

答案详解

第五部分 化学反应原理

第七章 化学反应与能量

学案 33 化学反应的热效应

考点一

[必备知识·夯实]

1. (1)吸收 等压 等于 (2)放热 吸热 吸热 放热

基础过关

(1)③⑥⑦⑧⑨⑩ 小于

(2)①旧化学键断裂吸收的能量 新化学键形成释放的能量
反应热 ②放热 <

(3)解析: $\Delta H = E(\text{C}-\text{C}) + 6E(\text{C}-\text{H}) - E(\text{C}=\text{C}) - 4E(\text{C}-\text{H}) - E(\text{H}-\text{H}) = (347 + 6 \times 414 - 615 - 4 \times 414 - 436) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = +124 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

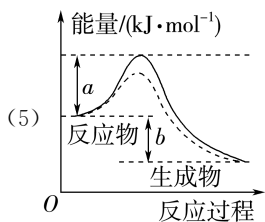
答案: $+124 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

2. (1)正反应 逆反应 $E_1 - E_2$ (2)降低 不改变

基础过关

(1)放热 (2) $-b \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

(3)反应物断键吸收的能量 (4) $a \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$



3. (1)物质 能量 2 mol $\text{H}_2(\text{g})$ 与 1 mol $\text{O}_2(\text{g})$ 反应生成 2 mol 液态水时放出的热量为 571.6 kJ

基础过关

1. (1)×; 物质未标明聚集状态

(2)×; 液态肼的燃烧为放热反应, ΔH 的符号应为“-”

(3)×; SO_2 与 O_2 的反应为可逆反应, 1 mol SO_2 、0.5 mol O_2 混合反应, 消耗的 SO_2 的物质的量小于 1 mol

(4)×; 同素异形体应指明名称

2. (1) $\text{H}_2(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{HCl}(\text{g}) \quad \Delta H = -183 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

(2) $\text{NH}_3(\text{g}) + \frac{5}{4} \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{NO}(\text{g}) + \frac{3}{2} \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \quad \Delta H = -226.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

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

[关键能力·提升]

1. A [提高反应温度, $c_{\text{平}}(\text{S})/c_{\text{平}}(\text{T})$ 增大, 说明反应 $\text{S}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{T}(\text{g})$ 的平衡逆向移动, 即该反应为放热反应, $c_{\text{平}}(\text{S})/c_{\text{平}}(\text{T})$ 减小, 说明 S 生成中间产物 I 的反应平衡正向移动, 属于吸热反应, 由此可排除 C、D 选项, 加入催化剂, 反应达到平衡所需时

间大幅缩短, 即反应的决速步骤的活化能下降, 使得反应速率大幅加快, 活化能大的步骤为决速步骤, A 项符合题意。]

2. 解析: (1) 过渡态物质的总能量与反应物总能量的差值为活化能, 中间体 OMC 生成吸附态 $\text{EO}(\text{ads})$ 的活化能为 $(-93 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) - (-176 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = 83 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。(2) 由图可知, $\text{EO}(\text{g})$ 生成 $\text{AA}(\text{g})$ 放出热量 $(-117 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) - (-219 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = 102 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 放热焓变为负值, 故热化学方程式为 $\text{EO}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{AA}(\text{g}) \quad \Delta H = -102 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

答案: (1) 83 (2) $\text{EO}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{AA}(\text{g}) \quad \Delta H = -102 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

3. 解析: SiCl_4 、 H_2 和 HCl 分子中共价键的数目容易计算, 而产物硅属于共价晶体, 可根据共价晶体的结构计算晶体硅中的共价键的数目。1 mol 晶体硅中所含的 $\text{Si}-\text{Si}$ 键为 2 mol, 即制取高纯硅反应的反应热 $\Delta H = 4 \times 360 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + 2 \times 436 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - (2 \times 176 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + 4 \times 431 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = +236 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

答案: $+236 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

4. 解析: 由 $\text{C}_{40}\text{H}_{20}$ 和 $\text{C}_{40}\text{H}_{18}$ 的结构简式和反应历程可以看出, $\text{C}_{40}\text{H}_{20}$ 中断裂了 2 个碳氢键, $\text{C}_{40}\text{H}_{18}$ 形成了 1 个碳碳键, 生成 1 个 H_2 形成了 1 个氢氢键, 所以 $\text{C}_{40}\text{H}_{20}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{C}_{40}\text{H}_{18}(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$ 的 $\Delta H = (431.0 \times 2 - 298.0 - 436.0) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = +128 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

答案: $+128$

5. 解析: 在反应中硅元素的化合价从 +4 价降低到 0 价, 得到 4 个电子。当反应中有 1 mol 电子转移时吸收 59 kJ 热量, 则消耗 1 mol 氯化硅吸收的热量是 $59 \text{ kJ} \times 4 = 236 \text{ kJ}$, 因此该反应的热化学方程式为 $\text{SiCl}_4(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{Si}(\text{s}) + 4\text{HCl}(\text{g}) \quad \Delta H = +236 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

答案: $\text{SiCl}_4(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{Si}(\text{s}) + 4\text{HCl}(\text{g}) \quad \Delta H = +236 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

6. 解析: 根据整个流程可知, $\text{CO}_2(\text{g})$ 和 $\text{H}_2(\text{g})$ 为反应物, 产物为

$\text{HCOOH}(\text{l})$, 92 g $\text{HCOOH}(\text{l})$ 的物质的量为 $\frac{92 \text{ g}}{46 \text{ g/mol}} =$

2 mol, 所以生成 1 mol 液态 HCOOH 放出 31.2 kJ 能量, 热化学方程式为 $\text{H}_2(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{HCOOH}(\text{l}) \quad \Delta H = -31.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

答案: $\text{H}_2(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{HCOOH}(\text{l}) \quad \Delta H = -31.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

7. D [上述循环过程至少涉及四种能量转化方式: 太阳能 $\rightarrow$ 热能 $\rightarrow$ 化学能 $\rightarrow$ 热能 $\rightarrow$ 电能, A 项正确; 结合已知条件可知, 2 mol $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{l})$ 完全分解为二氧化硫、氧气和水蒸气, 吸收热量 551 kJ, 热化学方程式表示为: $2\text{H}_2\text{SO}_4(\text{l}) \rightleftharpoons 2\text{SO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \quad \Delta H = +551 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, B 项正确; 64 g S 相当于 2 mol S, 已知 64 g 固态硫完全燃烧放出热量为 592 kJ, 则 1 mol $\text{S}(\text{s})$ 完全燃烧放出热量 296 kJ, 热化学方程式为: $\text{S}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{SO}_2(\text{g}) \quad \Delta H = -296 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, C 项正确; 根据盖斯定律, $-(\text{反应 I} + \text{反应 III}) = \text{反应 II}$, $\Delta H = -551 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + 296 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -255 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, D 项错误。]

考点二

[必备知识·夯实]

1. (1)1 mol (2)最高

基础过关

解析:四次实验(t_2-t_1)的值分别为 3.15、3.1、3.9、3.05,第三次明显偏大,舍弃,则最终温度差平均值为第 1、2、4 组实验的温度差之和除以 3,为 3.1,平均值代入公式 $\frac{0.418(t_2-t_1)}{0.025}$ 计算即可。

答案:(1)碱稍过量 (2)铜丝导热性好,比用玻璃搅拌器误差大 (3)偏大 弱酸或弱碱在溶液中部分电离,在反应过程中,弱酸或弱碱会继续电离,而电离是吸热的过程 (4)20.05 20.3 20.3 20.55 51.8

2. (1)1 mol

基础过关

①②③④

基础过关

(1)(2)(3)(5)(6)

[关键能力·提升]

1. B [在稀溶液中,强酸跟强碱发生中和反应生成 1 mol 液态 H_2O 时的反应热叫作中和热,中和热是以生成 1 mol 液态 H_2O 为基准的,A 项错误; $CO(g)$ 的燃烧热是 $283.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,则 $CO(g) + \frac{1}{2} O_2(g) = CO_2(g) \quad \Delta H = -283.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,则 $2CO(g) + O_2(g) = 2CO_2(g) \quad \Delta H = -2 \times 283.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,逆向反应时反应热的数值相等,符号相反,B 项正确;电解 2 mol $H_2O(l)$ 吸收的热量和 2 mol $H_2(g)$ 在 $O_2(g)$ 中完全燃烧生成液态水时放出的热量相等,C 项中的 ΔH 应为 $+571.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,C 项错误;在 25°C 、 101 kPa 时,1 mol 物质完全燃烧生成指定产物时(水应为液态)所放出的热量是该物质的燃烧热,D 项错误。]

2. A [单位质量(或体积)的燃料完全燃烧时所放出的热量称为热值,1 g 的 H_2 完全燃烧放出 $\frac{1}{2} \times 285.8 \text{ kJ} = 142.9 \text{ kJ}$,1 g 的 C_2H_2 完全燃烧放出的热量为 $\frac{1}{26} \times 1299.6 \text{ kJ} \approx 49.98 \text{ kJ}$,1 g 的 C_2H_4 完全燃烧放出的热量为 $\frac{1}{28} \times 1411.0 \text{ kJ} \approx 50.39 \text{ kJ}$,故三种物质中, H_2 热值最大,A 正确;根据题意可知,① $C_2H_2(g) + \frac{5}{2} O_2(g) = 2CO_2(g) + H_2O(l) \quad \Delta H = -1299.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,② $H_2(g) + \frac{1}{2} O_2(g) = H_2O(l) \quad \Delta H = -285.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,③ $C_2H_4(g) + 3O_2(g) = 2CO_2(g) + 2H_2O(l) \quad \Delta H = -1411.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,则 ① + ② - ③ 得 $C_2H_2(g) + H_2(g) = C_2H_4(g), \Delta H = (-1299.6 - 285.8 + 1411.0) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -174.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,B 错误;断开 $H-H$ 键要吸热,且数值也不是 285.8 kJ ,C 错误; $C_2H_2(g)$ 燃烧的热化学方程式为 $C_2H_2(g) + \frac{5}{2} O_2(g) = 2CO_2(g) + H_2O(l) \quad \Delta H = -1299.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,D 错误。]

3. A [玻璃搅拌器起搅拌作用,加快反应速率,减小实验误差,选项 A 正确;温度计水银球应浸入溶液中但不能与烧杯底部接触,选项 B 错误;盐酸是强酸,醋酸是弱酸,醋酸电离吸热,测得数值不同,选项 C 错误;在测定中和反应反应热的实验中,不需要滴定管、天平,选项 D 错误。]

4. 解析:(1)仪器 A 为环形玻璃搅拌器。(2)①第一次测定的温度差为 4.0°C ,第二次测定的温度差为 6.1°C ,第三次测定的温度差为 3.9°C ,第四次测定的温度差为 4.1°C ,实验 2 的误差太大要舍去,三次温度差的平均值为 4.0°C 。② $50 \text{ mL } 0.50 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaOH}$ 溶液与 $30 \text{ mL } 0.50 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 溶液进行中和反应,硫酸是过量的,生成水的物质的量和消耗氢氧化钠的物质的量相等,所以生成水的物质的量为 $0.05 \text{ L} \times 0.50 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0.025 \text{ mol}$,溶液的质量为 $80 \text{ mL} \times 1 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1} = 80 \text{ g}$,温度变化的值 $\Delta T = 4.0^\circ\text{C}$,则生成 0.025 mol 水放出的热量 $Q = m \cdot c \cdot \Delta T = 80 \text{ g} \times 4.18 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1} \times 4.0^\circ\text{C} = 1337.6 \text{ J}$,即 1.3376 kJ ,所以实验测得的中和反应反应热 $\Delta H = \frac{-1.3376 \text{ kJ}}{0.025 \text{ mol}} \approx -53.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。③a. 实验装置保温、隔热效果差,测得的终止温度偏低,中和反应反应热 ΔH 偏大;b. 分多次把 NaOH 溶液倒入盛有 H_2SO_4 溶液的内筒中,热量散失较多,测得终止温度偏低,中和反应反应热 ΔH 偏大;c. 用温度计测定 NaOH 溶液的起始温度后直接测定 H_2SO_4 溶液的温度,导致温度计上残留的碱液与稀硫酸反应,起始温度偏高,中和反应反应热 ΔH 偏大;d. 量取 NaOH 溶液的体积时仰视读数,会导致所量的氢氧化钠溶液体积偏大,放出的热量偏高,中和反应反应热 ΔH 偏小。故答案为:abc。(3)实验中改用 $30 \text{ mL } 0.50 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸溶液跟 $60 \text{ mL } 0.50 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氢氧化钠溶液进行反应,与上述实验相比,生成的水的物质的量不同,所放出的热量不相等。

答案:(1)玻璃搅拌器 (2)①4.0 ② $-53.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ③abc (3)不相等

5. C [A. 木材的主要成分为纤维素,纤维素中含碳、氢、氧三种元素,煤是古代植物埋藏在地下经历了复杂的变化逐渐形成的固体,是有机物和无机物组成的复杂混合物,主要含碳元素,A 正确;B. 石油裂化是将相对分子质量较大、沸点较高的烃分解为相对分子质量较小、沸点较低的烃的过程,汽油的相对分子质量较小,可以通过石油裂化的方式得到,B 正确;C. 燃料电池是将化学能转化为电能的装置,不是将热能转化为电能,C 错误;D. 在催化剂作用下,利用太阳能光解水可以生成氢气和氧气,D 正确。]

6. B [太阳能、氢能、生物质能等利用过程中无污染,都属于新能源,A 说法正确;随着新能源的发现与利用,煤炭等仍旧可作为能源,B 说法错误;天然气与煤炭、石油等能源相比具有使用安全、热值高、洁净等优势,C 说法正确;远古时期生物体吸收利用太阳能,经过非常复杂的过程和漫长的时间形成煤、石油及天然气,D 说法正确。]

学案 34 盖斯定律与反应热的有关计算

考点一

[必备知识·夯实]

1. 始态 终态

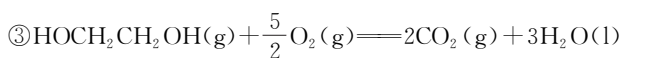
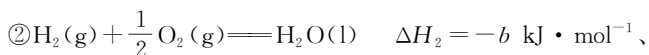
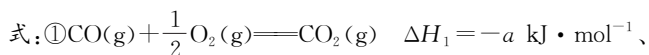
基础过关

1. ②③④

2. +118

[关键能力·提升]

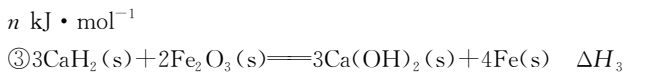
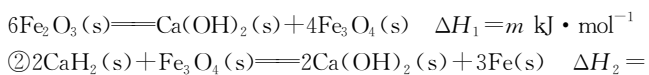
1. 解析: 燃烧热是指在 101 kPa 时, 1 mol 纯物质完全燃烧生成指定产物时所放出的热量, 则根据已知条件可以写出热化学方程式:



根据盖斯定律, 题给反应 $= 2 \times \text{反应①} + 3 \times \text{反应②} - \text{反应③}$, 故合成反应的 $\Delta H = (-2a - 3b + c) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

答案: $-2a - 3b + c$ (或 $c - 2a - 3b$)

2. 解析: 根据已知条件分别给题述化学方程式编号, ① $\text{CaH}_2(\text{s}) + 6\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) = \text{Ca(OH)}_2(\text{s}) + 4\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s}) \quad \Delta H_1 = m \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$



$$\frac{1}{3} \times \text{①} + \frac{4}{3} \times \text{②} \text{ 得到反应③, 根据盖斯定律可知 } \Delta H_3 = \frac{1}{3} \times m \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + \frac{4}{3} \times n \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = \frac{m+4n}{3} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

答案: $\frac{m+4n}{3}$

3. 解析: 根据题给信息可知 $\text{N}_2\text{H}_4(\text{g}) + \text{NO}_2(\text{g}) = \frac{3}{2} \text{N}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O(g)} \quad \Delta H$, 结合盖斯定律, 此反应可由反应② $-\frac{1}{2} \times \text{①}$

得出, 所以 $\Delta H = \Delta H_2 - \frac{1}{2} \Delta H_1 = -534 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - \frac{1}{2} \times 67.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -567.85 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. 同理可得 $\text{N}_2\text{H}_4(\text{g}) + 2\text{F}_2(\text{g}) = \text{N}_2(\text{g}) + 4\text{HF(g)} \quad \Delta H$, 此反应可由反应② $+ 2 \times \text{③} - \text{④}$ 得出, 所以 $\Delta H = \Delta H_2 + 2\Delta H_3 - \Delta H_4 = -534 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + 2 \times (-538 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) - (-484 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = -1126 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

答案: $\text{N}_2\text{H}_4(\text{g}) + \text{NO}_2(\text{g}) = \frac{3}{2} \text{N}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O(g)} \quad \Delta H = -567.85 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
 $\text{N}_2\text{H}_4(\text{g}) + 2\text{F}_2(\text{g}) = \text{N}_2(\text{g}) + 4\text{HF(g)} \quad \Delta H = -1126 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

4. 解析: 根据盖斯定律, 由 $(\text{I} \times \frac{1}{2}) - \text{II} - \text{III}$ 得反应 $\text{SO}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O(l)} = 2\text{HI(aq)} + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq}) \quad \Delta H = -213 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

答案: -213

5. 解析: ① $\text{NH}_4\text{Cl(s)} = \text{NH}_4^+(\text{g}) + \text{Cl}^-(\text{g}) \quad \Delta H_1 = +698 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; ② $\text{NH}_4\text{Cl(s)} = \text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq}) \quad \Delta H_2 = +15 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; ③ $\text{Cl}^-(\text{g}) = \text{Cl}^-(\text{aq}) \quad \Delta H_3 = -378 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; ④ $\frac{1}{2}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4(\text{s}) = \text{NH}_4^+(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-}(\text{g}) \quad \Delta H_4$; ⑤ $\frac{1}{2}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4(\text{s}) = \text{NH}_4^+(\text{aq}) + \frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) \quad \Delta H_5 = +3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; ⑥ $\frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-}(\text{g}) = \frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) \quad \Delta H_6 = -530 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; 则 ⑤ $+ \text{①} - \text{⑥} - \text{②} + \text{③}$ 得 ④, $\Delta H_4 = +838 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

答案: $+838$

考点二

[必备知识·夯实]

1. 状态

2. 符号

4. 程度

基础过关

1. 解析: 反应(2)中 H_2 的量更多, 因此放热更多, $|\Delta H_1| < |\Delta H_2|$, 但 $\Delta H_1 < 0, \Delta H_2 < 0$, 故 $\Delta H_1 > \Delta H_2$.

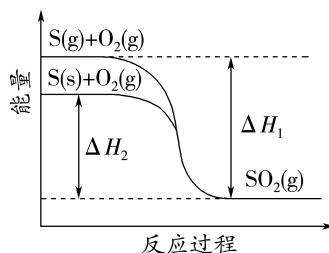
答案: $>$

2. 解析: 反应(2)中, C(s) 完全燃烧, 放热更多, $|\Delta H_1| < |\Delta H_2|$, 但 $\Delta H_1 < 0, \Delta H_2 < 0$, 故 $\Delta H_1 > \Delta H_2$.

答案: $>$

3. 解析:

方法一: 图像法, 画出上述两反应能量随反应过程的变化曲线。



由图像可知: $|\Delta H_1| > |\Delta H_2|$, 但 $\Delta H_1 < 0, \Delta H_2 < 0$, 故 $\Delta H_1 < \Delta H_2$.

方法二: 通过盖斯定律构建新的热化学方程式。

由反应(1) $-$ 反应(2) 可得 $\text{S(g)} = \text{S(s)} \quad \Delta H = \Delta H_1 - \Delta H_2 < 0$, 故 $\Delta H_1 < \Delta H_2$.

答案: $<$

4. C [反应②生成 BaSO_4 沉淀, 为放热反应, $\Delta H_2 < 0$, 反应③为 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 与强酸发生的中和反应, 为放热反应, $\Delta H_3 < 0$, A 错误; 反应④除了生成沉淀放热, 还有中和反应放热, 放出的热量大于反应②, 即 $\Delta H_4 < \Delta H_2$, B 错误; 根据盖斯定律可知 $\Delta H_4 = 2\Delta H_1 + \Delta H_2$, 已知 $\Delta H_1 < 0, \Delta H_2 < 0$, 故 $\Delta H_4 < \Delta H_1 + \Delta H_2$, C 正确; 反应③可表示 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 与强酸发生的中和反应, $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 为弱碱, 电离需吸收能量, 故 $\Delta H_3 > \Delta H_1$, D 错误。]

[关键能力·提升]

1. B [对于反应 a、b, 升高温度平衡都向右移动, 故二者均为吸热反应, $\Delta H_a > 0, \Delta H_b > 0$. 根据盖斯定律知 $a = \text{②} - \text{③}$, $\Delta H_a = \Delta H_2 - \Delta H_3 > 0$, 推知 $\Delta H_2 > \Delta H_3$; $b = \text{③} - 2 \times \text{①}$, 故 $\Delta H_b = \Delta H_3 - 2\Delta H_1 > 0$, 推知 $\Delta H_2 > \Delta H_3 > 2\Delta H_1$.]

2. A [将 A 中的热化学方程式依次编号为①②, 根据盖斯定律, 由① $-$ ② 可得 $2\text{S(s)} + 2\text{O}_2(\text{g}) = 2\text{SO}_2(\text{g}) \quad \Delta H = \Delta H_1 - \Delta H_2 < 0$, 即 $\Delta H_1 < \Delta H_2$, A 错误; 等量的 $\text{Br}_2(\text{g})$ 具有的能量高于等量的 $\text{Br}_2(\text{l})$ 具有的能量, 故 1 mol $\text{Br}_2(\text{g})$ 与 $\text{H}_2(\text{g})$ 反应生成 HBr(g) 放出的热量比 1 mol $\text{Br}_2(\text{l})$ 与 $\text{H}_2(\text{g})$ 反应生成 HBr(g) 放出的热量多, 则有 $\Delta H_1 < \Delta H_2$, B 正确; 将 C 中的两个反应依次编号为①②, 根据盖斯定律, 由① $-$ ② 得 $4\text{Al(s)} + 2\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) = 2\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s}) + 4\text{Fe(s)}$, 则有 $\Delta H_3 = \Delta H_1 - \Delta H_2 < 0$, 则 $\Delta H_1 < \Delta H_2$, C 正确; Cl 原子半径比 Br 原子半径小, H—Cl 的键能比 H—Br 的键能大; 然断裂 Cl—Cl 键吸收的能量比断裂 Br—Br 键多, 且形成新键的放热差值远大于断键的吸热差值, 最终 Cl_2 与 H_2 反应放出的热量更多. 故 $\Delta H_1 < \Delta H_2$, D 正确。]

3. B [A. 氯化铵的分解为吸热反应, 则 $\Delta H_1 > 0$, ΔH_2 对应的为 H—X 的断裂过程, 断裂化学键吸收热量, 则 $\Delta H_2 > 0$, A 错误; B. HCl 的键能大于 HI, 故 NH_4Cl 的 ΔH_2 大于 NH_4I 的 ΔH_2 , B 正确; C. ΔH_5 为 $\text{NH}_3(\text{g})$ 与 $\text{H}^+(\text{aq})$ 反应, 与 X^- 无关, C 错误; D. 途径 6 与途径 1、2、3、4、5 之和的起点和终点相同, 结合盖斯定律可知 $\Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 + \Delta H_5 = \Delta H_6$, D 错误。]

学案 35 原电池 化学电源

考点一

[必备知识·夯实]

基础过关

1. ①③⑤⑧ ①只有一种金属, 不能构成两极, ③两极金属相同, ⑤酒精不是电解质, 不导电, ⑧未形成闭合回路
2. 不能 该反应不是氧化还原反应

2. 氧化 还原 负 正 负 正

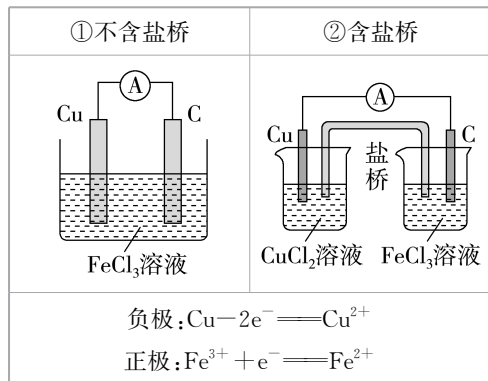
基础过关

- (1) 负 氧化反应 还原 $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- = \text{Fe}^{2+}$ (2) 正 $\text{I}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{I}^-$ 乙

4. 负极 正极 电极材料

基础过关

1. A
2. 粗锌表面形成原电池
3. Zn
4. Al $\text{Al} - 3\text{e}^- + 4\text{OH}^- = [\text{Al}(\text{OH})_4]^-$
5.



[关键能力·提升]

1. B [盐桥的作用是传导离子, 形成闭合电路, A 错误; Zn 片上发生氧化反应, C 错误; K^+ 移向正极 (Cu 电极), D 错误。]
2. B [由图可知, 电极 A 上氧气转化成水, 氧元素化合价降低得到电子, 发生还原反应, 则电极 A 为正极, 电极反应式为: $\text{O}_2 + 4\text{e}^- + 4\text{H}^+ = 2\text{H}_2\text{O}$; 则电极 B 为负极, 海泥层中的 HS^- 失电子生成 S, 电极反应式为: $\text{HS}^- - 2\text{e}^- = \text{S} \downarrow + \text{H}^+$, 在海泥细菌微生物的作用下还发生反应: $2\text{CH}_2\text{O} + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+ = 2\text{CO}_2 + \text{HS}^- + 2\text{H}_2\text{O}$, 产生负极反应物 HS^- 。A. 在原电池中, 正极电势高于负极, 根据分析, A 为正极, B 为负极, 得到电极电势: $B < A$, A 正确; B. A 为正极、B 为负极, 海泥是依靠离子的移动来传导电荷的离子导体, 电子只能通过外电路进行传

导, 海泥无法传导电子, B 错误; C. 根据分析, 负极上 CH_2O 发生氧化反应, 结合反应的物质转化, 所写负极电极反应式符合氧化反应的电子转移逻辑, C 正确; D. 负极产生的 H^+ 由 B 附近移向 A 附近, 被氧气吸收转化为水, D 正确。]

3. (1) a (2) $\text{Cu}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{Cl}^- - 2\text{e}^- = \text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl} + \text{H}^+$
 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3 + 2\text{e}^- + 2\text{Na}^+ = \text{Na}_3\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ (3) $\text{Ag} - \text{e}^- + \text{Cl}^- = \text{AgCl}$

4. A [由①可知还原性: $M > N$, 由②可知还原性: $P > M$, 由③可知还原性: $N > E$, 故可推知还原性: $P > M > N > E$, A 正确。]

5. 解析: (1) a 中加入 CuSO_4 , 消耗一部分 Zn, Cu、Zn 形成原电池, 反应速率加快, 所以 a 放出 H_2 的量减少, 但速率加快。

(2) a 中加入 CuSO_4 消耗 Zn, 但稀硫酸是定量的, 锌粉均过量, 不影响产生 H_2 的量, 速率也加快。

(3) CH_3COONa 与 H_2SO_4 反应后生成弱酸 CH_3COOH , H^+ 浓度降低从而减慢反应速率, 但产生 H_2 的量没发生变化。

答案: (1) A (2) B (3) C

考点二

[必备知识·夯实]

1. (1) $\text{Zn} + 2\text{OH}^- - 2\text{e}^- = \text{Zn}(\text{OH})_2$ $\text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^- = \text{MnO}(\text{OH}) + \text{OH}^-$ (2) $\text{Li} - \text{e}^- = \text{Li}^+$ $3\text{SOCl}_2 + 8\text{e}^- = 6\text{Cl}^- + \text{SO}_3^{2-} + 2\text{S}$

基础过关

负极: $\text{Zn} - 2\text{e}^- = \text{Zn}^{2+}$ 正极: $2\text{MnO}_2 + 2\text{NH}_4^+ + 2\text{e}^- = 2\text{NH}_3 \uparrow + \text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$ 电解质溶液中含有 NH_4Cl , NH_4^+ 会发生水解, 使溶液呈酸性, Zn 能与 H^+ 反应生成 H_2 , 同时 Zn 也可以与 NH_4^+ 直接反应, 反应一旦发生, 就会有电子转移。锌不纯时杂质与锌形成微电池, 加剧自放电

2. (1) $\text{Pb} + \text{SO}_4^{2-} - 2\text{e}^- = \text{PbSO}_4$ $\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{e}^- = \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} - 2\text{e}^- = \text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$ (2) $\text{Li}_x\text{C}_y - x\text{e}^- = x\text{Li}^+ + \text{C}_y$ $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2 + x\text{Li}^+ + x\text{e}^- = \text{LiCoO}_2$ $\text{C}_y + x\text{Li}^+ + x\text{e}^- = \text{Li}_x\text{C}_y$
 3. (1) $2\text{H}_2 - 4\text{e}^- = 4\text{H}^+$ $\text{O}_2 + 4\text{e}^- + 4\text{H}^+ = 2\text{H}_2\text{O}$ 左 右
 正极: $\text{O}_2 + 4\text{e}^- + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{OH}^-$ 负极: $2\text{H}_2 - 4\text{e}^- + 4\text{OH}^- = 4\text{H}_2\text{O}$ 负极: $\text{CH}_4 - 8\text{e}^- + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 \uparrow + 8\text{H}^+$ 正极: $2\text{O}_2 + 8\text{e}^- + 8\text{H}^+ = 4\text{H}_2\text{O}$ (2) $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} - 6\text{e}^- = \text{CO}_2 \uparrow + 6\text{H}^+$ $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- = 4\text{OH}^-$ $\text{CH}_3\text{OH} + 8\text{OH}^- - 6\text{e}^- = \text{CO}_3^{2-} + 6\text{H}_2\text{O}$ $\text{O}_2 + 4\text{e}^- = 2\text{O}^{2-}$ $\text{CH}_3\text{OH} - 6\text{e}^- + 3\text{O}^{2-} = \text{CO}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{O}_2 + 2\text{CO}_2 + 4\text{e}^- = 2\text{CO}_3^{2-}$ $\text{CH}_3\text{OH} + 3\text{CO}_3^{2-} - 6\text{e}^- = 4\text{CO}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$

[关键能力·提升]

1. D [酸性锌锰干电池, 锌筒为负极, 石墨棒为正极, 故 A 错误; 原电池工作时, 阳离子向正极方向移动, 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。]
 2. C [高温条件下微生物会死亡, 该电池不能正常工作, A 选项正确; 电池的负极失电子, 发生氧化反应, 即葡萄糖失电子生成二氧化碳气体, B 选项正确; 放电过程中, 电子从负极区向正极区转移, C 选项错误; 结合题给条件分析, D 选项正确。]

3. B [由题中信息可知,该电池充电时 Li^+ 得电子成为 Li 嵌入电极 A 中,可知电极 A 在充电时作阴极,故其在放电时作电池的负极,而电极 B 是电池的正极。放电时,外电路通过 $a \text{ mol}$ 电子时,内电路中有 $a \text{ mol Li}^+$ 通过 LiPON 薄膜电解质从负极迁移到正极,但是 LiPON 薄膜电解质没有损失 Li^+ ,B 不正确。]

4. D [充电时,与电源正极相连的电极 M 为阳极,电极 N 为阴极;放电时,电极 M 为正极,电极 N 为负极。 LiMO_2 中 Li 为 +1 价,O 为 -2 价,M 为 +3 价,A 正确;原电池中正极电势高于负极电势,放电时,电极 M 为正极,B 正确;放电时,电极 N 为负极, Li_xC_6 失电子发生氧化反应,根据电池总反应可知,电极 N 上发生的电极反应为 $\text{Li}_x\text{C}_6 - x\text{e}^- \rightleftharpoons 6\text{C} + x\text{Li}^+$,C 正确;充电时,N 为阴极,阳离子向阴极定向移动,D 错误。]

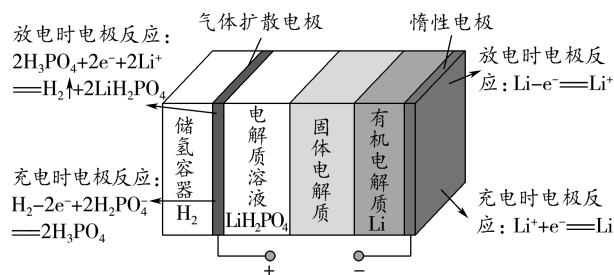
5. C [A 项,根据题图,连接负载时,电极 A 发生反应: $2\text{S}_2^{2-} - 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{S}_4^{2-}$,电极 A 发生氧化反应,电极 A 为负极,错误;B 项,根据题图,电池工作时,膜 a、膜 b 之间生成 NaOH,膜 a 为阳离子交换膜,膜 b 为阴离子交换膜,错误;C 项,根据题图,连接负载时,电极 A 发生氧化反应,电极 A 为负极,负极区的电极反应为 $2\text{S}_2^{2-} - 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{S}_4^{2-}$,正确;D 项,连接电源时,电路中每通过 $2N_A$ 个电子,有 2 mol Na^+ 通过膜 a 进入阴极区,有 2 mol OH^- 通过膜 b 进入阳极区,所以消耗 NaOH 的质量为 80 g ,D 错误。]

6. D [为实现海水的淡化,海水中 Na^+ 应通过离子交换膜 I 进入最左侧,为以 LiCl 形式回收锂元素,海水中 Cl^- 应通过离子交换膜 II 向右侧迁移, Li^+ 应通过离子交换膜 III 向左侧迁移,故离子交换膜 II 为阴离子交换膜,A 错误;电极 a 的电极反应式可能为 $\text{O}_2 + 4\text{e}^- + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 4\text{OH}^-$,电极 a 附近溶液的 pH 增大,B 错误;电极 b 为负极,C 错误;每脱除 58.5 g (1 mol) NaCl,溶液中有 1 mol Na^+ 、 1 mol Cl^- 和 1 mol Li^+ 迁移,所以理论上可回收 1 mol LiCl ,D 正确。]

7. C [$[\text{Cu}^{2+}]$ 易与 NH_3 结合生成 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 经低温热解生成 Cu^{2+} ,则甲室电极反应为 $\text{Cu} - 2\text{e}^- + 4\text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$,甲室 Cu 电极为负极,乙室 Cu 电极为正极,A 错误;乙室中 SO_4^{2-} 通过隔膜迁移到甲室,隔膜为阴离子膜,B 错误;负极反应为 $\text{Cu} + 4\text{NH}_3 - 2\text{e}^- \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$,正极反应为 $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}$,总反应为 $\text{Cu}^{2+} + 4\text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$,C 正确; NH_3 扩散到乙室会与 Cu^{2+} 结合,使甲、乙两室中电解液的浓度差减小,电池的电动势降低,D 错误。]

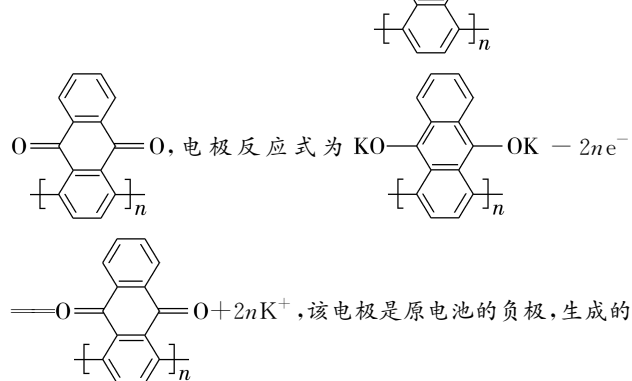
8. C [浓差电池通过改变电解质溶液浓度实现放电,当浓度相等时停止放电。阴离子交换膜只允许阴离子通过,所以只能通过电极反应改变电解质溶液浓度,左侧电解质溶液浓度减小,右侧电解质溶液浓度增大, $\text{Ag}(1)$ 极上析出 Ag, $\text{Ag}(2)$ 极上银溶解,由此推知, $\text{Ag}(1)$ 极为正极,发生还原反应。A. 根据分析知, $\text{Ag}(1)$ 极为正极,发生还原反应,A 错误;B. 为了维持电荷守恒,左侧电解质溶液中的 NO_3^- 向右侧迁移,B 错误;C. 当两电极所在电解质溶液浓度相等时,达到平衡停止放电,停止放电时 $c(\text{AgNO}_3) = 3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,即只转移 2 mol 电子,负极: $\text{Ag} - \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}^+$,正极: $\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}$,起始时,两电极的质量相等,停止放电时,正极增加 2 mol Ag (216 g),负极减少 2 mol Ag (216 g),两电极的质量差为 432 g ,C 正确;D. 电池放电时将化学能主要转化成电能,还有热能等,D 错误。]

9. C [根据题目信息“使用前需先充电”及电池装置知,充电时惰性电极上发生反应: $\text{Li}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Li}$,则充电时惰性电极作阴极,气体扩散电极作阳极, H_2 在阳极失电子生成的 H^+ 与 H_2PO_4^- 结合生成 H_3PO_4 ,放电过程与充电过程相反,具体分析如下:



由放电时正极发生的反应知,每 2 mol (14 g) Li^+ 进入电解质溶液,有 1 mol (2 g) H_2 扩散到储氢容器,故电解质溶液质量增加,A 错误;由正、负极发生的反应知,放电时电池总反应为 $2\text{Li} + 2\text{H}_3\text{PO}_4 \rightleftharpoons \text{H}_2 \uparrow + 2\text{LiH}_2\text{PO}_4$,B 错误;电解池中阳离子移向阴极,故充电时 Li^+ 移向惰性电极,C 正确;电解质溶液体积未知,且 H_3PO_4 是弱酸,故 $c(\text{H}^+)$ 不能判断,D 错误。]

10. B [放电时,电极材料 $\text{KO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OK}$ 转化为



K^+ 需要通过阳离子交换膜进入②区,故该电极反应在③区发生,即 b 为放电时的负极;故 a 电极为放电时的正极,二氧化锰得电子发生电极反应 $\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$,阳离子的消耗多于生成,故硫酸根离子通过阴离子交换膜进入②区;且可知①区为酸性,③区为碱性;A. 充电时,外电源负极连接原电池负极,即连接 b 电极,A 正确;B. 由分析知,放电时,①区溶液中的硫酸根离子向②区迁移,则充电时,硫酸根离子迁移方向与放电时相反,B 错误;C. 由分析及电极反应式,放电时,转移 $2N_A$ 个电子,有 2 mol K^+ 和 1 mol 硫酸根离子进入②区,故②区溶液增重 174 g ,C 正确;D. 由分析,放电时,a 电极的电极反应式为 $\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$,D 正确。]

学案 36 电解池 金属的腐蚀与防护

考点一

[必备知识·夯实]

1. 电流 氧化还原反应 电 化学 电源 电解质 熔融电解质 闭合回路

基础过关

③⑥

2. (1)氧化 还原 $\text{Cu}^{2+} + 2\text{Cl}^- \xrightarrow{\text{电解}} \text{Cu} + \text{Cl}_2 \uparrow$ (2)负 阴 阳
正 阴 阳 正 阳 阴 负

基础过关

- (1)电源正极 电源负极
(2)阳极 $2\text{Cl}^- - 2\text{e}^- = \text{Cl}_2 \uparrow$ 氧化 阴极 $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2 \uparrow$ 还原
(3)阴 阳 $2\text{HCl} \xrightarrow{\text{电解}} \text{H}_2 \uparrow + \text{Cl}_2 \uparrow$
3. (2) $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2 \uparrow$ $2\text{H}_2\text{O} - 4\text{e}^- = 4\text{H}^+ + \text{O}_2 \uparrow$
 $2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{电解}} 2\text{H}_2 \uparrow + \text{O}_2 \uparrow$ 增大 加水 $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2 \uparrow$
 $2\text{Cl}^- - 2\text{e}^- = \text{Cl}_2 \uparrow$ $2\text{HCl} \xrightarrow{\text{电解}} \text{H}_2 \uparrow + \text{Cl}_2 \uparrow$ $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cu}$ $2\text{Cl}^- - 2\text{e}^- = \text{Cl}_2 \uparrow$ $\text{CuCl}_2 \xrightarrow{\text{电解}} \text{Cu} + \text{Cl}_2 \uparrow$
 减小 通入 HCl 加 CuCl_2 固体 $2\text{Cl}^- - 2\text{e}^- = \text{Cl}_2 \uparrow$
 $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{H}_2 \uparrow + 2\text{OH}^-$ $2\text{Cl}^- + 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{电解}} \text{Cl}_2 \uparrow + \text{H}_2 \uparrow + 2\text{OH}^-$ 通入 HCl $2\text{H}_2\text{O} - 4\text{e}^- = 4\text{H}^+ + \text{O}_2 \uparrow$
 $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cu}$ $2\text{Cu}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{电解}} 2\text{Cu} + \text{O}_2 \uparrow + 4\text{H}^+$
 减小并生成新电解质 加 CuO

基础过关

1. (1)HCl、 CuCl_2 HCl、 CuCl_2
 (2) Na_2SO_4 、 H_2SO_4 H_2O
 (3) CuSO_4 、NaCl CuO 或 CuCO_3 、HCl
2. (1) $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CuCl}_2$ $\text{CuCl}_2 \xrightarrow{\text{电解}} \text{Cu} + \text{Cl}_2 \uparrow$
 (2) $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaCl}$ $2\text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{电解}} 2\text{NaOH} + \text{H}_2 \uparrow + \text{Cl}_2 \uparrow$
 (3)水 $2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{电解}} \text{O}_2 \uparrow + 2\text{H}_2 \uparrow$

[关键能力·提升]

1. A [由题干电解池装置图可知,电解 NaOH 溶液时,左侧电极为 O_2 转化为 H_2O_2 ,电极反应为: $\text{O}_2 + 2\text{e}^- + 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{OH}^-$,发生还原反应是阴极,即 a 为电源负极, b 为电源正极,即 m 电极为阳极,电极反应为: $\text{Ni}(\text{OH})_2 - \text{e}^- + \text{OH}^- = \text{NiOOH} + \text{H}_2\text{O}$,而电解 NaCl 溶液时,右侧电极为 Cl^- 转化为 ClO^- ,电极反应为: $\text{Cl}^- + 2\text{OH}^- - 2\text{e}^- = \text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O}$,发生氧化反应是阳极,即 n 电极为阴极,电极反应为: $\text{NiOOH} + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^- = \text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$,据此分析解题。A. 由分析可知, a 为电源负极, A 错误; B. 由分析可知,生成 H_2O_2 的电极发生还原反应,且 H_2O_2 中 O 为 -1 价,则其可以继续得到电子转化为 -2 价的 O,即 H_2O_2 实际浓度比理论浓度小的原因可能是其在电极上放电电解, B 正确; C. 由分析可知,左侧电极反应为: $\text{O}_2 + 2\text{e}^- + 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{OH}^-$, m 电极反应为: $\text{Ni}(\text{OH})_2 - \text{e}^- + \text{OH}^- = \text{NiOOH} + \text{H}_2\text{O}$,而电解 NaCl 溶液时,右侧电极反应为: $\text{Cl}^- + 2\text{OH}^- - 2\text{e}^- = \text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O}$, n 电极反应为: $\text{NiOOH} + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^- = \text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$,根据得失电子守恒得,该转化的总反应为: $\text{O}_2 + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{电解}} \text{NaClO} + \text{H}_2\text{O}_2$, C 正确; D. 由分析可知, m 电极反应为: $\text{Ni}(\text{OH})_2 - \text{e}^- + \text{OH}^- = \text{NiOOH} + \text{H}_2\text{O}$, n 电极反应为: $\text{NiOOH} + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^- = \text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$,故充分电解后,

将 m、n 对调,能继续合成产物,多次循环实现可持续生产, D 正确。]

2. 解析: (1) 电解 CuSO_4 时,阳极 H_2O 失电子生成 O_2 ,阴极 Cu^{2+} 得电子生成 Cu,阳极生成 56 mL O_2 (标准状况)即 0.002 5 mol,依据总反应式: $2\text{CuSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{电解}} 2\text{Cu} + \text{O}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{SO}_4$,溶液中生成 0.01 mol H^+ , $c(\text{H}^+) = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, pH=1; 电解生成 0.002 5 mol O_2 和 0.005 mol Cu,故要使溶液复原可加 0.005 mol CuO,质量为 0.4 g,或加 0.005 mol CuCO_3 ,质量为 0.62 g。 (2) 继续通电电解,电解质为 H_2SO_4 溶液,故实际被电解的物质为 H_2O ; 加入 0.1 mol $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 可使溶液复原,相当于加入 0.1 mol CuO 和 0.1 mol H_2O ,故转移电子为 $(0.1 \times 2 + 0.1 \times 2) \text{ mol} = 0.4 \text{ mol}$ 。 (3) $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ 相当于 $2\text{CuO} \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{CO}_2$, CO_2 逸出,故转移电子的物质的量为 $0.2 \text{ mol} \times 2 + 0.1 \text{ mol} \times 2 = 0.6 \text{ mol}$ 。
 答案: (1) 1 0.4 CuO (或 0.62 CuCO_3) (2) 水 (或 H_2O) 0.4 (3) 0.6

3. 解析: (4) 根据电解 NO 制备 NH_4NO_3 的工作原理示意图知: 阴极反应式为 $3\text{NO} + 15\text{e}^- + 18\text{H}^+ = 3\text{NH}_4^+ + 3\text{H}_2\text{O}$, 阳极反应式为 $5\text{NO} - 15\text{e}^- + 10\text{H}_2\text{O} = 5\text{NO}_3^- + 20\text{H}^+$, 总反应式为 $8\text{NO} + 7\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{电解}} 3\text{NH}_4\text{NO}_3 + 2\text{HNO}_3$, 为了使电解产生的 HNO_3 全部转化为 NH_4NO_3 , 应补充 NH_3 。
 答案: (1) $2\text{Cl}^- - 2\text{e}^- = \text{Cl}_2 \uparrow$
 $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- + \text{Mg}^{2+} = \text{H}_2 \uparrow + \text{Mg}(\text{OH})_2 \downarrow$
 $\text{Mg}^{2+} + 2\text{Cl}^- + 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{电解}} \text{Mg}(\text{OH})_2 \downarrow + \text{Cl}_2 \uparrow + \text{H}_2 \uparrow$
 (2) $2\text{Al} - 6\text{e}^- + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+$
 $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2 \uparrow$
 $2\text{Al} + 3\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{电解}} \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2 \uparrow$
 (3) $\text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} - 2\text{e}^- = \text{MnO}_2 \downarrow + 4\text{H}^+$
 (4) NH_3 根据总反应 $8\text{NO} + 7\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{电解}} 3\text{NH}_4\text{NO}_3 + 2\text{HNO}_3$ 可知, 要使电解产生的 HNO_3 转化为 NH_4NO_3 , 应补充 NH_3 。

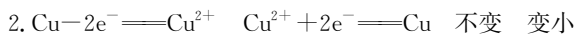
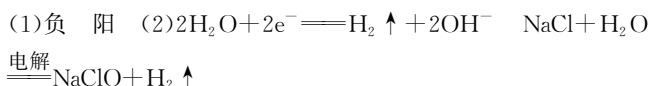
4. D [为从海水中提取锂, 电极 1 的电极反应式为: $\text{FePO}_4 + \text{e}^- + \text{Li}^+ = \text{LiFePO}_4$, 则电极 1 为阴极, 则电极 2 为阳极, 电极材料为 Ag, 电极反应式为 $\text{Ag} - \text{e}^- + \text{Cl}^- = \text{AgCl}$; 电极 3 为阴极, 电极材料为 AgCl, 电极反应式为 $\text{AgCl} + \text{e}^- = \text{Ag} + \text{Cl}^-$, 电极 4 为阳极, 在电极 4 上发生氧化反应: $\text{LiFePO}_4 - \text{e}^- = \text{FePO}_4 + \text{Li}^+$, 实现了锂的富集。A. 电极 1 为阴极, 因此 a 为电源的负极, b 为电源的正极, 电极电势 b 高于 a, 故 A 错误; B. 由分析可知, 电极 2 为阳极, 应选择 Ag 电极, 海水中有 Cl^- , 则电极 2 的电极反应式为: $\text{Ag} - \text{e}^- + \text{Cl}^- = \text{AgCl}$, 故 B 错误; C. 电极 4 放电一段时间后转化成为 FePO_4 , 所以互换后电极 4 发生的反应与互换前电极 1 发生的反应相同, 故 C 错误; D. 根据得失电子守恒, 电路中各处的电量相等, 所以理论上, 电路通过 1 mol 电子时, 有 1 mol Li^+ 富集在右侧电解液中, 故 D 正确。]

考点二

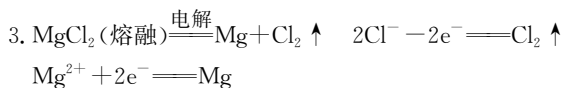
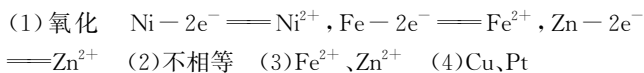
[必备知识·夯实]

1. (1) $2\text{Cl}^- - 2\text{e}^- = \text{Cl}_2 \uparrow$ $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2 \uparrow$ 阳 阴离子
和气体 $2\text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{电解}} 2\text{NaOH} + \text{H}_2 \uparrow + \text{Cl}_2 \uparrow$

基础过关



基础过关



基础过关

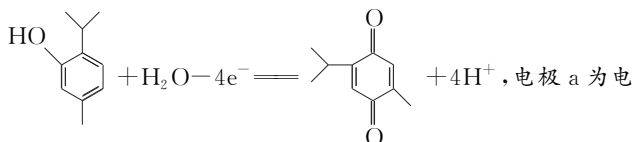
(1) 因为 MgO 的熔点很高。(2) 因为 AlCl_3 是共价化合物, 其熔融态不导电。(3) 冰晶石 (Na_3AlF_6) 作助熔剂, 可以降低 Al_2O_3 熔点, 节省能源。(4) 阳极生成的氧气与石墨电极反应使石墨电极不断消耗, 所以石墨电极需不断补充。

[关键能力·提升]

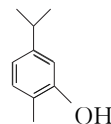
1. **B** [M 极附近析出金属单质, M 极为阴极, 与电源的负极相连, A 正确; M 极为阴极, N 极为阳极, 电子由阳极流出, 经电源流回阴极, B 错误; 阳极上溶解的金属有 Pb 、 Fe 、 Zn , 阴极上析出的金属只有 Pb , 两极上得失电子守恒, 故工作一段时间后, 溶液中 $c(\text{Pb}^{2+})$ 减小, D 正确。]

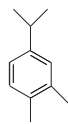
2. **B** [由图可知, 左侧发生 $\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}_2^- \rightarrow \text{NH}_3$, N 元素化合价下降, 则左侧是阴极区, 右侧发生 $\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2$, Cl 元素化合价上升, 则右侧是阳极区, 据此解答; A. 电解池中, 阳离子向阴极移动, 则 K^+ 向左室迁移, A 正确; B. 电解过程中, NO_2^- 先生成, 再消耗, 是中间产物, 其浓度增大还是减小, 取决于生成速率与消耗速率, 无法得出其浓度持续下降的结论, B 错误; C. b 处生成氯气, 与水反应生成氯化氢和次氯酸, 氯化氢能使蓝色石蕊试纸变红, 次氯酸能使变红的试纸褪色, 故能看到试纸先变红后褪色, C 正确; D. 左侧阴极总反应是 $\text{NO}_3^- + 8\text{e}^- + 6\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 \uparrow + 9\text{OH}^-$, 右侧阳极总反应是 $8\text{Cl}^- - 8\text{e}^- \rightleftharpoons 4\text{Cl}_2 \uparrow$, 将两电极反应相加即可得到总反应, D 正确。]

3. **D** [结合 TY 和 TQ 的结构简式可知, 电极 b 上 TY 转化为 TQ, 发生“得氧失氢”的氧化反应, 故电极 b 为电解池的阳极, 结合电极 b 表面上的主要反应历程图可得, 电极反应式为



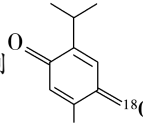
解池的阴极, 电极反应式为 $4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2 \uparrow$ 。电解池中, 阳离子移向阴极, 故 H^+ 通过质子交换膜移向电极 a, 即从右室移向左室, A 正确; 电解总反应 = 阳极的电极反应式 + 阴极的电极反应式, 结合上述分析可知, 电解总反应为 $\text{TY} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{电解}} \text{TQ} + 2\text{H}_2 \uparrow$, B 正确; 根据反应历程图可知, TY 中酚羟基转化为酮羰基, H_2O 中 $-\text{OH}$ 连在酚羟基的对位上, 进而转化

为酮羰基, 结合  的结构并联系反应机理可知,



也可以转化为 TQ, C 正确; 根据反应历程图可知,

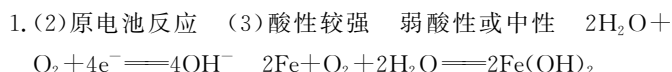
位于甲基邻位的酮羰基上的氧原子来自水, 故若用 ^{18}O 标记电

解液中的水, 则可得到 , D 错误。]

4. **B** [由题图可知, 左侧电极发生反应 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} - \text{e}^- \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, 则左侧为阳极, 右侧电极反应为 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, 则右侧电极为阴极, 据此解答。由分析可知, 阴极反应为 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, A 正确; 已知②处的电解液温度比①处的低, 则可推断 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 是吸热过程, 因此 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 的能量更低, 更稳定, B 错误; 多孔隔板可以阻止两电极区的溶液对流, 可阻止热交换, C 正确; 题干明确指出电子转移过程非常快, 物质结构来不及改变, 这意味着电子转移(即氧化还原反应)本身不会直接导致结构变化, 热效应实际上来源于电子转移完成后, 新生成的 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 和 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 因配位环境或电荷分布变化引起的结构重组导致热量变化, D 正确。]

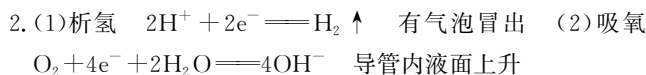
考点三

[必备知识·夯实]



基础过关

1. ①②⑤



3. (1) 吸氧 (2) B

2. (1) 原电池 (2) 电解

基础过关

1. 锌比铁活泼, 发生腐蚀时作为原电池的负极, 不断遭受腐蚀, 而作为正极的钢闸门被保护起来。

2. 把被保护的钢闸门作为阴极, 用惰性电极作为辅助阳极, 两者均放在海水里, 外接直流电源, 通电后, 调整外加电压, 强制电子流向被保护的钢闸门, 使钢闸门表面腐蚀速率降至零或接近零, 钢闸门被迫成为阴极而受到保护。

3. ⑤④②①③⑥

[关键能力·提升]

1. **D** [由于金属活动性: $\text{Zn} > \text{Fe}$, 钢铁外壳为正极, 锌块为负极, 故 A 错误; Zn 失去电子, 发生氧化反应: $\text{Zn} - 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+}$, 镶嵌的锌块会被逐渐消耗, 需根据腐蚀情况进行维护和更换, 不能永久使用, 故 B 错误, D 正确; 该方法为牺牲阳极法, 故 C 错误。]

2. **B** [题图 1 为牺牲阳极法, 牺牲阳极一般为较活泼金属, 其作为原电池的负极, 失去电子被氧化; 题图 2 为外加电流法, 阳极材料为辅助阳极, 其通常是惰性电极, 其本身不失去电子, 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; 题图 2 中, 外加电压偏高时, 钢闸门表面积累的电子很

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: $\text{O}_2 + 4\text{e}^- + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 4\text{OH}^-$, B 正确;题图 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, C、D 错误。]

3. A [图 1 中构成原电池,铁作负极,开始时 $\text{pH}=1.8$, AB 段溶液 pH 增大,体系压强增大,铁主要发生析氢腐蚀; BD 段溶液的 pH 增大,体系压强减小,正极反应式为 $\text{O}_2 + 4\text{e}^- + 4\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$; DE 段溶液 pH 基本不变,但压强减小,产生的 Fe^{2+} 被 O_2 氧化。由图可知, AB 段体系的压强增大,说明产生了氢气,故 AB 段主要发生析氢腐蚀, pH 越大,氢离子浓度越小,析氢速率越小, A 错误; AD 段内发生铁的电化学腐蚀,负极的电极反应式为 $\text{Fe} - 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$, B 正确;由图可知 BC 段 pH 增大、压强减小,正极上氧气得电子生成水,电极反应式为 $\text{O}_2 + 4\text{e}^- + 4\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$, C 正确;根据分析, DE 段溶液 pH 基本不变的可能原因:相同时间内, $2\text{Fe} + \text{O}_2 + 4\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{Fe}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$ 消耗 H^+ 的量与 $4\text{Fe}^{2+} + \text{O}_2 + 10\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 4\text{Fe}(\text{OH})_3 \downarrow + 8\text{H}^+$ 产生 H^+ 的量基本相同, D 正确。]

第八章 化学反应速率与化学平衡

学案 37 化学反应速率及其影响因素

考点一

[必备知识·夯实]

1. 减小 增大 正值 常数 $a:b:c:d$

基础过关

1. (1) $\times$ (2) $\times$ (3) $\times$ (4) $\times$ (5) $\times$
2. (1) $0.03 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ $0.06 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$
(2) 60% (3) $\frac{10}{13}$

基础过关

解析:根据 $v_{\text{逆}} = k \cdot c(\text{CO}) \cdot c^3(\text{H}_2)$,由题表中数据可得, $c_1^3 = \frac{8.0}{0.1k}$, $c_2 = \frac{6.75}{0.15^3 \times k}$,所以 $k \times \frac{6.75}{0.15^3 \times k} \times \frac{8.0}{0.1k} = 16.0$,解得 $k = 1.0 \times 10^4$,代入 c_2 的等式可得 $c_2 = 0.2$ 。

答案:0.2 1.0×10^4

[关键能力·提升]

1. D [本题可以采用归一法进行求解, B 物质是固体,一般不用固体表示反应速率; C 项中对应的 $v(\text{A}) = 0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$; D 项中对应的 $v(\text{A}) = 3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$, 故选 D。也可以用比值法, 比值大者反应速率快。]

2. 解析:根据题给信息列出三段式:

	$2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{SO}_3(\text{g})$		
初始/mol	4	2	0
转化/mol	2	1	2
10 min 时/mol	2	1	2

恒温恒容下, 气体总压之比等于气体总物质的量之比, 所以 10 min 时体系总压 $p_{10 \text{ min}}$ 满足 $\frac{p_{10 \text{ min}}}{p_{10 \text{ min}}} = \frac{6 \text{ mol}}{5 \text{ mol}}$, 即 $p_{10 \text{ min}} = \frac{5}{6} p_0 \text{ kPa}$, $p_{\text{初始}}(\text{SO}_2) = \frac{2}{3} p_0 \text{ kPa}$, $p_{10 \text{ min}}(\text{SO}_2) = \frac{5}{6} p_0 \text{ kPa} \times$

$$\frac{2}{5} = \frac{1}{3} p_0 \text{ kPa}, \text{ 故 } v(\text{SO}_2) = \frac{\frac{2}{3} p_0 \text{ kPa} - \frac{1}{3} p_0 \text{ kPa}}{10 \text{ min}} = \frac{p_0}{30} \text{ kPa} \cdot \text{min}^{-1}.$$

答案: $\frac{p_0}{30}$

3. D [将第一组数据和第二组数据代入 $v = k \cdot c^m(\text{A}) \cdot c^n(\text{B})$ 可得 $\left(\frac{0.50}{0.25}\right)^m = \frac{2.8 \times 10^{-3}}{1.4 \times 10^{-3}}$, 则 $m=1$, 将第二组数据和第四组数据代入 $v = k \cdot c^m(\text{A}) \cdot c^n(\text{B})$ 可得 $\left(\frac{0.100}{0.050}\right)^n = \frac{2.8 \times 10^{-3}}{2.8 \times 10^{-3}}$, 则 $n=0$, A 错误; 根据 $m=1, n=0$, 则 $v = k \cdot c(\text{A})$, 代入第一组数据可得 $k = 5.6 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, B 错误; 增大反应物的浓度, 增大了化学反应速率, 并没有改变瞬时速率常数 k (受温度、催化剂、固体表面积等因素的影响, 与浓度无关), C 错误; 存在过量的 B 时, 反应掉 87.5% 的 A 可以看作经历 3 个半衰期, 即 $50\% + 25\% + 12.5\%$, 因此所需的时间为 $\frac{3 \times 0.7}{5.6 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}} = 375 \text{ min}$, D 正确。]

4. 解析: 根据阿伦尼乌斯公式 $R \ln k = -\frac{E_a}{T} + C$, 将图中数据代入得 $80 = -8.2 \times 10^{-3} E_a + C$, $20 = -8.4 \times 10^{-3} E_a + C$, 两式相减, 求得 $E_a = 3 \times 10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = 300 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; 当反应: $\text{CH}_4(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{CO}(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g})$ 达平衡时, $v_{\text{正}} = k_{\text{正}} \cdot c(\text{CH}_4) \cdot c(\text{CO}_2) = v_{\text{逆}} = k_{\text{逆}} \cdot c^2(\text{CO}) \cdot c^2(\text{H}_2)$, $\frac{k_{\text{正}}}{k_{\text{逆}}} = \frac{c^2(\text{CO}) \cdot c^2(\text{H}_2)}{c(\text{CH}_4) \cdot c(\text{CO}_2)} = K$, 该反应为吸热反应, 升高温度, K 增大, 即 $\frac{k_{\text{正}}}{k_{\text{逆}}}$ 的值增大。

答案: 300 增大

考点二

[必备知识·夯实]

1. (2) $E_1 - E_3 - E_1 - E_2$
2. (1) 增多 增加 (2) 活化分子的百分数 增多 增加 (3) 增大 增多 (4) 增加 增多

基础过关

1. (1) $\times$ (2) $\checkmark$ (3) $\times$ (4) $\checkmark$ (5) $\times$ (6) $\checkmark$
2. (1) 升高温度, 使用催化剂 (2) 增大 反应物浓度增大 不变 反应物浓度不变 减小 反应物浓度减小

[关键能力·提升]

1. A [A 项, 恒容通“惰性气体”, 反应物浓度没有改变, 化学反应速率不变, 正确; B 项, W 为固体, 加入 W, 化学反应速率不改变, 错误; C 项, 升高温度, $v_{\text{正}}、v_{\text{逆}}$ 均增大, 错误; D 项, 改变压强, 活化分子百分数不变, 错误。]
2. D [增大反应物浓度, 正反应速率瞬间增大、逆反应速率不变, A 错误; 降低温度, 正反应速率和逆反应速率都减小, B 错误; 该反应前后气体分子总数减小, 所以增大压强, 正反应速率和逆反应速率都增大, 但正反应速率增大的程度更大, C 错误; 使用催化剂能同等程度地改变正反应速率和逆反应速率, 题图 II 研究的是 t_0 时刻使用催化剂对反应速率的影响, D 正确。]
3. D [苯甲腈在溶液中发生连续水解: $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{CONH}_2$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CONH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} + \text{NH}_3$,

有 NH_3 生成, A 正确; a 点之前 $x(\text{Y})$ 逐渐增大, $v(\text{Y})_{\text{消耗}} < v(\text{Y})_{\text{生成}}$; a 点之后, $x(\text{Y})$ 逐渐减小, $v(\text{Y})_{\text{消耗}} > v(\text{Y})_{\text{生成}}$, a 点是 Y 物质的最大值, 则生成和消耗的速率相等, 即 $v(\text{Y})_{\text{消耗}} = v(\text{Y})_{\text{生成}}$, B 正确; $x(\text{Z})$ 在 15 min 前基本不变, 15 min 后明显增大, 在没有另加物质、没有改变反应条件的情况下, 可能是水解产物对生成 Z 的反应有催化作用, C 正确; 根据图像所示, 反应的前期应该有 $v(\text{X}) = v(\text{Y}) + v(\text{Z})$, a 点之后, 由于 $v(\text{X})$ 明显减小, $v(\text{Z})$ 显著增大, 三者的速率关系不再满足 $v(\text{X}) = v(\text{Y}) + v(\text{Z})$, D 错误。]

4. (1) 2.0 3.0 (2) 反应物浓度 其他条件不变, 增大(或减小) 反应物浓度, 化学反应速率增大(或减小) (3) ②③

学案 38 化学平衡状态和平衡常数

考点一

[必备知识·夯实]

1. 正反应 逆反应 同时 小于 $\rightleftharpoons$

基础过关

该反应中 KI 过量, 故不能直接检验是否存在 I^- 取少量反应液, 滴加 KSCN 溶液, 若溶液变红, 则证明还有 Fe^{3+} 未完全反应 $0 < c(\text{I}_2) < 0.014 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

2. (1) 减小 增大 $>$ $=$ 保持不变 (2) 相等 保持不变 限度 (3) 动态 $v_{\text{正}} = v_{\text{逆}}$ 浓度 发生改变

3. (1) 等于

基础过关

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

2. ①②③

[关键能力·提升]

1. D [平衡时 $c(\text{X}) : c(\text{Y}) = 2 : 3$, 反应消耗 $\Delta c(\text{X}) : \Delta c(\text{Y}) = 1 : 3$, 故起始时 $c_1 : c_2 \neq 1 : 3$, A 错误; 平衡时, Y 和 Z 的生成速率之比为 $3 : 2$, B 错误; 起始时 X 、 Y 的浓度之比与化学计量数之比不相等, 因此 X 、 Y 的转化率不相等, C 错误; 假设 Y 的浓度变为 0, 则 X 的最小浓度为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 假设 Z 的浓度变为 0, 则 X 的最大浓度为 $0.24 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, D 正确。]

2. 解析: ①达到平衡时, $v_{\text{正}}$ 应保持不变; ②由于是放热反应, 又是绝热容器, 体系温度升高, 平衡左移, K 减小, 当 K 不变时, 温度不变, 达到平衡状态; ③图中达到平衡时, CO 、 CO_2 的改变量不是 $1 : 1$; ④ $w(\text{NO})$ 逐渐减小, 达到平衡时保持不变; ⑤因正反应放热, 容器绝热, 故反应开始后体系温度升高, 达到平衡状态时, 体系温度不再发生变化; ⑥ ΔH 是一个定值, 不能用于判断可逆反应是否达到平衡状态。

答案: ②④⑤

3. 解析: 该反应为气体体积增大的反应, 气体的总质量 m 不变, n 在改变, 由 $M = \frac{m}{n}$ 可知, 当容器中平均相对分子质量保持不变时, 则 n 保持不变, 反应达到平衡状态, A 符合题意; 根据质量守恒定律, 混合气体的质量始终不变, 容器容积不变, 则恒容容器中混合气体的密度始终不变, 不能说明反应达到平衡状态, B 不符合题意; 随着反应进行, 反应的浓度商 Q 增大, 当反应的浓度商 Q 不变时, 说明 $Q = K$, 反应达到平衡状态, C 符合题意; 混合气体中 CO 与 H_2 的浓度之比始终等于 $1 : 1$, 不能说明反应达到平衡状态, D 不符合题意。

答案: AC

考点二

[必备知识·夯实]

1. (1) $\frac{c^p(\text{C}) \cdot c^q(\text{D})}{c^m(\text{A}) \cdot c^n(\text{B})} = \frac{c^p(\text{C}) \cdot c^q(\text{D})}{c^m(\text{A}) \cdot c^n(\text{B})}$ (2) 越大 越大 (3) 温度

基础过关

- (1) $\frac{c(\text{HClO}) \cdot c(\text{H}^+) \cdot c(\text{Cl}^-)}{c(\text{Cl}_2)}$
(2) $\frac{c(\text{CO}) \cdot c(\text{H}_2)}{c(\text{H}_2\text{O})}$ (3) $\frac{c(\text{HCO}_3^-) \cdot c(\text{OH}^-)}{c(\text{CO}_3^{2-})}$
(4) $\frac{c(\text{NH}_3)}{c^{\frac{1}{2}}(\text{N}_2) \cdot c^{\frac{3}{2}}(\text{H}_2)}$

2. (1) 正 $>$ 逆 $<$ (2) 吸 放 放 吸

基础过关

1. (1) $\sqrt{\quad}$ (2) $\times$ (3) $\times$ (4) $\times$ (5) $\times$
2. 解析: (3) $Q = \frac{c(\text{CO}_2)}{c(\text{CO})} = \frac{0.025 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} = 2.5$, $Q > K$, 向逆反应方向移动, $v_{\text{正}} < v_{\text{逆}}$ 。

答案: (1) $\frac{c(\text{CO}_2)}{c(\text{CO})}$ (2) 减小 (3) 不处于 $<$ 逆反应

[关键能力·提升]

1. 解析: (2) $K_2' = \frac{1}{K_2} = 5 \times 10^{-82}$ 。
(3) $K_3' = \sqrt{K_3} = 2 \times 10^{-46}$ 。
(4) 该反应可以通过 (反应① - 反应③) $\times \frac{1}{2}$ 得到, 故 $K_4 =$

$$\left(\frac{K_1}{K_3}\right)^{\frac{1}{2}} = 5 \times 10^{60}。$$

答案: (1) $\frac{c(\text{N}_2) \cdot c(\text{O}_2)}{c^2(\text{NO})}$ (2) 5×10^{-82} (3) 2×10^{-46}

(4) 5×10^{60}

2. C [温度升高, 平衡常数减小, 故正反应为放热反应, A 项正确; 25°C 时, 逆反应的平衡常数 $K' = \frac{1}{K} = \frac{1}{5 \times 10^4} = 2 \times 10^{-5}$, B 项正确; 80°C 时, 若 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 、 CO 的浓度均为 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则 $Q = \frac{c[\text{Ni}(\text{CO})_4]}{c^4(\text{CO})} = \frac{0.5}{0.5^4} = 8 > K$, $v_{\text{正}} < v_{\text{逆}}$, C 项错误; 80°C 达到平衡时, 若 $n(\text{CO}) = 0.3 \text{ mol}$, $c(\text{CO}) = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 故 $c[\text{Ni}(\text{CO})_4] = K \cdot c^4(\text{CO}) = 2 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, D 项正确。]

3. 解: 设平衡时 CO 转化为 CO_2 的物质的量为 $x \text{ mol}$, 假设容器的容积为 1 L 。

	$\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$			
$c_{\text{始}}/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	2	10	0	0
$\Delta c/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	x	x	x	x
$c_{\text{平}}/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$2-x$	$10-x$	x	x

$$K = \frac{x^2}{(2-x)(10-x)} = 1.0, \text{解得 } x = \frac{5}{3}。$$

$$\alpha(\text{CO}) = \frac{\frac{5}{3} \text{ mol}}{2.0 \text{ mol}} \times 100\% \approx 83\%。$$

答: 达到平衡时 CO 转化为 CO_2 的转化率为 83% 。

学案 39 化学平衡的移动 化学反应方向

考点一

[必备知识·夯实]

1. (2)正反应 逆反应 减小 增大 吸热 放热

基础过关

(1)C 不 (2)A 逆反应 (3)D 逆反应 (4)B 正反应
(5)D 逆反应

2. (2)< <

基础过关

1. (1)× (2)× (3)× (4)× (5)× (6)√ (7)×

2. (1)向左 向左 向右 高 减小 减小 不变 (2)向右
不移动 不移动 $p_{\text{甲}} < p'_{\text{甲}} < 2p_{\text{甲}}$ $p'_{\text{乙}} = 2p_{\text{乙}}$ $p'_{\text{丙}} = 2p_{\text{丙}}$

[关键能力·提升]

1. C [该反应为气体分子数减小的反应,减小体系压强,平衡向气体分子数增大的方向移动,即平衡向逆反应方向移动,A 错误;该反应为放热反应,升高温度,平衡向吸热反应方向移动,即平衡向逆反应方向移动,B 错误;增大 H_2 浓度,反应物浓度增大,平衡向正反应方向移动,C 正确;恒容下充入惰性气体,各物质浓度不变,平衡不移动,D 错误。]真题变式 (1)增大 CO_2 浓度、降低温度、增大压强等 (2)逆

2. (1)正反应 减小 增大 (2)正反应 不变 不变 (3)正反应 增大 减小

3. 解析: $K = \frac{1.5}{1 \times 2^2} = 0.375$, 此时 $Q = \frac{2.5}{2 \times 3^2} \approx 0.139 < 0.375$, 平衡向右移动。

答案:向右

4. 解析:(1)甲、乙相比,平衡时,乙中温度高,正向程度小,乙中 $\alpha(\text{SO}_2)$ 较小。(2)丙、丁相比,平衡时,丁中温度高,正向程度小,丁中 $\alpha(\text{SO}_2)$ 较小, $c(\text{SO}_2)$ 较大。(3)甲、丙相比,平衡时甲中压强大,甲中 $\alpha(\text{SO}_2)$ 较大。

答案:(1)> > (2)> < (3)> <

5. C [A. 正反应是气体分子数增大的反应,以容器Ⅱ为参照,容器Ⅰ压强增大,相当于对容器Ⅱ加压,平衡向左移动, $\alpha(\text{I}) < \alpha(\text{II})$, 故 A 错误;B. 加压,反应速率增大,达到平衡所用时间缩短, $t(\text{I}) < t(\text{II})$, 故 B 错误;C. 气体总质量不变,容器Ⅰ为恒容,容器Ⅱ为恒压,因反应后气体分子数增大,恒压条件下,只能增大容器Ⅱ的体积,故 $\rho(\text{I}) > \rho(\text{II})$, 故 C 正确;D. 平衡向左移动,气体物质的量减小,相对分子质量增大,即 $M(\text{I}) > M(\text{II})$, 故 D 错误。]

考点二

[必备知识·夯实]

1. (1)升高温度 增大压强 增大反应物的浓度 使用催化剂
降低温度 增大压强 增大反应物浓度 (2)400~500 °C
循环使用 铁触媒

基础过关

1. (1)× (2)× (3)√ (4)×

2. (1)450 °C 该反应是放热反应,升高温度, SO_2 的转化率降低;在 450 °C 时,反应物的转化率较高 (2) $1 \times 10^5 \text{ Pa}$ (3)增大 O_2 浓度,提高 SO_2 的转化率 (4)加快反应速率,缩短反应达到平衡的时间

[关键能力·提升]

1. B [由图可知,“吸附”是放热过程,而“脱附”则是吸热过程,故 A 错误;由图可知, $\frac{1}{2} \text{N}_2(\text{g}) + \frac{3}{2} \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{g}) \quad \Delta H = -46 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 则 $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g}) \quad \Delta H = -92 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 故 B 正确;降温减小反应速率,故 C 错误;反应历程中反应速率最慢的过程应为活化能最大的过程,由图可知 $\frac{1}{2} \text{N}_{2\text{ad}} + \frac{3}{2} \text{H}_2 = \text{N}_{\text{ad}} + 3\text{H}_{\text{ad}}$ 的活化能不是最大,故 D 错误。]

2. C [合成甲醇时压强越大甲醇的产率越高,但对设备的要求也越高,A 错误;增大压强正、逆反应速率都增大,B 错误;由图乙可知,520 K 时甲醇的产率最大,合成甲醇的最佳温度为 520 K,C 正确;图示曲线为反应相同时间,520 K 之前反应未达到平衡状态,升高温度,反应速率增大,单位时间内甲醇的产率增大,D 错误。]

考点三

[必备知识·夯实]

1. (2)放热 < 增大 >

2. (1)混乱程度 混乱度 (3)增加

3. (1)> < (2)< > > < 温度 低温 高温

基础过关

1. (1)× (2)× (3)√ (4)√

2. ①②③⑤

[关键能力·提升]

1. C [A. 物质聚集状态不同熵值不同,同一物质:气体>液体>固体,1 mol H_2O 在不同状态时的熵值: $S[\text{H}_2\text{O}(\text{l})] < S[\text{H}_2\text{O}(\text{g})]$, 故 A 正确;B. $\text{CaCO}_3(\text{s}) = \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g}) \quad \Delta H > 0, \Delta S > 0$, 能否自发进行, $\Delta H - T\Delta S < 0$ 与温度有关,故 B 正确;C. 反应自发只能说明 $\Delta H - T\Delta S < 0$, 不能说明 ΔH 和 ΔS 的变化相同,故 C 错误;D. 反应 $\Delta S < 0$, 若能自发进行, $\Delta H - T\Delta S < 0$, 则 ΔH 必须小于 0, 故 D 正确。]2. 解析:(1)由于 CO 在 O_2 中燃烧生成 CO_2 为放热反应,则二氧化碳分解生成 CO 和 O_2 的反应为吸热反应, $\Delta H > 0$, 根据化学方程式可知,反应前后气体的体积增加, $\Delta S > 0$, 故低温下 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S > 0$, 反应不能自发进行。(2) $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$ 时反应自发进行,通过化学方程式可知常温下 $\Delta S < 0$, 常温下反应能够自发进行,则 $\Delta H < 0$ 。(3)该反应的 $\Delta S > 0, \Delta H > 0$, 则高温时 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$, 反应能自发进行。(4) $\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 1.89 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 298 \times (-3.3 \times 10^{-3}) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 2.8734 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} > 0$, 该反应不能自发反应。

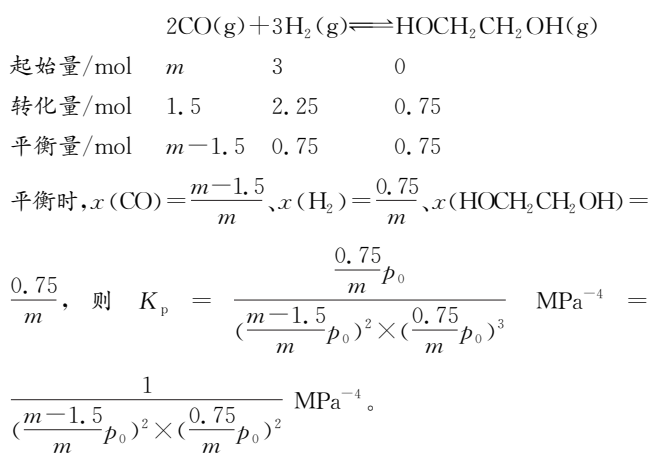
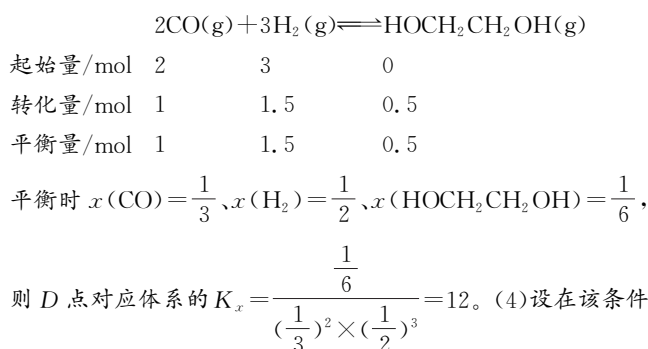
答案:(1)> > 不能 (2)< (3)高温 (4)2.873 不能

学案 40 化学平衡常数的拓展及有关计算

考点一

[关键能力·提升]

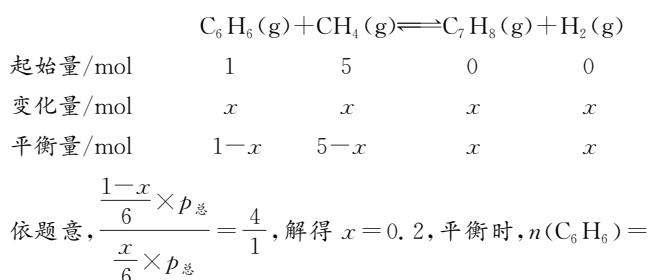
1. 解析: (1) 由题目信息知, 该反应为气体分子数减小的反应, 同一温度下, 增大压强, 平衡正向移动, 则 α 增大, 故 L_1 、 L_2 、 L_3 分别代表 α 为 0.6、0.5、0.4 的曲线。(2) 由图可知, 压强相等时, 温度越高则对应的平衡转化率 α 越小, 即平衡逆向移动, 故该反应为放热反应, $\Delta H < 0$ 。(3) M、N 两点对应平衡转化率相等, 则平衡时各组分物质的量分数均相等, 故 $K_x(M) = K_x(N)$; D 点对应的平衡转化率为 0.5, 根据题给信息知, 该反应按化学计量比进料, 设起始加入 2 mol CO、3 mol H_2 , 列三段式:



答案: (1) L_1 该反应为气体分子数减小的反应, 温度相同时, 增大压强, 平衡正向移动, 固定平衡转化率增大 (2) $<$

(3) = 12 (4) $\frac{1}{(\frac{m-1.5}{m} p_0)^2 \times (\frac{0.75}{m} p_0)^2}$

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



0.8 mol , $n(CH_4) = 4.8 \text{ mol}$, $n(C_7H_8) = 0.2 \text{ mol}$, $n(H_2) = 0.2 \text{ mol}$, 则 C_6H_6 的平衡转化率为 $\frac{0.2 \text{ mol}}{1 \text{ mol}} \times 100\% = 20\%$, 平

衡常数 $K_p = \frac{(\frac{0.2}{6} \times 100 \text{ kPa})^2}{(\frac{0.8}{6} \times 100 \text{ kPa}) \times (\frac{4.8}{6} \times 100 \text{ kPa})}$ 。

答案: 20% $\frac{(\frac{0.2}{6} \times 100 \text{ kPa})^2}{(\frac{0.8}{6} \times 100 \text{ kPa}) \times (\frac{4.8}{6} \times 100 \text{ kPa})}$

真题变式 $\frac{(\frac{0.2}{6})^2}{\frac{0.8}{6} \times \frac{4.8}{6}}$

考点二

[必备知识·夯实]

典例导航

(1) $\frac{k_{1正} \cdot k_{2正}}{k_{1逆} \cdot k_{2逆}} <$ (2) 小于

[关键能力·提升]

1. 解析: $K_1 = \frac{k_{正}}{k_{逆}} = 1$, $K_2 = \frac{1.5k_{逆}}{k_{逆}} = 1.5 > K_1$, 又因为 $\Delta H > 0$, 故 $T_2 > T_1$ 。

答案: 1 $>$

2. 解析: (1) 平衡时 $v_{正}(H_2) = 2v_{逆}(H_2O)$ 则 $k_1 c^4(H_2) \cdot c(CO_2) = 2k_2 c^2(H_2O) \cdot c(CH_4)$, 则 $K = \frac{c^2(H_2O) \cdot c(CH_4)}{c^4(H_2) \cdot c(CO_2)} = \frac{k_1}{2k_2}$; (2) 平衡时 $v_{正}(H_2) = 2v_{逆}(H_2O)$, 只有 C 点对应温度下的 $v_{正}(H_2) = 2v_{逆}(H_2O)$ 。

答案: (1) $\frac{k_1}{2k_2}$ (2) C

考点三

[关键能力·提升]

1. 解析: (1) 设平衡时 CO 为 x mol, H_2 为 y mol, CH_3OH 为 z mol, 则 CH_3OCH_3 为 $2z$ mol, H_2O 为 $2z$ mol, 根据:

C 守恒: $x + z + 2 \times 2z = 4$

H 守恒: $2y + 4z + 6 \times 2z + 2 \times 2z = 2 \times 8$

O 守恒: $x + z + 2z + 2z = 4$

CO 的转化率为 $\frac{4-x}{4} \times 100\% = 80\%$, 解得 $x = 0.8$, $y = 1.6$, $z = 0.64$, $v(H_2) = \frac{(8-1.6) \text{ mol}}{2 \text{ L} \times 4 \text{ min}} = 0.8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

(2) 反应 I 中 CO 的转化率为 80%, 则生成的 CH_3OH 的物质的量为 $4 \text{ mol} \times 80\% = 3.2 \text{ mol}$, 反应 II 生成的 CH_3OCH_3 的物质的量为 $2z \text{ mol}$, 即 $2 \times 0.64 \text{ mol} = 1.28 \text{ mol}$, 则反应 II 转化的 CH_3OH 的物质的量为 $2 \times 1.28 \text{ mol} = 2.56 \text{ mol}$, 则反应 II

中 CH_3OH 的转化率 $\alpha = \frac{2.56 \text{ mol}}{3.2 \text{ mol}} \times 100\% = 80\%$ 。根据之前所解方程, 可得平衡时: CH_3OH 、 H_2 、CO 的浓度分别为 $0.32 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $0.8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 反应 I 的平衡常数 $K = \frac{0.32}{0.8^2 \times 0.4} = 1.25$ 。

答案: (1) $0.8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ (2) 80% 1.25

2. 解析: (1) 反应 II 是吸热反应, 其他条件一定时, 温度升高, 平衡正向移动, CH_4 平衡转化率增大, 由题图可知, 相同压强下, T_1 对应的 CH_4 平衡转化率最高, 故 T_1 温度最高。 (2) CaCO_3 平衡转化率为 80%, 则反应 I 生成的 $n(\text{CO}_2) = 0.8 \text{ mol}$, CH_4 平衡转化率为 60%, 则反应 II 中 CH_4 转化 $1 \text{ mol} \times 60\% = 0.6 \text{ mol}$ 。列关系式:



转化量/mol 0.6 0.6 1.2 1.2

平衡时 CO 的物质的量为 1.3 mol, 则反应 III 生成 0.1 mol CO, 列关系式:



转化量/mol 0.1 0.1 0.1 0.1

平衡量/mol 1.1 0.1 0.1 1.3

反应 III 为气体分子数不变的反应, 可用物质的量代替分压计算

平衡常数, 故反应 III 的 $K_p = \frac{p(\text{CO}) \cdot p(\text{H}_2\text{O})}{p(\text{H}_2) \cdot p(\text{CO}_2)} =$

$$\frac{n(\text{CO}) \cdot n(\text{H}_2\text{O})}{n(\text{H}_2) \cdot n(\text{CO}_2)} = \frac{1.3 \times 0.1}{1.1 \times 0.1} \approx 1.2, \text{ 原位 } \text{CO}_2 \text{ 利用率} =$$

$$\frac{[n_{\text{CaCO}_3}(\text{初始}) - n_{\text{CaCO}_3}(\text{平衡}) - n_{\text{CO}_2}(\text{平衡})]}{n_{\text{CaCO}_3}(\text{初始})} \times 100\% =$$

$$\frac{1.0 - 0.2 - 0.1}{1.0} \times 100\% = 70\%。$$

答案: (1) T_1 反应 II 是吸热反应, 压强一定时, 温度越高, CH_4 平衡转化率越大

(2) 1.2 70%

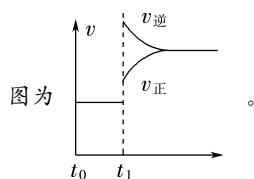
学案 41 化学反应速率与化学平衡的图像分析

考点一

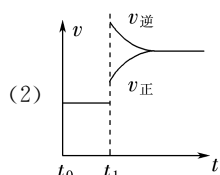
对点训练

1. 解析: (1) t_1 时刻反应速率都增大, 且增大程度相等, 则改变的反应条件为使用催化剂; 由于生成丙烯腈的反应是气体体积增大的放热反应, 而根据图中信息, t_2 时刻反应速率降低, 则可能为降温, 也可能为减小压强, 无论是降温还是减小压强, 平衡都是正向移动。

(2) 升高温度, 平衡逆向移动, $v_{\text{正}}$ 、 $v_{\text{逆}}$ 均增大, 但 $v_{\text{正}} < v_{\text{逆}}$, $v-t$



答案: (1) 使用催化剂 正向



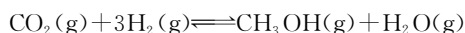
2. D [根据“先拐先平, 数值大”的原则可知 $T_2 > T_1$, $p_2 > p_1$, 可确定该反应为放热反应, 升温逆向移动, B 为固体, $m < p + q$, 加压逆向移动, D 正确, A、B、C 错误。]

3. 解析: (2)
- | | | | | |
|---|-----------------------|----------------------------|----------------------|----------------------------------|
| | $\text{CO}(\text{g})$ | $+ 2\text{H}_2(\text{g})$ | $\rightleftharpoons$ | $\text{CH}_3\text{OH}(\text{g})$ |
| $c_{\text{始}}/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$ | 2.0 | 2.0 | | 0 |
| $\Delta c/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$ | $2.0 \times 40\%$ | $2 \times 2.0 \times 40\%$ | | $2.0 \times 40\%$ |
| $c_{\text{平}}/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$ | 1.2 | 0.4 | | 0.8 |

$$K = \frac{0.8}{1.2 \times 0.4^2} \approx 4.17, M、N \text{ 两点的温度相同, 故 } N \text{ 点的平衡常数为 } 4.17。$$

答案: (1) $< p_3 < p_2 < p_1$ (2) 4.17 (3) $>$

4. 解析: (1) 该反应为气体分子数减小的放热反应, 要提高 CH_3OH 的产率, 平衡得正向移动, 可以采取的措施有降低温度、增大压强、通入 H_2 、及时移去产物等。 (2) 该反应正向为放热反应, 升高温度, 平衡逆向移动, K 值减小, 即升高温度, $\frac{1}{T}$ 减小, K 值减小, $\ln K$ 减小, 因此图 1 中能表示该反应的平衡常数的对数 $\ln K$ 与 $\frac{1}{T}$ (T 表示温度) 之间的变化关系的曲线是 n。 (3) 根据图示可知, c 点的温度高于 a 点的温度, 升高温度, 反应速率加快, 因此 $v(a)_{\text{逆}} < v(c)_{\text{逆}}$ 。在 573 K 时, 体积为 2 L 的刚性密闭容器中投入 2 mol CO_2 和 6 mol H_2 发生反应达到平衡。则起始时 $c(\text{CO}_2) = \frac{2 \text{ mol}}{2 \text{ L}} = 1 \text{ mol/L}$, $c(\text{H}_2) = \frac{6 \text{ mol}}{2 \text{ L}} = 3 \text{ mol/L}$, T_2 温度下平衡时 H_2 的转化率为 80%, 转化的 H_2 浓度为 $3 \text{ mol/L} \times 80\% = 2.4 \text{ mol/L}$, 转化的 CO_2 浓度为 $\frac{1}{3} \times 2.4 \text{ mol/L} = 0.8 \text{ mol/L}$,



起始时浓度 (mol/L)	1	3	0	0
转化的浓度 (mol/L)	0.8	2.4	0.8	0.8
平衡时浓度 (mol/L)	0.2	0.6	0.8	0.8

则 T_2 温度下该反应的平衡常数 $K = \frac{c(\text{CH}_3\text{OH}) \cdot c(\text{H}_2\text{O})}{c(\text{CO}_2) \cdot c^3(\text{H}_2)} =$

$$\frac{0.8 \times 0.8}{0.2 \times 0.6^3} \approx 14.81。$$

答案: (1) 通入 H_2 、及时移去产物 (合理即可) (2) n (3) $<$ 14.81

5. D [随着温度升高, 反应 I 逆向移动, COS 的量减少, 而反应 II 正向移动, S 的量增加, 已知曲线 b 表示 COS 的平衡选择性, 所以曲线 c 表示 S 的平衡选择性, 曲线 a 表示 SO_2 的平衡转化率, A 正确; 由图可知, 升高温度, S 的平衡选择性增大, 说明反应 II 正向移动, 根据勒夏特列原理, 正反应是吸热反应, 即 $\Delta H_2 > 0$, B 正确; 设起始 $n(\text{SO}_2) = 1 \text{ mol}$, $n(\text{CO}) = 3 \text{ mol}$, 在 1 400 K 下, SO_2 平衡转化率为 80%, 则转化的 $n(\text{SO}_2) = 0.8 \text{ mol}$, COS 平衡选择性为 50%, 则生成 $n(\text{COS}) = 0.8 \text{ mol} \times 50\% = 0.4 \text{ mol}$, 生成 $n(\text{S}) = 0.4 \text{ mol}$ 。根据反应 I 生成 $n(\text{CO}_2) = 0.8 \text{ mol} \times 2 = 1.6 \text{ mol}$, 剩余 $n(\text{CO}) = 3 \text{ mol} - 0.8 \text{ mol} \times 3 + 0.4 \text{ mol} = 1 \text{ mol}$ 。对于反应 $\text{SO}_2(\text{g}) + 2\text{CO}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{S}(\text{g}) + 2\text{CO}_2(\text{g})$, 平衡时 $n(\text{SO}_2) = 1 \text{ mol} - 0.8 \text{ mol} = 0.2 \text{ mol}$, $n(\text{CO}) = 1 \text{ mol}$, $n(\text{S}) = 0.4 \text{ mol}$, $n(\text{CO}_2) = 1.6 \text{ mol}$ 。因为为恒压体系, 体积比等于物质的量之比, 设平衡时总体积为

$$V, \text{ 根据平衡常数表达式 } K = \frac{\frac{n(\text{S})}{V} \times (\frac{n(\text{CO}_2)}{V})^2}{\frac{n(\text{SO}_2)}{V} \times (\frac{n(\text{CO})}{V})^2} =$$

$$\frac{0.4 \times 1.6^2}{0.2 \times 1^2} = 5.12, \text{ C 正确; 反应 I 是气体分子数减小的反应, 增大压强, 反应 I 正向移动, 从而使 } \text{SO}_2 \text{ 的平衡转化率增大, D 错误。}]$$

考点二

典例导航

(1)30 加催化剂 (2)< > <

对点训练

1. 解析: (1)在 220 °C 条件下, CO_2 平衡转化率为 40%, CO 的选择性为 5%, 则平衡时, 有 0.38 mol CO_2 参与反应 i, 消耗 1.14 mol H_2 , 有 0.02 mol CO_2 参与反应 iii, 消耗 0.02 mol H_2 , 则剩余的 $n(\text{H}_2) = 4 \text{ mol} - 0.02 \text{ mol} - 1.14 \text{ mol} = 2.84 \text{ mol}$; 二甲醚的选择性为 80%, 根据 $S(\text{二甲醚}) = \frac{\text{CH}_3\text{OCH}_3 \text{ 含有的碳原子数} \times n(\text{CH}_3\text{OCH}_3)}{n(\text{CO}_2) \text{ 转化}} \times 100\% = 80\%$,

可知平衡时 $n(\text{CH}_3\text{OCH}_3) = 0.4 \times 80\% \times \frac{1}{2} = 0.16 \text{ mol}$,

$n(\text{H}_2\text{O}) = 0.38 \text{ mol} + 0.16 \text{ mol} + 0.02 \text{ mol} = 0.56 \text{ mol}$, $n(\text{CH}_3\text{OH})$

$= 0.38 \text{ mol} - 0.16 \text{ mol} \times 2 = 0.06 \text{ mol}$, 平衡常数 $K_p =$

$$\frac{\frac{0.16}{n_{\text{总}}} \times 5 \text{ MPa} \times \frac{0.56}{n_{\text{总}}} \times 5 \text{ MPa}}{\left(\frac{0.06}{n_{\text{总}}} \times 5 \text{ MPa}\right)^2} \approx 24.9;$$

(2)温度高于 280 °C 时, 升高温度, 反应 i 的 $\Delta H_1 < 0$, 平衡左移, 反应 iii 的 $\Delta H_3 > 0$, 平衡右移, 且反应 iii 右移程度大于反应 i 左移程度, 使 CO_2 的平衡转化率增大。

答案: (1)24.9 (2)温度高于 280 °C 时, 升高温度, 反应 i 的 $\Delta H_1 < 0$, 平衡左移, 反应 iii 的 $\Delta H_3 > 0$, 平衡右移, 且反应 iii 右移程度大于反应 i 左移程度, 使 CO_2 的平衡转化率增大

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

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

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

$$\frac{p(\text{SO}_2\text{Cl}_2)}{p(\text{SO}_2) \cdot p(\text{Cl}_2)} = \frac{60 \text{ kPa}}{100 \text{ kPa} \times 20 \text{ kPa}} = 0.03 \text{ kPa}^{-1}。$$

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

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

第九章 水溶液中的离子反应与平衡

学案 42 弱电解质的电离平衡

考点一

[必备知识·夯实]

1. = ≠

2. (2)正向 增大 正向 正向 逆向 减小 正向 增大

3. (1)小 大 相同 (2)小 少 大 多

基础过关

1. (1)× (2)× (3)× (4)× (5)×

2. 增大 减小 减弱 增大 增大 增强 增大 增大 增强
减小 减小 增强 减小 减小 增强 减小 减小 增
强 增大 增大 增强 升高温度

[关键能力·提升]

1. B [加入 NH_4Cl 固体, $c(\text{NH}_4^+)$ 增大, 平衡向左移动, $c(\text{OH}^-)$ 减小, A 不符合题意; 加入 NaOH 固体, $c(\text{OH}^-)$ 增大, 平衡向左移动, B 符合题意; 加入水, 稀释溶液, 平衡向右移动, $c(\text{OH}^-)$ 减小, C 不符合题意; 电离属于吸热过程, 加热, 平衡向右移动, $c(\text{OH}^-)$ 增大, D 不符合题意。]

2. C [加水促进电离, 但氢离子浓度减小, A 项错误; 通入过量 SO_2 气体发生反应 $2\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2 \rightleftharpoons 3\text{S} \downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$, 当 SO_2 过量时溶液显酸性, 而且酸性比 H_2S 强, pH 减小, B 项错误; 滴加新制氯水, 发生反应 $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons 2\text{HCl} + \text{S} \downarrow$, 平衡向左移动, HCl 酸性大于 H_2S , 所以溶液 pH 减小, C 项正确; 加入少量硫酸铜固体, 发生反应 $\text{H}_2\text{S} + \text{Cu}^{2+} \rightleftharpoons \text{CuS} \downarrow + 2\text{H}^+$, H^+ 浓度增大, D 项错误。]

3. (1)溶液红色变浅 (2)a + 2 (3) 1×10^{-3} (4)> $\text{F}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HF} + \text{OH}^-$

4. D [由于稀释过程中 HA 的 pH 变化较大, 故 HA 的酸性强于 HB, 酸的酸性越强, 电离程度越大, 故同浓度的 HA 与 HB 溶液中, $c(\text{B}^-)$ 小于 $c(\text{A}^-)$, A 项错误, D 项正确; b 点溶液的 pH 小于 a 点溶液的 pH, 说明 b 点溶液中 $c(\text{H}^+)$ 和 $c(\text{B}^-)$ 较大, 故 b 点溶液导电性较强, B 项错误; HA 酸性强于 HB, 则相同 pH 的溶液, $c(\text{HA}) < c(\text{HB})$, 稀释相同倍数时, a 点的 $c(\text{HA})$ 小于 b 点的 $c(\text{HB})$, C 项错误。]

5. C [根据题图中信息可知, 稀释 10 倍时, ROH 溶液的 pH 由 13 降到 12, 说明 ROH 为一元强碱; MOH 溶液的 pH 由 12 降到 11~12 之间, 说明 MOH 为一元弱碱, A 项正确; x 点 ROH 溶液与 MOH 溶液的 pH 相等, 则两溶液的 $c(\text{OH}^-)$ 相等, 根据 $\text{ROH} \rightleftharpoons \text{R}^+ + \text{OH}^-$, $\text{MOH} \rightleftharpoons \text{M}^+ + \text{OH}^-$ 可得 $c(\text{M}^+) = c(\text{R}^+)$, B 项正确; 稀释前 ROH 的 pH = 13, $c(\text{R}^+) = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, MOH 溶液的 pH = 12, 但 MOH 为弱碱, 则 $c(\text{ROH}) < 10c(\text{MOH})$, C 项错误; 稀释前 ROH 溶液的 pH = 13, 即 $c(\text{H}^+) = 1 \times 10^{-13} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 水电离出的 $c(\text{OH}^-) = 1 \times 10^{-13} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; 稀释前 MOH 溶液的 pH = 12, 即 $c(\text{H}^+) = 1 \times 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 水电离出的 $c(\text{OH}^-) = c(\text{H}^+) = 1 \times 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 为 ROH 溶液的 10 倍, D 项正确。]

考点二

[必备知识·夯实]

基础过关

1. (1)× (2)× (3)√ (4)√ (5)√ (6)√

2. (1)1.0% 1.0×10^{-5} (2) $\text{A}^{2-} + \text{HX} \rightleftharpoons \text{HA}^- + \text{X}^-$

[关键能力·提升]

1. (1) $\text{HCOOH} > \text{H}_2\text{CO}_3 > \text{H}_2\text{S} > \text{HClO}$ (2)①>②>④>③

(3)① $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{ClO}^- \rightleftharpoons \text{HClO} + \text{HCO}_3^-$ ② $\text{HCO}_3^- + \text{S}^{2-} \rightleftharpoons \text{HS}^- + \text{CO}_3^{2-}$ ③ $\text{CO}_3^{2-} + \text{HCOOH} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{HCOO}^-$

2. 解析: (1) $\frac{c(\text{H}^+)}{c(\text{HF})} = \frac{n(\text{H}^+)}{n(\text{HF})}, \frac{c(\text{F}^-)}{c(\text{HF})} = \frac{n(\text{F}^-)}{n(\text{HF})}$ 或 $\frac{c(\text{F}^-)}{c(\text{HF})} = \frac{c(\text{F}^-) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{HF}) \cdot c(\text{H}^+)} = \frac{K_a(\text{HF})}{c(\text{H}^+)}$

(2) $\frac{c(\text{F}^-) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{HF})} = K_a(\text{HF}), \frac{c(\text{HF}) \cdot c(\text{OH}^-)}{c(\text{F}^-)} = \frac{K_w}{K_a(\text{HF})}$

$\frac{c(\text{HF}) \cdot c(\text{OH}^-) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{F}^-) \cdot c(\text{H}^+)} = \frac{K_w}{K_a(\text{HF})}$

答案: (1) 变大 变大 (2) 不变 不变

3. 解析: (1) 根据溶液呈中性可知 $c(\text{OH}^-) = c(\text{H}^+) = 1 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $n(\text{NH}_4^+) = n(\text{NO}_3^-) = a \text{ mol}$ 。设加入氨水的浓度为 $c \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 混合溶液的体积为 $V \text{ L}$, 由 $K_b = \frac{c(\text{NH}_4^+) \cdot c(\text{OH}^-)}{c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})} = \frac{\frac{a}{V} \times 10^{-7}}{\frac{bc}{V}} = 2 \times 10^{-5}$, 得 $c = \frac{a}{200b}$ 。

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

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

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

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

学案 43 水的电离与溶液的 pH

考点一

[必备知识·夯实]

- $c(\text{H}^+) \cdot c(\text{OH}^-)$ 增大 1×10^{-14}
- 逆向移动 不变 减小 逆向移动 不变 正向移动 不变 增大 正向移动 不变 正向移动 增大 增大 逆向移动 减小 减小

基础过关

- (1) $\times$ (2) $\times$ (3) $\times$ (4) $\times$ (5) $\times$ (6) $\checkmark$
- (1) $1 \times 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $1 \times 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (2) $1 \times 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

[关键能力·提升]

- (1) 4 或 10 4 或 10 (2) 1×10^{-10}
- (1) $B > C > A = D = E$ (2) D (3) 碱 (4) 1×10^{-10} (5) A、B、C (6) $1 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $1 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 或 $1 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- (1) 1×10^{-8} (2) 中 碱 (3) 碱 $\text{A}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HA} + \text{OH}^-$ (4) 20

考点二

[必备知识·夯实]

- (1) $>$ $=$ $<$ (2) 酸 碱
- (2) 12 0.1 10 (3) 玻璃棒 标准比色卡 1~14

基础过关

- (1) $\times$ (2) $\checkmark$ (3) $\times$ (4) $\times$ (5) $\times$
- (1) 2 1×10^{-12} (2) 1×10^{-2}

[关键能力·提升]

- (1) ① 不确定 ② 酸性 ③ 中性 ④ 不确定 (2) ① 中性 ② 酸性 (3) ① 酸性 ② 碱性 (4) 不确定 (5) ① 碱性 ② 碱性

2. 解析: (1) $c(\text{OH}^-)_{\text{混}} = \frac{0.15 \times 2 - 0.1}{2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{H}^+) = \frac{1 \times 10^{-12}}{0.1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 1 \times 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH} = 11$ 。(2) 设氢氧化钡溶液体积为 $V_1 \text{ L}$, 硫酸氢钠溶液的体积为 $V_2 \text{ L}$, 依题意知, $n(\text{Ba}^{2+}) = n(\text{SO}_4^{2-})$, 由 $\text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{NaHSO}_4 = \text{BaSO}_4 \downarrow + \text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}$ 知, 生成的氢氧化钠的物质的量为 $n(\text{NaOH}) = n[\text{Ba}(\text{OH})_2] = 0.5 \times 10^{-2} V_1 \text{ mol}$, $\frac{0.5 \times 10^{-2} V_1 \text{ mol}}{(V_1 + V_2) \text{ L}} = 1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则 $V_1 : V_2 = 1 : 4$ 。

答案: (1) 11 (2) 1 : 4

3. 解析: (1) 混合后溶液呈中性, 则混合前稀硫酸中 H^+ 的物质的量等于 NaOH 溶液中 OH^- 的物质的量, 则 $100 \times 10^{-3} \times 10^{-a} = 10 \times 10^{-3} \times 10^{-14+b}$, $a + b = 15$ 。(2) $10^{-14+a} V_a = 10^{-b} V_b$, $\frac{V_a}{V_b} = \frac{10^{-b}}{10^{-14+a}} = 10^{14-a-b} = 10$ 。

答案: (1) $a + b = 15$ (2) 10

学案 44 酸碱中和滴定及迁移应用

考点一

[必备知识·夯实]

- (2) $=$
- (1) 酸式 碱式 (2) 0.01 (3) 是否漏水 2~3 mL “0”刻度 “0”刻度以下某刻度
- (2) 甲基橙 (3) 酚酞
- (2) 锥形瓶内溶液颜色 (3) 2~3

基础过关

- (1) $\times$ (2) $\times$ (3) $\times$ (4) $\times$ (5) $\times$ (6) $\times$
- (1) 将碱式滴定管的乳胶管弯曲, 使尖嘴口倾斜朝上, 然后缓慢挤压玻璃球赶出气泡。
(2) 将滴有半滴溶液的滴定管尖嘴靠近锥形瓶内壁, 流出半滴溶液, 然后用蒸馏水冲入溶液中。
(3) 0.00 26.10 26.10

- (1) 偏大 偏大 (2) 偏大 偏大 (3) 偏小 偏小 (4) 偏小 偏小 (5) 不变 不变

教材链接

大 小 小 大

[关键能力·提升]

1. (1)容量瓶 (2)酚酞溶液 恰好反应时溶液为碱性 (3)滴入最后半滴 NaOH 溶液后,溶液由无色恰好变为浅红色,且在半分钟内不变色 (4)0.75 4.5 (5)①②⑤⑥

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

答案:(1)AD (2)0.5500

真题变式 ①②④

考点二

[关键能力·提升]

1. 解析:根据题意, $\text{Na}_{10}\text{P}_3\text{O}_{13}\text{Cl} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 中 Cl 为 +1 价,与生成的 I_2 为 1:1 关系,结合 $\text{I}_2 + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightleftharpoons 2\text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ 建立关系式为 $\text{Na}_{10}\text{P}_3\text{O}_{13}\text{Cl} \cdot 5\text{H}_2\text{O} \sim \text{I}_2 \sim 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, 产品纯度为 $\frac{\frac{1}{2} \times 0.05 \text{ mol/L} \times 0.02 \text{ L} \times \frac{100 \text{ mL}}{25 \text{ mL}} \times 656.5 \text{ g/mol}}{1.500 \text{ g}} \times 100\% = 87.5\%$;若静置时间过长,溶液中过量 KI 可被空气中氧气氧化生成碘单质,导致后续滴定过程消耗 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液的体积偏大,产品纯度的测定值将偏大。

答案:淀粉溶液 87.5 偏大

2. 解析:(2)过量的 Ag^+ 的物质的量为 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 10.00 \times 10^{-3} \text{ L} = 10^{-3} \text{ mol}$, 沉淀 Cl^- 消耗 Ag^+ 的物质的量为 $(0.2000 \times 100.00 \times 10^{-3} - 10^{-3}) \text{ mol} = 0.019 \text{ mol}$, $\text{SO}_2\text{Cl}_2 \sim 2\text{Cl}^- \sim 2\text{Ag}^+$, $n(\text{SO}_2\text{Cl}_2) = \frac{1}{2} \times 0.019 \text{ mol} = 0.0095 \text{ mol}$, $m(\text{SO}_2\text{Cl}_2) = 0.0095 \text{ mol} \times 135 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 1.2825 \text{ g}$, 产品中 SO_2Cl_2 的质量分数为 $\frac{1.2825 \text{ g}}{1.5 \text{ g}} \times 100\% = 85.5\%$;若步骤③中不加硝基苯保护 AgCl , AgCl 可转化为 AgSCN , 致使消耗的 NH_4SCN 溶液体积偏大,计算出剩余的 Ag^+ 的物质的量偏大, Cl^- 的物质的量偏小, SO_2Cl_2 的含量偏低。

答案:(1)滴入最后半滴 NH_4SCN 标准溶液后,溶液变为红色,且半分钟内不恢复原来的颜色 (2)85.5 偏低

学案 45 盐类的水解 溶液中粒子浓度的比较

考点一

[必备知识·夯实]

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

基础过关

1. (1) $\times$ (2) $\times$ (3) $\checkmark$ (4) $\times$ (5) $\times$
2. (1) $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$
- (2) $\text{Al}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Al}(\text{OH})_3(\text{胶体}) + 3\text{H}^+$
- (3) $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$
- (4) $\text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\Delta} \text{Fe}(\text{OH})_3(\text{胶体}) + 3\text{H}^+$
- (5) $\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{OH}^-$
- (6) $\text{Ti}^{4+} + (x+2)\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\Delta} \text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} \downarrow + 4\text{H}^+$

[关键能力·提升]

1. C [HSO_3^- 电离程度大于水解程度,显酸性,电离出的 H^+ 抑制水电离, $c_{\text{水}}(\text{H}^+) = 1 \times 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, C 错误。]
2. (1) $1 \times 10^{-5.2}$ $1 \times 10^{-9.4}$ (2) HCO_3^- 的水解程度小于 CO_3^{2-} 的水解程度 (3)大 (4) HCO_3^- 的水解程度大于其电离程度 $1 \times 10^{-4.3}$ $\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{OH}^-$
3. 解析:(1) $K_h = \frac{c(\text{H}_2\text{SO}_3) \cdot K_w}{c(\text{HSO}_3^-) \cdot c(\text{H}^+)} = \frac{K_w}{K_{a1}} = \frac{1 \times 10^{-14}}{1 \times 10^{-2}} = 1 \times 10^{-12}$ 。由 $K_h = \frac{c(\text{H}_2\text{SO}_3) \cdot c(\text{OH}^-)}{c(\text{HSO}_3^-)}$ 可得, $\frac{c(\text{H}_2\text{SO}_3)}{c(\text{HSO}_3^-)} = \frac{K_h}{c(\text{OH}^-)}$, 加入 I_2 后, HSO_3^- 被氧化为 H_2SO_4 , 溶液中 $c(\text{H}^+)$ 增大, $c(\text{OH}^-)$ 减小, K_h 不变, 故 $\frac{c(\text{H}_2\text{SO}_3)}{c(\text{HSO}_3^-)}$ 增大。
- (2)根据 $K_h = \frac{K_w}{K_b}$ 可得, NH_4Cl 的水解常数 $K_h = \frac{1 \times 10^{-14}}{1.8 \times 10^{-5}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \approx 5.56 \times 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 又知 $K_h = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})}{c(\text{NH}_4^+)}$, 由于 NH_4^+ 水解程度较小, 近似处理: $c(\text{H}^+) \approx c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$, $c(\text{NH}_4^+) \approx 1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则 $c(\text{H}^+) \approx 2.4 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。
- 答案:(1) 1×10^{-12} 增大 (2) 2.4×10^{-5}

4. (1) NH_4^+ 水解使溶液显酸性, 其水解常数 $K_h(\text{NH}_4^+) = \frac{K_w}{K_b} = \frac{10^{-14}}{1.8 \times 10^{-5}} \approx 5.6 \times 10^{-10}$, HCO_3^- 水解使溶液显碱性, 其水解常数 $K_h(\text{HCO}_3^-) = \frac{K_w}{K_{a1}} = \frac{10^{-14}}{4.4 \times 10^{-7}} \approx 2.3 \times 10^{-8}$, HCO_3^- 的水解程度大于 NH_4^+ 的水解程度, 因此溶液显碱性
- (2)酸 HA^- 的 $K_h = \frac{1 \times 10^{-14}}{1 \times 10^{-2}} = 1 \times 10^{-12}$, $K_{a2} = 1 \times 10^{-10} > K_h$, 则 HA^- 的电离程度大于水解程度

考点二

[必备知识·夯实]

1. (1)增大 增大

基础过关

- $\text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+$ ②向左 增大 减小 颜色变浅 ③向右 增大 减小 颜色变深 ④向右 减小 增大 颜色变浅 ⑤向右 减小 增大 生成红褐色沉淀

2. (1) Na_2CO_3 水解使溶液显碱性, 升温促进 Na_2CO_3 水解, 溶液中 $c(\text{OH}^-)$ 增大 (2)盐酸 水 (3) $\text{Al}(\text{OH})_3$ 胶体、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体 (4) $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

基础过关

1. (1) $\times$ (2) $\times$ (3) $\times$ (4) $\times$ (5) $\checkmark$ (6) $\times$
2. (1)产生白色沉淀, 且红色褪去 在 Na_2SO_3 溶液中, SO_3^{2-} 水解: $\text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HSO}_3^- + \text{OH}^-$, 溶液显碱性, 加入 BaCl_2 后, 发生反应 $\text{Ba}^{2+} + \text{SO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{BaSO}_3 \downarrow$ (白色), 由于 $c(\text{SO}_3^{2-})$ 减小, 水解平衡左移, $c(\text{OH}^-)$ 减小, 红色褪去 (2) CaCO_3 Fe^{3+} 水解: $\text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+$, 加入 CaCO_3 , CaCO_3 与 H^+ 反应: $\text{CaCO}_3 + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$, Fe^{3+} 的水解平衡右移, 生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀而除去 (3)干燥的 HCl 气流抑制了 MgCl_2 的水解, 且带走了 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 受热产生的水蒸气, 故能得到无水 MgCl_2

[关键能力·提升]

1. C [BC 盐溶液 pH>7, HC 为弱酸, BOH 可能为强碱, 又因 AC 盐溶液 pH=7, AOH 为弱碱, 又因 BD 盐溶液 pH=7, HD 可能为强酸。]
2. A [加入少量 NaOH 固体, 会增大溶液中 OH⁻ 的浓度, 使水解平衡向左移动, c(CH₃COO⁻) 增大, A 项正确; 加入少量 FeCl₃ 固体, FeCl₃ 水解显酸性, CH₃COONa 水解显碱性, 在同一溶液中二者水解相互促进, c(CH₃COO⁻) 减小, B 项不正确; CH₃COONa 溶液加水稀释时 c(CH₃COO⁻) 减小, 溶液的碱性变弱, c(H⁺) 增大, 故 $\frac{c(H^+)}{c(CH_3COO^-)}$ 增大, C 项不正确; 温度升高, CH₃COONa 的水解程度增大, 水解常数 $K_h = \frac{c(CH_3COOH) \cdot c(OH^-)}{c(CH_3COO^-)}$ 增大, 则 $\frac{c(CH_3COO^-)}{c(CH_3COOH) \cdot c(OH^-)}$ 减小, D 项不正确。]
3. 解析: (1) 根据流程图, 加入氧化剂 X 可把 Fe²⁺ 氧化为 Fe³⁺, 而没有增加新杂质, 所以 X 为 Cl₂ 或 H₂O₂ 等。(2) 结合提示, 调节 pH 至 4~5, 使 Fe³⁺ 全部沉淀, 同样不引入新杂质, 所以 Y 最好为 CuO 或 Cu(OH)₂ 或 Cu₂(OH)₂CO₃。(3) 将 CuCl₂ 溶液加热蒸干, Cu²⁺ 水解生成 Cu(OH)₂, 灼烧 Cu(OH)₂ 分解生成 CuO。(4) CuCl₂ 溶液在蒸发结晶过程中发生水解, 为抑制其水解, 根据 $Cu^{2+} + 2H_2O \rightleftharpoons Cu(OH)_2 + 2H^+$, 可加入盐酸抑制其水解, 在蒸发过程中要不断搅拌且不能蒸干。
- 答案: (1) Cl₂ (或 H₂O₂ 等) $Cl_2 + 2Fe^{2+} \rightleftharpoons 2Fe^{3+} + 2Cl^-$ (或 $H_2O_2 + 2Fe^{2+} + 2H^+ \rightleftharpoons 2Fe^{3+} + 2H_2O$) (2) 调节溶液酸碱性, 使 pH 为 4~5, 且不引入新杂质 CuO [或 Cu(OH)₂ 或 Cu₂(OH)₂CO₃] (3) CuO (4) 通入 HCl 气体 (或加入盐酸), 不断搅拌且不能蒸干

考点三

[关键能力·提升]

1. C [a 点溶质为等量的 NaHXO₃ 和 NaCl, b 点溶质为 H₂XO₃ 和 NaCl。由起点可知 0.1 mol·L⁻¹ Na₂XO₃ 溶液为碱性, 说明 Na₂XO₃ 为强碱弱酸盐, XO₃²⁻ 存在两步水解反应, 且水也存在电离, 则 c(OH⁻)>c(HXO₃⁻), 则 0.1 mol·L⁻¹ Na₂XO₃ 溶液中: c(Na⁺)>c(XO₃²⁻)>c(OH⁻)>c(HXO₃⁻)>c(H⁺), A 错误; 由电荷守恒: c(Na⁺)+c(H⁺)=c(HXO₃⁻)+2c(XO₃²⁻)+c(Cl⁻)+c(OH⁻), 常温下当溶液 pH=7 时, 为中性即 c(H⁺)=c(OH⁻), 溶液中存在: c(Na⁺)=c(HXO₃⁻)+2c(XO₃²⁻)+c(Cl⁻), B 错误; a 点溶液的溶质为 NaHXO₃ 和 NaCl, pH>7, HXO₃⁻ 水解程度大于电离程度, c(OH⁻)>c(H₂XO₃)>c(H⁺)>c(XO₃²⁻), C 正确; b 点溶质为 $n(H_2XO_3) = \frac{1}{2}n(NaCl)$, 故 n(Cl⁻) 是含 X 元素微粒的物质的量的 2 倍, 根据物料守恒, b 点溶液中: c(Cl⁻)=2[c(H₂XO₃)+c(HXO₃⁻)+c(XO₃²⁻)], D 错误。]
2. A [加水稀释, 体积影响程度较大, 溶液中 [CuCl₃]²⁻ 的浓度一定下降, A 正确; 向溶液中加入少量 NaCl 固体, $CuCl + Cl^- \rightleftharpoons [CuCl_2]^-$, $[CuCl_2]^- + Cl^- \rightleftharpoons [CuCl_3]^{2-}$, $CuCl + 2Cl^- \rightleftharpoons [CuCl_3]^{2-}$ 平衡均正向移动, [CuCl₂]⁻ 的浓度不一定上升, B 错误; [CuCl₂]⁻ 不能拆分, 故 H[CuCl₂]⁻ 的电离方程式为 $H[CuCl_2]^- \rightleftharpoons H^+ + [CuCl_2]^-$, C 错误; 体系中存在电荷守恒: c(Cu⁺)+c(H⁺)=c(Cl⁻)+c(OH⁻)+c([CuCl₂]⁻)+2c([CuCl₃]²⁻), D 错误。]

3. (1) ①>③>②>④ ②>④>③>① (2) ②>①>③ (3) ④>②>③>①
4. (1) ②>③>①>④ (2) ④>②>③>① (3) ④>①>③>②

学案 46 水溶液中各类图像分析

考点一

[关键能力·提升]

1. B [CH₃COOH、CF₃COOH 和 CH₂ClCOOH 的酸性强弱: CF₃COOH>CH₂ClCOOH>CH₃COOH。在相同的浓度下, HA 的酸性越强, 电离出的 c(H⁺) 越大, pH 越小。根据图像, 滴定还未开始时, 溶液的 pH: 曲线 I>曲线 II>曲线 III, 则酸性: 曲线 I<曲线 II<曲线 III, 可知曲线 I 表示的是 CH₃COOH 溶液的滴定曲线, 曲线 II 和 III 分别表示的是 CH₂ClCOOH 和 CF₃COOH 溶液的滴定曲线。开始时, CF₃COOH 溶液的 pH=1.06, c(CF₃COO⁻)≈c(H⁺)=10^{-1.06} mol·L⁻¹, c(CF₃COOH)≈(0.100 0-10^{-1.06}) mol·L⁻¹, 则 $K_a = \frac{c(CF_3COO^-) \cdot c(H^+)}{c(CF_3COOH)} = \frac{10^{-1.06} \times 10^{-1.06}}{0.100 0 - 10^{-1.06}} \approx 10^{-0.23}$, B 错误。]
2. D [根据题图可知, 横坐标为 2 时, 酸碱完全反应生成正盐, 弱酸根阴离子促进水的电离, 相同浓度的正盐 pH 越大, 水的电离程度越大, 则相同浓度时, Na₂SO₃ 溶液中水的电离程度比 Na₂T 溶液中的大, 故 A 正确; 横坐标为 1 时酸碱恰好反应生成 NaHT, 溶液的 pH<7, 溶液呈酸性, 说明 HT⁻ 的电离程度大于水解程度, 所以 c(T²⁻)>c(H₂T), 故 B 正确; 相同浓度的二元弱酸, 溶液的 pH 越小, 该酸的电离平衡常数越大, 根据题图知, 未加碱时亚硫酸溶液的 pH 较小, 则电离平衡常数: K_{a1}(H₂SO₃)>K_{a1}(H₂T), 故 C 正确; 要使等体积、浓度均为 0.1 mol·L⁻¹ 的 H₂SO₃ 溶液、H₂T 溶液分别滴加等浓度的 NaOH 溶液至 pH=7, pH 为 7 时, $\frac{n(NaOH)}{n(酸)}$ 越大消耗的碱越多, 根据题图知, H₂T 溶液消耗的 NaOH 溶液的体积更大, 故 D 错误。]
3. A [b 点溶液为 NaCl 溶液, c 点溶液中含 Na₂S, a 点溶液中含 CuCl₂, Na₂S、CuCl₂ 水解促进水的电离, 故 b 点溶液中水的电离程度不是最大, A 错误。]

考点二

[关键能力·提升]

1. C $[Cu^+ + 3L \rightleftharpoons [CuL_3]^+]$ 的 $K = \frac{c([CuL_3]^+)}{c(Cu^+) \times c^3(L)}$, 当图中 $\delta([CuL_3]^+) = \delta(Cu^+)$ 时, $K = \frac{1}{c^3(L)}$, $\lg K = -3\lg c(L)$, 由图像可知, 此时 $-1.6 < \lg c(L) < -1.2$, 则 $\lg K \neq 0.27$, A 错误; 当 $c(Cu^+) = c([CuL]^+)$ 时, 由图像可知, $\delta(Cu^+) = \delta([CuL]^+) = 0.48$, $\delta([CuL_3]^+)$ 可忽略不计, 则 $\delta([CuL_2]^+) = 0.04$, $c([CuL_2]^+) = 0.04 \times 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 4 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, B 错误; $[CuL_n]^+$ 结合 L 的离子方程式为 $[CuL_n]^+ + L \rightleftharpoons [CuL_{n+1}]^+$, 当 $\delta([CuL_n]^+) = \delta([CuL_{n+1}]^+)$ 时, $K = \frac{1}{c(L)}$, 由图像交点可知, 随着 n 变大, c(L) 逐渐变大, 则 K 值变小, 说明 $[CuL_n]^+$ 结合 L 的能力随之减小, C 正确; 若 $c([CuL]^+) = c([CuL_3]^+)$, 由图像交点可知,

$\delta\{[\text{CuL}]^+\} = \delta\{[\text{CuL}_3]^{+}\} < 0.2$, $\delta\{[\text{CuL}_2]^{+}\} > 0.6$, 则 $c\{[\text{CuL}_2]^{+}\} > 2c\{[\text{CuL}_3]^{+}\}$, 故 $2c\{[\text{CuL}_2]^{+}\} > c\{[\text{CuL}]^{+}\} + 3c\{[\text{CuL}_3]^{+}\}$, D 错误。

2. D [常温下将 NaOH 溶液滴入 20 mL 0.1 mol/L NaHA 的溶液中, 由 $\text{NaHA} + \text{NaOH} \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{A} + \text{H}_2\text{O}$ 可知, 随着 NaOH 溶液的加入, A^{2-} 的浓度上升, HA^- 浓度下降, 曲线 a 代表 HA^- , 曲线 b 代表 A^{2-} , 剩余曲线为滴定曲线。根据滴定曲线可知, 不加 NaOH 溶液时, $\text{pH} < 7$ 为酸性, 说明 HA^- 以电离为主。若加入的 NaOH 等于 10 mL, $c(\text{Na}_2\text{A}) : c(\text{NaHA}) = 1 : 1$, 根据 HA^- 的电离大于水解, 则有 $c(\text{A}^{2-}) > c(\text{HA}^-)$, 而 m 点时, 存在 $c(\text{A}^{2-}) = c(\text{HA}^-)$, 若是加入 NaOH 溶液的体积大于 10 mL, 则溶液中生成更多的 A^{2-} , 因此到达 m 点需要加入 NaOH 溶液的体积小于 10 mL, A 错误; q 点为 Na_2A 溶液, $\text{A}^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HA}^- + \text{OH}^-$, 其第一步水解平衡常数 $K_{h1} = \frac{K_w}{K_{a2}} = \frac{1 \times 10^{-14}}{\frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{A}^{2-})}{c(\text{HA}^-)}} = \frac{1 \times 10^{-14}}{10^{-4.2}} = 10^{-9.8}$, 数量级为 10^{-10} , B 错误; q 点时, 溶液刚好反应生成 Na_2A , 水的电离程度最大, Na_2A 越少, 水的电离程度越小, 故水的电离程度 $m < n < q$, C 错误; n 点时滴入了 10 mL NaOH 溶液, $c(\text{Na}_2\text{A}) : c(\text{NaHA}) = 1 : 1$, 根据物料守恒和电荷守恒可得: $2c(\text{Na}^+) = 3[c(\text{H}_2\text{A}) + c(\text{HA}^-) + c(\text{A}^{2-})]$, $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) + c(\text{HA}^-) + 2c(\text{A}^{2-})$, 消去 $c(\text{Na}^+)$ 可得 $2c(\text{H}^+) + c(\text{HA}^-) + 3c(\text{H}_2\text{A}) = c(\text{A}^{2-}) + 2c(\text{OH}^-)$, 此时溶液呈酸性, 则 $c(\text{A}^{2-}) > c(\text{HA}^-) + 3c(\text{H}_2\text{A})$, D 正确。]

3. D [随着 NaOH 溶液的增加, 溶液中 $c(\text{B}^-)$ 逐渐增大、 $c(\text{HB})$ 逐渐减小, 则 $\lg c(\text{B}^-)$ 逐渐增大、 $\lg c(\text{HB})$ 逐渐减小, 所以曲线 ①、② 分别表示 $\lg c(\text{HB})$ 、 $\lg c(\text{B}^-)$, C 项错误; a 点加入 NaOH 溶液的体积为 10 mL, 得到等物质的量浓度的 HB、NaB, 溶液中存在电荷守恒 $c(\text{H}^+) + c(\text{Na}^+) = c(\text{B}^-) + c(\text{OH}^-)$ 、存在物料守恒 $2c(\text{Na}^+) = c(\text{B}^-) + c(\text{HB})$, 所以 $2c(\text{H}^+) + c(\text{HB}) = c(\text{B}^-) + 2c(\text{OH}^-)$, 溶液显酸性, $c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$, 故 $c(\text{HB}) < c(\text{B}^-)$, A 项错误; b 点时 $\text{pH} = 7$, 如果 $V[\text{NaOH}(\text{aq})] = 20 \text{ mL}$, 则与 HB 溶液恰好完全反应生成 NaB, NaB 为强碱弱酸盐, 溶液的 $\text{pH} > 7$, b 点时, 滴入 $V[\text{NaOH}(\text{aq})] \neq 20 \text{ mL}$, B 项错误; ①、② 交点时 $\lg c(\text{B}^-) = \lg c(\text{HB})$, $c(\text{B}^-) = c(\text{HB})$, 溶液的 $\text{pH} = 5$, HB 的电离平衡常数 $K_a(\text{HB}) = c(\text{B}^-) \times c(\text{H}^+) / c(\text{HB}) = c(\text{H}^+) = 10^{-5}$, D 项正确。]

考点三

[关键能力·提升]

1. D [向某浓度的 H_2A 溶液中加入 NaOH 固体时, 由于二者反应, H_2A 逐渐减少, $-\lg c(\text{H}_2\text{A})$ 会逐渐增大, 故图中呈上升趋势的为 $-\lg c(\text{H}_2\text{A})$ 与 pH 的变化关系; $c(\text{A}^{2-})$ 会逐渐增大, $-\lg c(\text{A}^{2-})$ 逐渐减小, 但是不会等于 0, 所以呈下降趋势且与横坐标无交点的为 $-\lg c(\text{A}^{2-})$ 与 pH 的变化关系, 则另一条为 $-\lg \frac{c(\text{A}^{2-})}{c(\text{HA}^-)}$ 与 pH 的变化关系。a 到 b 的滴定过程 $-\lg c(\text{A}^{2-})$ 逐渐减小, 则 $c(\text{A}^{2-})$ 逐渐增大, A^{2-} 对水电离起促进作用, $c(\text{A}^{2-})$ 越大, 水的电离程度越大, a 到 b 过程中水的电离程度增大, A 正确; 电离常数的表达式为: $K_{a1} = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{HA}^-)}{c(\text{H}_2\text{A})}$, $K_{a2} = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{A}^{2-})}{c(\text{HA}^-)}$, $K_{a1} \cdot K_{a2} =$

$\frac{c^2(\text{H}^+) \cdot c(\text{A}^{2-})}{c(\text{H}_2\text{A})}$ ④, 当 $\text{pH} = 3.05$ 时, $-\lg c(\text{A}^{2-})$ 与 $-\lg c(\text{H}_2\text{A})$ 相等, 即 $c(\text{A}^{2-}) = c(\text{H}_2\text{A})$ 代入 ④, 可得 $K_{a1} \cdot K_{a2} = (10^{-3.05})^2 = 10^{-6.1}$, 又由图中可知, 当 $\text{pH} = 5.3$ 时, $-\lg \left[\frac{c(\text{A}^{2-})}{c(\text{HA}^-)} \right] = 0$, 即 $c(\text{A}^{2-}) = c(\text{HA}^-)$, 即 $K_{a2} = 10^{-5.3}$, 所以 $K_{a1} = \frac{10^{-6.1}}{10^{-5.3}} = 10^{-0.8}$, B 正确; a 点溶液中 $c(\text{A}^{2-}) = c(\text{H}_2\text{A})$, a 点时, $K_{a1} = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{HA}^-)}{c(\text{H}_2\text{A})} = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{HA}^-)}{c(\text{A}^{2-})}$, $\frac{K_{a1}}{c(\text{H}^+)} = \frac{c(\text{HA}^-)}{c(\text{A}^{2-})} = \frac{10^{-0.8}}{10^{-3.05}} = 10^{2.25}$, 则 $c(\text{HA}^-) > c(\text{A}^{2-})$, C 正确; NaHA 溶液, HA^- 既存在电离又存在水解, 所以 $c(\text{Na}^+) > c(\text{HA}^-)$, $\text{HA}^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^{2-}$, $\text{HA}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{A} + \text{OH}^-$, 所以 $c(\text{A}^{2-})$ 与 $c(\text{HA}^-)$ 的大小取决于电离和水解的程度, $K_{a2} = 10^{-5.3}$, 即 HA 的水解常数 $K_h = \frac{K_w}{K_{a1}} = \frac{10^{-14}}{10^{-0.8}} = 10^{-13.2}$, 所以 HA^- 的水解程度小于 HA^- 的电离程度, 所以 $c(\text{H}_2\text{A}) < c(\text{A}^{2-})$, NaHA 溶液中 $c(\text{Na}^+) > c(\text{HA}^-) > c(\text{A}^{2-}) > c(\text{H}_2\text{A})$, D 错误。]

2. D [含 Ag 物种存在平衡: $[\text{AgY}_2]^+ \rightleftharpoons \text{Y} + [\text{AgY}]^+$ (K_{D1})、 $[\text{AgY}]^+ \rightleftharpoons \text{Y} + \text{Ag}^+$ (K_{D2}), 随着 $-\lg[c(\text{Y})/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})]$ 增大, 即 $c(\text{Y})$ 减小, $[\text{AgY}_2]^+$ 减少、 $[\text{AgY}]^+$ 先增加后减少、 Ag^+ 增加, 则曲线 I、II、III 分别对应 $[\text{AgY}_2]^+$ 、 $[\text{AgY}]^+$ 、 Ag^+ 。将 H_2Y^{2+} 视为二元弱酸, 则其存在如下平衡: $\text{H}_2\text{Y}^{2+} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HY}^+$ (K_{a1})、 $\text{HY}^+ \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{Y}$ (K_{a2}), 随着 pH 增大, H_2Y^{2+} 减少、 HY^+ 先增加后减少、Y 增加, 故三者分别对应曲线 IV、V、VI。曲线 IV、V 交点处 $\text{pH} = 6.85$, $c(\text{H}_2\text{Y}^{2+}) = c(\text{HY}^+)$, 故 $K_{a1} = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{HY}^+)}{c(\text{H}_2\text{Y}^{2+})} = c(\text{H}^+) = 10^{-6.85}$, 同理, 可得 $K_{a2} = 10^{-9.93}$ 。由上述分析知, A 正确; $K_{a1} \times K_{a2} = \frac{c(\text{HY}^+) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{H}_2\text{Y}^{2+})} \times \frac{c(\text{Y}) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{HY}^+)} = \frac{c^2(\text{H}^+) \cdot c(\text{Y})}{c(\text{H}_2\text{Y}^{2+})} = 10^{-6.85} \times 10^{-9.93} = 10^{-16.78}$, $\delta(\text{HY}^+)$ 最大时, 溶液中 $c(\text{H}_2\text{Y}^{2+}) = c(\text{Y})$, 则 $c^2(\text{H}^+) = 10^{-16.78} \text{ mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}$, 解得 $c(\text{H}^+) = 10^{-8.39} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH} = 8.39$, B 正确; $\text{Ag}^+ + \text{Y} \rightleftharpoons [\text{AgY}]^+$ 的平衡常数 $K_1 = \frac{c([\text{AgY}]^+)}{c(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{Y})}$, 曲线 II、III 的交点处 $c(\text{Ag}^+) = c([\text{AgY}]^+)$, $c(\text{Y}) = 10^{-4.70} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 故 $K_1 = 10^{4.70}$, C 正确; 由 Ag 守恒可知: $1.00 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = c(\text{Ag}^+) + c([\text{AgY}]^+) + c([\text{AgY}_2]^+)$, $-\lg[c(\text{Y})/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})] = 3.00$ 时, $c(\text{Ag}^+) = 10^{-5.01} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \approx 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c([\text{AgY}]^+) = c([\text{AgY}_2]^+) = 4.95 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \approx 5.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 由 Y 守恒可知: $1.15 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 2c([\text{AgY}_2]^+) + c([\text{AgY}]^+) + c(\text{Y}) + c(\text{HY}^+) + c(\text{H}_2\text{Y}^{2+})$, 将 $c([\text{AgY}]^+)$ 、 $c([\text{AgY}_2]^+)$ 代入计算可得 $c(\text{Y}) + c(\text{HY}^+) + c(\text{H}_2\text{Y}^{2+}) \approx 1.15 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} - 3 \times 5.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 1.00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则 $\delta(\text{Y}) = \frac{c(\text{Y})}{c(\text{H}_2\text{Y}^{2+}) + c(\text{HY}^+) + c(\text{Y})} \approx \frac{1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{1.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} = 0.1$, 由图 2 知, $\delta(\text{Y}) = 0.1$ 时 $c(\text{HY}^+) > c(\text{Y}) > c(\text{H}_2\text{Y}^{2+})$, 故 D 错误。]

学案 47 沉淀溶解平衡

考点一

[必备知识·夯实]

1. (1)相等 饱和溶液
2. 溶解方向 增大 吸热 沉淀溶解方向 不变 不变 生成
沉淀方向 沉淀溶解方向

教材链接

- (1)否。
(2)有。

基础过关

1. (1)× (2)√ (3)× (4)× (5)×
2. 右移 不变 左移 增大 右移 减小 左移 减小 右移 减小

[关键能力·提升]

1. A [恒温下,加 CaO 生成 $\text{Ca}(\text{OH})_2$,水减少,但悬浊液浓度不变,pH 不变,A 错误。]
2. C [碳酸钙在水中的溶解度小,溶于水的碳酸钙在溶液中完全电离,使溶液中的离子浓度增大,导致 $a \rightarrow b$ 电导率上升,故 A 项正确;由题图可知, $c \rightarrow d$ 、 $e \rightarrow f$ 的电导率下降,说明溶液中离子浓度减小,即 c 和 e 对应的时刻分别加入了 10 mL 蒸馏水,加入蒸馏水,碳酸钙的溶解平衡正向移动,故 B 项正确,C 项错误; g 后的电导率几乎不再改变,说明溶液中的离子浓度不再改变,碳酸钙的溶解在溶液中达到平衡状态,故 D 项正确。]

考点二

[必备知识·夯实]

1. $c^m(\text{A}^{n+}) \cdot c^n(\text{B}^{m-})$ $c^m(\text{A}^{n+}) \cdot c^n(\text{B}^{m-})$ 沉淀 平衡 未饱和
2. 温度 吸热 沉淀溶解 增大

[关键能力·提升]

1. 解析:(2)高氯水样中 $c(\text{Cl}^-)$ 很高,滴加 Ag^+ 时会产生 AgCl 沉淀,则溶液中满足 $K_{\text{sp}}(\text{AgCl}) = c(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{Cl}^-)$;生成 Ag_2CrO_4 沉淀时,溶液中满足 $K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = c^2(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{CrO}_4^{2-})$ 。联立两式可得: $c(\text{Cl}^-) = \frac{K_{\text{sp}}(\text{AgCl})}{c(\text{Ag}^+)} = \frac{K_{\text{sp}}(\text{AgCl})}{\sqrt{\frac{K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)}{c(\text{CrO}_4^{2-})}}} = \frac{1.8 \times 10^{-10}}{\sqrt{\frac{2.0 \times 10^{-12}}{5 \times 10^{-3}}}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 9 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。
(3) $K = \frac{c(\text{Mn}^{2+})}{c(\text{Ca}^{2+})} = \frac{c(\text{Mn}^{2+}) \cdot c^2(\text{F}^-)}{c(\text{Ca}^{2+}) \cdot c^2(\text{F}^-)} = \frac{K_{\text{sp}}(\text{MnF}_2)}{K_{\text{sp}}(\text{CaF}_2)} = 1.4 \times 10^8$ 。
(4) $0.2 \times \frac{1}{1000} \times c^2(\text{OH}^-) = 2 \times 10^{-20}$, $c(\text{OH}^-) = 1 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{H}^+) = 1 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH} = 6$ 。

答案:(1) $c(\text{Ag}^+) = \frac{0.03 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 1.00 \text{ L}}{1.00 \text{ L} + 0.50 \text{ L}} = 0.02 \text{ mol} \cdot$

$$\text{L}^{-1}, c(\text{Cl}^-) = \frac{0.06 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 2 \times 0.50 \text{ L}}{1.00 \text{ L} + 0.50 \text{ L}} = 0.04 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1},$$

$c(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{Cl}^-) = 0.02 \times 0.04 = 8.0 \times 10^{-4} > K_{\text{sp}}$, 所以有 AgCl 沉淀生成

$$(2) 9 \times 10^{-6} \quad (3) 1.4 \times 10^8 \quad (4) 6$$

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

3. 解析:(2)由已知信息可知, SrSO_4 的溶度积比 BaSO_4 的溶度积大,故“盐浸”时发生沉淀的转化反应,离子方程式是 $\text{Ba}^{2+} + \text{SrSO}_4 \rightleftharpoons \text{Sr}^{2+} + \text{BaSO}_4$ 。 BaCl_2 溶液中 Ba^{2+} 的物质的量为 $100 \times 10^{-3} \text{ L} \times 0.11 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0.011 \text{ mol}$,由上述离子方程式可知, 0.01 mol SrSO_4 需消耗 0.01 mol BaCl_2 ,则理论上反应后混合液中的 $n(\text{Sr}^{2+}) = 0.01 \text{ mol}$, $n(\text{Ba}^{2+}) = 0.001 \text{ mol}$,故 $c(\text{Sr}^{2+}) = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{Ba}^{2+}) = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,反应后的溶液是 BaSO_4 的饱和溶液,则溶液中 $c(\text{SO}_4^{2-}) = \frac{K_{\text{sp}}(\text{BaSO}_4)}{c(\text{Ba}^{2+})} = \frac{10^{-9.97}}{10^{-2}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 10^{-7.97} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{Sr}^{2+}) \cdot c(\text{SO}_4^{2-}) = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 10^{-7.97} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 10^{-8.97} \text{ mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}$ 。
答案:(1) Ca^{2+} 、 Mg^{2+} (2) $\text{Ba}^{2+} + \text{SrSO}_4 \rightleftharpoons \text{Sr}^{2+} + \text{BaSO}_4$
 $10^{-8.97}$

考点三

[必备知识·夯实]

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

基础过关

1. (1)× (2)× (3)√ (4)×
2. AgCl 存在沉淀溶解平衡: $\text{AgCl}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$, 加入氨水, Ag^+ 与 NH_3 结合为 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, $c(\text{Ag}^+)$ 减小,平衡右移,至 AgCl 完全溶解。

[关键能力·提升]

1. C [A. 将①中所得浊液氢氧化镁过滤,氢氧化镁存在沉淀溶解平衡: $\text{Mg}(\text{OH})_2(\text{s}) \rightleftharpoons 2\text{OH}^-(\text{aq}) + \text{Mg}^{2+}(\text{aq})$, 所得滤液中含少量 Mg^{2+} , 故 A 正确; B. ①中浊液中存在氢氧化镁,存在沉淀溶解平衡: $\text{Mg}(\text{OH})_2(\text{s}) \rightleftharpoons 2\text{OH}^-(\text{aq}) + \text{Mg}^{2+}(\text{aq})$, 故

B 正确;C. 实验②中剩余的氢氧化钠和氯化铁之间反应可生成氢氧化铁,不能说明 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 比 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 难溶,实验③中氢氧化镁沉淀转化为红褐色的氢氧化铁沉淀,发生的反应为 $3\text{Mg}(\text{OH})_2(\text{s}) + 2\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) \rightleftharpoons 2\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s}) + 3\text{Mg}^{2+}(\text{aq})$,故 C 错误;D. 氢氧化镁存在沉淀溶解平衡: $\text{Mg}(\text{OH})_2(\text{s}) \rightleftharpoons 2\text{OH}^-(\text{aq}) + \text{Mg}^{2+}(\text{aq})$,加氯化铵会和氢氧根离子反应,所以平衡正向移动沉淀溶解,故 D 正确。]

2. D [因胃酸可与 CO_3^{2-} 反应生成水和二氧化碳,使 CO_3^{2-} 浓度降低,从而使平衡 $\text{BaCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+}(\text{aq}) + \text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$ 向溶解方向移动,使 Ba^{2+} 浓度增大,与 $K_{\text{sp}}(\text{BaCO}_3)$ 和 $K_{\text{sp}}(\text{BaSO}_4)$ 相对大小无关,A 错误; BaCO_3 溶于胃酸,起不到解毒的作用,B 错误;根据 $K_{\text{sp}}(\text{BaSO}_4)$, BaSO_4 饱和溶液中 Ba^{2+} 浓度约为 $1.05 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} > 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, BaSO_4 不会引起人体中毒,则 $c(\text{Ba}^{2+}) = 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液不会引起 Ba^{2+} 中毒,C 错误;用 $0.36 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Na_2SO_4 溶液给钡离子中毒患者洗胃,反应后 $c(\text{Ba}^{2+}) = \frac{1.1 \times 10^{-10}}{0.36} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \approx 3.06 \times 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,钡离子浓度很小,可起到解毒的作用,D 正确。]

学案 48 沉淀溶解平衡图像

考点一

[关键能力·提升]

1. A [因为 a 点和 b 点都在 CuS 的沉淀溶解平衡曲线上, K_{sp} 是定值,A 错误;因为 $K_{\text{sp}}(\text{CuS}) < K_{\text{sp}}(\text{MnS})$,向 CuSO_4 溶液中加入 MnS ,可以发生沉淀转化反应: $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{MnS}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CuS}(\text{s}) + \text{Mn}^{2+}(\text{aq})$,B 正确;从图像可知, $K_{\text{sp}}(\text{CuS}) = 0.01 \times 6 \times 10^{-34} = 6 \times 10^{-36}$ 、 $K_{\text{sp}}(\text{MnS}) = 0.01 \times 3 \times 10^{-11} = 3 \times 10^{-13}$,在含有 CuS 和 MnS 固体的溶液中 $c(\text{S}^{2-})$ 相同, $c(\text{Cu}^{2+}) : c(\text{Mn}^{2+}) = K_{\text{sp}}(\text{CuS}) : K_{\text{sp}}(\text{MnS}) = (2 \times 10^{-23}) : 1$,C、D 正确。]
2. D [A. 根据图像 $c(\text{I}^-)$ 在 $0 \sim 1.0(x \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})$ 范围内 $c(\text{Cu}^+)$ 不变,没有 CuI 生成,错误;B. $x = \frac{K_{\text{sp}}(\text{CuI})}{c(\text{Cu}^+)} = \frac{10^{-12}}{10^{-3}} = 10^{-9}$,错误;C. CuI 悬浊液不存在 I_2 ,错误;D. a 点 CuCl 悬浊液中 $c(\text{Cl}^-) = c(\text{Cu}^+) = 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,则 $K_{\text{sp}}(\text{CuCl}) = c(\text{Cl}^-) \cdot c(\text{Cu}^+) = 1.0 \times 10^{-3} \times 1.0 \times 10^{-3} = 1.0 \times 10^{-6}$,如果 c 点 CuCl 未完全溶解, $c(\text{Cl}^-) : c(\text{I}^-) = \frac{K_{\text{sp}}(\text{CuCl})}{c(\text{Cu}^+)} : \frac{K_{\text{sp}}(\text{CuI})}{c(\text{Cu}^+)} = K_{\text{sp}}(\text{CuCl}) : K_{\text{sp}}(\text{CuI}) = (1.0 \times 10^{-6}) : (1.0 \times 10^{-12}) = 10^6$,正确。]

考点二

[关键能力·提升]

1. C [Cu^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Zn^{2+} 三种离子对应的硫化物中 $K_{\text{sp}}(\text{CuS})$ 最小,约为 1×10^{-35} ,故 A 错误;向 MnS 的悬浊液中加入少量水,沉淀溶解平衡向溶解的方向移动, $c(\text{S}^{2-})$ 不变,故 B 错误; $K_{\text{sp}}(\text{ZnS}) < K_{\text{sp}}(\text{MnS})$,可用 MnS 除去 MnCl_2 溶液中混有的少量杂质 ZnCl_2 ,故 C 正确; $K_{\text{sp}}(\text{CuS})$ 最小,所以向浓度均为 $1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Mn^{2+} 混合溶液中逐滴加入

$1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Na_2S 溶液, Cu^{2+} 最先沉淀,故 D 错误。]

2. D [根据溶度积表达式可知,两边取负对数得 $-\lg c(\text{Cl}^-) = -\lg K_{\text{sp}}(\text{AgCl}) + \lg c(\text{Ag}^+)$, $-\lg c(\text{CrO}_4^{2-}) = -\lg K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) + 2\lg c(\text{Ag}^+)$, $-\lg c(\text{PO}_4^{3-}) = -\lg K_{\text{sp}}(\text{Ag}_3\text{PO}_4) + 3\lg c(\text{Ag}^+)$,结合图像中直线斜率可知, L_1 、 L_2 、 L_3 直线斜率依次减小, L_1 代表 $-\lg c(\text{PO}_4^{3-})$ 与 $\lg c(\text{Ag}^+)$ 的关系, L_2 代表 $-\lg c(\text{CrO}_4^{2-})$ 与 $\lg c(\text{Ag}^+)$ 的关系, L_3 代表 $-\lg c(\text{Cl}^-)$ 与 $\lg c(\text{Ag}^+)$ 的关系,根据 a 点坐标数据计算: $K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = (10^{-4.1})^2 \times 10^{-3.75} = 10^{-11.95}$, $K_{\text{sp}}(\text{Ag}_3\text{PO}_4) = (10^{-4.1})^3 \times 10^{-3.75} = 10^{-16.05}$,根据 b 点坐标数据计算: $K_{\text{sp}}(\text{AgCl}) = 10^{-2.2} \times 10^{-7.55} = 10^{-9.75}$ 。 L_2 是 Ag_2CrO_4 曲线,根据 a 点坐标数据计算: $K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = (10^{-4.1})^2 \times 10^{-3.75} = 10^{-11.95}$,或根据 b 点坐标数据计算: $K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = (10^{-2.2})^2 \times 10^{-7.55} = 10^{-11.95}$,A 错误;曲线 L_1 、 L_2 、 L_3 分别表示溶液中 $-\lg c(\text{PO}_4^{3-})$ 、 $-\lg c(\text{CrO}_4^{2-})$ 、 $-\lg c(\text{Cl}^-)$ 与 $\lg c(\text{Ag}^+)$ 关系,则浓度均为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaCl 、 Na_2CrO_4 、 Na_3PO_4 溶液中滴加 AgNO_3 溶液,分别生成 AgCl 、 Ag_2CrO_4 、 Ag_3PO_4 时,所需最低 Ag^+ 浓度依次为 $10^{-8.75} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $10^{-5.475} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,故生成沉淀的先后顺序为 AgCl 、 Ag_2CrO_4 、 Ag_3PO_4 ,B 错误; $K_{\text{sp}}(\text{AgCl}) = 10^{-2.2} \times 10^{-7.55} = 10^{-9.75}$,常温下饱和氯化银溶液中, $c(\text{Ag}^+) = \sqrt{K_{\text{sp}}(\text{AgCl})} = \sqrt{10^{-9.75}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 10^{-4.875} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,C 错误;计算 c 点坐标: $9.75 + \lg c(\text{Ag}^+) = 16.05 + 3\lg c(\text{Ag}^+)$,解得: $\lg c(\text{Ag}^+) = -3.15$,代入数据计算,可得: $-\lg c(\text{Cl}^-) = -\lg c(\text{PO}_4^{3-}) = 6.6$,即 c 点坐标为 $(-3.15, 6.6)$,D 正确。]
3. D [由题意可知,醋酸溶液与硝酸银溶液的反应为 $\text{HAc} + \text{Ag}^+ \rightleftharpoons \text{AgAc} \downarrow + \text{H}^+$,反应的平衡常数 $K = \frac{c(\text{H}^+)}{c(\text{HAc}) \cdot c(\text{Ag}^+)}$,溶液中醋酸浓度恒定为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,反应的平衡常数不变,溶液中 Ag^+ 浓度随 pH 增大而减小,则 L_1 直线代表 pAg 与 pH 的关系, L_2 直线代表 pAc 与 pH 的关系,A 正确;由 a 点坐标可知,溶液 $\text{pH} = 4.4$ 时, $c(\text{Ag}^+) = c(\text{Ac}^-) = 10^{-1.36} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,则醋酸的电离常数 $K_a(\text{HAc}) = \frac{10^{-4.4} \times 10^{-1.36}}{0.1} = 10^{-4.76}$, AgAc 的溶度积 $K_{\text{sp}}(\text{AgAc}) = 10^{-1.36} \times 10^{-1.36} = 10^{-2.72}$,反应 $\text{HAc} + \text{Ag}^+ \rightleftharpoons \text{AgAc} \downarrow + \text{H}^+$ 的平衡常数 $K = \frac{10^{-4.4}}{0.1 \times 10^{-1.36}} = 10^{-2.04}$,B 正确; $\text{pH} = 2$ 时,即 $c(\text{H}^+) = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,根据 $K_a(\text{HAc}) = 10^{-4.76}$,可得 $c(\text{Ac}^-) = 10^{-3.76} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,C 正确; $\text{pH} = 6$ 时,即 $c(\text{H}^+) = 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,根据 $K = 10^{-2.04}$ 可得 $c(\text{Ag}^+) = 10^{-2.96} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pAg} = 2.96$,D 错误。]
4. D [根据 $\text{HF} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{F}^-$ 可知, pH 增大, H^+ 的浓度减小, F^- 的浓度增大, $-\lg c(\text{F}^-)$ 减小,则①为 pH 与 $\text{pc}(\text{F}^-)$ 的关系,根据 $\text{pc}(\text{F}^-) = 1$ 时, $\text{pH} = 3.2$,则 $K_a = \frac{c(\text{F}^-)c(\text{H}^+)}{c(\text{HF})} = \frac{10^{-3.2} \times 10^{-1}}{0.1} = 10^{-3.2}$,根据③给的点可知, $K_{\text{sp}} = 10^{-5.4} \times (10^{-1})^2 = 10^{-7.4}$,根据②给的点可得,此时 $K_a = \frac{c(\text{F}^-)c(\text{H}^+)}{c(\text{HF})}$

$$= \frac{10^{-4.2} \times c(\text{F}^-)}{0.1} = 10^{-3.2}$$
, 则 $c(\text{F}^-) = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则 $K_{\text{sp}} = 10^{-5.7} \times 1^2 = 10^{-5.7}$, 根据 $K_{\text{sp}}(\text{BaF}_2) > K_{\text{sp}}(\text{PbF}_2)$, 所以 $K_{\text{sp}}(\text{BaF}_2) = 10^{-5.7}$, $K_{\text{sp}}(\text{PbF}_2) = 10^{-7.4}$, ③为 $\text{pc}(\text{Pb}^{2+})$ 与 pH 的关系, ②为 $\text{pc}(\text{Ba}^{2+})$ 与 pH 的关系, A、B 正确; ①与②线的交点为 $c(\text{F}^-) = c(\text{Ba}^{2+}) = \sqrt[3]{K_{\text{sp}}(\text{BaF}_2)} = 10^{-1.9}$, $K_{\text{a}} = \frac{c(\text{F}^-)c(\text{H}^+)}{c(\text{HF})} = \frac{c(\text{H}^+)10^{-1.9}}{0.1} = 10^{-3.2}$, $c(\text{H}^+) = 10^{-2.3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则 pH 为 2.3, C 正确; 当 $\text{pH}=2$ 时, $K_{\text{a}} = \frac{c(\text{F}^-)c(\text{H}^+)}{c(\text{HF})} = \frac{10^{-2} \times c(\text{F}^-)}{0.1} = 10^{-3.2}$, 则 $c(\text{F}^-) = 10^{-2.2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} < c(\text{H}^+)$, 溶液中 $c(\text{Pb}^{2+}) = \frac{10^{-7.4}}{(10^{-2.2})^2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} < c(\text{F}^-)$, 则 $c(\text{H}^+) > c(\text{F}^-) > c(\text{Pb}^{2+}) > c(\text{OH}^-)$, D 错误。]

学案 49 化工流程题的解题模板

(一) 建立思维模型

典例导航

(1) ab (2) $2\text{Bi}_2\text{S}_3 + 9\text{O}_2 \xrightarrow{\text{高温}} 2\text{Bi}_2\text{O}_3 + 6\text{SO}_2$ (3) 抑制金属离子水解 (4) SiO_2 (5) $\text{Mn}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 2\text{Cl}^- \rightleftharpoons 2\text{Mn}^{2+} + \text{Cl}_2 \uparrow + 3\text{H}_2\text{O}$ (6) 将 Fe^{3+} 转化为 Fe^{2+}

(二) 提升解题能力

对点训练

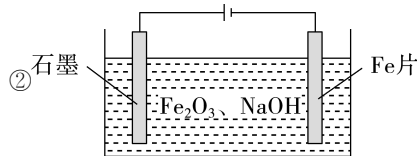
1. 解析: (1) 根据影响反应速率的因素知, “酸浸”时提高浸取速率的措施有升高温度、增大 SO_2 分压、降低矿粉的粒度、增大酸的浓度等。(2) “酸浸”后 Fe 元素转化为 Fe^{2+} 进入浸取液, 高压加热时 Fe^{2+} 与空气中 O_2 反应最终得到 Fe_2O_3 , 根据得失电子守恒、原子守恒、电荷守恒配平离子方程式为 $4\text{Fe}^{2+} + \text{O}_2 + 4\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{高压}} 2\text{Fe}_2\text{O}_3 \downarrow + 8\text{H}^+$ 。(3) 由表中数据知, Cu^{2+} 开始沉淀时 $c(\text{OH}^-) = \sqrt{\frac{2.2 \times 10^{-20}}{0.022}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, Ni^{2+} 开始沉淀时 $c(\text{OH}^-) = \sqrt{\frac{5.5 \times 10^{-16}}{0.042}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \approx \sqrt{131} \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} > 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, Cu^{2+} 先沉淀, 而“沉铝”时, Cu^{2+} 和 Ni^{2+} 均不能沉淀, 故 pH 最高可调至 $-\lg \frac{10^{-14}}{10^{-9}} = 5$ 。(4) 由配合物的结构知, 镍易进入有机相是因为镍与 N、O 形成了配位键, 且烷基链具有疏水性。(5) 由题图知, 顶点与面心的最近距离: 面心与体心的最近距离 $= \sqrt{2} : 1$, 故 Ni 位于面心, Cu 位于顶点, N 位于体心, 根据均摊法知, 晶胞中 Ni 的数目为 $6 \times \frac{1}{2} = 3$, Cu 的数目为 $8 \times \frac{1}{8} = 1$, N 的数目为 1, 故 $x : y : z = 3 : 1 : 1$, 1 个晶胞中距离 Cu 最近的原子有 3 个(位于面心), 每个 Cu 被 8 个晶胞共用, 故与 Cu 最近且等距离的原子个数为 $3 \times 8 \times \frac{1}{2} = 12$ 。(6) ①工业合成氨的逆反应为 $2\text{NH}_3 \xrightleftharpoons[700^\circ\text{C}]{\text{Fe}} \text{N}_2 + 3\text{H}_2$, 生成的 H_2 与 Fe_2O_3 发生反应 $3\text{H}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3 \xrightarrow{700^\circ\text{C}} 2\text{Fe} + 3\text{H}_2\text{O}$ 使 Fe 不断生成。②“电解”时, Fe_2O_3 在阴极发生还原反应生成 Fe, 故石墨棒作阳极, 铁片作阴极, 为避免 Fe_2O_3 、铁片与酸发生副反应, 电解质溶液应选择碱溶液, 如 NaOH 溶液, 据此设计电解池。③高炉炼铁时会产生 CO 等污

染性气体, 分析流程图和电解池的工作原理知, 这两种冶铁方法中均不产生污染性气体。

答案: (1) 升高温度(或增大 SO_2 分压、降低矿粉的粒度、增大酸的浓度等) (2) $4\text{Fe}^{2+} \quad 4 \quad 2 \quad 8$ (3) 5 (4) AD

(5) $3 : 1 : 1 \quad 12$ (6) ① $2\text{NH}_3 \xrightleftharpoons[700^\circ\text{C}]{\text{Fe}} \text{N}_2 + 3\text{H}_2 \quad 3\text{H}_2 +$

$\text{Fe}_2\text{O}_3 \xrightarrow{700^\circ\text{C}} 2\text{Fe} + 3\text{H}_2\text{O}$



③污染性气体排放量少(低碳排放)

2. 解析: 富铈灰加入高锰酸钾和硫酸混合溶液、氯化钠溶液浸取时, 氧化铅转化为硫酸铅、氧化锌转化为硫酸锌、氧化铁和氧化亚铁转化为硫酸铁、氧化铈转化为四氯合铈离子, 过滤得到含有硫酸铅的滤渣和浸取液; 向浸取液中加入萃取剂萃取, 分液得到水相和含有 $[\text{CH}_3\text{CONR}_2\text{H}]\text{TiCl}_4$ 的有机相; 向有机相加入醋酸铵溶液反萃取, 分液得到含有四氯合铈离子的溶液; 向溶液中加入亚硫酸钠溶液, 将四氯合铈离子转化为 TiCl 沉淀, 过滤得到 TiCl ; 向 TiCl 中加入硫酸, 经焙烧、酸浸、水浸得到 Ti_2SO_4 溶液, 最后用 Zn 置换 Ti_2SO_4 溶液得到金属铈; (2) 由题干流程图可知, “浸取 I”中 Ti_2O 转化为 Ti^{3+} , 该过程发生反应的化学方程式为: $5\text{Ti}_2\text{O} + 4\text{KMnO}_4 + 21\text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{K}_2\text{SO}_4 + 4\text{MnSO}_4 + 5\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3 + 21\text{H}_2\text{O}$; (4) 常温下, 向“萃取分液”后的水相中加入 NaOH 溶液, 调 pH 回收铁, 即使 Fe^{3+} 完全沉淀, 则 $c^3(\text{OH}^-) \times 10^{-5} > K_{\text{sp}}[\text{Fe}(\text{OH})_3]$, $c(\text{OH}^-) > \sqrt[3]{\frac{2.7 \times 10^{-39}}{10^{-5}}} \text{ mol/L} = 3 \times 10^{-\frac{35}{3}} \text{ mol/L}$, $\text{pH} > 2.8$, 而 Zn^{2+} 不产生沉淀, 则已知水相中 $c(\text{Zn}^{2+}) = 0.1 \text{ mol/L}$, 即 $c^2(\text{OH}^-) \times 0.1 < K_{\text{sp}}[\text{Zn}(\text{OH})_2]$, $c(\text{OH}^-) < \sqrt{\frac{1.0 \times 10^{-17}}{0.1}} \text{ mol/L} = 10^{-8} \text{ mol/L}$, 则 $\text{pH} < 6.0$, 控制 pH 范围为 $2.8 < \text{pH} < 6.0$; (5) 由萃取过程的反应原理可知, 加入醋酸铵溶液反萃取时, 醋酸根离子与氢离子反应生成醋酸, 溶液中氢离子浓度减小, 使萃取过程的平衡向逆反应方向移动, 使 $[\text{CH}_3\text{CONR}_2\text{H}]\text{TiCl}_4$ 转化为四氯合铈离子, 故答案为: CH_3COO^- 消耗 H^+ , 使萃取过程的平衡逆向移动, Ti 元素以 TiCl_4^- 形式重新进入水层; (6) 还原、氯化、沉淀过程中生成 TiCl 的反应为溶液中的四氯合铈离子与亚硫酸根离子反应生成 TiCl 沉淀、硫酸根离子、氯离子和氢离子, 反应的离子方程式为 $\text{H}_2\text{O} + \text{SO}_3^{2-} + \text{TiCl}_4^- = \text{TiCl} \downarrow + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ + 3\text{Cl}^-$ 。

答案: (1) $\begin{array}{|c|c|} \hline 6s & 6p \\ \hline \uparrow\downarrow & \uparrow \end{array}$ (2) $5\text{Ti}_2\text{O} + 4\text{KMnO}_4 + 21\text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{K}_2\text{SO}_4 + 4\text{MnSO}_4 + 5\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3 + 21\text{H}_2\text{O}$

(3) PbSO_4 (4) $2.8 \sim 6.0$ (5) CH_3COO^- 消耗 H^+ , 使萃取过程中的化学平衡逆向移动, Ti 元素以 TiCl_4^- 形式重新进入水层

(6) $\text{H}_2\text{O} + \text{SO}_3^{2-} + \text{TiCl}_4^- = \text{TiCl} \downarrow + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ + 3\text{Cl}^-$

3. 解析: 以含铈废料(含少量 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 等杂质)制取 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$: 用盐酸溶解废料, 过滤出滤渣, 得到含 Co^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 的酸性滤液, 向滤液中加入适量的 NaClO_3 将 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} , 再加 Na_2CO_3 调 pH, 沉淀 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 为

$\text{Fe}(\text{OH})_3$ 和 $\text{Al}(\text{OH})_3$, 过滤得滤渣[主要成分为 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 和 $\text{Al}(\text{OH})_3$]和滤液, 向含有 Co^{2+} 的溶液中加入活性炭和 NH_4Cl 溶液得到 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 再依次加入氨水和 H_2O_2 , 发生反应依次为 $\text{CoCl}_2 + 6\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2 \downarrow + 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{O}_2 + 2[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2 + 2\text{NH}_4\text{Cl} \rightleftharpoons 2[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3 \downarrow + 2\text{NH}_3 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$, 再将沉淀在 HCl 氛围下蒸发浓缩、冷却结晶、减压过滤得到产品。(2)1个氨分子中含有3个 σ 键, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 中 Co^{3+} 的配位数是6, $1\text{ mol } [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ 中含 σ 键的数目为 $(6+6\times 3)N_A=24N_A$;若其中2个 NH_3 被 Cl^- 取代,2个 Cl^- 可以在同一边上或2个 Cl^- 在对角线上,则所形成的 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$ 的空间结构有2种;(4)根据分析,再加 Na_2CO_3 调pH,沉淀 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 为 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 和 $\text{Al}(\text{OH})_3$,而 Co^{2+} 不沉淀, Al^{3+} 沉淀完全时, $c(\text{OH}^-)=\sqrt[3]{\frac{1\times 10^{-32.3}}{1\times 10^{-5}}}\text{ mol/L}=10^{-9.1}\text{ mol/L}$, $\text{pH}=4.9$,溶液中 $c(\text{Co}^{2+})=0.1\text{ mol/L}$, Co^{2+} 不沉淀的 $c(\text{OH}^-)<\sqrt[2]{\frac{1\times 10^{-13.8}}{0.1}}\text{ mol/L}=10^{-6.4}\text{ mol/L}$, $\text{pH}<7.6$,则调节pH的范围为 $4.9\sim 7.6$ 或 $4.9\leq \text{pH}<7.6$;(5) NH_4Cl 溶于水电离出 NH_4^+ 会抑制后期加入的 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的电离,可防止后续加氨水时 $c(\text{OH}^-)$ 过大生成 $\text{Co}(\text{OH})_2$;(7)根据Co原子守恒,处理1t含钴废料(Co元素的质量分数为40%),理论上可得到 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ 的质量为 $\frac{1\text{ t}\times 40\%}{59}\times 267.5=1.8136\text{ t}$,则 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ 的产率为 $\frac{1.3375\text{ t}}{1.8136\text{ t}}\times 100\%\approx 73.75\%$ 。

答案:(1)第四周期第Ⅷ族 (2) $24N_A$ (3) $6\text{Fe}^{2+}+\text{ClO}_3^-+6\text{H}^+=6\text{Fe}^{3+}+\text{Cl}^-+3\text{H}_2\text{O}$ (4) $4.9\sim 7.6$ 或 $4.9\leq \text{pH}<7.6$ (5) NH_4Cl 溶于水电离出的 NH_4^+ 会抑制后期加入的 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的电离 (6) $\text{H}_2\text{O}_2+2[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}+2\text{NH}_4^+=2[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}+2\text{NH}_3\uparrow+2\text{H}_2\text{O}$ 或 $2\text{Co}^{2+}+10\text{NH}_3+2\text{NH}_4^++\text{H}_2\text{O}_2=2[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}+2\text{H}_2\text{O}$ 或 $2\text{Co}^{2+}+10\text{NH}_3\cdot \text{H}_2\text{O}+2\text{NH}_4^++\text{H}_2\text{O}_2=2[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}+12\text{H}_2\text{O}$ (7)73.75%

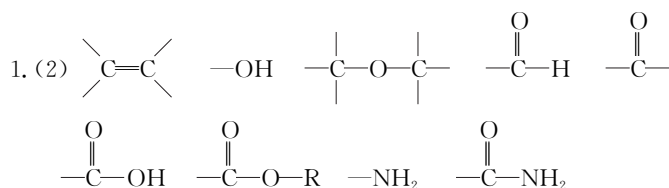
第六部分 有机化学基础

第十章 有机化学基础

学案 50 认识有机化合物

考点一

[必备知识·夯实]



基础过关

1. (1) $\times$ (2) $\times$ (3) $\times$ (4) $\times$ (5) $\times$ (6) $\checkmark$
2. (1)羟基、醛基、碳碳双键 脂环 (2)醚键、(酮)羰基、羟基 芳香族

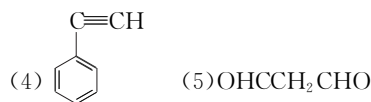
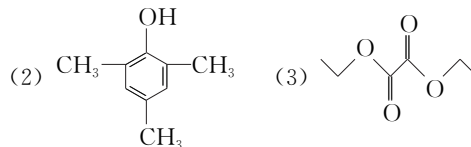
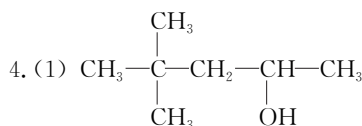
2. (1)3,4,5-三甲基-5,6-二乙基辛烷 (2)4-甲基-1-戊炔 2-甲基-1,2-丁二醇 3-甲基-2-氯丁烷 (3)甲苯 乙苯 邻二甲苯 对二甲苯 间二甲苯 对二甲苯 苯环 1-甲基-2-乙苯

[关键能力·提升]

1. D [除⑤外,其余物质都含有 π 键,⑦中含有羧基,⑧中含有酯基,⑦和⑧均不能与 H_2 发生加成反应,D错误。]

2. D $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}_2\text{NH}_2 \end{array}$ 分子中含羰基和氨基,D错误。]

3. (1)2-甲基-2-戊烯 (2)1,2-二乙基苯 (3)4-甲基-2-戊烯 (4)2-乙基-1,3-丁二烯 (5)4-甲基戊醛



考点二

[必备知识·夯实]

一、1.4 单键 双键 三键 碳链 碳环

3. 官能团

基础过关

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

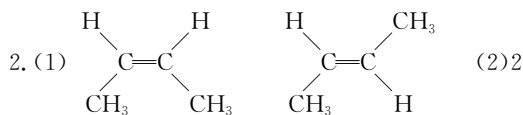


间结构

三、1. 相似 CH_2

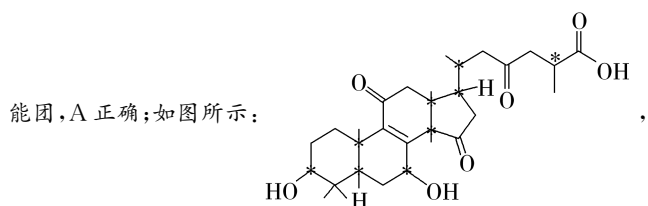
基础过关

1. (1) $\times$ (2) $\times$ (3) $\times$ (4) $\times$ (5) $\times$ (6) $\times$ (7) $\times$



[关键能力·提升]

1. B [分子中的官能团有羟基、碳碳双键、(酮)羰基、羧基4种官



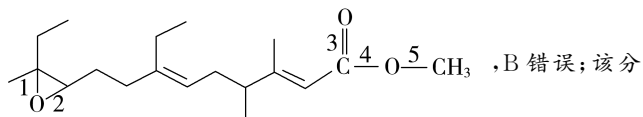
标*的为手性碳原子,共9个,B错误;分子中的碳原子有饱和碳原子和含碳碳双键的碳原子,其杂化轨道类型有 sp^2 和 sp^3 ,C正确;该物质中有羟基和羧基,可以发生酯化反应,含有碳碳双键和(酮)羰基,可以发生加成反应,同时,也一定能发生氧化反应,D正确。]

真题变式 (1)羧基、羟基、(酮)羰基 (2) $5N_A$ 4 9

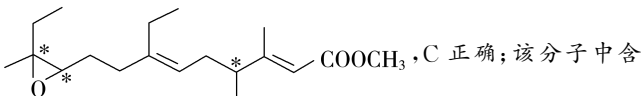


2. A [根据多烯环配合物的结构可知,该多烯环上的 C—H 键为共价键,A 正确;结合该配合物具有芳香性可知,该多烯环配合物的结构类似苯环的结构,所含化学键为介于单键和双键之间特殊的键,B 错误;根据该配合物的结构可知,该多烯环上共有 10 个氢原子,C 错误;该多烯环配合物的结构类似苯环的结构,故其能发生取代反应,D 错误。]

3. B [根据题给物质的结构简式可知,其分子式为 $C_{19}H_{32}O_3$, A 正确;分子中的 C—O σ 键共有 5 个,如图所示:

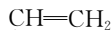


子中含有如图中标“*”所示的 3 个手性碳原子:

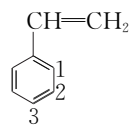


有酯基,结合其结构特点可知,酯基水解后可生成甲醇,D 正确。]

4. C [根据 X 的键线式,可知其分子式为 C_8H_8 ,A 项正确;有机化合物 X 分子的 8 个顶点上的氢原子等效,则其二氯代物有 3 种,B 项正确;该物质的分子式为 C_9H_8 ,且与 X 的结构不相似,



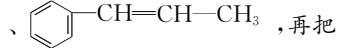
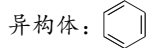
则与 X 不互为同系物,C 项错误;  的分子式为 C_8H_8 ,分子式相同而结构不同,与 X 互为同分异构体,



苯环上含有 3 种处于不同化学环境的氢原子,

D 项正确。]

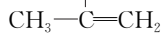
5. 解析:根据官能团(碳碳双键)的位置不同可以确定出两种位置

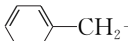


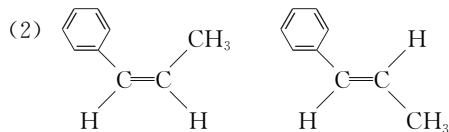
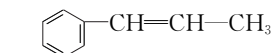
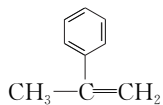
异构体: 再把苯环移动到第二个碳原子上可以得到第三种位置异构体:



;第二种同分异构体又有两种顺反异构体。



答案:(1)  $-CH_2-CH=CH_2$



考点三

[必备知识·夯实]

- (1) CO_2 H_2O 实验式 无水 $CaCl_2$ KOH 浓溶液 氧元素
(2)最大
- (2)化学键 官能团 氢原子种类 各类氢原子数目比 键长 键角

基础过关

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

2. (1) CH_3O (2)62 (3) $C_2H_6O_2$ (4) $HOCH_2CH_2OH$

[关键能力·提升]

1. C [由质谱图可知 M 的相对分子质量为 74,故 A 正确;1 mol 有机物 M 在氧气中完全燃烧生成的 CO_2 和 H_2O 的物质的量之比为 4:5,可知 M 中 C、H 的个数比为 2:5,则由相对分子质量可知 M 中含 C、H 的个数只能为 4、10,根据红外光谱可知 M 中含 O,又 M 的相对分子质量为 74,可知 M 中只有 1 个 O, M 的分子式是 $C_4H_{10}O$,故 B 正确;M 中只含 1 个 O,又含醚键,所以不能是醇,故 C 错误;由图 3 可知 M 中含 3 种化学环境不同的 H,则 M 的结构简式为 $(CH_3)_2CHOCH_3$,处于不同化学环境的 H 的个数比为 6:3:1,故 D 正确。]

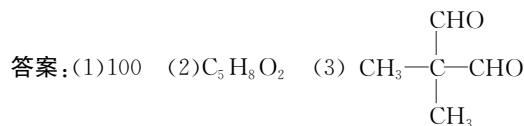
2. 解析:(1)质谱图中的最大质荷比即为 X 的相对分子质量,所以 X 的相对分子质量是 100。(2)10.0 g X 的物质的量 $n =$

$$\frac{10.0 \text{ g}}{100 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0.1 \text{ mol}, \text{完全燃烧生成水的质量是 } 7.2 \text{ g},$$

$$n(H_2O) = \frac{7.2 \text{ g}}{18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0.4 \text{ mol}, \text{生成二氧化碳的质量是}$$

$$22.0 \text{ g}, n(CO_2) = \frac{22.0 \text{ g}}{44 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0.5 \text{ mol}, \text{则 } 1 \text{ mol X 分子中}$$

含有 5 mol 碳原子和 8 mol 氢原子,结合 X 的相对分子质量是 100 知,X 中氧原子个数是 $\frac{100-5 \times 12-8}{16} = 2$,因此 X 的分子式是 $C_5H_8O_2$ 。(3)根据题意,X 分子中含有醛基,有 2 种处于不同化学环境的氢原子,且氢原子个数比是 3:1,说明 X 分子中含有 2 个甲基和 2 个 $-CHO$,根据分子式确定其不饱和度为 2,不含其他官能团,进一步确认 X 分子中含有 2 个醛基,



学案 51 烃 化石燃料的综合应用

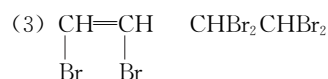
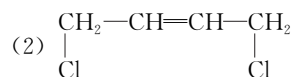
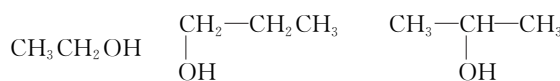
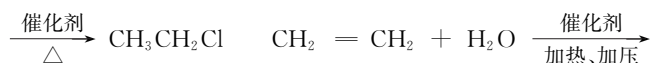
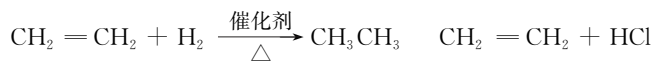
考点一

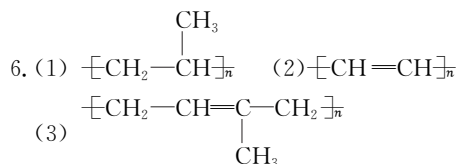
[必备知识·夯实]

2. 1~4 升高 低 增大 小 难

4. (1)原子或原子团 (2)光照 4 9 1 mol

5. 不饱和碳原子 (1) $CH_2=CH_2 + Br_2 \longrightarrow CH_2BrCH_2Br$





基础过关

1. (1)× (2)× (3)× (4)√ (5)× (6)×
 2. (1)5 (2)1 (3)4 $\text{CH}_2 = \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \underset{\text{CH}_2}{\text{C}} - \text{C}(\text{CH}_3)_3$ (4种结构) 中任1种即可

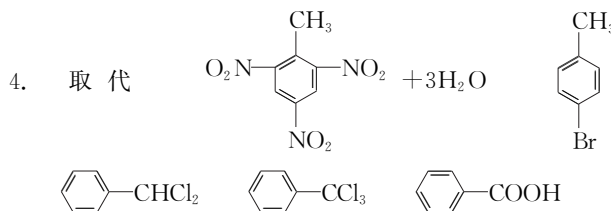
关键能力·提升

1. **B** [二者结构相似,在分子组成上相差2个 CH_2 原子团,因此二者互为同系物,A错误;二者都是由分子构成,结构相似,物质的相对分子质量越大,分子间作用力越大,物质的熔沸点就越高,由于甲的相对分子质量比乙大,所以甲比乙的沸点高,密度大,B正确;甲、乙分子中均含有2种H原子,因此其一氯代物均有2种,C错误;甲分子式是 C_6H_{14} ,乙分子式是 C_4H_{10} ,物质的分子中含有的C、H原子数越多,等物质的量的物质燃烧反应消耗 O_2 就越多。由于甲分子中含有C、H原子数多,所以甲燃烧消耗的 O_2 多,D错误。]
 2. **C** [A项,它的名称为2,4-二甲基-1-戊烯,错误;B项,该烯烃不对称,与 HCl 加成反应可能生成两种产物,错误;D项,该有机物与 H_2 的加成产物为 $\text{CH}_3 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{CH}_3$,其一氯代物有3种,错误。]
 3. **B** [根据题意可知该气态烃含有一个碳碳三键或两个碳碳双键且含有6个氢原子,分子式应为 C_4H_6 ,B正确。]
 4. **D** [A.加热一段时间后,发现忘了加碎瓷片,要立即停止加热,冷却至室温倒出液体,再补加碎瓷片,A正确;B.制备乙烯时应该使温度迅速上升到 170°C ,减少副产物的生成, 140°C 时会生成乙醚,B正确;C. NaOH 溶液的作用是除去产生的 SO_2 、 CO_2 等杂质,防止影响乙烯的检验,因为二氧化硫也会使酸性高锰酸钾溶液褪色,C正确;D.实验时溴的四氯化碳溶液会褪色但不分层,高锰酸钾溶液会褪色也会分层,D错误。]
 5. **A** [由制备和研究乙炔性质的实验装置图可知,b中发生反应: $\text{CaC}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{C}_2\text{H}_2 \uparrow$,c中硫酸铜溶液除去杂质 H_2S 和 PH_3 ,d中溴水与乙炔发生加成反应,e中乙炔与酸性高锰酸钾溶液发生氧化反应,最后点燃尾气。a中用饱和食盐水是为了控制反应速率,避免反应过快,不易控制,与制备乙炔的纯净度无关,A项错误;由分析可知,c中硫酸铜溶液的作用是除去杂质 H_2S 和 PH_3 ,防止影响后续实验,B项正确;由分析可知,d中发生加成反应,e中发生氧化反应,两者褪色原理不同,C项正确;乙炔燃烧产生明亮、伴有浓烟的火焰,D项正确。]

考点二

必备知识·夯实

1. 苯环
 2. (1)平面正六边形 sp^2 (2)无色 液态 有特殊气味 小 易溶 低 易
 3. (2) **实验探究** $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{Br}_2 \xrightarrow{\text{FeBr}_3} \text{C}_6\text{H}_5\text{Br} + \text{HBr} \uparrow$ $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{HNO}_3 \xrightarrow[\Delta]{\text{浓硫酸}} \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

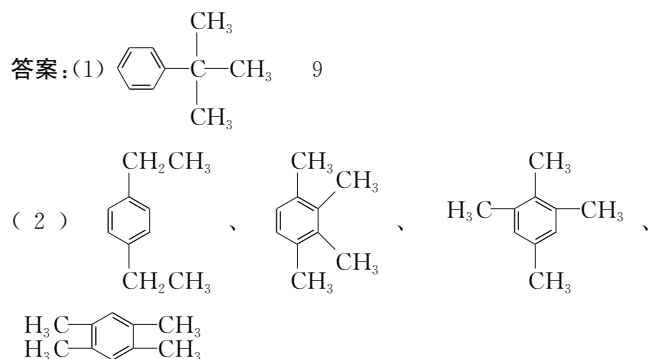


基础过关

1. (1)× (2)× (3)× (4)× (5)×
 2. (1) $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{CH}_2\text{CH}_3$ (2) $\text{C}_6\text{H}_4(\text{Br})(\text{CH}_2\text{CH}_3)$ 、 $\text{C}_6\text{H}_4(\text{Br})(\text{CH}_2\text{CH}_3)$
 (3) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CHCl}_2$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHClCH}_2\text{Cl}$

关键能力·提升

1. **C** [$\text{R}(\text{C}_7\text{H}_8)$ 属于芳香烃,则结构简式为 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$,苯环上有3种不同化学环境的氢原子,故其一氯代物有3种,A正确;甲苯与 Cl_2 在光照条件下发生 $-\text{CH}_3$ 上的取代反应,与 Cl_2 在 FeCl_3 催化下发生苯环上甲基的邻、对位上氢原子的取代反应,反应条件不同,所得产物不同,B、D正确;甲苯分子中有4种不同化学环境的氢原子,核磁共振氢谱有4组峰;Z是 $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{CH}_3$,分子中有5种不同的氢原子,故核磁共振氢谱有5组峰,C错误。]
 2. **解析**: (1)若苯的同系物乙能被酸性高锰酸钾溶液氧化为分子式为 $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4$ 的芳香酸(二元酸),说明苯环上有两个侧链,可能是两个乙基,也可能是一个甲基和一个丙基,而丙基又有两种结构($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 和 $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$),两个侧链在苯环上的位置又有邻、间、对3种,故乙可能的结构有 $3 \times 3 = 9$ 种。(2)分子式为 $\text{C}_{10}\text{H}_{14}$ 的苯的同系物苯环上的一溴代物只有一种,其苯环上可能只有2个相同的侧链且位于对位,或4个相同的侧链,且两两处于对称位置。



3. **B** [反应完全后,混合液分层,先用分液漏斗进行分液,再利用蒸馏烧瓶、直形冷凝管等进行蒸馏,B错误;为减少苯的挥发,并防止液体暴沸,混合溶液时,要向浓硝酸中加入浓硫酸,待冷却至室温后,将所得混合物加入苯中,D正确。]

考点三

[必备知识·夯实]

1. (1)C (2)隔绝空气 (3) $\text{C} + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \xrightarrow{\text{高温}} \text{CO} + \text{H}_2$
 2. (1)C、H

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

[关键能力·提升]

1. C

2. B [装置Ⅱ中逸出的气体通入酸性高锰酸钾溶液,烯烃将发生氧化反应,A项正确;石蜡油分解生成的气体中既有烯烃,又有烷烃,B项错误;根据元素守恒,可得 $\text{C}_{18}\text{H}_{38} \xrightarrow{\Delta} \text{C}_2\text{H}_6 + 8\text{C}_2\text{H}_4$,故十八烷完全分解为乙烷和最多乙烯时,乙烷与乙烯物质的量之比为1:8,C项正确;装置Ⅰ中硫酸铝是催化剂,D项正确。]

学案 52 卤代烃 醇与酚

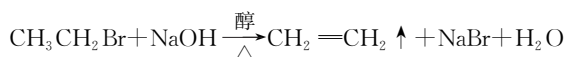
考点一

[必备知识·夯实]

2. (1)高 升高 不 可 小 大

3. (1)氢氧化钠的水溶液、加热 $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br} + \text{NaOH} \xrightarrow{\Delta} \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{NaBr}$

(2)强碱(如 NaOH 或 KOH)的醇溶液、加热



4. (1) $\text{CH}_3\text{CH}_3 + \text{Cl}_2 \xrightarrow{\text{光}} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl} + \text{HCl}$ $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{Br}_2 \xrightarrow{\text{FeBr}_3} \text{C}_6\text{H}_5\text{Br} + \text{HBr} \uparrow$ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{HBr} \xrightarrow[\text{浓硫酸}]{\Delta} \text{C}_2\text{H}_5\text{Br} + \text{H}_2\text{O}$ (2) $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{Br}_2 \rightarrow \text{CH}_3-\text{CHBr}-\text{CH}_2\text{Br}$

基础过关

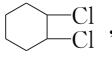
1. (1)× (2)√ (3)× (4)× (5)×

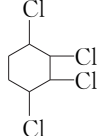
2. (1)NaOH 和乙醇 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br} + \text{NaOH} \xrightarrow[\Delta]{\text{乙醇}} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{NaBr} + \text{H}_2\text{O}$
 (2)除去乙醇,防止还原酸性 KMnO_4 溶液 验证生成的产物为烯烃 否 用溴水检验烯烃时,乙醇不干扰 (3)1-丁烯、2-丁烯

[关键能力·提升]

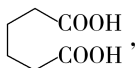
1. C [卤代烃中与卤素原子直接相连的碳原子的邻位碳原子上含氢原子,能发生消去反应;卤代烃在氢氧化钠溶液中水解能得到醇。①③⑤不能发生消去反应,能水解得到醇;②④⑥既能发生消去反应生成烯烃,又能发生水解反应生成醇。]
 2. C [先取少量1-溴丁烷,加入氢氧化钠溶液,然后加热进行水解,溶液冷却后,加入硝酸中和过量的氢氧化钠,再加入硝酸银观察是否有沉淀,故正确顺序为③⑤②⑥④①;故选C。]

3. 4 $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{Cl})-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $\text{CH}_3-\text{C}(\text{Cl})(\text{CH}_3)-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}(\text{Cl})-\text{CH}_3$ 、 $\text{CH}_3-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{Cl})-\text{CH}_2\text{Cl}$

4. D [A的结构简式为 ,发生消去反应生成B,B的结构简式为 ,B与 Cl_2 发生加成反应生成 ,发生消去反应生成C,C的结构简式为 ,最后

C与 Cl_2 发生加成反应生成 。据分析可知,A→B的

反应类型是消去反应,A正确;发生消去反应能生成两种产物,分别为 、,则同一反应条件下生成C的同时,可生成环己炔,B正确;与NaOH溶液发

生水解反应生成的酚羟基也能与NaOH溶液反应,而 与NaOH溶液发生水解反应生成的醇羟基不能与NaOH溶液反应,则消耗NaOH的物质的量之比为2:1,C正确;B被酸性高锰酸钾溶液氧化后的有机物为 ,含有1种官能团,D错误。]

考点二

[必备知识·夯实]

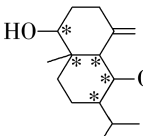
1. (1)饱和碳原子 $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}(n \geq 1)$ (2)脂肪 芳香
 2. 升高 高于 减小
 3. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 羟基 (1)① $2\text{RCH}_2\text{CH}_2\text{OH} + 2\text{Na} \rightarrow 2\text{RCH}_2\text{CH}_2\text{ONa} + \text{H}_2 \uparrow$ (2)①③ $2\text{RCH}_2\text{CH}_2\text{OH} + \text{O}_2 \xrightarrow[\Delta]{\text{Cu/Ag}} 2\text{RCH}_2\text{CHO} + 2\text{H}_2\text{O}$ (3)② $\text{RCH}_2\text{CH}_2\text{OH} + \text{HBr} \xrightarrow[\text{浓硫酸}]{\Delta} \text{RCH}_2\text{CH}_2\text{Br} + \text{H}_2\text{O}$ (4)② ⑤ $\text{RCH}_2\text{CH}_2\text{OH} \xrightarrow[\Delta]{\text{浓硫酸}} \text{RCH}=\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (5)① $\text{R}'\text{COOH} + \text{RCH}_2\text{CH}_2\text{OH} \xrightarrow[\Delta]{\text{浓硫酸}} \text{R}'\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{R} + \text{H}_2\text{O}$ (6)①② $2\text{RCH}_2\text{CH}_2\text{OH} \xrightarrow[\text{一定温度}]{\text{浓硫酸}} \text{RCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{R} + \text{H}_2\text{O}$

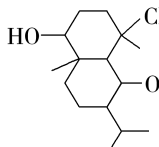
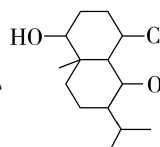
基础过关

1. (1)× (2)√ (3)√ (4)× (5)√ (6)√ (7)×
 2. (1)C (2)D (3)B (4)2

[关键能力·提升]

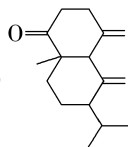
1. D [该物质的分子式应为 $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}_2$,A错误;该物质有5个手

性碳原子,用*标注为 ,B错误;若其与HCl发

生加成反应,产物为  或 。

不存在选项中的加成产物,C错误;M中含2个—OH,分子之间缩聚形成聚醚,D正确。]

真题变式 (1)羟基 (2)3 2 (3)

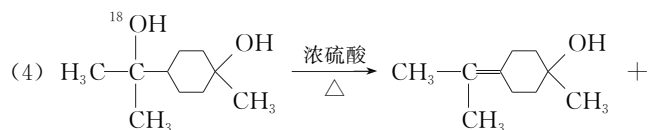


2. 解析: (1)由 α -松油醇结构简式,可确定其分子式为 $C_{10}H_{18}^{18}O$,

1 mol $C_{10}H_{18}^{18}O$ 完全燃烧时消耗 O_2 的物质的量为 $(10 + \frac{18}{4}$

$-\frac{1}{2})mol=14 mol$ 。(2)A 分子中羟基所连碳原子上没有氢原子,不能被酸性 $KMnO_4$ 溶液氧化,a 符合题意;A 分子中含有羟基,能与 HX 发生取代反应转化为卤代烃,b 不符合题意;A 分子中不含饱和键,不能发生加成反应,c 符合题意;A 分子中羟基上的氢原子比较活泼,能发生取代反应,d 不符合题意。

答案:(1)1:14 (2)ac (3)浓硫酸、加热



考点三

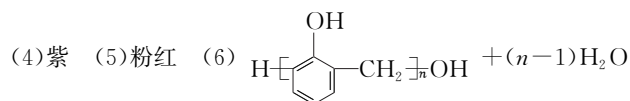
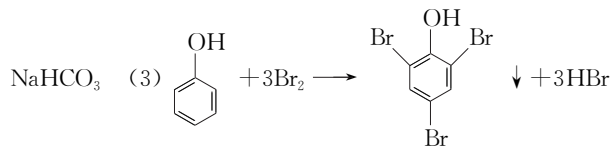
[必备知识·夯实]

1. (1)直接 苯酚(-OH) 羟基 (2) C_6H_5O -OH

13

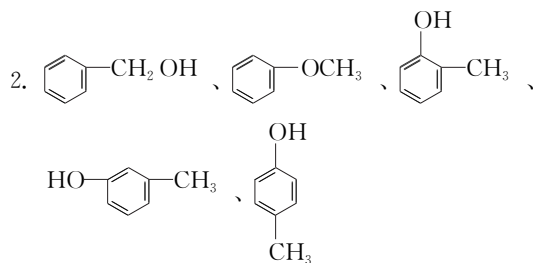
2. 有特殊气味 粉红色 腐蚀性 $65^\circ C$

3. (1) $C_6H_5OH + NaOH \rightarrow C_6H_5ONa + H_2O$ $C_6H_5ONa + CO_2 + H_2O \rightarrow C_6H_5OH + NaHCO_3$ (2) $C_6H_5ONa +$



基础过关

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



[关键能力·提升]

1. B [由阿魏酸的分子结构可知,其分子中存在醇羟基、酚羟基、酯基和碳碳双键共四种官能团。该有机物含有酚羟基,故可看作是酚类物质,酚羟基显酸性,且酸性强于 HCO_3^- ,故该有机物可与 Na_2CO_3 溶液反应,A 正确;由分子结构可知,与醇羟基相连的 C 原子与 3 个不同化学环境的 C 原子相连,且这 3 个 C 原子上均有 H 原子,因此,该有机物发生消去反应时,其

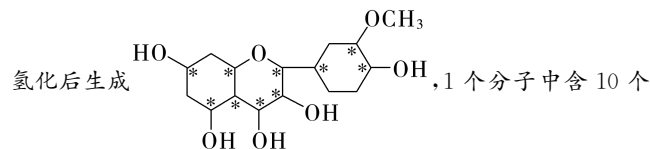
消去反应产物最多有 3 种,B 不正确;该有机物在酸性条件下的水解产物有 2 种,其中一种含有碳碳双键和 2 个醇羟基,其能通过加聚反应生成高聚物;另一种水解产物含有羧基和酚羟基,其能通过缩聚反应生成高聚物,C 正确;该有机物分子中含有酚羟基且其邻位 C 原子上有 H 原子,故其可与浓溴水发生取代反应;还含有碳碳双键,故其可与 Br_2 发生加成反应,因此,该有机物与 Br_2 反应时可发生取代和加成两种反应,D 正确。]

真题变式 (1) $C_{22}H_{30}O_4$ 8 (2)4 sp^2 、 sp^3 (3)3

2. A [B 项,苯酚与溴水反应,说明 $-OH$ 对苯环产生影响,不符合题意;C 项,苯酚与 H_2 反应,说明含有不饱和键,不符合题意;D 项,甲苯与硝酸发生三元取代,说明 $-CH_3$ 对苯环产生影响,不符合题意。]

3. B [苯酚可与氢氧化钠溶液反应生成可溶于水的苯酚钠,最后与苯混合后溶体分层,该操作能达到实验目的,A 正确;盐酸易挥发,若将盐酸与 $NaHCO_3$ 溶液混合产生的气体直接通入苯酚钠,可能挥发的 HCl 会与苯酚钠反应生成常温下难溶于水的苯酚,不能证明是 CO_2 与其发生的反应,达不到实验目的,应该先除去 CO_2 中可能挥发的 HCl 再进行实验操作,B 错误;酚可与溴水发生取代反应, γ -崖柏素有酚的通性,且 γ -崖柏素的环上有可以被取代的 H,故 γ -崖柏素可与溴水发生取代反应,C 正确;酚类物质不与 $NaHCO_3$ 溶液反应, γ -崖柏素分子中没有可与 $NaHCO_3$ 溶液反应的官能团,故其不可与 $NaHCO_3$ 溶液反应,D 正确。]

4. D [分子中含有酚羟基、羟基、碳碳双键,能和强氧化性物质反应,故该化合物具有抗氧化、抗衰老功能,A 正确;该化合物含有羟基、醚键、羰基 3 种含氧官能团,B 正确;该化合物完全



手性碳,C 正确;酚羟基可以和氢氧化钠反应,1 mol 该化合物最多可以消耗 3 mol $NaOH$,D 错误。]

学案 53 醛与酮 羧酸

考点一

[必备知识·夯实]

1. 羟基(或氢原子) 醛基 $-\overset{\overset{O}{||}}{C}-H$ (醛基) 羰基 两个羟基

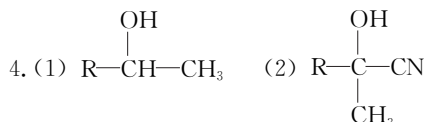


2. (1) $RCHO + H_2 \xrightarrow[\Delta]{\text{催化剂}} RCH_2OH$ $RCHO + HCN \xrightarrow{\text{催化剂}}$



$RCOONH_4 + 2Ag \downarrow + 3NH_3 + H_2O \rightarrow RCOONa + Cu_2O \downarrow + 3H_2O$

3. $HCHO$ 气体 液体



基础过关

- (1)× (2)√ (3)× (4)√ (5)√
- (1) 2 mol 1 mol (2) 4 mol 2 mol $\text{HCHO} + 4[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH} \xrightarrow{\Delta} 4\text{Ag}\downarrow + (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + 6\text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$
 $\text{HCHO} + 4\text{Cu}(\text{OH})_2 + 2\text{NaOH} \xrightarrow{\Delta} \text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{Cu}_2\text{O}\downarrow + 6\text{H}_2\text{O}$

关键能力·提升

- B** [A项,—CHO干扰 $\text{C}=\text{C}$ 的检验,应先用弱氧化剂把—CHO除去后,再加溴水检验 $\text{C}=\text{C}$,错误;C项,物质B分子中含有醛基,可以发生银镜反应,但不含酯基或卤素原子,不能发生水解反应,错误;D项,1 mol B分子中含有1 mol苯环、1 mol 碳碳双键、1 mol 醛基、1 mol 羰基,最多可与6 mol H_2 发生加成反应,错误。]

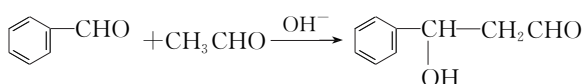
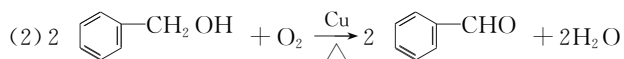
- B** [乙炔与水发生加成反应生成乙醇,然后异构化生成乙醛,A不符合题意;

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 与 H_2 发生加成反应生成 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$,不存在烯醇式与酮式的互变异构原理,B符合题意;

意; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 水解得到 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 不稳定,会发生题述异构化反应生成 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$,C不符合题意;酮式向烯醇式转化过程中可形成分子内氢键,D不符合题意。]

- 解析:** 通过反应条件和信息可知,A为 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$,B为 CH_3CHO ,C为苯甲醇($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$),D为苯甲醛($\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$),E为 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$,F为 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCHO}$ 。

答案:(1) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCHO}$ 羟基、醛基

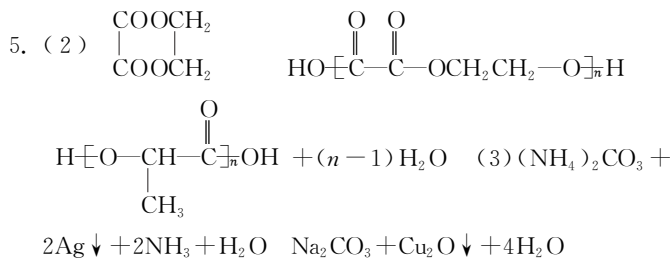


- (3)加成反应 取代(或水解)反应 氧化反应 加成反应 消去反应
- (4) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO} + 2[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH} \xrightarrow{\Delta} \text{C}_6\text{H}_5\text{COONH}_4 + 2\text{Ag}\downarrow + 3\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ 氧化还原反应

考点二

必备知识·夯实

- 烃基(或氢原子) $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2 (n \geq 1)$
- $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$ $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$ HCOOH $\text{HOOC}-\text{COOH}$
- (1)醛基、羧基 (2) COOH 草酸
- (1)减小 不溶于水 (2)升高 < 高 氢键



实验探究 (2)导气兼冷凝 作催化剂和吸水剂 防止倒吸 乙醇、乙酸挥发

基础过关

- (1)× (2)√ (3)× (4)× (5)× (6)× (7)×
- 解析:** 1 mol 羟基和 1 mol 羧基各消耗 1 mol Na,故共消耗 7 mol Na;1 mol 该有机化合物分子中含有 4 mol 酚羟基、1 mol 羧基、2 mol 酯基,故共可以与 7 mol NaOH 反应;只有羧基能与 NaHCO_3 反应,故消耗 1 mol NaHCO_3 ;1 mol 该有机化合物与溴水反应,共消耗 8 mol Br_2 ,其中 2 mol 苯环消耗 6 mol,2 mol 碳碳双键消耗 2 mol。
- 答案:(1)7 mol 7 mol (2)1 mol (3)8 mol

关键能力·提升

- D** [分子中存在—OH和—COOH,可以形成分子间氢键—O—H...O,A正确;分子中含有—OH,可以和乙酸发生酯化反应,分子中含有—COOH,可以和乙醇发生酯化反应,B正确;分子中含有—COOH,可以和 NaHCO_3 反应产生 CO_2 ,C正确;分子中只有碳碳双键能和 Br_2 的 CCl_4 溶液反应,分子中含 2 个碳碳双键,1 mol Z 与 Br_2 的 CCl_4 溶液反应消耗 2 mol Br_2 ,D错误。]

真题变式 (1)3 2 (2)5

- D** [由结构简式可知,M的分子式为 $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_5$,故A正确;有机物分子中含有碳碳双键,可使溴的四氯化碳溶液、酸性高锰酸钾溶液褪色,故B正确;有机物分子中含有碳碳双键,可以发生加成、加聚、氧化反应,分子中含有酯基,能发生水解反应,水解属于取代反应,故C正确;1 mol M与足量Na反应生成 1 mol 氢气,1 mol M与足量 NaHCO_3 溶液反应生成 1 mol 二氧化碳气体,产生气体的物质的量之比为 1:1,故D错误。]
- C** [该有机物为羟基羧酸,分子中含—OH和—COOH,在浓硫酸存在时加热可发生消去反应,和分子内酯化反应,A、B、D产物可以得到;C产物不可能得到。]

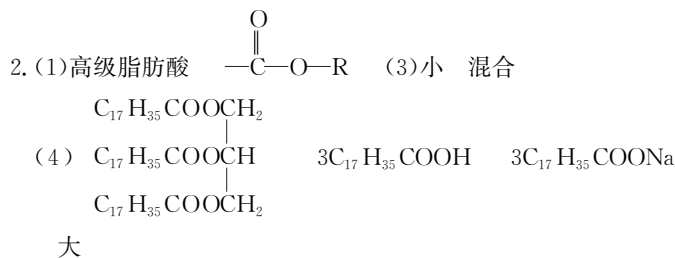
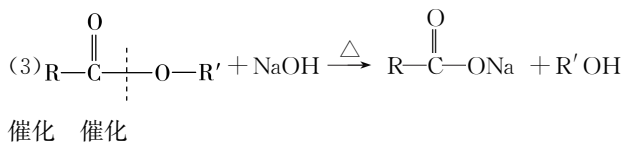
- C** [酯化反应是可逆反应,适当增加 CH_3COOH 的用量可增大苯甲酸的转化率,A正确;球形冷凝管和蛇形冷凝管均可以冷凝回流,所以仪器b可用仪器c代替,B正确;实验后混合液经饱和碳酸钠溶液吸收多余的 HCl 和剩余的苯甲酸,再用水洗涤后可获得粗品,用NaOH溶液会使产物水解造成产率下降,C错误;分水器中水层高度不变时表示不再产生水,即反应达到平衡,可停止加热,D正确。]

学案 54 羧酸衍生物——酯与酰胺

考点一

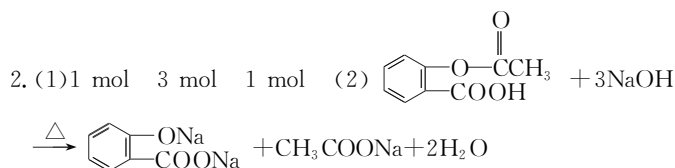
必备知识·夯实

- (1)—OH —OR' $\text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{R}$ (2)芳香 小



基础过关

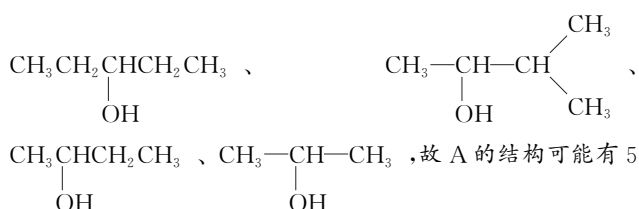
1. (1)✓ (2)✓ (3)× (4)× (5)× (6)✓ (7)×



关键能力·提升

1. C [反应①是羧酸和醇的酯化反应,是典型的取代反应,A正确;由题给反应②的合成路线可知,羧酸和烯烃在酸性条件下生成了酯,所以这个反应是合成酯的方法之一,B正确;产物分子中异丙基中间碳原子为 sp^3 杂化,因此产物分子中所有碳原子不共平面,C错误;根据酯的命名原则,从该酯的结构特征看,羧酸部分是乙酸,醇是异丙醇,所以其名称是乙酸异丙酯,D正确。]

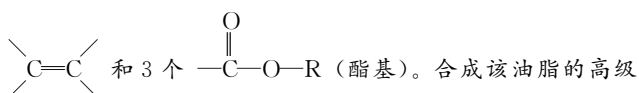
2. A [根据题意可知,E至少有3个碳原子,故C可能为甲酸、乙酸、丙酸,则D可能为 $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、



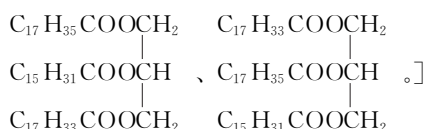
种,A正确。]

3. D [植物油分子中含有不饱和的碳碳双键,碳碳双键性质活泼,容易被酸性高锰酸钾溶液氧化而使酸性高锰酸钾溶液褪色,D错误。]

4. C [根据该油脂的分子结构可知一个油脂分子中含1个



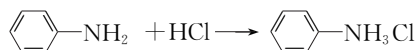
脂肪酸是混酸,和 H_2 加成时得不到硬脂酸甘油酯;一定条件下1 mol 该油脂只能与1 mol H_2 发生加成反应;酯基在 NaOH 溶液中水解,得到肥皂的主要成分——高级脂肪酸钠;与该物质互为同分异构体,完全水解后产物相同的油脂均为高级脂肪酸在甘油上的取代位置不同而形成的异构体,有两种:



考点二

必备知识·夯实

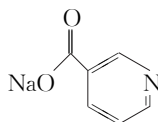
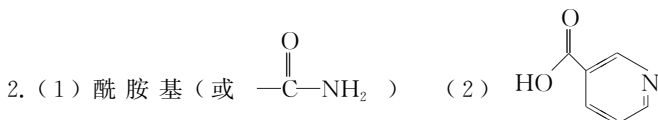
1. (1) 烃基 氨基 氢原子 取代的氨基 (2) 碱性



2. (1) 羟基 (2) 酰 酰胺 (3) $\text{RCOOH} + \text{NH}_4\text{Cl} \longrightarrow \text{RCOONa} + \text{NH}_3 \uparrow$

基础过关

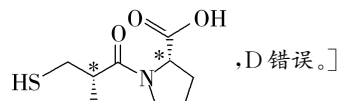
1. (1)× (2)✓ (3)✓ (4)✓ (5)× (6)✓



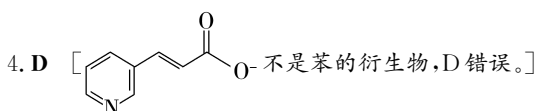
关键能力·提升

1. B [胺与羧酸反应生成酰胺基的反应和酯化反应均为分子间脱水,属于取代反应,A错误;B正确; C_4NH_{11} 的胺类同分异构体共8种,C错误;胺类物质中氮原子均为 sp^3 杂化,D错误。]

2. C [卡托普利的含氧官能团有羧基和酰胺基,A错误;酰胺基、羧基都能与 NaOH 反应,1 mol 该有机物最多能与2 mol NaOH 即80 g NaOH 反应,B错误;羧基能发生酯化反应,酰胺基能发生水解反应,均属于取代反应,巯基(—SH)类似醇羟基,能发生氧化反应,C正确;连有四个不同原子或基团的碳原子为手性碳原子,卡托普利分子中有2个手性碳原子,如图



3. A [分子中含有酯基、氨基、酰胺基、醚键、碳碳双键5种官能团,A错误。]

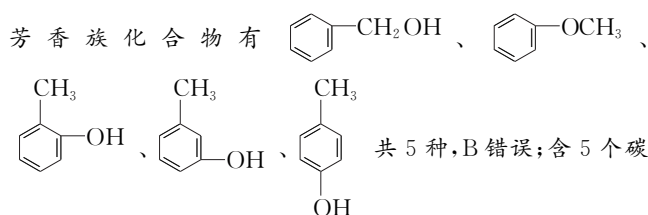


学案 55 有机物的同分异构体

考点一

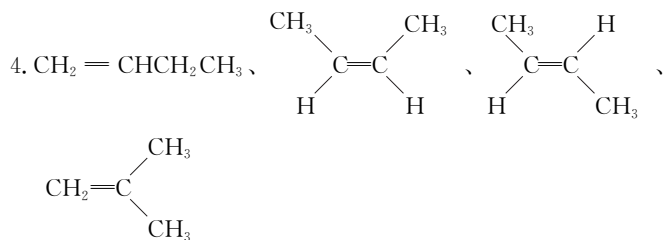
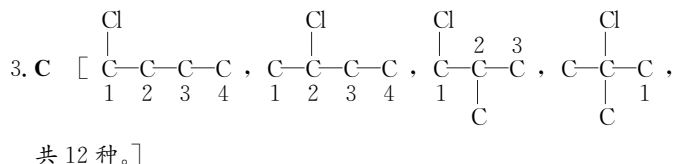
关键能力·提升

1. B [甲苯苯环上有3种处于不同化学环境的氢原子,丙基有2种,故甲苯苯环上的氢原子被含3个碳原子的烷基取代产物有 $2 \times 3 = 6$,A正确; $\text{C}_6\text{H}_5\text{—CH=CH}_2$ 的分子式为 C_7H_8 ,其



原子的饱和链烃为正戊烷,其一氯代物有3种,C正确;菲分子中有5种处于不同化学环境的氢原子,故一硝基取代物有5种,D正确。]

2. C $[C_4H_{10}O]$ 的醇有 4 种, $C_4H_6O_2$ 的羧酸有 3 种, 二者形成酯有 $3 \times 4 = 12$ 种。]



考点二

[必备知识·夯实]

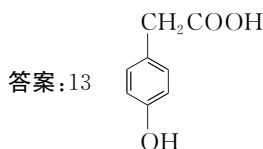
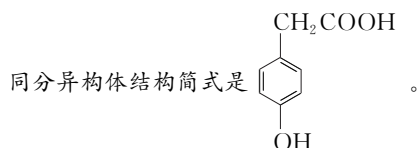
[示例] 解析: 第一步: 根据限定条件确定碎片基团或官能团:

① 加入 FeCl_3 溶液发生显色反应可确定含酚羟基。

② 与 NaHCO_3 溶液反应有气体放出可确定含 $-\text{COOH}$, 根据上述已确定的两种基团, 进而确定还含有 $-\text{CH}_3$ 。

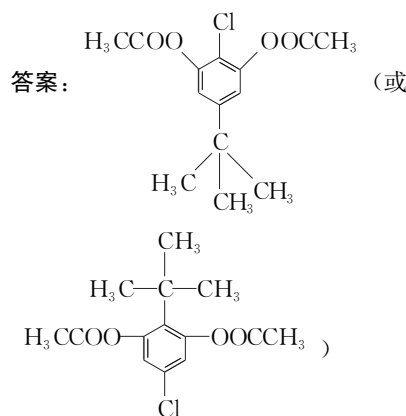
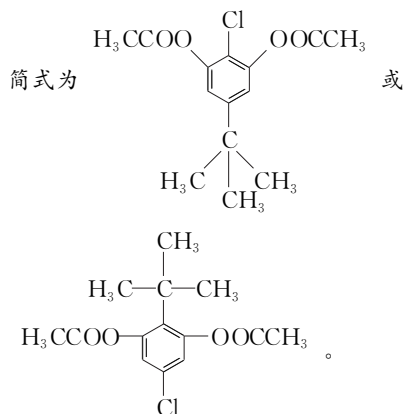
第二步: 将碎片基团或官能团组装确定同分异构体:

若苯环上有两条支链 $-\text{CH}_2\text{COOH}$ 和 $-\text{OH}$, 有邻、间、对 3 种结构; 若苯环上有三条支链 $-\text{OH}$ 、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{COOH}$, 有 10 种结构, 所以满足条件的 F 的同分异构体共有 13 种。其中, 核磁共振氢谱理论上 5 组峰, 且峰面积之比为 2:2:2:1:1 的



[关键能力·提升]

1. 解析: G 分子中含有 14 个 C、1 个 Cl、4 个 O, 不饱和度为 6, 其同分异构体(记作 G')在碱性条件下水解后酸化, 生成两种有机产物 X 和 Y, 且 $n(\text{X}):n(\text{Y})=2:1$, 说明 G' 分子中存在两个酯基; Y 分子中含有苯环且能与 FeCl_3 溶液发生显色反应, 说明 Y 分子中含有酚羟基, 则 X 分子中应含有羧基; 结合 X 的相对分子质量为 60 可知, X 为 CH_3COOH ; G' 中只有三种不同化学环境的 H 原子, 故 G' 结构对称, 结合剩余碳原子数知, 苯环上的另一个含碳取代基只能是 $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$, 因此 G' 的结构



2. 解析: 由 F 的结构简式可知, F 的不饱和度为 8, 分子式为 $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{NO}$, 其同分异构体满足条件: a. 含有 $-\text{NH}_2$, 且无 $\text{N}-\text{O}$ 键、含有 2 个苯环, 核磁共振氢谱为 6 组峰, 说明其是对称结构, 满足条件的有 $\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2$, 共 2 种。

答案: 2

3. 解析: D 为 $\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O}-\text{C}-\text{C}-\text{OC}_2\text{H}_5 \\ || \\ \text{O} \end{array}$, 其同分异构体与 D 的官

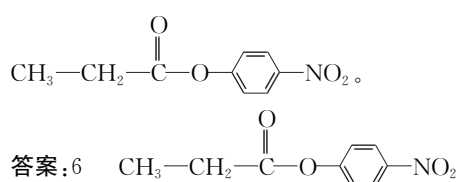
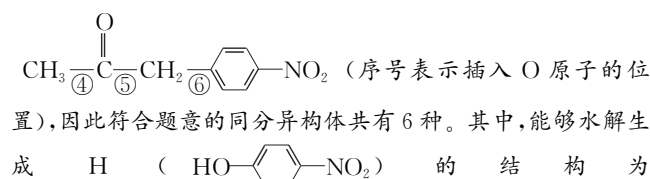
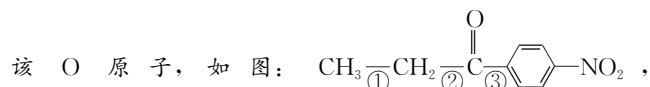
能团完全相同, 说明有两个酯基, 且水解后生成丙二酸, 说明主

体结构中含有 $\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ || \quad || \\ -\text{O}-\text{C}-\text{C}-\text{O}- \\ || \quad || \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array}$, 根据 D 的结构简式, 剩余的

C 的个数为 5, 剩余 H 的个数为 12, 因同分异构体中只含有酯基, 则不能将 H 单独连接在某一端的 O 上, 因此将 5 个碳原子拆分。当一侧连接 $-\text{CH}_3$ 时, 另一侧连接 $-\text{C}_4\text{H}_9$, 此时 $-\text{C}_4\text{H}_9$ 共有 4 种不同的结构; 当一侧连接 $-\text{C}_2\text{H}_5$ 时, 另一侧连接 $-\text{C}_3\text{H}_7$, 此时 $-\text{C}_3\text{H}_7$ 共有 2 种不同的结构, 故满足条件的同分异构体有 $4+2=6$ (种)。

答案: 6

4. 解析: I 的分子式为 $\text{C}_9\text{H}_9\text{NO}_4$, 其不饱和度为 6, 其同分异构体中苯环占 4 个不饱和度, $\text{C}=\text{O}$ 和硝基各占 1 个不饱和度, 因此满足条件的同分异构体中除了苯环、 $\text{C}=\text{O}$ 和硝基之外没有其他不饱和结构。由题给信息, 结构中存在 “ $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}_2$ ”, 根据核磁共振氢谱中峰面积之比为 3:2:2:2 可知, 结构中不存在羟基、存在甲基, 结构高度对称, 硝基苯基和 $\text{C}=\text{O}$ 共用 3 个 O 原子, 还剩余 1 个 O 原子, 因此剩余的 O 原子只能插入两个相邻的 C 原子之间。不考虑该 O 原子, 碳骨架的异构有 2 种, 且每种都有 3 个位置可以插入

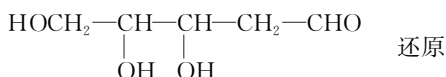
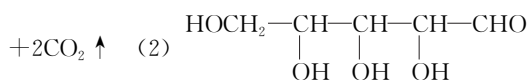
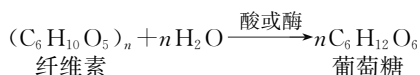
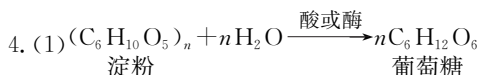


学案 56 生物大分子 合成高分子

考点一

[必备知识·夯实]

1. (2)C、H、O (3)2~10

2. (1)同分异构体 氧化反应 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 己六醇 $2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 3. $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ 葡萄糖和果糖 葡萄糖

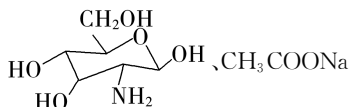
实验探究 不正确 加入 NaOH 水溶液呈碱性后,加入碘水, I_2 与 NaOH 溶液发生反应,没有 I_2 存在,不能证明淀粉完全水解
 不正确 未用碱中和作催化剂的酸,银镜反应须在碱性条件下才能发生 正确 水解液中加入碘水无现象,说明无淀粉存在,淀粉完全水解。有银镜产生,说明淀粉水解生成葡萄糖

[关键能力·提升]

1. **B** [淀粉与纤维素的分子通式均为 $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$,但 n 值不同,故二者不互为同分异构体,B 错误。]

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

真题变式

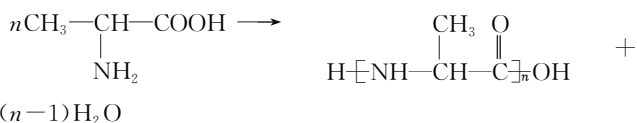
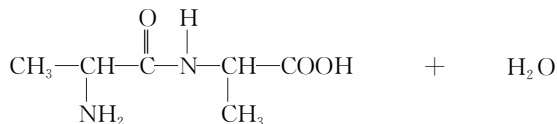
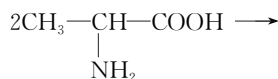
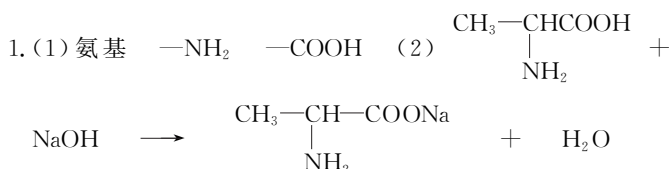


3. **D** [步骤 1 中 $2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸的作用是作催化剂,加快淀粉水解的速率,A 正确;pH 试纸可用来检测溶液酸碱性,B 正确;步骤 3 中产生砖红色沉淀,说明 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 被还原,淀粉水解产物作还原剂,具有还原性,C 正确;氢氧化钠可与碘单质反应, I_2 被消耗,无法说明淀粉是否完全水解,若要验证淀粉是否完全水解,应取步骤 1 的溶液少许,滴入碘水,D 错误。]

4. **D** [某糖是否属于还原糖,可通过银镜反应加以证明。银镜反应应该采取水浴加热,同时考虑到银镜反应应该在碱性条件下进行,故蔗糖水解后应先加碱中和作催化剂的酸,然后才能进行银镜反应,综上所述,D 项正确。]

考点二

[必备知识·夯实]



2. (1)氨基酸 肽键 (2)氨基酸 $-\text{NH}_2$ $-\text{COOH}$ 可逆不可逆 黄 烧焦羽毛

3. (1)催化剂 蛋白质 (2)接近体温 7 专一性

基础过关

1. (1)× (2)× (3)× (4)× (5)√ (6)√

2. (1)牛奶、蛋清中含蛋白质,遇铅、汞等重金属盐变性,减少了铅、汞对人体蛋白质的破坏 (2)紫外线可以使细菌的蛋白质变性 (3)灼烧

4. (1)磷酸 戊糖 碱基 环状 腺嘌呤 鸟嘌呤 胞嘧啶 胸腺嘧啶 (2)碱基 氢键 鸟嘌呤 核苷酸 单链 32% 18% 18%

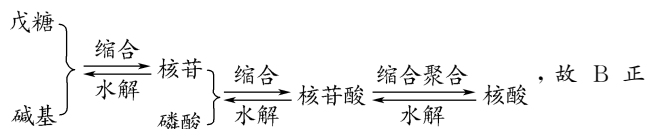
[关键能力·提升]

1. **C** [谷氨酸分子间可形成两种二肽,A 错误;谷氨酸分子中有 1 个手性碳原子,B 错误;X 的数目为 8 种(不含立体异构),D 错误。]

2. **B** [鸡蛋清溶液中加入硝酸显黄色,且蛋白质变性,加水不可溶解,B 错误。]

3. **A** [由 I 和 II 的结构可知,I 中的碳碳双键发生加成反应生成 II,A 错误;I 和 II 中均含有羟基,均可发生酯化反应,B 正确;I 和 II 中均含有酰胺基,均可发生水解反应,C 正确;根据题中反应的反应机理可知,2 个乙烯分子在 UV 下能生成环丁烷,D 正确。]

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



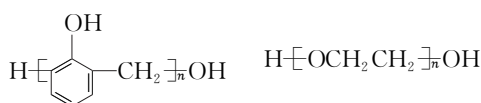
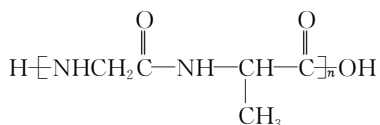
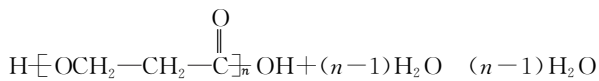
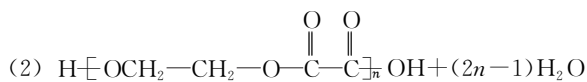
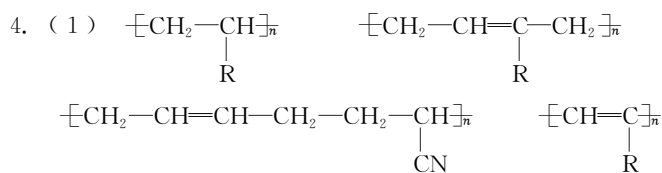
确;核苷酸中的磷酸基团能与碱反应,碱基能与酸反应,因此核苷酸在一定条件下,既可以与酸反应,又可以与碱反应,故 C 正确;核酸分子中碱基通过氢键实现互补配对,DNA 中腺嘌呤(A)与胸腺嘧啶(T)配对,鸟嘌呤(G)与胞嘧啶(C)配对,RNA 中尿嘧啶(U)替代了胸腺嘧啶(T),结合成碱基对,遵循碱基互补配对原则,故 D 正确。]

考点三

[必备知识·夯实]

2. (3)单体 链节 聚合度

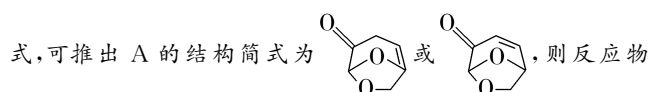
3. (2) 热塑性 热固性



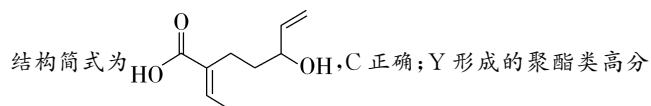
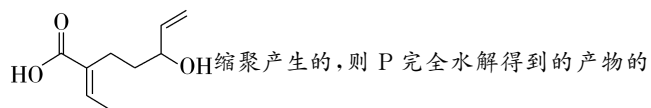
[关键能力·提升]

1. B [ABS高韧性工程塑料的韧性强,可用于制造汽车零配件,A正确;聚氯乙烯微孔薄膜中会加入增塑剂来提高产品性能,部分增塑剂有毒,故不能用于制造饮用水分离膜,B错误;聚苯乙烯具有隔热的作用,可有效阻止热量传递,故可用于制造建筑工程保温材料,C正确;热固性酚醛树脂具有耐热、阻燃、电绝缘性能好的特点,故可用于制造集成电路的底板,D正确。]

2. A [A与B发生加成反应,结合A的分子式以及P的结构简式,可推出A的结构简式为



3. A [根据X的结构简式可知,X物质名称是1,3-丁二烯,A错误;P分子中含有碳碳双键,可以和溴水中的溴单质发生加成反应,可以使溴水褪色,B正确;根据P的结构可知,P是由



子主链上含有大量酯基,易水解,而Y通过碳碳双键加聚得到的高分子主链主要为长碳链,与聚酯类高分子相比难以降解,D正确。]

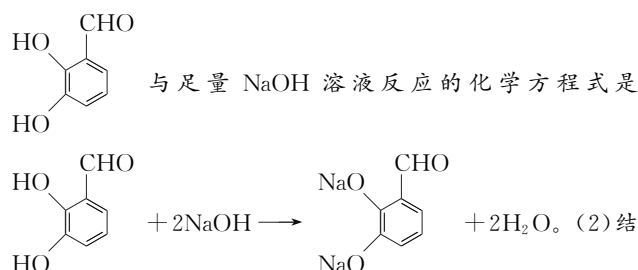
学案 57 有机合成中的推断

考点一

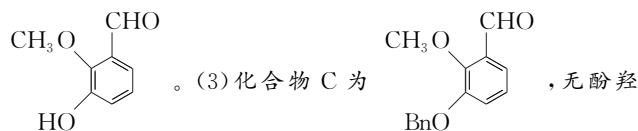
[关键能力·提升]

1. 解析:(1)由化合物A的结构简式可知其含氧官能团是醛基

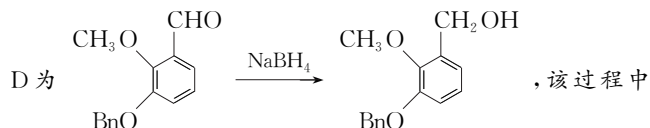
和(酚)羟基。酚羟基具有酸性,能与NaOH发生中和反应,故



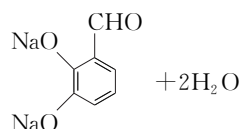
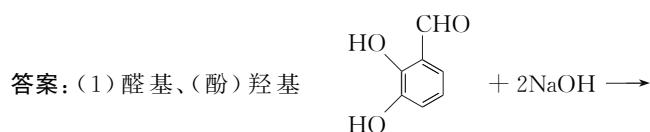
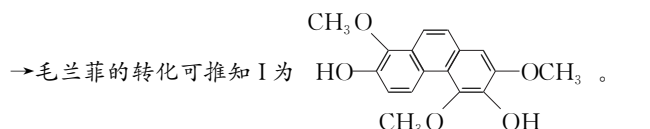
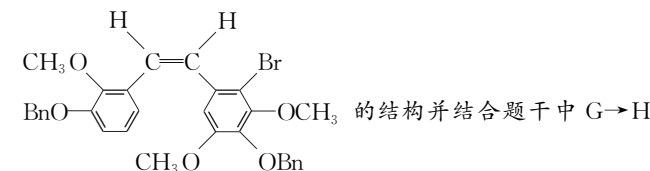
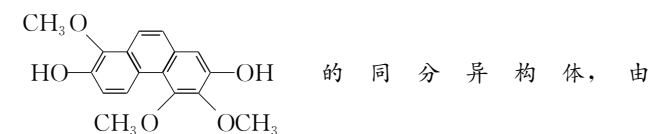
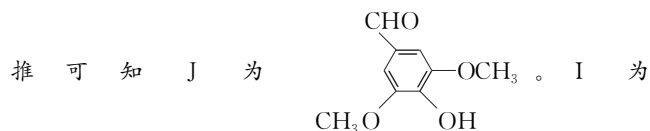
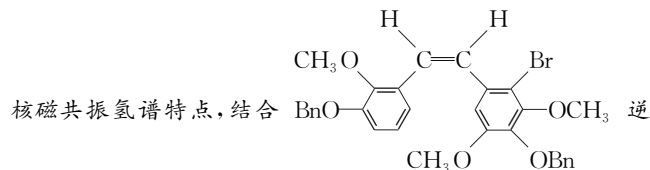
合B的分子式以及A、C的结构简式可推知B为

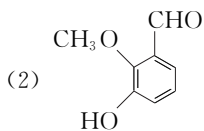


基,不能与FeCl₃溶液作用显色,①错误;C分子中含醛基,能与新制氢氧化铜反应生成氧化亚铜砖红色沉淀,②正确;C分子中含醛基,D分子中含羟基,二者不互为同系物,③错误;C分子中含醛基,能与HCN发生加成反应,④正确。(4)C→



涉及醛基与BH₄⁻的亲核加成反应以及还原反应,故涉及的反应类型有加成反应和还原反应。(5)CH₃OLi是甲醇与Li反应的产物,其名称是甲醇锂(或甲氧基锂)。(6)结合题干合成路线中的物质变化及反应条件,由多取代苯甲醛J的分子式及

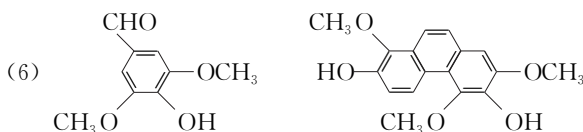




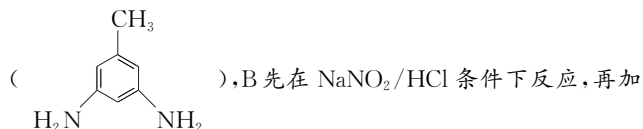
(3) ②④

(4) 加成反应 还原反应

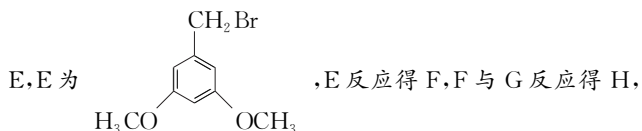
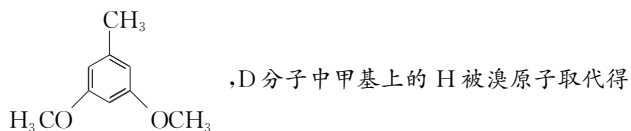
(5) 甲醇锂(或甲氧基锂)



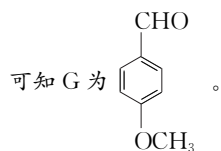
2. 解析: A 在 Fe/H^+ 的条件下, 硝基被还原得到 B



水、加热得到 C, C 与 $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{SO}_2$ 在碱性条件下反应得到 D, 结合 D 的分子式和 E 的分子式可知, D 生成 E 是发生了溴的取代反应, 参考 F 的结构简式和 D 的分子式可知, D 的结构为

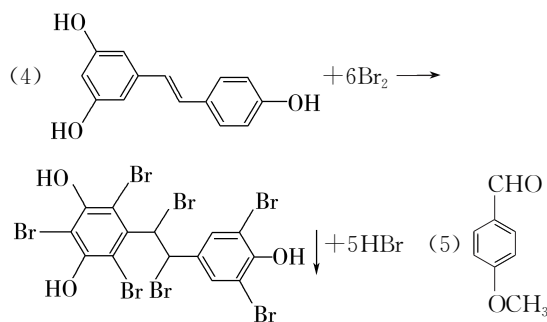


根据 G 的分子式和 H 的结构, 又已知 G 可以发生银镜反应,



答案: (1) 碳碳双键、醚键 (2) 还原反应 取代反应

(3) 5-甲基-1,3-苯二酚

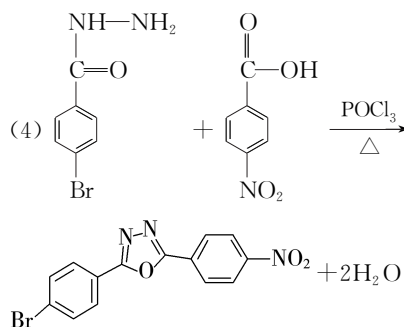
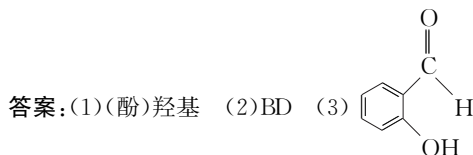
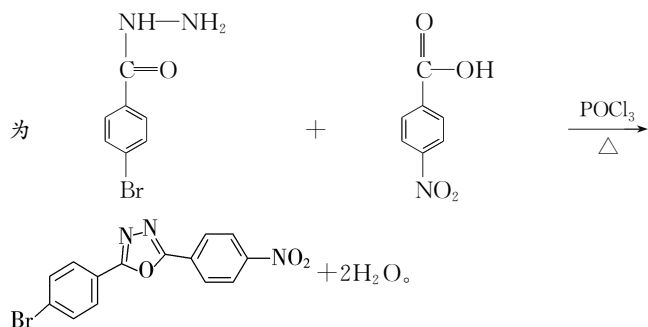
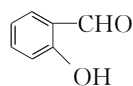


考点二

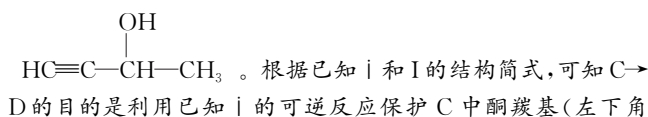
[关键能力·提升]

1. 解析: (1) 结合题给化合物 I 的结构可知, 其体现酸性的官能团的名称为(酚)羟基。(2) 化合物 A 分子中的—Br 为吸电子基团, 会增大羧基中 O—H 键的极性, 使—COOH 更易电离出 H^+ , 故化合物 A 的酸性比苯甲酸强, A 错误; 化合物 B 分子中含有酯基, 在酸性、碱性条件下均可发生水解反应, 故化合物 B 既可与酸反应又可与碱反应, B 正确; E→F 过程中, 化合物 E 分子中的硝基被还原为氨基, 故发生的是还原反应, C 错误; 化合物 H 分子中 N 的电负性较强, 可与附近羟基上的 H 形成分

子内氢键, D 正确。(3) 由上述分析可知, G 的结构简式为

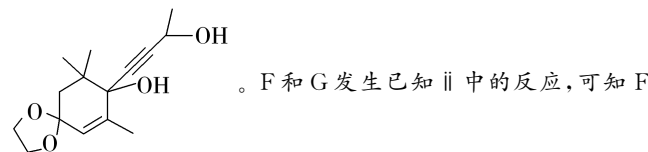


2. 解析: C_2H_2 为乙炔($\text{CH}\equiv\text{CH}$), B 分子中含有碳碳三键, 根据 A 和 B 的分子式可知, A→B 的反应为加成反应, 可知在醛中的碳氧双键处发生加成, 则 A 为乙醛, B 的结构简式为

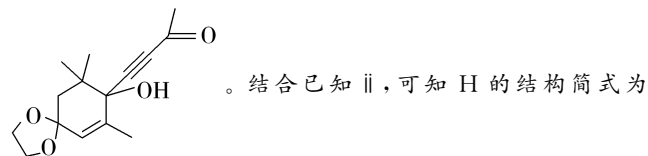


根据已知 i 和 I 的结构简式, 可知 C→D 的目的是利用已知 i 的可逆反应保护 C 中酮羰基(左下角的), 则 D 的结构简式为

根据 B、D、E 的分子式, 可知 B 和 D 发生了加成反应, 结合 I 的结构, 可知 D 中的碳氧双键处发生了变化, 则 E 的结构简式为



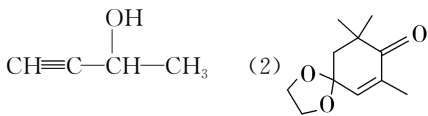
F 和 G 发生已知 ii 中的反应, 可知 F 中含有碳氧双键, 再结合 I 的结构, 可知 E 中的羟基(最上面的那个羟基)被氧化成了酮羰基, F 的结构简式为



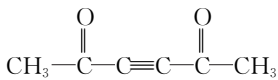
结合已知 ii, 可知 H 的结构简式为

通过 H 和 I 的结构对比, 可知 H 中的碳碳三键变成了碳碳双键。

答案: (1) $\text{CH}\equiv\text{CH}+\text{CH}_3\text{CHO}\xrightarrow{\text{一定条件}}$



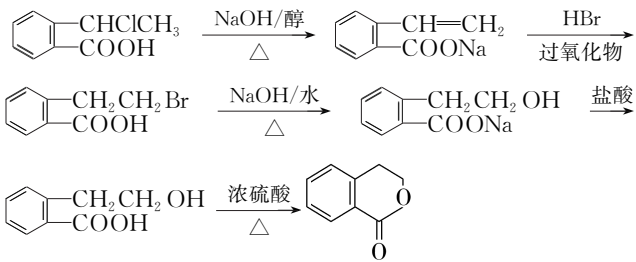
(3) 羟基 酮羰基 (4) CrO_3 、吡啶



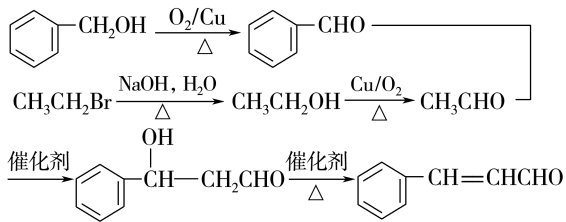
学案 58 有机合成路线的设计

〔必备知识·夯实〕

基础过关

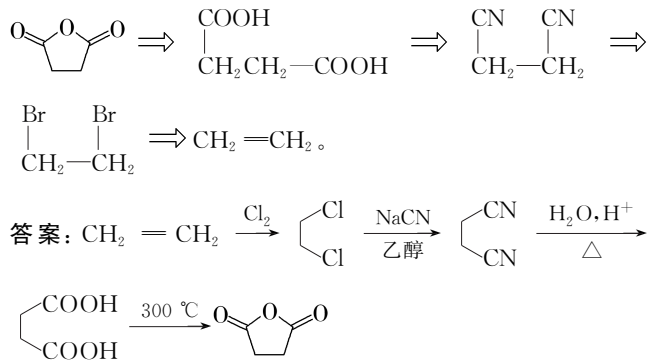


基础过关

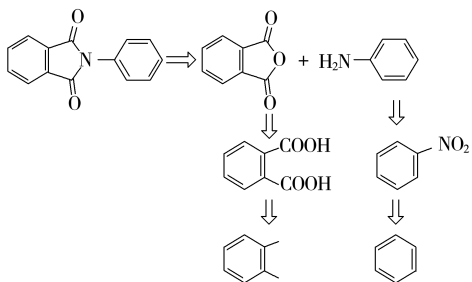


〔关键能力·提升〕

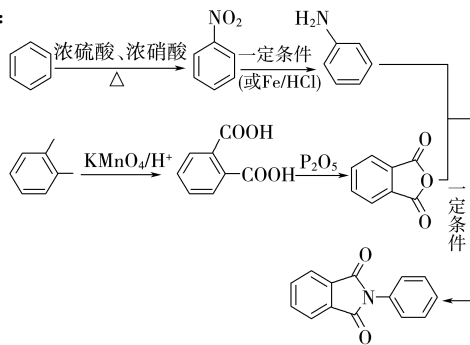
1. 解析: 根据已知信息, 利用逆合成分析法确定合成路线。



2. 解析:逆合成分析法:



答案：



3. 解析: (1) B 为 $\text{O}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$, 含氧官能团名称为酮羰基。

$\text{BC}(\text{O}=\text{C}_6\text{H}_4=\text{O}) \rightarrow \text{C}(\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH})$ 为有机物加氢的反应,属于还原反应。(2)根据化合物中各元素化合价代数和为 0 可知, $\text{A}(\text{C}_6\text{H}_7\text{N}) \rightarrow \text{B}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)$ 过程中,碳元素的化合价由 $-\frac{2}{3}$ 价升高为 0 价, 1 mol $\text{A}(\text{C}_6\text{H}_7\text{N})$ 共失 4 mol e^- , 1 mol

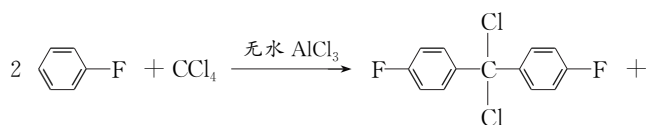
$\text{MnO}_2 \rightarrow 1 \text{ mol MnSO}_4$, 锰元素的化合价由 +4 价降低为 +2

价,得 2 mol e^- ,根据得失电子守恒, c1ccccc1N、 MnO_2 的化学计量数之比为 $1:2$,结合元素守恒,可得配平化学方程式

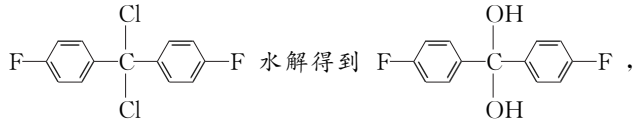
$$\text{为 } 2 \text{ } \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 + 4\text{MnO}_2 + 5\text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow 2\text{O}=\text{C}_6\text{H}_4=\text{O} + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 4\text{MnSO}_4 + 4\text{H}_2\text{O} \quad (3) \text{ C 为}$$

HO——OH, 不饱和度为 4, 脂肪烃衍生物 G(不含苯环)是 C 的同分异构体, 分子中含有羟甲基(—CH₂OH, 有两种处于不同化学环境的氢原子), 核磁共振氢谱有两组峰, 即有两种处于不同化学环境的氢原子, 故其结构简式为

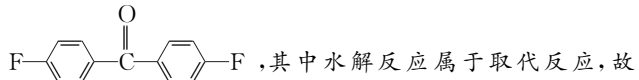
HOCH₂—C≡C—C≡C—CH₂OH。(4) A() 含有氨基,能与乙酸反应生成酰胺,故 a 正确;B 只存在  1 种位置异构体,故 b 错误;D→E 的反应为



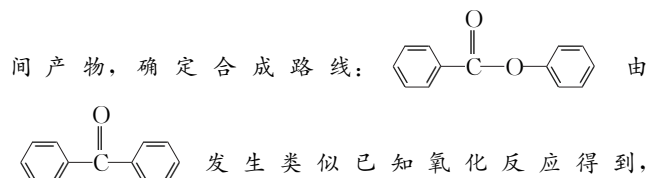
2HCl , CCl_4 是反应试剂, 故 c 正确; $\text{E} \rightarrow \text{F}$ 的反应过程中首先

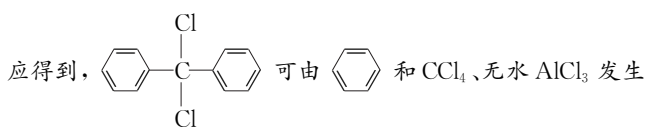
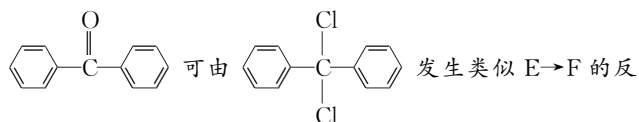


然 后  脱 水 得 到

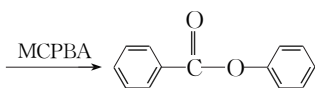
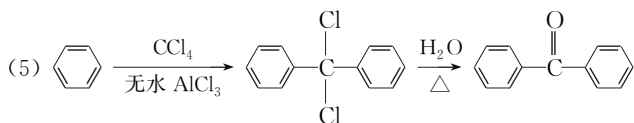
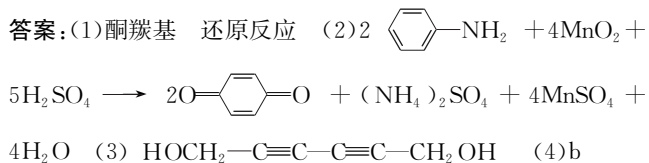


d 正确。(5)运用逆合成分析法,结合题干中反应类型,倒推中

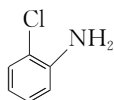




类似 D→E 的反应得到。

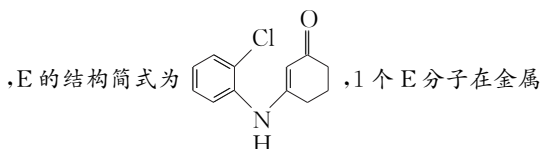
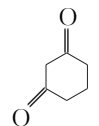


4. 解析:A 发生硝化反应生成 B,B 中磺酸基酸化后生成 C,C 在 $\text{Fe}/\text{HCl}(\text{浓})$ 作用下发生还原反应生成 D,D 的结构简式为



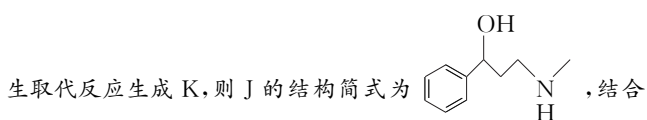
;D 和 $\text{X}(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2)$ 发生已知信息的反应生成 E,

结合 X 的分子式可知,其不饱和度为 3,故 X 的结构简式为

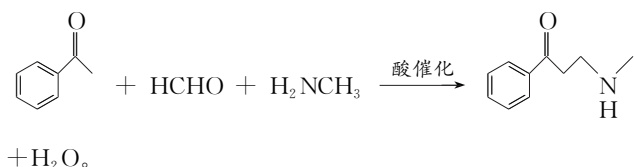
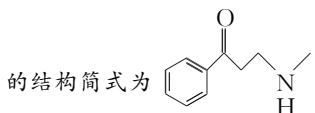


催化作用下脱去 1 个 HCl 分子得到 F 分子,F 发生取代反应生成 G,G 经过多步合成 H。

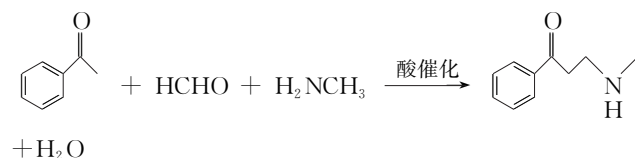
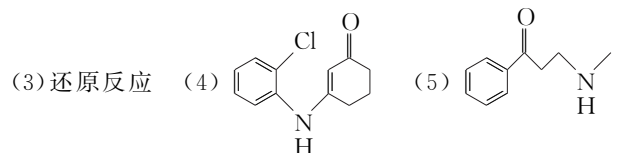
(5)采用逆合成分析法可知,最后一步 J 和 $\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CF}_3$ 发



反应②的条件可知,I 发生还原反应得到 J,Y 含有羰基,按照 $\text{F}\rightarrow\text{G}$ 的方法合成 I,则反应②是羰基被还原为羟基的反应,故 I



答案:(1)对氯苯磺酸(或 4-氯苯磺酸) (2) 碳氯键(或氯原子) 硝基



第七部分 化学综合实验

第十一章 化学综合实验

学案 59 实验装置和方案的设计与评价

考点一

[必备知识·夯实]

基础过关

- (1)√ (2)√ (3)√ (4)√ (5)× (6)√ (7)×
(8)× (9)× (10)× (11)√ (12)√ (13)×

[关键能力·提升]

- C** [隔热层可防止热量散失,温度计测定反应前后的温度,玻璃搅拌器可使反应物完全反应,图中中和反应的反应热测定装置合理,A 不符合题意;乙酸乙酯与饱和食盐水不互溶,饱和食盐水在下,乙酸乙酯在上,可通过分液进行分离,B 不符合题意;在铁片上镀锌,待镀金属作阴极,镀层金属作阳极,图中两个电极放反,不能达到实验目的,C 符合题意;转移热蒸发皿至陶土网,需要用坩埚钳夹取蒸发皿,操作合理,D 不符合题意。]
- B** [制取银氨溶液,向 AgNO_3 溶液中滴加氨水,至开始生成的沉淀恰好溶解,得到银氨溶液,而不是向氨水中滴加 AgNO_3 溶液,A 错误; NaOH 为碱性溶液,可使用聚四氟乙烯活塞的滴定管滴定未知浓度的盐酸,B 正确; SO_2 具有还原性,可以被酸性 KMnO_4 溶液氧化而使溶液褪色,证明了 SO_2 具有还原性,不能证明 SO_2 具有漂白性,C 错误;装置中的 NH_3 能与水直接接触,无法防倒吸,D 错误。]
- C** [CO_2 密度大于空气,应采用向上排空气法收集,A 错误;苯与溴在溴化铁的催化作用下反应,反应较剧烈,反应放热,且溴易挥发,挥发出来的溴单质能与水反应生成氢溴酸,所以验证反应生成的 HBr ,应先将气体通过四氯化碳,将挥发的溴单质除去,B 错误; MgCl_2 能水解,在加热时通入干燥的 HCl ,能避免 MgCl_2 的水解,C 正确;电解时,阳极发生氧化反应,阴极发生还原反应,所以丁装置铁为阳极,失去电子,生成二价铁离子,铜为阴极,溶液中的铜离子得到电子,得到铜,D 错误。]
- C** [Fe 与 Cu 形成原电池,电流表指针偏转方向由电流流入的方向决定,而电子定向移动的方向与电流方向相反,电子由 Fe 电极通过导线流入 Cu 电极,说明 Fe 比 Cu 活泼,同理得 Zn 比 Fe 活泼,则金属活动性顺序: $\text{Zn}>\text{Fe}>\text{Cu}$,A 不符合题意; FeCl_3 溶液滴入淀粉 KI 溶液,溶液颜色变蓝说明氧化性: $\text{I}_2<\text{Fe}^{3+}$,新制氯水滴入含 KSCN 的 FeCl_2 溶液中,溶液变红,说明氧化性: $\text{Cl}_2>\text{Fe}^{3+}$,则氧化性顺序: $\text{Cl}_2>\text{Fe}^{3+}>\text{I}_2$,B 不符合题意;向苯中滴入酸性高锰酸钾溶液,溶液颜色为紫色,说明苯和

酸性高锰酸钾不反应,向甲苯中滴入酸性高锰酸钾溶液,溶液紫色褪去说明甲苯与酸性高锰酸钾反应,故得出结论:苯环使甲基活化,C符合题意;等体积不同浓度的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液中加入等体积等浓度的 H_2SO_4 溶液中,浓度大的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 出现浑浊所用时间较短,能得出结论:增大反应物浓度,该反应速率加快,D不符合题意。]

考点二

[必备知识·夯实]

基础过关

- (1)× NaOH 中含有 Na^+ , 取其水溶液进行焰色试验时, 其火焰也是黄色的。检验钾元素要透过蓝色钴玻璃进行观察, 透过蓝色钴玻璃观察到火焰呈紫色, 说明含有钾元素, 否则不含有
- (2)× NH_3 极易溶于水, 在溶液中加入 NaOH 稀溶液, 生成的氨水浓度小, 不加热时 NH_3 不会逸出
- (3)× 淀粉碘化钾试纸检验的是具有强氧化性的气体, 气体 Y 可能是 Cl_2 , 也可能是 O_3 、 NO_2 等气体
- (4)× O_3 、 Cl_2 也能使品红溶液褪色
- (5)× 若溶液 Y 中含有 SO_3^{2-} , 滴加硝酸溶液时能被氧化成 SO_4^{2-} , 加入 BaCl_2 溶液也会有白色沉淀产生
- (6)× 只要是挥发性的浓酸遇蘸有浓氨水的玻璃棒都能产生白烟, 浓盐酸、浓硝酸都符合
- (7)✓ Fe^{2+} 的检验方法正确
- (8)× H_2SO_3 是中强酸, 在水溶液中会电离出 H^+ , 酸性条件下 NO_3^- 能将 SO_3^{2-} 氧化成 SO_4^{2-} , 故该白色沉淀是 BaSO_4
- (9)× 酸性条件下, NO_3^- 具有强氧化性, 能将 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} , 滴加 KSCN 溶液, 溶液变红, 不能说明 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ 晶体已氧化变质
- (1)× 醋酸具有挥发性, 挥发的 CH_3COOH 也能使苯酚钠溶液变浑浊, 无法比较碳酸与苯酚的酸性强弱
- (2)× 盐酸具有挥发性, 挥发的 HCl 也能使 Na_2SiO_3 溶液变浑浊, 无法比较碳酸与硅酸的酸性强弱
- (3)✓ 发生反应: $\text{HCO}_3^- + [\text{Al}(\text{OH})_4]^- \rightleftharpoons \text{Al}(\text{OH})_3 \downarrow + \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$
- (4)✓ 根据“越弱越水解”可知, Na_2CO_3 溶液的碱性强, 则 CO_3^{2-} 结合 H^+ 的能力强
- (5)× 根据“越弱越水解”可知, CH_3COONa 溶液的碱性强, 则 CH_3COOH 的酸性较弱
- (6)× 溶液 pH 越小, 酸性越强, 电离出 H^+ 的能力越强, 故 HCOOH 电离出 H^+ 的能力较强
- (7)× 盐酸不是氯元素的最高价含氧酸, 盐酸的酸性强于 H_2SiO_3 , 并不能说明非金属性: $\text{Cl} > \text{Si}$
- (1)× 新制 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 会直接与 H_2SO_4 反应, 得不到砖红色沉淀, 应先向水解后的溶液中加入氢氧化钠溶液中和硫酸, 再加入新制 $\text{Cu}(\text{OH})_2$
- (2)× NaOH 与 AgNO_3 反应生成的 AgOH 极不稳定, 易分解生成黑色的 Ag_2O , 干扰溴离子的检验, 应该先加稀硝酸中和 NaOH , 再加入 AgNO_3 溶液
- (3)× 醛基也能使酸性高锰酸钾溶液褪色
- (4)× 苯酚与少量浓溴水反应生成的少量 2,4,6-三溴苯酚可溶于过量的苯酚中, 观察不到白色沉淀
- (5)× 氯化钠不能使蛋白质变性, 只能使蛋白质发生盐析

- (1)✓ HS^- 水解生成 H_2S 和 OH^- , 电离生成 S^{2-} 和 H^+ , 溶液呈碱性, 说明 HS^- 的水解程度大于电离程度
- (2)✓ 使淀粉溶液显蓝色的是 I_2 , 与 AgNO_3 反应生成黄色沉淀的是 I^- , 则 KI_3 溶液中含有 I_2 和 I^- , 故可推知 KI_3 溶液中存在平衡: $\text{I}_3^- \rightleftharpoons \text{I}_2 + \text{I}^-$
- (3)× 滴有甲基橙的 AgNO_3 溶液显红色, 是因为 Ag^+ 水解使溶液呈酸性, 加入 Cl^- 可沉淀 Ag^+ , Ag^+ 的水解平衡逆向移动, $c(\text{H}^+)$ 减小
- (4)× 发生反应: $\text{Ag}_2\text{CO}_3(\text{s}) + \text{S}^{2-}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Ag}_2\text{S}(\text{s}) + \text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$, 说明 Ag_2S 的溶度积更小
- (5)✓ Mg^{2+} 、 Cu^{2+} 的浓度相同, 沉淀类型相同, K_{sp} 小的先沉淀

[关键能力·提升]

- C [在铁制镀件表面镀铜时, 待镀件应连接电源负极, 铜片应连接电源正极, A 不符合题意; 粗盐提纯时, 加入 BaCl_2 溶液去除 SO_4^{2-} , 加入 NaOH 溶液去除 Mg^{2+} , 加入 Na_2CO_3 溶液去除 Ca^{2+} 与过量的 Ba^{2+} , Na_2CO_3 溶液不能先于 BaCl_2 溶液加入, B 不符合题意; $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液中存在平衡: $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (橙色) + $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{CrO}_4^{2-}$ (黄色) + 2H^+ , 滴加 NaOH 溶液, $c(\text{H}^+)$ 减小, 平衡正向移动, 滴加 H_2SO_4 溶液, $c(\text{H}^+)$ 增大, 平衡逆向移动, 故可通过观察溶液颜色变化来探究 $c(\text{H}^+)$ 对平衡移动的影响, C 符合题意; 乙醇中含有羟基, 可与 Na 反应, 故无法探究有机物 M 中是否含有羟基, D 不符合题意。]
- D [0.01 mol·L⁻¹ 的多元弱酸溶液的 pH 也可能为 2, A 不符合题意; 浓硫酸稀释时放热, 故将浓硫酸滴入稀 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液中, 体系温度升高, 干扰 H^+ 对 Fe^{3+} 水解影响的探究, B 不符合题意; 向 AgNO_3 溶液先滴入几滴 NaCl 溶液, 有 AgCl 生成, 再滴入几滴 NaI 溶液, 与溶液中过量的 Ag^+ 反应生成黄色沉淀, 不能证明发生了沉淀的转化, 无法比较 AgCl 和 AgI 的 K_{sp} 大小, C 不符合题意; 将氯气通入 Na_2S 溶液中, 产生淡黄色沉淀, 说明有 S 单质生成, 则 Cl_2 具有氧化性, D 符合题意。]
- C [恒压密闭容器中通入 N_2 , NO_2 、 N_2O_4 浓度减小, 故混合体系颜色变浅, 同时反应物、生成物分压均减小, 相当于减小压强, 平衡向气体分子数增大的方向移动, 即向 NO_2 增加的方向移动, A 不符合题意; AgCl 和 Ag_2CrO_4 类型不同, $K_{\text{sp}}(\text{AgCl})$ 与 $K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)$ 的表达式不同, 无法根据沉淀出现的先后顺序判断两者大小关系, B 不符合题意; FeCl_3 溶液中加入过量铁粉, 静置后滴加 KSCN 溶液无明显变化, 说明此时所得溶液中 Fe 元素以 Fe^{2+} 形式存在, 取上层清液滴加几滴氯水后, 溶液变红, 说明 Fe^{2+} 被氧化为 Fe^{3+} , Fe^{2+} 体现还原性, C 符合题意; 鸡蛋清溶液遇饱和 Na_2SO_4 溶液发生盐析, 加水稀释后恢复, 不改变蛋白质的活性, D 不符合题意。]
- C [NH_4Cl 分解生成 NH_3 和 HCl , 二者相遇又重新生成 NH_4Cl , 不能用于制氨气, 故 A 不符合题意; 氨水不溶解银和铜, 故 B 不符合题意; 在苯酚、苯乙烯、乙苯中分别加入浓溴水, 现象依次是生成白色沉淀、溶液褪色、溶液分层且上层呈棕红色, 可以区别, 故 C 符合题意; SO_2 不能漂白紫色石蕊溶液, D 不符合题意。]

学案 60 综合实验试题突破

考点一

[关键能力·提升]

- 解析: 由硝基苯制苯胺过程中, 由于反应比较剧烈, 故硝基苯需从上方缓慢加入; 反应完成后, 改用水蒸气蒸馏装置, 将苯胺-

水蒸馏出,苯胺在水中有一定的溶解度,加入 NaCl 固体,可使溶解在水中的大部分苯胺就以油状物晶体析出,分液分离出有机层,水层用乙醚萃取,分出醚层;合并有机层和醚层,加入粒状氢氧化钠干燥,得到苯胺醚溶液,再次蒸馏得到苯胺。

(1)硝基苯在常温下是液体,应保存在细口瓶中,故选 A。

(2)为了确保较好的冷凝效果,冷凝管中的水流方向应下进上出,即进水口是 a。

(3)由于苯胺在水中有一定溶解度,利用盐析效应,加入 NaCl 固体,溶液中离子浓度增加,会争夺水分子,导致苯胺的溶解度降低,溶解在水中的大部分苯胺就会以油状物晶体析出,提升实验产率。

(4)乙醚密度小于水,故醚层位于上层。

(5)乙醚沸点低(34.5℃),冰水浴可防止其挥发并提高冷凝效率;由于乙醚和苯胺的沸点相差较大,回收乙醚后,需要放出冷凝管中的冷凝水再蒸馏,这样操作的原因是避免冷凝水残留影响后续高温蒸馏(180~185℃收集苯胺)时冷凝管的效率(或防止高温下冷凝管因温差过大破裂)。

(6)缓慢滴加是为了控制反应温度,而非单纯减小反应速率,因为该反应为放热反应,若温度过高,产物苯胺会与乙酸发生取代反应,导致产率下降,故 A 错误;蒸馏时加沸石防暴沸是正确的操作,B 正确;红外光谱可区分硝基苯(含硝基特征峰)和苯胺(含氨基特征峰),C 错误;乙醚是一种有毒物质,具有挥发性,尾气需要处理,D 错误。

(7)根据反应原理可知,0.08 mol 硝基苯,理论上制备 0.08 mol 苯胺,理论产量:0.08 mol $\times$ 93 g $\cdot$ mol⁻¹ = 7.44 g,实际产量:

$$5.58 \text{ g}, \text{产率} = \frac{5.58 \text{ g}}{7.44 \text{ g}} \times 100\% = 75\%。$$

答案:(1)A (2)a

(3)利用盐析效应,加入 NaCl 可降低苯胺的溶解度,使其析出,提升产率 (4)上

(5)防止其挥发并提高冷凝效率 避免冷凝水残留影响后续高温蒸馏时冷凝管的冷凝效率(或防止高温下冷凝管因温差过大而破裂)

(6)B

(7)75%

2. 解析:装置甲左侧装置制备二氧化碳,通过装置甲除去二氧化碳中的氯化氢后,在装置乙中利用 Na₂CO₃ 溶液和 FeSO₄ 溶液制备 FeCO₃ $\cdot$ 2H₂O,由于 Fe²⁺ 具有还原性,容易被空气中氧气氧化,所以增加了装置丙,利用液封防止 O₂ (或空气)进入装置乙中氧化产品。

(3)①由于装置中含有空气,因此先通入一段时间 CO₂ 的目的是排尽装置中空气,防止 Fe(II)被氧化。②根据题意,硫酸亚铁和碳酸钠反应生成产物,化学方程式为:FeSO₄ + Na₂CO₃ + 2H₂O = FeCO₃ $\cdot$ 2H₂O $\downarrow$ + Na₂SO₄。③由于二价铁具有还原性,要防止空气中氧气氧化二价铁,故装置丙的作用是液封,防止空气中的氧气进入装置乙中氧化产品。④乙醇易挥发,使用无水乙醇洗涤便于干燥产品,减少产品损失。

(4)①高锰酸钾为强氧化性物质,不能使用碱式滴定管(会腐蚀橡胶管),应使用酸式滴定管;滴定终点现象为当滴入最后半滴高锰酸钾标准溶液,溶液变成浅紫红色,且半分钟内不变色。

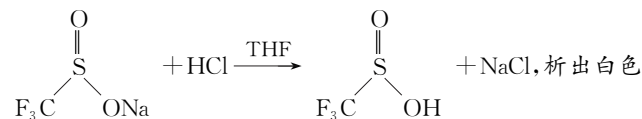
②第二组测量数据离散程度较大,需要舍去,已知 5Fe²⁺ ~ MnO₄⁻,所以样品中 n(FeCO₃ $\cdot$ 2H₂O) = 20 $\times$ 10⁻³ L $\times$ 0.01 mol $\cdot$ L⁻¹ $\times$ 5 $\times$ $\frac{250 \text{ mL}}{25 \text{ mL}}$ = 0.01 mol,故 m(FeCO₃ $\cdot$ 2H₂O) = 0.01 mol $\times$ 152 g $\cdot$ mol⁻¹ = 1.52 g,则纯度 = $\frac{1.52 \text{ g}}{1.800 \text{ g}} \times 100\% \approx 84.4\%$ 。

答案:(1)分液漏斗 (2)饱和碳酸氢钠(NaHCO₃) (3)①排尽装置中的空气,防止 Fe²⁺ 被氧化 ②FeSO₄ + Na₂CO₃ + 2H₂O = FeCO₃ $\cdot$ 2H₂O $\downarrow$ + Na₂SO₄ ③液封,防止空气中的氧气进入装置乙中氧化产品 ④减少产品的损失,便于干燥

(4)①酸式 溶液变成浅紫红色,且半分钟内不变色

②84.4%

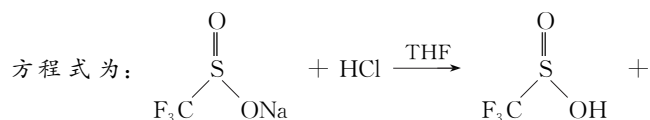
3. 解析:向 A 中加入 3.5 g NaHCO₃、5.2 g Na₂SO₃ 和 20.0 mL 蒸馏水,搅拌下逐滴加入 2.1 mL (3.3 g) 三氟甲磺酰氯(M_r = 168.5),生成了三氟甲基亚磺酸钠,硫酸钠和氯化氢,碳酸氢钠与氯化氢反应生成二氧化碳,所以有气泡产生,80℃下反应 3 h 后,减压蒸馏除溶剂得到浅黄色固体。向上述所得固体加入 10.0 mL 四氢呋喃(THF),充分搅拌后,加入无水 Na₂SO₄,可促进硫酸钠结晶析出,振荡,抽滤,除去硫酸钠,洗涤可使吸附在滤渣上的产品尽可能全部转入滤液中,提高产率。将所得滤液减压蒸除 THF,得黏稠状固体。加入适量乙醇进行重结晶。将所得三氟甲基亚磺酸钠和 3.0 mL THF 加入圆底烧瓶中,搅拌溶解后逐滴加入足量浓盐酸,发生的化学方程式为:



固体。抽滤、洗涤。将滤液转入圆底烧瓶中,加入 2.0 mL 蒸馏水和过量 LiOH,水可作为溶剂,溶解后加快反应速率,室温搅拌反应 1 h 后,减压除溶剂,得粗产品,加入适量乙醇进行重结晶,得产品。

(2)步骤 I 反应的化学方程式为 CF₃SO₂Cl + Na₂SO₃ + 2NaHCO₃ $\xrightarrow{80^\circ\text{C}}$ CF₃SO₂Na + Na₂SO₄ + NaCl + 2CO₂ $\uparrow$ + H₂O。

(4)由分析可知,将所得三氟甲基亚磺酸钠和 3.0 mL THF 加入圆底烧瓶中,搅拌溶解后逐滴加入足量浓盐酸,发生的化学



NaCl;M 分子中的 F 的电负性较大,能吸电子,所以使得 M 分子中的—OH 的极性变大,更易电离。(6)已知向 A 中加入 3.5 g NaHCO₃、5.2 g Na₂SO₃、20.0 mL 蒸馏水和 2.1 mL (3.3 g) 三氟甲磺酰氯(M_r = 168.5),三氟甲磺酰氯量

不足,以三氟甲磺酰氯计算理论产量为 $\frac{140 \times 3.3}{168.5}$ g,氟甲基亚

磺酸锂的产率为 $\frac{1.1 \times 168.5}{3.3 \times 140} \times 100\%$ 。

答案:(1)恒压滴液漏斗 平衡气压,使液体顺利流下

(2)CF₃SO₂Cl + Na₂SO₃ + 2NaHCO₃ $\xrightarrow{80^\circ\text{C}}$ CF₃SO₂Na + Na₂SO₄ + NaCl + 2CO₂ $\uparrow$ + H₂O (3)重结晶 (4)NaCl 大

于 (5)作溶剂 (6) $\frac{1.1 \times 168.5}{3.3 \times 140} \times 100\%$

考点二

[关键能力·提升]

解析:(1)蒸馏水一般会溶有少量氧气,氧气具有氧化性,在探究亚硫酸钠和六价铬盐反应的实验中,亚硫酸钠具有还原性,水中溶解的氧气可能会与亚硫酸钠发生反应,干扰实验,所以使用煮沸的蒸馏水进行实验,是考虑了蒸馏水中溶解的 O₂ 对实验的影响。

(2)根据实验中溶液颜色的变化可知,实验 I 中, $K_2Cr_2O_7$ 在酸性条件下具有强氧化性, Na_2SO_3 具有还原性,二者发生氧化还原反应, $K_2Cr_2O_7$ 中 Cr 元素化合价由 +6 价降低到 +3 价, Na_2SO_3 中 S 元素化合价由 +4 价升高到 +6 价,根据得失电子守恒、电荷守恒和元素守恒,可得离子反应为: $Cr_2O_7^{2-} + 3SO_3^{2-} + 8H^+ \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 3SO_4^{2-} + 4H_2O$ 。

(3)实验 II 中只做了碱性条件下 Na_2SO_3 与 K_2CrO_4 的反应,没有排除溶液中其他成分(比如水等)对实验的影响,所以需要补做一个空白对照实验。补做实验的步骤为:取 2 mL pH=8 的 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} K_2CrO_4$ 溶液,向其中加入 5 滴蒸馏水,现象为溶液无明显变化,这样就可以对比说明在碱性条件下, Na_2SO_3 与 K_2CrO_4 是否发生反应。

(4)实验 III 中溶液褪色变化,若已排除实验 III 中溶液体积变化导致溶液颜色变化的可能, Na_2SO_3 是强碱弱酸盐,在水溶液中发生水解反应而呈碱性,即实验 III 颜色变化是因为饱和的 Na_2SO_3 溶液发生水解反应产生的 OH^- ,使得 $Cr_2O_7^{2-} + H_2O \rightleftharpoons 2CrO_4^{2-} + 2H^+$ 正向移动。

(5)氧化还原反应有氧化剂和还原剂,反应速率与氧化剂的氧化性强弱和还原剂还原性的强弱有关,则由实验 I—IV 知,酸性条件下,亚硫酸钠和六价铬发生了氧化还原反应。丙同学提出猜想,猜想①:溶液酸性增强,正六价铬的氧化性增强;猜想②:溶液酸性增强,亚硫酸钠的还原性增强。(6)已知对相同反应,氧化剂的氧化性或者还原剂的还原性变化越大,电压变化幅度越大。观察“电压—时间”对比曲线,曲线 AB 的电压变化幅度为 $0.900 \text{ V} - 0.740 \text{ V} = 0.160 \text{ V}$,曲线 AC 的电压变化幅度为 $0.770 \text{ V} - 0.740 \text{ V} = 0.030 \text{ V}$,显然曲线 AB 的电压变化幅度更大,装置①是向左臂(K_2CrO_4 溶液)中滴加稀硫酸,装置②是向右臂(Na_2SO_3 溶液)中滴加稀硫酸。结合(5)中猜想内容(虽然本题未给出(5)中猜想具体内容,但根据实验设计可知),猜想①应该是与 K_2CrO_4 相关的某种变化,猜想②应该是与 Na_2SO_3 相关的某种变化。因为装置①中滴加稀硫酸后电压变化幅度大,说明装置①中发生的反应使氧化剂的氧化性或者还原剂的还原性变化更大,所以从电压变化幅度看,(5)中猜想①成立的可能性更大。

答案:(1)溶解氧 (2) $Cr_2O_7^{2-} + 3SO_3^{2-} + 8H^+ \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 3SO_4^{2-} + 4H_2O$ (3)向 2 mL pH=8 的 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} K_2CrO_4$ 溶液中滴加 5 滴水,溶液颜色变化和实验 II 相同 (4)水解 OH^- $Cr_2O_7^{2-} + H_2O \rightleftharpoons 2CrO_4^{2-} + 2H^+$ (5)亚硫酸钠的还原性增强 (6)①

考点三

[关键能力·提升]

1. 解析:向水中通入氨气制备氨水,向 $CuSO_4$ 溶液中滴加氨水,首先形成 $Cu(OH)_2$ 蓝色沉淀,继续加氨水,转化为 $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ 配离子,然后加入 95% 乙醇结晶,经减压过滤、乙醇与浓氨水的混合液洗涤、丙酮洗涤、低温干燥得到一水硫酸四氨合铜晶体。将晶体溶于水通过碘量法测定晶体中 Cu 的含量,滴定原理为: $[Cu(NH_3)_4]^{2+} + 4H^+ \rightleftharpoons Cu^{2+} + 4NH_4^+$ 、 $2Cu^{2+} + 4I^- \rightleftharpoons 2CuI \downarrow + I_2$ 、 $2S_2O_3^{2-} + I_2 \rightleftharpoons 2I^- + S_4O_6^{2-}$,用硫代硫酸钠标准溶液滴定生成的 I_2 ,利用计量关系: $2S_2O_3^{2-} \sim I_2 \sim 2Cu^{2+} \sim 2[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ 计算铜元素的质量分数。

(1)1 mol $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ 中含有 $4 \times 3 = 12$ mol N—H σ 键、4 mol Cu—N σ 键,总的 σ 键个数为 $16N_A$ 个。(4)乙醇本身作为非极性溶剂,能降低硫酸四氨合铜在溶液中的溶解度,当乙醇与水按一定比例混合时,会形成共溶剂效应,进一步削弱晶体与溶剂的相互作用,使其更易从溶液中析出,浓氨水提供碱

性环境,可抑制硫酸四氨合铜的水解,在洗涤过程中,氨水与乙醇协同作用,既保持晶体表面碱性,又通过乙醇的溶剂效应促进杂质分离,减少目标产物在洗涤过程中的溶解流失。(5)步骤 5 主要为用硫代硫酸钠标准溶液滴定 I_2 ,硫代硫酸钠标准溶液呈碱性,需使用碱式滴定管,故答案为 D。(6)据分析,晶体中铜元素的质量分数为 $\frac{n(Cu^{2+}) \times 64 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{m \text{ g}} \times 100\% = \frac{64c(Na_2S_2O_3)V(Na_2S_2O_3)}{m \text{ g}} \times 100\% = \frac{64cV \times 10^{-3} \text{ g}}{m \text{ g}} \times 100\% = \frac{6.4cV}{m}\%$ 。

A. 稀硫酸未加热煮沸,存在溶解氧气,氧气可氧化 I^- 生成 I_2 , I_2 物质的量增加,根据计量关系 $I_2 \sim 2Cu^{2+}$, Cu 物质的量增加,结果偏高,不符合题意;B. 滴定前有气泡,滴定后消失,标准溶液体积偏大,结果偏高,不符合题意;C. 终点俯视标准液液面,标准溶液体积偏小,结果偏小,符合题意;D. 烧杯中的溶液有少量溅出,硫代硫酸钠的物质的量减少,浓度减少,消耗的体积会偏多,导致结果偏大,不符合题意。

答案:(1) $16N_A$ (2) $Cu(OH)_2 + 4NH_3 \cdot H_2O \rightleftharpoons [Cu(NH_3)_4]^{2+} + 2OH^- + 4H_2O$ (3)加快结晶 (4)提供碱性环境,抑制硫酸四氨合铜的水解 (5)D (6) $\frac{6.4cV}{m}\%$ C

2. 解析:(1) I 和 II 步骤中,在烧杯中搅拌溶解固体需要用到玻璃棒,量取 10 mL 或 18 mL 蒸馏水需要用到量筒,量取蒸馏水定容时需要使用胶头滴管,加热时需要用到酒精灯。(2)根据已知信息“糖精钴的溶解度在热水中较大,在冷水中较小”,故 III 中静置过程有少量晶体出现时,可将烧杯置于冰水中,以使大量晶体析出。(3) IV 中洗涤时先用③冷的 1% NaSac 溶液洗涤晶体以除去晶体表面的可溶性杂质并减少其溶解损失,再用②冷水洗涤以除去晶体表面的 NaSac,最后用①丙酮洗涤晶体以除去晶体表面的水,丙酮沸点较低,便于晾干,故 B 正确。(4) IV 中为了确认氯离子已经洗净,可取水洗时的最后一次滤液于试管中,加入稀硝酸酸化的 $AgNO_3$ 溶液,没有白色沉淀生成,说明氯离子已经洗净。(5)实验步骤 III 中“将溶液 2 加入到接近沸腾的溶液 1 中”,为防止液体飞溅造成伤害,需要佩戴护目镜(A)、防止热烫(C),钴离子是重金属离子,实验完毕应注意洗手(B)。故与本实验安全注意事项有关的图标有 ABC。(6)将 $c \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 EDTA 标准溶液装入滴定管进行滴定操作时,需先检查滴定管是否漏水,滴定管确定可用后用水清洗,然后用标准溶液润洗滴定管,防止标准溶液被稀释,之后加入标准溶液至“0”刻度以上 2~3 mL 处,最后赶出气泡,调节液面至“0”刻度或“0”刻度以下,准确记录初始读数。故顺序是 $c \rightarrow a \rightarrow b \rightarrow d$ 。(7)根据“EDTA 和 Co^{2+} 形成 1:1 配合物”可知, $n\{[Co(Sac)_2(H_2O)_4] \cdot xH_2O\} = n(EDTA) = c \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times V \times 10^{-3} \text{ L} = cV \times 10^{-3} \text{ mol} = \frac{m \text{ g}}{(495+18x) \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}$,解

得 $x = \frac{\frac{1000m}{cV} - 495}{18} = \frac{500m}{9cV} - 27.5$ 。若滴定前滴定管尖嘴处无气泡,滴定后有气泡,则滴定终点时读数偏小,读取的标准溶液的体积偏小,结合 x 的计算式可知, V 偏小会导致 x 的测定值偏高。

答案:(1)玻璃棒 量筒 (2)冰水 (3)B (4)加入稀硝酸酸化的 $AgNO_3$ 溶液,没有白色沉淀生成,说明氯离子已经洗净 (5)ABC (6) $c \rightarrow a \rightarrow b \rightarrow d$

(7) $\frac{1000m}{cV} - 495$ (或 $\frac{500m}{9cV} - 27.5$) 偏高