第 2 课时 热化学方程式 燃烧热

学习任务目标

- 1.理解热化学方程式的含义,能用热化学方程式表示反应中的能量变化。
- 2.理解燃烧热的概念,会利用燃烧热进行相关计算。
- 3.能举例说明化学在解决能源危机中的重要作用,能分析能源的利用对自然环境和社会发展的影响。

问题式预习

一、热化学方程式

1.概念:表明反应所释放或吸收的热量的化学方程式。

2.示例:
$$\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \quad \Delta H = -285.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$
表示的意义是在 25 °C、101 kPa 下, 1 mol 气态 H_2 与 0.5 mol 气态 O_2 反应生成 1 mol 液态 H_2O 时,放出 285.8 kJ 的热量。

3.书写热化学方程式时应注意的问题

(1)需注明反应时的温度和压强。若在 25 °C、101 kPa 时进行的反应,可不特别说明。

(2)需注明反应物和生成物的聚集状态:s(固体)、l(液体)或 g(气体)、aq(溶液)。

(3)热化学方程式中各物质前的化学计量数可以是

整数,也可以是分数。

(4) ΔH 必须与化学方程式一一对应。

二、燃烧热

1.概念:在 101kPa 时,1 mol 纯物质完全燃烧生成指定产物时所放出的热量。燃烧热的单位是 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

2.注意事项:“完全燃烧生成指定产物”是指单质或化合物燃烧后变为最稳定的物质。完全燃烧时,下列元素要生成对应的物质: $\text{C} \rightarrow \text{CO}_2(\text{g})$, $\text{H} \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l})$, $\text{S} \rightarrow \text{SO}_2(\text{g})$, $\text{N} \rightarrow \text{N}_2(\text{g})$ 等。

3.燃烧热的意义:甲烷的燃烧热为 $\Delta H = -890.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,它表示在 101 kPa 时,1 mol CH_4 完全燃烧生成 $\text{CO}_2(\text{g})$ 和 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 时放出 890.3 kJ 的热量。

任务型课堂

任务一 热化学方程式的书写与正误判断

[探究活动]

火箭和导弹表面的薄层是耐高温的物质,常用石

墨、铝粉和二氧化钛按一定比例混合而成,在高温下煅烧生成 TiC 和 Al_2O_3 ,反应过程中,每转移 1 mol 电子会释放 98 kJ 的热量。

活动1 书写上述反应的化学方程式。

提示: $4\text{Al} + 3\text{TiO}_2 + 3\text{C} \xrightarrow{\text{高温}} 2\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{TiC}$ 。

活动2 写出上述反应的热化学方程式。

提示: $4\text{Al}(\text{s}) + 3\text{TiO}_2(\text{s}) + 3\text{C}(\text{s}) = 2\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s}) + 3\text{TiC}(\text{s}) \quad \Delta H = -1\,176 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

[评价活动]

1. 下列热化学方程式正确的是 ()

A. $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{SO}_3 \quad \Delta H = -196.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

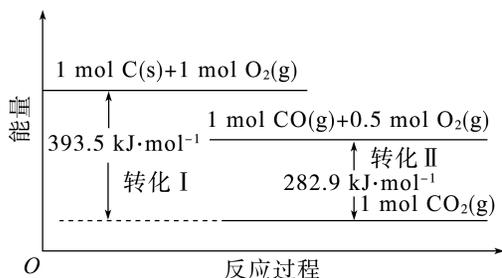
B. $\text{C}(\text{s}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}(\text{g}) \quad \Delta H = +393.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

C. $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) = \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \quad \Delta H = -241.8 \text{ kJ}$

D. $2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \quad \Delta H = -571.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

D 解析: 热化学方程式中需要注明物质的聚集状态, 即应为 $2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{SO}_3(\text{g}) \quad \Delta H = -196.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, A 项错误; 该反应为放热反应, 焓变应该为负, B 项错误; 焓变单位为 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, C 项错误; $2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \quad \Delta H = -571.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 满足热化学方程式的书写要求, D 项正确。

2. 根据能量关系示意图, 下列说法正确的是 ()



A. $\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2 \quad \Delta H = -393.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

B. 48 g C 完全燃烧放出的热量为 $1\,574 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

C. $2\text{CO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{CO}_2(\text{g}) \quad \Delta H = -565.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

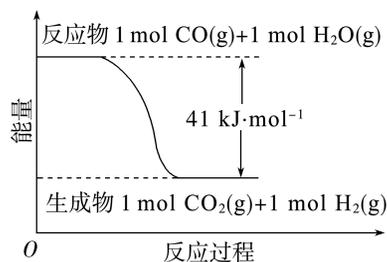
D. 热值指一定条件下单位质量的物质完全燃烧所放出的热量, 则 CO 的热值为 $10.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

C 解析: A 项, 没有注明物质的聚集状态, 错误; B 项, 根据示意图可知, 1 mol C 完全燃烧, 放出 393.5 kJ 的热量, 则 48 g C (即 4 mol C) 完全燃烧放出的热量为 1 574 kJ, 错误; C 项, $\Delta H = -(282.9 \times 2) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -565.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 正确; D 项, 根据热值的概念可知, 热值单位不是 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 错误。

3. (1) $\text{CH}_4(\text{g})$ 在催化剂作用下与 $\text{O}_2(\text{g})$ 反应生成 $\text{CO}(\text{g})$ 和 $\text{H}_2(\text{g})$, 也叫 CH_4 不完全燃烧, 1 g $\text{CH}_4(\text{g})$ 不完全燃烧放出 2.21 kJ 热量, 该反应的热化学方程式

是 _____。

(2) $\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$ 的反应过程中的能量变化如图所示, $\text{CO}_2(\text{g})$ 与 $\text{H}_2(\text{g})$ 反应生成 $\text{CO}(\text{g})$ 和 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 的热化学方程式是 _____。



(3) 科学家用新型高能燃料气体乙硼烷 (B_2H_6) 作火箭发射用的燃料, 已知 0.3 mol 气态乙硼烷在 O_2 中燃烧, 生成固态三氧化二硼和液态水, 放出 649.5 kJ 的热量, 则表示 1 mol 乙硼烷完全燃烧的热化学方程式为 _____。

(4) CO 气体还原磁铁矿得到 1 mol 单质铁时放出 14.7 kJ 热量, 该反应的热化学方程式为 _____。

(5) 32 g 铜粉在足量氧气中反应生成氧化铜固体时放出 78.5 kJ 热量, 该反应的热化学方程式为 _____。

解析: (1) 1 g CH_4 不完全燃烧放热 2.21 kJ, 则 2 mol CH_4 不完全燃烧放热 70.72 kJ, 该反应的热化学方程式为 $2\text{CH}_4(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{CO}(\text{g}) + 4\text{H}_2(\text{g})$

$\Delta H = -70.72 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。(2) 由图示可知, 当 1 mol $\text{CO}_2(\text{g})$ 和 1 mol $\text{H}_2(\text{g})$ 反应生成 1 mol $\text{CO}(\text{g})$ 和 1 mol $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 时, 要吸收 41 kJ 热量。

(3) 1 mol 乙硼烷完全燃烧放出的热量为 $649.5 \text{ kJ} \times (1 \text{ mol} \div 0.3 \text{ mol}) = 2\,165 \text{ kJ}$, 则热化学方程式为 $\text{B}_2\text{H}_6(\text{g}) + 3\text{O}_2(\text{g}) = \text{B}_2\text{O}_3(\text{s}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \quad \Delta H = -2\,165 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(4) 生成 1 mol Fe, 则参与反应的 Fe_3O_4 的物质的量为 $\frac{1}{3} \text{ mol}$, 故热化学方程式为 $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s}) + 4\text{CO}(\text{g}) = 4\text{CO}_2(\text{g}) + 3\text{Fe}(\text{s}) \quad \Delta H = -44.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(5) 32 g 铜的物质的量为 0.5 mol, 故 1 mol Cu 反应放出的热量为 157.0 kJ, 热化学方程式为 $\text{Cu}(\text{s}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) = \text{CuO}(\text{s}) \quad \Delta H = -157.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

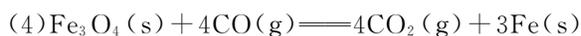
答案: (1) $2\text{CH}_4(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{CO}(\text{g}) + 4\text{H}_2(\text{g}) \quad \Delta H = -70.72 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

(2) $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) = \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \quad \Delta H = +41 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

(3) $\text{B}_2\text{H}_6(\text{g}) + 3\text{O}_2(\text{g}) = \text{B}_2\text{O}_3(\text{s}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \quad \Delta H = -2\,165 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

(4) $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s}) + 4\text{CO}(\text{g}) = 4\text{CO}_2(\text{g}) + 3\text{Fe}(\text{s}) \quad \Delta H = -44.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

(5) $\text{Cu}(\text{s}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) = \text{CuO}(\text{s}) \quad \Delta H = -157.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$



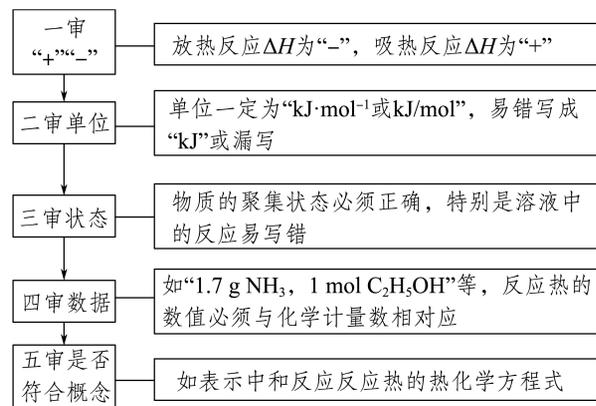
$$\Delta H = -44.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



$$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

任务总结

“五审”热化学方程式的书写正误



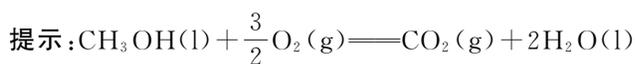
任务二 燃烧热的理解和计算

[探究活动]

第19届亚运会开幕式于2023年9月23日晚在杭州奥体中心体育场举行。此次亚运会主火炬采用零碳甲醇燃料，实现了二氧化碳的循环利用。已知25℃、101 kPa时，常见物质的燃烧热(单位为 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)如表所示：

名称	化学式	ΔH
氢气	$\text{H}_2(\text{g})$	-285.8
一氧化碳	$\text{CO}(\text{g})$	-283.0
甲烷	$\text{CH}_4(\text{g})$	-890.3
甲醇	$\text{CH}_3\text{OH}(\text{l})$	-726.5

活动1 书写表示 $\text{CH}_3\text{OH}(\text{l})$ 燃烧热的热化学方程式。



$$\Delta H = -726.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

活动2 表中热值(单位质量的物质完全燃烧放出的热量)最大的是哪种物质？

提示：由物质的燃烧热知，1 g $\text{H}_2(\text{g})$ 、1 g $\text{CO}(\text{g})$ 、1 g $\text{CH}_4(\text{g})$ 、1 g $\text{CH}_3\text{OH}(\text{l})$ 完全燃烧放出的热量分别为

$$\frac{1}{2} \text{ mol} \times 285.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 142.9 \text{ kJ}、\frac{1}{28} \text{ mol} \times$$

$$283.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \approx 10.1 \text{ kJ}、\frac{1}{16} \text{ mol} \times 890.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\approx 55.6 \text{ kJ}、\frac{1}{32} \text{ mol} \times 726.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \approx 22.7 \text{ kJ}，则$$

$\text{H}_2(\text{g})$ 的热值最大。

活动3 利用表中数据计算1 kg CH_4 在25℃、101 kPa下充分燃烧生成液态水时放出的热量。

提示： $5.56 \times 10^4 \text{ kJ} \cdot \frac{1\,000 \text{ g}}{16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} \times 890.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \approx 5.56 \times 10^4 \text{ kJ}$ 。

[评价活动]

1. 燃烧是人们利用热能的重要方式。下列有关燃烧热的说法正确的是 ()

- A. 燃烧热所指的指定产物一定是相应元素的最高价氧化物
 B. 含碳物质燃烧生成1 mol CO_2 时所放出的热量是燃烧热
 C. 实验测定 H_2 的燃烧热时与所用 H_2 的量的多少无关
 D. 1 mol C燃烧生成 CO_2 时放出的热量是生成CO时放出的热量的2倍

C 解析：燃烧热所指的指定产物是指101 kPa下稳定的氧化物，不一定是相应元素的最高价氧化物，如S元素的指定产物为 SO_2 ，A错误；含碳物质可能还含有其他元素，另外含碳物质也不一定是1 mol，B错误；实验测定 H_2 的燃烧热时最终要换算成1 mol氢气燃烧生成液态水所放出的热量，与所用 H_2 量的多少无关，C正确；1 mol C燃烧生成 CO_2 时放出的热量与生成CO时放出的热量不是2倍关系，D错误。

2. 我国科学家通过电催化结合生物合成的方式将 CO_2 高效还原成高浓度乙酸，进一步利用微生物可以合成葡萄糖和脂肪酸。已知葡萄糖 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{s})$ 的燃烧热 $\Delta H_1 = -2\,800 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，则下列关于热化学方程式 $6\text{H}_2\text{O}(\text{g}) + 6\text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{s}) + 6\text{O}_2(\text{g}) \quad \Delta H_2 > 0$ 的说法正确的是 ()

- A. ΔH_2 表示108 g液态水和264 g二氧化碳反应时的反应热
 B. 1 mol $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{s})$ 的能量高于6 mol $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 和6 mol $\text{CO}_2(\text{g})$ 的总能量
 C. $\Delta H_2 = +2\,800 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
 D. $\Delta H_2 < +2\,800 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

D 解析：根据热化学方程式可知， ΔH_2 表示的应该是108 g水蒸气和264 g二氧化碳反应时的反应热，A错误；1 mol $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{s})$ 和6 mol $\text{O}_2(\text{g})$ 的能量高于6 mol $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 和6 mol $\text{CO}_2(\text{g})$ 的总能量，B错误；题给的热化学方程式为水蒸气，故无法计算该反应的反应热，C错误； $\Delta H_2 < +2\,800 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，D正确。

3.各相关物质的燃烧热(单位为 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)如下表所示。下列热化学方程式正确的是 ()

物质	$\text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$	$\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})$	$\text{H}_2(\text{g})$
ΔH	-1 559.8	-1 411	-285.8

- A. $\text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) + 3\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$
 $\Delta H = -1\ 411\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- B. $2\text{CO}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_6(\text{g}) + \frac{7}{2}\text{O}_2(\text{g})$
 $\Delta H = +1\ 559.8\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- C. $2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g}) \quad \Delta H = +285.8\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- D. $\text{C}_2\text{H}_6(\text{g}) + \frac{7}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{CO}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{l})$
 $\Delta H = -1\ 559.8\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

D 解析: H_2O 应该为液态, A、B 错误; 氢气的燃烧热 $\Delta H = -285.8\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 则 $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \quad \Delta H = +285.8\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, C 错误。

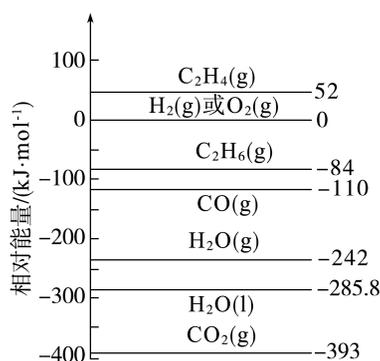
4.下列推论正确的是 ()

- A. $\text{S}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{SO}_2(\text{g}) \quad \Delta H_1$; $\text{S}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{SO}_2(\text{g}) \quad \Delta H_2$ 。 $\Delta H_1 > \Delta H_2$
- B. $\text{C}(\text{s}, \text{石墨}) \rightleftharpoons \text{C}(\text{s}, \text{金刚石}) \quad \Delta H = +1.9\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 金刚石比石墨稳定
- C. 已知葡萄糖的燃烧热为 $\Delta H = -2\ 800\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 则 $\frac{1}{2}\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{s}) + 3\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 3\text{CO}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \quad \Delta H = -1\ 400\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- D. 已知 101 kPa 时, $2\text{C}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{CO}(\text{g}) \quad \Delta H = -221\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 则碳的燃烧热为 $\Delta H = -110.5\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

C 解析: 物质在气态时含有的能量比固态时高, 所以反应 $\text{S}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{SO}_2(\text{g})$ 放出的热量比反应 $\text{S}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{SO}_2(\text{g})$ 放出的热量多, 反应放出的热量越多, 则反应热就越小, 所以 $\Delta H_1 < \Delta H_2$, A 错误; 该反应是吸热反应, 说明金刚石含的能量更高, 则石墨更稳定, B 错误; 燃烧热是 1 mol 纯物质完全燃烧生成指定物质时放出的热量, 根据葡萄糖的燃烧热 $\Delta H = -2\ 800\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 可知, 1 mol 葡萄糖完全燃烧产生 CO_2 气体和液态水放出的热量是 2 800 kJ, 则 $\frac{1}{2}\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{s}) + 3\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 3\text{CO}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \quad \Delta H = -1\ 400\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, C 正确; 碳的燃烧热是指 1 mol 碳单质完全燃烧生成二氧化碳放出的热量, 则碳的燃烧热 ΔH

小于 $-110.5\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, D 错误。

5.298 K、101 kPa 时, 相关物质的相对能量如图所示。



(1) 写出 C_2H_4 完全燃烧生成气态水的热化学方程式: _____。

(2) 写出表示 H_2 燃烧热的热化学方程式: _____。

(3) 相同条件下, C_2H_4 的稳定性比 C_2H_6 _____ (填“强”或“弱”)。

(4) $\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$ 是 _____ (填“吸热”或“放热”) 反应。

解析: (1) 根据图像可知, $\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})$ 的相对能量为 $52\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\text{O}_2(\text{g})$ 的相对能量为 $0\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\text{CO}_2(\text{g})$ 的相对能量为 $-393\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 的相对能量为 $-242\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 所以 C_2H_4 完全燃烧生成气态水的热化学方程式为 $\text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) + 3\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \quad \Delta H = \text{生成物的总能量} - \text{反应物的能量} = 2 \times (-393\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) + 2 \times (-242\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) - 52\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -1\ 322\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。(2) $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 的相对能量为 $-285.8\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 1 mol $\text{H}_2(\text{g})$ 完全燃烧生成液态水时 $\Delta H = -285.8\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 则表示 H_2 燃烧热的热化学方程式为 $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \quad \Delta H = -285.8\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。(3) 由图可知, C_2H_6 的相对能量比 C_2H_4 低, 物质的能量越低越稳定, 故相同条件下, C_2H_6 的稳定性更强。(4) $\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \quad \Delta H = -393\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - (-110\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) - (-242\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = -41\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 所以该反应为放热反应。

答案: (1) $\text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) + 3\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$
 $\Delta H = -1\ 322\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

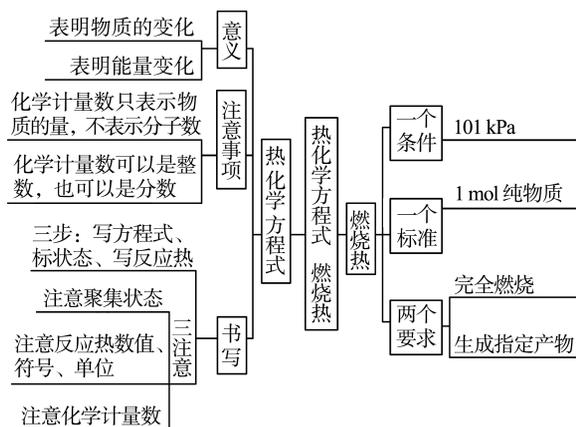
(2) $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \quad \Delta H = -285.8\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

(3) 弱 (4) 放热

任务总结

- (1) 书写表示物质的燃烧热的热化学方程式要做到“三看”：一看可燃物的化学计量数是否为1。二看完全燃烧后生成的物质是否为指定产物。三看 ΔH 是否为负值及单位是否正确。
- (2) 利用燃烧热可比较组成相似的物质的稳定性，完全燃烧放出热量少的物质相对更稳定。
- (3) 利用燃烧热可计算一定量燃料完全燃烧时放出的热量： $Q = n(\text{燃料}) \times |\text{燃烧热}|$ 。

► 提质归纳



课后素养评价(二)

A组 学习·理解

知识点1 热化学方程式

1. 已知热化学方程式： $\text{H}^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{l})$

$$\Delta H_1 = -57.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}; \quad \frac{1}{2} \text{H}_2\text{SO}_4(\text{浓}) +$$



$= m$ 。

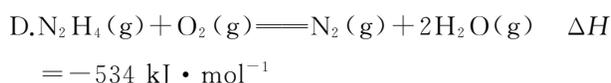
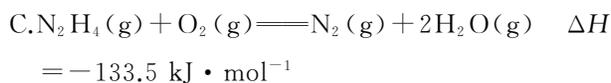
下列说法不正确的是 ()

- A. 上述热化学方程式中的化学计量数表示分子数
 B. $\Delta H_1 > \Delta H_2$
 C. ΔH_2 不能表示中和反应的反应热
 D. $|\Delta H_1| < |\Delta H_2|$

A 解析：A项，热化学方程式中的化学计量数表示物质的量，错误；浓硫酸溶于水放热，故含 $\frac{1}{2}$ mol H_2SO_4 的浓硫酸与 1 mol NaOH 反应时，放出的热量大于 57.3 kJ，但焓变为负值，所以 $|\Delta H_1| < |\Delta H_2|$ ， $\Delta H_1 > \Delta H_2$ ，B、D项正确；C项，浓硫酸溶于水放热， ΔH_2 不能表示中和反应的反应热，正确。

2. N_2H_4 是一种高效清洁的火箭燃料。0.25 mol $\text{N}_2\text{H}_4(\text{g})$ 完全燃烧生成氮气和气态水时，放出 133.5 kJ 热量。下列热化学方程式正确的是 ()

- A. $\text{N}_2\text{H}_4(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \quad \Delta H = +267 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
 B. $\text{N}_2\text{H}_4(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \quad \Delta H = -534 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$



D 解析：0.25 mol $\text{N}_2\text{H}_4(\text{g})$ 完全燃烧生成氮气和气态水时，放出 133.5 kJ 热量，则 1 mol $\text{N}_2\text{H}_4(\text{g})$ 完全燃烧生成氮气和气态水时，放出 $133.5 \text{ kJ} \times 4 = 534 \text{ kJ}$ 热量，D项正确。

知识点2 能源 燃烧热

3. 下列关于燃烧热的描述正确的是 ()

A. 已知 a g 乙烯气体充分燃烧时生成 1 mol CO_2 和液态水，放出 b kJ 的热量，则表示乙烯燃烧热的热化学方程式为 $2\text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) + 6\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 4\text{CO}_2(\text{g}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \quad \Delta H = -4b \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

B. 将甲醇蒸气转化为氢气的热化学方程式是 $\text{CH}_3\text{OH}(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g}) \quad \Delta H = -192.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，则 $\text{CH}_3\text{OH}(\text{g})$ 的燃烧热为 $192.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

C. $\text{H}_2(\text{g})$ 的燃烧热是 $285.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，则 $2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \quad \Delta H = +571.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

D. 葡萄糖的燃烧热是 $2800 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，则 $\frac{1}{2}\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{s}) + 3\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 3\text{CO}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \quad \Delta H = -1400 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

D 解析：乙烯的燃烧热为 1 mol 乙烯充分燃烧放

出的热量, A 错误; 甲醇的燃烧热是 1 mol 甲醇充分燃烧放出的热量, 而甲醇充分燃烧的产物不是氢气, 是水, B 错误; 氢气的燃烧热是 1 mol 氢气与氧气充分燃烧生成液态水放出的热量, 则 $2\text{H}_2\text{O}(l) = 2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \quad \Delta H = +571.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, C 错误。

4. 常温常压下, 1.5 g 的火箭燃料 1, 2-二甲基肼 ($\text{H}_3\text{C}-\text{NH}-\text{NH}-\text{CH}_3$) 完全燃烧生成二氧化碳气体和液态水时放出 50 kJ 热量, 则该条件下 1, 2-二甲基肼的燃烧热为 ()

- A. $\Delta H = -1\,000 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
 B. $\Delta H = -1\,500 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
 C. $\Delta H = -2\,000 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
 D. $\Delta H = -3\,000 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

C 解析: 1.5 g 1, 2-二甲基肼的物质的量 $n = \frac{1.5 \text{ g}}{60 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = \frac{1}{40} \text{ mol}$, 所以 1 mol 1, 2-二甲基肼完全燃烧生成二氧化碳气体和液态水时放出的热量为 $40 \times 50 \text{ kJ} = 2\,000 \text{ kJ}$, 即 1, 2-二甲基肼的燃烧热 $\Delta H = -2\,000 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

B组 应用·实践

5. 已知下列物质的燃烧热(单位为 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)数据如下表所示。

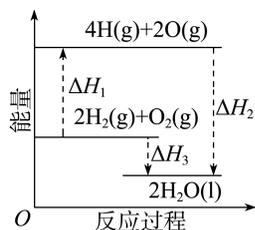
物质	CO	CH_4	异辛烷	乙醇
ΔH	-283.0	-890.3	-5 461.0	-1 366.8

使用上述燃料, 最能体现“低碳经济”理念的是 ()

- A. CO B. CH_4
 C. 异辛烷 D. 乙醇

B 解析: 由燃烧热分析知, 释放相同的热量, CH_4 排放的 CO_2 最少, 最能体现“低碳经济”理念, 故选 B。

6. 反应 $2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{H}_2\text{O}(l)$ 过程中的能量变化如图所示, 下列有关说法正确的是 ()



- A. $\Delta H_1 < 0$
 B. ΔH_2 为该反应的反应热
 C. ΔH_3 不是 H_2 的燃烧热
 D. $\Delta H_2 = \Delta H_1 + \Delta H_3$

C 解析: 根据图示可知, 由分子断裂化学键变为气态原子需要吸收热量, 所以 $\Delta H_1 > 0$, A 项错误; 反应热是断裂化学键需要吸收的能量与形成化学键释放的能量之差, 而 ΔH_2 为气态原子成键生成分子时的能量变化, $\Delta H_2 < 0$, 不是该反应的反应热, ΔH_3 为该反应的反应热, B 项错误; ΔH_3 是 2 mol H_2 完全燃烧放出的热量, 故不是氢气的燃烧热, C

项正确; 根据图示可知 $\Delta H_3 = \Delta H_1 + \Delta H_2$, D 项错误。

7. 下列叙述正确的是 ()

A. 已知稀溶液中发生反应 $\text{H}^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq}) = \text{H}_2\text{O}(l) \quad \Delta H = -57.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 则 20.0 g NaOH 固体与稀盐酸完全中和, 放出 28.65 kJ 的热量

B. 已知正丁烷(g) \rightarrow 异丁烷(g) $\Delta H < 0$, 则异丁烷比正丁烷稳定

C. $\text{S}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = \text{SO}_2(\text{g}) \quad \Delta H_1$;
 $\text{S}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) = \text{SO}_2(\text{g}) \quad \Delta H_2$.
 $\Delta H_1 > \Delta H_2$

D. $2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{H}_2\text{O}(l) \quad \Delta H = -571.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 则 H_2 的燃烧热为 $571.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

B 解析: 20.0 g NaOH 为 0.5 mol, 与稀盐酸完全中和放出 28.65 kJ 热量, 由于 NaOH 固体溶于水放出热量, 故放出热量大于 28.65 kJ, A 错误; 正丁烷转化为异丁烷放出热量, 则正丁烷具有的能量高于异丁烷, 则异丁烷更稳定, B 正确; 等量的 $\text{S}(\text{g})$ 具有的能量高于 $\text{S}(\text{s})$, 则 1 mol $\text{S}(\text{g})$ 完全燃烧放出的能量高于 1 mol $\text{S}(\text{s})$ 完全燃烧放出的能量, 由于 ΔH_1 、 ΔH_2 均小于 0, 放出的热量越多, ΔH 的值越小, 故有 $\Delta H_1 < \Delta H_2$, C 错误; 根据燃烧热的定义, 则 H_2 的燃烧热为 $285.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, D 错误。

8. N_2O 和 CO 是污染性气体, 可在 Pt_2O^+ 表面转化为无害气体, 其反应为 $\text{N}_2\text{O}(\text{g}) + \text{CO}(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g}) + \text{N}_2(\text{g}) \quad \Delta H$, 有关化学反应的物质变化过程(图 1)及能量变化过程(图 2)如下所示:

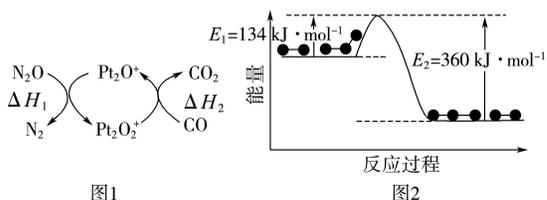


图1

图2

下列说法正确的是 ()

- A. 由图1可知, $\text{N}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow \text{N}_2(\text{g}), \text{CO}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}(\text{g})$
 B. 由图2可知, $\Delta H = -226 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
 C. 为了实现转化需不断向反应器中补充 Pt_2O^+ 和 Pt_2O_2^+
 D. 由图2可知, 该反应的逆反应是放热反应

解析: 由图1知, $\text{N}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow \text{N}_2(\text{g}), \text{CO}(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g})$, A 错误; 由图2知, 反应的 $\Delta H = 134 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 360 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -226 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, B 正确; 由图1知, Pt_2O^+ 是催化剂, 转化过程中无需向反应器中补充, C 错误; 由图2知, 逆反应是吸热反应, D 错误。

9. 已知①部分共价键的键能如下表所示:

共价键	H—H	C—H	C—C	C=C	C≡C
键能/ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	436	413	348	615	812

②在一定条件下, $\text{HC}\equiv\text{CH}$ 与 H_2 发生的加成反应可以分步进行。

试回答下列问题:

(1) 写出 $\text{HC}\equiv\text{CH}(\text{g})$ 与 $\text{H}_2(\text{g})$ 反应生成 $\text{CH}_2=\text{CH}_2(\text{g})$ 的热化学方程式: _____。

(2) 写出 $\text{HC}\equiv\text{CH}(\text{g})$ 与 $\text{H}_2(\text{g})$ 反应生成 $\text{CH}_3\text{CH}_3(\text{g})$ 的热化学方程式: _____。

(3) 写出 $\text{CH}_2=\text{CH}_2(\text{g})$ 与 $\text{H}_2(\text{g})$ 反应生成 $\text{CH}_3\text{CH}_3(\text{g})$ 的热化学方程式: _____。

(4) 由此得出结论: 不饱和烃类有机物的加成反应均为 _____ (填“吸热”或“放热”) 反应。

解析: 根据键能计算反应热的大小时, 可依据公式“ $\Delta H = \text{反应物的键能总和} - \text{生成物的键能总和}$ ”进行。计算可知, $\text{HC}\equiv\text{CH}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ 与 H_2 的加成反应的 ΔH 均小于 0, 应为放热反应。

答案: (1) $\text{HC}\equiv\text{CH}(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) = \text{CH}_2=\text{CH}_2(\text{g})$
 $\Delta H = -193 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

(2) $\text{HC}\equiv\text{CH}(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g}) = \text{CH}_3\text{CH}_3(\text{g}) \quad \Delta H = -316 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

(3) $\text{CH}_2=\text{CH}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) = \text{CH}_3\text{CH}_3(\text{g}) \quad \Delta H = -123 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

(4) 放热

第二节 反应热的计算

学习任务目标

- 理解盖斯定律的内容和本质, 通过盖斯定律的应用进一步理解反应热的概念。
- 通过热化学方程式、中和反应反应热、燃烧热的学习, 能进行反应热的简单计算以及运用盖斯定律计算反应热。

问题式预习

一、盖斯定律

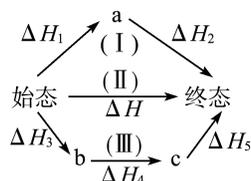
1. 内容

一个化学反应, 不管是一步完成的还是分几步完成的, 其反应热是相同的。

2. 反应热的特点

(1) 化学反应的反应热只与反应体系的始态、终态有关, 与反应的途径无关。

(2) 下图表示始态到终态的反应热, 反应热总值一定。



则 $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = \Delta H_3 + \Delta H_4 + \Delta H_5$ 。

3. 意义

有些反应进行得很慢
有些反应不容易直接发生
有些反应伴有副反应



反应热无法直接测定



利用盖斯定律,可以间接
计算反应热

二、反应热的计算

1. 计算依据

根据热化学方程式、盖斯定律和燃烧热可以计算化学反应的反应热。

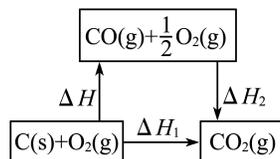
2. 实例——应用盖斯定律计算 C 燃烧生成 CO 的反应热

已知:① $C(s) + O_2(g) = CO_2(g) \quad \Delta H_1$

② $CO(g) + \frac{1}{2}O_2(g) = CO_2(g) \quad \Delta H_2$

若 $C(s) + \frac{1}{2}O_2(g) = CO(g)$ 的反应热为 ΔH , 求 ΔH 。

(1) 虚拟路径



应用盖斯定律求解:

$\Delta H_1 = \Delta H + \Delta H_2$, 则 $\Delta H = \Delta H_1 - \Delta H_2$ 。

(2) 热化学方程式叠加法

所求反应可以利用①-②, 即 $C(s) + \frac{1}{2}O_2(g) = CO(g) \quad \Delta H = \Delta H_1 - \Delta H_2$ 。

任务型课堂

任务一 盖斯定律的理解与应用

[探究活动]

肼(N_2H_4)是一种良好的火箭推进剂,其与适当的氧化剂(如过氧化氢、氧气等)混合,可组成可贮存液体推进剂。

活动 1 液态肼和液态过氧化氢反应时,会产生大量氮气和大量水蒸气,并放出大量热。若每生成 1 mol N_2 放出 642 kJ 的热量,则如何书写该反应的热化学方程式? 消耗 16 g 液态肼放出的热量是多少?

提示:液态肼和液态过氧化氢反应的化学方程式为 $N_2H_4 + 2H_2O_2 = N_2 + 4H_2O$, 每生成 1 mol N_2 放出 642 kJ 的热量,则该反应的热化学方程式为 $N_2H_4(l) + 2H_2O_2(l) = N_2(g) + 4H_2O(g) \quad \Delta H = -642 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; 16 g 液态肼的物质的量为 $\frac{16 \text{ g}}{32 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} =$

0.5 mol, 则消耗 16 g 液态肼放出的热量为 $0.5 \times 642 \text{ kJ} = 321 \text{ kJ}$ 。

活动 2 已知: $N_2H_4(g) + O_2(g) = N_2(g) + 2H_2O(g)$

$\Delta H = -544 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 键能数据如下:

$N-N$: 193 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $N-H$: 391 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,

$O=O$: 497 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $O-H$: 463 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

氮氮三键的键能是多少? 若 $H_2O(l) = H_2O(g)$

$\Delta H = +44 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 则 $N_2H_4(g)$ 的燃烧热是多少?

提示:根据 $\Delta H =$ 反应物的键能之和 - 生成物的键能之和, 设氮氮三键的键能为 $x \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 则 $(4 \times 391 + 193 + 497) - (463 \times 4 + x) = -544$, 解得 $x = 946$;

若 $H_2O(l) = H_2O(g) \quad \Delta H = +44 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

①、 $N_2H_4(g) + O_2(g) = N_2(g) + 2H_2O(g) \quad \Delta H =$

$-544 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ②, 根据盖斯定律②-① $\times 2$ 可

得 $N_2H_4(g) + O_2(g) = N_2(g) + 2H_2O(l) \quad \Delta H =$

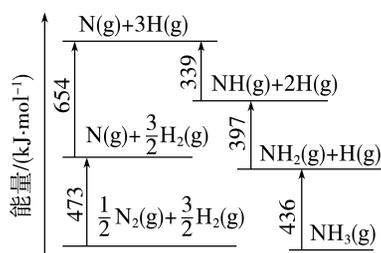
$-632 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

[评价活动]

1. (2023 · 新课标卷节选) 根据下图数据可计算出反

应 $\frac{1}{2}N_2(g) + \frac{3}{2}H_2(g) = NH_3(g)$ 的 $\Delta H =$ _____

$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。



能量转换关系图

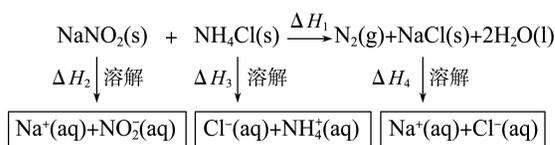
解析:在化学反应中,断开化学键要吸收能量,形成

化学键要释放能量,反应的焓变等于反应物的键能总和与生成物的键能总和的差,由图中数据可知,反应 $\frac{1}{2}\text{N}_2(\text{g}) + \frac{3}{2}\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{g})$ 的 $\Delta H = (473 + 654 - 436 - 397 - 339) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -45 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

答案: -45

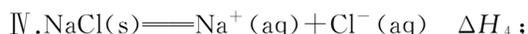
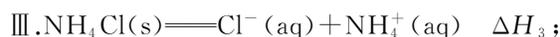
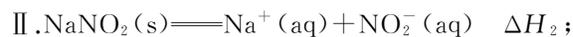
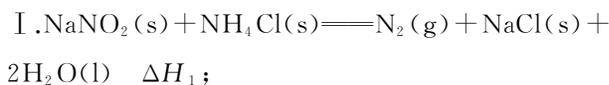
2. (2024 · 广东卷节选) 反应 a: $\text{NO}_2^-(\text{aq}) + \text{NH}_4^+(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{N}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 。

已知:



则反应 a 的 $\Delta H =$ _____。

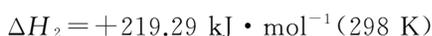
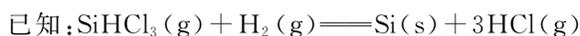
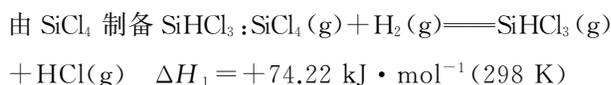
解析: 由已知可得:



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

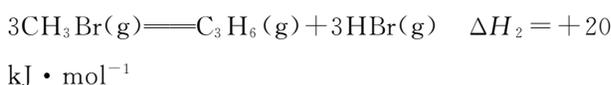
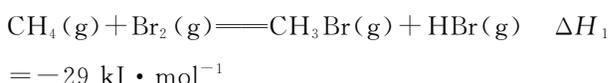
答案: $\Delta H_1 - \Delta H_2 - \Delta H_3 + \Delta H_4$

3. (1) (2024 · 甘肃卷节选) SiHCl_3 是制备半导体材料硅的重要原料,可由不同途径制备。



298 K 时,由反应 $\text{SiCl}_4(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{Si}(\text{s}) + 4\text{HCl}(\text{g})$ 制备 56 g 硅需要 _____ (填“吸收”或“放出”)热量 _____ kJ。

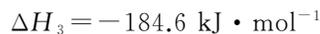
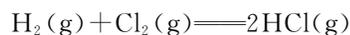
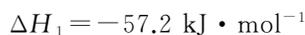
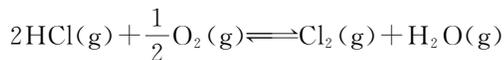
(2) (2024 · 全国甲卷节选) 已知如下热化学方程式:



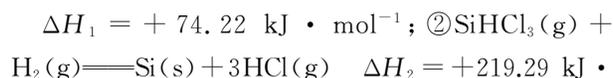
则反应 $3\text{CH}_4(\text{g}) + 3\text{Br}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{C}_3\text{H}_6(\text{g}) +$

$6\text{HBr}(\text{g})$ 的 $\Delta H =$ _____ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(3) (2024 · 黑吉辽卷改编) 结合以下信息,可知 H_2 的燃烧热 $\Delta H =$ _____ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。



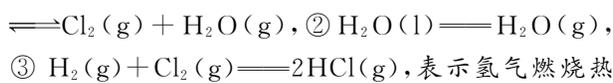
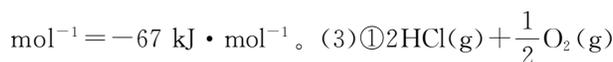
解析: (1) ① $\text{SiCl}_4(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{SiHCl}_3(\text{g}) + \text{HCl}(\text{g})$



根据盖斯定律,由①+②可得 $\text{SiCl}_4(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{Si}(\text{s}) + 4\text{HCl}(\text{g}) \quad \Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = +74.22 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + (+219.29 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = +293.51 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,则制备 56 g Si,即 2 mol Si,

需要吸收的热量为 $293.51 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \times 2 \text{ mol} = 587.02 \text{ kJ}$ 。(2) 将第一个热化学方程式命名为①,将第二个热化学方程式命名为②。根据盖斯定律,

由① \times 3+②可得 $3\text{CH}_4(\text{g}) + 3\text{Br}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{C}_3\text{H}_6(\text{g}) + 6\text{HBr}(\text{g})$ 的 $\Delta H = -29 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \times 3 + 20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -67 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

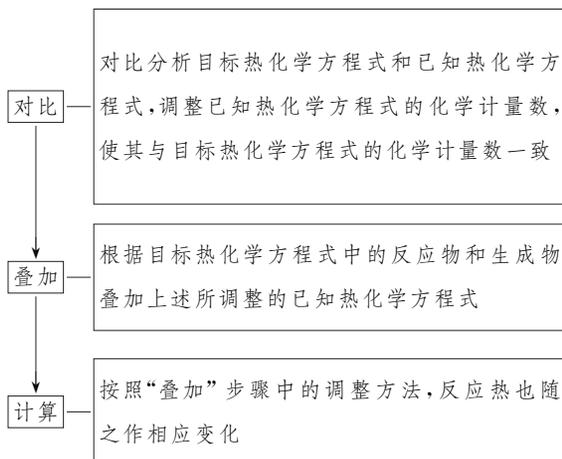


则④ = ① + ③ - ②,因此氢气的燃烧热 $\Delta H = -57.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 184.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 44 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -285.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

答案: (1) 吸收 587.02 (2) -67 (3) -285.8

任务总结

根据盖斯定律计算 ΔH 的步骤



任务二 反应热的计算

[探究活动]

“可燃冰”分布于深海沉积物和陆地冻土的岩石中,是由甲烷与水在高压低温条件下形成的类冰状结晶物质。其外观像冰且遇火即可燃烧,因此被称作“可燃冰”。“可燃冰”中蕴藏着大量的甲烷,有望成为新能源。

已知:① $\text{CH}_4(\text{g})$ 的燃烧热为 $890.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;

② $1 \text{ mol CH}_4(\text{g})$ 不完全燃烧生成 $\text{CO}(\text{g})$ 和 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 时,放出 519 kJ 热量。

活动 1 写出 $\text{CH}_4(\text{g})$ 燃烧热的热化学方程式。

提示: $\text{CH}_4(\text{g}) + 2\text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$
 $\Delta H = -890.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

活动 2 写出 $\text{CH}_4(\text{g})$ 不完全燃烧的热化学方程式。

提示: $\text{CH}_4(\text{g}) + \frac{3}{2}\text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$
 $\Delta H = -519 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

活动 3 若 $1 \text{ mol CH}_4(\text{g})$ 在 $m \text{ g O}_2(\text{g})$ 中燃烧生成 $\text{CO}(\text{g})$ 、 $\text{CO}_2(\text{g})$ 和 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$,放出 704.65 kJ 热量。计算 $\text{CH}_4(\text{g})$ 完全燃烧和不完全燃烧的物质的量之比及 m 的值。

提示: $1 \text{ mol CH}_4(\text{g})$ 在 $m \text{ g O}_2(\text{g})$ 中燃烧生成 $\text{CO}(\text{g})$ 、 $\text{CO}_2(\text{g})$ 和 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$,放出 704.65 kJ 热量,设完全燃烧的 $\text{CH}_4(\text{g})$ 为 $x \text{ mol}$,则不完全燃烧的 $\text{CH}_4(\text{g})$ 的物质的量为 $(1-x) \text{ mol}$,则有 $x \text{ mol} \times 890.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + 519 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \times (1-x) \text{ mol} = 704.65 \text{ kJ}$,解得 $x = 0.5$,故 $\text{CH}_4(\text{g})$ 完全燃烧和不完全燃烧的物质的量之比为 $0.5 \text{ mol} : 0.5 \text{ mol} = 1 : 1$ 。 $0.5 \text{ mol CH}_4(\text{g})$ 完全燃烧消耗 1 mol O_2 , $0.5 \text{ mol CH}_4(\text{g})$ 不完全燃烧消耗 0.75 mol O_2 ,则共消耗 1.75 mol O_2 ,则有 $m(\text{O}_2) = 1.75 \text{ mol} \times 32 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 56 \text{ g}$ 。

[评价活动]

1. 化学反应放出或吸收的能量称为反应热。反应热 (ΔH) 又因化学反应的分类不同有不同的名称。如燃烧热 (ΔH_c), 又如由稳定单质化合生成 1 mol 纯物质的热效应称为生成热 (ΔH_f), 断裂化学键时所吸收的能量称为键能 (ΔH_b)。下面两幅图中的数

据分别表示 $1 \text{ mol H}_2\text{O}$ 与 1 mol CO_2 分解时的能量变化, 图中的各数据均以 kJ 为单位。下列说法正确的是 ()

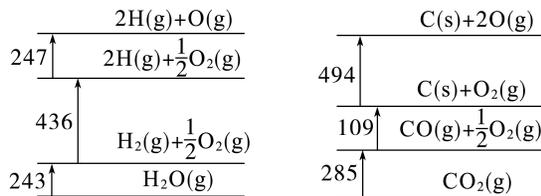


图1 $1 \text{ mol H}_2\text{O}(\text{g})$ 分解时的能量变化

图2 $1 \text{ mol CO}_2(\text{g})$ 分解时的能量变化

A. $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 的生成热: $\Delta H_f = +243 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

B. $\text{CO}(\text{g})$ 的燃烧热: $\Delta H_c = -570 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

C. O—H 的键能: $\Delta H_b = +436 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

D. $\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \quad \Delta H = -42 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

D 解析: 表示 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 的生成热的热化学方程式为

$\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) = \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \quad \Delta H_f = -243 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, A 错误;

表示 $\text{CO}(\text{g})$ 燃烧热的热化学方程式

为 $\text{CO}(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g}) \quad \Delta H_c = -285 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, B 错误;

由图知 O—H 的键能 $\Delta H_b =$

$\frac{1}{2} \times (243 + 436 + 247) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = +463 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, C 错误;

由图得 ① $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) =$

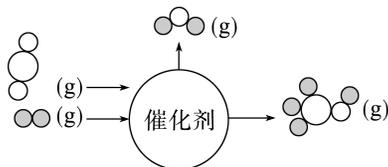
$\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \quad \Delta H = -243 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, ② $\text{CO}(\text{g}) +$

$\frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g}) \quad \Delta H = -285 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 根

据盖斯定律, 由 ② - ① 得 $\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) =$

$\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \quad \Delta H = -42 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, D 正确。

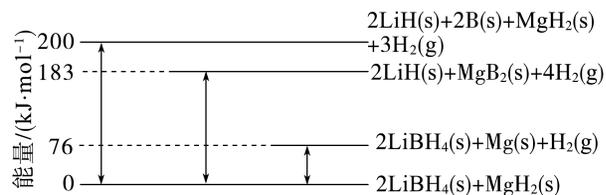
2. (1) CO_2 与 H_2 在某催化剂作用下的反应如图所示:



化学键					
键能/ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	436	326	803	464	414

写出该反应的热化学方程式: _____。

(2) LiBH_4 是近年来常用的储氢材料。2 LiBH_4 /MgH₂ 体系放氢焓变示意图如图所示,则 $\text{Mg(s)} + 2\text{B(s)} = \text{MgB}_2(\text{s}) \quad \Delta H =$ _____。



(3) 用次氯酸钠氧化法可以制备 Na_2FeO_4 。

已知:① $2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \quad \Delta H = a \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

② $\text{NaCl}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) = \text{NaClO}(\text{aq}) + \text{H}_2(\text{g}) \quad \Delta H = b \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

③ $4\text{Na}_2\text{FeO}_4(\text{aq}) + 10\text{H}_2\text{O}(\text{l}) = 4\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s}) + 3\text{O}_2(\text{g}) + 8\text{NaOH}(\text{aq}) \quad \Delta H = c \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

反应 $2\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s}) + 3\text{NaClO}(\text{aq}) + 4\text{NaOH}(\text{aq}) = 2\text{Na}_2\text{FeO}_4(\text{aq}) + 3\text{NaCl}(\text{aq}) + 5\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 的 $\Delta H =$ _____ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(4) 已知:25 °C、101 kPa 下, H_2 的燃烧热 $\Delta H = -285.84 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; ① $\text{Cu}(\text{s}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) = \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{H}_2(\text{g}) \quad \Delta H = +64.39 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; ② $2\text{H}_2\text{O}_2(\text{l}) = 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{O}_2(\text{g}) \quad \Delta H = -196.46 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。在 H_2SO_4 溶液中,1 mol Cu 与 H_2O_2 反应生成 $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ 和 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 的反应热 $\Delta H =$ _____ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

解析: (1) 该反应的化学方程式为 $\text{CO}_2 + 3\text{H}_2 \xrightarrow{\text{催化剂}} \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$, 由反应图示可知图形与化学键对应关系为 $\text{O}=\text{O} \rightarrow \text{H}-\text{H}$ 、 $\text{C}=\text{O} \rightarrow \text{C}-\text{O}$ 、 $\text{C}=\text{O} \rightarrow \text{C}=\text{O}$ 、 $\text{O}=\text{O} \rightarrow \text{O}-\text{H}$ 、 $\text{C}=\text{O} \rightarrow \text{C}-\text{H}$; $\Delta H =$ 反应物总键能 - 生成物总键能 $= [(2 \times 803 + 3 \times 436) - (3 \times 414 + 326 + 3 \times 464)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -46 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。(2) 根据图示可写出下列热化学方程式:

① $2\text{LiH}(\text{s}) + 2\text{B}(\text{s}) + 3\text{H}_2(\text{g}) = 2\text{LiBH}_4(\text{s}) \quad \Delta H = -200 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; ② $2\text{LiH}(\text{s}) + \text{MgB}_2(\text{s}) + 4\text{H}_2(\text{g}) = 2\text{LiBH}_4(\text{s}) + \text{MgH}_2(\text{s}) \quad \Delta H = -183 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; ③ $\text{Mg}(\text{s}) + \text{H}_2(\text{g}) = \text{MgH}_2(\text{s}) \quad \Delta H = -76 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; 根据盖斯定律, 由 ① - ② + ③

可得 $\text{Mg}(\text{s}) + 2\text{B}(\text{s}) = \text{MgB}_2(\text{s}) \quad \Delta H = (-200 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) - (-183 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) + (-76 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = -93 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。(3) 根据盖斯定律, 由

$-\frac{1}{2} \times \text{③} - 3 \times \text{②} - \frac{3}{2} \times \text{①}$ 得 $2\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s}) + 3\text{NaClO}(\text{aq}) + 4\text{NaOH}(\text{aq}) = 2\text{Na}_2\text{FeO}_4(\text{aq}) + 3\text{NaCl}(\text{aq}) + 5\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \quad \Delta H = (-\frac{3}{2}a - 3b - \frac{1}{2}c)$

$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。(4) 根据 H_2 的燃烧热得 ③ $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) = \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \quad \Delta H = -285.84 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

由 ① + ② $\times \frac{1}{2}$ + ③ 得 $\text{Cu}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}_2(\text{l}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) = \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \quad \Delta H = (+64.39 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) + \frac{1}{2} \times (-196.46 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) + (-285.84 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = -319.68 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

答案: (1) $\text{CO}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) = \text{CH}_3\text{OH}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \quad \Delta H = -46 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (2) $-93 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

(3) $-\frac{3}{2}a - 3b - \frac{1}{2}c$ (4) -319.68

任务总结

改变热化学方程式时其对应 ΔH 的变化

- (1) 将一个热化学方程式颠倒书写时, ΔH 的符号随之改变, 但数值不变。
- (2) 热化学方程式同乘某一个数时, ΔH 也必须乘该数。
- (3) 热化学方程式相加减时, 同种物质之间相加减, ΔH 也随之相加减, 所求之和为其代数和。

► 提质归纳

不管化学反应是一步完成还是分几步完成的, 其反应热是相同的

化学反应的反应热只与反应体系的始态和终态有关, 而与反应的途径无关

可以间接地计算不能直接测定的反应热

盖斯定律

反应热的计算

反应热的计算依据

根据热化学方程式计算

根据燃烧热、中和反应反应热计算

根据盖斯定律计算

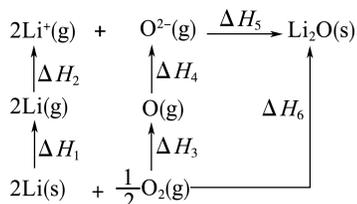
根据化学键的键能计算

课后素养评价(三)

A组 学习·理解

知识点1 盖斯定律

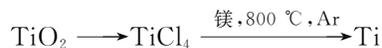
1. Li/Li₂O体系的能量循环如图所示。下列说法正确的是 ()



- A. $\Delta H_3 < 0$
 B. $\Delta H_3 + \Delta H_4 + \Delta H_5 = \Delta H_6$
 C. $\Delta H_6 > \Delta H_5$
 D. $\Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 + \Delta H_5 + \Delta H_6 = 0$

C 解析: 断裂化学键吸收能量, 氧气断裂化学键变为氧原子的过程中吸热, $\Delta H_3 > 0$, A 错误; 由盖斯定律可知: 反应一步完成与分步完成的热效应相同, $\Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 + \Delta H_5 = \Delta H_6$, B、D 错误, C 正确。

2. 钛被称为“第三金属”, 其制取原料为金红石(TiO₂), 制取步骤为

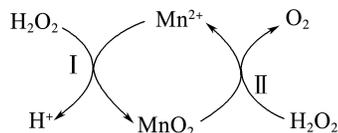


- 已知: ① $\text{C}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g}) \quad \Delta H_1$
 ② $2\text{CO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{CO}_2(\text{g}) \quad \Delta H_2$
 ③ $\text{TiO}_2(\text{s}) + 2\text{Cl}_2(\text{g}) = \text{TiCl}_4(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) \quad \Delta H_3$
 则反应 $\text{TiO}_2(\text{s}) + 2\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{C}(\text{s}) = \text{TiCl}_4(\text{s}) + 2\text{CO}(\text{g})$ 的 ΔH 为 ()

- A. $\Delta H_3 + 2\Delta H_1 + 2\Delta H_2$
 B. $\Delta H_3 + 2\Delta H_1 + \Delta H_2$
 C. $\Delta H_3 + 2\Delta H_1 - \Delta H_2$
 D. $\Delta H_3 + 2\Delta H_1 - 2\Delta H_2$

C 解析: 由③+①×2-②可得, $\text{TiO}_2(\text{s}) + 2\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{C}(\text{s}) = \text{TiCl}_4(\text{s}) + 2\text{CO}(\text{g}) \quad \Delta H = \Delta H_3 + 2\Delta H_1 - \Delta H_2$ 。

3. Mn²⁺催化 H₂O₂分解的反应为 $2\text{H}_2\text{O}_2(\text{l}) = 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{O}_2(\text{g}) \quad \Delta H_1$, 其反应机理如下图所示。

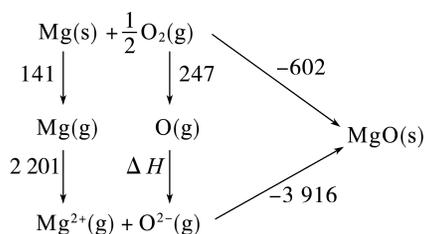


若反应 II 的焓变为 ΔH_2 , 则反应 I 的焓变 ΔH 为 (反应 I、II 的化学方程式中化学计量数均为最简整数比) ()

- A. $\Delta H_1 - \Delta H_2$ B. $\Delta H_1 + \Delta H_2$
 C. $2\Delta H_1 - \Delta H_2$ D. $\Delta H_1 - 2\Delta H_2$

A 解析: 由图可知反应过程为 $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Mn}^{2+} = 2\text{H}^+ + \text{MnO}_2(\text{I})$, $\text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ = \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \uparrow (\text{II})$, 题给反应可由两个反应相加获得, 有 $\Delta H_1 = \Delta H + \Delta H_2$, $\Delta H = \Delta H_1 - \Delta H_2$ 。

4. 金属 Mg 和 O₂ 生成 MgO 的相关反应及热效应(单位为 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)如下图所示。由此可判断 ΔH 是 ()



- A. $+725 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ B. $-725 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
 C. $+1\,929 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ D. $-1\,929 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

A 解析: 根据盖斯定律可知: $[141 + 2\,201 + 247 + \Delta H + (-3\,916)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -602 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 解得 $\Delta H = +725 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

知识点2 反应热的计算

5. 用 CH₄ 催化还原 NO_x 可以消除氮氧化物的污染, 例如:

- ① $\text{CH}_4(\text{g}) + 4\text{NO}_2(\text{g}) = 4\text{NO}(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \quad \Delta H_1 = -574 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
 ② $\text{CH}_4(\text{g}) + 4\text{NO}(\text{g}) = 2\text{N}_2(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \quad \Delta H_2$

已知 NO、NO₂ 混合气体的密度是相同条件下氢气密度的 17 倍, 16 g 甲烷和该混合气体完全反应生成 N₂、CO₂、H₂O(g), 放出 1 042.8 kJ 的热量, 则 ΔH_2 等于 ()

- A. $-2\,097.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
 B. $-1\,160 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
 C. $-1\,394.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
 D. $-925.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

B 解析: NO、NO₂ 混合气体的密度是相同条件下氢气密度的 17 倍, 则混合气体的平均相对分子质量为 $17 \times 2 = 34$, 设 NO 的物质的量为 x , NO₂ 的物

质的量为 y , 则 $\frac{30 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \times x + 46 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \times y}{x + y}$

$= 34 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, 解得 $x : y = 3 : 1$, 则混合气体中

NO 、 NO_2 的物质的量之比为 $3 : 1$, 根据盖斯定律,

由 $\frac{1}{2} \times (\text{①} + \text{②})$ 得 $\text{CH}_4(\text{g}) + 2\text{NO}_2(\text{g}) = \text{N}_2(\text{g})$

$+ \text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \quad \Delta H = -287 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} +$

$\frac{\Delta H_2}{2}$, 16 g 甲烷的物质的量为 $\frac{16 \text{ g}}{16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} =$

1 mol , NO 与 NO_2 消耗 CH_4 的物质的量分别为

$\frac{x}{4}$ 、 $\frac{y}{2}$, 根据 $\begin{cases} \frac{x}{4} + \frac{y}{2} = 1 \text{ mol}, \\ x = 3y \end{cases}$ 解得 $x = 2.4 \text{ mol}$, $y =$

0.8 mol , 则与 NO 和 NO_2 反应的甲烷的物质的量

分别为 0.6 mol 、 0.4 mol , 根据题意知, 16 g 甲烷和

该混合气体完全反应生成 N_2 、 CO_2 、 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$, 放出

$1\,042.8 \text{ kJ}$ 的热量, 则 $\Delta H_2 \times 0.6 \text{ mol} +$

$(-287 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + \frac{\Delta H_2}{2}) \times 0.4 \text{ mol} =$

$-1\,042.8 \text{ kJ}$, $\Delta H_2 = -1\,160 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 故 B

正确。

B组 应用·实践

6. 在 298 K 、 101 kPa 时, 已知: $\text{①} 2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) = 2\text{H}_2(\text{g})$

$+ \text{O}_2(\text{g}) \quad \Delta H_1$

$\text{②} \text{H}_2(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) = 2\text{HCl}(\text{g}) \quad \Delta H_2$

$\text{③} 2\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) = 4\text{HCl}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$

ΔH_3

则 ΔH_3 与 ΔH_1 和 ΔH_2 间的关系正确的是 ()

A. $\Delta H_3 = 2\Delta H_1 + \Delta H_2$

B. $\Delta H_3 = \Delta H_1 - \Delta H_2$

C. $\Delta H_3 = \Delta H_1 - 2\Delta H_2$

D. $\Delta H_3 = \Delta H_1 + 2\Delta H_2$

D 解析: 由盖斯定律可知, $\text{③} = \text{①} + 2 \times \text{②}$, 故

$\Delta H_3 = \Delta H_1 + 2\Delta H_2$ 。

7. 已知: $\text{①} 2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \quad \Delta H_1 =$

$-483.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ $\text{②} \text{H}_2(\text{g}) + \text{S}(\text{g}) = \text{H}_2\text{S}(\text{g})$

$\Delta H_2 = -20.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

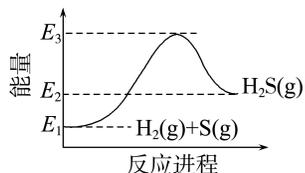
下列判断一定正确的是 ()

A. 由 ① 可知, 氢气的燃烧热为 $241.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

B. 由 ① 、 ② 知, $2\text{H}_2\text{S}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{S}(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$

$\Delta H = -443.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

C. 反应 ② 中的能量变化可用如图表示



D. 若反应 ② 中改用固态硫, 则放出的热量大于 20.1 kJ

B 解析: 反应 ① 中生成 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$, 而氢气的燃烧热中生成 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$, 故氢气的燃烧热大于 $241.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, A 错误; 根据盖斯定律, 由 $\text{①} - \text{②} \times 2$ 可得 $2\text{H}_2\text{S}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{S}(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$, 则有 ΔH

$= \Delta H_1 - 2\Delta H_2 = (-483.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) - (-20.1$

$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \times 2 = -443.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, B 正确; 反应

② 为放热反应, 反应物具有的总能量高于生成物具

有的总能量, C 错误; 等质量的 $\text{S}(\text{g})$ 具有的能量高于

$\text{S}(\text{s})$ 具有的能量, 则反应 ② 中改用固态硫, 放热

小于 20.1 kJ , D 错误。

8. 有关化学键的键能数据如表所示:

化学键	C—H	O=O	C—C	H—O
键能/ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	413	498	x	465

甲烷的燃烧热为 $890 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 某种单质碳的燃

烧热为 $395 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 该单质碳中只存在 C—C 且

基本结构单元为正四面体, 则 x 的值为 ()

A. 619.7 B. 196.25

C. 392.5 D. 1 138.1

C 解析: 根据燃烧热定义可写出: $\text{①} \text{C}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g})$

$= \text{CO}_2(\text{g}) \quad \Delta H = -395 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\text{②} \text{CH}_4(\text{g})$

$+ 2\text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \quad \Delta H = -890 \text{ kJ} \cdot$

mol^{-1} 。根据盖斯定律, $\text{②} - \text{①}$ 得: $\text{CH}_4(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$

$= \text{C}(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \quad \Delta H = -495 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

由于在碳单质的正四面体结构中, 每个碳原子形成

4 个 C—C, 每个 C—C 由 2 个碳原子共有, 故每个

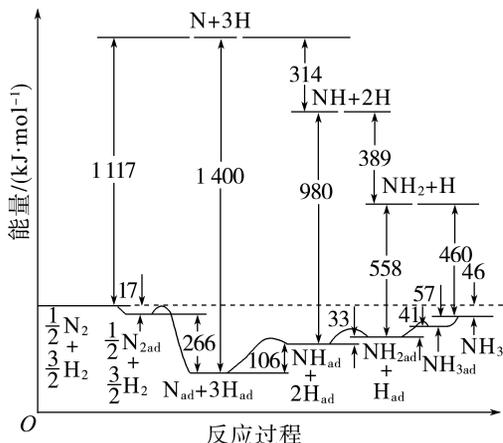
碳原子拥有的 C—C 数目为 2。结合反应热与键能

的关系: $\Delta H = \text{反应物的总键能} - \text{生成物的总键能}$, 可得: $-495 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = (4 \times 413 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + 498 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) - (2x \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + 4 \times 465 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$, 计算得 $x = 392.5$ 。

9. N_2 和 H_2 在催化剂表面合成氨的相关能量变化与

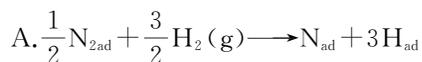
反应过程如图所示(其中吸附在催化剂表面上的物

质用 ad 标注):



(1) N_2 和 H_2 合成 $\text{NH}_3(\text{g})$ 的热化学方程式为 _____。

(2) 下列反应历程中, 吸热的是 _____ (填字母序号)。



(3) 键能是指气态分子中 1 mol 化学键解离成气态原子所吸收的能量。 NH_3 中 N—H 的平均键能为 _____ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (保留一位小数)。

解析: (1) 根据图中信息可知, 生成 1 mol NH_3 放出的热量为 46 kJ, 则 N_2 和 H_2 合成 $\text{NH}_3(\text{g})$ 的热化学方程式为 $\frac{1}{2}\text{N}_2(\text{g}) + \frac{3}{2}\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{g}) \quad \Delta H = -46 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(2) 根据图中信息可知, $\frac{1}{2}\text{N}_{2\text{ad}} + \frac{3}{2}\text{H}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{N}_{\text{ad}} + 3\text{H}_{\text{ad}}$ 是放热过程, $\text{N}_{\text{ad}} + \text{H}_{\text{ad}} \longrightarrow \text{NH}_{\text{ad}}$ 、 $\text{NH}_{2\text{ad}} + \text{H}_{\text{ad}} \longrightarrow \text{NH}_{3\text{ad}}$ 、 $\text{NH}_{3\text{ad}} \longrightarrow \text{NH}_3(\text{g})$ 是吸热过程。

(3) 根据图中信息可知, $\text{NH}_3(\text{g}) \longrightarrow \frac{1}{2}\text{N}_2(\text{g}) + \frac{3}{2}\text{H}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{N}(\text{g}) + 3\text{H}(\text{g})$ 需要吸收能量 $1117 \text{ kJ} + 46 \text{ kJ} = 1163 \text{ kJ}$, NH_3 中 N—H 的平均键能为 $\frac{1163}{3} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \approx 387.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

答案: (1) $\frac{1}{2}\text{N}_2(\text{g}) + \frac{3}{2}\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{g}) \quad \Delta H = -46 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (2) BCD (3) 387.7

迁 · 移 · 应 · 用

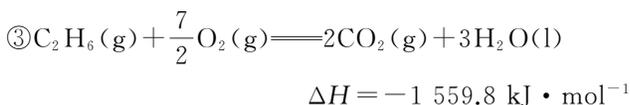
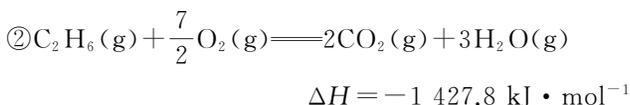
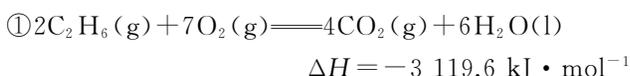
学习目标

1. 通过乙烷燃烧的热化学方程式的几种表达形式,理解燃烧热的概念,掌握热化学方程式的书写方法。
2. 通过 $\text{CH}_4\text{-CO}_2$ 催化重整的相关反应,熟练掌握盖斯定律的应用。

活动一 理解燃烧热的概念及掌握热化学方程式的书写方法

任务探究

乙烷燃烧的热化学方程式有如下几种形式:



探究思考

1. 表示乙烷燃烧热的热化学方程式是哪一项?

提示:第③项。

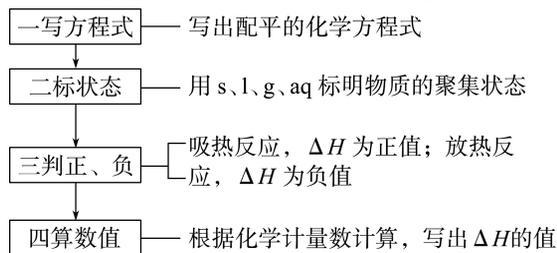
2. 若燃烧 $a \text{ g}$ 液态乙醇生成 CO_2 气体和液态 H_2O , 放出 $Q \text{ kJ}$ 热量,经测定 $a \text{ g}$ 液态乙醇与足量 Na 反

应生成标准状况下 5.6 L H_2 。写出液态乙醇燃烧的热化学方程式。

提示:根据 $2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 2\text{Na} \longrightarrow 2\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa} + \text{H}_2 \uparrow$ 及生成标准状况下 5.6 L H_2 可知, $a \text{ g}$ 液态乙醇的物质的量为 0.5 mol , 根据 0.5 mol 液态乙醇燃烧放出 $Q \text{ kJ}$ 热量,可知 1 mol 液态乙醇燃烧放出 $2Q \text{ kJ}$ 热量,故热化学方程式为 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l}) + 3\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{CO}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \quad \Delta H = -2Q \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

学习总结

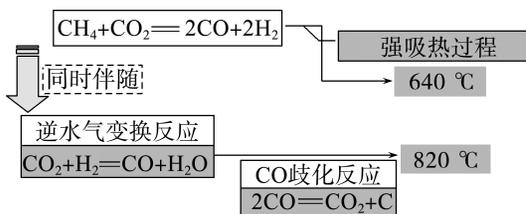
热化学方程式的书写步骤及要求



活动二 盖斯定律的应用

任务探究

$\text{CH}_4\text{-CO}_2$ 催化重整反应为 $\text{CH}_4(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{CO}(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g})$, 该反应有效利用了两种温室气体制取合成气 (CO 和 H_2), 对改善人类生存环境和缓解能源危机具有重要意义。 $\text{CH}_4\text{-CO}_2$ 催化重整反应的热力学图如下所示。



已知: ① $\text{C}(\text{s}) + 2\text{H}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{CH}_4(\text{g}) \quad \Delta H = -75 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; ② $\text{C}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{CO}_2(\text{g}) \quad \Delta H = -394 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; ③ $\text{C}(\text{s}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{CO}(\text{g}) \quad \Delta H = -111 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

探究思考

1. 反应 $\text{CO}(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{CO}_2(\text{g})$ 的 ΔH 是多少?

提示:根据盖斯定律,由②-③得 $\text{CO}(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{CO}_2(\text{g}) \quad \Delta H = -283 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

2. 反应 $\text{CH}_4(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{CO}(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g})$ 的 ΔH 是多少?

提示:根据盖斯定律,由③ $\times 2$ -①-②可得 $\text{CH}_4(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{CO}(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g}) \quad \Delta H = (-111 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \times 2 - (-75 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) - (-394 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = +247 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

学习总结

利用“加和法”确定目标反应的焓变

第一步:确定目标反应,并分析目标反应与已知反应的关系;

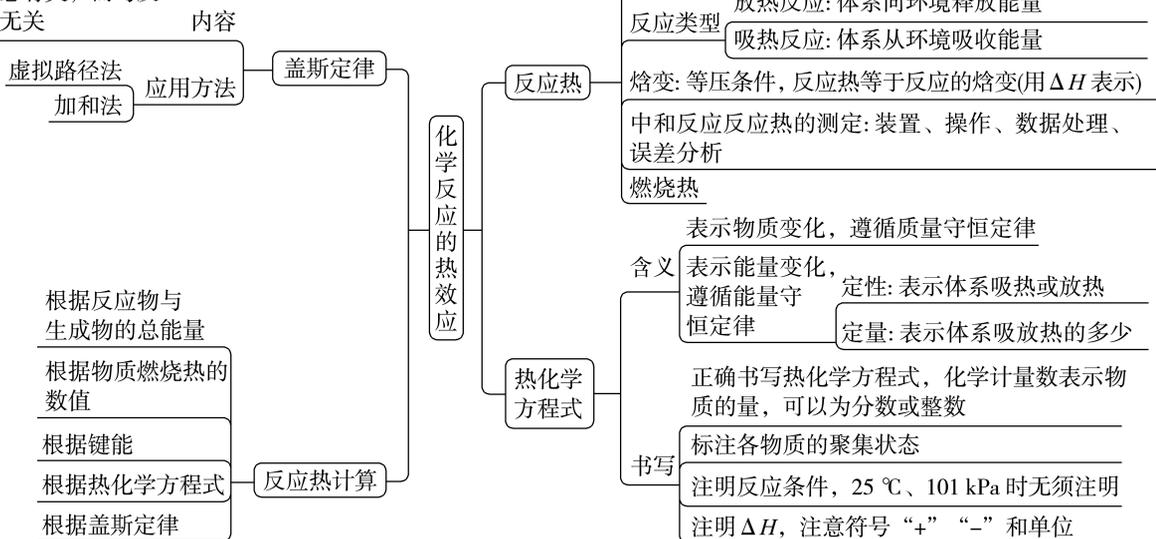
第二步:调整已知热化学方程式的化学计量数和 ΔH ;

第三步:将调整好的热化学方程式和 ΔH 进行加和。

重 · 构 · 拓 · 展

● 多维体系构建 ●

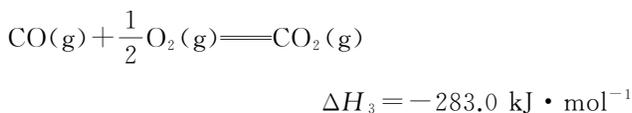
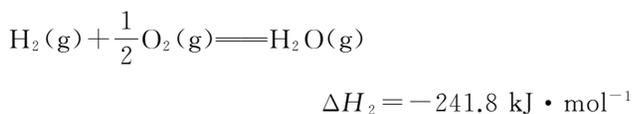
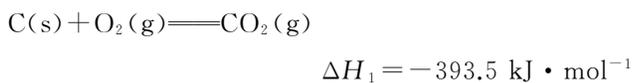
在一定条件下, 化学反应的反应热只与反应体系的始态和终态有关, 而与反应的途径无关



● 学科视野拓展 ●

水煤气的制备

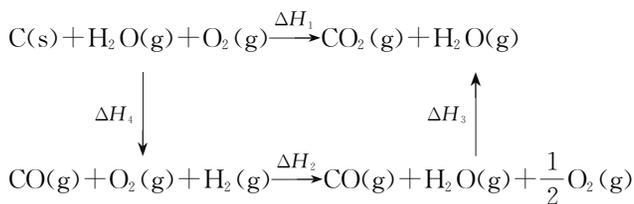
将煤转化为水煤气是通过化学方法将煤转化为洁净燃料的方法之一。煤转化为水煤气的主要化学反应为 $C(s) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO(g) + H_2(g)$ 。C(s)、 $H_2(g)$ 和 $CO(g)$ 完全燃烧的热化学方程式如下:



甲同学根据 1 mol $CO(g)$ 和 1 mol $H_2(g)$ 燃烧放出的热量的总和比 1 mol $C(s)$ 燃烧放出的热量多, 认为在煤炭燃烧时加少量的水, 可以使煤炭燃烧放出更

多的热量。

乙同学根据盖斯定律画出了以下循环图:



乙同学认为将煤转化为水煤气后再燃烧放出的热量与煤直接燃烧放出的热量一样多, 而将煤转化为水煤气会增加消耗, 因此将煤转化为水煤气得不偿失。

[交流研讨] 你认为他们的观点正确吗? 请将你的想法与同学们交流讨论。

单元测试卷(一)

(考查范围:第一章 时间:75分钟 分值:100分)

一、选择题:本题共15小题,每小题3分,共45分。

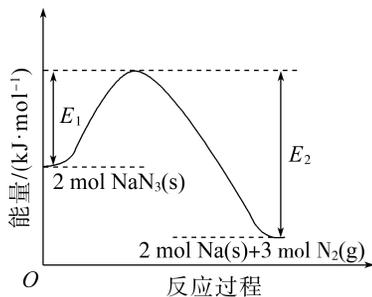
每小题只有一个选项符合题目要求。

1. 下列说法正确的是 ()

- A. 在化学反应过程中,发生物质变化的同时不一定发生能量变化
- B. 形成生成物的全部化学键所释放的能量大于破坏反应物的全部化学键所吸收的能量时,反应为吸热反应
- C. 生成物的总焓大于反应物的总焓时,反应吸热, $\Delta H > 0$
- D. ΔH 的大小与热化学方程式的化学计量数无关

C 解析: A项,物质发生化学反应的同时,都伴随着能量变化,错误;B项,吸热反应中形成生成物的全部化学键所释放的能量小于破坏反应物的全部化学键所吸收的能量,错误;C项,生成物的总焓大于反应物的总焓时,反应吸热, $\Delta H > 0$,正确;D项, ΔH 的大小与热化学方程式的化学计量数成正比,错误。

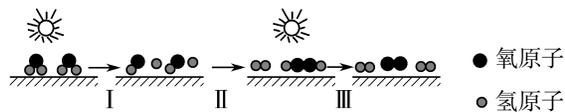
2. 汽车受到猛烈碰撞时,安全气囊内的 NaN_3 固体迅速分解,产生氮气和金属钠,该过程中的能量变化如图所示。下列说法错误的是 ()



- A. NaN_3 属于离子化合物
- B. NaN_3 的分解反应属于放热反应
- C. 反应 $2\text{NaN}_3(\text{s}) = 2\text{Na}(\text{s}) + 3\text{N}_2(\text{g})$ 的 $\Delta H = (E_2 - E_1) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- D. NaN_3 作为安全气囊的气体发生剂,具有产气快、产气量大等优点

C 解析: NaN_3 由 Na^+ 和 N_3^- 构成,属于离子化合物,A正确;该反应中反应物总能量大于生成物总能量,属于放热反应,B正确;该反应的 $\Delta H = (E_1 - E_2) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,C错误;汽车受到猛烈碰撞时,安全气囊内的 NaN_3 固体迅速分解,产生氮气和金属钠,说明 NaN_3 具有产气快、产气量大等优点,D正确。

3. 我国科学家研制出的新型高效光催化剂能利用太阳能分解水制取氢气,主要过程如图所示。下列说法正确的是 ()



- A. 与电解相比,光解水过程中消耗的能量较低
- B. 过程 I、II 都要吸收能量
- C. 催化剂能减小水分解反应的焓变
- D. 利用膜分离技术分离氢气和氧气具有良好的应用前景

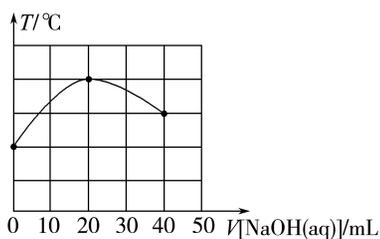
D 解析: 光解过程中是水分解生成氢气和氧气,反应的始态和终态与电解水相同,所以消耗的能量相同,A错误;I为断键过程,吸收能量;II为成键过程,放出能量,B错误;催化剂只能降低反应的活化能,不能改变反应物、生成物的能量,因此不能改变水分解反应的焓变,C错误;利用膜分离技术分离氢气和氧气不需要浪费电力资源,所以具有良好的应用前景,D正确。

4. 下列实验现象不能充分说明相应的化学反应是放热反应的是 ()

选项	反应装置	实验现象
A		反应开始后,针筒活塞向右移动
B		反应开始后,U形管内甲侧液面低于乙侧液面
C		温度计的水银柱上升
D		反应开始后,气球慢慢胀大

A 解析: Zn与稀硫酸反应生成氢气, 可使针筒活塞向右移动, 不能说明反应放热, A项错误; Fe与稀盐酸反应放热, 瓶内气体受热膨胀, 则U形管内甲侧液面低于乙侧液面, B项正确; 盐酸与NaOH发生中和反应, 放出热量, 温度计的示数增大, C项正确; 稀硫酸与KOH发生中和反应, 放出热量, 瓶内气体受热膨胀, 气球慢慢胀大, D项正确。

5. 在一绝热体系中, 向 20 mL $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中滴加 $c \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 溶液, 溶液温度(T)与加入 NaOH 溶液体积(V)的关系如图所示。下列推断正确的是 ()



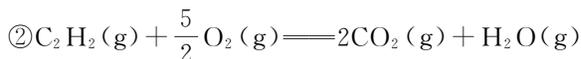
A. $c=0.2$ B. $c=0.1$ C. $c=0.5$ D. $c=0.4$

A 解析: 随着反应的发生, 放出的热量逐渐增多, 当 H_2SO_4 和 NaOH 恰好完全反应时放出的热量最多, 溶液温度最高, 继续滴加 NaOH 溶液, 多余的 NaOH 溶液会吸收部分热量, 使溶液温度降低。由图可知, $V[\text{NaOH}(\text{aq})]=20 \text{ mL}$ 时溶液温度最高, 说明此时 H_2SO_4 和 NaOH 恰好完全反应, 所用两溶液的体积相等, 由反应 $\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ 可推知, $c(\text{NaOH})=2c(\text{H}_2\text{SO}_4)$, 即 $c=0.2$, A项正确。

6. 已知下列一组热化学方程式:



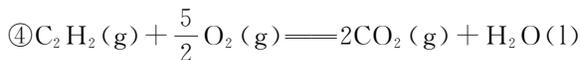
$$\Delta H_1 = a \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



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



$$\Delta H_3 = c \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



$$\Delta H_4 = d \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

下列说法正确的是 ()

A. $a > b$

B. $a < c$

C. $c - a = 2(b - d)$

D. ④是表示乙炔燃烧热的热化学方程式

D 解析: 乙炔燃烧是放热反应, 2 mol 乙炔燃烧放出的热量比 1 mol 乙炔燃烧放出的热量多, 放出热量越多, 焓变越小, 即 $b > a$, 故 A 错误; 气态水变为

液态水要放出热量, 因此生成液态水放出的热量多, 焓变反而越小, 即 $c < a$, 故 B 错误; 热量变化应该是 $c - a = 2(d - b)$, 故 C 错误; ④是表示乙炔燃烧热的热化学方程式, 故 D 正确。

7. 肼(N_2H_4)在不同条件下分解产物不同, $200 \text{ }^\circ\text{C}$ 时在 Cu 表面分解的机理如图 1 所示。

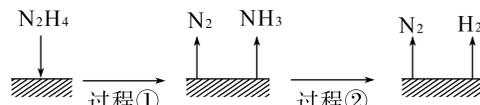


图1

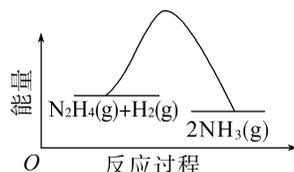
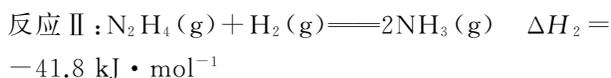
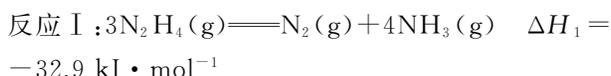


图2

已知 $200 \text{ }^\circ\text{C}$ 时:



下列说法不正确的是 ()

A. 图 1 所示过程①是放热反应、②是吸热反应

B. 反应 II 的能量变化示意图如图 2 所示

C. $200 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, 肼分解生成 N_2 和 H_2 的热化学方程式为 $\text{N}_2\text{H}_4(\text{g}) = \text{N}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g}) \quad \Delta H = -50.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

D. 断开 3 mol $\text{N}_2\text{H}_4(\text{g})$ 中的化学键吸收的能量小于形成 1 mol $\text{N}_2(\text{g})$ 和 4 mol $\text{NH}_3(\text{g})$ 中的化学键释放的能量

C 解析: 图 1 所示过程①发生的是反应 I, 为放热反应, 过程②是 NH_3 的分解反应, 是吸热反应, A 正确; 图 2 所示为反应 II 的能量变化示意图, B 正确; 根据盖斯定律, 由 $\text{I} - 2 \times \text{II}$ 得 $\text{N}_2\text{H}_4(\text{g}) = \text{N}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g}) \quad \Delta H = +50.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, C 错误; 由于反应 I 为放热反应, 因此断开 3 mol $\text{N}_2\text{H}_4(\text{g})$ 中的化学键吸收的能量小于形成 1 mol $\text{N}_2(\text{g})$ 和 4 mol $\text{NH}_3(\text{g})$ 中的化学键释放的能量, D 正确。

8. 下列分析正确的是 ()

A. 将氯气通入 H_2O_2 和 NaOH 的混合溶液中, 发出红光, 说明反应物的总能量低于生成物的总能量, 放出热量

B. 1 mol H_2 在氯气中完全燃烧, 放出 180 kJ 热量, 则键能(E)的关系为 $E(\text{H}-\text{H}) = 180 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + 2E(\text{H}-\text{Cl}) - E(\text{Cl}-\text{Cl})$

C. 干燥的碘粉与铝粉混合无明显现象, 滴上一滴水会出现紫色的碘蒸气, 最后得到白色 AlI_3 , 说明

碘和铝发生的反应是放热反应

D. 精确实验测得 H_2O 在常温下也能微弱电离:



C 解析: A 项, 将氯气通入 H_2O_2 和 NaOH 的混合溶液中, 发出红光, 说明该反应为放热反应, 反应物的总能量应该高于生成物的总能量; B 项, 正确的关系式是 $E(\text{H}-\text{H}) = 2E(\text{H}-\text{Cl}) - E(\text{Cl}-\text{Cl}) - 180 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 注意是键能和能量的关系; C 项, 碘受热升华变成紫色的碘蒸气, 则说明碘和铝发生的反应是放热反应; D 项, 电离是吸热的。

9. 已知一些烷烃的燃烧热如表所示。下列说法正确的是 ()

化合物	甲烷	乙烷	丙烷
$\Delta H / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-890.3	-1 559.8	-2 221.5

A. C—H 的键能为 $\frac{890.3}{4} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

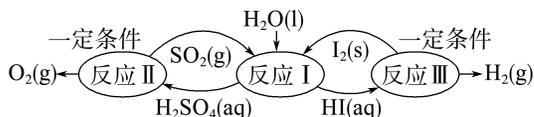
B. 乙烷燃烧的热化学方程式为 $\text{C}_2\text{H}_6(\text{g}) + \frac{7}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{CO}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \quad \Delta H = -1 559.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

C. 等质量的三种烷烃完全燃烧, 丙烷放出的热量最多

D. 88 g 丙烷完全燃烧生成液态水放出 4 443 kJ 热量

D 解析: 燃烧热不是键能和, C—H 的键能不是 $\frac{890.3}{4} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, A 错误; 乙烷燃烧的热化学方程式中 H_2O 应为液体, B 错误; 1 g 甲烷、乙烷、丙烷完全燃烧放出的热量分别是 $\frac{890.3}{16} \text{ kJ}$ 、 $\frac{1 559.8}{30} \text{ kJ}$ 、 $\frac{2 221.5}{44} \text{ kJ}$, 甲烷放出的热量最多, C 错误; 由丙烷的燃烧热得 1 mol 丙烷(44 g)完全燃烧生成液态水放出 2 221.5 kJ 热量, 则 88 g 丙烷完全燃烧生成液态水放出 4 443 kJ 热量, D 正确。

10. 碘硫热化学循环是由 I、II、III 三步反应组成的(如图所示)。下列有关说法正确的是 ()

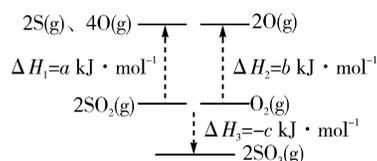


- A. 设计该循环是为了制取能源气体 O_2
- B. 整个循环过程中产生 1 mol O_2 的同时产生 44.8 L H_2
- C. 若反应 I、II、III 的焓变分别为 ΔH_1 、 ΔH_2 、 ΔH_3 , 则 $2\Delta H_1 + \Delta H_2 + 2\Delta H_3 > 0$
- D. 该制氢方法生成 1 mol $\text{H}_2(\text{g})$ 的 ΔH 比电解水

生成 1 mol $\text{H}_2(\text{g})$ 的 ΔH 小

C 解析: 根据图可知, 反应 I 为 $\text{SO}_2 + \text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{HI}$, 反应 II 为 $2\text{H}_2\text{SO}_4 \xrightarrow{\text{一定条件}} 2\text{SO}_2 \uparrow + \text{O}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$, 反应 III 为 $2\text{HI} \xrightarrow{\text{一定条件}} \text{H}_2 \uparrow + \text{I}_2 \downarrow$ 。设计该循环是为了制取能源气体 H_2 , A 项错误; 该循环的总反应为 $2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{H}_2 \uparrow + \text{O}_2 \uparrow$, 生成 1 mol O_2 的同时产生 2 mol H_2 , 但题给 H_2 所处的状况未知, 无法计算 H_2 的体积, B 项错误; 根据盖斯定律可知 $2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons 2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \quad \Delta H = 2\Delta H_1 + \Delta H_2 + 2\Delta H_3$, 因为该反应为吸热反应, 则 $2\Delta H_1 + \Delta H_2 + 2\Delta H_3 > 0$, C 项正确; 在给定条件下, 化学反应的 ΔH 只与反应体系的始态和终态有关, 故该制氢方法生成 1 mol $\text{H}_2(\text{g})$ 的 ΔH 与电解水生成 1 mol $\text{H}_2(\text{g})$ 的 ΔH 相等, D 项错误。

11. SO_2 的催化氧化反应是合成硫酸的重要步骤, 如图是该反应的能量变化示意图。已知: $\text{SO}_3(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq}) \quad \Delta H_4 = -d \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 且 a 、 b 、 c 、 d 均为正值。下列说法错误的是 ()



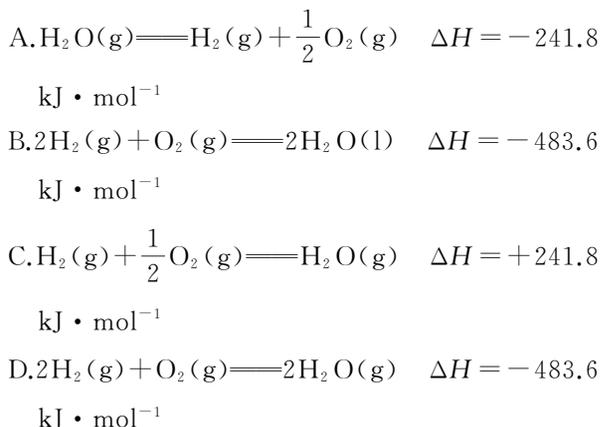
- A. SO_2 的催化氧化反应的热化学方程式为 $2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{SO}_3(\text{g}) \quad \Delta H_3 = -c \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- B. $2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{SO}_3(\text{s})$ 的 $\Delta H < \Delta H_3$
- C. 由 $\text{S}(\text{g})$ 和 $\text{O}(\text{g})$ 形成 1 mol $\text{SO}_3(\text{g})$ 中所含化学键放出的能量为 $\frac{a+b+c}{2} \text{ kJ}$

D. $2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq}) \quad \Delta H = -(c+d) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

D 解析: 由能量变化示意图可知 SO_2 的催化氧化反应的热化学方程式为 $2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{SO}_3(\text{g}) \quad \Delta H_3 = -c \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, A 项正确; 由于凝华放热, 则 $2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{SO}_3(\text{s})$ 的 $\Delta H < \Delta H_3$, B 项正确; 由盖斯定律可知 $\text{S}(\text{g}) + 3\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{SO}_3(\text{g})$ 的 $\Delta H = \frac{\Delta H_1 + \Delta H_2 - \Delta H_3}{2} = \frac{a+b+c}{2} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 则 $\text{S}(\text{g})$ 和 $\text{O}(\text{g})$ 形成 1 mol

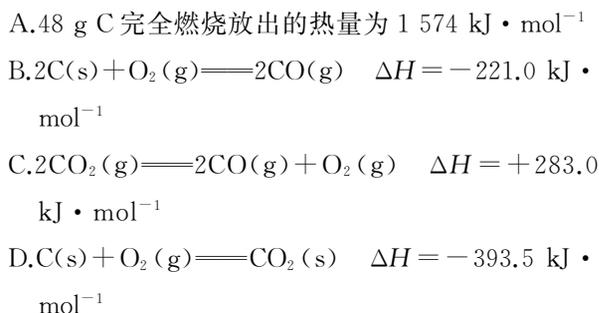
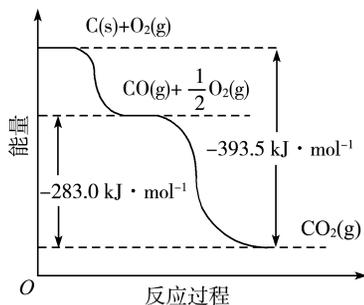
$\text{SO}_3(\text{g})$ 中所含化学键放出的能量为 $\frac{a+b+c}{2} \text{ kJ}$, C 项正确; 由盖斯定律可得 $2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq}) \quad \Delta H = -(c+2d) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, D 项错误。

12. 已知在 1×10^5 Pa, 298 K 条件下, 1 g 氢气燃烧生成水蒸气放出 120.9 kJ 热量, 下列热化学方程式正确的是 ()



D 解析: 水分解吸热, 1 mol 水蒸气分解吸收 241.8 kJ 热量, $\text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g})$ $\Delta H = +241.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, A 项错误; 2 mol 氢气燃烧生成气态水放出的热量为 483.6 kJ, $2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \quad \Delta H = -483.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, B 项错误, D 项正确; 放热反应的焓变为负值, $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) = \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \quad \Delta H = -241.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, C 项错误。

13. 根据如图所示信息, 得出的结论正确的是 ()

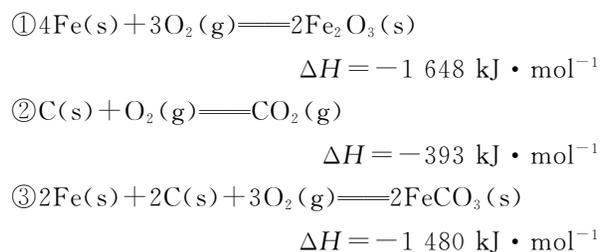


B 解析: A 项, 根据图示可知, 1 mol C 完全燃烧放出的热量是 393.5 kJ, 即 48 g C (也就是 4 mol C) 完全燃烧放出的热量为 $393.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \times 4 \text{ mol} = 1574 \text{ kJ}$, 错误; B 项, 1 mol C 燃烧变为 CO, 放出的热量为 $393.5 \text{ kJ} - 283.0 \text{ kJ} = 110.5 \text{ kJ}$, 则

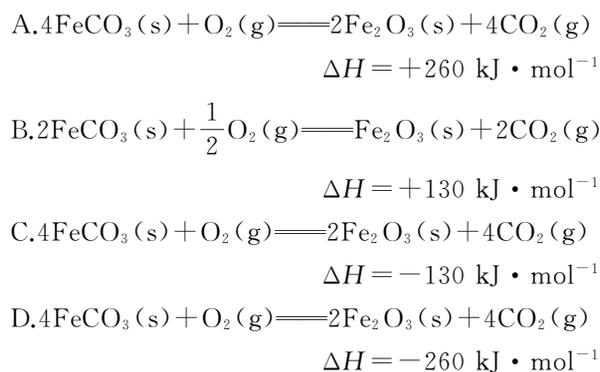
2 mol C 燃烧变为 CO 放出的热量是 $110.5 \text{ kJ} \times 2 = 221.0 \text{ kJ}$, 所以热化学方程式为 $2\text{C}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{CO}(\text{g}) \quad \Delta H = -221.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 正确; C 项, 根据图示可知, 1 mol $\text{CO}_2(\text{g})$ 的能量比 1 mol $\text{CO}(\text{g})$ 和 $\frac{1}{2} \text{mol} \text{O}_2(\text{g})$ 的能量总和少 283.0 kJ, 则 $2\text{CO}_2(\text{g}) = 2\text{CO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \quad \Delta H = +566.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 错误; D 项, 1 mol 固体 C 完全燃烧产生 1 mol CO_2 气体, 放出的热量是 393.5 kJ, 由于物质在固态时含有的能量比气态时低, 所以产生 1 mol 固态 CO_2 放出的热量要比 393.5 kJ 多, 因此该热化学方程式书写有误, 错误。

14. FeSO_4 可转化为 FeCO_3 , FeCO_3 在空气中加热可制得铁系氧化物材料。

已知 25 °C、101 kPa 时:

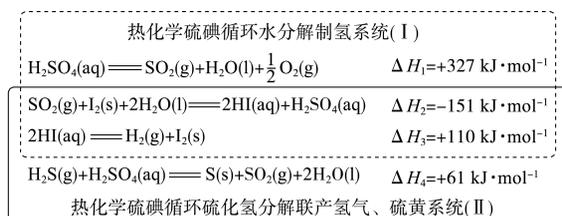


则 FeCO_3 在空气中加热生成 Fe_2O_3 的热化学方程式是 ()



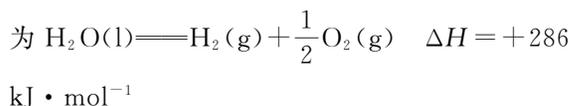
D 解析: 根据盖斯定律, 由 ① + 4 × ② - 2 × ③ 可得 $4\text{FeCO}_3(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) + 4\text{CO}_2(\text{g}) \quad \Delta H$, 其反应热 $\Delta H = -1648 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + 4 \times (-393 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) - 2 \times (-1480 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = -260 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

15. 如图是通过热化学循环在较低温度下由水或硫化氢分解制备氢气的反应系统原理。

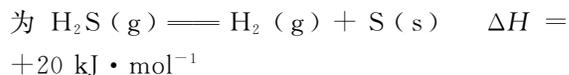


下列说法不正确的是 ()

A. 通过计算, 可知系统(I)制氢的热化学方程式



B. 通过计算, 可知系统(II)制氢的热化学方程式

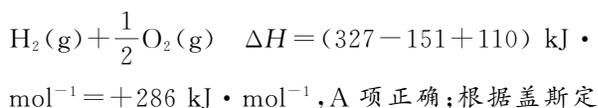


C. 若反应 $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \quad \Delta H =$

$$-a \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}, \text{ 则 } a > 286$$

D. 制得等量 H_2 所需能量较少的是系统(II)

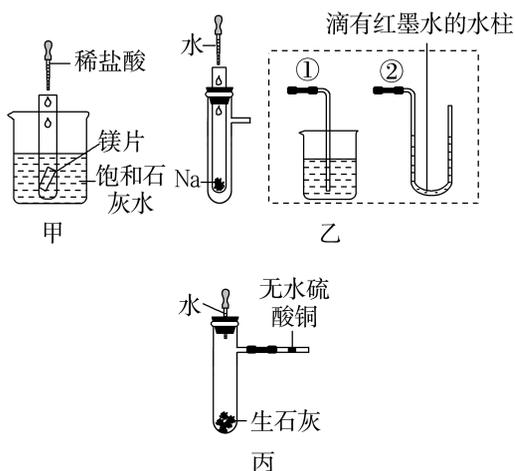
C 解析: 将图中的四个热化学方程式依次记为①、②、③、④, 根据盖斯定律, 由①+②+③可得系统(I)制氢的热化学方程式为 $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons$



二、非选择题: 本题共 4 小题, 共 55 分。

二、非选择题: 本题共 4 小题, 共 55 分。

16. (14 分) 某化学实验小组设计了三套实验装置用于探究化学能与热能的转化关系(装置中夹持仪器已略去), 如图所示。回答下列问题:



(1) 观察到甲装置中的实验现象是 _____; 产生该现象的原因是 _____。

(2) 将乙装置中外层具支试管的支管与虚线框内的①连接, 实验现象是 _____;

支管与②连接, 实验现象是 _____。

钠与水的总能量 _____ (填“大于”或“小于”)生成物的能量。

(3) 丙装置中将胶头滴管内的水滴到生石灰上, 支管处的白色粉末(无水硫酸铜)变为蓝色, 其原因是 _____。

(4) 上述三个实验方案均验证了以上三个反应的反应物中化学键断裂吸收的能量 _____ (填“高于”或“低于”)生成物中化学键形成放出的能量; 物质中的化学能通过 _____ 转化成 _____ 释放出来。

答案: (1) 试管内镁片逐渐溶解, 镁片表面有气泡产生, 烧杯内有固体析出 镁与稀盐酸反应产生氢气且该反应是放热反应, 氢氧化钙的溶解度随温度的升高而减小, 温度升高, 溶质析出

(2) 支管连接的导管口处有气泡产生 支管连接的 U 形管内红墨水的液面左低右高 大于

(3) 水与生石灰反应放热, 温度升高, 水被蒸发, 无水硫酸铜白色粉末遇水变蓝

(4) 低于 化学反应 热能

17. (14 分) 化学反应常伴随热效应。某些反应(如中和反应)的热量变化, 其数值 Q 可通过量热装置测量反应前后体系温度变化, 用公式 $Q = c\rho V_{\text{总}} \Delta T$ 计算获得。

(1) 用 $0.500 0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液和 $0.550 0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸各 50 mL 进行反应, 测得反应前后体系的温度分别为 $T_0^\circ\text{C}$ 、 $T_1^\circ\text{C}$, 则该过程放出的热量为 _____ J (c 和 ρ 分别取 $4.18 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ 和 $1.0 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$, 忽略水以外各物质吸收的热量, 下同)。

(2) 借鉴(1)的方法, 甲同学测量放热反应 $\text{Fe}(\text{s}) + \text{CuSO}_4(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{s}) + \text{FeSO}_4(\text{aq})$ 的焓变 ΔH (忽略温度对焓变的影响, 下同)。实验结果见下表。

实验编号	反应试剂		体系温度/ $^\circ\text{C}$	
			反应前	反应后
i	$0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$	1.20 g 铁粉	a	b
ii	CuSO_4 溶液 100 mL	0.56 g 铁粉	a	c

① 温度: b _____ (填“>”“<”或“=”) c 。

② $\Delta H =$ _____ (选择表中一组数据计算)。

结果表明,该方法可行。

(3)乙同学也借鉴(1)的方法,测量反应 A: $\text{Fe}(\text{s}) + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3(\text{aq}) \rightleftharpoons 3\text{FeSO}_4(\text{aq})$ 的焓变。

查阅资料:配制 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液时需加入酸。

提出猜想:铁粉与 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液混合,在反应 A 进行的过程中,可能存在铁粉和酸的反应。

验证猜想:用 pH 试纸测得 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液的 pH 不大于 1;向少量 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液中加入铁粉,溶液颜色变浅的同时有气泡冒出,说明存在反应 A 和 _____ (用离子方程式表示)。

实验小结:猜想成立,不能直接测反应 A 的焓变。

教师指导:鉴于以上问题,特别是气体生成带来的干扰,需要设计出实验过程中无气体生成的实验方案。

优化设计:乙同学根据相关原理,重新设计了优化的实验方案,获得了反应 A 的焓变。该方案为 _____

解析:(1)由 $Q = c\rho V_{\text{总}} \Delta T$ 可得 $Q = 4.18 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{C}^{-1} \times 1.0 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1} \times (50 \text{ mL} + 50 \text{ mL}) \times (T_1 \text{ C} - T_0 \text{ C}) = 418(T_1 - T_0) \text{ J}$ 。(2) ① 100 mL 0.2 mol · L⁻¹ CuSO_4 溶液中 $n(\text{CuSO}_4) = 0.02 \text{ mol}$, 1.20 g 铁粉和 0.56 g 铁粉的物质的量分别为 0.021 mol、0.01 mol,实验 i 中有 0.02 mol CuSO_4 发生反应,实验 ii 中 0.01 mol 铁粉只能与 0.01 mol CuSO_4 发生反应,实验 i 放出的热量多,则 $b > c$ 。

② 若按实验 i 进行计算, $\Delta H = \frac{4.18 \times 1.0 \times 100 \times (b - a)}{1\,000 \times 0.02} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -20.9(b - a) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;若按实验 ii 进行计算, $\Delta H = \frac{4.18 \times 1.0 \times 100 \times (c - a)}{1\,000 \times 0.01} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -41.8(c - a) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(3)用 pH 试纸测得 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液的 pH 不大于 1,说明溶液呈强酸性,向少量 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液中加入铁粉,溶液颜色变浅的同时有气泡即 H_2 产生,反应的离子方程式为 $\text{Fe} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2 \uparrow$;乙同学根据相关原理,重新设计优化的实验方案重点为如何防止 Fe 与酸反应产生影响,可以借助盖斯定律,设计分步反应来实现 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液与 Fe 的反应,可将一定量的铜粉加入一定浓度的 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液中反应,测量反应热,计算得到反应 $\text{Cu}(\text{s}) + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3(\text{aq}) \rightleftharpoons 2\text{FeSO}_4(\text{aq}) + \text{CuSO}_4(\text{aq})$ 的焓变 ΔH_1 ;根据(2)中

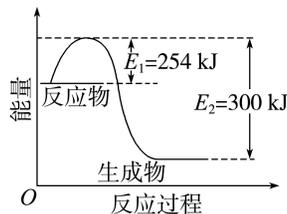
实验计算得到反应 $\text{Fe}(\text{s}) + \text{CuSO}_4(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{s}) + \text{FeSO}_4(\text{aq})$ 的焓变 ΔH_2 ,根据盖斯定律计算得到反应 $\text{Fe}(\text{s}) + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3(\text{aq}) \rightleftharpoons 3\text{FeSO}_4(\text{aq})$ 的焓变为 $\Delta H_1 + \Delta H_2$ 。

答案:(1) $418(T_1 - T_0)$

(2) ① $>$ ② $-20.9(b - a) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ [或 $-41.8(c - a) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$]

(3) $\text{Fe} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2 \uparrow$ 将一定量的铜粉加入一定浓度的 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液中反应,测量反应热,计算得到反应 $\text{Cu}(\text{s}) + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3(\text{aq}) \rightleftharpoons 2\text{FeSO}_4(\text{aq}) + \text{CuSO}_4(\text{aq})$ 的焓变 ΔH_1 ;根据(2)中实验计算得到反应 $\text{Fe}(\text{s}) + \text{CuSO}_4(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{s}) + \text{FeSO}_4(\text{aq})$ 的焓变 ΔH_2 ,根据盖斯定律计算得到反应 $\text{Fe}(\text{s}) + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3(\text{aq}) \rightleftharpoons 3\text{FeSO}_4(\text{aq})$ 的焓变为 $\Delta H_1 + \Delta H_2$ 。

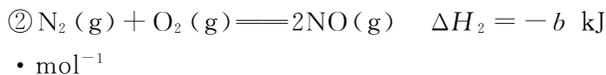
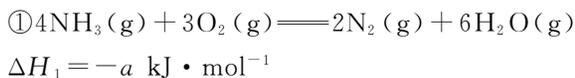
18. (15分)氮是地球上含量丰富的一种元素,氮及其化合物在工农业生产、生活中有着重要作用。



(1)上图是 $\text{N}_2(\text{g})$ 和 $\text{H}_2(\text{g})$ 反应生成 1 mol $\text{NH}_3(\text{g})$ 过程中能量变化示意图,请写出 N_2 和 H_2 反应的热化学方程式: _____

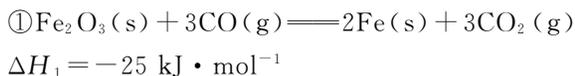
(2)NO 与 CO 反应的热化学方程式可以表示为 $2\text{NO}(\text{g}) + 2\text{CO}(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{CO}_2(\text{g}) + \text{N}_2(\text{g}) \quad \Delta H = a \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,但该反应的速率很小,若使用机动车尾气催化转化器,尾气中的 NO 与 CO 可以转化成无害物质排出。上述反应在使用“催化转化器”后, a _____ (填“增大”“减小”或“不变”)。

(3)用 NH_3 催化还原 NO_x 可以消除氮氧化物的污染。例如:



若 1 mol NH_3 还原 NO 至 N_2 ,则该反应过程中的反应热 $\Delta H_3 =$ _____ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (用含 a、b 的式子表示)。

(4)已知下列各组热化学方程式:



$$\Delta H_2 = -47 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



$$\Delta H_3 = +640 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

请写出 FeO(s) 被 CO(g) 还原成 Fe(s) 和 CO₂(g) 的热化学方程式: _____。

解析: 本题主要考查热化学方程式。(1) N₂ 和 H₂ 反应的热化学方程式为 N₂(g) + 3H₂(g) \rightleftharpoons 2NH₃(g)

$\Delta H = -92 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。(2) 催化剂只改变反应速率, 不改变反应的反应热, 所以 2NO(g) + 2CO(g) \rightleftharpoons 2CO₂(g) + N₂(g) $\Delta H = a \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 使用机动车尾气催化转化器后, a 不变。(3) $\textcircled{1} - \textcircled{2} \times 3$ 得 4NH₃(g) + 6NO(g) \rightleftharpoons 5N₂(g) + 6H₂O(g) $\Delta H_1 - 3\Delta H_2 = (3b - a) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 若 1 mol NH₃ 还原 NO 至 N₂, 则该反应过程中的反应热 $\Delta H_3 =$

$$\frac{3b - a}{4} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}。$$

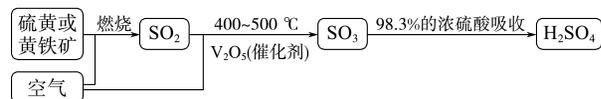
(4) $\textcircled{1} \times \frac{1}{2} - \textcircled{2} \times \frac{1}{6} - \textcircled{3} \times \frac{1}{3}$ 得 FeO(s) 被 CO(g) 还原成 Fe(s) 和 CO₂(g) 的热化学方程式为 FeO(s) + CO(g) \rightleftharpoons Fe(s) + CO₂(g)

$$\Delta H = -218 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}。$$

答案: (1) N₂(g) + 3H₂(g) \rightleftharpoons 2NH₃(g) $\Delta H = -92 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (2) 不变 (3) $\frac{3b - a}{4}$

(4) FeO(s) + CO(g) \rightleftharpoons Fe(s) + CO₂(g) $\Delta H = -218 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

19. (12分) 硫酸是重要的化工原料, 可用于生产化肥、农药、炸药、染料等。工业上一般以硫黄或其他含硫矿物为原料来制备硫酸, 工艺流程如图所示。

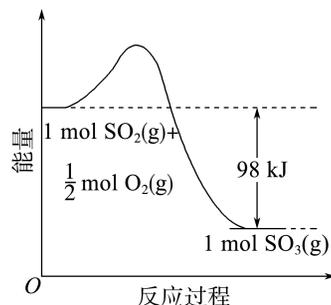


请回答下列问题:

(1) 已知水的比热容为 $4.18 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{°C}^{-1}$ 。0.5 mol 硫黄在氧气中完全燃烧放出的热量能使 800 g 水的温度由 18 °C 升至 62.4 °C, 则表示硫黄燃烧的热化学方程式为 _____。

(2) 接触法制硫酸生产中的关键工序是 SO₂ 的催化氧化, 该反应过程中能量变化如图所示。假如 0.5 mol 硫黄完全燃烧产生的 SO₂ 全部进入接触室, 达到反应限度时有 40% SO₂ 转化为 SO₃, 则反

应过程中放出的热量为 _____。



(3) 在生成的 SO₃ 被 98.3% 的浓硫酸吸收过程中, SO₃ 与 H₂O 反应生成 H₂SO₄, 并且放出大量热。已知 2 mol SO₃ 参与反应生成 H₂SO₄ 时放出热量 260.6 kJ。结合(1)、(2)中相关数据判断 0.5 mol 硫黄经过上述步骤生成硫酸时放出的总热量为 _____。(假设该过程中无热量损耗, 每步都反应充分)

解析: (1) 800 g 水的温度由 18 °C 升至 62.4 °C 时吸收的热量为 $Q = cm(t_2 - t_1) = 4.18 \times 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{°C}^{-1} \times 800 \text{ g} \times (62.4 \text{ °C} - 18 \text{ °C}) \approx 148.5 \text{ kJ}$, 即 0.5 mol 硫黄在氧气中完全燃烧放出热量 148.5 kJ, 则可推出硫黄燃烧的热化学方程式为 S(s) + O₂(g) \rightleftharpoons SO₂(g) $\Delta H = -297 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。(2) 0.5 mol 硫黄中含有 0.5 mol S 原子, 根据 S 原子守恒, 完全燃烧产生的 SO₂ 的物质的量为 0.5 mol; 若有 40% SO₂ 转化为 SO₃, 则参加反应的 SO₂ 的物质的量为 40% \times 0.5 mol = 0.2 mol; 又由图可知, 每当有 1 mol SO₂(g) 参与反应时, 放出 98 kJ 的热量, 则有 0.2 mol SO₂(g) 参与反应时, 放出的热量为 $98 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \times 0.2 \text{ mol} = 19.6 \text{ kJ}$ 。(3) 由(1)知 0.5 mol 硫黄在氧气中完全燃烧放出热量 148.5 kJ, 由(2)知有 0.2 mol SO₂(g) 参与催化氧化, 产生 0.2 mol SO₃(g), 放出热量 19.6 kJ, 0.2 mol SO₃(g) 与 H₂O(l) 反应时放出的热量为 $260.6 \text{ kJ} \div 2 \times 0.2 = 26.06 \text{ kJ}$, 故整个过程中放出的总热量为 $148.5 \text{ kJ} + 19.6 \text{ kJ} + 26.06 \text{ kJ} = 194.16 \text{ kJ}$ 。

答案: (1) S(s) + O₂(g) \rightleftharpoons SO₂(g)

$$\Delta H = -297 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

(2) 19.6 kJ (3) 194.16 kJ

单元概览

学习导航

研究物质间的化学反应,必须探索两大问题:一是反应的快慢和历程,涉及反应速率和反应机理;二是反应的方向和限度,涉及反应方向和化学平衡。一个化学反应是否具有实际意义与该反应在生产、生活中能否为人类所利用有着密切的关系。

“化学反应速率与化学平衡”的内容既抽象又具体。抽象之处主要体现在有关化学反应速率和化学平衡的理论解释是全新的,有些问题涉及大量微观粒子的宏观状态和变化,我们只能凭借想象,增大了学习难度;所谓具体体现在生活中有大量鲜活的事例,使得抽象的理论知识直观化,同时可以利用教材提供的丰富的数据、图像等资源引发我们思考,降低学习的难度。

在本章的学习中,我们将会收获以下知识:

1. 化学反应速率属于化学动力学的范畴,通常从定性和定量两个方面研究反应条件对化学反应速率的影响。
2. 化学平衡和化学反应的方向属于化学热力学的范畴,在科学研究和工业生产中,只考虑化学反应速率是不够的,还要考虑化学反应进行的限度,即化学平衡问题,如化学平衡的建立、化学平衡常数、影响化学平衡移动的因素及化学反应方向的判断等。
3. 以工业合成氨为例,以化学反应速率和化学平衡理论为指导,通过探讨化工生产条件选择的一般思路和方法,认识综合调控在生产、生活中的重要作用。

本章通过探究化学反应速率的概念、影响因素及化学平衡的建立与特征,让我们可以深入理解化学反应过程及其调控机制,为进一步学习化学打下坚实基础。

学习目标

1. 能书写平衡常数表达式,能进行平衡常数、转化率的简单计算,能利用平衡常数和浓度商的关系判断化学反应是否达到平衡及平衡移动的方向。
2. 能运用浓度、压强、温度对化学平衡的影响规律,推测平衡移动方向及浓度、转化率等相关物理量的变化,能选择和优化化学反应条件。
3. 能运用温度、浓度、压强和催化剂对化学反应速率的影响规律,解释生产、生活中的实际问题。
4. 针对典型案例,能从化学反应进行的限度、化学反应速率等角度对化学反应和化工生产条件进行综合分析。

核心概念

化学反应速率属于化学动力学的范畴,化学平衡和化学反应方向属于化学热力学的范畴,通过对这部分知识的学习,形成选择化工生产条件的一般思路。

◦ 学法指导

1. 回顾必修阶段所学的化学反应速率相关知识,为进一步学习化学反应速率的表示方法和定量计算奠定基础。从定性与定量两个方面研究影响化学反应速率的因素,明确浓度、温度、压强、催化剂等反应条件对化学反应速率的影响,并运用碰撞理论进行解释。

2. 当正反应速率和逆反应速率相等时,化学反应就达到该条件下的最大限度,即达到了化学平衡状态。化学平衡常数有利于我们从定量的角度加深对化学平衡的认识。我们可以通过教材上某一温度下 H_2 和 I_2 反应生成 HI 这一反应体系的浓度数据,推导出化学平衡常数,在此基础上,学习浓度、压强、温度等反应条件对化学平衡的影响,学会由浓度商与平衡常数的大小关系判断化学平衡移动的方向。

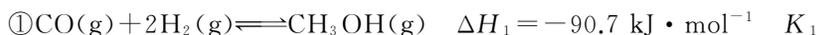
3. 化学反应方向的判断涉及反应的自由能变化,要用到焓变和熵变等知识,难度比较大。我们可以利用教材列举的一些典型的化学反应,分别从焓变、熵变的角度对这些反应进行分析,从而了解化学反应的方向与焓变和熵变有关,降低学习难度。

4. 要从理论层面入手,结合工业合成氨研究化学反应的调控,从化学反应速率和化学平衡两个方面分析合成氨可能的条件,关注化学反应条件的选择与优化,形成多角度调控化学反应的思路。

◦ 单元任务

二甲醚

二甲醚(CH_3OCH_3)的用途非常广泛,涵盖了工业、民用、医疗等多个领域。二甲醚具有高效、环保等优点,可以作为车用燃料替代柴油。工业上由合成气制备二甲醚的主要原理如下:



请思考以下问题并与同学交流讨论。

1. 如何表示反应中各物质的化学反应速率?影响化学反应速率的因素有哪些?如何通过活化能和碰撞理论解释浓度、压强、温度及催化剂等因素对化学反应速率的影响?

2. 反应 $3\text{H}_2(\text{g}) + 3\text{CO}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OCH}_3(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$ 达到平衡状态的标志是什么?如何用 K_1 、 K_2 、 K_3 表达该反应的平衡常数 K ?随温度的升高,平衡常数 K 的变化趋势是怎样的?采取哪些措施能提高反应①中 CH_3OH 的产率?

3. 自然界中有些过程是自发进行的,而且是有方向性的,如何判断化学反应①、②、③自发进行的方向?

4. 在实际生产中需要对化学反应进行调控,应该如何选择适宜的条件合成二甲醚?

探·究·构·建

第一节 化学反应速率

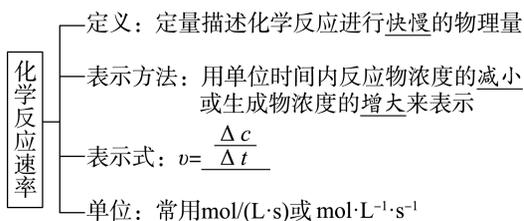
第1课时 化学反应速率

学习任务目标

1. 知道化学反应速率的表示方法,认识到化学反应速率可以用不同反应物、生成物表示。
2. 了解测定化学反应速率的简单方法,能通过实验进行测定。
3. 能进行化学反应速率的简单计算和比较。

问题式预习

一、化学反应速率



二、化学反应速率的测定

1. 测定原理: 测定不同反应时刻反应物(或生成物)的浓度变化。

2. 测定方法

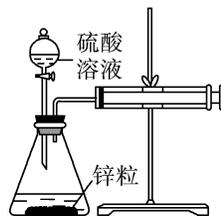
- (1) 利用科学仪器测量: 如通过测量释放出一定体积气体的时间来测定反应速率, 或通过测定一定时间内气体压强的变化来测定反应速率。
- (2) 利用能够直接观察的某些性质测定: 如在溶液中进行的反应, 当反应物或生成物本身有较明显的颜色时, 可利用颜色变化和浓度变化间的比例关系测量反应速率。

任务型课堂

任务一 化学反应速率的计算

[探究活动]

某温度下按如图所示安装好实验装置, 在锥形瓶内盛 6.5 g 锌粒(颗粒大小基本相同), 通过分液漏斗加入 40 mL $2.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的硫酸溶液, 将产生的 H_2 收集在一个注射器中, 用时 10 s 时收集到气体的体积恰好为 50 mL(若折合成 0°C 、101 kPa 条件下的 H_2 体积为 44.8 mL)。



活动 1 忽略锥形瓶内溶液体积的变化, 用 H^+ 表示 10 s 内该反应的速率是多少?

提示: $v(\text{H}^+) = \frac{0.004 \text{ mol}}{\frac{0.04 \text{ L}}{10 \text{ s}}} = 0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ 。

活动 2 忽略锥形瓶内溶液体积的变化, 用 Zn^{2+} 表示

10 s 内该反应的速率是多少?

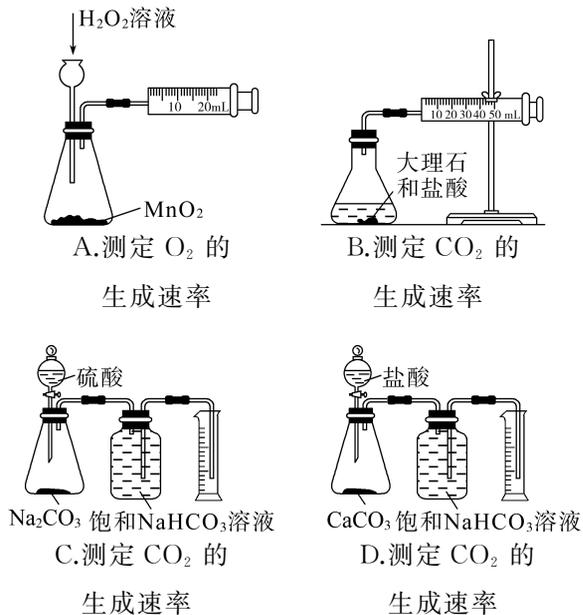
$$\text{提示: } v(\text{Zn}^{2+}) = \frac{0.002 \text{ mol}}{10 \text{ s}} = 0.0002 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

活动 3 用 H_2 表示 10 s 内该反应的速率是多少?

$$\text{提示: } v(\text{H}_2) = \frac{0.002 \text{ mol}}{10 \text{ s}} = 0.0002 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

[评价活动]

1. 下列都是测定一定时间内气体产物的生成速率的装置图,不能达到目的的是 ()



A 解析: A 项中装置不能用长颈漏斗。

2. 将 2 mol A 和 2 mol B 混合于 2 L 的密闭容器中,发生如下反应: $3\text{A}(\text{g}) + \text{B}(\text{s}) \rightleftharpoons x\text{C}(\text{g}) + 2\text{D}(\text{g})$, 反应 5 min, 测得 D 的浓度为 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 以 C 表示的平均反应速率 $v(\text{C}) = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ 。下列说法正确的是 ()

A. 以 B 表示的平均反应速率 $v(\text{B}) = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$

B. 以 D 表示的平均反应速率 $v(\text{D}) = 0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$

C. 该化学方程式中, $x = 2$

D. 5 min 时, A 的物质的量为 0.25 mol

C 解析: B 为固体, 一般不能用固体表示反应的速率, A 错误; $v(\text{C}) = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$, 则 $\Delta c(\text{C}) = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1} \times 5 \text{ min} = 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\Delta c(\text{C}) = \Delta c(\text{D})$, 则 $x = 2$, $v(\text{C}) = v(\text{D}) = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$, B 错误, C 正确; 列三段式:



$$c_{\text{始}} / (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}) \quad 1 \quad \quad \quad 0 \quad \quad 0$$

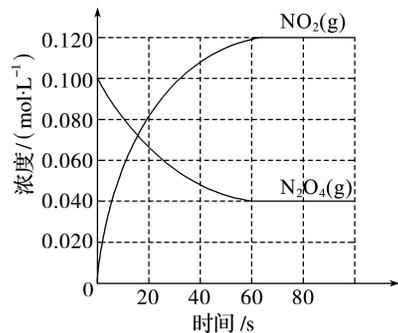
$$\Delta c / (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}) \quad 0.75 \quad \quad \quad 0.5 \quad \quad 0.5$$

$$c_{5 \text{ min}} / (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}) \quad 0.25 \quad \quad \quad 0.5 \quad \quad 0.5$$

则 5 min 时 A 的物质的量为 $0.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 2 \text{ L} = 0.5 \text{ mol}$, D 错误。

3. (1) 合金贮氢材料具有优异的吸氢性能, 在配合氢能的开发中起到重要作用。温度为 T_1 时, 2 g 某合金 4 min 内吸收氢气 240 mL, 吸氢速率 $v =$ _____ $\text{mL} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

(2) 在容积为 1.00 L 的容器中, 通入一定量的 N_2O_4 , 发生反应 $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$, 如图所示。



在 0~60 s 时段, 反应速率 $v(\text{N}_2\text{O}_4)$ 为 _____ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

解析: (1) 吸氢速率 $v = \frac{240 \text{ mL}}{2 \text{ g} \times 4 \text{ min}} = 30 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ 。(2) 由题意及图示知, 0~60 s, N_2O_4 减小的浓度 $\Delta c(\text{N}_2\text{O}_4) = 0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} - 0.040 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0.060 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $v(\text{N}_2\text{O}_4) = \frac{0.060 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{60 \text{ s}} = 0.0010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

答案: (1) 30 (2) 0.001 0

任务总结

由 n (或 c) ~ t 图像确定化学方程式的方法

(1) 看趋势, 定位置

观察图像, n (或 c) 随时间逐渐减小的物质为反应物, 反之为生成物。

(2) 看变化量, 定系数

由图像计算各物质在相同时间内的浓度 (或物质的量) 的变化量, 从而确定各物质的化学计量数。

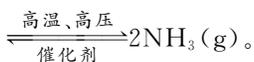
(3) 看是否共存, 定符号

根据图像观察各物质是否最终共存 (即是否有物质反应完), 从而判断该反应是否为可逆反应, 确定在化学方程式中用 “ \rightleftharpoons ” 还是 “ \rightleftharpoons ”。

任务二 化学反应速率大小的比较

[探究活动]

合成氨反应的化学方程式为 $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g})$



活动1 反应在甲、乙两个容器中进行,2 min 后 N_2 的物质的量分别减少 2 mol、1 mol,则反应速率 $v(\text{甲}) > v(\text{乙})$,正确吗?

提示:不正确。应用单位时间内物质的量浓度的变化来表示反应速率,而不是单位时间内物质的量的变化。两个容器的容积未知,无法计算物质的量浓度的变化,故无法比较反应速率。

活动2 反应在甲、乙两个容器中进行,某一时刻后甲中 $v(\text{N}_2) = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$,乙中 $v(\text{NH}_3) = 60 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$,则反应速率 $v(\text{乙}) > v(\text{甲})$,正确吗?

提示:不正确。比较化学反应速率时应换算成同单位、同物质表示的反应速率后再比较数值大小。乙中 $v(\text{N}_2) = 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$,所以 $v(\text{甲}) > v(\text{乙})$ 。

[评价活动]

1.甲、乙两个容器内都进行 $\text{A} \rightarrow \text{B}$ 的反应,甲容器内每分钟减少 4 mol A,乙容器内每分钟减少 2 mol A,则甲容器内的反应速率比乙容器内的反应速率 ()

- A.大 B.小
C.相等 D.无法判断

D 解析:由化学反应速率的表达式: $v(\text{A}) =$

$$-\frac{\Delta c(\text{A})}{\Delta t} = -\frac{\Delta n(\text{A})}{V\Delta t}$$

由于甲、乙两容器的体积大小未知,仅知道单位时间内 A 的物质的量的变化值,故不能比较两容器内该反应的反应速率的大小。

2.关于 $\text{A}(\text{g}) + 2\text{B}(\text{g}) \rightleftharpoons 3\text{C}(\text{g})$ 的化学反应,下列表示的反应速率最大的是 ()

- A. $v(\text{A}) = 0.6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$
B. $v(\text{B}) = 1.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$
C. $v(\text{C}) = 1.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$
D. $v(\text{B}) = 0.03 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

D 解析: $v(\text{A}) = 0.6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$; $v(\text{B}) = 1.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$,则 $v(\text{A}) = 1.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot$

$\text{min}^{-1} \div 2 = 0.6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$; $v(\text{C}) = 1.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$,则 $v(\text{A}) = 1.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1} \div 3 = 0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$; $v(\text{B}) = 0.03 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} = 1.8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$,则 $v(\text{A}) = 1.8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1} \div 2 = 0.9 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ 。由此可知,D项反应速率最大。

3.(2021·浙江卷)取 50 mL 过氧化氢水溶液,在少量 I^- 存在下 H_2O_2 分解: $2\text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \uparrow$ 。在一定温度下,测得 O_2 的放出量,转换成 H_2O_2 浓度(c)如下表所示:

t/min	0	20	40	60	80
c/(mol·L ⁻¹)	0.80	0.40	0.20	0.10	0.050

下列说法不正确的是 ()

- A.反应 20 min 时,测得 O_2 体积为 224 mL(标准状况)
B.20 ~ 40 min,消耗 H_2O_2 的平均速率为 $0.010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$
C.第 30 min 时反应的瞬时速率小于第 50 min 时反应的瞬时速率
D. H_2O_2 分解酶或 Fe_2O_3 代替 I^- 也可以催化 H_2O_2 分解

C 解析:反应 20 min 时,过氧化氢的浓度变为 $0.40 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,说明分解的过氧化氢的物质的量 $n(\text{H}_2\text{O}_2) = (0.80 - 0.40) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 0.05 \text{ L} = 0.02 \text{ mol}$,过氧化氢分解生成的氧气的物质的量 $n(\text{O}_2) = 0.01 \text{ mol}$,标准状况下的体积 $V = n \cdot V_m = 0.01 \text{ mol} \times 22.4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} = 0.224 \text{ L} = 224 \text{ mL}$,A 正确;20 ~ 40 min,过氧化氢的浓度变化量为 $(0.40 - 0.20) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,则这段

时间内的平均速率 $v(\text{H}_2\text{O}_2) = \frac{0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{20 \text{ min}} =$

$0.010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$,B 正确;随着反应的不断进行,过氧化氢的浓度不断减小,故第 30 min 时的瞬时速率大于第 50 min 时的瞬时速率,C 错误; I^- 在反应中起到催化的作用,故也可以利用过氧化氢分解酶或 Fe_2O_3 代替,D 正确。

任务总结

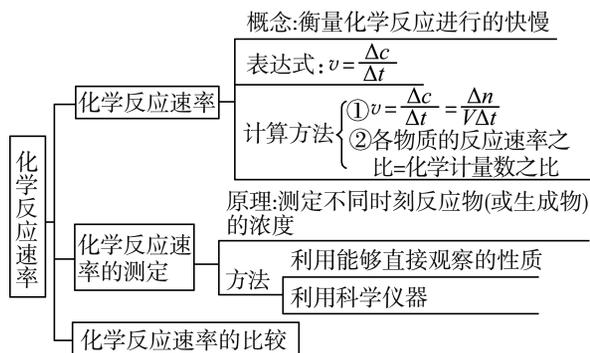
反应速率的定量比较

(1)“一看”:看化学反应速率的单位是否一致,若不一致,需转化为同一单位。

(2)“二化”:将不同物质的化学反应速率转化成同一物质的化学反应速率,或分别除以相应物质的化学计量数,所得数值大的速率大。

(3)“三比较”:计算所得的数值越大,反应速率越大。如反应 $aA(g) + bB(g) \rightleftharpoons cC(g)$, 比较 $\frac{v(A)}{a}$ 与 $\frac{v(B)}{b}$ 的大小,若 $\frac{v(A)}{a} > \frac{v(B)}{b}$, 则 $v(A)$ 表示的反应速率大于 $v(B)$ 表示的反应速率。

► 提质归纳



课后素养评价(四)

A组 学习·理解

知识点 1 化学反应速率

1.生活离不开化学。生活中的下列做法与化学反应速率的控制无关的是 ()

- A.夏天将食物保存在冰箱中
B.食品抽真空包装
C.加工馒头时加入 NaHCO_3
D.洗衣服时使用加酶洗衣粉

C 解析:温度降低,化学反应速率减小,食物可以保存更长的时间,A不符合题意;食品抽真空包装降低了反应物浓度,可减小反应速率,B不符合题意; NaHCO_3 为膨松剂,可以中和酸并受热分解,产生大量气体,使馒头松软,与反应速率无关,C符合题意;酶作为催化剂,可以起到快速去污的作用,D不符合题意。

2.化学反应速率是通过实验测定的,下列反应速率的测量中,测量依据不可行的是 ()

选项	化学反应	测量依据 (单位时间内)
A	$\text{Fe}^{3+} + 3\text{SCN}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{SCN})_3$	溶液颜色变化
B	$\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{HI}(\text{g})$	压强变化
C	$2\text{NO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$	气体颜色深浅
D	$\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2 \uparrow$	H_2 体积

B 解析:向含 Fe^{3+} 的溶液滴加 KSCN 溶液,生成

的 $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ 显红色,可根据溶液颜色变化测定化学反应速率,A正确; $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{HI}(\text{g})$ 的反应前后气体总物质的量不变,则压强不变,故不能根据压强变化测定反应速率,B错误; NO_2 是红棕色气体, N_2O_4 是无色气体,可根据气体颜色深浅测定化学反应速率,C正确; Zn 与稀硫酸反应生成 H_2 ,可根据生成 H_2 体积测定反应速率,D正确。

3.向 FeSO_4 溶液中滴加 NaOH 溶液时,首先产生白色沉淀,然后沉淀迅速转变为红褐色沉淀,这是因为发生了反应 $4\text{Fe}(\text{OH})_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 4\text{Fe}(\text{OH})_3$ 。对于该反应速率的描述正确的是 ()

- A.在这一反应中,各物质的消耗速率相等
B.若反应中消耗 4 mol H_2O ,则必定同时生成 2 mol $\text{Fe}(\text{OH})_3$
C. $4v[\text{Fe}(\text{OH})_2] = 2v(\text{H}_2\text{O}) = v(\text{O}_2)$
D.反应中消耗 1 mol O_2 ,必定同时消耗 2 mol H_2O

D 解析:对同一个反应来说,化学反应速率可以用各反应物或产物的浓度变化来表示,且各速率的数值与反应方程式中的化学计量数成正比。在这一反应中,反应物的化学计量数不相等,所以消耗速率也不相等,故 A 错误;若反应中消耗 4 mol H_2O ,则必定同时生成 8 mol $\text{Fe}(\text{OH})_3$,故 B 错误; $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 是固体,固体与纯液体的浓度是常数,不能表示反应速率,故 C 错误;反应中消耗 1 mol O_2 ,必定同时消耗 2 mol H_2O ,故 D 正确。

知识点2 化学反应速率的计算与比较

4. 某温度下,把一定量的 NH_4Cl 置于密闭容器中发生反应: $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})\rightleftharpoons\text{NH}_3(\text{g})+\text{HCl}(\text{g}), 2\text{HCl}(\text{g})\rightleftharpoons\text{Cl}_2(\text{g})+\text{H}_2(\text{g})$ 。2 min 后,测得 H_2 的浓度为 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, HCl 的浓度为 $4\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$,若上述反应速率用 $v(\text{NH}_3)$ 表示,则下列反应速率正确的是

- ()
- A. $2.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$
 B. $2.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$
 C. $1.25\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$
 D. $3\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$

D 解析:设密闭容器的容积为 $V\text{ L}$,2 min 后,测得 H_2 的浓度为 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$,则反应 $2\text{HCl}(\text{g})\rightleftharpoons\text{Cl}_2(\text{g})+\text{H}_2(\text{g})$ 消耗的 HCl 是 2 mol ,此时 HCl 的浓度为 $4\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$,因此只发生反应 $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})\rightleftharpoons\text{NH}_3(\text{g})+\text{HCl}(\text{g})$ 时,产生的 HCl 为 $2\text{ mol}+4\text{ mol}=6\text{ mol}$,由于该反应产生的 HCl 、 NH_3 的浓度相等,则若上述反应速率用 $v(\text{NH}_3)$ 表示, $v(\text{NH}_3)=\frac{6\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}}{2\text{ min}}=3\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$,D 正确。

5. 在光照条件下,纳米 TiO_2 能将甲醛催化氧化成二氧化碳和水。经 10 小时催化氧化后,某密闭空间内甲醛的浓度从 $2.0\times 10^{-7}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 降到 $1.0\times 10^{-7}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$,则甲醛在这段时间内的平均反应速

率为 ()

- A. $4.0\times 10^{-8}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$
 B. $3.0\times 10^{-8}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$
 C. $2.0\times 10^{-8}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$
 D. $1.0\times 10^{-8}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$

D 解析:甲醛的浓度变化量为 $2.0\times 10^{-7}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}-1.0\times 10^{-7}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}=1.0\times 10^{-7}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$,反应时间为 10 h,因此甲醛的平均反应速率为 $1.0\times 10^{-8}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$,D 正确。

6. 对反应 $\text{A}(\text{s})+3\text{B}(\text{g})\rightleftharpoons 2\text{C}(\text{g})+\text{D}(\text{g})$ 来说,下列反应速率最大的是 ()

- A. $v(\text{A})=0.02\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$
 B. $v(\text{B})=0.6\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$
 C. $v(\text{C})=0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$
 D. $v(\text{D})=0.01\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$

D 解析:A 项,A 为固体,不能表示反应速率;B 项, $v(\text{D})=\frac{0.6\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}}{3}=0.2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$;C 项, $v(\text{D})=\frac{0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}}{2}=0.25\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$;D 项, $v(\text{D})=0.01\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}=0.6\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$,显然 D 项反应速率最大。

B组 应用·实践

7. 将等物质的量的 A、B 混合于 2 L 密闭容器中,发生反应: $3\text{A}(\text{g})+\text{B}(\text{g})\rightleftharpoons x\text{C}(\text{g})+2\text{D}(\text{g})$,经 5 min 后,测得 D 的浓度为 $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$,C 的平均反应速率是 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$,且此时 A、B 的物质的量浓度之比为 2:3。下列说法错误的是

- ()
- A. x 的值是 2
 B. 开始时 B 的物质的量为 3.5 mol
 C. 5 min 时,B 的物质的量浓度为 $0.25\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$
 D. 5 min 时,容器中气体总物质的量为 7 mol

C 解析:设 A、B 的起始浓度是 $a\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$,5 min 后 C 的物质的量浓度为 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}\times 5\text{ min}=0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$,则

	$3\text{A}(\text{g})+\text{B}(\text{g})\rightleftharpoons x\text{C}(\text{g})+2\text{D}(\text{g})$			
开始/($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	a	a	0	0
5 min 转化/($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	0.75	0.25	0.5	0.5
5 min 末/($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	$a-0.75$	$a-0.25$	0.5	0.5

化学反应中各物质的浓度变化量之比等于化学计

量数之比,C、D 在 5 min 内的浓度变化量相同,所以 x 的值是 2,A 项正确;5 min 后,A、B 的物质的量浓度之比为 2:3,则 $(a-0.75):(a-0.25)=2:3,a=1.75\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$,开始时 B 的物质的量为 $1.75\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\times 2\text{ L}=3.5\text{ mol}$,B 项正确;5 min 时,B 的物质的量浓度为 $1.75\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}-0.25\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}=1.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$,C 项错误;反应前加入 A、B 的物质的量共 7 mol,反应前后气体的化学计量数之和相同,所以 5 min 时,容器中气体总物质的量为 7 mol,D 项正确。

8. 一定温度下,在 N_2O_5 的四氯化碳溶液(100 mL)中发生分解反应: $2\text{N}_2\text{O}_5\rightleftharpoons 4\text{NO}_2+\text{O}_2$ 。在不同时刻测量放出的 O_2 体积,换算成 N_2O_5 浓度如下表所示:

t/s	0	600	1 200	1 710	2 220	2 820	x
$c(\text{N}_2\text{O}_5)/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	1.40	0.96	0.66	0.48	0.35	0.24	0.12

下列说法正确的是 ()

- A. 600~1 200 s,生成 NO_2 的平均速率为 5.0×10^{-4}

$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

B. 反应 2 220 s 时, 放出的 O_2 体积为 11.8 L (标准状况下)

C. 反应达到平衡时, $v_{\text{正}}(\text{N}_2\text{O}_5) = 2v_{\text{逆}}(\text{NO}_2)$

D. 推测上表中的 x 为 3 930

D 解析: (1) 600~1 200 s 内, 平均速率 $v(\text{N}_2\text{O}_5)$

$$= \frac{(0.96 - 0.66) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{600 \text{ s}} = 5.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

, 则生成 NO_2 的平均速率 $v(\text{NO}_2) = 2v(\text{N}_2\text{O}_5) = 2 \times 5.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} = 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 故 A 错误; 0~2 220 s 内

N_2O_5 的浓度变化量为 $1.40 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} - 0.35 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 1.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\Delta n(\text{N}_2\text{O}_5) = 1.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 0.1 \text{ L} = 0.105 \text{ mol}$, 由反应方程式化学计量数

关系得: $\Delta n(\text{O}_2) = \frac{1}{2} \Delta n(\text{N}_2\text{O}_5) = 0.0525 \text{ mol}$, 则

标准状况下的 $V(\text{O}_2) = 0.0525 \text{ mol} \times 22.4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} = 1.176 \text{ L}$, 故 B 错误; 反应达到平衡时, 正反应速率等于逆反应速率, 用不同物质表示反应速率时, 其数值等于化学计量数之比, $2v_{\text{正}}(\text{N}_2\text{O}_5) = v_{\text{逆}}(\text{NO}_2)$, 故 C 错误; 分析表中数据可知, 该反应经过 1 110 s (600~1 710, 1 710~2 820) 后 N_2O_5 的浓度会变为原来的 $\frac{1}{2}$, 因此, N_2O_5 的浓度由 $0.24 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 变为 $0.12 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 可以推测表中的 x 为 $2 820 + 1 110 = 3 930$, 故 D 正确。

9. $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{HI}(\text{g})$ 在 1 L 的恒温容器中进行, 反应过程中部分数据见下表:

反应时间/min	$n(\text{H}_2)/\text{mol}$	$n(\text{I}_2)/\text{mol}$	$n(\text{HI})/\text{mol}$
0	4	4	0
10	2		

若在起始时总压为 p_0 kPa, 反应速率若用单位时间内分压的变化表示, 而气态物质分压 = 总压 \times 气态物质的物质的量分数, 则 10 min 内 $\text{H}_2(\text{g})$ 的反应速率为 ()

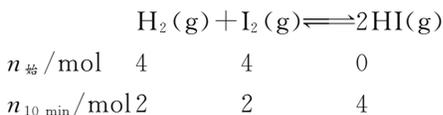
A. $0.25p_0 \text{ kPa} \cdot \text{min}^{-1}$

B. $0.025p_0 \text{ kPa} \cdot \text{min}^{-1}$

C. $0.005p_0 \text{ kPa} \cdot \text{min}^{-1}$

D. $0.016p_0 \text{ kPa} \cdot \text{min}^{-1}$

B 解析: $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{HI}(\text{g})$ 为反应前后气体总物质的量不变的可逆反应, 则反应中的任意时刻总压不变, 均为 p_0 kPa, 列三段式:



反应前 $\text{H}_2(\text{g})$ 的分压为 $\frac{4}{4+4} \times p_0 \text{ kPa} = 0.5p_0 \text{ kPa}$,

10 min 时 $\text{H}_2(\text{g})$ 的分压为 $\frac{2}{2+2+4} \times p_0 \text{ kPa} =$

$0.25p_0 \text{ kPa}$, 则 10 min 内用 $\text{H}_2(\text{g})$ 表示的反应速率为

$$= \frac{0.5p_0 \text{ kPa} - 0.25p_0 \text{ kPa}}{10 \text{ min}} = 0.025p_0 \text{ kPa} \cdot \text{min}^{-1}$$

10. (1) 在 2 L 密闭容器中, 反应 $\text{B}_2\text{O}_3(\text{s}) + 3\text{C}(\text{s}) + 3\text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{BCl}_3(\text{g}) + 3\text{CO}(\text{g})$ 从起始至 3 min 时固体质量减少了 15.9 g, 则氯气的平均反应速率为 _____ (B、C 和 Cl 的相对原子质量分别为 11、12 和 35.5)。

(2) 在 1 L 密闭容器中, 4 mol 氨气在一定条件下分解生成氮气和氢气。2 min 时反应吸收热量为 46.1 kJ, 此时氨气的转化率为 25%。该反应的热化学方程式为 _____, 这段时间内 $v(\text{H}_2) =$ _____。

(3) 可逆反应: $\text{A}(\text{g}) + \text{B}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{C}(\text{g})$ 的平均反应速率 $v(\text{B}) = 0.001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 若温度每升高 10 $^{\circ}\text{C}$, 反应速率增大到原来的 3 倍。则当温度升高了 50 $^{\circ}\text{C}$ 时, 反应进行 10 s 后, 物质 C 的物质的量浓度为 _____。

(4) 在 2 L 的密闭容器中充入 2 mol A 气体和 1 mol B 气体, 一定条件下发生如下反应: $2\text{A}(\text{g}) + \text{B}(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{C}(\text{g})$, 当 5 min 时反应达到平衡状态, 测得容器内混合气体压强是反应前的 $\frac{5}{6}$, 则用 A 表示的平均反应速率为 _____。

解析: (1) 根据化学方程式可知, 减少的固体质量为 B_2O_3 和 C 的质量之和, 设减少的 $n(\text{B}_2\text{O}_3) = x$, 则减少的 $n(\text{C}) = n(\text{Cl}_2) = 3x$, 所以 $\Delta m = m(\text{B}_2\text{O}_3) + m(\text{C}) = x \cdot 70 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} + 3x \cdot 12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 15.9 \text{ g}$, 解得: $x = 0.15 \text{ mol}$, 所以减少的 $n(\text{Cl}_2) = 3 \times 0.15 \text{ mol} = 0.45 \text{ mol}$, 氯气的平均反

$$\text{反应速率 } v(\text{Cl}_2) = \frac{\Delta c}{\Delta t} = \frac{\Delta n}{V \times \Delta t} = \frac{0.45 \text{ mol}}{2 \text{ L} \times 3 \text{ min}} =$$

$0.075 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ 。(2) 热化学方程式

$2\text{NH}_3(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \quad \Delta H = +Q \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 表示 2 mol NH_3 完全分解需要吸收 Q kJ 的热量, 反应的氨气的物质的量为 $4 \text{ mol} \times 25\% = 1 \text{ mol}$, 则 2 mol NH_3 完全分解需要吸收的热量 $Q = 2 \times 46.1 \text{ kJ} = 92.2 \text{ kJ}$, 即 $\Delta H = +92.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

$$v(\text{NH}_3) = \frac{\Delta n}{V \times \Delta t} = \frac{1 \text{ mol}}{1 \text{ L} \times 2 \text{ min}} = 0.5$$

$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$, 根据 $v(\text{NH}_3) : v(\text{H}_2) = 2 :$

3 , 则 $v(\text{H}_2) = \frac{3}{2} v(\text{NH}_3) = \frac{3}{2} \times 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1} = 0.75 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ 。(3) 因为温度每

升高 $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 反应速率增大到原来的 3 倍, 温度升高了 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$, 则反应速率变成原来的 $3^5=243$ 倍, 所以此时反应速率 $v(\text{B})=243\times 0.001\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}=0.243\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ 。根据 $v=\frac{\Delta c}{\Delta t}$, 所以 $\Delta c(\text{B})=0.243\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}\times 10\text{ s}=2.43\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $\Delta c(\text{C})=\Delta c(\text{B})=2.43\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。(4) 根据阿伏加德罗定律: 同温同压下, 压强比等于物质的量之比, 则平衡混合气体总物质的量为 $\frac{5}{6}\times 3\text{ mol}=2.5\text{ mol}$, 反应后气体的总物质的量减少了 3 mol

$-2.5\text{ mol}=0.5\text{ mol}$ 。根据 $2\text{A}(\text{g})+\text{B}(\text{g})\rightleftharpoons 2\text{C}(\text{g})$, 每有 2 mol A 参加反应, 混合气体总物质的量减少 1 mol , 所以参加反应的 A 的物质的量为 1 mol , 则用 A 表示的平均反应速率为 $v(\text{A})=\frac{1\text{ mol}}{2\text{ L}\times 5\text{ min}}=0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

答案: (1) $0.075\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ (2) $2\text{NH}_3(\text{g})\rightleftharpoons \text{N}_2(\text{g})+3\text{H}_2(\text{g})\quad \Delta H=+92.2\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
 $0.75\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ (3) $2.43\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$
 (4) $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$

第 2 课时 影响化学反应速率的因素 活化能

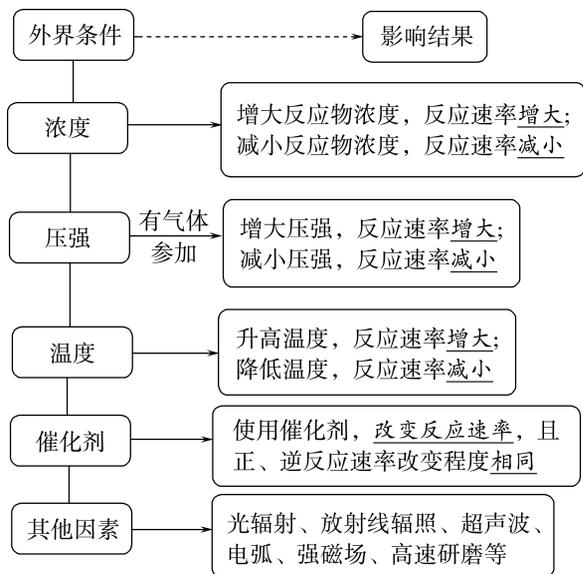
学习任务目标

1. 通过实验探究, 了解温度、浓度、压强和催化剂对化学反应速率的影响。
2. 知道化学反应是有历程的, 认识活化能对化学反应速率的影响。
3. 能用一定的理论模型说明外界条件改变对化学反应速率的影响。

问题式预习

一、影响化学反应速率的因素

1. 内因(决定性因素)——反应物的组成、结构和性质等因素。
2. 外界条件(其他条件不变, 只改变一个条件)



二、活化能

1. 反应机理

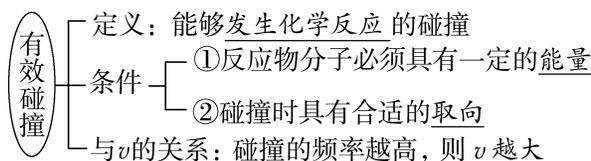
(1) 基元反应: 大多数化学反应往往经过多个反应步骤才能实现, 每一步反应都称为基元反应。
 例如, HI 的分解反应是经过两步基元反应完成的:



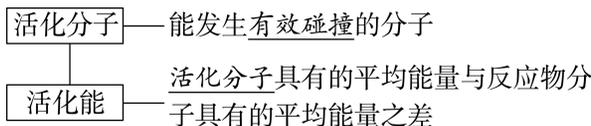
这种反应历程又被称为反应机理。

(2) 基元反应发生的先决条件: 反应物分子必须发生碰撞。

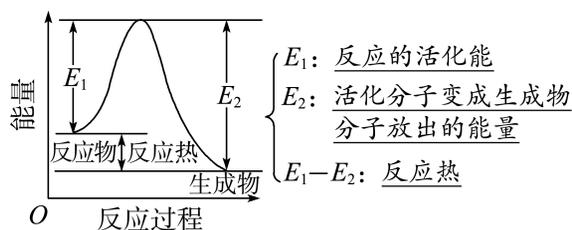
2. 有效碰撞



3. 活化能和活化分子



4. 化学反应的过程



5. 用碰撞理论解释不同条件对化学反应速率的影响

(1) 浓度

反应物浓度增大→单位体积内活化分子数增多→单位时间内有效碰撞次数增加→反应速率增大；反之，反应速率减小。

(2) 压强

增大压强→气体体积缩小→反应物浓度增大→单位体积内活化分子数增多→单位时间内有效碰撞次数增加→反应速率增大；反之，反应速率减小。

(3) 温度

升高温度→活化分子的百分数增大→单位时间内有效碰撞次数增加→反应速率增大；反之，反应速率减小。

(4) 催化剂

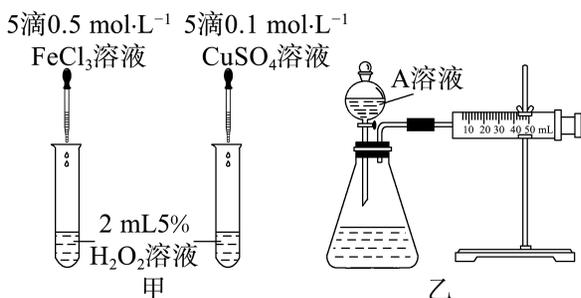
使用催化剂→改变了反应的历程，反应的活化能降低→活化分子的百分数增大→单位时间内有效碰撞次数增加→反应速率增大。

任务型课堂

任务一 探究外界因素对反应速率的影响

[探究活动]

为比较 Fe^{3+} 和 Cu^{2+} 对 H_2O_2 分解的催化效果，某化学研究小组的同学分别设计了如图甲、乙所示的实验。



活动 1 实验甲可通过观察什么现象定性比较催化效果？实验乙需要测量何种数据定量比较催化效果？

提示：甲中可观察溶液中气泡产生的快慢。乙中可测量产生等量气体时所需的时间或同样时间内产生气体的体积。

活动 2 有同学提出将 FeCl_3 改为 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 更为合理，其理由是什么？

提示：实验中所用催化剂的阴离子不同，对实验会造成干扰。为消除阴离子不同造成的干扰，可将 FeCl_3 溶液改为 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液。

活动 3 某小组拟在同浓度 Fe^{3+} 的催化下，探究 H_2O_2 浓度对 H_2O_2 分解反应速率的影响，设计实验时应如何进行变量控制？

提示：实验探究的是不同浓度的 H_2O_2 分解的速率，所以必须要有不同浓度的 H_2O_2 ；要保证 Fe^{3+} 的浓度相同，必须保证两组实验中加入等量的 Fe^{3+} 、溶液的体积相同；保证两组实验装置所处的环境温度相

同。

[评价活动]

1. 在恒容条件下，能使 $\text{NO}_2(\text{g}) + \text{CO}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) + \text{NO}(\text{g})$ 正反应速率增大且活化分子的百分数也增加的措施是 ()

- A. 增大 NO_2 或 CO 的浓度
- B. 减小 CO_2 或 NO 的浓度
- C. 通入 Ne 使气体的压强增大
- D. 升高反应的温度

D 解析：增大 NO_2 或 CO 的浓度，可增大反应速率，但不改变活化分子的百分数，故 A 错误；减小 CO_2 或 NO 的浓度，可降低逆反应速率，但不改变活化分子的百分数，故 B 错误；通入 Ne 使气体的压强增大，不改变参加反应气体的浓度，反应速率不变，且不改变活化分子的百分数，故 C 错误；升高温度，可增大活化分子百分数，且正、逆反应速率均增大，故 D 正确。

2. 在地下水中加入 H_2O_2 可将含有的三氯乙烯 (C_2HCl_3) 除去，反应为 $3\text{H}_2\text{O}_2 + \text{C}_2\text{HCl}_3 \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{CO}_2 \uparrow + 3\text{HCl}$ 。常温下，在某密闭容器中进行上述反应，测得 $c(\text{H}_2\text{O}_2)$ 随时间的变化如表所示：

时间/min	0	2	4	6	8	...
$c(\text{H}_2\text{O}_2)/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	1.20	0.90	0.70	0.60	0.55	...

已知：在反应体系中加入 Fe^{2+} ，可增大反应速率。下列说法错误的是 ()

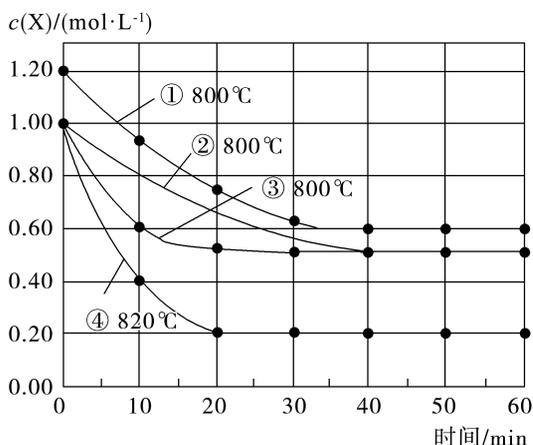
- A. Fe^{2+} 为该反应的催化剂
- B. 反应过程中可能产生 O_2

C.加热,反应速率增大

D.0~4 min, $v(\text{H}_2\text{O}_2) = 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$

D 解析:在反应体系中加入 Fe^{2+} ,可增大反应速率,故 Fe^{2+} 为该反应的催化剂,A 正确;已知 H_2O_2 可以氧化 Fe^{2+} 为 Fe^{3+} ,而 Fe^{3+} 可以催化 H_2O_2 分解为 O_2 ,故反应过程中可能产生 O_2 ,B 正确;加热,反应速率增大,C 正确; $0 \sim 4 \text{ min}$, $v(\text{H}_2\text{O}_2) = \frac{1.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} - 0.70 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{4 \text{ min}} = 0.125 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$,D 错误。

3.研究反应 $2\text{X} \rightleftharpoons \text{Y} + 3\text{Z}$ 的速率影响因素,在不同条件下进行 4 组实验,Y、Z 起始浓度为 0,反应物 X 的浓度随反应时间的变化如图所示。下列说法不正确的是 ()



- A.比较实验①②得出:增大反应物浓度,化学反应速率增大
 B.比较实验②④得出:升高温度,化学反应速率增大
 C.若实验②③只有一个条件不同,则实验③使用了催化剂
 D.0~10 min,实验④的平均速率 $v(\text{Y}) = 0.06 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$

D 解析:①②温度相同,①浓度较大,反应速率较大,A 正确;实验②④起始浓度相同,但温度不同,④反应速率较大,故升高温度,化学反应速率增大,B 正确;②③温度、浓度相同,③反应速率较大,应为加入催化剂,C 正确; $0 \sim 10 \text{ min}$,实验④X 的浓度变化为 $0.60 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,则 $v(\text{Y}) = \frac{1}{2}v(\text{X}) = \frac{1}{2} \times \frac{0.60 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{10 \text{ min}} = 0.03 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$,D 错误。

任务总结

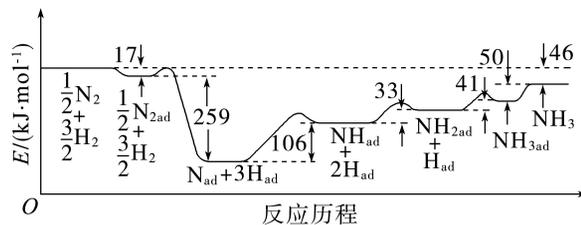
“控制变量法”的解题策略



任务二 催化剂的催化原理

[探究活动]

铁触媒催化合成氨的反应历程如图所示,其中吸附在催化剂表面的物质用“ad”表示。



活动 1 铁触媒可以改变反应历程,降低反应的活化能,铁触媒是否改变该反应的焓变?

提示:否。催化剂可以改变反应的历程,降低反应的活化能,增大活化分子百分数,但是不能改变焓变。

活动 2 写出该历程中反应速率最慢的过程。

提示: $\text{N}_{\text{ad}} + 3\text{H}_{\text{ad}} \rightleftharpoons \text{NH}_{\text{ad}} + 2\text{H}_{\text{ad}}$ 。该历程中反应速率最慢的步骤是反应活化能最高的反应。

活动 3 该历程中,“吸附”“脱附”过程是吸热过程还是放热过程?

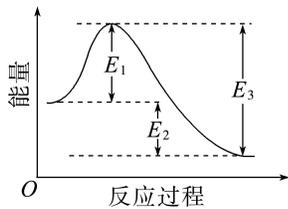
提示:吸附过程是放热过程,脱附过程是吸热过程。由图第一步可知,吸附过程放热;由最后一步可知,脱附过程吸热。

活动 4 合成氨反应 $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$ 的 ΔH 是多少?

提示: $-92 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。由图可知, $\frac{1}{2}\text{N}_2(\text{g})$ 和 $\frac{3}{2}\text{H}_2(\text{g})$ 的总能量比 $\text{NH}_3(\text{g})$ 的总能量多 $46 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,该反应为放热反应,故 $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$ $\Delta H = -92 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

[评价活动]

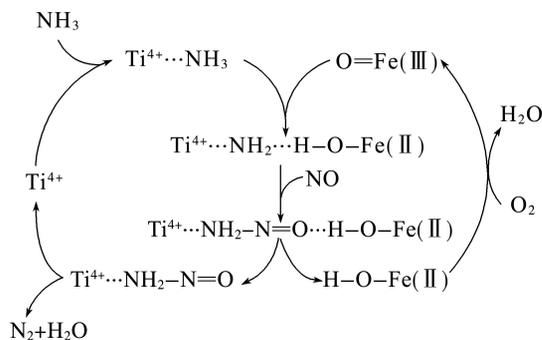
1.某可逆反应体系的能量随反应过程的变化曲线如图所示。下列有关说法正确的是 ()



- A. 该反应的 $\Delta H > 0$
 B. 使用催化剂可以改变活化能的大小, 从而改变反应速率
 C. E_2 为逆反应的活化能
 D. 该反应中反应物的总能量大于生成物的总能量, 故一定可设计成原电池

B 解析: 由图可知该反应为放热反应, $\Delta H < 0$, E_3 为逆反应的活化能, A、C 错误; 使用催化剂可以降低反应的活化能, 从而改变反应速率, B 正确; 该反应虽然为放热反应, 但不一定是自发的氧化还原反应, 不一定能设计成原电池, D 错误。

2. 据文献报道, 某反应的反应历程如图所示。下列有关该历程的说法正确的是 ()

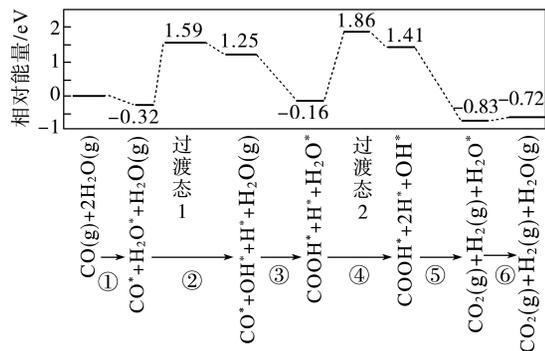


- A. Ti^{4+} 可以增大反应速率
 B. $\text{Ti}^{4+} \cdots \text{NH}_2 - \text{N} = \text{O}$ 是催化剂
 C. 总反应的化学方程式为 $4\text{NH}_3 + 3\text{O}_2 \xrightarrow{\text{催化剂}} 2\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$
 D. $\text{Ti}^{4+} \cdots \text{NH}_2 - \text{N} = \text{O} \rightarrow \text{Ti}^{4+} + \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 的反应过程中一定有氮氮键断裂

A 解析: 由反应历程中箭头方向判断反应物、生成物及中间产物, Ti^{4+} 在整个反应过程中参与了反应, 但反应前后质量和化学性质未改变, 故 Ti^{4+} 是催化剂, 可增大反应速率, A 正确; 反应中 $\text{Ti}^{4+} \cdots \text{NH}_2 - \text{N} = \text{O}$ 是中间产物, B 错误; 参加反应的有 O_2 、 NH_3 和 NO , 生成物有 N_2 和 H_2O , 总反应的化学方程式为 $2\text{NO} + 4\text{NH}_3 + 2\text{O}_2 \xrightarrow{\text{催化剂}} 3\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$, C 错误; 反应中 $\text{N}-\text{H}$ 、 $\text{N}=\text{O}$ 断裂, 形成 $\text{O}-\text{H}$ 、 $\text{N} \equiv \text{N}$, D 错误。

3. 下图所示是用计算机模拟的在催化剂表面上水煤气转化的反应历程。吸附在催化剂表面的物质用

“*”标注。下列说法错误的是 ()

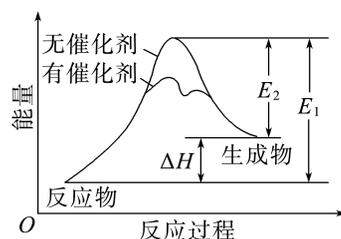


- A. ①表示 CO 和 H_2O 在催化剂表面吸附的过程
 B. ②和④中化学键变化相同, 因此吸收的能量相同
 C. 由图可知 $\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$ 为放热反应
 D. 该历程中, 决速步骤为 $\text{CO}^* + \text{H}_2\text{O}^* + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow \text{CO}^* + \text{OH}^* + \text{H}^* + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$

D 解析: ①表示 CO 和 H_2O 在催化剂表面吸附的过程, A 正确; ②和④中化学键变化相同, 断裂的均为 $\text{H}-\text{O}$, 因此吸收的能量相同, B 正确; 由图可知 $\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$ 为放热反应, C 正确; 活化能最大的为反应过程的决速步骤, 对应的过程为 $\text{COOH}^* + \text{H}^* + \text{H}_2\text{O}^* \rightarrow \text{COOH}^* + 2\text{H}^* + \text{OH}^*$, D 错误。

任务总结

活化能与焓变的关系



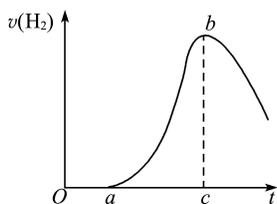
- (1) 催化剂能降低反应的活化能, 但不影响焓变的大小。
 (2) 在无催化剂的情况下, E_1 为正反应的活化能, E_2 为逆反应的活化能, $\Delta H = E_1 - E_2$, 活化能的大小影响反应速率。
 (3) 起点、终点的能量高低决定反应的 ΔH 。物质的能量越低, 物质越稳定。

任务三 化学反应速率图像分析

[探究活动]

把在空气中久置的铝片 5.0 g 投入盛有 500 mL $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液的烧杯中, 该铝片与 H_2SO_4 反应产生氢气的速率与反应时间的关系可用

如图所示的曲线来表示,回答下列问题:



活动 1 曲线 $O \rightarrow a$ 段,不产生 H_2 的原因是什么?

提示:久置的铝片表面的氧化铝薄膜先参加反应。

活动 2 曲线 $a \rightarrow b$ 段,产生 H_2 的速率增大的主要原因是什么?

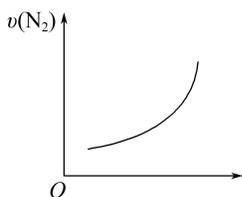
提示:该反应是放热反应,体系温度升高,化学反应速率增大。

活动 3 曲线上 b 点之后,产生 H_2 的速率逐渐减小的原因是什么?

提示:随着反应的进行, H_2SO_4 溶液的浓度减小,化学反应速率减小。

[评价活动]

1. 如图所示为反应 $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$ 的反应速率 $v(N_2)$ 变化的图像,则横坐标不可能是



- A. 反应时间
- B. 温度
- C. 压强
- D. N_2 的浓度

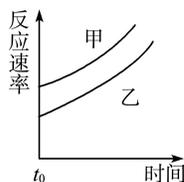
A 解析: 由图可知, $v(N_2)$ 随横坐标量值的逐渐增大而增大。对反应 $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$ 来说,其他条件不变时,升高温度、增大压强、增大 N_2 的浓度,都能使 $v(N_2)$ 增大。在 $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$ 的反应过程中,随着时间的增加, N_2 的浓度逐渐减小, $v(N_2)$ 逐渐减小。

2. 下列表格中的各种情况,可以用对应选项中的图像表示的是

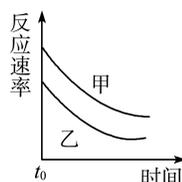
选项	反应	甲	乙
A	外形、大小相近的金属和水反应	Mg	Na
B	4 mL $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $KMnO_4$ 溶液,分别和不同浓度的 $H_2C_2O_4$ (草酸) 溶液各 2 mL 反应	$0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $H_2C_2O_4$ 溶液	$0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $H_2C_2O_4$ 溶液

续表

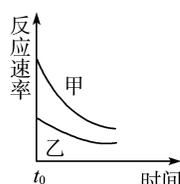
选项	反应	甲	乙
C	5 mL $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $Na_2S_2O_3$ 溶液和 5 mL $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ H_2SO_4 溶液反应	热水	冷水
D	5 mL 4% 的过氧化氢溶液分解放出 O_2	无 MnO_2 粉末	加 MnO_2 粉末



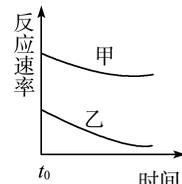
A



B



C



D

C 解析: A 项, Na、Mg 分别与水反应, Na 比 Mg 活泼, Na 与水反应的速率大, 则图像中乙应在上方, 错误; B 项, 其他条件相同, $H_2C_2O_4$ 的浓度越大, 反应速率越大, 则图像中乙应在上方, 错误; C 项, 其他条件相同时, 温度越高, 反应速率越大, 随着反应的进行, 反应物的浓度减小, 反应速率逐渐减小, 图中甲应在上方, 与图像一致, 正确; D 项, 加催化剂, 反应速率增大, 则图中乙应在上方, 错误。

任务总结

关于化学反应速率图像题的解题方法

解答化学反应速率图像题, 要注意分析图像的变化趋势, 分清影响化学反应速率的因素。一般要从以下几个方面分析:

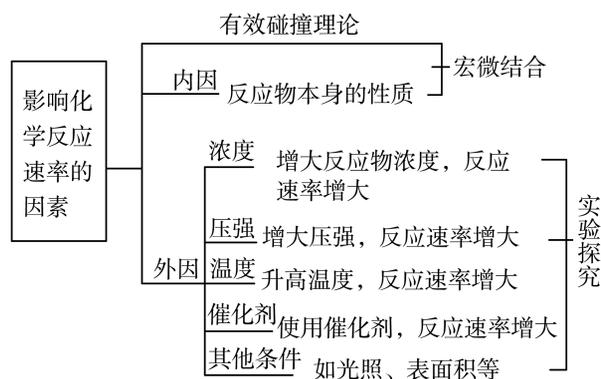
- (1) 明确坐标含义: 首先要知道横坐标和纵坐标所代表的量。
- (2) 看起点: 分清反应物和生成物。起始时, 浓度或物质的量减小的是反应物, 浓度或物质的量增大的是生成物。反应物以高于原点为起点, 生成物多以原点为起点。

(3)看变化趋势:根据图像的变化趋势,结合浓度、温度、压强等的改变对化学反应速率的影响,确定引起这种变化的因素。

(4)看拐点:如反应速率图像中的拐点、突变点等。注意分析曲线的“连续”或“跳跃”所代表的含义。

(5)看终点:确定反应物消耗的浓度或生成物增加的浓度。

► 提质归纳



课后素养评价(五)

A组 学习·理解

知识点 1 影响化学反应速率的因素

1. 下列关于反应 $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{C}(\text{s}) \rightleftharpoons 2\text{CO}(\text{g})$ 的化学反应速率的说法正确的是 ()

- A. 将容器的容积压缩, $v_{\text{正}}$ 增大、 $v_{\text{逆}}$ 减小
 B. 恒容条件下充入 Ar, 压强增大, 反应速率增大
 C. 恒压条件下充入 He, $v_{\text{正}}$ 、 $v_{\text{逆}}$ 都减小
 D. 减少 C(s) 的质量, $v_{\text{正}}$ 、 $v_{\text{逆}}$ 都减小

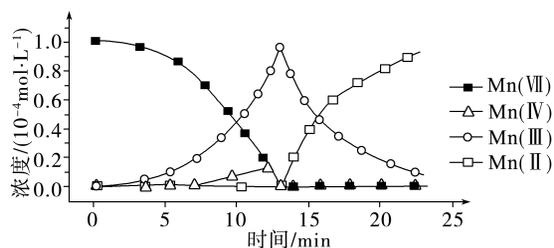
C 解析: 将容器的容积压缩, 压强增大, 减小了反应体系的体积, $v_{\text{正}}$ 、 $v_{\text{逆}}$ 都增大, A 错误; 恒容条件下充入 Ar, 压强增大, 反应物的浓度不变, 反应速率不变, B 错误; 恒压条件下充入 He, 增大了反应体系的体积, $v_{\text{正}}$ 、 $v_{\text{逆}}$ 都减小, C 正确; 减少固体 C 的质量, $v_{\text{正}}$ 、 $v_{\text{逆}}$ 不变, D 错误。

2. 水煤气是一种绿色环保的气体燃料, 极大地提高了煤炭的燃烧效率。近年来研究推出以生活垃圾热解处理后的残渣为原料生产水煤气的技术工艺, 其主要反应为 $\text{C}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$ $\Delta H > 0$ 。现将一定量的 C(s) 和水蒸气放在一密闭容器中进行上述反应, 则下列有关说法错误的是 ()

- A. 其他条件不变, 升高温度, 反应速率增大
 B. 其他条件不变, 将容器体积缩小一半, 反应速率减小
 C. 恒容时, 抽出少量 H_2 使反应体系反应速率减小
 D. 其他条件不变, 适当增加 C(s) 的质量, 反应速率不变

B 解析: 其他条件不变, 将容器体积缩小一半, 反应混合物的浓度增大, 反应速率增大, B 错误; 恒容时, 抽出少量 H_2 , $c(\text{H}_2)$ 减小, 反应速率减小, C 正确; 碳单质是固体, 增加 C(s) 的质量, 其浓度不变, 反应速率不变, D 正确。

3. 一定条件下, 酸性 KMnO_4 溶液与 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 发生反应, Mn(II) 起催化作用, 过程中不同价态含 Mn 粒子的浓度随时间变化如下图所示。下列说法正确的是 ()

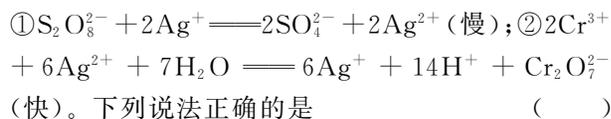


- A. Mn(III) 不能氧化 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$
 B. 整个反应过程中, 反应速率逐渐减小
 C. 该条件下, Mn(II) 和 Mn(VII) 不能大量共存
 D. 增加 $c(\text{K}^+)$, 反应速率加快

C 解析: 由图像知, 随着时间的推移 Mn(III) 的浓度先增大后减小, 说明开始反应生成 Mn(III), 而后 Mn(III) 被消耗生成 Mn(II), Mn(III) 能氧化 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, A 错误; 随着反应物浓度的减小, 到大约 13 min 时开始生成 Mn(II), Mn(II) 对反应起催化作用, 13 min 后反应速率会增大, B 错误; Mn(VII) 的浓度为 0 后才开始生成 Mn(II), 该条件下 Mn(II) 和 Mn(VII) 不能大量共存, C 正确; 总反应为 $2\text{MnO}_4^- + 5\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 6\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{Mn}^{2+} + 10\text{CO}_2 \uparrow + 8\text{H}_2\text{O}$, 增加 $c(\text{K}^+)$, 反应速率不变, D 错误。

知识点2 活化能

4. 在 Ag^+ 催化作用下, Cr^{3+} 被 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 氧化为 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 的机理如下所示:



A. 反应速率与 Ag^+ 浓度有关

B. Ag^{2+} 也是该反应的催化剂

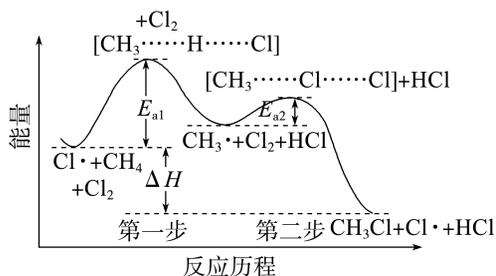
C. Ag^+ 能降低该反应的活化能和焓变

D. 反应②决定整个反应的反应速率

A 解析: Ag^{2+} 是中间产物不是催化剂, B 错误; 催化剂不能改变焓变, C 错误; 慢反应决定整个反应的反应速率, D 错误。

B组 应用·实践

5. 如图所示 (E_a 表示活化能) 是 CH_4 与 Cl_2 反应生成 CH_3Cl 的部分反应过程中各物质的能量变化关系图, 下列说法正确的是 ()



A. $\text{Cl}\cdot$ 可由 Cl_2 在光照条件下生成, 是 CH_4 与 Cl_2 反应的中间产物

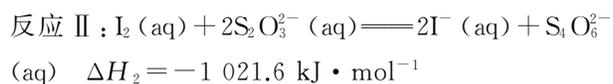
B. 升高温度, 反应速率增大, 但活化分子的百分数不变

C. 增大 Cl_2 的浓度, 既可增大反应速率, 又可减小 ΔH

D. 第一步反应的速率大于第二步反应

A 解析: CH_4 与 Cl_2 反应生成 CH_3Cl 的化学方程式为 $\text{CH}_4 + \text{Cl}_2 \xrightarrow{\text{光照}} \text{CH}_3\text{Cl} + \text{HCl}$ 。 $\text{Cl}\cdot$ 由 Cl_2 在光照条件下生成, 是 CH_4 与 Cl_2 反应的“中间体”, A 项正确; E_{a1} 、 E_{a2} 分别为第一步反应、第二步反应所需活化能, 升高温度, 反应所需活化能不变, 即 E_{a1} 、 E_{a2} 不变, 但活化分子的百分数增多, 反应速率增大, B 项错误; Cl_2 是该反应的反应物, 增大反应物的浓度, 反应速率增大, 而反应的 ΔH 和反应的途径无关, 只与反应的始态和终态有关, 即增大氯气的浓度不影响 ΔH 的大小, C 项错误; 第一步反应所需活化能 E_{a1} 大于第二步反应所需活化能 E_{a2} , 第一步反应单位体积内活化分子百分数低于第二步反应, 故第二步反应速率更大, D 项错误。

6. 某小组进行实验: 向硫酸酸化的过氧化氢溶液中加入碘化钾、淀粉和硫代硫酸钠的混合溶液, 一段时间后溶液变蓝。查阅资料知体系中存在两个主要反应:



(1) H_2O_2 与 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 反应的热化学方程式为 _____。

(2) 下列实验方案可证实上述反应过程。将实验方案补充完整(所用试剂浓度均为 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)。

① 向酸化的 H_2O_2 溶液中加入 _____ 溶液, 溶液数秒后变为蓝色。

② _____, 溶液立即褪色。

(3) 探究 $c(\text{H}^+)$ 对反应速率的影响, 实验方案如下表所示。(所用试剂除 H_2O 以外, 浓度均为 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

实验序号		a	b
试剂	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{mL}$	5	_____
	$\text{H}_2\text{SO}_4/\text{mL}$	4	2
	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{mL}$	8	_____
	$\text{KI}(\text{含淀粉})/\text{mL}$	3	_____
	$\text{H}_2\text{O}/\text{mL}$	0	_____
将上述溶液迅速混合观察现象		溶液变蓝 所需时间为 t_1 秒	溶液变蓝 所需时间为 t_2 秒

① 将实验 b 补充完整。

② 对比实验 a 和实验 b, t_1 _____ (填“>”或“<”) t_2 。

③ 结合(2)中现象解释溶液混合后一段时间才变蓝的原因: _____。

④ 利用实验 a 的数据, 计算 t_1 时间内 H_2O_2 与 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 反应的平均反应速率为(用 H_2O_2 浓度的变化表示) _____ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

解析: (1) 根据盖斯定律, 由 I + II 得反应 H_2O_2

(aq) + 2S₂O₃²⁻(aq) + 2H⁺(aq) = S₄O₆²⁻(aq) + 2H₂O(l) $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = -1\,269.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。(2)①向酸化的 H₂O₂ 溶液中加入淀粉碘化钾溶液,碘离子被氧化生成碘单质使淀粉变蓝,故溶液数秒后变为蓝色;②向①中所得蓝色溶液加入硫代硫酸钠溶液,碘单质被还原成碘离子,溶液立即褪色。(3)①为使探究时每次只改变一个条件,所加溶液总体积必须相等,故分别为5、8、3、2。②对比实验 a 和实验 b,实验 a 中 c(H⁺)较大,浓度越大,化学反应速率越大,故 t₁ < t₂。③反应 I 慢,反应 II 快,反应 I 生成的碘单质立即与 S₂O₃²⁻ 反应,直至 S₂O₃²⁻ 被消耗尽,再生成的碘单质才能使淀粉变蓝。④利用实验 a 的数据,用 H₂O₂ 浓度的

变化表示 t₁ 时间内 H₂O₂ 与 S₂O₃²⁻ 反应的平均反应速率为 $\frac{8 \text{ mL}}{20 \text{ mL}} \times \frac{0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{t_1 \text{ s}} \times \frac{1}{2} = \frac{2 \times 10^{-3}}{t_1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

答案:(1)H₂O₂(aq) + 2S₂O₃²⁻(aq) + 2H⁺(aq) = S₄O₆²⁻(aq) + 2H₂O(l) $\Delta H = -1\,269.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

(2)①淀粉碘化钾 ②向①中所得蓝色溶液加入硫代硫酸钠溶液

(3)①5 8 3 2 ②< ③反应 I 慢,反应 II 快,反应 i 生成的 I₂ 立即与 S₂O₃²⁻ 反应,直至 S₂O₃²⁻ 被消耗尽,再生成的 I₂ 才能使淀粉变蓝

④ $\frac{2 \times 10^{-3}}{t_1}$

第二节 化学平衡

第 1 课时 化学平衡状态 化学平衡常数

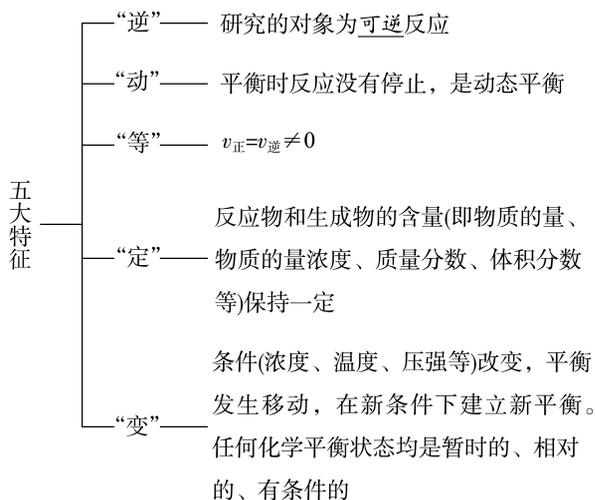
学习任务目标

- 知道可逆反应在一定条件下能达到化学平衡状态,能描述化学平衡状态,判断化学反应是否达到平衡。
- 认识化学平衡常数是表明反应限度的一个特征值,知道化学平衡常数的含义,会书写平衡常数表达式。
- 了解浓度商和化学平衡常数的相对大小与反应方向间的联系。能利用该关系判断化学反应是否达到平衡及平衡移动的方向。能进行平衡常数、转化率的简单计算。

问题式预习

一、化学平衡状态

- 化学平衡状态是指在一定条件下的可逆反应,正反应和逆反应的速率相等,反应混合物中各组分的浓度保持不变的状态。
- 化学平衡状态的特征



二、化学平衡常数

- 定义:在一定温度下,当一个可逆反应达到化学平衡状态时,生成物浓度幂之积与反应物浓度幂之积的比值称为化学平衡常数,用符号 K 表示。
- 表达式
对于反应 $m\text{A}(\text{g}) + n\text{B}(\text{g}) \rightleftharpoons p\text{C}(\text{g}) + q\text{D}(\text{g})$ 。
(1)浓度商: $Q = \frac{c^p(\text{C}) \cdot c^q(\text{D})}{c^m(\text{A}) \cdot c^n(\text{B})}$ (任意时刻时各组分的浓度关系)。
(2)化学平衡常数: $K = \frac{c^p(\text{C}) \cdot c^q(\text{D})}{c^m(\text{A}) \cdot c^n(\text{B})}$ (达到平衡时各组分的浓度关系)。
- 影响因素: K 只受温度影响,与反应物或生成物的浓度变化无关。
- 意义
(1) K 值越大,说明平衡时正反应进行的程度越大,反应物的转化率越大。
(2) 一般认为, $K > 10^5$ 时,该反应进行得基本完全。

任务型课堂

任务一 化学平衡状态的判断

[探究活动]

炼制 1 t 生铁所需焦炭的实际用量,远高于按照化学方程式计算所需的量,且从高炉中出来的气体中含有没有利用的 CO 气体,工程师设法增加高炉的高度,高炉尾气中 CO 的比例竟然没有改变,这成了炼铁技术的科学悬念。直到 19 世纪下半叶,人们才认识到 CO 还原 Fe_2O_3 的反应是可逆反应,这一谜底才得以揭开,炼铁反应的化学方程式为 $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) + 3\text{CO}(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{Fe}(\text{s}) + 3\text{CO}_2(\text{g})$ 。

活动 1 若在恒容条件下进行上述反应,请写出四个能反映该反应达到平衡状态的依据。

提示:①CO 或 CO_2 的浓度保持不变;②混合气体的密度保持不变;③ $n(\text{CO})$ 或 $n(\text{CO}_2)$ 保持不变;④ $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})$ 的质量保持不变等。

活动 2 若在恒温恒容条件下进行上述反应,压强不变能否作为反应达到平衡状态的判断标准?

提示:恒温恒容下,气体的物质的量不变,压强始终不变,故压强不变不能作为平衡状态的判断标准。

活动 3 若在恒温恒压条件下进行上述反应,气体的密度不变能否作为反应达到平衡状态的判断标准?

提示:该反应为气体体积不变的反应,气体的物质的量不变,体积不变,但气体质量增大,平衡时气体的质量才保持不变,故气体的密度不变可以作为判断标准。

[评价活动]

1. 将一定量的异丁烷充入容积恒定的密闭装置中,维持温度不变,进行反应 $\text{C}_4\text{H}_{10}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{C}_4\text{H}_8(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$ $\Delta H = +139 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。下列不能判断该反应达到化学平衡状态的是 ()

- A. 容器内气体压强不再变化
B. 容器内气体的平均摩尔质量不再变化
C. 容器内 $c(\text{H}_2)$ 不再变化
D. 异丁烷的消耗速率等于 H_2 消耗速率的 2 倍

解析:装置容积恒定且是气体体积不等的反应,气体压强、平均摩尔质量不再变化,能说明反应达到平衡,A、B 不符合题意;容器内 $c(\text{H}_2)$ 不再变化,能说明反应达到平衡,C 不符合题意;异丁烷的消耗速率等于 H_2 消耗速率的 2 倍,则正、逆反应的速率不相等,反应未达到平衡,D 符合题意。

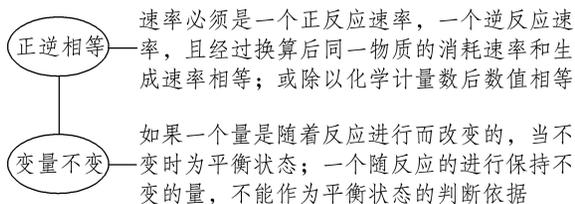
2. 一定条件下,将 NO_2 与 SO_2 以体积比 1:2 置于密闭容器中发生反应: $\text{NO}_2(\text{g}) + \text{SO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{SO}_3(\text{g}) + \text{NO}(\text{g})$ $\Delta H = -41.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,下列能说明反应达到平衡状态的是 ()

- A. 体系压强保持不变
B. SO_2 和 NO 的体积比保持不变
C. 每消耗 1 mol SO_3 的同时生成 1 mol NO_2
D. $v(\text{NO}_2) = v(\text{SO}_3)$

B 解析:A 项,由于该反应为气体体积不变的反应,体系压强始终不变,压强不变时不一定是平衡状态,错误;B 项, SO_2 和 NO 的体积比保持不变,说明各物质的量保持不变,正确;C 项,消耗 SO_3 和生成 NO_2 为同一方向的反应,错误;D 项,未指明正、逆反应,不一定是平衡状态,错误。

任务总结

(1) 判断化学平衡状态的方法——“正逆相等,变量不变”



(2) 不能作为“平衡标志”的四种情况

- ① 反应组分的物质的量之比等于化学方程式中相应物质的化学计量数之比。
② 恒温恒容下的气体体积不变的反应,体系的压强或气体的总物质的量不再随时间变化而变化,如 $2\text{HI}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g})$ 。
③ 全是气体参加的气体体积不变的反应,体系的平均相对分子质量不再随时间变化而变化,如 $2\text{HI}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g})$ 。
④ 全是气体参加的反应,恒容条件下体系的气体密度保持不变。

任务二 化学平衡常数的理解与应用

[探究活动]

生成碳酸甲乙酯($\text{CH}_3\text{OCOOC}_2\text{H}_5$)的原理为 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCOOC}_2\text{H}_5(\text{g}) + \text{CH}_3\text{OCOOC}_2\text{H}_5(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{CH}_3\text{OCOOC}_2\text{H}_5(\text{g})$,650 °C 时,反应物配比为 1:1,平衡常数 $K=9$ 。

活动 1 该反应的逆反应的平衡常数是多少?若把

该反应的化学方程式中化学计量数改为原来的 2 倍,平衡常数是多少?

提示: $\frac{1}{9}$; 81。正反应与逆反应的平衡常数互为倒数,

故逆反应的平衡常数为 $\frac{1}{9}$ 。若把该反应的化学计量数改为原来的 2 倍,常数互为平方关系,故化学平衡常数为 81。

活动 2 该温度下,增大压强,平衡常数如何变化?

提示: 不变。

[评价活动]

1. 已知反应① $\text{CO}(\text{g}) + \text{CuO}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) + \text{Cu}(\text{s})$ 和反应② $\text{H}_2(\text{g}) + \text{CuO}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 在某温度下的平衡常数分别为 K_1 和 K_2 , 该温度下反应③ $\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$ 的平衡常数为 K_3 。下列说法正确的是 ()

A. 反应①的平衡常数 $K_1 = \frac{c(\text{CO}_2) \cdot c(\text{Cu})}{c(\text{CO}) \cdot c(\text{CuO})}$

B. 反应③的平衡常数 $K_3 = \frac{K_1}{K_2}$

C. 对于反应③, 温度升高, K_3 不变

D. 对于反应②, 增大压强, K_2 减小

B 解析: 纯固体不能出现在平衡常数表达式中, A 错误; 由于反应③ = 反应① - 反应②, 则得 $K_3 = \frac{K_1}{K_2}$, B 正确; 对于反应③, 温度改变, K_3 改变; 对于反应②, 增大压强, K_2 不变, C、D 错误。

2. 298 K 时, 下列反应的平衡常数如下:



则常温下 NO 、 H_2O 、 CO_2 这三种化合物分解放出氧气的倾向最大的是 ()

- A. NO B. H_2O
C. CO_2 D. 不能判断

A 解析: NO 分解反应的 $K = \frac{1}{K_1} = 10^{30}$, H_2O 分

解反应的 $K = \frac{1}{K_2} = 5 \times 10^{-82}$, K 越大、反应进行得

越完全, A 项正确。

任务总结

应用平衡常数时的易错点

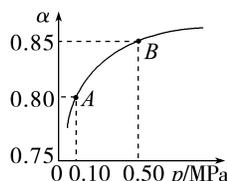
(1) 化学平衡常数不表示反应的快慢, 即 K 值大, 化学反应速率不一定大。

(2) 在化学平衡常数表达式中, 物质的浓度是指平衡时的浓度, 平衡浓度的幂指数就是化学方程式中各物质的化学计量数。任一可逆反应, 不考虑该反应的反应机理, 只要知道始态与终态, 就能写出相应的化学平衡常数表达式。

任务三 化学平衡常数的有关计算

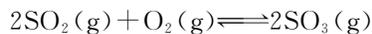
[探究活动]

某温度下, 将 2.0 mol SO_2 和 1.0 mol O_2 置于 10 L 密闭容器中, SO_2 的平衡转化率 (α) 与体系总压强 (p) 的关系如图所示。



活动 1 反应达到平衡后, 体系总压强 (p) 为 0.10 MPa。计算反应的平衡常数。

提示: 由图可知, 0.10 MPa 时, SO_2 的平衡转化率是 80%, 即参加反应的 $n(\text{SO}_2) = 2 \text{ mol} \times 80\% = 1.6 \text{ mol}$ 。



起始/mol	2.0	1.0	0
转化/mol	1.6	0.8	1.6
平衡/mol	0.4	0.2	1.6
$c_{\text{平}}/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	0.04	0.02	0.16

$$K = \frac{c^2(\text{SO}_3)}{c^2(\text{SO}_2) \cdot c(\text{O}_2)} = \frac{(0.16)^2}{(0.04)^2 \times 0.02} = 800。$$

活动 2 平衡状态由 A 点变到 B 点时, 比较平衡常数 $K(A)$ 、 $K(B)$ 的大小关系。

提示: 由 A 到 B, 温度不变, 只增大体系压强, K 值不变, $K(A) = K(B)$ 。

活动 3 可逆反应 $m\text{A}(\text{g}) + n\text{B}(\text{g}) \rightleftharpoons p\text{C}(\text{g}) + q\text{D}(\text{g})$ 在一定温度下达到平衡, 其压强平衡常数 K_p 可表示为 $K_p = \frac{p^p(\text{C}) \times p^q(\text{D})}{p^m(\text{A}) \times p^n(\text{B})}$, 其中 $p(\text{A})$ 、 $p(\text{B})$ 、 $p(\text{C})$ 、 $p(\text{D})$ 表示反应物和生成物的分压, 分压 = 总压 \times 物质的量分数。计算 B 点反应的压强平衡常数 (列出计算式)。

提示: 由图可知, 平衡时 B 点总压强为 0.50 MPa, SO_2 的平衡转化率是 85%, 即参加反应的 $n(\text{SO}_2) =$

$2 \text{ mol} \times 85\% = 1.7 \text{ mol}$ 。

	$2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{SO}_3(\text{g})$		
起始/mol	2.0	1.0	0
转化/mol	1.7	0.85	1.7
平衡/mol	0.3	0.15	1.7

平衡时 B 点反应的 $n_{\text{总}} = (0.3 + 0.15 + 1.7) \text{ mol} = 2.15 \text{ mol}$,

$$K_p = \frac{p^2(\text{SO}_3)}{p^2(\text{SO}_2) \cdot p(\text{O}_2)}$$

$$= \frac{\left(\frac{1.7}{2.15} \times 0.50\right)^2}{\left(\frac{0.3}{2.15} \times 0.50\right)^2 \times \left(\frac{0.15}{2.15} \times 0.50\right)}$$

[评价活动]

1. 化学平衡常数有时也用压强平衡常数 K_p (与化学平衡常数表达式相似) 表示。在温度为 T 时, 将 $\text{NH}_4\text{I}(\text{s})$ 置于抽真空的容器中, 当反应 $\text{NH}_4\text{I}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{g}) + \text{HI}(\text{g})$ 达到平衡时, 测得总压强为 p , 则该反应的压强平衡常数 K_p 为 ()

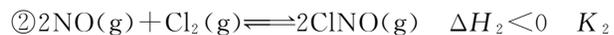
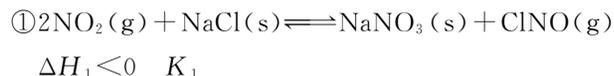
- A. $\frac{1}{4}p$ B. $\frac{1}{2}p^2$ C. $\frac{1}{4}p^2$ D. $\frac{1}{2}p$

C 解析:

	$\text{NH}_4\text{I}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{g}) + \text{HI}(\text{g})$	
起始压强	0	0
平衡压强	$\frac{1}{2}p$	$\frac{1}{2}p$

则该反应的压强平衡常数 $K_p = p(\text{HI}) \cdot p(\text{NH}_3)$
 $= \frac{1}{2}p \cdot \frac{1}{2}p = \frac{1}{4}p^2$ 。

2. N_2O_4 是 NO_2 的二聚产物, NO 、 NO_2 等氮氧化物是主要的大气污染物, 氮氧化物与悬浮在大气中的微粒相互作用时, 涉及如下反应:



(1) 反应 $4\text{NO}_2(\text{g}) + 2\text{NaCl}(\text{s}) \rightleftharpoons 2\text{NaNO}_3(\text{s}) + 2\text{NO}(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$ 的 $\Delta H =$ _____ (用 ΔH_1 、 ΔH_2 表示), 该反应的平衡常数为 _____ (用 K_1 、 K_2 表示)。

(2) 为研究不同条件对反应②的影响, T °C 时, 向 2 L 恒容密闭容器中加入 0.2 mol NO 和 0.2 mol Cl_2 , 经 5 min 达到平衡状态, 反应过程中容器内的压强减小 10%, 则 5 min 内反应的平均速率 $v(\text{ClNO}) =$ _____ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$, NO 的平衡转化率 $\alpha_1 =$ _____ %。

解析: (1) 分析反应①、②, 根据盖斯定律, 由① \times 2 - ②可得 $4\text{NO}_2(\text{g}) + 2\text{NaCl}(\text{s}) \rightleftharpoons 2\text{NaNO}_3(\text{s}) + 2\text{NO}(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$, 则该反应的 $\Delta H = 2\Delta H_1 - \Delta H_2$, 该反应的平衡常数为 $K = \frac{K_1^2}{K_2}$ 。(2) 根据阿伏加德罗定律可知, 同温同容时, 气体的压强之比等于其物质的量之比, 反应过程中容器内的压强减小 10%, 则平衡时气体总物质的量为 $0.4 \text{ mol} \times (1 - 10\%) = 0.36 \text{ mol}$ 。设反应中 NO 转化 $x \text{ mol}$, 则:

	$2\text{NO}(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{ClNO}(\text{g})$		
起始量/mol	0.2	0.2	0
转化量/mol	x	$0.5x$	x
平衡量/mol	$0.2 - x$	$0.2 - 0.5x$	x

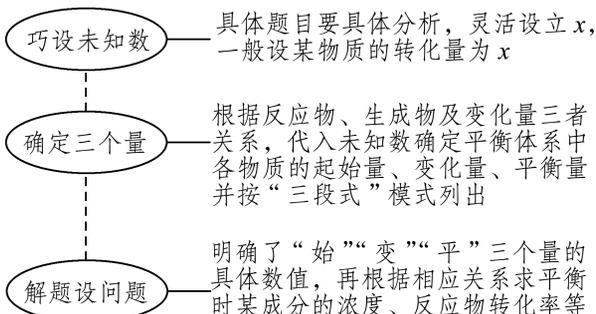
则有 $0.2 - x + 0.2 - 0.5x + x = 0.36$, 解得 $x = 0.08$, 故 5 min 内反应的平均速率为 $v(\text{ClNO}) = \frac{0.08 \text{ mol}}{2 \text{ L} \times 5 \text{ min}} = 0.008 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$, NO 的平衡

转化率 $\alpha_1 = \frac{0.08 \text{ mol}}{0.2 \text{ mol}} \times 100\% = 40\%$ 。

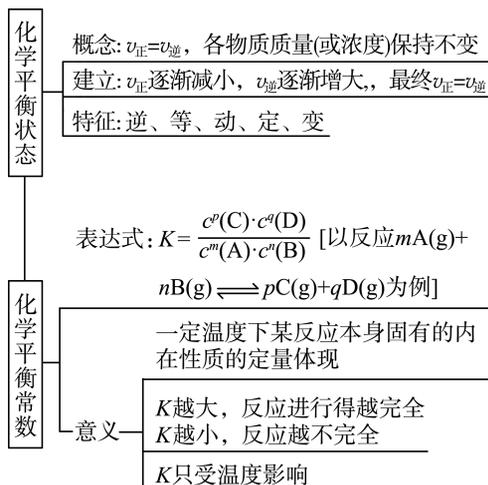
答案: (1) $2\Delta H_1 - \Delta H_2$ $\frac{K_1^2}{K_2}$ (2) 0.008 40

任务总结 ■■■■■

平衡转化率的解题思路



► 提质归纳



课后素养评价(六)

A组 学习·理解

知识点 1 化学平衡

1. 已知: $K_3[Fe(CN)_6]$ 溶液是检验 Fe^{2+} 的试剂, 若溶液中存在 Fe^{2+} , 加入 $K_3[Fe(CN)_6]$ 溶液后, 溶液中产生蓝色沉淀。将 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KI 溶液和 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $Fe_2(SO_4)_3$ 溶液等体积混合后, 取混合液分别完成下列实验, 能说明下列溶液中存在化学平衡“ $2Fe^{3+} + 2I^- \rightleftharpoons 2Fe^{2+} + I_2$ ”的是 ()

编号	实验操作	实验现象
①	滴入 KSCN 溶液	溶液变红
②	滴入 $AgNO_3$ 溶液	有黄色沉淀生成
③	滴入 $K_3[Fe(CN)_6]$ 溶液	有蓝色沉淀生成
④	滴入淀粉溶液	溶液变蓝

- A. ① B. ②和④
C. ③和④ D. ①和③

A 解析: $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KI 溶液和 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $Fe_2(SO_4)_3$ 溶液等体积混合后, I^- 过量, 若不是可逆反应, Fe^{3+} 全部转化为 Fe^{2+} , 则溶液中无 Fe^{3+} , 只要证明有 Fe^{3+} 存在, 即可证明此反应是可逆反应。向混合溶液中滴入 KSCN 溶液, 溶液变红, 说明含有 Fe^{3+} , A 正确。

2. 下列可逆反应, 在给定的条件下一定达到了化学平衡状态的是 ()

- A. $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$ [在混合气体中 $\varphi(NH_3) = 33.3\%$]
B. $CO(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + H_2(g)$ (在恒容容器中, 容器内压强不再改变)
C. $2SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2SO_3(g)$ (在恒压条件下, 气体总质量不再改变)
D. $2NO_2(g) \rightleftharpoons 2NO(g) + O_2(g)$ (在恒容条件下, 气体颜色不再改变)

D 解析: $\varphi(NH_3) = 33.3\%$ 不能说明反应达到平衡状态, A 错误; 对于反应前后气体物质的量不变的反应, $p_{总}$ 始终为恒量, B 错误; 气体总质量始终为恒量, 不能作为判断反应是否达到平衡状态的依据, C 错误; 恒容条件下, 气体颜色不再改变, 说明反应达到平衡, D 正确。

3. 某温度下, 在一恒容密闭容器中进行如下反应: $CaC_2O_4(s) \rightleftharpoons CaO(s) + CO_2(g) + CO(g)$, 下列情况一定能说明反应已达到平衡的是 ()

- ①容器内压强不随时间而变化; ②单位时间内, 消耗 $1 \text{ mol } CO_2$ 同时生成 $1 \text{ mol } CO$; ③气体的密度不随时间而变化; ④混合气体的平均摩尔质量不随时间而变化; ⑤该反应的焓变不随时间而变化。
A. ①④⑤ B. ①②③
C. ②③⑤ D. ①②④

B 解析: 该反应为气体分子数增大的反应, 恒容时, 体系压强为一个变化量, 若压强不变时, 反应达到平衡, ①正确; CO_2 和 CO 均为生成物, 消耗 CO_2 代表逆反应, 生成 CO 代表正反应, 两者化学计量数相同, 故单位时间内消耗 $1 \text{ mol } CO_2$ 同时生成 $1 \text{ mol } CO$, 反应达到平衡, ②正确; 根据质量守恒定律, 反应后气体质量增加, 体积不变, 由 $\rho = \frac{m}{V}$ 可知密度为一个变化量, 当密度不变时, 反应达到平衡, ③正确; 反应中只有 CO_2 和 CO 两种产物为气体, 因此混合气体的平均摩尔质量始终不变, ④错误; 反应热与是否达到平衡无关, ⑤错误。

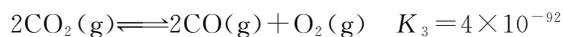
知识点 2 化学平衡常数

4. $5 \text{ mL } 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KI 溶液与 $1 \text{ mL } 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $FeCl_3$ 溶液发生反应: $2Fe^{3+}(aq) + 2I^-(aq) \rightleftharpoons 2Fe^{2+}(aq) + I_2(aq)$, 一段时间后, 反应达到平衡。下列说法不正确的是 ()

- A. 加入苯, 振荡, 可以萃取溶液中的碘单质
B. 经苯两次萃取分离后, 在水溶液中加入 KSCN 溶液, 溶液呈红色, 表明该化学反应存在限度
C. 该反应的 K 越大, 表明正反应进行的程度越大
D. 该反应的平衡常数 $K = \frac{c^2(Fe^{2+})}{c^2(Fe^{3+}) \cdot c^2(I^-)}$

D 解析: 在已知平衡体系中, 加入苯, 振荡, 可以萃取溶液中的碘单质, A 正确; 因 KI 溶液过量, 经苯两次萃取后, 在水溶液中加入 KSCN 溶液, 溶液呈红色, 说明溶液中含有 Fe^{3+} , 表明该反应是可逆反应, 存在反应限度, B 正确; 该反应的 K 越大, 表明正反应进行的程度越大, C 正确; 依据化学平衡常数的定义知, 该反应的平衡常数 $K = \frac{c^2(Fe^{2+}) \cdot c(I_2)}{c^2(Fe^{3+}) \cdot c^2(I^-)}$, D 错误。

5. 化学平衡常数 K 的数值大小是衡量化学反应进行程度的标准。在一定温度下, 下列反应的化学平衡常数数值如下:



以下说法正确的是 ()

- A. 该温度下, NO 分解产生 O_2 的反应的平衡常数表达式为 $K_1 = c(\text{N}_2) \cdot c(\text{O}_2)$
- B. 该温度下, 水分解产生 O_2 , 此反应的平衡常数的数值约为 5×10^{-80}

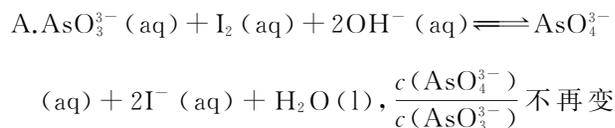
C. 该温度下, NO 、 H_2O 、 CO_2 三种化合物分解产生 O_2 的倾向由大到小的顺序为 $\text{NO} > \text{H}_2\text{O} > \text{CO}_2$

D. 以上说法都不正确

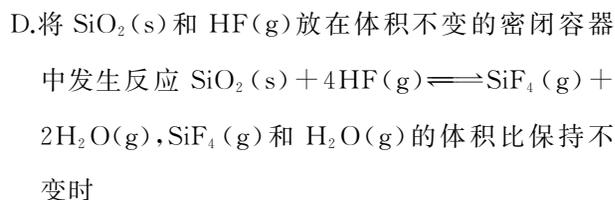
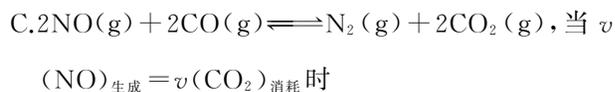
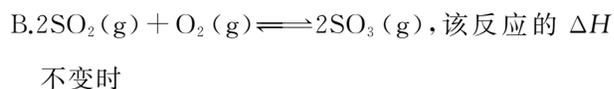
C 解析: 由化学平衡常数定义可知 $K_1 = \frac{c(\text{N}_2) \cdot c(\text{O}_2)}{c^2(\text{NO})}$, A 项错误; 该温度下, 水分解反应的平衡常数为 $\frac{1}{K_2} = \frac{1}{2 \times 10^{81}} = 5 \times 10^{-82}$, B 项错误; 该温度下, NO 、 H_2O 、 CO_2 三种化合物分解产生 O_2 的反应的化学平衡常数分别为 1×10^{30} 、 5×10^{-82} 、 4×10^{-92} , 所以产生 O_2 的倾向: $\text{NO} > \text{H}_2\text{O} > \text{CO}_2$, C 项正确、D 项错误。

B组 应用·实践

6. 下列反应达到平衡状态的是 ()



化时



A 解析: 达到平衡时各物质的浓度保持不变, 即 $\frac{c(\text{AsO}_4^{3-})}{c(\text{AsO}_3^{3-})}$ 不再变化, A 正确; 只要参加反应物质的

物质的量一定, 不论化学反应是否达到平衡状态, 给定反应的 ΔH 均不变, B 错误; 反应必须是向两个方向进行, 反应达到平衡, C 错误; 因 $\text{SiO}_2(\text{s})$ 和 $\text{HF}(\text{g})$ 放在体积不变的密闭容器中发生反应, $\text{SiF}_4(\text{g})$ 和 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 都是生成物, 在任何情况下二者的体积比总是满足 $1:2$, D 错误。

7. 一定温度下, 在容积为 2L 的密闭容器中发生反应: $\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$, 部分数据见下表(表中 $t_2 > t_1$):

反应时间 / min	$n(\text{CO}) / \text{mol}$	$n(\text{H}_2\text{O}) / \text{mol}$	$n(\text{CO}_2) / \text{mol}$	$n(\text{H}_2) / \text{mol}$
0	1.20	0.60	0	0
t_1	0.80			
t_2		0.20		

下列说法正确的是 ()

A. 反应在 $t_1\text{min}$ 内的平均速率为 $v(\text{H}_2) = \frac{0.4}{t_1} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$

B. 平衡时 CO 的转化率为 66.67%

C. 该温度下反应的平衡常数为 1.00

D. 其他条件不变, 若起始时 $n(\text{CO}) = 0.60\text{mol}$, $n(\text{H}_2\text{O}) = 1.20\text{mol}$, 则平衡时 $n(\text{CO}_2) = 0.20\text{mol}$

C 解析: 由表中数据可知, 反应在 $t_1\text{min}$ 内消耗 $0.40\text{mol CO}(\text{g})$ 和 $0.40\text{mol H}_2\text{O}(\text{g})$, 同时生成 0.40mol H_2 , 则有 $v(\text{H}_2) = \frac{0.4\text{mol}}{t_1\text{min} \times 2\text{L}} = \frac{0.2}{t_1} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$, A 错误; 在 $t_1\text{min}$ 内消耗 $0.40\text{mol H}_2\text{O}(\text{g})$, 此时剩余 $0.20\text{mol H}_2\text{O}(\text{g})$, 而 $t_2\text{min}$ 时 $n(\text{H}_2\text{O})$ 仍为 0.20mol , 则 $t_1\text{min}$ 时该反应达到平衡状态, 故平衡时 CO 的转化率为 $\frac{0.40\text{mol}}{1.20\text{mol}} \times 100\% \approx 33.33\%$, B 错误; 据“三段式法”计算:

	$\text{CO}(\text{g})$	$+$	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	\rightleftharpoons	$\text{CO}_2(\text{g})$	$+$	$\text{H}_2(\text{g})$
起始浓度 / $(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	0.60		0.30		0		0
转化浓度 / $(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	0.20		0.20		0.20		0.20
平衡浓度 / $(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	0.40		0.10		0.20		0.20

则该温度下反应的平衡常数为 $K =$

$$\frac{c(\text{CO}_2) \cdot c(\text{H}_2)}{c(\text{CO}) \cdot c(\text{H}_2\text{O})} = \frac{0.20 \times 0.20}{0.40 \times 0.10} = 1.00, \text{C 正确;}$$

$n(\text{CO}_2) = 0.40 \text{ mol}$, D 错误。

8. 在 1 L 恒容密闭容器中充入 CO_2 和 H_2 , 发生反应 $\text{CO}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$, 所得实验数据如下表所示:

实验 编号	温度/ ℃	起始时物 质的量/mol		平衡时物 质的量/mol
		$n(\text{CO}_2)$	$n(\text{H}_2)$	$n(\text{CH}_3\text{OH})$
①	150	0.23	0.19	0.03
②	200	0.10	0.26	0.02
③	200	0.17	a	0.01

实验①反应的平衡常数 $K =$ _____。实验②反应达到平衡时 H_2 的转化率为 _____。实验③ $a =$ _____。

解析: 在 1 L 恒容密闭容器中充入 CO_2 和 H_2 , 对实验①中的反应列出三段式:

	$\text{CO}_2(\text{g})$	$+3\text{H}_2(\text{g})$	\rightleftharpoons	$\text{CH}_3\text{OH}(\text{g})$	$+ \text{H}_2\text{O}(\text{g})$
$c_{\text{始}}/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	0.23	0.19		0	0
$\Delta c/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	0.03	0.09		0.03	0.03
$c_{\text{平}}/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	0.2	0.1		0.03	0.03

实验①反应的平衡常数 $K = \frac{0.03 \times 0.03}{0.2 \times 0.1^3} = 4.5$ 。实

验②反应达到平衡时 H_2 的转化率为 $\frac{0.02 \text{ mol} \times 3}{0.26 \text{ mol}}$

$\times 100\% \approx 23.1\%$ 。实验②和实验③的温度相同,

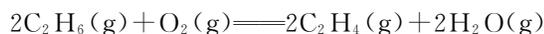
平衡常数相同, 则 $\frac{0.02 \times 0.02}{(0.1 - 0.02) \times (0.26 - 0.02 \times 3)^3}$

$= \frac{0.01 \times 0.01}{(0.17 - 0.01) \times (a - 0.03)^3}$, 解得 $a = 0.13$ 。

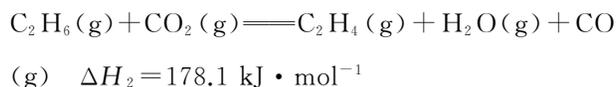
答案: 4.5 23.1% 0.13

9. (2024 · 安徽卷节选) 乙烯是一种用途广泛的有机化工原料。由乙烷制乙烯的研究备受关注。回答下列问题:

(1) C_2H_6 的氧化脱氢反应:



$$\Delta H_1 = -209.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



计算: $2\text{CO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{CO}_2(\text{g}) \quad \Delta H_3 =$ _____ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

(2) 一定温度和压强下, 反应 i $\text{C}_2\text{H}_6(\text{g}) \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \quad K_{x1}$

反应 ii $\text{C}_2\text{H}_6(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{CH}_4(\text{g}) \quad K_{x2}$
(K_{x2} 远大于 K_{x1})

(K_x 是以平衡物质的量分数代替平衡浓度计算的平衡常数)

仅发生反应 i 时, C_2H_6 的平衡转化率为 25.0%, 则 $K_{x1} =$ _____。

解析: (1) 将两个反应依次编号为反应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) 仅发生反应 i, 设初始时 C_2H_6 的物质的量为 1 mol, 平衡时 C_2H_6 的转化率为 25%, 则消耗 0.25 mol C_2H_6 , 生成 0.25 mol C_2H_4 、0.25 mol H_2 ,

$$K_{x1} = \frac{0.2 \times 0.2}{0.6} = \frac{1}{15}$$

答案: (1) -566 (2) $\frac{1}{15}$

第2课时 影响化学平衡的因素

学习任务目标

- 1.认识反应条件对化学平衡的影响,能运用化学反应原理分析影响化学变化的因素,初步学会运用控制变量的方法研究化学反应。
- 2.通过实验探究,了解浓度、压强、温度对化学平衡状态的影响。
- 3.能运用浓度、压强、温度对化学平衡的影响规律,推测平衡移动方向及浓度、转化率等相关物理量的变化。

问题式预习

一、影响化学平衡的因素

1.浓度

(1)实验探究

原理	$\text{Fe}^{3+} + 3\text{SCN}^{-} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{SCN})_3$ (红色)	
实验装置		
实验步骤	向试管 b 中加入少量铁粉,与试管 a 相比	向试管 c 中滴加 4 滴 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KSCN 溶液,与试管 a 相比
现象	溶液颜色变浅	溶液颜色变深

(2)影响规律

①增大反应物浓度或减小生成物浓度,平衡向正反应方向移动。

②增大生成物浓度或减小反应物浓度,平衡向逆反应方向移动。

(3)根据浓度商与平衡常数的大小关系,可以判断化学平衡移动的方向。

①当 $Q = K$ 时,可逆反应处于平衡状态;

②当 $Q < K$ 时,化学平衡向正反应方向移动;

③当 $Q > K$ 时,化学平衡向逆反应方向移动。

2.压强

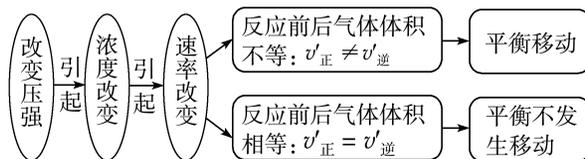
(1)实验探究

原理	$2\text{NO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ (红棕色) (无色)
实验装置	

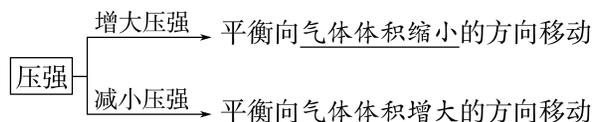
续表

实验步骤	将活塞由 I 处拉到 II 处,体系压强减小	将活塞由 II 处推到 I 处,体系压强增大
现象	气体颜色先变浅,又逐渐变深	气体颜色先变深,又逐渐变浅

(2)原因分析



(3)影响规律



3.温度

(1)实验探究

原理	$2\text{NO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ $\Delta H = -56.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (红棕色) (无色)
实验装置	
实验现象	热水中混合气体颜色变深 冰水中混合气体颜色变浅

(2)影响规律

①温度升高,平衡向吸热反应的方向移动;

②温度降低,平衡向放热反应的方向移动。

4. 催化剂

因为催化剂能同等程度地改变正反应速率和逆反应速率,所以加入催化剂能改变化学反应速率及反应达到平衡所需的时间,不影响化学平衡。

二、化学平衡的移动

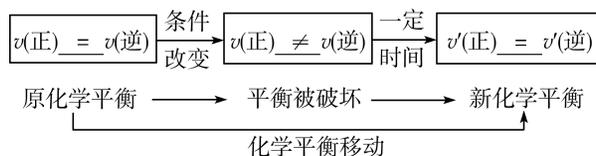
1. 含义: 当一个可逆反应达到平衡后,如果改变浓度、温度、压强等反应条件,原来的平衡状态会被破坏,化学平衡会发生移动,在一段时间后达到新的平衡。

2. 实质(改变条件后)

(1) $v(\text{正}) \neq v(\text{逆})$ 。

(2) 各组分的百分含量发生改变。

3. 图示表示



4. 勒夏特列原理

如果改变影响化学平衡的一个因素(如温度、压强及参加反应的物质的浓度),平衡就向着能够减弱这种改变的方向移动。

任务型课堂

任务一 影响化学平衡移动的因素

[探究活动]

硫酸是一种重要的工业原料,可用于制造肥料、药物、炸药、颜料、洗涤剂、蓄电池等。

接触氧化反应: $2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{SO}_3(\text{g})$

$\Delta H = -99 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 是硫酸工业中的重要反应。

活动 1 欲提高该反应的反应速率,你认为可采取哪些措施?

提示: 升高温度,增大反应物浓度,增大压强,使用催化剂等。

活动 2 欲提高 SO_2 的转化率,你认为可采取哪些措施?

提示: 增大压强,降低温度,增大 O_2 浓度、分离出 SO_3 等。

活动 3 在恒温恒容的密闭容器中发生反应: $2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{SO}_3(\text{g})$, 达到平衡时,充入 He, 平衡移动吗? 若改为恒温恒压呢?

提示: 恒温恒容下,充入 He, 反应物的浓度不变,平衡不移动;若改为恒温恒压,容器体积增大,相当于减小压强,平衡向逆反应方向移动。

[评价活动]

1. 下列事实中,不能用勒夏特列原理解释的是 ()

- A. 光照新制的氯水时,溶液的酸性逐渐增强
 B. 向含有 $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ 的红色溶液中加入铁粉,振荡,溶液颜色变浅或褪去
 C. 加入催化剂有利于氨的氧化反应
 D. 用排饱和食盐水法除去 Cl_2 中的 HCl

C 解析: A 项,氯水中存在平衡: $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCl} + \text{HClO}$,光照使 HClO 分解, HClO 浓度降低,平衡正向移动,生成更多的 HCl,溶液的酸性逐渐增强,能用勒夏特列原理解释;B 项,在该溶液中存在平衡: $\text{Fe}^{3+} + 3\text{SCN}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{SCN})_3$,向溶液中加入铁粉, Fe^{3+} 会和 Fe 发生反应生成 Fe^{2+} ,导致

Fe^{3+} 浓度降低,平衡向能够减弱这种改变的方向移动,即向逆反应方向移动,使 $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ (红色) 的浓度降低,所以溶液颜色变浅或褪去,能用勒夏特列原理解释;C 项,催化剂不能改变平衡状态,不能用勒夏特列原理解释;D 项, Cl_2 溶于水后存在平衡: $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCl} + \text{HClO}$,饱和食盐水中 Cl^- 浓度较大,减小了 Cl_2 的溶解度,能用勒夏特列原理解释。

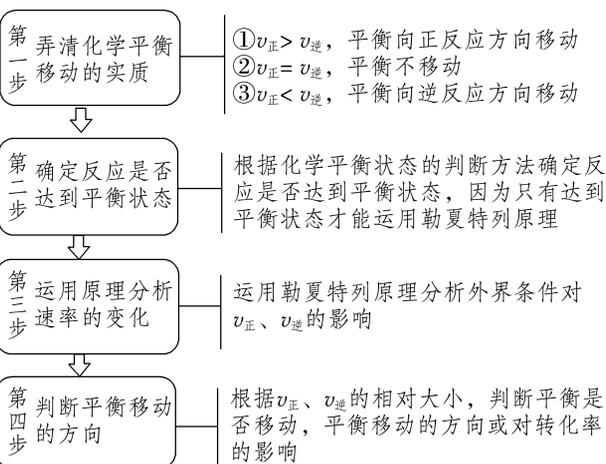
2. 反应 $\text{X}(\text{g}) + \text{Y}(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{Z}(\text{g}) \quad \Delta H < 0$, 达到平衡时,下列说法正确的是 ()

- A. 减小容器体积,平衡向右移动
 B. 加入催化剂,Z 的产率增大
 C. 增大 $c(\text{X})$, X 的转化率增大
 D. 降低温度,Y 的转化率增大

D 解析: 由 $\text{X}(\text{g}) + \text{Y}(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{Z}(\text{g}) \quad \Delta H < 0$ 可知,反应前后气体分子数不变,故减小容器体积,即压强增大,平衡不移动,A 项错误;加入催化剂,平衡不移动,故 Z 的产率不变,B 项错误;增大 $c(\text{X})$, X 的转化率减小,C 项错误;降低温度,平衡向放热反应方向(正向)移动,Y 的转化率增大,D 项正确。

任务总结

解答化学平衡移动问题的一般思路

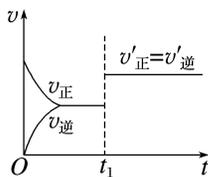


任务二 化学反应速率与化学平衡图像

[探究活动]

一种燃煤脱硫技术的原理是 $\text{CaO}(\text{s}) + 3\text{CO}(\text{g}) + \text{SO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CaS}(\text{s}) + 3\text{CO}_2(\text{g}) \quad \Delta H = -394.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

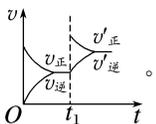
活动 1 若改变条件时,上述反应体系的速率变化图像如图所示,则可能改变的条件是什么?



提示:使用催化剂。催化剂同等程度地加快正、逆反应的速率,平衡不移动。

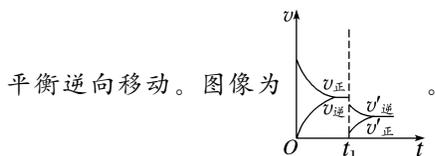
活动 2 若恒温恒容下,反应 $\text{CaO}(\text{s}) + 3\text{CO}(\text{g}) + \text{SO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CaS}(\text{s}) + 3\text{CO}_2(\text{g})$ 达到平衡后,向反应体系中添加 CO ,平衡如何移动? 能否用 $v-t$ 图表示出来?

提示:增大反应物浓度,平衡正向移动。图像为



活动 3 若恒温恒压下,反应 $\text{CaO}(\text{s}) + 3\text{CO}(\text{g}) + \text{SO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CaS}(\text{s}) + 3\text{CO}_2(\text{g})$ 达到平衡后,向反应体系中添加 He ,平衡如何移动? 能否用 $v-t$ 图表示出来?

提示:恒温恒压下添加 He ,相当于对反应体系减压,



平衡逆向移动。图像为

[评价活动]

1. 下列图像与对应的叙述相符的是 ()

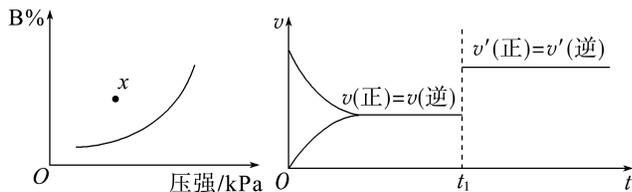


图 1

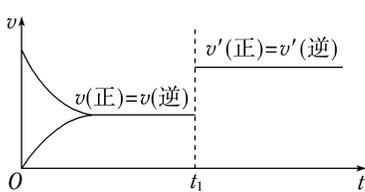


图 2

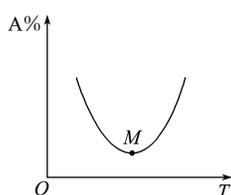


图 3

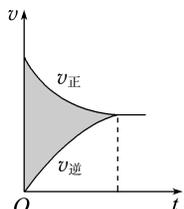


图 4

A. 图 1 表示反应: $m\text{A}(\text{s}) + n\text{B}(\text{g}) \rightleftharpoons p\text{C}(\text{g}) \quad \Delta H > 0$ 在一定温度下, B 的百分含量与压强的关系, 则 x 点正反应速率小于逆反应速率

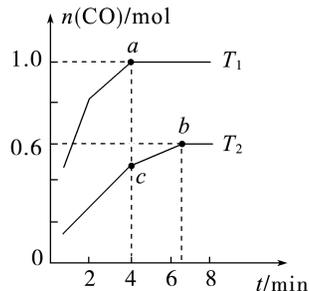
B. 图 2 是可逆反应: $\text{A}(\text{g}) + \text{B}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{C}(\text{g}) + \text{D}(\text{?}) \quad \Delta H > 0$ 的速率-时间图像, 在 t_1 时刻改变的条件只能是加入催化剂

C. 图 3 表示化学反应 $m\text{A}(\text{g}) + n\text{B}(\text{g}) \rightleftharpoons p\text{C}(\text{g}) + q\text{D}(\text{g})$ 中, A 的百分含量与温度 (T) 的关系, 则该反应的 $\Delta H < 0$

D. 图 4 中阴影部分面积表示物质的物质的量的变化量

C 解析:根据图 1, x 点反应没有达到平衡, 在等压条件下, 需要降低 B 的百分含量, 才能达到平衡, 反应向正反应方向进行, 即正反应速率大于逆反应速率, A 错误; t_1 时刻只增大反应速率, 平衡没有移动, 如果 D 为固体或纯液体, 因为 B 为固态, A、C 为气态, 且 A、C 的化学计量数相等, 所以 t_1 时刻还可能是增大压强, B 错误; A 为反应物, 根据图像, M 为平衡点, M 点右侧, 随温度升高, A% 增大, 说明升高温度, 平衡向逆反应方向移动, 则该反应的正反应为放热反应, 即 $\Delta H < 0$, C 正确; 根据反应速率的定义, 阴影部分面积表示某物质的物质的量浓度的变化量, 即 $(v_{\text{正}} - v_{\text{逆}})$ 与时间变化量的乘积, D 错误。

2. 向体积为 2 L 的恒容密闭容器中通入 $\text{CH}_4(\text{g})$ 和 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 各 1.5 mol, 发生反应: $\text{CH}_4(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g})$ 。在不同温度下测得 $n(\text{CO})$ 随时间变化的曲线如图所示。下列说法不正确的是 ()



- A. 正反应的 $\Delta H > 0$
 B. a 、 b 两点反应的平衡常数: $K(a) > K(b)$
 C. T_2 时, CH_4 的平衡转化率是 40%
 D. 化学反应速率: $v_{\text{正}}(b) < v_{\text{逆}}(c)$

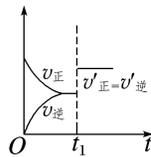
D 解析:根据图示, T_1 时, 反应先达到平衡状态,

故 $T_1 > T_2$, 升高温度, 平衡时 $n(\text{CO})$ 增大, 平衡向正反应方向移动, 正反应是吸热反应, a 、 b 两点反应的平衡常数: $K(a) > K(b)$, A、B 正确; T_2 时, 反应达到平衡生成 0.6 mol CO , 则反应消耗 0.6 mol CH_4 , CH_4 的平衡转化率是 $\frac{0.6 \text{ mol}}{1.5 \text{ mol}} \times 100\% = 40\%$, C 正确; c 点生成物的浓度小于 b 点, 则 $v_{\text{逆}}(b) > v_{\text{逆}}(c)$, b 点反应达到平衡状态, 则 $v_{\text{正}}(b) = v_{\text{逆}}(b)$, 所以化学反应速率 $v_{\text{正}}(b) > v_{\text{逆}}(c)$, D 错误。

任务总结

外界条件改变时的瞬时速率—时间图像及分析

(1) 当可逆反应达到平衡后, 若某一时刻外界条件发生改变, 都可能使速率—时间图像的曲线出现不连续的情况, 根据出现“断点”前后的速率大小, 即可对外界条件的变化情况作出判断。如图:



t_1 时刻改变的条件可能是使用了催化剂或增大压强(仅适用于反应前后气体物质的量不变的反应)。

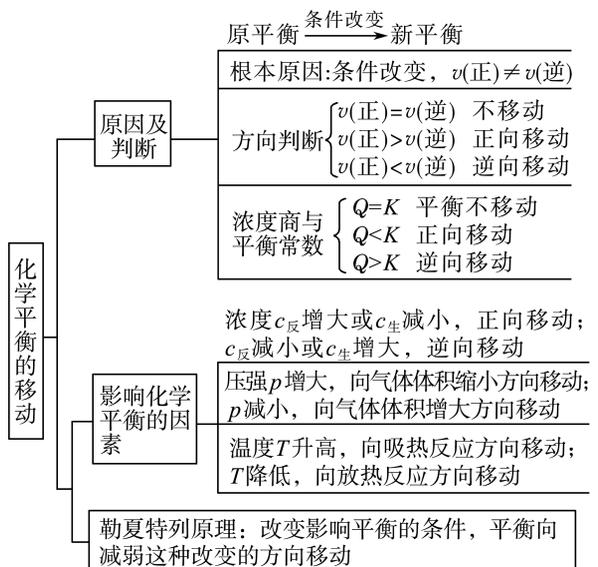
(2) “渐变”类速率—时间图像

图像	分析	结论
	t_1 时 $v'_{\text{正}}$ 突然增大, $v'_{\text{逆}}$ 逐渐增大; $v'_{\text{正}} > v'_{\text{逆}}$, 平衡向正反应方向移动	t_1 时其他条件不变, 增大反应物的浓度
	t_1 时 $v'_{\text{正}}$ 突然减小, $v'_{\text{逆}}$ 逐渐减小; $v'_{\text{逆}} > v'_{\text{正}}$, 平衡向逆反应方向移动	t_1 时其他条件不变, 减小反应物的浓度

续表

图像	分析	结论
	t_1 时 $v'_{\text{逆}}$ 突然增大, $v'_{\text{正}}$ 逐渐增大; $v'_{\text{逆}} > v'_{\text{正}}$, 平衡向逆反应方向移动	t_1 时其他条件不变, 增大生成物的浓度
	t_1 时 $v'_{\text{逆}}$ 突然减小, $v'_{\text{正}}$ 逐渐减小; $v'_{\text{正}} > v'_{\text{逆}}$, 平衡向正反应方向移动	t_1 时其他条件不变, 减小生成物的浓度

► 提质归纳



课后素养评价(七)

A组 学习·理解

知识点1 影响化学平衡的因素

1.关于一定条件下的化学平衡: $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{HI}(\text{g}) \quad \Delta H < 0$ 。下列说法正确的是 ()

- A.恒温恒容,充入 H_2 , $v(\text{正})$ 增大,平衡右移
 B.恒温恒容,充入 He , $v(\text{正})$ 增大,平衡右移
 C.加压, $v(\text{正})$ 、 $v(\text{逆})$ 不变,平衡不移动
 D.升温, $v(\text{正})$ 减小, $v(\text{逆})$ 增大,平衡左移

A 解析:恒温恒容,充入 H_2 , $c(\text{H}_2)$ 增大, $v(\text{正})$ 增大, $v(\text{逆})$ 不变,平衡右移, A 项正确;恒温恒容,充入 He ,各物质浓度不变,速率不变,平衡不移动, B 项错误;加压, $v(\text{正})$ 、 $v(\text{逆})$ 都增大且增大程度相同,所以平衡不移动, C 项错误;升温, $v(\text{正})$ 、 $v(\text{逆})$ 都增大,正反应放热,平衡左移, D 项错误。

2.开发 CO_2 催化加氢合成甲醇技术是有效利用 CO_2 资源,实现“碳达峰、碳中和”目标的重要途径。某温度下,在恒容密闭容器中发生反应: $\text{CO}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \quad \Delta H = -49.01 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。下列有关说法正确的是 ()

- A.加入合适的催化剂,能提高单位时间内 CH_3OH 的产量
 B.升高反应温度有利于提高 $\text{H}_2(\text{g})$ 的平衡转化率
 C.平衡后再通入适量 $\text{H}_2(\text{g})$,平衡常数 K 增大
 D.增大体系的压强,平衡不发生移动

A 解析:加入合适的催化剂,能降低反应的活化能,增大反应速率,提高单位时间内甲醇的产量,故 A 正确;正反应是放热反应,升高温度,平衡向逆反应方向移动,氢气的转化率减小,故 B 错误;温度不变,平衡常数不变,所以平衡后再通入适量氢气,平衡常数 K 不变,故 C 错误;该反应是气体体积减小的反应,增大体系的压强,平衡向正反应方向移动,故 D 错误。

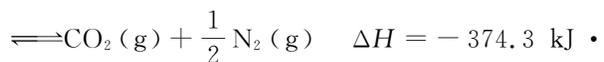
3.在一定温度下,向恒压密闭容器中加入足量的 Fe_3O_4 ,充入 $1 \text{ mol C}_3\text{H}_8$ 和一定量的 N_2 (N_2 不参与反应),发生反应 $10\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s}) + \text{C}_3\text{H}_8(\text{g}) \rightleftharpoons 30\text{FeO}(\text{s}) + 3\text{CO}_2(\text{g}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 并达到平衡状态。下列叙述正确的是 ()

- A.在建立平衡的过程中,混合气体的平均摩尔质量不变
 B.加入 N_2 的目的是增大 C_3H_8 的平衡转化率
 C.再加入一定量的 Fe_3O_4 ,平衡正向移动
 D.在恒容条件下,再通入一定量的 Ar ,容器内的压强增大,平衡逆向移动

B 解析: C_3H_8 气体的摩尔质量为 $44 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$,反应后生成 H_2O ($18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) 和 CO_2 ($44 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$),在建立平衡的过程中,混合气体的平均摩尔质量减小, A 错误;在恒压条件下,加入 N_2 相当于减压,对该反应而言,有利于平衡正向移动, C_3H_8 的平衡转化率增大, B 正确; Fe_3O_4 是固体,加入 Fe_3O_4 时平衡不移动, C 错误;在恒容条件下,再通入一定量的 Ar ,容器内的压强增大,但各物质的浓度不变,平衡不移动, D 错误。

知识点2 化学平衡移动原理

4. NO 与 CO 是燃油汽车尾气中的两种有害气体,常温常压下它们之间发生反应: $\text{CO}(\text{g}) + \text{NO}(\text{g})$



$K = 2.5 \times 10^{60}$,反应速率较小。下列有关该反应的说法正确的是 ()

- A. K 很大, NO 与 CO 在排入大气之前就已反应完全
 B.增大压强,平衡将向右移动, $K > 2.5 \times 10^{60}$
 C.升高温度,既增大反应速率又增大 K
 D.选用适宜催化剂可达到尾气排放标准

D 解析:平衡常数很大,表示该反应所能进行的程度大,由于 NO 与 CO 反应速率较小,在排入大气之前没有反应完全, A 错误;平衡常数只与温度有关,增大压强, K 不变, B 错误;正反应放热,升高温度,反应速率增大,平衡逆向移动, K 减小, C 错误;选用适宜催化剂可增大反应速率,使尾气得到净化,达到排放标准, D 正确。

5.已知 $2\text{NO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$,在体积相同的 A 和 B 两个带活塞的玻璃容器中,分别注入 $\frac{1}{4}$ 容积颜色相

同的 NO_2 和 Br_2 (气), 然后将活塞同时向外拉到 $\frac{1}{2}$

处(快速), 静置一段时间可以看到 ()

A. A 中颜色比 B 中浅

B. A 中颜色比 B 中深

C. A、B 中颜色深浅一样

D. A、B 中颜色都比开始时深

B 解析: 压强减小, 平衡逆向移动, 二氧化氮含量增加, 颜色比溴蒸气深, 由于体积增大, A、B 中的颜色都会变浅。

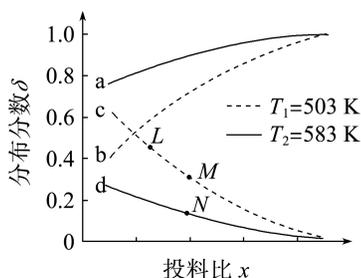
B组 应用·实践

6. (2024·湖南卷) 恒压下, 向某密闭容器中充入一定量的 $\text{CH}_3\text{OH}(\text{g})$ 和 $\text{CO}(\text{g})$, 发生如下反应: 主反应: $\text{CH}_3\text{OH}(\text{g}) + \text{CO}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH}(\text{g})$

ΔH_1

副反应: $\text{CH}_3\text{OH}(\text{g}) + \text{CH}_3\text{COOH}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOCH}_3(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \quad \Delta H_2$

在不同温度下, 反应达到平衡时, 测得两种含碳产物的分布分数 δ [$\delta(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{n(\text{CH}_3\text{COOH})}{n(\text{CH}_3\text{COOH}) + n(\text{CH}_3\text{COOCH}_3)}$] 随投料比 x (物质的量之比) 的变化关系如图所示, 下列说法正确的是 ()



A. 投料比 x 代表 $\frac{n(\text{CH}_3\text{OH})}{n(\text{CO})}$

B. 曲线 c 代表乙酸的分布分数随投料比的变化

C. $\Delta H_1 < 0, \Delta H_2 > 0$

D. L、M、N 三点对应反应的平衡常数: $K(L) = K(M) > K(N)$

D 解析: 题干明确指出, 图中曲线表示的是两种含碳产物的分布分数随投料比的变化, 即分别为 $\delta(\text{CH}_3\text{COOH})$ 、 $\delta(\text{CH}_3\text{COOCH}_3)$, 若投料比 x 代表 $\frac{n(\text{CH}_3\text{OH})}{n(\text{CO})}$, x 越大, 可看作 CH_3OH 的量越多, 由主、副反应可知, CH_3OH 的量越多, 生成的 $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$ 越多, $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$ 的分布分数越高, 则曲线 a 或曲线 b 表示 $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$ 的分布分数随投料比的变化, 曲线 c 或曲线 d 表示 CH_3COOH 的分布分数随投料比的变化, 据此分析可知 A、B 均正确, 可知如此假设错误, 则可知投料

比 x 代表 $\frac{n(\text{CO})}{n(\text{CH}_3\text{OH})}$, 曲线 a 或曲线 b 表示

$\delta(\text{CH}_3\text{COOH})$ 随投料比的变化, 曲线 c 或曲线 d 表示

$\delta(\text{CH}_3\text{COOCH}_3)$ 随投料比的变化。投料比 x 代表

$\frac{n(\text{CO})}{n(\text{CH}_3\text{OH})}$, 故 A 错误。曲线 c 表示 $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$

的分布分数随投料比的变化, 故 B 错误。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

$\delta(\text{CH}_3\text{COOH})$, 且 $T_2 > T_1$, 温度越高

$\delta(\text{CH}_3\text{COOH})$ 越大, 说明温度升高主反应的平衡

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 $\delta(\text{CH}_3\text{COOCH}_3)$, 且

$T_2 > T_1$, 温度越高 $\delta(\text{CH}_3\text{COOCH}_3)$ 越小, 说明

温度升高副反应的平衡逆向移动, $\Delta H_2 < 0$, 故 C 错

误。L、M、N 三点对应的副反应 $\Delta H_2 < 0$, 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。

7. 乙烯是合成食品外包装材料聚乙烯的单体, 可以由丁烷裂解制备。

主反应:



副反应:



回答下列问题:

(1) 化学上, 将稳定单质的能量定为 0, 生成稳定化合物时释放或吸收的能量叫生成热, 生成热可表示该化合物的相对能量。下表所示为 25°C 、 101 kPa

下几种有机物的生成热。

物质	甲烷	乙烷	乙烯	丙烯	正丁烷	异丁烷
生成热/ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	-75	-85	52	20	-125	-132

①表格中的物质,最稳定的是_____ (填结构简式)。

②上述反应中, $\Delta H_1 =$ _____ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(2)一定温度下,在恒容密闭容器中投入一定量正丁烷发生反应生成乙烯。下列情况表明该反应达到平衡状态的是_____ (填字母序号,下同)。

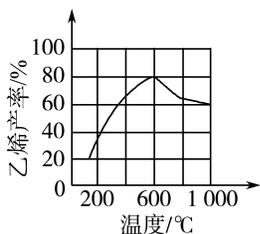
A. 气体密度保持不变

B. $\frac{c(\text{C}_2\text{H}_4) \cdot c(\text{C}_2\text{H}_6)}{c(\text{C}_4\text{H}_{10})}$ 保持不变

C. 反应热不变

D. 正丁烷分解速率和乙烷消耗速率相等

(3)向密闭容器中充入正丁烷,在一定条件(浓度、催化剂及压强等)下发生反应,测得乙烯产率与温度关系如图所示。温度高于 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 时,随着温度升高,乙烯产率降低,可能的原因是_____。



A. 平衡常数降低

B. 活化能降低

C. 催化剂活性降低

D. 副产物增多

(4)在一定温度下,向 1 L 恒容密闭容器中充入 2 mol 正丁烷,反应生成乙烯和乙烷,经过 10 min 达到平衡状态,测得平衡时气体压强是原来的 1.75 倍。

① $0\sim 10\text{ min}$ 内乙烷的生成速率 $v(\text{C}_2\text{H}_6)$ 为 _____ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

②上述条件下,正丁烷的平衡转化率为 _____; 该反应的平衡常数 K 为 _____。

解析: (1)①物质的能量越低越稳定,即由稳定单质生成稳定化合物时释放的能量越大越稳定,由图表可知异丁烷的生成热最低,即生成异丁烷时释放能量最大,异丁烷能量最低,最稳定,异丁烷的结构简

式为 $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_3$ 。②该反应的焓变 = 生成物的生成热 - 反应物的生成热,所以该反应的焓变 = $(52 - 85 + 125)\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = +92\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。(2)

反应前后气体总质量不变、容器体积不变,所以密度始终不变,不能根据密度判断平衡状态,A项错误;

$\frac{c(\text{C}_2\text{H}_4) \cdot c(\text{C}_2\text{H}_6)}{c(\text{C}_4\text{H}_{10})}$ 保持不变时,各物质的物

质的量浓度不变,说明达到平衡状态,B项正确;反应热与化学计量数成正比,与是否达到平衡状态无关,C项错误;正丁烷分解速率和乙烷消耗速率相等,正、逆反应速率相等,反应达到平衡状态,D项正确。

(3)催化剂活性受温度影响,有机化学反应中副反应较多,随着温度升高,乙烯产率降低,可能的原因是催化剂活性降低,副产物增多,选项 C 和 D 符合题意。(4)恒温恒容条件下,气体的压强之比等于其物质的量之比,经过 10 min 达到平衡状态,测得平衡时气体压强是原来的 1.75 倍,说明平衡后气体总物质的量是原来的 1.75 倍,混合气体物质的量 = $2\text{ mol} \times 1.75 = 3.5\text{ mol}$,增加的气体的物质的量相当于生成的 $n(\text{C}_2\text{H}_4) = n(\text{C}_2\text{H}_6) = (3.5 - 2)\text{ mol} = 1.5\text{ mol}$,剩余的 $n(\text{C}_4\text{H}_{10}) = (2 - 1.5)\text{ mol} = 0.5\text{ mol}$,平衡时 $c(\text{C}_2\text{H}_4) = c(\text{C}_2\text{H}_6) = \frac{1.5\text{ mol}}{1\text{ L}}$

$= 1.5\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{C}_4\text{H}_{10}) = \frac{0.5\text{ mol}}{1\text{ L}} = 0.5\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。① $0\sim 10\text{ min}$ 内乙烷的生成速率 $v(\text{C}_2\text{H}_6) = \frac{\Delta c}{\Delta t} = \frac{1.5}{10}\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1} = 0.15\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ 。②根据分析可知转化的正丁烷为 1.5 mol ,故其转化率为 $\frac{1.5\text{ mol}}{2\text{ mol}} \times 100\% = 75\%$;该反应的平衡常数 $K = \frac{c(\text{C}_2\text{H}_4) \cdot c(\text{C}_2\text{H}_6)}{c(\text{C}_4\text{H}_{10})} = \frac{1.5 \times 1.5}{0.5} = 4.5$ 。

答案: (1)① $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_3$ ② $+92$ (2) BD (3) CD (4)① 0.15 ② 75% 4.5

第三节 化学反应的方向

学习任务目标

1. 了解物质变化过程的自发性,通过有序和无序的对比,了解熵和熵变的概念。知道化学反应的方向与反应的焓变和熵变有关。
2. 理解焓变、熵变与反应方向的关系,构建综合运用焓变、熵变判断化学反应进行方向的思维方法模型。
3. 根据三个判据的发展过程,体会事物发展变化常受多种因素的制约。理解化学的曲折发展历程,培养思维的批判性和严谨性。

问题式预习

一、自发反应

1. 自发反应:在给定的条件下,可以自发进行到显著程度的化学反应。

2. 自发反应与焓变的关系

大多数放热反应是可以自发进行的,而事实表明,有些吸热反应也可以自发进行,所以不能只根据放热或者吸热来判断化学反应的方向。

二、熵变

1. 熵:描述体系混乱程度的物理量,其符号为 S 。熵值越大,体系的混乱度越大。

2. 影响熵值大小的因素

(1) 对同一种物质,熵值大小为 $S(\text{g}) \geq S(\text{l}) \geq S(\text{s})$ 。

(2) 物质的量越大,分子数越多,熵值越大。

(3) 有些自发进行的化学反应都是熵增的过程,即 $\Delta S \geq 0$,有些熵减的过程也能自发进行。不能只根据熵变来判断化学反应进行的方向。

三、复合判据

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \begin{cases} < 0 \text{ 时, 反应能自发进行} \\ = 0 \text{ 时, 反应处于平衡状态} \\ > 0 \text{ 时, 反应不能自发进行} \end{cases}$$

任务型课堂

任务 判断化学反应方向的依据

[探究活动]

汽车尾气中的主要污染物是一氧化氮和一氧化碳,它们是现代化城市中的主要大气污染物。

为了减轻大气污染,人们提出通过以下反应来处理汽车尾气: $2\text{NO}(\text{g}) + 2\text{CO}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2(\text{g}) + 2\text{CO}_2(\text{g})$ 。

活动 1 查阅资料可知上述反应的 $\Delta H = -746.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 $\Delta S = -197.5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。试分析该反应室温(298 K)下能否自发进行?

提示:该反应室温时, $\Delta G = \Delta H - T\Delta S \approx -687.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} < 0$,能自发进行。

活动 2 汽车尾气处理装置中都使用了催化剂,分析催化剂的作用是什么?

提示:增大反应速率。

[评价活动]

1. 下列说法正确的是 ()
 - A. 常温下反应 $\text{C}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{CO}(\text{g})$ 不能正向自发进行,则该反应的 $\Delta H < 0$
 - B. 反应 $2\text{Mg}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{C}(\text{s}) + 2\text{MgO}(\text{s})$ 能

正向自发进行,则该反应的 $\Delta H < 0$

C. $\text{P}_4(\text{s}) + 3\text{NaOH}(\text{aq}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons 3\text{NaH}_2\text{PO}_2(\text{aq}) + \text{PH}_3(\text{g})$ $\Delta H > 0$,该反应常温下能正向自发进行,则 $\Delta S < 0$

D. 反应 $\text{SiO}_2(\text{s}) + 3\text{C}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{SiC}(\text{s}) + 2\text{CO}(\text{g})$ 室温下不能正向自发进行,则该反应的 $\Delta H < 0$

B 解析: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$ 时,反应自发进行。

$\text{C}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{CO}(\text{g})$ 为熵增反应,若常温下反应不能正向自发进行,则该反应的 $\Delta H > 0$,A 错误;反应 $2\text{Mg}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{C}(\text{s}) + 2\text{MgO}(\text{s})$ 为熵减反应,若能正向自发进行,则反应的 $\Delta H < 0$,B 正确;反应 $\Delta H > 0$ 且反应常温下能正向自发进行,则为熵增反应, $\Delta S > 0$,C 错误;反应 $\text{SiO}_2(\text{s}) + 3\text{C}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{SiC}(\text{s}) + 2\text{CO}(\text{g})$ 为熵增反应,若室温下不能正向自发进行,则该反应的焓变 $\Delta H > 0$,D 错误。

2. 下列有关说法正确的是 ()
 - A. $2\text{CaCO}_3(\text{s}) + 2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{CaSO}_4(\text{s}) + 2\text{CO}_2(\text{g})$ 在低温下能自发进行,则该反应的 $\Delta H > 0$

B. $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{g}) + \text{HCl}(\text{g})$ 在室温下不能自发进行, 则该反应的 $\Delta H < 0$

C. 若 $\Delta H > 0, \Delta S < 0$, 化学反应在任何温度下都不能自发进行

D. 加入合适的催化剂能降低反应活化能, 从而改变反应的焓变

C 解析: 对于反应 $2\text{CaCO}_3(\text{s}) + 2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{CaSO}_4(\text{s}) + 2\text{CO}_2(\text{g})$, 气体物质的量减小, $\Delta S < 0$, 在低温下能自发进行, 所以该反应的 $\Delta H < 0$, 故 A 错误; 反应 $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{g}) + \text{HCl}(\text{g})$ 的气体物质的量增加, 所以 $\Delta S > 0$, 该反应在室温下不能自发进行, 说明 $\Delta H > 0$, 故 B 错误; 若 $\Delta H > 0, \Delta S < 0, \Delta H - T\Delta S$ 任何温度下都大于 0, 所以化学反应在任何温度下都不能自发进行, 故 C 正确; 加入合适的催化剂能降低反应活化能, 不能改变反应的焓变, 故 D 错误。

3. 下列说法不正确的是 ()

A. 反应 $2\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s}) + \text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{BaCl}_2(\text{s}) + 2\text{NH}_3(\text{g}) + 10\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 是一个显著吸热的反应, 但在常温下就能自发进行, 其原因是该反应的 $\Delta S > 0$

B. 已知: $\text{NH}_3(\text{g}) + \text{HCl}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{Cl}(\text{s}) \quad \Delta H < 0$, 则该反应在低温下自发进行, 高温下不能自发进行

C. 反应 $2\text{K}(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons 2\text{K}^+(\text{aq}) + 2\text{OH}^-(\text{aq}) + \text{H}_2(\text{g})$ 在高温、低温下都能自发进行

D. 非自发反应就是不可能发生的反应, 自发反应就

是能较快进行的反应

D 解析: 反应中固体生成气体, $\Delta S > 0$, 在常温下能自发进行, $\Delta H - T \cdot \Delta S < 0$, 故 A 正确; 反应中气体生成固体, $\Delta S < 0$, 在低温下, $\Delta H - T \cdot \Delta S < 0$, 反应可自发进行, 当温度较高时, $\Delta H - T \cdot \Delta S > 0$, 不能自发进行, 故 B 正确; 反应放热, $\Delta H < 0$, 生成气体, $\Delta S > 0$, 在高温、低温下都满足 $\Delta H - T \cdot \Delta S < 0$, 反应能自发进行, 故 C 正确; 反应能否自发进行与反应的速率大小无关, 有些反应能自发进行, 但反应速率很小, 如金属的腐蚀, 故 D 错误。

任务总结

温度、焓变、熵变对反应自发性的影响

		ΔS	
		$\Delta H < 0, \Delta S > 0$	$\Delta H > 0, \Delta S > 0$
ΔH	任何温度下反应都能自发进行	高温下反应能自发进行	
	$\Delta H < 0, \Delta S < 0$	$\Delta H > 0, \Delta S < 0$	
	低温下反应能自发进行	任何温度下反应都不能自发进行	

► 提质归纳

化学 反应 的 方 向	自发过程和自发反应: 不借助外力	
	化学反 应方 向 的 判 断	焓判据: 放热有利于反应进行
		熵判据: 熵增(混乱度增大)有利于反应进行
		复合判据: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$ 有利于反应进行

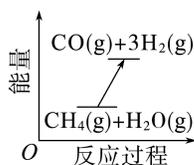
课后素养评价(八)

A组 学习·理解

知识点 1 自发过程与自发反应

1. 关于如图所示的反应, 下列说法正确的是 ()

- A. $\Delta H > 0, \Delta S > 0$
 B. $\Delta H > 0, \Delta S < 0$
 C. $\Delta H < 0, \Delta S < 0$
 D. $\Delta H < 0, \Delta S > 0$



A 解析: 该反应的生成物总能量高于反应物总能量, 为吸热反应, 焓变大于零; 该反应为气体分子数增加的反应, 为熵增反应, A 正确。

知识点 2 反应自发性的判断

2. 下列反应过程中, $\Delta H > 0$ 且 $\Delta S > 0$ 的是 ()

A. $\text{NH}_3(\text{g}) + \text{HCl}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$

B. $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$

C. $4\text{Al}(\text{s}) + 3\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$

D. $\text{HCl}(\text{aq}) + \text{NaOH}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{NaCl}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$

B 解析: A、C 是熵减的放热反应, D 是放热反应, 只有 B 是熵增的吸热反应。

3. 下列说法正确的是 ()

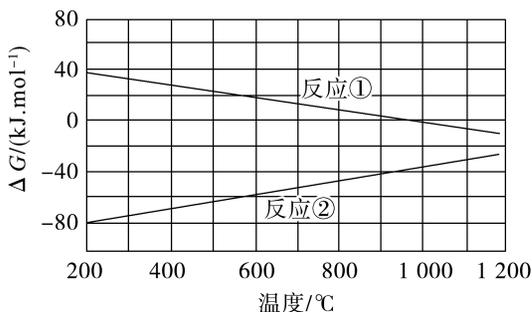
- A. 所有自发进行的化学反应都是放热反应
 B. 相同物质的量的同一物质的固、液、气三种状态的熵值逐渐减小
 C. $\Delta H < 0, \Delta S > 0$ 的反应可自发进行
 D. 在其他条件不变的情况下, 使用催化剂可以改变化学反应进行的方向

C 解析:自发进行的化学反应有的是放热反应,有的是吸热反应,A项错误;相同物质的量的同一物质的固、液、气三种状态的熵值逐渐增大,B项错误; $\Delta H < 0$ 、 $\Delta S > 0$ 的反应,由于 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

< 0 ,所以可自发进行,C项正确;在其他条件不变的情况下,使用催化剂可以改变化学反应速率,但是不能改变反应进行的方向,D项错误。

B组 应用·实践

4. 已知 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ 。已知两个反应的 ΔG 与温度的关系如图所示。下列说法不正确的是 ()
已知: ΔH 和 ΔS 随温度变化很小。



- A. 反应①的 $\Delta S > 0$
B. 反应②在 600 °C 时能自发进行
C. 在一定温度范围内,反应①②均能自发进行
D. 反应②的 $\Delta H > 0$

D 解析: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$,反应能自发进行,由图知,反应①在高温下能自发进行,则反应为熵增反应,即 $\Delta S > 0$,A 正确;反应②在 600 °C 时 $\Delta G < 0$,能自发进行,B 正确;在一定温度范围内,反应①②的 ΔG 均存在小于 0 的情况,故均能自发进行,C 正确;反应②在低温下能自发进行,则 $\Delta H < 0$, $\Delta S < 0$,D 错误。

5. 已知甲烷隔绝空气在不同温度下有可能发生如下两个裂解反应:① $\text{CH}_4(\text{g}) = \text{C}(\text{s}) + 2\text{H}_2(\text{g})$,
② $2\text{CH}_4(\text{g}) = \text{C}_2\text{H}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g})$ 。某学生为了得到用天然气制取炭黑的允许温度范围和最佳温度,在图书馆查到如下热力学数据(298 K):
反应①的 $\Delta H = +74.848 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta S = +80.674 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$;

反应②的 $\Delta H = +376.426 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta S = +220.211 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

已知焓变和熵变随温度变化很小。

(1) 反应①属于 _____ (填“高温”或“低温”)自发反应。

(2) 反应①能否自发进行是由 _____ (填“焓变”或“熵变”)决定的。

(3) 计算制取炭黑的允许温度范围: _____。

(4) 为了提高甲烷的炭化程度,你认为下面四个温度中最合适的是 _____ (填字母序号)。

A. 905.2 K B. 927 K

C. 1 273 K D. 2 000 K

解析:(1) 由于用天然气制取炭黑的反应是一个吸热、熵增的反应,只有在高温下才会有 $\Delta H - T\Delta S < 0$,所以反应①在高温时能自发进行。(2) 因为反应①吸热,不利于反应的自发进行,而熵增有利于反应的自发进行,所以反应①能否自发进行由熵变决定。(3) 天然气裂解为炭黑时, $\Delta H - T\Delta S = 74.848 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 80.674 \times 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times T < 0$,解得 $T > 927.8 \text{ K}$,即天然气裂解为炭黑的最低温度为 927.8 K。天然气裂解为乙炔时, $\Delta H - T\Delta S = 376.426 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 220.211 \times 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times T < 0$,解得 $T > 1 709.4 \text{ K}$,即温度高于 1 709.4 K 时,天然气会自发裂解为乙炔和氢气,所以要制取炭黑,温度需控制在 927.8~1 709.4 K。

答案:(1) 高温 (2) 熵变 (3) 927.8~1 709.4 K

(4) C

第四节 化学反应的调控

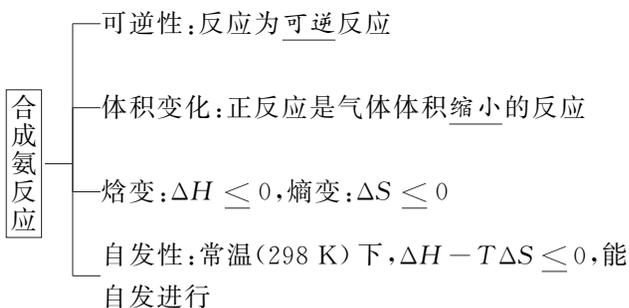
学习任务目标

- 1.能运用浓度、压强、温度和催化剂对化学反应速率、化学平衡的影响规律,能讨论化学反应条件的选择和优化。
- 2.能从限度、速率等角度对化学反应和化工生产条件进行综合分析。
- 3.通过反应条件的选择和优化,养成多角度综合调控化学反应速率的习惯,形成绿色化学的观念。

问题式预习

一、合成氨反应的原理分析

合成氨反应: $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$ 。已知 298 K 时: $\Delta H = -92.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta S = -198.2 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。



二、工业合成氨的适宜条件

1. 压强

(1)原理分析和对实验数据的分析均表明,合成氨时压强越大越好,但是,压强越大,对材料的强度和设备的制造要求就越高,需要的动力也越大,这将会大大增加生产投资,并可能降低综合经济效益。

(2)目前,我国的合成氨厂一般采用的压强为 10 MPa~30 MPa。

2. 温度

(1)根据平衡移动原理,合成氨应该采用低温(填“低温”或“高温”)以提高平衡转化率。温度降低,化学反应速率减小,达到平衡所需时间变长,经济效益下降。

(2)在合成氨实际生产中,一般采用的温度为 400~500 °C。

3. 催化剂

(1)通常采用加入催化剂的方法,改变反应历程,降低反应的活化能,使反应物在较低温度时能较快地发生反应。

(2)合成氨工业中普遍使用铁触媒为催化剂,在 500 °C 左右时活性最大。为了防止混有的杂质使催化剂“中毒”,原料气必须经过净化。

4. 浓度

(1)采取迅速冷却的方法,使气态氨变成液氨后及时从平衡混合物中分离出去,以促使平衡向生成氨的方向移动。

(2)将分离出 NH_3 后的原料气进行循环利用,并及时补充 N_2 和 H_2 ,使反应物保持一定的浓度以利于合成氨反应。

三、化学反应的调控

1. 影响化学反应进行的因素

(1)内因:参加反应的物质组成、结构和性质等本身因素。

(2)外因:有温度、压强、浓度、催化剂等外界条件。

2. 化学反应的调控

(1)化学反应的调控,就是通过改变反应条件使一个可能发生的反应按照某一方向进行。

(2)在实际生产中常常要结合设备条件、安全操作、经济成本等情况,综合考虑影响化学反应速率和化学平衡的因素,寻找一个适宜的生产条件。

(3)要根据环境保护及社会效益等方面的规定和要求作出分析,权衡利弊,才能实施生产。

任务型课堂

任务 工业上选择适宜生产条件的原则

[探究活动]

人们发现氨以后一直在研究如何利用化学方法

由氮气和氢气合成氨,但直到 1913 年才实现了合成氨的工业化生产,经过研究人员的努力,几十年后建造了日产氨 1 000 吨的大型装置。

活动 1 实验研究表明,在特定条件下,合成氨反应的速率与参与反应的物质的浓度的关系式为 $v = kc(N_2)c^{1.5}(H_2)c^{-1}(NH_3)$ (k 为速率常数,只与温度有关),请你根据该关系式分析,各物质的浓度对反应速率有哪些影响?可以采取哪些措施来提高反应速率?

提示:由合成氨反应的化学反应速率公式可知,在一定温度、压强下,化学反应速率与反应物浓度 [$c(N_2)$ 或 $c^{1.5}(H_2)$] 成正比关系,与生成物浓度 [$c(NH_3)$] 成反比关系。因此,在一定温度、压强下,可采取增大反应物浓度、减小生成物浓度来提高化学反应速率。另外还可采取升高温度,使用合适的催化剂降低反应活化能来提高反应速率。

活动 2 已知: $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$
 $\Delta H(298\text{ K}) = -92.2\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $K = 6.6 \times 10^5$ 。

(1)从平衡常数来看,反应的限度已经很大了,为什么仍需要使用催化剂?

提示:为了增大化学反应速率,提高单位时间内 NH_3 的产量。

(2)请分析实际工业生产中采取 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 左右的温度的原因。

提示:在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 左右的温度时,催化剂的活性最大。

[评价活动]

1.合成氨工业的原料气中含有少量 CO , CO 会使催化剂失去催化能力(催化剂中毒),因此,在进入合成塔前必须将其除去。一般用醋酸二氨合铜溶液来吸收原料气中的 CO ,其反应为 $Cu(NH_3)_2Ac + CO + NH_3 \rightleftharpoons [Cu(NH_3)_3CO]Ac$ (正反应为放热反应)。

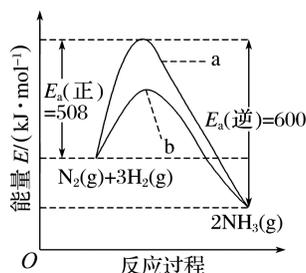
(1)醋酸二氨合铜吸收 CO 的适宜生产条件是 _____。

(2)吸收 CO 后的醋酸二氨合铜溶液经过处理后可再生,恢复其吸收 CO 的能力以供循环使用,醋酸二氨合铜溶液再生的适宜生产条件是 _____。

解析:(1)醋酸二氨合铜吸收 CO 反应为气体体积减小的放热反应,降低温度或增大压强平衡向吸收 CO 的方向移动,故应采用低温、高压作为生产条件。(2)放出 CO 的反应正好和吸收 CO 的反应相反,应采用高温、低压作为生产条件。

答案:(1)低温、高压 (2)高温、低压

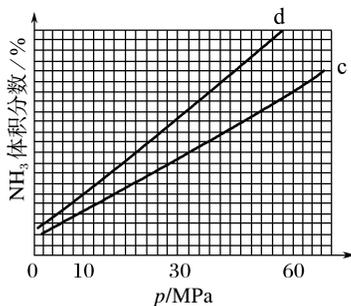
2.如图表示 298.15 K 时, N_2 、 H_2 与 NH_3 的平均能量与合成氨反应活化能的曲线图,据图回答下列问题:



(1)若反应中生成 2 mol 氨,则反应 _____ (填“吸收”或“放出”) _____ kJ 热量。

(2)图中曲线 _____ (填“a”或“b”)表示加入铁触媒的能量变化曲线,铁触媒能增大反应速率的原理是 _____。

(3)合成氨反应中平衡混合物中氨气的体积分数与压强、温度的关系如下图所示。若曲线 c 对应的温度为 $500\text{ }^\circ\text{C}$,则曲线 d 对应的温度可能是 _____ (填字母序号)。



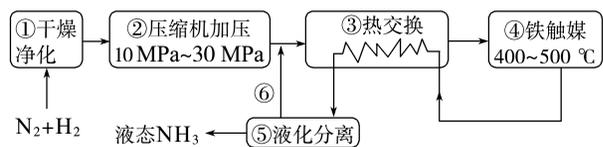
- A. $600\text{ }^\circ\text{C}$ B. $550\text{ }^\circ\text{C}$
 C. $500\text{ }^\circ\text{C}$ D. $450\text{ }^\circ\text{C}$

解析:(1)由图中能量状态可知 $1\text{ mol } N_2$ 与 $3\text{ mol } H_2$ 具有的总能量高于 $2NH_3$ 所具有的能量,故该反应为放热反应,并且反应 $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$,每生成 $2\text{ mol } NH_3$ 放出热量 $(600 - 508)\text{ kJ} = 92\text{ kJ}$ 。(2)合成氨反应中,加入铁触媒后,由于改变了反应历程,使反应的活化能降低,从而增大了反应速率,故曲线 b 代表加催化剂后的能量变化曲线。(3)对于合成氨反应,当其他条件不变时,升高温度,平衡向逆反应方向移动,平衡混合物中 NH_3 的体积分数降低。图像中,当压强不变时,曲线 d 对应的温度下平衡混合物中 NH_3 的体积分数大于曲线 c 对应的 NH_3 的体积分数,所以曲线 d 对应的温度低于曲线 c 对应的温度。

答案:(1)放热 92 (2)b 改变了反应的历程,降低了合成氨反应的活化能 (3)D

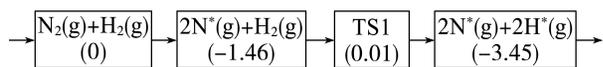
3.氮及其化合物在科研及生产中均有重要应用。

(1)下图所示为工业合成氨的流程图:



图中采取的措施可提高原料转化率的是 _____ (填序号)。

(2) 该反应在 LaCoSi 的催化作用下的化学吸附及初步表面反应历程如下所示:

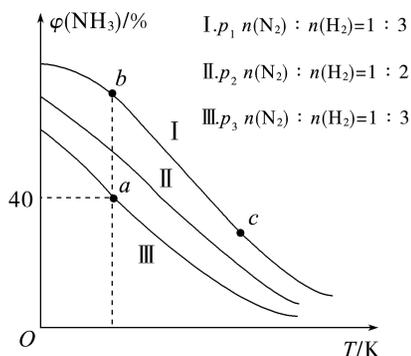


注:方框内包含粒子的种类及数目、粒子的相对总能量(单位:eV),TS表示过渡态,*表示吸附态。

① 写出 N₂ 参与化学吸附的化学方程式: _____。

② 以上历程需克服的最大能垒为 _____ eV。

(3) 热力学研究表明,合成氨反应 $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$ 在不同压强(p)和氮氢比 [$n(\text{N}_2) : n(\text{H}_2)$]下,平衡体系中氨的体积分数 [$\varphi(\text{NH}_3)$] 随温度(T)的变化曲线如图所示。



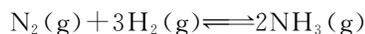
① p_2 _____ (填“>”“<”或“=”,下同) p_3 ; a 点对应的转化率: $\alpha(\text{N}_2)$ _____ $\alpha(\text{H}_2)$ 。

② c 点对应的 $\varphi_c(\text{NH}_3)$ 小于 a 点对应的 $\varphi_a(\text{NH}_3)$, 原因是 _____。

③ a 点对应的压强平衡常数计算式: $K_p =$ _____ (用体系中各气体的分压来表示,分压=总压×物质的量分数)。

解析: (1) 合成氨反应中加压、分离生成物等可以提升原料转化率。(2) ① 由反应历程可知, N₂ 参加化学吸附的化学方程式为 $\text{N}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{N}^* + \text{H}_2(\text{g})$ 。② 由反应历程可知, 以上历程需克服最大能垒的过程为吸热过程, $2\text{N}^*(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{TS1}$, 最大能垒为 $1.46 \text{ eV} + 0.01 \text{ eV} = 1.47 \text{ eV}$ 。(3) ① 由图像可知, 同一温度下, II 的投料比 $n(\text{N}_2) : n(\text{H}_2)$ 为 1 : 2, 其等效于在 III 的投料比的基础上, 减小 H₂ 的浓度, 平衡逆向移动, NH₃ 的体积分数应该减小, 可实际上 II 对应 NH₃ 的体积分数大于 III,

说明压强: $p_2 > p_3$, 因为压强增大, 平衡正向移动, NH₃ 的体积分数增大; a 点时, 投料比为 $n(\text{N}_2) : n(\text{H}_2) = 1 : 3$, 则对应 N₂ 和 H₂ 的转化率相等。② 合成氨反应是一个气体分子数减小的放热反应, 与 a 点反应相比, c 点反应的温度高、压强大, 温度对 $\varphi(\text{NH}_3)$ 的影响起到主导作用, 从而导致 c 点对应 $\varphi_c(\text{NH}_3)$ 小于 a 点对应 $\varphi_a(\text{NH}_3)$ 。③ a 点时, 设 N₂ 的转化量为 $x \text{ mol}$, 则:



起始/mol	1	3	0
变化/mol	x	$3x$	$2x$
平衡/mol	$1-x$	$3-3x$	$2x$

$$\varphi(\text{NH}_3) = \frac{2x}{1-x+3-3x+2x} \times 100\% = 40\%, x = \frac{4}{7}$$

达到平衡时 N₂ 的物质的量分数为 $\frac{1-\frac{4}{7}}{4-2 \times \frac{4}{7}} = \frac{3}{20}$, 同

理可得 H₂ 和 NH₃ 的物质的量分数分别为 $\frac{9}{20}$ 、 $\frac{2}{5}$, 则 a

$$\text{点对应的压强平衡常数 } K_p = \frac{\left(\frac{2}{5}p_3\right)^2}{\frac{3}{20}p_3 \times \left(\frac{9}{20}p_3\right)^3}$$

答案: (1) ②⑤ (2) ① $\text{N}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{N}^*$ [或 $\text{N}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{N}^* + \text{H}_2(\text{g})$] ② 1.47

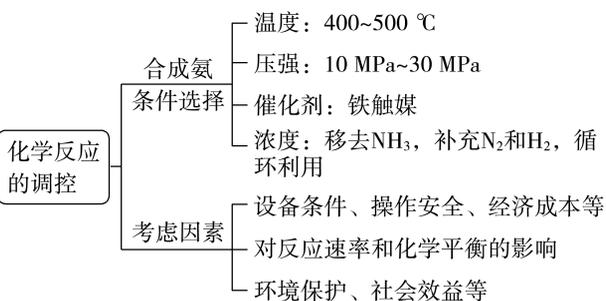
(3) ① > ② 合成氨反应是气体分子数减少的放热反应, 减压或升温, 平衡逆向移动, $\varphi(\text{NH}_3)$ 减小。与 a 点反应相比, c 点反应的温度高、压强大, 温度对

$$\varphi(\text{NH}_3) \text{ 的影响起主导作用 } \textcircled{3} \frac{\left(\frac{2p_3}{5}\right)^2}{\frac{3p_3}{20} \times \left(\frac{9p_3}{20}\right)^3}$$

任务总结

工业生产中, 应从反应限度和反应速率两个角度选择生产的适宜条件, 既要考虑尽量增大反应物的转化率, 充分利用原料, 又要选择较大的反应速率, 提高单位时间内的产量, 同时还要考虑设备的要求和技术条件。

► 提质归纳



课后素养评价(九)

A组 学习·理解

知识点1 合成氨条件的选择

1. 下列有关合成氨工业的叙述中,可用勒夏特列原理来解释的是 ()

- A. 使用铁触媒有利于合成氨
B. 高压比常压条件更有利于合成氨的反应
C. 500 °C左右比室温更有利于合成氨的反应
D. 合成氨时采用循环操作,可提高原料的利用率

B 解析: 催化剂不影响平衡移动;合成氨采用 500 °C 是综合考虑反应速率、转化率及催化剂的活性温度;合成氨采用循环操作与平衡移动无关。

知识点2 工业生产适宜条件的选择

2. 据报道,在 300 °C、70 MPa 下由二氧化碳和氢气合成乙醇已成为现实: $2\text{CO}_2(\text{g}) + 6\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}(\text{g}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 。

下列叙述错误的是 ()

- A. 使用 Cu-Zn-Fe 催化剂可大大提高生产效率
B. 反应需在 300 °C 下进行可推测该反应是吸热反应
C. 充入大量 CO_2 气体可提高 H_2 的转化率
D. 从平衡混合气体中分离出 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 和 H_2O 可提高 CO_2 和 H_2 的利用率

B 解析: B 项,加热可以增大化学反应速率,放热反应也可能在加热条件下进行,故不正确。

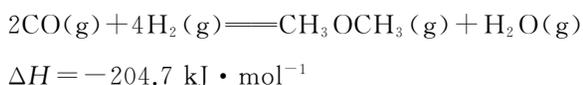
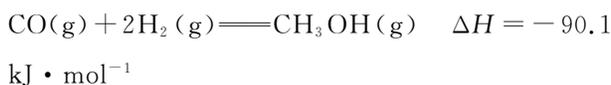
B组 应用·实践

3. 已知催化剂和反应条件与反应物的转化率和产物的选择性高度相关。控制相同投料比和相同反应时间,得到下列四组实验数据,则用 CO_2 生产甲醇的最优条件为 ()

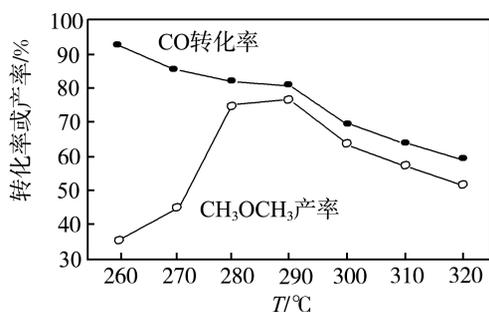
实验编号	温度/K	催化剂	CO_2 的转化率/%	甲醇的选择性/%
A	543	Cu/ZnO 纳米棒	12.3	42.3
B	543	Cu/ZnO 纳米片	11.9	72.7
C	553	Cu/ZnO 纳米棒	15.3	39.1
D	553	Cu/ZnO 纳米片	12.0	70.6

B 解析: 分别对比 A、B 和 C、D 实验,使用 Cu/ZnO 纳米片催化剂,甲醇的选择性高,对比 B、D 实验,温度升高, CO_2 的转化率升高,但甲醇的选择性降低。

4. 在一定条件下,合成气发生如下两个主要反应:



仅根据下图所示。选择该条件下制取甲醇的最佳温度为_____。



解析: 由图可知,升高温度, CH_3OCH_3 的产率增大,即副反应的反应程度增大,则主反应的反应程度降低,甲醇的产率降低。所以应该选择相对较低的温度制取甲醇,制取甲醇的最佳温度为 260 °C 或低于 260 °C。

答案: 260 °C (或低于 260 °C)

迁 · 移 · 应 · 用

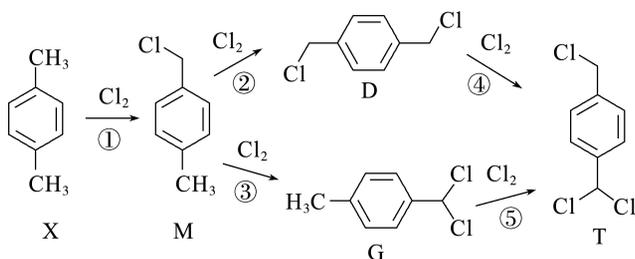
学习目标

1. 通过对二甲苯浅度氯化时的化学反应, 掌握速率方程和速率常数的应用。
2. 利用甲醇制备的有关化学反应, 熟练掌握化学平衡常数的表达式与应用方法。
3. 学会正确选择工业生产的条件。

活动一 速率方程与速率常数

任务探究

化合物 D 是有机合成中的重要中间体, 可由对二甲苯(X)的氯化反应合成。对二甲苯浅度氯化时的反应过程如下图所示:



以上各反应的速率方程均可表示为 $v = kc(A) \cdot c(B)$, 其中 $c(A)$ 、 $c(B)$ 分别为各反应中对应反应物的浓度, k 为速率常数 ($k_1 \sim k_5$ 分别对应反应①~⑤)。某温度下, 反应器中加入一定量的 X, 保持体系中氯气浓度恒定 (反应体系体积变化忽略不计), 测定不同时刻相关物质的浓度。已知该温度下, $k_1 : k_2 : k_3 : k_4 : k_5 = 100 : 21 : 7 : 4 : 23$ 。

探究思考

1. 30 min 时, $c(X) = 6.80 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 且 30~60 min, $v(X) = 0.042 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$, 反应进行到 60 min 时, X 的物质的量浓度为多少?

提示: $v(X) = \frac{\Delta c(X)}{\Delta t}$, 60 min 时, $c(X) = 6.80 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} - v(X) \cdot \Delta t = 6.80 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} - 0.042 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1} \times 30 \text{ min} = 5.54 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

2. 60 min 时, $c(D) = 0.099 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 若 0~60 min 产物 T 的含量可忽略不计, 则此时 G 的物质的量

浓度为多少? 60 min 后, 随 T 的含量增加, $\frac{c(D)}{c(G)}$ 如何变化?

提示: 0~60 min 产物 T 的含量可忽略不计, 说明在此阶段 D、G 的消耗量可忽略不计。D、G 均由 M

生成, 任意时刻两者的生成速率之比 $\frac{v(D)_{\text{生}}}{v(G)_{\text{生}}} =$

$$\frac{k_2 c(M) \cdot c(\text{Cl}_2)}{k_3 c(M) \cdot c(\text{Cl}_2)} = \frac{k_2}{k_3} = \frac{21}{7} = \frac{3}{1}$$

为 0, 任意时刻生成 D、G 的浓度之比等于其反应速

率之比, 因此 60 min 时 $c(G) = \frac{c(D)}{3} = 0.033 \text{ mol} \cdot$

L^{-1} 。60 min 后, D、G 开始生成 T, 两者的消耗速

率之比 $\frac{v(D)_{\text{耗}}}{v(G)_{\text{耗}}} = \frac{k_4 c(D) \cdot c(\text{Cl}_2)}{k_5 c(G) \cdot c(\text{Cl}_2)} = \frac{k_4 c(D)}{k_5 c(G)} =$

$\frac{4 \times 3}{23 \times 1} = \frac{12}{23}$ 。结合两者的生成速率知, D 生成得快

而消耗得慢, G 生成得慢而消耗得快, 因此 $\frac{c(D)}{c(G)}$ 会

增大。

学习总结

正、逆反应的速率常数与平衡常数的关系

对于基元反应 $aA(g) + bB(g) \rightleftharpoons cC(g) + dD(g)$,

$$v_{\text{正}} = k_{\text{正}} \cdot c^a(A) \cdot c^b(B), v_{\text{逆}} = k_{\text{逆}} \cdot c^c(C) \cdot c^d(D),$$

平衡常数 $K = \frac{c^c(C) \cdot c^d(D)}{c^a(A) \cdot c^b(B)} = \frac{k_{\text{正}} \cdot v_{\text{逆}}}{k_{\text{逆}} \cdot v_{\text{正}}}$, 反应达到平

衡时 $v_{\text{正}} = v_{\text{逆}}$, 故 $K = \frac{k_{\text{正}}}{k_{\text{逆}}}$ 。

活动二 化学平衡常数的应用

任务探究

工业上可利用 CO 或 CO₂ 来生产燃料甲醇。已知制备甲醇的有关化学反应以及在不同温度下的化学平衡常数如表所示：

化学反应	平衡常数	温度/℃	
		500	800
① 2H ₂ (g) + CO(g) ⇌ CH ₃ OH(g)	K ₁	2.5	0.15
② H ₂ (g) + CO ₂ (g) ⇌ H ₂ O(g) + CO(g)	K ₂	1.0	2.50
③ 3H ₂ (g) + CO ₂ (g) ⇌ CH ₃ OH(g) + H ₂ O(g)	K ₃		

探究思考

1. 据反应①与②可推导出 K₁、K₂ 与 K₃ 之间的关系, 则 K₃ 如何表达? (用 K₁、K₂ 表示)。

提示: (1) $K_1 = \frac{c(\text{CH}_3\text{OH})}{c^2(\text{H}_2) \cdot c(\text{CO})}$, $K_2 = \frac{c(\text{CO}) \cdot c(\text{H}_2\text{O})}{c(\text{H}_2) \cdot c(\text{CO}_2)}$, $K_3 = \frac{c(\text{H}_2\text{O}) \cdot c(\text{CH}_3\text{OH})}{c^3(\text{H}_2) \cdot c(\text{CO}_2)}$, 则 $K_3 = K_1 \cdot K_2$ 。

2. 反应③为吸热反应还是放热反应?

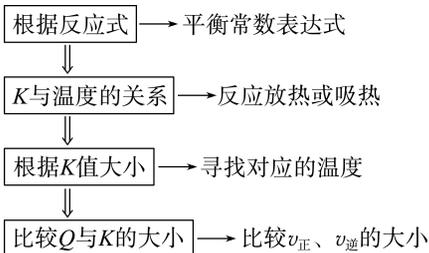
提示: 根据 $K_3 = K_1 \cdot K_2$, 500℃、800℃ 时, 反应③的平衡常数分别为 2.5、0.375; 升温, K 减小, 平衡左移, 正反应为放热反应。

3. 500℃ 时在某时刻测得反应③的体系中 H₂(g)、CO₂(g)、CH₃OH(g)、H₂O(g) 的浓度 (mol · L⁻¹) 分别为 0.8、0.1、0.3、0.15, 判断此时反应 v_正 和 v_逆 的大小关系。

提示: 500℃ 时, $K_3 = 2.5$, $Q = \frac{c(\text{CH}_3\text{OH}) \cdot c(\text{H}_2\text{O})}{c^3(\text{H}_2) \cdot c(\text{CO}_2)} = \frac{0.3 \times 0.15}{0.8^3 \times 0.1} \approx 0.88$, $Q < K_3$, 故反应正向进行, $v_{\text{正}} > v_{\text{逆}}$ 。

学习总结

化学平衡常数的表达式与应用方法



活动三 工业生产条件的选择

任务探究

硫酸工业中, 通过下列反应使 SO₂ 氧化成 SO₃:
 $2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{SO}_3(\text{g}) \quad \Delta H = -198 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (已知该反应的催化剂是 V₂O₅, 在 400~500℃ 时催化效果最好)。下表为不同温度和压强下 SO₂ 的转化率:

温度/℃	压强/Pa			
	1×10 ⁵	1×10 ⁶	5×10 ⁶	1×10 ⁷
450	97.5%	99.2%	99.6%	99.7%
550	85.6%	94.9%	97.7%	98.3%

探究思考

1. 根据化学理论和以上数据综合分析, 为了使二氧化硫尽可能转化为三氧化硫, 可控制的反应条件是什么?

提示: 常压、450℃、催化剂。

2. 在实际生产中, 选定 400~500℃ 作为反应温度, 其原因是什么?

提示: 在此温度下催化剂的活性最高。

3. 根据上表中的数据分析, 为什么制取 SO₃ 时不采用高压?

提示: 在常压下 SO₂ 的转化率就已经很高了 (97.5%), 若采用高压, 平衡能向右移动, 但效果并不明显, 且采用高压时会增大设备的成本。

4. 在生产中, 通入过量空气的目的是什么?

提示: 增大反应物 O₂ 的浓度, 提高 SO₂ 的转化率。

学习总结

选择工业生产条件的注意事项

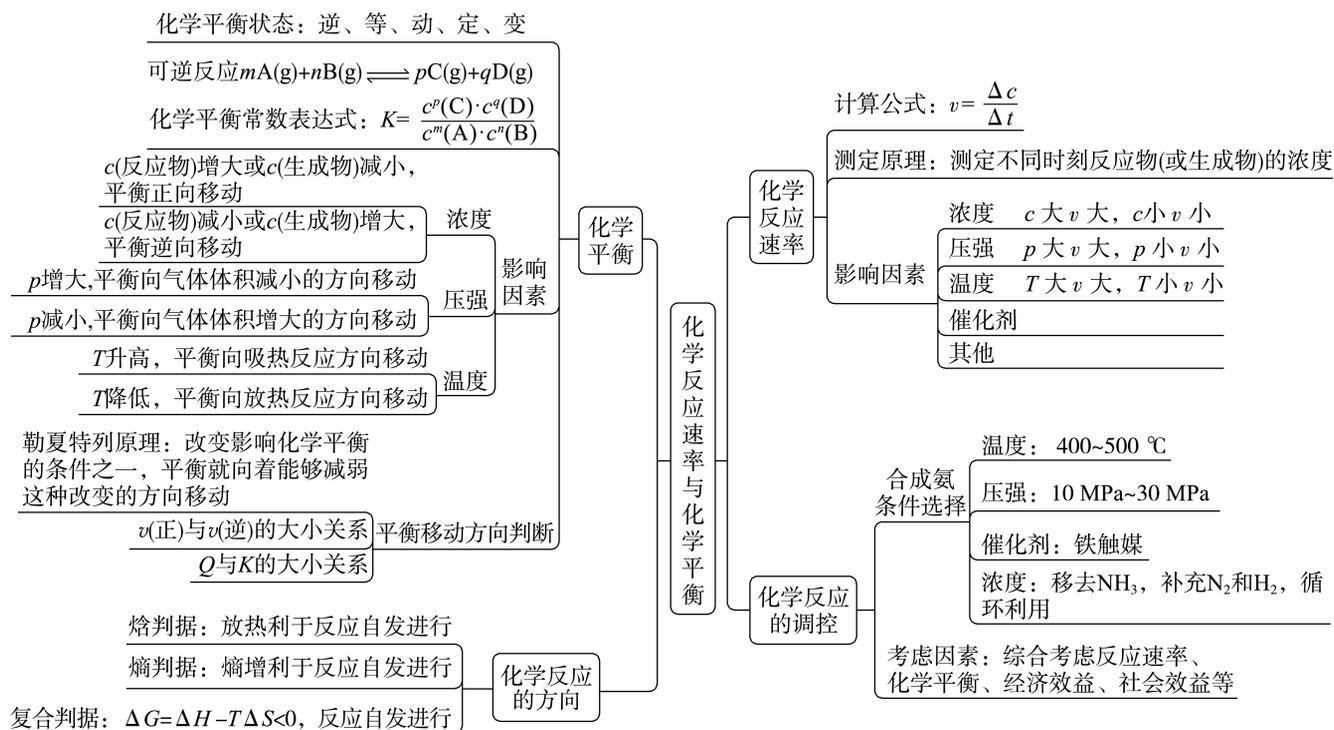
(1) 既要注意反应条件对反应影响的一致性, 又要注意反应条件对反应影响的矛盾性。

(2) 既要注意温度、催化剂对反应速率影响的一致性, 又要注意催化剂的活性对温度的限制。

(3) 既要注意理论上的需要, 又要注意实际操作上的可能性。

重 · 构 · 拓 · 展

多维体系构建



学科视野拓展

氧气、一氧化碳与血红蛋白

结合过程中平衡的移动

生命过程与化学平衡移动密切相关。例如，在人体利用氧气的过程中，血红蛋白与氧气的结合过程就涉及化学平衡的移动。人体中的血红蛋白分子(Hb)与氧气分子结合，形成氧合血红蛋白分子—— $\text{Hb}(\text{O}_2)$ ，这一过程可以表示为 $\text{Hb} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{Hb}(\text{O}_2)$

$$K = \frac{c[\text{Hb}(\text{O}_2)]}{c(\text{Hb}) \cdot c(\text{O}_2)}$$

当人吸入新鲜空气时，由于氧气浓度增大， $Q < K$ ，因此化学平衡正向移动，以保证人体获得充足的氧气，满足生命活动的需要。

煤气中的一氧化碳分子也能与血红蛋白分子结合，即 $\text{Hb} + \text{CO} \rightleftharpoons \text{Hb}(\text{CO})$ 。一氧化碳分子与血红蛋白分子结合的能力比氧气分子与血红蛋白分子结合的能力强。在正常情况下，空气中一氧化碳的浓度

很低，血液中与一氧化碳分子结合的血红蛋白分子极少。当空气中一氧化碳的浓度增大时，更多的 $\text{Hb}(\text{CO})$ 取代 $\text{Hb}(\text{O}_2)$ ，造成人体缺氧，严重时导致死亡。如果发现有人一氧化碳中毒，应马上切断一氧化碳源并将中毒者移至空气流通处，必要时应将其放入高压氧舱中，使氧气的浓度远大于一氧化碳的浓度。此时，由于一氧化碳的浓度低于平衡浓度($Q > K$)，因此一氧化碳分子结合 Hb 的反应的化学平衡左移， $\text{Hb}(\text{CO})$ 分解；而此时氧气的浓度大于平衡浓度($Q < K$)，氧气分子结合 Hb 的反应的化学平衡右移。这样，煤气中毒者就能获得充足的氧气，使中毒情况得到缓解。

[交流研讨] 根据对氧气、一氧化碳与血红蛋白分子结合过程中平衡移动的分析，总结化学平衡移动的规律。

单元测试卷(二)

(考查范围:第二章 时间:75分钟 分值:100分)

一、选择题:本题共 15 小题,每小题 3 分,共 45 分。
每小题只有一个选项符合题目要求。

1. 下列反应中,反应体系的焓增大且有电子转移的是

()

- A. 氧化钙与水的反应
B. 过氧化氢的分解反应
C. 金属钠和稀硫酸的反应
D. 碳单质与二氧化碳的反应

D 解析:氧化钙与水的反应($\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ca}(\text{OH})_2$)为放热反应,体系的焓减小,且该反应没有电子的转移,故 A 不符合题意;过氧化氢的分解反应($2\text{H}_2\text{O}_2 \xrightarrow{\text{催化剂}} 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \uparrow$)为放热反应,体系的焓减小,故 B 不符合题意;金属钠和稀硫酸的反应($2\text{Na} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2 \uparrow$)为放热反应,体系的焓减小,故 C 不符合题意;碳与二氧化碳的反应($\text{C} + \text{CO}_2 \xrightarrow{\text{高温}} 2\text{CO}$)为吸热反应,体系的焓增大,该反应是氧化还原反应,有电子的转移,故 D 符合题意。

2. 下列有关化学反应速率的说法正确的是 ()

- A. 反应 $2\text{A}(\text{g}) + \text{B}(\text{g}) \rightleftharpoons 3\text{C}(\text{g}) + 4\text{D}(\text{s})$, 若反应速率 $v(\text{A}) = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 则也可用产物 D 表示为 $v(\text{D}) = 12 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$
B. 锌和足量稀硫酸制备 H_2 的反应中,加入少量铜粉,产生 H_2 的速率增大, H_2 的总量不变
C. 对于有气体参加的反应,增大压强,活化分子百分数增加,反应速率增大,化学平衡发生移动
D. 对于可逆反应,升高温度,正逆反应速率均会增大,化学平衡常数变大

B 解析:D 为纯固体,不能用 D 表示反应速率,A 错误;锌和足量稀硫酸制备 H_2 的反应中,加入少量铜粉,形成 $\text{Zn}-\text{Cu}-\text{H}_2\text{SO}_4$ 原电池,产生 H_2 的速率增大,硫酸足量,决定 H_2 总量的为 Zn , Zn 的量没有改变,则 H_2 的总量不变,B 正确;对于有气体参加的反应增大压强,活化分子百分数不变,但单位体积内活化分子总数增加,反应速率增大,但平衡不一定移动,C 错误;对于可逆反应,升高温度,活化分子百分数增大,正逆反应速率均会增大,化学

平衡常数可能变大,也可能变小,D 错误。

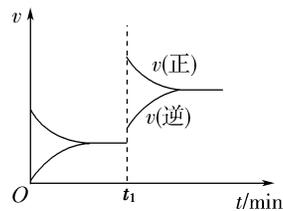
3. 下列说法不正确的是 ()

- A. NaOH 溶液与稀盐酸反应的活化能很小
B. 发生有效碰撞的分子一定是活化分子
C. 升高温度和增大压强都可以提高反应体系内活化分子百分数
D. 催化剂可以改变反应的活化能,可以提高活化分子百分数,但是不能改变反应热

C 解析: NaOH 溶液与稀盐酸反应的活化能很小,A 项正确;由化学反应过程可知,发生有效碰撞的分子一定是活化分子,B 项正确;升高温度,活化分子百分数增加,增大压强是增加了单位体积内活化分子的数量,并没有增大活化分子的百分数,C 项错误;催化剂可以改变反应的活化能,可以提高活化分子百分数,但是不能改变反应热,D 项正确。

4. 如图为某化学反应的速率与时间的关系示意图。

下列有关 t_1 时刻改变条件的说法正确的是 ()



- A. $2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{SO}_3(\text{g}) \quad \Delta H < 0$, t_1 时刻升高温度
B. $4\text{NH}_3(\text{g}) + 5\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 4\text{NO}(\text{g}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \quad \Delta H < 0$, t_1 时刻增大 O_2 浓度
C. $\text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{CO}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g}) \quad \Delta H > 0$, t_1 时刻增大压强
D. $\text{C}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \quad \Delta H > 0$, t_1 时刻升高温度

D 解析:A 项,该反应为放热反应,升高温度,平衡逆向移动,逆反应速率大于正反应速率,与图像不符,故 A 错误;B 项,增大氧气的浓度,逆反应速率瞬间不变,与图像不符,故 B 错误;C 项,该反应前后气体体积不变,增大压强,正、逆反应速率同等程度增大,与图像不符,故 C 错误;D 项,该反应为吸热反应,升高温度,平衡正向移动,正、逆反应速率均增大,且正反应速率大于逆反应速率,与图像相

符,故 D 正确。

- 5.在一定条件下,可逆反应 $I_2(g) + H_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$ $\Delta H < 0$ 达到化学平衡,要使混合气体的颜色加深,可以采取的措施是 ()

A.降低温度 B.增大 H_2 的浓度
C.增大压强 D.减小压强

C 解析:正反应是放热反应,降低温度,平衡正向移动, $c(I_2)$ 减小,混合气体的颜色变浅,故 A 错误;增大 H_2 的浓度,平衡向正反应方向移动, $c(I_2)$ 减小,混合气体的颜色变浅,故 B 错误;增大压强,平衡不移动,但 $c(I_2)$ 增大,混合气体的颜色加深,故 C 正确;减小压强, $c(I_2)$ 减小,混合气体的颜色变浅,故 D 错误。

- 6.已知: NO 和 O_2 转化为 NO_2 的反应机理如下:

① $2NO(g) \rightleftharpoons N_2O_2(g)$ (快) $\Delta H_1 < 0$ 平衡常数 K_1 ;

② $N_2O_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$ (慢) $\Delta H_2 < 0$ 平衡常数 K_2 。

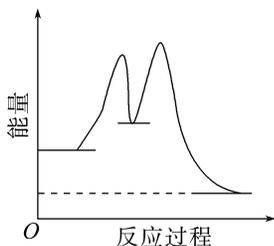
下列说法正确的是 ()

A.反应①是决定 $2NO(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$ 反应速率的关键步骤

B. $2NO(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$ 的平衡常数 $K = \frac{K_1}{K_2}$

C. $2NO_2(g) \rightleftharpoons 2NO(g) + O_2(g)$ 的 $\Delta H = -(\Delta H_1 + \Delta H_2)$

D.反应过程中的能量变化可用下图表示



C 解析:慢反应是决定整个反应的关键步骤, A 错误; $2NO(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$ 由反应①和反应②相加得到,故平衡常数 $K = K_1 \times K_2$, B 错误;由盖斯定律可知 $2NO_2(g) \rightleftharpoons 2NO(g) + O_2(g)$ 的反应热 $\Delta H = -(\Delta H_1 + \Delta H_2)$, C 正确;反应过程中的能量变化应体现出两步反应均是生成物能量低于反应物能量,且第二步活化能高于第一步, D 错误。

- 7.合成氨工业中,原料气(N_2 、 H_2 及少量 CO 、 NH_3 的

混合气)在进入合成塔前需经过铜氨液处理,目的是除去其中的 CO ,其反应为 $[Cu(NH_3)_2]^+ + CO + NH_3 \rightleftharpoons [Cu(NH_3)_3CO]^+ \quad \Delta H < 0$ 。下列说法错误的是 ()

A.原料气中 H_2 的体积分数越大,平衡混合物中 NH_3 的体积分数也越大

B.杂质有可能引发催化剂中毒

C.使用催化剂可降低反应的活化能,大大提高生产效率

D.铜氨液再生的适宜条件是高温低压

A 解析:合成氨时适当增大 H_2 的量,平衡正向移动,混合物中 NH_3 的体积分数变大,但不是原料气中 H_2 的体积分数越大,平衡混合物中 NH_3 的体积分数越大,无杂质时,理论上当投料比 $\frac{n(H_2)}{n(N_2)} = 3$

时, NH_3 的体积分数最大, A 错误; CO 可能会引发催化剂中毒,导致催化活性下降, B 正确;使用催化剂可降低反应的活化能,加快反应速率,从而大大提高生产效率, C 正确;根据铜氨液与 CO 、 NH_3 的反应可知,要使铜氨液再生,需使平衡向逆反应方向移动,升高温度和减压均可使平衡逆向移动,满足要求, D 正确。

- 8.对于反应 $2N_2O_5(g) \rightleftharpoons 4NO_2(g) + O_2(g)$, 某位研究者提出如下反应历程:

第一步: $N_2O_5 \rightleftharpoons NO_2 + NO_3 \quad \Delta H_1$ (快速平衡)

第二步: $NO_2 + NO_3 \rightleftharpoons NO + NO_2 + O_2 \quad \Delta H_2$ (慢反应)

第三步: $NO + NO_3 \rightleftharpoons 2NO_2 \quad \Delta H_3$ (快反应)

下列说法正确的是 ()

A.使用催化剂可以改变第一步中 NO_2 的平衡产量

B.第二步 NO_2 和 NO_3 的碰撞都是有效的

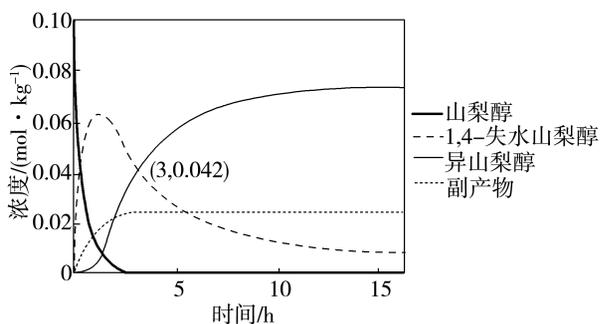
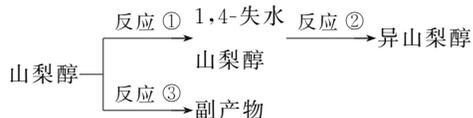
C.反应 $2N_2O_5(g) \rightleftharpoons 4NO_2(g) + O_2(g)$ 的 $\Delta H = 2\Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$

D.第二步反应的活化能小于第三步反应的活化能

C 解析:催化剂只能改变化学反应速率,不能改变化学反应进行的限度,不能改变第一步中 NO_2 的平衡产量,故 A 错误;第二步反应生成物中有 NO_2 ,说明 NO_2 与 NO_3 的碰撞仅部分有效,故 B 错误;由① $N_2O_5 \rightleftharpoons NO_2 + NO_3 \quad \Delta H_1$, ② $NO_2 + NO_3 \rightleftharpoons NO + NO_2 + O_2 \quad \Delta H_2$, ③ $NO + NO_3 \rightleftharpoons 2NO_2 \quad \Delta H_3$, 可知 $2 \times ① + ② + ③$ 得 $2N_2O_5(g)$

$\rightleftharpoons 4\text{NO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$, 故该反应 $\Delta H = 2\Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$, 故 C 正确; 第二步属于慢反应, 说明反应不容易进行, 第三步属于快反应, 说明反应容易进行, 则第二步反应的活化能大于第三步反应的活化能, 故 D 错误。

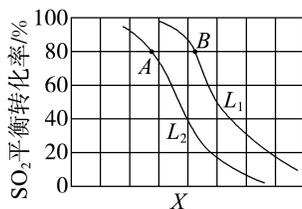
9. (2024 · 黑吉辽卷) 异山梨醇是一种由生物质制备的高附加值化学品; $150\text{ }^\circ\text{C}$ 时其制备过程及相关物质浓度随时间的变化如图所示, 15 h 后异山梨醇的浓度不再变化。下列说法错误的是 ()



- A. 3 h 时, 反应②的正、逆反应速率相等
 B. 该温度下的平衡常数: ① > ②
 C. $0\sim 3\text{ h}$ 平均反应速率 $v(\text{异山梨醇}) = 0.014\text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$

D. 反应②加入催化剂不改变反应物的平衡转化率
 A 解析: 由图可知, 3 h 后异山梨醇的浓度继续增大, 15 h 后异山梨醇的浓度才不再变化, 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; 图像显示该温度下, 15 h 后所有物质的浓度都不再变化, 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, 即反应②的反应限度小于反应①, 所以该温度下的平衡常数: ① > ②, 故 B 正确; 由图可知, $0\sim 3\text{ h}$ 异山梨醇的浓度变化量为 $0.042\text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$, 所以平均反应速率 $v(\text{异山梨醇}) = \frac{0.042\text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}}{3\text{ h}} = 0.014\text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, 故 C 正确; 催化剂只能改变化学反应速率, 不能改变物质的平衡转化率, 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。

10. 生产硫酸的主要反应为 $2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{SO}_3(\text{g})$ $\Delta H < 0$ 。图中 $L(L_1, L_2)$ 、 X 可分别代表压强或温度。下列说法正确的是 ()



A. X 代表压强

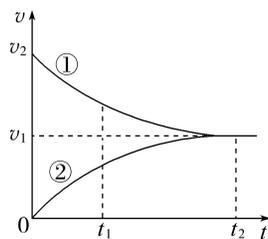
B. $L_1 > L_2$

C. A、B 两点对应的平衡常数相同

D. 一定温度下, 当混合气体中 $n(\text{SO}_2) : n(\text{O}_2) : n(\text{SO}_3) = 2 : 1 : 2$, 则反应一定达到平衡状态

B 解析: 因该反应的正反应是一个气体分子数减少的反应, 增大压强, 平衡向正反应方向移动, 二氧化硫的平衡转化率应增大, 因此 L 代表压强, X 代表温度, 且 $L_1 > L_2$, 故 A 项错误、B 项正确; 由上述分析可知, X 代表温度, A、B 两点的温度不同, 则化学平衡常数不同, 故 C 项错误; 一定温度下, 当混合气体中 $n(\text{SO}_2) : n(\text{O}_2) : n(\text{SO}_3) = 2 : 1 : 2$ 时, 混合物中各组分的浓度不一定保持不变, 故不一定是平衡状态, 故 D 项错误。

11. 工业上苯乙烯的生产主要采用乙苯脱氢工艺: $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_3(\text{g}) \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$ 。某条件下无催化剂存在时, 该反应的正、逆反应速率 v 随时间 t 的变化关系如图所示。下列说法正确的是 ()



A. 曲线①表示的是逆反应的 $v-t$ 关系

B. t_2 时刻体系处于平衡状态

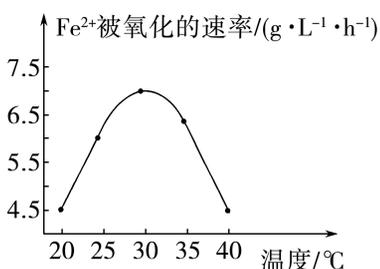
C. 反应进行到 t_1 时, $Q > K$ (Q 为浓度商)

D. 催化剂存在时, v_1 增大, v_2 减小

B 解析: 反应为乙苯制备苯乙烯的过程, 开始时反应物浓度最大, 生成物浓度为 0, 所以曲线①表示的是正反应的 $v-t$ 关系, A 错误; t_2 时, 正、逆反应速率相等, 体系处于平衡状态, B 正确; t_1 时, 反

应正向进行,故 $Q < K$, C 错误; 催化剂能降低反应的活化能,使反应的 v_1 、 v_2 都增大, D 错误。

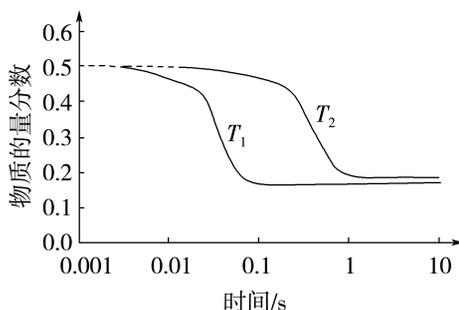
12. FeSO_4 被硫杆菌催化氧化的反应为 $4\text{FeSO}_4 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \xrightarrow{\text{硫杆菌}} 2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ 。硫杆菌存在时 Fe^{2+} 被氧化的速率与温度的关系如图所示。下列有关说法错误的是 ()



- A. 硫杆菌作催化剂
 B. Fe^{2+} 被氧化的速率随温度的升高而增大
 C. FeSO_4 被氧化的最佳温度为 30°C
 D. 硫杆菌可能在 40°C 时失去生物活性

B 解析: 由化学方程式 $4\text{FeSO}_4 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \xrightarrow{\text{硫杆菌}} 2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ 可知, 硫杆菌作催化剂, 故 A 正确; 由图像可知, Fe^{2+} 被氧化的速率在 30°C 之前随温度升高而增大, 30°C 之后随温度升高而减小, 故 B 错误; 由图像可知, Fe^{2+} 被氧化的速率在温度为 30°C 时最大, 故 C 正确; 40°C 时 Fe^{2+} 被氧化的速率很小, 可能是因为硫杆菌在 40°C 时失去生物活性, 故 D 正确。

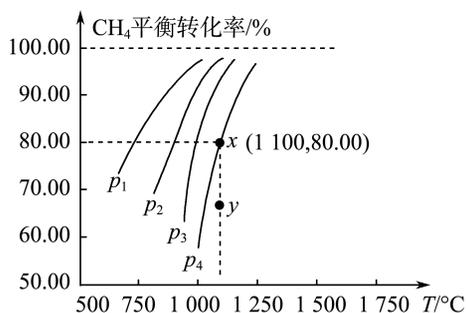
13. (2024·山东卷改编) 逆水气变换反应: $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \quad \Delta H > 0$ 。一定压强下, 按 CO_2 、 H_2 的物质的量之比 $n(\text{CO}_2) : n(\text{H}_2) = 1 : 1$ 投料, T_1 、 T_2 温度时反应物物质的量分数随时间变化的关系如图所示。已知该反应的速率方程为 $v = kc^{0.5}(\text{H}_2)c(\text{CO}_2)$, T_1 、 T_2 温度时反应速率常数 k 分别为 k_1 、 k_2 。下列说法正确的是 ()



- A. $k_1 < k_2$
 B. T_1 、 T_2 温度下反应达到平衡时反应速率的比值: $\frac{v(T_1)}{v(T_2)} < \frac{k_1}{k_2}$
 C. 温度不变, 仅改变体系的初始压强, 反应物的物质的量分数随时间变化的曲线不变
 D. T_2 温度下, 改变初始投料比例, 可使平衡时各组分的物质的量分数与 T_1 温度时相同

B 解析: 由图可知, 该反应在 T_1 温度时的反应速率比 T_2 时的大, 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小于 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。根据分析可知, 该反应在 T_1 温度时的反应速率比 T_2 时的大, 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; 反应的速率方程为 $v = kc^{0.5}(\text{H}_2)c(\text{CO}_2)$, 则 $\frac{v(T_1)}{v(T_2)} = \frac{k_1 c_1^{0.5}(\text{H}_2) c_1(\text{CO}_2)}{k_2 c_2^{0.5}(\text{H}_2) c_2(\text{CO}_2)}$, 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; 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, 反应物的物质的量分数随时间的变化曲线改变, C 项错误; 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的物质的量分数与 T_1 温度时相同, D 项错误。

14. 在一恒容的密闭容器中充入 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 CO_2 、 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 CH_4 , 在一定条件下发生反应: $\text{CH}_4(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{CO}(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g})$, 测得 CH_4 平衡时的转化率与温度、压强的关系如图所示, 下列有关说法不正确的是 ()



- A. 上述反应的 $\Delta H > 0$
 B. 压强: $p_4 < p_3 < p_2 < p_1$
 C. 压强为 p_4 时, 1 100 °C 时反应达到平衡, 则此时 $c(\text{CO}) = 0.16 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
 D. 压强为 p_4 时, 在 y 点: $v(\text{正}) > v(\text{逆})$

B 解析: 由图像可知压强一定时, 温度越高, 甲烷的平衡转化率越高, 故正反应为吸热反应, $\Delta H > 0$, A 项正确; 该反应为气体分子总数增加的反应, 压强越大, 甲烷的平衡转化率越小, 故压强 $p_4 > p_3 > p_2 > p_1$, B 项错误; p_4 时, 1 100 °C 时, 甲烷的平衡转化率为 80.00%, 故平衡时各物质的浓度分别为 $c(\text{CH}_4) = 0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{CO}_2) = 0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{CO}) = 0.16 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{H}_2) = 0.16 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, C 项正确; 压强为 p_4 时, y 点未达到平衡, 反应正向进行, 此时 $v(\text{正}) > v(\text{逆})$, D 项正确。

15. 紫外光照射时, 在不同催化剂作用下将 CO_2 和 H_2O (g) 转化为 CH_4 和 O_2 , CH_4 产量随光照时间的变化如图 1, 以 $\text{TiO}_2/\text{Cu}_2\text{Al}_2\text{O}_4$ 为催化剂, 可以将 CO_2 和 CH_4 直接转化成乙酸, 不同温度下催化剂的催化效率与乙酸的生成速率的关系如图 2。下列有关说法正确的是 ()

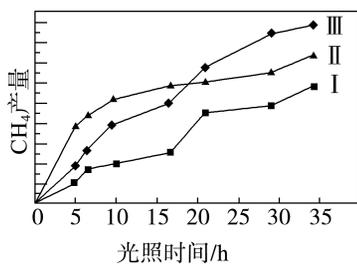


图 1

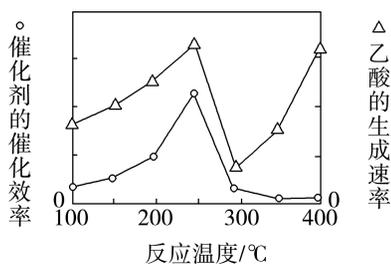


图 2

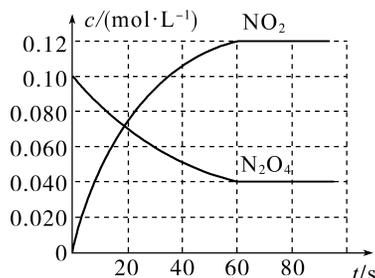
- A. 0~15 h 内, CH_4 的平均生成速率: $\text{I} > \text{III} > \text{II}$
 B. 15 h 后, CH_4 产量: $\text{III} > \text{II} > \text{I}$
 C. 250 °C 左右催化剂的活性最好
 D. 生成乙酸的最佳温度范围: 400 °C 以上

C 解析: 由图 1 可知, 0~15 h 内, CH_4 的产量从大到小的顺序为 $\text{II} > \text{III} > \text{I}$, 则 CH_4 的平均生成

速率从大到小的顺序为 $\text{II} > \text{III} > \text{I}$, A 项错误; 由图 1 可知, 在 15 h 后, CH_4 产量有 $\text{II} > \text{III} > \text{I}$ 和 $\text{III} > \text{II} > \text{I}$ 两种情况, B 项错误; 由图 2 可知, 250 °C 左右催化剂的催化效率最高, 则催化活性最好, C 项正确; 由图 2 可知, 温度在 400 °C 时, 催化剂的催化效率几乎为 0, 但在 250 °C 左右时, 乙酸的生成速率和催化剂的催化效率都很高, 则生成乙酸的最佳温度范围为 250 °C 左右, D 项错误。

二、非选择题: 本题共 4 小题, 共 55 分。

16. (13 分) 在容积为 2.0 L 的密闭容器中, 通入一定量的 N_2O_4 , 发生反应: $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$ 。100 °C 时, 各物质浓度随时间的变化如图所示。



(1) 0~60 s, $v(\text{N}_2\text{O}_4) =$ _____。

(2) 下列叙述中, 能说明该反应达到化学平衡状态的是 _____ (填字母序号)。

- A. NO_2 的生成速率是 N_2O_4 的生成速率的 2 倍
 B. 单位时间内消耗 $a \text{ mol N}_2\text{O}_4$, 同时生成 $2a \text{ mol NO}_2$
 C. 容器内的压强不再变化
 D. 容器内混合气体的密度不再变化

(3) 降低温度, 混合气体的颜色变浅, 正反应是 _____ (填“放热”或“吸热”) 反应。

(4) 欲提高 N_2O_4 的平衡转化率, 理论上可以采取的措施为 _____ (填字母序号)。

- A. 增大压强 B. 升高温度
 C. 加入催化剂

(5) 100 °C 时, 该反应的化学平衡常数为 _____。

(6) 100 °C 时, 在容器中按初始浓度 $c(\text{N}_2\text{O}_4) = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{NO}_2) = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 投料, 反应 _____ (填“正向”或“逆向”) 进行。

解析: (1) 由图可知, 0~60 s, N_2O_4 的浓度减少量为 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} - 0.04 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0.06 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $v(\text{N}_2\text{O}_4) = \frac{0.06 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{60 \text{ s}} = 0.001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

(2) NO_2 的生成速率和 N_2O_4 的生成速率分别表示正、逆反应速率, 其比值等于化学计量数之

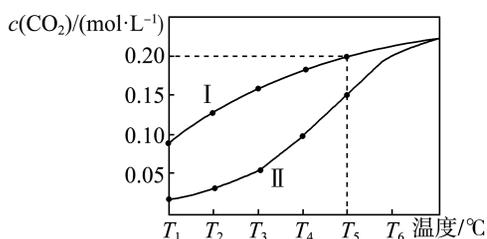
比,说明反应达到化学平衡状态,A 正确;单位时间内消耗 $a \text{ mol N}_2\text{O}_4$,同时生成 $2a \text{ mol NO}_2$,反应方向相同,反应不一定达到化学平衡状态,B 错误;该反应为气体分子数增大的反应,容器内的压强不再变化,说明反应达到了平衡状态,C 正确;反应在恒容容器内发生,气体质量和体积一直不变,容器内混合气体的密度不再变化,反应不一定达到化学平衡状态,D 错误。(3)降低温度,混合气体的颜色变浅,说明降温反应向生成 N_2O_4 的方向移动,即逆反应是放热反应,所以正反应为吸热反应。(4)增大压强,平衡逆向移动, N_2O_4 的平衡转化率减小,A 错误;该反应是吸热反应,升高温度,平衡正向移动, N_2O_4 的平衡转化率增大,B 正确;加入催化剂只能增大反应速率,不能提高平衡转化率,C 错误。(5)平衡时 N_2O_4 的浓度减少量为 $0.06 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,则

	$\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$	
$c_{\text{始}}/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	0.1	0
$\Delta c/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	0.06	0.12
$c_{\text{平}}/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	0.04	0.12

平衡常数 $K = \frac{c^2(\text{NO}_2)}{c(\text{N}_2\text{O}_4)} = \frac{0.12^2}{0.04} = 0.36$ 。(6) 100°C 时,在容器中按初始浓度 $c(\text{N}_2\text{O}_4) = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $c(\text{NO}_2) = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 投料,浓度商 $Q = \frac{c^2(\text{NO}_2)}{c(\text{N}_2\text{O}_4)} = \frac{0.1^2}{0.1} = 0.1, Q < K$,则反应正向进行。

答案:(1) $0.001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (2) AC (3) 吸热 (4) B (5) 0.36 (6) 正向

17.(14分)在一个体积为 2 L 的真空密闭容器中加入 0.5 mol CaCO_3 ,发生反应 $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$,测得二氧化碳的物质的量浓度随温度的变化关系如图所示,图中 I 表示 CO_2 的平衡浓度与温度的关系曲线,II 表示不同温度下反应经过相同时间时 CO_2 的物质的量浓度的变化曲线。请按要求回答下列问题:



(1)该反应正反应为_____ (填“吸”或“放”)热反应,温度为 $T_5^\circ\text{C}$ 时,该反应耗时 40 s 达到平衡,则

$T_5^\circ\text{C}$ 时,该反应的平衡常数数值为_____。

(2)如果该反应的平衡常数 K 值变大,该反应_____ (填字母序号)。

a.一定向逆反应方向移动

b.在平衡移动时正反应速率先增大后减小

c.一定向正反应方向移动

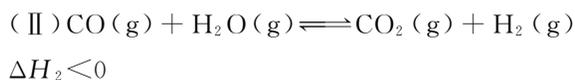
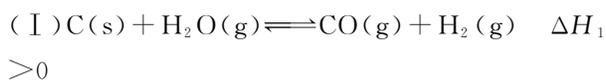
d.在平衡移动时逆反应速率先减小后增大

(3)保持温度、体积不变,充入 CO_2 气体,则 CaCO_3 的质量_____ (填“增大”“减小”或“不变”,下同), CaO 的质量_____, CO_2 的浓度_____。

解析:(1)由图可知,随着温度的升高,二氧化碳的平衡浓度增大,说明平衡向正反应方向移动,所以正反应为吸热反应,根据化学方程式可知,平衡常数 $K = c(\text{CO}_2)$,所以 $T_5^\circ\text{C}$ 时, $K = 0.20$ 。(2)平衡常数增大,说明平衡正向移动,此时改变的条件为升高温度,a 项错误,c 项正确;在平衡移动时,由于是升高温度,所以正反应速率增大,由于正反应是吸热反应,升温平衡正向移动,随着反应的进行,正反应速率又逐渐减小,b 项正确;根据 b 的分析可知,升高温度,逆反应速率也增大,d 项错误。(3)保持体积、温度不变,充入 CO_2 气体,平衡逆向移动,则 CaCO_3 的质量增大, CaO 的质量减小,根据平衡常数 $K = c(\text{CO}_2)$ 可知,温度不变,平衡常数不变,则 CO_2 的浓度不变。

答案:(1)吸 0.20 (2)bc (3)增大 减小 不变

18.(14分)(2024·山东卷节选)水煤气是 H_2 的主要来源,研究 CaO 对 $\text{C-H}_2\text{O}$ 体系制 H_2 的影响,涉及的主要反应如下:



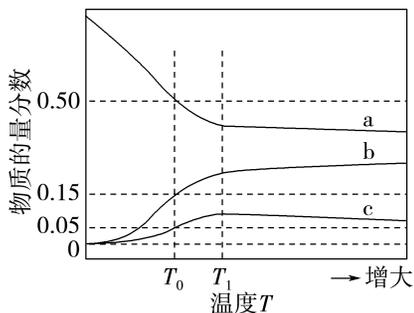
回答下列问题:

(1) $\text{C}(\text{s}) + \text{CaO}(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CaCO}_3(\text{s}) + 2\text{H}_2(\text{g})$ 的焓变 $\Delta H =$ _____

(用代数式表示)。

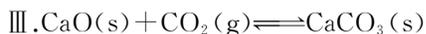
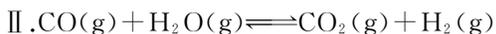
(2)压强 p 下, $\text{C-H}_2\text{O-CaO}$ 体系达到平衡后,图示温度范围内 $\text{C}(\text{s})$ 已完全反应, $\text{CaCO}_3(\text{s})$ 在 T_1 温度时完全分解。气相中 CO 、 CO_2 和 H_2 的物质的量分数随温度的变化如图所示,则 a 线对应物质为_____ (填化学式)。当温度高于 T_1 时,随温度

升高 c 线对应物质的物质的量分数逐渐降低的原因是_____。



(3) 压强 p 下、温度为 T_0 时, 图示三种气体的物质的量分数分别为 0.50、0.15、0.05, 则反应 $\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$ 的平衡常数 $K_p =$ _____; 此时气体的总物质的量为 4.0 mol, 则 $\text{CaCO}_3(\text{s})$ 的物质的量为 _____ mol; 若向平衡体系中通入少量 $\text{CO}_2(\text{g})$, 重新达到平衡后, 分压 $p(\text{CO}_2)$ 将 _____ (填“增大”“减小”或“不变”)。

解析: (1) 已知三个反应:



设目标反应 $\text{C}(\text{s}) + \text{CaO}(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CaCO}_3(\text{s}) + 2\text{H}_2(\text{g})$ 为 IV, 根据盖斯定律, $\text{IV} = \text{I} + \text{II} + \text{III}$, 所以 $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$ 。(2) 图示温度范围内 $\text{C}(\text{s})$ 已完全反应, 则反应 I 已经进行完全, 反应 II 和 III 均为放热反应, 从开始到 T_1 , 温度不断升高, 反应 II 和 III 逆向进行, 依据反应 II, H_2 的量减少, 物质的量分数减小, CO 的量增大, 物质的量分数增大, 所以 a 线代表 H_2 的物质的量分数随温度的变化, 则 c 线代表 CO_2 的物质的量分数随温度的变化, 开始到 T_1 , CO_2 的物质的量分数升高, 说明在这段温度范围内, 反应 III 占主导, 当温度高于 T_1 , $\text{CaCO}_3(\text{s})$ 已完全分解, 只发生反应 II, 所以 CO_2 的物质的量分数减小。(3) 压强 p 下、温度为 T_0 时, H_2 、 CO 、 CO_2 的物质的量分数分别为 0.50、0.15、0.05, 则 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 的物质的量分数为 $1 - 0.5 - 0.15 - 0.05 = 0.3$, 则反应 $\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$ 的平衡常数 $K_p = \frac{p(\text{CO}_2) \times p(\text{H}_2)}{p(\text{CO}) \times p(\text{H}_2\text{O})} = \frac{0.05p \times 0.5p}{0.15p \times 0.3p} = \frac{5}{9}$; 此时气体总物质的量为 4.0 mol, 则 $n(\text{H}_2) = 2.0 \text{ mol}$, $n(\text{CO}) = 0.6 \text{ mol}$, $n(\text{CO}_2) = 0.2 \text{ mol}$, $n(\text{H}_2\text{O}) =$

1.2 mol, 设从起始到该时刻, 三个反应中物质的转化量分别为



$$\Delta n_1/\text{mol} \quad a \quad a \quad a \quad a$$



$$\Delta n_2/\text{mol} \quad b \quad b \quad b \quad b$$



$$\Delta n_3/\text{mol} \quad c \quad c \quad c$$

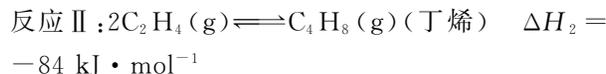
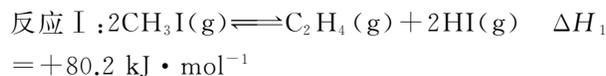
$(a - b) \text{ mol} = 0.6 \text{ mol}$, $(a + b) \text{ mol} = 2.0 \text{ mol}$, 得 $a = 1.3$, $b = 0.7$ 。 $n(\text{CO}_2) = (b - c) \text{ mol} = 0.2 \text{ mol}$, 则 $c = 0.5$, $n(\text{CaCO}_3) = c \text{ mol} = 0.5 \text{ mol}$ 。若向平衡体系中通入少量 $\text{CO}_2(\text{g})$, 重新达平衡后, 反应 $\text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CaCO}_3(\text{s})$ 的 $K_p = \frac{1}{p(\text{CO}_2)}$, 温度不变, K_p 不变, 则分压 $p(\text{CO}_2)$ 不变。

答案: (1) $\Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$

(2) H_2 当温度高于 T_1 , $\text{CaCO}_3(\text{s})$ 已完全分解, 只发生反应 II, 温度升高, 反应 II 逆向进行, 所以 CO_2 的物质的量分数减小

(3) $\frac{5}{9}$ 0.5 不变

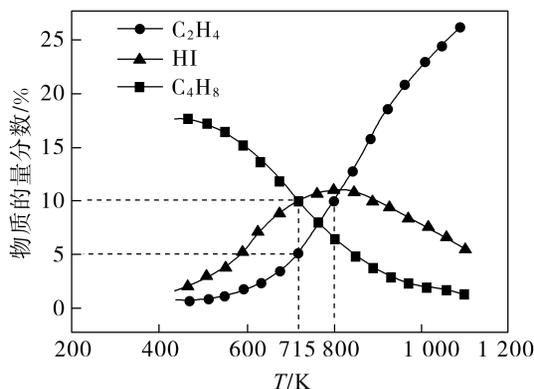
19. (14 分) 一碘甲烷 (CH_3I) 属于致癌物。用化学反应原理研究一碘甲烷具有重要意义, 一碘甲烷热裂解时主要发生如下反应:



回答下列问题:

(1) 若反应 I 正反应的活化能 $E_{\text{正}}$ 为 $a \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 则逆反应的活化能 $E_{\text{逆}}$ 为 _____ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (用含 a 的代数式表示)。

(2) 在恒容密闭容器中投入 1 mol $\text{CH}_3\text{I}(\text{g})$, 实验测得平衡体系中 C_2H_4 、 HI 和 C_4H_8 的物质的量分数与反应温度的关系如图所示:



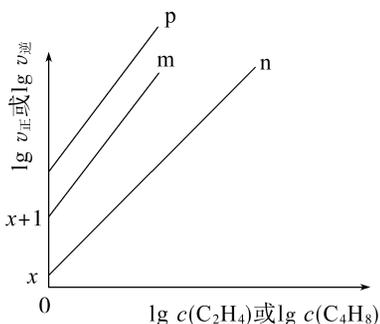
①随着体系温度升高,HI 的物质的量分数先增大后减小的原因可能是_____。

②715 K 条件下,CH₃I(g)的平衡转化率为_____,若起始压强为 200 kPa,则反应 II 的标准平衡常数 $K^\theta =$ _____ [已知:分压=总压×该组分的物质的量分数,对于反应 $dD(g) + eE(g) \rightleftharpoons gG(g) +$

$$hH(g), K^\theta = \frac{\left(\frac{p_G}{p^\theta}\right)^g \cdot \left(\frac{p_H}{p^\theta}\right)^h}{\left(\frac{p_D}{p^\theta}\right)^d \cdot \left(\frac{p_E}{p^\theta}\right)^e}, \text{其中 } p^\theta = 100 \text{ kPa,}$$

$p_D、p_E、p_G、p_H$ 为各组分的平衡分压]。

(3)研究反应 II 对提高反应 I 中 CH₃I(g)的平衡转化率有重要意义。T °C 时,反应 II 的正、逆反应速率与浓度的关系为 $v_{\text{正}} = k_{\text{正}} c^2(C_2H_4), v_{\text{逆}} = k_{\text{逆}} c(C_4H_8)$ ($k_{\text{正}}、k_{\text{逆}}$ 是速率常数),正、逆反应速率方程分别对应图中曲线 m、曲线 n。



①T °C 时,向 2 L 的密闭容器中充入 1 mol C₂H₄(g) 和 5 mol C₄H₈(g),此时 $v_{\text{正}}$ _____ (填“>”“<”或“=”) $v_{\text{逆}}$ 。

②图中曲线 m 变为曲线 p,改变的条件可能是_____。

解析:(1) $\Delta H =$ 正反应的活化能 - 逆反应的活化能,反应 I 正反应的活化能 $E_{\text{正}}$ 为 $a \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,则逆反应的活化能 $E_{\text{逆}}$ 为 $(a - 80.2) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(2)①800 K 前,升高温度,反应 I 正向进行的程度大于反应 III 正向进行的程度,HI 的物质的量分数逐渐增大;超过 800 K 后,再升高温度,反应 III 正向进行的程度大于反应 I 正向进行的程度,HI 的物质的量分数逐渐减小。②715 K 条件下,C₂H₄ 的物质的量分数为 5%,HI 和 C₄H₈ 的物质的量分数为 10%,设最终平衡时,C₂H₄ 的物质的量为 $x \text{ mol}$,C₄H₈ 的物质的量为 $2x \text{ mol}$,列三段式如下:
对于反应 II:

	$2C_2H_4(g) \rightleftharpoons C_4H_8(g)$	
起始/mol	5x	0
变化/mol	4x	2x
平衡/mol	x	2x

生成 $5x \text{ mol}$ C₂H₄ 时,反应 I 中各物质的变化量:

	$2CH_3I(g) \rightleftharpoons C_2H_4(g) + 2HI(g)$		
起始/mol	1	0	0
变化/mol	10x	5x	10x
生成 $5x \text{ mol}$			
C ₂ H ₄ 时/mol	1-10x	5x	10x

反应 III 前后气体物质的量不变,故最终平衡时气体的总物质的量为 $(1 - 10x + x + 2x + 10x) \text{ mol} = (1 + 3x) \text{ mol}$,根据 $\frac{x}{1+3x} \times 100\% = 5\%$,解得 $x =$

$\frac{1}{17}$,所以 C₂H₄ 的物质的量为 $\frac{1}{17} \text{ mol}$,C₄H₈ 的物质的量为 $\frac{2}{17} \text{ mol}$,CH₃I(g) 消耗了 $\frac{10}{17} \text{ mol}$,CH₃I(g) 的

转化率为 $\frac{10}{17} \text{ mol} \div 1 \text{ mol} \times 100\% \approx 58.8\%$ 。平衡

时,气体的总物质的量为 $\frac{20}{17} \text{ mol}$,C₂H₄ 的物质的量

分数为 $\frac{1}{17} \text{ mol} \div \frac{20}{17} \text{ mol} = \frac{1}{20}$,C₄H₈ 的物质的量分

数为 $\frac{2}{17} \text{ mol} \div \frac{20}{17} \text{ mol} = \frac{1}{10}$,此时容器内的总压强为

$\left(200 \times \frac{20}{17}\right) \text{ kPa}$,则 C₂H₄ 的分压为 $\left(\frac{1}{20} \times 200 \times \frac{20}{17}\right)$

kPa,C₄H₈ 的分压为 $\left(\frac{1}{10} \times 200 \times \frac{20}{17}\right) \text{ kPa}$,代入标

准平衡常数表达式可得 $K^\theta = \frac{\frac{2}{17} \times \frac{200}{100}}{\left(\frac{1}{17} \times \frac{200}{100}\right)^2} = 17$ 。

(3)①曲线 m 代表正反应速率与浓度的关系,曲线 n 代表逆反应速率与浓度的关系,根据图像分析,lg c(C₂H₄) = 0 时,lg v_正 = x + 1,根据 $v_{\text{正}} = k_{\text{正}} c^2(C_2H_4)$ 得 $k_{\text{正}} = 10^{x+1}$,同理得 $k_{\text{逆}} = 10^x$,则

此时反应 II 的平衡常数 $K = \frac{k_{\text{正}}}{k_{\text{逆}}} = 10, Q = \frac{\frac{5}{2}}{\left(\frac{1}{2}\right)^2} =$

10 = K,说明该反应处于平衡状态, $v_{\text{正}} = v_{\text{逆}}$ 。

答案:(1) $a - 80.2$

(2)①800 K 前,升高温度,反应 I 正向进行的程度大于反应 III 正向进行的程度,HI 的物质的量分数逐渐增大;超过 800 K 后,再升高温度,反应 III 正向进行的程度大于反应 I 正向进行的程度,HI 的物质的量分数逐渐减小 ②58.8% 17

(3)① = ②使用更高效的催化剂或升高温度等

阶段测试卷(一)

(考查范围:第一章、第二章 时间:75分钟 分值:100分)

一、选择题:本题共15小题,每小题3分,共45分。
每小题只有一个选项符合题目要求。

1.下列诗句画线部分中包含吸热反应过程的是

()

- A.野火烧不尽,春风吹又生
B.春蚕到死丝方尽,蜡炬成灰泪始干
C.千锤万凿出深山,烈火焚烧若等闲
D.爆竹声中一岁除,春风送暖入屠苏

C 解析:草木燃烧是放热反应,A错误;蜡炬燃烧是放热反应,B错误;石灰石在高温下分解是吸热反应,C正确;黑火药爆炸是放热反应,D错误。

2.下列对化学反应的预测正确的是

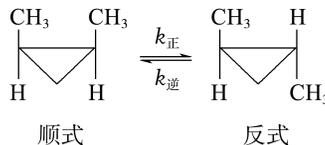
()

选项	化学方程式	已知条件	预测
A	$A(s) \rightleftharpoons B(g) + C(s)$	$\Delta H > 0$	它一定是非自发反应
B	$A(g) + 2B(g) \rightleftharpoons 2C(g) + 3D(g)$	能自发进行	ΔH 一定小于0
C	$M(s) + aN(g) \rightleftharpoons 2Q(g)$	$\Delta H > 0$, 自发进行	a 等于1
D	$M(s) + N(g) \rightleftharpoons 2Q(s)$	常温下, 自发进行	$\Delta H > 0$

C 解析: $A(s) \rightleftharpoons B(g) + C(s)$,反应后气体分子数增加,为熵增大的反应, $\Delta S > 0$, $\Delta H > 0$,在高温条件下能自发进行,故A错误; $A(g) + 2B(g) \rightleftharpoons 2C(g) + 3D(g)$,反应后气体分子数增加, $\Delta S > 0$,所以当 $\Delta H < 0$ 时,一定满足 $\Delta H - T\Delta S < 0$,反应一定能够自发进行,当 $\Delta H > 0$ 时,高温时, $\Delta H - T\Delta S < 0$ 成立,反应可以自发进行,故B错误; $M(s) + aN(g) \rightleftharpoons 2Q(g)$ $\Delta H > 0$,反应自发进行需满足 $\Delta H - T\Delta S < 0$,则当 $\Delta S > 0$ 时,反应在高温下可自发进行,则 $a=1$,故C正确; $M(s) + N(g) \rightleftharpoons 2Q(s)$ 反应后气体分子数减少, $\Delta S < 0$,当 $\Delta H > 0$ 时, $\Delta H - T\Delta S > 0$,反应一定不能自发进行,故D错误。

3.顺-1,2-二甲基环丙烷和反-1,2-二甲基环丙烷可发

生如下转化:



该反应的速率方程可表示为 $v_{正} = k_{正} \cdot c_{顺}$ 和 $v_{逆} = k_{逆} \cdot c_{反}$, $k_{正}$ 、 $k_{逆}$ 分别为正、逆反应速率常数,受温度和催化剂影响。下列有关说法正确的是 ()

- A.某温度时,该反应的平衡常数可表示为 $K = k_{正} \cdot k_{逆}$
B.正、逆反应速率常数改变,平衡常数也一定会随之改变

C.若升高温度,平衡逆向移动,则说明正反应的活化能大于逆反应的活化能

D.催化剂可以改变反应速率但不影响平衡,说明催化剂能同等程度地改变 $k_{正}$ 和 $k_{逆}$

D 解析:平衡时正、逆反应速率相等,即 $k_{正} \cdot c_{顺}$

$= k_{逆} \cdot c_{反}$,故某温度时该反应的平衡常数 $K = \frac{c_{反}}{c_{顺}}$

$= \frac{k_{正}}{k_{逆}}$,A项错误;若 $k_{正}$ 、 $k_{逆}$ 同等程度改变,则 K 不

变,B项错误;若升高温度,平衡逆向移动,则正反应为放热反应,该反应的 $\Delta H < 0$, $\Delta H =$ 正反应的活化能 - 逆反应的活化能,则正反应的活化能小于逆反应的活化能,C项错误;催化剂可以改变反应

速率但不影响平衡,即 $K = \frac{k_{正}}{k_{逆}}$ 不变,说明催化剂能

同等程度改变 $k_{正}$ 和 $k_{逆}$,D项正确。

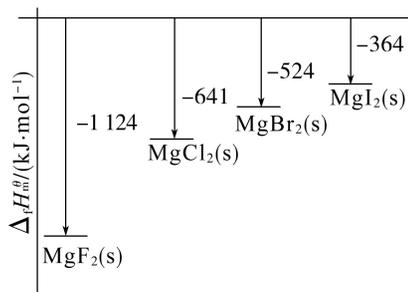
4.高炉炼铁中发生的反应之一为 $FeO(s) + CO(g) \rightleftharpoons Fe(s) + CO_2(g)$ 。已知:700 °C时平衡常数为0.68,900 °C时平衡常数为0.46。为提高FeO的转化率,下列采取的措施不合理的是 ()

- A.降低温度 B.减少铁量
C.增大CO浓度 D.移出部分CO₂

B 解析:由题给信息可知,温度升高,该反应的化学平衡常数减小,即平衡逆向移动,说明正反应为放热反应,降低温度会使化学平衡正向移动,可以

提高反应物的转化率,A项不符合题意;铁为固体,减少固体的量,平衡不发生移动,B项符合题意;增大反应物CO的浓度,平衡正向移动,FeO的转化率增大,C项不符合题意;移出部分CO₂,CO₂浓度减小,平衡正向移动,FeO的转化率增大,D项不符合题意。

- 5.在标准状态下,将指定单质生成1 mol物质的反应焓称为该化合物的生成焓,符号为 $\Delta_f H_m^\ominus$ 。根据图中所给的数据判断下列说法正确的是 ()



- A.生成MgF₂时放出的热量最少
 B.MgCl₂(s) + I₂(s) = MgI₂(s) + Cl₂(g) $\Delta H = +277 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
 C.由图可知,断开1 mol Cl₂(g)中的化学键所吸收的能量大于断开1 mol Br₂(l)中的化学键所吸收的能量
 D.MgI₂的热稳定性比MgBr₂高

B 解析:由图可知,生成MgF₂时放出的热量最多,A错误;由图可知,①Mg(s) + Cl₂(g) = MgCl₂(s) $\Delta H_1 = -641 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,②Mg(s) + I₂(s) = MgI₂(s) $\Delta H_2 = -364 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,根据盖斯定律,② - ①得 MgCl₂(s) + I₂(s) = MgI₂(s) + Cl₂(g) $\Delta H = \Delta H_2 - \Delta H_1 = [-364 - (-641)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = +277 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,B正确;根据图示信息无法比较断开1 mol Cl₂(g)中的化学键所吸收的能量与断开1 mol Br₂(l)中的化学键所吸收的能量的相对大小,C错误;相同物质的量的MgI₂和MgBr₂,MgI₂具有的总能量高于MgBr₂,能量越低越稳定,故MgBr₂比MgI₂稳定,D错误。

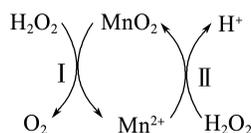
- 6.将一定量纯净的氨基甲酸铵(NH₂COONH₄)粉末置于特制的密闭真空容器中(假设容器体积不变,固体试样体积忽略不计),在恒定温度下使其达到分解平衡: NH₂COONH₄(s) \rightleftharpoons 2NH₃(g) + CO₂(g)。实验测得不同温度下的平衡数据列于下表,下列说法正确的是 ()

温度/°C	15.0	20.0	25.0	30.0	35.0
平衡总压强/kPa	5.7	8.3	12.0	17.1	24.0
平衡气体总浓度/($\times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	2.4	3.4	4.8	6.8	9.4

- A.该反应的 $\Delta H < 0$
 B.该反应在较低温度下能自发进行
 C.25 °C时平衡常数的值 $K \approx 1.6 \times 10^{-8}$
 D.再加入少量NH₂COONH₄,平衡正向移动

C 解析:在容积不变的密闭容器中,平衡气体总浓度随温度的升高而增大,反应物是固体,生成物是气体,所以升高温度,平衡正向移动,故该反应的 $\Delta H > 0$,A错误;由A的分析可知,正反应为吸热的熵增反应,即 $\Delta H > 0, \Delta S > 0$,故该反应在较高温度下能自发进行,B错误;根据表中数据25 °C时平衡气体总浓度为 $4.8 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,又根据反应可知,平衡气体中NH₃和CO₂的物质的量浓度之比永远为2:1,故平衡时: $c(\text{NH}_3) = 3.2 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, c(\text{CO}_2) = 1.6 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,故平衡常数的值 $K = c^2(\text{NH}_3) \cdot c(\text{CO}_2) = (3.2 \times 10^{-3})^2 \times (1.6 \times 10^{-3}) \approx 1.6 \times 10^{-8}$,C正确;由于NH₂COONH₄为固体,再加入少量NH₂COONH₄,平衡不移动,D错误。

- 7.已知MnO₂催化H₂O₂分解生成液态水和O₂的热化学方程式为 H₂O₂(aq) = H₂O(l) + $\frac{1}{2}$ O₂(g) ΔH ,其反应机理如图所示。若反应II的焓变为 ΔH_2 ,反应I、II的化学计量数比均为最简整数比,则反应I的焓变 ΔH_1 为 ()

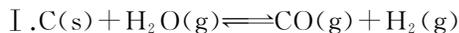


- A. $\Delta H + \Delta H_2$ B. $\Delta H - \Delta H_2$
 C. $2\Delta H - \Delta H_2$ D. $\Delta H - 2\Delta H_2$

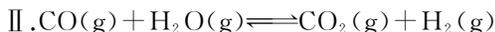
C 解析:由图可推知,反应I为 MnO₂(s) + H₂O₂(aq) + 2H⁺(aq) = Mn²⁺(aq) + O₂(g) + 2H₂O(l),反应II为 H₂O₂(aq) + Mn²⁺(aq) = 2H⁺(aq) + MnO₂(s), $\frac{1}{2} \times (\text{I} + \text{II})$ 可得总反应: H₂O₂(aq) = H₂O(l) + $\frac{1}{2}$ O₂(g),根据盖斯定律,

$\Delta H = (\Delta H_1 + \Delta H_2) / 2$, 则 $\Delta H_1 = 2\Delta H - \Delta H_2$, C 项正确。

8. 在一定温度下, 向体积固定的密闭容器中加入足量的 C(s) 和 1 mol $H_2O(g)$, 发生下列反应生成水煤气:



$$\Delta H_1 = +131.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



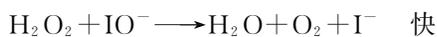
$$\Delta H_2 = -41.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

下列说法正确的是 ()

- A. 平衡时向容器中充入惰性气体, 反应 I 的平衡逆向移动
 B. 混合气体的密度保持不变时, 说明反应体系已达到平衡
 C. 平衡时 H_2 的体积分数可能大于 $\frac{2}{3}$
 D. 加入炭粉, 反应 I 的平衡正向移动

B 解析: 在恒温恒容条件下, 平衡时向容器中充入惰性气体不能改变各物质的浓度, 因此反应 I 的平衡不移动, A 错误; 在反应中有碳单质转化为气体, 气体的质量增加, 而容器的体积不变, 气体的密度在反应过程中不断增大, 当混合气体的密度保持不变时, 说明反应体系已达到平衡, B 正确; 若 C(s) 和 $H_2O(g)$ 完全反应全部转化为 $CO_2(g)$ 和 $H_2(g)$, 由 $C(s) + 2H_2O(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + 2H_2(g)$ 可知, H_2 的体积分数的极值为 $\frac{2}{3}$, 由于可逆反应有一定的限度, 反应物不可能全部转化为生成物, 平衡时 H_2 的体积分数不可能大于 $\frac{2}{3}$, C 错误; 炭粉是固体, 加入炭粉, 反应 I 的平衡不移动, D 错误。

9. 已知分解 1 mol H_2O_2 放出 98 kJ 热量。在含少量 I^- 的溶液中, H_2O_2 的分解机理为

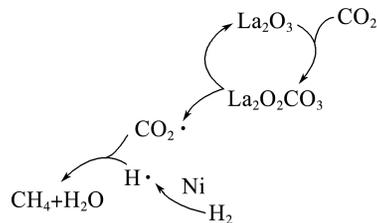


下列有关该反应的说法正确的是 ()

- A. 该反应的速率与 I^- 的浓度有关
 B. IO^- 也是该反应的催化剂
 C. 该反应的活化能等于 98 kJ \cdot mol $^{-1}$
 D. $v(H_2O_2) = v(H_2O) = v(O_2)$

A 解析: 根据反应机理可知, I^- 是 H_2O_2 分解反应的催化剂, I^- 的浓度越大, 产生的 IO^- 就越多, 反应速率就越大, A 项正确; IO^- 是该反应的中间产物, B 项错误; 分解 1 mol H_2O_2 放出 98 kJ 热量, 不能据此判断该反应的活化能, C 项错误; 水是纯液体, 不能用来表示反应速率, 且根据 H_2O_2 分解的总化学方程式 $2H_2O_2 \rightleftharpoons 2H_2O + O_2 \uparrow$ 知, $v(H_2O_2) = 2v(O_2)$, D 项错误。

10. 一种可借助光将二氧化碳转化为甲烷的新型催化转化方法: $CO_2 + 4H_2 \xrightarrow[\text{催化剂}]{\text{光}} CH_4 + 2H_2O$, 这是迄今最接近人造光合作用的方法。 CO_2 加氢制 CH_4 的一种催化机理如图所示, 下列说法正确的是 ()

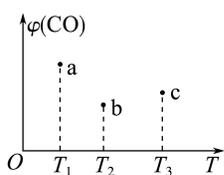


- A. 反应中 La_2O_3 是中间产物
 B. 反应中 $La_2O_2CO_3$ 可以释放出带负电荷的 $CO_2 \cdot$
 C. H_2 经过 Ni 活性中心裂解产生活化态 $H \cdot$ 的过程中, $\Delta S > 0$
 D. 使用 TiO_2 作催化剂可以降低反应的焓变, 从而增大化学反应速率

C 解析: 根据 CO_2 加氢制 CH_4 的催化机理图示可知, 催化过程中使用的催化剂为 La_2O_3 , $La_2O_2CO_3$ 为中间产物, A 项错误; 由图可知, $La_2O_2CO_3$ 可以释放出 $CO_2 \cdot$, $CO_2 \cdot$ 不带电, B 项错误; H_2 经过 Ni 活性中心裂解产生活化态 $H \cdot$ 的过程中, 分子无序程度增大, $\Delta S > 0$, C 项正确; 催化剂不能降低反应的焓变, 可降低反应的活化能, 从而增大化学反应速率, D 项错误。

11. 在容积均为 1 L 的 a、b、c 三个密闭容器中, 分别放入铁粉并充入 1 mol CO, 控制在不同温度下发生反应: $Fe(s) + 5CO(g) \rightleftharpoons Fe(CO)_5(g)$, 当反应进行到 5 min 时, 测得 CO 的体积分数与温度的关系

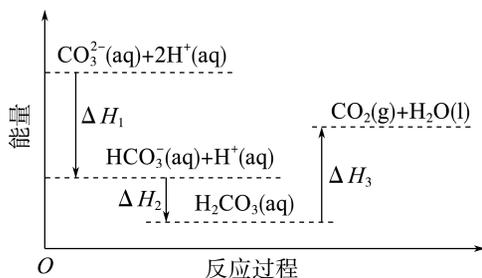
如图所示。下列说法一定正确的是 ()



- A. 正反应为吸热反应,平衡常数: $K(T_1) > K(T_2)$
- B. 反应进行到 5 min 时, a 容器中 $v(\text{正}) = v(\text{逆})$
- C. b 容器中 $v(\text{正})$ 大于 a 容器中 $v(\text{逆})$
- D. 达到平衡时, a、b、c 容器中 CO 的转化率: $b > c > a$

C 解析: 根据图像可知,随着温度的升高, $\varphi(\text{CO})$ 先减小后增大,若三个容器中反应都未达到平衡状态,则随着温度的升高 $\varphi(\text{CO})$ 应一直减小,但 b 容器中 $\varphi(\text{CO})$ 小于 c 容器中 $\varphi(\text{CO})$,所以可以确定在 T_1 到 T_3 之间的某个温度下反应达到了平衡状态,然后随着温度的升高,平衡向逆反应方向移动,则该反应的正反应为放热反应,平衡常数 $K(T_1) > K(T_2)$,A 项错误;由上述分析可知 5 min 时 a 容器中反应还未达到平衡状态,所以 $v(\text{正})$ 、 $v(\text{逆})$ 一定不相等,B 项错误;5 min 时 a 容器中反应还未达到平衡,反应向正反应方向进行,所以 $v_a(\text{正}) > v_a(\text{逆})$,因为 b 容器中反应的温度高于 a 容器中反应的温度,所以相同时间内, $v_b(\text{正}) > v_a(\text{正})$,所以 $v_b(\text{正}) > v_a(\text{逆})$,C 项正确;因为该反应是放热反应,所以三个容器中反应达到平衡时,CO 的转化率: $a > b > c$,D 项错误。

12. 向 Na_2CO_3 溶液中滴加盐酸,反应过程中能量变化如图所示,下列说法不正确的是 ()



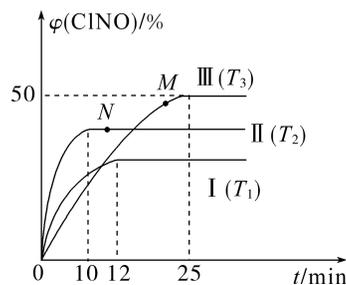
- A. $\text{HCO}_3^-(\text{aq}) + \text{H}^+(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$
 $\Delta H > 0$
- B. $\text{CO}_3^{2-}(\text{aq}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$
 $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$

C. $\Delta H_1 > \Delta H_2, \Delta H_2 < \Delta H_3$

D. $\text{HCO}_3^-(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{H}^+(\text{aq}) + \text{CO}_3^{2-}(\text{aq}) \quad \Delta H = +|\Delta H_1|$

C 解析: 根据图示, $\text{HCO}_3^-(\text{aq})$ 和 $\text{H}^+(\text{aq})$ 的总能量小于 $\text{CO}_2(\text{g})$ 和 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 的总能量,反应 $\text{HCO}_3^-(\text{aq}) + \text{H}^+(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 为吸热反应, $\Delta H > 0$,故 A 正确;根据图示及盖斯定律, $\text{CO}_3^{2-}(\text{aq}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$,故 B 正确;根据图像, $\Delta H_1 < 0, \Delta H_2 < 0, \Delta H_3 > 0$,且 $\Delta H_1 < \Delta H_2$,故 C 错误;根据图示,反应 $\text{HCO}_3^-(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{H}^+(\text{aq}) + \text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$ 为吸热反应, $\Delta H = +|\Delta H_1|$,故 D 正确。

13. 在 1 L 密闭容器中充入 0.2 mol Cl_2 和 0.3 mol NO ,不同温度下发生反应 $\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{NO}(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{ClNO}(\text{g}) \quad \Delta H < 0$, ClNO 的体积分数随时间的变化如图所示。下列说法不正确的是 ()



- A. 实验 I、II、III 反应温度大小关系: $T_1 > T_2 > T_3$
- B. 实验 II 相比实验 I、III,除温度不同外,还可能使用了催化剂
- C. NO 和 Cl_2 的物质的量之比保持不变时,反应达到平衡状态
- D. 实验 III 在 25 min 内用 NO 表示的反应速率为 $0.004 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$

D 解析: 该反应为放热反应,温度升高,平衡逆向移动, ClNO 的体积分数将减小,结合图像可知 $T_1 > T_2 > T_3$,A 正确;因 $T_1 > T_2$,但 T_2 对应的速率比 T_1 快,可知除温度不同外,实验 II 还可能使用了催化剂,B 正确; NO 和 Cl_2 的起始物质的量之比为 3:2,变化量之比为 2:1,则反应过程中 NO 和 Cl_2 的物质的量之比始终发生改变,当保持不变时,反应达到平衡状态,C 正确;实验 III

在 25 min 时反应已达到平衡,设消耗了 x mol Cl_2 ,根据已知条件列三段式:

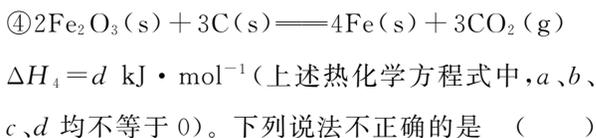
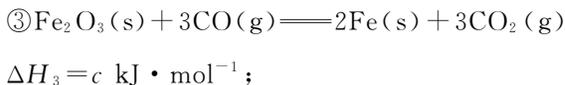
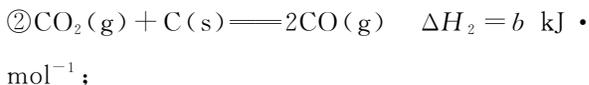
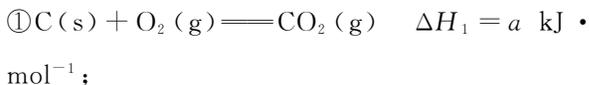
	$\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{NO}(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{ClNO}(\text{g})$		
起始/mol	0.2	0.3	0
转化/mol	x	$2x$	$2x$
平衡/mol	$0.2-x$	$0.3-2x$	$2x$

$$\varphi(\text{ClNO}) = \frac{2x}{2x + 0.3 - 2x + 0.2 - x} \times 100\% =$$

50%, $x = 0.1$, 则 25 min 内用 NO 表示的反应速

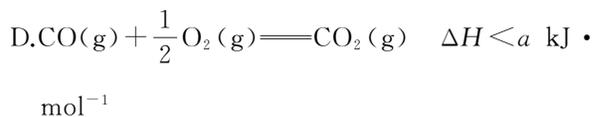
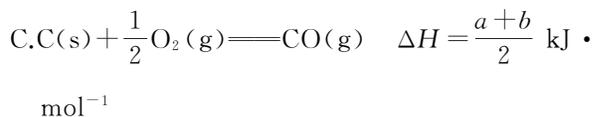
$$\text{率为 } \frac{0.2 \text{ mol}}{25 \text{ min}} = 0.008 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}, \text{D 错误。}$$

14. 工业上,冶炼铁的有关热化学方程式如下:



A. $b > a$

B. $d = 3b + 2c$



D 解析: ① $\text{C}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g})$ 为放热反应, $\Delta H_1 = a \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} < 0$, ② $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{C}(\text{s}) \rightleftharpoons 2\text{CO}(\text{g})$ 为吸热反应, $\Delta H_2 = b \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} > 0$, 因此 $b > a$, A 正确; 根据盖斯定律, ② $\times 3 +$ ③ $\times 2$ 得 ④, 则 $2\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) + 3\text{C}(\text{s}) \rightleftharpoons 4\text{Fe}(\text{s}) + 3\text{CO}_2(\text{g})$
 $\Delta H_4 = d \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = (3b + 2c) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, B 正确; 根据盖斯定律, ① $+ ② \times \frac{1}{2}$ 得 $\text{C}(\text{s}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g}) \quad \Delta H = \frac{a+b}{2} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, C 正确; 因

为 $\text{C}(\text{s})$ 不完全燃烧生成 $\text{CO}(\text{g})$ 时放出热量, $\text{CO}(\text{g})$ 继续燃烧生成 $\text{CO}_2(\text{g})$ 也要放出热量, 所以 1 mol $\text{C}(\text{s})$ 完全燃烧放出的热量大于 1 mol $\text{CO}(\text{g})$ 完全燃烧放出的热量, 而放热反应的反应热为负值, 故 $\text{CO}(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) \quad \Delta H > a \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, D 错误。

15. 在密闭容器中, 加热一氧化碳和水蒸气的气体混合物, 在催化剂存在下发生反应: $\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$ 。500 °C 时, 平衡常数 $K = 9$ 。若反应开始时, 一氧化碳和水蒸气的浓度都是 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则在此条件下 CO 的转化率为

()

A. 25% B. 50%

C. 75% D. 80%

C 解析: 对于反应 $\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$, 在开始时 $c(\text{CO}) = c(\text{H}_2\text{O}) = 0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 设平衡时 CO 的转化浓度为 $x \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则根据反应可知: 平衡时 $c(\text{CO}) = c(\text{H}_2\text{O}) = (0.2 - x) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{H}_2) = c(\text{CO}_2) = x \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 根据在 500 °C 时, 平衡常数 $K = 9$, 得

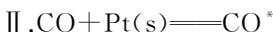
$$\frac{x \cdot x}{(0.2 - x) \times (0.2 - x)} = 9, \text{解得 } x = 0.15, \text{故在此条}$$

件下 CO 的转化率为 $\frac{0.15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} \times 100\% = 75\%$, 故选 C。

二、非选择题: 本题共 4 小题, 共 55 分。

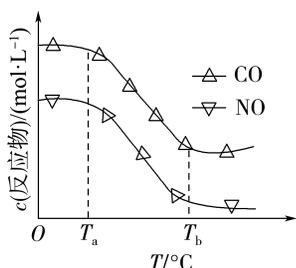
16. (13 分) 汽车排气管装有三元催化剂装置, 在催化剂表面通过吸附、解吸消除 CO、NO 等污染物。回答下列问题:

(1) 消除 CO、NO 污染物的反应机理如下 [Pt(s) 表示催化剂, 带“*”表示吸附状态]:

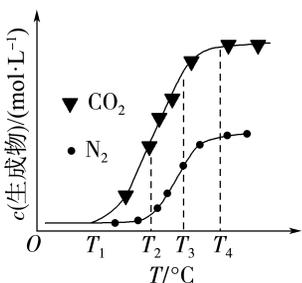


① 经测定汽车尾气中反应物浓度随温度 T 的变化如图所示。温度从 T_a °C 升至 T_b °C 的过程中, 反

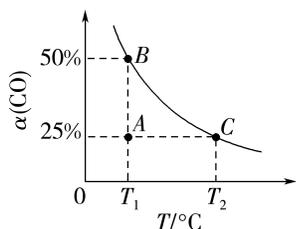
反应物浓度急剧减小的主要原因是_____。



②汽车尾气中生成物浓度随温度 T 的变化如图所示。由图知, T_2 °C 时反应 V 的活化能_____ (填“<”“>”或“=”) 反应 IV 的活化能。



(2)为模拟汽车的“催化转化器”,将 2 mol NO(g) 和 2 mol CO(g) 充入 1 L 密闭容器中,加入催化剂后发生反应 $2\text{NO}(\text{g}) + 2\text{CO}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2(\text{g}) + 2\text{CO}_2(\text{g})$,测得 CO 的平衡转化率 α 随温度 T 变化的曲线如图所示。



①图像中 A 点正反应速率_____ (填“>”“=”或“<”) 逆反应速率。

② T_1 °C, 下列说法能表明该反应已达到平衡状态的是_____ (填字母序号)。

- a. 混合气体的密度不变
- b. 体系的压强不变
- c. 混合气体中 N_2 的体积分数不变
- d. $2v_{\text{正}}(\text{CO}) = v_{\text{逆}}(\text{N}_2)$

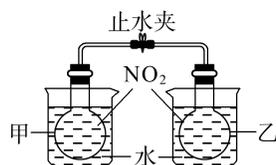
③ T_1 °C, 该反应的化学平衡常数 $K =$ _____。

解析:(1)①温度从 T_a °C 升至 T_b °C 的过程中, 反应没有达到平衡状态, 升高温度, 催化剂活性增强, 反应

速率增大, 导致反应物浓度急剧减小。② T_2 °C 时 $c(\text{CO}_2) > c(\text{N}_2)$, 则反应速率: $\text{IV} > \text{V}$, 反应的活化能越大, 反应速率越小, 所以活化能: $\text{V} > \text{IV}$ 。(2)①由图可知, 温度一定时, A 点 CO 的转化率小于 B 点, 说明反应未达到平衡, 正反应速率大于逆反应速率。②a. 恒容体系中, 混合气体的质量不变, 密度一直不变, 故密度不变不能表明反应达到了平衡, 错误; b. 该反应为气体分子数减小的反应, 故体系的压强不变, 表明反应达到了平衡, 正确; c. 混合气体中 N_2 的体积分数不变, 表明反应达到了平衡, 正确; d. $2v_{\text{正}}(\text{CO}) = v_{\text{逆}}(\text{N}_2)$, 速率之比不等于化学计量数之比, 不能表明反应达到了平衡, 错误。

答案:(1)①温度升高, 催化剂活性增强, 反应速率增大 ②> (2)①> ②bc ③0.5

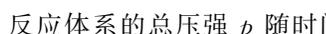
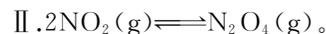
17.(16分)某同学对可逆反应 $2\text{NO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ 平衡体系进行探究。回答下列问题:



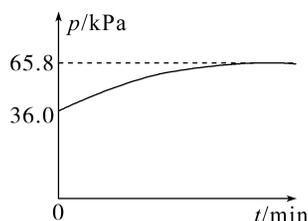
(1)向左侧烧杯中加入 NH_4NO_3 晶体, 甲瓶红棕色变浅, 向右侧烧杯中加入 CaO 固体, 乙瓶的红棕色变深。反应 $2\text{NO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ 的 ΔH _____ (填“>”“=”或“<”) 0。

(2)关闭止水夹, 维持温度不变, 用注射器向甲瓶中充入一定量 NO_2 , 则此时反应 $2\text{NO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ 浓度商 Q _____ (填“>”“=”或“<”) K , 平衡将 _____ (填“正向”“逆向”或“不”) 移动, 颜色比原来 _____ (填“深”“浅”或“不变”)。

(3)查阅资料可知, 某个科研团队曾利用测压法在刚性反应器中研究了 25 °C 时, $\text{N}_2\text{O}_5(\text{g})$ 分解反应:



反应体系的总压强 p 随时间 t 的变化如图所示:



①研究表明, $\text{N}_2\text{O}_5(\text{g})$ 分解的速率 $v(\text{N}_2\text{O}_5) = 2 \times 10^{-3} \times p(\text{N}_2\text{O}_5) (\text{kPa} \cdot \text{min}^{-1})$ 。 $t = 1 \text{ h}$ 时, 测得体系中 $p(\text{O}_2) = 2.4 \text{ kPa}$, 则此时 $v(\text{N}_2\text{O}_5) =$ _____ $\text{kPa} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

②若提高反应温度至 $35 \text{ }^\circ\text{C}$, 则 $\text{N}_2\text{O}_5(\text{g})$ 完全分解后体系压强 $p_\infty(35 \text{ }^\circ\text{C})$ _____ (填“大于”“等于”或“小于”) 65.8 kPa , 原因是 _____ (用 Q 与 K 解释)。

③ $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, 反应 $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$ 的平衡常数 $K_p =$ _____。(K_p 为以分压表示的平衡常数, 某物质的分压等于总压 \times 该物质的物质的量分数, 计算结果保留 1 位小数)

解析: (1) 向左侧烧杯中加入 NH_4NO_3 晶体, 晶体溶解吸热, 温度降低, 化学平衡向放热反应方向移动, 甲瓶红棕色变浅, 说明烧瓶内 $c(\text{NO}_2)$ 降低, 平衡正向移动, 即正向为放热反应, 则反应 $2\text{NO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ 的 $\Delta H < 0$ 。(2) 关闭止水夹, 维持温度不变, 用注射器向甲瓶中充入一定量 NO_2 , 充入气体瞬间, $c(\text{NO}_2)$ 增大, $c(\text{N}_2\text{O}_4)$ 不变, 所以浓度商 $Q < K$, 平衡将正向移动; 由于充入 NO_2 , 使得 $c(\text{NO}_2)$ 增大, 气体颜色加深。(3) ① 同温同容时, 容器内气体的压强之比等于气体的物质的量之比, $t = 60 \text{ min}$ 时, 测得体系中 $p(\text{O}_2) = 2.4 \text{ kPa}$, 所以因消耗 N_2O_5 减小的压强为 $2.4 \text{ kPa} \times 2 = 4.8 \text{ kPa}$, 则此时 N_2O_5 的压强为 $36.0 \text{ kPa} - 4.8 \text{ kPa} = 31.2 \text{ kPa}$, 所以此时反应速率 $v(\text{N}_2\text{O}_5) = 2 \times 10^{-3} \times p(\text{N}_2\text{O}_5) (\text{kPa} \cdot \text{min}^{-1}) = 2 \times 10^{-3} \times 31.2 \text{ kPa} \cdot \text{min}^{-1} = 6.24 \times 10^{-2} \text{ kPa} \cdot \text{min}^{-1}$ 。② $2\text{NO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ 为放热反应, 升高温度, 平衡常数 K 减小, 此时 $Q > K$, 平衡左移, 体系内气体物质的量增大, 总压强增大, 所以若提高反应温度至 $35 \text{ }^\circ\text{C}$, 则 N_2O_5 完全分解后体系压强 $p_\infty(35 \text{ }^\circ\text{C})$ 大于 65.8 kPa 。③ 根据图中数据可知, N_2O_5 完全分解时的压强是 65.8 kPa , 结合反应 [] 可知, 完全分解时最初生成的 NO_2 的压强是 $36 \text{ kPa} \times 2 = 72 \text{ kPa}$, O_2 的压强是 $36 \text{ kPa} \div 2 = 18 \text{ kPa}$, 总压强应该是 $72 \text{ kPa} + 18 \text{ kPa} = 90 \text{ kPa}$, 平衡后压强减少了 $90 \text{ kPa} - 65.8 \text{ kPa} = 24.2 \text{ kPa}$, 所以根据 $2\text{NO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ 可知, 平衡时 $p(\text{N}_2\text{O}_4) = 24.2 \text{ kPa}$, $p(\text{NO}_2) = 72 \text{ kPa} - 24.2 \text{ kPa} \times 2 = 23.6 \text{ kPa}$, 则反应 $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$ 的平衡常数 $K_p = \frac{p^2(\text{NO}_2)}{p(\text{N}_2\text{O}_4)} = \frac{23.6^2}{24.2} \approx 23.0$ 。

答案: (1) $<$ (2) $<$ 正向 深 (3) ① 6.24×10^{-2} ② 大于 $2\text{NO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ 为放热反应, 升高温度, K 减小, $Q > K$, 平衡左移, 体系内气体的物质的量增大, 总压强增大 ③ 23.0

18. (10 分) 碳汇是指通过植树造林、森林管理、植被恢复等措施, 利用植物光合作用吸收大气中的二氧化碳 $[6\text{CO}_2(\text{g}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \xrightarrow[\text{叶绿素}]{\text{光}} \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{s}) + 6\text{O}_2(\text{g})]$, 并将其固定在植被和土壤中, 从而减少温室气体在大气中浓度的过程。已知利用植物的光合作用每吸收 1 mol CO_2 需要吸收的能量约为 470 kJ 。请回答下列问题:

(1) 碳汇过程中能量的转化形式为 _____ 能转化为 _____ 能; 有资料表明, 某块林木通过光合作用大约吸收了 $1.88 \times 10^7 \text{ kJ}$ 能量, 则吸收的 CO_2 为 _____ kg ; 葡萄糖完全氧化生成液态水的热化学方程式为 _____。

(2) 工业废气中的 CO_2 可用碱液吸收。已知:

① $\text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{NaOH}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{CO}_3(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$
 $\Delta H = -a \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;

② $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{NaOH}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{NaHCO}_3(\text{aq})$ $\Delta H = -b \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

则反应 $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{Na}_2\text{CO}_3(\text{aq}) \rightleftharpoons 2\text{NaHCO}_3(\text{aq})$ 的 $\Delta H =$ _____ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (用含 a 、 b 的代数式表示)。

(3) 利用工业废气中的 CO_2 加氢合成乙醇 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$), 已知每转化 44.8 L (标准状况下) CO_2 和 H_2 生成 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}(\text{g})$ 和水蒸气放出 43.5 kJ 热量, 请写出该反应的热化学方程式: _____。

解析: (1) 根据题意, 碳汇过程中能量的转化形式为太阳能转化为化学能; 某块林木通过光合作用大约吸收了 $1.88 \times 10^7 \text{ kJ}$ 能量, 则吸收的二氧化碳的物质的量为 $\frac{1.88 \times 10^7 \text{ kJ}}{470 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}} = 4 \times 10^4 \text{ mol}$, 其质量为

$4 \times 10^4 \text{ mol} \times 44 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 1.76 \times 10^6 \text{ g} = 1760 \text{ kg}$;

利用植物的光合作用吸收 1 mol CO_2 需要吸收的能量约为 470 kJ , 则吸收 6 mol 二氧化碳需要吸收的能量为 $470 \text{ kJ} \times 6 = 2820 \text{ kJ}$, 可写出热化学方程式: $6\text{CO}_2(\text{g}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{s}) + 6\text{O}_2(\text{g})$

$\Delta H = +2820 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 则葡萄糖完全氧化生成液态水的热化学方程式为 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{s}) + 6\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 6\text{CO}_2(\text{g}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ $\Delta H = -2820 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。(2) 根据盖斯定律, 由 ② $\times 2$ - ① 得: $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{Na}_2\text{CO}_3(\text{aq}) \rightleftharpoons 2\text{NaHCO}_3(\text{aq})$ $\Delta H = (a - 2b) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。(3) 44.8 L (标准状况下)

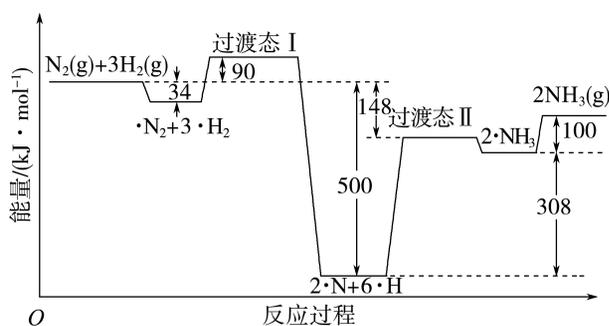
CO₂ 和 H₂ 的物质的量为 2 mol, 该反应为 2CO₂(g) + 6H₂(g) = CH₃CH₂OH(g) + 3H₂O(g), 参加反应的 CO₂ 和 H₂ 的物质的量之比为 1:3, 则参加反应的 CO₂ 和 H₂ 的物质的量分别为 0.5 mol、1.5 mol, 故每转化 0.5 mol CO₂(g) 和 1.5 mol H₂(g) 生成 CH₃CH₂OH(g) 和水蒸气放出 43.5 kJ 热量, 则转化 2 mol CO₂(g) 和 6 mol H₂(g) 生成 CH₃CH₂OH(g) 和水蒸气放出 174 kJ 热量, 据此可写出该反应的热化学方程式。

答案: (1) 太阳 化学 1 760 C₆H₁₂O₆(s) + 6O₂(g) = 6CO₂(g) + 6H₂O(l) ΔH = -2 820 kJ · mol⁻¹

(2) (a - 2b) (3) 2CO₂(g) + 6H₂(g) = CH₃CH₂OH(g) + 3H₂O(g) ΔH = -174 kJ · mol⁻¹

19. (16 分) 合成氨反应 N₂(g) + 3H₂(g) ⇌ 2NH₃(g) (g) 是人工固氮的主要手段, 对人类生存、社会进步和经济发展都有着重大意义。回答下列问题:

(1) 合成氨反应的反应过程和能量变化如图 1 所示:



① 反应 N₂(g) + 3H₂(g) ⇌ 2NH₃(g) 的 ΔH = _____。

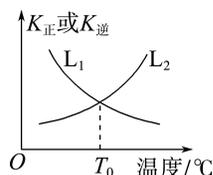
② 对总反应速率影响较小的步骤的能垒(活化能)为 _____ kJ · mol⁻¹, 该步骤的化学方程式为 _____。

(2) 一定温度下, 向 10 L 恒容密闭容器中充入 1 mol N₂(g) 和 3 mol H₂(g), 发生合成氨反应。10 min 末达到平衡, 测得 NH₃ 的体积分数为 60%。

① N₂ 的平衡体积分数为 _____。

② 0~10 min 内, 用 H₂ 的浓度变化表示的平均反应速率 v(H₂) = _____。

(3) 合成氨反应中, 正反应速率 v_正 = k_正 · c(N₂) · c³(H₂), 逆反应速率 v_逆 = k_逆 · c²(NH₃), k_正、k_逆 为反应速率常数。正反应和逆反应的平衡常数与温度的关系如图所示:



① 表示逆反应的平衡常数与温度变化关系的曲线为 _____ (填“L₁”或“L₂”), 理由为 _____。

② T₀ °C 时, $\frac{k_{正}}{k_{逆}} = \underline{\hspace{2cm}}$ 。

解析: (1) ① 由图可知, 以 2 · N + 6 · H 的能量为基准, N₂(g) + 3H₂(g) ⇌ 2NH₃(g) 的 ΔH = (100 + 308 - 500) kJ · mol⁻¹ = -92 kJ · mol⁻¹。② 由图可知, 对总反应速率影响较小的步骤为 ·N₂ + 3 · H₂ ⇌ 2 · N + 6 · H, 该步骤的能垒为 (90 + 34) kJ · mol⁻¹ = 124 kJ · mol⁻¹。(2) 设达到平衡时生成的 NH₃ 的物质的量为 2x mol, 应用“三段式”法计算:

	N ₂ (g) + 3H ₂ (g) ⇌ 2NH ₃ (g)		
起始量/mol	1	3	0
转化量/mol	x	3x	2x
平衡量/mol	1-x	3-3x	2x

10 min 末达到平衡, 测得 NH₃ 的体积分数为 60%, 即 $\frac{2x}{4-2x} \times 100\% = 60\%$, 解得 x = 0.75。

① N₂ 的平衡体积分数为 $\frac{1-0.75}{4-2 \times 0.75} \times 100\% = 10\%$ 。

② 0~10 min 内, 用 H₂ 的浓度变化表示的平均反应速率 v(H₂) = $\frac{3 \times 0.75 \text{ mol}}{\frac{10 \text{ L}}{10 \text{ min}}} = 0.0225 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

(3) ① 合成氨反应的正反应为放热反应, 升高温度, 平衡逆向移动, 逆反应的平衡常数增大, 因此表示逆反应的平衡常数与温度变化关系的曲线为 L₂。② T₀ °C 时正反应的平衡常数和逆反应的平衡常数相等, 即 c(N₂) · c³(H₂) = c²(NH₃), 而达到平衡时 v_正 = v_逆, 因此 $\frac{k_{正}}{k_{逆}} =$

$$\frac{\frac{v_{正}}{c(N_2) \cdot c^3(H_2)}}{\frac{v_{逆}}{c^2(NH_3)}} = \frac{v_{正} c^2(NH_3)}{v_{逆} c(N_2) \cdot c^3(H_2)} = 1。$$

答案: (1) ① -92 kJ · mol⁻¹

② 124 · N₂ + 3 · H₂ = 2 · N + 6 · H

(2) ① 10%

② 0.0225 mol · L⁻¹ · min⁻¹

(3) ① L₂ 该反应的正反应为放热反应, 升高温度平衡逆向移动, 逆反应的平衡常数增大 ② 1

单元概览

学习导航

无论是在自然界里,还是在工农业生产和科学研究中,许多重要的化学反应都需要在水溶液中进行。水溶液广泛存在于生命体及其赖以生存的环境中。例如:污水处理厂中酸、碱和盐等电解质在水溶液中发生离子反应,泡沫灭火器中盐类的水解平衡和钟乳石中难溶电解质的沉淀溶解平衡等,都与生命活动、日常生活、工农业生产和环境保护等息息相关。

“水溶液中的离子反应与平衡”与化学平衡密切相关,主要是应用化学平衡理论,探讨水溶液中离子间的相互作用,是化学平衡知识的延伸、拓展。

在本章的学习中,我们将会收获以下知识:

1. 在同一温度下,不同弱电解质的电离程度是有区别的,通过电离平衡常数的大小可以判断弱电解质的相对强弱。
2. 溶液中的水并不是全部以分子形式存在,可以用 K_w 表示水的离子积常数,用 pH 表示溶液的酸碱度。
3. 酸碱中和滴定是依据中和反应,用已知浓度的酸(或碱)来测定未知浓度的碱(或酸)的方法。
4. 不同的盐溶液呈现不同的酸碱性,这与盐的类型有密切的关系。
5. 难溶物在水中并不是完全不能溶解,在水中存在难溶电解质的沉淀溶解平衡。

本章将通过电离平衡、水解平衡、沉淀溶解平衡的过程分析,帮助我们形成粒子观、变化观、平衡观等学科观念,从而引导我们从溶液中存在的粒子、粒子间发生的反应、粒子间建立的平衡等视角认识水溶液中的反应。

学习目标

1. 能从电离、离子反应、化学平衡的角度认识电解质水溶液的组成、性质和反应。
2. 认识弱电解质在水溶液中存在的电离平衡,了解电离平衡常数的含义。
3. 认识水的电离,了解水的离子积常数,认识溶液的酸碱性及 pH,掌握检测溶液 pH 的方法。
4. 了解盐类水解的原理和影响盐类水解的主要因素。
5. 知道难溶电解质在水溶液中存在沉淀溶解平衡,了解沉淀的生成、溶解与转化。
6. 了解水溶液中的离子反应与平衡在物质检测、化学反应规律研究、物质转化中的应用。了解溶液 pH 的调控在工农业生产和科学研究中的应用。

核心概念

电解质在水溶液中的反应涉及电离平衡、水解平衡、沉淀溶解平衡,这三大平衡都与化学平衡密切相关。对这三大平衡的过程分析,体现了化学平衡理论的指导作用。酸碱中和滴定及相应的实验活动可以培养我们的实验操作技能。

学法指导

1.本章内容共分为三个部分。第一部分为电离平衡、水的电离和溶液的 pH,从弱电解质电离平衡的建立,到对水这种弱电解质的电离情况进行分析,最终得出酸、碱溶液分别呈酸性、碱性的原因;第二部分为盐类的水解,重点学习盐类水解的知识,涉及水与盐之间的作用,应用化学平衡理论建立盐类水解平衡,得出盐溶液呈酸性、碱性或中性的原因;第三部分为沉淀溶解平衡,需要复习初中所学溶解度的知识,在化学平衡理论的指导下,以前两部分内容为基础,探讨难溶电解质在水中的沉淀溶解平衡。

2.要学习化学知识结构化的方法。将化学知识结构化,既可以锻炼思维能力,又可以帮助我们建立知识的框架和结构,有助于我们更好地理解 and 掌握知识,避免信息混乱和碎片化。

3.将理论知识与实际应用相结合。本章涉及的化学理论的应用内容较丰富,可以将盐酸与醋酸在生活中的用途差异和强、弱电解质的概念相联系,将溶液的酸碱性等知识与测量和调控溶液 pH 的实际意义、人体血液的酸碱平衡相联系,将盐类的水解与利用盐类水解的原理净水、制备无机化合物相联系,将沉淀溶解平衡与化学沉淀法处理废水的工艺流程、除去锅炉中水垢的方法、用氟化物预防龋齿的化学原理相联系。这些既体现了化学理论的应用价值,又有助于激发我们学习化学的兴趣。

4.水溶液中的离子反应与平衡本身比较抽象,所研究的几乎都是看不见、摸不到的微观分子、离子间的反应与平衡情况。教材中有很多示意图,例如 HCl、CH₃COOH 在水中电离的示意图,镁与盐酸、醋酸反应时气体压强随时间变化的示意图,水分子电离过程示意图,强酸与强碱滴定过程中的 pH 变化示意图等。我们要重视这些示意图,这些示意图更加直观,有助于我们从微观层面理解水溶液中的离子反应,将这些示意图与宏观现象相结合有助于我们理解平衡的建立及移动过程,从而降低学习的难度,减少理论学习的枯燥感。

单元任务

草酸

草酸又名乙二酸,化学式为 H₂C₂O₄,草酸是一种有机酸,是无色的柱状晶体,易溶于水而不溶于乙醚等有机溶剂。草酸是生物体的一种代谢产物,广泛分布于植物、动物和真菌体中,并在不同的生命体中发挥不同的功能。

草酸在 100 °C 时开始升华,125 °C 时迅速升华,157 °C 时大量升华并开始分解。草酸可与碱反应,可以发生酯化反应、酰卤化反应、酰胺化反应,也可以发生还原反应,受热发生脱羧反应。无水草酸有吸湿性。草酸能与许多金属形成溶于水的络合物。

请思考以下问题并与同学交流讨论。

1.草酸溶液中存在的电离平衡有哪些?如何表示草酸的电离平衡常数和水的离子积常数?草酸的电离平衡常数和水的离子积常数与哪些因素有关?

2.草酸溶液的酸碱性与 pH 之间有何关系?草酸钠溶液显酸性还是碱性?如何判断盐溶液的酸碱性?

3.如何分析用 NaOH 标准溶液滴定未知浓度草酸溶液的酸碱滴定曲线?如何根据草酸溶液中粒子的物质的量分数随溶液 pH 的变化图分析粒子分布分数曲线?

4.钪(Sc)是一种重要的稀土金属,常用来制特种玻璃、轻质耐高温合金。用 H₂C₂O₄ 可将 Sc³⁺ 转化为草酸钪沉淀。如何书写草酸钪的 K_{sp} 表达式?K_{sp} 有哪些应用?

探·究·构·建

第一节 电离平衡

学习任务目标

1. 能从电离、化学平衡的角度认识电解质水溶液的组成、性质和反应。
2. 能认识电解质在水溶液中存在电离平衡,了解电离平衡常数的含义。
3. 能用化学用语正确表示水溶液中电解质的电离平衡,能通过实验证明水溶液中存在的电离平衡。
4. 能举例说明电离平衡在生产、生活中的应用。

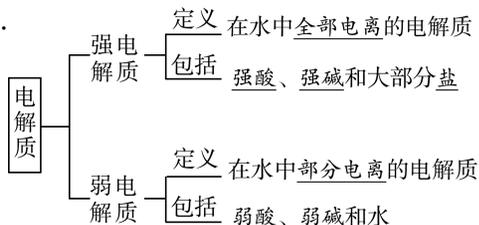
问题式预习

一、强电解质和弱电解质

1. 取相同体积 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的盐酸和醋酸,比较它们的 pH 大小,检测其导电能力,并分别与等量镁条反应。观察、比较并记录现象。

酸	$0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸	$0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 醋酸
pH	1	>1
导电能力	<u>强</u>	<u>弱</u>
与镁条反应	<u>剧烈</u> 反应,产生气泡	<u>缓慢</u> 反应,产生气泡

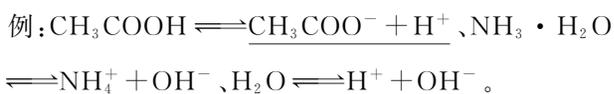
2.



二、弱电解质的电离平衡

1. 弱电解质的电离方程式

弱电解质部分电离,电离方程式用“ \rightleftharpoons ”。

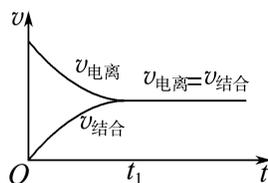


2. 电离平衡的概念

一定条件(如温度、浓度)下,弱电解质分子电离成离子的速率和离子结合成弱电解质分子的速率相

等时,电离达到平衡状态。

3. 电离平衡的建立



- (1) 开始时, $v_{\text{电离}}$ 最大, 而 $v_{\text{结合}}$ 为 0。
- (2) 平衡的建立过程中, $v_{\text{电离}} \geq v_{\text{结合}}$ 。
- (3) 当 $v_{\text{电离}} = v_{\text{结合}}$ 时, 电离达到平衡状态。

4. 外界因素对电离平衡的影响

与其他化学平衡一样,当浓度、温度等条件改变时,电离平衡会发生移动。

影响因素	影响结果
浓度	同一弱电解质溶液,浓度越小,电离程度 <u>越大</u>
温度	升高温度,电离平衡向 <u>电离</u> 的方向移动,电离程度 <u>增大</u>
	原因:弱电解质的电离是 <u>吸热</u> 过程

三、电离平衡常数

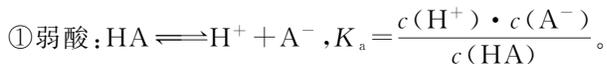
1. 电离常数

(1) 含义

在一定条件下,当弱电解质的电离达到平衡时,对一元弱酸或一元弱碱来说,溶液中弱电解质电离所生成的各种离子浓度的乘积与溶液中未电离分子

的浓度之比是一个常数,这个常数叫电离平衡常数,简称电离常数。

(2)表达式



(3)意义

①表示弱电解质的电离程度。

②一定温度下, K 值越大, 弱电解质的电离程度越大。

(4)影响因素

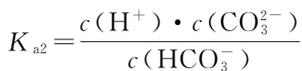
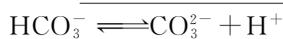
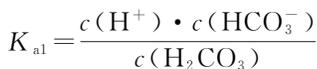
①内因: 电解质本身性质决定。

②外因(温度): 温度越高, 电离常数越大。

2. 多元弱酸(或弱碱)的电离常数

(1)表达式

多元弱酸(或弱碱)的每一步电离都有电离常数, 以碳酸为例:



(2)大小关系及应用

当 $K_{a1} \gg K_{a2}$ 时, 计算多元弱酸中的 $c(\text{H}^+)$ 或比较多元弱酸的酸性强弱, 通常只考虑第一步电离。多元弱碱的情况与多元弱酸类似。

任务型课堂

任务一 强弱电解质的比较

[探究活动]

蚊虫、蚂蚁等昆虫叮咬人时常向人体血液内注入一种人们称之为蚁酸(主要成分为 HCOOH) 的有机酸。其性质与乙酸类似。

活动 1 同体积、同浓度的 HCl 溶液与 HCOOH 溶液与 NaOH 溶液反应, HCl 溶液消耗的氢氧化钠多, 这种说法是否正确?

提示: 不正确。消耗氢氧化钠的量与酸的物质的量有关, 与酸的强弱无关, 二者消耗的氢氧化钠一样多。

活动 2 HCOOH 溶液的导电能力一定弱于 HCl 溶液, 这种说法是否正确?

提示: 不正确。溶液的导电能力与溶液中自由移动离子的浓度有关, 与酸的强弱无必然联系。

[评价活动]

1. 稀溶液中, 单位体积内溶质的分子或离子数目越多, 该溶液的沸点越高。下列浓度均为 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液的沸点由高到低依次是 ()

①蔗糖溶液 ② K_2SO_4 溶液 ③ NaCl 溶液

④醋酸溶液

A. ②③④①

B. ②④③①

C. ③④②①

D. ②③①④

A 解析: 蔗糖不是电解质, $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的蔗糖溶液中蔗糖浓度为 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 K_2SO_4 溶液中, $c(\text{K}^+) = 0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{SO}_4^{2-}) = 0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaCl 溶液中, $c(\text{Na}^+) = 0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{Cl}^-) = 0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; 醋酸为弱电解质, 在溶液中部分电离, 则

$0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的醋酸溶液中, CH_3COOH 分子、 CH_3COO^- 、 H^+ 浓度总和小于 $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; 稀溶液中, 单位体积内溶质的分子或离子数目越多, 该溶液的沸点越高, 则沸点由高到低为②③④①, A 正确。

2. 下列事实中, 一定不能证明 CH_3COOH 是弱电解质的是 ()

①等物质的量浓度、等体积的盐酸、 CH_3COOH 溶液和足量锌反应, 根据产生氢气的多少

②用 CH_3COOH 溶液做导电实验, 灯泡很暗

③等 pH、等体积的盐酸、 CH_3COOH 溶液和足量锌反应, CH_3COOH 放出的氢气较多

④ $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ CH_3COOH 溶液的 $c(\text{H}^+) = 1.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

⑤ CH_3COONa 和 H_3PO_4 反应, 生成 CH_3COOH

A. ①②

B. ②⑤

C. ①③⑤

D. ③④⑤

A 解析: ①等物质的量浓度、等体积的盐酸、 CH_3COOH 溶液中酸的物质的量相同, 和足量锌反应, 产生氢气一样多, 故无法判断酸的强弱; ②中未指明浓度, 也没有参照物, 不能说明问题; ③说明电离前 $n(\text{CH}_3\text{COOH}) > n(\text{HCl})$, 故 CH_3COOH 的电离程度比 HCl 小, 是弱电解质; ④中说明 $c(\text{H}^+) < c(\text{CH}_3\text{COOH})$, 说明 CH_3COOH 部分电离, 存在电离平衡, CH_3COOH 是弱电解质; ⑤中 H_3PO_4 为中强酸, 酸性: $\text{H}_3\text{PO}_4 > \text{CH}_3\text{COOH}$, H_3PO_4 能与 CH_3COONa 反应生成 CH_3COOH , 说明 CH_3COOH 为弱电解质。

任务总结**判断某酸是(HX)弱电解质的常用方法**

(1)在相同浓度、相同温度下,与强电解质(如HCl等)做导电性对比实验,导电能力弱的是弱电解质。

(2)相同温度、相同浓度下,比较反应速率的快慢。例如,将锌粒投入等浓度的盐酸和醋酸中,反应速率快的是盐酸,反应速率慢的是醋酸。

(3)测定已知物质的量浓度的HX溶液的pH。例如,25℃时,0.01 mol·L⁻¹ HX溶液的pH=2,则HX是强电解质;若该溶液的pH>2,则HX是弱电解质。

任务二 弱电解质电离平衡的影响因素**[探究活动]**

柠檬酸为食用酸,很多水果和蔬菜中都含有柠檬酸。某些食品中加入柠檬酸后口感变好,可促进食欲。柠檬水(含柠檬酸)是生活中常见的保健饮料。

活动1 人们发现柠檬水温度升高,酸味就会更浓郁。这是为什么呢?

提示:柠檬酸为弱酸,升温后,柠檬酸的电离程度随温度升高而加大, $c(\text{H}^+)$ 增大,酸味感觉更浓。

活动2 将柠檬水加水稀释,柠檬水中 $c(\text{H}^+)$ 和 $n(\text{H}^+)$ 各有什么变化?

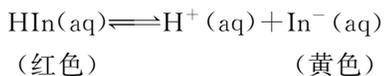
提示:加水稀释,柠檬水中 $c(\text{H}^+)$ 减小, $n(\text{H}^+)$ 增大。

活动3 柠檬酸中加入NaHCO₃粉末,柠檬酸的电离程度有何变化?溶液的导电能力有何变化?

提示:HCO₃⁻与柠檬酸电离出的H⁺反应, $c(\text{H}^+)$ 减小,电离被促进,电离程度增大,生成柠檬酸钠,导电能力增强。

[评价活动]

1.化合物HIn在水溶液中存在以下电离平衡:



故HIn可用作酸碱指示剂。现有浓度为0.02 mol·L⁻¹的下列各溶液:①盐酸、②石灰水、③NaCl溶液、④NaHSO₄溶液、⑤NaHCO₃溶液、⑥氨水,其中能使指示剂HIn显红色的是 ()

- A.①④⑤ B.②⑤⑥
C.①④ D.②③⑥

C 解析:若使指示剂HIn显红色,须增大 $c(\text{H}^+)$;①~⑥中只有①、④能增大溶液中的 $c(\text{H}^+)$ 。

2.一定温度下,0.1 mol·L⁻¹的氨水中存在电离平衡: $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$,对于该平衡,下

列说法正确的是 ()

- A.加入水时,平衡向逆反应方向移动
B.对氨水加强热,平衡向正反应方向移动
C.0.1 mol·L⁻¹氨水中的 $c(\text{OH}^-)$ 小于1 mol·L⁻¹氨水中的 $c(\text{OH}^-)$

D.加入少量NH₄Cl固体,平衡向正反应方向移动

C 解析:弱电解质“越稀越电离”,加水稀释,电离平衡正向移动,A错误;对氨水加强热,会发生反应: $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\Delta} \text{NH}_3 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$,从而使电离平衡逆向移动,B错误;虽然0.1 mol·L⁻¹氨水中NH₃·H₂O的电离程度大于1 mol·L⁻¹氨水,但后者起始浓度大,故后者的 $c(\text{OH}^-)$ 大,C正确;加入少量NH₄Cl固体, $c(\text{NH}_4^+)$ 增大,平衡逆向移动,D错误。

任务总结**电离平衡移动方向与结果中的“不一定”**

(1)电离平衡正向移动,弱电解质的电离程度不一定增大。例如,增大弱电解质的浓度,电离平衡正向移动,其电离程度减小。

(2)电离平衡正向移动,电离产生离子的浓度不一定增大。例如,醋酸溶液中加入NaOH固体,OH⁻与H⁺反应生成H₂O,电离平衡正向移动,电离产生H⁺的浓度反而减小。

(3)电离平衡正向移动,溶液导电能力不一定增强。例如,加水稀释,电离平衡正向移动,由于离子浓度减小,故溶液导电能力减弱。

任务三 电离平衡常数的计算与应用**[探究活动]**

生活中我们会遇到很多跟酸有关的物质,食醋中含有醋酸,水果中含有柠檬酸,可乐中含有碳酸,酸奶中含有乳酸,蔬菜中含有草酸等,一些药品中含有马兜铃酸、乙酰水杨酸等等。

活动1 查阅资料发现,醋酸、碳酸和硼酸在25℃的电离平衡常数分别是 1.75×10^{-5} 、 4.5×10^{-7} (第一步电离)和 5.8×10^{-10} 。它们的酸性强弱顺序是怎样的?有何规律?

提示:醋酸>碳酸>硼酸。 K_a 值越大,酸性越强。

活动2 乙酰水杨酸(俗称阿司匹林)是一种一元弱酸(用HA表示)。在一定温度下,0.10 mol·L⁻¹乙酰水杨酸水溶液中,乙酰水杨酸的电离度 α 为5.7%,求该酸的电离平衡常数。

提示:乙酰水杨酸的电离方程式为 $\text{HA} \rightleftharpoons \text{H}^+ +$

A^- 。在 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 该酸的水溶液中,达到电离平衡状态时: $c(\text{H}^+) = c(\text{A}^-) = c(\text{HA})_{\text{起始}} \cdot \alpha = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 5.7\% = 5.7 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。 $c(\text{HA})_{\text{平衡}} = c(\text{HA})_{\text{起始}} \cdot (1 - \alpha) = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times (1 - 5.7\%) = 9.43 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。则 $K_a = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{A}^-)}{c(\text{HA})_{\text{平衡}}} = \frac{(5.7 \times 10^{-3})^2}{9.43 \times 10^{-2}} \approx 3.54 \times 10^{-4}$ 。

[评价活动]

1. 已知: $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, HCOOH 的电离平衡常数 $K_a = 1.8 \times 10^{-4}$, H_2CO_3 的电离平衡常数 $K_{a1} = 4.5 \times 10^{-7}$, $K_{a2} = 4.7 \times 10^{-11}$ 。下列说法不正确的是 ()
- A. 向 Na_2CO_3 溶液中加入 HCOOH 有气泡产生
 - B. $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, 向 HCOOH 溶液中加入 NaOH 溶液, HCOOH 的电离程度和 K_a 均增大
 - C. 向 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCOOH 溶液中加入蒸馏水, $c(\text{H}^+)$ 减小
 - D. 向碳酸溶液中加入 NaHCO_3 固体, $c(\text{H}^+)$ 减小

解析: 酸的电离平衡常数越大, 酸的酸性越强, 向 Na_2CO_3 溶液中加入 HCOOH 有气泡产生, A 正确; $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, 向 HCOOH 中加入 NaOH 溶液, NaOH 中和 H^+ 而促进 HCOOH 电离, 则 HCOOH 电离程度增大, 电离平衡常数只与温度有关, 温度不变电离平衡常数 K_a 不变, B 错误; 向 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCOOH 溶液中加入蒸馏水, 促进 HCOOH 电离, 但是 HCOOH 电离增大的程度小于溶液体积增大的程度, 所以溶液中 $c(\text{H}^+)$ 减小, C 正确; 向碳酸溶液中加入 NaHCO_3 固体, $c(\text{HCO}_3^-)$ 增大而抑制碳酸电离, 导致溶液 $c(\text{H}^+)$ 减小, D 正确。

2. 部分弱酸的电离常数如下表所示:

弱酸	HCOOH	HCN	H_2CO_3
电离常数/ ($25 \text{ }^\circ\text{C}$)	$K_a = 1.8 \times 10^{-4}$	$K_a = 6.2 \times 10^{-10}$	$K_{a1} = 4.5 \times 10^{-7}$ $K_{a2} = 4.7 \times 10^{-11}$

- (1) 依据表格中三种酸的电离常数, 判断三种酸酸性强弱的顺序为_____。
- (2) 向 NaCN 溶液中通入 CO_2 气体能否制得 HCN ? _____。若能, 写出反应的化学方程式: _____。
- (3) 同浓度的 HCOO^- 、 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 、 CN^- 结合 H^+ 的能力由强到弱的顺序是_____。
- (4) ①升高 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCN 溶液的温度, HCN 的电离程度_____ (填“增大”“减小”或“不变”,

下同)。

②加水稀释 HCN 溶液, $\frac{c(\text{H}^+)}{c(\text{HCN})}$ _____。

解析: (1) 酸的电离常数越大, 酸性越强, 依据表格中三种酸的电离常数, 判断三种酸酸性强弱的顺序为 $\text{HCOOH} > \text{H}_2\text{CO}_3 > \text{HCN}$ 。(2) 由于 $K_{a1}(\text{H}_2\text{CO}_3) > K_a(\text{HCN}) > K_{a2}(\text{H}_2\text{CO}_3)$, 向 NaCN 溶液中通入 CO_2 气体可制得 HCN , 但只能生成 NaHCO_3 , 不能生成 Na_2CO_3 。(3) 酸的电离常数越大, 结合 H^+ 的能力越弱。(4) ①升高温度促进电离, HCN 的电离程度增大。② $\frac{c(\text{H}^+)}{c(\text{HCN})} = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{CN}^-)}{c(\text{HCN}) \cdot c(\text{CN}^-)} = \frac{K_a(\text{HCN})}{c(\text{CN}^-)}$, 加水稀释, $c(\text{CN}^-)$ 减小, 由于 $K_a(\text{HCN})$ 不变, 则 $\frac{c(\text{H}^+)}{c(\text{HCN})}$ 增大。

- 答案:** (1) $\text{HCOOH} > \text{H}_2\text{CO}_3 > \text{HCN}$
 (2) 能 $\text{NaCN} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 = \text{HCN} + \text{NaHCO}_3$
 (3) $\text{CO}_3^{2-} > \text{CN}^- > \text{HCO}_3^- > \text{HCOO}^-$
 (4) ①增大 ②增大

任务总结

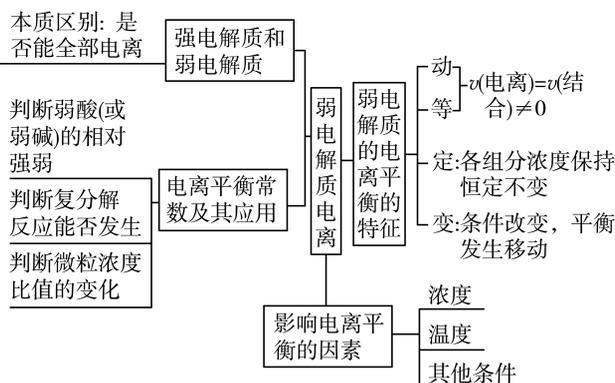
溶液中粒子浓度大小比较的方法

以 CH_3COOH 溶液为例:

(1) 转化为物质的量之比。同一溶液中, 溶液体积相同, $\frac{c(\text{H}^+)}{c(\text{CH}_3\text{COOH})} = \frac{n(\text{H}^+)}{n(\text{CH}_3\text{COOH})}$, CH_3COOH 溶液稀释过程中, $n(\text{H}^+)$ 增大, $n(\text{CH}_3\text{COOH})$ 减小, 故 $\frac{c(\text{H}^+)}{c(\text{CH}_3\text{COOH})}$ 增大。

(2) 凑常数法。 $\frac{c(\text{CH}_3\text{COO}^-)}{c(\text{CH}_3\text{COOH})} = \frac{K_a}{c(\text{H}^+)}$, K_a 只与温度有关, 而在 CH_3COOH 溶液稀释过程中, $c(\text{H}^+)$ 减小, 故比值增大。

► 提质归纳

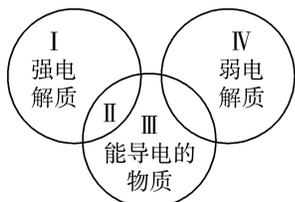


课后素养评价(十)

A组 学习·理解

知识点1 强弱电解质

1. 对下列物质:①镁、②石墨、③熔融氯化钠、④盐酸、⑤稀硫酸、⑥氨水、⑦白磷、⑧硫酸钡、⑨冰醋酸、⑩二氧化碳,分类正确的是 ()



- A. I 包含的物质有③④⑤⑧
 B. II 中包含的物质是③
 C. III 中包含的物质是①②③⑤⑥⑧
 D. IV 中包含的物质是⑥⑨⑩

B 解析: I 为强电解质,④盐酸和⑤稀硫酸属于混合物,不是化合物,故不是电解质,故 A 错误;③熔融氯化钠既能导电,又是强电解质,故 B 正确;金属单质①镁能导电,非金属单质②石墨能导电,③熔融氯化钠能导电,④盐酸和⑤稀硫酸能导电,⑥氨水也能导电,⑧硫酸钡无自由移动的离子,不能导电,故 C 错误;⑥氨水是混合物,不是电解质,⑨冰醋酸为弱酸,属于弱电解质,⑩二氧化碳自身不能电离,属于非电解质,故 D 错误。

2. 下列事实一定能说明 HNO_2 为弱电解质的是 ()

- A. 用 HNO_2 溶液做导电实验灯泡很暗
 B. 常温下 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HNO_2 溶液加水稀释 $c(\text{H}^+)$ 减小
 C. $1 \text{ L } c(\text{H}^+) = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HNO_2 溶液和 $1 \text{ L } c(\text{H}^+) = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的盐酸分别与足量的 NaOH 溶液完全反应,最终 HNO_2 消耗的 NaOH 溶液多
 D. $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HNO_2 溶液能使紫色石蕊溶液变红色

C 解析: 强电解质溶液(如盐酸)的浓度很小时,其

导电能力也很弱,灯泡也很暗,A 错误;不论是强酸还是弱酸,加水稀释,溶液中 $c(\text{H}^+)$ 均减小,B 错误;依据 $\text{HNO}_2 + \text{NaOH} = \text{NaNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{HCl} + \text{NaOH} = \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ 可知,因溶液中 $c(\text{H}^+)$ 相同,所以 HNO_2 没有全部电离,C 正确; HNO_2 溶液能使紫色石蕊溶液变红色,只说明溶液呈酸性,不能说明 HNO_2 为弱电解质,D 错误。

知识点2 电离平衡及其影响因素

3. H_2S 水溶液中存在电离平衡 $\text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HS}^-$ 和 $\text{HS}^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{S}^{2-}$ 。下列关于 H_2S 溶液的说法正确的是 ()

- A. 加水,平衡向右移动,溶液中 $c(\text{H}^+)$ 增大
 B. 通入过量 SO_2 气体,平衡向左移动,溶液显中性
 C. 滴加新制氯水,平衡向左移动,酸性增强
 D. 加入少量 CuSO_4 固体(忽略体积变化),溶液中所有离子浓度都减小

C 解析: 加水促进 H_2S 的电离,但由于溶液体积增大, $c(\text{H}^+)$ 减小,A 错误;通入过量 SO_2 气体,发生反应: $2\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2 = 3\text{S} \downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$,溶液酸性减弱,当 SO_2 过量时,溶液显酸性,B 错误;滴加新制氯水,发生反应 $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{S} = 2\text{HCl} + \text{S} \downarrow$,平衡向左移动,生成了强酸,溶液酸性增强,C 正确;加入少量 CuSO_4 固体,发生反应: $\text{H}_2\text{S} + \text{Cu}^{2+} = \text{CuS} \downarrow + 2\text{H}^+$, $c(\text{H}^+)$ 增大,D 错误。

4. 设 N_A 为阿伏加德罗常数的值。下列说法正确的是 ()

- A. $c(\text{H}^+) = 0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 H_3PO_4 溶液中,每升溶液中的 H^+ 数目为 $0.03N_A$
 B. 已知 HA 的 $K_a = 6.25 \times 10^{-5}$, 当 $c(\text{H}^+) = 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, HA 的溶液中 $\frac{c(\text{HA})}{c(\text{A}^-)} = 0.16$
 C. 加水稀释使 H_2SO_3 的电离程度增大,溶液中 $c(\text{H}^+)$ 增大
 D. 在 H_2S 溶液中加入 NaHS 固体,溶液酸性增强

B 解析:磷酸是中强酸,存在电离平衡,常温下 $c(\text{H}^+) = 0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 H_3PO_3 溶液,每升溶液中的 H^+ 数目为 $0.01N_A$, A 错误;根据 $\text{HA} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^-$, $K_a = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{A}^-)}{c(\text{HA})} = 6.25 \times 10^{-5}$, 故当溶液的 $c(\text{H}^+) = 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, $\frac{c(\text{HA})}{c(\text{A}^-)} = \frac{c(\text{H}^+)}{K_a} = 0.16$, B 正确;加水稀释使电离平衡右移,电离度增大,但溶液中的 $c(\text{H}^+)$ 减小, C 错误;在 H_2S 溶液中加入 NaHS 固体,抑制了 H_2S 的第一步电离,溶液酸性减弱, D 错误。

知识点 3 电离常数的计算与应用

5. 25 °C 时,已知弱酸的电离常数: $K(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1.75 \times 10^{-5}$; $K_1(\text{H}_2\text{CO}_3) = 4.5 \times 10^{-7}$; $K_2(\text{H}_2\text{CO}_3) = 4.7 \times 10^{-11}$; $K(\text{HClO}) = 4.0 \times 10^{-8}$ 。下列说法正确的是 ()

A. 25 °C 时, $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的醋酸溶液比 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的醋酸溶液的 K 值小

B. 25 °C 时, CH_3COOH 溶液中加入少量 NaHCO_3

固体, CH_3COOH 的电离程度减小

C. 新制氯水与 NaHCO_3 溶液不发生反应

D. CH_3COOH 溶液中加入少量 CH_3COONa 晶体, 电离平衡逆向移动

D 解析:醋酸溶液的 K 值与其浓度大小无关, 只与温度有关, 因此 25 °C 时, $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的醋酸溶液与 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的醋酸溶液的 K 值相等, A 错误; 由于 $K(\text{CH}_3\text{COOH}) > K_1(\text{H}_2\text{CO}_3)$, CH_3COOH 溶液中加入少量醋酸钠固体, 二者发生反应: $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NaHCO}_3 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COONa} + \text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$, 使 CH_3COOH 的电离平衡向右移动, 其电离程度增大, B 错误; 新制氯水中含有 HCl 和 HClO , 由于 HCl 是强酸, 其酸性强于 H_2CO_3 , 因此新制氯水与 NaHCO_3 溶液反应, 产生 CO_2 气体, C 错误; CH_3COOH 溶液中加入少量 CH_3COONa 晶体, $c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$ 增大, 平衡逆向移动, D 正确。

B组 应用·实践

6. 25 °C 时, 苯胺 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$) 的电离平衡常数 $K_b = 4 \times 10^{-10}$ 。下列说法错误的是 ()

A. 苯胺的电离方程式为 $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+ + \text{OH}^-$

B. $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的苯胺溶液中 $c(\text{OH}^-)$ 约为 $2 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

C. 升高温度, 苯胺的电离程度增大

D. 稀释 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的苯胺溶液, 促进苯胺电离, $c(\text{OH}^-)$ 增大

D 解析: 苯胺显碱性, 在水溶液中能部分电离出 OH^- , 苯胺的电离方程式为 $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+ + \text{OH}^-$, A 正确; $c(\text{OH}^-) = \sqrt{K_b \cdot c(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)} \approx \sqrt{4 \times 10^{-10} \times 0.01} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 2 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, B 正确; 电离吸热, 升高温度促进苯胺的电离, 其电离程度增大, C 正确; 加水稀释过程中 $c(\text{OH}^-)$ 减小, D 错误。

7. 室温下, 对于 $1 \text{ L } 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 醋酸溶液, 下列判断

正确的是 ()

A. 该溶液中 CH_3COO^- 的粒子数为 6.02×10^{22}

B. 加入少量 CH_3COONa 固体后, 溶液的 pH 降低

C. 滴加 NaOH 溶液过程中, $n(\text{CH}_3\text{COO}^-)$ 与 $n(\text{CH}_3\text{COOH})$ 之和始终为 0.1 mol

D. 与 Na_2CO_3 溶液反应的离子方程式为 $\text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \uparrow$

C 解析: $1 \text{ L } 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 醋酸溶液中醋酸的物质的量为 0.1 mol , 醋酸属于弱酸, 是弱电解质, 在溶液中部分电离, 存在电离平衡, 则 CH_3COO^- 的粒子数小于 6.02×10^{22} , 故 A 错误; 加入少量醋酸钠固体后, 溶液中 CH_3COO^- 的浓度增大, 根据同离子效应, 会抑制醋酸的电离, 溶液中的氢离子浓度减小, 酸性减弱, 碱性增强, 则溶液的 pH 升高, 故 B 错误; $1 \text{ L } 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 醋酸溶液中醋酸的物质的量为 0.1 mol , 滴加 NaOH 溶液过程中, 溶液中始终存在元素守恒, $n(\text{CH}_3\text{COO}^-) + n(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0.1 \text{ mol}$, 故 C 正确; 醋酸的酸性强于碳酸, 则根据

强酸制取弱酸,醋酸与 Na_2CO_3 溶液反应生成醋酸钠、二氧化碳和水,醋酸是弱电解质,离子反应中不能拆写,则离子方程式为 $\text{CO}_3^{2-} + 2\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \uparrow + 2\text{CH}_3\text{COO}^-$,故 D 错误。

8. 下列有关电解质溶液的说法不正确的是 ()

A. 常温下,向 1 L $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ CH_3COOH 溶液中加入 0.1 mol CH_3COONa 固体,溶液中 $\frac{c(\text{CH}_3\text{COO}^-) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{CH}_3\text{COOH})}$ 不变

B. 向氨水溶液中加入少量 NH_4Cl , 此时 $\frac{c(\text{NH}_4^+)}{c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})}$ 的值增大

C. 蛋壳浸泡在白醋中有气体放出,证明白醋是弱酸

D. 相同体积、相同 $c(\text{H}^+)$ 的盐酸和醋酸分别与足量的 CaCO_3 反应,醋酸溶液产生 CO_2 的量多

C 解析: 醋酸的电离平衡常数 $K_a = \frac{c(\text{CH}_3\text{COO}^-) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{CH}_3\text{COOH})}$, 只与温度有关, A 正确;

依据 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$, 加入少量 NH_4Cl , 使 $c(\text{NH}_4^+)$ 增大, 平衡左移, $c(\text{OH}^-)$ 减小,

$\frac{c(\text{NH}_4^+)}{c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})} = \frac{K_b}{c(\text{OH}^-)}$, K_b 不变, $\frac{c(\text{NH}_4^+)}{c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})}$ 的值增大, B 正确;

蛋壳浸泡在白醋中有气体放出, 证明白醋具有酸性, 无法证明其是弱酸, C 错误; 在醋酸溶液中存在醋酸分子, 相同体积、相同 $c(\text{H}^+)$ 的盐酸、醋酸与足量的 CaCO_3 反应, 醋酸产生 CO_2 的量多, D 正确。

9. 下表所示是几种弱酸常温下的电离平衡常数:

CH_3COOH	H_2CO_3	H_2S	H_3PO_4
$K_a = 1.75 \times 10^{-5}$	$K_{a1} = 4.5 \times 10^{-7}$ $K_{a2} = 4.7 \times 10^{-11}$	$K_{a1} = 1.1 \times 10^{-7}$ $K_{a2} = 1.3 \times 10^{-13}$	$K_{a1} = 6.9 \times 10^{-3}$ $K_{a2} = 6.2 \times 10^{-8}$ $K_{a3} = 4.8 \times 10^{-13}$

下列说法不正确的是 ()

A. 碳酸的酸性强于氢硫酸

B. 多元弱酸的酸性主要由第一步电离决定

C. 常温下, 加水稀释醋酸,

$\frac{c(\text{CH}_3\text{COO}^-)}{c(\text{CH}_3\text{COOH}) \cdot c(\text{OH}^-)}$ 不变

D. 向弱酸溶液中加入少量 NaOH 溶液, 电离平衡右移, 电离常数增大

D 解析: 由表格数据可知, 碳酸的 $K_{a1} >$ 氢硫酸的 K_{a1} , 则碳酸的酸性强于氢硫酸, A 项正确; 多元弱酸分步电离, 以第一步为主, 则多元弱酸的酸性主要由第一步电离决定, B 项正确; 常温下, 加水稀释醋酸, $\frac{c(\text{CH}_3\text{COO}^-)}{c(\text{CH}_3\text{COOH}) \cdot c(\text{OH}^-)} = \frac{K_a}{K_w}$, 则

$\frac{c(\text{CH}_3\text{COO}^-)}{c(\text{CH}_3\text{COOH}) \cdot c(\text{OH}^-)}$ 不变, C 项正确; 弱酸的

电离平衡常数与温度有关, 与浓度无关, 则向弱酸溶液中加入少量 NaOH 溶液, 电离常数不变, D 项错误。

10. (1) 常温常压下, 空气中的 CO_2 溶于水, 达到平衡时, 溶液的 $c(\text{H}^+) = 10^{-5.6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{H}_2\text{CO}_3) = 1.5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。若忽略水的电离及 H_2CO_3 的二级电离, 则 $\text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$ 的平衡常数 $K_{a1} =$ _____。(已知: $10^{-5.60} \approx 2.5 \times 10^{-6}$)

(2) 在 25°C 下, 将 $c \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HA 溶液与 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液等体积混合, 反应平衡时溶液中 $c(\text{Na}^+) = c(\text{A}^-)$, $c(\text{H}^+) = 1 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。请用含 c 的代数式表示 HA 的电离常数 $K_a =$ _____。

解析: (1) 常温常压下, $\text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$ 的平衡常数 $K_{a1} = \frac{c(\text{HCO}_3^-) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{H}_2\text{CO}_3)} \approx$

$\frac{2.5 \times 10^{-6} \times 2.5 \times 10^{-6}}{1.5 \times 10^{-5}} \approx 4.2 \times 10^{-7}$ 。(2) $c \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

的 HA 与 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液等体积混合, 反应平衡时溶液中 $c(\text{Na}^+) = c(\text{A}^-) = \frac{1}{2} \times$

$0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0.005 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{H}^+) = 1 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则 HA 的电离常数为 $K_a = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{A}^-)}{c(\text{HA})} = \frac{1 \times 10^{-7} \times 0.005}{0.5c - 0.005} = \frac{1 \times 10^{-9}}{c - 0.01}$ 。

答案: (1) 4.2×10^{-7} (2) $\frac{1 \times 10^{-9}}{c - 0.01}$

第二节 水的电离和溶液的 pH

第 1 课时 水的电离 溶液的酸碱性 with pH

学习任务目标

1. 认识水的电离, 了解水的离子积常数。
2. 认识溶液的酸碱性及 pH, 掌握检测溶液 pH 的方法。
3. 能从电离平衡的角度分析酸、碱、盐对水的电离的影响, 分析溶液的酸碱性、导电性等。

问题式预习

一、水的电离

1. 水的电离

(1) 电离方程式: $2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$, 也可简写为 $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$ 。

(2) 四个特点

- “难”——极难电离
- “逆”——可逆过程
- “等”——电离出的离子浓度相等
- “吸”——吸热过程

2. 水的离子积常数

(1) 水的电离常数表达式: $K_{\text{电离}} = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{OH}^-)}{c(\text{H}_2\text{O})}$ 。

(2) 符号: K_w 。

(3) 公式: $K_w = c(\text{H}^+) \cdot c(\text{OH}^-)$, 在常温下, 纯水中 $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) = 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $K_w = 1.0 \times 10^{-14}$ 。

(4) 影响因素: 随着温度升高, 水的离子积增大。

(5) 适用范围: K_w 不仅适用于纯水, 也适用于稀的电解质溶液。

二、溶液的酸碱性 with pH

1. 溶液的酸碱性

溶液的酸碱性取决于溶液中 $c(\text{H}^+)$ 和 $c(\text{OH}^-)$ 的

相对大小。

(1) 酸性溶液: $c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$, 常温下, $\text{pH} < 7$ 。

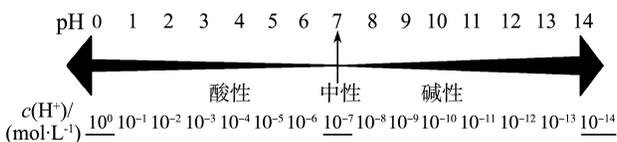
(2) 中性溶液: $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$, 常温下, $\text{pH} = 7$ 。

(3) 碱性溶液: $c(\text{H}^+) < c(\text{OH}^-)$, 常温下, $\text{pH} > 7$ 。

2. pH

(1) 计算公式: $\text{pH} = -\lg c(\text{H}^+)$ 。

(2) 溶液的酸碱性 with pH 的关系 (常温下)



3. pH 的测定方法

(1) pH 试纸法

① 使用方法: 用镊子夹取一小块试纸放在玻璃片或表面皿上, 用洁净的玻璃棒蘸取待测溶液点在试纸的中央, 待变色后与标准比色卡对照, 即可确定溶液的 pH。

② 读数: 用试纸测定的 pH 一般取整数。

(2) pH 计法: 精确测定溶液的 pH, 测量时可以从 pH 计上直接读出溶液的 pH。

任务型课堂

任务一 水的电离

[探究活动]

用精密仪器测定水时, 发现水有微弱的导电性, 这表明水能电离出极少量的 H^+ 和 OH^- 。

活动 1 对于水的电离平衡: $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$, $\Delta H > 0$, 升高温度, 平衡如何移动? $c(\text{H}^+)$ 、

$c(\text{OH}^-)$ 、 K_w 如何变化?

提示: 向右移动, $c(\text{H}^+)$ 、 $c(\text{OH}^-)$ 、 K_w 均增大。

活动 2 甲同学认为, 在水中加入 H_2SO_4 , 水的电离平衡向左移动, 解释是加入 H_2SO_4 后 $c(\text{H}^+)$ 增大, 平衡左移。乙同学认为, 加入 H_2SO_4 后, 水的电离平衡向右移动, 解释为加入 H_2SO_4 后, $c(\text{H}^+)$ 增大, H^+ 与

OH^- 中和,平衡右移。你认为哪种说法正确?并说明原因。水的电离平衡移动后,溶液中 $c(\text{H}^+) \cdot c(\text{OH}^-)$ 是增大还是减小?

提示:甲正确,温度不变, K_w 是常数,加入 H_2SO_4 , $c(\text{H}^+)$ 增大,平衡左移。 $c(\text{H}^+) \cdot c(\text{OH}^-)$ 不变,因为 K_w 仅与温度有关,温度不变,则 K_w 不变,与外加酸、碱、盐无关。

活动3 在水的离子积常数 $K_w = c(\text{H}^+) \cdot c(\text{OH}^-)$ 中, H^+ 、 OH^- 都是水电离出的吗?在酸或碱溶液中水电离出的 $c(\text{H}^+)$ 与 $c(\text{OH}^-)$ 还相等吗?

提示: $K_w = c(\text{H}^+) \cdot c(\text{OH}^-)$ 中, H^+ 、 OH^- 不一定是水电离出来的。在酸或碱溶液中水电离出的 $c(\text{H}^+)$ 与 $c(\text{OH}^-)$ 相等。

[评价活动]

1. 下列说法中,正确的是 ()

- A. 在任何条件下,纯水的 pH 都等于 7
- B. 在任何条件下,纯水都呈中性
- C. 在 95 °C 时,纯水的 pH 大于 7
- D. 在 95 °C 时,纯水中 $c(\text{H}^+)$ 小于 $10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

B 解析: 室温下,纯水的 pH 才等于 7, A 错误;任何条件下,纯水中 $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$, 呈中性, B 正确;加热能促进水的电离,故 95 °C 时纯水的 $c(\text{H}^+)$ 大于 $10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, pH 小于 7, C、D 错误。

2. 25 °C 时,下列有关水的电离平衡的说法正确的是 ()

- A. 向平衡体系中加入水, $c(\text{H}^+)$ 增大
- B. 向水中通入少量 HCl 气体, $\frac{c(\text{H}^+)}{c(\text{OH}^-)}$ 增大
- C. 将水加热, K_w 增大,酸性增强
- D. 向水中加入少量 NaOH 固体,平衡正向移动, $c(\text{H}^+)$ 减小

B 解析: 向平衡体系中加入水,温度不变, K_w 不变,纯水中 $c(\text{H}^+)$ 不变, A 错误;向水中通入少量 HCl 气体, $c(\text{H}^+)$ 增大, K_w 不变, $c(\text{OH}^-)$ 减小,所以 $\frac{c(\text{H}^+)}{c(\text{OH}^-)}$ 增大, B 正确;将水加热,促进水的电离, $c(\text{H}^+)$ 增大, K_w 增大,水还是中性, C 错误;向水中加入少量 NaOH 固体, $c(\text{OH}^-)$ 增大,平衡逆向移动, $c(\text{H}^+)$ 减小, D 错误。

3. 常温下,下列三种溶液中,由水电离出的氢离子浓度之比为 ()

- ① $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的盐酸
- ② $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的盐酸
- ③ $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液

- A. 1 : 10 : 100
- B. 0 : 1 : 12

C. 14 : 13 : 12 D. 14 : 13 : 2

A 解析: ① $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCl 溶液中 $c(\text{H}^+) = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 由水电离出的 $c_{\text{水}}(\text{H}^+) = 10^{-14} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, ② $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCl 溶液中, $c(\text{H}^+) = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 由水电离出的 $c_{\text{水}}(\text{H}^+) = 10^{-13} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, ③ $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液中, $c(\text{OH}^-) = 0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 由水电离出的 $c_{\text{水}}(\text{H}^+) = 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则三种溶液中由水电离出的 $c_{\text{水}}(\text{H}^+)$ 之比为 $10^{-14} : 10^{-13} : 10^{-12} = 1 : 10 : 100$ 。

任务总结

(1) 影响水的电离的因素

水的电离平衡: $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^- \quad \Delta H > 0$				
影响因素	移动方向	$c(\text{H}^+)$	$c(\text{OH}^-)$	K_w
升温	向右移动	增大	增大	增大
加酸	向左移动	增大	减小	不变
加碱	向左移动	减小	增大	不变
加活泼金属如(Na)	向右移动	减小	增大	不变

(2) 水电离产生的 $c(\text{H}^+)$ 或 $c(\text{OH}^-)$ 的计算 (25 °C)

① 等量关系

无论是纯水,还是酸性(或碱性)溶液,由水电离产生的 $c_{\text{水}}(\text{H}^+) = c_{\text{水}}(\text{OH}^-)$ 。

② 定量关系

任何电解质的稀溶液中都存在 K_w : $K_w = c(\text{H}^+) \cdot c(\text{OH}^-)$ 。

a. 稀酸溶液—— OH^- 全部来源于水的电离: 水电离产生的 $c_{\text{水}}(\text{H}^+) = c_{\text{水}}(\text{OH}^-) = \frac{K_w}{c(\text{H}^+)}$;

b. 稀碱溶液—— H^+ 全部来源于水的电离: 水电离产生的 $c_{\text{水}}(\text{H}^+) = c_{\text{水}}(\text{OH}^-) = \frac{K_w}{c(\text{OH}^-)}$ 。

任务二 溶液酸碱性的判断与 pH 的计算

[探究活动]

生活中很多生活现象与溶液的 pH 有关,如血液的酸碱平衡,农作物适宜的生活环境,牛奶的酸碱性等。

活动1 相同条件下,若测得番茄汁和牛奶的 pH 分别为 4.5 和 6.5,则 $c(\text{H}^+)$ 前者是后者的多少倍?

提示: pH=4.5, $c(\text{H}^+) = 10^{-4.5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, pH=6.5, $c(\text{H}^+) = 10^{-6.5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 故 $c(\text{H}^+)$ 前者是后者的 100 倍。

活动2 常温下,测得薄荷最适宜生长的土壤 pH≈8,则土壤中 $c(\text{OH}^-)$ 最接近于多少?

提示: pH≈8 时, $c(\text{H}^+) \approx 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则 $c(\text{OH}^-) \approx \frac{10^{-14}}{10^{-8}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

活动3 25℃时, pH=2 的盐酸与 pH=5 的盐酸等体积混合后溶液的 pH 是多少? (已知 $\lg 2 \approx 0.3$)

提示: 2.3。 $c(\text{H}^+) = \frac{10^{-2}V + 10^{-5}V}{2V} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \approx \frac{10^{-2}}{2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则 $\text{pH} = -\lg c(\text{H}^+) = -\lg \frac{10^{-2}}{2} \approx 2.3$ 。

[评价活动]

1. 常温下,关于溶液的稀释,下列说法正确的是

()

- A. pH=3 的醋酸溶液稀释 100 倍, pH=5
- B. pH=4 的 H_2SO_4 溶液加水稀释 100 倍, 溶液中由水电离产生的 $c(\text{H}^+) = 1 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- C. 将 1 L $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 溶液稀释为 2 L, pH=13
- D. pH=8 的 NaOH 溶液稀释 100 倍, 其 pH=6

解析: A 项, CH_3COOH 是弱酸, 在稀释过程中电离程度增大, 稀释 100 倍后, $3 < \text{pH} < 5$; B 项, pH=4 的 H_2SO_4 溶液稀释 100 倍时, 溶液中的 $c(\text{H}^+) = 1.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 水电离的 $c(\text{OH}^-) = \frac{K_w}{c(\text{H}^+)} = 1 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 由水电离的 $c(\text{OH}^-)$ 与水电离的 $c(\text{H}^+)$ 相等可知, 由水电离产生的 $c(\text{H}^+) = 1 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; C 项, $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 溶液稀释到 2 L 时, $c(\text{OH}^-) = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{H}^+) = \frac{K_w}{c(\text{OH}^-)} = 10^{-13} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, pH=13; D 项, NaOH 溶液是强碱溶液, 不论怎样稀释, pH 在常温下不可能为 6, 只能无限地接近于 7。

2. 某温度下, 纯水中的 $c(\text{H}^+) = 2 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则此时 $c(\text{OH}^-)$ 为 _____, K_w 为 _____; 若温度不变, 滴入稀盐酸使 $c(\text{H}^+) = 5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则溶液中 $c(\text{OH}^-)$ 为 _____, 由水电离产生的 $c(\text{H}^+)$ 为 _____, 此时温度 _____ (填“高于”“低于”或“等于”) 25℃。

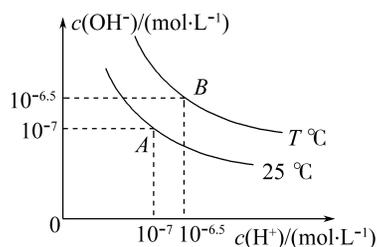
解析: 在纯水中, $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) = 2 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $K_w = c(\text{H}^+) \cdot c(\text{OH}^-) = 2 \times 10^{-7} \times 2 \times 10^{-7} = 4 \times 10^{-14}$; 温度不变, 水的离子积常数不变, 所以滴入稀盐酸后, 溶液中 $c(\text{OH}^-) = \frac{K_w}{c(\text{H}^+)}$

$$\frac{4 \times 10^{-14}}{5 \times 10^{-4}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 8 \times 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}; \text{酸性溶}$$

液中水电离出的氢离子浓度等于溶液中氢氧根离子浓度, 所以水电离出的氢离子浓度是 $8 \times 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; 水的电离是吸热过程, 升高温度促进水的电离, 所以温度越高, 水的离子积常数越大, 该温度下水的离子积常数是 4×10^{-14} , 大于 25℃ 时水的离子积常数, 所以该温度高于 25℃。

答案: $2 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 4×10^{-14} $8 \times 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $8 \times 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 高于

3. 在水的电离平衡中, $c(\text{H}^+)$ 和 $c(\text{OH}^-)$ 的关系如图所示:



(1) A 点水的离子积常数为 1×10^{-14} , B 点水的离子积常数为 _____。水的离子积常数变化的原因是 _____。

(2) T℃ 时, 若向水中滴加盐酸, _____ (填“能”或“不能”) 使体系处于 B 点状态, 原因是 _____。

(3) T℃ 时, 若盐酸中 $c(\text{H}^+) = 5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则由水电离产生的 $c(\text{H}^+) =$ _____。

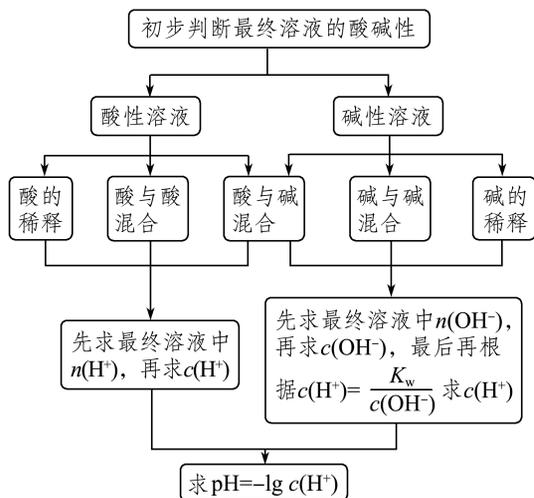
解析: (1) 纯水的电离平衡中, $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$, B 点 $K_w = c(\text{H}^+) \cdot c(\text{OH}^-) = 10^{-6.5} \times 10^{-6.5} = 1 \times 10^{-13}$, B 点水的离子积常数大于 A 点, 原因是水的电离是吸热过程, 温度升高, 水的电离程度增大, 则离子积常数增大。(2) 向水中加入盐酸, 体系中 $c(\text{H}^+)$ 增大, 水的电离平衡向左移动, $c(\text{OH}^-)$ 减小, $c(\text{H}^+) \neq c(\text{OH}^-)$, 体系不会处于 B 点状态。(3) T℃ 时, $K_w = 1 \times 10^{-13}$, 若盐酸中 $c(\text{H}^+) = 5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则由水电离产生的 $c(\text{H}^+)$ 等于水电离产生的氢氧根离子浓度为 $\frac{1 \times 10^{-13}}{5 \times 10^{-4}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 2 \times 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

答案: (1) 1×10^{-13} 水的电离是吸热过程, 温度升高, 水的电离程度增大, 则离子积常数增大 (2) 不能 滴加盐酸后, 平衡左移, 体系中 $c(\text{H}^+) \neq c(\text{OH}^-)$

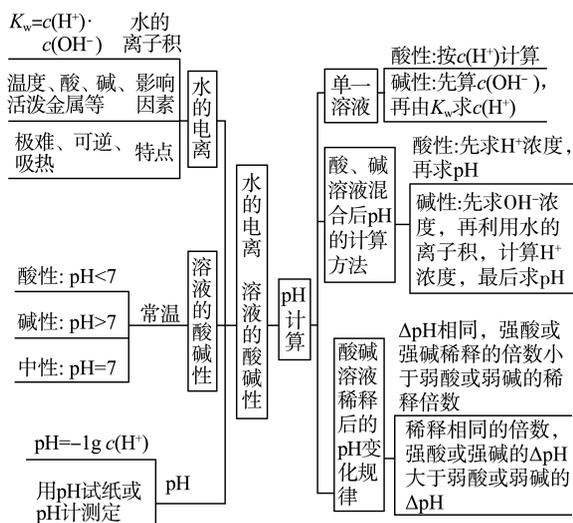
(3) $2 \times 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

任务总结

pH 计算思维流程



► 提质归纳



课后素养评价(十一)

A组 学习·理解

知识点 1 水的电离与水的离子积

1. 下列操作可以使水的离子积常数 K_w 增大的是 ()

- A. 通入少量 NH_3
 B. 通入少量 HCl 气体
 C. 加热
 D. 加入少量 NaCl 固体

C 解析: K_w 只与温度有关, 水的电离是一个吸热过程, 加热, 水的电离平衡正向移动, 水的离子积常数 K_w 增大, C 正确。

2. $25\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 下列四种溶液: ① $c(\text{H}^+) = 1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的醋酸; ② $0.1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的盐酸; ③ $0.01\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液; ④ $c(\text{OH}^-) = 10^{-3}\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氨水。由水电离出的氢离子浓度之比为 ()

- A. $1 : 10 : 100 : 1\ 000$
 B. $0 : 1 : 12 : 11$
 C. $14 : 13 : 12 : 11$
 D. $14 : 13 : 2 : 3$

A 解析: 酸或碱均抑制水的电离, 使其电离程度减小, 电离产生的 $c(\text{H}^+)$ 、 $c(\text{OH}^-)$ 减小; ① $c(\text{H}^+) = 1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的醋酸中, 水电离产生的 $c(\text{H}^+) = 10^{-14}\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; ② $0.1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的盐酸中 $c(\text{H}^+) = 0.1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则水电离产生的 $c(\text{H}^+) = 10^{-13}\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; ③ $0.01\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液中 $c(\text{OH}^-) = 10^{-2}\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则水电离产生的 $c(\text{H}^+) = 10^{-12}\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; ④ $c(\text{OH}^-) = 10^{-3}\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氨

水中水电离产生的 $c(\text{H}^+) = 10^{-11}\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 故四种溶液中水电离产生的 $c(\text{H}^+)$ 之比为 $10^{-14} : 10^{-13} : 10^{-12} : 10^{-11} = 1 : 10 : 100 : 1\ 000$ 。

3. $25\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 水的电离可达到平衡: $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^- \quad \Delta H > 0$ 。下列叙述正确的是 ()

- A. 向水中加入少量固体硫酸氢钠, $c(\text{H}^+)$ 增大, K_w 不变
 B. 向水中加入稀氨水, 平衡逆向移动, $c(\text{OH}^-)$ 降低
 C. 向水中加入少量固体 CH_3COONa , 平衡逆向移动, $c(\text{H}^+)$ 降低
 D. 将水加热, K_w 增大, pH 不变

A 解析: 向水中加入少量固体硫酸氢钠, 硫酸氢钠电离出 H^+ , 抑制水的电离, 平衡逆向移动, 但是 $c(\text{H}^+)$ 增大, 因为温度不变, K_w 不变, A 项正确; 向水中加入氨水, 氨水是碱性溶液, 能够抑制水的电离, 平衡逆向移动, $c(\text{H}^+)$ 减小, $c(\text{OH}^-)$ 增大, B 项错误; 向水中加入少量固体醋酸钠, 醋酸根离子与水电离出的 H^+ 结合生成弱电解质醋酸, 促进水的电离, 平衡正向移动, C 项错误; 水的电离是吸热过程, 将水加热, 促进水的电离, K_w 增大, $c(\text{H}^+)$ 增大, pH 减小, D 项错误。

知识点 2 溶液的酸碱性 with pH

4. 常温下, 等体积的酸和碱的溶液混合后, pH 一定小于 7 的是 ()

- A. pH=3 的硝酸与 pH=11 的氢氧化钾溶液
 B. pH=3 的盐酸与 pH=11 的氨水

C. pH=3 的硫酸与 pH=11 的氢氧化钠溶液

D. pH=3 的醋酸与 pH=11 的氢氧化钡溶液

D 解析: pH=3 的硝酸中 $c(\text{H}^+) = 1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, pH=11 的氢氧化钾溶液中 $c(\text{OH}^-) = 1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 在常温下等体积混合后, 溶质为 KNO_3 , 溶液 pH=7, 故 A 错误; pH=3 的盐酸中 $c(\text{H}^+) = 1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, pH=11 的氨水中 $c(\text{OH}^-) = 1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 由于 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 为弱碱, 则氨水过量, 在常温下等体积混合后, 溶质为 NH_4Cl 和 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 且 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的量较多, 故溶液 pH>7, 故 B 错误; pH=3 的硫酸中 $c(\text{H}^+) = 1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, pH=11 的氢氧化钠溶液中 $c(\text{OH}^-) = 1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 在常温下等体积混合, 溶质为 Na_2SO_4 , 溶液 pH=7, 故 C 错误; pH=3 的醋酸中 $c(\text{H}^+) = 1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, pH=11 的氢氧化钡溶液中 $c(\text{OH}^-) = 1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 由于醋酸为弱酸, 则酸过量, 在常温下等体积混合后, 溶质为醋酸和醋酸钡, 溶液 pH<7, 故 D 正确。

5. 已知: $\text{pOH} = -\lg c(\text{OH}^-)$, 在常温下溶液中的 $\text{pH} + \text{pOH} = 14$, 已知正常情况下, 人(人的体温高于室温)的血液 pH=7.3, 则正常情况下, 人的血液的 pOH

- ()
A. 大于 6.7 B. 小于 6.7
C. 等于 6.7 D. 无法判断

B 解析: 因人的体温高于室温, 则正常情况下, 人的血液中水的离子积常数大于 10^{-14} , 故 $\text{pH} + \text{pOH} < 14$, $\text{pOH} < 14 - \text{pH} = 6.7$, B 项正确。

6. 常温下, 有关下列溶液的比较中, 错误的是 ()

- ① pH=2 的 CH_3COOH 溶液 ② pH=2 的 H_2SO_4 溶液
③ pH=12 的氨水 ④ pH=12 的 NaOH 溶液

- A. 将②、④溶液等体积混合后溶液 pH<7
B. 由水电离出的 $c(\text{H}^+)$: ①=②=③=④
C. 等体积的①、②溶液分别与足量锌反应, 生成 H_2 的量: ②<①

D. 向 10 mL ③、④两种溶液中各加入 90 mL 水后, 溶液的 pH: ③>④

A 解析: 硫酸和氢氧化钠都是强电解质, 由于 $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$, 故两溶液等体积混合后, 恰好完全反应生成强酸强碱盐 Na_2SO_4 , 显中性, 即 pH=7, 故 A 错误; ①、②的氢离子浓度相同, ③、④的氢氧根离子的浓度相同, 相同条件下, 水的离子积常数是定值, 无论酸还是碱都抑制水的电离, 所以这四种溶液中由水电离的氢离子浓度: ①=②=③=④, 故 B 正确; 醋酸是弱酸, 硫酸是强电解质, pH 相等的①、②溶液的物质的量浓度关系为 ①>②, 所以等体积的①、②溶液分别与足量锌反应, 生成 H_2 的量: ①>②, 故 C 正确; 氨水是弱碱, 加水稀释后能促进 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的电离, 所以③、④稀释后溶液的 pH: ③>④>7, 故 D 正确。

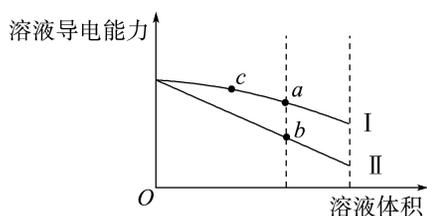
7. 已知温度为 $T^\circ\text{C}$ 时, 水的离子积常数为 K_w 。该温度下, 将浓度为 $a \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的一元酸 HA 溶液与 $b \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的一元碱 BOH 溶液等体积混合, 可判定该溶液呈中性的依据是 ()

- A. $a = b$
B. 混合溶液的 pH=7
C. 混合溶液中, $c(\text{H}^+) = \sqrt{K_w} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
D. 混合溶液中, $c(\text{H}^+) + c(\text{B}^+) = c(\text{OH}^-) + c(\text{A}^-)$

C 解析: A 项, 溶液中 $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$ 时, 溶液一定呈中性, 但选项中没有说明酸碱的强弱, 故不能根据完全反应来判定混合后溶液呈中性, 错误; B 项, 溶液的温度未给出, 不能根据 pH=7 判断溶液的酸碱性, 错误; C 项, $K_w = c(\text{H}^+) \cdot c(\text{OH}^-)$, 当 $c(\text{H}^+) = \sqrt{K_w} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$, 即溶液显中性, 正确; D 项, 在酸性、碱性或中性的混合溶液中均存在电荷守恒: $c(\text{H}^+) + c(\text{B}^+) = c(\text{OH}^-) + c(\text{A}^-)$, 故不能由电荷守恒式判定溶液呈中性, 错误。

B组 应用·实践

8. 常温下, 将一定浓度的盐酸和醋酸加水稀释, 溶液的导电能力随溶液体积变化的曲线如图所示。下列说法正确的是 ()



- A. 曲线 I 代表盐酸加水稀释
B. a、b、c 三点溶液的 pH 由大到小的顺序为 $a > b > c$
C. c 点的 K_a 值比 a 点的 K_a 值大
D. a 点水电离的 $c(\text{H}^+)$ 大于 c 点水电离的 $c(\text{H}^+)$

D 解析: 溶液的导电能力与 $c(\text{H}^+)$ 的大小一致, 开始二者的导电能力相同, 随着加水稀释, 醋酸不断发生电离, 曲线 I 代表的是醋酸加水稀释, A 错

误; a 、 b 、 c 三点溶液的 pH 大小顺序为 $b > a > c$, B 错误; c 、 a 两点的 K_a 相同, C 错误; a 点导电能力弱, 则酸性弱于 c 点, a 点水电离的 $c(\text{H}^+)$ 大于 c 点水电离的 $c(\text{H}^+)$, D 正确。

9. 25 °C 时, 有甲、乙两瓶溶液, 其 pH 分别为 m 、 n , 且 $m = 2n$ (m 、 n 均为小于 14 的正整数), 则下列叙述正确的是 ()

- A. 若甲溶液呈碱性, 则乙溶液可能呈碱性, 且 $c(\text{OH}^-)_{\text{甲}} > c(\text{OH}^-)_{\text{乙}}$
 B. $c(\text{H}^+)_{\text{甲}} = c^2(\text{H}^+)_{\text{乙}}$
 C. 若乙溶液呈酸性, 则甲溶液必定呈酸性, 且 $c(\text{H}^+)_{\text{甲}} > c(\text{H}^+)_{\text{乙}}$
 D. 若甲溶液呈酸性, 则乙溶液必定呈酸性, 且 $c(\text{OH}^-)_{\text{甲}} < c(\text{OH}^-)_{\text{乙}}$

B 解析: 若甲溶液呈碱性, 则 $7 < m < 14$, 结合 $m = 2n$ 可知, $3.5 < n < 7$, 所以乙只能为酸性, 故 A 错误; 甲溶液 $\text{pH} = m$, 则 $c(\text{H}^+)_{\text{甲}} = 10^{-m} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 乙溶液 $\text{pH} = n$, 则 $c(\text{H}^+)_{\text{乙}} = 10^{-n} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 而 $m = 2n$, 所以 $c(\text{H}^+)_{\text{甲}} = c^2(\text{H}^+)_{\text{乙}}$, 故 B 正确; 若乙溶液呈酸性, 则 $0 < n < 7$, 结合 $m = 2n$ 可知, $0 < m < 14$, 则甲溶液可能呈碱性, 不一定为酸性, 故 C 错误; 若甲溶液呈酸性, 则 $m < 7$, 结合 $m = 2n$ 可知: $n < 3.5$, 说明乙溶液呈酸性, 甲的酸性比乙弱, 所以 $c(\text{OH}^-)_{\text{甲}} > c(\text{OH}^-)_{\text{乙}}$, 故 D 错误。

10. 25 °C 时, 部分物质的电离常数如表所示:

化学式	CH_3COOH	H_2CO_3	HClO
电离常数	1.75×10^{-5}	$K_{a1} = 4.5 \times 10^{-7}$ $K_{a2} = 4.7 \times 10^{-11}$	4.0×10^{-8}

请回答下列问题:

(1) CH_3COOH 、 H_2CO_3 、 HClO 的酸性由强到弱的顺序为 _____。

(2) 已知水存在如下平衡: $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$ $\Delta H > 0$, 现欲使平衡向右移动, 且所得溶液显碱性, 选择的方法是 _____ (填字母序号)。

- A. 向水中加入 NaHSO_4 固体
 B. 向水中加入 NaOH 固体
 C. 加热至 100 °C
 D. 向水中加入 Na

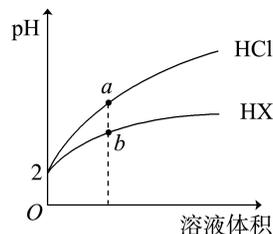
(3) 向 NaClO 溶液中通入少量的 CO_2 , 反应的离子方程式为 _____。

(4) pH 相同、等体积的下列三种物质的溶液: a. HCl 、b. H_2SO_4 、c. CH_3COOH , 滴加等浓度的 NaOH 溶液将它们恰好中和, 用去 NaOH 溶液的

体积分别为 V_1 、 V_2 、 V_3 , 则三者的大小关系为 _____ (填字母序号)。

- A. $V_3 > V_2 > V_1$ B. $V_3 = V_2 = V_1$
 C. $V_3 > V_2 = V_1$ D. $V_1 = V_2 > V_3$

(5) 25 °C 时, 将 pH 均为 2 的 HCl 与 HX 的溶液分别加水稀释, 溶液 pH 随溶液体积变化的曲线如图所示。



则稀释前 $c(\text{HX})$ _____ (填“>”“=”或“<”) $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; a 、 b 两点: $c(\text{X}^-)$ _____ (填“>”“=”或“<”) $c(\text{Cl}^-)$; 溶液的导电性: a _____ (填“>”“=”或“<”) b 。

解析: 由给出的电离常数可知, 酸性: $\text{CH}_3\text{COOH} > \text{H}_2\text{CO}_3 > \text{HClO} > \text{HCO}_3^-$, 结合 H^+ 能力: $\text{CO}_3^{2-} > \text{ClO}^- > \text{HCO}_3^- > \text{CH}_3\text{COO}^-$, 据此解答。(1) 由分析可知酸性: $\text{CH}_3\text{COOH} > \text{H}_2\text{CO}_3 > \text{HClO}$ 。(2) 向水中加入 NaHSO_4 固体, H^+ 浓度增大, 平衡逆向移动, 溶液显酸性; 向水中加入 NaOH 固体, OH^- 浓度增大, 平衡逆向移动, 溶液显碱性; 加热至 100 °C, 平衡正向移动, H^+ 和 OH^- 浓度同等程度增大, 溶液显中性; 向水中加入 Na , 消耗 H^+ , H^+ 浓度减小, 平衡正向移动, 溶液显碱性。(3) 结合 H^+ 能力: $\text{CO}_3^{2-} > \text{ClO}^- > \text{HCO}_3^-$, 向 NaClO 溶液中通入少量的 CO_2 , 反应的离子方程式为 $\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{HClO}$ 。(4) pH 相同等体积的三种物质的物质的量浓度大小为 $c(\text{CH}_3\text{COOH}) > c(\text{HCl}) = 2c(\text{H}_2\text{SO}_4)$, 根据反应的方程式可知, 恰好中和时消耗 NaOH 溶液的体积 $V_3 > V_2 = V_1$ 。(5) HCl 为一元强酸, 全部电离, 加水过程中不再产生 H^+ , 一元弱酸部分电离, 加水过程中继续电离出一定的 H^+ , pH 变化程度一元强酸 $>$ 一元弱酸, 结合图像可知 HX 为一元弱酸, 稀释前 HCl 和 HX 的 pH 相等且等于 2, 则稀释前 $c(\text{HX}) > c(\text{HCl}) = 0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, HCl 溶液中存在 $c(\text{H}^+) = c(\text{Cl}^-) + c(\text{OH}^-)$, $c(\text{Cl}^-) = c(\text{H}^+) - c(\text{OH}^-)$, 同理 HX 溶液存在 $c(\text{X}^-) = c(\text{H}^+) - c(\text{OH}^-)$, a 点酸性 $<$ b 点酸性, 则 a 点 $c(\text{H}^+) - c(\text{OH}^-) <$ b 点 $c(\text{H}^+) - c(\text{OH}^-)$, 即 a 、 b 点 $c(\text{X}^-) >$ $c(\text{Cl}^-)$, 随着加水稀释, HX 还再电离, HX 溶液中离子浓度

较大,所以导电性 $a < b$ 。

答案:(1) $\text{CH}_3\text{COOH} > \text{H}_2\text{CO}_3 > \text{HClO}$ (2)D

(3) $\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{HClO}$

(4)C (5) $> > <$

第2课时 酸碱中和滴定

学习任务目标

- 1.理解酸碱中和滴定的原理,熟记酸碱中和滴定的实验关键,理解酸碱中和滴定的实验操作、计算方法和误差分析方法。
- 2.能举例说明酸碱中和滴定原理在工农业生产和科学研究中的应用。

问题式预习

一、酸碱中和滴定的原理及操作

1.酸碱中和滴定的概念

依据中和反应,用已知浓度的酸(或碱)来测定未知浓度的碱(或酸)的方法。

2.原理

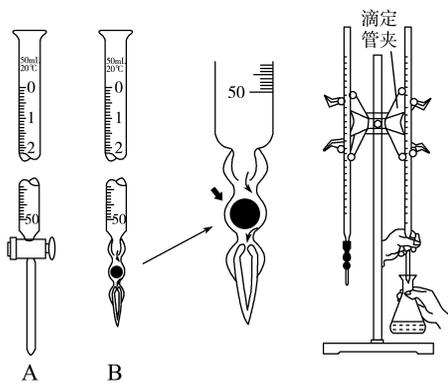
(1)实质: $\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$ (填离子方程式)。

(2)原理:酸提供的 H^+ 与碱提供的 OH^- 的物质的量相等。

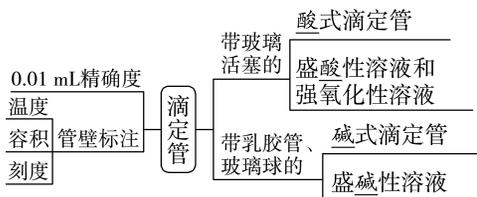
3.主要仪器及试剂

(1)①仪器:酸式滴定管、碱式滴定管、铁架台、滴定管夹、锥形瓶、烧杯。

②滴定管的结构及使用方法



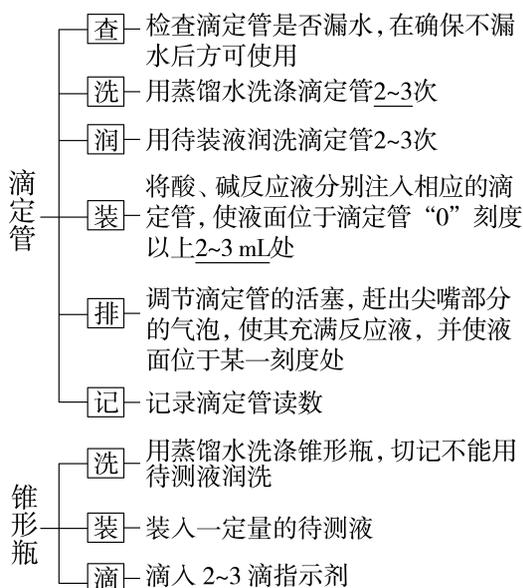
仪器 A 是酸式滴定管;仪器 B 是碱式滴定管。



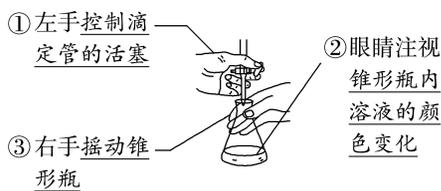
(2)试剂:标准液、待测液、指示剂。

4.实验操作

(1)滴定前准备



(2)滴定



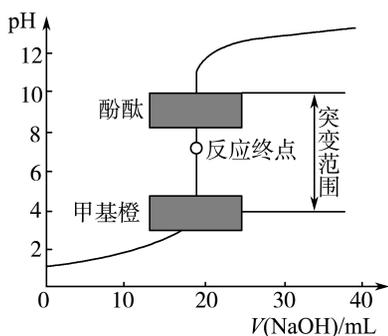
(3)终点的判断:等到滴入最后半滴标准液,指示剂变色,且在半分钟内不恢复原来的颜色,视为滴定终点并记录所用标准液的体积。

(4)数据处理:为减少实验误差,滴定时,要求重复实验2~3次,求出所用标准液体积的平均值,然后再计算待测液的物质的量浓度。

二、酸碱滴定曲线

以滴加酸(或碱)的量为横坐标,以溶液 pH 为纵坐标绘出一条溶液 pH 随酸(或碱)的滴加量而变化的曲线。

如图所示为用 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaOH}$ 溶液滴定 $20.00 \text{ mL } 0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HCl}$ 溶液过程中的 pH 变化曲线。



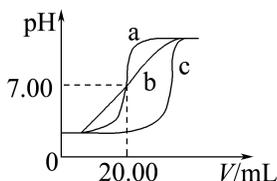
由曲线可以看出,在酸碱中和滴定过程中,溶液的pH在接近滴定终点时有一个突变过程,在此范围内,滴加很少的酸(或碱),溶液的pH就有很大的变化,能使指示剂的颜色变化明显,有利于确定滴定终点。

任务型课堂

任务 酸碱中和滴定的实验操作及误差分析

[探究活动]

某班学生做酸碱中和滴定实验。实验用品:0.1 mol·L⁻¹ HCl 溶液、0.1 mol·L⁻¹ NaOH 溶液、蒸馏水、pH计、酸式滴定管、碱式滴定管、铁架台(带滴定管夹)、锥形瓶、烧杯。甲、乙、丙三组同学向锥形瓶中加入的溶液的体积均为 20.00 mL,且所用的试剂完全相同,根据实验所得的数据绘制的曲线分别如图中 a、b、c 所示,其中乙和丙两组同学的操作存在着不足或失误。



活动 1 由曲线 b 推断乙组同学操作上的不足之处是什么?

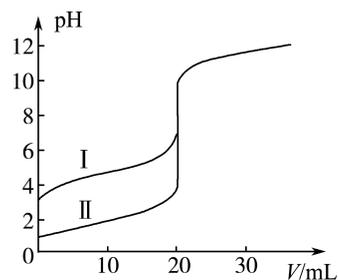
提示:由曲线 b 可知,乙组同学在滴定终点附近记录 pH 的间隔过大,应在滴定突变时记录消耗 NaOH 溶液的体积。

活动 2 丙组同学绘制的曲线与甲组同学不同的原因可能是什么?

提示:甲组同学所用 NaOH 溶液体积较少,丙组同学所用 NaOH 溶液体积较多。原因可能是用待测液润洗锥形瓶或者滴定使用的滴定管的尖嘴部分在滴定前有气泡未排出,滴定后气泡消失等。

[评价活动]

1.室温下,用 0.100 mol·L⁻¹ NaOH 溶液分别滴定 20.00 mL 0.100 mol·L⁻¹ 的盐酸和醋酸,滴定曲线如图所示。下列说法不正确的是 ()



- A. II 表示的是滴定盐酸的曲线
 B. pH = 7 时,滴定醋酸消耗的 V(NaOH) 等于 20.00 mL
 C. 初始时盐酸的浓度为 0.10 mol·L⁻¹
 D. 滴定醋酸溶液、盐酸时,均可选择酚酞溶液作指示剂

B 解析:醋酸是弱电解质,HCl 是强电解质,相同浓度的醋酸和盐酸,pH_{醋酸} > pH_{盐酸},所以 I 表示滴定醋酸的曲线,II 表示滴定盐酸的曲线,故 A 正确;pH = 7 时,溶液呈中性,醋酸钠溶液呈碱性,要使溶液呈中性,则醋酸的体积稍微大于 NaOH 溶液的体积,滴定醋酸消耗的 V(NaOH) 小于 20.00 mL,故 B 错误;由题意可知初始时盐酸的浓度为 0.10 mol·L⁻¹,故 C 正确;在酸性环境中酚酞为无色,碱性环境下酚酞呈红色,则滴定醋酸溶液、盐酸时,均可选择酚酞溶液作指示剂,故 D 正确。

- 2.用 0.01 mol·L⁻¹ 盐酸滴定锥形瓶中未知浓度的 NaOH 溶液,下列操作使测定结果偏大的是 ()
- ① 未用标准液润洗酸式滴定管
 - ② 锥形瓶用蒸馏水清洗后,用待测液润洗
 - ③ 装盐酸的滴定管尖嘴处开始无气泡,滴定终点时有气泡
 - ④ 滴定终点读数后,发现滴定管尖嘴处悬挂一滴标准液
 - ⑤ 滴定完毕后立即读数,半分钟内溶液颜色又很快恢复原色
 - ⑥ 滴定前仰视读数,滴定后俯视读数

- A. ①②④ B. ①④⑥
C. ①③④ D. ③④⑤

A 解析: 分析操作对消耗标准液体积的影响, 依据

$$c(\text{待测}) = \frac{c(\text{标准}) \times V(\text{标准})}{V(\text{待测})}$$

进行误差分析, 凡是

导致消耗标准液体积偏大的操作, 都会使测定结果偏大, 反之测定结果偏小, 据此分析解答。①未用标准液润洗酸式滴定管, 导致标准液被稀释, 消耗标准液体积偏大, 测定结果偏大; ②锥形瓶用蒸馏水清洗后, 用待测液润洗, 导致消耗标准液体积偏大, 测定结果偏大; ③装盐酸的滴定管尖嘴处开始无气泡, 滴定终点时有气泡, 导致消耗标准液体积偏小, 测定结果偏小; ④滴定终点读数后, 发现滴定管嘴处悬挂一滴标准液液滴, 导致消耗标准液体积偏大, 测定结果偏大; ⑤滴定完毕后立即读数, 半分钟内溶液颜色又很快恢复原色, 过早判断滴定终点, 导致消耗标准液体积偏小, 测定结果偏小; ⑥滴定前仰视读数, 滴定后俯视读数, 导致消耗标准液体积偏小, 测定结果偏小。由以上分析可知, ①②④操作使测定结果偏大, A 项符合题意。

3. 某学生用 $0.5000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的标准 NaOH 溶液滴定未知浓度的硫酸, 其操作分为如下几步:

- ①用蒸馏水洗涤碱式滴定管, 注入 $0.5000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 标准 NaOH 溶液至“0”刻度线以上;
- ②固定好滴定管并使滴定管尖嘴充满液体;
- ③调节液面至“0”或“0”刻度线以下, 并记下读数;
- ④量取 20.00 mL 待测液注入润洗过的锥形瓶中, 并滴入 2 滴酚酞溶液;
- ⑤用标准液滴定至终点, 记下滴定管液面读数;
- ⑥重复以上滴定操作 2~3 次。

请回答下列问题:

- (1) 以上步骤中错误的有 _____ 个。
- (2) 步骤④中, 量取 20.00 mL 待测液应使用 _____ (填仪器名称)。
- (3) 步骤⑤滴定时眼睛应注视 _____; 到达滴定终点的现象是 _____。
- (4) 以下是实验数据记录表:

滴定次数	硫酸体积/mL	NaOH 溶液体积/mL	
		滴定前	滴定后
1	20.00	0.00	18.10
2	20.00	2.20	18.40
3	20.00	2.00	18.16

从表中可以看出, 其中 1 次滴定记录的 NaOH 溶液体积明显和另外两次的体积相差过大, 其可能的原因是 _____ (填字母序号)。

- A. 锥形瓶装液前, 留有少量蒸馏水
B. 第 1 次滴定时, 碱式滴定管未润洗
C. 滴定前滴定管尖嘴有气泡, 滴定结束无气泡
D. 滴定过程中溶液刚变色就立即停止滴定

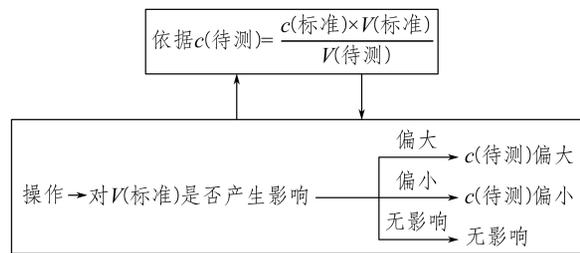
解析: (1) 碱式滴定管未用标准液润洗, ① 错误; 锥形瓶不能用待测液润洗, ④ 错误。共有 2 处错误。(2) 量取 20.00 mL 硫酸应使用酸式滴定管。(3) 滴定时眼睛应注视锥形瓶中溶液颜色的变化; 到达滴定终点的现象是滴入最后半滴标准液时, 溶液由无色变为浅红色, 且半分钟内不褪色。(4) 锥形瓶装液前, 留有少量蒸馏水, 对滴定结果无影响, A 不选; 碱式滴定管未润洗, 会使标准液因稀释而浓度减小, 导致消耗标准液体积偏大, 选 B; 滴定前滴定管尖嘴有气泡, 滴定结束无气泡, 使消耗标准液的体积偏大, 选 C; 滴定过程中溶液刚变色就立即停止滴定, 反应还未达到终点, 消耗标准液体积偏小, D 不选。

答案: (1) 2 (2) 酸式滴定管

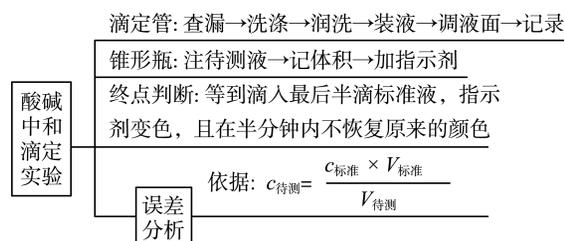
- (3) 锥形瓶中溶液颜色的变化 滴入最后半滴标准液, 溶液由无色变为浅红色, 且半分钟内不褪色
- (4) BC

任务总结

中和滴定误差分析的思维流程



提质归纳



课后素养评价(十二)

A组 学习·理解

知识点 酸碱中和滴定

1. 常温下,用 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 标准液滴定未知浓度的盐酸,滴定曲线如图 1 实线所示。下列说法正确的是 ()

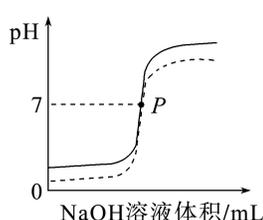


图1

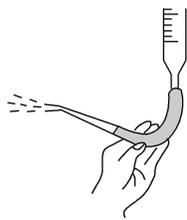


图2

- A. 滴定过程中,眼睛注视滴定管内液面变化
 B. 用酚酞作指示剂,滴入最后半滴标准液,溶液恰好变红,一定达到滴定终点
 C. 装 NaOH 标准液时,用图 2 所示方法排除滴定管内的气泡
 D. 若用该 NaOH 溶液滴定与盐酸相同浓度的醋酸,可用虚线表示滴定曲线,滴定终点是 P 点
- C 解析: 滴定过程中,眼睛注视锥形瓶中溶液颜色变化, A 错误;用酚酞作指示剂,滴入最后半滴 NaOH 标准液,溶液恰好变红,且半分钟内不变色,说明达到滴定终点, B 错误;装 NaOH 标准液时,用碱式滴定管,可用图 2 所示方法排除滴定管内的气泡, C 正确;相同浓度的盐酸和醋酸,盐酸是强酸, pH 小于醋酸,故虚线不能表示醋酸的滴定曲线, D 错误。
2. 用标准浓度的氢氧化钠溶液来滴定未知浓度的盐酸,下列操作会使测定的盐酸浓度偏大的是 ()

- A. 碱式滴定管用蒸馏水洗净后未用标准溶液润洗
 B. 锥形瓶中盛有少量蒸馏水,再加待测液
 C. 酸式滴定管用蒸馏水洗净后,未用盐酸润洗
 D. 滴定后碱式滴定管尖嘴内有气泡未排除

A 解析: A 项,碱式滴定管用蒸馏水洗净后未用标准溶液润洗,标准溶液的浓度减小,所用体积增大,会使盐酸测定的浓度偏大; B 项,锥形瓶中盛有少量蒸馏水,再加待测液,待测液中 HCl 的物质的量不变,不产生误差; C 项,酸式滴定管用蒸馏水洗净后,未用盐酸润洗,此时所测盐酸的浓度减小; D 项,滴定后碱式滴定管尖嘴内有气泡未排除,所用

碱液的体积偏小,最终测得盐酸的浓度偏小。

3. 下列有关滴定操作的顺序正确的是 ()
- ①用标准溶液润洗滴定管 ②往滴定管内注入标准溶液 ③检查滴定管是否漏水 ④滴定 ⑤洗涤
- A. ⑤①②③④ B. ③⑤①②④
 C. ⑤②③①④ D. ②①③⑤④

B 解析: 中和滴定的操作顺序一般为查漏、洗涤、润洗、注液、滴定。

4. 水中的溶解氧是水生生物生存不可缺少的条件。某课外小组采用碘量法测定学校周边河水中的溶解氧。实验步骤及测定原理如下:

I. 取样、氧的固定

用溶解氧瓶采集水样,记录大气压及水体温度。将水样与 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 碱性悬浊液(含有 KI)混合,反应生成 $\text{MnO}(\text{OH})_2$,实现氧的固定,化学方程式为 $\text{O}_2 + 2\text{Mn}(\text{OH})_2 = 2\text{MnO}(\text{OH})_2$ 。

II. 酸化、滴定

将固氧后的水样酸化, $\text{MnO}(\text{OH})_2$ 被 I^- 还原为 Mn^{2+} ,在暗处静置 5 min,然后用标准 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液滴定生成的 I_2 ($2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{I}_2 = 2\text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$)。

回答下列问题:

- (1) 取水样时应尽量避免扰动水体表面,这样操作的主要目的是_____。
- (2) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液不稳定,使用前需标定。配制该溶液时需要的玻璃仪器有烧杯、玻璃棒和_____;蒸馏水必须经过煮沸、冷却后才能使用,其目的是杀菌、除_____及二氧化碳。
- (3) 取 100.00 mL 水样经固氧、酸化后,用 $a \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液滴定,以淀粉溶液作指示剂,滴定终点现象为_____;若消耗 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液的体积为 $b \text{ mL}$,则水样中溶解氧的含量为_____ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。
- (4) 上述滴定完成时,若滴定管尖嘴处留有气泡会导致测定结果偏_____ (填“高”或“低”)。

解析: (1)取水样时避免扰动水体表面,这样能保证所取水样中溶解氧量与水体中实际溶解氧量基本相同,以减小实验误差。(2)由于 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液不稳定,使用前需标定,配制该溶液时无需用容量瓶,只需粗略配制,故配制 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液时,还需要用到的玻璃仪器为量筒;所用蒸馏水必须经过煮沸、冷却后才能使用,这样能除去水中溶解的氧气和 CO_2 ,且能杀菌。(3)根据Ⅱ可知 $\text{MnO}(\text{OH})_2$ 能将水样中的 I^- 氧化为 I_2 ,滴定过程中用淀粉溶液作指示剂,在滴定终点前淀粉遇 I_2 变蓝,达到滴定终点时, I_2 完全被消耗,溶液蓝色刚好褪去。根据关系式 $\text{O}_2 \sim 2\text{MnO}(\text{OH})_2 \sim 2\text{I}_2 \sim 4\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$,结合消耗 $n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = a \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times b \times 10^{-3} \text{ L} = ab \times 10^{-3} \text{ mol}$,可求出100.00 mL水样中溶解氧的质量

$$\text{为 } \frac{1}{4}ab \times 10^{-3} \text{ mol} \times 32 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 8ab \times 10^{-3} \text{ g} =$$

$8ab \text{ mg}$,则该水样中溶解氧的含量为 $8ab \text{ mg} \div 0.100 \text{ 00 L} = 80ab \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。(4)滴定完成时,滴定管尖嘴处留有气泡,会导致读取的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准液体积偏小,根据关系式 $\text{O}_2 \sim 4\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$,可知测定的溶解氧的含量偏低。

答案: (1)使测定值与水体中的实际值保持一致,避免产生误差

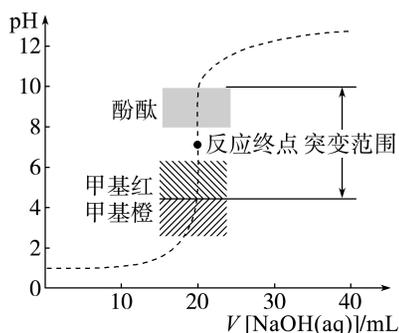
(2)量筒 氧气

(3)当滴入最后半滴标准液时,溶液由蓝色变为无色,且半分钟内无变化 $80ab$

(4)低

B组 应用·实践

5. 25°C 时,向20.00 mL $0.100 \text{ 0 mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸中滴加 $0.100 \text{ 0 mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液,溶液的pH随 NaOH 溶液体积的变化如图所示。已知 $\lg 5 \approx 0.7$,下列说法错误的是 ()



- A. NaOH 与盐酸恰好完全反应时, $\text{pH} = 7$
 B. 当接近终点时,需加快滴定速度便于观察颜色突变
 C. 选择甲基红指示反应终点,误差比甲基橙的小
 D. $V[\text{NaOH}(\text{aq})] = 30.00 \text{ mL}$ 时, $\text{pH} \approx 12.3$

B 解析: NaOH 与盐酸恰好完全反应时,生成的 NaCl 为强酸强碱盐,溶液呈中性,溶液 $\text{pH} = 7$,故A正确;当接近终点时,需缓慢滴定以便于观察颜色突变,防止滴加过量,故B错误;用 NaOH 溶液滴定盐酸,滴定终点 pH 越接近7误差越小,甲基红指示剂的变色范围比甲基橙更接近7,误差更小,故C正确; $20.00 \text{ mL } 0.100 \text{ 0 mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸中 HCl 的物质的量为 $0.100 \text{ 0 mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 0.02 \text{ L} = 0.002 \text{ mol}$, $V(\text{NaOH}) = 30.00 \text{ mL}$ 时, NaOH 的物质的量为 $0.100 \text{ 0 mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 0.03 \text{ L} = 0.003 \text{ mol}$,反应后

剩余 NaOH 的物质的量为 $0.003 \text{ mol} - 0.002 \text{ mol} = 0.001 \text{ mol}$,溶液体积为 50 mL ,则反应后溶液中 NaOH 的浓度为 $0.001 \text{ mol} \div 0.05 \text{ L} = 0.02 \text{ mol} \cdot$

L^{-1} ,溶液中 $c(\text{H}^+) = \frac{10^{-14}}{0.02} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 5 \times 10^{-13} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,溶液 $\text{pH} = -\lg c(\text{H}^+) = -\lg(5 \times 10^{-13}) \approx 12.3$,故D正确。

6. 实验室用基准 Na_2CO_3 配制标准溶液并标定盐酸浓度,应选甲基橙为指示剂,并以盐酸滴定 Na_2CO_3 标准溶液。下列说法错误的是 ()
- A. 可用量筒量取 25.00 mL Na_2CO_3 标准溶液置于锥形瓶中
 B. 应选用配带塑料塞的容量瓶配制 Na_2CO_3 标准溶液
 C. 应选用烧杯而非称量纸称量 Na_2CO_3 固体
 D. 达到滴定终点时溶液显橙色

A 解析:量筒的精确度为 0.1 mL ,不可用量筒量取 25.00 mL Na_2CO_3 标准溶液,应该用碱式滴定管或移液管量取 25.00 mL Na_2CO_3 标准溶液置于锥形瓶中,A说法错误; Na_2CO_3 溶液显碱性,盛放 Na_2CO_3 溶液的容器不能用玻璃塞,以防碱性溶液腐蚀玻璃产生有黏性的硅酸钠溶液而将瓶塞粘住,故应选用配带塑料塞的容量瓶配制 Na_2CO_3 标准溶液,B说法正确; Na_2CO_3 有吸水性且有一定的腐蚀性,故应选用烧杯而非称量纸称量 Na_2CO_3 固体,C说法正确; Na_2CO_3 溶液显碱性,甲基橙滴入

Na_2CO_3 溶液中显黄色,当滴入最后半滴盐酸时,溶液由黄色突变为橙色且半分钟之内不变色即为滴定终点,故达到滴定终点时溶液显橙色,D说法正确。

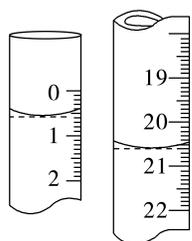
7.工业上可以用纯碱(Na_2CO_3)吸收 NO 和 NO_2 的混合气体来制备亚硝酸钠(NaNO_2),某研究小组测定工业亚硝酸钠样品中 Na_2CO_3 的含量。实验步骤如下:

I.称取 5.300 g 工业用亚硝酸钠样品,配制成 100.0 mL 溶液。

II.用碱式滴定管取上述待测试样溶液 25.00 mL 于锥形瓶中,加入酚酞溶液 2~3 滴,用 $0.050\ 00\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 HCl 标准溶液滴定至溶液由红色变为无色且半分钟内不变化,消耗 HCl 标准溶液的体积为 $V\ \text{mL}$,重复滴定两次。回答下列问题:

(1)当 NO 和 NO_2 的物质的量之比为 1:1 时,写出纯碱吸收 NO 和 NO_2 的混合气体制备 NaNO_2 反应的离子方程式:_____。

(2)滴定到终点发生的反应为 $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{HCl} = \text{NaCl} + \text{NaHCO}_3$,滴定前后,HCl 标准溶液的液面如图所示,则消耗 HCl 标准溶液的体积 $V =$ _____;样品中杂质 Na_2CO_3 的质量分数为 _____ (小数点后保留两位)。



滴定前 终点时

(3)已知: $\text{pH} \leq 1$ 时,发生反应 $3\text{NaNO}_2 + 3\text{HCl} = 3\text{NaCl} + \text{HNO}_3 + 2\text{NO} \uparrow + \text{H}_2\text{O}$ 。上述滴定过程中, NaNO_2 的存在是否影响测量结果?理由是_____。

(4)25 °C 时, HNO_2 的电离常数 $K_a = 5.6 \times 10^{-3}$,若 HNO_2 和 NaNO_2 的混合溶液中, $c(\text{NO}_2^-) = c(\text{HNO}_2)$,则此时溶液中 $c(\text{H}^+) =$ _____ $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

(5)下列操作会使 Na_2CO_3 含量的测定结果偏高的是 _____ (填字母序号)。

A.锥形瓶用蒸馏水洗净后再用待测液润洗

B.酸式滴定管用蒸馏水洗净后再用标准液润洗

C.滴定前酸式滴定管尖嘴部分的气泡未排除,滴定后气泡消失

D.滴定前读数正确,滴定后俯视滴定管读数

解析:(1)当 NO 和 NO_2 的物质的量之比为 1:1 时,纯碱吸收 NO 和 NO_2 的混合气体制备 NaNO_2 反应的离子方程式为 $\text{CO}_3^{2-} + \text{NO} + \text{NO}_2 = \text{CO}_2 + 2\text{NO}_2^-$ 。(2)根据滴定管图像可知, $V_{\text{初}} = 0.60\ \text{mL}$, $V_{\text{末}} = 20.60\ \text{mL}$,消耗 HCl 溶液的体积 $\Delta V = 20.00\ \text{mL}$; $n(\text{Na}_2\text{CO}_3) = c(\text{HCl}) \times \Delta V = 0.050\ 00\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1} \times 20.00 \times 10^{-3}\ \text{L} = 1 \times 10^{-3}\ \text{mol}$,配制成的 100.0 mL 溶液中, $n(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 1 \times 10^{-3}\ \text{mol} \times \frac{100\ \text{mL}}{25\ \text{mL}} = 4 \times 10^{-3}\ \text{mol}$, Na_2CO_3 的质量分数是

$$\frac{m(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{m_{\text{样}}} \times 100\% = \frac{4 \times 10^{-3}\ \text{mol} \times 106\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}}{5.300\ \text{g}}$$

$\times 100\% = 8.00\%$ 。(3) $\text{pH} \leq 1$ 时,亚硝酸钠和盐酸反应,而盐酸滴入待测液中先消耗 Na_2CO_3 ,滴定至终点,生成物是 NaHCO_3 和 NaCl ,溶液呈弱碱性,所以滴定过程至终点,待测液始终呈弱碱性,不会出现强酸性环境,故 NaNO_2 不会与盐酸发生反应。

(4)25 °C 时, HNO_2 和 NaNO_2 的混合溶液中, $c(\text{NO}_2^-) = c(\text{HNO}_2)$,则 $K_a = \frac{c(\text{NO}_2^-) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{HNO}_2)}$

$= c(\text{H}^+)$, $c(\text{H}^+) = 5.6 \times 10^{-3}\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。(5)锥形瓶用待测液润洗,消耗盐酸偏多,实验测定的 Na_2CO_3 含量偏高,A 符合题意;酸式滴定管用蒸馏水清洗后再用标准液润洗是标准操作,不影响实验测定结果,B 不符合题意;滴定前酸式滴定管尖嘴处有气泡,滴定后气泡消失,则气泡所占体积会被记入标准液消耗体积,则消耗标准液体积偏大,测定的 Na_2CO_3 含量偏高,C 符合题意;滴定管 0 刻度在上,俯视读数偏小,测定的 Na_2CO_3 含量偏低,D 不符合题意。

答案:(1) $\text{CO}_3^{2-} + \text{NO} + \text{NO}_2 = \text{CO}_2 + 2\text{NO}_2^-$

(2)20.00 mL 8.00%

(3)不影响,滴定过程至终点,待测液始终呈弱碱性,不会出现强酸性环境, NaNO_2 不会与盐酸发生反应

(4) 5.6×10^{-3} (5)AC

第三节 盐类的水解

第1课时 盐类的水解 影响盐类水解的主要因素

学习任务目标

- 1.从宏观角度(盐溶液的酸碱性)认识盐类水解的存在和从微观角度认识盐类水解的本质(促进水的电离)。
- 2.通过实验探究,认识盐类水解的存在,知道影响盐类水解的主要因素。
- 3.能运用化学平衡原理,从水的电离及平衡移动分析盐类水解的实质及其影响因素。

问题式预习

一、盐溶液的酸碱性

1.盐溶液酸碱性的实验探究

盐溶液	pH(25 ℃)	盐的类型	酸碱性
NaCl	pH=7	强酸强碱盐	中性
Na ₂ SO ₄	pH=7		
Na ₂ CO ₃	pH>7	强碱弱酸盐	碱性
NaHCO ₃	pH>7		
CH ₃ COONa	pH>7		
FeCl ₃	pH<7	强酸弱碱盐	酸性
(NH ₄) ₂ SO ₄	pH<7		

2.盐溶液呈不同酸碱性的原因

(1)强酸强碱盐(以 NaCl 为例)

溶液中存在的离子	$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$, $NaCl \rightleftharpoons Na^+ + Cl^-$
离子间能否相互作用生成弱电解质	否
$c(H^+)$ 和 $c(OH^-)$ 的相对大小	$c(H^+) = c(OH^-)$, 呈中性, 无弱电解质生成
理论解释	水的电离平衡不发生移动, 溶液中 $c(H^+) = c(OH^-)$

(2)强酸弱碱盐(以 NH₄Cl 为例)

溶液中存在的离子	$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$, $NH_4Cl \rightleftharpoons Cl^- + NH_4^+$ ↓ $NH_3 \cdot H_2O$
离子间能否相互作用生成弱电解质	能

续表

$c(H^+)$ 和 $c(OH^-)$ 的相对大小	$c(H^+) \geq c(OH^-)$, 呈酸性
理论解释	NH_4^+ 和 OH^- 结合生成弱电解质 $NH_3 \cdot H_2O$, 使水的电离平衡向电离方向移动, 使溶液中 $c(H^+) \geq c(OH^-)$
总反应离子方程式	$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 \cdot H_2O + H^+$

(3)强碱弱酸盐(以 CH₃COONa 为例)

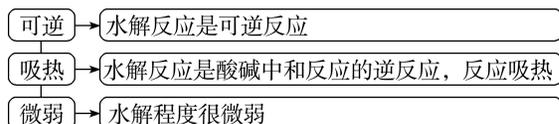
溶液中存在的离子	$H_2O \rightleftharpoons OH^- + H^+$ $CH_3COONa \rightleftharpoons Na^+ + CH_3COO^-$ ↓ CH_3COOH
离子间能否相互作用生成弱电解质	能
$c(H^+)$ 和 $c(OH^-)$ 的相对大小	$c(H^+) \leq c(OH^-)$, 呈碱性
理论解释	CH_3COO^- 和 H^+ 结合生成弱电解质 CH_3COOH , 使水的电离平衡向电离方向移动, 使溶液中 $c(H^+) \leq c(OH^-)$
总反应离子方程式	$CH_3COO^- + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + OH^-$

二、盐类的水解

1.概念

在水溶液中,盐电离出来的离子与水电离出来的 H^+ 或 OH^- 结合生成弱电解质的反应。

2. 盐类水解反应的特征



3. 表示方法

(1) 用化学方程式表示:

盐 + 水 \rightleftharpoons 酸 + 碱如 NH_4Cl 的水解: $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCl} + \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。

(2) 用离子方程式表示:

盐的弱酸根阴离子(或弱碱阳离子) + 水 \rightleftharpoons 弱酸(或弱碱) + OH^- (或 H^+)如 ① NH_4Cl 的水解: $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。② CH_3COONa 的水解: $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^-$ 。③ Na_2CO_3 的水解(分步进行):第一步: $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$;第二步: $\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{OH}^-$ 。 Na_2CO_3 的第二步水解程度很小, 平衡时溶液中 H_2CO_3 的浓度很小, 不会放出 CO_2 气体。

4. 盐类水解的实质

(1) 强酸弱碱盐: 盐电离产生的阳离子与溶液中的 OH^- 结合生成弱碱, 使溶液中的 $c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$, 溶液呈酸性。(2) 强碱弱酸盐: 盐电离产生的阴离子与溶液中的 H^+ 结合生成弱酸, 使溶液中的 $c(\text{H}^+) < c(\text{OH}^-)$, 溶液呈碱性。

三、影响盐类水解的主要因素

1. 主要因素——反应物的性质



2. 反应条件

(1) $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 水解的离子方程式为 $\text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+$ 。(2) 反应条件对 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 水解平衡的影响

反应条件	移动方向	$n(\text{H}^+)$	pH	水解程度
升温	向右	增大	减小	增大
加 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 晶体	向右	增大	减小	减小
加入浓硫酸	向左	增大	减小	减小
加水稀释	向右	增大	增大	增大

任务型课堂

任务一 水解反应的化学方程式或离子方程式的书写

[探究活动]

硫酸亚铁铵又称莫尔氏盐或莫尔盐, 是一种重要的化工原料, 用途十分广泛。在无机化学工业中, 它是制取其他含铁化合物的原料, 如用于制造氧化铁系颜料、磁性材料、黄血盐等。

活动 1 判断莫尔盐 $[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 溶液的酸碱性。

提示: 莫尔盐溶液中 NH_4^+ 、 Fe^{2+} 都是弱碱的阳离子, 均发生水解而使溶液呈酸性。

活动 2 写出莫尔盐 $[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 溶液中存在的水解反应的离子方程式。

提示: $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$, $\text{Fe}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+$ 。

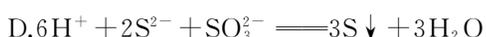
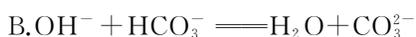
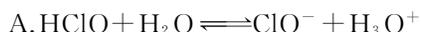
活动 3 常温下, 实验测得 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} (\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$

溶液的 $\text{pH}=5$, 则溶液中由水电离出来的 $c_{\text{水}}(\text{OH}^-)$ 是多少?

提示: 常温下, $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} (\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ 溶液中 NH_4^+ 、 Fe^{2+} 均能发生水解, 结合水电离出的 OH^- 生成 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_2$, 该溶液中 H^+ 全部来源于水的电离; 水电离出来的 $c(\text{OH}^-)$ 、 $c(\text{H}^+)$ 始终相等, 则由水电离出来的 $c_{\text{水}}(\text{OH}^-) = c_{\text{水}}(\text{H}^+) = 1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

[评价活动]

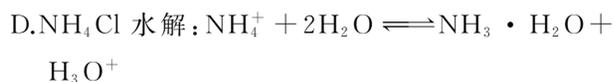
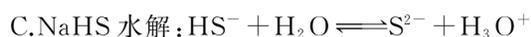
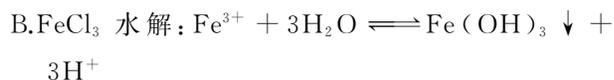
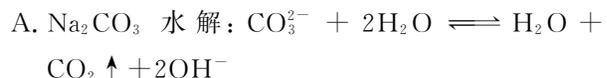
1. 下列属于水解反应的离子方程式的是 ()



C 解析: $\text{HClO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{ClO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$ 是 HClO 的电离方程式, A 错误; $\text{OH}^- + \text{HCO}_3^- \rightleftharpoons$

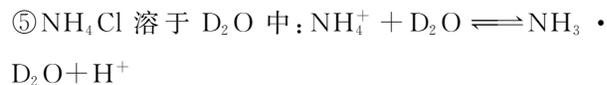
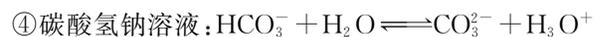
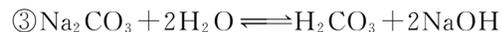
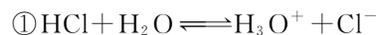
$\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_3^{2-}$ 是 OH^- 与 HCO_3^- 反应的离子方程式, B 错误; $\text{Mg}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Mg}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+$ 是 Mg^{2+} 水解的离子方程式, C 正确; $6\text{H}^+ + 2\text{S}^{2-} + \text{SO}_3^{2-} \rightleftharpoons 3\text{S} \downarrow + 3\text{H}_2\text{O}$ 是氧化还原反应, 不属于水解反应, D 错误。

2. 下列反应的离子方程式书写完全正确的是 ()



D 解析: CO_3^{2-} 的水解分两步进行: $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$, $\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{OH}^-$, 水解得到 H_2CO_3 的量非常少, 故不会放出 CO_2 气体, A 错误; 因为水解程度很小, 所以水解反应都是可逆过程, 反应产物的量很少, 所以不能生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀, 其正确的离子方程式可以表示为 $\text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+$, B 错误; 弱酸的酸式酸根离子在水溶液中存在水解平衡和电离平衡, 水解显碱性, 有 OH^- 生成; 电离显酸性, 有 H^+ 或 H_3O^+ 生成, 所以 $\text{HS}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{S}^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+$ 表示的是 HS^- 的电离, C 错误; NH_4^+ 水解显酸性, 有 H^+ 或 H_3O^+ 生成, D 正确。

3. 下列反应不属于水解反应或水解反应的化学方程式、离子方程式不正确的是 ()



A. ①②③④

B. ①②③

C. ②③⑤

D. 全部

D 解析: 氯化氢不能发生水解反应, ① 错误; 氯化铝水解的方程式应用“ \rightleftharpoons ”连接, ② 错误; CO_3^{2-} 应分步水解, ③ 错误; HCO_3^- 的水解方程式为 $\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{OH}^-$, ④ 错误; NH_4Cl 溶于 D_2O 中水解的离子方程式为 $\text{NH}_4^+ + \text{D}_2\text{O}$



任务总结

盐类的水解反应的离子方程式书写规则

- (1) 多元弱酸阴离子是分步水解的, 以第一步水解为主。
- (2) 多元弱碱阳离子水解比较复杂, 可一步写出。
- (3) 有些阴、阳离子相互促进的水解, 水解程度较大, 书写时用“ \rightleftharpoons ”“ \uparrow ”“ \downarrow ”。

任务二 盐类水解的规律

[探究活动]

Na_2CO_3 又称为纯碱, 广泛应用于化工、冶金、纺织等工业领域中。患有胃病的人在做胃部手术之后常常会觉得反酸, 这是因为做手术之后, 胃内的环境发生了改变, 导致分泌的胃酸上涌。解决反酸最简单和快速的方法就是服用碳酸氢钠(俗称“小苏打”)。

活动 1 Na_2CO_3 溶液呈碱性的原因是什么?

提示: $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{OH}^- + \text{HCO}_3^-$, $\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{OH}^- + \text{H}_2\text{CO}_3$ 。

活动 2 NaHCO_3 为酸式盐, HCO_3^- 既发生电离又发生水解, 但水解程度大于电离程度, NaHCO_3 溶液呈酸性还是碱性?

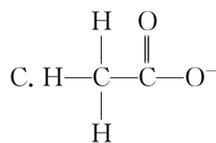
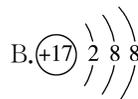
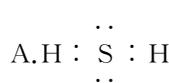
提示: 在 NaHCO_3 溶液中存在电离平衡: $\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$, 水解平衡: $\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{OH}^-$, 由于 HCO_3^- 的水解程度大于其电离程度, 则 NaHCO_3 溶液呈碱性。

活动 3 NaHCO_3 、 Na_2CO_3 同样为盐, 试比较二者同浓度溶液的碱性强弱。

提示: Na_2CO_3 溶液碱性更强。因为 CO_3^{2-} 的水解程度大于 HCO_3^- 。

[评价活动]

1. 对 H_2O 的电离平衡不产生影响的粒子是 ()



B 解析: H_2S 为酸, 电离出 H^+ 会抑制水的电离, A

不符合题意;图示为 Cl^- 的结构示意图, Cl^- 不会影响水的电离平衡, B 符合题意; CH_3COO^- 为弱酸根离子, 水解促进水的电离, C 不符合题意; 图示为 26 号铁元素形成的 Fe^{3+} , Fe^{3+} 水解促进水的电离, D 不符合题意。

2. 常温下, $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NH_4CN 溶液的 pH 为 9.32。据此判断, 下列说法错误的是 ()

- A. 该溶液能使甲基橙试剂变黄
 B. 常温下, $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 是比 HCN 更弱的电解质
 C. 上述溶液中 CN^- 的水解程度大于 NH_4^+ 的水解程度
 D. 常温下, $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCN 溶液中, CN^- 的水解程度小于上述溶液中 CN^- 的水解程度

B 解析: 常温下, 该溶液呈碱性, 能使甲基橙试剂变黄, A 正确; HCN 和 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 均是弱电解质, $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NH_4CN 溶液呈碱性, 说明 CN^- 的水解程度大于 NH_4^+ 的水解程度, 由越弱越水解可知, $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 是比 HCN 强的电解质, B 错误, C 正确; CN^- 、 NH_4^+ 相互促进水解, 故 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCN 溶液中 CN^- 的水解程度小于同浓度 NH_4CN 溶液中 CN^- 的水解程度, D 正确。

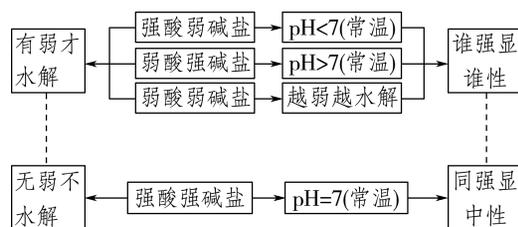
3. 一定温度下, 下列关于 NaHSO_3 溶液(不考虑空气的溶解)的相关事实, 能够证明 H_2SO_3 为弱酸的是 ()

- A. 溶液中存在 SO_3^{2-}
 B. 与等物质的量的 NaOH 恰好中和
 C. 溶液中存在不止一种分子
 D. 溶液的 $\text{pH} < 7$

C 解析: HSO_3^- 电离生成 SO_3^{2-} , 不能证明 H_2SO_3 为弱酸, A 错误; 不管 H_2SO_3 是弱酸还是强酸, NaHSO_3 都能与等物质的量的 NaOH 恰好中和, B 错误; 溶液中存在 H_2SO_3 、 H_2O 两种分子, 说明 HSO_3^- 部分水解生成 H_2SO_3 , 则 H_2SO_3 为弱酸, C 正确; NaHSO_3 溶液的 $\text{pH} < 7$, 温度未知, 无法判断 NaHSO_3 溶液的酸碱性, 所以不能说明 H_2SO_3 为弱酸, D 错误。

任务总结

(1) 盐类水解的规律



(2) 酸式盐溶液的酸碱性

- ① 只电离不水解(如 NaHSO_4) 的显酸性。
- ② 电离程度大于水解程度(如 NaHSO_3 、 NaH_2PO_4) 的显酸性。
- ③ 水解程度大于电离程度(如 NaHCO_3 、 NaHS) 的显碱性。

任务三 影响盐类水解的主要因素

[探究活动]

在某些肉制品中加入适量亚硝酸钠(NaNO_2), 可改善食品的外观并增加香味。但 NaNO_2 有毒, 其外观和食盐很相似且有咸味, 因而将它误认为食盐食用而发生中毒的事件时有发生。向 NaNO_2 溶液中滴加酚酞溶液, 溶液会变红。

活动 1 用离子方程式说明 NaNO_2 溶液呈碱性的原因。

提示: $\text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HNO}_2 + \text{OH}^-$ 。

活动 2 加热滴有酚酞溶液的 NaNO_2 溶液, 溶液颜色如何变化?

提示: 红色加深。水解吸热, 升温平衡右移, 溶液碱性增强。

活动 3 加水稀释 NaNO_2 溶液, OH^- 数目和 pH 增大还是减小?

提示: OH^- 数目增大, pH 减小。加水促进水解平衡正向移动, OH^- 数目增多, 但 $c(\text{OH}^-)$ 减小, pH 减小。

[评价活动]

1. 下列说法错误的是 ()

- A. 常温下, NaCN 溶液呈碱性, 说明 HCN 是弱酸
 B. 常温下, $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 CH_3COONa 溶液中加入少量 NaOH 固体, 溶液的 pH 增大
 C. $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaHCO_3 溶液中 $c(\text{H}_2\text{CO}_3) + c(\text{HCO}_3^-) = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
 D. 若氨水和盐酸混合后的溶液呈中性, 则混合后的溶液中 $c(\text{NH}_4^+) = c(\text{Cl}^-)$

C 解析: 常温下, NaCN 水解使溶液显碱性, 说明 HCN 是弱酸, A 正确; 常温下, $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 CH_3COONa 溶液中加入少量 NaOH 固体, 溶液的

pH 增大, B 正确; 根据元素守恒可知, $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaHCO}_3$ 溶液中 $c(\text{H}_2\text{CO}_3) + c(\text{HCO}_3^-) + c(\text{CO}_3^{2-}) = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, C 错误; 若氨水和盐酸混合后的溶液呈中性, 则 $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$, 根据电荷守恒可知, 混合后的溶液中 $c(\text{NH}_4^+) = c(\text{Cl}^-)$, D 正确。

2. 在一定条件下, Na_2CO_3 溶液存在水解平衡: $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$ 。下列说法正确的是 ()

- A. 稀释溶液, 各物质浓度均减小, 平衡不移动
- B. 通入 CO_2 , 平衡向正反应方向移动
- C. 升高温度, $\frac{c(\text{HCO}_3^-)}{c(\text{CO}_3^{2-})}$ 减小
- D. 加入 NaOH 固体, 溶液 pH 减小

B 解析: 稀释溶液, $c(\text{CO}_3^{2-})$ 、 $c(\text{HCO}_3^-)$ 、 $c(\text{OH}^-)$ 均减小, $c(\text{H}^+)$ 增大, 平衡正向移动, A 不正确; 通入 CO_2 , 发生反应: $\text{CO}_2 + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{HCO}_3^-$, OH^- 的浓度降低, 平衡向正反应方向移动, B 正确; 水解吸热, 升高温度, 平衡正向移动, $\frac{c(\text{HCO}_3^-)}{c(\text{CO}_3^{2-})}$ 增大, C 不正确; 加入 NaOH 固体, $c(\text{OH}^-)$ 增大, 溶液 pH 增大, D 不正确。

3. 测定 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_3$ 溶液先升温再降温过程中的 pH, 数据如下所示。

时刻	①	②	③	④
温度/ $^{\circ}\text{C}$	25	30	40	25
pH	9.66	9.52	9.37	9.25

实验过程中, 取①、④时刻的溶液, 加入盐酸酸化的 BaCl_2 溶液做对比实验, ④时刻的溶液产生白色沉淀多。下列说法不正确的是 ()

A. Na_2SO_3 溶液中存在水解平衡: $\text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HSO}_3^- + \text{OH}^-$

B. ④时刻的溶液的 pH 与①时刻的溶液不同, 是由于 SO_3^{2-} 浓度减小造成的

C. ①→③的过程中, 温度和浓度对水解平衡移动方向的影响一致

D. ①时刻的溶液与④时刻的溶液的 K_w 值相等

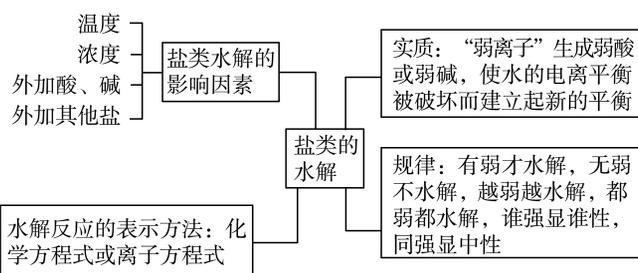
C 解析: Na_2SO_3 属于强碱弱酸盐, 溶液中存在水解平衡: $\text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HSO}_3^- + \text{OH}^-$, A 正确; ④的 pH 与①不同, 是由于 SO_3^{2-} 被 O_2 氧化生成 SO_4^{2-} , 浓度减小, 水解平衡左移, OH^- 浓度减小, B 正确; 水解反应为吸热反应, 升高温度, 水解平衡右移, pH 应当升高, 而①→③的过程中 pH 下降, 说明温度和浓度对水解平衡移动方向的影响不一致, C 错误; 离子积常数 K_w 值只受温度影响, ①与④的温度相同, 故 K_w 值相等, D 正确。

任务总结

影响盐类水解的“三因素”

- (1) 升高温度, 促进盐类的水解。
- (2) 加水稀释, 促进盐类的水解。
- (3) 加入 H^+ , 抑制阳离子的水解; 加入 OH^- , 抑制阴离子的水解。

► 提质归纳



课后素养评价(十三)

A组 学习·理解

知识点 1 盐类水解的原理及影响因素

1. 下列物质的水溶液中只存在一种分子的是 ()

- A. CH_3COOH
- B. HCl
- C. Na_2S
- D. NaHCO_3

B 解析: CH_3COOH 溶于水部分电离, 溶液中有 CH_3COOH 分子和水分子, A 不正确; HCl 溶于水完全电离, 溶液中只有水分子, B 正确; Na_2S 溶于水完全电离, 但 S^{2-} 水解, 溶液中存在 H_2S 分子和

水分子两种分子, C 不正确; NaHCO_3 溶于水, HCO_3^- 水解, 溶液中存在 H_2CO_3 分子和水分子两种分子, D 不正确。

2. 在较稀的 FeCl_3 溶液中, 存在如下水解平衡: $\text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+$ 。下列说法不正确的是 ()

- A. 通入 HCl 气体, 平衡逆向移动
- B. 升温, 平衡右移, 体系颜色变深

C.加水, H^+ 数目增多, pH 减小

D.加入 $NaHCO_3$ 溶液, 生成红褐色沉淀

C 解析: 通入 HCl 气体, H^+ 数目增多, 平衡逆向移动, A 正确; 水解吸热, 升温, 平衡右移, 体系颜色变深, B 正确; 加水促进水解正向移动, H^+ 数目增多, 但 $c(H^+)$ 减小, pH 增大, C 错误; 加入 $NaHCO_3$ 溶液, HCO_3^- 和 Fe^{3+} 相互促进水解, 水解程度增大, 生成 $Fe(OH)_3$ 红褐色沉淀, D 正确。

3. 相同物质的量浓度的 $NaCN$ 和 $NaClO$ 相比, $NaCN$ 溶液的 pH 较大。下列关于同温同体积同浓度的 HCN 和 $HClO$ 的说法正确的是 ()

A. 电离程度: $HCN > HClO$

B. pH: $HClO > HCN$

C. 与 $NaOH$ 溶液恰好完全反应时, 消耗 $NaOH$ 的物质的量: $HClO > HCN$

D. 酸根离子浓度: $c(CN^-) < c(ClO^-)$

D 解析: $NaCN$ 和 $NaClO$ 都为强碱弱酸盐, 相同物质的量浓度时 $NaCN$ 溶液的 pH 较大, 说明 CN^- 水解的程度大, 因此 HCN 比 $HClO$ 的酸性更弱, 电离程度: $HCN < HClO$, A 错误; pH: $HClO < HCN$, B 错误; 由于都是一元酸, 与 $NaOH$ 完全反应时, 消耗 $HClO$ 和 HCN 的物质的量相同, C 错误; 同浓度的 HCN 和 $HClO$, 酸性: $HCN < HClO$, 则 $c(CN^-) < c(ClO^-)$, D 正确。

4. 下列物质的水溶液因发生水解而显酸性的是 ()

A. $NaHSO_4$

B. KCl

C. $(NH_4)_2SO_4$

D. H_2SO_4

C 解析: 硫酸氢钠不水解, 电离出氢离子而使溶液显酸性; 氯化钾不水解, 溶液显中性; 硫酸铵是强酸弱碱盐, 水解使溶液显酸性; 硫酸是酸, 不水解。

5. 有 4 种混合溶液, 分别由等体积 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的两种溶液混合而成: ① NH_4Cl 和 CH_3COONa ; ② NH_4Cl 和 HCl ; ③ NH_4Cl 和 $NaCl$; ④ NH_4Cl 和 $NH_3 \cdot H_2O$ (混合溶液呈碱性)。下列各项排序正确的是 ()

A. pH: ② < ① < ③ < ④

B. 溶液中 $c(H^+)$: ① < ③ < ② < ④

C. $c(NH_4^+)$: ① < ③ < ② < ④

D. $c(NH_3 \cdot H_2O)$: ① < ③ < ④ < ②

C 解析: 酸性越强, pH 越小, 四种混合物中, ② NH_4Cl 和 HCl 的 pH 最小, ④ NH_4Cl 和 $NH_3 \cdot H_2O$ 的 pH 最大, ① NH_4Cl 和 CH_3COONa 的溶液显示中性, ③ NH_4Cl 和 $NaCl$ 显示酸性, 故正确的 pH 关系应该为 ② < ③ < ① < ④, A 错误。 $c(H^+)$

$= 10^{-pH}$, 溶液中 $c(H^+)$ 越大, pH 越小, 借助 A 选项可知, $c(H^+)$ 的正确顺序为 ④ < ① < ③ < ②, B 错误。四种溶液中, ④ NH_4Cl 和 $NH_3 \cdot H_2O$ 中的 $c(NH_4^+)$ 最大, 大于 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; 其次是 ② NH_4Cl 和 HCl 中 $c(NH_4^+)$ 接近 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; ① NH_4Cl 和 CH_3COONa 发生了水解相互促进反应, NH_4^+ 浓度最小, 所以正确的排序为 ① < ③ < ② < ④, C 正确。由于 ④ NH_4Cl 和 $NH_3 \cdot H_2O$ 中, $NH_3 \cdot H_2O$ 是弱电解质, 部分电离, $c(NH_3 \cdot H_2O)$ 最大, 其次是 ① NH_4Cl 和 CH_3COONa 发生了水解相互促进反应, NH_4^+ 的水解程度稍大; $NH_3 \cdot H_2O$ 浓度最小的是 ② NH_4Cl 和 HCl , 几乎没有 $NH_3 \cdot H_2O$ 存在, 所以 $NH_3 \cdot H_2O$ 浓度的大小顺序为 ② < ③ < ① < ④, D 错误。

知识点 2 盐类水解的化学方程式或离子方程式

6. 下列水解反应的离子方程式不正确的是 ()

A. 明矾用于净水:



B. 将氯化铁固体溶于水中:



C. 用纯碱清洗油污:



D. 浓硫化钠溶液具有臭味:



D 解析: 明矾水解产生的 $Al(OH)_3$ (胶体) 具有吸附作用, A 正确; 氯化铁易水解生成 $Fe(OH)_3$, B 正确; 碳酸钠水解产生氢氧根离子促使油脂水解, C 正确; D 项是 HS^- 的电离方程式, 错误。

7. 下列水解离子方程式及有关说法正确的是 ()

A. $NaHC_2O_4$ 溶于水显碱性是因为: $HC_2O_4^- + H_2O \rightleftharpoons H_2C_2O_4 + OH^-$, $HC_2O_4^- \rightleftharpoons H^+ + C_2O_4^{2-}$, $HC_2O_4^-$ 的水解程度大于电离程度

B. 常温下, $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的一元酸 HX 溶液的 pH=3, 可推知 NaX 溶液中存在 $X^- + H_2O \rightleftharpoons HX + OH^-$

C. 向 K_2CO_3 溶液中滴入酚酞溶液, 溶液变红的原因是 $CO_3^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + OH^-$, 滴加 $BaCl_2$ 溶液, 颜色无变化

D. $NaHSO_3$ 溶于水显酸性是因为: $HSO_3^- \rightleftharpoons SO_3^{2-} + H^+$, $HSO_3^- + H_2O \rightleftharpoons H_2SO_3 + OH^-$, HSO_3^- 的电离程度小于水解程度

A 解析: $NaHC_2O_4$ 溶于水显碱性说明 $HC_2O_4^-$ 的水解程度大于电离程度, 离子方程式均正确, A 项正确; 正确的离子方程式为 $X^- + H_2O \rightleftharpoons HX + OH^-$, B 项错误; 正确的离子方程式为 $CO_3^{2-} +$

$\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$, 滴加 BaCl_2 溶液, 平衡逆向移动, $c(\text{OH}^-)$ 减小, 溶液颜色变浅, C 项错误;

NaHSO_3 溶于水显酸性说明 HSO_3^- 的电离程度大于水解程度, D 项错误。

B组 应用·实践

8. 常温下, 在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaX 溶液中水电离的 H^+ 浓度为 a_1 , 在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸中, 水电离的 H^+ 浓度为 a_2 , 若 $\frac{a_1}{a_2} = 10^8$, 则 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaX 溶液的 pH 是 ()

A.5 B.7 C.8 D.9

D 解析: $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸中 $a_2 = c(\text{OH}^-)_{\text{水}} = 1 \times 10^{-13} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 根据 $\frac{a_1}{a_2} = 10^8$, 则 $a_1 = 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 10^8 = 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaX 溶液中, $c_{\text{水}}(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)_{\text{水}} = 1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 即 $\text{pH} = 9$ 。

9. (2024·江苏卷) 室温下, 通过下列实验探究 SO_2 的性质。已知 $K_{a1}(\text{H}_2\text{SO}_3) = 1.3 \times 10^{-2}$, $K_{a2}(\text{H}_2\text{SO}_3) = 6.2 \times 10^{-8}$ 。

实验 1: 将 SO_2 气体通入水中, 测得溶液 $\text{pH} = 3$ 。

实验 2: 将 SO_2 气体通入 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液中, 当溶液 $\text{pH} = 4$ 时停止通气。

实验 3: 将 SO_2 气体通入 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 酸性 KMnO_4 溶液中, 当溶液恰好褪色时停止通气。

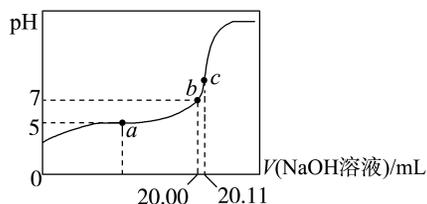
下列说法正确的是 ()

- A. 实验 1 所得溶液中: $c(\text{HSO}_3^-) + c(\text{SO}_3^{2-}) > c(\text{H}^+)$
 B. 实验 2 所得溶液中: $c(\text{SO}_3^{2-}) > c(\text{HSO}_3^-)$
 C. 实验 2 所得溶液经蒸干、灼烧制得 NaHSO_3 固体
 D. 实验 3 所得溶液中: $c(\text{SO}_4^{2-}) > c(\text{Mn}^{2+})$

D 解析: 实验 1 所得溶液为 H_2SO_3 溶液, 存在电荷守恒: $c(\text{H}^+) = c(\text{HSO}_3^-) + 2c(\text{SO}_3^{2-}) + c(\text{OH}^-)$, 故 $c(\text{H}^+) > c(\text{HSO}_3^-) + c(\text{SO}_3^{2-})$, A 错误; $\text{pH} = 4$ 时, $c(\text{H}^+) = 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $K_{a2}(\text{H}_2\text{SO}_3) = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{SO}_3^{2-})}{c(\text{HSO}_3^-)}$, 则 $\frac{c(\text{SO}_3^{2-})}{c(\text{HSO}_3^-)} = \frac{K_{a2}(\text{H}_2\text{SO}_3)}{c(\text{H}^+)} = \frac{6.2 \times 10^{-8}}{10^{-4}} = 6.2 \times 10^{-4} < 1$, 则 $c(\text{SO}_3^{2-}) < c(\text{HSO}_3^-)$, B 错误; 由 B 项分析知, 实验 2 所得溶液中溶质主要为 NaHSO_3 , 蒸干、灼烧会使 NaHSO_3 分解并被氧化, 最终得到 Na_2SO_4 固体, C

错误; 将 SO_2 通入酸性 KMnO_4 溶液中发生反应: $5\text{SO}_2 + 2\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 5\text{SO}_4^{2-} + 2\text{Mn}^{2+} + 4\text{H}^+$, 当溶液恰好褪色时 MnO_4^- 恰好完全反应, 根据离子方程式可得 $2\text{Mn}^{2+} \sim 5\text{SO}_4^{2-}$, 故溶液中 $c(\text{SO}_4^{2-}) > c(\text{Mn}^{2+})$, D 正确。

10. 常温下, 用 $0.100 0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液滴定 20.00 mL 某未知浓度的 CH_3COOH 溶液, 滴定曲线如图所示。已知在 c 点处恰好中和。下列说法不正确的是 ()



- A. a、b、c 三点对应的溶液中水的电离程度依次增大
 B. 该温度时 CH_3COOH 的电离平衡常数约为 1.8×10^{-5}
 C. a、c 两点对应的溶液中均有 $c(\text{H}^+) = c(\text{CH}_3\text{COOH}) + c(\text{OH}^-)$
 D. 滴定过程中可能出现: $c(\text{CH}_3\text{COOH}) > c(\text{CH}_3\text{COO}^-) > c(\text{H}^+) > c(\text{Na}^+) > c(\text{OH}^-)$

C 解析: c 点处恰好中和, 反应生成醋酸钠, 原溶液中醋酸的浓度为 $\frac{0.020 11 \text{ L} \times 0.100 0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{0.02 \text{ L}} = 0.100 55 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。溶液中氢离子或氢氧根离子浓度越大, 水的电离程度越小, 在逐滴加入 NaOH 溶液至恰好完全反应时, 溶液中氢离子浓度减小, 水的电离程度逐渐增大, A 项正确; b 点处溶液的 $\text{pH} = 7$, 此时 $c(\text{Na}^+) = c(\text{CH}_3\text{COO}^-) = \frac{20.00 \text{ mL} \times 0.100 0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{20.00 \text{ mL} + 20.00 \text{ mL}} = 0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{H}^+) = 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 此时溶液中醋酸的浓度为 $\frac{0.100 55 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{2} - 0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 2.75 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 所以醋酸的电离平衡常数为 K_a

$$= \frac{c(\text{CH}_3\text{COO}^-) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{CH}_3\text{COOH})} = \frac{0.05 \times 10^{-7}}{2.75 \times 10^{-4}} \approx 1.8 \times$$

10^{-5} , B项正确;在c点处二者恰好中和生成醋酸钠,根据质子守恒可得: $c(\text{OH}^-) = c(\text{CH}_3\text{COOH}) + c(\text{H}^+)$, C项错误; $c(\text{CH}_3\text{COOH}) > c(\text{CH}_3\text{COO}^-) > c(\text{H}^+) > c(\text{Na}^+) > c(\text{OH}^-)$,根据电荷守恒规律可知,此情况可能出现,如溶液中存在大量醋酸和少量醋酸钠时, D项正确。

11. 结合下表回答下列问题(均为常温下的数据):

酸	电离常数(K_a)
CH_3COOH	1.75×10^{-5}
HClO	4.0×10^{-8}
H_2CO_3	$K_{a1} = 4.5 \times 10^{-7} \quad K_{a2} = 4.7 \times 10^{-11}$
$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	$K_{a1} = 5.6 \times 10^{-2} \quad K_{a2} = 1.5 \times 10^{-4}$
H_2S	$K_{a1} = 1.1 \times 10^{-7} \quad K_{a2} = 1.3 \times 10^{-13}$

(1) 同浓度的 CH_3COO^- 、 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 、 HC_2O_4^- 、 ClO^- 、 S^{2-} 中结合 H^+ 的能力最弱的是_____。

(2) 常温下 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 CH_3COOH 溶液在加水稀释过程中,下列表达式的数据一定变小的是_____ (填字母序号)。

- A. $c(\text{H}^+)$ B. $\frac{c(\text{H}^+)}{c(\text{CH}_3\text{COOH})}$
 C. $\frac{c(\text{H}^+)}{c(\text{OH}^-)}$ D. $c(\text{OH}^-)$

(3) $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液与 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 KOH 溶液等体积混合后所得溶液呈酸性,该溶液中各离子浓度由大到小的顺序为_____。

(4) pH 相同的 NaClO 和 CH_3COOK 溶液的物质的量浓度的大小关系是 $c(\text{CH}_3\text{COOK})$ _____ (填“>”“<”或“=”,下同) $c(\text{NaClO})$, 两溶液中:

$$c(\text{Na}^+) - c(\text{ClO}^-) \quad \underline{\hspace{2cm}} \quad c(\text{K}^+) - c(\text{CH}_3\text{COO}^-)。$$

解析:(1) 同浓度的 CH_3COO^- 、 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 、 HC_2O_4^- 、 ClO^- 、 S^{2-} 中结合 H^+ 的能力最弱的是 K_a 最大的微粒,为 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 电离出 H^+ 后的酸根离子 HC_2O_4^- 。(2) 溶液酸性减弱, $c(\text{H}^+)$ 变小,由于 $K_w = c(\text{H}^+) \cdot c(\text{OH}^-)$ 不变,所以 $c(\text{OH}^-)$ 增大,故 A 符合题意, D 不符合题意;电离常数 $K_a = \frac{c(\text{CH}_3\text{COO}^-) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{CH}_3\text{COOH})}$ 不变,而 $c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$ 变小,故 $\frac{c(\text{H}^+)}{c(\text{CH}_3\text{COOH})}$ 增大,故 B 不符合题意;

$c(\text{H}^+)$ 变小, $c(\text{OH}^-)$ 增大,故 $\frac{c(\text{H}^+)}{c(\text{OH}^-)}$ 变小,故 C 符合题意。(3) 二者混合后得到 KHC_2O_4 溶液,溶液中的变化: $\text{HC}_2\text{O}_4^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, $\text{HC}_2\text{O}_4^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{OH}^-$, $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$ 。该溶液呈酸性,说明 HC_2O_4^- 的电离程度大于水解程度,该溶液中各离子浓度由大到小的顺序为 $c(\text{K}^+) > c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) > c(\text{H}^+) > c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) > c(\text{OH}^-)$ 。(4) 由酸性: $\text{HClO} < \text{CH}_3\text{COOH}$ 可得水解程度: $\text{NaClO} > \text{CH}_3\text{COOK}$, 所以 pH 相同的 NaClO 和 CH_3COOK 溶液,其溶液的物质的量浓度的大小关系是 $c(\text{CH}_3\text{COOK}) > c(\text{NaClO})$, 两溶液中电荷守恒: $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) + c(\text{ClO}^-)$, $c(\text{K}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) + c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$, 因此, $c(\text{Na}^+) - c(\text{ClO}^-) = c(\text{K}^+) - c(\text{CH}_3\text{COO}^-) = c(\text{OH}^-) - c(\text{H}^+)$ 。

答案:(1) HC_2O_4^- (2) AC

(3) $c(\text{K}^+) > c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) > c(\text{H}^+) > c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) > c(\text{OH}^-)$

(4) $>$ =

第2课时 盐类水解的应用

学习任务目标

- 结合真实情境中的应用实例,了解盐类水解在生产、生活中的应用。
- 能综合运用电离平衡和水解平衡原理,判断溶液中粒子浓度大小关系,分析和解决生产、生活中有关电解质溶液的实际问题。

问题式预习

一、盐类水解在生产、生活中的应用

1. 作净水剂

铝盐、铁盐等部分盐类水解生成胶体,有较强的吸附性,常用作净水剂。例如,明矾水解的离子方程式为 $\text{Al}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Al}(\text{OH})_3(\text{胶体}) + 3\text{H}^+$ 。

2. 热纯碱溶液去油污

加热促进 CO_3^{2-} 的水解,溶液碱性增强,去污能力增强。

纯碱水解的离子方程式为 $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$ 。

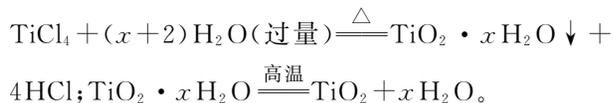
3. 盐溶液的配制和保存

配制、保存 SnCl_2 或 FeCl_3 等易水解的盐溶液时,加入少量盐酸的目的是抑制 Sn^{2+} 或 Fe^{3+} 水解。

贮存 Na_2CO_3 溶液不能用磨口玻璃塞。

4. 制备无机化合物

如用 TiCl_4 制备 TiO_2 :



二、盐的水解常数

1. 盐的水解常数

(1) 表达式: 如 $\text{A}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HA} + \text{OH}^-$,

$$K_h = \frac{c(\text{HA}) \cdot c(\text{OH}^-)}{c(\text{A}^-)}.$$

(2) 意义和影响因素

① K_h 越大,表示相应盐的水解程度越大。

② K_h 只受温度的影响,升高温度, K_h 增大。

2. 水解常数(K_h)、电离常数(K_a 、 K_b)与水的离子积常数(K_w)的关系

(1) 对于 $\text{A}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HA} + \text{OH}^-$, $K_h = \frac{K_w}{K_a}$, 同

理,可推出强酸弱碱盐的水解常数与弱碱的电离常数(K_b)的关系式: $K_h = \frac{K_w}{K_b}$ 。

(2) 对于多元弱酸酸根离子,如 CO_3^{2-} 的水解分步进行,则 $K_{h1} \times K_{a2} = K_w$ 、 $K_{h2} \times K_{a1} = K_w$ 。

任务型课堂

任务一 盐类水解的应用

[探究活动]

泡沫灭火器的外壳是由铁皮制成的,内装碳酸氢钠与发泡剂的混合溶液,另有一玻璃瓶内胆,装有硫酸铝水溶液。使用时将筒身颠倒过来,碳酸氢钠和硫酸铝两溶液混合后发生化学作用,产生二氧化碳气体泡沫。由于泡沫的密度小,能覆盖在易燃液体的表面,一方面降低了液面的温度,使液体蒸发速度降低,另一方面形成一个隔绝层,隔断氧气与液面的接触,火就被扑灭。

活动 1 灭火器中装有 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液与 NaHCO_3 溶液,使用时要将两者混合,那么它的工作原理是什么?

提示: 将 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液与 NaHCO_3 溶液混合, Al^{3+} 、 HCO_3^- 相互促进水解, $\text{Al}^{3+} + 3\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{Al}(\text{OH})_3 \downarrow + 3\text{CO}_2 \uparrow$, 产生的 CO_2 有灭火作用, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 有阻燃作用。

活动 2 将灭火器中 NaHCO_3 溶液换为 Na_2CO_3 溶液,效果会如何?

提示: NaHCO_3 溶液换为 Na_2CO_3 溶液,反应的离子方程式为 $2\text{Al}^{3+} + 3\text{CO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{Al}(\text{OH})_3 \downarrow + 3\text{CO}_2 \uparrow$, 产生相同体积 CO_2 消耗的 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 多,且反应速率慢。

[评价活动]

1. (2023·北京卷)下列过程与水解反应无关的是

()

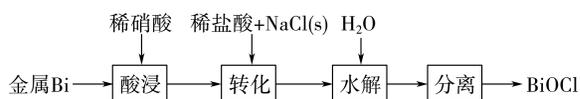
- A. 用热的纯碱溶液去除油脂
 - B. 重油在高温、高压和催化剂作用下转化为小分子烃
 - C. 蛋白质在酶的作用下转化为氨基酸
 - D. 向沸水中滴入饱和 FeCl_3 溶液制备 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体
- B 解析:** 热的纯碱溶液因 CO_3^{2-} 水解而显碱性,油脂在碱性条件下能水解,可用热的纯碱溶液去除油脂,A 不符合题意;重油在高温、高压和催化剂作用下发生裂化或裂解反应生成小分子烃,与水解反应无关,B 符合题意;蛋白质在酶的作用下可以发生水解反应生成氨基酸,C 不符合题意; Fe^{3+} 能发生水解反应生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$,加热能增大 Fe^{3+} 的水解程度,D 不符合题意。

2. 下列关于盐类水解的应用中,说法正确的是()

- A. 加热蒸干 AlCl_3 溶液,最后可以得到 AlCl_3 固体
 B. 除去 MgCl_2 中的 Fe^{3+} ,可以加入 NaOH 固体
 C. 明矾净水的反应: $\text{Al}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+$
 D. 加热蒸干 KCl 溶液,最后得到 KOH 固体(不考虑与 CO_2 的反应)

C 解析: A 项,加热蒸发 AlCl_3 溶液,得不到 AlCl_3 固体,因 Al^{3+} 水解产生的 HCl 气体逸出,最后得到 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 固体,错误; B 项, Mg^{2+} 和 Fe^{3+} 均可与 OH^- 反应生成沉淀,且引入了新杂质 Na^+ ,应用 MgO 或 MgCO_3 固体,错误; D 项, KCl 不水解,不可能得到 KOH 固体,错误。

3. BiOCl 是一种具有珍珠光泽的材料,利用金属 Bi 制备 BiOCl 的工艺流程如图所示:



下列说法错误的是()

- A. 酸浸工序中分次加入稀硝酸可降低反应剧烈程度
 B. 转化工序中加入稀盐酸可抑制 BiONO_3 的生成
 C. 水解工序中加入少量 $\text{CH}_3\text{COONa}(\text{s})$ 可提高 Bi^{3+} 水解程度
 D. 水解工序中加入少量 $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{s})$ 有利于 BiOCl 的生成

D 解析: 硝酸为强氧化剂,可与金属铋反应,酸浸工序中分次加入稀硝酸,反应物硝酸的用量减少,可降低反应剧烈程度, A 正确; 金属铋与硝酸反应生成的硝酸铋会发生水解反应生成 BiONO_3 , 水解的离子方程式为 $\text{Bi}^{3+} + \text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{BiONO}_3 + 2\text{H}^+$, 转化工序中加入稀盐酸,使氢离子浓度增大,水解平衡左移,可抑制 BiONO_3 的生成, B 正确; 氯化铋水解生成 BiOCl 的离子方程式为 $\text{Bi}^{3+} + \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{BiOCl} + 2\text{H}^+$, 水解工序中加入少量 $\text{CH}_3\text{COONa}(\text{s})$, 醋酸根离子会结合氢离子生成弱电解质醋酸,使氢离子浓度减小,水解平衡右移,促进 Bi^{3+} 水解, C 正确; 水解工序中加入少量 $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{s})$, 铵根离子水解生成氢离子,使氢离子浓度增大,氯化铋水解平衡左移,不利于生成 BiOCl , 且部分铋离子与硝酸根离子、水也会发生反应 $\text{Bi}^{3+} + \text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{BiONO}_3 + 2\text{H}^+$, 也不利于生成 BiOCl , D 错误。

任务总结

盐溶液蒸干灼烧后所得产物的判断

- (1) 强酸强碱盐溶液和水解生成难挥发性酸的盐溶液,蒸干后一般得到原物质,如 NaCl 溶液蒸干得 NaCl 固体, CuSO_4 溶液蒸干得 CuSO_4 固体。
 (2) 盐溶液水解生成易挥发性酸时,蒸干后一般得到对应的弱碱,如 AlCl_3 、 FeCl_3 溶液蒸干后一般得到 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$,若再灼烧则会生成 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 。
 (3) 酸根阴离子易水解的强碱盐,蒸干后可得到原物质,如 Na_2CO_3 溶液蒸干得 Na_2CO_3 固体。
 (4) 考虑盐受热时是否分解。因为 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 、 NaHCO_3 、 NH_4Cl 固体受热易分解,因此蒸干灼烧后分别为 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 \rightarrow \text{CaCO}_3$; $\text{NaHCO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3$; $\text{NH}_4\text{Cl} \rightarrow \text{NH}_3 \uparrow + \text{HCl} \uparrow$ 。
 (5) 还原性盐在蒸干时会被 O_2 氧化,如 Na_2SO_3 溶液蒸干得到 Na_2SO_4 ; FeSO_4 溶液蒸干得到 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 。

任务二 溶液中离子浓度大小的比较

[探究活动]

缓冲溶液指的是由弱酸及其盐、弱碱及其盐组成的混合溶液,能在一定程度抵消、减轻外加强酸或强碱对溶液酸碱度的影响,从而保持溶液的 pH 相对稳定。例如,血浆中 H_2CO_3 - HCO_3^- 缓冲体系对稳定体系的酸碱度发挥着重要作用。

活动 1 写出 H_2CO_3 溶液中离子浓度的大小顺序。(OH^- 忽略)

提示: H_2CO_3 电离以第一步为主,故 $c(\text{H}^+) > c(\text{HCO}_3^-) > c(\text{CO}_3^{2-})$ 。

活动 2 写出 NaHCO_3 溶液中离子浓度的大小关系。书写其电荷守恒关系式。

提示: HCO_3^- 水解程度大于电离程度,浓度大小顺序为 $c(\text{Na}^+) > c(\text{HCO}_3^-) > c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+) > c(\text{CO}_3^{2-})$, 电荷守恒关系式为 $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) + 2c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{HCO}_3^-)$ 。

[评价活动]

1. 某二元酸(化学式用 H_2B 表示)在水中的电离方程式是 $\text{H}_2\text{B} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HB}^-$ 、 $\text{HB}^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{B}^{2-}$ 。下列说法正确的是()

- A. NaHB 溶液呈碱性
 B. NaHB 溶液中: $c(\text{Na}^+) = c(\text{B}^{2-}) + c(\text{HB}^-) + c(\text{H}_2\text{B})$
 C. Na_2B 溶液中: $c(\text{Na}^+) = c(\text{HB}^-) + 2c(\text{B}^{2-})$
 D. 常温下,某 $\text{pH}=7$ 的 NaHB 与 Na_2B 混合液中: $c(\text{Na}^+) = 2c(\text{B}^{2-}) + c(\text{HB}^-)$

D 解析: H_2B 的第一步完全电离, HB^- 部分发生电离, 溶液中无 H_2B , $NaHB$ 只能电离不能水解, 溶液呈酸性, A、B 错误; Na_2B 溶液中存在元素守恒: $c(Na^+) = 2c(HB^-) + 2c(B^{2-})$, C 错误; 根据电荷守恒: $c(Na^+) + c(H^+) = 2c(B^{2-}) + c(HB^-) + c(OH^-)$, 又 $pH=7$, $c(H^+) = c(OH^-)$, 故 $c(Na^+) = c(HB^-) + 2c(B^{2-})$, D 正确。

2. 下列溶液中微粒的物质的量浓度关系正确的是

- ()
- A. 室温下, 向 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_4\text{HSO}_4$ 溶液中滴加 NaOH 溶液至中性: $c(Na^+) > c(\text{SO}_4^{2-}) > c(\text{NH}_4^+) > c(\text{OH}^-) = c(\text{H}^+)$
- B. $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaHCO}_3$ 溶液: $c(Na^+) > c(\text{OH}^-) > c(\text{HCO}_3^-) > c(\text{H}^+)$
- C. Na_2CO_3 溶液: $c(\text{OH}^-) - c(\text{H}^+) = c(\text{HCO}_3^-) + c(\text{H}_2\text{CO}_3)$
- D. 25°C 时, $pH=4.75$ 、浓度均为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 CH_3COOH 、 CH_3COONa 混合溶液: $c(\text{CH}_3\text{COO}^-) + c(\text{OH}^-) < c(\text{CH}_3\text{COOH}) + c(\text{H}^+)$

A 解析: $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_4\text{HSO}_4$ 溶液中加 NaOH 溶液, 当 OH^- 与 H^+ 按 1:1 反应结束后, 由于 NH_4^+ 水解使溶液呈酸性, 需要再加 NaOH 与 NH_4^+ 反应使溶液呈中性, 所以 $c(Na^+) > c(\text{SO}_4^{2-}) > c(\text{NH}_4^+)$, A 项正确; B 项中, 虽然 HCO_3^- 水解使溶液呈碱性, 但水解微弱, $c(Na^+)$ 与 $c(\text{HCO}_3^-)$ 数值接近, 所以 $c(Na^+) > c(\text{HCO}_3^-) > c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$, 故 B 项错误; C 项中, Na_2CO_3 溶液中, 存在电荷守恒: $c(Na^+) + c(H^+) = 2c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{HCO}_3^-) + c(\text{OH}^-)$, 存在元素守恒: $c(Na^+) = 2[c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{HCO}_3^-) + c(\text{H}_2\text{CO}_3)]$, 两式相减整理得: $c(\text{OH}^-) - c(\text{H}^+) = c(\text{HCO}_3^-) + 2c(\text{H}_2\text{CO}_3)$, C 项错误; D 项, 由电荷守恒有: $c(Na^+) + c(H^+) = c(\text{CH}_3\text{COO}^-) + c(\text{OH}^-)$, 元素守恒有: $2c(Na^+) = c(\text{CH}_3\text{COO}^-) + c(\text{CH}_3\text{COOH})$, 两式联立得: $c(\text{CH}_3\text{COO}^-) + 2c(\text{OH}^-) = c(\text{CH}_3\text{COOH}) + 2c(\text{H}^+)$, 因溶液 $pH=4.75$, 即 $c(H^+) > c(\text{OH}^-)$, 得 $c(\text{CH}_3\text{COO}^-) + c(\text{OH}^-) > c(\text{CH}_3\text{COOH}) + c(\text{H}^+)$, D 项错误。

3. 常温时, 将 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 CH_3COOH 溶液与 $pH=13$ 的 NaOH 溶液等体积混合后(若混合后两者的体积可以相加), 恰好完全反应。下列有关所得混合液的说法正确的是 ()

A. 所得混合液中 $c(Na^+) > c(\text{CH}_3\text{COO}^-) > c(\text{H}^+) >$

$c(\text{OH}^-)$

B. 混合后溶液 $pH=7$

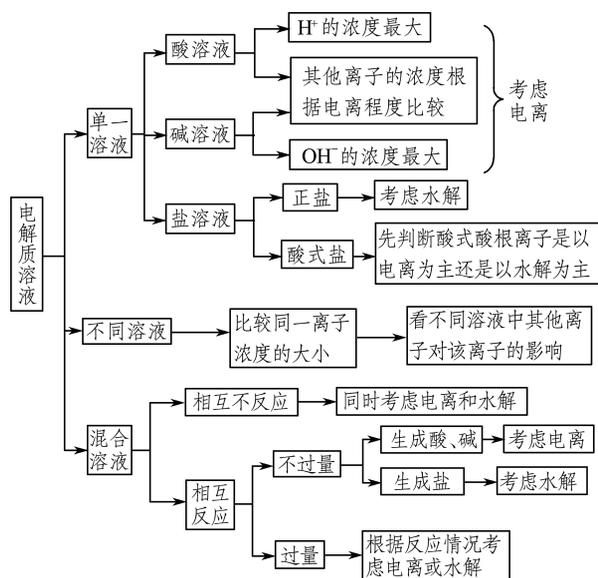
C. 所得混合液中存在 $c(\text{CH}_3\text{COOH}) + c(\text{CH}_3\text{COO}^-) = 0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

D. 混合后溶液中存在 $c(\text{CH}_3\text{COOH}) + c(\text{CH}_3\text{COO}^-) = c(Na^+) + c(\text{H}^+)$

C 解析: 二者混合后溶质为 CH_3COONa 。离子浓度大小顺序为 $c(Na^+) > c(\text{CH}_3\text{COO}^-) > c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$, A 不正确; CH_3COONa 水解使溶液显碱性, $pH > 7$, B 不正确; 根据元素守恒, 反应后的溶液中 $c(\text{CH}_3\text{COOH}) + c(\text{CH}_3\text{COO}^-) = \frac{1}{2} \times 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, C 正确; 由电荷守恒知: $c(Na^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{CH}_3\text{COO}^-) + c(\text{OH}^-)$, D 不正确。

任务总结

溶液中离子浓度大小比较的一般思路



任务三 盐的水解常数及其应用

[探究活动]

碳酸盐的溶解度和 CO_2 分压有关, CO_2 分压大, 碳酸盐溶解于水, CO_2 分压小或者升温, 又析出碳酸盐, 自然界的钟乳石就是这样形成的。已知常温下, H_2CO_3 的电离常数 $K_{a1} = 4.5 \times 10^{-7}$, $K_{a2} = 4.7 \times 10^{-11}$ 。

活动 1 通过计算判断 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaHCO_3 溶液呈酸性还是呈碱性(写出必要过程)。

提示: HCO_3^- 发生水解反应: $\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons$



2.22×10^{-8} ; HCO_3^- 的电离常数 $K_{a2} = 4.7 \times 10^{-11}$, 因

$K_h > K_{a2}$, HCO_3^- 的水解程度大于其电离程度,故 NaHCO_3 溶液呈碱性。

活动 2 已知: $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的 $K_b = 1.8 \times 10^{-5}$, 通过计算说明 NH_4HCO_3 溶液的酸碱性。

提示: NH_4^+ 的水解常数 $K_h(\text{NH}_4^+) = \frac{K_w}{K_b} = \frac{1 \times 10^{-14}}{1.8 \times 10^{-5}} \approx 5.6 \times 10^{-10}$, HCO_3^- 的水解常数 $K_h(\text{HCO}_3^-) = \frac{K_w}{K_{a1}} = \frac{1 \times 10^{-14}}{4.5 \times 10^{-7}} \approx 2.22 \times 10^{-8}$, HCO_3^- 的水解程度大于 NH_4^+ 的水解程度,故 NH_4HCO_3 溶液显碱性。

[评价活动]

1. 常温下, H_2SO_3 的电离平衡常数 $K_{a1} = 1.4 \times 10^{-2}$, $K_{a2} = 6.0 \times 10^{-8}$ 。用 NaOH 溶液吸收 SO_2 得到 $\text{pH} = 9$ 的 Na_2SO_3 溶液。下列说法错误的是 ()

A. 吸收过程中水的电离平衡向右移动

B. 溶液中 $\frac{c(\text{SO}_3^{2-})}{c(\text{HSO}_3^-)} = 60$

C. NaHSO_3 的水解平衡常数 $K_h = 7.1 \times 10^{-13}$

D. NaHSO_3 溶液的 $\text{pH} > 7$

D 解析: NaOH 电离出的 OH^- 抑制水的电离, Na_2SO_3 电离出的 SO_3^{2-} 水解促进水的电离, 吸收过程中水的电离平衡向右移动, A 正确; SO_3^{2-} 发生水解: $\text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HSO}_3^- + \text{OH}^-$, $K_{h1} = \frac{c(\text{HSO}_3^-) \cdot c(\text{OH}^-)}{c(\text{SO}_3^{2-})} = \frac{K_w}{K_{a2}} = \frac{1 \times 10^{-14}}{6.0 \times 10^{-8}}$, $\text{pH} = 9$ 的 Na_2SO_3 溶液中, $c(\text{OH}^-) = 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则 $\frac{c(\text{SO}_3^{2-})}{c(\text{HSO}_3^-)} = \frac{c(\text{OH}^-)}{K_{h1}} = \frac{10^{-5}}{10^{-14}} = 60$, B 正确; NaHSO_3 的水解平衡常数 $K_h = \frac{K_w}{K_{a1}} = \frac{1 \times 10^{-14}}{1.4 \times 10^{-2}} \approx 7.1 \times 10^{-13}$, C 正确; NaHSO_3 的水解平衡常数 $K_h \approx 7.1 \times 10^{-13}$, HSO_3^- 的电离平衡常数 $K_{a2} = 6.0 \times 10^{-8}$, HSO_3^- 的电离程度大于其水解程度, NaHSO_3 溶液显酸性, $\text{pH} < 7$, D 错误。

2. 已知常温下, CN^- 的水解常数 $K_h = 1.6 \times 10^{-5}$ 。该温度下, 将浓度均为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCN 溶液和 NaCN 溶液等体积混合。下列说法正确的是 ()

A. 混合溶液的 $\text{pH} < 7$

B. 混合溶液中水的电离程度小于纯水的电离程度

C. 混合溶液中存在 $c(\text{CN}^-) > c(\text{Na}^+) > c(\text{HCN}) > c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$

D. 若 $c \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸与 $0.6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCN 溶液

等体积混合后溶液呈中性, 则 $c = \frac{4.8}{8.05}$

D 解析: CN^- 的水解常数 $K_h = 1.6 \times 10^{-5}$, 则 HCN 的电离常数 $K_a = \frac{K_w}{K_h} = \frac{1 \times 10^{-14}}{1.6 \times 10^{-5}} = 6.25 \times 10^{-10}$, $K_h > K_a$, CN^- 的水解程度大于 HCN 的电离程度, 等物质的量浓度的 HCN 溶液和 NaCN 溶液等体积混合, 溶液显碱性, $\text{pH} > 7$, 混合溶液中水的电离程度大于纯水的电离程度, A、B 错误; CN^- 的水解程度大于 HCN 的电离程度, 所以 $c(\text{HCN}) > c(\text{Na}^+) > c(\text{CN}^-)$, C 错误; $c \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸与 $0.6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCN 溶液等体积混合后, 溶液中存在电荷守恒: $c(\text{H}^+) + c(\text{Na}^+) = c(\text{OH}^-) + c(\text{CN}^-) + c(\text{Cl}^-)$, 溶液显中性, 所以 $c(\text{CN}^-) = c(\text{Na}^+) - c(\text{Cl}^-) = \frac{0.6 - c}{2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 溶液中还存在元素守恒: $c(\text{HCN}) + c(\text{CN}^-) = c(\text{Na}^+)$, 所以 $c(\text{HCN}) = c(\text{Na}^+) - c(\text{CN}^-) = c(\text{Cl}^-) = \frac{c}{2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 所以 $K_h = \frac{c(\text{HCN}) \cdot c(\text{OH}^-)}{c(\text{CN}^-)} = \frac{\frac{c}{2} \times 10^{-7}}{\frac{0.6 - c}{2}} =$

1.6×10^{-5} , 解得 $c = \frac{4.8}{8.05}$, D 正确。

3. 磷酸是三元弱酸, 常温下三级电离常数分别是 $K_{a1} = 6.9 \times 10^{-3}$, $K_{a2} = 6.2 \times 10^{-8}$, $K_{a3} = 4.8 \times 10^{-13}$ 。请回答下列问题:

(1) 常温下同浓度 ① Na_3PO_4 、② Na_2HPO_4 、③ NaH_2PO_4 的 pH 由小到大的顺序是 _____ (填序号)。

(2) 常温下, NaH_2PO_4 的水溶液 pH _____ (填“>”“<”或“=”)。

(3) 常温下, Na_2HPO_4 的水溶液呈 _____ (填“酸”“碱”或“中”)性, 用 K_a 与 K_b 的相对大小说明判断理由: _____。

解析: (1) 三种溶液中 Na_3PO_4 的水解程度最大, 碱性最强。(2) NaH_2PO_4 的水解常数 $K_h = \frac{c(\text{H}_3\text{PO}_4) \cdot c(\text{OH}^-)}{c(\text{H}_2\text{PO}_4^-)} = \frac{K_w}{K_{a1}} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{6.9 \times 10^{-3}} \approx 1.4 \times 10^{-12}$, $K_{a2} > K_h$, 即 H_2PO_4^- 的电离程度大于其水解程度, 故 NaH_2PO_4 水溶液的 $\text{pH} < 7$ 。

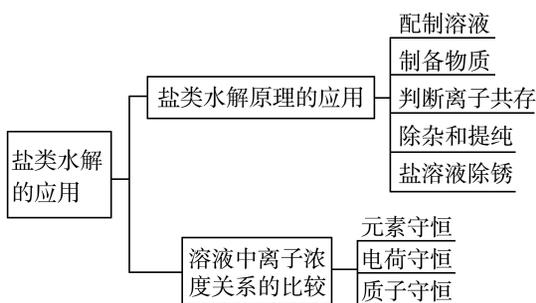
答案: (1) ③ < ② < ① (2) < (3) 碱 Na_2HPO_4 的水解常数 $K_h = \frac{c(\text{H}_2\text{PO}_4^-) \cdot c(\text{OH}^-)}{c(\text{HPO}_4^{2-})} = \frac{K_w}{K_{a2}} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{6.2 \times 10^{-8}} \approx 1.6 \times 10^{-7}$, $K_h > K_{a3}$, 即 HPO_4^{2-} 的水

解程度大于其电离程度,因而 Na_2HPO_4 的水溶液显碱性

任务总结

常温时,对于一元弱酸 HA,当 $K_a > 1.0 \times 10^{-7}$ 时, $K_b < 1.0 \times 10^{-7}$,此时将等物质的量浓度的 HA 溶液与 NaA 溶液等体积混合,HA 的电离程度大于 A^- 的水解程度,溶液呈酸性;当 $K_a < 1.0 \times 10^{-7}$ 时, $K_b > 1.0 \times 10^{-7}$, A^- 的水解程度大于 HA 的电离程度,溶液呈碱性。

► 提质归纳



课后素养评价(十四)

A组 学习·理解

知识点 1 盐类水解的应用

1. 下列事实或操作与盐类水解有关的是 ()

- A. NaClO 溶液用于杀菌消毒
- B. 加热蒸干并灼烧 K_2SO_3 溶液,得到 K_2SO_4 固体
- C. 配制 FeCl_2 溶液时,溶液中放入铁粉
- D. 向碳酸钠溶液中滴加酚酞,溶液变红

D 解析: NaClO 具有强氧化性, NaClO 溶液可用于杀菌消毒,与水解无关,故 A 不符合题意;加热蒸干并灼烧 K_2SO_3 溶液,得到 K_2SO_4 固体,是发生氧化还原反应,与水解无关,故 B 不符合题意;配制 FeCl_2 溶液要防止其水解,需要加盐酸抑制其水解,为了防止亚铁离子被氧化,需要加铁粉,铁粉会和氯化铁反应生成氯化亚铁,和水解无关,故 C 不符合题意;碳酸钠溶液中因碳酸根离子水解而使溶液显碱性,能使酚酞溶液变成红色,故 D 符合题意。

2. 下列事实与盐的水解有关的是 ()

- ① NH_4Cl 与 ZnCl_2 溶液可作焊接金属中的除锈剂
- ② NaHCO_3 与 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 两种溶液可作泡沫灭火剂
- ③ 草木灰与铵态氮肥不能混合施用
- ④ 实验室盛放碳酸钠溶液的试剂瓶不能用磨口玻璃塞

- A. ①②③
- B. ②③④
- C. ①④
- D. ①②③④

D 解析: ①中 NH_4Cl 与 ZnCl_2 溶液水解,溶液显酸性,可以除去金属表面的锈;② HCO_3^- 与 Al^{3+} 两种离子水解相互促进,产生二氧化碳,可作灭火剂;③草木灰的主要成分为碳酸钾,水解,溶液显碱性,

而铵态氮肥水解,溶液显酸性,两种物质水解相互促进放出氨气,因而不能混合施用;④碳酸钠水解,溶液显碱性,而磨口玻璃塞中的二氧化硅会与其反应生成硅酸钠,将瓶塞与瓶口黏合在一起而打不开,因此实验室盛放碳酸钠的试剂瓶应用橡胶塞。

3. 下列说法正确的是 ()

- A. 将 AlCl_3 溶液和 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液分别加热、蒸干、灼烧,所得固体成分相同
- B. 配制 FeSO_4 溶液时,将 FeSO_4 固体溶于稀盐酸中,然后稀释至所需浓度
- C. 用加热的方法可以除去 KCl 溶液中的 Fe^{3+}
- D. 为抑制 Fe^{3+} 的水解,较好地保存 FeCl_3 溶液,应加少量盐酸

D 解析: 将 AlCl_3 溶液和 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液分别加热、蒸干、灼烧,分别得到 Al_2O_3 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, A 错误;配制 FeSO_4 溶液时,为抑制其水解,将 FeSO_4 固体溶于稀硫酸中,然后稀释至所需浓度, B 错误;用加热的方法不能除去 KCl 溶液中的 Fe^{3+} ,应调节 pH 使其生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀,过滤除去, C 错误; FeCl_3 易发生水解,为抑制 Fe^{3+} 的水解,较好地保存 FeCl_3 溶液,应加少量盐酸, D 正确。

知识点 2 溶液中粒子浓度关系

4. 25 °C 时,在 1.0 L 浓度均为 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的某一元酸 HA 与其钠盐组成的混合溶液中, $c(\text{Na}^+) > c(\text{A}^-)$ 。下列描述不正确的是 ()

- A. 该溶液的 $\text{pH} < 7$
- B. HA 为弱酸, A^- 的水解程度较大
- C. $c(\text{A}^-) + c(\text{HA}) = 0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- D. $n(\text{A}^-) + n(\text{OH}^-) = 0.01 \text{ mol} + n(\text{H}^+)$

A 解析:该混合溶液中存在 Na^+ 、 A^- 、 OH^- 与 H^+ 四种离子,根据 $c(\text{Na}^+) > c(\text{A}^-)$,再结合电荷守恒知溶液中 $c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$,溶液呈碱性, $\text{pH} > 7$,说明 HA 为弱酸,且 A^- 的水解程度较大,A 错误、B 正确;由元素守恒可知,C 正确;因 $n(\text{Na}^+) = 0.01 \text{ mol}$,利用电荷守恒可知,D 正确。

5.常温下,浓度均为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的下列溶液中,粒子的物质的量浓度关系正确的是 ()

- A.氨水中: $c(\text{NH}_4^+) = c(\text{OH}^-) = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
 B. NH_4Cl 溶液中: $c(\text{NH}_4^+) > c(\text{Cl}^-)$
 C. Na_2SO_4 溶液中: $c(\text{Na}^+) > c(\text{SO}_4^{2-}) > c(\text{OH}^-) = c(\text{H}^+)$
 D. Na_2SO_3 溶液中: $c(\text{Na}^+) = 2c(\text{SO}_3^{2-}) + c(\text{HSO}_3^-) + c(\text{H}_2\text{SO}_3)$

C 解析:一水合氨为弱电解质,在溶液中只能部分电离,根据电荷守恒有 $c(\text{NH}_4^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$,则 $c(\text{NH}_4^+) < c(\text{OH}^-) < 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,A 错误; NH_4Cl 溶液中 NH_4^+ 发生水解,所以溶液中 $c(\text{NH}_4^+) < c(\text{Cl}^-)$,B 错误; Na_2SO_4 溶液呈中性, $c(\text{OH}^-) = c(\text{H}^+)$,根据电荷守恒有 $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = 2c(\text{SO}_4^{2-}) + c(\text{OH}^-)$,则 $c(\text{Na}^+) = 2c(\text{SO}_4^{2-})$,所以溶液中离子浓度大小为 $c(\text{Na}^+) > c(\text{SO}_4^{2-}) > c(\text{OH}^-) = c(\text{H}^+)$,C 正确;根据元素守恒可得 $c(\text{Na}^+) = 0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{SO}_3^{2-}) + c(\text{HSO}_3^-) + c(\text{H}_2\text{SO}_3) = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,故 $c(\text{Na}^+) = 2c(\text{SO}_3^{2-}) + 2c(\text{HSO}_3^-) + 2c(\text{H}_2\text{SO}_3)$,D 错误。

6.常温下,现有 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaHY}$ (酸式盐,Y 表

示原子或原子团)溶液,下列说法正确的是 ()

- A.溶液一定呈酸性
 B.溶液中一定存在: $\text{Y}^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{OH}^- + \text{HY}^-$
 C.溶液加水稀释,离子浓度都减小
 D.溶液中: $c(\text{Na}^+) \geq c(\text{Y}^{2-})$

D 解析:若 Y 是 SO_4^{2-} ,该溶液显酸性,若 Y 是弱酸根离子,如 CO_3^{2-} 等,溶液显碱性,故 A 错误;若 Y 是强酸根离子就不存在水解,故 B 错误;若 Y 是弱酸根离子, NaHY 溶液呈碱性,稀释后溶液碱性减弱, $c(\text{H}^+)$ 增大,故 C 错误;若 Y 是强酸根离子,不发生水解,即 $c(\text{Na}^+) = c(\text{Y}^{2-})$,若 Y 是弱酸根离子,即 $c(\text{Na}^+) > c(\text{Y}^{2-})$,故 D 正确。

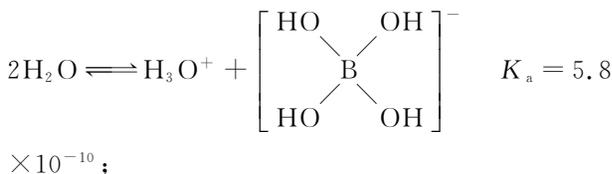
7.常温下, $V_a \text{ L pH} = 2$ 的盐酸与 $V_b \text{ L pH} = 12$ 的氨水混合,若所得溶液显酸性,下列有关判断正确的是 ()

- A. V_a 一定等于 V_b
 B. V_a 大于或等于 V_b
 C.混合溶液中离子浓度一定满足: $c(\text{Cl}^-) > c(\text{NH}_4^+) > c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$
 D.混合溶液中离子浓度一定满足: $c(\text{NH}_4^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{Cl}^-) + c(\text{OH}^-)$

D 解析:盐酸中的 $c(\text{H}^+)$ 和氨水中的 $c(\text{OH}^-)$ 均为 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,故 $c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) > c(\text{HCl})$ 。若 $V_a = V_b$,则碱过量,反应后的溶液呈碱性;若二者恰好反应,则反应后的溶液呈酸性,此时 $V_a > V_b$;若酸过量,则反应后的溶液仍为酸性;若盐酸过量很多,则反应后的溶液中 $c(\text{H}^+) > c(\text{NH}_4^+)$,A、B、C 项错误;依据电荷守恒可知 D 项正确。

B组 应用·实践

8.(2024·贵州卷)硼砂 $[\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}]$ 水溶液常用于 pH 计的校准。硼砂水解生成等物质的量的 $\text{B}(\text{OH})_3$ (硼酸)和 $\text{Na}[\text{B}(\text{OH})_4]$ (硼酸钠)。已知:① $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 时,硼酸显酸性的原理为 $\text{B}(\text{OH})_3 +$



② $\lg \sqrt{5.8} \approx 0.38$ 。

下列说法正确的是 ()

- A.硼砂稀溶液中 $c(\text{Na}^+) = c[\text{B}(\text{OH})_3]$
 B.硼酸水溶液中的 H^+ 主要来自水的电离
 C. $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硼酸水溶液的 $\text{pH} \approx 6.38$

D.等浓度等体积的 $\text{B}(\text{OH})_3$ 溶液和 $\text{Na}[\text{B}(\text{OH})_4]$ 溶液混合后,溶液显酸性

B 解析: $[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]^{2-}$ 水解生成等物质的量的 $\text{B}(\text{OH})_3$ 和 $[\text{B}(\text{OH})_4]^-$,硼酸遇水发生反应: $\text{B}(\text{OH})_3 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + [\text{B}(\text{OH})_4]^-$,根据元素守恒, $c(\text{Na}^+) = \frac{1}{2}c[\text{B}(\text{OH})_3] + \frac{1}{2}c\{[\text{B}(\text{OH})_4]^- \} + 2c\{[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]^{2-} \}$,A 错误;硼酸遇水发生反应: $\text{B}(\text{OH})_3 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + [\text{B}(\text{OH})_4]^-$,其中的 H^+ 是由水提供的,B 正确; $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, $\text{B}(\text{OH})_3 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + [\text{B}(\text{OH})_4]^-$, $K_a = \frac{c(\text{H}_3\text{O}^+)c\{[\text{B}(\text{OH})_4]^- \}}{c[\text{B}(\text{OH})_3]} \approx 5.8 \times 10^{-10}$, $c(\text{H}_3\text{O}^+) = \sqrt{5.8 \times 10^{-10} \times c[\text{B}(\text{OH})_3]} \approx \sqrt{5.8 \times 10^{-12}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

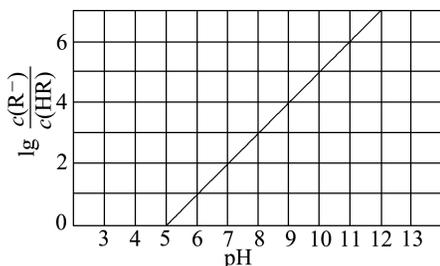
$=\sqrt{5.8} \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 因 $\lg \sqrt{5.8} \approx 0.38$, 故 $\text{pH} \approx 6 - 0.38 = 5.62$, C 错误; $\text{B}(\text{OH})_3$ 的电离平衡常数 $K_a = 5.8 \times 10^{-10}$, $[\text{B}(\text{OH})_4]^-$ 的水解平衡常数 $K_h = \frac{K_w}{K_a} = \frac{10^{-14}}{5.8 \times 10^{-10}} = \frac{1}{5.8} \times 10^{-4}$, $[\text{B}(\text{OH})_4]^-$ 的水解程度大于 $\text{B}(\text{OH})_3$ 的电离程度, 溶液显碱性, D 错误。

9. 下列有关电解质溶液的说法错误的是 ()

- A. 向 Na_2CO_3 溶液中通入 NH_3 , $\frac{c(\text{HCO}_3^-)}{c(\text{CO}_3^{2-})}$ 增大
- B. 将 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液从 25°C 升温至 35°C , $\frac{c(\text{K}^+)}{c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})}$ 增大
- C. 向 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HF 溶液中滴加 NaOH 溶液至中性, $\frac{c(\text{Na}^+)}{c(\text{F}^-)} = 1$
- D. 向 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 CH_3COONa 溶液中加入少量水, $\frac{c(\text{CH}_3\text{COOH})}{c(\text{CH}_3\text{COO}^-) \cdot c(\text{H}^+)}$ 不变

A 解析: Na_2CO_3 水解使溶液呈碱性, 通入 NH_3 , 抑制 Na_2CO_3 水解, $n(\text{CO}_3^{2-})$ 增大, $n(\text{HCO}_3^-)$ 减小, 所以 $\frac{c(\text{HCO}_3^-)}{c(\text{CO}_3^{2-})} = \frac{n(\text{HCO}_3^-)}{n(\text{CO}_3^{2-})}$ 减小, A 错误; 温度升高, 促进水解, $c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$ 减小, $\frac{c(\text{K}^+)}{c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})}$ 增大, B 正确; 向 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HF 溶液中滴加 NaOH 溶液至中性, $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$, 根据电荷守恒可知, 所得溶液中一定存在 $c(\text{Na}^+) = c(\text{F}^-)$, 所以 $\frac{c(\text{Na}^+)}{c(\text{F}^-)} = 1$, C 正确; $\frac{c(\text{CH}_3\text{COOH})}{c(\text{CH}_3\text{COO}^-) \cdot c(\text{H}^+)}$ $\times \frac{c(\text{OH}^-)}{c(\text{OH}^-)} = \frac{K_h}{K_w}$, 温度不变, K_h 、 K_w 不变, D 正确。

10. 常温下, 向 $1 \text{ L } 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 一元酸 HR 溶液中逐渐通入氨气[已知常温下, $K_b(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 1.8 \times 10^{-5}$], 使溶液的温度和体积保持不变, 混合溶液的 pH 与离子浓度变化的关系如下图所示。下列叙述正确的是 ()



A. $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HR 溶液的 pH 约为 3

B. HR 为弱酸, 常温下 $K_a(\text{HR}) = 1.0 \times 10^{-7}$

C. 当通入 0.1 mol NH_3 时, 溶液中 $c(\text{R}^-) = c(\text{NH}_4^+)$

D. 当 $c(\text{HR}) = c(\text{R}^-)$ 时, 溶液呈中性

A 解析: 由图可知, $\text{pH} = 5$ 时, $\lg \frac{c(\text{R}^-)}{c(\text{HR})} = 0$, 则

有 $\frac{c(\text{R}^-)}{c(\text{HR})} = 1$, 说明 HR 在溶液中不能完全电离, 则 HR 是弱酸, 存在电离平衡: $\text{HR} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{R}^-$, HR 的电离平衡常数为 $K_a(\text{HR}) =$

$\frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{R}^-)}{c(\text{HR})} = c(\text{H}^+) = 1 \times 10^{-5}$, 由于温度不变, 则 $K_a(\text{HR})$ 始终不变, B 错误; 设 HR 溶液中

$c(\text{H}^+) = x$, 则有 $K_a(\text{HR}) = \frac{x^2}{0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} = 1 \times$

10^{-5} , 解得 $x = 1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则 $\text{pH} = 3$, A 正

确; $1 \text{ L } 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 一元酸 HR 溶液中通入 0.1

mol NH_3 , 二者恰好完全反应生成 NH_4R , 由于

$K_a(\text{HR}) < K_b(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 1.8 \times 10^{-5}$, 则 R^-

的水解程度大于 NH_4^+ 的水解程度, 故溶液中

$c(\text{R}^-) < c(\text{NH}_4^+)$, C 错误; 由图可知, 当 $c(\text{HR})$

$= c(\text{R}^-)$ 时, $\lg \frac{c(\text{R}^-)}{c(\text{HR})} = 0$, $\text{pH} = 5$, 溶液呈酸性, D

错误。

11. 已知下表数据:

弱电解质	电离平衡常数(25°C)
$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$K_b = 1.8 \times 10^{-5}$
HCN	$K_a = 6.2 \times 10^{-10}$
CH_3COOH	$K_a = 1.75 \times 10^{-5}$
H_2CO_3	$K_{a1} = 4.5 \times 10^{-7}$ $K_{a2} = 4.7 \times 10^{-11}$

(1) 25°C 时, $\text{pH} = 11$ 的 NaCN 溶液中水电离出的 $c(\text{OH}^-) =$ _____ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

(2) 25°C 时, 有等浓度的 NaCN 溶液、 Na_2CO_3 溶液、 CH_3COONa 溶液, 三种溶液的 pH 由大到小的顺序为 _____。

(3) NH_4Cl 溶液呈 _____ (填“酸”“碱”或“中”, 下同) 性, NH_4HCO_3 溶液呈 _____ 性, $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NH_4HCO_3 溶液中物质的量浓度最大的离子是 _____ (填离子符号)。

(4) 25°C 时, 等浓度的 CH_3COOH 溶液和 CH_3COONa 溶液等体积混合, 混合溶液中各种离

子浓度的大小顺序是_____。

(5)向 NaCN 溶液中通入少量 CO_2 , 所发生反应的化学方程式是_____。

解析: (1) $\text{pH}=11, c(\text{H}^+)=10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 因为 $c(\text{H}^+) \cdot c(\text{OH}^-)=10^{-14}$, 所以 $c(\text{OH}^-)=\frac{10^{-14}}{10^{-11}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}=10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。(2) 电离平衡常数 $\text{CH}_3\text{COOH} > \text{HCN} > \text{HCO}_3^-$, 电离平衡常数越大, 酸的酸性越强, 酸根离子水解的程度越小, 溶液的 pH 越小, 所以有等浓度的 NaCN 溶液、 Na_2CO_3 溶液、 CH_3COONa 溶液, 三种溶液的 pH 由大到小的顺序为 $\text{Na}_2\text{CO}_3 > \text{NaCN} > \text{CH}_3\text{COONa}$ 。(3) NH_4Cl 是强酸弱碱盐, 弱碱阳离子水解消耗氢氧根离子使溶液呈酸性。由于电离平衡常数 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} > \text{H}_2\text{CO}_3$, 所以 HCO_3^- 的水解程度大于

NH_4^+ 的水解程度, NH_4HCO_3 溶液呈碱性, 所以在该溶液中离子浓度最大的为 NH_4^+ 。(4) 等浓度的 CH_3COOH 溶液和 CH_3COONa 溶液等体积混合, 由于醋酸的电离程度大于醋酸根离子的水解程度, 所以 $c(\text{CH}_3\text{COO}^-) > c(\text{Na}^+), c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$, 根据溶液呈电中性得离子浓度的大小关系是 $c(\text{CH}_3\text{COO}^-) > c(\text{Na}^+) > c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$ 。(5) 由于酸性 $\text{H}_2\text{CO}_3 > \text{HCN} > \text{HCO}_3^-$, 所以向 NaCN 溶液中通入少量 CO_2 , 发生反应的化学方程式为 $\text{NaCN} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{HCN} + \text{NaHCO}_3$ 。

答案: (1) 10^{-3}

(2) $\text{Na}_2\text{CO}_3 > \text{NaCN} > \text{CH}_3\text{COONa}$

(3) 酸 碱 NH_4^+

(4) $c(\text{CH}_3\text{COO}^-) > c(\text{Na}^+) > c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$

(5) $\text{NaCN} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{HCN} + \text{NaHCO}_3$

第四节 沉淀溶解平衡

学习任务目标

1. 通过实验探究, 认识难溶电解质在水溶液中存在沉淀溶解平衡。了解沉淀的生成、溶解与转化。
2. 能够根据化学平衡原理分析沉淀溶解平衡的影响因素, 分析沉淀的生成、溶解与转化。
3. 能够利用离子积与溶度积常数的关系判断溶液中难溶电解质的沉淀和溶解情况。
4. 能举例说明沉淀溶解平衡在生产、生活中的应用。能运用沉淀溶解平衡原理, 分析和解决生产、生活中有关的实际问题。

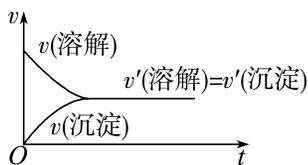
问题式预习

一、难溶电解质的沉淀溶解平衡

1. 难溶电解质: 习惯上将溶解度小于 0.01 g 的电解质称为难溶电解质。

2. 沉淀溶解平衡

(1) 概念: 在一定温度下, 当沉淀和溶解的速率相等时, 即达到沉淀溶解平衡(如图所示)。



(2) 表示方法: 以 AgCl 为例, 沉淀溶解平衡可表示为 $\text{AgCl}(\text{s}) \xrightleftharpoons[\text{沉淀}]{\text{溶解}} \text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$ 。

(3) 反应完全的标志

一般情况下, 当溶液中剩余离子的浓度小于 $1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 化学上通常认为生成沉淀的反应就进行完全了。

3. 溶度积常数

(1) 定义: 难溶电解质的沉淀溶解平衡也存在平衡常数, 称为溶度积常数(简称溶度积)。

(2) 表达式

以 $\text{A}_m\text{B}_n(\text{s}) \rightleftharpoons m\text{A}^{n+}(\text{aq}) + n\text{B}^{m-}(\text{aq})$ 为例: $K_{\text{sp}} = c^m(\text{A}^{n+}) \cdot c^n(\text{B}^{m-})$ 。

(3) 意义

K_{sp} 反映了难溶电解质在水中的溶解能力, 与难溶电解质的性质和温度有关。

4. 离子积

(1) 定义: 某温度下, 溶液中有关离子浓度幂的乘积。

(2)表达式

以 Ag_2S 溶液为例, $Q = c^2(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{S}^{2-})$ 。

5. 判断沉淀生成或溶解

(1) $Q > K_{\text{sp}}$, 溶液过饱和, 有沉淀析出, 直至溶液饱和和达到新的平衡。

(2) $Q = K_{\text{sp}}$, 溶液饱和, 沉淀与溶解处于平衡状态。

(3) $Q < K_{\text{sp}}$, 溶液未饱和, 无沉淀析出, 若加入过量同种难溶电解质, 难溶电解质溶解直至溶液饱和。

二、沉淀溶解平衡的应用

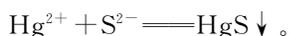
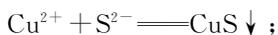
1. 沉淀的生成

(1) 调节 pH 法

加入氨水调节 pH 到 7~8, 可除去氯化铵中的杂质氯化铁。反应的离子方程式: $\text{Fe}^{3+} + 3\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_3 \downarrow + 3\text{NH}_4^+$ 。

(2) 加沉淀剂法

以 Na_2S 作沉淀剂, 使 Cu^{2+} 、 Hg^{2+} 等生成极难溶的硫化物 CuS 、 HgS 等沉淀。反应的离子方程式如下:



2. 沉淀的溶解

(1) 原理: 根据平衡移动原理, 对于在水中难溶的电解质, 如果能设法不断地移去平衡体系中的相应离子, 使平衡向沉淀溶解的方向移动, 就可以使沉淀溶解。

(2) 溶解沉淀的试剂类型

① 主要是用强酸溶解。例如, 溶解 CaCO_3 、 FeS 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 等难溶电解质。

② 用某些盐溶液溶解。例如, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀可溶于 NH_4Cl 溶液, 化学方程式为 $\text{Mg}(\text{OH})_2 + 2\text{NH}_4\text{Cl} \rightleftharpoons \text{MgCl}_2 + 2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。

3. 沉淀的转化

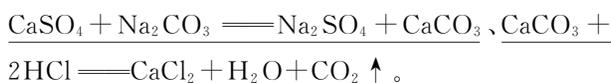
(1) 实质: 沉淀转化的实质就是沉淀溶解平衡的移动。一般来说, 溶解度小的沉淀转化为溶解度更小的沉淀容易实现。两者的溶解度差别越大, 转化越容易。

(2) 应用

① 锅炉除水垢。



其反应的化学方程式如下:

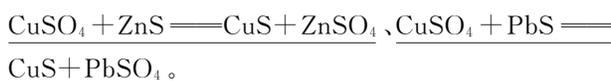


② 自然界中矿物的转化。



铜蓝(CuS)

第 2 步反应的化学方程式如下:



任务型课堂

任务一 沉淀溶解平衡的特征及移动方向

[探究活动]

珊瑚虫是海洋中的一种腔肠动物, 可从周围的海水中获取 Ca^{2+} 和 HCO_3^- , 经反应形成石灰石外壳。珊瑚周围的藻类植物的生长会促进碳酸的产生, 对珊瑚的形成贡献巨大。人口增长、大规模砍伐森林、燃烧煤等因素导致空气中二氧化碳增多, 使海水中二氧化碳浓度增大, 干扰珊瑚的生长, 甚至造成珊瑚虫的死亡。

活动 1 珊瑚虫的石灰石外壳形成原理是什么?(结合化学方程式进行分析)

提示: 珊瑚虫获取 Ca^{2+} 和 HCO_3^- 生成 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 分解生成石灰石外壳: $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 \rightleftharpoons \text{CaCO}_3 + \text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$ 。

活动 2 为什么海水中二氧化碳浓度增大, 会造成珊瑚虫死亡?

提示: 珊瑚虫的石灰石外壳存在沉淀溶解平衡: $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + \text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$, 海水中二氧化碳浓度增大, 发生反应: $\text{CO}_3^{2-} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{HCO}_3^-$, $c(\text{CO}_3^{2-})$ 减小, 平衡正向移动, CaCO_3 逐渐溶解, 珊瑚虫失去外壳而造成死亡。

活动 3 碳酸钙可以溶于强酸(如硝酸), 但硫酸钡不能溶于强酸, 为什么?

提示: CaCO_3 的沉淀溶解平衡为 $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + \text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$, 加入硝酸后 CO_3^{2-} 与 H^+ 反应生成 CO_2 , 使 $c(\text{CO}_3^{2-})$ 减小, 沉淀溶解平衡右移, CaCO_3 逐渐溶解; BaSO_4 的沉淀溶解平衡为 $\text{BaSO}_4(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+}(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$, 加入硝酸后, Ba^{2+} 、 SO_4^{2-} 都不与 H^+ 和 NO_3^- 反应, 两者浓度都不改变, 平衡不移动, 故 BaSO_4 不溶解。

[评价活动]

1. 下列条件不利于碳酸钙析出的是 ()
A. $c(\text{Ca}^{2+})$ 减小 B. 水分蒸发

C. CO_2 压强减小 D. 温度升高

A 解析: $c(\text{Ca}^{2+})$ 减小, 平衡逆向移动, 不利于碳酸钙析出, 故选 A; 水分蒸发, 平衡正向移动, 有利于碳酸钙析出, 故不选 B; CO_2 压强减小, 平衡正向移动, 有利于碳酸钙析出, 故不选 C; 温度升高, $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 易分解, 有利于碳酸钙析出, 故不选 D。

2. $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 固体在水中存在下列沉淀溶解平衡:

$\text{Mg}(\text{OH})_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{OH}^{-}(\text{aq})$, 欲减少 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 固体的量, 可以加入少量的 ()

A. NaOH 固体 B. NaCl 固体
C. NaHSO_4 固体 D. MgSO_4 固体

C 解析: 欲使 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 固体的量减少, 应使平衡右移, NaHSO_4 电离产生的 H^+ 会使平衡体系中 $c(\text{OH}^-)$ 减小, 而使沉淀溶解平衡右移, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 固体的量减小。

3. 现向含 AgBr 的饱和溶液中:

(1) 加入固体 AgNO_3 , 则 $c(\text{Ag}^+)$ _____ (填“变大”“变小”或“不变”, 下同)。

(2) 加入更多的 AgBr 固体, 则 $c(\text{Ag}^+)$ _____。

(3) 加入 AgCl 固体, 则 $c(\text{Br}^-)$ _____, $c(\text{Ag}^+)$ _____。

(4) 加入 Na_2S 固体, 则 $c(\text{Br}^-)$ _____, $c(\text{Ag}^+)$ _____。

解析: (1) 向 AgBr 饱和溶液中加入 AgNO_3 , 沉淀溶解平衡逆向移动, 但 $c(\text{Ag}^+)$ 变大。(2) 加入 AgBr 固体, 对沉淀溶解平衡无影响, $c(\text{Ag}^+)$ 不变。(3) 因 AgCl 溶解度大于 AgBr , 加入 AgCl 固体时, $c(\text{Ag}^+)$ 变大, 沉淀溶解平衡向左移动, $c(\text{Br}^-)$ 变小。(4) 因 Ag_2S 溶解度小于 AgBr , 加入 Na_2S 固体时, 生成 Ag_2S , 沉淀溶解平衡向右移动, $c(\text{Br}^-)$ 变大, 但 $c(\text{Ag}^+)$ 变小。

答案: (1) 变大 (2) 不变 (3) 变小 变大 (4) 变大 变小

任务总结

溶解沉淀的措施

(1) 加水稀释, 能促进沉淀的溶解, 但此时各离子的浓度均是减小的。

(2) 对大多数物质而言, 加热可促进其溶解。但也有些物质的溶解度随温度升高而降低, 如氢氧化钙的溶解度随温度升高而降低。

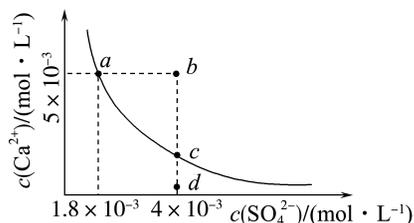
(3) 加入能消耗沉淀溶解得到的离子的物质, 此时因溶解时产生的离子浓度减小而使平衡向溶解的方向移动。

(4) 利用沉淀的转化, 加入适当的物质生成与沉淀具有相同离子的溶解度更小的物质。

任务二 溶度积及其应用

[探究活动]

CaSO_4 在生活中有广泛应用, 可大量用作建筑材料和水泥原料。常温下, CaSO_4 在水中的沉淀溶解平衡曲线如图所示, 结合图像进行分析, 交流讨论。



活动 1 结合图中数据计算常温下 CaSO_4 的 $K_{\text{sp}}(\text{CaSO}_4)$ 。 a 点和 c 点的 $K_{\text{sp}}(\text{CaSO}_4)$ 是否相等?

提示: 常温下 $K_{\text{sp}}(\text{CaSO}_4) = c(\text{Ca}^{2+}) \cdot c(\text{SO}_4^{2-}) = 1.8 \times 10^{-3} \times 5 \times 10^{-3} = 9 \times 10^{-6}$; a 、 c 两点温度相同, K_{sp} 相等。

活动 2 向 d 点溶液中加入适量 CaCl_2 固体, 能否实现 d 点到 c 点的转化?

提示: 加入适量 CaCl_2 固体, $c(\text{Ca}^{2+})$ 增大, $c(\text{SO}_4^{2-})$ 不变, 可实现 d 点到 c 点的转化。

活动 3 向 a 点溶液中加入适量 Na_2SO_4 固体, 能否实现 a 点到 b 点的变化? 判断依据是什么?

提示: a 点溶液中加入适量 Na_2SO_4 固体, $c(\text{SO}_4^{2-})$ 增大, 由于 $K_{\text{sp}}(\text{CaSO}_4)$ 不变, 则 $c(\text{Ca}^{2+})$ 减小, 故不能实现 a 点到 b 点的转化。

[评价活动]

1. 室温时, $K_{\text{sp}}(\text{CaCO}_3) = 3.4 \times 10^{-9}$, $K_{\text{sp}}(\text{CaF}_2) = 3.45 \times 10^{-11}$ 。下列关于 CaCO_3 和 CaF_2 两种悬浊液的说法错误的是 ()

- A. 前者的 $c(\text{Ca}^{2+})$ 较大
B. 分别滴加稀硫酸, CaCO_3 与 CaF_2 的溶度积常数不变
C. 分别加入 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 CaCl_2 溶液, $c(\text{CO}_3^{2-})$ 和 $c(\text{F}^-)$ 均减小

D. CaCO_3 和 CaF_2 共存的饱和溶液中, $\frac{c(\text{CO}_3^{2-})}{c^2(\text{F}^-)}$ 的值约为 98.6

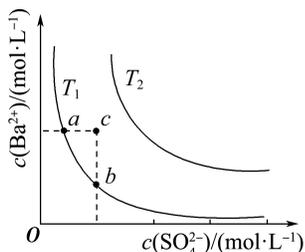
A 解析: CaCO_3 饱和溶液中 $c(\text{Ca}^{2+}) = \sqrt{K_{\text{sp}}(\text{CaCO}_3)} = \sqrt{3.4 \times 10^{-9}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \approx 5.8 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, CaF_2 饱和溶液中 $c(\text{Ca}^{2+}) = \sqrt[3]{\frac{K_{\text{sp}}(\text{CaF}_2)}{4}} = \sqrt[3]{\frac{3.45 \times 10^{-11}}{4}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \approx 2.05 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 所以 CaCO_3 悬浊液中 $c(\text{Ca}^{2+})$ 较小, A 错误; 温度不变, 溶度积常数不变, B 正确; 分别加入 CaCl_2 溶液, 溶液中 $c(\text{Ca}^{2+})$ 增大, 沉淀溶解

平衡向逆反应方向移动,溶液中 $c(\text{CO}_3^{2-})$ 、 $c(\text{F}^-)$ 均减小,C 正确; CaCO_3 和 CaF_2 共存的饱和溶液中有:

$$\frac{c(\text{CO}_3^{2-})}{c^2(\text{F}^-)} = \frac{c(\text{Ca}^{2+}) \cdot c(\text{CO}_3^{2-})}{c(\text{Ca}^{2+}) \cdot c^2(\text{F}^-)} = \frac{K_{\text{sp}}(\text{CaCO}_3)}{K_{\text{sp}}(\text{CaF}_2)}$$

$$= \frac{3.4 \times 10^{-9}}{3.45 \times 10^{-11}} \approx 98.6, \text{D 正确。}$$

2. 不同温度(T_1 和 T_2)时,硫酸钡在水中的沉淀溶解平衡曲线如图所示,已知硫酸钡在水中溶解时吸收热量。下列说法正确的是 ()



- A. $T_1 > T_2$
 B. 加入 BaCl_2 固体,可使溶液由 a 点变到 c 点
 C. c 点时,在 T_1 、 T_2 两个温度下均有固体析出
 D. a 点和 b 点的 K_{sp} 相等

D 解析: 因为硫酸钡在水中溶解时吸收热量,温度升高硫酸钡的 K_{sp} 增大, $K_{\text{sp}}(T_2) > K_{\text{sp}}(T_1)$, 故 $T_2 > T_1$, A 错误; 硫酸钡溶液中存在着沉淀溶解平衡, a 点在平衡曲线上, 加入 BaCl_2 , $c(\text{Ba}^{2+})$ 增大, 平衡左移, $c(\text{SO}_4^{2-})$ 应降低, 所以不能使溶液由 a 点变到 c 点, B 错误; 在 T_1 时 c 点溶液的 $Q > K_{\text{sp}}(T_1)$, 有沉淀析出, 在 T_2 时 c 点溶液的 $Q < K_{\text{sp}}(T_2)$, 没有沉淀析出, C 错误; K_{sp} 是常数, 温度不变, K_{sp} 不变, 在曲线上的任意一点 K_{sp} 都相等, D 正确。

3. 已知: 常温下, $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{OH}^-(\text{aq})$, $K_{\text{sp}} = c(\text{Cu}^{2+}) \cdot c^2(\text{OH}^-) = 2 \times 10^{-20}$ 。当溶液中各种离子的浓度幂的乘积大于溶度积时, 则产生沉淀, 反之固体溶解。

(1) 某 CuSO_4 溶液里 $c(\text{Cu}^{2+}) = 0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 如果生成 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 沉淀, 应调整溶液的 pH, 使之大于 _____。

(2) 要使 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CuSO}_4$ 溶液中 Cu^{2+} 沉淀较为完全(使 Cu^{2+} 浓度降至原来的千分之一), 则应向溶液里加入 NaOH 溶液, 使溶液的 pH 为 _____。

解析: (1) 根据信息, 当 $c(\text{Cu}^{2+}) \cdot c^2(\text{OH}^-) = 2 \times 10^{-20}$ 时开始出现沉淀, 则 $c(\text{OH}^-) = \sqrt{\frac{2 \times 10^{-20}}{c(\text{Cu}^{2+})}}$
 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} = \sqrt{\frac{2 \times 10^{-20}}{0.02}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

L^{-1} , $c(\text{H}^+) = 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH} = 5$, 所以要生成 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 沉淀, 应调整 $\text{pH} > 5$ 。(2) 要使 Cu^{2+} 浓度降至 $\frac{0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{1000} = 2 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,

$c(\text{OH}^-) = \sqrt{\frac{2 \times 10^{-20}}{2 \times 10^{-4}}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,

$c(\text{H}^+) = 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 此时溶液的 $\text{pH} = 6$ 。

答案: (1) 5 (2) 6

任务总结

溶度积规则的应用

溶度积规则是解决沉淀的生成、溶解及转化的根本规则。解答此类题要注意:(1)溶度积 K_{sp} 是化学平衡常数的延伸和拓展, 因此要从化学平衡常数的角度去理解 K_{sp} 的含义和应用;(2)要正确使用溶度积规则来判断沉淀的生成和溶解;(3)在解答有关图像题时, 要理解曲线及纵坐标的意义, 联系有关原理进行分析判断。

任务三 沉淀溶解平衡的应用

[探究活动]

钡餐是一种造影剂, 用于在 X 射线照射下显示消化道有无病变。用于消化道检查的钡餐是药用硫酸钡(即硫酸钡悬浊液), 因为它不溶于水和脂质, 所以不会被胃肠道黏膜吸收, 因此对人基本无毒害作用。

BaCO_3 和 BaSO_4 的沉淀溶解平衡分别为



活动 1 由溶度积常数可知 BaSO_4 、 BaCO_3 都难溶于水, 而且二者的溶解度均不大, 医学上能用 BaCO_3 作钡餐吗? 请用平衡理论解释原因。

提示: 由于胃酸的酸性很强 (pH 为 $0.9 \sim 1.5$), 如果 BaCO_3 入胃, 胃酸可与 CO_3^{2-} 反应生成二氧化碳和水, 使 CO_3^{2-} 的浓度降低, $Q < K_{\text{sp}}$, 此时 BaCO_3 的沉淀溶解平衡正向移动, 使 Ba^{2+} 浓度增大而导致人体中毒, 因此不能用 BaCO_3 作钡餐。

活动 2 可溶性钡盐(如 BaCl_2 等)误食后会造成钡中毒。中毒患者常用 5.0% 的 Na_2SO_4 溶液洗胃的原因是什么?

提示: 中毒后服用 5.0% 的 Na_2SO_4 溶液洗胃, SO_4^{2-} 与 Ba^{2+} 结合生成 BaSO_4 沉淀, 可缓解 Ba^{2+} 对人体的毒害作用。

[评价活动]

1. 已知 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, $K_{\text{sp}}(\text{FeS}) = 6.3 \times 10^{-18}$; $K_{\text{sp}}(\text{CuS}) = 6.3 \times 10^{-36}$; $K_{\text{sp}}(\text{ZnS}) = 1.6 \times 10^{-24}$ 。下列说法错误的是 ()

- A. 相同温度下, CuS 的溶解能力小于 ZnS 的溶解能力
- B. 除去工业废水中的 Cu^{2+} , 可以选用 FeS 作沉淀剂
- C. 0.01 mol CuSO_4 完全溶解在 1 L 0.023 mol $\cdot \text{L}^{-1}$ 的 Na_2S 溶液中, Cu^{2+} 浓度为 4.85×10^{-34} mol $\cdot \text{L}^{-1}$
- D. 在 ZnS 的饱和溶液中, 加入 FeCl_2 溶液, 一定不产生 FeS 沉淀

D 解析: 对于相同数目离子组成的难溶物, K_{sp} 越小越难溶, $K_{\text{sp}}(\text{CuS}) = 6.3 \times 10^{-36} < K_{\text{sp}}(\text{ZnS}) = 1.6 \times 10^{-24}$, 则 CuS 的溶解能力小于 ZnS 的溶解能力, A 正确; $K_{\text{sp}}(\text{CuS}) = 6.3 \times 10^{-36} < K_{\text{sp}}(\text{FeS}) = 6.3 \times 10^{-18}$, CuS 比 FeS 更难溶, 含有 Cu^{2+} 的工业废水中可加入 FeS 作沉淀剂, B 正确; 根据 $\text{Na}_2\text{S} + \text{CuSO}_4 = \text{CuS} \downarrow + \text{Na}_2\text{SO}_4$, 剩余 S^{2-} 物质的量为 $0.023 \text{ mol} - 0.01 \text{ mol} = 0.013 \text{ mol}$, $c(\text{S}^{2-}) = 0.013 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{Cu}^{2+}) = \frac{K_{\text{sp}}(\text{CuS})}{c(\text{S}^{2-})} = \frac{6.3 \times 10^{-36}}{0.013} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \approx 4.85 \times 10^{-34} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, C 正确; 在 ZnS 的饱和溶液中 $c(\text{S}^{2-}) = c(\text{Zn}^{2+}) = \sqrt{K_{\text{sp}}(\text{ZnS})} = \sqrt{1.6 \times 10^{-24}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \approx 1.26 \times 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 加入 FeCl_2 溶液, 当 $c(\text{Fe}^{2+}) \cdot c(\text{S}^{2-}) > K_{\text{sp}}(\text{FeS})$, 即 $c(\text{Fe}^{2+}) > \frac{K_{\text{sp}}(\text{FeS})}{c(\text{S}^{2-})} = \frac{6.3 \times 10^{-18}}{1.26 \times 10^{-12}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 5 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (忽略体积变化) 时, 有 FeS 沉淀生成, D 错误。

2. 工业制氯化铜时, 是将浓盐酸用蒸气加热至 80°C 左右, 慢慢加入粗制氧化铜粉 (含杂质氧化亚铁), 充分搅拌使之溶解, 反应: $\text{CuO} + 2\text{HCl} = \text{CuCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$, $\text{FeO} + 2\text{HCl} = \text{FeCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 。已知: pH ≥ 9.6 时, Fe^{2+} 以 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 的形式完全沉淀; pH ≥ 6.4 时, Cu^{2+} 以 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 的形式完全沉淀; pH 为 $3 \sim 4$ 时, Fe^{3+} 以 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 的形式完全沉淀。

(1) 为除去溶液中的 Fe^{2+} , 可采用的方法是 _____ (填字母序号, 下同)。

- A. 直接加碱, 调整溶液 pH ≥ 9.6
- B. 加纯铜粉, 将 Fe^{2+} 还原出来
- C. 先将 Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+} , 再调整 pH 到 $3 \sim 4$
- D. 通入硫化氢, 使 Fe^{2+} 直接沉淀

(2) 工业上为除去溶液中的 Fe^{2+} , 常使用 NaClO, 当溶液中加入 NaClO 后, 溶液 pH 的变化情况是 _____。

- A. 肯定减小 B. 肯定增大

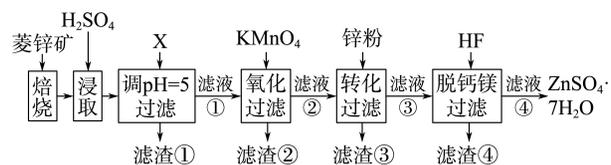
- C. 可能减小 D. 可能增大

(3) 若溶液中只含有杂质 Fe^{3+} 时, 要调整 pH 为 $3 \sim 4$, 此时最好向溶液中加入 _____。

- A. NaOH 溶液 B. 氨水
- C. CuCl_2 溶液 D. CuO 固体

解析: (1) A 项中 pH ≥ 9.6 时, Cu^{2+} 也将沉淀; B 项中, 铜粉不能将 Fe^{2+} 还原出来; D 项中, Fe^{2+} 与 H_2S 不反应。(2) NaClO 具有强氧化性, 能将 Fe^{2+} 氧化: $2\text{Fe}^{2+} + \text{ClO}^- + 2\text{H}^+ = 2\text{Fe}^{3+} + \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$, 反应中消耗 H^+ , pH 一定增大。(3) 此溶液中只含杂质 Fe^{3+} , 要调整 pH 到 $3 \sim 4$, 加入的物质必须能与酸反应, 使 $c(\text{H}^+)$ 减小, 且不引入新的杂质离子, D 项符合条件。

3. 硫酸锌 (ZnSO_4) 是制备各种含锌材料的原料, 在防腐、电镀、医学上有诸多应用。硫酸锌可由菱锌矿制备。菱锌矿的主要成分为 ZnCO_3 , 杂质为 SiO_2 以及 Ca、Mg、Fe、Cu 等的化合物。其制备流程如下所示:



本题中所涉及离子的氢氧化物溶度积常数如下表所示:

离子	Fe^{3+}	Zn^{2+}	Cu^{2+}	Fe^{2+}	Mg^{2+}
K_{sp}	4.0×10^{-38}	6.7×10^{-17}	2.2×10^{-20}	8.0×10^{-16}	1.8×10^{-11}

加入物质 X 调溶液 pH = 5, 最适宜使用的 X 是 _____ (填标号)。

- A. $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ B. $\text{Ca}(\text{OH})_2$
- C. NaOH

滤渣①的主要成分是 _____、_____、_____。

解析: $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 易分解产生 NH_3 污染空气, 且经济成本较高, 故 A 不适宜; 加入 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 不会引入新的杂质, 且成本较低, 故 B 适宜; 加入 NaOH 会引入杂质 Na^+ , 且成本较高, C 不适宜; 当沉淀完全时 (离子浓度小于 $10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), 结合表格 K_{sp} 计算各离子完全沉淀时 pH < 5 的只有 Fe^{3+} , 故滤渣①中有 $\text{Fe}(\text{OH})_3$, 又 CaSO_4 是微溶物, SiO_2 不溶于酸, 故滤渣①的主要成分是 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 CaSO_4 、 SiO_2 。

答案: B $\text{Fe}(\text{OH})_3$ CaSO_4 SiO_2

任务总结

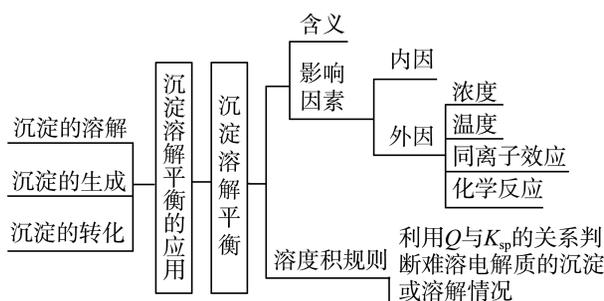
沉淀反应的应用

(1) 沉淀的生成和溶解是两个方向相反的过程,因此控制离子浓度,可以使反应向我们需要的方向进行。

(2) 利用生成沉淀除去某种离子,首先要使生成沉淀的反应能够发生,其次沉淀生成的反应进行得越完全越好。

(3) 根据平衡移动原理,对于在水中难溶的电解质,如果能设法不断地移去平衡体系中的相应离子,使平衡向沉淀溶解的方向移动,就可以使沉淀溶解。例如,常用强酸溶解 CaCO_3 、 FeS 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 等难溶电解质。

提质归纳



课后素养评价(十五)

A组 学习·理解

知识点1 难溶电解质的沉淀溶解平衡

1. 25 °C时,在含有大量 PbI_2 的饱和溶液中存在沉淀溶解平衡: $\text{PbI}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{I}^{-}(\text{aq})$, 加入 KI 固体, 下列说法正确的是 ()

- A. 溶液中 Pb^{2+} 和 I^{-} 的浓度都增大
- B. $K_{\text{sp}}(\text{PbI}_2)$ 增大
- C. PbI_2 的沉淀溶解平衡向右移动
- D. 溶液中 $c(\text{Pb}^{2+})$ 减小

D 解析: 加入 KI 固体, 溶液中 $c(\text{I}^{-})$ 增大, 使 PbI_2 的沉淀溶解平衡向左移动, 溶液中 $c(\text{Pb}^{2+})$ 减小, A、C 错误, D 正确; 温度不变, $K_{\text{sp}}(\text{PbI}_2)$ 不变, B 错误。

2. 向 AgCl 浊液中滴加氨水后可得到澄清溶液, 继续滴加浓硝酸后又有沉淀生成。经查资料得知: $\text{Ag}^{+} + 2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^{+} + 2\text{H}_2\text{O}$, 平衡常数为 K 。下列分析不正确的是 ()

- A. 浊液中存在沉淀溶解平衡: $\text{AgCl}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ag}^{+}(\text{aq}) + \text{Cl}^{-}(\text{aq})$
- B. 实验表明实验室可用氨水洗涤附着有银的试管
- C. 由实验可以判断: NH_3 结合 Ag^{+} 的能力比 Cl^{-} 强
- D. 由资料信息可推知: 加浓硝酸后生成的沉淀为 AgCl

B 解析: AgCl 是难溶电解质, 在浊液中存在溶解平衡: $\text{AgCl}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ag}^{+}(\text{aq}) + \text{Cl}^{-}(\text{aq})$, A 正确; Ag^{+} 与 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 反应生成 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^{+}$, 但单质银与 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 不能反应, 可用稀硝酸洗涤附着有银的试管, B 错误; AgCl 浊液中滴加氨水后可得到澄清溶液, 生成 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^{+}$, 说明 NH_3 结合 Ag^{+} 的能力比 Cl^{-} 强, C 正确; 加浓硝酸后, $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 与 H^{+} 反应生成 NH_4^{+} , 使平衡 $\text{Ag}^{+} + 2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^{+} + 2\text{H}_2\text{O}$ 逆向移

动, $c(\text{Ag}^{+})$ 增大, Ag^{+} 再与 Cl^{-} 结合生成 AgCl 沉淀, D 正确。

知识点2 溶度积常数

3. 在 100 mL $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KCl 溶液中, 加入 1 mL $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 AgNO_3 溶液, 下列说法正确的是 (已知 AgCl 的 $K_{\text{sp}} = 1.8 \times 10^{-10}$) ()

- A. 有 AgCl 沉淀析出
- B. 无 AgCl 沉淀析出
- C. 有沉淀但不是 AgCl
- D. 无法确定

A 解析: $Q = c(\text{Cl}^{-}) \cdot c(\text{Ag}^{+}) = 0.01 \times \frac{100}{101} \times 0.01 \times \frac{1}{101} \approx 10^{-6} > 1.8 \times 10^{-10} = K_{\text{sp}}$, 故有 AgCl 沉淀析出。

4. 下列关于沉淀溶解平衡和溶度积常数的说法不正确的是 ()

- A. K_{sp} 只与难溶电解质的性质和温度有关, 而与溶液中的离子浓度无关
- B. 将饱和 Na_2SO_4 溶液加入饱和石灰水中, 有白色沉淀产生, 说明 $K_{\text{sp}}[\text{Ca}(\text{OH})_2] > K_{\text{sp}}(\text{CaSO}_4)$
- C. 已知 25 °C 时, $K_{\text{sp}}[\text{Fe}(\text{OH})_3] = 2.8 \times 10^{-39}$, 则该温度下反应 $\text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^{+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$ 的平衡常数 $K = 2.8 \times 10^3$
- D. 已知 25 °C 时, $K_{\text{sp}}[\text{Mg}(\text{OH})_2] = 5.6 \times 10^{-12}$, 在 MgCl_2 溶液中加入氨水调混合液的 $\text{pH} = 11$, 产生沉淀, 则此时溶液中的 $c(\text{Mg}^{2+}) = 5.6 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

B 解析: K_{sp} 只与难溶电解质的性质和温度有关, 而与溶液中的离子浓度无关, A 正确; 将饱和

Na_2SO_4 溶液加入饱和石灰水中,有白色沉淀产生,说明 CaSO_4 溶解度更小,但两种沉淀形式不同,无法比较两者 K_{sp} 大小,B 错误;25 °C 时, $\text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$ 的平衡常数 $K = \frac{c(\text{Fe}^{3+})}{c^3(\text{H}^+)} =$

$$\frac{c(\text{Fe}^{3+}) \cdot c^3(\text{OH}^-)}{c^3(\text{H}^+) \cdot c^3(\text{OH}^-)} = \frac{K_{\text{sp}}[\text{Fe}(\text{OH})_3]}{K_{\text{w}}^3} = \frac{2.8 \times 10^{-39}}{(10^{-14})^3} = 2.8 \times 10^3, \text{C 正确};$$

25 °C 时,由 $K_{\text{sp}}[\text{Mg}(\text{OH})_2] = c(\text{Mg}^{2+}) \cdot c^2(\text{OH}^-) = 5.6 \times 10^{-12}$ 可知, $c(\text{Mg}^{2+}) = \frac{K_{\text{sp}}[\text{Mg}(\text{OH})_2]}{c^2(\text{OH}^-)} = \frac{K_{\text{sp}}[\text{Mg}(\text{OH})_2]}{\frac{K_{\text{w}}}{c^2(\text{H}^+)}} =$

$$\frac{5.6 \times 10^{-12}}{\frac{(10^{-14})^2}{(10^{-11})^2}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 5.6 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, \text{D}$$

正确。

5. 下表是三种物质的溶解度(20 °C)。下列说法正确的是 ()

物质	MgCl_2	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	MgCO_3
溶解度/g	74	0.000 84	0.01

- A. 已知 MgCO_3 的 $K_{\text{sp}} = 6.82 \times 10^{-6}$, 则所有含有固体 MgCO_3 的溶液中, 都有 $c(\text{Mg}^{2+}) =$

$c(\text{CO}_3^{2-})$, 且 $c(\text{Mg}^{2+}) \cdot c(\text{CO}_3^{2-}) = 6.82 \times 10^{-6}$
B. 将表中三种物质与水混合, 加热、灼烧, 最终的固体产物相同

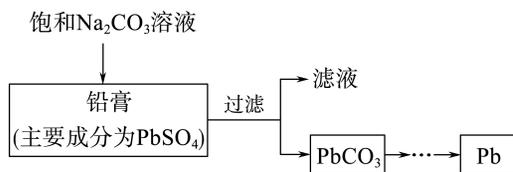
C. 除去粗盐中含有的 MgCl_2 杂质, 最佳除杂试剂为 Na_2CO_3 溶液

D. 用石灰水处理含有 Mg^{2+} 和 HCO_3^- 的硬水, 发生反应的离子方程式为 $\text{Mg}^{2+} + 2\text{HCO}_3^- + \text{Ca}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{CaCO}_3 \downarrow + \text{MgCO}_3 \downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$

B 解析: A 项, $c(\text{Mg}^{2+}) \cdot c(\text{CO}_3^{2-}) = 6.82 \times 10^{-6}$, 但不一定都有 $c(\text{Mg}^{2+}) = c(\text{CO}_3^{2-})$; B 项, $\text{MgCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Mg}(\text{OH})_2 + 2\text{HCl}$, 加热 MgCl_2 溶液, 平衡向右移动, 最后打破平衡, 蒸干后得到 $\text{Mg}(\text{OH})_2$, 灼烧 $\text{Mg}(\text{OH})_2$, 分解得到 MgO , $\text{MgCO}_3 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{CO}_3$, 加热 MgCO_3 溶液, 平衡向右移动, 最后打破平衡, 蒸干后得到 $\text{Mg}(\text{OH})_2$, 灼烧后也得到 MgO , 故三者最终的固体产物相同; C 项, 溶解度: $\text{Mg}(\text{OH})_2 < \text{MgCO}_3$, 故除去粗盐中含有的 MgCl_2 杂质, 最佳除杂试剂为 NaOH ; D 项, 用石灰水处理含有 Mg^{2+} 和 HCO_3^- 的硬水, 发生反应的离子方程式为 $\text{Mg}^{2+} + 2\text{HCO}_3^- + 2\text{Ca}^{2+} + 4\text{OH}^- \rightleftharpoons 2\text{CaCO}_3 \downarrow + \text{Mg}(\text{OH})_2 \downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$ 。

B组 应用·实践

6. 工业上可通过如图流程回收铅蓄电池中的铅, 下列有关说法不正确的是 ()



- A. PbSO_4 在水中存在沉淀溶解平衡: $\text{PbSO}_4(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$
B. 生成 PbCO_3 的离子方程式为 $\text{PbSO}_4(\text{s}) + \text{CO}_3^{2-}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{PbCO}_3(\text{s}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$
C. 滤液中不存在 Pb^{2+}
D. pH: 滤液 < 饱和 Na_2CO_3 溶液

C 解析: PbSO_4 在水中存在沉淀溶解平衡: $\text{PbSO}_4(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$, A 正确; 铅膏(主要成分为 PbSO_4) 中加入饱和 Na_2CO_3 溶液, 过滤得到 PbCO_3 , 则生成 PbCO_3 的反应的离子方程式为 $\text{PbSO}_4(\text{s}) + \text{CO}_3^{2-}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{PbCO}_3(\text{s}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$, B 正确; PbSO_4 、 PbCO_3 都难溶于水, 在水中都存在沉淀溶解平衡, 故滤液中仍存在 Pb^{2+} , C 错误; 滤液中溶质主要为 Na_2SO_4 , 含有少量 CO_3^{2-} , 其中 $c(\text{CO}_3^{2-})$ 小于饱和 Na_2CO_3 溶液中的 $c(\text{CO}_3^{2-})$, pH: 滤液 < 饱和 Na_2CO_3 溶液, D 正确。

7. 已知下表数据:

物质	$\text{Fe}(\text{OH})_2$	$\text{Cu}(\text{OH})_2$	$\text{Fe}(\text{OH})_3$
K_{sp} (25 °C)	4.9×10^{-17}	2.2×10^{-20}	2.8×10^{-39}
完全沉淀时的 pH 范围	≥ 9.6	≥ 6.4	≥ 3.7

下列关于含有等物质的量的 CuSO_4 、 FeSO_4 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 的混合溶液的说法正确的是 ()

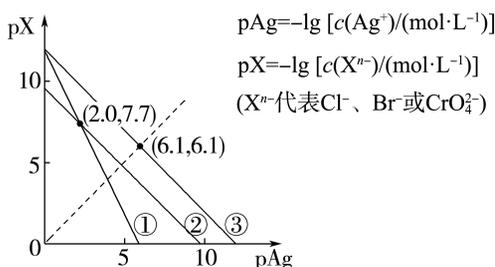
- A. 向该混合溶液中逐滴加入 NaOH 溶液, 最先看到的是蓝色沉淀
B. 该混合溶液中 $c(\text{SO}_4^{2-}) : [c(\text{Cu}^{2+}) + c(\text{Fe}^{2+}) + c(\text{Fe}^{3+})] > 5 : 4$
C. 向该混合溶液中加入适量氯水, 调节 pH 到 4~5 后过滤, 可获得纯净的 CuSO_4 溶液
D. 向该混合溶液中加入适量氨水, 调节 pH 到 9.6 后过滤, 将所得沉淀灼烧, 可得到等物质的量的 CuO 、 FeO 、 Fe_2O_3 三种固体的混合物

B 解析: 在滴加 NaOH 溶液的过程中, 先生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀, 故最先看到的是 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 红褐色沉淀, A 项错误; 假设 Cu^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 均不水解, 则 $c(\text{SO}_4^{2-}) : [c(\text{Cu}^{2+}) + c(\text{Fe}^{2+}) + c(\text{Fe}^{3+})] = 5 : 4$, 而这三种阳离子都可以水解, 所以 $c(\text{SO}_4^{2-}) : [c(\text{Cu}^{2+}) + c(\text{Fe}^{2+}) + c(\text{Fe}^{3+})] > 5 : 4$, B 项正确; 氯水可将 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} , pH=4~5 时, Fe^{3+} 被完全沉淀, 此时得到的并不是纯净的 CuSO_4 溶液,

因为加入了氯水,引入了 Cl^- , C 项错误;灼烧后得不到 FeO ,因为在灼烧过程中, FeO 会完全转化为 Fe_2O_3 , D 项错误。

8. (2024 · 黑吉辽卷) 25 °C 下, AgCl 、 AgBr 和 Ag_2CrO_4 的沉淀溶解平衡曲线如图所示。某实验小组以 K_2CrO_4 为指示剂,用 AgNO_3 标准溶液分别滴定含 Cl^- 水样、含 Br^- 水样。

- 已知:① Ag_2CrO_4 为砖红色沉淀;
② 相同条件下 AgCl 的溶解度大于 AgBr ;
③ 25 °C 时, $\text{p}K_{a1}(\text{H}_2\text{CrO}_4) = 0.7$, $\text{p}K_{a2}(\text{H}_2\text{CrO}_4) = 6.5$ 。



下列说法错误的是 ()

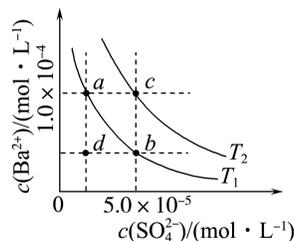
- A. 曲线②为 AgCl 的沉淀溶解平衡曲线
B. 反应 $\text{Ag}_2\text{CrO}_4 + \text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{Ag}^+ + \text{HCrO}_4^-$ 的平衡常数 $K = 10^{-5.2}$
C. 滴定 Cl^- 时,理论上混合液中指示剂浓度不宜超过 $10^{-2.0} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

D. 滴定 Br^- 达终点时,溶液中 $\frac{c(\text{Br}^-)}{c(\text{CrO}_4^{2-})} = 10^{-0.5}$

D 解析: AgCl 和 AgBr 中阴、阳离子个数比均为 1:1,则二者的沉淀溶解平衡曲线平行,所以①为 Ag_2CrO_4 沉淀溶解平衡曲线,相同条件下, AgCl 溶解度大于 AgBr ,即 $K_{\text{sp}}(\text{AgCl}) > K_{\text{sp}}(\text{AgBr})$,所以②为 AgCl 沉淀溶解平衡曲线,则③为 AgBr 沉淀溶解平衡曲线,根据①上的点(2.0, 7.7),可求得 $K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = c^2(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{CrO}_4^{2-}) = (10^{-2})^2 \times 10^{-7.7} = 10^{-11.7}$,根据②上的点(2.0, 7.7),可求得 $K_{\text{sp}}(\text{AgCl}) = c(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{Cl}^-) = 10^{-2} \times 10^{-7.7} = 10^{-9.7}$,根据③上的点(6.1, 6.1),可求得 $K_{\text{sp}}(\text{AgBr}) = c(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{Br}^-) = 10^{-6.1} \times 10^{-6.1} = 10^{-12.2}$ 。由分析得,曲线②为 AgCl 沉淀溶解平衡曲线,故 A 正确;反应 $\text{Ag}_2\text{CrO}_4 + \text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{Ag}^+ + \text{HCrO}_4^-$ 的平衡常数 $K = \frac{c^2(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{HCrO}_4^-)}{c(\text{H}^+)} = \frac{c^2(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{CrO}_4^{2-}) \cdot c(\text{HCrO}_4^-)}{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{CrO}_4^{2-})} = \frac{K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)}{K_{a2}(\text{H}_2\text{CrO}_4)} = \frac{10^{-11.7}}{10^{-6.5}} = 10^{-5.2}$,故 B 正确;当 Cl^- 恰好滴定完全时, $c(\text{Ag}^+) = \sqrt{K_{\text{sp}}(\text{AgCl})} = 10^{-4.85} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,即 $c(\text{CrO}_4^{2-}) = \frac{K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)}{c^2(\text{Ag}^+)} = \frac{10^{-11.7}}{(10^{-4.85})^2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,因此,指示剂的浓度不宜超

过 $10^{-2.0} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,故 C 正确;滴定 Br^- 达终点时, $c(\text{Ag}^+) = c(\text{Br}^-) = \sqrt{K_{\text{sp}}(\text{AgBr})} = 10^{-6.1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,即 $c(\text{CrO}_4^{2-}) = \frac{K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)}{c^2(\text{Ag}^+)} = \frac{10^{-11.7}}{(10^{-6.1})^2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 10^{0.5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\frac{c(\text{Br}^-)}{c(\text{CrO}_4^{2-})} = \frac{10^{-6.1}}{10^{0.5}} = 10^{-6.6}$,故 D 错误。

9. 在不同温度 T_1 、 T_2 下, BaSO_4 在水中的沉淀溶解平衡曲线如图所示(已知 BaSO_4 的 K_{sp} 随温度升高而增大)。



- (1) T_2 _____ (填“>”“<”或“=”) T_1 。
(2) T_2 温度下 BaSO_4 的 $K_{\text{sp}} =$ _____。
(3) T_1 温度下 d 点是 BaSO_4 的 _____ (填“不饱和”或“过饱和”)溶液,若在 a 点加入 Na_2SO_4 固体可使图像由 a 点变到 _____ (填“ b ”或“ c ”)点。
(4) 在 T_2 温度下要将 4.66 g BaSO_4 固体在 1 L Na_2CO_3 溶液中完全转化为 BaCO_3 固体,则需要 Na_2CO_3 溶液的浓度至少为 _____ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (已知该温度下 BaCO_3 的 $K_{\text{sp}} = 8.0 \times 10^{-9}$)。

解析: (1) 温度升高, BaSO_4 的沉淀溶解平衡正向移动, $c(\text{Ba}^{2+})$ 、 $c(\text{SO}_4^{2-})$ 增大,故图中温度: $T_2 > T_1$ 。(2) 根据 c 点横、纵坐标数据计算 T_2 温度下 BaSO_4 的 $K_{\text{sp}} = 5.0 \times 10^{-5} \times 1.0 \times 10^{-4} = 5.0 \times 10^{-9}$ 。(3) d 点位于 T_1 曲线下方,则 d 点是 BaSO_4 的不饱和溶液。 a 点处于 T_1 温度下平衡曲线上,加入 Na_2SO_4 固体, $c(\text{SO}_4^{2-})$ 增大, BaSO_4 的沉淀溶解平衡逆向移动,析出 BaSO_4 固体, $c(\text{Ba}^{2+})$ 减小,但仍为该温度下的饱和溶液,故 a 点变到 b 点。(4) BaSO_4 固体在 Na_2CO_3 溶液中转化为 BaCO_3 固体,发生反应: $\text{BaSO}_4(\text{s}) + \text{CO}_3^{2-}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{BaCO}_3(\text{s}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$,该反应的平衡常数为 $K = \frac{c(\text{SO}_4^{2-})}{c(\text{CO}_3^{2-})} = \frac{K_{\text{sp}}(\text{BaSO}_4)}{K_{\text{sp}}(\text{BaCO}_3)} = \frac{5.0 \times 10^{-9}}{8.0 \times 10^{-9}} = \frac{5}{8}$ 。4.66 g BaSO_4 的物质的量为 0.02 mol,完全转化为 BaCO_3 时消耗 0.02 mol Na_2CO_3 ,结合 $K = \frac{c(\text{SO}_4^{2-})}{c(\text{CO}_3^{2-})} = \frac{5}{8}$ 可知,溶液中 CO_3^{2-} 的物质的量为 $\frac{8}{5} \times 0.02 \text{ mol} = 0.032 \text{ mol}$,则 Na_2CO_3 溶液的浓度至少为 $\frac{0.02 \text{ mol} + 0.032 \text{ mol}}{1 \text{ L}} = 0.052 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

答案: (1) > (2) 5.0×10^{-9} (3) 不饱和 b (4) 0.052

迁·移·应·用

学习目标

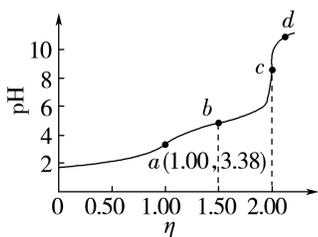
1. 通过 NaOH 标准溶液滴定 HCl 和 CH₃COOH 的混合溶液, 学会中和滴定曲线图像的分析方法。
2. 利用向 AgBr 饱和溶液中滴加 Na₂S₂O₃ 溶液的沉淀溶解平衡图像, 熟练掌握与沉淀溶解平衡有关的图像分析方法。
3. 通过二元弱酸与一元强碱的滴定, 掌握多曲线、多含义坐标系图像的分析方法。

活动一 中和滴定曲线图像分析

任务探究

常温下, 用浓度为 0.020 0 mol · L⁻¹ 的 NaOH 标准溶液滴定浓度均为 0.020 0 mol · L⁻¹ 的 HCl 和 CH₃COOH 的混合溶液, 滴定过程中溶液的 pH 随 η

$\left[\eta = \frac{V(\text{标准溶液})}{V(\text{待测溶液})} \right]$ 变化的曲线如图所示。



探究思考

1. 在 HCl 和 CH₃COOH 的混合溶液中滴入 NaOH 溶液, 反应顺序是什么?

提示: NaOH 溶液和 HCl、CH₃COOH 混合溶液反应时, 先与强酸 HCl 反应, 然后再与弱酸 CH₃COOH 反应。

2. 如何计算 CH₃COOH 的 K_a?

提示: NaOH 溶液和 HCl、CH₃COOH 混合溶液反应时, 先与强酸反应, 然后再与弱酸反应, 由滴定曲线可知, a 点时 NaOH 和 HCl 恰好完全反应生成 NaCl 和水, CH₃COOH 未发生反应, 溶质成分为 NaCl 和 CH₃COOH; $c(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0.010\ 0\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{H}^+) = 10^{-3.38}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$,

$$K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{CH}_3\text{COO}^-)}{c(\text{CH}_3\text{COOH})} \approx$$

$$\frac{10^{-3.38} \times 10^{-3.38}}{0.010\ 0} = 10^{-4.76}.$$

3. a 点时 $c(\text{Na}^+)$ 、 $c(\text{Cl}^-)$ 、 $c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$ + $c(\text{CH}_3\text{COOH})$ 之间具有怎样的关系? b 点时 $c(\text{CH}_3\text{COOH})$ 与 $c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$ 的大小关系是怎样的?

提示: a 点溶液为等浓度的 NaCl 和 CH₃COOH 的混合溶液, 存在元素守恒关系: $c(\text{Na}^+) = c(\text{Cl}^-) = c(\text{CH}_3\text{COOH}) + c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$ 。b 点溶液中含有 NaCl 及等浓度的 CH₃COOH 和 CH₃COONa, 由于 pH < 7, 因此溶液显酸性, 说明 CH₃COOH 的电离程度大于 CH₃COO⁻ 的水解程度, 则 $c(\text{CH}_3\text{COOH}) < c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$ 。

4. 如何比较 c、d 两点水的电离程度的大小?

提示: c 点溶液中 CH₃COO⁻ 水解促进水的电离, d 点碱过量, 会抑制水的电离, 则水的电离程度: $c > d$ 。

学习总结

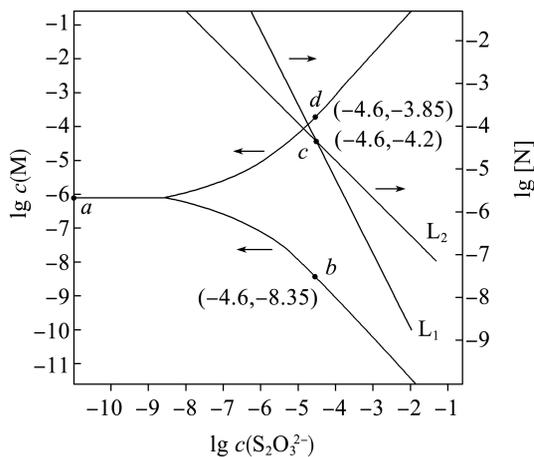
中和滴定曲线图像的分析步骤

- (1) 先看纵坐标, 确定是酸滴定碱还是碱滴定酸。
- (2) 再看起点, 确定被滴定溶液酸性或碱性的强弱。
- (3) 找滴定终点和 pH = 7 的中性点, 判断滴定终点溶液的酸碱性。
- (4) 最后分析其他特殊点, 如滴定一半点、过量一倍点等, 分析酸碱过量情况。

活动二 与沉淀溶解平衡有关的图像分析

任务探究

向 AgBr 饱和溶液(有足量 AgBr 固体)中滴加 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液,发生反应 $\text{Ag}^+ + \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightleftharpoons [\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)]^-$ 和 $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)]^- + \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightleftharpoons [\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$, $\lg c(\text{M})$ 、 $\lg [\text{N}]$ 与 $\lg c(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$ (浓度单位为 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 的关系如图所示。其中 M 代表 Ag^+ 或 Br^- ; N 代表 $\frac{c(\text{Ag}^+)}{c\{[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)]^-\}}$ 或 $\frac{c(\text{Ag}^+)}{c\{[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}\}}$ 。



探究思考

1. 哪一条直线表示 $\frac{c(\text{Ag}^+)}{c\{[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}\}}$ 随 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 浓度变化的关系? 哪一条曲线表示 $\frac{c(\text{Ag}^+)}{c\{[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)]^-\}}$ 随 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 浓度变化的关系?

提示: 溴化银的饱和溶液中溴离子浓度和银离子浓度相等, 向溴化银饱和溶液中滴加硫代硫酸钠溶液时, 溶液中银离子的浓度减小, 溴离子的浓度增大, 则 b 点所在曲线表示银离子浓度随硫代硫酸根离子浓度变化的关系, d 点所在曲线表示溴离子浓度随硫代硫酸根离子浓度变化的关系; 溴化银与硫代硫酸钠溶液开始反应时, 溴化银主要转化为 $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)]^-$, 溶液中 $\frac{c(\text{Ag}^+)}{c\{[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)]^-\}}$ 小于

$\frac{c(\text{Ag}^+)}{c\{[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}\}}$, 则直线 L_1 表示 $\frac{c(\text{Ag}^+)}{c\{[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}\}}$ 随硫代硫酸根离子浓度变化的

关系, 直线 L_2 表示 $\frac{c(\text{Ag}^+)}{c\{[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)]^-\}}$ 随硫代硫酸根离子浓度变化的关系。

2. 如何计算 AgBr 的溶度积常数 K_{sp} ?

提示: 由图可知, 当溶液中硫代硫酸根离子的浓度

为 $10^{-4.6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 溶液中溴离子和银离子的浓度分别为 $10^{-3.85} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $10^{-8.35} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则溴化银的溶度积常数 $K_{sp} = c(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{Br}^-) = 10^{-12.2}$ 。

3. 反应 $\text{AgBr} + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightleftharpoons [\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-} + \text{Br}^-$ 的平衡常数 K 的值为多少?

提示: 由图可知, 当溶液中硫代硫酸根离子的浓度为 $10^{-4.6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 溶液中溴离子和银离子的浓度分别为 $10^{-3.85} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $10^{-8.35} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,

$\frac{c(\text{Ag}^+)}{c\{[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}\}}$ 为 $10^{-4.2}$, 则溶液中

$[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ 的浓度为 $\frac{10^{-8.35} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{10^{-4.2}} =$

$10^{-4.15} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 反应 $\text{AgBr} + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightleftharpoons [\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-} + \text{Br}^-$ 的平衡常数 $K = \frac{c(\text{Br}^-) \cdot c\{[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}\}}{c^2(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})} = \frac{10^{-3.85} \times 10^{-4.15}}{(10^{-4.6})^2} = 10^{1.2}$ 。

4. $c(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 0.001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 溶液中 $c(\text{Br}^-)$ 、 $c\{[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}\}$ 、 $c\{[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)]^-\}$ 三者之间的大小关系如何?

提示: 由图可知, 硫代硫酸根离子浓度为 $0.001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 溶液中溴离子的浓度最大,

$\frac{c(\text{Ag}^+)}{c\{[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)]^-\}}$ 的值大于 $\frac{c(\text{Ag}^+)}{c\{[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}\}}$ 的

值, 则溶液中 $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ 的浓度大于 $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)]^-$ 的浓度, 所以溶液中 $c(\text{Br}^-) > c\{[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}\} > c\{[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)]^-\}$ 。

学习总结

分析沉淀溶解平衡对数图像的注意点

- (1) 明确图像中横、纵坐标的含义。
- (2) 对数图像的特点: 离子浓度的数值很小, 经对数换算后可以转化为常用的数值范围。
- (3) 常考对数类型。

① 直接取对数: 特点是换算后数值的变化趋势不变, 本身数值越大, 取对数后数值也越大。

如 $\lg c$, 即离子浓度的对数, $\lg c$ 越大, 离子浓度越大。离子浓度比值取对数, 即 $\lg \frac{c(\text{A}^{2-})}{c(\text{HA}^-)}$, 取值为 0 时, 表示离子浓度相等; 数值越大, 离子浓度比值越大。

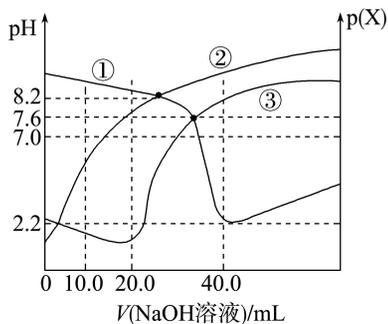
② 取负对数: 特点是换算后数值的变化趋势相反, 本身数值越大, 取负对数后数值越小。

如 pC , 即离子浓度的负对数, pC 越大, 离子浓度越小。

活动三 多曲线、多含义坐标系图像分析

任务探究

已知 H_2A 为二元弱酸。室温下,将 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液滴入 $20 \text{ mL } 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 H_2A 溶液中,随 NaOH 溶液的滴入, pH 、 $\text{p}(X)$ [$\text{p}(X) = -\lg c(X)$, X 为 H_2A 、 HA^- 或 A^{2-}] 的变化曲线如图所示。



探究思考

1. 曲线①、②、③分别表示哪一种粒子的变化曲线?

提示:由于 H_2A 为二元弱酸,随着 NaOH 溶液的滴入, H_2A 的浓度逐渐减小, HA^- 的浓度先增大后减小, A^{2-} 的浓度先逐渐增大,在 NaOH 溶液过量后减小。根据图像的起点或终点可知,曲线①表示 A^{2-} 的变化曲线,曲线②表示 H_2A 的变化曲线,曲线③表示 HA^- 的变化曲线。

2. 如何计算 H_2A 的第二步电离平衡常数?

提示:当 $\text{pH}=7.6$ 时, $c(\text{HA}^-) = c(\text{A}^{2-})$, 所以 $K_{a2} = \frac{c(\text{A}^{2-}) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{HA}^-)} = 1 \times 10^{-7.6}$ 。

3. 当 $V(\text{NaOH 溶液}) = 20.0 \text{ mL}$ 时,如何书写溶液中存在的电荷守恒关系式、元素守恒关系式?

提示:当 $V(\text{NaOH 溶液}) = 20.0 \text{ mL}$ 时, NaOH 与 H_2A 恰好反应生成 NaHA , 根据电荷守恒得 $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{HA}^-) + c(\text{OH}^-) + 2c(\text{A}^{2-})$, 根据元素守恒得 $c(\text{Na}^+) = c(\text{HA}^-) + c(\text{H}_2\text{A}) + c(\text{A}^{2-})$ 。

4. 当 $\text{pH}=7.6$ 时,溶液中 $c(\text{Na}^+)$ 和 $3c(\text{HA}^-)$ 的大小关系是怎样的?

提示: $\text{pH}=7.6$ 时, $c(\text{HA}^-) = c(\text{A}^{2-})$, 根据电荷守恒得 $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{HA}^-) + c(\text{OH}^-) + 2c(\text{A}^{2-})$, 所以 $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = 3c(\text{HA}^-) + c(\text{OH}^-)$, 溶液呈碱性, 因此 $3c(\text{HA}^-) < c(\text{Na}^+)$ 。

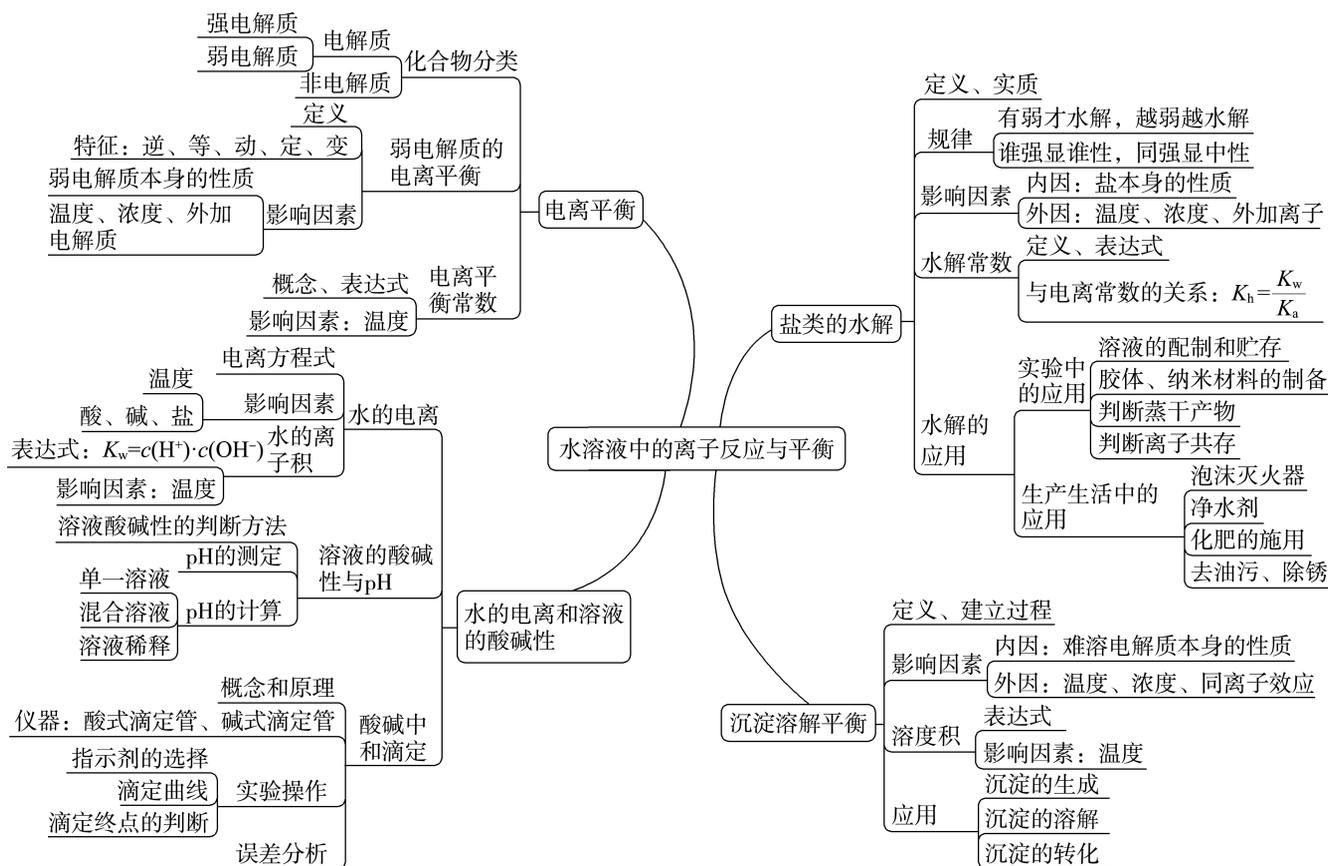
学习总结

解答复杂图像题应注意的几个要点

- (1) 分析复杂图像的五看:一看面(坐标),二看线(变化趋势),三看点(起点、交点、终点),四看辅助线,五看量(数字计算)。如坐标表示的有 $c(\text{M})$ 、 $\alpha(\text{M})$ 、 $\lg c(\text{M})$ 、 $\lg \frac{c(\text{M})}{c(\text{N})}$ 、 $\lg \frac{V}{V_0}$ 等,不同符号表示的意义不同。
- (2) pH : 可以得出 $c(\text{H}^+)$; 通过比较溶质的物质的量浓度可判断该溶质是强电解质还是弱电解质。
- (3) 交点: 相交的两种物质的某量相等,常在计算中进行相互代换。
- (4) $\text{pH}=7$: 常温下表示溶液显中性,此时, $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$, 在等式中常进行抵消。
- (5) 数据与浓度符号的转化: 在坐标图中,标明了某种物质的量,一般要用标明的量进行分析。
- (6) 守恒: 元素守恒、电荷守恒、质子守恒。

重 · 构 · 拓 · 展

多维体系构建



学科视野拓展

1. 纸张中硫酸铝的“功”与“过”

造纸术作为中国古代四大发明之一,彰显着中国古代劳动人民的智慧。在唐朝时,人们就摸索出了在造纸过程中加矾、加胶、涂粉、洒金、染色等技术,提高了纸张质量,并为生产各种各样的工艺用纸奠定了基础。其中“矾”的主要成分为 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$,它在造纸工业中作为施胶剂,用来增强纸张的抗水和防渗能力,以防止墨汁渗透纸张,因此“矾”在造纸行业中被广泛应用。

随着时间推移,人们发现保存的古书会慢慢发霉腐烂。除了空气中水分的作用,纸张中的 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$

也变身为古书的破坏者,它遇到空气中的水会发生水解,进而加速了古书的腐烂。世界各地的图书馆跟化学工作者合作,设法寻找合适的化学方法除去书中的酸性物质。一种纸张水溶液脱酸方法就是将纸张用稀的石灰水(质量分数为0.01%~0.17%)浸洗、脱酸,再将纸张阴干或压平,用氮气杀菌,实施真空修补和包装。

[交流研讨] $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 对古书造成破坏作用的原理是什么?

2. 盐效应对弱电解质电离程度的影响

在弱电解质溶液中加入其他强电解质盐时,该弱电解质的电离度将会增大。例如,在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ CH_3COOH 溶液中加入 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCl 溶液,则 $c(\text{H}^+)$ 不再是 $1.33 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,而是 $1.68 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;其电离度也不再是 1.33% ,而是 1.68% 。这种影响叫盐效应。

盐效应的产生是由于强电解质的加入,增大了溶液中离子的浓度,使溶液中离子间的相互牵制作用增强,即活度降低,离子结合为分子的机会减少,降低了分子化的速率,因此,重新达到平衡时, CH_3COOH 的电离度要比未加 NaCl 时的电离度大。

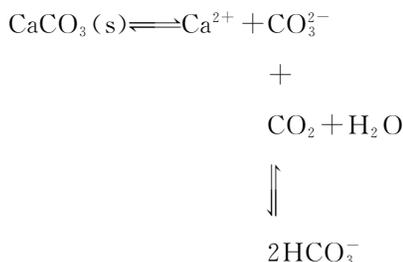
在同离子效应发生的同时,必然伴随着盐效应的发生。盐效应虽然可以使弱酸或弱碱的电离度增大一些,但是数量级一般是不会改变的。例如,在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ CH_3COOH 溶液中加入 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCl 溶液后,电离度从 1.33% 增大到 1.68% , $c(\text{H}^+)$ 从 $1.33 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 增大到 $1.68 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,在数值上似乎增大不少,但数量级没有差别。同离子效应的影响则要大得多,例如, $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 溶液的加入使 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ CH_3COOH 溶液中 CH_3COOH 的电离度从 1.33% 减小到 0.0176% , $c(\text{H}^+)$ 从 $1.33 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 减小到 $1.76 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。这些实例充分说明,同离子效应和盐效应在影响溶液的酸性或碱性的作用上不能一概而论。对于很稀的溶液,假如不考虑盐效应,并不会因此引起较大误差。

[交流研讨]盐效应对弱电解质的电离产生怎样的影响?

3. 溶洞的形成

溶洞是石灰岩地区的地下水长期侵蚀岩层而形成的。石灰岩的主要成分是碳酸钙,碳酸钙难溶于水。

当溶有 CO_2 的水流经石灰岩时,能够建立如下平衡:



总反应的离子方程式为 $\text{CaCO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + 2\text{HCO}_3^-$ 。当水中溶有的 CO_2 浓度较大时,该平衡能够向着碳酸钙溶解的方向移动,生成溶解度相对较大的 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$;当 CO_2 的浓度减小或温度升高时,该平衡又向着逆反应方向移动,重新析出 CaCO_3 沉淀。随着上述过程反复进行,积年累月,碳酸钙逐渐在洞穴不同的位置积聚起来,在洞穴顶部形成钟乳石,在洞穴底部则形成石笋,就形成了美丽的溶洞。

[交流研讨]溶洞的形成过程涉及沉淀溶解平衡的哪些知识?

单元测试卷(三)

(考查范围:第三章 时间:75分钟 分值:100分)

一、选择题:本题共15小题,每小题3分,共45分。
每小题只有一个选项符合题目要求。

1.食盐、蔗糖、醋酸、纯碱、84消毒液等是居民经常使用的物质,下列有关说法不正确的是 ()

- A.蔗糖是非电解质
- B.醋酸中存在 CH_3COOH 分子
- C.固体纯碱能导电
- D.84消毒液中的有效成分 NaClO 是强电解质

C 解析:纯碱是强电解质,但固体纯碱中没有自由移动的离子,不能导电。

2.化学的实用性表现在它与人们的生活紧密联系。下列常用物质的主要化学成分溶于水后对水的电离有抑制作用的是 ()

- A.明矾
- B.苏打
- C.84消毒液
- D.洁厕灵

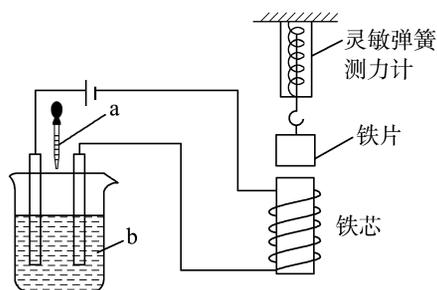
D 解析:明矾是 $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$,其中 Al^{3+} 发生水解,促进水的电离,故A错误;苏打是 Na_2CO_3 , CO_3^{2-} 发生水解,促进水的电离,故B错误;84消毒液的主要成分是 NaClO , ClO^- 发生水解,促进水的电离,故C错误;洁厕灵主要成分是 HCl ,抑制水的电离,故D正确。

3.常温下,向100 mL $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氨水中加水稀释至100倍后,下列说法正确的是 ()

- A.稀释后,溶液的pH增大
- B.稀释后,溶液的导电能力增强
- C.稀释后,溶液中 $c(\text{NH}_4^+)$ 增大
- D.稀释后, $\frac{c(\text{OH}^-)}{c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})}$ 增大

D 解析:加水稀释, $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的电离平衡正向移动,溶液中 OH^- 、 NH_4^+ 的浓度均减小,溶液的导电能力减弱,溶液的pH减小,则A、B、C均错误;稀释过程中,平衡正向移动, $n(\text{OH}^-)$ 增大, $n(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$ 减小,对于二者来说,溶液的体积相同,则有 $\frac{c(\text{OH}^-)}{c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})}$ 增大,D正确。

4.如图所示,向烧杯内的溶液b中加入等浓度的溶液a时,灵敏弹簧测力计的读数先逐渐变小,然后又逐渐变大,则溶液a、b分别是 ()



- A. NaOH 、 Na_2SO_4
- B. BaCl_2 、 NaOH
- C. $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 、 H_2SO_4
- D. $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 CH_3COOH

C 解析:溶液中离子浓度越大,溶液的导电性越强,则电磁铁的磁性越强,弹簧测力计的读数越大。A、B项中两者不反应,溶液的导电性变化不大,不符合题意;C项中二者反应生成 BaSO_4 、 H_2O ,溶液导电能力减弱,弹簧测力计的读数变小,当 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 和 H_2SO_4 恰好完全反应后,继续滴加 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 溶液,离子浓度又增大,溶液导电能力增强,弹簧测力计的读数变大,符合题意;D项中因 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 是弱碱, CH_3COOH 为弱酸,导电能力均较弱,向 CH_3COOH 溶液中滴加氨水,因生成的 $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 是可溶性盐,溶液导电能力增强,所以弹簧测力计的读数由小变大,不符合题意。

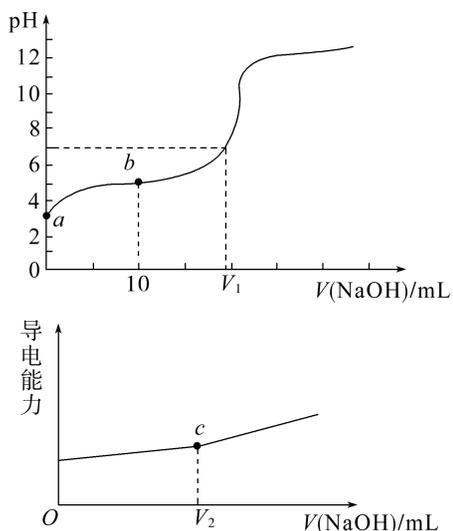
5.下列说法正确的是 ()

- A.由于 $K_{\text{sp}}(\text{ZnS}) > K_{\text{sp}}(\text{CuS})$,因此 ZnS 沉淀在一定条件下可转化为 CuS 沉淀
- B.pH=4 的醋酸溶液,稀释10倍后 pH=5
- C.用 pH 相等的盐酸、醋酸分别中和等体积等浓度的 NaOH 溶液,消耗两种酸的体积大小关系: $V(\text{盐酸}) < V(\text{醋酸})$
- D.用标准盐酸滴定 NaOH 溶液测其浓度时,酸式滴定管用蒸馏水洗涤后,没用标准盐酸润洗,直接装标准盐酸滴定,所测的碱液浓度偏低

A 解析:A项,相同类型的难溶电解质,沉淀向着溶解度减小的方向转化,正确;B项,醋酸是弱电解质,醋酸溶液中存在电离平衡,加水稀释促进醋酸电离,所以稀释后溶液的pH小于5,错误;C项,pH相等的盐酸、醋酸,醋酸的浓度大于氢离子浓度, HCl 的浓度等于氢离子浓度,所以醋酸的浓度大于 HCl 的浓度,因此,消耗两种酸的体积大小关系: $V(\text{盐酸}) > V(\text{醋酸})$,错误;D项,如果不用标准

液润洗滴定管会导致盐酸浓度降低,则消耗盐酸体积偏大,依据 $c(\text{待测}) = \frac{c(\text{标准})V(\text{标准})}{V(\text{待测})}$, 测量结果偏高, 错误。

6. 25 °C 时, 向 20.00 mL 0.10 mol · L⁻¹ HA 溶液中逐滴加入 0.10 mol · L⁻¹ NaOH 溶液, 同时分别测得溶液 pH 和导电能力的变化如图所示。下列说法不正确的是 ()



- A. a 点对应溶液的 pH 为 3, 说明 HA 是弱酸
 B. b 点对应的溶液中: $c(\text{A}^-) < c(\text{Na}^+) < c(\text{HA})$
 C. c 点对应的溶液中: $c(\text{A}^-) + c(\text{HA}) = c(\text{Na}^+)$
 D. 根据溶液 pH 和导电能力的变化可推断: $V_1 < V_2$

B 解析: 0.10 mol · L⁻¹ HA 溶液的 pH = 3, HA 为弱酸, A 正确; b 点溶液中溶质为等物质的量浓度的 HA、NaA, 混合溶液的 pH < 7, 溶液呈酸性, HA 的电离程度大于 A⁻ 水解程度, $c(\text{A}^-) > c(\text{Na}^+) > c(\text{HA})$, B 错误; c 点溶液导电能力出现拐点, 此时酸碱恰好完全反应生成 NaA, 溶液中存在元素守恒: $c(\text{A}^-) + c(\text{HA}) = c(\text{Na}^+)$, C 正确; NaA 溶液呈碱性, 要使酸碱混合溶液呈中性, HA 应该稍微过量, 则 $V_1 < 20.00$ mL, c 点时酸碱恰好完全反应生成 NaA, 酸碱溶液的体积相等, 则 $V_2 = 20.00$ mL, 所以 $V_1 < V_2$, D 正确。

7. 25 °C 时, 按下表配制两份溶液。

一元弱酸溶液	加入的 NaOH 溶液	混合后所得溶液的 pH
HA 10.0 mL 0.20 mol · L ⁻¹	5.0 mL 0.20 mol · L ⁻¹	溶液 I pH = 5.0
HB 10.0 mL 0.20 mol · L ⁻¹	5.0 mL 0.20 mol · L ⁻¹	溶液 II pH = 4.0

- 下列说法错误的是 ()
 A. 溶液 I 中, $c(\text{A}^-) > c(\text{Na}^+) > c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$
 B. 溶液 I 和溶液 II 的 pH 相差 1.0, 说明 $\frac{K_a(\text{HA})}{K_a(\text{HB})}$

= 10

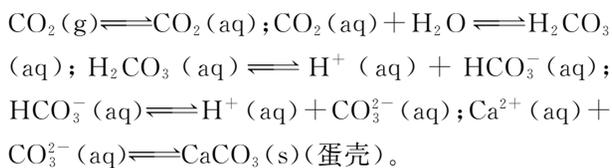
C. 溶液 I 和溶液 II 混合: $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{A}^-) + c(\text{B}^-) + c(\text{OH}^-)$

D. 溶液 I 和溶液 II 混合: $c(\text{HA}) > c(\text{HB})$

B 解析: 根据电荷守恒可知, 溶液 I 中 $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) + c(\text{A}^-)$, 由于 pH = 5.0, 溶液显酸性, $c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$, 则 $c(\text{A}^-) > c(\text{Na}^+) > c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$, A 正确; 由于溶液 I、II 的 pH 分别为 5.0 和 4.0, 所以 $K_a(\text{HA}) < K_a(\text{HB})$, $\frac{K_a(\text{HA})}{K_a(\text{HB})} < 1$,

B 错误; 由电荷守恒可知, 溶液 I 和溶液 II 混合后的溶液中, $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{A}^-) + c(\text{B}^-) + c(\text{OH}^-)$, C 正确; 根据 $K_a(\text{HA}) < K_a(\text{HB})$, 酸性: $\text{HA} < \text{HB}$, HB 与 NaA 反应生成 HA, 则溶液 I、II 混合后必有 $c(\text{HA}) > c(\text{HB})$, D 正确。

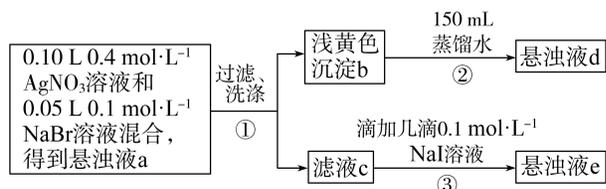
8. 鸡没有汗腺, 夏季时只能依赖“喘息”调节体温, 鸡过度地呼出 CO₂, 使下列有关平衡向左移动, 导致蛋壳变薄。澳大利亚学者研究发现, 夏季给鸡喂食某种“饮料”会使蛋壳变厚。下列说法不正确的是 ()



- A. 这种“饮料”可能是澄清石灰水
 B. 在高海拔地区生长的鸡与在平原地区生长的鸡相比, 后者体内的 HCO₃⁻ 浓度可能更大
 C. 常温下, CO₂ 的水溶液中由水电离出的 $c(\text{H}^+)$ 与 $c(\text{OH}^-)$ 的乘积为 1×10^{-14}
 D. 食醋能使鸡蛋壳“软化”并产生气泡, 说明 CH₃COOH 的 K_a 大于 H₂CO₃ 的 K_{a1}

C 解析: 给鸡喂食澄清石灰水可使 Ca²⁺ 浓度增大, 平衡 $\text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + \text{CO}_3^{2-}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{CaCO}_3(\text{s})$ (蛋壳) 向右移动, 故这种“饮料”可能是澄清石灰水, A 项正确; 平原地区的气压比高海拔地区的气压高, 气压升高, CO₂ 的溶解度增大, 则 H₂CO₃ 的浓度增大, H₂CO₃ 的电离平衡以第一步电离为主, 则电离平衡 $\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{H}^+(\text{aq}) + \text{HCO}_3^-(\text{aq})$ 正向移动, HCO₃⁻ 浓度增大, B 项正确; 常温下, CO₂ 的水溶液显酸性, 对水的电离有抑制作用, 则由水电离出的 $c(\text{H}^+)$ 与 $c(\text{OH}^-)$ 的乘积小于 1×10^{-14} , C 项错误; 食醋能使鸡蛋壳“软化”并产生气泡, 说明醋酸的酸性强于碳酸, 故 CH₃COOH 的 K_a 大于 H₂CO₃ 的 K_{a1}, D 项正确。

9. 某中学化学社进行沉淀溶解平衡相关实验, 操作流程如图所示。下列说法正确的是 ()



已知:常温下, $K_{sp}(\text{AgCl}) = 1.8 \times 10^{-10}$, $K_{sp}(\text{AgBr}) = 5.4 \times 10^{-13}$, $K_{sp}(\text{AgI}) = 8.5 \times 10^{-17}$ 。

- A. 悬浊液 a 中 $c(\text{Br}^-)$ 与悬浊液 d 中 $c(\text{Br}^-)$ 相等
 B. 步骤③可以证明 $K_{sp}(\text{AgBr}) > K_{sp}(\text{AgI})$
 C. 向悬浊液 e 中滴加几滴 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCl 溶液, 观察到黄色沉淀转化为白色沉淀
 D. 向悬浊液 d 中加入少量 NaI 溶液, 至沉淀颜色不变时,

$$\frac{c(\text{I}^-)}{c(\text{Br}^-)} = \frac{8.5 \times 10^{-4}}{5.4}$$

D 解析: AgBr 沉淀 b 加入水得饱和 AgBr 悬浊液 d, 而悬浊液 a 中 AgNO_3 过量, 存在同离子效应, $\text{AgBr}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Br}^-(\text{aq})$ 的平衡左移, $c(\text{Br}^-)$ 降低, 悬浊液 a 中 $c(\text{Br}^-)$ 比悬浊液 d 中小, A 错误; 悬浊液 a 中 AgNO_3 过量, 步骤③产生的黄色沉淀是滤液 c 中 Ag^+ 与 I^- 反应生成的, 不能说明 $K_{sp}(\text{AgBr}) > K_{sp}(\text{AgI})$, B 错误; 向滤液 c 中滴加几滴 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaI 溶液, 产生黄色沉淀 AgI, 此时悬浊液 e 中 AgNO_3 仍过量, 向悬浊液 e 中滴加几滴 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCl 溶液, 会生成少量 AgCl 白色沉淀, AgI 黄色沉淀不会转化, C 错误; 向悬浊液 d 中加入少量 NaI 溶液, 发生沉淀转化反应: $\text{AgBr}(\text{s}) + \text{I}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{AgI}(\text{s}) + \text{Br}^-(\text{aq})$, 该反应的平衡常数 $K = \frac{c(\text{Br}^-)}{c(\text{I}^-)} = \frac{c(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{Br}^-)}{c(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{I}^-)} = \frac{K_{sp}(\text{AgBr})}{K_{sp}(\text{AgI})} = \frac{5.4}{8.5 \times 10^{-4}}$, 则 $\frac{c(\text{I}^-)}{c(\text{Br}^-)} = \frac{8.5 \times 10^{-4}}{5.4}$, D 正确。

10. (2022 · 浙江 6 月选考) 25 °C 时, 向 20 mL 浓度均为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCl 和醋酸的混合溶液中逐滴加入 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液 (醋酸的 $K_a = 1.8 \times 10^{-5}$; 用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液滴定 20 mL 等浓度的盐酸, 滴定终点的 pH 突跃范围为 4.3 ~ 9.7)。下列说法不正确的是 ()
- A. 恰好中和时, 溶液呈碱性
 B. 滴加 NaOH 溶液至 pH = 4.3 的过程中, 发生反应的离子方程式为 $\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$
 C. 滴定过程中, $c(\text{Cl}^-) = c(\text{CH}_3\text{COO}^-) + c(\text{CH}_3\text{COOH})$
 D. pH = 7 时, $c(\text{Na}^+) > c(\text{Cl}^-) > c(\text{CH}_3\text{COO}^-) > c(\text{CH}_3\text{COOH})$

B 解析: 恰好中和时, 生成氯化钠溶液和醋酸钠溶液, 其中醋酸根离子会水解, 溶液显碱性, A 正确; 滴加 NaOH 溶液至 pH = 4.3 的过程中, 若只

发生反应 $\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$, 则滴加 NaOH 溶液的体积为 20 mL, 根据电离常数, 醋酸中 $c(\text{H}^+) = c(\text{CH}_3\text{COO}^-) = \sqrt{K_a \cdot c(\text{CH}_3\text{COOH})} = \sqrt{1.8 \times 10^{-5} \times 0.05} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 3 \times 10^{-3.5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} > 1.0 \times 10^{-4.3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 故用 NaOH 滴定的过程中, 醋酸也参加了反应, B 错误; 滴定前 HCl 和醋酸的浓度相同, 故滴定过程中, 氯离子的浓度等于醋酸分子的浓度和醋酸根离子的浓度之和, C 正确; 向 20 mL 浓度均为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCl 和醋酸的混合溶液中逐滴加入 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液, 当 NaOH 溶液的体积为 20 mL 时, 溶液为氯化钠和醋酸的混合溶液, 显酸性, 需要再滴加适量的 NaOH 溶液, pH = 7 时, $\frac{c(\text{CH}_3\text{COO}^-)}{c(\text{CH}_3\text{COOH})} = \frac{K_a(\text{CH}_3\text{COOH})}{c(\text{H}^+)} = \frac{1.8 \times 10^{-5}}{10^{-7}} > 1$, $c(\text{CH}_3\text{COO}^-) > c(\text{CH}_3\text{COOH})$, 故 $c(\text{Na}^+) > c(\text{Cl}^-) > c(\text{CH}_3\text{COO}^-) > c(\text{CH}_3\text{COOH})$, D 正确。

11. (2024 · 安徽卷) 环境保护工程师研究利用 Na_2S 、FeS 和 H_2S 处理水样中的 Cd^{2+} 。已知 25 °C 时, H_2S 饱和溶液浓度约为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $K_{a1}(\text{H}_2\text{S}) = 10^{-6.97}$, $K_{a2}(\text{H}_2\text{S}) = 10^{-12.90}$, $K_{sp}(\text{FeS}) = 10^{-17.20}$, $K_{sp}(\text{CdS}) = 10^{-26.10}$ 。下列说法错误的是 ()
- A. Na_2S 溶液中: $c(\text{H}^+) + c(\text{Na}^+) = c(\text{OH}^-) + c(\text{HS}^-) + 2c(\text{S}^{2-})$
 B. $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Na_2S 溶液中: $c(\text{Na}^+) > c(\text{S}^{2-}) > c(\text{OH}^-) > c(\text{HS}^-)$
 C. 向 $c(\text{Cd}^{2+}) = 0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液中加入 FeS, 可使 $c(\text{Cd}^{2+}) < 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
 D. 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, 所得溶液中: $c(\text{H}^+) > c(\text{Cd}^{2+})$

B 解析: 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 $c(\text{H}^+) + c(\text{Na}^+) = c(\text{OH}^-) + c(\text{HS}^-) + 2c(\text{S}^{2-})$, A 正确; $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Na_2S 溶液中, S^{2-} 水解使溶液呈碱性, 其水解常数 $K_h = \frac{c(\text{OH}^-) \cdot c(\text{HS}^-)}{c(\text{S}^{2-})} = \frac{K_w}{K_{a2}(\text{H}_2\text{S})} = \frac{10^{-14}}{10^{-12.90}} = 10^{-1.1}$, 由于 $c(\text{S}^{2-}) < 0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 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 $c(\text{OH}^-) > c(\text{S}^{2-})$, B 不正确; $K_{sp}(\text{FeS})$ 远远大于 $K_{sp}(\text{CdS})$, 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: $\text{Cd}^{2+}(\text{aq}) + \text{FeS}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + \text{CdS}(\text{s})$, 该反应的平衡常数 $K = \frac{c(\text{Fe}^{2+})}{c(\text{Cd}^{2+})} = \frac{K_{sp}(\text{FeS})}{K_{sp}(\text{CdS})} =$

$\frac{10^{-17.20}}{10^{-26.10}} = 10^{8.9} > 10^5$, 因此该反应可以完全进行,

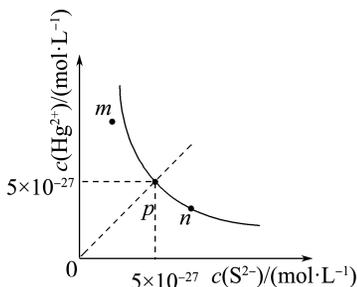
CdS 的饱和溶液中 $c(\text{Cd}^{2+}) = \sqrt{10^{-26.1}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 10^{-13.05} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 若加入足量 FeS 时可使 $c(\text{Cd}^{2+}) < 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, C 正确; $\text{Cd}^{2+} + \text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{CdS} + 2\text{H}^+$ 的平衡常数 $K = \frac{c^2(\text{H}^+)}{c(\text{Cd}^{2+}) \cdot c(\text{H}_2\text{S})} = \frac{K_{a1}(\text{H}_2\text{S}) \cdot K_{a2}(\text{H}_2\text{S})}{K_{sp}(\text{CdS})} = \frac{10^{-6.97} \times 10^{-12.90}}{10^{-26.10}} = 10^{6.23} > 10^5$, 该反应可以完全进行, 因此, 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 $c(\text{H}^+) > c(\text{Cd}^{2+})$, D 正确。

12. 常温下浓度均为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的两种溶液: ① CH_3COOH 溶液; ② CH_3COONa 溶液。下列说法不正确的是 ()

- A. 水电离产生的 $c(\text{OH}^-)$: ① < ②
- B. CH_3COONa 溶液的 $\text{pH} > 7$, 说明 CH_3COOH 为弱酸
- C. 两种溶液中均存在: $c(\text{CH}_3\text{COO}^-) + c(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- D. ①与②等体积混合所得酸性溶液中: $c(\text{Na}^+) > c(\text{CH}_3\text{COO}^-) > c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$

D 解析: CH_3COOH 抑制水的电离, CH_3COONa 水解促进水的电离, 水电离产生的 $c(\text{OH}^-)$: ① < ②, A 正确; CH_3COONa 溶液 $\text{pH} > 7$ 的原因是 CH_3COO^- 发生了水解反应, 根据有弱才水解, 说明 CH_3COOH 为弱酸, B 正确; 由元素守恒可知, 两种溶液中均存在: $c(\text{CH}_3\text{COO}^-) + c(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, C 正确; ①与②等体积混合所得溶液呈酸性, 则 $c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$, 由电荷守恒: $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{CH}_3\text{COO}^-) + c(\text{OH}^-)$, 则 $c(\text{CH}_3\text{COO}^-) > c(\text{Na}^+) > c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$, D 错误。

13. HgS 是一种难溶于水的物质, 一定温度下其在水中的沉淀溶解平衡曲线如图所示。下列说法不正确的是 ()



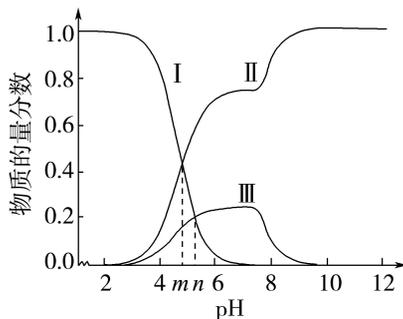
- A. HgS 溶于水形成的饱和溶液中 $c(\text{Hg}^{2+}) = c(\text{S}^{2-})$
- B. m 点时, 没有 HgS 沉淀生成
- C. 图中各点对应的 K_{sp} 的关系为 $K_{sp}(n) = K_{sp}(p)$

$$= 2.5 \times 10^{-53}$$

D. 向 n 点对应的溶液中加入少量 Na_2S 固体, 溶液组成沿曲线向 p 点方向移动

D 解析: HgS 在水中存在沉淀溶解平衡: $\text{HgS}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+}(\text{aq}) + \text{S}^{2-}(\text{aq})$, 故 HgS 溶于水形成的饱和溶液中 $c(\text{Hg}^{2+}) = c(\text{S}^{2-})$, A 项正确; 由图可知, 该温度下, $K_{sp}(\text{HgS}) = c(\text{Hg}^{2+}) \cdot c(\text{S}^{2-}) = 5 \times 10^{-27} \times 5 \times 10^{-27} = 2.5 \times 10^{-53}$, m 点位于曲线左侧, 则 m 点时 $Q(\text{HgS}) < K_{sp}(\text{HgS})$, 无 HgS 沉淀生成, B 项正确; K_{sp} 与温度有关, 所以 $K_{sp}(n) = K_{sp}(p) = 2.5 \times 10^{-53}$, C 项正确; 由 $\text{HgS}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+}(\text{aq}) + \text{S}^{2-}(\text{aq})$ 可知, 向 n 点对应的溶液中加入少量 Na_2S 固体, $c(\text{S}^{2-})$ 增大, 平衡逆向移动, $c(\text{Hg}^{2+})$ 减小, 则溶液组成沿曲线向 n 点右下方移动, D 项错误。

14. (2024 · 山东卷) 常温下 $\text{Ag}(\text{I})-\text{CH}_3\text{COOH}$ 水溶液体系中存在反应: $\text{Ag}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^- \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOAg}(\text{aq})$, 平衡常数为 K 。已知初始浓度 $c_0(\text{Ag}^+) = c_0(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0.08 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 所有含碳物质的物质的量分数与 pH 的关系如图所示(忽略溶液体积变化)。下列说法正确的是 ()



- A. 线 II 表示 CH_3COOH 的变化情况
- B. CH_3COOH 的电离平衡常数 $K_a = 10^{-n}$
- C. $\text{pH} = n$ 时, $c(\text{Ag}^+) = \frac{10^{m-n}}{K} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- D. $\text{pH} = 10$ 时, $c(\text{Ag}^+) + c(\text{CH}_3\text{COOAg}) = 0.08 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

C 解析: 随着 pH 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, 故线 I 表示 CH_3COOH 的物

质的量分数随 pH 变化的关系, 线 II 表示 CH_3COO^- 的物质的量分数随 pH 变化的关系, 线 III 表示 CH_3COOAg 的物质的量分数随 pH 变化的关系。根据分析, 线 II 表示 CH_3COO^- 的变化情况, A 项错误; 由图可知, 当 $c(\text{CH}_3\text{COOH}) = c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$ 时 (即线 I 和线 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; $\text{pH} =$

$$n \text{ 时, } \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{CH}_3\text{COO}^-)}{c(\text{CH}_3\text{COOH})} = 10^{-m},$$

$$c(\text{CH}_3\text{COO}^-) = \frac{10^{-m} \cdot c(\text{CH}_3\text{COOH})}{c(\text{H}^+)} = 10^{n-m} \cdot$$

$c(\text{CH}_3\text{COOH}), \text{Ag}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^- \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOAg}(\text{aq})$ 的 $K =$

$$\frac{c(\text{CH}_3\text{COOAg})}{c(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{CH}_3\text{COO}^-)}, \quad c(\text{Ag}^+) =$$

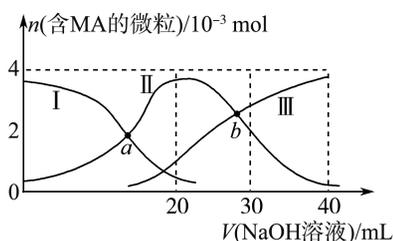
$$\frac{c(\text{CH}_3\text{COOAg})}{K \cdot c(\text{CH}_3\text{COO}^-)}, \text{ 由图可知 } \text{pH} = n \text{ 时,}$$

$c(\text{CH}_3\text{COOH}) = c(\text{CH}_3\text{COOAg}),$ 代入整理得

$$c(\text{Ag}^+) = \frac{10^{m-n}}{K} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, \text{ C 项正确; 根据元素守}$$

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。

15. 苹果酸 ($\text{H}_2\text{MA}, K_{a1} = 1.4 \times 10^{-3}; K_{a2} = 1.7 \times 10^{-5}$) 是一种安全的食品保鲜剂, H_2MA 分子比离子更易透过细胞膜而杀灭细菌。常温下, 向 $20 \text{ mL } 0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{MA}$ 溶液中滴加 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaOH}$ 溶液。根据图示判断, 下列说法正确的是



- A. b 点溶液比 a 点溶液杀菌能力强
 B. 曲线 III 代表 HMA^- 物质的量的变化
 C. MA^{2-} 水解常数 $K_h \approx 7.14 \times 10^{-12}$
 D. 当 $V = 30 \text{ mL}$ 时, 溶液显酸性
解析: H_2MA 与 NaOH 反应过程中, H_2MA 浓度逐渐减小、 HMA^- 浓度先增大后减小、 MA^{2-} 浓度增大, 所以 I 表示 H_2MA 、II 表示 HMA^- 、III 表示 MA^{2-} , B 错误; H_2MA 分子比离子更易透过细胞膜而杀灭细菌, 则 H_2MA 浓度越大杀菌能力越大, H_2MA 浓度: $a > b$, 所以杀菌能力: $a > b$, A 错误; MA^{2-} 水解常数 $K_h =$

$$\frac{c(\text{HMA}^-) \cdot c(\text{OH}^-)}{c(\text{MA}^{2-})} = \frac{K_w}{K_{a2}} = \frac{1 \times 10^{-14}}{1.7 \times 10^{-5}} \approx 5.88$$

$\times 10^{-10}$, C 错误; 当 $V = 30 \text{ mL}$ 时, 溶液中生成等物质的量浓度的 NaHMA 、 Na_2MA , 根据图知溶液中 $c(\text{HMA}^-) < c(\text{MA}^{2-})$, 说明 HMA^- 电离程度大于 MA^{2-} 水解程度, 所以溶液呈酸性, D 正确。

二、非选择题: 本题共 4 小题, 共 55 分。

16. (12 分) (1) 在 $2 \text{ mL } 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaCl 溶液中, 加入 $2 \text{ mL } 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 AgNO_3 溶液, 可观察到 _____, 反应的离子方程式为 _____。

将此混合液过滤, 滤渣加入 $2 \text{ mL } 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 KI 溶液, 搅拌, 可观察到 _____, 反应的离子方程式为 _____。

(2) 对于 $\text{Ag}_2\text{S}(\text{s}) \rightleftharpoons 2\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{S}^{2-}(\text{aq})$, 其 K_{sp} 的表达式为 _____。

(3) 下列说法不正确的是 _____ (填字母序号)。

- A. 用盐酸洗涤 AgCl 沉淀比用水洗涤损耗 AgCl 少
 B. 物质的溶解度随温度的升高而增大, 故物质的溶解都是吸热的
 C. 对于 $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Al}(\text{OH})_3(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Al}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{OH}^-(\text{aq})$, 前者为沉淀溶解平衡, 后者为电离平衡
 D. 除去溶液中的 Mg^{2+} , 用 OH^- 沉淀 Mg^{2+} 比用 CO_3^{2-} 效果好, 说明 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的溶解度比 MgCO_3 大
 E. 沉淀反应中常加过量的沉淀剂, 其目的是使沉淀完全

解析: (1) 加入 AgNO_3 溶液后, 发生的反应为 $\text{NaCl} + \text{AgNO}_3 = \text{NaNO}_3 + \text{AgCl} \downarrow$, 现象是有白色沉淀析出; 加入 KI 溶液, 发生反应 $\text{AgCl} + \text{KI} = \text{AgI} + \text{KCl}$, 现象是白色沉淀变为黄色沉淀。

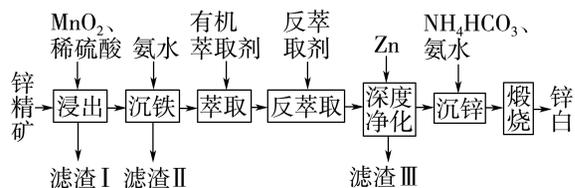
(2) $K_{sp} = c^2(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{S}^{2-})$ 。(3) 盐酸中的 Cl^- 使 AgCl 的沉淀溶解平衡逆向移动, 故 AgCl 在水中的溶解度比在盐酸中大, A 正确; NaOH 固体溶解是放热的, 浓硫酸溶于水也是放热的, B 错误; $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Al}(\text{OH})_3(\text{aq})$ 是沉淀溶解平衡, $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Al}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{OH}^-(\text{aq})$ 是电离平衡, C 正确; 沉淀效果好说明 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的溶解度比 MgCO_3 的小, D 错误; 沉淀剂越多, 使离子沉淀越完全, E 正确。

答案: (1) 有白色沉淀析出 $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- = \text{AgCl} \downarrow$
 白色沉淀变为黄色沉淀 $\text{AgCl} + \text{I}^- = \text{AgI} + \text{Cl}^-$

(2) $K_{sp} = c^2(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{S}^{2-})$ (3) BD

17. (14 分) 氧化锌又称锌白, 作为添加剂在多种材料和产品中有广泛应用, 一种以锌精矿 (主要成分是 ZnS , 还有 Fe_3O_4 、 CuO 、 PbO_2 等杂质) 为原料制备

锌白的工艺流程如下所示：



已知：25℃时相关物质的 K_{sp} 如下表所示：

物质	$Zn(OH)_2$	$Fe(OH)_2$	$Fe(OH)_3$	$Mn(OH)_2$	$Cu(OH)_2$
K_{sp}	5×10^{-18}	4.9×10^{-17}	2.8×10^{-39}	2×10^{-13}	2.2×10^{-20}

回答下列问题：

(1) 滤渣 I 的主要成分除 MnO_2 外，还有 S 和 _____ (填化学式)。“浸出”时， MnO_2 氧化 ZnS 的离子方程式为 _____。

(2) “沉铁”时，滴加氨水需要调节 pH 最低为 _____ (通常认为残留在溶液中离子浓度 $\leq 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时，该离子沉淀完全) (提示： $\sqrt[3]{0.28} \approx 0.65$, $\lg \frac{1}{6.5} \approx -0.8$)。

(3) “萃取”“反萃取”时发生的反应是 $M^{2+} + 2HA$ (有机萃取剂) $\rightleftharpoons MA_2 + 2H^+$ 。有机萃取剂能分离 $ZnSO_4$ 和 $MnSO_4$ ，为了提高反萃取效率，反萃取剂应该呈 _____ (填“酸”“碱”或“中”)性。

(4) “深度净化”中加 Zn 的目的是 _____。

(5) “沉锌”时，恰好完全反应，过滤、洗涤得到碱式碳酸锌 $[Zn_x(OH)_{2y}(CO_3)_{(x-y)}]$ ，反应的离子方程式为 _____。

检验沉淀洗涤干净的方法是 _____。

解析：由题给流程可知，向锌精矿中加入 MnO_2 、稀硫酸，将 ZnS 转化为 $ZnSO_4$ 和 S，将 Fe_3O_4 、 CuO 、 PbO_2 分别转化为 $Fe_2(SO_4)_3$ 、 $CuSO_4$ 、 $PbSO_4$ ，过滤得到含有 MnO_2 、S、 $PbSO_4$ 的滤渣 I 和含有 Zn^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 的滤液；向滤液中加入氨水调节溶液的 pH，使 Fe^{3+} 转化为 $Fe(OH)_3$ 沉淀，过滤得到含有 $Fe(OH)_3$ 的滤渣 II 和含有 Zn^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Cu^{2+} 的滤液；向滤液中加入有机萃取剂，分液得到含有 Cu^{2+} 的溶液和含有 Zn^{2+} 、 Mn^{2+} 的有机相；向有机相中加入稀硫酸反萃取、分液得到有机萃取剂和含有 Zn^{2+} 、 Mn^{2+} 的水相；向水相中加入 Zn，将溶液中的 Cu^{2+} 完全转化为 Cu 除去，过滤得到含有 Cu 的滤渣 III 和含有 Zn^{2+} 、 Mn^{2+} 的滤液；向滤液中加入 NH_4HCO_3 和氨水混合液，将溶液

中的 Zn^{2+} 转化为碱式碳酸锌沉淀，过滤得到碱式碳酸锌和含有 $MnSO_4$ 、 $(NH_4)_2SO_4$ 的滤液；碱式碳酸锌经煅烧分解得到 ZnO 。(1) 由分析可知，滤渣 I 的主要成分为 MnO_2 、S、 $PbSO_4$ ；浸出时 ZnS 与 MnO_2 、稀硫酸反应生成 $MnSO_4$ 、 $ZnSO_4$ 、S 和 H_2O ，反应的离子方程式为 $MnO_2 + ZnS + 4H^+ = Mn^{2+} + Zn^{2+} + S + 2H_2O$ 。(2) 由分析可知，加入氨水调节溶液 pH 的目的是使 Fe^{3+} 转化为 $Fe(OH)_3$ 沉淀，由 $Fe(OH)_3$ 的溶度积可知，当

$$Fe^{3+} \text{ 完全沉淀时，溶液中 } c(OH^-) = \sqrt[3]{\frac{K_{sp}}{c(Fe^{3+})}} = \sqrt[3]{\frac{2.8 \times 10^{-39}}{1 \times 10^{-5}}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \approx 6.5 \times 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$c(H^+) = \frac{1}{6.5} \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{则溶液的 pH} = -\lg \left(\frac{1}{6.5} \times 10^{-2} \right) \approx 2.8$$

所以滴加氨水需要调节 pH 最低为 2.8。(3) 由题意可知，反萃取时，应加入酸使平衡向左移动，得到含有 $MnSO_4$ 和 $ZnSO_4$ 的水相，则反萃取剂应为稀硫酸，溶液呈酸性。(4) 由分析可知，“深度净化”中加 Zn 的目的是将溶液中的 Cu^{2+} 完全转化为 Cu 除去。(5) 由题意可知，溶液中 Zn^{2+} 与 NH_4HCO_3 和氨水混合液反应得到碱式碳酸锌沉淀，反应的离子方程式为 $xZn^{2+} + (x-y)HCO_3^- + (x+y)NH_3 \cdot H_2O = Zn_x(OH)_{2y}(CO_3)_{(x-y)} \downarrow + (x+y)NH_4^+ + (x-y)H_2O$ ，过滤得到的碱式碳酸锌表面附有可溶的 $MnSO_4$ 、 $(NH_4)_2SO_4$ ，则检验沉淀洗涤干净实际上就是检验洗涤液中不存在 SO_4^{2-} ，具体操作为取最后一次洗涤液少许于试管中，加入稀盐酸酸化的 $BaCl_2$ 溶液，没有沉淀生成，说明沉淀洗涤干净。

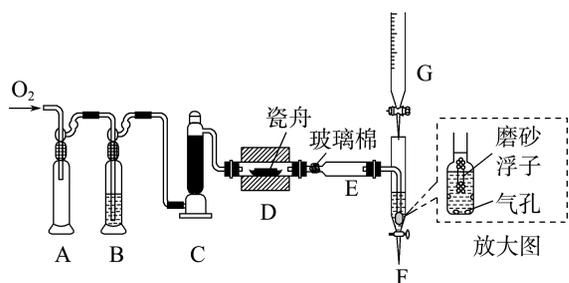
答案：(1) $PbSO_4$ $MnO_2 + ZnS + 4H^+ = Mn^{2+} + Zn^{2+} + S + 2H_2O$

(2) 2.8 (3) 酸

(4) 将溶液中的 Cu^{2+} 转化为 Cu

(5) $xZn^{2+} + (x-y)HCO_3^- + (x+y)NH_3 \cdot H_2O = Zn_x(OH)_{2y}(CO_3)_{(x-y)} \downarrow + (x+y)NH_4^+ + (x-y)H_2O$ 取最后一次洗涤液少许于试管中，加入稀盐酸酸化的氯化钡溶液，没有沉淀生成，说明沉淀洗涤干净

18. (15分) (2024·山东卷) 利用“燃烧-碘酸钾滴定法”测定钢铁中硫含量的实验装置如图所示(夹持装置略)。



实验过程如下:

①加样:将 a mg 样品加入管式炉内瓷舟中(瓷舟两端带有气孔且有盖),带有聚四氟乙烯活塞的滴定管 G 内预装 $c(\text{KIO}_3) : c(\text{KI})$ 略小于 $1 : 5$ 的 KIO_3 碱性标准溶液,吸收管 F 内盛有盐酸酸化的淀粉水溶液。向 F 内滴入适量 KIO_3 碱性标准溶液,发生反应: $\text{KIO}_3 + 5\text{KI} + 6\text{HCl} = 3\text{I}_2 + 6\text{KCl} + 3\text{H}_2\text{O}$,使溶液显浅蓝色。

②燃烧:按一定流速通入 O_2 ,一段时间后,加热并使样品燃烧。

③滴定:当 F 内溶液浅蓝色消退时(发生反应: $\text{SO}_2 + \text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{HI}$),立即用 KIO_3 碱性标准溶液滴定至浅蓝色复现。随 SO_2 不断进入 F,滴定过程中溶液颜色“消退-变蓝”不断变换,直至终点。

回答下列问题:

(1)取 $20.00 \text{ mL } 0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KIO}_3$ 的碱性溶液和一定量的 KI 固体,配制 $1000 \text{ mL } \text{KIO}_3$ 碱性标准溶液,下列仪器必须用到的是_____ (填字母序号)。

- A.玻璃棒
B. 1000 mL 锥形瓶
C. 500 mL 容量瓶
D.胶头滴管

(2)装置 B 和 C 的作用是充分干燥 O_2 ,B 中的试剂为_____。装置 F 中通气管末端多孔玻璃泡内放置一密度小于水的磨砂浮子(见放大图),目的是_____。

(3)该滴定实验达到终点的现象是_____;
滴定过程消耗 KIO_3 碱性标准溶液 $V \text{ mL}$,样品中硫的质量分数为_____ (用代数式表示)。

(4)若装置 D 中瓷舟未加盖,会因燃烧时产生粉尘而促进 SO_3 的生成,粉尘在该过程中的作用是_____;若装置 E 冷却气体不

充分,可能导致测定结果偏大,原因是_____

_____ ;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 ,测定结果_____ (填“偏大”“偏小”或“不变”)。

解析:(1)取 $20.00 \text{ mL } 0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KIO}_3$ 的碱性溶液和一定量的 KI 固体,配制 $1000 \text{ mL } \text{KIO}_3$ 碱性标准溶液,需要用碱式滴定管或移液管量取 $20.00 \text{ mL } 0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KIO}_3$ 的碱性溶液,需要在烧杯中溶解 KI 固体,溶解时要用玻璃棒搅拌,需要用 1000 mL 容量瓶配制标准溶液,需要用胶头滴管定容,因此,必须用到的仪器是 AD。

(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放置一密度小于水的磨砂浮子,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上,从而防止倒吸。

(3)该滴定实验达终点的现象是当加入最后半滴 KIO_3 碱性标准溶液后,溶液由无色突变为浅蓝色且 30 s 内不变色;由硫元素守恒及 $\text{SO}_2 + \text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{HI}$ 、 $\text{KIO}_3 + 5\text{KI} + 6\text{HCl} = 3\text{I}_2 + 6\text{KCl} + 3\text{H}_2\text{O}$ 可得关系式 $3\text{S} \sim 3\text{SO}_2 \sim 3\text{I}_2 \sim \text{KIO}_3$,若滴定过程消耗 KIO_3 碱性标准溶液 $V \text{ mL}$,则 $n(\text{KIO}_3) = V \times 10^{-3} \text{ L} \times \frac{20.00 \times 10^{-3} \text{ L} \times 0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{1000 \times 10^{-3} \text{ L}} = 2 \times 10^{-6} V \text{ mol}$,

$n(\text{S}) = 3n(\text{KIO}_3) = 6 \times 10^{-6} V \text{ mol}$,样品中硫的质量分数是 $\frac{6 \times 10^{-6} V \text{ mol} \times 32 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{a \times 10^{-3} \text{ g}} \times 100\% =$

$\frac{19.2V}{a}\%$ 。(4)若装置 D 中瓷舟未加盖,会因燃烧

时产生粉尘从而促进 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,这样就要消耗更多的 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 6e^- 被还原为 I^- ,仍能得到关系式 $3\text{S} \sim 3\text{SO}_2 \sim \text{KIO}_3$,对测定结果无影响。

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,溶液由无色突变为浅蓝色且 30 s 内不变色 $\frac{19.2V}{a}\%$

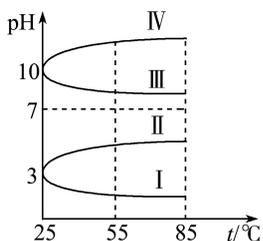
(4)作催化剂 通入 F 的气体温度过高,导致部分 I_2 升华,从而消耗更多的 KIO_3 碱性标准溶液不变

19.(14分) $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$ 常用作食品加工中的食品添加剂,用于焙烤食品; NH_4HSO_4 在分析试剂、医药、电子工业中用途广泛。请回答下列问题:

(1) $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$ 可作净水剂,其原理是_____ (用离子方程式说明)。

(2)相同条件下, $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$ 溶液中的 $c(\text{NH}_4^+)$ _____ (填“等于”“大于”或“小于”) $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_4\text{HSO}_4$ 溶液中的 $c(\text{NH}_4^+)$ 。

(3)浓度均为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的几种电解质溶液的 pH 随温度变化的曲线如图甲所示。



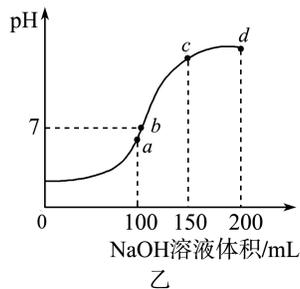
图甲

①其中符合 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$ 溶液的 pH 随温度变化的曲线是_____ (填罗马数字),

导致 $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$ 溶液的 pH 随温度变化的原因是_____。

②25 °C 时, $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$ 溶液中 $2c(\text{SO}_4^{2-}) - c(\text{NH}_4^+) - 3c(\text{Al}^{3+}) =$ _____ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

(4)室温时,向 100 mL $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_4\text{HSO}_4$ 溶液中滴加 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 溶液,溶液 pH 与加入 NaOH 溶液体积的关系曲线如图乙所示。



试分析图中 a、b、c、d 四个点,水的电离程度最大的是_____点。在 b 点,溶液中各离子浓度由大到小的排列顺序是_____。

答案:(1) $\text{Al}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Al}(\text{OH})_3 (\text{胶体}) + 3\text{H}^+$

(2)小于 (3)① I $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$ 水解使溶液呈酸性,升高温度使其水解程度增大,pH 减小

② $10^{-3} - 10^{-11}$ (4) a $c(\text{Na}^+) > c(\text{SO}_4^{2-}) > c(\text{NH}_4^+) > c(\text{OH}^-) = c(\text{H}^+)$

单元概览

学习导航

化学反应中,化学能与其他形式的能量可以相互转化并遵循能量守恒定律。原电池和电解池是将化学能与电能相互转化的装置。电化学与能源、材料、环境等领域紧密联系,被广泛地应用于生产、生活的许多方面。

“化学反应与电能”在必修“化学反应与能量”的基础上,主要讨论化学反应与电能的有关问题。本章内容主要涉及一类反应(氧化还原反应)、两种装置(原电池、电解池)和一项转化(一定条件下化学能与电能的相互转化)。

在本章的学习中,我们将会收获以下知识:

1. 现代生活离不开方便实用的化学电源,各种各样的化学电源都是依据原电池的原理制造的。
2. 原电池是把化学能直接转化为电能的装置,电解池则是把电能直接转化为化学能的装置。
3. 电镀是一种利用电解原理在某些金属表面镀上一薄层其他金属或合金的加工工艺。将电能转化为化学能在生活、生产中具有重要意义。
4. 利用原电池原理和电解池原理可以防止金属腐蚀。

本章通过对“化学反应与电能”知识的学习,能使同学们对氧化还原反应及化学反应中能量变化的认识更加深刻。

学习目标

1. 能分析、解释原电池的工作原理,并利用相关信息分析常见化学电源的主要工作原理。
2. 能分析、解释电解池的工作原理,并利用相关信息分析典型的电解、电镀和电冶金等实际应用的主要原理。
3. 了解金属发生电化学腐蚀的原理、过程和现象,学会分析、设计和选择合理的金属防护措施。
4. 围绕“化学反应与电能”这一主题,能举例说明化学在开发和利用自然资源、解决能源危机和保护生态环境等方面的重要作用。

核心概念

化学能与电能的直接转化需要在一定装置中进行氧化还原反应才能实现,原电池将化学能转化为电能,电解池将电能转化为化学能,利用电化学原理可以对金属进行防护。

学法指导

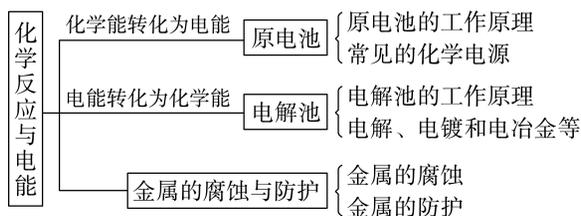
1.理解本质,重应用。通过探究常见化学电源的工作原理,体会原电池反应的本质,并能应用原电池原理解决实际问题。

2.相互对照,巧关联。对照原电池的构造,分析电解池的构造,加强对原电池原理、电解池原理的理解。

3.紧抓本质,分析规律。根据电解原理的本质(即氧化还原反应),结合常见阴离子的还原性、阳离子的氧化性的强弱,分析各种粒子的放电顺序,归纳总结各类盐溶液的电解规律,厘清电解产物及电解质溶液的变化。

4.联系实际,明确责任。通过介绍日常生活、生产中常见金属腐蚀的实例(如铁闸门、轮船船体、桥梁、铁制炊具等的腐蚀),探究其腐蚀的本质,探求改变腐蚀速率的方法,加深对电化学原理的理解,深刻认识绿色化学的重要性,培养社会责任感。

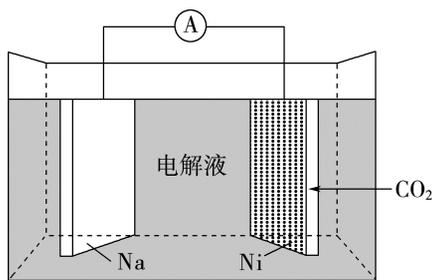
5.将化学知识结构化,有助于我们更好地理解 and 掌握知识。“化学反应与电能”可建构如下知识结构:



单元任务

Na-CO₂ 二次电池

我国科学家研发了一种室温下“可呼吸”的 Na-CO₂ 二次电池。将 NaClO₄ 溶于有机溶剂作为电解液,钠和负载碳纳米管的镍网作为电极材料,电池的总反应为 $3\text{CO}_2 + 4\text{Na} \xrightleftharpoons[\text{充电}]{\text{放电}} 2\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{C}$ 。



请思考以下问题并与同学交流讨论。

1. Na-CO₂ 二次电池放电时,装置属于原电池,原电池的工作原理是什么? 有哪些应用?
2. Na-CO₂ 二次电池充电时,装置属于电解池,电解池的工作原理是什么? 有哪些应用?
3. 如何利用原电池原理和电解池原理采取有效措施防止金属腐蚀?

探 · 究 · 构 · 建

第一节 原电池

第1课时 原电池的工作原理

学习任务目标

- 1.以锌铜原电池为例,从宏观和微观的角度,分析理解原电池的工作原理,能正确判断原电池的正极和负极,会书写其电极反应,培养宏观辨识与微观探析、变化观念与平衡思想的化学核心素养。
- 2.认识化学能与电能的相互转化,建立对电化学过程的系统分析思路,提高对化学本质的认识。

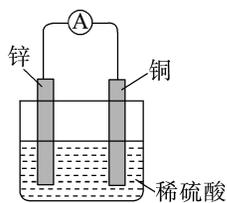
问题式预习

一、原电池的构成

- 1.概念:将化学能转化为电能的装置称为原电池。
- 2.原电池的构成条件:①电极(活动性不同的金属或金属与石墨等);②电解质溶液(或熔融电解质);③形成闭合回路。

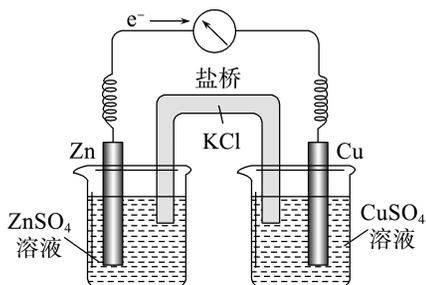
3.锌铜原电池装置如图所示:

缺点:原电池中氧化反应和还原反应并没有完全隔开,如锌与其接触的稀硫酸发生反应,电流会逐渐衰减。



二、原电池的工作原理

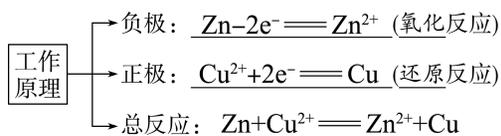
1.“双液”原电池的构成



(1) Zn 和 ZnSO_4 溶液形成负极(填“正极”或“负极”,下同), Cu 和 CuSO_4 溶液形成正极。

(2)中间通过盐桥相连接,形成闭合回路。

2.工作原理



盐桥中的 Cl^- 移向 ZnSO_4 溶液, K^+ 移向 CuSO_4 溶液,使氧化还原反应持续进行,锌铜原电池得以不断地产生电流。

三、原电池的设计

- 1.理论上,任何自发的氧化还原反应都可以设计成原电池。
- 2.外电路:还原性较强的物质在负极上失去电子,氧化性较强的物质在正极上得到电子。
- 3.内电路:将两电极浸入电解质溶液中,阴、阳离子作定向移动。

任务型课堂

任务一 原电池的构成与工作原理

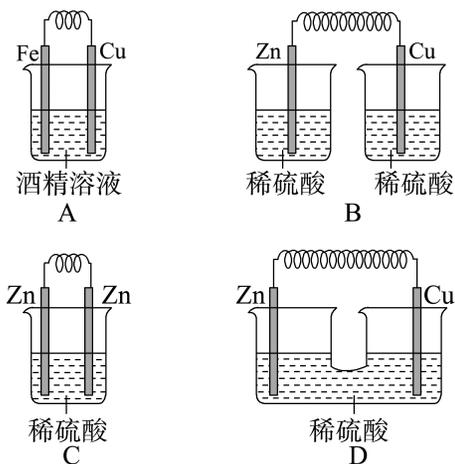
[探究活动]

1789年,意大利生理学家伽法尼在一次解剖青蛙

时,把铜钩钩着的青蛙腿挂在阳台的铁栏杆上,偶然发现蛙腿每次接触铁栏杆就会抽搐一次。经过研究,伽法尼认为这种肌肉收缩作用是“动物电”引起的。

伽法尼的同事——意大利物理学家伏打一开始相信这种解释,还亲自体验了这一过程。他将放在舌尖上的锡箔与一枚银币接触,感觉到满口酸味。由此他猜想:肌肉收缩不一定是由动物电引起的,很可能是受到了电刺激产生的。为了证明自己的猜想,伏打在1792~1796年多次重复了伽法尼的实验,发现只要两种不同的金属接触,中间隔着湿的硬纸、皮革或其他海绵状物品,不管有没有接触蛙腿都会起电。

活动 1 下列装置中,哪些能构成原电池?其他不能构成原电池的原因是什么?



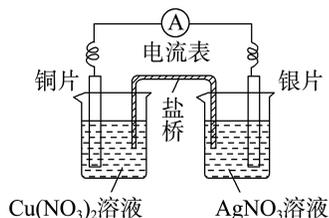
提示:装置 D 能构成原电池;装置 A 不能构成原电池,原因是酒精为非电解质;装置 B 不能构成原电池,原因是没有形成闭合回路;装置 C 不能构成原电池,原因是两个金属电极的活动性相同。

活动 2 铁制品和铜制品与蛙腿接触时,铁制品发生氧化反应还是还原反应?写出发生的电极反应。

提示:铁制品与蛙腿接触时发生氧化反应。电极反应为 $\text{Fe} - 2\text{e}^- = \text{Fe}^{2+}$ 。

[评价活动]

1.有关如图所示原电池(盐桥中吸附有 KNO_3 饱和溶液)的叙述不正确的是 ()

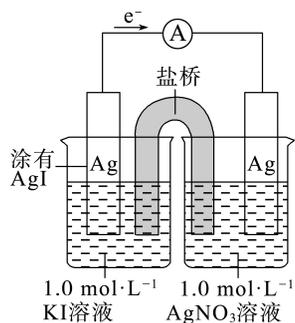


- A. 盐桥中的 K^+ 向铜片移动
 B. 电子沿导线由铜片流向银片
 C. 正极的电极反应是 $\text{Ag}^+ + \text{e}^- = \text{Ag}$
 D. 铜片上发生氧化反应,银片上发生还原反应

A 解析:该原电池中,铜为负极,银为正极,放电时溶液中阳离子向正极移动,即盐桥中 K^+ 向银片移动,A 项错误;该电池放电时电子由负极铜片经导线流向银片,B 项正确;正极电极反应为 $\text{Ag}^+ + \text{e}^- = \text{Ag}$,C 项正确;铜为负极,失电子发生氧化反

应,银为正极,得电子发生还原反应,D 项正确。

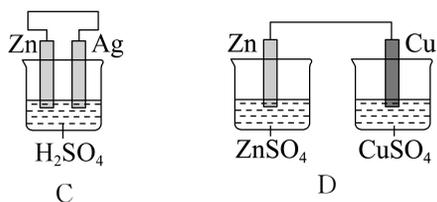
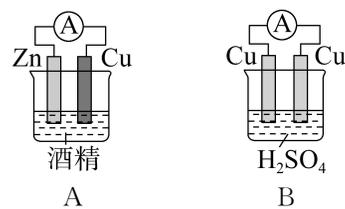
2.某电池的工作原理如图所示。下列说法错误的是 ()



- A. 该装置中左侧电极为负极
 B. 负极的电极反应是 $\text{Ag} + \text{I}^- - \text{e}^- = \text{AgI}$
 C. 电池的总反应是 $\text{Ag}^+ + \text{I}^- = \text{AgI}$
 D. 盐桥(含 KNO_3 溶液的琼脂)中 NO_3^- 从左向右移动
- D 解析:**根据装置电路中电子的移动方向,推断左侧电极为负极,电极反应为 $\text{Ag} + \text{I}^- - \text{e}^- = \text{AgI}$,A、B 正确;该电池中,只有 Ag^+ 和 I^- 反应,总反应是 $\text{Ag}^+ + \text{I}^- = \text{AgI}$,C 正确;左侧电极为负极,右侧电极为正极, NO_3^- 从右向左移动,D 错误。

3.能源是现代社会发展的三大支柱之一,化学在提高能源的利用率和开发新能源中起到了重要的作用。电能是现代社会中应用最广泛的二次能源。

(1)下列装置中能够实现化学能转化为电能的是 _____ (填字母序号)。



- (2)写出所选装置正极的电极反应: _____。
 (3)所选装置中溶液里的阴离子移向 _____ (填电极的化学式)极。
 (4)若所选装置中转移了 0.2 mol 电子,则理论上溶液增加的质量是 _____。

解析:(1)原电池的构成条件:①有两个活泼性不同的电极,②将电极插入电解质溶液中,③两电极间构成闭合回路,④能自发地进行氧化还原反应,C 装置符合构成原电池的条件,故 C 装置正确。

(2)C装置中Ag作正极,正极上氢离子得电子生成氢气,其电极反应为 $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2 \uparrow$, 负极为锌失电子生成锌离子,电极反应为 $\text{Zn} - 2\text{e}^- = \text{Zn}^{2+}$; 总反应为 $2\text{H}^+ + \text{Zn} = \text{Zn}^{2+} + \text{H}_2 \uparrow$ 。

(3)阴离子移向负极(锌)。(4)装置中转移了0.2 mol电子,根据总反应: $2\text{H}^+ + \text{Zn} = \text{Zn}^{2+} + \text{H}_2 \uparrow$, 则理论上溶液质量增重 $0.1 \text{ mol} \times 65 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} - 0.1 \text{ mol} \times 2 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 6.3 \text{ g}$ 。

答案:(1)C (2) $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2 \uparrow$ (3)Zn (4)6.3 g

任务总结

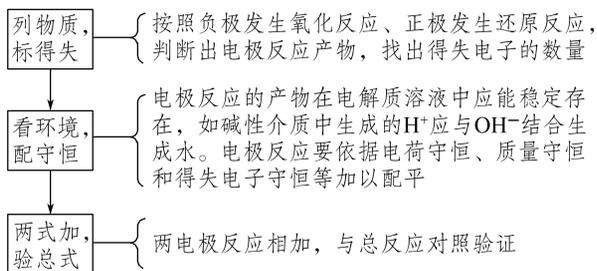
(1)原电池的工作原理

电子流向: 负极 → 外电路 → 正极

离子流向: $\begin{cases} \text{阳离子移向正极} \\ \text{阴离子移向负极} \end{cases}$

反应类型 $\begin{cases} \text{负极: 失去电子, 发生氧化反应} \\ \text{正极: 得到电子, 发生还原反应} \end{cases}$

(2)原电池电极反应的书写



任务二 原电池原理的应用

[探究活动]

某化学兴趣小组探究原电池的正负极与材料活动性关系, 该组甲同学用镁片、铝片和稀硫酸设计成原电池, 发现镁片溶解, 铝片上有气泡冒出。乙同学用镁片、铝片和氢氧化钠溶液设计成原电池时发现镁片上有气泡冒出, 铝片溶解。

活动1 请解释产生这种现象的原因。

提示: 用镁片、铝片和稀硫酸设计成原电池时, 镁片比铝片活泼, 所以作负极。用镁片、铝片和氢氧化钠溶液设计成原电池时, 铝片可以与氢氧化钠溶液反应而镁片不可以, 所以铝片作负极。

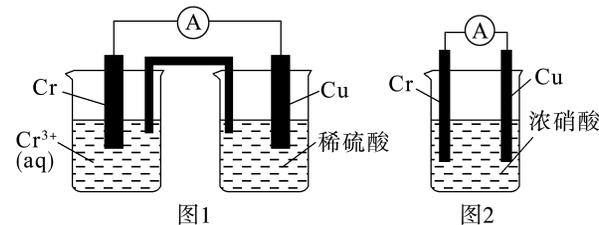
活动2 将铁、铜用导线连接后放入浓硝酸中, 若能组成原电池, 是否是铁作负极、铜作正极?

提示: 铁在浓硝酸中发生钝化, 铜能与浓硝酸反应, 可组成原电池, 但铁作正极、铜作负极。

[评价活动]

1. 在如图所示装置中, 观察到图1装置中Cu电极上

产生大量无色气泡, 而图2装置中Cu电极上无气泡产生, Cr电极上产生大量有色气泡。下列叙述不正确的是 ()



A. 图1装置中Cu电极上的电极反应为 $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2 \uparrow$

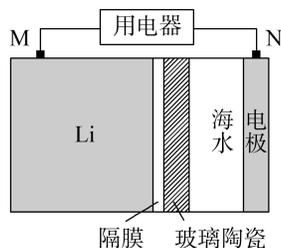
B. 图2装置中Cu电极上的电极反应为 $\text{Cu} - 2\text{e}^- = \text{Cu}^{2+}$

C. 图2装置中Cr电极上的电极反应为 $\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + \text{e}^- = \text{NO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$

D. 两个装置中, 电子均由Cr电极经导线流向Cu电极

D 解析: 图1装置中Cu电极上产生大量的无色气泡, 说明图1装置中Cr为负极, Cu为正极, 正极上析出 H_2 , A正确; 图2装置中Cu电极上无气泡产生, Cr电极上产生大量有色气泡, 则Cu被氧化, 为负极, 电极反应为 $\text{Cu} - 2\text{e}^- = \text{Cu}^{2+}$, 正极上是 HNO_3 被还原生成 NO_2 气体, 电极反应为 $\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + \text{e}^- = \text{NO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$, B、C正确; 图1装置中, 电子由Cr电极经导线流向Cu电极, 图2装置中, 电子由Cu电极经导线流向Cr电极, D错误。

2. 海水电池在海洋能源领域备受关注, 一种锂-海水电池构造示意图如下所示。下列说法错误的是 ()



A. 海水作电解质溶液

B. N极仅发生的电极反应: $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = 2\text{OH}^- + \text{H}_2 \uparrow$

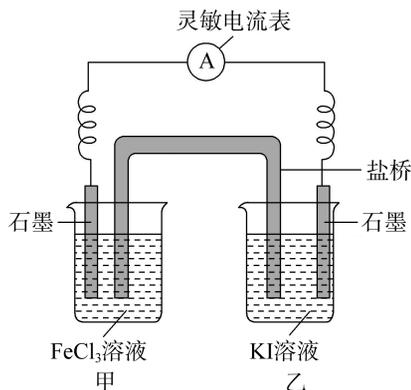
C. 玻璃陶瓷具有传导离子和防水的功能

D. 该锂-海水电池属于一次电池

B 解析: 锂-海水电池的总反应为 $2\text{Li} + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{LiOH} + \text{H}_2 \uparrow$, M极上Li失去电子发生氧化反应, 则M电极为负极, 电极反应为 $\text{Li} - \text{e}^- = \text{Li}^+$, N极为正极, 电极反应为 $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = 2\text{OH}^- +$

$\text{H}_2 \uparrow$,同时氧气也可以在N极得电子,电极反应为 $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- = 4\text{OH}^-$ 。海水中含有丰富的电解质,如氯化钠、氯化镁等,可作为电解质溶液,故A正确;由上述分析可知,N为正极,电极反应为 $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = 2\text{OH}^- + \text{H}_2 \uparrow$ 和 $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- = 4\text{OH}^-$,故B错误;Li为活泼金属,易与水反应,玻璃陶瓷的作用是防止水和Li反应,并能传导离子,故C正确;该电池不可充电,属于一次电池,故D正确。

3.(1)控制适合的条件,将反应 $2\text{Fe}^{3+} + 2\text{I}^- \rightleftharpoons 2\text{Fe}^{2+} + \text{I}_2$ 设计成如图所示的原电池。



请回答下列问题:

①反应开始时,乙中石墨电极上发生_____ (填“氧化”或“还原”)反应,电极反应为_____。甲中石墨电极上发生_____ (填“氧化”或“还原”)反应,电极反应为_____。

②反应达到平衡状态时在甲中加入 FeCl_2 固体,则乙中的石墨作_____ (填“正”或“负”)极,该电极的电极反应为_____。

(2)利用反应 $2\text{Cu} + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{CuSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ 可制备 CuSO_4 ,若将该反应设计为原电池,其正极电极反应为_____。

解析:(1)根据反应 $2\text{Fe}^{3+} + 2\text{I}^- \rightleftharpoons 2\text{Fe}^{2+} + \text{I}_2$ 可

知,原电池负极反应为 $2\text{I}^- - 2\text{e}^- = \text{I}_2$,发生氧化反应;正极反应为 $2\text{Fe}^{3+} + 2\text{e}^- = 2\text{Fe}^{2+}$,发生还原反应。①反应开始时,乙中石墨电极上发生氧化反应;②反应达到平衡时,在甲中加入 FeCl_2 固体,反应 $2\text{Fe}^{3+} + 2\text{I}^- \rightleftharpoons 2\text{Fe}^{2+} + \text{I}_2$ 的平衡向左移动。因此,乙中石墨作正极,电极反应为 $\text{I}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{I}^-$;甲中石墨作负极,电极反应为 $2\text{Fe}^{2+} - 2\text{e}^- = 2\text{Fe}^{3+}$ 。(2)Cu作负极, O_2 在正极上得电子,电极反应为 $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = 2\text{H}_2\text{O}$ 。

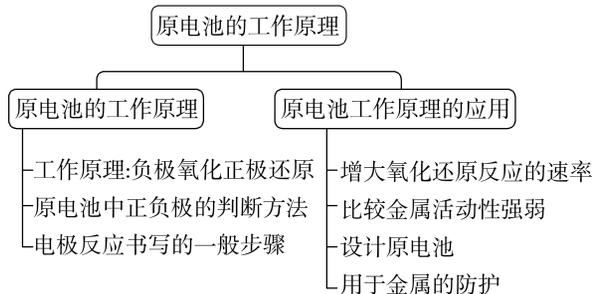
答案:(1)①氧化 $2\text{I}^- - 2\text{e}^- = \text{I}_2$ 还原 $2\text{Fe}^{3+} + 2\text{e}^- = 2\text{Fe}^{2+}$ ②正 $\text{I}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{I}^-$ (2) $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = 2\text{H}_2\text{O}$

任务总结

设计原电池的方法

拆分反应	将氧化还原反应拆分成两个电极反应
选择电极材料	将还原剂(一般为比较活泼的金属)作负极,活动性比负极弱的金属或非金属导体作正极
构成闭合回路	如果两个电极反应分别在两个容器中进行(中间连接盐桥),则两个容器中的电解质溶液应含有与电极材料相同的金属的阳离子
画出装置图	结合要求及反应特点,画出原电池装置图,标出电极材料名称、正负极、电解质溶液等

► 提质归纳

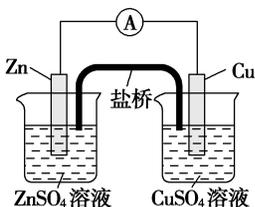


课后素养评价(十六)

A组 学习·理解

知识点1 原电池的工作原理

1.下列关于下图所示原电池的说法正确的是 ()

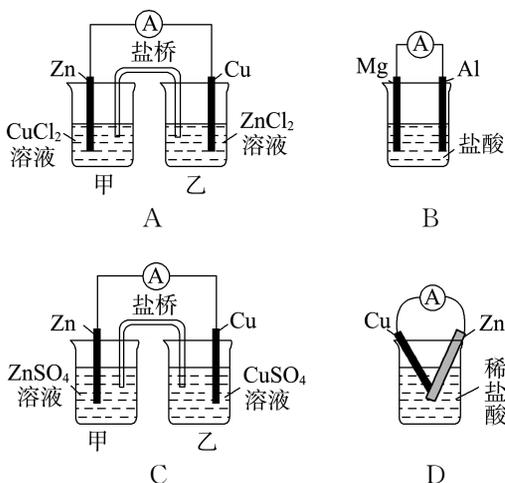


- A.电子从铜电极通过电流表流向锌电极
B.盐桥中的阳离子向 CuSO_4 溶液中迁移
C.锌电极发生还原反应,铜电极发生氧化反应
D.铜电极上发生的电极反应是 $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2 \uparrow$

B 解析:此原电池中锌为负极,铜为正极,原电池中,电子从负极流向正极,A项错误;原电池中,阳离子向正极移动,阴离子向负极移动,B项正确;原

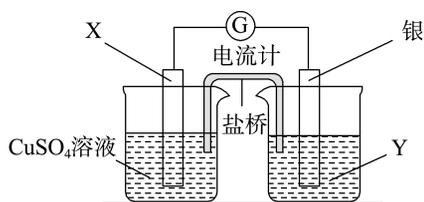
电池中负极失电子,发生氧化反应,正极得电子,发生还原反应,C项错误;铜电极上的电极反应为 $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cu}$,D项错误。

2.下列装置中,电流表指针不能发生偏转的是 ()



A 解析: A装置 Zn 插入 CuCl_2 溶液中,Zn 置换出 Cu,电子不经过导线,没有电流产生,则电流表指针不发生偏转,故 A 符合题意;B 装置可形成原电池,Mg 为负极,Al 为正极,电流表指针发生偏转,故 B 不符合题意;C 装置可形成原电池,Zn 为负极,Cu 为正极,电流表指针发生偏转,故 C 不符合题意;D 装置可形成原电池,Zn 为负极,Cu 为正极,电流表指针发生偏转,故 D 不符合题意。

3.将反应 $\text{Cu}(\text{s}) + 2\text{Ag}^+(\text{aq}) = \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{Ag}(\text{s})$ 设计成如图所示原电池。下列说法正确的是 ()



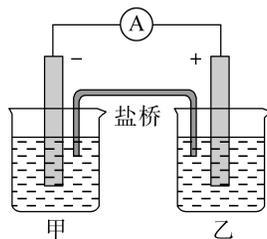
- A. 电极 X 是正极,电极反应为 $\text{Cu} - 2\text{e}^- = \text{Cu}^{2+}$
- B. 银电极的质量逐渐减小,Y 溶液中 $c(\text{Ag}^+)$ 增大
- C. 当 X 电极的质量变化 0.64 g 时,Y 溶液的质量变化为 2.16 g
- D. 外电路中电流由银极流向 X 电极

D 解析: 由电池总反应可知,Cu 被氧化生成 Cu^{2+} ,则电极 X 是铜,为原电池的负极,电极反应为 $\text{Cu} - 2\text{e}^- = \text{Cu}^{2+}$,A 错误;银电极是正极,电极反应为 $2\text{Ag}^+ + 2\text{e}^- = 2\text{Ag}$,故 Y 溶液中 $c(\text{Ag}^+)$ 减小,银电极的质量逐渐增大,B 错误;X 电极的质量变化 0.64 g 时,消耗 0.01 mol Cu,电路中通过

0.02 mol 电子,则银电极上析出 0.02 mol Ag,同时盐桥中有 0.02 mol K^+ 移向 Y 溶液,故 Y 溶液的质量变化为 $0.02 \text{ mol} \times 108 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} - 0.02 \text{ mol} \times 39 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 1.38 \text{ g}$,C 错误;外电路中,电流由正极流向负极,则电流由银极流向 X 电极,D 正确。

知识点 2 原电池原理的应用

4.将镉(Cd)浸在氯化钴(CoCl_2)溶液中,发生反应的离子方程式为 $\text{Co}^{2+}(\text{aq}) + \text{Cd}(\text{s}) = \text{Co}(\text{s}) + \text{Cd}^{2+}(\text{aq})$ (aq 表示溶液),将该反应设计为如图所示的原电池。下列说法错误的是 ()



- A. Cd 作负极
- B. 原电池工作时,电子从负极沿导线流向正极
- C. 盐桥中的阳离子向负极区(甲池)移动
- D. 甲池中盛放的是 CdCl_2 溶液,乙池中盛放的是 CoCl_2 溶液

C 解析: 通常原电池中较活泼的金属作负极,失去电子,发生氧化反应,根据反应 $\text{Co}^{2+}(\text{aq}) + \text{Cd}(\text{s}) = \text{Co}(\text{s}) + \text{Cd}^{2+}(\text{aq})$ 可知,Cd 作负极,A 正确;原电池工作时,电子从负极沿导线流向正极,B 正确;原电池中,溶液中的阳离子向正极移动,则盐桥中的阳离子向正极区(乙池)移动,C 错误;甲池中电极是负极,乙池中电极是正极,所以甲池中盛放的是 CdCl_2 溶液,乙池中盛放的是 CoCl_2 溶液,D 正确。

5.用 A、B、C、D 四块金属片,进行如下实验:

- ① A、B 用导线相连后,同时浸入稀硫酸中,A 极为负极;
- ② C、D 用导线相连后,同时浸入稀硫酸中,电流由 D→导线→C;
- ③ A、C 相连后,同时浸入稀硫酸中,C 极产生大量气泡;
- ④ B、D 相连后,同时浸入稀硫酸中,D 极发生氧化反应。

据此判断四种金属的活动性顺序是 ()
A. $\text{A} > \text{C} > \text{D} > \text{B}$ B. $\text{A} > \text{B} > \text{C} > \text{D}$

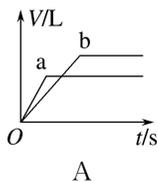
C.C>A>B>D D.B>D>C>A

A 解析:根据①,可确定活动性:A>B;根据②,可确定活动性:C>D;根据③,可确定活动性:A>C;

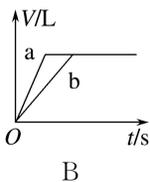
根据④,可确定活动性:D>B,因此活动性:A>C>D>B。

B组 应用·实践

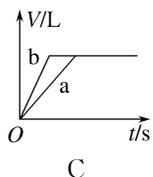
6. a、b 两个烧杯中均盛有 100 mL 等浓度的稀硫酸,将足量的两份锌粉分别加入两个烧杯中,同时向 a 烧杯中加入少量 CuSO_4 溶液。下列产生氢气的体积(V)与时间(t)的关系正确的是 ()



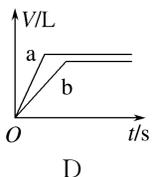
A



B



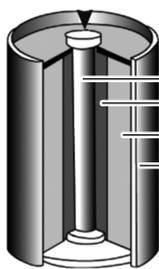
C



D

B 解析: H_2SO_4 的物质的量相等、锌粉过量,生成的 H_2 的量由 H_2SO_4 的物质的量决定,因此两种情况产生 H_2 的体积相等,则 A、D 错误。a 中部分 Zn 与 CuSO_4 发生反应置换出 Cu 并形成原电池,反应速率增大,产生等量 H_2 所用时间短,因此 B 正确。

7. (2024·北京卷)酸性锌锰干电池的构造示意图如下。关于该电池及其工作原理,下列说法正确的是 ()



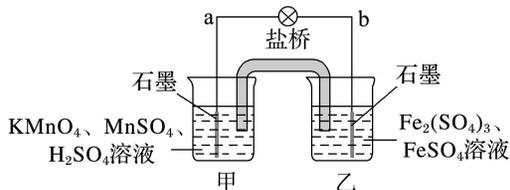
石墨电极
二氧化锰和炭黑
氯化铵和氯化锌
锌筒

- A. 石墨作电池的负极材料
B. 电池工作时, NH_4^+ 向负极方向移动
C. MnO_2 发生氧化反应

D. 锌筒发生的电极反应为 $\text{Zn} - 2\text{e}^- = \text{Zn}^{2+}$

D 解析:酸性锌锰干电池中锌筒为负极,石墨电极为正极,故 A 错误;原电池工作时,阳离子向正极(石墨电极)方向移动,故 B 错误; MnO_2 发生得电子的还原反应,故 C 错误;锌筒为负极,负极发生失电子的氧化反应: $\text{Zn} - 2\text{e}^- = \text{Zn}^{2+}$,故 D 正确。

8. 某合作学习小组的同学利用下列氧化还原反应设计原电池: $2\text{KMnO}_4 + 10\text{FeSO}_4 + 8\text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{MnSO}_4 + 5\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$,盐桥中装有饱和 K_2SO_4 溶液。下列叙述正确的是 ()



- A. 甲烧杯中溶液的 pH 逐渐减小
B. 乙烧杯中发生还原反应
C. 外电路的电流方向是从 a 到 b
D. 电池工作时,盐桥中的 SO_4^{2-} 移向甲烧杯

C 解析:甲烧杯中发生的电极反应为 $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$, H^+ 浓度减小,导致溶液的 pH 增大,A 项错误;甲烧杯中发生还原反应,Mn 元素的化合价降低,电极反应为 $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$,乙烧杯中 Fe^{2+} 失去电子发生氧化反应: $\text{Fe}^{2+} - \text{e}^- = \text{Fe}^{3+}$,B 项错误;由上述分析可知,a 为正极,b 为负极,则电流方向为从 a 到 b,C 项正确;阴离子向负极移动,则盐桥中的 SO_4^{2-} 移向乙烧杯,D 项错误。

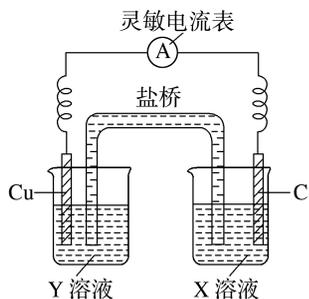
9. 原电池的电极反应不仅与电极材料的性质有关,也与电解质溶液有关。下列说法错误的是 ()

- A. 由 Fe、Cu、 FeCl_3 溶液组成的原电池,负极反应为 $\text{Cu} - 2\text{e}^- = \text{Cu}^{2+}$
B. 由金属 Al、Cu 和稀硫酸组成的原电池,负极反应为 $\text{Al} - 3\text{e}^- = \text{Al}^{3+}$
C. 由 Al、Mg、NaOH 溶液组成的原电池,负极反应为 $\text{Al} + 4\text{OH}^- - 3\text{e}^- = [\text{Al}(\text{OH})_4]^-$
D. 由金属 Al、Cu 和浓硝酸组成的原电池,负极反应为 $\text{Cu} - 2\text{e}^- = \text{Cu}^{2+}$

A 解析:Fe 比 Cu 活泼,Fe 为负极,负极反应为 $\text{Fe} - 2\text{e}^- = \text{Fe}^{2+}$,故 A 错误;Al 比 Cu 活泼,Al 为负极,负极反应为 $\text{Al} - 3\text{e}^- = \text{Al}^{3+}$,故 B 正确;虽然 Mg 比 Al 活泼,但 Mg 不与 NaOH 溶液反应,因此 Al 为负极,负极反应为 $\text{Al} + 4\text{OH}^- - 3\text{e}^- =$

$[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$, 故 C 正确; Al 与浓硝酸发生钝化反应, 则 Cu 为负极, 负极反应为 $\text{Cu} - 2\text{e}^- = \text{Cu}^{2+}$, 故 D 正确。

10. (1) 利用反应 $\text{Cu} + 2\text{FeCl}_3 = \text{CuCl}_2 + 2\text{FeCl}_2$ 设计成如图所示的原电池, 回答下列问题:



① 写出电极反应:

正极: _____;

负极: _____。

② 图中 X 是 _____, Y 是 _____。

③ 原电池工作时, 盐桥中的 _____ (填“阳”或

“阴”) 离子向 X 溶液方向移动。

(2) 利用反应 $2\text{Cu} + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{CuSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ 可制备 CuSO_4 , 若将该反应设计为原电池, 其正极反应为 _____。

解析: (1) 该原电池中 Cu 为负极, 电极反应为 $\text{Cu} - 2\text{e}^- = \text{Cu}^{2+}$; 石墨为正极, 电极反应为 $2\text{Fe}^{3+} + 2\text{e}^- = 2\text{Fe}^{2+}$ 。X 溶液应为 FeCl_3 溶液, Y 溶液应为 CuCl_2 溶液。原电池工作时, 盐桥中的阳离子向正极移动。(2) Cu 为负极, O_2 在正极上得电子: $\text{O}_2 + 4\text{e}^- + 4\text{H}^+ = 2\text{H}_2\text{O}$ 。

答案: (1) ① $2\text{Fe}^{3+} + 2\text{e}^- = 2\text{Fe}^{2+}$ $\text{Cu} - 2\text{e}^- = \text{Cu}^{2+}$

② FeCl_3 CuCl_2 ③ 阳

(2) $\text{O}_2 + 4\text{e}^- + 4\text{H}^+ = 2\text{H}_2\text{O}$

第 2 课时 化学电源

学习任务目标

1. 知道化学电源的分类方法, 熟悉几种常见化学电源的组成和工作原理。
2. 了解化学电源的广泛应用及废旧电池对环境的危害, 能从物质变化和能量变化角度分析新型电池的研发和利用。

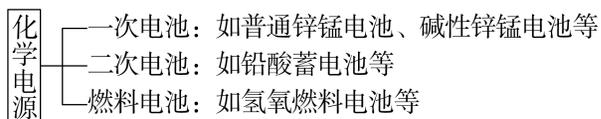
问题式预习

一、化学电源

1. 概念

化学电源是将化学能转化为电能的装置。

2. 分类



3. 判断电池优劣的主要标准

(1) 比能量: 单位质量或单位体积电池所能输出电能的多少。

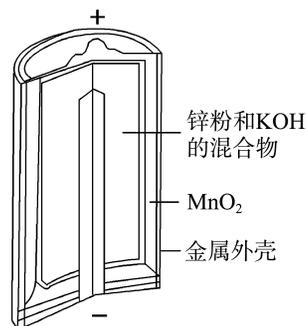
(2) 比功率: 单位质量或单位体积电池所能输出功

率的大小。

(3) 电池可储存时间的长短。

二、常见化学电源

1. 一次电池

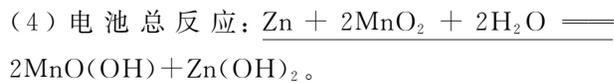


(1) 负极: Zn, 电极反应为 $\text{Zn} + 2\text{OH}^- - 2\text{e}^- = \text{Zn}(\text{OH})_2$ 。

(2) 正极: MnO_2 , 电极反应为 $\text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^-$

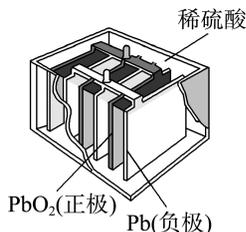


(3) 电解质: KOH。

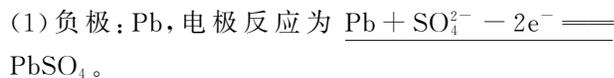


(5) 优点: 碱性锌锰电池比普通锌锰电池性能好, 它的比能量和可储存时间均有所提高。

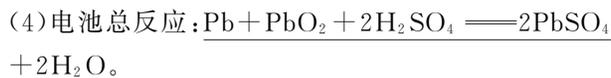
2. 二次电池



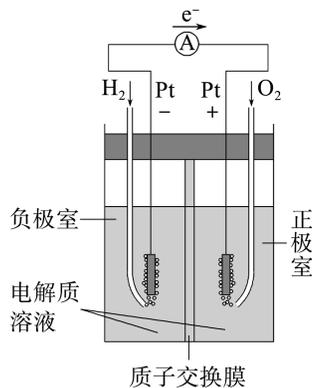
放电时:



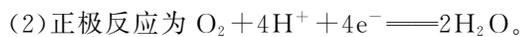
(3) 电解质溶液: 稀硫酸。



3. 燃料电池



放电时:



(3) 电解质溶液: 稀硫酸。



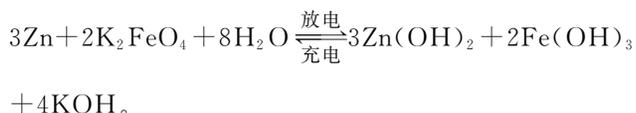
任务型课堂

任务一 二次电池的充放电分析

[探究活动]

高铁电池以其绿色环保、放电电压稳定、高比容量等诱人的优势成为电池领域研究新热点, 具有广泛的应用前景。

高铁电池是一种可充电电池, 电池的总反应为



活动 1 写出该电池放电时的负极反应。

提示: 放电时负极反应为 $\text{Zn} + 2\text{OH}^- - 2\text{e}^- \text{—} \text{Zn(OH)}_2$ 。

活动 2 根据该电池的总反应分析电池工作时, 正极附近溶液的 pH 怎样变化?

提示: 放电时正极附近生成 OH^- , 碱性增强, pH 变大。

活动 3 该电池充电时, 应该怎样连接电极?

提示: 充电时该电池的正极接外接电源正极, 负极接外接电源负极。

[评价活动]

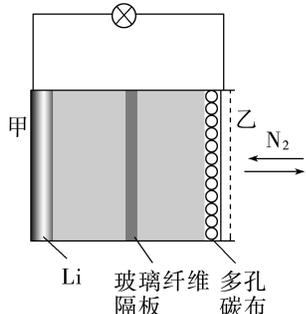
1. 一种蓄电池在充电和放电时发生的反应为 $\text{Fe} + \text{NiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \xrightleftharpoons[\text{充电}]{\text{放电}} \text{Fe(OH)}_2 + \text{Ni(OH)}_2$, 下列对该

蓄电池的推断错误的是 ()

- ① 放电时, Fe 参与负极反应, NiO_2 参与正极反应
 - ② 放电时, 电解质溶液中的阴离子向正极移动
 - ③ 放电时, 负极上的电极反应为 $\text{Fe} + 2\text{H}_2\text{O} - 2\text{e}^- \text{—} \text{Fe(OH)}_2 + 2\text{H}^+$
 - ④ 该蓄电池的电极必须浸入某种碱性电解质溶液中
- A. ①② B. ②③
C. ①③ D. ③④

B 解析: ① Fe 元素化合价由 0 价变为 +2 价, Ni 元素化合价由 +4 价变为 +2 价, 则 Fe 参与负极反应, NiO_2 参与正极反应, 正确; ② 放电时, 电解质溶液中的阴离子向负极移动, 阳离子向正极移动, 错误; ③ 放电时, 负极上失电子发生氧化反应, 电极反应为 $\text{Fe} + 2\text{OH}^- - 2\text{e}^- \text{—} \text{Fe(OH)}_2$, 错误; ④ 由总反应可知此电池为碱性电池, 反应中不能出现 H^+ , 只能浸在碱性电解质溶液中, 正确。

2.某科研团队研究出了一款独特的锂-氮(Li-N)电池,电解质溶液为可传导Li⁺的有机溶液,其工作原理如图所示。该电池可实现N₂的循环,并对外提供电能。充电时发生的反应为2Li₃N $\xrightarrow{\text{充电}}$ N₂↑+6Li。下列说法不正确的是 ()



- A. 锂-氮电池为绿色固氮提供了一种可能的途径
- B. 放电时, Li 被 N₂ 氧化
- C. 放电时, 乙电极发生的反应为 N₂+6e⁻ $\xrightarrow{\text{放电}}$ 2N³⁻
- D. 理论上该电池每完成一个充、放电周期, 电池的总质量不会发生改变

C 解析: 锂-氮电池放电时消耗 N₂, 充电时释放 N₂, 实现了 N₂ 的循环, 为绿色固氮提供了一种可能的途径, A 正确; 锂-氮(Li-N) 电池充电时发生的反应为 2Li₃N $\xrightarrow{\text{充电}}$ N₂↑+6Li, 则放电时发生反应 N₂+6Li $\xrightarrow{\text{放电}}$ 2Li₃N, Li 为负极, 被 N₂ 氧化为 Li₃N, 乙为正极, 电极反应为 6Li⁺+N₂+6e⁻ $\xrightarrow{\text{放电}}$ 2Li₃N, B 正确, C 错误; 根据电池充电、放电时发生的反应可知, 理论上该电池每完成一个充、放电周期, 电池的总质量不会发生改变, D 正确。

任务总结

二次电池的充放电分析

- (1) 充电时电极的连接: 充电的目的是使电池恢复其供电能力, 因此负极应与电源的负极相连以获得电子, 可简记为负接负后作阴极, 正接正后作阳极。
- (2) 工作时的电极反应: 同一电极上的电极反应, 在充电与放电时, 形式上恰好是相反的; 同一电极周围的溶液, 充电与放电时 pH 的变化趋势也恰好相反。

任务二 燃料电池电极反应的书写方法

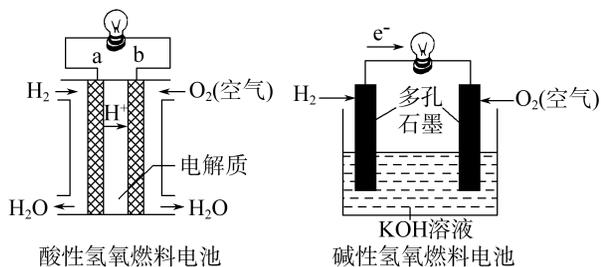
[探究活动]

活动 1 燃料电池的正、负两极必须是两种活动性不

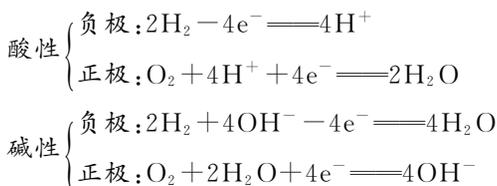
同的金属或一种金属与一种导电的非金属吗?

提示: 不一定, 如氢氧燃料电池的正、负极均为 Pt。

活动 2 如图是不同介质的氢氧燃料电池, 它们的电极反应是否相同?



提示: 在不同的介质中, 电极反应不同。

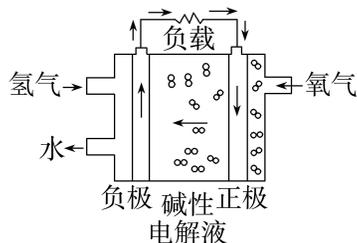


活动 3 上述酸性燃料电池中, 若将 H₂ 换成 CH₃OH, 正极和负极反应是否变化?

提示: 在酸性环境下 CH₃OH 作为负极反应物, 电极反应为 CH₃OH+H₂O-6e⁻ $\xrightarrow{\text{放电}}$ CO₂+6H⁺; 正极 O₂ 得电子, 电极反应为 O₂+4H⁺+4e⁻ $\xrightarrow{\text{放电}}$ 2H₂O。

[评价活动]

1. 下列有关氢氧燃料电池的说法不正确的是 ()

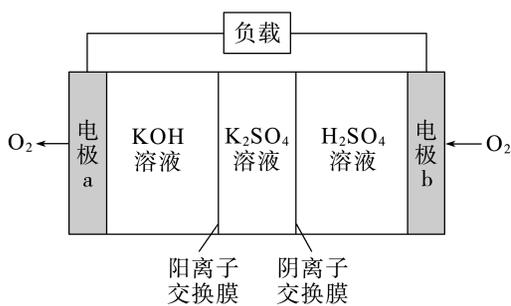


- A. 通入氢气的电极发生氧化反应
- B. 碱性电解液中阳离子向通入氢气的方向移动
- C. 正极的电极反应为 O₂+2H₂O+4e⁻ $\xrightarrow{\text{放电}}$ 4OH⁻
- D. 放电过程中碱性电解液的 OH⁻ 的物质的量不变

B 解析: A 项, 该电池工作时化学能转化为电能, 通入氢气的一极为电池的负极, 发生氧化反应, 正确; B 项, 阳离子向正极移动即向通入氧气的一极移动, 错误; C 项, 通入氧气的一极为原电池的正极, 电极反应为 O₂+2H₂O+4e⁻ $\xrightarrow{\text{放电}}$ 4OH⁻, 正确; D 项, 由图可知, 氢氧燃料电池放电过程中, 总反应为氢气和氧气反应生成水, 则碱性电解液中氢氧根的物质 的量不变, 正确。

2. 科学家研发了一种绿色环保“全氧电池”, 有望减少

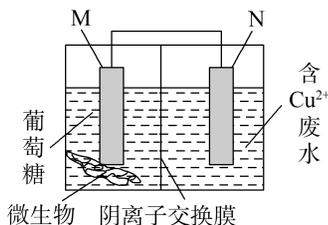
废旧电池产生的污染,其工作原理如图所示。下列说法正确的是 ()



- A. K^+ 向电极 a 移动
 B. 电极 b 的电极反应为 $O_2 + 2H_2O + 4e^- = 4OH^-$
 C. 理论上,当电极 a 释放出 22.4 L O_2 (标准状况下) 时, KOH 溶液的质量减少 32 g
 D. “全氧电池”工作时将酸碱反应的热能转化为电能

D 解析: 电极 a 生成 O_2 , O 的化合价升高, 电极 a 为负极, 电极 b 消耗 O_2 , O 的化合价降低, 电极 b 为正极, K^+ 向电极 b 移动, A 错误; 电极 b 上 O_2 得电子, 溶液呈酸性, 电极反应为 $O_2 + 4H^+ + 4e^- = 2H_2O$, B 错误; 电极 a 的电极反应为 $4OH^- - 4e^- = O_2 \uparrow + 2H_2O$, 理论上, 当电极 a 释放出 22.4 L O_2 (标准状况下) (即 1 mol O_2) 时, 同时有 4 mol K^+ 移向右侧的 K_2SO_4 溶液中, 所以 KOH 溶液减少的质量为 $1 \text{ mol} \times 32 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} + 4 \text{ mol} \times 39 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 188 \text{ g}$, C 错误; “全氧电池”工作时的总反应为 $H^+ + OH^- = H_2O$, 可将酸碱反应的热能转化为电能, D 正确。

3. 微生物燃料电池 (MFC) 以厌氧微生物催化氧化有机物 (如葡萄糖), 同时处理含 Cu^{2+} 废水, 装置如图所示, 下列说法正确的是 ()



- A. N 极发生氧化反应

- B. 温度越高, 反应速率越大, 电池工作效率越高
 C. 原电池中电子的移动方向是 $M \rightarrow$ 导线 $\rightarrow N \rightarrow$ 电解质溶液 $\rightarrow M$, 阴离子移向 M 极

D. N 极的电极反应: $Cu^{2+} + 2e^- = Cu$

D 解析: A 项, 由题意可知, 厌氧微生物催化氧化葡萄糖, 即葡萄糖发生失电子的氧化反应, 则所在的 M 电极为负极, N 电极为正极, 发生还原反应, 故 A 错误; B 项, 高温环境能使蛋白质凝固变性, 导致电池不能正常工作, 所以该电池不能在高温环境中工作, 故 B 错误; C 项, 原电池工作时, 废水中阴离子移向负极, 电子通过导线由负极流向正极, 不能通过溶液传递, 故 C 错误; D 项, N 电极为原电池的正极, Cu^{2+} 得电子生成 Cu, 电极反应为 $Cu^{2+} + 2e^- = Cu$, 故 D 正确。

任务总结

燃料电池电极反应的书写

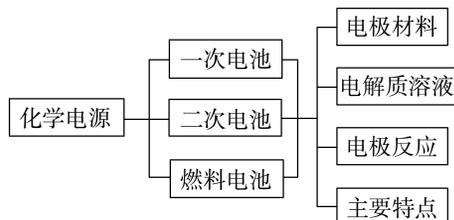
(1) “6”步突破燃料电池负极反应的书写

- ① 依据电解质溶液确定产物。
- ② 配平除“H”“O”元素之外的其他元素。
- ③ 确定得失电子数目。
- ④ 用“ H^+ ” (或 OH^- 或 CO_3^{2-} 或 O^{2-}) 配平电荷。
- ⑤ 补“ H_2O ”配平“H”元素。
- ⑥ 最后用“O”检查是否正确。

(2) 熟记常见燃料电池的正极电极反应

- ① 酸作介质: $O_2 + 4H^+ + 4e^- = 2H_2O$ 。
- ② 碱作介质: $O_2 + 2H_2O + 4e^- = 4OH^-$ 。
- ③ 熔融金属氧化物作介质: $O_2 + 4e^- = 2O^{2-}$ 。
- ④ 熔融碳酸盐作介质: $O_2 + 2CO_2 + 4e^- = 2CO_3^{2-}$ 。

提质归纳



课后素养评价(十七)

A组 学习·理解

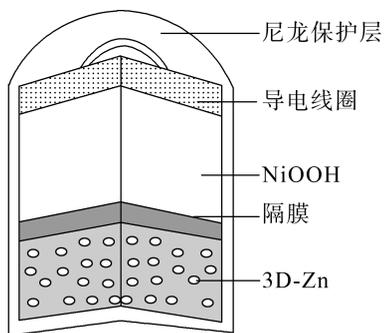
知识点1 一次电池和二次电池

1. 电子表和电子计算器的电源通常用微型银锌电池,其电极分别是 Ag_2O 和 Zn , 电解质溶液为 KOH 溶液, 总反应为 $\text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + \text{Zn} \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{OH})_2 + 2\text{Ag}$ 。下列说法正确的是 ()

- A. Ag_2O 是正极, Zn 是负极
- B. 锌极上发生的电极反应为 $\text{Zn} - 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+}$
- C. 工作时, 电池负极区溶液 pH 增大
- D. 工作时, 电子由 Ag_2O 极经外电路流向 Zn 极

A 解析: 根据总反应可知, 金属锌失去电子发生氧化反应, 为负极, Ag_2O 得到电子发生还原反应, 为正极, A 项正确; 负极 Zn 失去电子生成 Zn^{2+} , 会与溶液中的 OH^- 结合, 因此锌极的电极反应为 $\text{Zn} + 2\text{OH}^- - 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{OH})_2$, B 项错误; 负极区 Zn^{2+} 与 OH^- 结合, 溶液中 OH^- 浓度减小, pH 减小, C 项错误; 该电池工作时, 电子由锌极经外电路流向 Ag_2O 极, D 项错误。

2. 三维多孔海绵状 Zn (3D-Zn) 可以高效沉积 ZnO , 强碱性 3D-Zn-NiOOH 二次电池结构如图所示, 放电时电池反应为 $\text{Zn} + 2\text{NiOOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{ZnO} + 2\text{Ni}(\text{OH})_2$ 。下列说法正确的是 ()



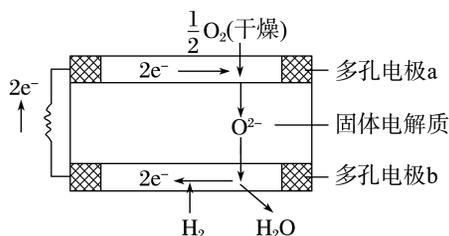
- A. 放电时正极反应为 $\text{NiOOH} + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$
- B. 充电时导电线圈应与外接直流电源的负极相连
- C. 放电时电解质溶液的碱性减弱
- D. 放电时每沉积 0.1 mol ZnO , 有 0.1 mol OH^- 通过隔膜

A 解析: 由图可知, 放电时三维多孔海绵状 Zn 为原电池的负极, 电极反应为 $\text{Zn} + 2\text{OH}^- - 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{ZnO} + \text{H}_2\text{O}$, 导电线圈为正极, 电极反应为 $\text{NiOOH} + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$, A 正确; 充电

时, 导电线圈与外接直流电源的正极相连, B 错误; 由放电时电池反应可知, 强碱性溶液中水的量减少, 则溶液中 $c(\text{OH}^-)$ 增大, 电解质溶液的碱性增强, C 错误; 放电时每沉积 0.1 mol ZnO 转移 0.2 mol e^- , 有 0.2 mol OH^- 通过隔膜, D 错误。

知识点2 燃料电池

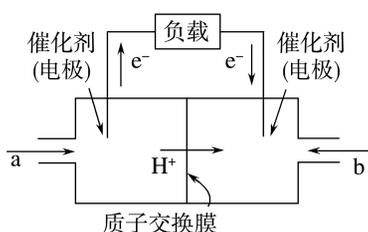
3. 固体氧化物燃料电池是以固体氧化锆-氧化钇为电解质, 这种固体电解质在高温下允许氧离子 (O^{2-}) 在其间通过。该电池的工作原理如图所示, 其中多孔电极 a、b 均不参与电极反应。下列判断正确的是 ()



- A. 多孔电极 a 上有 O_2 参加反应, 为电池的负极
- B. 多孔电极 b 的电极反应为 $\text{H}_2 + \text{O}^{2-} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$
- C. 多孔电极 a 的电极反应为 $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 4\text{OH}^-$
- D. 该电池的总反应为 $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$

D 解析: 多孔电极 b 上通入 H_2 , 电子从多孔电极 b 流向多孔电极 a, 所以多孔电极 b 为负极, H_2 在该极发生氧化反应; 多孔电极 a 为正极, O_2 在该极发生还原反应, A 错误; 负极的电极反应为 $\text{H}_2 + \text{O}^{2-} - 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$, B 错误; 正极的电极反应为 $\text{O}_2 + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{O}^{2-}$, C 错误; 电池总反应为 $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$, D 正确。

4. 甲醇燃料电池的结构示意图如图所示, 甲醇在催化剂作用下提供质子 (H^+) 和电子, 电子经外电路、质子经内电路到达另一极与氧气反应, 电池总反应为 $2\text{CH}_3\text{OH} + 3\text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ 。下列说法不正确的是 ()



(提示:质子交换膜只允许 H^+ 通过)

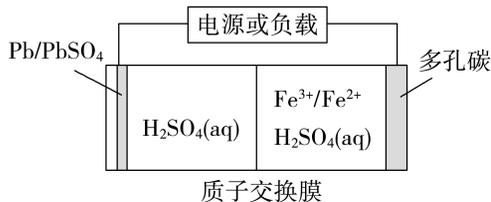
- A. 左电极为电池的负极, a 处通入的物质是甲醇
 B. 正极反应为 $O_2 + 2H_2O + 4e^- = 4OH^-$
 C. 负极反应为 $CH_3OH + H_2O - 6e^- = CO_2 \uparrow + 6H^+$
 D. 该电池提供 $1 \text{ mol } e^-$, 消耗氧气 0.25 mol

B 解析: 根据电子流向或 H^+ 的移动方向, 可以判

断 a 处通甲醇, b 处通 O_2 , A 说法正确; 负极反应为 $2CH_3OH + 2H_2O - 12e^- = 2CO_2 \uparrow + 12H^+$, 正极反应为 $3O_2 + 12H^+ + 12e^- = 6H_2O$, B 说法错误, C 说法正确; 当电池提供 1 mol 电子时, 消耗 O_2 为 $1 \times \frac{3}{12} \text{ mol} = 0.25 \text{ mol}$, D 说法正确。

B组 应用·实践

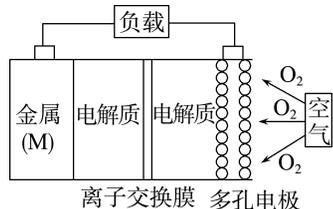
5. (2023·辽宁卷) 某低成本储能电池原理如图所示。下列说法正确的是 ()



- A. 放电时负极质量减小
 B. 储能过程中电能转变为化学能
 C. 放电时右侧 H^+ 通过质子交换膜移向左侧
 D. 充电总反应: $Pb + SO_4^{2-} + 2Fe^{3+} = PbSO_4 + 2Fe^{2+}$

B 解析: 放电时, 负极发生反应 $Pb + SO_4^{2-} - 2e^- = PbSO_4$, 正极发生反应 $Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+}$, 总反应为 $Pb + SO_4^{2-} + 2Fe^{3+} = PbSO_4 + 2Fe^{2+}$ 。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; 可充电电池的充电过程与放电过程相反, 充电过程的总反应为 $PbSO_4 + 2Fe^{2+} = Pb + SO_4^{2-} + 2Fe^{3+}$, D 错误。

6. 金属(M)-空气电池(如图所示)具有原料易得、能量密度高等优点, 有望成为新能源汽车和移动设备的电源。该类电池放电的总反应为 $4M + nO_2 + 2nH_2O = 4M(OH)_n$ 。下列说法不正确的是(电池的“理论比能量”指单位质量的电极材料理论上能释放出的最大电能) ()

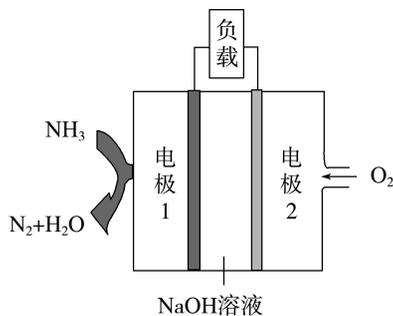


- A. 比较 Mg、Al、Zn 三种金属-空气电池, Al-空气电池的理论比能量最高

- B. 为防止负极区沉积 $Mg(OH)_2$, 宜采用中性电解质及阳离子交换膜
 C. 电池放电过程的正极反应: $O_2 + 4H^+ + 4e^- = 2H_2O$
 D. 多孔电极可增大电极与电解质溶液的接触面积, 有利于氧气扩散至电极表面

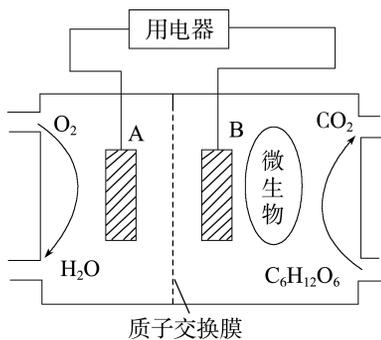
C 解析: 提供 1 mol 电子时, 消耗 Mg、Al、Zn 的质量分别为 12 g 、 9 g 和 32.5 g , 则 Al-空气电池的理论比能量最高, A 正确; Mg^{2+} 与 OH^- 反应生成 $Mg(OH)_2$ 沉淀, 故为防止负极区沉积 $Mg(OH)_2$, 宜采用中性电解质及阳离子交换膜, 阻止 OH^- 移向负极, B 正确; 多孔电极是正极, 空气中 O_2 通入正极发生还原反应, 电极反应为 $O_2 + 2H_2O + 4e^- = 4OH^-$, C 错误; 多孔电极的表面积大, 可增大电极与电解质溶液的接触面积, 有利于氧气扩散至电极表面, D 正确。

7. (1) 某公司设计的曾用于驱动潜艇的液氨-液氧燃料电池示意图如下图所示。下列有关说法正确的是 _____ (填字母序号)。



- a. 电池工作时, Na^+ 向负极移动
 b. 电子由电极 2 经外电路流向电极 1
 c. 电池总反应为 $4NH_3 + 3O_2 = 2N_2 + 6H_2O$
 d. 电极 2 发生的电极反应为 $O_2 + 4H^+ + 4e^- = 2H_2O$

(2) 以葡萄糖为燃料的微生物燃料电池的结构示意图如图所示。



①B为微生物燃料电池的_____极,其电极反应为_____。

②电池工作时,每消耗1 mol 氧气,理论上生成标准状况下CO₂_____L。

③该电池_____ (填“能”或“不能”)在高温下工作。

解析:(1)电池工作时,Na⁺向正极移动,a错误;电极1上氨失去电子被氧化,是负极,电极2是正极,

故电子由电极1沿着导线流向电极2,b错误;该燃料电池的总反应是氨被氧气氧化的反应,故电池总反应为 $4\text{NH}_3 + 3\text{O}_2 = 2\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$,c正确;电极2上氧气得电子被还原,产生氢氧根离子,发生的电极反应为 $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- = 4\text{OH}^-$,d错误。
(2)①B上葡萄糖被氧化生成二氧化碳,故B为微生物燃料电池的负极,其电极反应为 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 6\text{H}_2\text{O} - 24\text{e}^- = 6\text{CO}_2 \uparrow + 24\text{H}^+$ 。②电池总反应为 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 6\text{O}_2 = 6\text{H}_2\text{O} + 6\text{CO}_2 \uparrow$,由总反应知,在电池反应中每消耗1 mol 氧气,理论上生成1 mol 二氧化碳,标准状况下为22.4 L。③高温下微生物失去生理活性,故该电池不能在高温下工作。

答案:(1)c (2)①负 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 6\text{H}_2\text{O} - 24\text{e}^- = 6\text{CO}_2 \uparrow + 24\text{H}^+$ ②22.4 ③不能

第二节 电解池

第1课时 电解原理

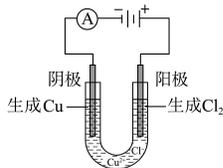
学习任务目标

- 1.了解电解池的工作原理和构成条件,认识电解在实现物质转化和储存能量中的具体应用。
- 2.能分析、解释电解池的工作原理,能设计简单的电解池。
- 3.认识化学能与电能之间的相互转化,能量的转化遵循能量守恒定律。

问题式预习

一、电解CuCl₂溶液

1.实验探究



实验现象	实验结论
与直流电源负极相连的石墨棒上逐渐覆盖一层红色物质	析出了单质铜
与直流电源正极相连的石墨棒上有刺激性气味的气体产生,湿润的碘化钾淀粉试纸变成蓝色	产生了氯气

2.原理探究

(1)在水溶液中,CuCl₂电离生成了Cu²⁺和Cl⁻:

$\text{CuCl}_2 = \text{Cu}^{2+} + 2\text{Cl}^-$ (填电离方程式);通电前,Cu²⁺和Cl⁻在溶液中作自由运动。

(2)通电时,在电场的作用下,自由运动的离子改作定向运动,即阴离子(Cl⁻)向阳极(与直流电源的正极相连)迁移,阳离子(Cu²⁺)向阴极(与直流电源的负极相连)迁移。

(3)阳极电极反应是 $2\text{Cl}^- - 2\text{e}^- = \text{Cl}_2 \uparrow$,阴极电极反应是 $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cu}$,总反应是 $\text{Cu}^{2+} + 2\text{Cl}^- \xrightarrow{\text{电解}} \text{Cu} + \text{Cl}_2 \uparrow$ 。

(4)结论:电解质溶液的导电过程,就是电解质溶液的电解过程。

二、电解原理

1.电解:使电流通过电解质溶液(或熔融电解质)而在阳极、阴极引起氧化还原反应的过程。

2. 电解池

(1) 定义: 电解池是将电能转化为化学能的装置。

(2) 电解池的构成条件

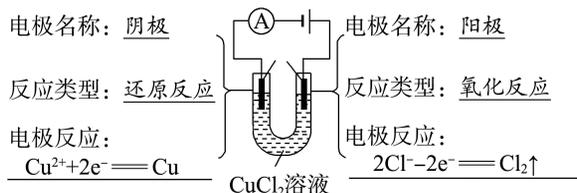
① 有外接直流电源。

② 有与直流电源相连的两个电极。其中与直流电源正极相连的叫阳极, 与直流电源负极相连的叫阴极。

③ 电解质溶液或熔融电解质。

④ 形成闭合回路。

(3) 电极名称及电极反应(以惰性电极电解 CuCl_2 溶液为例)



(4) 电子和离子移动方向

① 电子: 从直流电源负极流向电解池的阴极, 从电解池的阳极流向直流电源的正极。

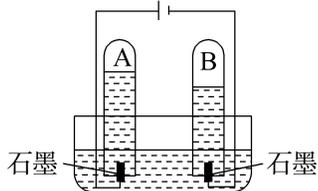
② 离子: 阳离子移向电解池的阴极; 阴离子移向电解池的阳极。

任务型课堂

任务一 电解池中电极及电极产物的判断

[探究活动]

某电解装置如图所示。



活动 1 利用图中装置分别电解 Na_2SO_4 溶液、 NaOH 溶液和稀硫酸能产生装置中的现象吗? 为什么?

提示: 能。因为电解 Na_2SO_4 溶液、 NaOH 溶液、稀硫酸实质上都是电解水。阳极(A 试管内)发生反应: $4\text{OH}^- - 4\text{e}^- = \text{O}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ 或 $2\text{H}_2\text{O} - 4\text{e}^- = \text{O}_2 \uparrow + 4\text{H}^+$; 阴极(B 试管内)发生反应: $4\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- = 2\text{H}_2 \uparrow + 4\text{OH}^-$ 或 $4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = 2\text{H}_2 \uparrow$, A、B 试管内产生气体的体积比均约为 1:2。

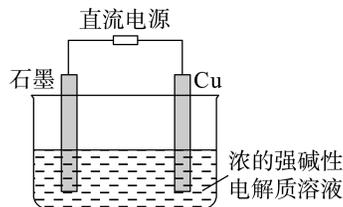
活动 2 利用图中装置分别电解饱和 NaCl 溶液、 NaNO_3 溶液产生的现象相同吗? 为什么?

提示: 不相同。因为电解饱和 NaCl 溶液, 阳极(A 试管内)发生反应: $2\text{Cl}^- - 2\text{e}^- = \text{Cl}_2 \uparrow$, 阴极(B 试管内)发生反应: $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2 \uparrow$, 若不考虑 Cl_2 、 H_2 的溶解, 理论上气体体积相同; 电解 NaNO_3 溶液实质是电解水, 阳极(A 试管内)发生反应: $4\text{OH}^- - 4\text{e}^- = 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \uparrow$, 阴极(B 试管内)发生反应: $4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = 2\text{H}_2 \uparrow$, 两者的体积比为 1:2。

[评价活动]

1. Cu_2O 是一种半导体材料, 一种制取 Cu_2O 的电解池示意图如下所示, 总反应为 $2\text{Cu} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{电解}}$

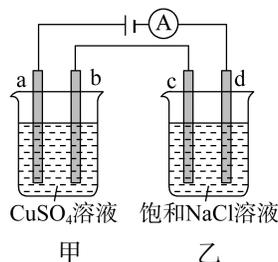
$\text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2 \uparrow$ 。下列说法正确的是 ()



- A. 铜电极产生 H_2
 B. 石墨电极接直流电源的正极
 C. 当有 1 mol 电子转移时, 有 0.5 mol Cu_2O 生成
 D. 铜电极的电极反应为 $2\text{Cu} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{Cu}_2\text{O} + 2\text{H}^+$

C 解析: 由电解总反应知, Cu 失电子作阳极, 连接电源的正极, 石墨作阴极, 连接电源的负极, 在阴极上产生 H_2 , A、B 错误; 根据反应可知, 转移 2 mol 电子时生成 1 mol Cu_2O , 当有 1 mol 电子转移时, 有 0.5 mol Cu_2O 生成, C 正确; 电解质溶液是强碱性的, 故铜电极的电极反应为 $2\text{Cu} + 2\text{OH}^- - 2\text{e}^- = \text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$, D 错误。

2. 如图所示, a、b、c、d 均为石墨电极, 通电进行电解, 下列说法正确的是 ()

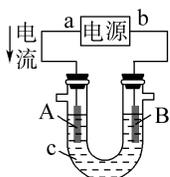


- A. 电路中电子流向: 负极 \rightarrow d \rightarrow c \rightarrow b \rightarrow a \rightarrow 正极
 B. a、c 两极产生气体的物质的量相等
 C. SO_4^{2-} 向 b 电极移动, Cl^- 向 c 电极移动

D.通电后乙烧杯滴入酚酞溶液,d 极附近的溶液会变红

D 解析:电子只能在外电路中移动,故 A 错误;a 极产生 O_2 ,c 极产生 Cl_2 ,根据得失电子守恒 $O_2 \sim 2Cl_2 \sim 4e^-$, O_2 和 Cl_2 的物质的量之比为 1:2,故 B 错误;阴离子向阳极移动,a 和 c 是阳极,所以 SO_4^{2-} 向 a 电极移动, Cl^- 向 c 电极移动,故 C 错误;d 极是阴极,电极反应可表示为 $2H_2O + 2e^- \rightleftharpoons H_2 \uparrow + 2OH^-$,所以滴入酚酞溶液 d 极附近的溶液会变红,故 D 正确。

3.电解原理在化学工业中有广泛的应用。如图所示,一电解池装置 U 形管内装有电解液 c,A、B 是两块电极板,通过导线与直流电源相连。



(1)若 A、B 都是惰性电极,电解质溶液 c 是饱和 NaCl 溶液,实验开始时,同时在 U 形管两边各滴入几滴酚酞溶液,请判断:

①a 电极是 _____ (填“正”或“负”)极,B 电极是 _____ (填“阴”或“阳”)极。

②A 电极上的电极反应为 _____,B 电极上的电极反应为 _____。

③检验 A 电极上产物的方法是 _____。

(2)若图示装置为用惰性电极电解 $CuSO_4$ 溶液的装置,其中阴极上析出 Cu 的质量为 3.2 g,则阳极上产生的气体在标准状况下的体积为 _____;常温下,若将电解后的溶液稀释至 1 L,则溶液的 pH 为 _____。

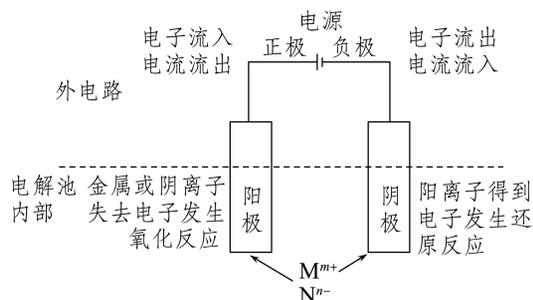
解析:(1)根据电流的方向可知,a 电极为电源的正极,b 电极为电源的负极。A 电极为阳极,发生氧化反应: $2Cl^- - 2e^- \rightleftharpoons Cl_2 \uparrow$,B 电极为阴极,发生还原反应: $2H_2O + 2e^- \rightleftharpoons H_2 \uparrow + 2OH^-$ 。氯气可用湿润的淀粉碘化钾试纸检验。(2)用惰性电极电解 $CuSO_4$ 溶液时,阳极反应为 $2H_2O - 4e^- \rightleftharpoons O_2 \uparrow + 4H^+$,阴极反应为 $Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu$,根据得失电子守恒可知, $n(O_2) = \frac{1}{2}n(Cu) = \frac{1}{2} \times \frac{3.2 \text{ g}}{64 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0.025 \text{ mol}$,即标准状况下 $V(O_2) = 0.025 \text{ mol} \times 22.4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} = 0.56 \text{ L}$;根据反应 $2CuSO_4 + 2H_2O \xrightarrow{\text{电解}} 2Cu + O_2 \uparrow + 2H_2SO_4$ 可知,电解后溶液中 $n(H^+) = 4n(O_2) = 0.1 \text{ mol}$,所以

$c(H^+) = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $pH = 1$ 。

答案:(1)①正 阴 ② $2Cl^- - 2e^- \rightleftharpoons Cl_2 \uparrow$
 $2H_2O + 2e^- \rightleftharpoons H_2 \uparrow + 2OH^-$ ③把湿润的淀粉碘化钾试纸放在 A 电极附近,试纸变蓝,则证明 A 电极上的产物为氯气 (2)0.56 L 1

任务总结

接通电路后,电源、金属导线、阴极和阳极与电解质溶液形成闭合回路(如图所示)。



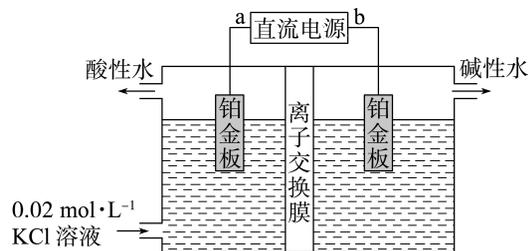
①电流方向:电源正极→金属导线→阳极→电解质溶液→阴极→金属导线→电源负极。

②电子、离子移动方向:在电解质溶液中,阳离子向阴极移动,阴离子向阳极移动;在外电路中,电子由阳极→正极,负极→阴极。

任务二 电极反应的书写与电解规律

[探究活动]

某些无公害免农药果园利用如图所示电解装置,进行果品安全生产,解决了农药残留所造成的生态及健康危害问题。



活动 1 推测 a、b 两极分别是电源的什么极? 分别写出 a、b 所接两电极的电极反应。

提示:由“碱性水”可推知 b 为直流电源的负极,所接铂电极为阴极,电极反应为 $2H_2O + 2e^- \rightleftharpoons H_2 \uparrow + 2OH^-$,a 为直流电源的正极,所接铂电极为阳极,阳极电极反应为 $2Cl^- - 2e^- \rightleftharpoons Cl_2 \uparrow$ 。

活动 2 该装置中“酸性水”是什么物质? 如何达到杀菌效果的?

提示:阳极反应为 $2Cl^- - 2e^- \rightleftharpoons Cl_2 \uparrow$,进一步发生反应: $Cl_2 + H_2O \rightleftharpoons HCl + HClO$,故“酸性水”中含

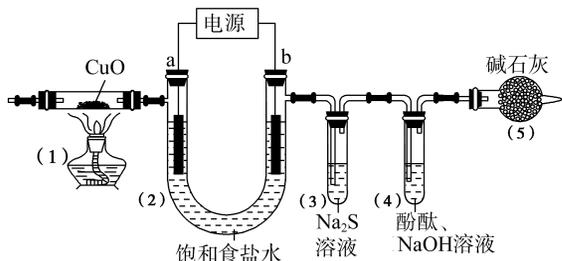
HClO, 具有强氧化性, 能杀菌。

活动 3 离子交换膜为阴离子交换膜吗?

提示: 右侧生成 OH^- , 根据电荷守恒可知 K^+ 穿过离子交换膜移到右侧, 即该离子交换膜为阳离子交换膜。

[评价活动]

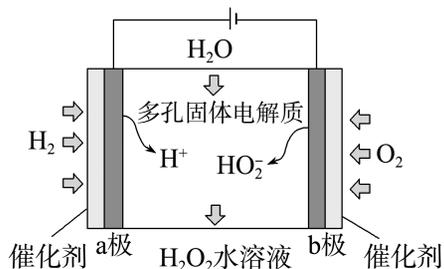
1. 某化学实验小组同学用惰性电极电解饱和食盐水 (含少量 Ca^{2+} 、 Mg^{2+}), 并进行如图所示相关实验, 电解一段时间后, 各部分装置及对应的现象为 (1) 中黑色固体变红; (2) 中电极 a 附近溶液出现浑浊; (3) 中溶液出现浑浊; (4) 中溶液红色褪去。下列对实验现象解释不合理的是 ()



- A. (1) 中红色物质中可能含有少量氧化亚铜
 B. (2) 中电极 a 附近出现浑浊是反应生成的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 所致
 C. (3) 中发生了置换反应
 D. (4) 中红色褪去是因为 NaOH 被消耗, 溶液不再具有强碱性

D 解析: 电解过程中, 电极 a 生成 H_2 , 电极 b 生成 Cl_2 ; (1) 中 CuO 高温下可分解为 Cu_2O 和 O_2 , A 正确; (2) 中电极 a 发生反应 $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2 \uparrow + 2\text{OH}^-$, 生成的 OH^- 与溶液中的 Mg^{2+} 结合生成 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 使溶液浑浊, B 正确; (3) 中发生反应 $\text{Cl}_2 + \text{Na}_2\text{S} \rightleftharpoons 2\text{NaCl} + \text{S} \downarrow$, 该反应为置换反应, C 正确; (4) 中过量的 Cl_2 通入含酚酞的 NaOH 溶液中, 溶液褪色的原因可能是 H^+ 中和了 OH^- , 也可能是 Cl_2 与 H_2O 反应生成了 HClO , D 错误。

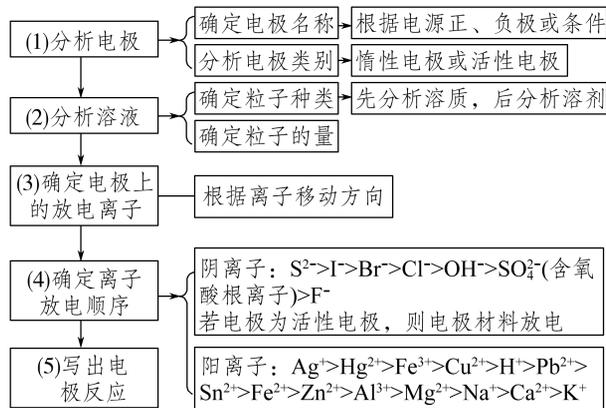
2. 病毒对消毒剂敏感, 75% 酒精、双氧水等均可灭活病毒。科学家报告了一种直接电化合成 H_2O_2 的方法, 装置如图所示。下列叙述不正确的是 ()



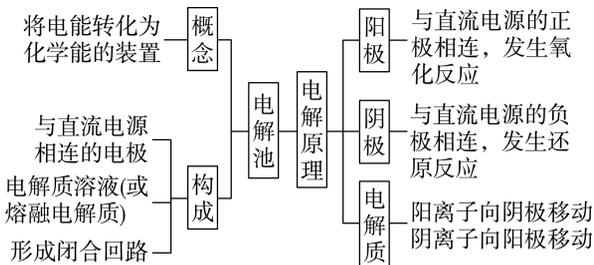
- A. 该装置的工作原理是将化学能转化成电能
 B. b 极发生的电极反应为 $\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{HO}_2^- + \text{OH}^-$
 C. 电池工作时, 内部发生反应: $\text{HO}_2^- + \text{OH}^- + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$
 D. 电路中通过 2 mol 电子, 消耗氧气 22.4 L (标准状况)
- A 解析:** 该装置是电解池, 将电能转化为化学能, A 错误; b 电极为阴极, O_2 得电子生成 HO_2^- , 电极反应为 $\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{HO}_2^- + \text{OH}^-$, B 正确; 装置中阴极生成 HO_2^- 、 OH^- , 阳极生成 H^+ , 所以电池工作时, 内部生成的 HO_2^- 、 OH^- 与 H^+ 反应生成 H_2O_2 和 H_2O , C 正确; b 电极为阴极, 电极反应为 $\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{HO}_2^- + \text{OH}^-$, 电路中通过 2 mol 电子, 消耗 1 mol O_2 , 标准状况下的体积为 22.4 L, D 正确。

任务总结

电解池电极反应的书写步骤



提质归纳



课后素养评价(十八)

A组 学习·理解

知识点1 电解原理

1.若两电极材料均为石墨,电解 AgNO_3 溶液时,下列说法正确的是 ()

- A.两电极的质量均增大
B.两电极均产生气体
C.溶液中 Ag^+ 的浓度增大
D.溶液的酸性增强

D 解析:以石墨为电极材料电解 AgNO_3 溶液时,阴极为电极反应: $4\text{Ag}^+ + 4\text{e}^- = 4\text{Ag}$,生成银单质,电极的质量增大,阳极电极反应: $2\text{H}_2\text{O} - 4\text{e}^- = \text{O}_2 \uparrow + 4\text{H}^+$,无固体生成,电极的质量不变,A、B错误;总反应: $4\text{Ag}^+ + 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{电解}} 4\text{Ag} + \text{O}_2 \uparrow + 4\text{H}^+$,不断消耗 Ag^+ 生成 H^+ ,溶液的酸性增强,C错误,D正确。

2.将一直流电源的正、负极(电极材料为 Pt),用玻璃片分别压在一张用食盐水、碘化钾溶液、淀粉溶液和石蕊溶液浸透的滤纸上,经过一段时间后,两极附近滤纸的颜色变化是 ()

选项	A	B	C	D
阳极	蓝	白	红	蓝
阴极	白	蓝	蓝	蓝

D 解析:阳极上 I^- 放电生成 I_2 ,使淀粉变蓝,阴极上 H^+ 放电后,使溶液中的 $c(\text{H}^+) < c(\text{OH}^-)$,呈碱性,使石蕊溶液显蓝色。

3.等物质的量的 BaCl_2 、 K_2SO_4 和 AgNO_3 溶于水形成混合溶液,用石墨电极电解此溶液,经过一段时间后,阴、阳两极收集到的气体的物质的量之比为 3:2。下列说法正确的是 ()

- A.两极共生成两种气体
B.电解过程中混合溶液的碱性持续增强
C.阴极上 Ag^+ 放电,电极质量增加
D.向电解后的溶液中通入适量的 HCl 可使溶液恢复到电解前的状态

B 解析:等物质的量的 BaCl_2 、 K_2SO_4 和 AgNO_3 溶于水形成混合溶液,发生反应 $\text{SO}_4^{2-} + \text{Ba}^{2+} = \text{BaSO}_4 \downarrow$ 、 $\text{Cl}^- + \text{Ag}^+ = \text{AgCl} \downarrow$,混合后,溶液中溶质为等物质的量的 KCl 、 KNO_3 ,用石墨电极电解此溶液,阳极的电极反应为 $2\text{Cl}^- - 2\text{e}^- = \text{Cl}_2 \uparrow$,然后是 $2\text{H}_2\text{O} - 4\text{e}^- = \text{O}_2 \uparrow + 4\text{H}^+$,阴极的电极反应为 $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{H}_2 \uparrow + 2\text{OH}^-$,一段时间后,阴、阳两极产生的气体的物质的量之比为 3:2,

说明阳极生成 Cl_2 、 O_2 ,阴极生成 H_2 ,共生成 H_2 、 Cl_2 和 O_2 三种气体,A 错误;首先是 KCl 溶液电解生成 KOH 溶液,然后是电解 KOH 溶液(相当于电解水),则 $c(\text{OH}^-)$ 不断增大,溶液的碱性持续增强,B 正确;混合后 Ag^+ 生成 AgCl 沉淀,阴极发生反应 $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{H}_2 \uparrow + 2\text{OH}^-$,电极质量不变,C 错误;向电解后的溶液中通入适量的 HCl 和水才可使溶液恢复到电解前的状态,D 错误。

知识点2 电解规律

4.将含有 KCl 、 CuBr_2 、 Na_2SO_4 三种物质的水溶液用铂电极进行电解,且电解时间足够长。有以下结论:①溶液中几乎没有 Br^- ;②电解质溶液为无色;③最终溶液显碱性;④ K^+ 、 Na^+ 和 SO_4^{2-} 的浓度几乎没有变化。其中正确的是(设 Cl_2 、 Br_2 全部从溶液中逸出) ()

- A.①②③ B.③
C.①④ D.①②③④

A 解析:溶液中存在的阴离子有 Cl^- 、 Br^- 、 SO_4^{2-} 、 OH^- ,阳离子有 K^+ 、 Cu^{2+} 、 Na^+ 、 H^+ 。因用惰性电极电解足够长时间,阴离子首先放电的是 Br^- : $2\text{Br}^- - 2\text{e}^- = \text{Br}_2 \uparrow$,其次是 Cl^- : $2\text{Cl}^- - 2\text{e}^- = \text{Cl}_2 \uparrow$,最后是 OH^- : $4\text{OH}^- - 4\text{e}^- = 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \uparrow$, SO_4^{2-} 在溶液中不放电;阳离子首先放电的是 Cu^{2+} : $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cu}$,其次是 H^+ : $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2 \uparrow$ 。所以先电解 CuBr_2 ,阳极生成 Br_2 ,阴极析出 Cu ,当 CuBr_2 电解完毕时,相当于继续电解 HCl (H^+ 来源于水),当 Cl^- 消耗尽时,则继续电解水。由于 Cu^{2+} 转化为 Cu ,电解液变为无色; Cl^- 放电时,水电离出的 H^+ 放电,使溶液中的 OH^- 浓度增大;由于电解足够长时间,水被消耗, K^+ 、 Na^+ 、 SO_4^{2-} 浓度会增大。

5.用惰性电极进行电解,下列说法正确的是 ()

- A.电解稀硫酸,实质上是电解水,故溶液 pH 变小
B.电解稀 NaOH 溶液,要消耗 OH^- ,故溶液 pH 减小
C.电解 Na_2SO_4 溶液,在阴极和阳极上析出产物的物质的量之比为 1:2
D.电解 CuCl_2 溶液,在阴极和阳极上析出产物的物质的量之比为 1:2

A 解析:电解稀硫酸,其实质是电解水,因溶剂减少, H_2SO_4 浓度将增大,故溶液的 pH 变小,A 项正

确;电解稀 NaOH 溶液,虽然 OH^- 在阳极放电,但同时 H^+ 也在阴极放电,其实质是电解水,溶液中溶质的浓度变大,故溶液的 pH 变大,B 项错误;电解 Na_2SO_4 溶液,其实质是电解水,在阴极和阳极分别析出 H_2 和 O_2 ,二者的物质的量之比为 2:1,C 项错误;电解 CuCl_2 溶液,在阴、阳两极上分别析出 Cu 和 Cl_2 ,二者的物质的量之比为 1:1,D 项错误。

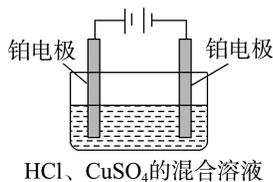
6. 用阳极 X 和阴极 Y 电解 Z 的水溶液,电解一段时间后,再加入 W,能使溶液恢复到电解前的状态。下列符合题意的一组是 ()

选项	X	Y	Z	W
A	C	Fe	NaCl	H_2O
B	Pt	Cu	CuSO_4	CuSO_4 溶液
C	C	C	H_2SO_4	H_2O
D	Ag	Fe	AgNO_3	AgNO_3 晶体

C 解析:A 项,阳极为惰性电极,在阳极是 Cl^- 放电, $2\text{Cl}^- - 2\text{e}^- = \text{Cl}_2 \uparrow$,在阴极是 H^+ 放电, $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2 \uparrow$,通入 $\text{HCl}(\text{g})$ 能使溶液恢复到原状态,不符合题意;B 项,阳极为惰性电极,在阳极是 OH^- 放电, $4\text{OH}^- - 4\text{e}^- = \text{O}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$,在阴极是 Cu^{2+} 放电, $2\text{Cu}^{2+} + 4\text{e}^- = 2\text{Cu}$,加入 $\text{CuO}(\text{s})$ 能使溶液恢复到原状态,不符合题意;C 项,两电极均为惰性电极,在阴极是 H^+ 放电,在阳极是 OH^- 放电,其实质是电解水,加适量水可使溶液恢复到原状态,符合题意;D 项,Ag 为阳极,为活性电极,电极反应为 $\text{Ag} - \text{e}^- = \text{Ag}^+$,阴极反应为 $\text{Ag}^+ + \text{e}^- = \text{Ag}$, AgNO_3 溶液浓度不变,不需加 AgNO_3 晶体恢复到原状态,不符合题意。

B组 应用·实践

7. 现用 Pt 电极电解 1 L 浓度均为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCl 、 CuSO_4 的混合溶液,装置如图所示,下列说法正确的是 ()

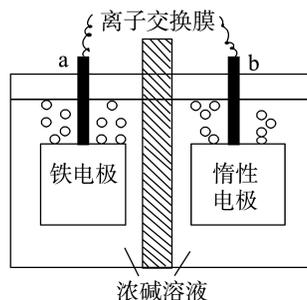


- A. 电解开始时阴极有 H_2 放出
B. 电解开始时阳极上发生反应: $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cu}$
C. 整个电解过程中, SO_4^{2-} 不参与电极反应
D. 当电路中通过电子的量超过 0.1 mol 时,此时阴极放电的离子发生了变化

C 解析:由于氧化性: $\text{Cu}^{2+} > \text{H}^+$,则电解开始阶段阴极上 Cu^{2+} 放电生成 Cu ,不产生 H_2 ,A 错误;铂电极是惰性电极,开始阶段阳极上 Cl^- 放电,电极反应为 $2\text{Cl}^- - 2\text{e}^- = \text{Cl}_2 \uparrow$,B 错误;由于还原性: $\text{Cl}^- > \text{OH}^- (\text{水}) > \text{SO}_4^{2-}$,故整个电解过程中, SO_4^{2-} 不参与电极反应,C 正确;1 L 浓度均为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCl 、 CuSO_4 的混合溶液中,含有 0.1 mol HCl 和 0.1 mol CuSO_4 ,阴极上 Cu^{2+} 优于 H^+ 先放电, 0.1 mol Cu^{2+} 完全放电时,电路中通过 0.2 mol 电子,故电路中通过电子的量超过 0.1 mol 时,此时阴极放电的离子不一定发生变化,D 错误。

8. 高铁酸盐(如 Na_2FeO_4)已经被广泛应用在水处理方面,以铁质材料为阳极,在高浓度强碱溶液中利

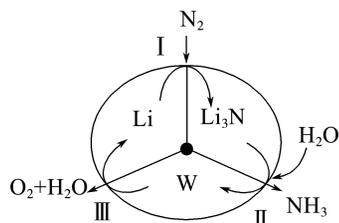
用电解的方式可以制备高铁酸盐,装置如图所示。下列说法不正确的是 ()



- A. a 为阳极,电极反应为 $\text{Fe} + 8\text{OH}^- - 6\text{e}^- = \text{FeO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$
B. 为防止高铁酸根扩散被还原,则离子交换膜为阴离子交换膜
C. 在电解过程中溶液中的阳离子向 b 极移动
D. 铁电极上有少量气体产生的原因可能是发生了反应 $4\text{OH}^- - 4\text{e}^- = \text{O}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$

B 解析:铁电极材料为阳极,在高浓度强碱溶液中利用电解的方式可以制备高铁酸盐,所以铁是阳极,电极反应为 $\text{Fe} + 8\text{OH}^- - 6\text{e}^- = \text{FeO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$,故 A 正确;阳离子交换膜可以阻止 FeO_4^{2-} 进入阴极区域,故 B 错误;在电解过程中溶液中的阳离子向阴极移动,所以阳离子向 b 极移动,故 C 正确;铁电极上发生氧化反应,所以生成的气体可能是氧气,电极反应是 $4\text{OH}^- - 4\text{e}^- = \text{O}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$,故 D 正确。

9. 科研工作者研发了一种 SUNCAT 的系统, 借助锂循环可持续合成氨, 其原理如图所示。下列说法不正确的是 ()



- A. 过程 I 得到的 Li_3N 中 N 元素为 -3 价
 B. 过程 II 生成 W 的反应: $\text{Li}_3\text{N} + 3\text{H}_2\text{O} = 3\text{LiOH} + \text{NH}_3 \uparrow$
 C. 过程 III 中能量转化的形式: 化学能转变为电能
 D. 过程 III 涉及反应: $4\text{OH}^- - 4\text{e}^- = \text{O}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$

C 解析: 根据图示可知, 过程 I 是 N_2 和 Li 反应生成 Li_3N , 化学方程式为 $\text{N}_2 + 6\text{Li} = 2\text{Li}_3\text{N}$; 过程 II 是 Li_3N 和 H_2O 反应生成 LiOH 和 NH_3 , 化学方程式为 $\text{Li}_3\text{N} + 3\text{H}_2\text{O} = 3\text{LiOH} + \text{NH}_3 \uparrow$, 即 W 为 LiOH; 过程 III 是由 LiOH 转变为金属 Li、氧气和水, 故过程 III 是对 LiOH 进行了电解, 阳极上的电极反应为 $4\text{OH}^- - 4\text{e}^- = \text{O}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$, 阴极上 Li^+ 放电: $\text{Li}^+ + \text{e}^- = \text{Li}$ 。金属无负价, 故 Li_3N 中 Li 为 $+1$ 价, 则 N 为 -3 价, A 正确; 过程 II 的化学方程式为 $\text{Li}_3\text{N} + 3\text{H}_2\text{O} = 3\text{LiOH} + \text{NH}_3 \uparrow$, B 正确; 过程 III 为电解 LiOH, 故是将电能转化为化学能, C 错误; 由于过程 III 为电解 LiOH, 故其阳极上的电极反应为 $4\text{OH}^- - 4\text{e}^- = \text{O}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$, D 正确。

10. 按图 1 所示装置进行电解, A、B、C、D 均为铂电极, 回答下列问题。

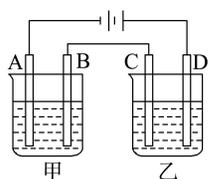


图1

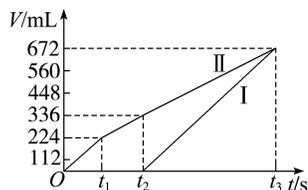


图2

(1) 甲槽电解的是 200 mL 一定浓度的 NaCl 与 CuSO_4 的混合溶液, 理论上两极所得气体的体积随时间变化的关系如图 2 所示 (气体体积已换算成标准状况下的体积, 电解前后溶液的体积变化忽略不计)。

① 原混合溶液中 NaCl 的物质的量浓度为 _____ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, CuSO_4 的物质的量浓度为 _____ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

② t_2 时所得溶液的 $\text{pH} =$ _____。

(2) 乙槽为 200 mL CuSO_4 溶液, 乙槽内电解的总

离子方程式为 _____。

当 C 极析出 0.64 g 物质时, 乙槽溶液中生成的 H_2SO_4 为 _____ mol。电解后, 若使乙槽内的溶液完全复原, 可向乙槽中加入 _____ (填字母序号)。

- A. $\text{Cu}(\text{OH})_2$ B. CuO
 C. CuCO_3 D. $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$

解析: (1) ① A、B、C、D 均为惰性电极 Pt, 甲槽电解 NaCl 和 CuSO_4 的混合液, 阳极上离子放电顺序为 $\text{Cl}^- > \text{OH}^- > \text{SO}_4^{2-}$, 阴极上离子放电顺序为 $\text{Cu}^{2+} > \text{H}^+ > \text{Na}^+$, 开始阶段阴极上析出 Cu, 阳极上产生 Cl_2 , 则图 2 中曲线 I 代表阴极产生气体体积的变化, 曲线 II 代表阳极产生气体体积的变化。阳极上发生的反应依次为 $2\text{Cl}^- - 2\text{e}^- = \text{Cl}_2 \uparrow$ 、 $4\text{OH}^- - 4\text{e}^- = 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \uparrow$, 由曲线 II 可知, Cl^- 放电完全时生成 224 mL Cl_2 , 根据 Cl 原子守恒可知, 溶液中 $c(\text{NaCl}) = \frac{0.01 \text{ mol} \times 2}{0.2 \text{ L}} = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;

阴极上发生的反应依次为 $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cu}$ 、 $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2 \uparrow$, 由曲线 II 可知 Cu^{2+} 放电完全时, 阳极上产生 224 mL Cl_2 和 112 mL O_2 , 则电路中转移电子的物质的量为 $0.01 \text{ mol} \times 2 + 0.005 \text{ mol} \times 4 = 0.04 \text{ mol}$, 据得失电子守恒可知 $n(\text{Cu}^{2+}) = 0.04 \text{ mol} \times \frac{1}{2} = 0.02 \text{ mol}$, 故混合液中

$c(\text{CuSO}_4) = \frac{0.02 \text{ mol}}{0.2 \text{ L}} = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。② $0 \sim t_1$

时间内相当于电解 CuCl_2 , 电解方程式为 $\text{CuCl}_2 \xrightarrow{\text{电解}} \text{Cu} + \text{Cl}_2 \uparrow$, $t_1 \sim t_2$ 时间内相当于电解 CuSO_4 , 而电解 CuSO_4 溶液的离子反应为 $2\text{Cu}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{电解}} 2\text{Cu} + \text{O}_2 \uparrow + 4\text{H}^+$, 则生成 H^+ 的物质的量为 $0.005 \text{ mol} \times 4 = 0.02 \text{ mol}$, 则有 $c(\text{H}^+) = \frac{0.02 \text{ mol}}{0.2 \text{ L}} = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 故溶液的 $\text{pH} = 1$ 。

(2) 电解 CuSO_4 溶液时, Cu^{2+} 在阴极放电, 水电离的 OH^- 在阳极放电, 电解的总离子方程式为 $2\text{Cu}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{电解}} 2\text{Cu} + \text{O}_2 \uparrow + 4\text{H}^+$ 。C 极为阴极, 电极反应为 $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cu}$, 析出 0.64 g Cu (即 0.01 mol) 时, 生成 H_2SO_4 的物质的量也为 0.01 mol。电解 CuSO_4 溶液时, 阴极析出 Cu, 阳极上产生 O_2 , 故可向电解质溶液中加入 CuO 、 CuCO_3 等使电解质溶液完全复原。

答案: (1) ① 0.1 0.1 ② 1 (2) $2\text{Cu}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{电解}} 2\text{Cu} + \text{O}_2 \uparrow + 4\text{H}^+$ 0.01 BC

第2课时 电解原理的应用

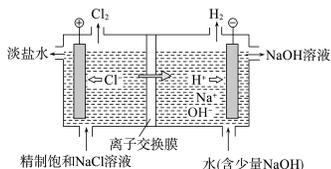
学习任务目标

- 1.能理解电解饱和食盐水、电镀、电解精炼铜、电冶金的原理,会书写电极反应及化学方程式。
- 2.能运用得失电子守恒、关系式、总方程式进行相关计算。
- 3.认识化学能与电能相互转化的实际意义及其重要应用。

问题式预习

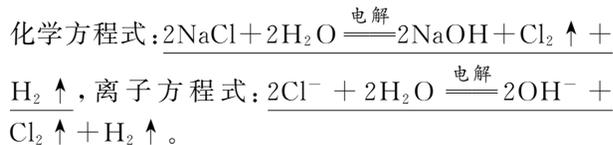
一、电解饱和食盐水

1.装置及现象



电极	现象	电极反应
阴极	放出无色气体	$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2 \uparrow + 2\text{OH}^-$
阳极	放出黄绿色气体	$2\text{Cl}^- - 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Cl}_2 \uparrow$

2.电解总反应

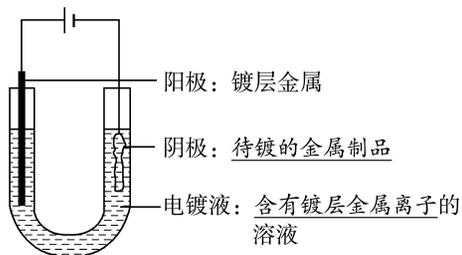


二、电镀

1.定义:电镀是一种利用电解原理在某些金属表面镀上一薄层其他金属或合金的加工工艺。

2.目的:使金属增强抗腐蚀能力,增加表面硬度和美观。

3.电镀装置



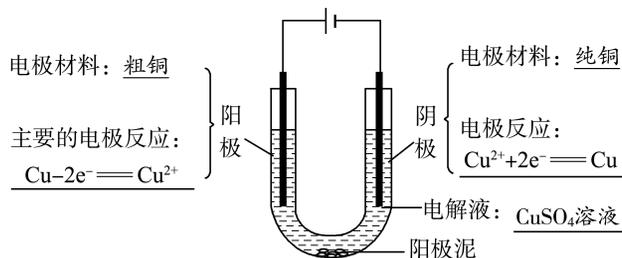
4.实例(在铁件上镀铜)

(1)阴极材料: Fe, 电极反应: $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Cu}$;

(2)阳极材料: Cu, 电极反应: $\text{Cu} - 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Cu}^{2+}$;

(3)电解质溶液: CuSO_4 溶液。

三、电解精炼铜



四、电冶金

1.金属冶炼的本质:使矿石中的金属离子获得电子,从它们的化合物中还原出来,如 $\text{M}^{n+} + n\text{e}^- \longrightarrow \text{M}$ 。

2.电冶金:电解是最强有力的氧化还原手段,适用于一些活泼金属单质的制取,如冶炼钠、钙、镁、铝等活泼金属。

3.电解熔融的氯化钠

阳极反应: $2\text{Cl}^- - 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Cl}_2 \uparrow$;

阴极反应: $2\text{Na}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{Na}$;

总反应: $2\text{NaCl}(\text{熔融}) \xrightarrow{\text{电解}} 2\text{Na} + \text{Cl}_2 \uparrow$ 。

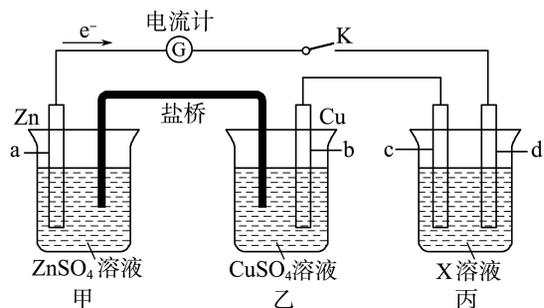
任务型课堂

任务一 原电池、电解池、电镀的比较

[探究活动]

2022年北京冬奥会奖牌“同心”表达了“天地合,人心同”的中华文化内涵,金牌制作过程中,电镀工艺

发挥着重要的作用,电镀是电解原理的再现。模拟电解原理在化工生产中的应用,实验装置如图所示,装置闭合电键K时,电流计G的指针将发生偏转。



活动 1 哪个装置是原电池? 哪个装置是电解池?

提示: 甲、乙构成原电池, 丙是电解池。

活动 2 a、b、c、d 电极名称分别是什么?

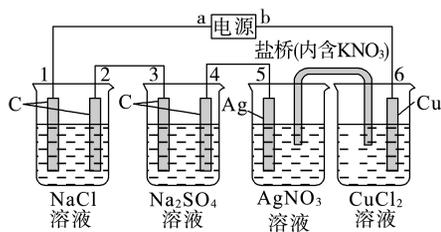
提示: a 是负极, b 是正极, c 是阳极, d 是阴极。

活动 3 若模拟电镀生产, 在铁件上镀一层金属锌, 如何选用电极材料和电解质溶液? 电极反应如何书写?

提示: c 电极用 Zn, d 电极用铁件, X 溶液为 $ZnCl_2$ 溶液; 阳极: $Zn - 2e^- = Zn^{2+}$, 阴极: $Zn^{2+} + 2e^- = Zn$ 。

[评价活动]

1. N_A 代表阿伏加德罗常数的值。下图电路中, 电极 6 增重 0.64 g 时, 下列叙述不正确的是 ()

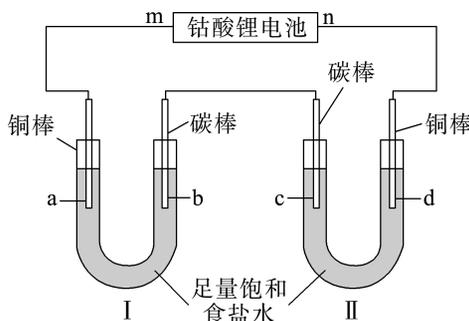


- A. 电极 2 上产生的气体在标准状况下的体积为 224 mL
- B. 电极 3 上产生的气体产物中含有的共用电子对数为 $0.02N_A$
- C. 忽略离子的扩散, 盐桥中进入左侧 $AgNO_3$ 溶液中的 NO_3^- 数目为 $0.02N_A$
- D. 为使装 Na_2SO_4 溶液的电解池恢复到电解前状态, 需加入 H_2O 的质量为 0.18 g

B 解析: 电极 6 增重, 则表明电极 6 为阴极, b 为负极, a 为正极, 从而得出 1、3、5 为阳极, 2、4、6 为阴极。电极 6 增加 0.64 g, 发生反应 $Cu^{2+} + 2e^- = Cu$, 线路中通过电子的物质的量为 $\frac{0.64\text{ g}}{64\text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} \times 2 = 0.02\text{ mol}$ 。电极 2 为阴极, 发生反应 $2H_2O + 2e^- = 2OH^- + H_2 \uparrow$, 线路中通过 0.02 mol 电子, 则产生的 H_2 的物质的量为 0.01 mol,

在标准状况下的体积为 224 mL, A 正确; 电极 3 为阳极, 发生反应 $2H_2O - 4e^- = O_2 \uparrow + 4H^+$, 产生的气体产物为 O_2 , 物质的量为 0.005 mol, 含有的共用电子对数目为 $0.01N_A$, B 错误; $AgNO_3$ 溶液中, 电极 5 为阳极, 发生反应 $Ag - e^- = Ag^+$, 线路中通过 0.02 mol 电子时, 生成 0.02 mol Ag^+ , 忽略离子的扩散, 盐桥中进入左侧 $AgNO_3$ 溶液中的 NO_3^- 数为 $0.02N_A$, C 正确; 电解 Na_2SO_4 溶液的实质是电解水, $H_2O \sim 2e^-$, 线路中通过 0.02 mol 电子时, 电解 0.01 mol 水, 为使装 Na_2SO_4 溶液的电解池恢复到电解前状态, 需加入 H_2O 的质量为 0.18 g, D 正确。

2. 用钴酸锂电池作电源按如图所示装置进行电解。通电后 a 电极上一直有气泡产生; d 电极附近先出现白色沉淀 ($CuCl$), 然后白色沉淀逐渐转变成橙黄色沉淀 ($CuOH$)。下列有关叙述正确的是 ()

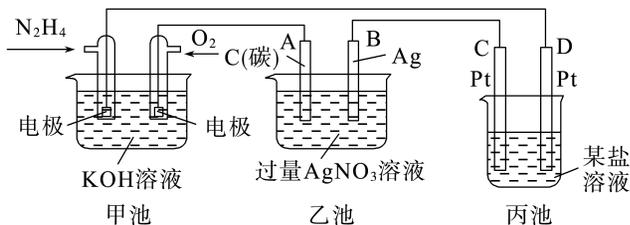


- A. 钴酸锂电池放电时总反应为 $Li_xC_6 + Li_{1-x}CoO_2 = LiCoO_2 + C_6$, 则 m 处 $Li_{1-x}CoO_2$ 为负极, 失电子
- B. 当外电路中转移 0.2 mol 电子时, 理论上装置 I 中加入 100 mL $2\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸可复原
- C. d 电极为阴极, 电解过程中发生反应 $Cu + Cl^- - e^- = CuCl$
- D. 随着电解的进行, 装置 II 中发生了转化: $CuCl + OH^- = CuOH + Cl^-$

D 解析: d 电极附近先出现白色沉淀 $CuCl$, 铜元素的价态升高失电子, a 电极上一直有气泡产生, 则 d 为阳极, c 为阴极, b 为阳极, a 为阴极, m 为负极, n 为正极; Li_xC_6 为负极, $Li_{1-x}CoO_2$ 为正极, A、C 错误; I 中两极产生的是 H_2 、 Cl_2 , 盐酸中的水会稀释 I 中的溶液, 故不可复原, B 错误; d 电极上的电极反应为 $Cu + Cl^- - e^- = CuCl$, d 电极附近先产生白色沉淀 $CuCl$, 白色沉淀逐渐转变成橙黄色沉淀 $CuOH$, 发生的反应是 $CuCl + OH^- = CuOH +$

Cl^- , D 正确。

3. 结合下列电化学装置回答问题:



(1) 图中甲池是_____ (填“电解池”或“原电池”) 装置, 其中 OH^- 移向通_____ (填“ N_2H_4 ”或“ O_2 ”) 的一极。

(2) 写出通入 N_2H_4 的电极上的电极反应: _____。

(3) 乙池中总反应的离子方程式为_____。

(4) 当乙池中 B(Ag) 极的质量增加 5.40 g 时, 丙池也有金属析出, 则丙池中的某盐溶液可能是_____ (填字母序号), 此时丙池某电极析出_____ g 金属。

A. MgSO_4

B. CuSO_4

C. NaCl

D. $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$

解析: (1) 从图中可以看出, 甲池为燃料电池, 乙池、丙池都为电解池。在甲池中, 通入 N_2H_4 的电极为负极, 通入 O_2 的电极为正极, 阴离子 OH^- 向负极移动。(2) 通入 N_2H_4 的电极为负极, N_2H_4 失去电子生成 N_2 , 根据得失电子守恒和电荷守恒可得, 电极反应为 $\text{N}_2\text{H}_4 + 4\text{OH}^- - 4\text{e}^- = 4\text{H}_2\text{O} + \text{N}_2 \uparrow$ 。

(3) 乙池是电解池, A 是阳极, B 是阴极, 电解 AgNO_3 溶液总反应的离子方程式为 $4\text{Ag}^+ + 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{电解}} 4\text{Ag} + \text{O}_2 \uparrow + 4\text{H}^+$ 。

(4) 电解 MgSO_4 溶液时, 无金属生成, A 错误; 电解 CuSO_4 溶液时, Cu^{2+} 得电子生成 Cu, B 正确; 电解 NaCl 溶液时, 无金属生成, C 错误; 电解 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 溶液时, 无金属生成, D 错误。当乙池中 B(Ag) 极的质量增加 5.40 g 时,

$$n(\text{Ag}^+) = \frac{5.4 \text{ g}}{108 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0.05 \text{ mol}, \text{ 转移 } 0.05 \text{ mol}$$

电子, 电解 CuSO_4 溶液时, Cu^{2+} 得电子生成 Cu, 电极反应为 $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cu}$, 依据得失电子守恒, 生成 0.025 mol Cu, 质量为 $0.025 \text{ mol} \times 64 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 1.6 \text{ g}$ 。

答案: (1) 原电池 N_2H_4

(2) $\text{N}_2\text{H}_4 + 4\text{OH}^- - 4\text{e}^- = 4\text{H}_2\text{O} + \text{N}_2 \uparrow$

(3) $4\text{Ag}^+ + 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{电解}} 4\text{Ag} + \text{O}_2 \uparrow + 4\text{H}^+$

(4) B 1.6

任务总结

原电池、电解池、电镀池的判断方法

(1) 若装置中无外加电源, 则该装置可能为原电池, 然后根据原电池的构成条件进行分析判断。

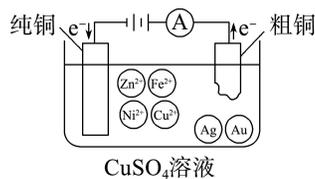
(2) 若有外接直流电源, 两极插入电解质溶液中, 则可能是电解池或电镀池; 当阴极为金属, 阳极亦为金属且阳极的金属与电解质溶液中的金属阳离子属同种元素时, 则为电镀池。

(3) 若多个单池相互串联, 又有外接直流电源时, 则与直流电源相连接的为电解池或电镀池。若无外接直流电源时, 较活泼的金属电极为原电池的负极(电子输出极), 有关装置为原电池, 其余为电镀池或电解池。

任务二 电化学的相关计算

[探究活动]

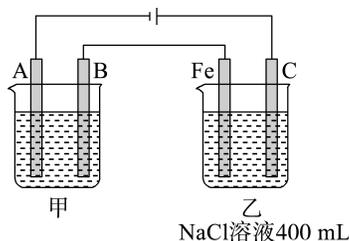
活动 1 某化学兴趣小组用如图所示装置进行电解精炼铜。根据图示, 思考粗铜中所含的杂质是如何除去的?



粗铜(Zn、Fe、Ni、Ag、Au...)的电解精炼

提示: 比铜活泼的金属杂质(如 Zn、Fe、Ni), 会失电子形成金属阳离子进入溶液中, 不如铜活泼的金属杂质(如 Ag、Au), 不能失电子, 以单质形式沉积于电解槽底部, 形成阳极泥。

活动 2 相互串联的甲、乙两个电解池, 甲池为电解精炼铜的装置, 若甲池阴极增重 12.8 g, 则乙池阳极放出气体在标准状况下的体积为多少?(不考虑气体溶解情况)



提示: 4.48 L。甲池阴极反应为 $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cu}$,

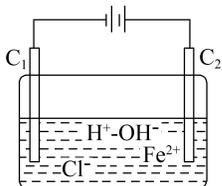
生成 $n(\text{Cu}) = \frac{12.8 \text{ g}}{64 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0.2 \text{ mol}$, 转移电子的物

质的量 $n(e^-) = 0.4 \text{ mol}$; 乙池阳极反应为 $2\text{Cl}^- - 2e^- = \text{Cl}_2 \uparrow$, 由得失电子守恒知生成 Cl_2 为 $n(\text{Cl}_2) = 0.2 \text{ mol}$, 故 $V(\text{Cl}_2) = 4.48 \text{ L}$ 。

[评价活动]

1. 如图所示, 在一定电压下用惰

性电极电解由等物质的量浓度的 FeCl_2 、 HCl 组成的混合溶液。已知在此电压下, 阴、阳离子根据放电顺序, 都可能在阳极放电, 下列分析正确的是 ()



A. C_1 电极上的电极反应为 $2\text{H}_2\text{O} + 2e^- = 2\text{OH}^- + \text{H}_2 \uparrow$

B. C_1 电极处溶液首先变棕黄色

C. C_2 电极上可依次发生的电极反应为 $\text{Fe}^{2+} - e^- = \text{Fe}^{3+}$ 、 $2\text{Cl}^- - 2e^- = \text{Cl}_2 \uparrow$

D. 当 C_1 电极上有 2 g 物质生成时, 就会有 2 mol 电子通过溶液发生转移

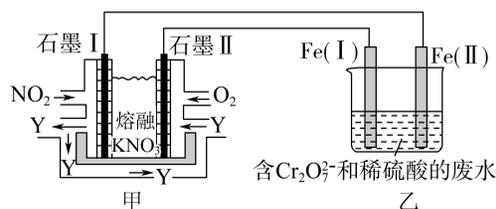
C 解析: C_1 电极与电源的负极相连, 作阴极, 溶液中的 H^+ 在阴极放电, 电极反应为 $2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2 \uparrow$, A 错误; C_1 电极上 H^+ 放电生成 H_2 , C_2 电极与电源的正极相连, 作阳极, Fe^{2+} 的还原性强于 Cl^- , 则依次发生的电极反应为 $\text{Fe}^{2+} - e^- = \text{Fe}^{3+}$ 、 $2\text{Cl}^- - 2e^- = \text{Cl}_2 \uparrow$, 故 C_2 电极处溶液首先变棕黄色, B 错误, C 正确; 电子只能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

2. 用惰性电极电解 CuCl_2 和 CuSO_4 的混合溶液(物质的量浓度均为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 500 mL, 当阴极析出 4.8 g 固体时, 在阳极可得到标准状况下的气体体积为 ()

A. 1.68 L B. 1.4 L C. 3.36 L D. 2.24 L

B 解析: CuCl_2 和 CuSO_4 的混合溶液, 物质的量浓度均为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 体积为 500 mL, 即溶液中的 $n(\text{Cu}^{2+}) = 0.1 \text{ mol}$, 完全得电子时, 质量为 6.4 g, 大于 4.8 g, 则阴极电极反应为 $\text{Cu}^{2+} + 2e^- = \text{Cu}$, 生成 4.8 g Cu 时, 转移 0.15 mol 电子, 阳极: $2\text{Cl}^- - 2e^- = \text{Cl}_2 \uparrow$, 可生成 $n(\text{Cl}_2) = 0.05 \text{ mol}$, 即失去 0.1 mol 电子, 则阳极还发生反应: $2\text{H}_2\text{O} - 4e^- = 4\text{H}^+ + \text{O}_2 \uparrow$, 失去 0.05 mol 电子, 生成 0.0125 mol 氧气, 即 0.28 L, 生成气体合计 1.4 L。

3. 利用电化学原理, 将 NO_2 、 O_2 和熔融 KNO_3 制成燃料电池, 模拟工业电解法来处理含 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 废水, 如图所示; 电解过程中溶液发生反应: $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6\text{Fe}^{2+} + 14\text{H}^+ = 2\text{Cr}^{3+} + 6\text{Fe}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$ 。



(1) 甲池工作时, NO_2 转变成绿色硝化剂 Y, Y 是 N_2O_5 , 可循环使用。则石墨 II 是电池的 _____ 极; 石墨 I 上发生的电极反应为 _____。

(2) 电池工作时, 甲池内的 NO_3^- 向 _____ (填“石墨 I”或“石墨 II”) 极移动; 在相同条件下, 消耗的 O_2 和 NO_2 的体积比为 _____。

(3) 乙池中 $\text{Fe}(\text{I})$ 棒上发生的电极反应为 _____。

(4) 若溶液中减少了 $0.01 \text{ mol Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, 则电路中至少转移了 _____ mol 电子。

(5) 向 CrO_7^{2-} 已完全还原为 Cr^{3+} 的乙池工业废水中滴加 NaOH 溶液, 可将铬以 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 沉淀的形式除去, 已知 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 存在以下沉淀溶解平衡: $\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{OH}^-(\text{aq})$, 常温下 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 的溶度积 $K_{\text{sp}} = c(\text{Cr}^{3+}) \cdot c^3(\text{OH}^-) = 1.0 \times 10^{-32}$, 要使 $c(\text{Cr}^{3+})$ 降至 $10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 溶液的 pH 应调至 _____, 与标准比色卡对照即可。

解析: (1) 石墨 II 电极通入氧气, 氧气发生还原反应, 所以石墨 II 是电池的正极; 石墨 I 电极 NO_2 被氧化为 N_2O_5 , 电极反应为 $\text{NO}_2 + \text{NO}_3^- - e^- = \text{N}_2\text{O}_5$ 。(2) 电池工作时, 阴离子移向负极, 所以甲池内的 NO_3^- 向石墨 I 极移动; 电池总反应为 $4\text{NO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{N}_2\text{O}_5$, 所以消耗的 O_2 和 NO_2 的体积比为 1:4。(3) 乙池中的 $\text{Fe}(\text{I})$ 棒与电池正极相连, $\text{Fe}(\text{I})$ 棒是电解池阳极, 所以 $\text{Fe}(\text{I})$ 棒失电子发生氧化反应: $\text{Fe} - 2e^- = \text{Fe}^{2+}$ 。(4) 根据 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6\text{Fe}^{2+} + 14\text{H}^+ = 2\text{Cr}^{3+} + 6\text{Fe}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$ 可知, 铬元素化合价由 +6 价降低为 +3 价; 溶液中减少了 $0.01 \text{ mol Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, $\text{Fe}(\text{I})$ 棒需要生成 0.06 mol Fe^{2+} , 所以电路中至少转移了 0.12 mol 电子。(5) $c(\text{Cr}^{3+})$ 降至 $10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,

$c(\text{OH}^-) = \sqrt[3]{\frac{1.0 \times 10^{-32}}{10^{-5}}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{H}^+) = \frac{10^{-14}}{10^{-9}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 所以 $\text{pH} = 5$ 。

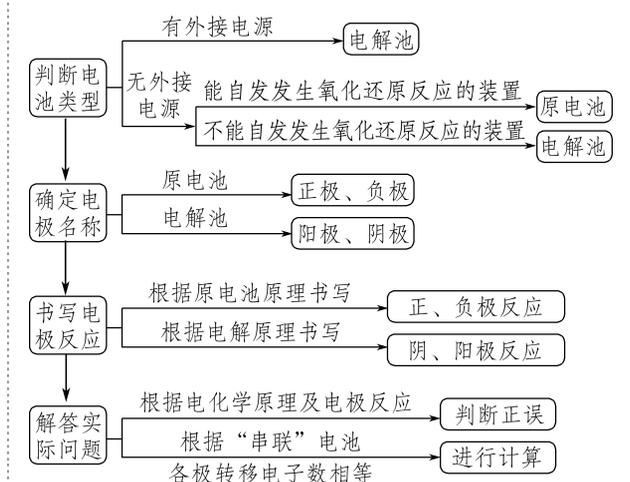
答案: (1) 正 $\text{NO}_2 + \text{NO}_3^- - e^- = \text{N}_2\text{O}_5$

(2) 石墨 I 1:4 (3) $\text{Fe} - 2e^- = \text{Fe}^{2+}$

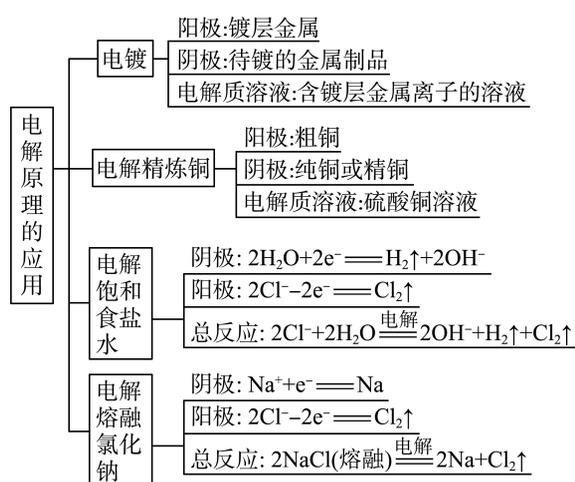
(4) 0.12 (5) 5

任务总结

“串联”类电池装置解答流程



► 提质归纳



课后素养评价(十九)

A组 学习·理解

知识点 1 电解原理的应用

1. 在铁制品上镀上一层锌层,以下电镀方案中合理的是 ()

- A. 锌为阳极,铁制品为阴极,溶液中含 Fe^{2+}
 B. 锌为阴极,铁制品为阳极,溶液中含 Zn^{2+}
 C. 锌为阴极,铁制品为阳极,溶液中含 Fe^{3+}
 D. 锌为阳极,铁制品为阴极,溶液中含 Zn^{2+}

D 解析:要在铁制品上镀锌,应该用锌作阳极,铁制品作阴极,含有 Zn^{2+} 的溶液作电镀液,所以 D 项正确。

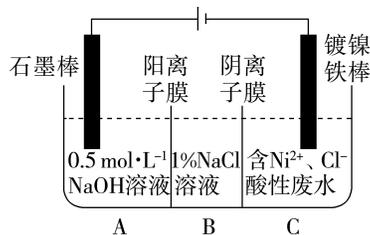
2. 下列说法正确的是 ()

- A. 石墨烯属于烯烃
 B. 硅太阳能电池和锂离子电池的工作原理相同
 C. 电解精炼铜时,阳极溶解的铜与阴极析出的铜质量相等
 D. 电解饱和食盐水,两极共生成 22.4 L(标准状况下)气体时,转移的电子数为 N_A (N_A 表示阿伏加德罗常数的值)

D 解析:石墨烯不含 H 元素,是一种碳单质,不属于烯烃,故 A 错误;硅太阳能电池将太阳能转化为电能,锂离子电池中存在电能与化学能之间的转化,二者原理不同,故 B 错误;电解精炼铜时,阳极锌、铁、镍和铜失去电子,阴极只有铜离子获得电子生成铜单质,依据得失电子守恒,阳极溶解的铜与阴极析出的铜质量不相等,故 C 错误;电解饱和食盐水,阴极生成氢气,阳极生成氯气,依据得失电子守恒,阴阳两极产生气体体积比为 1:1,当两极共

生成 22.4 L(标准状况下)气体时,则生成氢气和氯气各为 0.5 mol,生成 0.5 mol 氯气失去的电子数是 $0.5 \text{ mol} \times 2 \times 1 \times N_A \text{ mol}^{-1} = N_A$,那么转移的电子数为 N_A ,故 D 正确。

3. 工业上用电解法处理含镍酸性废水并得到单质 Ni 的原理如图所示。已知:① Ni^{2+} 在弱酸性溶液中发生水解;② 氧化性: Ni^{2+} (高浓度) $>$ H^+ $>$ Ni^{2+} (低浓度)。下列说法不正确的是 ()



A. 石墨棒上发生的电极反应: $4\text{OH}^- - 4\text{e}^- = \text{O}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$

B. 为了提高 Ni 的产率,电解过程中需要控制废水的 pH

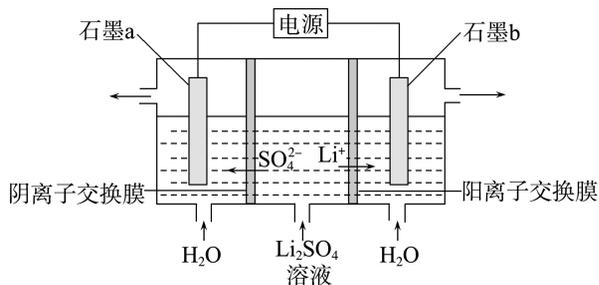
C. 电解过程中, B 室中 NaCl 溶液的物质的量浓度将不断减小

D. 若将图中阳离子膜去掉,将 A、B 两室合并,则电解反应总方程式发生改变

C 解析:石墨棒为电解池的阳极,发生反应: $4\text{OH}^- - 4\text{e}^- = \text{O}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$, A 正确;因 Ni^{2+} 在弱酸性溶液中发生水解,氧化性: Ni^{2+} (高浓度) $>$ H^+ $>$ Ni^{2+} (低浓度),为提高 Ni 的产率,电解过程中需控制废水的 pH, B 正确;电解时, A 室中 Na^+

透过阳离子膜进入B室中,C室中 Cl^- 透过阴离子膜进入B室中,故B室中NaCl溶液的物质的量浓度增大,C错误;若将图中阳离子膜去掉,A、B两室合并,C室中 Cl^- 将透过阴离子膜向阳极(石墨棒)移动,阳极电极反应为 $2\text{Cl}^- - 2\text{e}^- = \text{Cl}_2 \uparrow$,故电解反应总方程式发生改变,D正确。

4. 氢氧化锂是制取锂和锂的化合物的原料,用电解法制备氢氧化锂的工作原理如下图所示:



下列叙述不正确的是 ()

- A. b极附近溶液的pH增大
 B. a极发生的反应为 $2\text{H}_2\text{O} - 4\text{e}^- = \text{O}_2 \uparrow + 4\text{H}^+$
 C. 该方法制备LiOH的同时还可得到硫酸和氢气等产品

D. 当电路中通过1 mol电子时,可得到2 mol LiOH

D 解析:由图可知, Li^+ 向b极移动,则b极为阴极,电极反应为 $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{Li}^+ + 2\text{e}^- = 2\text{LiOH} + \text{H}_2 \uparrow$,由于b极生成 OH^- ,故b极附近溶液的pH增大,A正确;a极为阳极,电极反应为 $2\text{H}_2\text{O} - 4\text{e}^- = \text{O}_2 \uparrow + 4\text{H}^+$,B正确; SO_4^{2-} 向a极移动,与a极产生的 H^+ 形成 H_2SO_4 ,在b极上产生 H_2 ,C正确;根据阴极反应可知,电路中通过1 mol电子时,可得到1 mol LiOH,D错误。

知识点2 有关电解原理的计算

5. 500 mL KNO_3 和 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 的混合溶液中 $c(\text{NO}_3^-) = 6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,用石墨作电极电解此溶液,当通电一段时间后,两极均收集到22.4 L气体(标准状况)。假定电解后溶液体积仍为500 mL,下列说法正确的是 ()

- A. 混合溶液中 $c(\text{K}^+)$ 为 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
 B. 电解过程中共转移6 mol电子
 C. 电解得到的Cu为0.5 mol
 D. 电解后溶液中 $c(\text{H}^+)$ 为 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

A 解析:溶液中的阳离子有 K^+ 、 Cu^{2+} 、 H^+ ,阴离子有 NO_3^- 、 OH^- 。根据放电顺序可知,阳极的电极反应为 $4\text{OH}^- - 4\text{e}^- = 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \uparrow$;阴极先后发生反应 $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cu}$ 、 $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2 \uparrow$ 。根据题给信息(两极均收集到22.4 L气体)可知,反应 $4\text{OH}^- - 4\text{e}^- = 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \uparrow$ 产生标准状况下22.4 L O_2 ,共转移4 mol e^- ;根据电子守恒可知,阴极2 mol H^+ 放电产生标准状况下22.4 L H_2 ,转移2 mol e^- ,还有2 mol e^- 来自1 mol Cu^{2+} 放电,产生1 mol Cu,B、C错误。根据电荷守恒计算,溶液中 $c(\text{K}^+) = c(\text{NO}_3^-) - 2c(\text{Cu}^{2+}) = 6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} - 2 \times \frac{1 \text{ mol}}{0.5 \text{ L}} = 2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,A正确。根据电荷守恒,电解后溶液中 $c(\text{H}^+) = 2c(\text{Cu}^{2+}) = 2 \times \frac{1 \text{ mol}}{0.5 \text{ L}} = 4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,D错误。

6. 用质量均为100 g的Cu作电极,电解足量 AgNO_3 溶液。电解一段时间后,两电极的质量相差28 g,此时两电极的质量分别为 ()

- A. 阳极100 g,阴极128 g
 B. 阳极93.6 g,阴极121.6 g
 C. 阳极91.0 g,阴极119.0 g
 D. 阳极86.0 g,阴极114.0 g

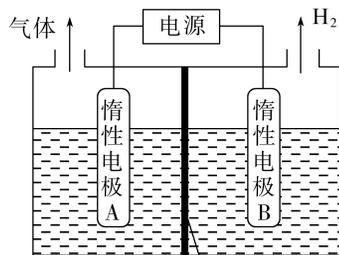
B 解析:用铜作电极电解硝酸银溶液时,阳极上铜失电子发生氧化反应,电极反应为 $\text{Cu} - 2\text{e}^- = \text{Cu}^{2+}$,阴极上银离子得电子生成银,电极反应为 $\text{Ag}^+ + \text{e}^- = \text{Ag}$,总反应为 $\text{Cu} + 2\text{Ag}^+ \xrightarrow{\text{电解}} 2\text{Ag} + \text{Cu}^{2+}$ 。设阴极析出银的质量为x,根据得失电子守

恒可知,阳极溶解铜的质量 = $\frac{x}{2} \times \frac{108 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{64 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = \frac{8x}{27}$,两个电极的质量之差为溶解铜的

质量和析出银的质量之和,所以 $x + \frac{8x}{27} = 28 \text{ g}$, $x = 21.6 \text{ g}$,即析出银的质量为21.6 g,溶解铜的质量 = $\frac{8}{27} \times 21.6 \text{ g} = 6.4 \text{ g}$,所以阳极的质量为 $100 \text{ g} - 6.4 \text{ g} = 93.6 \text{ g}$,阴极的质量为 $100 \text{ g} + 21.6 \text{ g} = 121.6 \text{ g}$,B项正确。

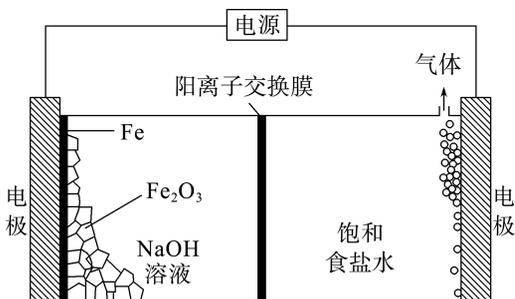
B组 应用·实践

7. 电解 LiCl 溶液可制备 LiOH, 装置如图所示。下列说法正确的是 ()



阳离子交换膜

- A. 电极 B 连接电源的正极
 B. A 极区电解液为 LiCl 溶液
 C. 阳极反应为 $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \text{---} \text{H}_2 \uparrow + 2\text{OH}^-$
 D. 每生成 1 mol H_2 , 有 1 mol Li^+ 通过离子交换膜
- B 解析:** 由图可知, 电极 B 上产生 H_2 , 则发生的反应为 $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \text{---} \text{H}_2 \uparrow + 2\text{OH}^-$, 电极 B 为阴极, 与电源的负极相连, A 错误; A 极区电解液为 LiCl 溶液, Li^+ 透过阳离子交换膜进入 B 极区生成 LiOH, B 正确; 电极 A 为阳极, 电极反应为 $2\text{Cl}^- - 2\text{e}^- \text{---} \text{Cl}_2 \uparrow$, C 错误; 电解生成 1 mol H_2 的同时生成 2 mol OH^- , 为保持 B 极区溶液呈电中性, 应有 2 mol Li^+ 通过离子交换膜进入 B 极区, D 错误。
8. (2024·广东卷) 一种基于氯碱工艺的新型电解池(如图), 可用于湿法冶铁的研究。电解过程中, 下列说法不正确的是 ()



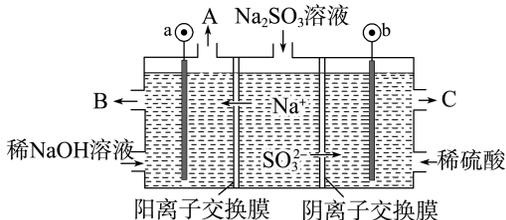
- A. 阳极反应: $2\text{Cl}^- - 2\text{e}^- \text{---} \text{Cl}_2 \uparrow$
 B. 阴极区溶液中 OH^- 浓度逐渐升高
 C. 理论上每消耗 1 mol Fe_2O_3 , 阳极室溶液减少 213 g
 D. 理论上每消耗 1 mol Fe_2O_3 , 阴极室物质最多增加 138 g

C 解析: 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 $2\text{Cl}^- - 2\text{e}^- \text{---} \text{Cl}_2 \uparrow$; 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 $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} + 6\text{e}^- \text{---} 2\text{Fe} + 6\text{OH}^-$; 中间

为阳离子交换膜, Na^+ 由阳极向阴极移动。阳极反应为 $2\text{Cl}^- - 2\text{e}^- \text{---} \text{Cl}_2 \uparrow$, A 正确; 阴极反应为 $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} + 6\text{e}^- \text{---} 2\text{Fe} + 6\text{OH}^-$, 消耗水产生 OH^- , 阴极区溶液中 OH^- 浓度逐渐升高, B 正确; 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; 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。

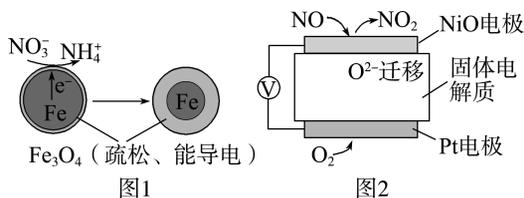
9. 按照要求回答下列问题。

(1) 用 NaOH 溶液吸收烟气中的 SO_2 , 将所得的 Na_2SO_3 溶液进行电解, 可循环再生 NaOH, 同时得到 H_2SO_4 , 其原理如下图所示(电极材料为石墨)。



- ① 图中 b 极要连接电源的 _____ (填“正”或“负”)极。
 ② SO_3^{2-} 放电的电极反应为 _____。

(2) 用 0 价铁(Fe)去除酸性水体中的硝酸盐(NO_3^-)已成为环境修复研究的热点之一。Fe 还原水体中的 NO_3^- 的反应原理如图 1 所示。



- ① 作负极的物质是 _____。
 ② 正极的电极反应是 _____。
 (3) 通过 NO_x 传感器可监测 NO_x 的含量, 其工作原理示意图如图 2 所示。
 ① Pt 电极上发生的是 _____ (填“氧化”或“还原”)反应。
 ② 写出 NiO 电极的电极反应: _____。

解析: (1) 分析电解池中离子的移动方向, a 极为阴极, 连接电源负极, b 极为阳极, 连接电源的正极, 且 b 极发生氧化反应, 生成的硫酸从 C 口流出。① 据分析可知, 图中 b 极要连接电源的正极; ② SO_3^{2-} 放

电后有 SO_4^{2-} 生成,故在阳极上发生氧化反应,电极反应为 $\text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} - 2\text{e}^- = \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$ 。(2)

①Fe 还原水体中的 NO_3^- ,则 Fe 为还原剂,失去电子,作负极;②由图知, NO_3^- 在正极得电子发生还原反应产生 NH_4^+ ,正极的电极反应是 $\text{NO}_3^- + 10\text{H}^+ + 8\text{e}^- = \text{NH}_4^+ + 3\text{H}_2\text{O}$ 。(3)①由图知,铂电极上氧气得电子生成氧离子而被还原,即发生还

原反应。②NiO 电极上 NO 失电子和氧离子反应生成二氧化氮,所以电极反应为 $\text{NO} + \text{O}^{2-} - 2\text{e}^- = \text{NO}_2$ 。

答案:(1)①正 ② $\text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} - 2\text{e}^- = \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$

(2)①铁(Fe) ② $\text{NO}_3^- + 10\text{H}^+ + 8\text{e}^- = \text{NH}_4^+ + 3\text{H}_2\text{O}$ (3)①还原 ② $\text{NO} + \text{O}^{2-} - 2\text{e}^- = \text{NO}_2$

第三节 金属的腐蚀与防护

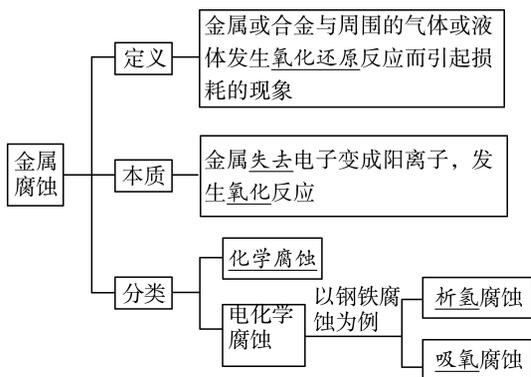
学习任务目标

- 1.通过实验科学探究金属腐蚀的本质及其原因,认识金属腐蚀的主要类型,能正确书写析氢腐蚀和吸氧腐蚀的电极反应。
- 2.认识金属腐蚀产生的危害和影响,树立防止金属腐蚀的意识,熟知金属腐蚀常用的防护方法。

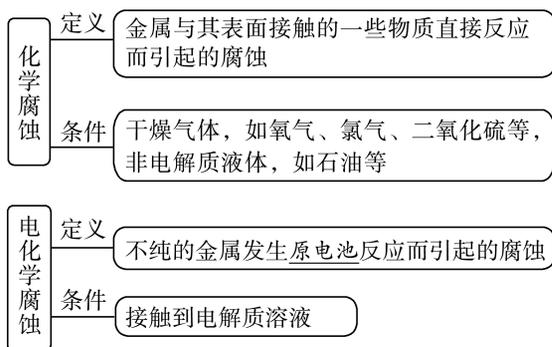
问题式预习

一、金属的腐蚀

1.金属腐蚀



2.化学腐蚀和电化学腐蚀



3.钢铁的电化学腐蚀

(1)实质

铁:负极
水膜:电解质溶液
碳:正极

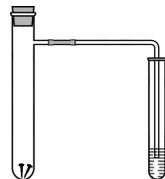
在钢铁表面形成无数微小原电池

(2)析氢腐蚀和吸氧腐蚀

项目	类别	
	析氢腐蚀	吸氧腐蚀
图形描述		
条件	水膜酸性较强	水膜酸性较弱或呈中性
电极反应	负极	$\text{Fe} - 2\text{e}^- = \text{Fe}^{2+}$
	正极	$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2 \uparrow$
总反应	$\text{Fe} + 2\text{H}^+ = \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2 \uparrow$	$2\text{Fe} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 = 2\text{Fe}(\text{OH})_2$
联系	通常两种腐蚀同时存在,但后者更普遍	

4.实验探究金属的腐蚀

(1)将经过酸洗除锈的铁钉用饱和食盐水浸泡一下,放入具支试管中,可以观察到的现象是导管中的液面上升,说明铁发生了吸氧腐蚀。

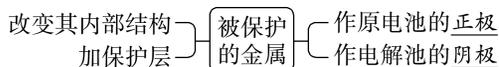


(2)取两支试管,分别放入两颗锌粒和等体积、等浓度的稀盐酸,实验现象是两支试管中均有气泡产

生,反应的离子方程式为 $\text{Zn} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + \text{H}_2 \uparrow$,向其中一支试管中滴加 1~2 滴硫酸铜溶液,观察到的现象是产生气泡速率增大,原因是锌置换出铜,形成原电池。

二、金属的防护

1. 金属的防护方法

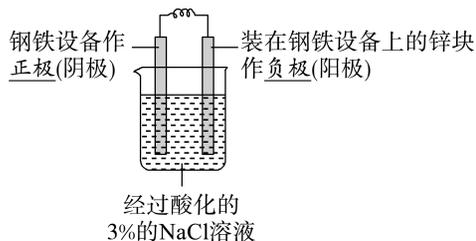


2. 金属的电化学防护

(1) 牺牲阳极法

①理论依据:利用原电池原理。

②装置示意图



③电极反应

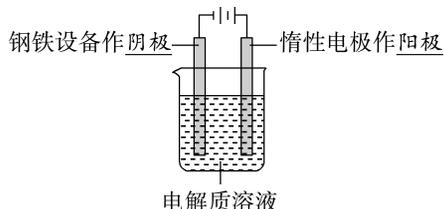
负极: $\text{Zn} - 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+}$;

正极: $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2 \uparrow$ 。

(2) 外加电流法

①理论依据:利用电解原理。

②装置示意图



任务型课堂

任务 金属的腐蚀与防护

[探究活动]

港珠澳大桥在世界桥梁建筑历史上创造了无数奇迹,里程最长,施工难度最大,设计使用寿命最长,技术含量最高……在大桥应用的多项关键技术中,由中科院金属研究所提供的桥基钢管复合桩系列防腐解决方案,为保证大桥达到 120 年的超长寿命发挥了关键作用。

活动 1 地下钢管生锈属于哪种类型的电化学腐蚀?

提示:属于吸氧腐蚀。

活动 2 写出钢管生锈时两极的电极反应。

提示:Fe 作负极,电极反应为 $2\text{Fe} - 4\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Fe}^{2+}$; C 作正极,电极反应为 $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 4\text{OH}^-$ 。

活动 3 为保护地下钢管不被腐蚀,可采取的电化学保护措施有哪些?

提示:将钢管与锌板相连,或将钢管与直流电源负极相连。

[评价活动]

1. 为检验牺牲阳极的阴极保护法对钢铁防腐的效果,将镀层有破损的镀锌铁片放入酸化的 3% NaCl 溶液中。一段时间后,取溶液分别实验,能说明铁片没有被腐蚀的是 ()

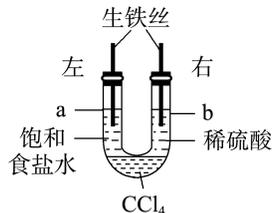
- A. 加入 AgNO_3 溶液产生沉淀
B. 加入淀粉碘化钾溶液无蓝色出现

C. 加入 KSCN 溶液无红色出现

D. 加入 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 溶液无蓝色沉淀生成

D 解析: 将镀层有破损的镀锌铁片放入酸化的 3% NaCl 溶液中,会构成原电池,由于锌比铁活泼,作原电池的负极,而铁片作正极,锌对铁仍能起到保护作用,为了证明防腐效果,可以检验溶液中是否含有 Fe^{2+} 。氯化钠溶液中始终存在氯离子,所以加入硝酸银溶液后,不管铁片是否被腐蚀,均会出现白色沉淀,故 A 不符合题意;淀粉碘化钾溶液可检测氧化性物质,但不论铁片是否被腐蚀,均无氧化性物质可与碘化钾发生反应,故 B 不符合题意;KSCN 溶液可检测铁离子的存在,无法检测 Fe^{2+} 的存在,所以无论铁片是否被腐蚀,加入 KSCN 溶液后,均无红色出现,故 C 不符合题意; $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 是用于检测 Fe^{2+} 的试剂,若铁片没有被腐蚀,则溶液中不会生成亚铁离子,则加入 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 溶液就不会出现蓝色沉淀,故 D 符合题意。

2. 如图所示装置,若开始时 a、b 两端液面相平,放置一段时间后,下列有关叙述正确的是 ()



A. 铁丝在两处的腐蚀速率: $a > b$

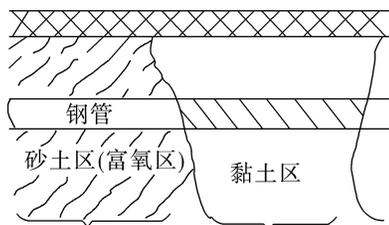
B. a、b 两端相同的电极反应为 $\text{Fe} - 3\text{e}^- = \text{Fe}^{3+}$

C. 一段时间后, a 端液面高于 b 端液面

D. a 处总反应为 $\text{Fe} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{H}_2 \uparrow$

C 解析: 左边试管中, 生铁发生吸氧腐蚀, 右边试管中, 生铁发生析氢腐蚀。A 项, 生铁发生析氢腐蚀的速率比吸氧腐蚀的速率大, 错误; B 项, a 处负极上铁失电子, 正极上氧气得电子, b 处负极上铁失电子, 正极上氢离子得电子, 所以 a、b 两处相同的电极反应为 $\text{Fe} - 2\text{e}^- = \text{Fe}^{2+}$, 错误; C 项, a 处发生吸氧腐蚀, b 处发生析氢腐蚀, 一段时间后, a 处气体压强减小, b 处气体压强增大, 导致溶液从 b 处向 a 处移动, 所以 a 处液面高于 b 处液面, 正确; D 项, a 处发生吸氧腐蚀, 其总反应为 $2\text{Fe} + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{Fe}(\text{OH})_2$, 错误。

3. 地下管线穿过不同的地质结构及潮湿程度不同的土壤带时, 由于氧气浓度存在差别, 会引起金属管道的腐蚀, 其原理如图所示。下列说法正确的是



- A. 黏土区钢管作正极
 B. 电子由砂土区钢管流向黏土区钢管
 C. 每消耗 22.4 L O_2 最终可生成铁锈 1 mol
 D. 砂土区钢管表面发生的电极反应可能为 $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- = 4\text{OH}^-$

D 解析: 砂土区 O_2 浓度高, O_2 得电子, 砂土区钢管作原电池的正极, A 错误; 电子由负极流向正极, 所以电子由黏土区钢管流向砂土区钢管, B 错误; 未指明是否为标准状况, 无法计算, C 错误; 砂土区钢管作原电池的正极, 其表面发生的电极反应可能为 $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- = 4\text{OH}^-$, D 正确。

4. 某探究小组用铁钉被腐蚀的快慢实验来研究防止钢铁腐蚀的方法。所用试剂有材质相同的无锈铁钉数个, 食盐水、碳酸水、植物油各适量。实验温度为 298 K、308 K, 每次实验取用铁钉的数量相同。液体体积相同且足量, 用大小相同的试管做实验。
 (1) 请完成以下实验设计表, 并在实验目的中填出对应的实验编号:

实验编号	T/K	试管内取用液体
①	298	食盐水
②		
③		
④		

实验目的:

(I) 实验①和②探究不同电解质溶液对铁钉腐蚀快慢的影响。

(II) 实验①和 _____ 探究温度对铁钉腐蚀快慢的影响。

(III) 实验①和 _____ 探究铁钉是否接触电解质溶液对铁钉腐蚀快慢的影响。

(2) 请根据上述实验, 判断下列有关钢铁制品防腐的说法正确的是 _____ (填字母序号)。

- A. 在铁门、铁窗表面涂上油漆
 B. 自行车各部件因有防护涂层或电镀等防腐措施, 所以不需要停放在能遮雨的地方
 C. 家用铁制厨具每次用完后应擦干放置在干燥处
 D. 把挡水铁闸门与直流电源的正极连接且构成回路, 可减小铁闸门的腐蚀速率

解析: (1) (I) 探究不同电解质溶液对铁钉腐蚀快慢的影响, 因此要保证温度不变 (仍为 298 K), 改变电解质 (选用碳酸水)。 (II) 探究温度对铁钉腐蚀快慢的影响, 因此保证电解质溶液不变 (仍为食盐水), 改变温度 (选 308 K)。 (III) 探究铁钉是否接触电解质溶液对铁钉腐蚀快慢的影响, 因此保证温度不变 (仍为 298 K), 改变试管内液体 (选植物油)。 (2) 涂油漆保护铁门、铁窗, 使铁门、铁窗与周围物质隔开, A 正确; 自行车、铁制厨具放在干燥处, 不易形成原电池, 能减小腐蚀速率, B 错误, C 正确; 挡水铁闸门应与直流电源的负极相连, 使之作电解池的阴极, 才能起到保护作用, D 错误。

答案: (1)

实验编号	T/K	试管内取用液体
①	298	食盐水
②	298	碳酸水
③	308	食盐水
④	298	植物油

(II) ③ (III) ④ (2) AC

任务总结

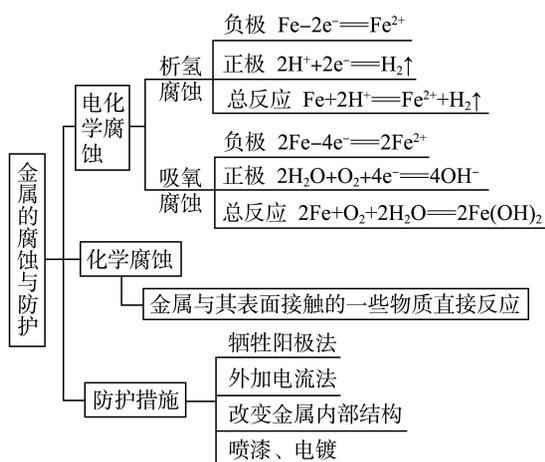
金属腐蚀快慢的比较思路

(1)根据图示装置判断腐蚀类型或电化学装置类型,判断是化学腐蚀还是电化学腐蚀,是原电池还是电解池等。

(2)判断各装置中的电极材料,并写出相应的电极反应。原电池的负极被腐蚀,正极被保护,电解池的阳极被腐蚀,阴极被保护。

(3)腐蚀速率大小关系:电解原理引起的腐蚀>原电池原理引起的腐蚀>化学腐蚀>应用原电池原理有保护措施的腐蚀>应用电解原理有保护措施的腐蚀。

► 提质归纳



课后素养评价(二十)

A组 学习·理解

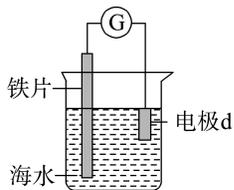
知识点 1 金属的腐蚀

1.一些轮船的船体材料是合金钢,为了避免船体遭受腐蚀,通常在船壳(船底及船侧)上镶嵌一些金属块M。下列有关说法错误的是 ()

- A.该方法称为牺牲阳极法
B.M可以是锌、镁、锡等金属
C.船壳主要发生吸氧腐蚀
D.该方法中,负极反应为 $\text{M}-\text{ne}^{-}=\text{M}^{n+}$

B 解析:为了避免船体遭受腐蚀,通常在船壳上镶嵌锌等比铁更活泼的金属,发生腐蚀时形成原电池,船体作正极而受到保护,该方法称为牺牲阳极法,A正确;金属M可以是锌、镁等比铁活泼的金属,但不能是锡等比铁活动性弱的金属,B错误;海水呈弱碱性,船壳在海水中发生吸氧腐蚀,C正确;该方法中,M作负极发生氧化反应,电极反应为 $\text{M}-\text{ne}^{-}=\text{M}^{n+}$,D正确。

2.研究电化学腐蚀及防护的装置如图所示。下列有关说法错误的是 ()



- A.d为石墨,铁片腐蚀加快
B.d为石墨,石墨上电极反应为 $\text{O}_2+2\text{H}_2\text{O}+4\text{e}^{-}=4\text{OH}^{-}$
C.d为锌块,铁片不易被腐蚀
D.d为锌块,铁片上电极反应为 $2\text{H}^{+}+2\text{e}^{-}=\text{H}_2\uparrow$

D 解析:d为石墨,形成原电池时,铁片作负极,腐

蚀加快,石墨是正极,发生吸氧腐蚀,电极反应为 $\text{O}_2+2\text{H}_2\text{O}+4\text{e}^{-}=4\text{OH}^{-}$,A、B均正确;d为锌块,形成原电池时,铁作正极而受到保护,不易被腐蚀,C正确;由于海水呈弱碱性,发生吸氧腐蚀,铁片上的电极反应为 $\text{O}_2+2\text{H}_2\text{O}+4\text{e}^{-}=4\text{OH}^{-}$,D错误。

3.下列关于金属腐蚀的说法正确的是 ()

- A.金属在潮湿空气中腐蚀的实质: $\text{M}+n\text{H}_2\text{O}=\text{M}(\text{OH})_n+\frac{n}{2}\text{H}_2\uparrow$
B.金属发生化学腐蚀的实质: $\text{M}-\text{ne}^{-}=\text{M}^{n+}$,该过程有电流产生
C.金属在酸性条件下进行的电化学腐蚀一定是析氢腐蚀
D.在潮湿的中性环境中,金属的电化学腐蚀主要是吸氧腐蚀

D 解析:金属在潮湿的空气中发生吸氧腐蚀,如铁的腐蚀: $2\text{Fe}+\text{O}_2+2\text{H}_2\text{O}=2\text{Fe}(\text{OH})_2$,A项错误;金属的化学腐蚀实质: $\text{M}-\text{ne}^{-}=\text{M}^{n+}$,是金属失电子直接和氧化剂反应的过程,不产生电流,B项错误;金属活动性顺序中排在氢之后的金属的电化学腐蚀,在酸性或碱性环境下均有可能进行,只能是吸氧腐蚀,C项错误;在潮湿的中性环境中,金属的电化学腐蚀以吸氧腐蚀为主,D项正确。

4.下列叙述正确的是 ()

- A.金属腐蚀是金属失去电子被还原的过程
B.将水库中的水闸(钢板)与外加直流电源的负极相连,正极连接到一块废铁上可防止水闸被腐蚀
C.纯银质物品久置表面变暗,是银发生吸氧腐蚀的

结果

D. 钢板上的铁铆钉处在潮湿的空气中直接发生反应: $\text{Fe} - 3\text{e}^- = \text{Fe}^{3+}$, 继而形成铁锈

B 解析: 金属腐蚀就是金属失去电子被氧化的过程, A 项错误; 将水库中的水闸(钢板)与外加直流电源的负极相连接, 作电解池的阴极被保护, 可防止水闸被腐蚀, B 项正确; 纯银质物品久置变暗是因为银的表面形成硫化银, 与吸氧腐蚀无关, C 项错误; 钢板上的铁铆钉处在潮湿的空气中形成原电池, 发生吸氧腐蚀, 负极电极反应为 $\text{Fe} - 2\text{e}^- = \text{Fe}^{2+}$, D 项错误。

知识点 2 金属的防护

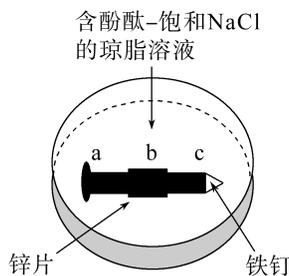
5. 潜艇的金属外壳浸在海水中, 在海水和海水中所溶解的空气作用下会被腐蚀。下列有关潜艇的金属外壳的腐蚀与防护的叙述错误的是 ()

- A. 潜艇的金属外壳在海水中发生的电化学腐蚀主要是析氢腐蚀
- B. 可在潜艇的金属外壳上刷油漆进行保护
- C. 可在潜艇底部安装锌块进行保护
- D. 将潜艇外壳与电源的负极相连进行保护

A 解析: 金属在海水中主要发生吸氧腐蚀, A 错误; 在潜艇的金属外壳上刷油漆可以防止金属和海水、空气接触, 从而对潜艇进行保护, B 正确; 在潜艇底部安装锌块, 形成原电池, 金属锌作负极被腐

蚀, 正极材料潜艇外壳被保护, C 正确; 将潜艇外壳与电源的负极相连, 即潜艇外壳为阴极, 受到保护, D 正确。

6. 将裹有锌片的铁钉放入含有酚酞-饱和 NaCl 的琼脂溶液中, 滴加少量酚酞溶液。下列说法不正确的是 ()

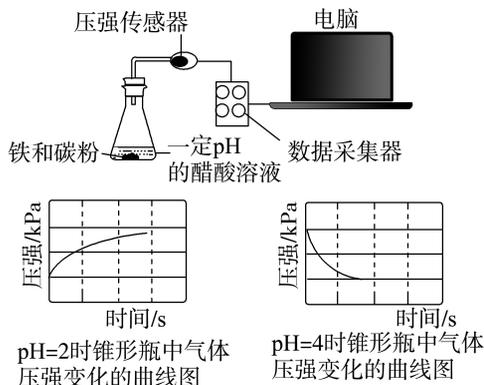


- A. a 处溶液会变红
- B. b 处 $c(\text{Zn}^{2+})$ 增大
- C. c 处产生较多无色气泡
- D. 该实验说明铁受到保护

C 解析: 裹有锌片的铁钉放入含有酚酞-饱和 NaCl 的琼脂溶液中, 发生电化学腐蚀, 锌片为负极, 发生反应: $\text{Zn} - 2\text{e}^- = \text{Zn}^{2+}$, b 处 $c(\text{Zn}^{2+})$ 增大, 铁钉为正极, 发生反应: $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- = 4\text{OH}^-$, 在铁钉附近酚酞溶液变红, c 处不会产生气泡, A、B 正确, C 错误; 铁为正极, 不发生反应, 被保护, D 正确。

B组 应用·实践

7. 用压强传感器探究生铁在 $\text{pH}=2$ 和 $\text{pH}=4$ 的醋酸溶液中发生腐蚀的装置及得到的图像如下:



分析图像, 以下结论错误的是 ()

- A. 溶液 $\text{pH} \leq 2$ 时, 生铁发生析氢腐蚀
- B. 在酸性溶液中生铁可能发生吸氧腐蚀
- C. 析氢腐蚀和吸氧腐蚀的速率一样快
- D. 两溶液中负极反应均为 $\text{Fe} - 2\text{e}^- = \text{Fe}^{2+}$

C 解析: 由图可知 $\text{pH}=2$ 时压强随着反应的进行而增大, 产生了大量气体, 发生了析氢腐蚀, 溶液

$\text{pH} \leq 2$ 时, 生铁发生析氢腐蚀, 故 A 正确; $\text{pH}=4$ 时压强随着反应的进行而减小, 气体的量减少, 发生了吸氧腐蚀, 所以在酸性溶液中生铁可能发生析氢腐蚀也可能发生吸氧腐蚀, 故 B 项正确; 由两幅图可知变化相同的压强所用的时间不同, 析氢腐蚀所用时间长而吸氧腐蚀所用的时间短, 因而吸氧腐蚀的速率比析氢腐蚀快, 故 C 错误; 析氢腐蚀和吸氧腐蚀负极反应均为 $\text{Fe} - 2\text{e}^- = \text{Fe}^{2+}$, 故 D 正确。

8. (2024·浙江6月选考) 金属腐蚀会对设备产生严重危害, 腐蚀快慢与材料种类、所处环境有关。下图为两种对海水中钢闸门的防腐措施示意图:

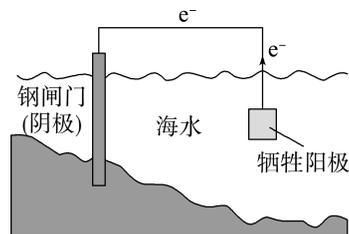


图 1

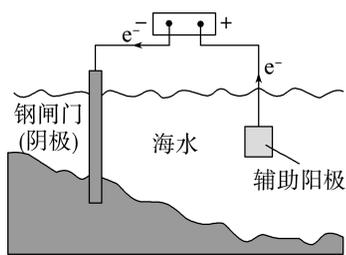


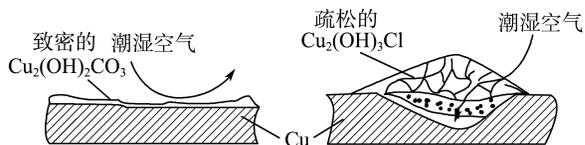
图 2

下列说法正确的是 ()

- A. 图 1、图 2 中, 阳极材料本身均失去电子
 B. 图 2 中, 外加电压偏高时, 钢闸门表面可发生反应: $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightleftharpoons 4OH^-$
 C. 图 2 中, 外加电压保持恒定不变, 有利于提高对钢闸门的防护效果
 D. 图 1、图 2 中, 当钢闸门表面的腐蚀电流为零时, 钢闸门、阳极均不发生化学反应

B 解析: 图 1 为牺牲阳极法, 一般用较活泼金属作原电池的负极, 其失去电子被氧化; 图 2 为外加电流法, 阳极材料为辅助阳极, 通常是惰性电极, 本身不失去电子, 电解质溶液中的阴离子在其表面失去电子, 如海水中的 Cl^- , A 不正确; 图 2 中, 外加电压偏高时, 钢闸门表面积聚的电子很多, 除了海水中的 H^+ 放电外, 海水中溶解的 O_2 也会竞争放电, 故可发生反应: $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightleftharpoons 4OH^-$, B 正确; 图 2 为外加电流法, 理论上只要能对抗钢闸门表面的腐蚀电流即可, 当钢闸门表面的腐蚀电流为零时保护效果最好; 腐蚀电流会随着环境的变化而变化, 若外加电压保持恒定不变, 则不能保证抵消腐蚀电流, 不利于提高对钢闸门的防护效果, C 不正确; 图 1、图 2 中, 当钢闸门表面的腐蚀电流为零时, 说明从牺牲阳极或外加电源传递过来的电子阻止了反应 $Fe - 2e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$ 的发生, 钢闸门不会被腐蚀, 但是牺牲阳极上发生了氧化反应, 辅助阳极上也发生了氧化反应, D 不正确。

9. 据了解, 铜锈的成分非常复杂, 主要成分有 $Cu_2(OH)_2CO_3$ 和 $Cu_2(OH)_3Cl$ 。考古学者将铜锈分为无害锈(形成了保护层)和有害锈(使器物损坏程度逐步加剧, 并不断扩散), 如图所示。



下列说法正确的是 ()

- A. $Cu_2(OH)_3Cl$ 属于有害锈
 B. $Cu_2(OH)_2CO_3$ 属于复盐

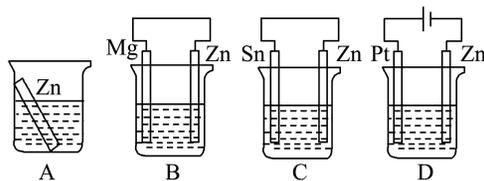
C. 青铜器表面刷一层食盐水可以作保护层

D. 用 NaOH 溶液除锈可以保护青铜器的艺术价值, 做到“修旧如旧”

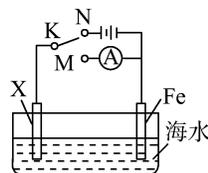
A 解析: 从图中可知 $Cu_2(OH)_3Cl$ 没有阻止潮湿的空气和 Cu 接触, 可以加快 Cu 的腐蚀, 因此属于有害锈, A 正确; $Cu_2(OH)_2CO_3$ 中只有氢氧根、酸根离子和铜离子, 因此只能属于碱式盐, 不属于复盐, B 错误; 食盐水能够导电, 所以在青铜器表面刷一层食盐水, 会在金属表面形成原电池, 发生吸氧腐蚀, C 错误; 有害锈的形成过程中会产生难溶性的 CuCl, 用 NaOH 溶液浸泡, 会产生 $Cu_2(OH)_3Cl$, 不能阻止空气进入内部, 因此不能保护青铜器的艺术价值, D 错误。

10. 了解金属腐蚀的原因和寻求防止金属腐蚀的方法具有重要意义。

(1) 分别放在以下装置(都盛有 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的硫酸)中的四块相同的纯锌片, 其中腐蚀最快的是 _____ (填字母序号)。



(2) 利用下图装置, 可以模拟铁的电化学防护。其中 X 为碳棒, 为减缓铁的腐蚀, 开关 K 应置于 _____ 处。若 X 为锌, 开关 K 置于 M 处, 该电化学防护法称为 _____。



解析: (1) 金属腐蚀快慢顺序是电解池阳极 > 原电池负极 > 化学腐蚀 > 原电池正极 > 电解池阴极, 根据图知, B 中锌作正极、C 中锌作负极、D 中锌作阴极, 所以锌被腐蚀快慢顺序是 $C > A > B > D$, 则被腐蚀最快的是 C 项。(2) 作原电池正极或作电解池阴极的金属被保护, 若 X 为碳棒, 为减缓铁的腐蚀, 则铁应作电解池阴极, 所以开关 K 应该置于 N 处; 若 X 为锌, 开关 K 置于 M 处, 该装置构成原电池, 锌易失电子作负极, 铁作正极而被保护, 该电化学防护法称为牺牲阳极法。

答案: (1) C (2) N 牺牲阳极法

迁·移·应·用

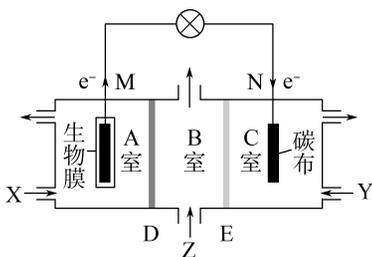
学习目标

1. 通过对微生物电池的分析,掌握陌生情境电池的解题思路。
2. 利用 $\text{MnO}_2\text{-Zn}$ 可充电电池的原理,建立分析二次电池的思维模型。
3. 了解交换膜的类型、特点与作用,熟练掌握离子迁移方向的判断方法。

活动一 陌生情境电池

任务探究

某微生物电池在运行时可同时实现净化含有有机物的污水、净化含 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 的废水(pH 约为 6)和淡化食盐水,其装置如图所示。D 和 E 为阳离子交换膜或阴离子交换膜,Z 为待淡化食盐水。已知 Cr^{3+} 完全沉淀时的 pH 为 5.6。



探究思考

1. 该装置可实现淡化食盐水,电子的流向、 Na^+ 与 Cl^- 的移动方向是怎样的? M、N 分别是正极还是负极?

提示: Z 为待淡化食盐水,电子由 M 流向 N, Na^+ 移向 C 室、 Cl^- 移向 A 室, M 是负极、N 是正极。

2. X、Y 分别代表什么物质?

提示: 该原电池中碳电极为正极,含 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 废水在

正极区发生得电子的还原反应,含有机物污水在负极区发生失电子的氧化反应,所以 X 为含有机物的污水, Y 为含 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 的废水。

3. 理论上处理 1 mol $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 的同时可脱除多少摩尔的 NaCl?

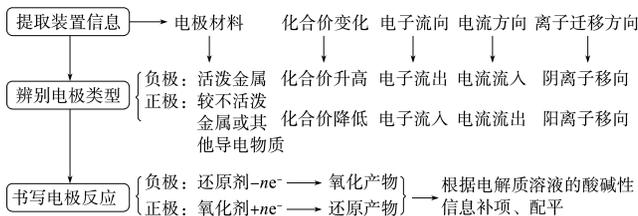
提示: 理论上处理 1 mol $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, 转移 6 mol 电子, 所以 B 室有 6 mol Na^+ 、6 mol Cl^- 通过离子交换膜, 同时可脱除 6 mol 的 NaCl。

4. C 室的电极反应如何书写?

提示: C 室是正极室, 发生还原反应, C 室的电极反应为 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 8\text{H}^+ + 6\text{e}^- = 2\text{Cr}(\text{OH})_3 \downarrow + \text{H}_2\text{O}$ 。

学习总结

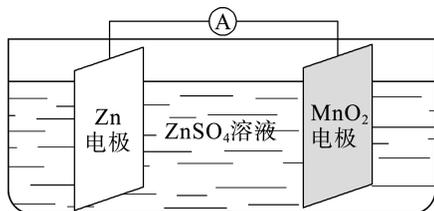
陌生情境电池的解题思路



活动二 二次电池

任务探究

科学家使用 $\delta\text{-MnO}_2$ 研制了一种 $\text{MnO}_2\text{-Zn}$ 可充电电池(如图所示)。电池工作一段时间后, MnO_2 电极上检测到 MnOOH 和少量 ZnMn_2O_4 。



探究思考

1. 放电时, 哪一极为正极? 哪一极为负极? 写出正、负极上主要发生的电极反应。

提示: 放电时 MnO_2 电极为正极, 正极上检测到 $\text{MnO}(\text{OH})$ 和少量 ZnMn_2O_4 , 则正极上主要发生的电极反应是 $\text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^- = \text{MnO}(\text{OH}) + \text{OH}^-$; 放电时, Zn 为负极, 电极反应为 $\text{Zn} - 2\text{e}^- = \text{Zn}^{2+}$ 。

2. 放电时,若 Zn 电极的质量减少 0.65 g,则 MnO_2 电极上会生成多少摩尔 MnOOH ?

提示:放电时,Zn 电极质量减少 0.65 g(物质的量为 0.010 mol),电路中转移 0.020 mol 电子,由正极的主要电极反应 $\text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^- = \text{MnO}(\text{OH}) + \text{OH}^-$ 可知,若正极上只有 $\text{MnO}(\text{OH})$ 生成,则生成 $\text{MnO}(\text{OH})$ 的物质的量为 0.020 mol,但是正极上还有少量 ZnMn_2O_4 生成,因此, $\text{MnO}(\text{OH})$ 的物质的量小于 0.020 mol。

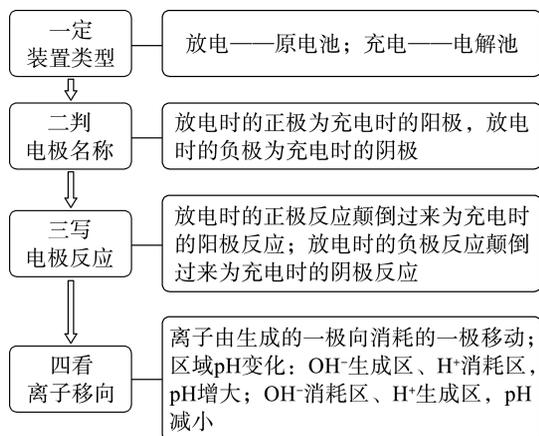
3. 充电时, Zn^{2+} 向哪个方向迁移? 充电时阴极的电极反应以及总反应是怎样的?

提示:充电时该装置为电解池,电解池中阳离子向阴极迁移,即 Zn^{2+} 向阴极方向迁移;放电时,负极的电极反应为 $\text{Zn} - 2\text{e}^- = \text{Zn}^{2+}$,则充电时阴极的

电极反应为 $\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Zn}$,总反应为 $\text{ZnMn}_2\text{O}_4 = \text{Zn} + 2\text{MnO}_2$ 。

学习总结

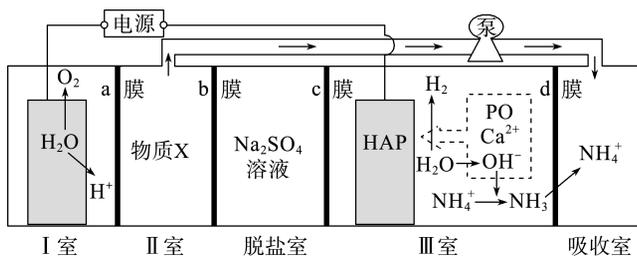
二次电池的思维模型



活动三 “膜” 与离子迁移问题

任务探究

一种自生酸和碱的电化学回收体系如图所示。PO 表示 H_2PO_4^- 等含磷粒子, HAP 为 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ($M=1\ 004\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)。



探究思考

1. 哪一侧为阳极? 哪一侧为阴极?

提示:由 I 室电极上产生 O_2 , III 室电极上产生 H_2 可知,左侧为阳极,右侧为阴极。

2. 物质 X 是什么物质? 将 II 室中物质 X 泵入吸收室的作用是什么? a 膜、b 膜、c 膜分别为阳离子交换膜还是阴离子交换膜?

提示: I 室产生 H^+ 进入 II 室溶液,为了保证 II 室溶液呈电中性,脱盐室中硫酸根离子进入 II 室, II 室中的物质 X 为硫酸,故 a 膜为阳离子交换膜, b 膜为阴离子交换膜。将 II 室中的硫酸泵入吸收室用于吸收 NH_3 ,脱盐室中硫酸根离子经过 b 膜进入 II

室,则 Na^+ 通过 c 膜进入 III 室, c 膜为阳离子交换膜。

3. III 室发生怎样的反应? 当电路中通过 0.14 mol 电子,阴极的质量会增加 10.04 g 吗?

提示:将硫酸泵入吸收室用于吸收 NH_3 , III 室的电极为阴极,电极反应为 $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{H}_2 \uparrow + 2\text{OH}^-$,转移 0.14 mol 电子,共生成 0.14 mol OH^- , OH^- 除了生成羟基磷灰石,还要与铵根离子反应,根据 $6\text{H}_2\text{PO}_4^- + 14\text{OH}^- + 10\text{Ca}^{2+} = \text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 \downarrow + 12\text{H}_2\text{O}$,当参与反应的 OH^- 少于 0.14 mol,生成的羟基磷灰石少于 0.01 mol,0.01 mol 羟基磷灰石的质量为 10.04 g,故阴极增加的质量小于 10.04 g。

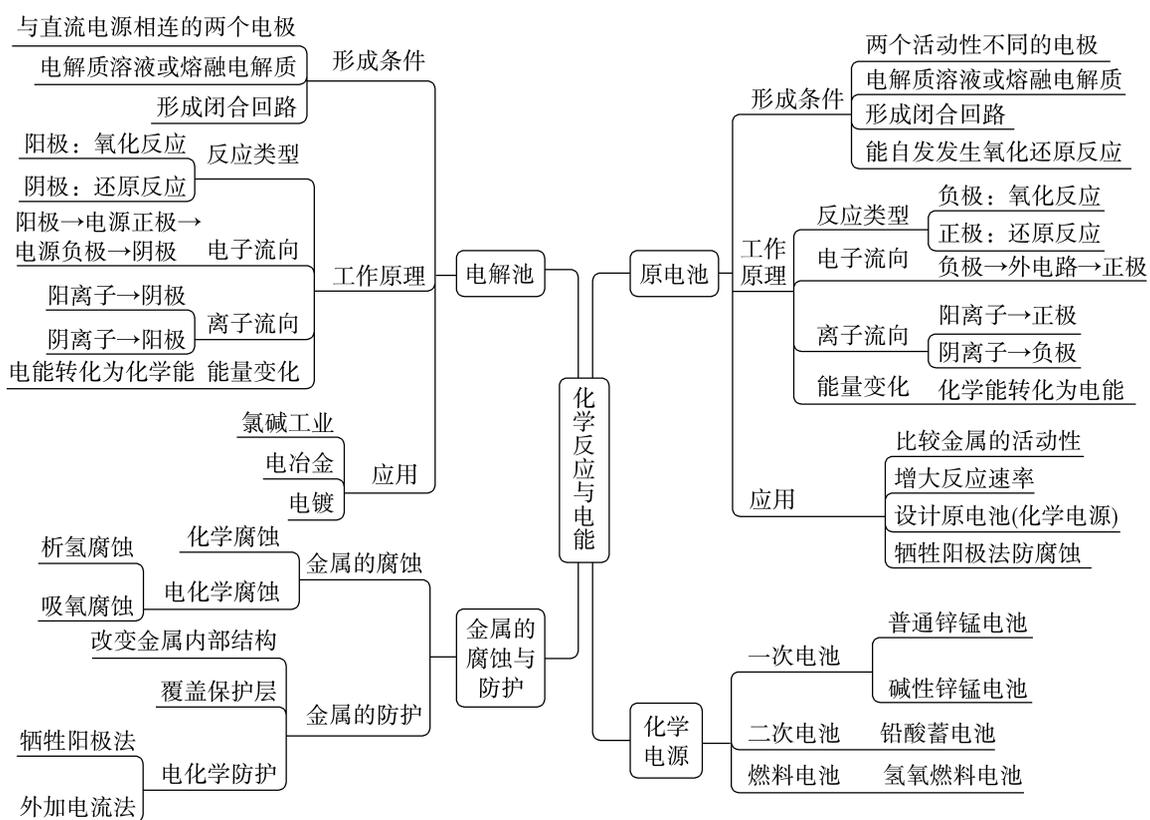
学习总结

离子迁移方向的判断

判断依据	判断方法
电极	原电池中,阳离子移向正极,阴离子移向负极;电解池中,阳离子移向阴极,阴离子移向阳极
电极反应	离子从“生成区”移向“消耗区”
装置信息	离子从“原料区”移向“产品区”;从“浓”的溶液区移出,移向“稀”的溶液区

重 · 构 · 拓 · 展

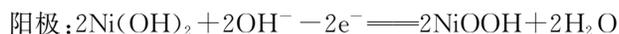
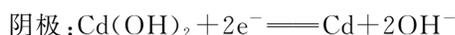
● 多维体系构建 ●



● 学科视野拓展 ●

一、“神舟”飞船中的电池

“神舟”飞船是我国自行研制的,具有自主知识产权的飞船。某一“神舟”飞船由返回舱、轨道舱、推进舱构成。由于任务不同,该飞船的轨道舱和推进舱使用的电源系统为太阳能电池阵—镍镉蓄电池组系统,返回舱使用的是银锌蓄电池组。镍镉电池通过放电和充电过程,满足该飞船在光照区和阴影区交替飞行时对能量供给和能量储存的需求。当该飞船进入光照区时,太阳能电池为用电设备供电,同时为镍镉电池充电。此时,镍镉电池的电极反应为:



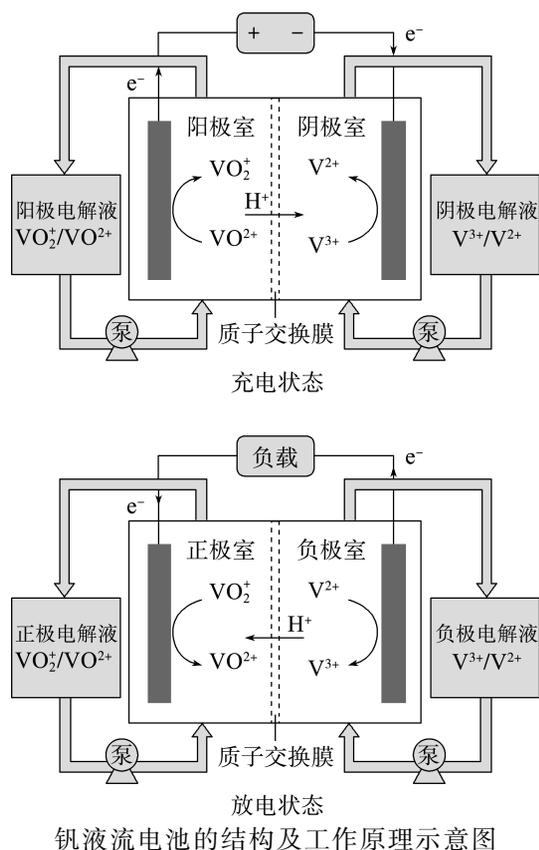
NiOOH 又名氢氧化氧镍或碱式氧化镍,其中镍

元素为+3价。

[交流研讨]当该飞船进入阴影区时,镍镉电池如何提供电能?

二、电化学储能技术

在电力工业中,发电、输电、配电、用电必须同时完成,但居民用电量存在着高峰与低谷时段,并呈现出明显的季节性。如果能够将发电厂的电能存储起来,需要时再释放,可以有效地降低成本。目前,液流电池是电化学储能领域的一个研究热点,其优点是储能容量大、使用寿命长。以全钒液流电池为例,酸性溶液中钒通常以 V^{2+} 、 V^{3+} 、 VO^{2+} 、 VO_2^+ 等形式存在。一种简单钒液流电池的结构及工作原理示意图如图所示,其电解液存储在储液罐中,使用时将电解液分别泵入阴极室和阳极室中。充电时, VO^{2+} 在阳极被氧化为 VO_2^+ , V^{3+} 在阴极被还原为 V^{2+} ;具有较高能量的产物被泵回储液罐,将能量储存起来。放电时,发生相反的过程,储液罐中的离子被泵回,在正极室和负极室分别得到或失去电子,释放电能。由于储液罐和反应场所是分离的,因此液流电池能够突破传统电池的体积限制,这样就可以将储液罐做得很大,以增大储能容量。以液流电池为代表的电化学储能技术可为可再生能源发电提供有力的支持,缓冲昼夜、季节的用电变化对电网的影响。



钒液流电池的结构及工作原理示意图

[交流研讨]液流电池的工作原理是怎样的?涉及哪些电极反应?

单元测试卷(四)

(考查范围:第四章 时间:75分钟 分值:100分)

一、选择题:本题共 15 小题,每小题 3 分,共 45 分。每小题只有一个选项符合题目要求。

1. 化学改变了生产和生活方式,推动了社会的进步和科技的发展。下列说法正确的是 ()

- A. 采用外加电流法对金属防腐,阳极不能为惰性电极
- B. 离子交换膜在现代工业中应用广泛,氯碱工业中使用阴离子交换膜
- C. 铁管上的镀锌层局部破损后,铁管仍不易生锈
- D. 常温常压下,氢氧燃料电池放电过程中消耗 11.2 L H_2 ,转移电子的数目为 6.02×10^{23}

C 解析:采用外加电流法保护金属,被保护金属与直流电源负极相连作阴极,阳极可以是惰性电极,A 错误;氯碱工业中的离子交换膜只能允许 H^+ 、 Na^+ 通过,不允许 Cl^- 、 OH^- 通过,不能用阴离子交换膜,B 错误;铁管镀锌层局部破损后,锌作原电池的负极,铁管不易生锈,C 正确;常温常压下, $V_m \neq 22.4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$,无法计算 11.2 L H_2 的物质的量,D 错误。

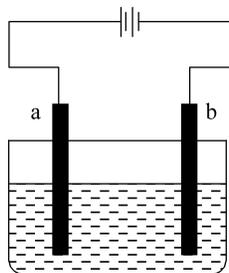
2. 以 KOH 溶液为电解质溶液,分别组成 CH_3OH-O_2 、 H_2-O_2 、 $N_2H_4-O_2$ 清洁燃料电池。下列说法正确的是 ()

- A. 放电过程中, OH^- 均向正极移动
- B. 放电过程中,KOH 的物质的量均减小
- C. 消耗等质量氧气时, H_2-O_2 燃料电池的理论放电电量最大
- D. 消耗等物质的量的燃料时, CH_3OH-O_2 燃料电池的理论放电电量最大

D 解析:放电过程为原电池原理, OH^- 均向负极移动,故 A 错误; CH_3OH-O_2 燃料电池、 H_2-O_2 燃料电池、 $N_2H_4-O_2$ 燃料电池的总反应分别为 $2CH_3OH + 3O_2 + 4OH^- \rightleftharpoons 2CO_3^{2-} + 6H_2O$, $2H_2 + O_2 \rightleftharpoons 2H_2O$, $N_2H_4 + O_2 \rightleftharpoons N_2 + 2H_2O$,其中 H_2-O_2 燃料电池、 $N_2H_4-O_2$ 燃料电池总反应中未消耗 KOH,所以这两种电池中 KOH 的物质的量不变,故 B 错误;理论放电电量与转移电子数有关,根据总反应,当消耗等质量氧气时,放电电量相同,故 C 错误;根据总反应可知,消耗等物质的量的燃料时,

CH_3OH 消耗的氧气是最多的,所以放电电量最大,故 D 正确。

3. 模拟铁制品镀铜工艺的装置如图所示。下列说法正确的是 ()



- A. a 电极上发生还原反应
- B. b 电极为铜
- C. 电解质溶液可以是 $CuSO_4$ 溶液
- D. 电镀过程中,溶液中 $c(Cu^{2+})$ 不断减小

C 解析:由图可知,与直流电源正极相连的 a 电极为铜,铜在阳极失去电子发生氧化反应,A 错误;与负极相连的 b 电极为铁制品,B 错误;该装置为电镀池,电解质溶液为可溶性铜盐的溶液,可以是 $CuSO_4$ 溶液,C 正确;电镀过程中,溶液中 $c(Cu^{2+})$ 不变,D 错误。

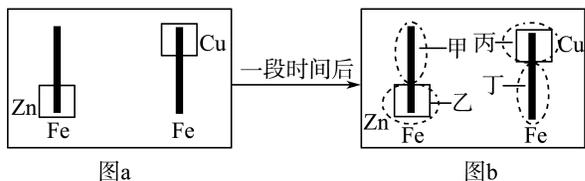
4. 研究人员发现了一种“水”电池,这种电池能利用淡水与海水之间含盐量差别进行发电,在海水中电池总反应可表示为 $5MnO_2 + 2Ag + 2NaCl \rightleftharpoons Na_2Mn_5O_{10} + 2AgCl$ 。下列有关“水”电池在海水中放电时的说法正确的是 ()

- A. 正极的电极反应: $Ag + Cl^- - e^- \rightleftharpoons AgCl$
- B. 每生成 1 mol $Na_2Mn_5O_{10}$ 转移 2 mol 电子
- C. Na^+ 不断向“水”电池的负极移动
- D. $AgCl$ 是还原产物

B 解析:根据总反应 $5MnO_2 + 2Ag + 2NaCl \rightleftharpoons Na_2Mn_5O_{10} + 2AgCl$ 可知,Ag 的化合价升高,被氧化,为原电池的负极,A 错误;每生成 1 mol $Na_2Mn_5O_{10}$ 转移 2 mol 电子,B 正确;在原电池中阴离子向负极移动,阳离子向正极移动,C 错误;Ag 的化合价升高,被氧化, $AgCl$ 是氧化产物,D 错误。

5. 某校活动小组为探究金属腐蚀的相关原理,设计了如图 a 所示装置,图 a 的铁棒末端分别连上一块 Zn 片和 Cu 片,并静置于含有 $K_3Fe(CN)_6$ 及酚酞的混

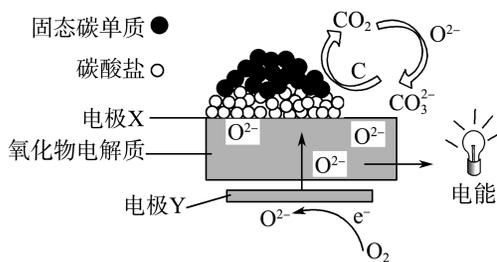
合凝胶上。一段时间后发现凝胶的某些区域(如图b所示)发生了变化,已知 Fe^{2+} 可用 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 来检验(呈蓝色)。下列说法不正确的是 ()



- A. 甲区发生的电极反应: $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 4\text{OH}^-$
 B. 乙区产生 Zn^{2+}
 C. 丙区呈现蓝色
 D. 丁区呈现蓝色

C 解析:铁棒末端连上 Zn 片时, Zn 片端(乙区)作负极,乙区发生的电极反应为 $\text{Zn} - 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+}$; 铁棒另一端(甲区)作正极,甲区发生的电极反应为 $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 4\text{OH}^-$ 。铁棒末端连上 Cu 片时, Cu 片端(丙区)作正极,丙区发生的电极反应为 $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 4\text{OH}^-$, 溶液呈碱性,酚酞变红;铁棒另一端(丁区)作负极,丁区发生的电极反应为 $\text{Fe} - 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$, Fe^{2+} 遇 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 呈现蓝色。

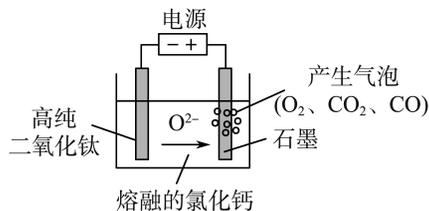
6. 直接煤-空气燃料电池原理如图所示,下列说法错误的是 ()



- A. 随着反应的进行,氧化物电解质的量不断减少
 B. 负极的电极反应为 $\text{C} + 2\text{CO}_3^{2-} - 4\text{e}^- \rightleftharpoons 3\text{CO}_2$
 C. 电极 X 为负极, O^{2-} 向 X 极迁移
 D. 直接煤-空气燃料电池的能量效率比煤燃烧发电的能量效率高

A 解析:直接煤-空气燃料电池的总反应为 $\text{C} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO}_2$, 随着反应的进行,氧化物电解质的量不会减少,故 A 错误;由原理图分析可知,其负极反应为 $\text{C} + 2\text{CO}_3^{2-} - 4\text{e}^- \rightleftharpoons 3\text{CO}_2$, 故 B 正确;原电池内部的阴离子向负极移动, C 正确;直接煤-空气燃料电池是把化学能直接转化为电能,而煤燃烧发电是把化学能转化为热能,再转化为电能, D 正确。

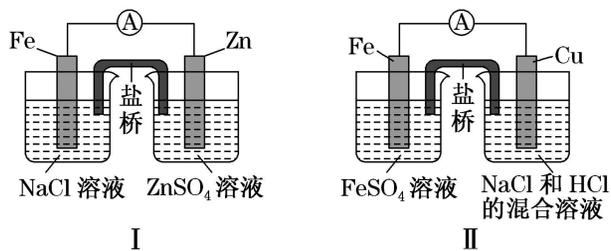
7. 钛及钛合金作为重要的结构材料和耐腐蚀材料,在航空、航天等诸多领域中都有广泛的应用。如图为用固体二氧化钛(TiO_2)生产海绵钛的装置示意图,其原理是在较低的阴极电位下, TiO_2 (阴极)中的氧解离进入熔融盐,阴极最后只剩下纯钛。下列说法正确的是 ()



- A. 阳极的电极反应为 $2\text{Cl}^- - 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cl}_2 \uparrow$
 B. 阴极的电极反应为 $\text{TiO}_2 + 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ti} + 2\text{O}^{2-}$
 C. 通电后, O^{2-} 、 Cl^- 均向阴极移动
 D. 石墨电极的质量不发生变化

B 解析:电解池的阳极是 O^{2-} 发生失电子的氧化反应,生成 O_2 等气体,电极反应为 $2\text{O}^{2-} - 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{O}_2 \uparrow$, 故 A 错误;电解池的阴极是 TiO_2 , 电极本身得电子发生还原反应,电极反应为 $\text{TiO}_2 + 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ti} + 2\text{O}^{2-}$, 故 B 正确;电解池中,阴离子均移向阳极,故 C 错误;石墨电极会和阳极上产生的 O_2 反应生成 CO 、 CO_2 , 则电极本身被消耗,质量减小,故 D 错误。

8. 结合下图判断,下列说法正确的是 ()

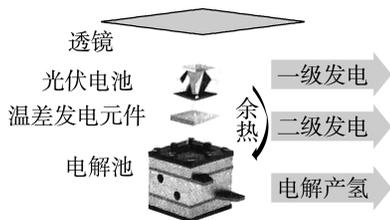


- A. 装置 I 和装置 II 中负极反应均是 $\text{Fe} - 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$
 B. 装置 I 和装置 II 中正极反应均是 $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 4\text{OH}^-$
 C. 装置 I 和装置 II 中盐桥中的阳离子均向右侧烧杯移动
 D. 放电过程中,装置 I 左侧烧杯和装置 II 右侧烧杯中溶液的 pH 均增大

D 解析:装置 I 中 Zn 作负极,电极反应为 $\text{Zn} - 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+}$;装置 II 中 Fe 作负极,电极反应为 $\text{Fe} - 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$, A 错误。装置 I 中 Fe 作正极,电极反应为 $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 4\text{OH}^-$;装置 II 中

Cu 作正极,电极反应为 $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2 \uparrow$, B 错误。装置 I 盐桥中阳离子向左侧烧杯移动,装置 II 盐桥中阳离子向右侧烧杯移动,以保持烧杯中电解质溶液呈电中性, C 错误。装置 I 左侧烧杯中反应生成 OH^- ,装置 II 右侧烧杯中反应消耗 H^+ ,故两烧杯中溶液的 pH 均增大, D 正确。

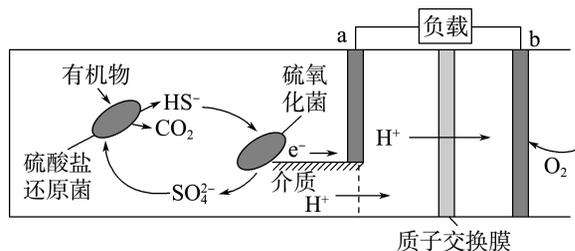
9. 某研究团队发明了基于光伏和 PEMEC 的制氢装置,实现了全过程无碳的绿氢制取。下列有关该装置的说法错误的是 ()



- A. 利用透镜聚光等使 H_2O 分解为 H_2 和 O_2
 B. “产氢”装置的阴极上发生反应: $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2 \uparrow$
 C. 有利于我国完成“碳达峰、碳中和”战略目标
 D. 该装置中将化学能转化为电能

D 解析: 该装置利用透镜聚光通过光伏电池将光能转化为电能,使 H_2O 电解为 H_2 和 O_2 , A 项正确;“产氢”装置的原理是电解水产氢,阴极反应可写为 $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2 \uparrow$, B 项正确;“碳达峰、碳中和”战略目标是我国力争在 2030 年前实现碳达峰、2060 年前实现碳中和,该装置实现了全过程无碳的绿氢制取,能减少碳排放,有利于我国提前完成“碳达峰、碳中和”战略目标, C 项正确;该装置中先利用光伏电池将光能转化为电能,再电解水产氢,将电能转化为化学能, D 项错误。

10. 某微生物燃料电池的工作原理如图所示,下列说法正确的是 ()

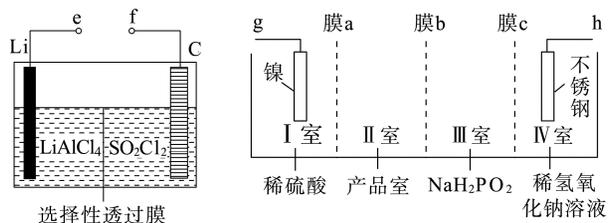


- A. 外电路中电流方向为 $a \rightarrow b$
 B. a 极上的电极反应为 $\text{HS}^- + 4\text{H}_2\text{O} - 8\text{e}^- = \text{SO}_4^{2-} + 9\text{H}^+$
 C. 硫酸盐还原菌分解生成 CO_2
 D. 若该电池中有 0.2 mol O_2 参加反应,则有 0.2 mol H^+ 通过质子交换膜

B 解析: 由图中 H^+ 的移动方向可知, a 为负极, b 为正极,外电路中电流由正极(b)流入负极(a), A

项错误; HS^- 在负极上失电子,在硫氧化菌作用下被氧化为 SO_4^{2-} ,负极反应为 $\text{HS}^- + 4\text{H}_2\text{O} - 8\text{e}^- = \text{SO}_4^{2-} + 9\text{H}^+$, B 项正确;由图可知,有机物和 SO_4^{2-} 在硫酸盐还原菌作用下转化成 HS^- 、 CO_2 ,硫酸盐还原菌作催化剂, C 项错误;正极反应为 $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = 2\text{H}_2\text{O}$,该电池中有 0.2 mol O_2 参加反应时,消耗 0.8 mol H^+ ,为了保持正极区溶液的电中性,则需有 0.8 mol H^+ 通过质子交换膜进入正极区, D 项错误。

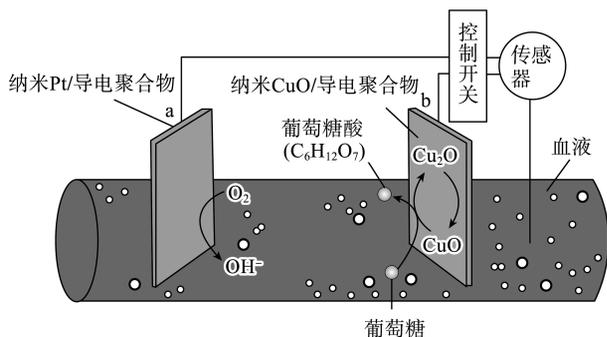
11. 某研究机构使用 $\text{Li-SO}_2\text{Cl}_2$ 电池作为电源电解制备 $\text{Ni}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$,其工作原理如图所示。已知电池反应为 $2\text{Li} + \text{SO}_2\text{Cl}_2 = 2\text{LiCl} + \text{SO}_2 \uparrow$ 。下列说法错误的是 ()



- A. 电池中 C 电极的电极反应为 $\text{SO}_2\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{Cl}^- + \text{SO}_2 \uparrow$
 B. 电池的 f 电极连接电解池的 h 电极
 C. 膜 a、c 是阳离子交换膜,膜 b 是阴离子交换膜
 D. 电解池中不锈钢电极附近溶液的碱性增强

B 解析: 根据电池反应为 $2\text{Li} + \text{SO}_2\text{Cl}_2 = 2\text{LiCl} + \text{SO}_2 \uparrow$ 知,放电时 Li 电极是负极,电极反应为 $2\text{Li} - 2\text{e}^- = 2\text{Li}^+$,则 C 电极是正极,电极反应为 $\text{SO}_2\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{Cl}^- + \text{SO}_2 \uparrow$, A 正确;电解池中, Ni 电极失去电子生成 Ni^{2+} ,通过膜 a 进入产品室 II 室,所以 g 电极为阳极,与 $\text{Li-SO}_2\text{Cl}_2$ 电池的 f 电极相接, B 错误; H_2PO_2^- 由 III 室通过膜 b 进入产品室 II 室,与 Ni^{2+} 结合生成 $\text{Ni}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$, h 电极为阴极,与 $\text{Li-SO}_2\text{Cl}_2$ 电池的 e 电极相接,电极反应为 $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{H}_2 \uparrow + 2\text{OH}^-$,电解池中不锈钢电极附近溶液的碱性增强, Na^+ 通过膜 c 进入 IV 室,形成闭合回路,膜 a、c 是阳离子交换膜,膜 b 是阴离子交换膜, C、D 正确。

12. (2024 · 新课标卷)一种可植入体内的微型电池的工作原理如图所示,该电池通过 CuO 催化消耗血糖发电,从而控制血糖浓度。当传感器检测到血糖浓度高于标准,电池启动。当血糖浓度下降至标准,电池停止工作。(血糖浓度以葡萄糖浓度计)

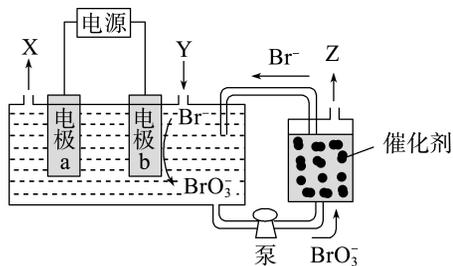


电池工作时,下列叙述错误的是 ()

- A. 电池总反应为 $2C_6H_{12}O_6 + O_2 \rightleftharpoons 2C_6H_{12}O_7$
 B. b 电极上 CuO 通过 Cu(II) 和 Cu(I) 相互转变起催化作用
 C. 消耗 18 mg 葡萄糖,理论上 a 电极上有 0.4 mmol 电子流入
 D. 两电极间血液中的 Na^+ 在电场驱动下的迁移方向为 b→a

C 解析: 由题中信息可知,当电池开始工作时,a 电极为电池正极,血液中的 O_2 在 a 电极上得电子生成 OH^- ,电极反应为 $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightleftharpoons 4OH^-$;b 电极为电池负极, Cu_2O 在 b 电极上失电子转化成 CuO ,电极反应为 $Cu_2O + 2OH^- - 2e^- \rightleftharpoons 2CuO + H_2O$,然后葡萄糖被 CuO 氧化为葡萄糖酸, CuO 被还原为 Cu_2O ,则电池总反应为 $2C_6H_{12}O_6 + O_2 \rightleftharpoons 2C_6H_{12}O_7$,A 正确;b 电极上 CuO 将葡萄糖氧化为葡萄糖酸后被还原为 Cu_2O , Cu_2O 在 b 电极上失电子转化成 CuO ,在这个过程中 CuO 的质量和化学性质保持不变,因此, CuO 通过 Cu(II) 和 Cu(I) 相互转变起催化作用,B 正确;根据反应 $2C_6H_{12}O_6 + O_2 \rightleftharpoons 2C_6H_{12}O_7$ 可知,1 mol $C_6H_{12}O_6$ 参加反应时转移 2 mol 电子,18 mg $C_6H_{12}O_6$ 的物质的量为 0.1 mmol,则消耗 18 mg 葡萄糖时,理论上 a 电极上有 0.2 mmol 电子流入,C 错误;原电池中阳离子从负极向正极迁移,故 Na^+ 迁移方向为 b→a,D 正确。

13. (2024·山东卷)以不同材料修饰的 Pt 为电极,以一定浓度的 NaBr 溶液为电解液,采用电解和催化相结合的循环方式,可实现高效制 H_2 和 O_2 ,装置如图所示。下列说法错误的是 ()

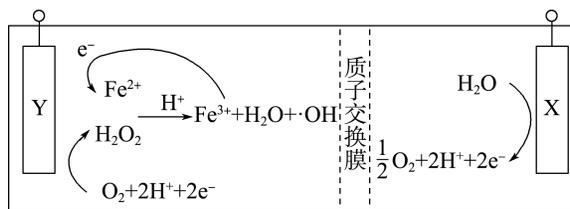


- A. 电极 a 连接电源负极
 B. 加入 Y 的目的是补充 NaBr

- C. 电解总反应为 $Br^- + 3H_2O \xrightarrow{\text{电解}} BrO_3^- + 3H_2 \uparrow$
 D. 催化阶段产物的物质的量之比 $n(Z) : n(Br^-) = 3 : 2$

B 解析: 电极 b 为阳极, Br^- 发生失电子的氧化反应转化成 BrO_3^- ,电极反应为 $Br^- + 3H_2O - 6e^- \rightleftharpoons BrO_3^- + 6H^+$,电极 a 为阴极,电极反应为 $6H^+ + 6e^- \rightleftharpoons 3H_2 \uparrow$;电解总反应为 $Br^- + 3H_2O \xrightarrow{\text{电解}} BrO_3^- + 3H_2 \uparrow$;催化循环阶段 BrO_3^- 被还原成 Br^- , Br^- 返回电解液中循环使用,同时生成 O_2 ,实现高效制 H_2 和 O_2 ,即 Z 为 O_2 。电极 a 为阴极,连接电源负极,A 项正确;电解过程中消耗 H_2O 和 Br^- ,而催化阶段 BrO_3^- 被还原成 Br^- ,故加入 Y 的目的是补充 H_2O ,维持 NaBr 溶液浓度一定,B 项错误;电解总反应为 $Br^- + 3H_2O \xrightarrow{\text{电解}} BrO_3^- + 3H_2 \uparrow$,C 项正确;催化阶段,Br 的化合价由 +5 价降至 -1 价,生成 1 mol Br^- 得到 6 mol 电子,O 的化合价由 -2 价升至 0 价,生成 1 mol O_2 失去 4 mol 电子,根据得失电子守恒,产物物质的量之比 $n(O_2) : n(Br^-) = 6 : 4 = 3 : 2$,D 项正确。

14. 如图所示,采用电化学方法使 Fe^{2+} 与 H_2O_2 反应,可生成非常活泼的 $\cdot OH$ (羟基自由基) 中间体,其能降解废水中的有机污染物。下列说法不正确的是 ()



- A. 图中采用的电化学方法可将电能转化为化学能
 B. 可将 X 电极上产生的 O_2 收集起来,输送到 Y 电极继续使用
 C. 根据装置推测,Y 电极是阳极, $\cdot OH$ 在该电极上产生
 D. 起始时,在 Y 电极附近加入适量 Fe^{2+} 或 Fe^{3+} ,均能让装置正常工作

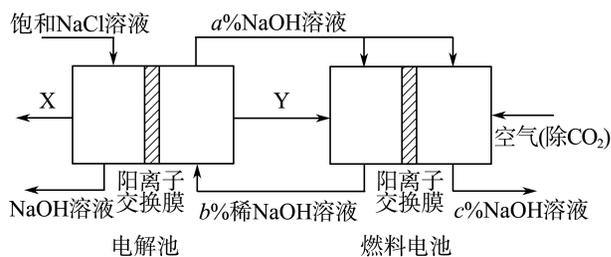
C 解析: 根据题干信息,得出电池分析如下:

电极	对应电极	电极反应
阳极	X	$H_2O - 2e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}O_2 \uparrow + 2H^+$
阴极	Y	$O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2O_2$ $Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$ 协同反应: $Fe^{2+} + H_2O_2 + H^+ \rightleftharpoons Fe^{3+} + H_2O + \cdot OH$

由图可知,该装置为电解池,可将电能转化为化学

能, A 项正确; 由电池分析可知, Y 电极上消耗 O_2 , 而 X 电极上产生 O_2 , 故可将 X 电极上产生的 O_2 收集起来, 输送到 Y 电极继续使用, B 项正确; 由电池分析可知, C 项错误; 由图可知, 该装置工作时 Fe^{2+} 与 Fe^{3+} 循环转化, 故起始时, 在 Y 电极附近加入适量 Fe^{2+} 或 Fe^{3+} , 均能让装置正常工作, D 项正确。

15. 氯碱工业的一种节能新工艺是将电解池与燃料电池相结合, 相关材料的传输与转化关系如图所示 (电极未标出)。下列说法正确的是 ()



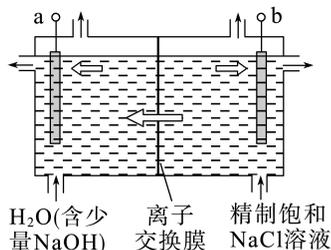
- A. 电解池的阴极反应为 $2H_2O + 2e^- \rightleftharpoons H_2 \uparrow + 2OH^-$
 B. 通入空气的电极为负极
 C. 电解池中产生 2 mol Cl_2 时, 理论上燃料电池中消耗 0.5 mol O_2
 D. a、b、c 的大小关系为 $a > b = c$

解析: 题给电解池的阴极反应为 $2H_2O + 2e^- \rightleftharpoons H_2 \uparrow + 2OH^-$, 阳极反应为 $2Cl^- - 2e^- \rightleftharpoons Cl_2 \uparrow$, A 项正确; 题给燃料电池为氢氧燃料电池, 通入空气的电极为正极, B 项错误; 由整个电路中得失电子守恒可知, 电解池中产生 2 mol Cl_2 , 理论上转移 4 mol e^- , 则燃料电池中消耗 1 mol O_2 , C 项错误; 题给燃料电池的负极反应为 $2H_2 + 4OH^- - 4e^- \rightleftharpoons 4H_2O$, 正极反应为 $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightleftharpoons 4OH^-$, 所以 a、b、c 的大小关系为 $c > a > b$, D 项错误。

二、非选择题: 本题共 4 小题, 共 55 分。

16. (12 分) 电化学方法是化工生产及生活中常用的一种方法。回答下列问题:

(1) 二氧化氯 (ClO_2) 为一种黄绿色气体, 是国际上公认的高效、广谱、快速、安全的杀菌消毒剂。用电解法制取 ClO_2 的新工艺如图所示。



①图中用石墨作电极, 在一定条件下电解饱和食盐水制取 ClO_2 。产生 ClO_2 的电极应连接电源的 _____ (填“正极”或“负极”), 对应的电极反应为 _____。

②a 极区溶液的 pH _____ (填“增大”“减小”或“不变”)。

③图中应使用 _____ (填“阴”或“阳”) 离子交换膜。

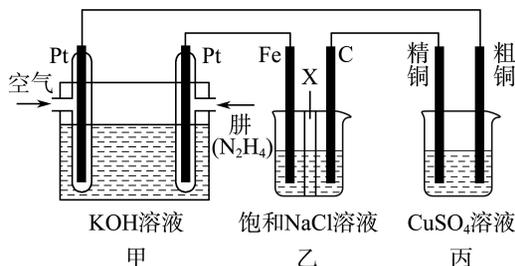
(2) 电解 K_2MnO_4 溶液制备 $KMnO_4$ 。工业上, 通常将软锰矿 (主要成分是 MnO_2) 与 KOH 的混合物在铁坩埚 (熔融池) 中混合均匀, 小火加热至熔融, 即可得到绿色的 K_2MnO_4 , 反应的化学方程式为 _____。用镍片作阳极 (镍不参与反应), 铁板为阴极, 电解 K_2MnO_4 溶液可制备 $KMnO_4$ 。

解析: (1) ①图中用石墨作电极, 在一定条件下电解饱和食盐水制取 ClO_2 。 Cl^- 失去电子, 发生氧化反应产生 ClO_2 , 所以产生 ClO_2 的电极为阳极, 应连接电源的正极, 阳极的电极反应为 $Cl^- + 2H_2O - 5e^- \rightleftharpoons ClO_2 \uparrow + 4H^+$ 。②b 极为阳极, a 极为阴极, 在阴极区水电离产生的 H^+ 得到电子发生还原反应产生 H_2 , H^+ 不断放电, a 极区 $c(H^+)$ 减小, $c(OH^-)$ 增大, 因此溶液 pH 增大。③根据图示可知, 离子通过离子交换膜由阳极区进入阴极区, 由于阳极 b 电极上 Cl^- 不断放电, 使阳离子浓度增大, 为维持平衡, 溶液中的阳离子通过离子交换膜进入阴极区, 故图中使用的离子交换膜是阳离子交换膜。(2) 根据题意可知, MnO_2 、 KOH 和 O_2 在加热条件下发生氧化还原反应产生 K_2MnO_4 , 反应的化学方程式为 $2MnO_2 + 4KOH + O_2 \xrightarrow{\Delta} 2K_2MnO_4 + 2H_2O$ 。

答案: (1) ①正极 $Cl^- + 2H_2O - 5e^- \rightleftharpoons ClO_2 \uparrow + 4H^+$ ②增大 ③阳

(2) $2MnO_2 + 4KOH + O_2 \xrightarrow{\Delta} 2K_2MnO_4 + 2H_2O$

17. (15 分) 如图所示, 某研究性学习小组利用上述燃烧原理设计一个肼 (N_2H_4) - 空气燃料电池 (如图甲) 并探究某些工业原理, 其中乙装置中 X 为阳离子交换膜 (只允许阳离子通过)。



根据要求回答相关问题:

(1)甲装置中通入_____的一极为正极,其电极反应为_____。

(2)乙装置中石墨电极为_____极,其电极反应为_____;

可以用_____检验该反应产物,电解一段时间后,乙装置中的溶液呈_____性。

(3)图中用丙装置模拟工业中_____原理,如果电解后丙装置精铜质量增加3.2 g,则理论上甲装置中消耗肼的质量为_____g。

(4)如果将丙装置中的粗铜电极换为Pt电极,则丙装置中反应的总化学方程式为_____。

解析: I.(1)16 g 肼(N_2H_4)物质的量为 $16 \text{ g} \div 32 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0.5 \text{ mol}$,在氧气中完全燃烧生成氮气和水,放出热量 312 kJ,1 mol 肼(N_2H_4)燃烧放出热量 624 kJ,反应的热化学方程式为 $\text{N}_2\text{H}_4(\text{l}) + \text{O}_2(\text{g}) = \text{N}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \quad \Delta H = -624 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

II.(2)甲装置中通入空气的电极为正极,正极上氧气得电子发生还原反应,电极反应为 $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- = 4\text{OH}^-$ 。(3)根据装置图可知,乙装置中石墨电极连接电源的正极,作阳极,在阳极上是氯离子放电生成氯气,电极反应为 $2\text{Cl}^- - 2\text{e}^- = \text{Cl}_2 \uparrow$;检验氯气的方法是用湿润的淀粉碘化钾试纸,若观察到湿润的淀粉碘化钾试纸变蓝,就证明有氯气产生;阳极为惰性电极,电解饱和食盐水的总反应为 $2\text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{电解}} \text{Cl}_2 \uparrow + \text{H}_2 \uparrow + 2\text{NaOH}$,电解一段时间后,乙装置中的溶液呈碱性。

(4)丙装置中粗铜连接电源的正极,作阳极,精铜连接电源的负极,作阴极,电解质溶液为 CuSO_4 溶液,因此图中用丙装置模拟工业中粗铜精炼原理;由于在同一闭合回路中电子转移数目相等,所以根据关系式: $\text{N}_2\text{H}_4 \sim 2\text{Cu}$, $n(\text{Cu}) = 3.2 \text{ g} \div 64 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0.05 \text{ mol}$,所以 $n(\text{N}_2\text{H}_4) = \frac{1}{2} n(\text{Cu}) =$

$\frac{1}{2} \times 0.05 \text{ mol} = 0.025 \text{ mol}$,则 $m(\text{N}_2\text{H}_4) = 0.025 \text{ mol} \times 32 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0.8 \text{ g}$ 。

(5)如果将丙装置中的粗铜电极换为Pt电极,由于Pt电极为惰性电极,因此阳极上是溶液中的 OH^- 失去电子,变为 O_2 ,阴极上,溶液中的 Cu^{2+} 获得电子变为Cu单质,所以丙装置中总化学方程式为 $2\text{CuSO}_4 +$



答案: I.(1) $\text{N}_2\text{H}_4(\text{l}) + \text{O}_2(\text{g}) = \text{N}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$

$$\Delta H = -624 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

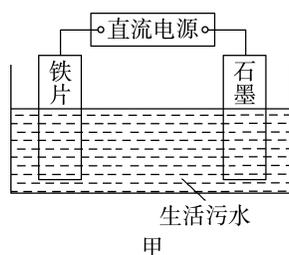
II.(2)空气 $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- = 4\text{OH}^-$

(3)阳 $2\text{Cl}^- - 2\text{e}^- = \text{Cl}_2 \uparrow$ 湿润的淀粉碘化钾试纸 碱

(4)粗铜的精炼 0.8



18.(12分)生活污水中的磷和氮主要以磷酸盐和铵盐的形式存在,可用电解法从溶液中除去。电解装置如图甲所示:



I.电解除磷

除磷的原理是在不断通入 O_2 的情况下,通过电解将酸性生活污水中的 PO_4^{3-} 转化为 FePO_4 沉淀除去。

(1)铁片连接直流电源的_____ (填“正”或“负”)极。

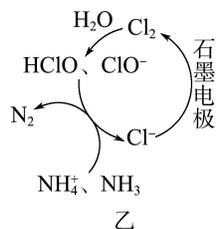
(2)电解过程中,石墨附近溶液的 pH _____ (填“减小”或“增大”)。

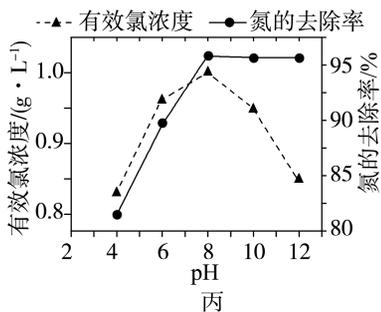
(3)污水中发生的将 PO_4^{3-} 转化为 FePO_4 的总反应的离子方程式为_____。

II.电解除氮

(4)在碱性溶液中, NH_3 能直接在电极上放电,转化为 N_2 ,相应的电极反应为_____。

(5)有 Cl^- 存在时,除氮原理如图乙所示,主要依靠有效氯(HClO 、 ClO^-)将 NH_4^+ 或 NH_3 氧化为 N_2 。在不同 pH 条件下进行电解时,氮的去除率和水中有有效氯浓度如图丙所示。





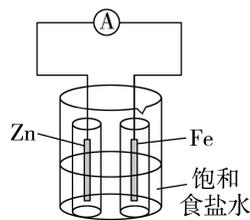
①石墨连接直流电源的 _____ (填“正”或“负”)极。

②结合平衡移动原理解释,当 pH < 8 时,氮的去除率随 pH 的减小而下降的原因是 _____

解析: I. (1) 通过电解将酸性生活污水中的 PO_4^{3-} 转化为 FePO_4 沉淀除去,则铁被氧化,铁片为阳极,石墨为阴极,阳极连接直流电源的正极,阴极连接直流电源的负极。(2) 电解过程中,石墨电极上发生反应: $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2 \uparrow$,则石墨附近溶液中 H^+ 浓度减小,pH 增大。(3) 阳极上 Fe 失去电子,发生氧化反应生成 Fe^{2+} , Fe^{2+} 被通入的 O_2 氧化为 Fe^{3+} ($4\text{Fe}^{2+} + \text{O}_2 + 4\text{H}^+ = 4\text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$), Fe^{3+} 与 PO_4^{3-} 结合生成 FePO_4 沉淀 ($\text{Fe}^{3+} + \text{PO}_4^{3-} = \text{FePO}_4 \downarrow$),则污水中发生的将 PO_4^{3-} 转化为 FePO_4 的总反应的离子方程式为 $4\text{Fe}^{2+} + 4\text{PO}_4^{3-} + \text{O}_2 + 4\text{H}^+ = 4\text{FePO}_4 \downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$ 。 II. (4) 在碱性溶液中, NH_3 能直接在电极上放电,转化为 N_2 ,则相应的电极反应为 $2\text{NH}_3 + 6\text{OH}^- - 6\text{e}^- = \text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ 。(5) ①由图乙可知,石墨电极上 Cl^- 发生氧化反应生成 Cl_2 ,则石墨电极为阳极,阳极连接直流电源的正极。②随 pH 降低, $c(\text{H}^+)$ 增大, $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{Cl}^- + \text{HClO}$ 的平衡逆向移动,则 $c(\text{HClO})$ 、 $c(\text{ClO}^-)$ 减小,使 NH_4^+ 、 NH_3 的氧化率下降,即氮的去除率下降。

答案: I. (1) 正 (2) 增大 (3) $4\text{Fe}^{2+} + 4\text{PO}_4^{3-} + \text{O}_2 + 4\text{H}^+ = 4\text{FePO}_4 \downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$
II. (4) $2\text{NH}_3 + 6\text{OH}^- - 6\text{e}^- = \text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$
(5) ① 正 ② 随 pH 减小, $c(\text{H}^+)$ 增大, $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{Cl}^- + \text{HClO}$ 的平衡逆向移动,则 $c(\text{HClO})$ 、 $c(\text{ClO}^-)$ 减小,使 NH_4^+ 、 NH_3 的氧化率下降

19. (16 分) 某实验小组欲探究牺牲阳极法的原理,设计如图所示实验装置:



实验 I: 向烧杯中加入一定量的饱和食盐水,插入两个无底玻璃筒。将一根锌棒和一根铁棒用导线与电流表连接后,再分别插入两个玻璃筒中,电流表指针发生偏转。

(1) 锌棒上发生的电极反应为 _____; 铁棒上发生的电极反应为 _____。
(2) 向铁棒附近的溶液中滴加 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 溶液,无明显现象,这说明该实验中无 _____ (填离子符号) 产生。

实验 II: 该小组的同学将锌棒换为铜棒,并用导线将其与电流表连接。一段时间后,向插入铁棒的玻璃筒内的溶液中滴入几滴 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 溶液,向插入铜棒的玻璃筒内的溶液中滴入几滴酚酞溶液。
(3) 实验 II 中电流表指针的偏转方向与实验 I 中 _____ (填“相同”或“相反”)。

(4) 在铁棒和铜棒附近可观察到的现象分别是 _____、_____。
(5) 上述两个实验表明,活动性不同的两种金属作电极构成原电池时,一般是相对 _____ (填“活泼”或“不活泼”) 的金属被保护,根据此原理采取的金属防护方法称为 _____。

解析: 锌、铁、氯化钠溶液构成原电池时,发生的是吸氧腐蚀,锌作负极被腐蚀,铁作正极被保护。铜、铁、氯化钠溶液构成原电池时,发生的也是吸氧腐蚀,铜作正极被保护,铁作负极被腐蚀。由于两次实验中原电池的电子流向相反,因此电流表指针的偏转方向也相反。铁作负极时,Fe 失去电子生成 Fe^{2+} ,与 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 反应生成蓝色沉淀,铜作正极,电极反应为 $2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + 4\text{e}^- = 4\text{OH}^-$,故铜棒附近溶液变红色。对比两个实验可知,一般情况下,发生吸氧腐蚀时,活泼金属被腐蚀,不活泼金属被保护,根据此原理采取的金属防护方法称为牺牲阳极法。

答案: (1) $\text{Zn} - 2\text{e}^- = \text{Zn}^{2+}$ $2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + 4\text{e}^- = 4\text{OH}^-$ (2) Fe^{2+} (3) 相反 (4) 产生蓝色沉淀 溶液变红色 (5) 不活泼 牺牲阳极法

阶段测试卷(二)

(考查范围:第三章、第四章 时间:75分钟 分值:100分)

一、选择题:本题共 15 小题,每小题 3 分,共 45 分。每小题只有一个选项符合题目要求。

1.我国某城市今年夏季多次降下酸雨。据环保部门测定,该城市整个夏季酸雨的 pH 平均值为 3.2,在这种环境中的铁制品极易被腐蚀。对此条件下铁的腐蚀的叙述不正确的是 ()

- A.此腐蚀过程既有化学腐蚀也有电化学腐蚀
 B.发生电化学腐蚀时的正极反应为 $2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 4\text{OH}^-$
 C.在化学腐蚀过程中有氢气产生
 D.发生电化学腐蚀时的负极反应为 $\text{Fe} - 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$

B 解析: A 项,该环境下为酸性条件,铁制品发生电化学腐蚀,也存在与氢离子反应直接生成氢气的化学腐蚀,正确;B 项,在酸性条件下,主要发生析氢腐蚀,氢离子得到电子生成氢气,错误;C 项,在化学腐蚀过程中,铁与酸反应生成氢气,正确;D 项,负极发生氧化反应,所以 Fe 失去电子生成亚铁离子,正确。

2.以熔融盐为电解质,以含 Cu、Mg 和 Si 等的铝合金废料为阳极进行电解,实现 Al 的再生。该过程中 ()

- A.阴极发生的反应为 $\text{Mg} - 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+}$
 B.阴极上 Al 被氧化
 C.在电解槽底部产生含 Cu 的阳极泥
 D.阳极和阴极的质量变化相等

C 解析: 根据电解原理可知,电解池中阳极发生失电子的氧化反应,阴极发生得电子的还原反应,该题中以熔融盐为电解质,含 Cu、Mg 和 Si 等的铝合金废料为阳极进行电解,通过控制一定的条件,从而可使阳极区 Mg 和 Al 发生失电子的氧化反应,分别生成 Mg^{2+} 和 Al^{3+} ,Cu 和 Si 不参与反应,阴极区 Al^{3+} 得电子生成 Al 单质,从而实现 Al 的再生,据此分析解答。阴极应该发生得电子的还原反应,实际上 Mg 在阳极失电子生成 Mg^{2+} ,A 错误;Al 在阳极上被氧化生成 Al^{3+} ,B 错误;阳极材料中 Cu

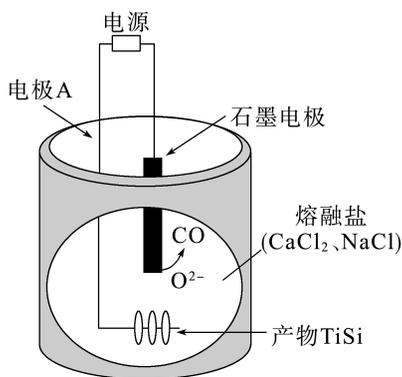
和 Si 不参与氧化反应,在电解槽底部可形成阳极泥,C 正确;因为阳极除了 Al 参与电子转移,Mg 也参与了电子转移,且还会形成阳极泥,而阴极只有 Al^{3+} 得电子生成 Al 单质,根据电子转移守恒及元素守恒可知,阳极与阴极的质量变化不相等,D 错误。

3.常温下, $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 醋酸溶液的 $\text{pH} = a$,下列能使溶液的 $\text{pH} = a + 1$ 的措施是 ()

- A.将溶液稀释到原体积的 10 倍
 B.加入适量的醋酸钠固体
 C.加入等体积的 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸
 D.提高溶液的温度

B 解析: 醋酸是弱酸,电离方程式是 $\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$,故稀释 10 倍,pH 增加不到一个单位,A 错误;加入适量的醋酸钠固体,抑制醋酸的电离,使其 pH 增大,可以使其 pH 由 a 变成 $a + 1$,B 正确;加入等体积的 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸,虽然抑制了醋酸的电离,但增大了 $c(\text{H}^+)$,溶液的 pH 减小,C 错误;提高溶液的温度,促进了醋酸的电离, $c(\text{H}^+)$ 增大,溶液的 pH 减小,D 错误。

4.在熔融盐体系中,通过电解 TiO_2 和 SiO_2 获得电池材料(TiSi),电解装置如图所示。下列说法正确的是 ()



- A.石墨电极为阴极
 B.电极 A 上的电极反应: $8\text{H}^+ + \text{TiO}_2 + \text{SiO}_2 + 8\text{e}^- \rightleftharpoons \text{TiSi} + 4\text{H}_2\text{O}$
 C.该体系中,石墨优先于 Cl^- 参与反应
 D.电解时,阳离子向石墨电极移动

C 解析:由图可知,在外加电源作用下石墨电极上C转化为CO,发生氧化反应,为阳极,A错误;电极A作阴极,该体系为熔融盐体系,没有H⁺存在,电极反应为TiO₂+SiO₂+8e⁻====TiSi+4O²⁻,B错误;根据图中信息知,该体系中,石墨优先于Cl⁻参与反应,C正确;电解池中石墨电极为阳极,阳离子向阴极电极A移动,D错误。

5.下列各组离子在指定的溶液中能大量共存的是 ()

A.常温下,水电离出的 $c(\text{OH}^-)=1\times 10^{-12}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的溶液中: NH_4^+ 、 Fe^{2+} 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^-

B.常温下, $\frac{c(\text{OH}^-)}{c(\text{H}^+)}=10^{-10}$ 的溶液中: K^+ 、 Na^+ 、 I^- 、 SO_4^{2-}

C.能使酚酞变红的溶液中: Na^+ 、 Ba^{2+} 、 HSO_3^- 、 Cl^-

D.0.1 mol·L⁻¹ KI 溶液中: Na^+ 、 K^+ 、 ClO^- 、 OH^-

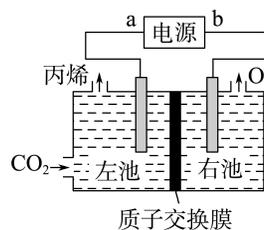
B 解析:常温下,水电离出的 $c(\text{OH}^-)=1\times 10^{-12}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的溶液中,水的电离被抑制,故溶液显酸性或碱性,在酸性条件下, NO_3^- 具有强氧化性,与 Fe^{2+} 发生氧化还原反应而无法大量共存,在碱性条件下, NH_4^+ 和 Fe^{2+} 均会与 OH^- 反应而无法大量共存,A错误;常温下, $\frac{c(\text{OH}^-)}{c(\text{H}^+)}=10^{-10}$ 的溶液中, $c(\text{H}^+)=1\times 10^{-2}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $c(\text{OH}^-)=1\times 10^{-12}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$,溶液显酸性, K^+ 、 Na^+ 、 I^- 、 SO_4^{2-} 可以大量共存,B正确;能使酚酞变红的溶液显碱性,溶液中存在大量氢氧根离子, HSO_3^- 与 OH^- 反应而无法大量共存,C错误; I^- 具有还原性, ClO^- 具有强氧化性,二者因发生氧化还原反应而无法大量共存,D错误。

6.下列操作和现象对应正确的是 ()

选项	溶液	操作	现象
A	滴有酚酞的明矾溶液	加热	颜色变深
B	滴有酚酞的氨水	加入少量NH ₄ Cl固体	颜色变浅
C	滴有酚酞的CH ₃ COONa溶液	加入少量的CH ₃ COONa固体	颜色变浅
D	氯化铁溶液	加热	颜色变浅

B 解析:明矾溶液中含有Al³⁺,其水解使溶液呈酸性,加热,Al³⁺的水解程度增大,溶液的酸性增强,但滴有酚酞的溶液无颜色变化,A项错误;加入NH₄Cl固体,氨水的电离程度减小,碱性减弱,溶液颜色变浅,B项正确;加入少量CH₃COONa固体会使CH₃COO⁻的水解平衡向右移动, $c(\text{OH}^-)$ 增大,溶液颜色变深,C项错误;加热氯化铁溶液,促进FeCl₃水解为红褐色的Fe(OH)₃,溶液颜色加深,D项错误。

7.某科研机构在酸性条件下,用石墨棒作电极,将CO₂转化为丙烯(CH₂=CH-CH₃),其原理如图所示。下列有关叙述错误的是 ()



A.a 为电源负极

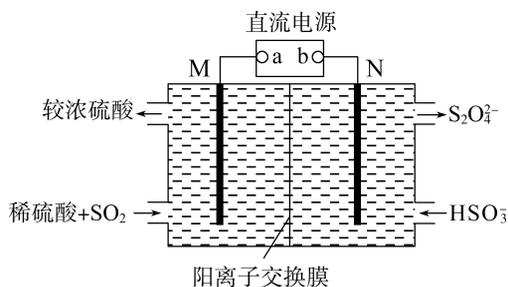
B.左池的电极反应为 $3\text{CO}_2+18\text{H}^++18\text{e}^-====\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3+6\text{H}_2\text{O}$

C.H⁺从右池通过质子交换膜进入左池

D.若制取过程中转移3 mol 电子,则产生11.2 L 丙烯

D 解析:由碳元素的化合价变化可知,左池为阴极池,a为电源负极,A项正确;CO₂在阴极上得到电子发生还原反应生成丙烯,电极反应为 $3\text{CO}_2+18\text{H}^++18\text{e}^-====\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3+6\text{H}_2\text{O}$,B项正确;电解池中,阳离子向阴极移动,则H⁺从右池通过质子交换膜进入左池,C项正确;没有注明气体所在的状况,无法计算其体积,D项错误。

8.利用如图所示装置(电极均为惰性电极)可吸收SO₂,并用阴极排出的溶液吸收NO₂。下列说法正确的是 ()



A. b 为直流电源的正极

B. 阴极的电极反应为 $2\text{HSO}_3^- + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{S}_2\text{O}_4^{2-} + 2\text{OH}^-$

C. 电解时, H^+ 由阴极室通过阳离子交换膜到阳极室

D. 阳极的电极反应为 $\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} - 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+$

D 解析: 装置左侧 SO_2 被氧化为 SO_4^{2-} , 发生氧化反应, M 极是阳极, 电解质溶液显酸性, 阳极的电极反应为 $\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} - 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+$, a 为电源的正极, b 为电源的负极, 阴极反应为 $2\text{HSO}_3^- + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{S}_2\text{O}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$, A、B 错误, D 正确; 电解时, H^+ 由阳极室通过阳离子交换膜到阴极室, C 错误。

9. 室温下, 浓度均为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NH_4HCO_3 和 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的混合溶液, 与 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ FeSO_4 溶液等体积混合, 制取 FeCO_3 沉淀(忽略溶液混合时的体积变化)。下列说法正确的是 ()

A. 溶液混合后 $Q = c(\text{Fe}^{2+}) \cdot c(\text{CO}_3^{2-}) < K_{\text{sp}}(\text{FeCO}_3)$

B. 反应的离子方程式为 $\text{Fe}^{2+} + \text{HCO}_3^- + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{FeCO}_3 \downarrow + \text{H}_2\text{O}$

C. 过滤所得滤液中存在: $2c(\text{SO}_4^{2-}) = c(\text{NH}_4^+) + c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$

D. 浓度均为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NH_4HCO_3 和 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的混合溶液中存在: $c(\text{NH}_4^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) + c(\text{HCO}_3^-) + c(\text{CO}_3^{2-})$

C 解析: 该反应的离子方程式为 $\text{Fe}^{2+} + \text{HCO}_3^- + \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{FeCO}_3 \downarrow + \text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O}$, 过滤沉淀所得的滤液为 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液, 混合后溶液中有沉淀形成, 则 $K_{\text{sp}}(\text{FeCO}_3) < c(\text{Fe}^{2+}) \cdot c(\text{CO}_3^{2-})$, A、B 错误; 所得滤液为 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液, 根据元素守恒, 有 $2c(\text{SO}_4^{2-}) = c(\text{NH}_4^+) + c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$, C 正确; 浓度均为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NH_4HCO_3 和 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的混合溶液中, 根据电荷守恒可知, $c(\text{NH}_4^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) + c(\text{HCO}_3^-) + 2c(\text{CO}_3^{2-})$, D 错误。

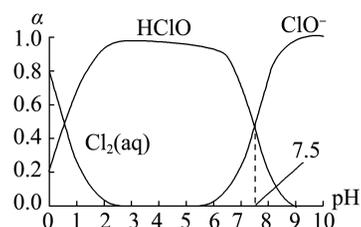
10. 某些含氯物质在饮用水处理中常用作杀菌剂, 且 HClO 的杀菌能力比 ClO^- 强。25 °C 时氯气-氯水体系中存在以下平衡关系:

$\text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{Cl}_2(\text{aq}) \quad K_1 = 10^{-1.2}$

$\text{Cl}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HClO} + \text{H}^+ + \text{Cl}^- \quad K_2 = 10^{-3.4}$

$\text{HClO} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{ClO}^- \quad K_a = ?$

其中 $\text{Cl}_2(\text{aq})$ 、 HClO 和 ClO^- 分别在三者中所占分数(α)随 pH 变化的关系如图所示。下列表述不正确的是 ()



A. 25 °C 时, HClO 的电离常数 $K_a = 10^{-7.5}$

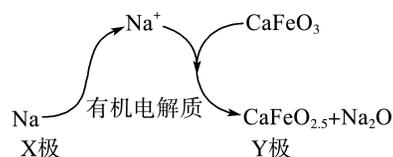
B. $\text{Cl}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + \text{ClO}^- + \text{Cl}^- \quad K = 10^{-12.1}$

C. 用含氯物质处理饮用水, pH=7.5 时杀菌效果比 pH=6.5 时差

D. 用含氯物质处理饮用水时, 在夏季的杀菌效果比在冬季好

D 解析: HClO 的电离平衡常数 $K_a = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{ClO}^-)}{c(\text{HClO})}$, 由图可知, 当 $\alpha(\text{HClO}) = \alpha(\text{ClO}^-)$, 即 $c(\text{HClO}) = c(\text{ClO}^-)$ 时, pH=7.5, 则此时 $K_a = c(\text{H}^+) = 10^{-7.5}$, A 项正确; 将已知的三个方程式相加可得 $\text{Cl}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + \text{ClO}^- + \text{Cl}^-$, 因此该反应的平衡常数 $K = K_1 \times K_2 \times K_a = 10^{-1.2} \times 10^{-3.4} \times 10^{-7.5} = 10^{-12.1}$, B 项正确; 已知 HClO 的杀菌能力比 ClO^- 强, 从图中可知, $c(\text{HClO})$ 在 pH=7.5 时比在 pH=6.5 时低, 则杀菌效果较差, C 项正确; 夏季温度高, 含氯物质的溶解能力变差, 杀菌效果也变差, D 项错误。

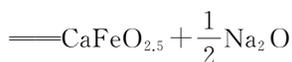
11. 一种新型可充电钠电池的工作原理如图所示, 下列说法错误的是 ()



A. 放电时, X 极为负极

B. 充电时, Na^+ 向 X 极迁移

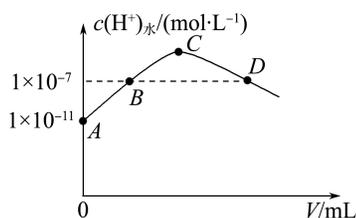
C. 放电时, Y 极的电极反应为 $\text{CaFeO}_3 + \text{Na}^+ + \text{e}^-$



D. 电极材料中,单位质量金属放出的电能:Na>Li

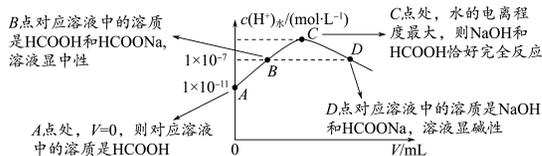
D 解析:放电时,该电池为原电池,X极上钠失电子形成钠离子,发生氧化反应,为原电池的负极,故A正确;充电时,X极是阴极,Na⁺向X极迁移,故B正确;放电时,该装置为原电池,Y极为原电池的正极,由图可知CaFeO₃转化为CaFeO_{2.5},电极反应为CaFeO₃+Na⁺+e⁻====CaFeO_{2.5}+ $\frac{1}{2}$ Na₂O,故C正确;锂的摩尔质量比钠小,故锂单位质量输出的电能多,单位质量金属放出的电能:Li>Na,故D错误。

12. 298 K时,向20 mL 0.01 mol·L⁻¹ HCOOH(弱酸)溶液中滴加一定浓度的NaOH溶液,滴加过程中水电离的c(H⁺)_水与滴加NaOH溶液的体积V的关系如图所示。下列说法错误的是 ()



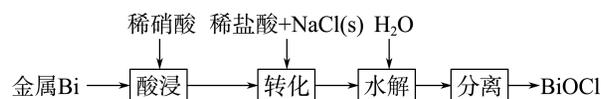
- A. 常温下,HCOO⁻的水解常数K_h=1×10⁻¹⁰
- B. A、B之间的点对应的溶液满足:c(HCOO⁻)>c(Na⁺)>c(OH⁻)>c(H⁺)
- C. C点表示NaOH溶液与HCOOH溶液恰好完全反应
- D. D点对应的溶液显碱性

B 解析:该题综合分析如下:c(H⁺)_水越大,表示水的电离程度越大。向20 mL 0.01 mol·L⁻¹ HCOOH溶液中滴加一定浓度的NaOH溶液,随着NaOH溶液的滴入,发生反应:OH⁻+HCOOH====HCOO⁻+H₂O,OH⁻会抑制水的电离,HCOO⁻水解会促进水的电离,则随着NaOH溶液的滴入,水的电离程度先增大,当NaOH和HCOOH恰好完全反应时,水的电离程度达到最大,之后再滴入NaOH溶液,NaOH电离出的OH⁻开始抑制水的电离,则水的电离程度又减小,据此分析图像。



A点处,HCOOH溶液中c(H⁺)_水=1×10⁻¹¹ mol·L⁻¹,OH⁻全部来自水的电离,则c(OH⁻)=1×10⁻¹¹ mol·L⁻¹,溶液中的c(HCOO⁻)= $\frac{K_w}{c(\text{OH}^-)}$ =1×10⁻³ mol·L⁻¹,故K_a= $\frac{c(\text{HCOO}^-) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{HCOOH})} = \frac{1 \times 10^{-3} \times 1 \times 10^{-3}}{0.01} = 1 \times 10^{-4}$,K_h= $\frac{K_w}{K_a} = 1 \times 10^{-10}$,A项正确;由综合分析可知,A、B之间的点对应的溶液显酸性,则c(H⁺)>c(OH⁻),B项错误;由综合分析知,C、D项均正确。

13. BiOCl是一种具有珍珠光泽的材料,利用金属Bi制备BiOCl的工艺流程如图所示:

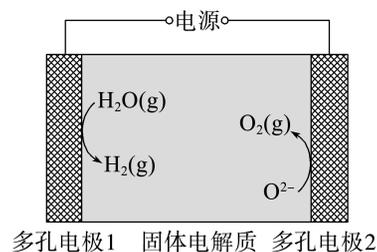


下列说法错误的是 ()

- A. 酸浸工序中分次加入稀硝酸可降低反应剧烈程度
- B. 转化工序中加入稀盐酸可抑制BiONO₃的生成
- C. 水解工序中加入少量CH₃COONa(s)可提高Bi³⁺的水解程度
- D. 水解工序中加入少量NH₄NO₃(s)有利于BiOCl的生成

D 解析:酸浸工序中分次加入稀硝酸可以使金属Bi的溶解更加彻底,且避免一次性加入反应过于剧烈,A项正确;硝酸铋在溶液中发生水解反应,使溶液呈酸性,转化工序中加入稀盐酸可以抑制BiONO₃的生成,B项正确;Bi³⁺水解产生H⁺,醋酸钠是强碱弱酸盐,在溶液中水解产生OH⁻,水解工序中,加入少量醋酸钠固体,可以使Bi³⁺的水解平衡正向移动,促进Bi³⁺水解,C项正确;硝酸铵是强酸弱碱盐,水解产生H⁺,水解工序中,加入硝酸铵固体会抑制Bi³⁺的水解,不利于BiOCl的生成,D项错误。

14. (2024·甘肃卷)某固体电解质的工作原理如图所示,下列说法错误的是 ()



A.多孔电极1的多孔结构能增大与水蒸气的接触面积

B.多孔电极2是阴极,发生还原反应: $O_2 + 4e^- \rightleftharpoons 2O^{2-}$

C.工作时 O^{2-} 从多孔电极1迁移到多孔电极2

D.理论上电源提供2 mol e^- 能分解1 mol H_2O

B 解析:多孔电极1上 $H_2O(g)$ 发生得电子的还原反应转化成 $H_2(g)$,多孔电极1为阴极,电极反应为 $2H_2O + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2 + 2O^{2-}$;多孔电极2上 O^{2-} 发生失电子的氧化反应转化成 $O_2(g)$,多孔电极2为阳极,电极反应为 $2O^{2-} - 4e^- \rightleftharpoons O_2 \uparrow$ 。电极1的多孔结构能增大与水蒸气的接触面积,A项正确;电极2为阳极,发生氧化反应: $2O^{2-} - 4e^- \rightleftharpoons O_2 \uparrow$,B项错误;工作时, O^{2-} 向阳极移动,即 O^{2-} 从多孔电极1迁移到多孔电极2,C项正确;电解总反应为 $2H_2O(g) \xrightarrow{\text{电解}} 2H_2 + O_2$,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。

15.常温下,向10 mL $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的二元弱酸 H_2A 溶液中滴加 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液,已知 H_2A 的 $K_{a1} = 10^{-2}$, $K_{a2} = 10^{-8}$, $pK_{a1} = -\lg K_{a1}$ 。下列说法正确的是 ()

A.当 $\text{pH} = pK_{a1}$ 时, $c(H_2A) > c(HA^-)$

B.当滴加至中性时,消耗 NaOH 溶液的体积小于 10 mL

C.当消耗 10 mL NaOH 溶液时,有 $c(Na^+) > c(HA^-) > c(H^+) > c(A^{2-}) > c(OH^-)$

D.当消耗 20 mL NaOH 溶液时,有 $c(Na^+) < 2c(A^{2-}) + c(HA^-)$

C 解析:溶液的 pH 与 pK_{a1} 相等,得 $c(H^+) = K_{a1}$,由 $K_{a1}(H_2A) = \frac{c(HA^-)c(H^+)}{c(H_2A)}$ 知, $c(H_2A) = c(HA^-)$,A 错误;向 10 mL H_2A 溶液中滴加 10 mL 等浓度的 NaOH 溶液时,恰好反应生成 NaHA, HA^- 的 $K_h = \frac{K_w}{K_{a1}} = \frac{10^{-14}}{10^{-2}} < K_{a2}$, HA^- 的水解程度小于 HA^- 的电离程度,NaHA 溶液呈酸性,溶液中 $c(Na^+) > c(HA^-) > c(H^+) > c(A^{2-}) > c(OH^-)$,滴加 NaOH 溶液至中性时,所得溶液为 NaHA 和 Na_2A 的混合溶液,消耗 NaOH 溶液

的体积大于 10 mL,B 错误,C 正确;向 10 mL H_2A 溶液中滴加 20 mL 等浓度的 NaOH 溶液时,恰好反应生成 Na_2A ,溶液呈碱性, $c(H^+) < c(OH^-)$,由电荷守恒得 $c(Na^+) + c(H^+) = 2c(A^{2-}) + c(HA^-) + c(OH^-)$,则溶液中 $c(Na^+) > 2c(A^{2-}) + c(HA^-)$,D 错误。

二、非选择题:本题共 4 小题,共 55 分。

16.(11分)海洋对调节大气中 CO_2 含量有重要作用, CO_2 在海水中存在如下平衡: $CO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3 \rightleftharpoons HCO_3^- + H^+$; $HCO_3^- \rightleftharpoons CO_3^{2-} + H^+$ 。

(1)下列说法不正确的是 _____ (填字母序号)。

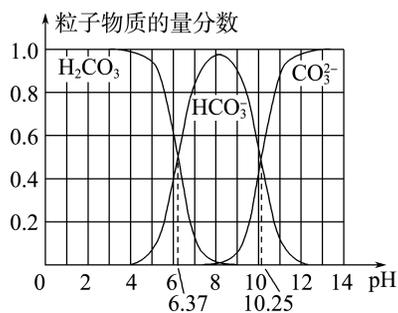
A.当海洋表面的 CO_2 与海洋吸收的 CO_2 的量相等时,表明自然界中的 CO_2 处于平衡状态

B.海水 pH 升高有利于海洋吸收 CO_2 生成碳酸盐

C.地球气温升高时,海洋释放出的 CO_2 减少

D.常温下,海水中 HCO_3^- 浓度越大, H_2CO_3 的 K_{a2} 也越大

(2)研究表明常温下, $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ H_2CO_3 溶液中粒子物质的量分数与溶液 pH 之间的关系如图所示:



①常温下, CO_2 溶解在海水中,主要的存在形式是 _____。

②常温下, H_2CO_3 的电离平衡常数 $K_{a1} =$ _____。

③ $\text{pH} = 10.25$ 时, $c(H_2CO_3) + c(HCO_3^-) + c(CO_3^{2-}) =$ _____ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

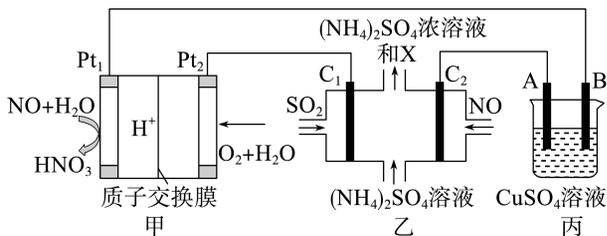
④若用 CO_2 和 NaOH 反应制取 Na_2CO_3 ,溶液的 pH 最好控制在 _____ 以上。

解析:(1)选项 A,海洋只能吸收部分 CO_2 ,且海洋只是地球的一部分,不能据此判断自然界中的 CO_2 处于平衡状态;选项 B,海水 pH 升高,海水中 OH^- 浓度升高,根据平衡移动原理, CO_2 在海水中存在的平衡向着生成 CO_3^{2-} 的方向移动, CO_3^{2-} 浓度增大,有利于转化为碳酸盐;选项 C,地球气温升

高时,海水中的 H_2CO_3 分解为 CO_2 , 海洋释放出的 CO_2 增多;选项 D, K_{a2} 与 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 等的浓度无关, 只与温度有关, 所以 K_{a2} 不变。(2)①海水呈弱碱性, 由图可知, CO_2 溶解在海水中主要以 HCO_3^- 形式存在。②根据 $\text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$ 可知, $K_{a1} = \frac{c(\text{HCO}_3^-) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{H}_2\text{CO}_3)}$, 由图可知, 在该溶液的平衡体系中, 当 $\text{pH} = 6.37$ 时, $c(\text{HCO}_3^-) = c(\text{H}_2\text{CO}_3)$, 则 $K_{a1} = c(\text{H}^+) = 10^{-6.37}$ 。③ $\text{pH} = 10.25$ 时, 根据 C 原子守恒, 可得如下关系式: $c(\text{H}_2\text{CO}_3) + c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{HCO}_3^-) = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。④观察题图, 当溶液 pH 在 12 时, CO_3^{2-} 含量基本达到最大值, 所以溶液的 pH 最好控制在 12 以上。

答案: (1) ACD (2) ① HCO_3^- ② $10^{-6.37}$ ③ 0.1
④ 12 (或 12~13 的某一数值也可)

17. (14 分) 某同学利用一氧化氮-空气质子交换膜燃料电池将化学能转化为电能, 实现了制硝酸、发电、环保三位一体的结合。



(1) 甲装置中 Pt_1 电极上的电极反应为 _____, 每转移 1 mol 电子, 通过质子交换膜的 H^+ 的物质的量为 _____。

(2) 乙装置中 C_2 电极上的电极反应为 _____, 乙装置中物质 X 是 _____ (填化学式)。

(3) 装置丙用于粗铜的精炼。装置中电极 A 是 _____ (填“粗铜”或“纯铜”), 工作一段时间后, CuSO_4 溶液的浓度将 _____ (填“增大”“减小”或“不变”)。

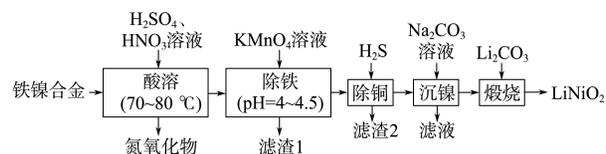
解析: 装置甲为原电池, 通入氧气的一极为正极, 通入 NO 的一极为负极; 装置乙和装置丙是电解池, C_1 为阳极, C_2 为阴极, A 为阳极, B 为阴极。(1) 甲装置是原电池, Pt_1 上 NO 失电子生成硝酸, 电极反应为 $\text{NO} + 2\text{H}_2\text{O} - 3\text{e}^- = \text{NO}_3^- + 4\text{H}^+$; 每转

移 1 mol 电子, 通过质子交换膜的 H^+ 的物质的量为 1 mol。(2) 装置乙是电解池, C_1 为阳极, C_2 为阴极, NO 在 C_2 上得电子生成 NH_4^+ , 电极反应为 $\text{NO} + 6\text{H}^+ + 5\text{e}^- = \text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O}$; SO_2 在 C_1 极上失电子, 电极反应为 $\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} - 2\text{e}^- = \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+$, 则乙中有硫酸生成, 物质 X 是 H_2SO_4 。(3) 装置丙用于粗铜的精炼, A 为阳极, B 为阴极, A 极是粗铜; 因为粗铜中存在比铜活泼的金属杂质, 在阳极也会放电, 所以工作一段时间后, CuSO_4 溶液的浓度将减小。

答案: (1) $\text{NO} + 2\text{H}_2\text{O} - 3\text{e}^- = \text{NO}_3^- + 4\text{H}^+$
1 mol (2) $\text{NO} + 6\text{H}^+ + 5\text{e}^- = \text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O}$
 H_2SO_4

(3) 粗铜 减小

18. (14 分) 以铁镍合金 (含少量铜) 为原料, 生产电极材料 LiNiO_2 的部分工艺流程如图所示:



已知: ①表中列出了几种金属离子生成氢氧化物沉淀的 pH (开始沉淀的 pH 按金属离子浓度为 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 计算);

金属离子	Fe^{3+}	Fe^{2+}	Cu^{2+}	Ni^{2+}
开始沉淀的 pH	1.1	5.8	4.6	6.7
完全沉淀的 pH	3.2	8.8	7.4	9.5

② $K_{sp}[\text{Fe}(\text{OH})_3] = 5 \times 10^{-38}$;
③ 本工艺环境下 KMnO_4 溶液不与 Ni^{2+} 发生反应。回答下列问题。

(1) LiNiO_2 中 Ni 的化合价为 _____。

(2) “酸溶”时 Ni 转化为 NiSO_4 , 该过程中温度控制在 $70 \sim 80 \text{ }^\circ\text{C}$ 的原因是 _____。

(3) “除铁”时加入适量 KMnO_4 溶液并调节溶液 pH 的目的是除去铁元素, 同时溶液中不会有明显的锰元素残留, 写出“除铁”步骤的离子方程式: _____, 常温下此体系中残留的 Fe^{3+} 最大浓度为 _____ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

(4)“除铜”时不能通过调节溶液的 pH 来除去溶液中 Cu^{2+} , 理由是_____

(5)“沉镍”时得到碳酸镍(NiCO_3)沉淀。在空气中碳酸镍与碳酸锂共同“煅烧”可制得 LiNiO_2 , 该反应过程中氧化剂与还原剂的物质的量之比为_____。

解析:工业上以铁镍合金(含少量铜)为原料,加入 H_2SO_4 、 HNO_3 溶液溶解,酸溶时发生氧化还原反应,酸溶后溶液中含有 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 等;加入高锰酸钾溶液, Fe^{2+} 被氧化为 Fe^{3+} ,调 pH 的目的是除去 Fe^{3+} 而不除去 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} , pH 的调控范围是 4~4.5,滤渣 1 为氢氧化铁;然后加入 H_2S ,使铜离子转化为 CuS 沉淀,则滤渣 2 为 CuS ;沉镍时加入 Na_2CO_3 ,得到碳酸镍(NiCO_3)沉淀,在空气中碳酸镍与碳酸锂共同“煅烧”可制得 LiNiO_2 。

(1) LiNiO_2 中 Ni 的化合价为 +3 价。(2)“酸溶”时 Ni 转化为 NiSO_4 ,该过程中若温度太低,反应速率太小,若温度过高, HNO_3 受热易挥发(分解),故温度不能过高。(3)加入适量 KMnO_4 溶液并调节溶液 pH 的目的是除铁元素,同时溶液中不会有明显的锰元素残留,说明此时锰元素是以 MnO_2 的形式存在,亚铁离子被氧化成铁离子,调节溶液 pH 为 4~4.5,结合题表中数据,可知生成的是 $\text{Fe}(\text{OH})_3$,再配平得离子方程式为 $\text{MnO}_4^- + 3\text{Fe}^{2+} + 7\text{H}_2\text{O} = \text{MnO}_2 \downarrow + 3\text{Fe}(\text{OH})_3 \downarrow + 5\text{H}^+$ 。常温下此体系中残留的 Fe^{3+} 浓度最大时溶液 pH = 4, $c(\text{OH}^-) = 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 所以 $c(\text{Fe}^{3+}) = \frac{K_{\text{sp}}[\text{Fe}(\text{OH})_3]}{c^3(\text{OH}^-)} = \frac{5 \times 10^{-38}}{10^{-30}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 5.0 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。(4)由 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 开始沉淀的 pH 知,当 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 沉淀完全时,也有部分 Ni^{2+} 生成了 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 沉淀,造成 Ni^{2+} 损失。

答案:(1)+3 价

(2)温度太低,反应(浸出)速率太小,温度过高,硝酸容易挥发(或分解)

(3) $\text{MnO}_4^- + 3\text{Fe}^{2+} + 7\text{H}_2\text{O} = \text{MnO}_2 \downarrow + 3\text{Fe}(\text{OH})_3 \downarrow + 5\text{H}^+$ 5.0×10^{-8}

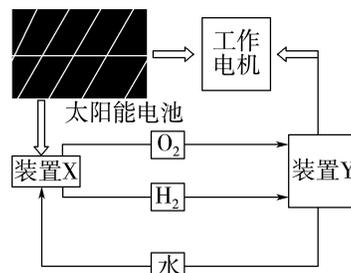
(4)当 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 沉淀完全时,也有部分 Ni^{2+} 生成

了 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 沉淀,造成 Ni^{2+} 损失

(5)1 : 4

19.(16 分)氢能源是最具应用前景的能源之一,高纯氢的制备是目前的研究热点。

I.空间站以水为介质将不同形式的能量相互转化,原理如图所示,装置 X 为电解水,装置 Y 为燃料电池。



(1)太阳能电池的能量转化形式为_____ (填字母序号)。

A.化学能转化为电能

B.电能转化为化学能

C.光能转化为电能

(2)X 工作时,产生 O_2 的电极为_____极。

(3)Y 工作时,若电解质溶液为稀硫酸,则正极的电极反应为_____。

II.氢能的利用包括氢气的制备、储存和应用三个环节。

(4)氢气直接燃烧的能量转换率远低于燃料电池,写出碱性氢氧燃料电池的负极的电极反应式:_____。

(5)化工生产的副产品氢气也是氢气的来源。电解法制取有广泛用途的 Na_2FeO_4 , 同时获得氢气: $\text{Fe} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{OH}^- \xrightarrow{\text{电解}} \text{FeO}_4^{2-} + 3\text{H}_2 \uparrow$, 其工作原理如图 1 所示。装置通电后,铁电极附近生成紫红色的 FeO_4^{2-} , 镍电极附近有气泡产生。若 NaOH 溶液浓度过高,铁电极区会产生红褐色物质。已知: Na_2FeO_4 只在强碱性条件下稳定,易被 H_2 还原。

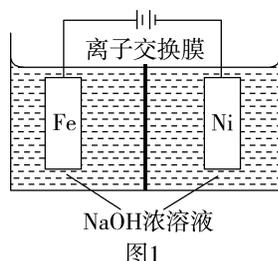


图1

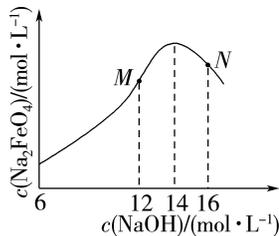


图2

①电解一段时间后, $c(\text{OH}^-)$ 减小的区域在_____

- _____(填“阴极室”或“阳极室”)。
- ②电解过程中,需将阴极产生的气体及时排出,其原因是_____。
- ③ $c(\text{Na}_2\text{FeO}_4)$ 随初始 $c(\text{NaOH})$ 的变化如图2所示,任选M、N两点中的一点,分析 $c(\text{Na}_2\text{FeO}_4)$ 低于最高值的原因:_____。

解析:(5)①根据题意,镍电极有气泡产生是氢离子放电发生还原反应生成氢气,右侧为阴极室;铁电极发生氧化反应,溶液中的氢氧根离子减少,左侧为阳极室;因此电解一段时间后, $c(\text{OH}^-)$ 降低的区域在阳极室。②氢气具有还原性,根据题意 Na_2FeO_4 只在强碱性条件下稳定,易被 H_2 还原,故电解过程中,需将阴极产生的气体及时排出,防

止 Na_2FeO_4 与 H_2 反应使产率降低。③根据题意 Na_2FeO_4 只在强碱性条件下稳定,若 NaOH 溶液浓度过高,铁电极区会产生红褐色物质;在M点, $c(\text{OH}^-)$ 低, Na_2FeO_4 稳定性差,且反应速率慢;在N点, $c(\text{OH}^-)$ 过高,铁电极上有氢氧化铁生成,使 Na_2FeO_4 产率降低。

- 答案:**(1)C
(2)阳
(3) $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$
(4) $\text{H}_2 + 2\text{OH}^- - 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$
(5)①阳极室 ②防止 Na_2FeO_4 与 H_2 反应使产率降低 ③M点: $c(\text{OH}^-)$ 低, Na_2FeO_4 稳定性差,且反应速率慢[或N点: $c(\text{OH}^-)$ 过高,铁电极上有氢氧化铁生成,使 Na_2FeO_4 产率降低]

期末测试卷

(时间:75分钟 分值:100分)

一、选择题:本题共15小题,每小题3分,共45分。每小题只有一个选项符合题目要求。

1.“乌铜走银”是我国非物质文化遗产之一,该工艺将部分氧化的银丝镶嵌于铜器表面,艺人用“出汗的手”边捂边揉搓铜器,铜表面逐渐变黑,银丝变得银光闪闪。下列说法正确的是 ()

- A.“乌铜走银”可以类推:“乌铜走铝”
B.“乌铜走银”的反应为 $\text{Ag}_2\text{O} + \text{Cu} \longrightarrow 2\text{Ag} + \text{CuO}$
C.负极反应为 $\text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{Ag} + 2\text{OH}^-$
D.每生成40 g CuO 时转移2 mol 电子

解析:“乌铜走银”是铜和氧化银构成原电池,Cu的金属活动性大于Ag,使氧化银转化为银,而铝的活动性大于铜,氧化铝不能被铜还原,A项错误;“乌铜走银”是铜和氧化银构成原电池,Cu的金属活动性大于Ag,使氧化银转化为银,反应方程式为 $\text{Ag}_2\text{O} + \text{Cu} \longrightarrow 2\text{Ag} + \text{CuO}$,B项正确;负极上,Cu被氧化为 CuO ,电极反应为 $\text{Cu} + 2\text{OH}^- - 2\text{e}^- \longrightarrow \text{CuO} + \text{H}_2\text{O}$,C项错误;40 g CuO 的物质的量为 $\frac{40 \text{ g}}{80 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0.5 \text{ mol}$,根据负极的电极反应 Cu

$+ 2\text{OH}^- - 2\text{e}^- \longrightarrow \text{CuO} + \text{H}_2\text{O}$ 可知,每生成0.5 mol CuO 时,转移1 mol 电子,D项错误。

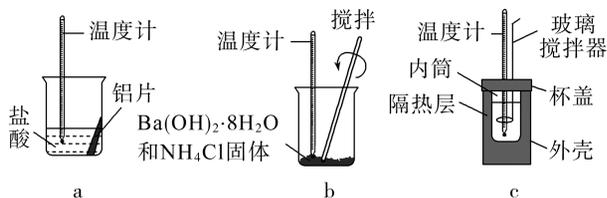
2.可逆反应 $2\text{NO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$ 在体积固定的密闭容器中反应,达到平衡状态的标志是 ()

- ①单位时间内生成 $n \text{ mol O}_2$ 的同时生成 $2n \text{ mol NO}_2$
②用 NO_2 、 NO 、 O_2 的物质的量浓度变化表示的反应速率比为2:2:1
③混合气体的颜色不再改变
④混合气体的密度不再改变
⑤混合气体的平均摩尔质量不再改变
⑥混合气体的压强不再改变
A.①②③④ B.③④⑤⑥
C.①③⑤⑥ D.全部

解析:①单位时间内生成 $n \text{ mol O}_2$ 等效于消耗 $2n \text{ mol NO}_2$,同时生成 $2n \text{ mol NO}_2$,正、逆反应速率相等,故正确;②只要反应发生,用 NO_2 、 NO 、 O_2 的物质的量浓度变化表示的反应速率比一定为2:2:1,故错误;③混合气体的颜色不再改变,说明 NO_2 的浓度不变,反应达到平衡状态,故正确;④混

合气体的密度保持不变,故错误;⑤混合气体的平均摩尔质量不再改变,说明气体的物质的量不变,反应达到平衡状态,故正确;⑥混合气体的压强不再改变,说明气体的物质的量不变,反应达到平衡状态,故正确。

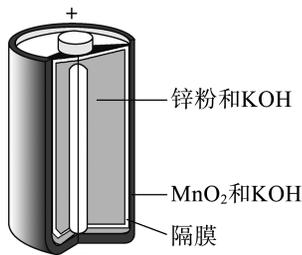
3.某同学设计如图所示实验,探究反应中的能量变化。下列判断正确的是 ()



- A. 实验 a、b、c 中温度计读数均增大
- B. 将实验 a 中的铝片更换为等质量的铝粉后释放出的热量有所增加
- C. 实验 b 中用玻璃棒搅拌的目的是使反应的焓变增大
- D. 实验 c 中若用 NaOH 固体测定中和反应反应热,则测定结果的绝对值偏高

D 解析: 金属和酸反应、酸碱中和反应为放热反应, $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 和 NH_4Cl 的反应是吸热反应, A 错误; 等质量的铝粉和铝片分别和盐酸反应释放出的热量一样多, B 错误; 实验 b 中用玻璃棒搅拌的目的是使反应充分进行, 但不会改变反应的焓变, C 错误; NaOH 固体溶解放出热量, 则测定结果的绝对值偏高, D 正确。

4. (2024 · 江苏卷) 碱性锌锰电池的总反应为 $\text{Zn} + 2\text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{ZnO} + 2\text{MnOOH}$, 电池构造示意图如图所示。下列有关说法正确的是 ()



- A. 电池工作时, MnO_2 发生氧化反应
- B. 电池工作时, OH^- 通过隔膜向正极移动
- C. 环境温度过低, 不利于电池放电
- D. 反应中每生成 1 mol MnOOH , 转移电子数为 2

$\times 6.02 \times 10^{23}$

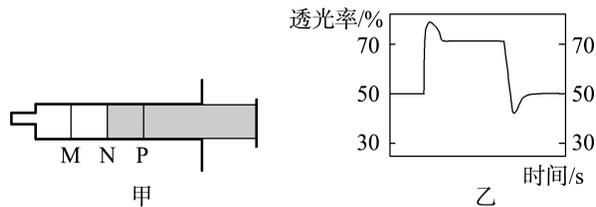
C 解析: 电池工作时, MnO_2 为正极, 得到电子, 发生还原反应, 故 A 错误; 电池工作时, OH^- 通过隔膜向负极移动, 故 B 错误; 环境温度过低, 化学反应速率下降, 不利于电池放电, 故 C 正确; 由电极反应 $\text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^- = \text{MnOOH} + \text{OH}^-$ 可知, 反应中每生成 1 mol MnOOH , 转移电子数为 6.02×10^{23} , 故 D 错误。

5. 将 BaO_2 放入密闭真空容器中, 反应 $2\text{BaO}_2(\text{s}) \rightleftharpoons 2\text{BaO}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g})$ 达到平衡, 保持温度不变, 缩小容器容积, 体系重新达到平衡, 下列说法正确的是 ()

- A. BaO 的量不变
- B. 氧气压强不变
- C. 氧气浓度增大
- D. 平衡常数减小

B 解析: 缩小容器体积, 增大压强, 平衡向逆反应方向移动, 则 BaO 的量减少, 故 A 错误; 平衡向逆反应方向移动, 但温度不变, 平衡常数不变, 根据 $K = c(\text{O}_2)$, 则氧气浓度不变, 其压强不变, 故 B 正确, C、D 错误。

6. 已知反应: $2\text{NO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \quad \Delta H < 0$ 。将一定量的 NO_2 充入注射器后封口, 起始状态如图甲所示, 恒温条件下, 在拉动或推动注射器活塞的过程中气体的透光率(气体颜色越深, 透光率越小)随时间的变化情况如图乙所示。下列对注射器活塞移动轨迹的判断正确的是 ()



- A. $\text{N} \rightarrow \text{M} \rightarrow \text{N}$
- B. $\text{N} \rightarrow \text{M} \rightarrow \text{P}$
- C. $\text{N} \rightarrow \text{P} \rightarrow \text{N}$
- D. $\text{N} \rightarrow \text{P} \rightarrow \text{M}$

C 解析: 由图可知, 当透光率瞬间增大时, 说明 NO_2 的浓度瞬间减小, 故为向外拉动注射器活塞, 然后平衡逆向移动 (NO_2 浓度增大, 透光率减小) 直至建立新的平衡, 则活塞移动轨迹为 $\text{N} \rightarrow \text{P}$; 之后透光率突然下降, 说明 NO_2 的浓度突然增大, 故为向

内推动注射器活塞,然后平衡正向移动(NO_2 浓度减小,透光率增大)直至建立新的平衡,该平衡下的透光率与开始时相同,则说明活塞移动轨迹为 $\text{P} \rightarrow \text{N}$ 。综上所述,注射器活塞的移动轨迹为 $\text{N} \rightarrow \text{P} \rightarrow \text{N}$,C 项正确。

7. 某科研团队利用 H_2S 、 HCN (氰化氢)和紫外线合成了核酸的前体,将探索地球生命起源的研究向前推进了一大步。下列说法正确的是 ()

A. H_2S 属于强电解质, HCN 属于弱电解质

B. 常温下 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCN 溶液的 $\text{pH}=2$

C. H_2S 溶液中存在 1 种分子

D. HCN 溶液中存在 3 种离子

D 解析: H_2S 和 HCN 均属于弱电解质, A 项错误; HCN 是弱酸, 在水溶液中不能完全电离, 故常温下 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCN 溶液的 $\text{pH} > 2$, B 项错误; H_2S 溶液中存在 2 种分子: H_2S 、 H_2O , C 项错误; HCN 溶液中存在 3 种离子: H^+ 、 OH^- 、 CN^- , D 项正确。

8. 某条隧道运用了光触媒技术,在路面涂上一种光催化涂料,能吸收空气中近 45% 的有毒废气,其中涉及的反应之一为 $2\text{NO}(\text{g}) + 2\text{CO}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2(\text{g}) + 2\text{CO}_2(\text{g}) \quad \Delta H < 0$ 。下列有关该反应的说法正确的是 ()

A. 降低温度,活化分子间有效碰撞频率降低,不利于该反应正向进行

B. 增大压强能使该反应的化学平衡常数 K 增大

C. $\text{NO}(\text{g})$ 和 $\text{CO}(\text{g})$ 分子间只要发生有合适取向的碰撞就能发生化学反应

D. 使用光催化剂能降低反应的活化能,增大活化分子百分数

D 解析: 该反应是放热反应,降低温度,平衡正向移动, A 项错误; 平衡常数与温度有关,压强不影响平衡常数, B 项错误; 有效碰撞的前提之一是反应物分子必须具有足够的能量, C 项错误; 催化剂能降低反应的活化能,从而增大活化分子百分数, D 项正确。

9. 化工生产中常用 MnS 作为沉淀剂除去工业废水中的 Cu^{2+} : $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{MnS}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CuS}(\text{s}) + \text{Mn}^{2+}(\text{aq})$ 。下列说法错误的是 ()

A. MnS 的溶解度比 CuS 的溶解度大

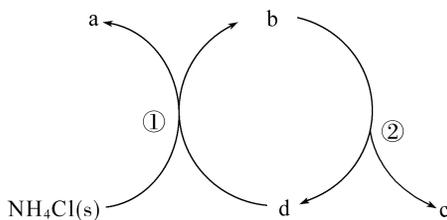
B. 该反应达到平衡时 $c(\text{Mn}^{2+}) = c(\text{Cu}^{2+})$

C. 往平衡体系中加入少量 CuSO_4 固体后, $c(\text{Mn}^{2+})$ 变大

D. 也可以用 FeS 作沉淀剂

B 解析: 沉淀转化是向生成更难溶的沉淀方向进行, 即 $K_{\text{sp}}(\text{MnS}) > K_{\text{sp}}(\text{CuS})$, 而 MnS 、 CuS 的阴、阳离子个数比相同, 故 MnS 在水中的溶解能力较强, 溶解度较大, A 项正确; 该反应达到平衡时 $c(\text{Mn}^{2+})$ 、 $c(\text{Cu}^{2+})$ 保持不变, 但不相等, B 项错误; 往平衡体系中加入少量 CuSO_4 固体后, Cu^{2+} 浓度增大, 平衡正向移动, $c(\text{Mn}^{2+})$ 变大, C 项正确; FeS 、 MnS 、 ZnS 等难溶物都可作沉淀剂, D 项正确。

10. 一种分解氯化铵并实现产物分离的物质转化过程如图所示,其中 b、d 代表 MgO 或 $\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl}$ 中的一种。下列说法正确的是 ()



A. a、c 分别是 HCl 、 NH_3

B. d 既可以是 MgO , 也可以是 $\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl}$

C. 已知 MgCl_2 为副产物, 则通入水蒸气可减少 MgCl_2 的产生

D. 等压条件下, 反应①、②的反应热之和小于氯化铵直接分解的反应热

C 解析: NH_4Cl 分解的产物是 NH_3 和 HCl , 分解得到的 HCl 和 MgO 反应生成 $\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl}$, $\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl}$ 可以分解得到 HCl 和 MgO , 则 a 为 NH_3 , b 为 $\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl}$, c 为 HCl , d 为 MgO , A、B 错误; MgCl_2 可以水解生成 $\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl}$, 通入水蒸

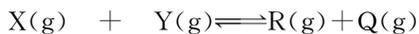
气可以减少 $MgCl_2$ 的生成, C 正确; 反应①和反应②相加即为 NH_4Cl 的分解反应, 由盖斯定律可知, 等压条件下, 反应①、②的反应热之和等于 NH_4Cl 直接分解的反应热, D 错误。

11. 已知反应 $X(g) + Y(g) \rightleftharpoons R(g) + Q(g)$ 的平衡常数与温度的关系如下表所示。830 °C 时, 向一个 2 L 的密闭容器中充入 0.2 mol X 和 0.8 mol Y, 反应初始 4 s 内 $v(X) = 0.005 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。下列说法正确的是 ()

温度/°C	700	800	830	1 000	1 200
平衡常数	1.7	1.1	1.0	0.6	0.4

- A. 4 s 时容器内 $c(Y) = 0.76 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- B. 830 °C, 反应达到平衡时, X 的转化率为 80%
- C. 反应达到平衡后, 升高温度, 平衡正向移动
- D. 1 200 °C 时反应 $R(g) + Q(g) \rightleftharpoons X(g) + Y(g)$ 的平衡常数 $K = 0.4$

B 解析: 反应初始 4 s 内 X 的平均反应速率 $v(X) = 0.005 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 根据速率之比等于化学计量数之比, 可知 $v(Y) = v(X) = 0.005 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 则 4 s 内 $\Delta c(Y) = 0.005 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \times 4 \text{ s} = 0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, Y 的起始浓度为 $\frac{0.8 \text{ mol}}{2 \text{ L}} = 0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 故 4 s 时 $c(Y) = 0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} - 0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0.38 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, A 错误; 设平衡时 A 的浓度变化量为 $x \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则:



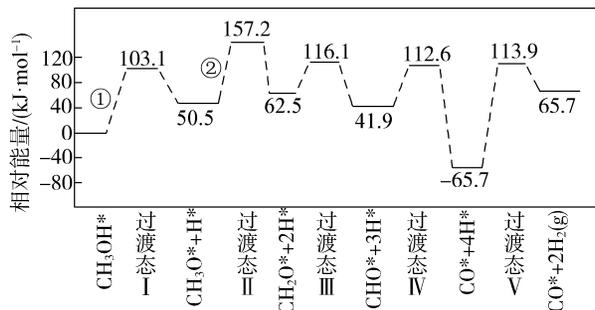
开始/	(mol · L ⁻¹)	: 0.1	0.4	0	0
变化/	(mol · L ⁻¹)	: x	x	x	x
平衡/	(mol · L ⁻¹)	: 0.1 - x	0.4 - x	x	x

故 $\frac{x^2}{(0.1-x)(0.4-x)} = 1.0$, 解得 $x = 0.08$, 所以平

衡时 X 的转化率为 $\frac{0.08 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} \times 100\% = 80\%$, B 正确; 由表格中数据可知, 温度升高, 化学

平衡常数减小, 平衡逆向移动, C 错误; 1 200 °C 时反应 $X(g) + Y(g) \rightleftharpoons R(g) + Q(g)$ 的平衡常数为 0.4, 所以 1 200 °C 时反应 $R(g) + Q(g) \rightleftharpoons X(g) + Y(g)$ 的平衡常数为 $\frac{1}{0.4} = 2.5$, D 错误。

12. 工业上可采用 $CH_3OH \xrightleftharpoons[\Delta]{\text{催化剂}} CO + 2H_2$ 的方法来制取高纯度的 CO 和 H_2 。我国科研人员通过计算机模拟, 研究了在钨基催化剂表面利用甲醇制氢的反应历程如图所示, 其中吸附在钨催化剂表面上的物质用 * 标注。



已知: 甲醇(CH_3OH)脱氢反应的第一步历程, 有两种可能方式:

- 方式 I: $CH_3OH^* \longrightarrow CH_3O^* + H^*$
 $E_a = +103.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- 方式 II: $CH_3OH^* \longrightarrow CH_3^* + OH^*$
 $E_b = +249.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

下列说法正确的是 ()

- A. $CH_3OH^* \longrightarrow CO^* + 2H_2(g)$ 的 $\Delta H < 0$
- B. ①②都为 O—H 的断裂过程
- C. 由活化能 E 值推测, 甲醇裂解过程主要经历的方式应为 II
- D. 放热最多的阶段为 $CHO^* + 3H^* \longrightarrow CO^* + 4H^*$

D 解析: $\Delta H = \text{生成物相对能量} - \text{反应物相对能量}$, 根据图示可知生成物的能量比反应物的能量高, 因此该反应为吸热反应, $\Delta H > 0$, A 错误; 根据图示可知过程①是断裂 H—O, 过程②断裂的是 C—H, B 错误; 催化剂能降低反应的活化能, 增大反应速率, 方式 I 的活化能低, 说明甲醇裂解过程主要经历的方式为 I, C 错误; 由图可知 CHO^* 和 $3H^*$ 转化为 CO^* 和 $4H^*$ 这一步放出热量最多, 反

应方程式为 $\text{CHO}^* + 3\text{H}^* \longrightarrow \text{CO}^* + 4\text{H}^*$, D 正确。

13. 下列对如图两溶液分析一定正确的是 ()

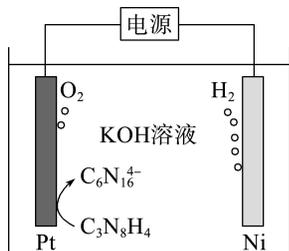


甲: $c(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 20.0 mL
乙: $c(\text{CH}_3\text{COOH}) + c(\text{HCl}) = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 20.0 mL

- A. 甲、乙两烧杯中水电离出的 OH^- 浓度: 甲 < 乙
B. 分别稀释相同倍数, 溶液 pH 变化: 甲 > 乙
C. 相同条件下, $\text{AgCl}(\text{s})$ 在甲溶液中的溶解度大于在乙溶液中的溶解度
D. 向乙溶液中加入 10.0 mL $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液后一定存在: $c(\text{H}^+) = c(\text{CH}_3\text{COO}^-) + c(\text{OH}^-)$

C 解析: 溶液的酸性越强, 对水的电离抑制程度越大, 由于乙中含有强电解质 HCl, 故乙的酸性比甲强, 则对水的电离的抑制更强, 即乙中水的电离程度更小, 水电离出的 OH^- 浓度: 甲 > 乙, 故 A 错误; 加水稀释, 弱电解质的电离平衡被促进, 故甲中氢离子浓度下降较乙中的慢, 则 pH 变化: 甲 < 乙, 故 B 错误; 乙中含有的氯离子对 AgCl 的溶解平衡有抑制作用, 故相同条件下, $\text{AgCl}(\text{s})$ 在甲中溶解度大于在乙中, 故 C 正确; 向乙中加入 10.0 mL $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液后, 溶液中存在电荷守恒: $c(\text{H}^+) + c(\text{Na}^+) = c(\text{CH}_3\text{COO}^-) + c(\text{OH}^-) + c(\text{Cl}^-)$, 但由于乙中 HCl 的物质的量不明确, 故与加入的 NaOH 的物质的量是否相等无法确定, 故所得溶液中 $c(\text{Na}^+)$ 不一定等于 $c(\text{Cl}^-)$, 故 $c(\text{H}^+) = c(\text{CH}_3\text{COO}^-) + c(\text{OH}^-)$ 不一定成立, 故 D 错误。

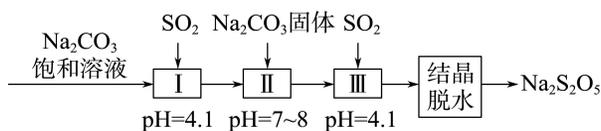
14. (2024 · 湖南卷) 在 KOH 水溶液中, 用电化学方法合成高能物质 $\text{K}_4\text{C}_6\text{N}_{16}$ 时, 伴随少量 O_2 生成, 电解原理如图所示。下列说法正确的是 ()



- A. 电解时, OH^- 向 Ni 电极移动
B. 生成 $\text{C}_6\text{N}_{16}^{4-}$ 的电极反应: $2\text{C}_3\text{N}_8\text{H}_4 + 8\text{OH}^- - 4\text{e}^- \longrightarrow \text{C}_6\text{N}_{16}^{4-} + 8\text{H}_2\text{O}$
C. 电解一段时间后, 溶液 pH 升高
D. 每生成 1 mol H_2 的同时, 生成 0.5 mol $\text{K}_4\text{C}_6\text{N}_{16}$

B 解析: 由电解原理图可知, 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 $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2 \uparrow + 2\text{OH}^-$; $\text{C}_3\text{N}_8\text{H}_4$ 失去电子生成 $\text{C}_6\text{N}_{16}^{4-}$, Pt 电极作阳极, 电极反应为 $2\text{C}_3\text{N}_8\text{H}_4 + 8\text{OH}^- - 4\text{e}^- \longrightarrow \text{C}_6\text{N}_{16}^{4-} + 8\text{H}_2\text{O}$, 同时, Pt 电极上还伴随少量 O_2 生成, 电极反应为 $4\text{OH}^- - 4\text{e}^- \longrightarrow \text{O}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$. Ni 电极为阴极, Pt 电极为阳极, 电解过程中, 阴离子向阳极移动, 即 OH^- 向 Pt 电极移动, A 错误; Pt 电极为阳极, 电极反应为 $2\text{C}_3\text{N}_8\text{H}_4 + 8\text{OH}^- - 4\text{e}^- \longrightarrow \text{C}_6\text{N}_{16}^{4-} + 8\text{H}_2\text{O}$, B 正确; 电解过程中发生的总反应主要为 $2\text{C}_3\text{N}_8\text{H}_4 + 4\text{OH}^- \longrightarrow \text{C}_6\text{N}_{16}^{4-} + 4\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2 \uparrow$, 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 电极上伴随少量 O_2 生成, 发生电极反应: $4\text{OH}^- - 4\text{e}^- \longrightarrow \text{O}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$, 则生成 1 mol H_2 时得到的部分电子由 OH^- 放电产生 O_2 提供, 所以生成 $\text{K}_4\text{C}_6\text{N}_{16}$ 的物质的量小于 0.5 mol, D 错误。

15. 利用烟道气中的 SO_2 经 NaHSO_3 过饱和溶液结晶脱水生产 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 的工艺流程如图所示。下列说法正确的是 ()



- A. pH=4.1 时, 步骤 I 中溶液为 Na_2SO_3 溶液
B. 步骤 III 所得溶液中 $c(\text{H}_2\text{SO}_3) > c(\text{SO}_3^{2-})$
C. 向 Na_2CO_3 饱和溶液中通入 SO_2 的过程中, 水的电离程度先增大后减小
D. 工艺中加入 Na_2CO_3 固体, 并再次充入 SO_2 的目的是得到 NaHSO_3 溶液
- D 解析:** 向 Na_2CO_3 饱和溶液中通入 SO_2 , 溶液

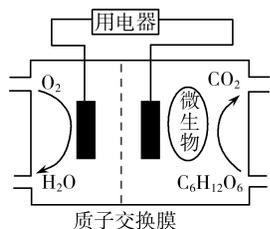
pH 变为 4.1,呈酸性,而 Na_2SO_3 溶液呈碱性,且该工艺流程中需制备 NaHSO_3 过饱和溶液,故步骤 I 中的溶液应为 NaHSO_3 溶液,再加入 Na_2CO_3 固体,将 NaHSO_3 转化为 Na_2SO_3 (其溶液呈碱性),再次通入 SO_2 ,将 Na_2SO_3 转化为 NaHSO_3 ,得到 NaHSO_3 过饱和溶液,由 NaHSO_3 过饱和溶液结晶脱水制得 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$,据此分析解答。由流程分析可知,A 项错误;步骤 III 中所得溶液为 NaHSO_3 过饱和溶液,溶液呈酸性,故 HSO_3^- 的电离程度(电离产生 SO_3^{2-})大于其水解程度(水解产生 H_2SO_3),则 $c(\text{SO}_3^{2-}) > c(\text{H}_2\text{SO}_3)$,B 项错误; Na_2CO_3 溶液呈碱性, CO_3^{2-} 水解促进水的电离,通入 SO_2 后(SO_2 的水溶液显酸性,会抑制水的电离),水的电离程度逐渐减小,直至得到 NaHSO_3 溶液(显酸性,抑制水的电离),C 项错误;由流程分析可知,D 项正确。

二、非选择题:本题共 4 小题,共 55 分。

得分

16.(14 分)请按要求填空。

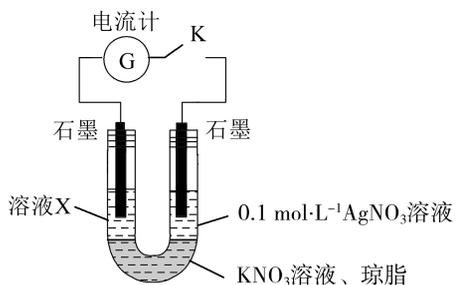
(1)一种以葡萄糖为燃料的微生物电池,其工作原理如图所示:



①写出负极电极反应: _____;

②随着电池不断放电,电解质溶液的酸性 _____ (填“增强”“减弱”或“不变”)。

(2)查阅资料发现 AgSCN 为白色难溶物, Ag^+ 可以氧化 SCN^- 和 Fe^{2+} 。为探究 SCN^- 和 Fe^{2+} 的还原性强弱,某同学设计了如图所示实验装置并进行下列实验。



先断开电键 K,向溶液 X 中滴加 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KSCN 溶液,无明显现象,说明 _____

_____ ;闭合电键 K 后,若观察到的实验现象有:溶液 X 逐渐变红、右边石墨电极上有固体析出、电流计指针偏转,据此得出的结论是 _____

_____ ,溶液变红的原因是 _____ , _____ (用电极反应和离子方程式表示)。

(3)一种新型燃料电池,一极通入空气,另一极通入丁烷气体,电解质是掺杂氧化钇(Y_2O_3)的氧化锆(ZrO_2)晶体,在熔融状态下能传导 O^{2-} 。通入丁烷的一极的电极反应为 _____。

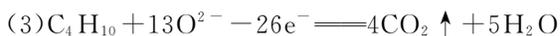
解析:(1)①由工作原理示意图知,以葡萄糖为燃料的微生物电池中,左侧电极上氧气得到电子被还原,正极电极反应为 $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = 2\text{H}_2\text{O}$;右侧电极上葡萄糖失去电子被氧化,右侧区是负极区,则负极电极反应为 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 6\text{H}_2\text{O} - 24\text{e}^- = 6\text{CO}_2 \uparrow + 24\text{H}^+$ 。②该电池总反应为 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 6\text{O}_2 = 6\text{CO}_2 \uparrow + 6\text{H}_2\text{O}$,随着电池不断放电,水不断生成,电解质物质的量不变,故电解质溶液的酸性减弱。

(2)先断开电键 K,向溶液 X 中滴加 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KSCN 溶液,无明显现象,说明溶液中无 Fe^{3+} ;闭合电键 K 后,若观察到的实验现象有:溶液 X 逐渐变红,即有 $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ 生成,则负极 Fe^{2+} 失去电子被氧化,右边石墨电极上有固体析出,则是 Ag^+ 得到电子被还原得到银,电流计指针偏转,可见该原电池总反应为 $\text{Ag}^+ + \text{Fe}^{2+} = \text{Fe}^{3+} + \text{Ag}$,则 Fe^{2+} 被氧化而 SCN^- 没有被氧化,据此得出的结论是 Fe^{2+} 的还原性强于 SCN^- ,溶液变红的原因是 $\text{Fe}^{2+} - \text{e}^- = \text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{3+} + 3\text{SCN}^- = \text{Fe}(\text{SCN})_3$ 。

(3)该燃料电池总反应为 $2\text{C}_4\text{H}_{10} + 13\text{O}_2 = 8\text{CO}_2 \uparrow + 10\text{H}_2\text{O}$,正极反应为 $13\text{O}_2 + 52\text{e}^- = 26\text{O}^{2-}$,负极反应为 $\text{C}_4\text{H}_{10} + 13\text{O}^{2-} - 26\text{e}^- = 4\text{CO}_2 \uparrow + 5\text{H}_2\text{O}$ 。

答案:(1)① $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 6\text{H}_2\text{O} - 24\text{e}^- = 6\text{CO}_2 \uparrow + 24\text{H}^+$ ②减弱

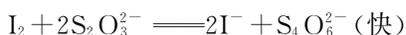
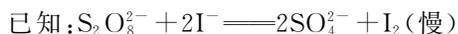
(2)溶液中无 Fe^{3+} Fe^{2+} 的还原性强于 SCN^-
 $\text{Fe}^{2+} - \text{e}^- = \text{Fe}^{3+}$ $\text{Fe}^{3+} + 3\text{SCN}^- = \text{Fe}(\text{SCN})_3$



得分

17. (11分) 碘单质在科研与生活中有重要应用。

某兴趣小组用 $0.50 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KI}$ 、 0.2% 淀粉溶液、 $0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 、 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 等试剂,探究反应条件对化学反应速率的影响。



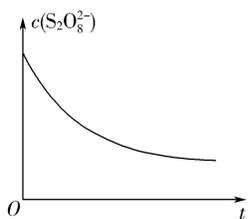
(1) 向 KI 、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 与淀粉的混合溶液中加入一定量的 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 溶液,当溶液中的 _____ 耗尽后,溶液颜色将由无色变为蓝色。为确保能观察到蓝色, $S_2O_3^{2-}$ 与 $S_2O_8^{2-}$ 初始的物质的量需满足的关系为 $n(S_2O_3^{2-}) : n(S_2O_8^{2-})$ _____。

(2) 为探究反应物浓度对化学反应速率的影响,设计的实验方案如下表:

实验序号	体积 V/mL				
	$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 溶液	水	KI 溶液	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液	淀粉溶液
①	10.0	0.0	4.0	4.0	2.0
②	9.0	1.0	4.0	4.0	2.0
③	8.0	V	4.0	4.0	2.0

表中 $V =$ _____,理由是 _____。

(3) 已知某条件下, $c(S_2O_8^{2-})$ 随反应时间 t 的变化曲线如图所示,若保持其他条件不变,请在图中分别画出降低反应温度和加入催化剂时 $c(S_2O_8^{2-})-t$ 的变化曲线(进行相应的标注)。

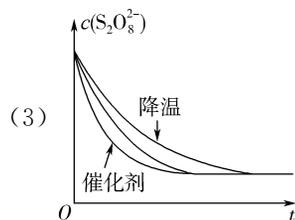


解析: (1) 淀粉溶液遇 I_2 显蓝色,溶液由无色变为蓝色时,溶液中有 I_2 ,说明 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 耗尽。由题给离子方程式可得关系式 $S_2O_8^{2-} \sim I_2 \sim 2S_2O_3^{2-}$, $n(S_2O_3^{2-}) : n(S_2O_8^{2-}) < 2$ 时,能观察到蓝色。(2) 对照实验探究浓度对反应速率的影响,必须保证其他条件完全一致,故应加水 2.0 mL ,以保证溶液总体积相同。(3) 温度降低,反应速率减小;加入

催化剂,反应速率增大。

答案: (1) $S_2O_3^{2-} < 2$

(2) 2.0 保证溶液总体积相同,仅改变 $S_2O_8^{2-}$ 的浓度而其他物质的浓度不变(其他合理答案也可)



得分

18. (14分) 随着我国碳达峰、碳中和目标的确定, CO_2 资源化利用备受关注。

(1) 方法 1: 以 CO_2 和 NH_3 为原料合成尿素的反应 i 为 $2\text{NH}_3(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{NH}_2)_2(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ $\Delta H = -87 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

研究发现,合成尿素反应分两步完成:
第 1 步: 反应 ii 为 $2\text{NH}_3(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{NH}_2\text{COONH}_4(\text{s})$ $\Delta H_1 = -159.47 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

第 2 步: ……

① 第 2 步反应的热化学方程式为 _____。

② 一定条件下,向恒容容器中充入 1.5 mol NH_3 和 1 mol CO_2 ,平衡时 CO_2 的转化率为 50% ,则平衡时 $n(\text{NH}_3) : n(\text{CO}_2) =$ _____。已知第 2 步反应的 $K_p = m$,测得平衡时容器内总压为 $3m \text{ kPa}$,则反应 $2\text{NH}_3(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{NH}_2)_2(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 的平衡常数 $K_p =$ _____。

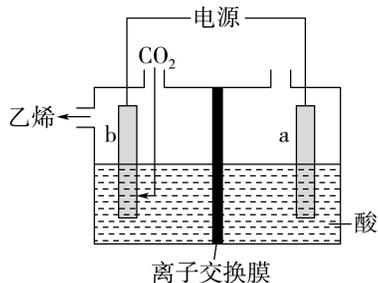
③ 若要提高 NH_3 的平衡转化率,可采取的措施有 _____ (任写一条)。

(2) 方法 2: 电化学法还原 CO_2 制乙烯。
在强酸性溶液中通入 CO_2 ,用惰性电极进行电解可制得乙烯,其原理如图所示:

_____ (任写一条)。

(2) 方法 2: 电化学法还原 CO_2 制乙烯。

在强酸性溶液中通入 CO_2 ,用惰性电极进行电解可制得乙烯,其原理如图所示:



阴极的电极反应为 _____, 该装置中使用的 _____ (填“阴”或“阳”)离子交换膜。

解析: (1) ①利用盖斯定律由反应Ⅰ-反应Ⅱ可得第2步反应, 则热化学方程式为 $\text{NH}_2\text{COONH}_4(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{NH}_2)_2(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \quad \Delta H = +72.47 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。②一定条件下, 向恒容容器中充入 1.5 mol NH_3 和 1 mol CO_2 , 平衡时 CO_2 的转化率为 50%, 则参加反应的 CO_2 为 0.5 mol、 NH_3 为 1 mol, 平衡时 NH_3 、 CO_2 分别为 0.5 mol、0.5 mol, $n(\text{NH}_3) : n(\text{CO}_2) = 0.5 \text{ mol} : 0.5 \text{ mol} = 1 : 1$, 第2步反应的 $K_p = p(\text{H}_2\text{O}) = m$, 平衡时容器内总压为 $3m \text{ kPa}$, 则 $p(\text{NH}_3) = p(\text{CO}_2) = m \text{ kPa}$, 反应 $2\text{NH}_3(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{NH}_2)_2(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 的平衡常数 $K_p = \frac{m}{m^2 \cdot m} = \frac{1}{m^2}$ 。③若要提高 NH_3 的平衡转化率, 可增大 CO_2 浓度、加压等, 采取的措施有降低氨碳比 $\left[\frac{n(\text{NH}_3)}{n(\text{CO}_2)} \right]$ 、增大压强等。

(2) 由图可知, b 电极上 CO_2 转化为乙烯, 碳元素的化合价降低, 则 b 电极为阴极, 电极反应为 $2\text{CO}_2 + 12\text{H}^+ + 12\text{e}^- \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$, 阳极的电极反应为 $2\text{H}_2\text{O} - 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{O}_2 \uparrow + 4\text{H}^+$, H^+ 由阳极移向阴极, 则该装置中使用的是阳离子交换膜。

答案: (1) ① $\text{NH}_2\text{COONH}_4(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{NH}_2)_2(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \quad \Delta H = +72.47 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ② 1 : 1

$$\frac{1}{m^2}$$

③降低氨碳比 $\left[\frac{n(\text{NH}_3)}{n(\text{CO}_2)} \right]$ 、增大压强等(任写一条)

(2) $2\text{CO}_2 + 12\text{H}^+ + 12\text{e}^- \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$ 阳

得分 19.(16分) 某研究小组对一元有机弱酸

HA 在溶剂苯和水的混合体系中的溶解程度进行研究。在 25 °C 时, 弱酸 HA 在水中部分电离, 当 HA 浓度为 $3.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 其电离度为 0.20(电离度=已电离的 HA 分子数/起始 HA 的总分子数); 在苯中部分 HA 发生双聚, 生成 $(\text{HA})_2$ 。该平衡体系中, 一元有机弱酸 HA 在溶

剂苯(B)和水(W)中的分配系数为 K , $K = \frac{c(\text{HA})_B}{c(\text{HA})_W} = 1.0$, 即达到平衡后, 以分子形式存在的 HA 在苯和水两种溶剂中的比例为 1 : 1。其他信息如下:

25 °C 平衡体系 (苯、水、HA)	平衡常数	焓变	起始总浓度
在水中, $\text{HA} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^-$	K_1	ΔH_1	$3.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
在苯中, $2\text{HA} \rightleftharpoons (\text{HA})_2$	K_2	ΔH_2	$4.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

回答下列问题:

(1) 25 °C 时水溶液中 HA 的电离平衡常数 $K_1 = \underline{\hspace{2cm}}$ 。

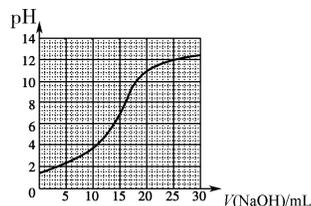
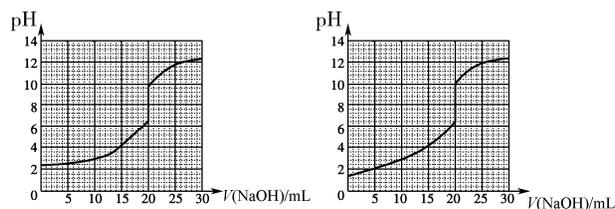
(2) 25 °C 时, 该水溶液的 pH 为 _____ (已知: $\lg 2 \approx 0.3, \lg 3 \approx 0.5$), 在苯体系中 HA 的转化率为 _____。

(3) 在苯中, HA 发生双聚: $2\text{HA} \rightleftharpoons (\text{HA})_2$, 反应在较低温度下自发进行, 则 ΔH_2 _____ (填“>”“<”或“=”)0。

(4) 25 °C 混合体系中, HA 在苯中发生双聚, 若测得某时刻溶液中微粒浓度满足 $\frac{c[(\text{HA})_2]}{c^2(\text{HA})} = 130$,

则反应向 _____ (填“正”或“逆”)反应方向进行。

(5) 在 25 °C 时, 用 $0.100 0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氢氧化钠溶液滴定 20.00 mL $0.100 0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HA 水溶液的大致滴定曲线示意图正确的是 _____ (填字母序号, 下同)。



(6) 根据你所选定的滴定曲线图, 在滴定过程中下

列说法正确的是_____。

- A. 当加入 10.00 mL 氢氧化钠溶液时: $c(\text{A}^-) + c(\text{OH}^-) = c(\text{HA}) + c(\text{H}^+)$
- B. 在 $\text{pH}=7$ 的溶液中: $c(\text{Na}^+) = c(\text{HA}) + c(\text{A}^-)$
- C. 在恰好完全反应的溶液中: $c(\text{Na}^+) > c(\text{A}^-) > c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$
- D. 滴定过程中可能出现: $c(\text{HA}) > c(\text{A}^-) > c(\text{H}^+) > c(\text{Na}^+) > c(\text{OH}^-)$

解析:(1)在 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 时,弱酸 HA 在水中部分电离,当 HA 浓度为 $3.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,其电离度为 0.20,则溶液中 $c(\text{A}^-) = c(\text{H}^+) = 6.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,溶液中 $c(\text{HA}) = 2.4 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,电离平衡常数 $K_1 = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{A}^-)}{c(\text{HA})} = \frac{6.0 \times 10^{-4} \times 6.0 \times 10^{-4}}{2.4 \times 10^{-3}} = 1.5 \times 10^{-4}$ 。(2)由(1)可知,溶液中氢离子浓度为 $6.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,该溶液的 $\text{pH} = -\lg c(\text{H}^+) = -\lg(6.0 \times 10^{-4}) = 4 - \lg 6 = 4 - \lg 2 - \lg 3 = 4 - 0.3 - 0.5 = 3.2$;水中 HA 的物质的量浓度为 $2.4 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,由于以分子形式存在的 HA 在苯和水两种溶剂中的比例为 1:1,所以苯体系中 HA 的浓度为 $2.4 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,发生转化的 HA 的物质的量浓度为 $(4.0 \times 10^{-3} - 2.4 \times 10^{-3}) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 1.6 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,在苯体系中 HA 的转化率为 $\frac{1.6 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{4.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} \times 100\% = 40\%$ 。(3)由反应

$2\text{HA} \rightleftharpoons (\text{HA})_2$ 可知,2 mol 反应物参加反应时生成 1 mol 反应产物,则 $\Delta S < 0$,再由 $\Delta H - T\Delta S < 0$ 有利于该反应自发进行,且该反应在较低温度下自发进行,所以 $\Delta H_2 < 0$ 。(4)在苯中反应 $2\text{HA} \rightleftharpoons (\text{HA})_2$ 的平衡常数为 $K_2 = \frac{c[(\text{HA})_2]}{c^2(\text{HA})} =$

$$\frac{8.0 \times 10^{-4}}{2.4 \times 10^{-3} \times 2.4 \times 10^{-3}} \approx 138.9, \text{而此时由于 } Q =$$

$$\frac{c[(\text{HA})_2]}{c^2(\text{HA})} = 130 < K, \text{平衡向着正反应方向移动。}$$

(5)滴定前溶液中氢离子浓度为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 0.2 = 0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,溶液的 $\text{pH} = -\lg 0.02 = 2 - \lg 2 = 1.7$,即氢氧化钠溶液体积为 0 时,图像中的 pH 大约为 1.7;二者浓度相同,当滴入氢氧化钠溶液体积为 20 mL 时,图像中会出现 pH 突变区间,故选 B。(6)当加入氢氧化钠溶液 10.00 mL 时,溶液中溶质是 HA 和 NaA,根据电荷守恒和元素守恒,可知: $c(\text{A}^-) + 2c(\text{OH}^-) = c(\text{HA}) + 2c(\text{H}^+)$,故 A 错误;在 $\text{pH}=7$ 的溶液中,由电荷守恒得: $c(\text{Na}^+) = c(\text{A}^-)$,故 B 错误;在恰好完全反应的溶液中,得到单一的 NaA,NaA 属于强碱弱酸盐,离子浓度关系为 $c(\text{Na}^+) > c(\text{A}^-) > c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$,故 C 正确;当滴入非常少的氢氧化钠溶液时,滴定过程中会出现 $c(\text{HA}) > c(\text{A}^-) > c(\text{H}^+) > c(\text{Na}^+) > c(\text{OH}^-)$,故 D 正确。

答案:(1) 1.5×10^{-4} (2)3.2 40% (3)<
(4)正 (5)B (6)CD